

## [Regular Paper]

# Hydrocracking of Vacuum Residual Oil (Part 3) Combination of Hydrothermal Cracking and Hydrocracking

Yasuo MIKI<sup>†1)\*, †2)</sup>, Kosaku HONNA<sup>†2)</sup>, Yasuhiro ARAKI<sup>†2)</sup>, Yoshiki IWATA<sup>†2)</sup>,  
Koichi SATO<sup>†1)</sup>, and Hiromichi SHIMADA<sup>†1)</sup>

<sup>†1)</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

<sup>†2)</sup> Petroleum Energy Center, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, JAPAN

(Received August 6, 2002)

An integrated hydrocracking process using a combination of hydrothermal cracking and hydrocracking was proposed and tested using a micro-autoclave. In the first hydrothermal cracking stage, Arab heavy residue was cracked under hydrogen at 8 MPa (cold charge) and 430°C for 2 h. In the second stage of hydrocracking, an alumina-supported nickel molybdenum catalyst was added to the first stage product and hydrocracked under hydrogen at 8 MPa (cold charge) and 410°C for 2 h. Two series of reactions were tested in three cycles. In the first series, fresh catalyst was used in every cycle whereas, in the second series, the same catalyst was used in successive cycles.

Relatively high yields of distillable fraction (VD) were obtained by this integrated hydrocracking process, although 60 wt% was the maximum yield of VD in the hydrothermal cracking process and hydrocracking process. In the first series, the yields of VD and vacuum residue (VR) in the first cycle were 85.7 wt% and 6.7 wt%, respectively. The yields of VD in the second and third cycles were 86.9 wt% and 87.8 wt%, respectively, which indicates that the yield of VD increased with recycling and that the cracking of the hexane-soluble fraction in VR proceeded by recycling. In the second series, the yield of VD in the first, second and third cycles were 86, 86 and 69 wt%, respectively, which suggests that the catalyst activity decreased in the third cycle.

The basic catalytic activities of the fresh catalyst (catal. A), spent catalyst used in the hydrocracking of VR directly (catal. C) and spent catalyst used in the hydrocracking of VR after hydrothermal cracking (catal. B) were measured for hydrogenation, hydrosulfurization and hydrodenitrogenation using 1-methylnaphthalene, dibenzothiophene and carbazole, respectively. Catal. A was most active followed by catal. B for all reactions. Two major explanations are possible why higher VD yield was obtained in this integrated hydrocracking process. First, unstable components in VR were stabilized in the hydrothermal cracking process, so deactivation of catalyst was less compared to catalyst exposed to untreated VR. Second, hydrogenation of unsaturated bonds in VR proceeded during hydrocracking process, so the hydrogenated VR was cracked more easily compared to untreated VR in the hydrothermal cracking process.

## Keywords

Hydrocracking, Hydrothermal cracking, Vacuum residue, Bottom cycle, Spent catalyst,  
Nickel molybdenum alumina catalyst

## 1. 緒 言

自動車、飛行機等現代の輸送機関は化石資源、特に石油に大きく依存しているが、化石資源は有限であり、化石資源を効率的に利用することの重要性は今後飛躍的に増大すると考えられる。著者らは、石油資源の効率的利用法の一つである石油残さから留出油を得る反応について、従来より高い留出油の収率を得るプロセスの開発に関する基礎的研究を行ってきた。これまで、アラビアン・ヘビー油の減圧残油の水素加圧下における分

解反応について、無触媒および触媒存在下における反応性、留出油収率の限界等について検討、報告した<sup>1),2)</sup>。410~450°Cにおける水素化熱分解反応では、分解反応に必要な水素は主としてアスファルテン（ベンゼンに可溶でヘキサンに不溶な蒸留残さ）、マルテン（HS、ヘキサンに可溶な蒸留残さ）等の重質留分から供給されるという長所を有し、反応時間あるいは反応温度の増大とともに留出油収率はある程度高くなるが、反応条件がさらに過酷になると留出油の二次的分解によるガス状成分の生成が顕著になり、留出油収率は60%が限界であった。一方、アルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒を用いた410°Cの反応では、アスファルテンの分解率は高かったがHSから留出油への分解が困難で、無触媒反応に比べて留出油収率の増大は約5%であった。気相水素の消費量は無触媒反応のおよそ5倍

\* To whom correspondence should be addressed.

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

<sup>†2)</sup> (Present) Japan Cooperation Center, Petroleum (JCCP), 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, JAPAN

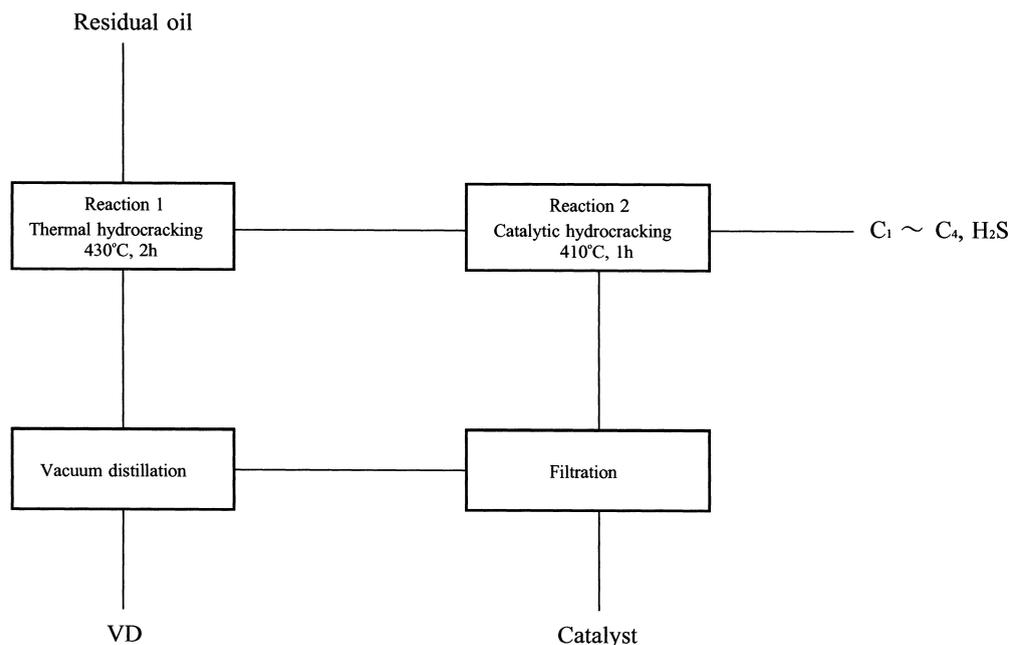


Fig. 1 Block Diagram of the Integrated Hydrocracking Process of Residual Oil

であり、脱硫、脱窒素等に消費されるとともにアスファルテンおよびHSの水素化にも使用され、後者は高価な水素の無駄な消費と考えられた。

触媒を用いた反応で残存するHSを原料油中のHSと比較すると硫黄含有率が非常に低く、H/C値は1.41から1.55に増大したが窒素含有率はわずかに低くなっただけであった。残存するHSの主成分は分子量の大きな縮合多環芳香族化合物の水素化物および窒素原子を含む化合物と考え、このHSの分解をさらに進める手段として、原料油を触媒に接する前により高い温度で熱分解し、熱的に不安定な成分を除いて触媒の活性低下を緩和する方法とHSを含む蒸留残さ留分をボトムリサイクルする方法を組み合わせた複合水素化分解プロセスについて検討し、留油収率が飛躍的に増大する結果が得られたのでここに報告する。

## 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）<sup>1)</sup>を用いた。触媒はKetjenfine 153 ニッケル-モリブデン/アルミナ（3% NiO-15% MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を粉砕し、20~30メッシュの粒分をふるい分け、10% H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>混合ガスの気流中で常圧下、400°Cで予備硫化処理し、冷却後雰囲気へヘキサンで置換し、反応直前にヘキサンを真空排気により除去して使用した。

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、活性アルミナを充填したオープンカラムクロマトグラフィーにより市販の試薬を精製し、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ズールを加えた試料油を用いた。

### 2.2. 実験装置および操作法

#### 2.2.1. 複合水素化分解プロセス

ここで用いた複合水素化分解プロセスの概要をFig. 1に示す。反応は430°Cにおける無触媒下での水素化熱分解工程と、410°Cにおける水素化分解工程からなり、反応ごとに新しい触媒を用いる方法（系列A）と触媒を洗浄して繰り返し使用する方法（系列B）の2系列の反応をそれぞれ3循環行った。以下に具体的な操作法を示す。

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ブに減圧残油5 gおよび水素（初圧8 MPa）を加え、温度430°Cで2 h反応させた（水素化熱分解反応、以下、反応1）。反応後ガス状成分の容積と組成を分析した後、オートクレーブ内の残存物に2.2 gの触媒を加え、水素圧8 MPa（初圧）、410°Cで2 h反応させた（水素化分解反応、以下、反応2）。反応後ガス状成分の容積と組成を分析した後、オートクレーブ内の残存物をテトラヒドロフラン（THF）を用いて洗い出し、それにさらにTHFを加えて合計500 mlにし、その1/10に相当する50 mlを分析用に分離し、残液から触媒をろ別した。触媒にTHFを加え、超音波洗浄器内で1 h洗浄後ろ別し、ろ液は残液に加えた。この操作を10回繰り返すことにより、ろ液は無色に近くなり、ここでろ別された触媒は系列Bでは引き続きの反応に使用した。一方、THF過剰のろ液はロータリーエバポレーターによりTHFを除去した後、ガラスチューブオープンにより減圧蒸留留油（VD）と蒸留残さに分け、蒸留残さは引き続きの反応に使用した。

上記蒸留残さに新しい減圧残油5 gを加え、上述の反応1および反応2に相当する反応を繰り返し2回行った。この際、反応2に相当する反応では、新しい触媒を用いる反応（系列A）

Table 1 Product Yields in Complex Hydrocracking of Residual Oil (Series A<sup>a)</sup>)

	Cycle-1		Cycle-2		Cycle-3	
	Reac-1	Reac-2	Reac-1	Reac-2	Reac-1	Reac-2
H <sub>2</sub> consumption [wt%]	1.1	2.5	1.8	2.5	1.4	2.5
Yield [wt%]						
H <sub>2</sub> S	0.5	4.9	0.5	5.0	0.5	5.0
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	4.6	1.2	5.8	1.2	6.0	1.2
VD		85.7		86.9		87.8
HS		4.6		6.3		5.7
Asp.		2.1		4.6		7.5

a) Series A: Fresh catalyst was used in each cycle.

と、上述の使用済み触媒を再度用いる反応（系列 B）の 2 系列の反応を行った。

### 2.2.2. 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 22 mg および水素（初圧 8 MPa）を加え、温度 330℃ で 1 h 反応させた。

脱硫活性試験は、DBT 0.5 g、デカリン 5 ml、触媒 88 mg、水素初圧 8 MPa、温度 340℃、反応時間 1 h 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、触媒 176 mg、水素初圧 8 MPa、温度 340℃、反応時間 1 h で行った。

### 2.3. 生成物の分析

反応後ガス状成分は別容器に置換し、全容積を測定後、ガスクロマトグラフを用いて C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 炭化水素類および硫化水素の生成量を分析した。また、反応前後の気相水素量の差から水素消費量を計算した。反応 1 では反応器内の残存物は分析せず、直接触媒を加えて次の反応 2 を行った。反応 2 では前項で述べた方法により反応器内の残存物の 1/10 を分離し、減圧蒸留により留出油（VD）と蒸留残さに分け、蒸留残さはさらにヘキサン可溶分（HS）とアスファルテン（Asp.）に分離した。詳細は既報<sup>1)2)</sup> に記した。また VD は、遠心分離、エバポレーターおよび蒸留操作の際における軽質留分の散逸が著しかったので、VD の収率は他の留分（Asp., HS, C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S）の合計収率との差として求めた。

## 3. 結 果

### 3.1. 触媒交換プロセス（系列 A）

各循環で新しい触媒を使用する系列 A の 3 循環の反応結果を Table 1 に示す。水素消費量および C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 炭化水素の収率は反応 1 および反応 2 それぞれについて測定したが、HS および Asp. は反応 2 の後についてのみ分析した。また、VD の収率は他の留分の収率から差として計算で求めた。

一循環目の反応 1 は前に報告<sup>1)</sup> した反応と同一条件であり、ここでは生成油の分析は行っていないが、生成油中の HS、Asp. および微粒子状の THF 不溶分（THFI）の収率はそれぞれほぼ 20、20 および 2 wt% と考えられる。反応 2 により HS および Asp. の収率はそれぞれ 4.6 wt% および 2.1 wt% に減少し、触

媒以外の微粒子 THFI は認められなかった。水素化熱分解で生成する THFI は、反応温度とともに H/C 値が減少し重質化が進行することが示された<sup>1)</sup> が、ここで用いた 430℃、2 h の反応で生成した THFI は水素化分解工程（反応 2）で可逆的に THF 可溶留分に戻ったと考えられた。

二循環目の反応は、新しい原料油に一循環目の反応の蒸留残さ（HS + Asp.）6.6 wt% の 90% にあたる 5.9 wt% が添加されたものの反応であるが、収率は新しい原料油（5 g）に対する値で示した。したがって、反応 1 および反応 2 における各留分の収率の合計値は、106.0 に水素消費量の和 4.3 を加えた 110.3 になっている。三循環目の反応も同様に、二循環目の反応の蒸留残さ 10.9 wt% の 90% にあたる 9.8 wt% が添加されたものの反応であり、各留分の収率の合計値は 109.8% に水素消費量の和 3.9% を加えた 113.7% になっている。

#### 3.1.1. ガス状生成物の収率

C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 炭化水素の収率は、反応 2 では一定で、反応 1 では循環に伴って増大した。反応 2 で水素化された成分が次の循環の反応 1 で熱的に分解するため C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 炭化水素の収率が増大したと考えられる。

#### 3.1.2. 蒸留残さの収率

一循環目の反応 1 および反応 2 の組合せ後の HS および Asp. の収率はそれぞれ 4.6 wt% および 2.1 wt% であった（Table 1）。本報の水素化熱分解と水素化分解を合わせた反応時間は 4 h であり、それに類似する条件下で行った水素化熱分解（430℃、4 h）単独の場合の HS および Asp. の収率は約 10 wt% および 15 wt%<sup>1)</sup>、水素化分解（410℃、4 h）単独の場合の HS および Asp. の収率はそれぞれ約 30 wt% および 1 wt% であった<sup>2)</sup> ので、水素化熱分解と水素化分解を組み合わせた本複合分解プロセスは、蒸留残さの分解を大きく促進することが示された。すなわち、反応 1 では熱的に不安定な結合が切断され、反応 2 では新たに水素化脱ヘテロ原子反応が進行し、分解が促進されたと考えられる。Asp. 収率は水素化分解単独の場合よりも高かったが、反応 1 に相当する水素化熱分解（430℃、2 h）で約 2 wt% 生成したと考えられる THFI が反応 2 の後で認められていないので、反応 2 で THFI が Asp. に変化したと考えられる。

循環 2 および 3 の反応後の蒸留残さの収率は循環 1 の反応後の値に比べて増大した。特に Asp. 収率の増大は顕著で、二循環目の反応で一循環目と等しい収率の Asp. が残存し、一循環目の反応残さ中の Asp. が二循環目の反応で分解しないと仮定すると、反応 2 の後試料油の 10% を分析用に抜き取るの、二循環目の

Table 2 Product Yields in Integrated Hydrocracking of Residual Oil (Series B<sup>a)</sup>)

	Cycle-1		Cycle-2		Cycle-3	
	Reac-1	Reac-2	Reac-1	Reac-2	Reac-1	Reac-2
H <sub>2</sub> consumption [wt%]	1.1	2.5	2.0	2.3	3.6	1.2
Yield [wt%]						
H <sub>2</sub> S	0.5	5.0	0.5	4.7	0.5	3.8
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	4.7	1.2	6.0	1.2	6.7	1.5
VD		85.6		86.3		72.0
HS		4.8		7.5		13.5
Asp.		1.8		4.0		17.2

a) Series B: Catalyst was not changed after each cycle.

反応後の Asp. 収率は 2.1 wt% の 90% である 1.9 wt% に 2.1 wt% を加えた 4.0 wt% になり、同様の仮定で三循目の反応後の Asp. 収率は 4.0 wt% の 90% である 3.6 wt% に 2.1 wt% を加えた 5.7 wt% になるが、実際にはそれぞれ 4.6 wt% および 7.5 wt% であった。触媒の Asp. 分解能は同一であるので、循環される Asp. はさらなる分解が起こりにくいだけでなく、触媒表面への競争吸着により新たに加えられた試料油中の Asp. の分解を阻害すると考えられた。

二循目および三循目の HS の収率は一循目よりも増大したが、Asp. と異なって増大の割合は小さかった。Asp. の場合と同様に二循目の反応で一循目と等しい収率の HS が残存し、一循目の反応残さ中の HS が二循目の反応で分解しないと仮定すると、二循目の反応後の HS 収率は一循目の HS 収率 4.6 wt% の 90% に相当する 4.14 wt% に二循目の反応で生成した 4.6 wt% を加えた 8.74 wt% になり、同様の仮定で三循目の反応後の HS 収率は 12.47 wt% になるが、実際にはそれぞれ 6.3 wt% および 5.7 wt% であった。水素化分解工程で HS 中の不飽和結合の水素化が進行して飽和結合が増大し、それよりも温度が高い次の水素化熱分解工程で循環 HS の熱的分解が進行するため、HS 収率の増大が小さかったと考えられる。

### 3.1.3. 留出油の収率

残油の水素化分解の主とする目的留分は留出油 (VD) である。一循目、二循目および三循目における VD 収率はそれぞれ 85.7, 86.9 および 87.8 wt% で、循環とともにわずかに増大した。水素化熱分解<sup>1)</sup> および水素化分解<sup>2)</sup> における VD の最高収率がいずれも約 60 wt% であったことから、本複合分解プロセスは高い VD 収率を得るのに有効なプロセスであることが示された。

## 3.2. 触媒再使用プロセス (系列 B)

各循環で新しい触媒を使用する系列 A の反応では、循環に伴う蒸留残さの反応性の変化が測定されたが、使用後触媒は原料油のほぼ 5 wt% に相当する重量増加があった。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で生成油の平均性状に近いものと考えられた<sup>2)</sup> が、重質留分が触媒とともに選択的に除去される可能性も否定できない。触媒を繰り返し使用すればその影響が除去でき、さらに触媒活性の低下状況を把握できるので、触媒再使用プロセスについても検討した。

系列 B の 3 循環の反応結果を Table 2 に示す。3.1. で述べたことと同様に、二循目および三循目の反応における収率の合

計値はそれぞれ 110.2% および 115.2% になっている。

### 3.2.1. 水素の消費およびガス状生成物の収率

無触媒反応である反応 1 における水素消費量およびガス状生成物の収率は循環回数とともに増大した。循環回数とともに循環される減圧残さの量が増大し、それに伴ってガス状生成物の収率および気相水素の消費量が増大したと考えられる。水素化熱分解においては反応に必要な水素は気相および重質留分から供給され、430℃, 4 h の反応では気相水素の消費量は 1.39 wt%, 重質留分から供給されたと考えられる水素量は 0.74 wt% であった<sup>1)</sup>。これに対して、反応 2 における水素消費量は循環回数とともに減少した。繰り返し使用に伴う触媒の活性低下によると考えられる。

硫化水素の収率は、反応 1 ではほぼ一定であったが反応 2 では循環に伴って減少し、触媒の繰り返し使用に伴ってその脱硫活性も低下することが示された。

### 3.2.2. 蒸留残さの収率

反応 1 および反応 2 の組合せ後の HS および Asp. の収率は、一循目の反応後でそれぞれ 4.8 wt% および 1.8 wt%, 二循目の反応後で 7.5 wt% および 4.0 wt%, 三循目の反応後で 13.5 wt% および 17.2 wt% であった (Table 1)。3.1.2. で述べたことと同様に、二循目および三循目の反応でも一循目と等しい収率の Asp. が残存し、循環される Asp. が二循目および三循目の反応で分解しないと仮定すると、二循目および三循目の反応後の Asp. 収率はそれぞれ 3.4 wt% および 4.9 wt% になる。再使用した触媒の Asp. 分解活性は二循目の反応で若干低下し、三循目の反応で顕著に低下することが示された。

HS についても同様の仮定をすると、二循目および三循目の反応後の HS 収率はそれぞれ 9.1 wt% および 13.0 wt% と計算され、循環 HS は二循目の反応でさらに分解するが、三循目の反応では循環 HS の分解よりも触媒の HS 分解活性の低下が大きく、HS 収率が増大したと考えられた。

### 3.2.3. 留出油の収率

ここで述べた系列 B のプロセスでは触媒を繰り返し使用するので、触媒とともに重質留分が選択的に除去され、留出油 (VD) 収率が実際よりも高くなることはない。VD の一循目、二循目および三循目における収率はそれぞれ 85.6, 86.3 および 72.0 wt% であった。水素化熱分解<sup>1)</sup> および水素化分解<sup>2)</sup> における VD の最高収率がいずれも約 60 wt% であったことから、本複合分解プロセスは高い VD 収率を得るのに有効なプロセスであることが示された。

Table 3 Elemental Analysis of Asphaltene and VGO

Sample	H [wt%]	C [wt%]	S [wt%]	N [wt%]	H/C
VGO Series A	12.12	87.56	0.0	0.13	1.66
Series B	11.96	87.41	0.0	0.14	1.64
Asp. Feed <sup>1)</sup>	6.71	82.54	7.59	1.26	0.98
Series A	5.91	84.98	1.85	0.76	0.83
Series B	5.64	86.80	3.82	0.90	0.78
Thermal hydrocracking					
430°C, 2 h	5.60	82.27	7.60	1.33	0.82
430°C, 4 h <sup>1)</sup>	5.09	81.99	7.61	1.40	0.75
Catalytic hydrocracking					
410°C, 2 h	7.08	83.85	4.88	1.23	0.96
410°C, 4 h <sup>2)</sup>	6.84	84.81	3.73	1.23	0.97

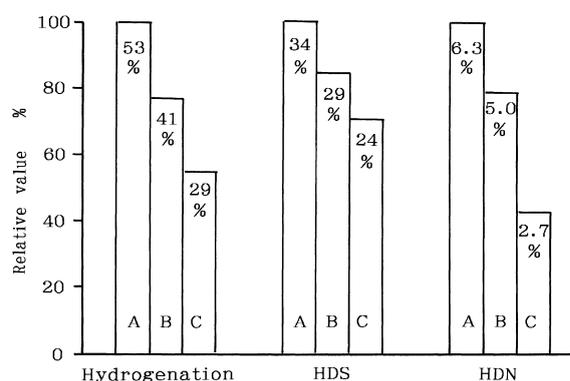
### 3.3. 反応生成油の元素分析値

系列 A および系列 B の反応について、それぞれ三循環が終わった後の生成油の元素分析を行った。VD は蒸留および溶媒回収の際の軽質留分の散逸が著しかった<sup>1)</sup>ので、再蒸留により 350°C 以下の留分を除去した減圧軽油 (VGO) 留分を分析した。

VGO および Asp. の元素分析値を Table 3 に示す。Asp. については本報と類似の条件下における 430°C, 2 h の水素化熱分解反応による Asp. の値, ニッケル-モリブデン/アルミナ触媒上 410°C, 2 h の水素化分解反応による Asp. の値に併せて前に報告した原料油中の Asp. の値<sup>1)</sup>, 430°C, 4 h の水素化熱分解反応<sup>1)</sup>による Asp. の値およびニッケル-モリブデン/アルミナ触媒上 410°C, 4 h の水素化分解反応<sup>2)</sup>による Asp. の値を示す。VGO の元素分析値は系列 A と系列 B ではほぼ等しく、硫黄濃度はどちらも非常に低かった。Asp. の元素分析値は系列 A と系列 B で顕著な差が認められた。すなわち、系列 A で残存する Asp. は系列 B で残存する Asp. に比べて H/C 値は 1.06 倍、硫黄含有率は 0.48 倍、窒素含有率は 0.84 倍で、水素化および脱ヘテロ原子反応がより進行していることが示された。系列 A の方が Asp. 収率が低いので、系列 A では水素化および脱ヘテロ原子反応だけでは分解されにくい構造、たとえば環の縮合度の高い Asp. が濃縮されたと考えられる。一方、系列 B では触媒は回収再使用されるため、Asp. に対する水素化、脱硫および脱窒素に対するいずれの活性も系列 A の触媒よりも低下することが示された。なお、系列 A における Asp. 収率は水素化分解単独の反応<sup>2)</sup>よりも高いので、反応 1 の水素化熱分解工程で環の縮合が進行したと考えられる。残存する Asp. の窒素含有率は、水素化分解単独では反応時間 2 h と 4 h でいずれも 1.23% で原料油中の Asp. の値にほぼ等しく、水素化熱分解単独ではそれよりも高い値であった。本プロセスでは系列 A で 0.76%, 系列 B で 0.90% であり、本複合プロセスにより Asp. 中の窒素が除去されやすくなることが示された。Asp. の硫黄濃度については、系列 A では水素化分解単独の反応の 4 h の結果のほぼ 1/2 の濃度であったが、系列 B では水素化分解単独の反応の 4 h の結果にほぼ等しかった。

### 3.4. 使用後触媒の活性

VR の水素化分解 (410°C, 2 h<sup>2)</sup>) に使用した後の触媒 (触媒 C) および水素化熱分解油の水素化分解 (一循環, 反応 2, 410°C, 2 h) に使用した後の触媒 (触媒 B) の 1-メチルナフタ



A: Fresh catalyst, B: Spent catalyst used for hydrocracking of VR at 410°C for 2 h, C: Spent catalyst used for hydrocracking of thermal cracked VR at 410°C for 2 h.

Fig. 2 Hydrogenation of 1-MN, HDS of Dibenzothiophene and HDN of Carbazole over Fresh and Spent Catalysts

レンの水素化率, ジベンゾチオフェンの脱硫率およびカルバゾールの脱窒素率を Fig. 2 に示す。比較のため、使用前触媒 (触媒 A) の結果<sup>2)</sup>も併せて示す。いずれの反応についても触媒 A の活性が最も高く、次いで触媒 C であった。当該プロセスでは原料油は水素化熱分解工程で熱的に不安定な結合が分解した後触媒に触れるので、原料油が直接触媒に触れるプロセスに比べて触媒の活性低下が小さいと考えられた。

アルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒を用いた水素化分解反応では、使用後触媒は使用前触媒に比べて原料油のほぼ 5 wt% に相当する重量増加が認められ、その重量増加量は反応時間に依存しなかったが、本研究における使用後触媒もほぼ同量の重量増加が認められ、循環回数に依存しなかった。また、触媒を繰り返し使用する系列 2 の反応で、三循環の反応後も THFI の生成は認められなかった。

## 4. 考 察

本プロセスは 430°C, 2 h の水素化熱分解工程と 410°C, 2 h の水素化分解工程を組み合わせた複合分解プロセスであるが、430°C, 4 h の水素化熱分解プロセス<sup>1)</sup>あるいは 410°C, 2 h の水素化分解プロセス<sup>2)</sup>よりもはるかに高収率で留出油が得られた。その主な理由として次の 2 点が考えられる。

(1) 重質油には熱的に不安定な結合が含まれ、直接触媒層に送られると、ラジカル連鎖反応により水素含有率の低い重合物を生成し、触媒の活性維持が困難であるが、本プロセスではあらかじめ水素化分解反応よりも高い温度で水素化熱分解処理された油が水素化分解工程に供給されるので、触媒の活性低下が抑制された。アルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒を用いた水素化分解反応では、反応後残存する HS は原料油中の HS に比べて H/C 値が高く、S 含有率は非常に低く、N 含有率はほぼ等しく、この HS を留出油に分解するには脱窒素反応を進めることが重要であると考えられた<sup>2)</sup> が、上記の触媒の活性低下の抑制の中で、脱窒素活性の低下の抑制が本プロセスにおける留出油収率の向上に大きく関与していると考えられる。

(2) 減圧残さは水素化分解工程で不飽和結合の水素化が進み、飽和結合が増大して熱的に分解されやすくなるので、次の循環の水素化熱分解工程で分解されやすいと考えられる。さらに、水素化分解工程で水素化された減圧残さは水素供与性に富み、次の水素化熱分解工程における重合反応を抑制して、留出油収率の向上に寄与していると考えられる。残油留分は水素化処理されることにより水素供与能が増大し、熱分解に際してラジカル連鎖反応を緩和してラジカル重合反応を抑制することは良く知られており、熱分解を水素供与性溶剤の存在下で行う方法は 1933 年の Pott-Broche 法<sup>3)</sup> 以来石炭から電極コークスを製造するプロセス<sup>4)~6)</sup>、原油中の残油の分解プロセス<sup>6)~8)</sup>、近年の石炭液化プロセス<sup>9)</sup> 等で広く利用されている。

## 5. 結 論

430℃ における水素化熱分解と 410℃ における水素化分解を組み合わせたプロセスにより、減圧残油から非常に高い収率で留出油が得られた。水素化熱分解された原料油が水素化分解工程に送られるため、触媒の活性低下が抑えられることと、水素化分解処理された減圧残さが循環によりさらに分解されることにより、留出油収率が増大したと考えられた。

## References

- 1) Miki, Y., Honna, K., Araki, Y., Satou, K., Shimada, H., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (5), 321 (2000).
- 2) Miki, Y., Honna, K., Araki, Y., Iwata, Y., Satou, K., Shimada, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 279 (2002).
- 3) Pott, A., Broche, H., U.S. Pat. 1881927 (1933); Ger. Pat. 632631 (1936); U.S. Pat. 2147753 (1939).
- 4) FIAT Final Report, No. 952 (1947).
- 5) D'Yakova, M. K., *Compt rend. acad. Sci. U.R.S.S.*, **33**, 408 (1941).
- 6) Greensfelder, B. S., U.S. Pat. 2426929 (1947).
- 7) Carlson, C. S., Langer, A. W., Stewart, J., Hill, R. M., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1067 (1958).
- 8) Varga, J., Rabo, Gy., Zalai, A., *Brennstoff-Chem.*, **37**, 244 (1956).
- 9) Miki, Y., Sugimoto, Y., Yamadaya, S., *J. National Institute of Materials and Chemical Research*, **3**, (2), 95 (1995).

## 要 旨

減圧残油の水素化分解 (第3報)  
水素化熱分解と水素化分解の複合プロセス三木康朗<sup>†1),†2)</sup>, 本名幸作<sup>†2)</sup>, 荒木泰博<sup>†2)</sup>, 岩田好喜<sup>†2)</sup>, 佐藤剛一<sup>†1)</sup>, 島田広道<sup>†1)</sup><sup>†1)</sup> 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<sup>†2)</sup> (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<sup>†2)</sup> (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

減圧残油から留出油を高収率で得るプロセスとして, 水素化熱分解と水素化分解を組み合わせた複合水素化分解プロセスを提供し, その有用性についてマイクロオートクレープを用いて調べた。原料油にはアラビアン・ヘビー油の減圧残油を用い, まず無触媒下, 水素初圧 8 MPa, 反応温度 430°C で 2 h の水素化熱分解を行い, 次いでその生成液にアルミナ担持硫化ニッケル-モリブデン触媒 (Ni-Mo/Al) を加え水素初圧 8 MPa, 反応温度 410°C で 2 h の水素化分解を行った。反応液から触媒をろ別した後, 蒸留によって分離した減圧残さに新しい原料油を加えて再度繰り返す反応について, 1 循環毎に新触媒に交換する反応と触媒を繰り返し使用する反応をそれぞれ 3 循環行った。

従来の水素化熱分解あるいは水素化分解単独のプロセスでは留出油収率は最高 60 wt% であったが, 当該複合水素化分解プロセスではそれよりもかなり高い留出油収率が得られた。1 循環毎に新触媒に交換するプロセスでは, 1 循目の留出油収率および減圧残さの収率はそれぞれ 85.7 wt% および 6.7 wt% であり, 留出油収率は 2 循目で 86.9 wt%, 3 循目で 87.8 wt% と循環とともに増大し, 減圧残さ中のヘキサン可溶成分が循環に伴

ってさらに分解することが示された。触媒を繰り返し使用するプロセスでは, 留出油収率は 1 循目および 2 循目で 86 wt%, 3 循目で 69 wt% であり, 3 循目で触媒の分解活性の低下が認められた。

使用前触媒 (触媒 A), 減圧残油の直接水素化分解に使用した後の触媒 (触媒 C) および水素化熱分解油の水素化分解に使用した後の触媒 (触媒 B) の水素化活性, 水素化脱硫活性および水素化脱窒素活性をそれぞれ 1-メチルナフタレン, ジベンゾチオフェンおよびカルバゾールを用いて調べた。いずれの反応についても触媒 A の活性が最も高く, 次いで触媒 B であった。当該プロセスで高い留出油収率が得られた理由として, 次の二点が考えられた。(1) 原料油は水素化熱分解工程で熱的に不安定な結合が分解した後触媒に触れるので, 原料油が直接触媒に触れるプロセスに比べて触媒の活性低下が抑えられた。(2) 減圧残さ中の不飽和結合の一部が水素化分解工程で水素化されて飽和結合となり, 次の水素化熱分解工程で熱的に分解されやすくなった。