粉末触媒による重質油の水素化分解 (第2報)

バナジウムで汚染された触媒の活性変化

請川 孝治^{*1)}, 酒井 孝昌^{*2)}, 内田 秀夫^{*2)}, 佐藤 篤^{*2)}
小島 芳元^{*1)}, 近藤 輝男^{*1)}, 松村 明光^{*1)}, 坂部 孜^{*1)}

著者らが重質油の水素化分解に用いた粉末状 Co-Mo/アルミナ系触媒の寿命を検討することを目的として、アスファルテンあるいはバナジウム化合物で処理した触媒の活性とたい積バナジウム量の関係調べた。その結果、触媒の脱硫活性の低下は主にたい積金属に起因するが、脱硫活性低下後も分解活性は維持されることが明らかとなった。また、オートクレーブにより繰返し使用した触媒上にたい積したカーボンを除去し、触媒再生の有効性について検討した。さらに工業用脱硫触媒の利用について検討を加え、脱硫活性は低下しているものの分解活性は新触媒と同程度であることを明らかにし、本プロセスにおける水素化分解用触媒として使用できる可能性を示唆した。

1. 緒 言

著者らは重質油を水素化分解して軽質原油と同程度の性状を持つ油（合成原油と略す）を製造することを目的として、粉末触媒を用いる懸濁床式連続試験装置を建設し、新触媒（Co-Mo系）による試験運転を行ってきた。その結果、本プロセスはガッチサラン減圧残油のような金属含有量の多い重質油をも処理しうること、比較的高温（反応温度 450°C）、低圧（反応圧力 70 kg/cm²）の運転条件下でもコーキングトラブルが認められないことなど、重質油の水素化分解プロセスとしての利点を有することが明らかとなった¹⁾。

本プロセスでは、触媒は原料油と共に反応器に導入され、生成油と共に分離器下部よりその全量が連続的に抜き出され、生成油と分離されたのち反応器へ循環されるため、触媒の寿命はその繰返し使用回数で定義される。触媒の寿命は水素消費量と共に水素化分解プロセスの経済性を左右する重要な因子であり、特に金属含有量の多い重質油を原料とする場合に重要となる。

本報においては、重質油の水素化分解における Co-Mo 系触媒の活性変化を検討することを目的として、ガッチサラン減圧残油あるいはオイルサンドピチューメンの水素化分解においてアスファルテンあるいはバナジウム化合物を添加した重質油を水素化分解し所定量のバナジウムをたい積させた（以下この操作を“処理”と呼ぶ）触媒の活性とたい積バナジウム量の関係調べた。また、オートクレーブにより繰返し使用された Co-Mo/アルミナ・触媒の活性変化と繰返し使用後再生した触媒の活性を比較検討した。その結果、本プロセスでは触媒上へのバナジウムのたい積が触媒の水素化分解活性を低下させないことが明らかとなったので、工業的重油直接脱硫プラントで使用され脱硫活性が低下したため廃棄された脱硫触媒を取り上げ、その初期活性および触媒活性変化について検討したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1 実験操作

水素化分解反応は内容積 500cc の回分式磁気かくはんオートクレーブを用いて行い、60 あるいは 100 g の原料油と 3 あるいは 5 g の粉末触媒の存在下で、反応温度 440°C、水素初圧 100 kg/cm²（反応圧力 180~200 kg/cm²）、反応時間 60 min、

Fig. 1 Flow Sheet of a Regenerating System of Spent Catalyst

昭和 53 年 1 月 19 日受理

*1) 公害資源研究所 (332 埼玉県川口市川口 3-1-1)

*2) 芝浦工業大学 (108 東京都港区芝浦 3-9-14)

かくはん速度 900 rpm, 昇温速度 3.3°C/min の条件下で反応を行った。また, 上記条件下で所定量のアスファルテンあるいはバナジウム化合物を重質油に添加することにより触媒表面にバナジウムおよびカーボンをたい積させて触媒の被毒処理を行った。

触媒の再生は, 内径 20 mm, 長さ 300 mm の常圧流通式反応管 (Fig. 1) 中に使用後の触媒を 150 mm の高さに充てんし, 反応温度 415~620°C, 酸素分圧 76~304 mmHg, 酸素-窒素混合ガス流量 100 ml/min の条件下でカーボンを除去することによって行った。再生は廃ガス中の CO₂ 濃度がガスクロマトグラフで検出されなくなった時を終点とした。

2.2 試料

ガッチサラン減圧残油: 丸善石油(株)より提供されたものをそのまま原料として用いた。性状を Table 1 に示す。

オイルサンドビチューメン: カナダ国アルバータ州コールドレイク産のもので in-situ 法 (水蒸気圧入法) で試験的に採出した重質油をそのまま原料として用いた。性状を Table 1 に示す。

アスファルテン: ガッチサラン減圧残油を *n*-ヘキサンに 1 kg/20 l の割合で混合し室温で一昼夜かくはんしたのち 15,000 rpm の遠心分離機によりアスファルテンを *n*-ヘキサンより分離した。分離したアスファルテンをオープン中 80°C で完全に脱溶剤したのち粉碎して試料とした。

Table 1 Properties of Gach Saran VRO and Oil Sand Bitumen

	Gach Saran VRO	Oil Sand Bitumen
Sp. gr. (20/20°C)	1.027	0.979
Viscosity (cSt, @50°C)	---	498
Carbon (wt%)	85.1	84.2
Hydrogen (wt%)	10.2	10.6
Nitrogen (wt%)	0.67	0.30
Sulfur (wt%)	3.61	3.91
Vanadium (ppm)	316	164
Nickel (ppm)	101	65
Distillation (wt%)		
IBP-340°C		22.7
340-500°C		22.8
500°C+		54.2

2.3 触媒

新触媒 (CMC-5 と略す): 触媒化成工業(株)製 γ -アルミナ (100 g) をモリブデン酸アンモニウム (7.60 g) と硝酸コバルト (6.54 g) の混合水溶液 (300 cc) 中で金属成分を含浸させ, かくはんしながら 100°C で十分乾燥したのち空气中 550°C で 2 hr 焼成したものをを用いた。使用した γ -アルミナの物性値を Table 2 に示す。

脱硫触媒 (A-1 と略す): 工業的重油直接脱硫プラントで

Table 2 Surface Area of Catalyst

Catalyst	Surface Area (m ² /g)
CMC-3	206
CMC-5	166

使用され脱硫活性が低下したため廃棄された Co-Mo/アルミナ系触媒 (12.9% のカーボンと 9.6% のバナジウムを含む) を粉碎して 45~325 mesh としたものを用いた。

2.4 分析方法

生成油中の硫黄含有量の測定および触媒上にたい積したカーボンの定量は前報¹⁾に示した方法に準じて測定した。触媒の表面積は(株)島津製作所製オーア式比表面積分析計 2100D 型により測定した。生成油の分解率は東洋曹達工業(株)製高速液体クロマトグラフ 802UR 型により 4000G, 3000G, 2000G, 1000G のポリスチレンゲルをおのおの 50 cm の長さに充てんした長さ 2 m のカラムを用いテトラヒドロフランを溶媒として示差屈折計で生成油の分子量分布曲線を求め Fig. 2 に示す方法により計算した。ここで分子量分布は示差屈折計に接続された積算計 (HLC-CP 8, 東洋曹達工業(株)製) により標準ポリスチレンを検量線として, 溶媒 50 滴中に含まれるサンプル油の全サンプル油に対する百分率として算出される。このようにして得られる分解率は蒸留試験から得られる分解率よりもやや大きい値を示すが, これは後者が減圧残油留分中の分子量の変化を含まないためである。本実験ではサンプル油の量が少ないために前者による分解率を用いた。

Fig. 2 GPC Curves of Feed Asphalt and Oil Produced in Hydrocracking

3. 実験結果および考察

3.1 バナジウムで汚染された触媒の活性について

重質油中には数十種類の金属が含まれているが石油精製上問題となるのは含有量の多いバナジウム, ニッケルが主なものである。本報においては水素化分解触媒の被毒原因として量的に最も多く含まれるバナジウムを取り上げ, バナジウムの触媒表面へのたい積量と触媒活性の関係を検討することを目的とした。重質油中に含まれるバナジウムはその一部 (10~30%) がボルフィリンバナジルとして存在することが知られている以外にはその構造について知られておらず, バナジウム化合物の構造の相違が触媒の活性にどのような影響を与えるかについての報告もほとんどない。

Reaction Temperature 440°C
 Initial H₂ Pressure 100 kg/cm²
 Reaction Time 60 min
 Catalyst/Feed 5/100 (by wt)
 1: Vanadium (IV) oxy acetate
 2: Vanadium (III) 2, 4-pentanedionate
 3: Bis (1-phenyl-1, 3-butanediono) oxo vanadium (III)
 4: Tetracarbonyl cyclopentadienyl vanadium
 5: Hexacarbonyl vanadium
 6: Vanadyl (II) mesotetraphenylporphine

Fig. 3 Plots of DS% against Weight of Vanadium on Catalysts

本実験においては、6種類のパナジウム化合物を添加したオイルサンドピチューメンの水素化分解を行い（触媒 CMC-5）、反応後回収した被毒触媒（新触媒にバナジウムをたい積させた触媒）を用いてオイルサンドピチューメンの水素化分解を行い、バナジウム化合物の構造の違いによる被毒触媒の活性の相違を検討した。同一条件における新触媒（CMC-5）の脱硫率に対する6種類の被毒触媒の脱硫率の比は添加したバナジウム化合物の構造には関係なく、触媒上にたい積したバナジウム量の増加と共に減少することがわかった（Fig. 3）。このことは、バナジウム化合物が水素化分解され究極的には類似の形態で触媒表面にたい積して、触媒の脱硫活性を低下させるために添加したバナジウム化合物の構造に左右されないためと考えられる。このことから、原油中に含まれるバナジウム化合物による触媒への被毒作用も上記のパナジウム化合物による被毒作用により代用できると考えられる。以下の実験においては、バナジウム（IV）オキシアセチルアセトナート（以下 VOAA と略す）を用いた。

アスファルテンあるいは VOAA で処理した被毒触媒を用いて、ガッチサラン減圧残油を水素化分解して得られた生成油の性状を Tables 3, 4 に示す。いずれの場合においても、触媒上にたい積したバナジウム量の増加に伴い生成油の脱硫率が低下することがわかり、しかも、VOAA およびアスファルテンで処理した被毒触媒の活性は同程度のバナジウムたい積量（40 mg/g-cat. 付近）においてほぼ同程度であることが認められた。このことは、アスファルテン中のバナジウム化合物と VOAA が触媒（CHC-3）の脱硫活性に対して類似の挙動（被毒作用）を示すと考えられる。また、アスファルテンで処理した被毒触媒は VOAA で処理したそれに比して多量のカーボンをたい積しているにもかかわらず上記の結果が得られたことから、触媒

Table 3 Effects of Vanadium(IV)oxy Acetylacetonate on Hydrocracking of Gach Saran Asphalt

Reaction Temperature 440°C
 Reaction Time 60 min
 H₂ Initial Pressure 100 kg/cm²
 Catalyst/Asphalt Ratio 5/100 (by wt)
 Catalyst CMC-3

Vanadium (mg/g-cat.)	Viscosity (cSt)	d_{20}^{20}	DS (%)	DN (%)	Hydrocracking (%)
0.0	20.3	0.9265	74.0	23.9	50.8
44.1	23.6	0.9330	72.0	22.1	50.8
82.2	18.5	0.9304	67.9	23.0	54.4
120.4	22.0	0.9288	72.6	27.0	52.4

Table 4 Effects of Gach Saran Asphaltene on Hydrocracking of Gach Saran Asphalt

Reaction Temperature 440°C
 Reaction Time 60 min
 H₂ Initial Pressure 100 kg/cm²
 Catalyst/Asphalt Ratio 5/100 (by wt)
 Catalyst CMC-3

Vanadium (mg/g-cat.)	Viscosity (cSt)	d_{20}^{20}	DS (%)	DN (%)	Hydrocracking (%)
0.0	20.3	0.9265	74.0	23.9	50.8
19.3	30.9	0.9399	73.5	27.9	52.2
31.6	16.2	0.9323	72.6	22.9	50.4
56.9	33.7	0.9427	70.9	17.9	50.2

の脱硫活性の低下はたい積カーボンよりたい積バナジウム量に大きく起因すると考えられる。一方、分解率はいずれの場合にもカーボンあるいはバナジウムが相当量たい積した後も高い値を示し、表に示した反応条件下では脱硫活性低下後も分解活性がほとんど低下しないことを示し、合成原油製造を目的とする本プロセスにおいて Co-Mo/アルミナ・触媒の寿命は比較的に長いと予想される。

3.2 使用済触媒の再生条件の検討について

前記の結果から、バナジウムが相当量たい積した被毒触媒の脱硫活性低下はカーボンに起因する割合が小さいことが予想されたが、本プロセスでは過度のカーボン析出は運転上障害となるので、重質油の水素化分解において繰返し使用された触媒を再生して（カーボンを除去して）その活性変化を検討するため連続試験装置²⁾で使用された触媒（ST と略す）の再生条件について検討した。

触媒（ST）を Fig. 1 に示す反応管に充てんし、酸素分圧、再生温度を変えてカーボンの除去を行った。このようにして得られた触媒を用いてガッチサラン減圧残油の水素化分解を行い、得られた生成油の性状および触媒（ST）の再生条件を Table 5 に示す。再生後の触媒上の残留カーボン量と生成油の脱硫率の間に相関が認められなかったことから、カーボンの除去はほぼ完全に行われたと考えられる。再生後の触媒の脱硫活性は再生条件の影響を受けることがわかり、酸素分圧 167 mmHg、再生温度 480°C の条件下で再生した触媒の脱硫率（71.6%）が最も高かったが、新触媒（CMC-5）の同一条件下における脱硫率（72.3%）までは回復しなかった。この値（71.6%）は触媒（ST）上のたい積バナジウム量（12.8 mg/g-cat.）から計算した

Table 5 Hydrocracking of Gach Saran Asphalt by Catalysts Regenerated under Various Conditions

Reaction Temperature 440°C
Reaction Time 60 min
H₂ Initial Pressure 100 kg/cm²
Catalyst/Asphalt Ratio 3/100 (by wt)

No.	Regenerated Conditions			Properties of Catalyst			Analytical Data of Oils		
	Temperature (°C)	O ₂ Part. Press. (mmHg)		S. A. (m ² /g)	Carbon (wt%)	Vis. (cSt)	d ₂₀ ²⁰	DS (wt%)	Hydrocracking (wt%)
1	480	76		166	0.040	15.2	0.9216	64.2	57.6
2	550	76		136	0.041	14.4	0.9210	70.6	59.2
3	620	76		138	0.029	13.9	0.9207	65.5	59.0
4	415	167		162	0.141	13.2	0.9182	66.2	55.0
5	480	167		173	0.045	16.1	0.9236	71.6	58.0
6	550	167		110	0.056	15.1	0.9243	63.3	59.0
7	480	304		158	0.036	14.1	0.9203	64.8	58.1
ST				144	29.51	12.0	0.9195	68.1	59.6

Table 6 Analytical Data of Oil Produced in Hydrocracking of Gach Saran Asphalt with Catalyst Used Repeatedly

Reaction Temperature 440°C
Reaction Time 60 min
H₂ Initial Pressure 100 kg/cm²
Catalyst/Asphalt Ratio 3/100 (by wt)

No.	Vis. (cSt)	d ₂₀ ²⁰	DS (wt%)	Hydrocracking (wt%)	
8	11.4	0.9171	72.3	58.4	fresh catalyst (CMC-5)
9	10.2	0.9172	67.7	62.0	recovered from No. 8
10	13.0	0.9222	61.3	61.2	recovered from No. 9
11	13.3	0.9238	59.1	60.6	recovered from No. 10
12	10.8	0.9186	64.2	63.2	regenerated from No. 11

再生後の触媒の脱硫率（71.7％）にほぼ等しく、上記条件下で再生した触媒の脱硫活性低下はたい積バナジウムに起因すると考えられる。一方、分解率は再生前後において変化が認められなかった。

3.3 繰返し使用による触媒の活性変化について

新触媒（CMC-5）を用いてオートクレーブで4回繰返してガッチサラン減圧残油の水素化分解を行ったのち、上記再生条件下でカーボンを除去しガッチサラン減圧残油の水素化分解を行った。結果を Table 6 に示す。生成油の脱硫率は触媒の使用回数と共に低下し、再生により若干向上するもののその程度は比較的小さく、たい積カーボンを除去しても触媒の脱硫活性はあまり向上しないことを示す。このことは長期間使用後の触媒の脱硫活性の低下がたい積金属に大きく起因することを示しており、前節の実験結果を支持するものと考えられる。一方、生成油の分解率は触媒の繰返し使用後も新触媒と同程度の値を示しており、触媒の脱硫活性低下後も長期にわたり分解活性は維持されることが予想される。

3.4 脱硫廃触媒の再利用について

以上の実験結果より、本プロセスにおいては触媒上にかなりの量のバナジウムがたい積したのちも生成油の分解率は維持されることが明らかになったが、このことは、既設の工業的重油脱硫プラントにおいて長期間使用され脱硫活性が低下したため廃棄される脱硫廃触媒が本プロセスの触媒として使用されうる可能性を示すものであり、この観点から、脱硫廃触媒（A-1）の活性を検討し、たい積バナジウム量と触媒（A-1）の脱硫活

Table 7 The Properties of Oils Obtained in Hydrocracking of Oil Sand Bitumen

Reaction Temperature 440°C
Initial H₂ Pressure 100 kg/cm²
Reaction Time 60 min
Catalyst/Feed 3/60 (by wt)

Catalyst	S. A. (m ² /g)	Vis. (cSt, @50°C)	d ₂₀ ²⁰	DS (%)	Hydrocracking (%)
CMC-3		2.57	0.877	93.7	60.5
A-1	73	4.18	0.891	87.2	59.9
A-2	78	4.22	0.889	87.0	60.2

性、分解活性の関係を検討した。

触媒（A-1）は9.6％のバナジウムと12.9％のカーボンを含み表面積が73 m²/g と小さいことから、新触媒（CMC-3）に比して脱硫活性が低いことはやむをえないと考えられるが分解率は59.9％と高く新触媒（CMC-3）と同程度の値を示すことがわかる（Table 7）。この事実は、重質油の水素化分解を目的とする本プロセスにおいて脱硫廃触媒が触媒として利用できる可能性を示している²⁾。

触媒（A-1）を酸素分圧167 mmHg、再生温度480°Cの条件下でカーボンを除去して得られた触媒（A-2）は、触媒（A-1）に比して細孔径30～200 Å の領域において細孔容積が大きく、表面積も若干大きい、脱硫活性、分解活性のいずれにおいても触媒（A-1）と同程度であり、触媒（A-1）がカーボン以外の再生不可能な因子（たい積金属）によって被毒されていることを示している。このことは、ガッチサラン減圧残油の水素化分解においてVOAAあるいはアスファルテンにより処理した触媒（CMC-3）の脱硫活性が同程度のバナジウムたい積量において同程度の活性を示す実験結果と一致するものであり、ある程度以上金属がたい積した触媒の脱硫活性低下の原因が主としてたい積金属によるものであることを示していると考えられる。

本プロセスにおいて脱硫廃触媒を水素化分解用触媒として用いたときの触媒の活性変化を検討するためにVOAAで処理した触媒（A-1）の活性とたい積バナジウム量の関係を Table 8 に示す。触媒（A-1）にバナジウムがさらにたい積すると、その表面積は20 m²/g まで減少するが、たい積バナジウム量に対する脱硫活性低下の割合は触媒（CMC-3, 5）に比して小さく、分解活性もバナジウムたい積量96～322 mg/g-cat. の範囲

Table 8 Effects of Vanadium on Hydrocracking of Oil Sand Bitumen

Reaction Temperature 440°C
Initial H₂ Pressure 100 kg/cm²
Reaction Time 60 min
Catalyst/Feed 3/60 (by wt)

Catalyst	Vanadium (mg/g-cat.)	DS (%)	Hydrocracking (%)	S. A. (m ² /g)
A-1	96	87.2	59.9	73
A-1	204	86.8	61.6	78
A-1	213	85.5	59.4	20
A-1	322	85.5	59.8	27
A-2	115	87.0	60.2	78
A-2	214	84.3	59.9	31
A-2	217	85.3	61.2	10
A-2	304	87.1	61.6	18

内で変化しないことがわかる。このことは、脱硫廃触媒を本プロセスにおいて水素化分解用触媒として用いるときには、長期間にわたり高い分解活性を維持すると同時に脱硫活性の低下も

比較的小さいことを予想させるものである。

4. 総 括

本プロセス（粉末触媒を用いる懸濁床式連続水素化分解プロセス）に用いられる Co-Mo/アルミナ系粉末触媒の活性変化を検討することを目的として、バナジウム化合物あるいはアスファルテンで処理した触媒の脱硫活性および分解活性を比較検討した結果、脱硫活性は主としてたい積バナジウムにより低下するが、分解活性は脱硫活性低下後も維持されることがわかった。このことは、Co-Mo/アルミナ系粉末触媒が本プロセスにおいて水素化分解用触媒として比較的長期にわたり使用できることを示唆すると同時に、工業的脱硫廃触媒が本プロセスの触媒として利用できることを示すと考えられる。

References

1) Ojima, Y. et al., *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, (6), 372 (1978).
2) Patent (pending), Tokugan 77 107,567.

Summary

Hydrocracking of Heavy Oils with Fine Powder Catalysts (Part 2) Activity of Catalysts Contaminated with Vanadium

Koji UKEGAWA^{*1)}, Takamasa SAKAI^{*2)}, Hideo UCHIDA²⁾, Atsushi SATO^{*2)}, Yosimoto OJIMA^{*1)}
Teruo KONDO^{*1)}, Akimitsu MATSUMURA^{*1)} and Tsutomu SAKABE^{*1)}

A test plant was installed for hydrocracking heavy oils with fine powder catalysts. In our previous paper¹⁾, it was shown that heavy oils could be hydrocracked in this test plant at 450°C and 70kg/cm² without any coking problems.

In this paper, life and activity of catalysts for hydrocracking of heavy oils on which the vanadium found in asphaltene or vanadium complexes had accumulated were studied.

In the hydrocracking of oil sand bitumen, the desulfurization activity of catalyst (CMC-5) was influenced by the amount of vanadium accumulated on it but not by the structure of the vanadium complexes (**Fig. 2**). This result showed that six vanadium complexes (**Fig. 2**) and vanadium compounds found in the heavy oils accumulated on the catalyst in the same form.

In the hydrocracking of Gach Saran VRO, the vanadium accumulated on the catalyst decreased its desulfurization activity but not its hydrocracking activity (**Tables 3, 4**).

The degree of decrease in desulfurization activity was nearly the same for the catalyst treated with

vanadium (V) oxy acetylacetonate and that treated with asphaltene when they contained the same weight of vanadium; moreover, the hydrocracking activity of the catalysts did not decrease (**Tables 4, 5**).

In the hydrocracking of Gach Saran VRO, catalyst (CMC-5) which was used four times, its desulfurization activity recovered but slightly by regeneration carried out under 167 mmHg of oxygen partial pressure and 480°C (**Table 6**).

These results showed that desulfurization activity decreased mainly by accumulation of vanadium on the catalyst, but its hydrocracking activity unaffected. The results also suggested that spent catalyst from a commercial desulfurization plant could be reused for hydrocracking in this process.

Although the desulfurization activity of spent catalyst (A-1) on which 9.6% vanadium and 12.9% carbon had accumulated was inferior to that of catalyst (CMC-3), its hydrocracking activity was nearly equal to that of catalyst (CMC-3) as shown in **Table 7**. Furthermore, the vanadium accumulated on spent catalyst (A-1) did not change its hydrocracking activity (**Table 8**).

Consequently, it was found that desulfurization activity of the catalyst decreased mainly by the vanadium accumulated but its hydrocracking activity was not changed and the spent catalyst could be used as a hydrocracking catalyst in this process.

*1) National Research Institute for Pollution and Resources (3-1-1, Kawaguchi, Kawaguchi-shi, Saitama 332)

*2) Shibaura Institute of Technology (3-9-14, Shibaura, Minato-ku, Tokyo 108)

Keyword

Cobalt-molybdenum alumina powder, Desulfurization, Heavy oil, Hydrocracking