石油から製造されるヒドロ芳香族型添加剤 による重質油水素化処理時の炭素質生成抑制

久保 純一^{*1}, 荒尾 弘樹²

¹日本石油株式会社中央技術研究所, 231 横浜市中区千鳥町 8

²触媒化成株式会社触媒研究所, 808 北九州市若松区北湊町13-2

Inhibition of Coke Formation in Heavy Oil Hydrotreating by Hydroaromatic Type Additives Derived from Petroleum

Junichi Kubo¹, Hiroki Arao²

¹Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co. Ltd., Chidori-cho 8,
Naka-ku, Yokohama 231

²Catalysts Research Institute, Catalysts & Chemicals Industrial Co. Ltd., 13-2,
Kitaminato-cho, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi 808

Coke formation in heavy oil treating has close relation with very many problems. It was found that the hydrocarbons which have high radical scavenging abilities can be obtained from petroleum through the studies to apply the pure hydrocarbon type radical scavengers to various purposes. Based on these facts, the tests to use this type of hydrocarbons were conducted for the purpose of the inhibition of coke formation in heavy oil hydrotreating. Kuwait and Arabian Heavy atmospheric residues were severely hydrotreated (desulfurization:94%) with the pilot plant equipped with a downflow fixed bed reactor (catalyst:400ml). By the addition of 3 wt% of HHAP (hydroaromatic type additive derived from petroleum) to the feed, dry sludge formation was reduced to 1/5 and 1/16, respectively, and the stabilities by spot tests were also remarkably improved.

These results suggest that this type of additive could be a effective method to alleviate the many problems caused by coke formation in heavy oil hydrotreating.

1. 緒 言

重質油の水素化処理にはまだ多くの問題があるが、これらの大部分は炭素質の生成と関わりがあると考えられる。例えば、触媒活性低下、反応器をはじめとする装置各部での圧力損失の増大、製品安定性などの主要な問題は、分解時の炭素質生成が深く関わっている。

水素供与性炭化水素がこの炭素質生成の抑制に効果を示すことは、すでに多くの報告^{1)~3)}により指摘されているが、経済性を含めて、一般的に利用し得る炭素質生成防止策はまだ提唱されていないのが現状と考えられる。その主たる理由は、水素供与性炭化水素 (hydrogen donor) のラジカル捕そく能が十分でなく、多くの添加

量 (溶剂量) を必要とすることにある。

筆者の一人は、石油から製造される水素供与性炭化水素を炭化水素工業製品 (石油製品、ゴム、プラスチック、熱可塑性エラストマー⁴⁾等) の劣化防止をはじめとするラジカル捕そく剤として使用することを試みているが⁵⁾、その際、極めてラジカル捕そく能の高い物質が石油から製造し得ることが分かった^{6),7)}。そこで今回、この石油から製造されるラジカル捕そく剤を、重質油水素化処理時の炭素質生成防止を目的として使用することを試みたところ、極めて興味ある結果が得られたので、ここに速報として報告する。

2. 実験方法

アラビアン・ヘビー常圧残油 (A/H と略記) ならびにクエート常圧残油 (K/W と略記) (ともに性状

* 連絡先

を Table 1 に示す) の過酷な条件下での水素化処理において、ヒドロ芳香族型添加剤 (HHAP) を原料油に対して 3 wt% 添加することによる効果をドライスラッジ量 (ASTM D 4870-92), トルエン不溶分 (JPI-5S-18-80) およびスポットテストによる安定性 (ASTM D 4740-92, 改良法) で評価した。

実験装置は下向流固定床反応装置 (I.D. 19.4 mm ϕ × 3,205 mm $\times$ L, 触媒量 400 c.c) を備えた連続式パイロット・プラントを使用し、触媒は市販の水素化脱硫触媒 (触媒化成工業^(株)製) を使用した。反応条件は Table 2 にまとめて記載した。

HHAP は、各種炭化水素工業製品の劣化防止剤として試みられているもの^{5), 6)} と同系統のものであり、石油系高芳香族重質油を水素化して得られる多成分系炭化水素である。この添加剤中には非常に多くの成分が含まれるため、個々の成分を同定することは困難であり、また意味がないので、混合物としての性状を Table 3 に示した。常温では黒色の半個体状の物質である。本剤に含まれる大部分の成分は縮合多環芳香環の部分核水素化物を有し、このために優れた水素供与性 (ラジカル捕そく能) を示すものと考えられる^{5)~7)}。

Table 1 Properties of Feedstock

	K/W Atom.Res.	A/H Atom.Res.
Density at 15°C (g/cm ³)	0.9822	1.0040
Viscosity at 50°C (cSt)	1155	1682
Carbon Residue (wt %)	11.4	14.3
Ash (wt %)	0.01	0.02
C ₇ Insoluble (wt %)	4.0	9.2
Elemental Analysis (wt %)		
C	84.4	84.3
H	10.8	10.6
N	0.2	0.3
S	4.2	4.3
Metals (wppm)		
Ni	21	36
V	62	96
Distillation (°C)		
IBP/5 %	279/387	276/387
10/20	397/432	419/458
30/40	460/493	491/536

Table 2 Main Operating Conditions

	K/W	A/H
Reactor Temperature (°C)	413	383
Pressure (kgf/cm ²)	150	150
LHSV (hr ⁻¹)	0.3	0.2
H ₂ /Feed (molar ratio)	700	700
Catalyst	Mo, Ni, V/Al ₂ O ₃	Mo, Ni, V/Al ₂ O ₃

Table 3 Properties of HHAP

Density at 15°C (g/cm ³)	1.0562
Viscosity at 100°C (cSt)	84.00
Softening Point (°C)	24.0
Composition (wt %)	
Saturates	12.1
Aromatics	74.4
Resins	8.1
Asphaltenes	5.4
Elemental Analysis (wt %)	
C	90.5
H	9.4
N	<0.1
S	0.05
Average Molecular Weight	360
Distillation (°C)	
IBP/5%	235/297
10/30	349/401
50/70	432/464
90/EP	511/593

3. 実験結果および考察

実験結果をまとめて Table 4 に示す。HHAP を加えることにより、ドライスラッジ量は K/W では約 1/5 に、A/H では約 1/16 に減少している。これらの結果をより分かり易くするために、A/H 処理でのドライスラッジ測定後の濾紙の状態を Fig. 1 に示した。トルエン不溶分は K/W 処理では測定していないが、A/H 処理では添加剤の効果が明らかである。さらに、その安定性 (スポットテスト) においても、K/W, A/H 処理ともに著しい改善が見られるが、このテストでの濾紙の状態 (Fig. 2, A/H) からその効果が明確に理解されよう。

以上の結果から、従来の水素供与性溶剤の效果に比較して少量の添加で顕著な効果が得られているのは明白で

Table 4 Test Results by the Pilot Plant

	K/W		A/H	
	without additive	addition of 3 wt % of HHAP	without additive	addition of 3 wt % of HHAP
Desulfurization (%)	94.8	91.3	94.1	93.5
Demetallization (%)	97.3	88.0	86.6	88.2
Hydrogen Consumption (nM ³ /kl)	—	—	210	160
C ₁ - C ₄ Yield (wt %)	—	—	1.6	1.4
350°C Conversion (wt %)	—	—	12.4	11.4
Distillation (°C)				
IBP/5 %			202/292	224/303
10/20	—	—	338/494	345/401
30/40			433/467	438/469
Dry Sludge (wt %) (ASTM - D 4870)	0.23	0.05	0.79 (see Feg. 1)	0.05
Stability by Spot Test (ASTM - D 4740, Revised)	No. 4	No. 1	No. 4 (see Feg. 2)	No. 1
Toluene Insolubles (wt %) (JPI - 5 S - 18 - 80)	—	—	0.11	0.05

Fig. 1 Sheets of Paper after Dry Sludge Analyses

Fig. 2 Results of Spot Tests

あるが、これは(1)HHAPが極めて高いラジカル捕そく能を有していることと並んで(2)触媒および水素の共存によって下記のように、芳香環の核水素化(ヒドロ芳香族の再生)が同時に行われているものと推測される(テトラリンを例として説明)。

K/WとA/Hでドライスラッジ生成量の添加剤による減少率に著しい差が見られる。ブランク(無添加)での生成量が著しく異なるため、すなわち、ドライスラッジが出やすいケースの方が減少量が大きくなるものと推察されるが、今後の実験結果の蓄積が必要である。さらに、上記炭素質の生成に著しい差が生じているにもかかわらず、HHAP添加により、水素消費量の増大がほとんど見られない。添加剤がどのように作用しているのか、その反応機構に興味を持たれるが、今後のより詳細な分析結果が待たれる。

従来から、石油分解時の炭素質生成抑制のために水素供与性炭化水素を使用する例^{1)~3)}、さらには水素供与性炭化水素を石油から得る例^{1), 2), 8)}はいくつか知られているが、本報告のように、少量の添加で顕著な効果を示す例は見られない。一方、従来から知られている優れたラジカル捕そく能を有する物質(例えば酸化防止剤)は一般に熱に弱く、このような高温での使用には耐え得ない。官能基(ヘテロ原子を含む)を持たない純炭化水素であるHHAPは、すでに報告したように^{6), 9)}、極めて熱に強い性質を有し、かつ優れたラジカル捕そく能を

有す。本実験結果は、このようなHHAPの特徴が発揮されたものと考えられる。

さらに、HHAPは石油から製造される。したがって、大量製造も可能であり、石油精製に利用するには非常に適した条件にあると考えられる。また、添加量が小さいことは経済的にも有利なことは自明であり、重質油水素化処理における炭素質生成減少の一つの有望な方法と考えられる。

References

- 1) Carlson, C.S., Langer, A.W., Hill, R.M., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, (7), 1067 (1958).
- 2) Fisher, I.P., Southrada, F., Woods, H.J., *Oil & Gas J.*, **80**, (47), 111 (1982).
- 3) Kubo, J., Yamashita, T., Kamiya, K., Kato, K., Satoh, M., *Sekiyu Gakkaishi*, **31**, (3), 194 (1988).
- 4) Nihon Gomu Kyokai, 1993 Nenji Taikai Happyo Yoshishu, I-24 (1993).
- 5) Kubo, J., *Nihon Energy Gakkaishi*, **71**, (9), 835 (1992).
- 6) Kubo, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, (11), 2587 (1992).
- 7) Kubo, J., Miyagawa, R., Takahashi, S., *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, (5), 473 (1991).
- 8) Bakshi, A.S., Lutz, L.H., *Oil & Gas J.*, **85**, July 13, 84 (1987).
- 9) Kubo, J., *Sekiyu Gakkaishi*, **34**, (1), 30 (1991).

Keywords : hydrotreating, heavy oil, coke, radical scavenging, hydroaromatics, hydrogen donation.