石炭液化油重質留分に含まれる長鎖 パラフィン類の二段階水素化分解反応

(1986 年 4 月 10 日 受理)

持田 勲*・坂西 欣也・光来 要三・藤津 博

石炭液化油の重質留分に多く含まれる $C_{20}\sim C_{30}$ の長鎖パラフィン類は、一段階水素化分解処理では分解しにくく、また蒸留でも分離除去することが困難である。本研究では、液化油重質留分あるいは残留油の脱窒素率およびパラフィン分解率の向上あるいは重質成分の軽質化に対して効果が見られた低温水素化・高温水素化分解の二段階水素化処理を、Wandoan 炭液化油重質留分に含まれる長鎖パラフィン類に適用し、その分解率の向上を図った。また、ペンタコサン ($n-C_{25}H_{52}$) を重質芳香族炭化水素 (フルオランテン) と混合した系に対する二段階水素化分解における各モデル化合物の反応挙動を検討して、各段階で要求される触媒機能、活性低下の原因ならびに共存溶媒の触媒反応に対する効果を考察した。一段階反応では重質油中の極性および芳香族成分の水素化が不十分で、これらが触媒上に強吸着してパラフィンの分解反応を阻害するが、二段階反応では第一段反応で前者の成分が十分に水素化されるため、つづく第二段反応でナフテン類の分解・軽質化だけでなく、パラフィン類の分解反応も促進されることが明らかとなった。

1 緒 言

豪州 Wandoan, 国内の太平洋炭などの亜歴青炭から得られる液化油重質留分に多く含まれる $C_{20}\sim C_{30}$ の長鎖パラフィン類¹⁾は、通常の液化プロセスで採用されている一段階水素化分解処理ではほとんど分解せず²⁾、また三〜五員環の芳香族成分と同一沸点範囲にあるため、蒸留では分離除去することが困難である。石油系の潤滑油製造プロセスにおいては、溶剤脱ろう法 (MEK 脱ろう法, プロパン脱ろう法, Di-Me 法など)³⁾により、長鎖パラフィン類が分離除去されているが、コスト上、石炭液化油に適用することはむずかしい。長鎖パラフィン類は適度に分解できれば良質な燃料となりうるが、現行液化プロセスでは分解あるいは分離が困難なために、一次液化用の循環溶剤成分に蓄積・濃縮され、溶剤の石炭溶解力あるいは水素供与能を低下させる一因となっている²⁾。こうして現在、二次水素化処理工程で液化油中の長鎖パラフィン類を選択的に灯・軽油留分に分解・軽質化できる触媒あるいはプロセスの開発が期待されている。

著者らは、これまで石炭液化油重質留分⁴⁾あるいは残留油⁵⁾を低温水素化・高温水素化分解の二段階で水素化処理することにより

高温一段階反応では進行しにくい極性成分の水素化、脱窒素およびパラフィン分解反応の促進あるいは重質成分の軽質化促進が可能であることを明らかにした。最近、住友金属鉱山も、水素化処理触媒とゼオライト系触媒あるいはゼオライト担持水素化処理触媒を用いる二段階反応によるパラフィン分解反応の促進を報告している⁶⁾。二段階反応では、第一段、第二段でそれぞれ水素化、水素化分解に適した反応温度設定および触媒選択が行なえる点で有利である。

本研究では、Wandoan 炭液化油重質留分に含まれる長鎖パラフィン類に二段階水素化分解反応を適用し、その効果を調べるとともに、ペンタコサン ($n-C_{25}H_{52}$) を重質芳香族炭化水素 (フルオランテン) と混合した系に対する二段階水素化分解における両モデル化合物の反応挙動を検討して、各段階で要求される触媒機能、活性低下の原因ならびに共存溶媒の触媒反応に対する効果を考察した。

2 実 験

実験に用いた石炭液化油の重質油留分は、Wandoan 炭を原料とし、溶剤抽出法によって住友金属工業で製造された一次液化油の沸点 $350\sim 500^{\circ}\text{C}$ の留分で、NEDO (New Energy Development Organization, 新エネルギー開発機構) の好意により提供された。

液化重質油 5.0 g および溶媒 (1-メチルナフタレン) 5.0 g と

- 九州大学生産科学研究所, 816 春日市春日公園
- 1) 杉本義一, 三木康朗, 山田谷正子, 大場昌明, 燃協誌, 64 100(1985).
 - 2) 杉本義一, 三木康朗, 大場昌明, 山田谷正子, 燃協誌, 64 278(1985).
 - 3) 石油学会編, “石油精製プロセス”, 幸書房 (1974) p. 348 ~ 351.
 - 4) I. Mochida, K. Sakanishi, Y. Korai, H. Fujitsu, *Fuel*, in press.

- 5) I. Mochida, K. Sakanishi, Y. Korai, H. Fujitsu, *Fuel*, in press.
- 6) 井上好昌, 河本譲一, 御手洗征明, 高味康雄, 倉地和仁, 早川恵一, 第 21 回石炭科学会議発表論文集, 1984, 205.

Table 1 Elemental and compositional analyses of heavy fraction of Sumitomo coal liquid

	C	H	N	(O+S) diff.	H/C	Recovery (%)
Original	86.94	8.75	0.87	3.44	1.21	—
HX-E ^{a)}	—	—	—	—	—	23
BZ-E ^{b)}	87.46	8.05	0.51	3.98	1.10	39
EB-E ^{c)}	84.37	7.36	1.77	6.50	1.05	38

a) HX-E: Hexane-eluted component of silica-gel chromatography.

b) BZ-E: Benzene-eluted component of silica-gel chromatography.

c) EB-E: 10% Ethanol-Benzene-eluted component of silica-gel chromatography.

をふりまぜ式オートクレープ (内容積 100 ml) に装入し, 予備硫化 (5 vol% H_2S/H_2 雰囲気下, 360°C-6 時間) した市販の Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 触媒 (HDN-30: アメリカンサイアナミッド社製あるいは KF-840: 日本ケッチェン社製) 0.5 g を添加したのち, 昇温速度 7°C/min, 反応温度 380°C または 420°C, 反応水素圧 150 気圧, 反応時間 3 時間の標準条件下, 第一段水素化処理あるいは一段階水素化処理を行なった。所定時間反応後放冷し, 水素を再充填したのち, 昇温速度 8°C/min, 反応温度 420°C, 反応水素圧 140 気圧, 反応時間 3 時間の標準条件下, 第二段水素化分解処理を行なった。さらに, 市販のシリカ-アルミナ触媒を追加する第二段水素化分解処理も検討した。所定時間反応後放冷し, オートクレープ反応器内を THF で洗浄しながら, 反応混合物 (触媒を含む) を回収した。触媒を分別したのち, THF (あるいは必要に応じて溶媒) を減圧留去し, 反応生成物の構造分析 (ガスクロマトグラフィー, カラムおよび薄層クロマトグラフィーなど) を行なった。

モデルフィード (ペンタコサン: 0.5 g, フルオランテン: 0.5 g, 溶媒: 1-メチルナフタレン: 5.0 g) を用いた実験では, 第一段水素化処理は 380°C-3 時間 (反応水素圧 115 気圧, 触媒: 予備硫化した HDN-30 0.5 g), 第二段水素化分解処理は HDN-30 を含んだままシリカ-アルミナ 0.5 g を追加し, 420°C-3 時間 (反応水素圧: 110 気圧) の条件下で行なった。

3 結 果

3.1 液化重質油の組成

液化重質油をシリカゲルカラムクロマトグラフにより, ヘキサン, ベンゼンおよび 10% エタノール-ベンゼン溶出分 (それぞれ HX-E, BZ-E および EB-E) に分離したさいの各成分の収率および元素分析結果を表 1 に示した。23 wt% 含有される HX-E は, 白色ろう状固体で, 1H -NMR および GC 分析によれば, C_{18} ~ C_{30} 長鎖パラフィン類の混合物である。BZ-E および EB-E は, それぞれ主として三~五員環芳香族炭化水素および極性の大きい複素環化合物からなっている⁷⁾。

3.2 液化重質油中の長鎖パラフィン類の二段階水素化分解反応

液化重質油中の長鎖パラフィン類の一段階および二段階水素化分解反応結果を表 2 に示した。試料重油は, C_{25} を中心に C_{18} ~

Table 2 Cracking of long-chain paraffins in heavy distillate

Samples (catalyst)	Total paraffins (wt%)	Composition(%)		
		$\leq C_{20}$	C_{21} - C_{24}	$\geq C_{25}$
Original	23	7.0	55	38
One-stage ^{a)}	21	13	57	30
(HDN-30)				
Two-stage ^{b)}	20	21	59	20
(HDN-30)				
Two-stage ^{b)}	19	49	41	10
(HDN-30+Si-Al)				
Two-stage ^{b)}	20	57	38	5
(KF-840+Si-Al)				

Reaction conditions ;

a) One-stage : 420°C-3 h (H_2 reaction press.=150 atm).

b) Two-stage : 380°C-3 h and 420°C-3 h
(H_2 reaction press.=150 atm).

Fig.1 Distributions of C_7 ~ C_{30} normal paraffins in the coal liquid heavy distillate before and after the hydrotreatments

● : Original heavy distillate

▲ : After the single-stage hydrotreatment
(420°C-3 h, catalyst : HDN-30+silica-alumina)

□ : After the two-stage hydrotreatment
(380°C-3 h ; HDN-30 and 420°C-3 h ; silica-alumina)

■ : After the two-stage hydrotreatment
(380°C-3 h ; KF-840 and 420°C-3 h ; silica-alumina)

C_{30} パラフィン類を 23 wt% 含有している。420°C-3 時間の一段階反応 (HDN-30 触媒) では, C_{25} 以上のパラフィン (C_{25+}) の分解率は 21% (全パラフィン基準) にとどまっており, C_{20} 以下のパラフィン含量 (13%) の増加はわずか 6% と小さい。これに対して, 同じ触媒を用いた 380°C-3 時間および 420°C-3 時間の二段階水素化分解処理をすると, 第一段反応後の C_{25+} パラフィンの分解率は 8% にすぎないが, 第二段の高温反応後には約 50% に達した。この場合, C_{20} 以下のパラフィン含量は 21% (全パラフィン基準) に増大した。二段階反応後の全パラフィン量はわずか 3% しか減少していない。つまり, 過分解によるメタン, エタンなどのガス発生量が小さいことが注目される。

同反応条件 (380°C-3 時間および 420°C-3 時間) の二段階水素化処理において, 第二段反応でシリカ-アルミナ触媒を追加すると, C_{25} 以上パラフィン含量は 10% (全パラフィン基準) に減少

Fig. 2 TLC-FID chromatograms of coal liquid heavy distillate before and after the hydrotreatment

— : Original heavy distillate
 : First-stage products
 - - - : Second-stage products

し、 C_{20} 以下のパラフィンは 49% (全パラフィン基準) に増大した。高水素化能 (KF-840 触媒) および高分解能 (シリカ-アルミナ) 触媒をそれぞれ第一段および第二段で組み合わせて使用することにより、さらに C_{25} 以上のパラフィンは 5% (全パラフィン基準) に減少し、 C_{20} 以下のパラフィンは 57% (全パラフィン基準) に増大した。

液化重質油の一段階および二段階反応における長鎖パラフィン類の組成 (炭素数分布) 変化を図 1 に示した。420°C-3 時間の一段階反応 (触媒: HDN-30+シリカ-アルミナ) 後のパラフィンは、 C_{23} を最大とする組成 (C_{25+} パラフィン転化率: 41%) まで転化するとどまった。これに対して、第一段、第二段でそれぞれ HDN-30, HDN-30 およびシリカ-アルミナ触媒を用いる二段階反応 (380°C-3 時間および 420°C-3 時間) では、炭素数 20 のパラフィンを最大とする組成 (C_{25+} パラフィン転化率: 61%) に転化し、パラフィンの接触分解が促進された。さらに、第一段で高水素化能を有する KF-840, 第二段で KF-840 およびシリカ-アルミナを用いて同一反応条件下、二段階反応を行なったところ、 C_{18} を最大とするパラフィン組成 (C_{25+} パラフィン転化率: 75%) に転化した。

液化重質油および第一段、第二段反応生成物の薄層クロマトグラムを図 2 に示した。原試料は主として極性、樹脂状、芳香族および長鎖パラフィン成分からなる。第一段反応 (380°C-3 時間) では、芳香族および樹脂状、極性成分の水素化反応が進行し、前者はナフテン類に転化しているが、後二者は含ヘテロ原子官能基 (とくに窒素官能基) の強い極性により大部分樹脂状、極性成分にとどまっている。長鎖パラフィン類は、ほとんど分解していない。つづく第二段反応 (420°C-3 時間) では、長鎖パラフィンおよびナフテン類の水素化分解反応が進行しており、極性および樹脂状成分も大きく減少していることから、同時に重質極性成分の軽質化ならびに脱ヘテロ原子 (とくに脱窒素, 脱酸素) 反応も進行していると推定できる。

3.3 フルオランテンに混合したペンタコサンの水素化分解反応

ペンタコサン ($n-C_{25}$ パラフィン) とフルオランテンの 1 対 1 混合物 (溶媒: 1-メチルナフタレン) を液化重質油のモデルフィードとする一段階および二段階水素化反応結果を表 3 にまとめ

Table 3 Cracking of model feed^{a)}

Samples	Composition (%)			
	FL	HFL	$n-C_{25}$	$<n-C_{25}$
Model-1	—	—	100	—
420°C, 3 h	—	—	21	79
Model-2	100	—	100	—
One-stage ^{b)}				
(420°C, 3 h)	18	62	64	36
1st stage ^{c)}				
(380°C, 3 h)	24	76	90	10
2nd stage ^{d)}				
(420°C, 3 h)	28	72	38	62
		(4HFL) ^{e)}		
Model-3	—	100	100	—
420°C, 3 h	—	100	27	73

a) Model feed: 0.5 g FL (fluoranthene) + 0.5 g $n-C_{25}$ ($n-C_{25}H_{52}$) + 5.0 g 1-methylnaphthalene.

b) Catalyst: Ni-Mo (HDN-30) 0.5g + Silica-Alumina 0.5g (20% of FL: coking, HFL: Hydrogenated FL).

c) Catalyst: Ni-Mo (HDN-30) 0.5g.

d) Catalyst: Silica-Alumina 0.5g.

e) 4 HFL (tetrahydrofluoranthene).

Fig. 3 Single- and two-stage reaction schemes of coal liquid heavy distillate

Hy.: Hydrogenation (low temperature)

H.C.: Hydrocracking (high temperature)

た。420°C-3 時間の一段階反応 (触媒: HDN-30+シリカ-アルミナ) では、ペンタコサンの分解率は 36% にとどまり、フルオランテンの 62% が水素化されているものの、20% を損失した。反応後の触媒重量 (約 0.1 g 増加) から触媒上に固定コクスとなったのであろう。これに対し、380°C-3 時間 (HDN-30 触媒) および 420°C-3 時間 (シリカ-アルミナ, ただし HDN-30 を含む) の二段階反応では第一段反応後 76% のフルオランテンが水素化され、二段の反応を通じてフルオランテンのコーキングによる損失はほとんど観測されなかった。また、ペンタコサンの分解率は合計で 62% に達し、一段階反応にくらべて 26% 増大した。ペンタコサン単独あるいはテトラヒドロフルオランテン (4 HFL) との混合物に対しては、420°C-3 時間の一段階反応 (触媒: HDN-30+シリカ-アルミナ) で、それぞれ 79, 73% のパラフィン分解率を与えた。つまり、4 HFL はフルオランテンと異なり、パラフィン分解を阻害しないことになる²⁾。

4 考 察

多段階液化プロセスで循環使用される液化溶剤 (一次液化油の

軽・重油留分)に蓄積・濃縮される長鎖パラフィン類を、液化油の接触二次水添工程で効率よく水素化分解し、ガソリン・灯油留分 ($C_5 \sim C_{15}$ 程度) のパラフィン類を製造することは、溶剤の液化能維持ならびに液化油製品の品質向上の点から非常に有用である。本研究で試みた液化重質留出油の低温水素化・高温水素化分解 (各段階で異なった触媒を用いる) の二段階水素化分解処理では、 $C_{18} \sim C_{30}$ (C_{25} を最大とする組成) パラフィン類を $C_8 \sim C_{26}$ (C_{18} を最大とする組成) パラフィン類にほぼ選択的に分解することができた。これは、第一段において高水素化能を有する KF-840 触媒 ($NiMo/Al_2O_3$, 日本ケッチェン社製) が芳香族成分の水素化を十分に進行させ、つづく第二段において高分解能を有するシリカ-アルミナ触媒が KF-840 と協同して効率よくパラフィン類の水素化分解反応を進行させることができたことによると理解できる。図 3 に示したように、高温の一段階反応では水素化が十分に進行しないため、芳香族成分が触媒の酸性活性点に吸着してパラフィンの活性点への吸着を阻害し、このためパラフィン類の分解反応が進行しない。強吸着芳香族成分は、反応時間の経過とともにコークスに変質する。これに対して、二段階反応では第一段の低温水素化処理により芳香族成分が十分に水素化されるため、つづく第二段反応では芳香族成分の触媒上への強吸着がなくなり、パラフィン類の分解反応も円滑に進行するものと考えられる。フルオランテンとペンタコサンの混合物に対する二段処理において、第一段の低温水素化反応がフルオランテンをテトラヒドロ体あるいはさらに水素化度の高いフルオランテン誘導体に水素化し

て、つづく第二段の高温反応でパラフィンが分解されることが明瞭に示された。ここで、二段反応のパラフィン分解率 (62%) が $n-C_{25}$ パラフィン (ペンタコサン) 単独系あるいはテトラヒドロフルオランテン共存系の一段階反応によるパラフィン分解率 (それぞれ 79, 73%) より 15% 程度低いのは、第一段反応で水素化されずに残存するフルオランテン (24%) の阻害効果に基づくものであろう。また、二段階反応では酸触媒がパラフィンに有効に作用するため熱反応の寄与が減じ、生成パラフィンの鎖長もやや短くなったと考えられる。

液化重質油を二次水素添加のフィードとする場合に観測される触媒の活性低下を抑制する点でも、二段階水素化処理は一段階処理にくらべて優れている。つまり、第一段の低温水素化処理によりコークス前駆体を形成しやすい極性成分をコーキングの進行しにくい温度⁹⁾で十分水素化し、その分解反応性を向上させると同時に、共存芳香族成分に水素供与能を与えて溶媒としての働きを強化して、つづく第二段反応でコーキングすることなく分解・軽質化することができたと推定される。

各段階における触媒の組み合わせ、最適反応条件あるいは溶媒効果を検討・探索することにより、パラフィン分解率、脱窒素率の向上ならびに反応条件の緩和・反応時間の短縮が期待できよう。

- 8) M. L. Gorbaty, B. M. Harney, "Refining of Synthetic Crudes", *Advances in Chemistry Series, Am. Chem. Soc.*, 179, p. 166 (1979).

Two-stage Hydrocracking of Long-chain Paraffins Contained in the Heavy Distillate in a Coal Liquid

Isao MOCHIDA*, Kinya SAKANISHI, Yoza KORAI
and Hiroshi FUJITSU

*Research Institute of Industrial Science, Kyushu University;
Kasugakoen, Kasuga-shi 816 Japan*

Two-stage hydrocracking of heavy distillate in a coal liquid was studied to find a procedure to crack long-chain ($C_{18} \sim C_{30}$) paraffins contained in the distillate (the content: 23 wt%); under hydrogen pressure of 150 atm at 380°C of the first stage with a commercial Ni-Mo/ Al_2O_3 catalyst (HDN-30) and at 420°C of the second stage with HDN-30 and silica-alumina (low alumina) catalysts. A single-stage hydrocracking of the distillate at 420°C with HDN-30 alone or HDN-30 and silica-alumina cracked only 21 or 41%, respectively of C_{25+} paraffins. The two-stage reaction was very effective to crack their 61% principally into $C_{11} \sim C_{20}$ paraffins with least amount of dry gases ($\sim 3\%$). The first stage hydrogenated extensively polar and aromatic fractions in the distillate. Such fractions may be strongly adsorbed on the acidic sites of the catalyst to prohibit the interaction of paraffins with the catalyst. However, their hydrogenation, hydrodenitrogenation or hydrodeoxygenation weakens their adsorption to allow the cracking of long-chain paraffins on the acidic sites in the second stage. The reaction of model mixture of pentacosane and fluoranthene or tetrahydrofluoranthene under the same conditions confirmed the scheme of the single- and two-stage hydrocrackings described above. A better hydrogenation catalyst (KF-840, Nippon Ketjen Co., Ltd.) with the aid of silica-alumina increased the conversion of C_{25+} paraffins in the distillate up to 75% in the two-stage hydrocracking.