[Regular Paper]

Hydrocracking of Vacuum Residual Oil (Part 2)
Reactions over Supported and Unsupported CatalystsYasuo MIKI^{†1), †2)*}, Kosaku HONNA^{†2)}, Yasuhiro ARAKI^{†2)}, Yoshiki IWATA^{†2)},
Koichi SATO^{†1)}, and Hiromichi SHIMADA^{†1)}^{†1)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN^{†2)} Petroleum Energy Center, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, JAPAN

(Received October 17, 2001)

Hydrocracking of Arabian heavy vacuum residue was investigated over alumina-supported nickel molybdenum catalyst (Ni-Mo/Al₂O₃), unsupported nickel molybdenum catalyst (Ni-Mo) and unsupported molybdenum catalyst (Mo), under hydrogen at 8 MPa (cold charge) and at 410°C, using a swing micro-autoclave of 140 ml inner volume. Using Ni-Mo/Al₂O₃, asphaltene (Asp.) was cracked almost completely to yield hexane soluble fraction (HS), increasing with reaction time, to a maximum of 60% at reaction time of 4 h. The remaining HS in the reaction had a higher H/C value, much lower sulfur concentration and lower nitrogen concentration compared to the HS in the feedstock. However, *ca.* 30% of HS remained after 4 h reaction, suggesting that the fraction stable against thermal cracking was concentrated. Ni-Mo showed lower activity for Asp. cracking and lower yield of distillable fraction (VD) than Ni-Mo/Al₂O₃. Fresh Ni-Mo showed higher activity for 1-methylnaphthalene hydrogenation than fresh Ni-Mo/Al₂O₃, but spent Ni-Mo showed lower hydrogenation activity than Ni-Mo/Al₂O₃ suggesting that Ni-Mo loses hydrogenation activity fairly rapidly in the above reaction. Using Mo catalyst, comparable yield of VD and higher yield of Asp. were obtained compared to using Ni-Mo/Al₂O₃, and a similar amount of tetrahydrofuran insoluble fraction compared to the thermal reaction.

Keywords

Heavy oil, Unsupported catalyst, Hydrocracking, Nickel molybdenum alumina catalyst,
Nickel molybdenum catalyst, Molybdenum catalyst

1. 緒 言

著者らは、将来の石油資源の枯渇化に対応するため、残油の有効利用、特に分解率および留出油 (C₅~560°C, VD) の収率を高めるための触媒研究を進めてきた。前報¹⁾では、反応で使用する触媒の活性を評価するための基礎データとして、水素加圧下における減圧残油の熱分解反応性について報告した。すなわち、アラビアン・ヘビー減圧残油の熱分解反応において、反応温度 430°C, 反応時間 4 h で VD の最高収率 65% が得られ、450°C では生成した VD の二次的分解反応により C₁~C₄ 成分の収率が増大し、VD の最高収率は上記の値よりも低くなった。また、温度 410~450°C において原料油の 1~3 wt% に相当する水素が消費され、その約 2/3 は気相の水素から供給され、約 1/3 はアスファルテン等の重質留分から供給された。

ここでは、触媒存在下における残油の分解反応について、VD 収率、水素消費量、生成油の性状等を無触媒下の反応と比較した結果について報告する。残油の水素化分解プロセスとし

て、ゼオライト等の酸性触媒に水素化活性の高い金属を複合化した触媒による残油の低温水素化分解^{2)~4)}、触媒反応と熱分解の相乗効果を利用したスラリー床^{5)~7)}、沸騰床^{5), 8), 9)}、移動床^{5), 10)}等による高温水素化分解が提供されている。(財)石油産業活性化センターでは超微粒子触媒および複合油溶性触媒の開発とともに、スラリー床を指向した残油の水素化分解プロセスの開発を進めている (現在は(財)国際石油交流センターの事業)。スラリー床では使用する触媒量を低く抑える必要上、非担持触媒が有効と考えられるが、担持触媒と非担持触媒の残油の水素化分解に対する触媒活性の差については不明な点が多い。著者らはこれまで高い水素化能を有する非担持の硫化モリブデン触媒 (Mo)、硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo)、硫化タングステン触媒、ニッケル-タングステン触媒等の調製法を開発してきた¹¹⁾。ここでは、残油の水素化分解を Mo, Ni-Mo および市販のアルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo/Al₂O₃) を用いて行い、これらの触媒を用いたときの残油の水素化分解反応性を、前報¹⁾の熱分解の結果と比較、検討した。

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: yasuo-miki@aist.go.jp

^{†2)} (Present) Japan Cooperation Center, Petroleum (JCCP), 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, JAPAN

2. 実 験

2.1. 試料油および触媒

減圧残油はアラビアン・ヘビー油の減圧残油 (VR)¹⁾ を用いた。触媒の水素化活性の測定に使用した 1-メチルナフタレン (1-MN) は、市販の試薬に活性アルミナを充てんしたオープンカラムクロマトグラフィーにより精製し、反応による水素化熱を希釈するためそれに 4 倍重量のテトラデカンを加えたものを用いた。

触媒の脱硫活性の測定には市販のデカリン溶媒に市販のジベンゾチオフェン (DBT) を加えた試料油を、脱窒素活性の測定にはデカリン溶媒に市販のカルバゾールを加えた試料油を用いた。ここで用いた溶媒は分解や水素化等の反応に対して比較的安定であることと、生成物の分析に支障がないことから選定した。

触媒は以下の方法により調製した。

Mo: チオモリブデン酸アンモニウム 2 g と純水 15 ml を内容積 140 ml のオートクレープに封入し、水素圧 8 MPa (室温) で首振り振とうさせながら室温から徐々に昇温し、最終温度 400℃ で還元分解した。得られた触媒は純水で十分に洗浄した後、テトラヒドロフラン (THF) で水を置換し、反応直前に THF を真空排気により除去した¹⁾。

Ni-Mo: チオモリブデン酸アンモニウム 4.06 g, 硝酸ニッケル 1.65 g, 元素硫黄 1 g および純水 50 ml を内容積 140 ml のオートクレープに封入し、水素圧 8 MPa (室温) で首振り振とうさせながら室温から徐々に昇温し、最終温度 400℃ で還元分解した。得られた触媒は純水で十分に洗浄した後、THF で水を置換し、反応直前に THF を真空排気により除去した¹⁾。

Ni-Mo/Al₂O₃: 3%NiO-15%MoO₃/Al₂O₃ (Ketjenfine 153) を粉砕し、20~30 メッシュの粒分をふるい分け、10% H₂S-H₂ 混合ガスの気流中で常圧下、400℃ で予備硫化処理し、冷却後ヘキサンで置換し、反応直前にヘキサンを真空排気により除去した。

2.2. 実験装置および操作法

2.2.1. 触媒の基本的活性の測定

触媒の基本的活性である水素化活性、脱硫活性および脱窒素活性を測定するための反応は、内容積 40 ml の振とう式ステンレス鋼製マイクロオートクレープを用いて行った。

水素化活性試験は、上記オートクレープに 1-MN/テトラデカン混合溶液 5 ml, 触媒および水素 (初圧 8 MPa) を加え、温度 330℃ で 1 h 反応させた。触媒使用量は非担持触媒で 10 mg, アルミナ担持触媒では NiS と MoS₂ の合計担持量にして 10 mg であった。使用後触媒の重量は、反応物の吸着および重質留分 (THF 不溶分) の生成により、使用前の重量より増加していたので、その分だけ増やした重量を用いた。

脱硫活性試験は、DBT 0.5 g, デカリン 5 ml, 水素初圧 8 MPa, 温度 340℃, 反応時間 1 h, 触媒量は使用前触媒で 10~40 mg, 使用後触媒では 20 mg で行った。

脱窒素活性試験は、カルバゾール 0.3 g, デカリン 5 ml, 水素初圧 8 MPa, 温度 340℃, 反応時間 1 h, 触媒量は使用前触媒で 10~40 mg, 使用後触媒では 40 mg で行った。

2.2.2. 減圧残油の反応

内容積 140 ml の振とう式ステンレス鋼製マイクロオートクレープに減圧残油 5 g, 触媒および水素 (初圧 8 MPa) を加え、温度 410℃ で 1~4 h 反応させた。触媒使用量は非担持触媒で 0.5 g, アルミナ担持触媒では NiS と MoS₂ の合計担持量にして 0.5 g であった。詳細は前報¹⁾ に記した。

2.3. 生成物の分析

各反応における生成物の同定はガスクロマトグラフ/質量分析器 (GC/MS) を用いて行った。液状生成物の定量分析は GC/水素炎検出器 (FID) を用いて行い、ガス状生成物 (C₁~C₄ 炭化水素, H₂S) の分析は熱伝導検出器 (TCD) を備えた多段カラム式 GC (HP 6890) を用いて行った。

減圧残油の反応では、反応後ガス状成分は別容器に置換し、全容積を測定後その組成を GC を用いて C₄ 以下の炭化水素類および硫化水素について分析し、それらの値から水素の消費量を計算した。反応器内の残存物は THF で洗い出し、減圧ろ過により触媒を分離除去し、ついでロータリーエバポレーターにより THF を回収した。残液にヘキサンを加え、遠心分離によりアスファルテン (Asp.) を分離し、ついでロータリーエバポレーターによりヘキサンを回収後、ガラスチューブオープンにより留出油 (VD) と蒸留残分 (ヘキサン可溶分, HS) に分けた。分離した各留分はひょう量して収率を求めた後、元素分析により炭素、水素、窒素および硫黄の含有量を分析した。留出油 VD の収率は、エバポレーターおよび蒸留操作の際における VD 中の軽質留分の散逸が著しかったため、原料油と水素の消費量との和 (合計) と他の留分 (使用後触媒の重量増加分, Asp., HS, C₁~C₄, H₂S) の合計収率との差として求めた。詳細は前報¹⁾ に記した。

2.4. 触媒比表面積および微細構造の測定

触媒の比表面積測定は (株) 島津製作所製吸着量測定装置 (マイクロメリテックス, アサップ 2010) を用いて行った。使用後触媒のうち Ni-Mo/Al₂O₃ は反応物が吸着しているので、表面積測定に先立ち、マイクロオートクレープを用いて大量のベンゼンにより、吸着物を 300℃, 水素初圧 8 MPa で洗浄、除去した。いずれの触媒も装置内を 300℃ で真空、脱気した後表面積を測定した。

非担持触媒の微細構造は電子顕微鏡 (TEM, 日立 H-800) を用い、試料をヘプタン中に入れ、超音波洗浄器で 5 分間分散させ、その懸濁液の一滴をマイクログリッドに滴下し、乾燥後加速電圧 200 kV で観察した。

3. 結 果

3.1. 減圧残油の反応

3.1.1. Asp. の収率と性状

各触媒における Asp. の濃度 (収率) と反応時間の関係を Fig. 1 に示し、原料油および反応時間 4 h における Asp. の元素分析値を Table 1 に示す。比較のため、無触媒での水素化熱分解における結果¹⁾ も併せて示す。触媒を用いない場合には反応後の Asp. 濃度は反応前よりも増大した¹⁾ が、触媒を用いた場合の Asp. 濃度はいずれも反応時間とともに減少した。Ni-Mo/Al₂O₃ による Asp. の分解率は非常に高く、反応時間 1 h で初期濃度のおよそ 1/10 に減少した。非担持による Asp. の分解率は

Ni-Mo/Al₂O₃ に比べて著しく低く、反応時間 4 h でも当初の 1/3～1/4 量の Asp. が残存した。Ni-Mo の Asp. 分解率は Mo よりも高かった。

4 h の反応で残存する Asp. の性状を元素分析値から比較すると、Ni-Mo/Al₂O₃ 上の反応では硫黄濃度が原料油中の Asp. のほぼ 1/2 に減少し、窒素濃度および水素／炭素比 (H/C) の値には変化が認められなかった。Ni-Mo 上の反応では硫黄濃度が約 30%、窒素濃度が約 10% 減少し、H/C 値が約 5% 増大した。Mo 上の反応では Ni-Mo の場合と同様に硫黄濃度が約 30% 減少し、H/C 値が約 8% 増大したが、窒素濃度は Ni-Mo の場合と異なって原料油中の Asp. の値よりも約 4% 増大した。なお、触媒を用いない場合には原料 Asp. に比べて硫黄濃度および窒素濃度は増大し、H/C 値は減少した¹⁾。

3. 1. 2. HS の収率と性状

各触媒における HS の濃度 (収率) と反応時間の関係を Fig.

Fig. 1 Relationship between Asphaltene (Asp.) Content and Reaction Time

2 に示す。比較のため、無触媒での水素化熱分解における結果¹⁾も併せて示す。いずれの反応においても HS 濃度は反応時間とともに減少したが、減少の度合いは触媒を用いない反応が最も大きく、次いで Ni-Mo/Al₂O₃ による反応、Ni-Mo および Mo の両反応では類似の結果が得られた。

原料油および反応時間 4 h における HS の元素分析値を Table 1 に併せて示す。触媒を用いた反応では、生成油中の HS の硫黄濃度は原料油中の HS の硫黄濃度よりも減少し、減少の度合いは Asp. よりも顕著であった。無触媒反応では硫黄濃度はほとんど変化しなかった。窒素濃度は Ni-Mo/Al₂O₃ の反応で減少したが、Ni-Mo および Mo を用いた反応および無触媒反応では、HS の窒素濃度は当初の値よりも増大した。HS の H/C 値は Ni-Mo/Al₂O₃ および Ni-Mo を用いた反応では増大したが、Mo による反応および無触媒反応では当初の値よりも減少した。

Fig. 2. Relationship between HS Content and Reaction Time

Table 1 Elemental Analysis of Feed Oil, Products, and Catalysts (410°C, 4 h)

Sample		H [wt%]	C [wt%]	S [wt%]	N [wt%]	H/C	N/C
Asp.	Feed	6.71	82.54	7.59	1.26	0.98	0.013
	Ni-Mo/Al	6.84	84.81	3.73	1.23	0.97	0.013
	Ni-Mo	7.27	84.27	5.48	1.13	1.04	0.011
	Mo	7.21	81.36	5.49	1.31	1.06	0.014
	none	6.11	82.60	7.98	1.36	0.89	0.014
HS	Feed	9.91	84.31	4.56	0.28	1.41	0.0028
	Ni-Mo/Al	11.07	87.22	—	0.21	1.55	0.0021
	Ni-Mo	10.58	86.81	1.63	0.33	1.46	0.0033
	Mo	9.84	85.82	2.45	0.38	1.38	0.0048
	none	9.55	84.52	4.43	0.46	1.36	0.0046
Catal.	Ni-Mo/Al	1.23	6.17	6.78	0.41	2.39	0.057
	Ni-Mo	0.35	3.10	7.63	0.40	1.35	0.045
	Mo	1.46	18.54	32.27	0.81	0.94	0.038
THFI	none	2.19	39.60	23.66	0.78	0.66	0.017

Fig. 3 Relationship between Increase of Catalyst Weight/THF Insoluble Fraction and Reaction Time

3.1.3. 使用後触媒の重量増加と吸着物の性状

各反応の使用後触媒は THF で洗浄により回収したが、いずれの触媒の重量も使用前よりも増加していた。重量増加分を原料油に対する収率に換算し、その値と反応時間の関係を Fig. 3 に示す。比較のため、無触媒反応における THF 不溶分の収率¹⁾を併せて示す。Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた場合には THF 不溶分の生成は認められなかったが、使用後の触媒の重量は使用前の触媒の重量よりも増加していた。担持触媒と非担持触媒の反応は活性金属硫化物の量を等しくしたため、担持触媒の反応では反応油 5 g に対して全触媒量 2.2 g であり、反応後の触媒の重量増加量は使用触媒の約 10%、原料油の約 5% に相当したが、その増加量は反応時間によらず一定であった。Ni-Mo の重量増加は非常に少なく使用触媒の約 5%、原料油の約 0.5% であった。Mo を用いた反応では、使用後触媒の重量増加は反応時間とともに増大し、その増加量は無触媒反応における THF 不溶分の収率にはほぼ一致した。

反応時間 4 h における使用後触媒の元素分析値を Table 1 に示す。比較のため、無触媒での水素化熱分解における THF 不溶分の元素分析値¹⁾を併せて示す。Ni-Mo/Al₂O₃ では H/C 値は 2.39 で、一般の飽和炭化水素よりも高い値を示した。N/C 値は 0.057 で、原料油中の Asp. の値よりも 4 倍以上高かった。Ni-Mo では H/C 値は 1.35 で、Ni-Mo/Al の約 1/2 で、原料油中の HS よりも少し低かった。N/C 値は 0.045 で、原料油中の Asp. の約 3 倍であった。Mo では H/C 値は 0.94 で、原料油中の Asp. よりも少し低かったが、無触媒反応で生成した THF 不溶分の値より高かった。N/C 値は 0.038 で、Ni-Mo の反応に比べて若干低かった。

3.1.4. VD の収率

各反応における VD 収率と反応時間の関係を無触媒反応と比

Fig. 4 Relationship between VD Yield and Reaction Time

Fig. 5 Relationship between Hydrogen Consumption and Reaction Time

較して Fig. 4 に示す。Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応における VD 収率は無触媒反応に比べて約 5% 高く、Ni-Mo および Mo を用いた反応では VD 収率はそれよりも低く、無触媒反応より 1~2% 高い値であった。

3.1.5. 気相水素の消費

各反応における気相水素の消費量と反応時間の関係を無触媒反応と比較して Fig. 5 に示す。Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応で気相水素の消費量が最も大きく、無触媒反応の約 5 倍で、Ni-Mo による反応ではそれよりも少し低い値が得られた。Mo を用い

Fig. 6 Relationship between C₁-C₄ Hydrocarbon Yield and Reaction Time

Fig. 7 Relationship between H₂S Yield and Reaction Time

た反応では気相水素の消費量は Ni-Mo の反応のおよそ 1/2 であった。

3.1.6. 軽質炭化水素の収率

各反応における軽質炭化水素（メタン～ブタン）の収率と反応時間の関係を無触媒反応と比較して Fig. 6 に示す。無触媒反応では軽質炭化水素の収率は反応時間とともに（0～10 h）増大したが、Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応では軽質炭化水素の収率は無触媒反応に比べて低く、反応時間 3 h までは反応時間とともに増大したが、反応時間 4 h では反応時間 3 h にはば等

Fig. 8 Hydrogenation of 1-MN over Fresh and Spent Catalysts

しかった。Ni-Mo および Mo による反応では軽質炭化水素の収率はほぼ等しく、その値は無触媒反応と Ni-Mo/Al₂O₃ による反応の中間で、反応時間 4 h まで増大した。

3.1.7. 硫化水素の収率

各反応における硫化水素の収率と反応時間の関係を無触媒反応と比較して Fig. 7 に示す。Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応では硫化水素の収率は原料油の 5～6 wt% で、反応時間にほとんど依存せず、硫化水素を生成する反応は 1 h 以内にほぼ終了することが示された。原料油には 5.54 wt% の硫黄原子が含まれており¹⁾、すべての硫黄原子が硫化水素に変化した場合の硫化水素濃度は 5.89 wt% であるので、触媒の有する硫黄の一部が硫化水素として脱離してきたと考えられる。Ni-Mo 上の反応および Mo 上の反応では、硫化水素の収率は無触媒反応同様に反応時間とともに増大したが、その量は無触媒反応の 4～5 倍であった。なお、Ni-Mo/Al₂O₃ の有する硫黄量は原料油の重量のほぼ 4.2 wt% に相当する。

3.2. 使用前および使用後触媒の活性と表面積

3.2.1. 使用前および使用後触媒の水素化活性

減圧残油の水素化分解反応に使用する前の触媒による 1-MN の水素化率と触媒量の関係、および使用後触媒を 10 mg 用いた時の 1-MN の水素化率を Fig. 8 に示す。図の横軸は活性金属硫化物としての同一量で表した。1-MN の水素化により 1-メチルтетラリン、5-メチルтетラリンおよびそれらの異性体（ジメチルインダン類）が生成し、さらにメチルтетラリン類の水素化による 1-メチルデカリンおよびその異性体、1-メチルтетラリンの開環によるペンチルベンゼンが生成した。いずれの生成物も 1-MN の水素化を経由して生成するので、1-MN の全転化率を 1-MN の水素化率とした。使用前触媒では、非担持触媒である Ni-Mo の水素化活性が最も高かったが、反応に使用することにより水素化率は 96% から 15% へ大きく低下した

Fig. 9 HDS of DBT over Fresh and Spent Catalysts

(触媒量 10 mg)。アルミナ担持触媒である Ni-Mo/Al₂O₃ の使用前の水素化活性は Ni-Mo より若干低かったが、反応に使用することによる水素化率の低下は Ni-Mo に比べてかなり小さく、使用前触媒で 90%，使用後触媒で 62% であった（触媒量 10 mg）。非担持触媒である Mo の使用前の水素化活性は Ni-Mo/Al₂O₃ の 1/2 程度であったが、使用後触媒はほとんど水素化能を示さず、1-MN の水素化率は使用前触媒で 64%，使用後触媒で 4% であった（触媒量 10 mg）。

3.2.2. 使用前および使用後触媒の脱硫活性

使用前触媒による DBT の水素化脱硫率と触媒量の関係、および使用後触媒を 20 mg 用いた時の DBT の水素化脱硫率を Fig. 9 に示す。使用前触媒では、Ni-Mo/Al₂O₃ の水素化脱硫活性が最も高く、反応に使用することによる脱硫率の低下も小さく、DBT の脱硫率は使用前触媒で 35%，使用後触媒で 24% であった（触媒量 20 mg）。Ni-Mo の使用前の水素化脱硫活性は Ni-Mo/Al₂O₃ のおよそ 1/2 であったが、反応に使用することによる水素化率の低下は大きく、DBT の脱硫率は使用前触媒で 22%，使用後触媒で 4% であった（触媒量 20 mg）。Mo の水素化脱硫活性は他の 2 触媒に比べてかなり低く、また反応に使用することによる水素化率の低下も大きく、DBT の脱硫率は使用前触媒で 6%，使用後触媒で 1.5% であった（触媒量 20 mg）。

3.2.3. 使用前および使用後触媒の脱窒素活性

使用前触媒によるカルバゾールの水素化脱窒素率と触媒量の関係、および使用後触媒を 40 mg 用いた時のカルバゾールの水素化脱窒素率を Fig. 10 に示す。使用前触媒および使用後触媒の活性序列は DBT の水素化脱硫と同様で、Ni-Mo/Al₂O₃ の活性が最も高く、Mo の活性が最も低かった。反応に使用することによる脱窒素率の低下は 3 触媒で類似した状況を示し、使用前触媒および使用後触媒によるカルバゾールの脱窒素率は

Fig. 10 HDN of Carbazole over Fresh and Spent Catalysts

Table 2 Specific Surface Area of Fresh and Spent Catalysts

Catalyst	Specific surface area [m ² /g]	
	Fresh	Spent
Ni-Mo/Al	169.3	150.6
Ni-Mo	199.4	10.4
Mo	255.2	14.5

Ni-Mo/Al₂O₃ で 6.3% および 2.9%，Ni-Mo で 3.9% および 1.6%，Mo で 2.8% および 1.0% であった（触媒量 40 mg）。

3.2.4. 使用前および使用後触媒の比表面積

上記 3 種類の触媒の使用前および使用後の比表面積を Table 2 に示す。使用前触媒の比表面積は Mo が最も高く 255.2 m²/g、次いで Ni-Mo の 199.4 m²/g で、Ni-Mo/Al₂O₃ は 169.3 m²/g と脱硫活性および脱窒素活性の逆の序列を示した。非担持触媒は減圧残油の水素化分解反応に使用することによる表面積の減少が著しく、Mo および Ni-Mo の使用後の比表面積はそれぞれ 14.5 m²/g および 10.4 m²/g で、使用前の 1/15 から 1/20 に減少した。一方、Ni-Mo/Al₂O₃ の表面積の減少は小さく、使用後触媒の比表面積は 150.6 m²/g であった。

3.2.5. 使用前非担持触媒の電子顕微鏡観察

本研究で使用した非担持 Mo および Ni-Mo 触媒は著者らの開発した方法¹¹⁾で調製したものであり、その微細構造についてはこれまで報告されていない。使用前の Ni-Mo の電子顕微鏡写真 (TEM) を Fig. 11 に示すが、10 層程度の帯状の長い層構造が多く存在した。Mo も類似の構造を示したが、この場合は 5 層程度の層構造であった。このような帯状の層構造を有する触媒をスラリー床等で用いる場合には、原料油に対する分散性等に関するさらなる研究が必要と考えられる。

Fig. 11 TEM Photograph of Fresh Ni-Mo Catalyst

4. 考 察

4.1. Asp. の分解反応

無触媒反応では Asp. の収率は反応前よりも増大したのに対し、触媒を用いた反応では Asp. 収率は反応時間とともに減少し、ここで用いた触媒が Asp. の分解を促進していることが示された。Ni-Mo/Al₂O₃ は Ni-Mo に比べて Asp. 分解率は高かった。反応使用前の 1-MN の水素化活性は Ni-Mo の方が高かったが、反応後の水素化活性は Ni-Mo/Al₂O₃ の方が高く、Ni-Mo の水素化活性が反応の比較的早い段階で低下すると考えられた。ここで用いた残油の水素化分解のように、触媒活性の劣化が大きな反応では使用する触媒の優劣は使用前触媒の活性だけでは簡単に判断できないことが示唆された。

Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応では他の反応に比べて Asp. 収率が低く、HS 収率が高く、この HS は他の HS に比べて硫黄含有率が低く、H/C 値が高かった。Asp. には反応性の異なる種々の化合物が含まれているが、Ni-Mo/Al₂O₃ 上では水素化あるいは脱硫によって容易に軽質化する成分が主に反応して HS 等に転換したと考えられる。

反応後残存する Asp. の軽質化をさらに進めるための要因を残存する Asp. の元素分析値から考察する。触媒を用いた場合、反応後の Asp. の硫黄濃度は原料油中の Asp. の硫黄濃度よりも低くなったが、窒素濃度および H/C 値はほとんど変わらず、水素化あるいは脱窒素されにくい成分が未反応 Asp. として残存することが示唆され、Asp. の分解をさらに進めるには脱窒素および水素化の活性が高い触媒が必要であることが示唆された。Ni-Mo/Al₂O₃ が Ni-Mo よりも高い Asp. 分解能を示したのは、水素化活性の低下が低いことと並んで脱窒素活性が高いことによると考えられる。

4.2. 軽質炭化水素の生成

重質油の分解による軽質炭化水素の生成は主として熱的に起こると考えられる¹²⁾ が、触媒反応における軽質炭化水素収率は無触媒反応に比べて低かった。触媒の水素化能によって熱分解ラジカルに水素原子が供与され、ラジカル連鎖反応が緩和されると考えられる。Ni-Mo および Mo では Ni-Mo/Al₂O₃ と無触媒反応の中間の軽質炭化水素収率が得られ、ラジカル連鎖反応

が一部起こっていると考えられる。

4.3. HS の分解反応

触媒を用いた反応では無触媒反応に比べて HS の収率が高かった。触媒を用いた場合には、Asp. の分解で生成した HS が加わるためと考えられる。Ni-Mo/Al₂O₃ は Ni-Mo および Mo に比べて Asp. 分解率が高かったが、HS 収率は低く、HS 分解活性も Ni-Mo/Al₂O₃ の方が高いことが示された。反応後残存する HS の元素分析値によれば、Ni-Mo および Mo による反応では、反応後の HS の硫黄濃度は原料油中の HS の硫黄濃度よりも低くなったが、窒素濃度は逆に増大し、H/C 値の変化は小さかった。このことから、HS の分解をさらに進めるためには脱窒素および水素化が重要であることが示唆された。一方、Ni-Mo/Al₂O₃ 上の反応では、反応後の HS は原料油中の HS に比べて硫黄濃度は著しく低い。また、同時に窒素濃度も低く、H/C 値も約 1% 増大しており、他の HS の性状と大きく異なる。おそらく、Asp. の分解で生成した縮合度の高い HS が多く含まれ、その分解には脱窒素と並んで熱的に切れにくい結合の切断が必要と考えられる。

4.4. 触媒吸着物質および THF 不溶分

Ni-Mo/Al₂O₃ は反応後の触媒重量が無触媒反応における THF 不溶分収率の約 2 倍増加し、その増加量は反応時間に依存せず、使用後触媒の H/C 値は 2.39 と非常に高かった。このことから、この重量増加分は反応によって生成した重質分ではなく、触媒細孔内の吸着物によるもので、洗浄に用いた THF が一部残存する可能性は否定できないが、全体として生成油の平均性状に近いものと考えられる。なお、H/C 値が非常に高い原因として、測定された水素には触媒表面の SH 基、OH 基あるいは解離吸着した水素原子が含まれているためと考えられる。また、N/C 値も高かったが、触媒の酸点への窒素化合物の選択的吸着のほかに脱窒素反応で生成したアンモニアの吸着が考えられる。

Ni-Mo の反応後の重量増加量は非常に低く、非担持触媒では吸着物は THF で洗浄除去されやすいと考えられる。また、H/C 値も低く上述の SH 基、OH 基、解離吸着水素などの寄与は小さいと考えられる。

Mo の反応後の重量増加量は無触媒反応における THF 不溶分の収率にほぼ等しかった。Mo は微粉末であり、THF 不溶分などの微粉末の固体との分離は困難であり、この増加分は触媒上に吸着した物質ではなく、無触媒反応と同様の THF 不溶分と考えられる。H/C 値は無触媒反応の場合より高く、原料油中の Asp. にほぼ等しい値であったが、Mo では THF 不溶分の生成を抑制する能力が低いことが示唆された。

4.5. VD の生成

残油の水素化分解における主たる目的留分は VD である。無触媒反応では残油中の HS の分解により VD が生成するが、Asp. は重質化し分解は困難であった。反応温度が高くなると熱分解反応は促進されるが、生成した VD の二次的分解および HS の重質化も促進され、VD の最高収率は 430℃ における 65% であった¹⁾。触媒を用いた反応でも、C-C 結合の切断は主として熱的に進行するが¹²⁾、脱硫・脱窒素による軽質化、Asp. の分解、触媒からの水素供与によるラジカル連鎖反応の抑制等によって無触媒反応とは異なった VD 生成機構が考えられる。

ラジカル連鎖反応の抑制は、ラジカル重合および生成した VD の二次的分解を抑えて VD 収率を増大させるが、一方 HS の C-C 結合のラジカル連鎖分解も抑えて VD 収率の減少につながる。Ni-Mo/Al₂O₃ では脱ヘテロ反応による VD 収率の増加が HS の C-C 結合のラジカル連鎖分解の抑制による VD 収率の減少を上回り、無触媒反応よりも 5% 以上高い VD 収率が得られた。一方、Ni-Mo および Mo では Ni-Mo/Al₂O₃ に比べて脱ヘテロが進行しにくく、VD 収率が低くなったと考えられる。なお、Ni-Mo/Al₂O₃ の反応後の触媒重量の増加が生成油の吸着によるとすると、この反応における VD 収率はさらに 3% ほど高い値になる。

VD 収率をさらに高めるためには HS の分解をさらに進める必要があるが、HS の分解反応性は一様ではない。反応が進むにつれ、おそらく硫黄濃度は低いが高硫素濃度が高く、環の縮合度の高い HS が濃縮され、その分解には脱窒素能、酸分解能の高い触媒の存在、またはさらに高い反応温度が必要と考えられる。

5. 結 論

硫化ニッケル-モリブデン/アルミナ触媒 (Ni-Mo/Al₂O₃)、非担持硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo) および非担持硫化モリブデン触媒 (Mo) を用いて減圧残油の水素化分解反応を行い、Ni-Mo/Al₂O₃ で前報¹⁾ の無触媒反応よりも 5% 以上高い留出油収率が得られた。Ni-Mo は 1-メチルナフタレンの水素化活性においては Ni-Mo/Al₂O₃ より高かったが、減圧残油の反応に用いた場合の水素化活性の低下が著しく、減圧残油の分解率は Ni-Mo/Al₂O₃ より低かった。脱硫能、脱窒素能の改良とともに活性劣化防止の必要性が示された。Mo では無触媒反応に近い量の重質物が生成した。触媒による減圧残油の分解能

の差には脱ヘテロ能が大きく関与していると考えられた。

いずれの触媒を用いた反応でも、反応後残存するヘキサン可溶分 (蒸留残) は原料油中のヘキサン可溶分に比べて、硫黄濃度は著しく減少したが、窒素濃度はわずかに減少するか、あるいは逆に増大した。

References

- 1) Miki, Y., Honna, K., Araki, Y., Satou, K., Shimada, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (5), 321 (2000).
- 2) Nita, K., Kameyama, M., Noguchi, Y., Seimiya, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (3), 122 (1989).
- 3) Seimiya, K., Hashimoto, M., Suzuki, S., Kameyama, M., Noguchi, Y., Nita, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **33**, (1), 52 (1990).
- 4) Yamagishi, K., Nakai, S., Iino, A., *Shokubai*, **36**, 142 (1994).
- 5) Morel, F., Kressmann, S., Kasztelan, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 1 (1997).
- 6) Al-Nasser, A., Chaudhuri, S. R., Battacharya, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 171 (1996).
- 7) Rankel, L. A., *ACS Prepr. Div. Petrol. Chem.*, **38**, 343 (1993).
- 8) Beaton, W. I., Bertolacini, R. J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 281 (1991).
- 9) Quann, R. J., Ware, R. A., Hung, C. H., Wei, J., *Adv. Chem. Eng.*, **14**, 95 (1988).
- 10) Scheuerman, G. L., Johnson, D. R., Reynolds, E. B., Threlkel, R. S., *Fuel Proc. Technol.*, **35**, 39 (1993).
- 11) Miki, Y., Sugimoto, Y., Kuriki, Y., Ooshima, S., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000-300990 (2000); Miki, Y., Sugimoto, Y., Suzuki, K., Hayakawa, H., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000-300991 (2000); Miki, Y., Sugimoto, Y., Shimada, H., Mizukami, F., Kuriki, Y., Iwata, Y., Sato, K., Araki, Y., Honna, K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2000-202292 (2000).
- 12) Miki, Y., Yamadaya, S., Oba, M., Sugimoto, Y., *J. Catal.*, **83**, 371 (1983).

要 旨

減圧残油の水素化分解（第2報）担持および非担持触媒による反応

三木康朗^{†1), †2)}, 本名幸作^{†2)}, 荒木泰博^{†2)}, 岩田好喜^{†2)},
佐藤剛一^{†1)}, 島田広道^{†1)}

^{†1)} 産業技術総合研究所, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 産総研中央第 5

^{†2)} (財)石油産業活性化センター, 213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1

^{†2)} (現在)(財)国際石油交流センター, 213-0012 川崎市高津区坂戸 3-2-1

アラビアン・ヘビー油の減圧残油のアルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo/Al₂O₃), 非担持硫化モリブデン触媒 (Mo) および非担持硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo) 上における水素化分解反応性を, マイクロオートクレーブを用い水素初圧 8 MPa, 反応温度 410℃ で調べた。Ni-Mo/Al₂O₃ を用いた反応では, アスファルテン (Asp.) はほとんど分解し, 留出油 (VD) 収率は反応時間とともに増大して 4 h の反応で 60% の収率が得られた。残存したヘキサン可溶分 (HS) は原料油中の HS に比べて H/C 値は増大し, 硫黄濃度は非常に低く,

窒素濃度も減少していたがほぼ 30% の収率があり, 熱的に分解しにくい構造の成分が濃縮されたと考えられる。Ni-Mo では Asp. の分解率および VD 収率が Ni-Mo/Al₂O₃ より低かった。1-メチルナフタレンの水素化活性については, 使用前触媒では Ni-Mo は Ni-Mo/Al₂O₃ より高かったが, 使用後触媒では Ni-Mo/Al₂O₃ の方が高く, 残油反応中の Ni-Mo の水素化活性低下が示唆された。Mo での VD 収率は Ni-Mo と同程度であったが, Asp. 分解率は Ni-Mo よりも低く, 無触媒反応と同程度のテトラヒドロフラン不溶分が生成した。

.....