

[Regular Paper]

Pretreatment of Vacuum Residue Using HDS Unit for Production of RFCC Feedstock

Hiroshi MIZUTANI^{†1)*, †3)}, Yoshihiro MIZUTANI^{†2)}, Yoshinori KATO^{†1)},
Kazuo IDEI^{†1)}, and Isao MOCHIDA^{†3), †4)}

^{†1)} Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Sate, Saitama 340-0193, JAPAN

^{†2)} Research & Development Dept., Cosmo Oil Co., Ltd., 1-1-1 Shibaura, Minato-ku, Tokyo 105-8528, JAPAN

^{†3)} Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

^{†4)} Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

(Received November 28, 2003)

The reactivity of hydrocracking and performance of vacuum residue (VR) pretreatment was studied before residue hydrodesulfurization (HDS) for successive RFCC to convert VR to gasoline. Large NiMo pores and many acid sites with moderate strength on the boria-alumina support were very favorable to enhance hydrodemetallization (HDM), HDS, and cracking of VR, which increased the yield of the lighter fraction, resulting in an atmospheric residue-like composition from VR feed for RFCC. The lifetime of the pretreatment catalyst was six months, so two alternating reactors allows one year of continuous operation of the total process without any problems. The properties of the VR pretreatment oil changed by VR pretreatment conditions were evaluated to investigate the hydrocracking reaction of VR, in particular the relationship between the reactivity of VR pretreatment oil and product properties in the HDS unit. Higher temperatures for the pretreatment led to improved quality of the product oil for successive HDS. Catalyst deactivation in the HDS unit was not influenced by the pretreatment conditions. VR conversion of more than 45% could be achieved with the combination of the VR pretreatment unit and HDS unit.

Keywords

Vacuum residue conversion, Swing reactor system, FCC, Pretreatment, Hydrodesulfurization, Hydrodemetallization

1. 緒 言

我が国の石油製品の需給動向は、1980年代から特に中間留分およびガソリン留分の需要が増加し、残油をアップグレーディングすることが必要となってきた。また、近年重油の需要も減少の一途をたどっており、残油処理は非常に大きな問題となっている。

残油のアップグレーディングの方法は、熱分解型および水素添加型に分類できる^{1,2)}。熱分解型のアップグレーディングの方法としては、ビスプレーカーやコーカーが挙げられる。熱分解によって炭素を析出させることも可能であり、溶剤脱歴によって重質分を除去することも容易になる。ビスプレーカーはマイルドな熱分解法であり、比較的低压条件において、触媒を使用せずに熱分解反応を行う。常圧残油 (AR) や減圧残油 (VR) が原料油として用いられ、分解反応を行うことで、一般的に軽油留分を用いる重油調合用ブレンド基材の配合量を減少させることができる。しかしながら、分解率は20%程度あり、根本

的なアップグレーディングとは言い難い。

一方、コーカーは残油のアップグレーディングの手段として古くから用いられてきた。このプロセスでは、金属分および残留炭素分 (CCR) がコークスとして完全に除去されたナフサ、軽油および重質軽油が高収率で得られる。

コーカーにはバッチ式と連続式があり、バッチ式にはディレードコーカー^{3,4)} やユリカ^{5,6)} が、連続式にはフルードコーカーやフレキシコーカーがある。これらコーカーは残油から高い中間留分の得率が得られる利点はあるが、分解留出油は硫黄分が高く、安定性も悪いため高压の二次処理が必要である。また、原料油に対して約30%生成する副生コークスの利用が課題である。しかしながら、フレキシコーカーはフルードコーカーにコークの連続ガス化装置とコークガスの脱硫装置が付いた装置であり、コークスの得率を約1%程度に低減できる。

水素添加型のアップグレーディングの方法としては、固定床式および沸騰床式の水素化処理および水素化分解がある。固定床式の代表的なプロセスとしてARを処理する直接脱硫装置 (直脱) が挙げられる。直脱と残油流動接触分解装置 (RFCC) を組み合わせることで、残油留分からガソリン留分を生産するため、残油のアップグレーディングの手段としては、非常に

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: h_mizutani@cosmo-oil.co.jp

Table 1 Physical Properties of Catalyst

	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Mean pore diameter [relative]
Cat.A	125	0.68	1.0 (base)
Cat.B	130	0.71	1.0 (base)
Cat.C	90	0.65	1.4
Cat.D	100	0.62	1.1
Cat.E	250	0.56	0.5
Cat.F	310	0.54	0.4

有効である。仮に、残油のアップグレーディングを直脱+RFCCで行う場合、中国や東南アジア系の残油はパラフィニックな組成からなり、硫黄分や金属分が少なく、中にはRFCCに直接導入可能な場合もある。しかしながら、中東系の残油をRFCCおよび水素化分解装置などで直接処理するには、多量に含まれるCCRや金属分などが触媒被毒物質となるため、技術的な障害となっている^{7)~9)}。原料油中のニッケルやバナジウム等の金属分は、主にアスファルテン中に存在し、一部レジン中にも存在している^{10)~13)}。直脱では、リアクター前段部に平均細孔径が大きな触媒を用いて、アスファルテンやレジンを水素化、分解する処理を行っている¹⁴⁾。このようなARやVRの水素化脱硫(HDS)および水素化脱金属(HDM)を行う触媒技術に関する研究も盛んに行われてきた^{15)~31)}。

そこで、本研究はVRを前処理した後に、直脱で処理することで、残油を有効に処理できるアップグレーディング技術の開発を目標とした。RFCC装置における経済的処理可能な原料油の性状としては、CCR 8 mass% 以下および金属含有量 25 massppm 以下である。そこで、直脱処理で30~35%の現行のVR転化率を大幅に越える45%以上の転化率を達成するため、前処理としての転化率を25%以上とした。

こうした目標を達成するため、アスファルテン等の巨大な分子を有効に分解するために、平均細孔径を大きくしたアルミナ担持NiMo系の触媒を開発した。アルミナ担体にポリアを付与(ポリア-アルミナ担体)することで、アルミナ担体の骨格を保持しつつ、分解活性の向上を図った。VRの前処理で用いるリアクターは、半年毎に切り替えて触媒交換を行うスイングリアクター方式とし、現行の直脱条件で、VR 100%の処理を半年以上維持できるVR前処理触媒を目標とした。

開発したVR前処理触媒を用いて、VRの前処理条件によるVRの分解反応を動力学的に整理した。VRを前処理した後に直脱で処理するプロセスにおいて、直脱における反応性および生成油性状の変化から、開発した前処理触媒の特徴を議論した。

2. 実 験

2.1. 触媒および原料油

VRの前処理として、ポリア-アルミナ担体に、活性金属としてNiMoを担持した触媒を使用した。また、直脱評価では、平均細孔径が異なる3種類の触媒を使用した。前段部にはポリア-アルミナ担体に、活性金属としてNiMoを担持した触媒を、中段および後段部にはアルミナ担体にNiMoを担持した触媒を使用した。触媒の物理性状をTable 1に示す。本研究のアルミ

Table 2 Properties of Feedstock

		KU-VR1	KU-VR2	KU-AR
Density	[g/cm ³]	1.0425	1.0282	0.9744
Sulfur	[mass%]	5.0	4.3	4.0
CCR	[mass%]	24.0	21.0	12.0
Metal(Ni + V)	[massppm]	305	200	80
Asphaltene	[mass%]	11.5	8.8	3.6
VR yield	[mass%]	85.1	87.2	46.3

CCR: Conradson carbon residue. VR yield: 538°C heavier fraction.

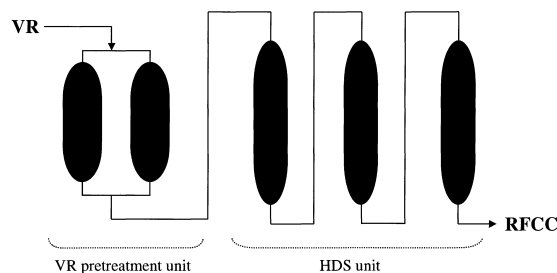


Fig. 1 Flow Sheet of VR Pretreatment Unit and HDS Unit

ナは大細孔径を有しているが、実用上の要求強度を満たしている。

原料油としては、性状が異なる2種類の中東系のクウェート減圧残油(KU-VR1, KU-VR2)を用いた。さらに、直脱評価は、前処理で精製された生成油を用いるが、基準のデータ採取には中東系のクウェート常圧残油(KU-AR)を前処理せずに用いた。これらの原料油の性状をTable 2に示す。

2.2. 反応装置

VR前処理装置は、二つの固定床高压流通反応器を並列に装備し、半年で切り替えるスイング方式とし、通算約1年間の寿命評価を行った。Table 1に示す平均細孔径が最も大きいポリア-アルミナ触媒Cat.Cを充填した。反応条件は水素分圧14.2 MPaおよびLHSV(liquid hourly space velocity)を0.4 h⁻¹一定とし、生成油中の金属分を一定とするために触媒の活性劣化に合わせて昇温した。

直脱用固定床高压流通装置の原料油供給口側からTable 1に示す触媒をCat.D, Cat.E, Cat.Fの順序で充填して、脱硫反応を調べた。反応条件は、水素分圧14.2 MPaおよびLHSVを0.2 h⁻¹一定とし、生成油中の硫黄分を一定とするために触媒の活性劣化に合わせて昇温した。

Fig. 1に示すように、前処理および脱硫反応を同時かつ連続的に行い、触媒寿命を評価した。

2.3. 触媒分析

触媒の酸量は、アンモニアの昇温脱離(NH₃-TPD)装置(日本ベル社製、マルチタスクTPD)を用いて測定した。測定の手順としては、触媒を0.1 g測定管に充填した。TPD(temperature programmed desorption)装置に測定管を装着した後、1時間かけてHe雰囲気下にて500°Cまで昇温した。昇温後500°C、1時間、He雰囲気下にて保持した。さらに、800°Cに昇温後、

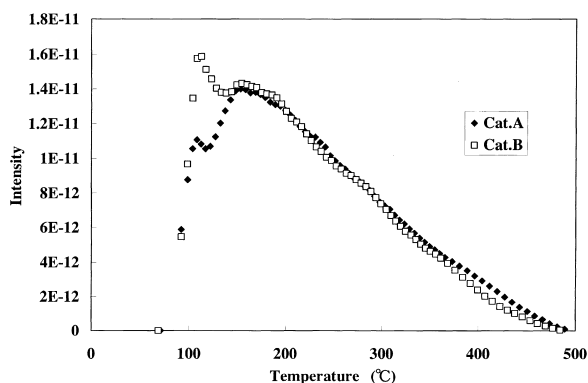


Fig. 2 Spectrum of VR Pretreatment Catalyst Analyzed by NH₃-TPD

1時間真空排気し、排気が終了した後、アンモニアを吸着させた。アンモニアを吸着後、30分真空排気し、600°Cまで8.3°C/minの速度で昇温し、アンモニア脱離量を測定した。

3. 実験結果

3.1. 減圧残油前処理触媒へのポリア添加効果

Table 1に示す、ほぼ同等の物理性状を有するアルミナ担体を用いたCat.A、ポリア-アルミナ担体を用いたCat.BのNH₃-TPDによる測定結果をFig. 2に示す。ポリアを添加したCat.Bは、NH₃-TPDにおける低温側の脱離ピークの増加を示す。そのため、ポリア-アルミナ触媒は酸強度が弱い酸点が多い。

さらに、ベンチプラントを用いてCat.AおよびCat.Bの活性を評価した。脱金属率(HDM)はEq.(1)で求めた。

$$HDM(\text{massppm}) = \frac{M_f - M_p}{M_f} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 M_f は原料油中の金属分(Ni+V)の濃度、 M_p は生成油中の金属分(Ni+V)の濃度である。

VR転化率(VR conversion)はEq.(2)で求めた。

$$VR \text{ conversion} (\%) = \frac{VR_f^+ - VR_p^+}{VR_f^+} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 VR_f^+ は538°C以上の留分の割合、 f は原料油、 p は生成油である。

Cat.AおよびCat.Bを用いたベンチプラントによる評価において、反応温度を同様に変化させてデータを採取した。Cat.AおよびCat.Bにおける脱金属率とVR転化率との関係をFig. 3に示す。同じ脱金属率で比較した場合、Cat.BはCat.Aよりも10%以上VR転化率が高い。Cat.AおよびCat.Bは担持金属種および担持量が同一であるため、VR転化率の向上はポリア-アルミナ担体の寄与と考えられる。

次に、ポリア-アルミナ担体の平均細孔径をできる限り最大にしたCat.Cと、基準のHDM触媒よりやや平均細孔径を大きくしたCat.Dを用いて、ベンチプラントによる活性評価を行った。脱硫率(HDS)はEq.(3)で求めた。

$$HDS(\text{mass}\%) = \frac{S_f - S_p}{S_f} \times 100 \quad (3)$$

ここで、 S_f は原料油中の硫黄濃度、 S_p は生成油中の硫黄濃度である。

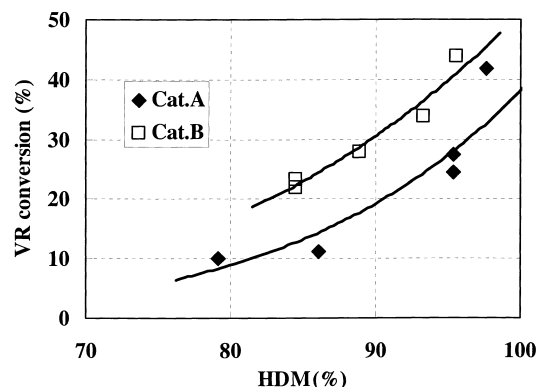


Fig. 3 Relationship between HDM and VR Conversion on VR Pretreatment Catalyst

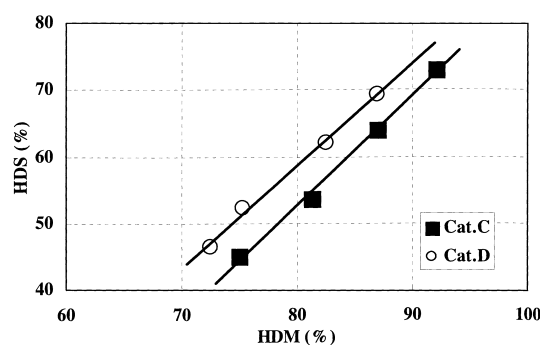


Fig. 4 Relationship between HDM and HDS on VR Pretreatment Catalyst

Cat.CおよびCat.Dにおける脱金属率と脱硫率の関係をFig. 4に示す。同じ脱金属率で比較すると、平均細孔径が大きいCat.CはCat.Dよりも脱硫活性が低いが、同じ脱硫率で比較した場合、Cat.CはCat.Dより脱金属率が3~4%高い。したがって、同一HDSを得るための反応温度はCat.Cの方が高く、同一HDMを得るための反応温度はCat.Dの方が高い。

3.2. 減圧残油前処理触媒の寿命評価

大細孔径のポリア-アルミナ触媒であるCat.Cを用いてベンチプラントで長期寿命評価を行った。スイングリアクターの片方を用いてKU-VR1により前半の約半年間評価を行った。本ベンチ評価におけるHDM活性の推移をFig. 5に示す。HDM活性はEq.(4)に示す一次の反応速度式で整理し、380°Cに補正した相対反応速度定数(km)で示した。

$$km = \ln\left(\frac{M_f}{M_p}\right) \times (\text{LHSV}) \quad (4)$$

ここで、 M_f は原料油中の金属分(V, Ni)、 M_p は生成油中の金属分、LHSVは液空間速度(liquid hourly space velocity)である。生成油中の金属分が一定となるように、触媒の活性劣化に合わせて昇温した。

HDS活性の推移をFig. 6に示す。なお、HDS活性はEq.(5)に示す二次の反応速度式で整理し、380°Cに補正した相対HDS速度定数(ks)で示した。なお、温度補正した速度定数は活性化エネルギーを使って求めた。

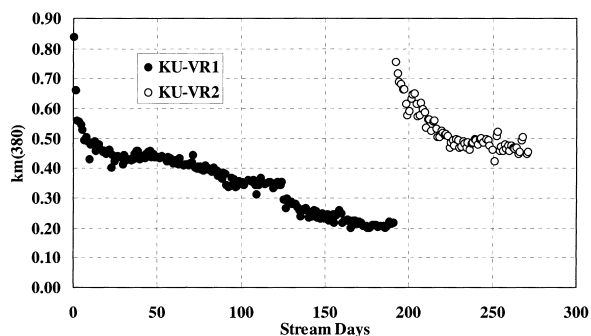


Fig. 5 Trends in HDM Activity at VR Pretreatment Unit

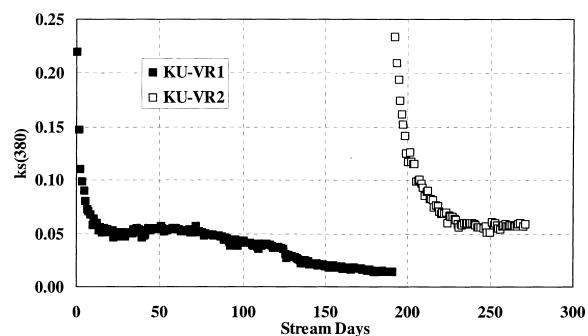


Fig. 6 Trends in HDS Activity at VR Pretreatment Unit

$$k_s = \left(\frac{1}{S_p} - \frac{1}{S_r} \right) \times (\text{LHSV}) \quad (5)$$

ここで、 S_p は生成油中の硫黄濃度、 S_r は原料油中の硫黄濃度である。

実験開始後、活性は約 20 日間で安定し、その後一定の劣化挙動を示した。HDM 一定運転での触媒劣化データが採取できたことから、VR 転化率の限界評価を行うため、運転日数が約 130 日経過した時点で、運転温度を 390℃ から装置の運転限界温度である 410℃ 一定に変更した。運転温度を変更しても HDM 速度定数はやや低下し、かつ活性劣化もやや大きくなった。運転日数が 190 日に到達した時点で、一定の金属分を得るための要求温度が、装置の上限温度 (410℃) に達したため、新しい触媒を充填した別のリアクターに切り替えて反応を継続した。リアクター切り替え後は、性状が異なる VR の反応性および劣化データを採取するために原料油を金属分が少ない KU-VR2 に変更して評価した。運転モードは生成油中の金属分が一定となるように、触媒の活性劣化に合わせて昇温した。リアクター切り替え後、活性は約 20 日間で安定し、その後一定の劣化挙動を示した。通算の運転日数が 260 日 (スイングによるリアクター交換後 70 日) の段階で、一定の金属分を得るための要求温度は運転上限温度に対して約 30℃ 低い温度であった。この結果から、1 年間の運転期間で触媒の能力を有効に使用することを考えると、さらに HDM のシビアリティーを上げた処理が可能である。

以上、VR の前処理として、スイングリアクター方式により半年毎にリアクターを切り替える方法でベンチプラントによる

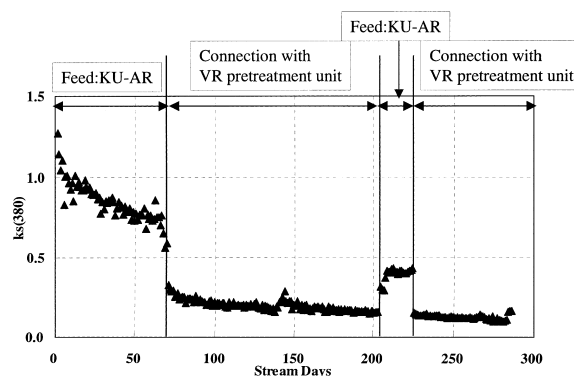


Fig. 7 Trends in HDS Activity at HDS Unit

寿命評価を行った結果、目標の HDM を維持したまま 1 年以上の運転が可能であることが分かった。評価の途中で KU-VR1 から KU-VR2 に変更しているが、劣悪な KU-VR1 で半年以上の触媒寿命が確認されたことから、スイングリアクターによりリアクターを切り替えることで、劣悪な VR を 1 年間処理可能であることが示唆された。また、KU-VR1 による評価で運転日数が 190 日時点での MOC (metal on catalyst) は 65 mass%，スイングによるリアクター交換後、KU-VR2 による評価で運転日数が 70 日時点での MOC は 17 mass% であった。前処理触媒として開発したポリア-アルミナ触媒は、HDM 活性が高く、さらに Ni や V を従来の HDM 触媒以上に捕そくしても触媒の性能を維持できることから耐メタル性が非常に優れている。

3.3. 直脱触媒の寿命評価

直脱における触媒寿命評価はベンチプラントを用いて行った。直脱で使用する触媒は、反応器入口に平均細孔径が大きい HDM 触媒を配置し、順次細孔径が小さい HDS 触媒を組み合わせて使用した。本研究では、VR 前処理油を効率的に分解させるため、HDM 触媒としては VR 前処理触媒 Cat.C よりやや平均細孔径が小さいポリア-アルミナ触媒である Cat.D を使用した。なお、Cat.D は基準の HDM 触媒 (Cat.A) と比較すると平均細孔径は大きい。また、中段の HDS 触媒として Cat.E、後段の HDS 触媒として Cat.F を使用した。Cat.E および Cat.F はアルミナ触媒である。

運転は生成油中の硫黄分が一定となるように、触媒の活性劣化に合わせて昇温して行った。HDS 活性の推移を Fig. 7 に示す。なお、HDS 活性は Eq. (5) に示す二次の反応速度式で整理し、380℃ に補正した相対 HDS 速度定数 (k_s) で示した。運転の開始は KU-AR で行い、触媒の活性劣化が安定した運転日数が 70 日付近で、VR 前処理装置と接続して連続的に KU-VR1 の前処理油を導入した。Fig. 7 より、原料油を KU-AR から VR 前処理油に切り替え直後、HDS 活性は急激に低下したが、その後安定して推移した。運転日数 140 日付近で HDS 活性に若干の変動が見られた。これは、VR 前処理装置の運転モードを 410℃ 一定に変更したため、その影響により変動したものと考えられる。その後、運転日数が 200 日を経過した時点で、原料油を KU-AR に変更した。KU-AR に変更直後、HDS 活性は急激に上昇したが、VR 前処理油導入以前の HDS 活性

Table 3 Properties and Relative Activities of VR Pretreatment Oil

		VPO_A	VPO_B	VPO_C
Sulfur	[mass%]	3.1	2.5	2.3
CCR	[mass%]	17.5	15.9	15.3
Metal(Ni + V)	[massppm]	100	86	80
VR conversion	[%]	11.5	18.0	29.0
$k_{S(VPO)}/k_{S(AR)}$		0.31	0.36	0.41
$k_{m(VPO)}/k_{m(AR)}$		0.37	0.42	0.47

CCR: Conradson carbon residue.

と比較すると、顕著に低下し、触媒劣化が進行する。運転日数が220日以降、原料油を KU-AR から KU-VR2 の前処理油に変更した。

運転日数が140日以前に導入された VR 前処理油は、VR 前処理装置により金属分一定運転のもと低温で処理された前処理油だが、それ以降に導入された VR 前処理油は、高温(410℃)一定運転により処理された VR 前処理油が導入されている。そこで、運転日数140日前後の HDS 活性の推移および触媒劣化を比較すると、140日以降の k_S がやや向上していることから、高温で処理すれば脱硫率が高くなる。一方、通油日数に対する k_S の減少度は140日前後でほぼ同等であることから、VR 前処理油の触媒劣化への影響は同等であることが分かった。

3.4. VR 前処理条件の検討

VR 前処理装置における前処理条件の検討を行った。ここでは、反応温度の影響を検討した。上記 3.2. 項に示した VR 前処理触媒を用いたベンチプラントによる寿命評価の中で、KU-VR1 を原料油として、反応温度が異なる3種類の VR 前処理油 (VR pretreatment oil) を採取した。380℃ で採取した生成油を VR 前処理油 A (VPO_A)、395℃ で採取した生成油を VR 前処理油 B (VPO_B)、410℃ で採取した生成油を VR 前処理油 C (VPO_C) とした。VR 前処理油の性状および直脱における反応性を Table 3 に示す。高温で前処理するほど硫黄分、CCR 分および金属分が減少し、VR 転化率が増加する。特に、410℃ の反応温度では目標とする25%以上の VR 転化率が達成できた。

次に、前処理条件と VR 転化率の関係を定量化するため、VR の分解反応を反応速度式で整理し、反応速度の温度変化をアレニウスの式で表現した。分解速度定数と温度との関係を Fig. 8 に示す。

なお、VR の分解速度定数 (k_c) は一次で整理し、Eq. (6) に示す式で求めた。

$$k_c = \ln \left[\frac{1}{1-c/100} \right] \times \text{LHSV} \quad (6)$$

ここで、 c は VR 転化率である。

Fig. 8 に示すように、分解速度定数と温度との関係から反応の活性化エネルギーを求め、目標とする25%以上の VR 転化率が得られる反応温度は本条件下では405℃と推定した。

さらに、前処理条件の組成への影響を調べた。VR、AR および VR 前処理油の組成を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、高温で処理するほど重質成分であるレジン分やアスファルテン分が減

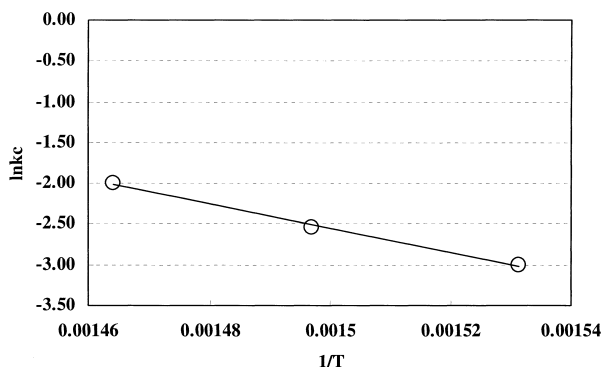


Fig. 8 Arrhenius Plot of Hydrocracking Reaction

	KU-VR1	KU-AR	VPO_A	VPO_B	VPO_C
saturates	10.5	34.9	21.3	31.3	31.7
aromatics	52.1	44.2	49.3	42.4	44.7
resins	25.9	15.2	21.7	19.8	17.7
asphaltenes	11.5	5.7	7.7	6.5	5.9

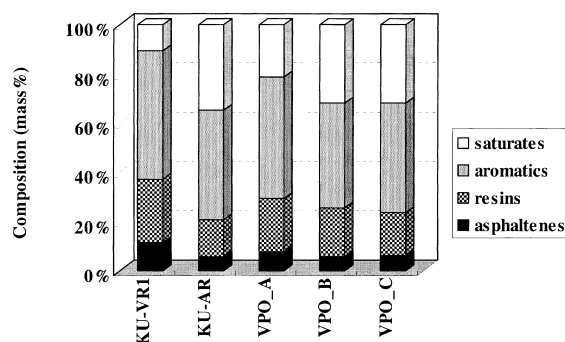


Fig. 9 Composition of VR, AR and VR Pretreatment Oils

少していることが分かる。また、VPO_B および VPO_C では KU-AR と類似した組成を有している。

3.5. VR 前処理油の直脱反応装置における反応性

VR 前処理条件の検討を行った反応温度が異なる3種類の VR 前処理油 (VPO) の直脱における反応性を検討した。VPO の反応性評価については、ベンチプラントを用いて行った。ベンチプラントによる評価は、3.2. 項で示した触媒寿命評価と同じ条件で行った。運転モードは反応温度一定(390℃)で行った。評価は一定条件に保持したベンチプラントに KU-AR と VPO を交互にそれぞれ約10日間通油した。その間、適宜生成油を採取した。KU-AR の直脱生成油を $PO_{(AR)}$ 、VPO_A、VPO_B、VPO_C の生成油をそれぞれ $PO_{(VPO_A)}$ 、 $PO_{(VPO_B)}$ 、 $PO_{(VPO_C)}$ とした。

HDS 活性は Eq. (5) に示す相対 HDS 速度定数 (k_S) で示した。さらに、各 VPO の HDS 活性については、KU-AR の $k_{S(AR)}$ に対する VPO の $k_{S(VPO)}$ の相対 HDS 活性を求めた $k_{S(AR)}$ は、VPO を通油した前後の k_S の平均値とし、 $k_{S(VPO)}$ も通油した全データの平均値とした。一方、HDM 活性は Eq. (4) に示す相対反応速度定数 (k_m) で示した。HDS 活性と同様に相対 HDM 活性を求めた。HDS および HDM の相対活性を Table 3 に示す。HDS 活性、HDM 活性ともに VPO_A < VPO_B < VPO_C の順に

Table 4 Properties of Product Oil

		PO _(AR)	PO _(VPO_A)	PO _(VPO_B)	PO _(VPO_C)
Sulfur	[mass%]	0.14	0.45	0.40	0.38
CCR	[mass%]	2.7	8.6	8.5	8.2
Metal(Ni + V)	[massppm]	7	35	28	23
VR conversion	[%]	39.5	36.0	37.3	46.2

CCR: Conradson carbon residue.

高い値を示すことから、高温で前処理するほど、直脱での反応性が向上することが示された。得られた生成油の性状を Table 4 に示す。なお、VR 転化率は VR 前処理と直脱処理を併せて示した。高温で前処理した VPO_C の生成油 PO_(VPO_C) では、硫黄分、金属分および CCR が低い値を示したが、KU-AR の生成油 PO_(AR) と比較すると、いずれも高い。それでも、RFCC の原料油レベルとされる CCR および金属量までアップグレード可能であることを確認できた。VR 転化率については生成油 PO_(VPO_C) で目標である 45% 以上を達成している。この結果から、高温での VR 前処理が有効である。

直脱生成油の組成を Fig. 10 に示す。VPO を直脱処理した生成油は、いずれも類似した組成であった。一方、PO_(AR) は PO_(VPO) と比較して、アスファルテン分、レジン分およびアロマ分が少なく、飽和分が多い。

4. 考 察

本研究では、直脱と RFCC の組合せが、VR をガソリン留分に転化できる非常に経済性の高いプロセスであることに注目した。直脱の前処理として、大細孔径のポリア-アルミナ担体に NiMo を担持した触媒を用いて、金属除去、脱硫に加えて、VR の軽質化促進を試みた。

VR 中の成分は、極性官能基を含み、かつ長鎖アルキル基を有する芳香族環から構成されている^{32),33)}。また、芳香族性および極性の高いアスファルテンやマルテン中の極性成分であるレジンは、芳香族積層相互作用に由来する凝集構造が観測され、一方、比較的脂肪族性の高い飽和分やアロマ分では、アルキル側鎖間の絡み合いに由来する構造が観測されたとの報告もある³⁴⁾。このように VR 中では芳香族性あるいは脂肪族性化合物における凝集相互作用の寄与の度合いによって凝集構造は異なるが、アスファルテンを核としたミセルを形成している。このようなアスファルテン等の巨大な分子を有効に分解するためには、触媒の平均細孔径を大きくして、細孔内での拡散性を向上させるとともに、アルミナ系担体の酸性質の制御が必要と考えた。酸性質を付与するため、アルミナにボリアを添加した結果、同じ HDM において VR の転化率が向上した。ボリアの添加によりアルミナ触媒と比較して酸強度が弱い酸点が増加し、VR を効率的に分解できたと推察される。

一方、従来のアルミナ触媒では、平均細孔径を従来の HDM 触媒以上に大きくすると触媒の強度が低下するが、ボリアの添加によりこの問題も解決できた。ポリア-アルミナ担体を用いて触媒の平均細孔径を大きくすることで、HDM 活性も向上した。また、大細孔径化することで、VR 中のレジンやアスファルテン等の重質成分の分解を促進できた。

	PO _(AR)	PO _(VPO_A)	PO _(VPO_B)	PO _(VPO_C)
saturates	74.3	50.9	51.0	52.1
aromatics	21.8	37.4	37.1	35.8
resins	3.0	9.8	9.7	9.8
asphaltenes	0.9	1.9	2.2	2.3

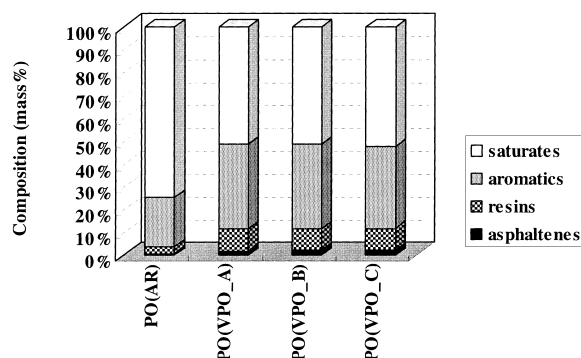


Fig. 10 Comparison of Product Oils

VR の前処理触媒として有効であったポリア-アルミナ触媒を充填した固定床のリアクターを並列に二つ装備したスイングリアクター方式を用いて、寿命を評価した。半年毎にリアクターを切り替えることで、システムとして通算 1 年以上継続して高い HDM 活性および VR 転化率を維持できた。

中東系の KU-VR を用いて動力学的解析を行った結果、目標である VR 転化率 25% 以上を達成するための前処理条件としては、405℃ 以上の反応温度が必要であることが分かった。VR の高温での反応に関しては、市販の NiMo アルミナ触媒を用いて、400℃ 以下の反応温度における水素化処理では、アスファルテンの含有量が減少し、マルテンへの転換が進行するが、420℃ では逆に芳香族性の高いアスファルテン分が増加したとの報告もある³⁴⁾。しかしながら、本研究ではポリア-アルミナ触媒を用いて VR を高温 (410℃) で前処理するほど、アスファルテンの分解が進み、AR と類似した組成に改質できた。本研究の目的は、VR を前処理して脱硫することで、RFCC の原料化を目指している。本技術により RFCC の原料が精製できれば、VR からガソリン基材を精製できることから白油化が進み、C 重油の削減に寄与する。したがって、VR 前処理装置では、低温で脱金属率一定の条件で運転するよりも、分解を指向して高温条件での運転が有効と考えられる。

VR を高温で前処理した前処理油は、低温で前処理した前処理油と比較して、直脱での反応性が高い。高温で VR を前処理することで VR 転化率が上昇し、易反応性の減圧軽油 (VGO) 留分が増加するため、直脱での反応性が向上すると考えられる。さらに、VR を高温で前処理した前処理油は、AR と比較して飽和分、芳香族分、レジン分およびアスファルテン分の組成が極めて類似している。しかしながら、VR 前処理油の反応性が依然 AR の反応性と比べて乏しいのは、難反応性のレジンやアスファルテンがより多く残存するためである。Table 3 の VR 転化率が示すように、VR 前処理油では依然 VR 留分が多く残存していることから、AR と類似した組成を有するものの、重質成分を多く含んでいると推察される。それらの成分の分解は直脱触媒では十分に進行しない。

一方、直脱における触媒劣化に関しては、前処理条件に依存せず、ほぼ一定であった。最終的に、VRの前処理装置と直脱装置を組み合わせることで、VR転化率45%以上を達成した。

本研究において、VRを半年毎にリアクターを切り替えるスイング方式で前処理を施した後に直脱処理を行うプロセス開発を行った結果、1年間安定して良好なRFCCの原料油を生産できる技術を確立できた。

5. 結 言

VRをポリア-アルミナ担体にNiMoを担持した触媒を充填した固定床のスイングリアクターで前処理した後に脱硫して、RFCCの原料油とするアップグレーディングについて、以下に示す知見を得た。

- (1) VRの前処理用の触媒として、ポリア-アルミナ触媒を用いることで、触媒の大細孔径化が可能となり、ポリア添加による酸性質の変化と相まって、VR転化率およびHDM活性が向上した。
- (2) 大細孔径ポリア-アルミナ触媒を用いたVRの前処理装置としての長期寿命評価を実施し、スイングリアクター方式で半年毎にリアクターを切り替えることで、通算1年以上継続して高いHDM活性およびVR転化率を維持できた。
- (3) VRの前処理条件の検討を行い、VRの分解反応を反応速度式で整理するとともに、目標のVR転化率を達成するための前処理方法として、高温運転が有効であることを見出した。
- (4) 直脱における触媒劣化に関しては、前処理条件に依存せず、ほぼ一定であった。
- (5) VRの前処理装置と直脱装置を組み合わせることで、VR転化率45%以上を達成した。

References

- 1) Hori, Y., Takatsuka, T., *PETROTECH*, **18**, (4), 289 (1995).
- 2) Hori, Y., Takatsuka, T., *PETROTECH*, **18**, (5), 390 (1995).
- 3) Wilson, J. R., *Energy Progress*, **5**, 61 (1985).
- 4) Bonilla, J. A., *Energy Progress*, **5**, 239 (1985).
- 5) Mochida, I., Ueno, I., Korai, Y., Fujitsu, H., Sakanishi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **30**, (1), 31 (1987).
- 6) Takatsuka, T., Watari, R., Hayakawa, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 293 (1996).
- 7) Ohtsuka, T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 291 (1977).
- 8) Beaton, W. I., Bertolacini, R. J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 281 (1991).
- 9) Koyama, H., Nagai, E., Torii, H., Kumagai, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 147 (1996).
- 10) Yen, T. F., Boucher, L. J., Dickie, J. P., Tynan, E. C., Vaughan, G. B., *J. Inst. Petrol.*, **55**, 87 (1969).
- 11) Yen, T. F., Erdman, J. G., Pollack, S. S., *Anal. Chem.*, **33**, 1587 (1961).
- 12) Pfeiffer, J. P., Saal, R. N. J., *J. Phys. Chem.*, **44**, 139 (1940).
- 13) Bridge, A. G., Green, D. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **24**, 791 (1979).
- 14) Mizutani, Y., Nishizawa, A., Yamamoto, Y., Takehara, S., Yamazaki, H., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 343 (1997).
- 15) Mochida, I., Zhao, X., Sakanishi, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 418 (1989).
- 16) Mochida, I., Zhao, X., Sakanishi, K., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **34**, 609 (1989).
- 17) Mochida, I., Zhao, X., Sakanishi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **35**, (2), 203 (1992).
- 18) Oballa, M. C., Shin, S. S., "Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates," Marcel Dekker, New York (1993).
- 19) Gray, M. R., "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils," Marcel Dekker, New York (1994).
- 20) Ying, Z. S., Gevert, Y. B., Otterstedt, J. E., Sterte, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1566 (1995).
- 21) Shan, H., Zhang, J., Que, G., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **40**, 768 (1995).
- 22) Martinez, M. T., Jimenez, J. M., Callejas, M. A., Gomez, F. J., Rial, C., Carbo, E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 311 (1997).
- 23) Chen, Y. W., Tsai, M. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 577 (1997).
- 24) Kogan, V. M., Parfenova, N. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 449 (1997).
- 25) Ouden, C. J. J., Bhan, O. K., Boardman, S., Street, R. D., George, S. E., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 378 (1997).
- 26) Richardson, S. M., Gray, M. R., *Energy & Fuels*, **11**, 1119 (1997).
- 27) Reddy, K. M., Wei, B., Song, C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 396 (1997).
- 28) Kasztelan, S., Harle, V., Kressmann, S., Morel, P., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 340 (1997).
- 29) Yang, M. G., Eser, S., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, **43**, 471 (1998).
- 30) Tian, K. P., Mohamed, A. R., Bhatia, S., *Fuel*, **77**, (11), 1221 (1998).
- 31) Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., Al-Dolama, K., *Fuel*, **77**, (7), 787 (1998).
- 32) Sakanishi, K., Yamashita, N., Whitehurst, D. D., Mochida, I., *Catal. Today*, **43**, 241 (1998).
- 33) Lin, J. R., Yen, T. F., *Energy & Fuels*, **7**, 111 (1993).
- 34) Sakanishi, K., Manabe, T., Watanabe, I., Mochida, I., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (1), 10 (2000).

要 旨

直接脱硫装置を用いた減圧残油の前処理と RFCC 原料化への検討

水谷 洋^{†1), †3)}, 水谷 喜弘^{†2)}, 加藤 芳範^{†1)}, 出井 一夫^{†1)}, 持田 勲^{†3), †4)}

^{†1)} コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

^{†2)} コスモ石油(株)研究開発部, 105-8528 東京都港区芝浦 1-1-1

^{†3)} 九州大学大学院総合理工学府, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

^{†4)} 九州大学先端物質化学研究所, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

直接脱硫(直脱)と残油流動接触分解装置(RFCC)を組み合わせて、減圧残油(VR)を効率的にガソリン留分へ転化するためのVR前処理および分解反応性に関する研究を行った。直脱の前処理としてスイング方式のリアクターを用いて、大細孔径のポリア-アルミナ担体にNiMoを担持した触媒を使い、水素化脱金属(HDM)を促進すると同時にVRを軽質化することを試みた。

VR前処理触媒と直脱触媒の寿命評価を行った結果、VR前処理触媒の寿命は約半年であり、半年毎にリアクターを切り替えるスイング方式で1年以上の運転が可能であった。直脱では

VR前処理油を処理して1年間運転が可能と推定された。

VRの前処理条件による前処理油の性状変化に着目し、VRの分解反応を動力的に整理した。さらに、前処理条件の異なる前処理油の直脱装置における反応性や直脱生成油の性状について検討した。VRを高温で前処理するほど、常圧残油(AR)に近い組成となり、直脱における反応性も向上した。一方、前処理油処理時の直脱における触媒劣化については、前処理条件によらずほぼ一定であった。VRの前処理装置と直脱装置を組み合わせて処理することで、VR転化率45%以上を達成した。