重質油のキャラクタリゼーションとその応用 (第 8 報)

重質油の水素化脱硫

石油学会精製部会重質油分科会

(昭和 58 年 3 月 14 日受理)

2 種類の減圧残油の水素化脱硫反応を行い、脱硫反応速度および生成油の各種性状の変化について得られたデータを前回のデータと合わせて解析することにより、重質油の特性因子と脱硫反応特性との相関について、さらに詳細に検討した。その結果、原料油性状の中で炭素/水素比、残留炭素および芳香族炭素/全炭素比が脱硫反応速度と良い相関を示すことが判明した。また生成油性状相互間の関係では、比重および粘度の減少率と脱硫率との間に良い相関が見られた。

1. 緒 論

石油学会精製部会重質油分科会部会報告の第 4 報¹⁾では、7 種類の減圧残油について、その特性因子 (Characterization Factor) と水素化脱硫反応における反応特性との関係について検討した結果を報告した。今回は、大まかな傾向を把握する目的で、入手可能な範囲で性状の大きく異なる原料油を選定した。すなわち、通常は水素化脱硫処理の対象とはならないような低硫黄原油 2 種類 (大慶、スマトラライト) と超重質原油 2 種類 (ベネズエラ、ワフラ) および、これらの中間的な性状を有する 3 種類 (クウェート、オリノコ・タール、アサバスカ・ビチューメン) の合計 7 種類の原油から得た減圧残油を取り上げた。

今回さらに中間的な性状を有するアガジャリとバスラライトの 2 種類の減圧残油について前回と同じ条件で水素化脱硫を行ったデータを追加し、より詳細な検討をしたので、その結果について報告する。

2. 実 験

2.1 水素化脱硫反応装置

中心に反応温度測定用熱電対を挿入するための外径 6 mm のサーモウエルのある内径 25 mm の等温型反応管を備えた固定床流通式反応装置を使用した。触媒の充てん量は 200 ml とし、原料油と水素ガスを並流で上向きに通過させて反応した。なお本装置は、前回の実験で使用した 2 種類の反応装置の中の A 装置であり、そのフローシートは第 4 報¹⁾に示されている。

2.2 原料油

下記の 3 種類の減圧残油を原料油として使用した。このうち、クウェート減圧残油は前回使用したものと同一のロットである。Table 2 に、これらの原料油の性状を示した。なお本報告では、原料名を次のように () 内の略号で示す。

(AJ) ; アガジャリ
(BL) ; バスラライト
(KU) ; クウェート

2.3 触 媒

前回と同じく直径 0.9 mm の円柱状のモリブデン-コバルト-

アルミナ系重油直接脱硫用触媒を使用した。触媒は反応管に充てん後二硫化炭素を含む軽油にて硫化し、さらにクウェート常圧残油、クウェート減圧残油の順序でおのおの約 40 時間ずつ通油して活性を安定化させた。

2.4 分析方法

第 1 報²⁾と同じ方法で行った。

2.5 水素化脱硫実験

反応条件と生成油の性状変化との関係を検討する目的で、395, 365, 340°C の 3 種の反応温度において AJ→BL の順序で水素化脱硫反応を行い、生成油の性状を測定した。また、この実験の前後および AJ と BL の実験の間では KU を 395°C で反応させ、脱硫率の経時変化から触媒活性の劣化状態を把握した。他の反応条件は以下に示すとおりである。

液空間速度 ; 1 hr⁻¹

反 応 圧 力 ; 140 kg/cm²

水素供給速度 ; 1,000 NI-H₂/l-Oil

3. 実験結果と考察

3.1 原料油の違いが脱硫反応速度に及ぼす影響

3.1.1 原料油間の脱硫反応速度の比較

脱硫反応速度の解析には、前回と同じく、原料油硫黄濃度に関して 2 次で表される下記の反応速度式を使用した。

Table 1 Results of HDS Experiments

Feed	Reaction			Product Sulfur (%)	Reaction Rate	
	Time (hr)	Temp. (°C)	LHSV (hr ⁻¹)		k	k _{corr}
KU	78	395.1	0.999	1.08	2.26	2.26
	93	393.5	1.01	0.79	3.07	3.17
AJ	109	364.4	0.996	1.65	0.949	1.01
	121	340.1	1.01	2.37	0.368	0.403
KU	137	394.6	1.00	1.19	1.99	2.26
	158	395.0	0.998	1.51	1.44	1.66
BL	171	365.0	0.999	2.80	0.479	0.556
	182	340.7	0.998	3.78	0.188	0.220
KU	193	395.3	0.993	1.22	1.92	2.26

Table 2 Analytical Results of Oils

	React. Condition		General Properties					Composition			
	Temp. (°C)	LHSV (hr ⁻¹)	Sp. Gr. 15°/4°C	Viscosity (cSt)			CCR (%)	*1) Satur.	*2) Arom.	*3) Res.	*4) Asph.
				120°C	140°C	160°C		(%)	(%)	(%)	(%)
1086-9	393.5	1.01	0.9561	38.7	21.6	13.4	10.2	44.0	38.5	16.2	1.3
-11	364.4	0.996	0.9768	100.7	49.0	26.7	13.5	34.5	42.6	21.0	1.9
-13	340.1	1.01	0.9883	152.8	67.7	36.1	15.0	31.1	44.0	22.2	2.7
AJ-VR			1.0023	256.7	106.2	50.6	17.9	25.8	42.5	26.2	5.5
1086-19	395.0	0.998	0.9589	43.9	24.1	15.0	10.9	38.0	40.6	19.0	2.4
-21	365.0	0.999	0.9851	136.6	64.5	34.3	16.1	28.4	45.9	21.3	4.4
-23	340.7	0.998	0.9995	245.3	100.4	51.6	17.8	22.0	48.2	24.6	5.2
BL-VR			1.0156	410.4	160.6	74.8	19.8	18.3	49.1	25.2	7.4
1086-14-17.24.25	394.8	0.998	0.9542	35.1	19.7	12.4	9.14	45.6	39.3	13.1	2.0
KW-VR	(395.2)	(0.994)	(0.9619)	(34.9)	(20.0)		(8.75)				(2.5)
			1.0117	339.6	135.5	66.4	18.5	20.2	48.4	24.0	7.4
			(1.0192)	—	(134)		(20.3)				(7.5)

	Elemental Analysis						¹ H-NMR				Infrared				M. W.
	S	N	C	H	V	Ni	H _a	H _α	H _β	H _γ	3,030 cm ⁻¹	2,920 cm ⁻¹			
	(%)	(%)	(%)	(%)	ppm	ppm	(%)	(%)	(%)	(%)	I	I ₀ /I	I	I ₀ /I	
1086-9	0.79	0.39	86.9	11.7	16.1	11.2	5.3	13.8	53.1	27.8	88.8	1.061	18.0	5.228	610
-11	1.65	0.45	85.9	11.4	46.3	20.7	4.8	15.4	52.2	27.6	89.8	1.061	17.8	5.354	735
-13	2.37	0.43	85.7	11.2	75.2	27.5	4.9	14.8	53.4	26.9	87.1	1.059	18.0	5.122	775
AJ-VR	3.25	0.51	84.6	10.8	184	61.2	6.0	15.7	53.1	25.2	84.5	1.060	8.9	10.03	805
1086-19	1.51	0.28	86.1	11.7	14.8	9.9	5.5	14.8	57.9	21.8	85.2	1.074	16.1	5.683	670
-21	2.80	0.33	85.4	11.1	35.5	15.1	5.5	14.6	54.8	25.1	88.9	1.048	21.0	4.433	810
-23	3.78	0.33	84.5	10.9	50.8	19.9	5.4	16.4	54.8	23.4	88.0	1.060	16.0	5.819	895
BL-VR	4.88	0.34	83.6	10.5	97.8	26.5	4.3	15.2	54.0	26.5	87.0	1.023	36.9	2.412	980
1086-14-17.24.25	1.18	0.27	86.1	11.8	14.0	8.8	5.8	15.2	55.0	24.0	87.5	1.056	18.5	4.984	615
KW-VR	(1.25)	(0.26)	(86.07)	(11.43)	(15)	(10)	(5.5)	(12.2)	(59.1)	(23.2)					
	4.78	0.32	83.5	10.6	96.3	31.0	5.3	18.1	54.4	22.2	87.0	1.056	14.3	6.420	900
	(4.77)	(0.35)	(84.57)	(10.77)	(105)	(28)	(5.4)	(13.7)	(58.3)	(22.6)					

*1) Saturate, *2) Aromatics, *3) Resin, *4) Asphaltene

$$\frac{c}{C_o(1-c)} = \frac{k}{LHSV}$$

C_o ; 原料油硫黄分 (mol/l)

c ; 1 - $\frac{\text{生成油硫黄分}}{\text{原料油硫黄分}}$

LHSV ; 液空間速度 (hr⁻¹)

k ; 脱硫反応速度定数 (l/mol・hr)

水素化脱硫実験の結果および上式により求めた脱硫反応速度定数を **Table 1** にまとめた。さらに標準原料油として、実験の前後および途中で反応させた KU についての k の経時変化に基づいて、前回と同様な方法でのおおの k を触媒活性の経時劣化について補正した値 (k_{corr}) も合わせて記した。反応温度 395°C での k_{corr} を標準原料油である KU での値と比較すると AJ が 1.4 倍、BL が 0.73 倍となっている。したがって、AJ の脱硫反応は KU よりも進みやすく、逆に BL では進みにくいといえる。前回と今回の実験結果を合わせた合計 9 種類の減圧残油の反応温度 380°C における脱硫反応速度定数 k_{corr} を KU を基準にして比較すると次のようになり、原油種によって脱硫反応速度は大きく異なることがわかる。

- 大慶 (TK) ; 13.4
- スマトラライト (SL) ; 10.2
- アサバスカ・ピチューメン (AB) ; 2.13
- オリノコ・タール (OT) ; 1.75
- アガジャリ (AJ) ; 1.40

- クウェート (KU) ; 1.00
- ベネズエラ (VZ) ; 0.97
- バスラライト (BL) ; 0.73
- ワフラ (WF) ; 0.57

次に脱硫反応の活性化エネルギーについて考察する。AJ と BL の実験結果から、反応速度定数 (k_{corr}) の対数を縦軸に、反応温度 (K) の逆数を横軸にとったアレニウスプロットの直線のこう配から求めた活性化エネルギーは、AJ, BL でおおの 31 および 30 kcal/mol であった。前回の実験で求めた活性化エネルギーは、原料油の硫黄分が約 0.2% と極端に少ない TK と SL の場合の約 20 kcal/mol を除いて、他の 5 種類の原料油では、いずれも 25 から 30 kcal/mol の範囲内にあったが、今回実験した AJ と BL の活性化エネルギーも、これらと、ほぼ同様であった。

3.1.2 原料油性状と脱硫反応速度定数との関係

前回と同じく、原料油の残留炭素、炭素/水素比、アスファルテンおよび芳香族炭素/全炭素比と **3.1.1** にて求めた KU に対する反応速度定数比との関係を **Figs. 1~4** に示す。図中の白印および点線で示されているのは前回報告したデータで、黒印と実線が今回の実験結果である。

Fig. 1 の残留炭素との関係については、前回は点線で示したような 1 本の直線で整理しようとしたが、今回の二つの実験結果を加えると、実線で示したように TK と SL の 2 油種と他の 7 油種とは異なる 2 本の直線で表すのが妥当と考えられ

Fig. 1 Reaction Rate Constant Ratio vs. CCR in Feed

Fig. 3 Reaction Rate Constant Ratio vs. Asphaltene in Feed

Fig. 2 Reaction Rate Constant Ratio vs. C/H Ratio of Feed

Fig. 4 Reaction Rate Constant Ratio vs. f_a of Feed

る。このことは、活性化エネルギーについても前述のように TK と SL の 2 油種が他の 7 油種と異なる値を示したと合わせて考えると興味深い。これに対し、炭素/水素比との関係をプロットした Fig. 2 においては、今回の実験結果も前回求めた 1 本の曲線で整理できる。一方、アスファレンとの相関性は Fig. 3 に示されるように今回の二つの実験値を加えることにより、さらに悪くなった。次に水素の核磁気共鳴スペクトルおよび赤外分光スペクトルより求めた全炭素に対する芳香族炭素の比 (f_a) との関係について検討した結果を Fig. 4 に示す。この結果では、 $^1\text{H-NMR}$ から決定した f_a 値よりも、IR で決定した f_a 値の方が、反応速度定数比と良い相関を示している。なお f_a 値の計算には前回と同じく片山ら (NMR)⁹⁾ と加藤ら (IR)⁴⁾ の方法を使用した。以上の結果、原料油の炭素/水素比が最も脱硫反応速度との相関性が高く、次いで残留炭素と IR から決定した f_a 値とがかなり良い相関性を示して

いる。アスファレンや $^1\text{H-NMR}$ より決定した f_a 値との相関性はあまり良くないことが判明した。

3.2 水素化脱硫生成油の性状と構造変化

3.2.1 生成油性状

水素化脱硫反応生成油の蒸留性状を Fig. 5 に示す。沸点は常圧換算温度として示した。AJ, BL いずれの原料を用いた場合も反応温度が高くなるほど沸点 500°C 以下の留出油は増加するが、その量は最も高い反応温度である 395°C で得られた生成油についても高々 15% 前後であった。

その他の生成油の性状について測定した結果を Table 2 にまとめ、生成油性状相互間の関係を Figs. 6 および 7 に示す。140°C での動粘度と 15/4°C の換算比重との関係を示した Fig. 6 には、比較のため、前回の実験結果のうち高硫黄原油からの減圧残油についてのデータも合わせてプロットしたが、今回実験した BL, AJ のいずれも、これらの減圧残油 (WF,

Fig. 5 Distillation Curves of Hydrodesulfurized Oils

Fig. 6 Viscosity vs. Specific Gravity

VZ, KU) とほぼ同じ挙動を示している。**Fig. 7** には残留炭素とアスファルテンとの関係を示した。前回の報告では、アスファルテンを含まない TK を除く 6 油種のうち、5 油種については図中に○印と点線で示したように、1 本の直線で整理できたが、△印で示した KU のみが異なった傾向すなわち、残留炭素が多いわりにアスファルテンは少ない傾向が見られた。今回実験した AJ と BL は、おのおの図中に●印、■印と実線で示したように、さらに、この傾向が著しくなっている。このように、KU と今回実験した AJ および BL の 3 種類の減圧残油は、残留炭素とアスファルテンの相関性に関して、他の 5 種類の減圧残油と異なる挙動を示すことが判明した。

次に脱硫率と各性状の変化率との関係について **Figs. 8~11** に示した。**Fig. 8** にプロットした比重の減少率との関係については、前回の結果では、TK と WF を除く 5 油種のデータは○印と点線で示されるようにはほぼ 1 本の曲線で整理できると報告した¹⁾。今回の BL のデータは、この点線上に位置するが、AJ ではやや下方に位置している。今回実験した AJ と BL について、残留炭素減少率と脱硫率との関係をプロットした結果については、**Fig. 9** に見られるように、前回のプロッ

Fig. 7 Asphaltene Content vs. CCR

Fig. 8 Specific Gravity Decrease vs. Sulfur Removal

Fig. 9 CCR Decrease vs. Sulfur Removal

トが存在した 2 本の点線ではさまれる範囲内に含まれている。したがって、これら 2 油種についての脱硫に伴う残留炭素減少の程度は、他の油種とほぼ同様であるといえる。これに対し、アスファルテン減少率と脱硫率との関係をプロットした **Fig. 10**

Fig. 10 Asphaltene Decrease vs. Sulfur Removal

Fig. 11 Viscosity Decrease vs. Sulfur Removal

では、■印の BL が前回のプロットが存在した 2 本の点線ではさまれた範囲の最上部に、また●印の AJ ではこの範囲を大きく上方へ超えている。また、この範囲の上限を示す点線は△印の KU によるもので、○印で示した他の油種についてのデータがプロットされている範囲よりは上方に位置している。このように、AJ, BL, KU の 3 油種は、脱硫反応速度定数比と原料油のアスファルテン含量との関係を示した Fig. 3 およびアスファルテンと残留炭素量との関係を示した Fig. 7 のいずれにおいても他の 6 油種と異なる相関性があり、アスファルテンの挙動に特徴がある。Fig. 11 には 140°C における動粘度を対数で表した場合の減少率と脱硫率との関係を示した。前回の実験では TK と SL 以外の 5 油種についてのデータ (○印) を点線で示された 1 本の曲線で整理することができたが、今回実験

した 2 油種のデータもこの曲線上に良くのっている。

以上のように生成油の性状変化と脱硫率との関係を検討した結果、比重および粘度の変化が脱硫率と良い相関関係にあり、残留炭素やアスファルテンとの相関性は、これよりも劣ることが明らかになった。

4. 結 論

第 4 報に引き続いて、2 種類の減圧残油について水素化脱硫反応を行い、原料油性状と脱硫反応速度との関係および生成油性状の変化について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 原料油性状と脱硫反応速度定数との関係

一定の反応条件下における脱硫反応速度定数は、原料油の炭素/水素比や、赤外分光法により求めた芳香族炭素/全炭素比と良い相関のあることが判明した。また、原料油を大慶とスマトラライトの低硫黄原油グループと、残り 7 油種の高硫黄原油グループとに分けると、各グループ内では、脱硫反応速度と残留炭素との間にも良い相関性があるが、アスファルテンとの相関性は、これら二つの相関性と比較して低いことがわかった。

(2) 生成油の性状相互間の関係

アガジャリ、バスラライト、クウェートの 3 油種に含まれるアスファルテンの挙動は、他の 6 油種に含まれるものと異なることがわかった。また、脱硫率と他の性状の変化率との相関性について検討した結果、大慶およびスマトラライトの低硫黄原油からの減圧残油を除くと、比重および粘度の変化率と脱硫率との間に良い相関が見られた。

(文責：久光俊昭)

共同作業委員 (50 音順)

今村 敏英 (富士興産), 岩崎 正夫 (昭和石油)
木村 隆志 (千代田化工), 久村 幸正 (興亜石油)
西本 是彦 (三菱重工), 久光 俊昭 (日本鉱業)
福井 行正 (大協石油), 堀 真治郎 (東亜燃料)
松原三千郎 (三菱石油)

References

- 1) Heavy Oil Division, Refining Section of the Japan Petrol. Inst., *J. Japan. Petrol. Inst.*, **24**, (1), 71 (1981).
- 2) Heavy Oil Division, Refining Section of the Japan Petrol. Inst., *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, (1), 44 (1981).
- 3) Katayama, Y., Hosoi, T., Takaya, G., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1975**, (1), 127.
- 4) Kato, T., Ito, H., Ouchi, K., Sohma, J., *Nenryo Kyokaishi*, **55**, (588), 244 (1976).

Summary

Characterization of Heavy Oils and its Application (Part 8) Hydrodesulfurization of Heavy Oils

Heavy Oil Division, Refining Section of the Japan Petroleum Institute

To investigate more in detail the relation between hydrodesulfurization (HDS) reaction rate and the properties of feed oil, and also to investigate the relation between changes in the various properties of the HDS product oils, the new data from the HDS experiments on two vacuum residual oils were added to those from previous HDS experiments on the seven residual oils.

The results of the current HDS experiments and analysis of the product oils are summarized in **Tables 1** and **2**, respectively. The HDS reaction rate correlated well with Conradson carbon residue (**Fig. 1**), with carbon/hydrogen ratio (**Fig. 2**), and also with f_a (**Fig. 4**), but not so well with asphaltene content (**Fig. 3**). The dis-

tillation curves of the product oils are shown in **Fig. 5**.

The relationship between viscosity and specific gravity tends to look alike for the feed oils produced from high sulfur crude oils (**Fig. 6**). The plots of asphaltene content vs. Conradson carbon residue for the five feed oils fall almost on the same line; however the plots of the other three feed oils deviate from it markedly (**Fig. 7**).

Except for the two feed oils produced from low sulfur crude oils, the percent of sulfur removal seems to correlate well with specific gravity and viscosity rather than with Conradson carbon residue or with asphaltene content (**Figs. 8~11**).

.....

Keywords

Bitumen, Characterization, Committee report, Hydrodesulfurization, Kinetics, Vacuum residue