

減圧残渣油および水素化脱硫油の構造解析

光来, 要三
九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

古森, 丈雄
バイオニクス(株) | 九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

持田, 勲
九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻

<https://doi.org/10.15017/16639>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 23 (3), pp.277-283, 2001-12. 九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：

減圧残渣油および水素化脱硫油の構造解析

光来 要三*1・古森 丈雄*2・持田 勲*1

(平成13年10月31日 受理)

Analyses of Petroleum Vacuum Residue before and after Hydrogenated-Desulfurization(HDS)

Yozo KORAI, Takeo KOMORI and Isao MOCHIDA

†E-mail of corresponding author: korai@cm.kyushu-u.ac.jp

Structural and compositional changes of vacuum residue (VRF), its maltene and asphaltene before and after HDS at some temperatures by some catalysts were investigated by ^1H -, ^{13}C -NMR, ESR, TOF-MS and XRD to clarify the sludge structure and its formation mechanism. Such analyses revealed the chemical structure of hydrocarbons, molecular flexibility and molecular weight distribution, entanglement and stacking of alkyl chains and aromatic planes. The metallic content of asphaltene in feed and desulfurized VRF was found much the same although HDS removed metal according to its severity. The aromatic natures of maltene for dissolving activity, molecular weight distribution of asphaltene for solubility and molecular flexibility for entanglement and stacking appeared to influence the sludge formation.

Key word: *Vacuum Residue, Hydrodesulphurization, Maltene, Asphaltene*

1. 緒言

供給原油の重質化傾向に対し、ガソリン、灯軽油などの白油製品の需要の増加という相反する問題の解決法として、残渣油のアップグレーディングが研究されている。重金属・窒素・硫黄・多環芳香族を多く含む石油重質油を付加価値の高い軽質油に転換するには、これらの望ましくない不純物あるいは成分を除去し、分解軽質化・水素化処理が必要となる。これらの反応ではその構成成分であるマルテン、アスファルテンがどのように変化するかを追跡することによって反応の内容を明らかにできる。ところが水素化処理においては、軽質油の収率を向上させると、ドライスラッジの生成によって、精製油の品質低下、反応器・ボイラーなどの輸送管の閉塞、あるいは触媒寿命の低下などが生じる¹⁾。そこで本研究は、減圧残渣油 (Feed Vacuum Residue、以下 VRF) を触媒も温度も異なる条件で水素化脱硫処理 (Hydrogenated Desulfurization、以下 HDS) して生成した VR1、VR2 および一定の触媒で反応温度のみをかえた VR3~VR6 について水素化に伴うマルテン、アスファルテンの構造変化を追跡した。これらの生成油中、VR1、VR4、VR5 および VR6 ではスラッジの生成が認められたことから、各 VR について、マルテン、アスファルテンの溶解度及び構造を

解析することによって、その形成機構の推定も試みた。

2. 実験

2.1 試料

中東系の Vacuum Residue (VRF) およびその水素化脱硫処理油 (HDS-VR1~VR6) を用い、それぞれヘプタン抽出によって、ヘプタン可溶分 (マルテン: HS)、ヘプタン不溶分 (アスファルテン: HI) に分別した。HS は、活性アルミナカラムクロマトによって、さらに飽和成分 (Sa)、芳香族成分 (Ar)、及び極性成分 (Po) に分別して、各種分析に供した²⁾ (Figure 1)。

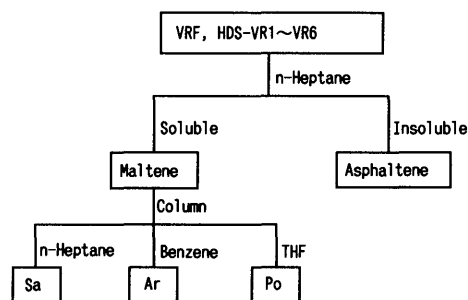


Figure 1 Solvent fractionation procedure

2.2 構造解析

溶媒分別およびカラムクロマトによって分離した各

*1 量子プロセス理工学専攻

*2 卒業生 量子プロセス理工学専攻修士課程
(現在 バイオニクス(株))

成分について、元素分析、 ^1H , ^{13}C , $\text{DD}^{13}\text{C-NMR}$, TOF-MS, IR, ESR, XRD 測定を行った。XRD 測定は水平型の温度可変 XRD 測定装置 (RIGAKU RINT2000, 線源: $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.542\text{\AA}$)) を用いて、40kV, 30mA で $0.2^\circ / 25 \text{ sec}$ のスローステップスキャンを行った³⁾。また、ESR 測定は、JES-RE2X を用いて、Power: $1\mu\text{W}$, Field Modulation Frequency: 100 kHz, Sweep Width: $7.5 \times 10 \text{ mT}$, Field Modulation Width: $0.32 \times 1 \text{ mT}$, Sweep Time: 4 min, Receiver Gain: 1.6×100 , Time Constant: 0.03 sec で行なった⁴⁾。

3. 結果

3.1 VR およびその水素化処理物の構造解析 VR (VRF, VR1, VR2)

VR およびその分別成分の組成と元素分析結果を Table 1 にまとめた。原料 VR は、アスファルテンを 6.2 wt% 含有しており、硫黄、金属 (Ni+V) 含量はそれぞれ 4.3 wt%, 110 ppm である。これらの含量は水素化脱硫処理によって大きく減少し、それぞれ VR1 では 1.8, 0.26, 21 ppm, 0.93, 0.33, 2 ppm であった。

Figure 2 に、水素化脱硫処理前後における VRF のトルエン/ヘプタン混合溶媒中での溶解度を示した。同一トルエン添加量で見ると、原料 VR と VR1 は VR2 に比べて、より少ないヘプタン量でスラッジ(不溶分)を生成していることから、原料 VR と VR1 中のアスファルテンの溶解度が低いこと、あるいはマトリックス溶媒であるマルテン成分の溶解力が小さいと考えられる。VR2 はスラッジを含有していないのに対して、VR1 は少量のスラッジを含有していることから、トルエン/ヘプタン混合溶媒は原料マルテン成分の溶解力を低下させているといえる。一方、Table 1 に示されるように、HDS 処理は、VR の H/C を増加させ、N/C および金属含量を低下させており、その程度は二種の生成油で、金属含量を除いては殆ど変わらない。

Figure 3 および 4 に、 ^{13}C と $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを示した。それぞれのスペクトル帰属は既報に従いおこなった^{5) 6)}。原料 VR およびその HDS 処理油の fa (芳香族炭素含率) は、それぞれ 0.31 および 0.17, 0.20 であることから、非芳香族炭素の割合、すなわち水素化深度の序列は $\text{VR1} > \text{VR2} \gg \text{原料 VR}$ となる。HDS 処理によって、130 ~ 150 ppm の芳香族置換炭素、ならびに末端メチル基に帰属される 0.3 ~ 1.0 ppm のピークが顕著に減少していることがわかる。

Figure 5 に IR スペクトルを示した^{7) ~ 10)}。IR スペクトルの帰属は既報に従った¹¹⁾。HDS 処理によって、

Table 1 Elemental analyses of VRF and its derived fraction

Sample	Yield [%]	NC						Ni+V [ppm]	$^{13}\text{C-NMR}$ fa
		C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	O+S [wt%]	H/C [mol/mol]	N/C [mol/mol] ($\times 10^{-3}$)		
VRF	100	84.3	10.9	0.25	4.50	1.55	2.54	110	0.31
Ma	93.8	84.3	11.0	0.24	4.52	1.55	2.44	—	0.29
As	6.20	82.5	7.46	0.99	9.07	1.08	10.3	—	0.54
VR1	100	87.0	12.7	0.06	0.24	1.73	0.59	21	0.17
Ma	98.2	87.1	12.8	0.04	0.10	1.75	0.39	—	0.15
As	1.77	84.1	8.04	0.89	6.98	1.14	9.07	—	0.53
VR2	100	87.1	12.4	0.07	0.36	1.70	0.69	2	0.20
Ma	99.1	87.1	12.5	0.07	0.36	1.71	0.69	—	0.18
As	0.93	83.6	7.72	0.96	7.75	1.10	9.85	—	0.53

Ma: Maltene As: Asphaltene

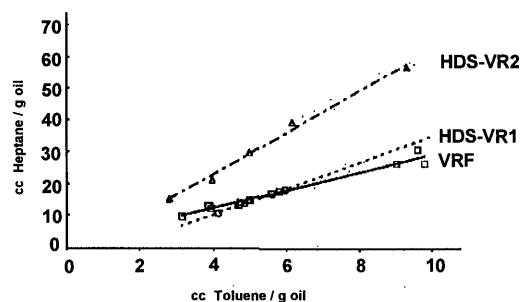


Figure 2 Solubility of VRF in the mixture of toluene and heptane

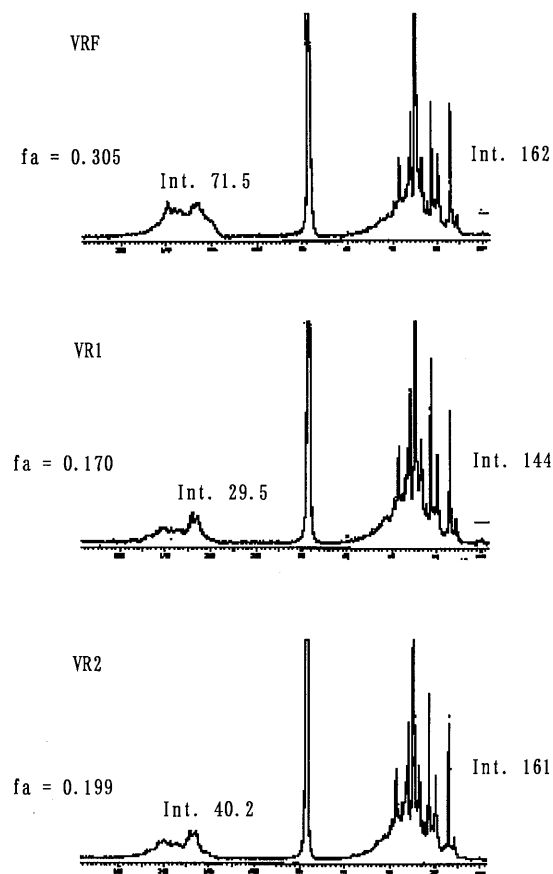
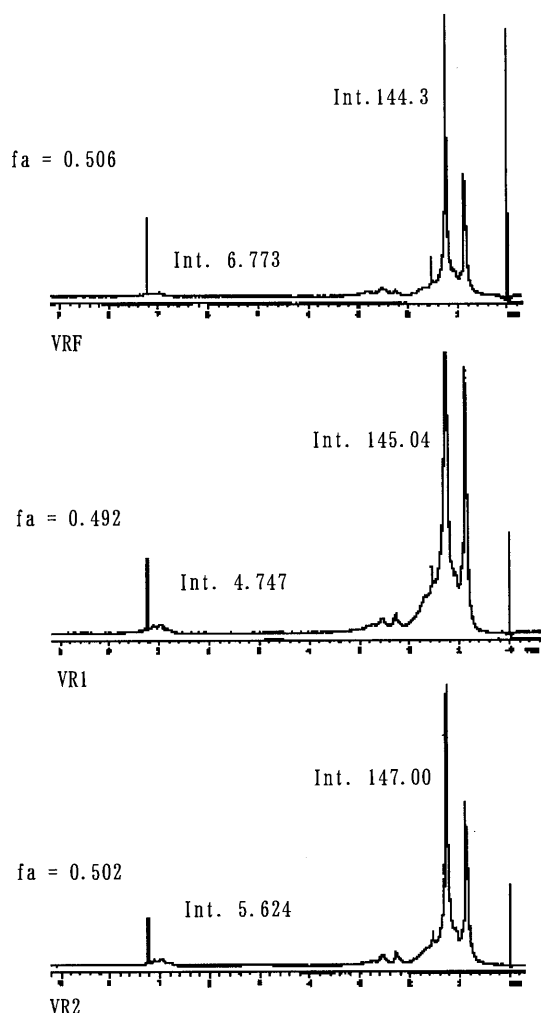


Figure 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of VR

Figure 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of VR

1600 ~ 1700 cm^{-1} 付近の吸収が減少しており、その程度は VR2 の方が顕著であることがわかる。

Figure 6 に室温、100 $^{\circ}\text{C}$ 、250 $^{\circ}\text{C}$ におけるスローステップスキャンモードの XRD プロファイルを示した³⁾。VR は、いずれも 20 $^{\circ}$ 付近の脂肪族側鎖の絡み合いに由来するピークと 23 $^{\circ}$ 付近のパラフィン結晶に由来するピーク、ならびに 26.5 $^{\circ}$ 付近の芳香族環積層に由来するピークが重なり合ったブロードなピークを与えている。250 $^{\circ}\text{C}$ までの加熱によって、ブロードなピークは低角側へシフトし、その強度は小さくなっている。VR の HDS 処理によって、23 $^{\circ}$ と 26.5 $^{\circ}$ のピークの寄与が低下し、回折ピークがシャープになっていることがわかる。特に、100 $^{\circ}\text{C}$ において VR2 のピークがシャープになっていることが注目される。250 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱すると、HDS 処理した VR1 と VR2 は、いずれも殆ど回折ピークを示さなかった。

アスファルテン (VRF, VR1~VR6)

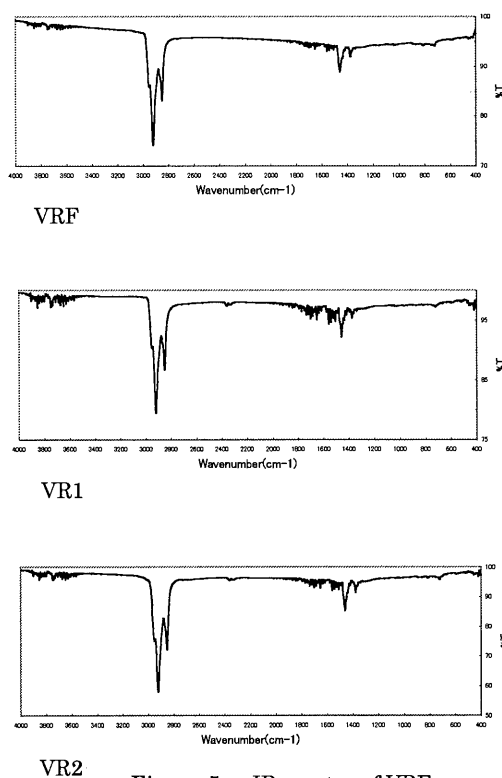


Figure 5 IR spectra of VRF

Table 2 Elemental analyses of asphaltene

Sample	反応温度 [$^{\circ}\text{C}$]	収率 [%]	C [wt%]	H [wt%]	N [wt%]	O+S [wt%]	H/C [mol/mol]	Ni [ppm]	V [ppm]
VRF	—	6.20	82.5	7.46	0.99	9.07	1.08	225	645
VR1	379.3	1.77	84.1	8.04	0.89	6.98	1.14	—	—
VR2	359.8	0.093	83.6	7.72	0.96	7.75	1.10	—	—
VR3	359.4	2.87	83.2	7.97	1.07	7.58	1.14	190	485
VR4	389	2.04	83.8	7.58	1.15	7.29	1.08	260	610
VR5	394.2	1.35	84.8	6.92	1.14	6.80	0.97	265	575
VR6	404	0.86	87.9	6.79	1.10	5.24	0.92	245	495

Table 2 に、アスファルテンのみの元素分析結果を示した。反応温度が約 380 $^{\circ}\text{C}$ 以上であるとスラッジが出来る傾向が認められた。アスファルテンの H/C 比は、反応温度とともに減少している。これらのことから、残存アスファルテンの環が増大し、アルキル基が脱離していることが明らかである。Figure 7 に、VRF、VR1 および VR2 から得られた固体 $^{13}\text{C-NMR}$ (CP/MAS 法) スペクトルを示した^{12) 13) 14)}。HDS 処理した VR1 と VR2 のアスファルテンの方が 110 および 150 ppm のピーク強度が若干低いことを除いて、いずれのアスファルテンも同様なスペクトルを示した。アスファルテン成分の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定したところ、HDS 処理によって、2.4 ppm 付近のピークと芳香

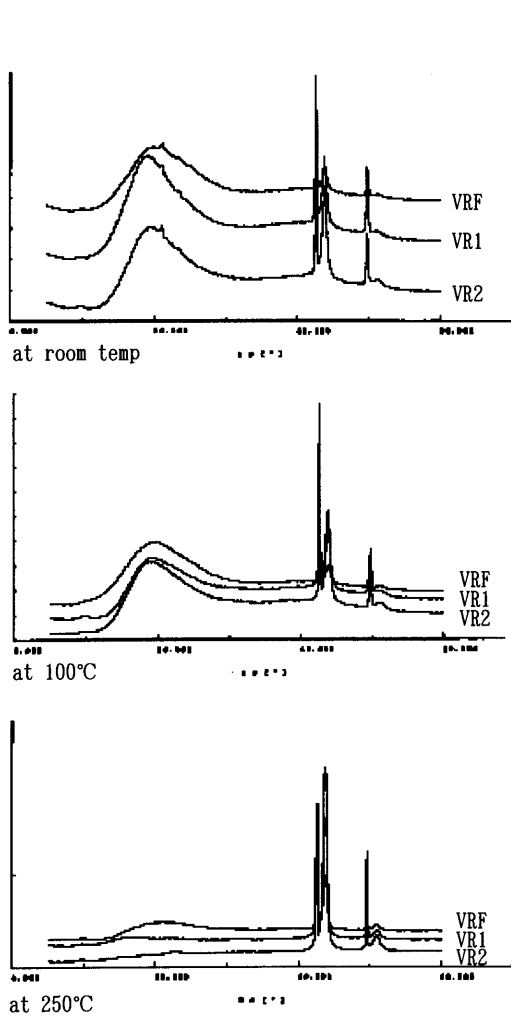


Figure 6 XRD profiles of VR at various temperature

族水素に由来するピークに違いが見られるものの、いずれのアスファルテンも同様なスペクトルを示した。

Figure 8 に、VRF、VR1 および VR2 の Dipolar Dephasing ^{13}C -NMR のスペクトルを示した^{15) 16)}。VRF、VR1 に比べ VR2 では、50 μsec あたりからのピークの減衰がみられ、緩和時間が早いことがわかる。つまり、VR2 分子の自由度が高くなっている。このことから、VR1 に比べ、VR2 アスファルテンの分解反応が進んでいることが推定される。

Figure 9 に、VRF、VR1 および VR2 のアスファルテンの ESR スペクトルを示した。中央に芳香族フリーラジカルに起因する大きなピークと、左右に各 8 本のバナジウムに起因するピークが確認された。VR1 と VR2 では重金属含有量に約 10 倍の違いがあるのだが、ピーク強度にほとんど差が見られなかった。アスファルテンの IR スペクトルからも殆ど差異は見られなかった¹¹⁾。

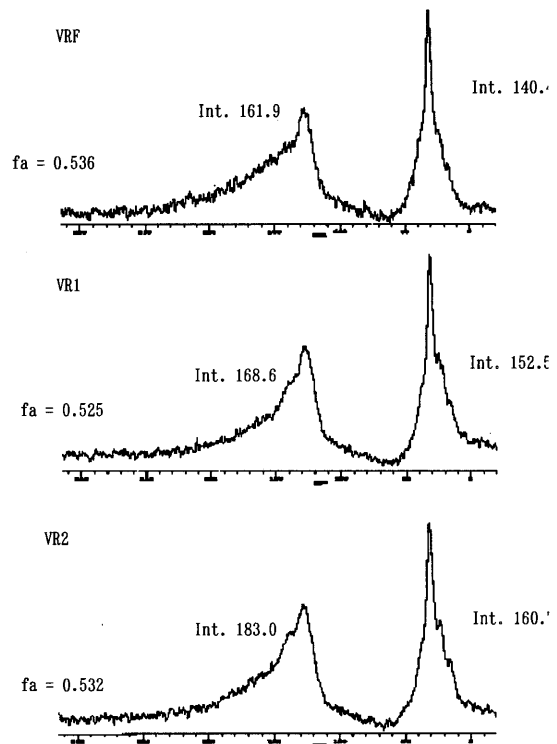


Figure 7 Solid ^{13}C -NMR spectra of asphaltene

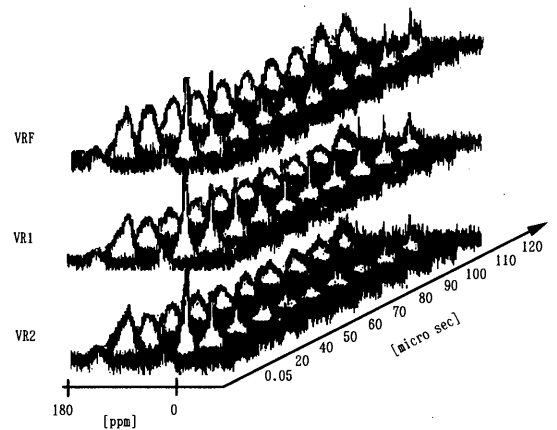


Figure 8 Dipolar dephasing ^{13}C -NMR spectra

Figure 10 に、VRF、VR1 および VR2 のアスファルテンの XRD プロファイルを示した³⁾。いずれのアスファルテンも、 20° 、 26.5° 、および 42° に明確なピークが観測されている。HDS 処理によって、室温での XRD における 20° のピークが大きくなっている。高温における XRD 測定においては、回折強度が減少し、 26.5° 付近のピークが先鋭化した。VR2 アスファルテンは 26.5° 付近のピーク強度が比較的小さく、 20° 付近のピークが顕著に減少しており、全体のピークが先鋭化した。

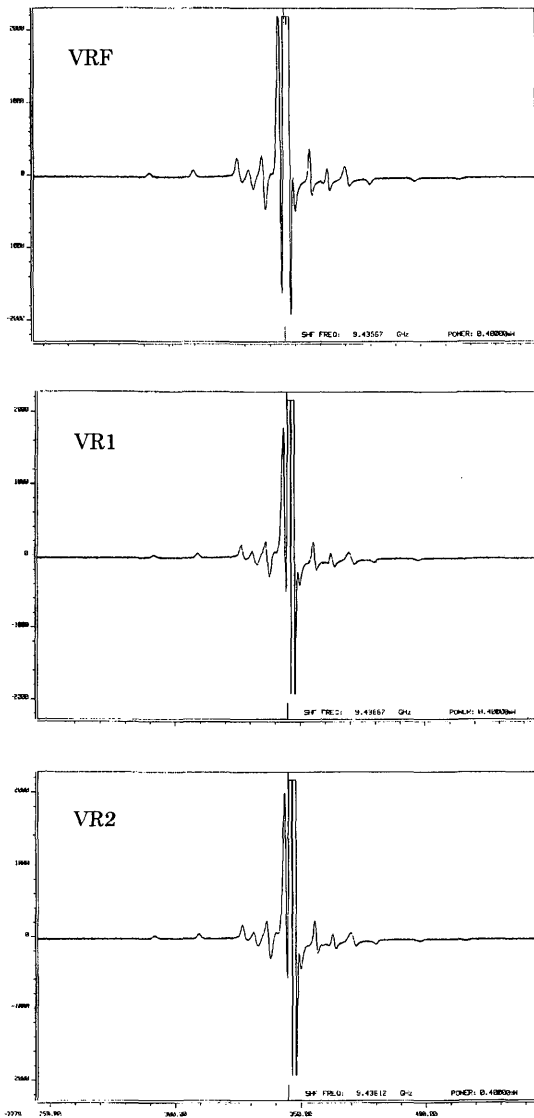


Figure 9 ESR spectra of asphaltenes

Figure 11 に、アスファルテンの TOF-MS 測定結果を示した¹⁷⁾。VRF では、分子量約 2000 に主な分布がある。HDS 処理をすることで、分子量約 200~800 のものが生成する。スラッジの出来ない VR2 では、この領域のスパイクピークが支配的だが、スラッジの出来る VR1 では、まだ分子量約 2000 のものが大半を占めていることがわかる。VR3~VR6 を比較すると、反応温度の高い VR5、VR6 に分子量約 200~800 に低分子量成分のスパイクピークが広がり、この領域のピークが支配的となった。

マルテン (VRF、VR1、VR2)

Figure 12 に、マルテンの ¹³C-NMR スペクトルを示した。いずれの成分でも、スペクトルの形状は基本

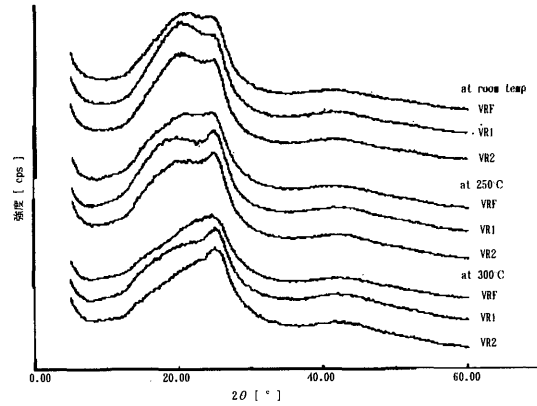


Figure 10 XRD profiles of asphaltene

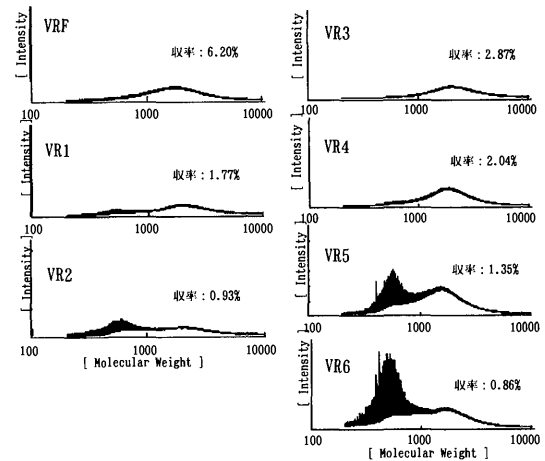


Figure 11 TOF-MS spectra of asphaltene

的に同じであるが、fa(C および H)の序列は、原料 VR > VR2 > VR1 の順であった。HDS 処理によって、¹³C-NMR スペクトルにおける 125 ppm 付近のピークが大きくなり、かつ先鋭化し、120 ppm と 130 ~140 ppm 付近のピーク強度が減少した。特に、VR2 は、125 ppm 付近のピークが明らかに大きくなっている。Figure 13 に TOF-MS 測定結果を示した¹⁷⁾。VRF > VR1 > VR2 とマルテンの分子量分布が低分子側に移行していることがわかる。

4. 考察

4.1 スラッジの生成機構

アスファルテンの溶解性とそのマトリックスであるマルテンの溶解力は、VR のトルエン溶液へのヘプタン添加による溶解度低下に伴う固形分の析出すなわちスラッジとしてのアスファルテンの析出挙動に影響を及ぼす。マルテンの芳香族性は、アスファルテンの溶解を促進する一方で、パラフィンやシクロパラフィ

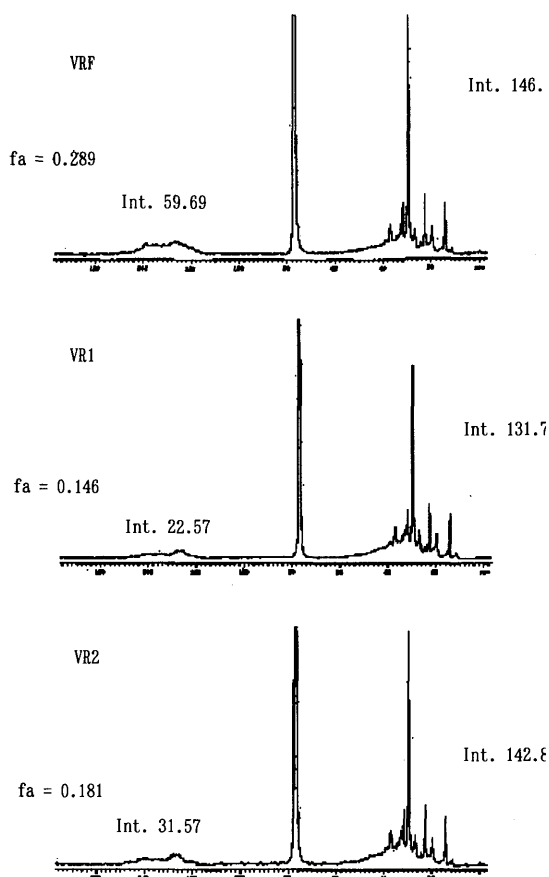


Figure 12 ¹³C-NMR spectra of maltene

ンは非常に極性と芳香族性が高いアスファルテンに対しては溶解力が乏しい。従って、マルテンが過度に水素化されると、その溶解力が低下し、アスファルテンが水素化されない場合には、そのスラッジとしての析出が促進されよう。芳香族環サイズが小さく、アルキル側鎖の数が多ければ、アスファルテンの溶解性が向上することから、アスファルテンの水素化が進行すれば、その溶解性が改善される。従って、脱アルキル反応を進行させることなく、アスファルテンの芳香族環の水素化を進行させる必要がある^{18) 19)}。

本研究で用いた3種のVRでは、そのNMRにおける構造パラメータはかなり似通っているが、VR2中のアスファルテンは比較的多くのアルキル側鎖を有しており、また温度可変XRDプロファイルでは150～250℃において芳香族の積層が小さく、またアルキル側鎖の絡み合い相互作用も小さいようである。VR2中のアスファルテンは、より多くの硫黄や金属が除去されており、その平均芳香族環数はより小さいと見積もられる。従って、VR2中のアスファルテンは、マルテンあるいはトルエン中でより溶解性が改善されている

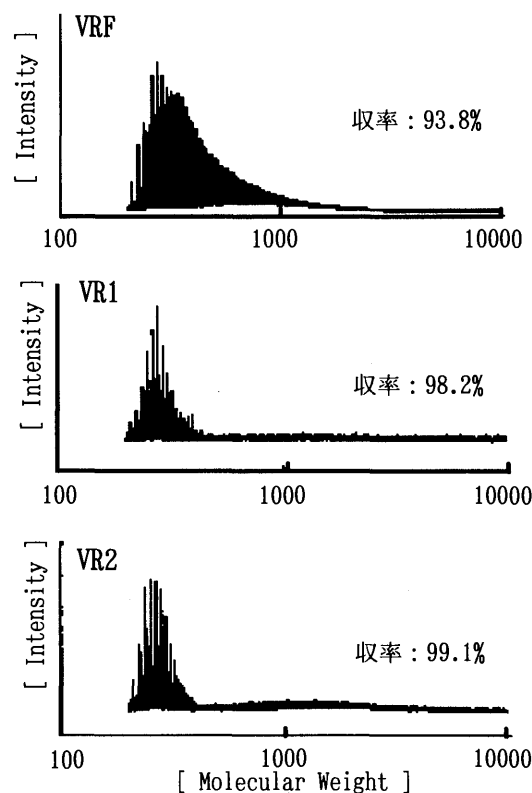


Figure 13 TOF-MS spectra of maltene

ように見受けられる。VR中のマルテン成分は、アスファルテン成分の芳香族積層相互作用を弱める溶媒成分としての役割を果たしており、このような溶媒効果はHI成分に対するトルエンの添加によっても同様に観測されている³⁾。VR1中のマルテンは、より水素化されており、芳香族性が低いため、VR2中のマルテンの方が若干アスファルテンに対する溶解度が高いようである。

触媒水素化処理による違いを比較すると、VR1で使用した触媒の方がよりHDSと芳香族の水素化に対して高い活性を有しているものの、その活性はマルテンや比較的軽質なアスファルテンに限定されているため、残存しているアスファルテンはHDSにより水素化改質を受けているが、同時に熱的に脱アルキル反応を被っている。また、上述したように、マルテンが過度に水素化されると、アスファルテンに対する溶解力が低下する。これに対して、VR2のHDSに使用した触媒は、残存しているアスファルテンをも水素化改質し、その脱硫や脱金属反応を進行させているため、より高い溶解性を有しているといえる。VR中のアスファルテンあるいはそのより重質な成分が触媒上に強吸着すると、マルテンはあまり触媒と接触することができないため、その水素化反応があまり進行しないと考えら

れる。これらのことから、触媒の細孔径および細孔容積が、アスファルテンの選択的改質に対して非常に重要であることがわかる。

TOF-MSによると、原料残油中のアスファルテンは分子量200~10,000の幅広い領域に単分散している。脱硫後も分子量分布領域は200~10,000であるが、分解の進行により分子量200~800に多数のスパイクが出現し、アスファルテン構成分子の低分子化が進んでいる。触媒の細孔が大きい程、反応温度が高い程、この領域が強調され、原料残油のアスファルテンが示した中心部は減少している。

一方、分子量5,000~30,000の領域はピークの裾野になって最重質成分に対応しているが、この領域の強度も脱硫条件によって変化している。つまり、触媒の細孔径が小さい時この領域の強度が増加しているが、反応温度の上昇に対しては5,000~10,000の領域がやや減少し、それ以上の成分の変化は小さく、380°C以上ではスラッジの種になると考えられる。したがって、HDS処理条件の苛酷度や使用する触媒の物性や活性によって、アスファルテンとマルテン成分中の芳香環の水素化深度や脱ヘテロ原子、脱アルキル反応の進行度が異なることから、VRのHDS処理におけるスラッジ生成を抑制するためには、アスファルテンの溶解性とマルテン成分の溶媒としての溶解力のバランスを維持する触媒・反応温度が重要であることが明らかである。しかし、本研究でスラッジを形成する成分を同定できていない。スラッジそのものを解析する必要がある。

4.2 VRの脱硫反応追跡

脱硫反応におけるVRの構造変化、とくに分子量変化がTOF-MSによって追跡できた。VR中のマルテン、アスファルテンは脱硫反応において、各々留出油あるいはマルテンに軽質化されるが、加えて残存生成するマルテン、アスファルテンの構造が変化していた。TOF-MSによれば、マルテンは全体として軽質化しており、アスファルテンには分子量200~800の成分が生成している。後者は多数のスパイクとなっているから、長鎖パラフィンの生成が示唆される。この成分に反応の苛酷度を反映しているが、詳細な構造の解析によってアスファルテンの反応が明らかにできよう。

参 考 文 献

- 1) Sakanishi, K., Zhao, X.Z., Mochida, I., Sekiyu Gakkaishi, 35(2), 203 (1992)
- 2) 飯島博：石油学会誌, 13, 606 (1970)；燃協誌, 57, 75 (1978)
- 3) 坂西欣也, 真邊 亨, 渡邊 泉, 持田 勲：石油学会誌, 43(1), 10 (2000)
- 4) Sugimoto, Y., Miki, Y., Niwa, Y., Tunnukiji, K., Yamadaya, S., Sekiyugakkaishi, vol. 35, (4), 339 (1992)
- 5) T. Yoshida, Y. Nakata, R. Yoshida, S. Ueda, N. Kanda, Y. Maekawa : Fuel, 61, 824 (1982)
- 6) 早水紀久子, 柳沢勝, 山本修：燃協誌, 67, 388 (1988)
- 7) G. O'Donnell, Anal. Chem., 23, 894 (1951)
- 8) M. L. Stucky, S. S. Kim, O. P. Strausz, "Chemistry of Asphaltene", pp83 (1981)
- 9) J. M. Colin, R. Boulet, J. C. Escalier, Preprints ACS symposium, June, 1988
- 10) V. Calemma, P. Iwanski, L. Montanari, Energy Fuels, 9 (1995) p225
- 11) 持田勲, 藤津博：日本電子ニュース, 21, 101 (1981)
- 12) Miknis, F. P., Maciel, G. E. and Bartuska, Chem. Soc. Div. Fuel Chem., 24, (2), 327 (1979)
- 13) Wilon, M. A., Pugmire, R. J., Anal. Chem., 56, 933 (1984)
- 14) Ohtuka, Y., Nozoe, T., Tomita, A., Tamai, Y. and Hatano, M., Fuel, 63, 1363 (1984)
- 15) Alemany, L. B., Grant, D. M., Pugmire, R. J. and Stock, L. M., Fuel, 63, 513 (1984)
- 16) Alemany, L. B., Grant, D. M., Alger, T. D. and Pugmire, R. J., J. Am. Chem. Soc., 105, 6697 (1983)
- 17) 藤井政喜, 米田俊一, 佐藤正昭, 真田雄三：石油学会誌, 43, (2), 149-156 (2000)
- 18) I. Mochida, X. Z. Zhao, K. Sakanishi, S. Yamamoto, H. Takashima, and S. Uemura, Ind. Eng. Chem. Res., 28, 418 (1989)
- 19) I. Mochida, X. Z. Zhao, K. Sakanishi, Ind. Eng. Chem. Res., 29, 334 (1990)