アスファルトの分解に関する研究(第2報)

塩化アルミニウム存在下におけるカフジ原油の分解*

山口 格**, 大北 哲**, 上口 泰司**

Cracking of Asphalt (Part 2) Cracking of Khafji Crude Oil in the Presence of Aluminum Chloride*

by Tadashi Yamaguchi**, Satoshi Ohkita** and Taiji Kamiguchi**

Summary : Cracking of Khafji crude oil in the presence of $AlCl_3$ was carried out and the following results were obtained :

- 1) The majority of cracked gas was hydrogen, and the cracked oil was rich in isoparaffins, cycloparaffines and aromatics.
- 2) Desulfurization accompanied by the production of hydrogen sulfide occurred to a remarkable extent.
- 3) Rate of desulfurization and the yield of cracked gas, cracked oil and insoluble matter in benzene varied, depending on the amount of $AlCl_3$ as the catalyst.
- 4) Sulfur content of the solid residue was low.

Furthermore, change of crude oil by heat treatment and the effect of asphaltenes on the cracking rate were examined. It was concluded from these results that :

- 1) The effect of thermal history of heavy oil associated with the refinery process on this cracking reaction was negligibly small, and
- 2) asphaltenes obtained from the crude oil were hardly cracked in the presence of $AlCl_3$.

1 緒 言

今日、重質油を石油化学原料として使用することが大きな課題となり、特にアスファルト留分の有効利用が検討されている。前報¹⁾で、我々はルイス酸存在下でのカフジ・ストレートアスファルトの分解について検討したが、アスファルトの分解を研究する上で、その原料である原油および常圧残油の分解等を改めて研究することにより、より広い知見を得ることができると思われる。

本報では、カフジ原油について熱のみの場合と塩化アルミニウム存在下の分解とを比較し、主として反応温度、塩化アルミニウム添加量の分解生成物に及ぼす影響について検討し、更に、カフジ常圧残油およびカフジ・ストレートアスファルトの分解との比較検討、アスファルテンの挙動等について若干の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 原料油および試薬

使用したカフジ原油、常圧残油、ストレートアスファルトの性状を Table 1 に示す。

塩化アルミニウムは市販特級品を乾燥箱中で粉碎し使用した。

* 昭和 49 年 8 月 7 日受理

** 東北大学工学部応用化学科 (980 仙台市荒巻字青葉)
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Tohoku University (Aramaki, Aoba, Sendai, 980)

Table 1 Properties of Oils

Khafji Crude Oil				
Distillation Test(wt%)	I.B.P.~200°C	200~250°C	250~300°C	
	20	6	9	
Water Content (ppm)	380			
	vol% for crude oil	wt% for crude oil (estimated value)		
Khafji Topped Crude	58	63		
Khafji Straight Run Asphalt	30	35		
Elementary Analysis	C	H	N	S
Khafji Crude Oil	84.4	12.1	0.1	2.8
Khafji Topped Crude	83.9	10.9	0.3	4.7
Khafji Straight Run Asphalt	83.6	10.0	0.6	5.7

2.2 実験装置および操作

反応は前報¹⁾に記したA法およびC法で行った。反応器に油分トラップ、aq. NaOH トラップ、LPG トラップ、ガストラップを接続し、反応器の加熱はスライダック付きマントルヒーターで行い、反応器の底より約 1.5 cm の所の温度を熱電対にて測定し、反応温度とした。

2.2.1 カフジ原油の分解

反応器として容量 500 ml の枝付き丸底フラスコを用い、室温で試料原油約 300 g を入れた後直ちに上下振動によるかきまぜおよび加熱を行い (C法)、昇温には、ほぼ 300°C まで2時間、400°C まで4時間かけて行い、それぞれの反応温度で液留分の留出が認められなくなり、ガス留分の留出もほとんど認められなくなる時点で反応を終了とした。

2.2.2 カフジ原油, 常圧残油, ストレートアスファルト等の分解比較実験

反応器として容量 300 ml のセパラブルフラスコを用い, 試料油約 200 g を入れた後約 70°C に昇温し, 塩化アルミニウムを所定量添加し, 直ちに上下振動によるかきまぜを行い (C 法), 350°C まで 4.5 時間かけて昇温し, その後 2.5 時間その温度に保持した。また, その他の反応条件もほぼ一定にして分解を行った。

2.2.3 アスファルテンの分解

容量 100 ml の枝付き丸底フラスコを用い, 試料アスファルテン約 30 g に塩化アルミニウム所定量を混合し, 反応器に入れた後 400°C まで 5 時間かけて昇温し, 400°C に達した時点で反応を終了とした。なお, かきまぜは行わなかった (A 法)。

2.3 分 析

2.3.1 ガス状生成物および液状生成物

ガスクロマトグラフ法により行った。なお, 生成物の処理および分析は前報¹⁾と同様に行った。

2.3.2 aq. NaOH トラップに吸収された硫黄量および塩素量

aq. NaOH トラップに吸収された硫黄量は希塩酸で中和の後, よう素還元量をチオ硫酸ナトリウムによる逆滴定により求めた。なお, 本報では試料中の全硫黄量に対する aq. NaOH トラップ吸収分中のよう素還元量の重量比を百分率で示し, これを脱硫率として定義した。また, aq. NaOH トラップに吸収された硫黄量のうち, 硫化水素として吸収された量は, 塩化カドミウム—塩酸水溶液 (pH 1.3) で硫化カドミウムとし, 0.05 N 希塩酸でくり返し洗浄, 水洗の後, よう素還元量で求めた。

塩素量は液性を硝酸にて強酸性とし, 10 分間煮沸し, 冷却後水酸化ナトリウム水溶液にて中和し, モー

ル法により求めた。

2.3.3 平均分子量およびアスファルテン量

平均分子量はベンゼンを溶媒とし, Hitachi-Perkin Elmer 115 型 (蒸気圧法) を用い, 40°C で測定した。

アスファルテン量は簡易 IP 法²⁾に準拠して求めた。低沸点留分を含むものは減圧蒸留 (100°C, $2 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-1}$ mmHg) で除去した後, 測定した。

3 結果および考察

3.1 カフジ原油の分解

Table 2 にカフジ原油の分解結果の大略を示す。塩化アルミニウム (以下 AlCl_3 と略す) 存在下では aq. NaOH トラップ吸収分, ガス分, 油分のいずれも単なる熱分解に比べて増加しており, また全留出量に及ぼす反応温度の影響を Fig. 1 に, AlCl_3 添加量の影響を Fig. 2 にそれぞれ示したが, 全留出量

Fig. 1 Effect of Reaction Temperature on Total Amount of Distillates and Desulfurization Ratio

Table 2 Thermal and Catalytic Cracking Products of Khafji Crude Oil

Run No.		1	2	3	4	5	6
Reaction Condition		Thermal	AlCl_3 3%	Thermal	AlCl_3 1%	AlCl_3 3%	AlCl_3 6%
Maximum Reaction Temperature (°C)		300	300	400	400	400	400
Reaction Time (hr)	r.t. → max. react. temp.	2.3	2.2	4.0	4.0	4.0	3.5
	max. react. temp.	1.2	4.8	8.5	9.3	11.2	4.6
Yield ^{a)} of Products	aq. NaOH Absorbed Fraction	0.0 ₄	0.6	0.3	1.0	1.7	1.8
	Gas Fraction (C_4^-)	0.1	0.2	1.1	2.7	2.0	1.8
	Oil Fraction (C_4^+)	25.9	39.0	59.0	73.6	75.7	71.6
	Residue	74.0	62.4	38.5	20.9	21.1	27.3
	Total	100.0	102.2	98.9	98.2	100.5	102.5
Yield ^{b)} of Fractional Distillates	$\text{C}_4 \sim 200^\circ\text{C}$	20(83) ^{b)}	23(64)	26(45)	25(36)	31(42)	34(54)
	200 ~ 250°C	4(17)	9(25)	11(19)	11(16)	13(18)	13(21)
	250 ~ 350°C	0	4(11)	21(36)	30(43)	27(37)	15(23)
	350°C ⁺	0	0	0	3 (5)	2 (3)	1 (2)
Percentages ^{c)} of Hydrogen Evolved		0	0.00 ₁	0.00 ₄	0.07	0.32	0.22
Desulfurization Ratio ^{c)}		0	17.0	6.0	11.5	32.5	40.3
Benzene Insolubles ^{c)}		—	12.2	—	11.2	18.3	26.9

a) wt% for charged crude oil.

b) (); wt% for oil fraction obtained.

c) wt% of sulfur absorbed in aq. NaOH trap for total sulfur in charged crude oil.

Fig. 2 Effect of AlCl_3 Addition on Total Amount of Distillates and Desulfurization Ratio

は反応温度・ AlCl_3 添加量にある程度依存し、 AlCl_3 存在下の方が反応温度の依存性が大きいと思われる。なお、Fig. 1, 2は分解反応の挙動を明確にするため、所定温度に達した時点で反応を終了とし、全留出量・脱硫率に対する反応温度・ AlCl_3 添加量の影響を調べたものである。

脱硫率に関しては、Table 2より単なる熱のみに比べて、 AlCl_3 存在下では高い値が得られ、Fig. 1, 2より脱硫反応も反応温度・ AlCl_3 添加量にある程度依存し、 AlCl_3 添加量の多い程反応温度の影響を受けやすいように思われる。

生成ガス分に関してはTable 3にその組成および収率を示した。 AlCl_3 存在下では、単なる熱のみに比べて水素、プロパ

ンの増加、エチレン量の減少が認められ、特に400°C、 AlCl_3 3%添加の場合、生成ガス分中水素は70 mol% (対原油0.3 wt%)にも達した。

水素の生成反応は AlCl_3 3%添加の場合、350°C以上で活発となるが、Fig. 1より350°Cと370°Cにおいて脱硫率にそれ程大きな変化がなく、またTable 2より300°C、 AlCl_3 3% (Run No. 2)の場合と400°C、 AlCl_3 1% (Run No. 4)の場合を比較すると、No. 2では水素の生成量が非常に少量であるのに、No. 4より高い脱硫率が得られたこと、 AlCl_3 は水素移行反応の活性を有するものの水素化活性はそれ程高くないことなどより、本反応条件内では、脱硫反応に関しては生成した水素の関与は少ないと考えられる。

油分に関しては、Table 2の油分の蒸留結果より、400°Cの場合単なる熱のみと AlCl_3 3%添加の比較においては、各沸点留分の示す割合はほとんど同じで、 AlCl_3 添加量の多い程低沸点留分に富む。またその性状はTable 4に一例として C_7 炭化水素の組成および収率を示すが、熱分解に比較してイソパラフィン、シクロパラフィン、アロマティックの生成量が多く、オレフィンの生成量は少ないという結果が得られた。300°Cの場合は400°Cの場合程顕著な違いはみられず、反応温度が高い程、 AlCl_3 添加量の多い程この傾向が著しかった。なお、 C_6 炭化水素も同様な傾向が認められた。

反応器残分に関しては、Table 2より原油に対するベンゼン不溶部量も AlCl_3 添加量につれて増加がみられ、重縮合的反応が触媒量の増加により促進されるように思われる。なお、アスファルト留分に関しては、 AlCl_3 存在下150°C程度で重

Table 3 Composition and Yield of Gas Fraction

Run No.	Reaction Conditions	H_2	C_1	C_2	C_3^a	C_4	C_5^a
1	Thermal, 300°C	0 ^a (0) ^b	0(0)	14(0.01)	0(0)	86(0.1)	0(0)
2	AlCl_3 3%, 300°C	6(0.001)	2(0.002)	12(0.02)	1(0.001)	75(0.2)	4(0.01)
3	Thermal, 400°C	5(0.004)	43(0.3)	18(0.2)	5(0.1)	25(0.5)	4(0.1)
5	AlCl_3 3%, 400°C	71(0.3)	14(0.5)	7(0.5)	1(0.02)	6(0.9)	2(0.2)
6	AlCl_3 6%, 400°C	67(0.2)	13(0.3)	5(0.3)	1(0.03)	12(0.9)	2(0.1)

a) mol% for gas fraction obtained.

b) () ; wt% for charged crude oil.

Table 4 Composition and Yield of C_7 -Hydrocarbons in Oil Fraction

Run No.	Reaction Conditions	Paraffins			Olefins		Cycloparaffins		Aromatic
		$n\text{-C}_7$	mono-Me C_7	other $i\text{-C}_7$	$\alpha\text{-C}_7^a$	other C_7^a
1	Thermal, 300°C	40 ^a (1.2) ^b	25(0.8)	6(0.2)	0(0)	3(0.1)	10(0.3)	7(0.2)	9(0.3)
2	AlCl_3 3%, 300°C	35(1.1)	28(0.9)	6(0.2)	0(0)	2(0.1)	11(0.4)	7(0.2)	11(0.3)
3	Thermal, 400°C	39(1.3)	23(0.8)	7(0.3)	3(0.1)	6(0.2)	8(0.3)	6(0.2)	8(0.3)
5	AlCl_3 3%, 400°C	29(1.2)	32(1.3)	7(0.3)	0.2(0.01)	3(0.1)	10(0.4)	9(0.4)	10(0.4)
6	AlCl_3 6%, 400°C	25(1.2)	32(1.6)	8(0.4)	0(0)	3(0.1)	11(0.6)	11(0.6)	10(0.5)

a) wt% for C_7 -hydrocarbons in oil fraction obtained.

b) () ; wt% for charged crude oil.

Table 5 Elementary Analysis of Residue

Run No.	Reaction Conditions	C	H	N	S	Cl	Ash	Total	H/C
3	Thermal, 400°C	84.8	10.0	0.4	5.4	0.2	—	100.8	1.41
4	AlCl_3 1%, 400°C	85.3	6.0	0.5	6.3	1.0	3.5	102.6	0.84
5	AlCl_3 3%, 400°C	76.3	3.9	0.2	2.9	8.0	9.6	100.9	0.62
6	AlCl_3 6%, 400°C	70.9	4.2	0.3	2.2	14.7	12.0	104.3	0.71

Table 6 Distribution of S and Cl to Cracking Products

Run No.	Reaction Conditions	Elements	aq. NaOH Absorbed Fraction	Oil Fraction	Residue	Total
3	Thermal, 400°C	S	6	21	75	102
4	AlCl ₃ 1%, 400°C	S	12	49	48	109
		Cl	31	35	26	92
5	AlCl ₃ 3%, 400°C	S	33	44	22	99
		Cl	10	18	70	98
6	AlCl ₃ 6%, 400°C	S	40	28	22	90
		Cl	5	5	83	93

Table 7 Distribution of H to Cracking Products

Run No.	Reaction Conditions	H ₂ -gas	C ₁ -C ₂ Fraction	H ₂ S	Oil Fraction	Residue	Total
3	Thermal, 400°C	0.03	2	0.08	65	33 (38.5) ^{a)}	100
5	AlCl ₃ 3%, 400°C	3	6	0.4	88	7(21.1)	104

a) () : wt% of residue for charged crude oil.

縮合的反応の起こる^{9),10)}ことが報告されている。またその性状も Table 5 に反応器残分をそのまま元素分析した結果を示すが、熱分解に比べて、AlCl₃ 3% および 6% 添加の場合硫黄分が少ないという結果が得られ、H/C 比も AlCl₃ 添加の場合かなり低い値が得られた。

Table 6 に原油中の硫黄および添加 AlCl₃ 中の塩素の各留分への分布を示す。AlCl₃ 1% の場合は残分中の塩素分は 30% にすぎないが、AlCl₃ 3% および 6% の場合塩素分の大半が反応器残分中に残った。また aq. NaOH トラップに吸収された塩素量は AlCl₃ 添加量に関係なくほぼ同量であった。

Table 7 に 400°C, AlCl₃ 3% 添加の場合と熱のみの場合の、原油中の水素の各留分への分布を示す。AlCl₃ 3% の場合、反応器残分中には全水素の 7% しか残らなかった。

このように本実験範囲内では、反応温度が高いほど、また AlCl₃ 添加量の多い程分解が促進され、しかも分解生成物の性状に関しては、既述したように反応温度が比較的高い条件で AlCl₃ の添加による効果が認められる。

以上カフジ原油に AlCl₃ を作用させると、(1) 生成ガス分は水素、生成油分はイソパラフィン、シクロパラフィン、アロマティックに富み、(2) 硫化水素を伴う脱硫反応が活発に生じ、(3) 全留出量、生成ベンゼン不溶部量、脱硫率とも反応温度・AlCl₃ 添加量に大きく依存する、(4) 生成した固形分の硫黄含量が少ない、等の結果が得られた。

3.2 カフジ原油、常圧残油^{脚注1)}、ストレートアスファルト^{脚注1)}等の分解比較実験

脚注 1) 本報においては、製油所より提供されたものを常圧残油、ストレートアスファルト、当研究室で原油の常圧蒸留により得た残油を常圧蒸留残油、250°C 以下での減圧蒸留により得た残油を減圧蒸留残油と称し区別した。

Fig. 3 にカフジの各残油と分子量の関係を示す。常圧蒸留残油^{脚注1)}の方が減圧蒸留残油^{脚注1)}よりいくぶん分子量が高く、常圧蒸留の過程でも重縮合的反応がわずかに起きていると思われる。

Table 8 にカフジ原油、常圧残油、ストレートアスファルト等の AlCl₃ 存在下の分解結果を示す。これらの分解生成物において、本実験方法では熱履歴・脱アスファルテン処理の影響は、水素の生成量、脱硫率等に若干みられるのみで、ほとんど差は認められなかった。Run No. 11, 12, 14, 15 の比較において、水素の生成量はより重質な油程少なく、脱硫率においては Run No. 11 つまり軽質炭化水素の存在する場合低い値が得られた。aq. NaOH トラップに吸収された塩素量に関しては、脱アスファルテン処理した場合いずれも高い値を示し、また原料油種により異なる値が得られた。

Table 9 にガス分の組成および収率、Table 10 に C₁ 炭化水素の組成および収率を示した。生成物には、ほとんど熱履歴・脱アスファルテン処理の影響が認められなかった。

以上より、(1) AlCl₃ 存在下の分解において、熱履歴・脱アスファルテン処理の影響はほとんどなく、(2) 軽質炭化水素の存在が重質油の AlCl₃ 存在下の分解に影響を与える、等の結果が得られた。

3.3 アスファルテンの分解

まず原油の熱処理の影響をアスファルテン収量および分子量より検討した。その結果を Table 11 に示したが、オートクレーブ中で原油を熱処理すると、アスファルテン収量は 350°C 程度では増加し、380°C 程度では逆に減少するが、平均分子量はいずれも原油からのアスファルテンに比べて低下することが認められた。

アスファルテン収量の増加は、レジンの重縮合的反応によるとされており^{6),7)}、そのため分子量が減少したとも考えられるが、350°C 程度でも、平均分子量がアスファルテン増加量に比較して減少している点より、熱によるアスファルテンの分解も一部起きていると思われる。これらの結果および常圧残油・ストレートアスファルトより得たアスファルテン収量、分子量

Fig. 3 Relationship between Mean Molecular Weight and Amount of Bottoms

Table 8 Catalytic Cracking Products of Khafji Crude Oil, Topped Crude, Straight Run Asphalt^{a)}

Starting Materials		Crude Oil	Vaccum Bottom ^{b)}		Topped Crude	Straight Run Asphalt	
Run No.		11	12	13	14	15	16
Percentages for Crude Oil (wt%)			64	61 ^{c)}	63	35	30 ^{c)}
Reaction Condition		AlCl ₃ 6% ^{d)}	AlCl ₃ 6%	AlCl ₃ 6%	AlCl ₃ 6%	AlCl ₃ 6%	AlCl ₃ 6%
Max. React. Temp. (°C)		350	350	350	350	350	350
Yield ^{d)} of Products	aq. NaOH Absorbed Fraction	1.9	3.3	3.5	3.2	3.9	4.1
	Gas Fraction (C ₁ -)	1.3	1.6	1.5	1.8	1.8	11.0
	Oil Fraction (C ₁ +)	61.2	28.4	31.5	31.6	27.5	25.2
	Residue	38.5	70.8	67.7	67.8	71.3	73.5
	Total	102.9	104.1	104.2	104.4	104.5	103.8
Yield ^{d)} of Fractional Distillates	C ₁ ~200°C	40(66) ^{e)}	16(59)	18(58)	19(58)	15(56)	15(60)
	200°C~250°C	14(23)	6(22)	6(20)	8(24)	6(23)	7(28)
	250°C~350°C	7(11)	5(17)	6(20)	6(18)	5(19)	2 (9)
	350°C+	0	1 (2)	1 (2)	0	1 (2)	1 (3)
Percentages ^{d)} of Hydrogen Evolved		0.16	0.14	0.14	0.15	0.11	0.04
Desulfurization Ratio ^{f)}		43.8	50.4	52.4	53.3	52.9	54.0
Percentages ^{g)} of chlorine Absorbed in aq. NaOH trap		3.3	16.0	22.7	10.7	7.3	23.5

a) Reaction time 7hr (room temp. → 350°C→4.5hr, 350°C→2.5hr)

b) Bottoms under reduced distillation of crude oil at 180°C, 2×10^{-1} — 3×10^{-1} mmHg

c) Deasphalted Oil

d) wt% for charged oil

e) (); wt% for oil fraction obtained

f) wt% of sulfur absorbed in aq. NaOH trap for total sulfur in charged oil

g) wt% of chlorine absorbed in aq. NaOH trap for total chlorine in AlCl₃ added

Table 11 Yield and Mean Molecular Weight of Asphaltenes

Starting Materials	Yield of Asphaltene (wt% for crude oil)	Mean Molecular Weight (by Vapour Pressure Method)concent. 5-6 g/l
Khafji Crude Oil	5.02	4,950
	4.90	4,950
(I)	5.34	2,870
	5.57	—
	5.90	3,000
(II)	4.41	2,180
	4.85	1,980

(I) Thermal treatment of Khafji crude oil in the autoclave at 350°C, 6 hr.

(II) Thermal treatment of Khafji crude oil in the autoclave at 380°C, 6 hr.

Table 9 Composition and Yield of Gas Fraction

Run No.	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅ +
11	72 ^{a)} (0.16) ^{b)}	5(0.10)	6(0.21)	1(0.02)	14(0.71)	2(0.10)
12	61(0.14)	13(0.23)	9(0.32)	0.3(0.01)	14(0.69)	3(0.15)
13	62(0.14)	11(0.19)	8(0.28)	0.3(0.01)	15(0.73)	4(0.18)
14	60(0.15)	11(0.22)	10(0.37)	1(0.03)	15(0.82)	3(0.18)
15	47(0.11)	14(0.25)	14(0.48)	1(0.03)	19(0.76)	5(0.18)
16	42(0.04)	15(0.12)	16(0.24)	1(0.01)	21(0.45)	5(0.11)

a) mol% for gas fraction obtained

b) (); wt% for charged oil

Table 10 Composition and Yield of C₆-Hydrocarbons in Oil Fraction

Run No.	Paraffins			Olefins		Cycloparaffins		Aromatic	Cycloolefins
	n-C ₆	mono-Me C ₆	other i-C ₆	α-C ₆	other C ₆
11	27 ^{a)} (1.00) ^{b)}	46(1.73)	4(0.16)	0	~0	4(0.14)	17(0.63)	2(0.08)	0
12	4(0.06)	55(0.89)	6(0.10)	0.4(0.01)	7(0.11)	1(0.01)	23(0.37)	3(0.04)	1(0.02)
13	3(0.06)	57(1.02)	6(0.11)	0.4(0.01)	6(0.10)	1(0.01)	23(0.42)	2(0.04)	1(0.01)
14	4(0.06)	58(0.91)	6(0.10)	0.4(0.01)	5(0.07)	0.3(0.01)	24(0.37)	1(0.01)	2(0.03)
15	6(0.11)	58(1.01)	6(0.11)	~0	7(0.13)	1(0.01)	20(0.34)	1(0.01)	1(0.02)
16	5(0.11)	56(1.17)	5(0.12)	1(0.02)	4(0.08)	1(0.02)	25(0.53)	2(0.03)	1(0.02)

a) wt% for C₆-hydrocarbons in oil fraction obtained

b) (); wt% for charged oil

の検討などにより, 軽質炭化水素の存在がアスファルテンの熱による分解を促進するようと思われる。なお, アスファルテンは縮合環を主体としてパラフィン鎖等により結びつけられ, 縮合環は短いアルキル側鎖を有すると考えられているが⁹⁾, 分子量の低下の原因として, これら縮合環を結びつけているパラフィン鎖等の熱による切断も考えられる。

Table 12 にアスファルテンに AlCl_3 を 6% 添加した場合の分解結果を示す。アスファルテンは AlCl_3 存在下でも分解留量は少なく, 脱硫率も低い値を示した。 AlCl_3 存在下でも脱硫率が低いことより, アスファルテン中の硫黄化合物は特に安定な形であると考えられる。なお, J.G. Speight⁹⁾ はアス

Table 12 Catalytic Cracking Products of Asphaltenes

Starting Materials of Asphaltenes		Khafji Crude Oil	Khafji Straight Run Asphalt
Reaction Condition (wt%)		AlCl_3 6% ^{a)}	AlCl_3 6%
Reaction Time (hr)		r.t. → 404°C 5.0	r.t. → 400°C 5.0
Yield ^{b)} of Products	aq. NaOH Absorbed Fraction	3.9	3.9
	Gas Fraction (C_1^-)	0.2	0.4
	Oil Fraction (C_4^+)	6.4	4.1
	Residue	94.9	95.1
	Total	105.4	108.5
Percentages ^{c)} of Hydrogen Evolved		0	0.0004
Desulfurization Ratio ^{b)}		3.8	6.4
Percentages ^{c)} of chlorine Absorbed in aq. NaOH trap		69.6	58.7
H/C Ratio of Residual Fraction		1.05	1.01

a) wt% for charged asphaltenes

b) wt% of sulfur absorbed in aq. NaOH trap for total sulfur in charged asphaltenes

c) wt% of chlorine absorbed in aq. NaOH trap for total chlorine in AlCl_3 added

Table 13 Composition and Yield of Gas Fraction

Starting Materials of Asphaltenes	H_2	C_1	C_2	C_3^a	C_4	C_5^a
Khafji Crude Oil	0	65 ^{a)} (0.07) ^{b)}	19 (0.04)	3 (0.01)	11 (0.03)	2 (0.004)
Khafji Straight Run Asphalt	3 (0.001)	56 (0.15)	20 (0.10)	2 (0.01)	16 (0.13)	3 (0.02)

a) mol% for gas fraction obtained

b) (); wt% for charged asphaltenes

ファルテン中の硫黄分が熱により脱硫されにくいことより, 縮合環中に存在すると考えている。

aq. NaOH トラップに吸収された塩素量はいずれも高い値を示した。これらの大部分は塩化水素ガスとして発生したものと思われる。アスファルト留分への AlCl_3 の作用により塩化水素ガスが生成することは知られており^{4), 8), 10)}, 200°C 程度で直鎖のパラフィンからでも塩化水素ガスの発生が可能¹⁰⁾と考えられている。また, 塩素化パラフィンの生成も認められている⁹⁾。Table 6 より原油の 400°C の分解で発生した塩素量が AlCl_3 添加量に関係なく一定であること, Table 8 より 350°C ではそれより少量であること, 減圧蒸留残油の方がはるかに多いことなどにより, 反応系および試料油中の微量水分の影響, 三級炭素からの水素の引き抜き以外に, 分解途中での塩化水素ガスの発生も考えられる。しかし, 水素の生成量と関係ないことより, 生成した水素の関与は少ないと思われる。また脱アスファルテン処理した方が塩素の発生量は多く, しかもアスファルテン単独でも多いという矛盾した結果も得られた。これは石油中でのアスファルテンの特殊な状態に帰因すると思われる。今後詳細に検討する予定である。

Table 13 にアスファルテンの分解におけるガス分の組成および収率を示す。大きな違いは認められなかった。

以上より, (1) アスファルテンは AlCl_3 存在下でも分解され難く, また脱硫もされ難いことより, 非常に安定な硫黄化合物から形成されている。(2) 軽質炭化水素の存在が, アスファルテンの熱に対する安定性に影響を与える, 等の結果が得られた。

(石油学会第 16 回研究発表会にて発表)

参考文献

- 1) 山口, 後藤, 上口, 大北, 伊藤, 石油誌, 18, (4), 316 (1973).
- 2) 小野達雄, 石油誌, 14, (7), 504 (1971).
- 3) Wright, L.W., Weller, S.W., Mills, G.A., *Ind. Eng. Chem.*, 49, 1054 (1957).
- 4) Gundermann, E., *Erdöl u. Kohle*, 18, 780 (1965).
- 5) 宮川, 藤島, 武上, 鈴木, 燃協誌, 52, 652 (1973).
- 6) Erdman, J. G., "Hydrocarbon Analysis, ASTM STP 389", 259 (1965) ASTM, Philadelphia.
- 7) 功刀, 相馬, 石油誌, 11, (3), 170 (1968).
- 8) Zalka, L., Mándy, T., *Acta Chim. (Budapest)*, 79, 375 (1973).
- 9) Speight, J. G., *Fuel*, 49, 76 (1970).
- 10) Ipatieff, V.N., Grosse, A.V., *Ind. Eng. Chem.*, 28, 461 (1936).