研究ノート

重質残油の赤泥触媒による水素化分解および脱メタル反応*

上田 成**, 中田 善徳**, 横山 慎一**, 石井 忠雄***, 武谷 愿****

Hydrodemetallization of Residual Oils with Red Mud Catalyst*

Shigeru Ueda**, Yoshinori Nakata**, Shin-ichi Yokoyama**, Tadao Ishii***, Gen Takeya****

Summary : Hydrocracking, especially hydrodemetallization, of residual oils with the red mud catalyst was carried out using a batch reactor and the following results were obtained:

(1) Atmospheric and vacuum residues were treated under the following conditions, i.e., reaction temperature 400°C, reaction pressure 150~160 kg/cm², reaction time 60 min, removing 80~90% vanadium and nickel, 30~40% sulfur and 30~50% asphaltene.

(2) Hydrodemetallization was promoted by the advance of hydrocracking, and in order to remove approximately 80% of vanadium at least 3 mol/kg-oil or over of hydrogen was required.

(3) When the non-treated red mud was compared with the pre-sulfurized red mud, both the hydrocracking activity and the hydrodemetallization activity were low. However, after 60 min, at 400°C, the generated hydrogen sulfide sulfurized the red mud, and the activity of the non-treated catalyst was approximately the same as the pre-sulfurized catalyst.

(4) The asphaltene removal was most strongly influenced by the reaction pressure and when the reaction pressure was under 110 kg/cm² the carbonization reaction proceeded. Thus the pressure of 150~160 kg/cm² was selected.

(5) While this hydrodemetallization reaction is believed to be effective as a pretreatment process of direct hydrodesulfurization, an additional work such as pelletizing the red mud or experiments using a flow reactor are necessary.

1 緒 言

重油の直接脱硫法には、一般にアルミナを担体としコバルト、モリブデンを担持させた脱硫触媒が使用されているが、重油中にはアスファルテンやバナジウム、ニッケルなどの有機金属化合物が含まれているため、触媒上に炭素性物質やバナジウム、ニッケルがたい積し、これが活性低下の主な原因となっている。

炭素性物質は一定量以上触媒上にたい積せず^{1),2)}、燃焼することによって触媒活性をある程度回復させることができるが、バナジウム、ニッケルは反応時間の経過とともにたい積量が増加し、通常の再生法では取り除くことができない。また触媒活性の低下は、使用時間と触媒上にたい積したバナジウムの量とで表すことができると報告されている³⁾。

この脱硫触媒の活性低下に対処するために多くの研究がなされており、間接脱硫法、溶剤による脱れき、反応装置の工夫、鉍酸処理による脱メタル、被毒されにくい触媒の開発、脱メタル触媒の開発などがある。脱硫反応の前段で重油中の金属を取り除き、高価な脱硫触媒の活性低下を防ぐ脱メタル触媒の研究としては、大きな細孔径に着目したもの⁴⁾や、活性アルミナに

バナジウムを担持させたもの⁵⁾、その他多くの研究がなされている^{6)~11)}。

著者らはこれまで、石炭の高圧水素化分解反応の研究を行ってきたが¹²⁾、触媒としては水素化分解活性があり、しかも安価な赤泥を主に用いてきた。一方、重質残油中のアスファルテンは、化学構造が石炭アスファルテンに比較的類似しており、しかもこの中に金属類の大部分が含まれているとの報告もある¹³⁾。このため赤泥触媒を用いてアスファルテンを水素化分解することにより、赤泥上に金属を析出させて除去できるのではないかと考えた。本研究はこのような観点から出発して、常圧残油、減圧残油の赤泥触媒による水素化分解反応について、特に水素化脱メタル反応に着目して検討したものである。赤泥を用いた脱メタル反応について既往の研究は見られないが、ボーキサイトから硫酸を用いてアルミナを抽出した残さによる水素化脱メタル反応¹⁴⁾、ボーキサイト、白土を硫黄化合物の吸着剤として用いた研究などが行われている^{15)~17)}。

2 実 験

2.1 試料と触媒

試料にはクウェートの常圧残油とガッチサラン、カフジの減圧残油を用いた。それらの性状を Table 1 に示す。

赤泥は Bayer 法によるアルミニウムの製造に際して、ボーキサイトから水酸化ナトリウムによってアルミナを抽出した残さであり、アルミナ工場から排出された泥状の赤泥をそのまま乾燥した後、100 メッシュ以下に粉碎し、100°C で減圧乾燥して用いた。その組成、性状を Table 2 に示す。化学組成分析は JIS M 8361 に準じて行い、比表面積は BET 法、粒子密度

* 昭和50年6月30日受理

** 工業技術院北海道工業開発試験所 (061-01 札幌市豊平区東月寒41-2) Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido (41-2 Higashi-Tsukisamu, Toyohira, Sapporo 061-01)

*** 北海道大学工学部応用化学科 Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University

**** 函館工業高等専門学校 (北海道大学名誉教授) Hakodate Technical College

Table 1 Inspection of Feedstocks

	Kuwait Atmospheric Residue	Gach Saran Vacuum Residue	Khafji Vacuum Residue
Specific gravity (15/4°C)	0.9563	1.02	1.04
Carbon residue (wt%)	9.3	18.0	23.5
Sulfur content (wt%)	4.0	3.6	5.4
Vanadium content (ppm)	49.2	339	170
Nickel content (ppm)	11.4	106	47
Asphaltene content (wt%)	2.8	10.2	12.8

Fig. 1 Pore Size Distribution of Red Mud

と全細孔容積は水銀-ヘリウム法によった。細孔分布の測定はアミンコ社製水銀圧入式ポロシメーターを用いて行い、その結果を Fig. 1 に示す。

赤泥を予備硫化してから触媒に用いる場合はガラス製（内径 20 mm）の流動層を用い、水素と 3~5% の硫化水素の混合ガスで 370°C、2 時間硫化した。硫化後ガスを流しながら放冷して流動層前後のコックを開けて保存し、オートクレーブ中の試料に手早く加えて、できるだけ空気に触れないようにした。

また赤泥触媒との比較のために、アルミナにコバルト、モリブデンを担持した工業用脱硫触媒とボーキサイトを使用した。

2.2 実験方法

反応装置には電磁かくはん式オートクレーブ（300 ml）を用い、試料約 50 g、触媒 10%，通常は水素初圧 80 kg/cm² を充てんし、所定の反応温度まで 3°C/min で昇温して、かくはん速度 300 rpm で反応を行った。反応終了後、放冷して生成物の分析を行ったが、触媒と生成油の分離にはガラスフィルター（11 G-2）を用い、ドライヤーで加温しながら吸引ろ過した。触媒に付着した重質油はベンゼンで洗浄し、ベンゼンを分離した後生成油量に付加した。この分離法では触媒が生成油にいくぶん混入するので、脱メタル率などの値は真の値よりいくぶん低い値を示すことになる。また反応条件を決定するための予備実験として、高圧示差熱分析法により¹⁸⁾オートクレーブ実験とほぼ同様の条件で示差熱

Table 2 Composition and Physical Properties of Red Mud Catalyst

Chemical Composition	
SiO ₂ (wt%)	16.0
Al ₂ O ₃ (wt%)	23.0
Fe ₂ O ₃ (wt%)	37.0
Na ₂ O (wt%)	3.9
K ₂ O (wt%)	0.2
TiO ₂ (wt%)	1.6
Ignition decrease (wt%)	13.3
V (ppm)	395
Ni (ppm)	70
Physical Properties	
Surface area (m ² /g)	80.4
Bulk density (g/cm ³)	1.32
Pore volume (cm ³ /g)	0.45

(DTA), 示差圧 (DPA) 曲線を測定した。

2.3 分析方法

バナジウムの分析は、生成油を灰化して比色定量する石油学会規格 JPI-5 T-1-59 T で行い、ニッケルの分析はバナジウムの測定のために調製した試料を用いて原子吸光法で行った。硫黄の分析は国際電気社製のクロマチック “S” で、アスファルテン分の定量は、*n*-ヘプタン不溶、温ベンゼン可溶の石油学会の方法によった¹⁹⁾。

C₁~C₆ のガス状飽和炭化水素の生成量と水素消費量はガスクロマトグラフを用いて測定した。すなわち、まず反応終了後のガスは捕集びんで容積を定量すると同時に試料ガスを均一化した。次にモレキュラーシーブ 13 X を充てんした長さ 1 m の銅カラムを用い、室温においてアルゴンキャリアーガス流量 30 ml/min で、熱伝導度型検出器を用いてメタンと水素の比を測定した。次にセライト 545 に 3% のスクアランを担持させたものを充てんした長さ 4 m の銅カラムを用い、室温において窒素キャリアーガス 20 ml/min で、水素炎検出器を用いて C₁~C₆ のガス状飽和炭化水素の比を測定した。この測定値と先に測定した水素とメタンの値とを組合せることにより、生成ガス中のメタン、エタン、プロパン、イソブタン、*n*-ブタン、2-メチルブタン、*n*-ペンタンと水素の比率を求め、生成ガス容積から各生成物の重量と水素消費量とを求めた。

生成油の蒸留は試料約 10 g の単蒸留装置で行った。

3 実験結果および考察

3.1 高圧示差熱分析法による予備実験

クウェート常圧残油の赤泥触媒による高圧水素化分解反応の DTA, DPA 曲線を Fig. 2 に示す。測定条件は試料 9 g、予備硫化した赤泥触媒 10%，水素初圧 100 kg/cm²、かくはん速度 560 rpm、昇温速度 3.3°C/min である。DTA 曲線には明らかな変化が認められなかったが、DPA 曲線によれば 380°C 付近で水素の吸収が始まり、水素化分解反応の進行していることがわかる。よってこの温度領域でオートクレーブ実験を行った。

3.2 赤泥触媒による水素化脱メタル反応

赤泥触媒を用いて常圧残油、減圧残油を高圧水素と反応させ、その脱メタル率、脱硫率、脱アスファルテン率などの結果をまとめて Table 3, 4 に示した。これらの結果を反応温度、反応時間、反応圧力について整理して Fig. 3~6 に示した。

Fig. 3 は常圧残油に予備硫化した赤泥触媒を用い、反応時間を 60 min、水素初圧 80 kg/cm² とし、反応温度を変化させ

Fig. 2 DTA and DPA Curves in Hydrocracking of Atmospheric Residue with Red Mud Catalyst

Table 3 Results of Experiments in Hydrometallization of Kuwait Atmospheric Residue with Red Mud Catalysts

Exp. No.	1	3	4	5 ^{b)}	8	9	10	2 ^{b)}
Reaction Condition								
Temperature (°C)	440	400	380	350	400	400	400	400
Pressure (kg/cm ²)	200	163~158	157~148	190~190	168~164	169~163	166~158	195~180
Time (min)	60	60	60	60	10	30	60	60
Catalyst	P. S. R ^{a)}	P. S. R ^{a)}	P. S. R ^{a)}	P. S. R ^{a)}	Red mud	Red mud	Red mud	Red mud
Analysis of Products								
Gas Produced (wt %)	9.2	3.4	1.9	0.3	1.5	1.5	2.5	3.6
C ₅ -300°C (wt %)	64.7	37.7	15.9	6.0	54.6	61.5	51.9	34.3
300°C+ (wt %)	26.1	58.9	82.2	93.7	43.9	37.1	45.7	62.1
Sulfur removal (%)	55	30	26	18	5	19	29	33
Vanadium removal (%)	89	84	76	19	60	81	86	89
Nickel removal (%)	87	87	84	60	12	47	—	88
Asphaltene removal (%)	—	—	—	—	—	20	30	—
Hydrogen Consumption (mol/kg-oil)	8.2	7.6	6.5	1.1	2.1	2.8	4.1	4.6

注: a) Pre-Sulfided red mud

b) Initial pressure 100 kg/cm²

Table 4 Results of Experiments in Hydrometallization of Vacuum Residue with Red Mud Catalysts

Exp. No. Crude	11 Khafji	15 Gach Saran	13 Gach Saran	12 Gach Saran	17 Gach Saran	16 Gach Saran	14 Gach Saran	18 ^{a)} Gach Saran	19 Gach Saran	20 Gach Saran	21 Gach Saran	22 Gach Saran
Reaction Condition												
Temperature (°C)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
Pressure (kg/cm ²)	162~140	159~151	162~148	161~138	156~144	155~138	154~129	92~87	121~104	203~172	180~130	172~144
Time (min)	60	10	30	60	10	30	60	60	60	60	60	60
Catalyst	Red mud	Red mud	Red mud	Red mud	P. S. R ^{b)}	P. S. R ^{b)}	P. S. R ^{b)}	Red mud	Red mud	Red mud	Co-Mo	Bauxite
Analysis of Products												
Gas Produced (wt %)	4.7	2.4	3.3	4.8	2.0	3.6	4.5	6.0	5.5	4.8	4.6	12.7
C ₅ -300°C (wt %)	41.7	18.1	21.3	29.2	21.6	34.8	34.4	—	36.7	43.1	25.2	13.3
300°C+ (wt %)	53.6	79.5	75.4	66.0	76.4	61.6	61.1	—	57.8	52.1	70.2	74.0
Sulfur removal (%)	38	30	38	47	29	44	47	—	42	47	88	38
Vanadium removal (%)	77	45	64	81	70	86	85	—	62	91	98	69
Nickel removal (%)	70	40	43	77	58	67	84	—	51	74	—	—
Asphaltene removal (%)	48	8	33	42	27	48	49	—	8	43	87	29
Hydrogen Consumption (mol/kg-oil)	6.3	3.4	4.4	6.1	3.1	4.7	5.9	3.1	5.3	6.3	9.3	3.6

注: a) Carbonization

b) Pre-Sulfided red mud

Reaction time: 60 min
Initial pressure: 80 kg/cm²

Fig. 3 Relationship between Removals of Metals as well as Sulfur and Reaction Temperature for Hydrometallization of Kuwait Atmospheric Residue with Pre-Sulfided Red Mud

Reaction temperature: 400°C
Initial pressure: 80 kg/cm²
●, ▲, ✕: Pre-sulfided red mud

Fig. 4 Relationship between Removals of Metals, Sulfur as well as Asphaltene and Reaction Time for Hydrometallization of Kuwait Atmospheric Residue with Red Mud Catalyst

Reaction temperature: 400°C
Initial pressure: 80 kg/cm²
●, ▲, ✕, ■: Khafji

Fig. 5 Relationship between Removals of Metals, Sulfur as well as Asphaltene and Reaction Time for Hydrometallization of Gach Saran Vacuum Residue with Red Mud Catalyst

た場合の結果である。反応温度の上昇とともに脱メタル率, 脱硫率は増加し, 脱メタル率は400°C以上ではほとんど変化がなくなり90%近い値を示した。また Table 3 の生成ガスと蒸留の結果からも, 380°C までは水素化分解反応があまり進行していないことを示しており, これは高压 DTA の結果とも一致している。よってこれ以降の実験については, 反応温度を400°Cに固定して行った。

Fig. 4, 5, 6 は反応温度を400°C, 水素初圧80 kg/cm²とし, 反応時間を変化させた場合の常圧残油, 減圧残油の結果である。Table 3, 4 の蒸留の結果, および Fig.

Fig. 6 Relationship between Removals of Metals, Sulfur as well as Asphaltene and Reaction Time for Hydrometallization of Gach Saran Vacuum Residue with Pre-Sulfided Red Mud

4, 5, 6 の脱アスファルテン率の結果より, 反応時間の増加とともに水素化分解反応が進行していることがわかる。しかし, 赤泥をそのまま使用した場合 (Fig. 5) と予備硫化した場合 (Fig. 6) とを比較して, 反応時間が60分以前では明らかに後者の方が水素化分解活性が高くなっている。これは, 石炭の高压水素化分解反応に対する赤泥の触媒活性は, FeSの形態で現れるとした著者らの研究結果²⁰⁾とも一致している。この石炭の研究の場合には, 赤泥に助触媒として添加した硫黄が, 水素加圧下で硫化水素となり, その硫化水素によって赤泥が硫化されて触媒活性を示すことを推論したが, 石油系重質油の場合には数%の硫黄を含有しているため, 脱硫反応によって生じた硫化水素によって赤泥が硫化されると考えられる。このことは常圧残油, 減圧残油ともに, 水素化分解能を示している蒸留, 脱アスファルトなどの結果, および脱メタルの結果が, 予備硫化しない場合でも反応時間60minを経過すると, 予備硫化した場合とほぼ等しくなることから妥当と思われる。

次に今までの結果より見て, 水素化分解反応の進行によって脱メタル反応が促進されると考えられるので, このことを明らかにするために, 脱アスファルテン率と脱バナジウム率との関係 (Fig. 7) および水素消費量と脱バナジウム率との関係 (Fig. 8) を考察した。この場合, 反応条件にはかわりなく Table 3, 4 の全ての結果を使用している。アスファルテンは, 多環縮合芳香族のシートが層状をなして重なっている三次元構造をとっており, バナジウムなどの金属はシート中に結合していたり, ポルフィリン化合物としてシートを形成していると考えられている^{21)~23)}。したがってアスファルテン中から金属を除去するためには, 三次元構造の水素化分解反応による解重合と低分子化が必要であると考えられる。Fig. 7 から脱アスファルテン率の増加とともに脱バナジウム率は増加しているの

Fig. 7 Relationship between Asphaltene Removal and Vanadium Removal

Fig. 8 Relationship between Hydrogen Consumption and Vanadium Removal

Fig. 9 Relationship between Removals of Metals, Sulfur as well as Asphaltene and Reaction Pressure for Hydrometallization of Gach Saran Vacuum Residue with Red Mud Catalyst

Fig. 10 Relationship between Sulfur Removal and Vanadium Removal

ながら脱アスファルテン率が50%程度で80~90%の脱バナジウム率を示しており、アスファルテンの解重合は結果的に脱メタルに関して、それほど大きな因子でないことがわかる。

Fig. 8 は80%以上の脱バナジウム率を得るには、少なくとも3 mol/kg-oil 以上の水素を必要とすることを示している。減圧残油に予備硫化しない赤泥を使用した場合のデータは、曲線の下に偏在しているが、これは Table 4 の No. 15, 13, 12 と No. 17, 16, 14 について $C_5 \sim 300^\circ\text{C}$ 留分と脱アスファルテン率を比較してみて、予備硫化しない赤泥は高分子量のアスファルテンなどの解重合に対する水素化分解活性が低いために水素が有効に使用されないためと考えられる。

次に反応温度を 400°C 、反応時間を 60 min とし、反応圧力を変化させた場合を Fig. 9 に示した。反応圧力の増加とともに脱メタル率は増加するが、特に脱アスファルテン率は大きく影響され、Fig. 9 から約 110 kg/cm^2 以下ではアスファルテンが増加すると考えられ、さらに Table 4, No. 18 の 90 kg/cm^2 の場合には炭化した生成物と軽質化した生成油がオートクレーブ中で分離していることから明らかに炭化反応が進行していることがわかり、触媒と炭化生成物の分離も困難であった。脱硫率は赤泥触媒の予備硫化、したがって水素化分解反応の進行の程度にあまり影響されなかったが、Fig. 9 から反応圧にあまり影響されないことがわかる。

次に、以上述べた反応に対する原油の種類の影響を調べるために、カフジ、減圧残油の実験結果を Fig. 5, 9 にプロットした。その結果脱メタル率、脱硫率、脱アスファルテン率ともにほとんどガッチサラン減圧残油の場合と等しい結果が得られ、この二つの油種の間あまり大きな差がないことがわかる。

また参考のために、Table 4, No. 22 にボーキサイトを触媒とした実験結果を示すが、赤泥と比較してガス化率が明らかに高く、脱メタル反応率が低くなっている。

次に Fig. 10 に脱硫率と脱バナジウム率との関係を、赤泥触媒とコバルト-モリブデン触媒の場合とを比較して示す。この場合も、反応条件にかかわらず、Table 3, 4 の結果を使用している。一般にコバルト-モリブデン触媒は、脱硫活性が高いと同時に脱メタル活性も比較的高く^{(24), (25)}、このために触媒上に重金属がたい積して脱硫活性を低下させる原因となっている。これに対して赤泥触媒は、脱硫活性は低い脱メタル活性は高い触媒であることがわかる。

4 結 論

赤泥触媒を用いて、重質残油の水素化分解反応、特に水素化脱メタル反応に着目して検討を行い、次の結果を得た。

(1) 常圧残油、減圧残油について、反応温度 400°C 、反応圧力 $150 \sim 160 \text{ kg/cm}^2$ 、反応時間 60 min の条件下で、バナジウム、ニッケルの 80~90%、硫黄の 30~40%、アスファルテ

ンの 30~50% が除去された。

(2) 水素化分解反応の進行によって脱メタル反応が促進される。また約 80% の脱バナジウム率を得るには、少なくとも 3 mol/kg-oil 以上の水素を必要とする。

(3) 赤泥触媒をそのまま使用した場合は、予備硫化して使用した場合に比較して水素化分解活性、したがって脱メタル活性も低い。しかし、 400°C で反応時間 60 min を経過すると発生した硫化水素によって赤泥が硫化され、予備硫化した場合とほぼ等しい活性を示した。

(4) 脱硫活性のみは、赤泥の予備硫化、したがって水素化分解反応の進行にあまり影響されない。このため予備硫化しない赤泥を使用した場合でも、硫化が速やかに進行する。

(5) 反応水素圧を変化させると脱アスファルテン率が最も大きく影響され、 110 kg/cm^2 以下では炭化反応が進行する。

(6) 以上に述べた赤泥触媒による重質油の脱メタル反応は、直接脱硫法の前処理として有効であると考えられる。このためには今後赤泥の成形について検討し、成形触媒による連続実験が必要である。

(昭和 48 年 4 月、日本化学会第 28 春季年会 (3 M 35) において本稿の一部を講演した。)

文 献

- 1) Inoguchi, M. et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, 153 (1971).
- 2) 肥沼 豊ほか, 公害, **6**, 373 (1971).
- 3) Frost, C.M., Cottingham, P.L., U.S., Bur. Mines. Rep. Invest. No. 7557 (1971).
- 4) 日特公 昭 45-38,146.
- 5) 日特公 昭 46-20,914.
- 6) 日特公 昭 39-3,111.
- 7) 日特公 昭 46-11,102.
- 8) 日特公 昭 46-33,223.
- 9) 日特公 昭 49-49,008.
- 10) 日特開 昭 49-10,202.
- 11) 日特開 昭 49-121,805.
- 12) 武谷 愿, 前河涌典, 石油誌, **17**, (10), 842 (1974).
- 13) Corbett, L.W., 153rd ACS Natl. Mtg. ACS Div. Petrol. Chem. Inc. Preprints, **12**, 83 (1967).
- 14) Brit. 767,122.
- 15) U.S. 2,019,184.
- 16) U.S. 2,134,824.
- 17) U.S. 2,336,174.
- 18) 上田 成, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷 愿, 工化誌, **74**, 1377 (1971).
- 19) 石油学会第5部会アスファルト分科会, 石油誌, **11**, (3), 190 (1968).
- 20) 石井忠雄, 真田祐治, 武谷 愿, 工化誌, **72**, 1269 (1969).
- 21) Dickie, J.P., Fu Yen, T., *Anal. Chem.*, **39**, 1847 (1967).
- 22) Fu Yen, T., Erdman, J.G., Pollack, S.S., *ibid.*, **33**, 1587 (1961).
- 23) Beuther, H., Schmid, B.K., 6th World Petrol. Congr. III-20 (1963).
- 24) Inoguchi, M. et al., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, 3 (1971).
- 25) Inoguchi, M. et al., *ibid.*, **13**, 11 (1971).