粉末触媒による重質油の水素化分解（第7報）

重質油灰分の触媒活性

佐々木 義之*, 小島 芳元*, 近藤 輝男*
 請川 孝治*, 松村 明光*, 中村 悦郎*

石油系重質油に含まれる灰分が重質油水素化分解反応の触媒となりうることを明らかにするため、ベネズエラ Morichall 原油はか3種類の重質油から単離した灰分粉末を触媒として、おのおの重質油の水素化分解反応を 500 ml オートクレープにて行った。灰分触媒は Co, Mo/Al₂O₃ 粉末触媒に比べると生成油の性状はやや劣るが、コーキング抑制能に優れ、重質油の軽質化用触媒として有効であることがわかった。灰分触媒を用いる反応では、アスファルテン分や金属分の多い重質油ほどコーキングしやすい傾向がみられるが、そのような重質油でも、より多くの灰分触媒を用いることにより、十分なコーキング抑制効果が得られた。

1. 緒言

スラリー接触型の重質油水素化分解法で用いられる触媒としては、Aurabon プロセスの非化学量論硫化バナジウム¹⁾、CANMET プロセスの硫酸鉄含浸活性炭粉末²⁾、フライアッシュ³⁾などがあるが、著者らも粉末状の Co-Mo 担持触媒⁴⁾、脱硫触媒⁵⁾、および Ni-V 担持触媒⁶⁾を用いる各種重質油の水素化分解について報告してきた。

一方、多量 (1.0 wt% 以上) の鉱物質を含むオイルサンドビチューメンの水素化分解においては、鉱物質がコーキングを抑制する効果をもつため、特に触媒を必要としないという報告⁷⁾、および特許^{8), 9)}がある。

しかし一般の石油系重質油中の鉱物質濃度は低く、無触媒でこれを水素化分解した場合、多量のコークスの生成は避けられない。そこで重質油に含まれる灰分を回収し、循環使用することにより、反応系中の灰分濃度を増加させることが考えられる。

石灰灰については、これを触媒とする溶剤抽出炭の水素化分解に関する特許¹⁰⁾がある。しかし石灰灰は主にシリカ、アルミナよりなり、触媒能が低いいため、かなり多量 (触媒/溶剤抽出

炭=25/75) の触媒を必要とする。これに対し、石油系重質油の灰分はバナジウム、ニッケル等の重金属の含有率が高く、有効な触媒となる可能性がある。

本報では石油系重質油から分離した灰分を、スラリー接触型の重質油水素化分解プロセス用触媒として使用する場合のコーキング抑制効果、生成油性状におよぼす効果等について検討するため、灰分触媒および著者らが懸濁床式連続水素化分解装置用触媒として従来より使用している Co, Mo/Al₂O₃ 触媒を用いて、オートクレープによる重質油水素化分解実験を行い、その性能を比較検討したので報告する。

2. 実験

2.1 実験方法

水素化分解反応は内容積 500 ml の回分式磁気かくはんオートクレープを用い、原料油 100 g、粉末触媒 0~7 g、水素初圧 100 kg/cm² (反応圧 150~230 kg/cm²)、昇温速度 3.3°C/min、反応温度 440°C、かくはん速度 950 rpm、反応時間 1 hr の条件で行った。

2.2 試料

ベネズエラ Morichall 原油は脱塩したものをを用いた。カナ

Table 1 Properties of Heavy Oils

Heavy Oil	COSB	GVR	Morichall	Boscan
Sp. Gr. (15/4°C)	0.980	1.025	1.012	1.005
Viscosity (cSt at 50°C)	498	—	8,337	6,850
Conradson Carbon (wt%)	12.6	21.7	15.5	15.1
n-C ₇ Insolubles (wt%) ^{*1)}	9.2	9.1	10.0	14.7
Ash (wt%) ^{*2)}	0.042	0.046	0.16	0.24
Sulfur (wt%)	3.91	3.48	4.30	5.36
Vanadium (ppm)	164	295	523	1,214
Nickel (ppm)	65	87	112	107

COSB : Cold Lake *insitu* recovery oil sand bitumen

GVR : Gach Saran-VR

Morichall : Orinoco Morichall crude desalted

Boscan : Boscan crude

^{*1)} by the rapid method¹¹⁾

^{*2)} Heavy oil (50 g) was coked and burned at 550°C for 5 hr and the residual ash was determined.

昭和 57 年 6 月 23 日受理

* 公害資源研究所 (305 茨城県筑波郡谷田部町小野川 16-3)

ダ Cold Lake オイルサンドビチューメン (COSB) は *insitu* 法で採油したものをそのまま用いた。Gach Saran 減圧残油 (GVR) は丸善石油(株)から提供されたものを用いた。ベネズエラ Boscan 原油はそのまま用いた。それぞれの一般性状を **Table 1** に示す。

2.3 触 媒

触媒として用いる灰分の分離と処理は、以下の方法で行った。

重質油に2倍量の *n*-ヘキサンを加え、1昼夜かくはんして溶解させた後、アスファルテンの沈殿が生成するまで *n*-ヘキサンを追加する。遠心分離により分離したアスファルテンをバーナーで加熱して燃焼させ、炭化し、さらに電気炉中 550°C で加熱して完全に灰化させた。

得られた灰分は赤褐色、レンガ状であり、粉碎が困難である。そこでこれに少量の 1:1 混酸を加え、加熱して徐々に酸を蒸発させ、さらに電気炉中 400°C で発煙がなくなるまで加熱した。得られた灰分は緑黄色、粉末状であり、これを 250 メッシュ以下に粉碎して触媒とした。

灰分触媒は **Table 2** に示すように、金属分としてはバナジウム分を多く含み (V_2O_5 として 30~60%), 原料油中の Ni/V 比にはほぼ対応したニッケル分を含む。Boscan 原油以外はかなりの鉄分も含む。Morchall 原油は脱塩したものをを用いた

Table 2 Analysis of Ash Catalysts*1)

Ash Catalyst	CA	GA	MA	BA
V_2O_5 (%)	40.7	45.4	28.5	61.1
NiO (%)	11.2	9.9	4.3	3.9
Fe_2O_3 (%)	8.1	10.3	9.1	0.3
Na_2O (%) ^{*2)}	0.5	0.7	10.8	2.8
CaO (%)	4.1	3.1	5.2	2.7
Al_2O_3 (%)	1.6	0.8	3.7	0.1
SO_3 (%) ^{*3)}	26.6	26.9	41.6	37.7

CA : COSB ash catalyst, GA : GVR ash catalyst, MA : Morichall ash catalyst, BA : Boscan ash catalyst

*1) by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy

*2) by Atomic Absorption Spectroscopy

*3) according to JIS M 8815

が、かなりのナトリウム分が残留している。また灰分を混酸で処理したため、 SO_3 分も多量に含まれている。

2.4 分 析

灰分触媒中の金属分は、約 0.05 g の灰分に混酸を加え、加熱して溶解させた後、ICP (Shimadzu ICPQ-1,000) により分析した。ただしナトリウム分は原子吸光 (Parkin Elmer 603) により分析した。 SO_3 分は、JIS M 8815 により分析した。

ガス分析および生成油の性状分析は既報^{4),5),12)}に示した方法に準拠して行った。

生成炭素質の量は、既報⁶⁾にも示したように遠心分離機により生成油から分離した触媒、炭素質混合物を *n*-ヘプタンで環流洗浄し、付着生成油を除去した不溶分の重量から用いた触媒量を差し引くことにより求めた。生成炭素質と生成油中の *n*-ヘプタン不溶分を合わせたもの (以下、全 *n*-ヘプタン不溶分という) を、原料油中の *n*-ヘプタン不溶分と比較すれば、反応の前後での *n*-ヘプタン不溶分の増減がわかる。

3. 結果および考察

3.1 各種重質油の水素化分解

COSB, GVR, Morichall 原油および Boscan 原油について、無触媒、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒およびおのおのの重質油から得られた灰分触媒、COSB ash (CA), GVR ash (GA), Morichall ash (MA) および Boscan ash (BA) を用いて水素化分解実験を行った。その結果を **Table 3** に示す。

いずれの油種を用いる場合でも、無触媒の反応では、コーキングのため多量の炭素質および炭化水素ガスが生成するが、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒あるいは灰分触媒を用いる反応では、これらの生成量が著しく減少し、生成油収率が増加する。灰分触媒のコーキング抑制効果は、MA 触媒を除き、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒のそれに比べてやや大きい。

しかし生成油性状は灰分触媒を用いる場合は、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒を用いる場合に比べて、全般にやや劣っている。粘度、比重、転化率¹²⁾であらわされる軽質化の程度がやや低く、脱硫率も Co, Mo/ Al_2O_3 触媒では 69~82% であるのに対し、灰分触

Table 3 Hydrocracking of Heavy Oils
(Catalyst 3 g, Feed 100 g, Initial H_2 pressure 100 kg/cm²,
Reaction temp. 440°C, Reaction time 1 hr)

Catalyst Heavy Oil	COSB			GVR			Morchall			Boscan		
	none	Co-Mo ^{*1)}	CA	none	Co-Mo	GA	none	Co-Mo	MA	none	Co-Mo	BA
Yield (%) ^{*2)}												
Product Oil	74.7	90.4	90.9	65.1	91.3	92.2	71.1	90.4	89.0	71.5	86.9	87.2
Carbonaceous Deposits	9.7	1.5	1.2	23.1	2.0	1.1	13.9	1.6	2.0	13.1	3.0	2.4
Hydrocarbon Gas	7.5	3.6	4.4	7.3	3.9	3.5	9.9	4.1	4.6	8.4	5.4	5.1
H_2 Consumed (g)	0.7	1.8	1.4	0.7	1.9	1.4	0.8	1.8	1.5	1.2	2.2	2.0
Properties of Product Oil												
Viscosity (cSt at 50°C)	1.8	3.9	4.7	2.4	12.1	20.2	1.8	4.7	5.0	1.9	3.4	4.1
Sp. Gr. (15/4°C)	0.889	0.888	0.907	0.880	0.917	0.942	0.899	0.900	0.920	0.886	0.880	0.899
Conversion (%) ^{*3)}	60	48	47	68	55	49	64	58	57	69	61	57
<i>n</i> -C ₇ Insolubles (%)	2.5	1.2	2.5	3.2	4.0	5.7	3.0	2.1	3.2	2.5	0.2	2.5
Sulfur (wt%)	2.48	0.80	2.00	2.04	1.18	2.29	2.49	0.99	2.15	2.93	1.58	2.60
Vanadium (ppm)	12	5	6	17	10	29	31	12	69	115	27	48
Nickel (ppm)	10	6	15	12	11	25	12	12	41	19	12	32

*1) Co, Mo/ Al_2O_3

*2) based on (Feed + H_2 consumed)

*3) by the GPC method¹²⁾

媒では 39~58% とかなり低い。脱バナジウム率は $\text{Co, Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒で 97~98%, 灰分触媒で 88~97% とあまり差がないが, 脱ニッケル率は $\text{Co, Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の 89~92% に対し, 灰分触媒では 67~79% とやや低い。

一方, n -ヘプタン不溶分の分解率は, 灰分触媒を用いた場合, $\text{Co, Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒に比べて, 生成油中に残留する n -ヘプタン不溶分は多いが, MA 触媒を除いて, 炭素質の生成量がやや少いため, $\text{Co, Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒で 37~79%, 灰分触媒で 31~69% と比較的差が小さい。

結局, 灰分触媒は $\text{Co, Mo/Al}_2\text{O}_3$ 触媒に比べて, 重質油の軽質化, 脱硫および脱ニッケル活性はやや低いが, 脱バナジウム活性および n -ヘプタン不溶分の分解活性はほぼ同等であった。

3.2 灰分触媒量の影響

灰分触媒のコーキング抑制効果や, 生成油性状におよぼす効果をさらに詳しく検討するため, Morichall 原油を用い, MA 触媒量を変えて水素化分解実験を行った。その結果を Figs. 1~3 に示す。

Fig. 1 は炭素質および生成油中の n -ヘプタン不溶分の変化を示す。触媒量 0.5 g 以下では, 全 n -ヘプタン不溶分は, 原料油中の n -ヘプタン不溶分より多いが, 触媒量が多くなるにしたがって減少し, 反応により可溶化する部分が多くなる。触媒量 7 g では, 原料油中の n -ヘプタン不溶分の分解率は 68% であった。ただし, 触媒量の増加により, 炭素質の生成量は急激に減少するのに対し, 生成油中の n -ヘプタン不溶分は, 触媒量 2 g 程度までむしろ増加し, それ以上では一定となる。したがって原料油中の n -ヘプタン不溶分分解率の上昇は, その分解に際して, MA 触媒が重合を抑制することに基づくと考えられる。

Feed 100 g, Initial H_2 pressure 100 kg/cm^2 , Reaction temp. 440°C, Reaction time 1 hr

Fig. 1 Effect of the Amount of MA Catalyst on Carbonaceous Deposits Formation and n - C_7 Insolubles Remaining in Product Oil in Hydrocracking of Morichall Crude

Fig. 2 は生成油の軽質化（粘度, 比重の低下および転化率）を示す。触媒量が増加すると, 軽質化がかえって抑制されるが, 比重は触媒量 3 g 以上で, 粘度, 転化率も触媒量 5 g 以上で一定となる。このように触媒量が増加しても軽質化は促進されないことから, 原料油の分解は, MA 触媒による接触分解反応ではなく, 熱分解反応により進行し, MA 触媒は熱分解で

Fig. 2 Viscosity and Specific Gravity of Product Oil and Conversion vs. the Amount of MA Catalyst

Fig. 3 Desulfurization and Demetallization vs. the Amount of MA Catalyst

Fig. 4 Carbonaceous Deposits Formed and n -C₇ Insolubles Remained in Product Oil in Hydrocracking of Heavy Oils

生じたフラグメントの水素化に寄与するものと考えられる。したがって触媒量が多いほど、ラジカル連鎖機構による分解反応が抑制され、また重合しやすい比較的分子量の大きいフラグメントの高分子化、不溶化が抑制される。この結果、炭素質の生成量が減少し、生成油の粘度、比重が高くなると考えられる。

Fig. 3 は脱硫率、脱金属率を示す。脱硫率は触媒量にかかわらず、約 55% でほぼ一定である。脱金属率は図のような極小値をもつ曲線となるが、これは触媒量が少ない場合には、多量に生成する炭素質にとり込まれる金属分が多くなり、触媒量が多くなると、接触的な脱金属反応によって触媒上にたい積する金属分が多くなるためと考えられる。一方、硫黄分の中には、コーキングによっても、灰分触媒によっても容易に除去されない部分があると考えられる。

以上の結果より、MA 触媒は、重合抑制能をもち、脱金属反応にも活性であるが、軽質化反応および脱硫反応に対する活性はほとんどないと考えられる。

3.3 各種重質油の水素化分解特性

油種による反応性の違いを明らかにするために、**Table 3** に示した各反応で生成した炭素質および生成油中に残留する n -ヘプタン不溶分を **Fig. 4** に示す。

Fig. 4 から明らかなように、反応後の全 n -ヘプタン不溶分は、原料油の残留炭素分にほぼ対応したものとなる。すなわち、いずれの油種でも、全 n -ヘプタン不溶分は、無触媒反応では残留炭素分の 91~116% の範囲にあり、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒反応では同じく 19~26%、灰分触媒反応では 28~31% の範囲にある。しかし、反応後の全 n -ヘプタン不溶分と、原料油中の n -ヘプタン不溶分とは、無触媒反応あるいは触媒反応にかかわらず、ほとんど相関がみられない。

一方、重質油の接触的な水素化分解反応で最も問題となる炭素質の生成量は、原料油の残留炭素分ではなく、 n -ヘプタン不溶分に対応している。すなわち、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒反応では、炭素質の生成量は原料油中の n -ヘプタン不溶分の 16~22%、

Ash catalyst 3 g, Feed 100 g, Initial H_2 pressure 100 kg/cm^2 , Reaction temp. 440°C, Reaction time 1 hr

Fig. 5 Carbonaceous Deposits Formed in Hydrocracking of Heavy Oils with Ash Catalyst vs. Ash Contents of Heavy Oils

灰分触媒反応では、同じく 12~20% であった。

また、**Fig. 5** に示すように、灰分触媒反応では、炭素質の生成量は、原料油中の灰分濃度とよい対応を示す。したがって、原料油中の灰分すなわち金属分は主にその n -ヘプタン不溶分に含まれると考えられることから、炭素質は、原料油中の n -ヘプタン不溶分の一部が金属分とともに触媒上にたい積して生成すると考えられる。

ところで、**Fig. 1** に示すように、炭素質の生成量は、灰分触媒量の増加に伴って減少する。したがって、Morichall 原油や、Boscan 原油のように灰分含有量が多く、炭素質を生成しやすい原料油を水素化分解する場合、より多くの灰分を触媒として用いるのが好ましい。逆に灰分含有量の少ない COSB や GVR では、残留炭素分の多少にかかわらず、炭素質を生成しにくいために、あまり多量の灰分触媒を必要としない。

4. 結 論

石油系重質油に含まれる灰分のスラリー接触型水素化分解プロセス用触媒としての使用可能性を検討するため、オートクレープにより、各種重質油の灰分を触媒として、おのおのの重質油の水素化分解反応を行い、Co, Mo/ Al_2O_3 触媒との活性の比較を行った。その結果、次のことが明らかとなった。

(1) 連続装置による水素化分解反応で最も問題となる炭素質の生成を抑制する点で、灰分触媒は Co, Mo/Al₂O₃ 触媒と同程度か、やや優れている。

(2) 生成油の性状は、灰分触媒を用いる場合、Co, Mo/Al₂O₃ 触媒に比べてやや劣るが、脱金属率は灰分触媒量を増やすことにより改善される。

(3) 灰分含有量の少ない重質油では、比較的少量の灰分触媒によっても十分にコーキングが抑制されるが、灰分含有量の多い重質油ほどコーキングしやすい傾向があるので、このような重質油の処理には、その灰分含有量に応じて、より多くの灰分触媒を用いるのが望ましい。

References

- 1) Japan. 77 42, 804.
- 2) Menzies, M. A., Silva, A. E., *Chem. Eng.*, Feb. 23, 46 (1981).
- 3) U. S. 4, 299, 685.
- 4) Ojima, Y., Shimizu, Y., Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Sakabe, T., Yagi, T., Yamada, T., Hamada, S., *J. Japan Petrol. Inst.*, **21**, (6), 372 (1978).
- 5) Ukegawa, K., Ojima, Y., Kondo, T., Matsumura, A., Sakabe, T., Yokobori, H., Konishi, H., *J. Japan Petrol. Inst.*, **23**, (4), 280 (1980).
- 6) Sasaki, Y., Ojima, Y., Kondo, T., Ukegawa, K., Matsumura, A., Sakabe, T., *J. Japan Petrol. Inst.*, **25**, (1), 27 (1982).
- 7) Soutar, P. S., McColgan, E. C., Parsons, B. I., Can., Mines Br., Res. Rep. R 256, 18 (1972).
- 8) U. S. 3, 775, 296.
- 9) U. S. 3, 844, 937.
- 10) U. S. 3, 707, 461.
- 11) Ono, T., *J. Japan Petrol. Inst.*, **14**, (7), 504 (1971).
- 12) Ukegawa, K., Sakai, T., Uchida, H., Sato, A., Ojima, Y., Kondo, T., Matsumura, A., Sakabe, T., *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, (1), 1 (1979).

Summary

Hydrocracking of Heavy Oils with Fine Powder Catalysts (Part 7) Catalytic Activities of Heavy Oil Ashes

Yoshiyuki SASAKI*, Yoshimoto OJIMA*, Teruo KONDO*, Koji UKEGAWA*,
Akimitsu MATSUMURA* and Etsuro NAKAMURA*

As catalysts for hydrocracking of heavy oils in a slurry reaction system, vanadium sulfide¹⁾, pulverized coal impregnated with iron sulfate²⁾, fly ash³⁾, supported Co-Mo fine powder⁴⁾, finely divided spent hydrosulfurization catalyst⁵⁾, and supported Ni-V fine powder⁶⁾ have been described in previous reports and patents.

We found that ash material produced from a heavy oil exhibited catalytic activity for hydrocracking of heavy oil itself.

This study was conducted with Canadian tar sand bitumen, Gach Saran-VR, Venezueran bitumen, and Boscan crude, the properties of which are shown in **Table 1**.

The ash catalyst was prepared as follows: a heavy oil was extracted with *n*-hexane to separate out undissolved asphaltenes which were dried, coked and finally burned to completion at 550°C in an electric furnace. The resultant ash was treated with 1:1 mixed acid, evaporated to dryness at 400°C and ground to sizes under 250 mesh. The ash catalysts prepared were green-yellow and high in vanadium content (30-60 wt% as V₂O₅) as shown in **Table 2**.

Hydrocracking tests of the heavy oils were carried out with the ash catalysts prepared from their respective heavy oils in a 500 ml autoclave. Tests with and with-

out Co, Mo/Al₂O₃ catalyst were also performed for comparative purpose.

A the mixture of carbonaceous deposits and catalyst was separated from the product oil by centrifuge, washed with *n*-heptane, and then dried. The amount of the deposits was determined by subtracting the initial catalyst weight from that of the mixture. Other analyses were conducted according to the conventional methods.

Referring to the results presented in **Table 3**, the ash catalysts were lower in hydrocracking, desulfurization, and demetallization activities than Co, Mo/Al₂O₃ catalyst, but they attained about the same levels of liquid yields and suppression of formation of hydrocarbon gases and carbonaceous deposits as those of Co, Mo/Al₂O₃.

As the amount of ash catalyst (MA) increased, the level of coking decreased and that of metal removal improved as shown in **Figs. 1** and **3**, whereas the levels of hydroconversion and sulfur removal were not improved as shown in **Figs. 2** and **3**.

When the same amount of ash catalyst was employed, the formation of carbonaceous material increased linearly with the ash content of the feedstock, and it appeared to be independent of the type of oil as can be seen in **Fig. 5**. This fact suggests that the amount of an ash catalyst necessary to suppress coking can be obtained from the oil itself in a commercial hydrocracking process.

* National Research Institute for Pollution and Resources
(16-3, Onogawa, Yatabe-machi, Tsukuba-gun, Ibaraki
305)

Keywords

Hydrocracking, Heavy oil, Ash, Powder catalyst