(日本化学会誌, 1989, (4), p. 764~766)

© 1989 The Chemical Society of Japan

石炭液化油軽油留分の複素環除去処理が 改質反応に与える影響

(1988年6月9日受理)

佐藤利夫*・葭村雄二・島田広道・松林信行・西嶋昭生

伊藤伸一郎**・小中原猛雄**・佐藤謙二**

1 緒 言

石炭液化プロセスで得られる軽油および灯油留分は、セタン価あるいは煙点が高いため、その用途開発にあたっては、これを水素化分解し、ガソリン留分を得ることが好ましいと考えられる。石炭液化油の改質・精製反応を行ない、ガソリンなどの軽質留分を得るためには芳香環の開裂反応をとまな水素化分解触媒を用いることが必要であり、このためにはゼオライト系触媒の導入が有効であると考えられている¹⁾。しかしながら、ゼオライト系触媒を液化油灯油あるいは軽油留分の水素化分解反応に直接利用した場合液化油は多環芳香族に富むため、触媒上へ炭素質が急激に析出し、触媒活性が低下することが明らかにされている²⁾。そこで、水素化活性の高い触媒を用い、まず芳香環の水素化を行ない、ついで水素化分解活性の高いゼオライト系触媒を用いて芳香環の開裂を行ない、軽質化を行なう二段階水素化反応を検討した結果、灯油留分については良好な結果が得られている¹⁾³⁾。しかしながら、軽油留分については第二段反応でゼオライト系触媒を用いても軽質化が困難であることがわかった³⁾。この原因として、石炭液化油中の塩基性窒素含有化合物など複素環式化合物により容易に被毒されることが考えられる。そこで本研究では酸、あるいは塩基などを用い、液化油軽油留分から選択的に複素環式化合物を除去することにより効率よく軽質化反応を行ない、軽油留分をガソリン留分に転換させることを試みた。

2 実 験

出発原料には Illinois 炭液化油軽油留分を使用した。原料油の性状を表1に示す。

前処理として酸洗浄、塩基洗浄および水洗浄を行なって、それ

ぞれ塩基性成分、酸性成分および塩類を除去して反応に用いた⁴⁾。具体的には、0.1 mol・dm⁻³ 塩酸、0.1 mol・dm⁻³ 水酸化ナトリウム水溶液および蒸留水それぞれ 200 ml と、原料油 200 ml を分液漏斗に入れ、10 分間激しくふりまぜた。放置後、水層と油層が分離するのを待ち、油層をとり出した。上記の操作はいずれも3回ずつ行なった。また、酸塩基両成分を抽出するために上記処理を組み合わせて行なった。つぎに、ロータリーエバポレーターおよび無水硫酸ナトリウムを用いて油層中の水分を除去した。

触媒としてアルミナ担体にニッケルおよびモリブデンを含浸担持し、NiO (6 wt%)・MoO₃ (20 wt%)/Al₂O₃ の組成を有する触媒(以下、A触媒と略記する)を調製して液化油の第一段反応に用いた。また第二段反応に用いる触媒担体としてY型ゼオライト70 wt%, アルミナ30 wt% からなる混合物を担体として調製し、つぎにこの担体にニッケルおよびモリブデンを含浸担持し、NiO (2 wt%)・MoO₃ (7 wt%)/Y-Zeolite-Al₂O₃ の組成を有する触媒(以下、B触媒と略記する)を調製した。触媒は硫化後(5 vol% H₂S/H₂, 400°C, 2時間)、それぞれの反応に用いた。液化油軽油留分の二段階水素化反応では、第一段反応で水素化活性の高いA触媒を用いて芳香環の水素化および脱窒素反応を、第二段反応で水素化分解活性の高いB触媒を用いて芳香環の開裂反応を行なった。第一段反応はガス流通式オートクレープ(500 ml)を用い、

Table 1 Properties of coal-derived light oil

Properties		
Gravity	15/4°C	0.9872
HPLC	S	20.0
(wt%)	1 A	35.0
	2 AN	29.1
	2 AB	8.4
	3 A	7.5
	PP	7.4
	C (wt%)	88.6
H	(wt%)	9.5
N	(ppm)	3600
S	(ppm)	1000
O	(wt%)	1.3

2 AN: Naphthalene type, 2 AB: Biphenyl type, PP: Polar compounds.

通商産業省工業技術院化学技術研究所, 305 つくば市東
** 東京理科大学理工学部工業化学科, 278 野田市山崎東亀山

- 1) A. Nishijima, S. Yoshitomi, H. Shimada, Y. Yoshimura, T. Sato, N. Matsubayashi, "Proceeding 9th International Congress on Catalysis", The Chemical Institute of Canada, Vol. 1, p. 174(1988).
- 2) A. Nishijima, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayashi, *Studi. Surf. Sci. Catal.*, **34**, 39 (1987).
- 3) 西嶋昭生, 佐藤利夫, 島田広道, 松林信行, 葭村雄二, 伊藤伸一郎, 日本化学会第56春季年会講演予稿集, p. 934 (1988).

- 4) 森田弥左衛門, 小暮幸全, 野村 明, 丹羽吉夫, 磯貝房子, 早水紀久子, 鈴木守夫, 大島 哲, 島田和夫, 湯村守雄, 武松敏式, 燃協誌, **62**, 828(1983).

Fig. 1 Distillation curves of first stage products

□ : Feed (light oil), ▲ : Not treated,
○ : Acid treated

Fig. 2 Distillation curves of second stage products

□ : Feed (light oil), ○ : First stage product,
▲ : Not treated, △ : Acid and base treated

原料油 200 g, 触媒 10 g を装入し, 水素圧 14.7 MPa, 水素流量 1000 ml/min, 反応温度 400°C, 反応時間 2 時間の条件で行ない, 第二段反応はパッチ式オートクレープ (50 ml) に二次原料 10 g, 触媒 0.5 g を装入し, 水素初圧 9.8 MPa, 反応温度 425°C, 反応時間 2 時間の条件で行なった。

生成物の分析にはキャピラリーガスクロマトグラフィーを用いた。窒素含有量は窒素分析装置 (三菱化成 TN-02) により, また蒸留曲線は蒸留ガスクロマトグラフィーにより求めた。

3 結果および考察

原料軽油にはフェナントレン類, アントラセン類などの三環芳香族化合物が多く含まれており, またベンゾキノリン, カルバゾール, メチルカルバゾールなどの含窒素複素環化合物も検出された。図 1 および 2 に生成物の蒸留曲線を示す。図 1 から, 第一段

Table 2 Nitrogen contents in feed and products

Treatment applied	Feed (ppm)	First stage hydrogenation (ppm)	Second stage hydrocracking (ppm)
Not treated	3600	600	37
Water washed	3600	540	35
Base treated	3400	410	22
Acid treated	1900	86	4
Base and acid treated	1700	54	4

水素化反応後の生成物の蒸留曲線は複素環除去処理の有無にかかわらずほぼ同じであることがわかった。一方, 図 2 から, 第二段反応後の蒸留曲線は複素環除去処理の有無により大きく異なっており, 酸処理により塩基性化合物を抽出すればガソリン留分の生成率がいちじるしく増大することが明らかになった。しかしながら, 塩基処理 (酸性物質, 主として酸素化合物の除去), 水処理 (塩類の除去) ではガソリン留分の収率が未処理のものとはほとんど同じであり, ガソリン留分の生成には有効でないことが明らかとなった。また, 酸処理および塩基処理をあわせて行ない, 塩基成分と酸性成分を抽出除去した場合も, 酸処理のみの場合とはほぼ同様な結果を与えている。

以上, これらの結果をあわせ考えると, 酸処理により触媒被毒成分が除去されていると考えられ, ゼオライト系触媒の活性低下の要因としては軽油留分中の塩基性成分が考えられる。そこで, 塩基性成分である窒素含有化合物に着目し, 抽出除去, 第一段および第二段反応工程における原料および生成物中の窒素濃度の減少挙動を調べてみることにした。表 2 に各工程における液化油中の窒素成分の挙動を示す。酸洗浄を行なった結果, 窒素成分がかなり減少していることがわかった。一方, 塩基洗浄および水洗浄を行なった場合は, 窒素成分はほとんど減少していないことがわかった。以上の結果から, 酸性成分および塩類は, 第二段反応におけるゼオライト触媒の活性低下にはあまり影響を与えておらず, 塩基性窒素成分が減少したことが, 最終的に, より有効にゼオライト触媒の活性維持に寄与していることが明らかになった。

4 結 論

液化油の二段階改質・精製反応において, 液化油の酸洗浄を行なえば塩基性含窒素化合物が多く除去され, 第二段反応においてゼオライト触媒の活性低下が防止でき, 効率よく軽質化が進行することが明らかになった。一方, 塩基洗浄による酸性成分の除去, および水洗浄による塩類の除去は, 第二段反応におけるゼオライト触媒の活性低下防止にはあまり影響を与えないことが明らかとなった。

本研究を遂行するにあたって, 石炭液化油の試料を提供していただいた新エネルギー総合開発機構に感謝します。

Heteroatom Removal from Coal-derived Light Oil and Its Effect on Catalytic Reaction

Toshio SATO*, Yuji YOSHIMURA, Hiromichi SHIMADA,
Nobuyuki MATSUBAYASHI, Akio NISHIJIMA,
Shinichiro ITO**, Takeo KONAKAHARA**
and Kenji SATO**

National Chemical Laboratory for Industry ; Higashi, Tsukuba-shi 305 Japan

*** Faculty of Science and Technology, Science University of Tokyo ; Higashikameyama,
Yamazaki, Noda-shi 278 Japan*

A zeolite catalyst showed high hydrocracking activity in a two stage upgrading process of coal-derived distillate. However, the zeolite was easily poisoned by the adsorption of heterocyclic compounds such as quinolines and carbazoles present in coal-derived light oil and lost its catalytic activity considerably. The removal of the heterocyclic compounds before hydrocracking was carried out by a combination of acid and base treatments, followed by washing of salts. Incorporated treatment of coal-derived distillate with acid in the two stage hydroprocessing resulted in the great increase of gasoline yield in the products.

~~~~~