

## 重質油の分解反応における有機硫黄化合物と金属塩の添加効果

著者	河村 徹志, 高橋 武重, 甲斐 敬美
雑誌名	石油学会誌=Journal of the Japan Petroleum Institute
巻	43
号	3
ページ	213-217
別言語のタイトル	Effect of Addition of Organic Sulfur Compound and Metal Salts on Pyrolysis of Atmospheric Residue
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00006794">http://hdl.handle.net/10232/00006794</a>

## [一般論文]

重質油の分解反応における有機硫黄化合物と  
金属塩の添加効果

河村 徹志, 高橋 武重\*, 甲斐 敬美

鹿児島大学工学部応用化学工学科, 890-0065 鹿児島市郡元 1-21-40

(1999年8月13日受理)

流通式反応器を使用して, 微量の有機硫黄化合物あるいは金属塩を添加した常圧残さ油の熱分解反応を 480°C で行い, 軽質化およびコーク生成に及ぼす添加物の影響について検討した。ここで有機硫黄化合物としては, 末端に4個のチオール基を有する 3-pentaerithritol tetrakis-3-mercaptopropionate (PTMP) を用いた。また, 金属塩としては鉄, ニッケル, バナジウムのナフテン酸塩を使用した。PTMP を添加すると, わずかに軽質化が促進されたが, その濃度を変化させても軽質化の程度には差が見られなかった。一方, 鉄を添加すると, 軽質化は促進されたが, 同時にコーク生成が著しく促進され, 反応管の閉そくが起った。そこで, PTMP (1000 ppm) とナフテン酸鉄 (100 ppm) を同時に添加すると, コークによる反応管の閉そくなしに大幅な軽質化が観察された。これは, 熱分解で生成した炭化水素ラジカルをチオール基が捕そくして, 再結合を妨げていることによると考えられる。

このように, PTMP とナフテン酸鉄の同時添加は, 現在の精製装置に変更を加えることなく, 常圧残さ油の軽質化を促進するすぐれた方法である。

## 1. 緒言

近年, 燃料として使用される重油の需要が減少するとともに, 原油から多くのジェット燃料あるいは軽油のような軽質油を製造できるように, プロセスの改良が進められている。我が国では, 常圧蒸留塔から抜き出された残さ油の多くは, 直接脱硫装置に送られ, ニッケル-モリブデンあるいはコバルト-モリブデン触媒の存在下, 水素高圧下で有機硫黄化合物が分解されると同時に重質炭化水素の軽質化も行われている。水素化分解を受けた残さ油は, 常圧あるいは減圧蒸留された後, FCC 装置において固体酸触媒で分解, 異性化, 環化されてガソリン, 灯油, 軽油等の軽質油に変えられている<sup>1,2)</sup>。これらの接触分解反応に比較して熱分解は反応用の水素が必要でなく, また触媒が必要でない簡単なプロセスであるが, コークの析出あるいは生成油の臭素価が高い等の問題点があるとともに重質化も同時に進行することが知られている<sup>3)</sup>。また, 重質油を処理する装置では, 油の温度が 400°C を越えるとコークの析出により管路が閉そくする危険性が指摘されている。このような現象は, 重質油の熱分解によって生成したラジカルが再結合してより重質な留分に移行することによると考えられている。炭化水素のラジカルのカップリング反応は, 活性化エネルギーがゼロに近い。反応性が大きいラジカルの再結合を防止しつつ停止反応を起こさせるためには, 強力なラジカル捕そく剤が必要である。炭化水素ラジカルの停止反応に作用する物質の研究は, 均一系では広く研究されている。その中で, 炭化水素ラジカルが酸化窒素あるいはオレフィンから酸素あるいは水素を引き抜いて連鎖反応を停止することがよく知られている<sup>4)</sup>。また, 末端にメルカプト基をもつ化合物は炭化水素ラジカルと反応して,

R-S・ラジカルとなるが, このラジカルの反応性は炭化水素ラジカルよりも小さく, 不飽和炭化水素あるいはエポキシドと反応して, 安定な化合物になる特徴を有している。

本研究では, チオール基 (-SH) を有する有機硫黄化合物を常圧残さ油に添加することによって, 熱分解時に生成する炭化水素ラジカルの再結合を防止して, 軽質留分を増加させることを目的とした。また, 有機硫黄化合物とともに金属塩を添加して, 熱分解反応の加速効果についても検討した。この方法は, 新たな装置を建設することなく, 現有の装置を利用して残さ油の軽質化が期待できる点に特徴がある。

## 2. 実験装置および実験方法

本研究では, 西部石油(株)から提供を受けた中東産原油を数種類混合したものの常圧残さ油を使用した。この残さ油の蒸留曲線を Fig. 1 に, 物性を Table 1 に示した。この重質油の初留温度は 250°C であり, 使用した蒸留ガスクロの測定限界である 550°C までに留出する割合は 45 wt% であった。原料油中の水素を NMR で測定したところ, 脂肪族炭化水素を構成する水素は芳香族炭化水素のその 11 倍であった。

反応に使用した硫黄化合物は 3-pentaerithritol tetrakis-3-mercaptopropionate で, その構造式は  $[C-(CH_2OCOCCH_2CH_2SH)_4]$  で表され, エルフアトケムジャパン(株)から提供を受けた。以後, この化合物を PTMP と略記する。PTMP の一分子には, 四つの -SH 基があり, 計算から求められる硫黄含量は 26 wt% である。確認のため所定量の PTMP を燃焼させ, 生成した二酸化硫黄量から硫黄含量を計算したところ 26 wt% になったことから, 使用した PTMP はほぼ純粋な化合物であると考えられた。

添加する金属塩として重質油の分解反応に影響を及ぼすと言われているニッケル, 鉄およびバナジウムを選び, それらのナ

\* 連絡先

Table 1 Properties of Atmospheric Residue

Density at 20°C [g/cm <sup>3</sup> ]	Viscosity at 20°C [mm <sup>2</sup> /s]	Sulfur content [wt%]
0.9750	535	3.85

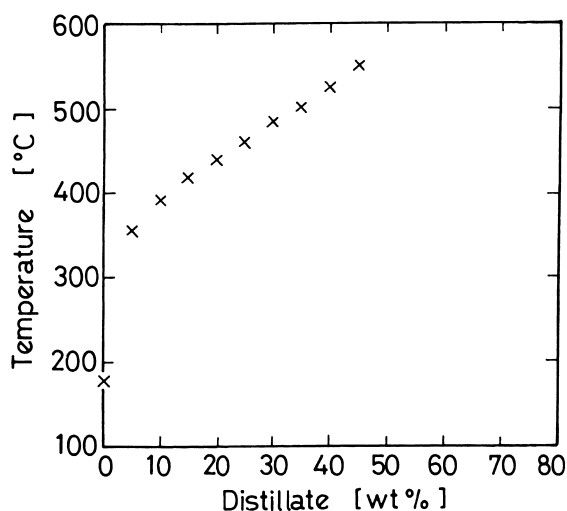


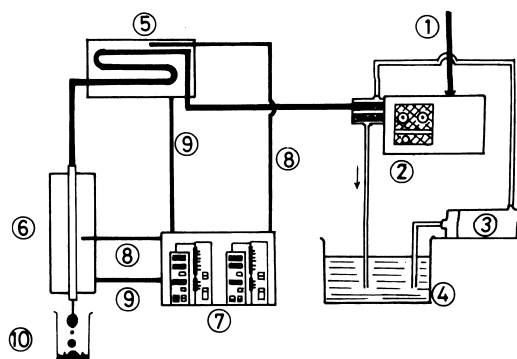
Fig. 1 Distillation Curve of Atmospheric Residue

フテン酸塩を使用した。市販されているナフテン酸塩はトルエンあるいは低沸点の溶媒に溶解されていたので、所定量を重質油に混合した後、ロータリーエバポレーターを使用して、これらの溶媒を取り除いてから反応に供した。溶媒が完全に取り除かれたことは蒸留ガスクロで確認した。

本研究で使用した流通式常圧管型反応装置の概要を Fig. 2 に示す。反応管は内径が 5 mm、長さ 300 mm のステンレス製である。この周囲をアルミブロックで包み、その上にリボンヒーターを巻いて加熱できるようにした。反応管の温度はアルミブロックに熱電対を差し込み、この温度を測定しつつ PID コントローラーによって制御した。反応管の温度を 500°C に保ち、反応管内の温度分布を測定したところ、中央部の 150 mm が設定温度になることを確認した。反応管の中央部を除く部分を予熱部あるいは冷却部と考えて、平均滞留時間を計算した。原料油は室温で粘度が高いため、保温装置のついたマイクロフィーダーを用いて反応管に供給した。保温装置には、60°C の恒温水が循環されている。マイクロフィーダーを出た原料油は、リボンヒーターで 80°C に加熱された流路を通り、予熱器で反応が進行しない 250°C に加熱されて反応管上部から供給され、下向き流れにて反応試験を行った。反応管を出た生成油は一定時間間隔で三角フラスコに集められ、質量を測定された後、蒸留ガスクロ用試料として供された。反応開始後 3 時間経過したところで、反応を停止して反応管を冷却した。反応管をベンゼンで洗浄した後、金属ブラシを使用して反応管内部に析出したコークを取り出し、質量測定を行った。

重質油中のガスオイル増加率 [ $\eta$  (%)] は、蒸留曲線の 400°C における留分の増加率から Eq. (1) に従って計算した。

$$\eta = (D_{400} - F_{400})/D_{550} \quad (1)$$



① Residue ② Microfeeder ③ Pump ④ Water bath  
⑤ Preheater ⑥ Reactor ⑦ Temp. controller  
⑧ Thermocouple ⑨ Heater ⑩ Reservoir

Fig. 2 Experimental Apparatus for Decomposition of Residue

ここで、 $D_{400}$  は生成油の 400°C 留出分率 [%]、 $F_{400}$  は原料油の 400°C 留出分率 [%]、 $D_{550}$  は生成油の 550°C の留出分率 [%] である。

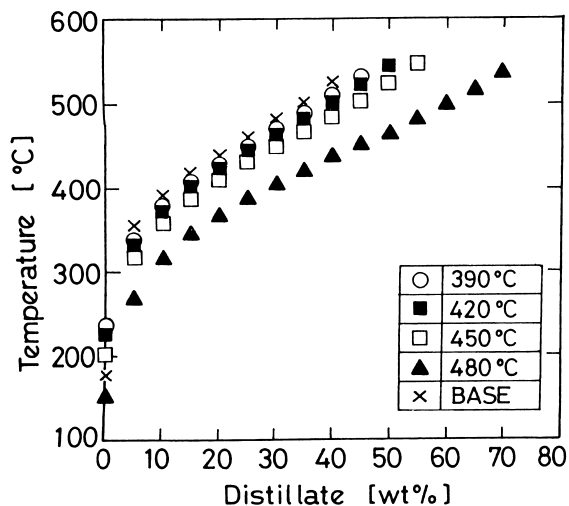
生成油の臭素価は JIS に記載された方法に従って、臭化カリウム-臭素酸カリウムによる滴定によって求めた。なお、大量の分解油が必要なときには、内容積 2 l のステンレス製フラスコ内で 700 ml の原料油を水素気流中でバッチ操作によって反応させた。この時、軽質分は反応系外に取り出し、反応終了後再び混合してその後の測定に用いた。この試料を用いて、JIS 分留試験を行い、蒸留ガスクロの補正を行った。

### 3. 実験結果

#### 3.1. ガスオイル増加率の変化に及ぼす実験条件の影響

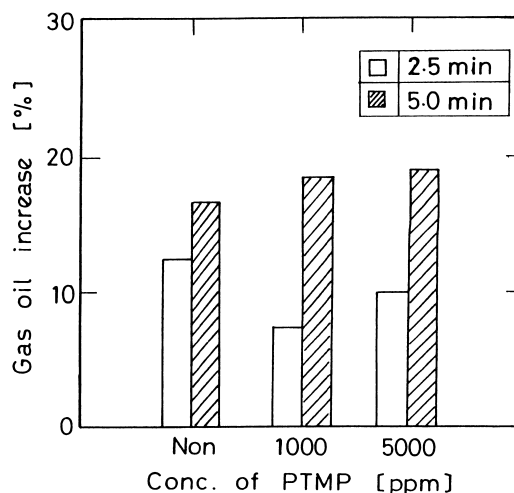
Fig. 2 の装置を使用して、原料油の平均滞留時間 ( $\tau$ ) = 5.0 min の条件で、PTMP 無添加時におけるガスオイル増加率に及ぼす反応温度の影響を測定した。生成油の蒸留曲線を Fig. 3 に、また Eq. (1) から計算されたガスオイル増加率を Fig. 4 に示す。なお、Fig. 3 中の BASE は原料油の蒸留曲線を示している。ガスオイル増加率は反応温度とともに急激に上昇し、390°C では 3.5% であった増加率が 480°C では 17% になった。これから反応速度を計算し、重質油の分解反応の活性化エネルギーを求めたところ、約 73 kJ/mol になった。分解率が大きくなる 480°C は、石油精製で用いる分解反応温度として高すぎるが、ここでは反応速度に及ぼす PTMP および金属添加の影響を検討するのが目的であるので、無添加時の反応率が大きくなる条件としてこの温度を選んだ。

Fig. 5 には、PTMP の添加量を 1000 ppm および 5000 ppm と変え、480°C において滞留時間を 2.5 min と 5.0 min の条件で分解反応を行った結果を示す。滞留時間が長くなるに従って、



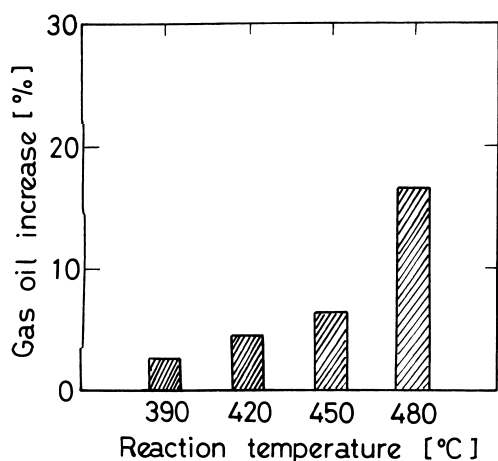
$\tau = 5.0$  min.

Fig. 3 Effect of Reaction Temperature on Distillation Curves of Produced Oil



Reaction temperature = 480°C,  $\tau = 2.5$  and 5.0 min.

Fig. 5 Effect of PTMP Content on Gas Oil Increase



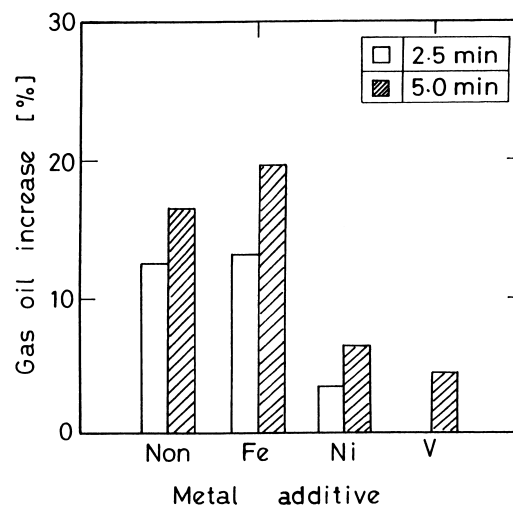
$\tau = 5.0$  min.

Fig. 4 Effect of Reaction Temperature on Gas Oil Increase

ガスオイル増加率は増加する傾向が見られた。PTMP 濃度を増加すると滞留時間が 5 min の実験ではガスオイル増加率はやや向上した。しかし、滞留時間が 2.5 min の実験では PTMP の添加によって減少する傾向が見られた。滞留時間 5 min の条件で反応を 3 時間継続した後、反応管内に蓄積したコーク質量を測定した。PTMP 無添加の条件では、0.34 g のコークが得られたが、PTMP を 5000 ppm 添加した時には、観測されたコーク析出量は 0.03 g になった。この結果は PTMP がコーキング抑制剤としても利用できることを示唆している。

### 3.2. ガスオイル増加率に及ぼす金属塩添加の影響

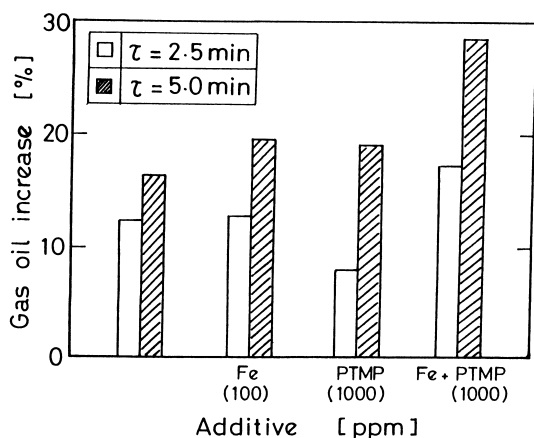
反応温度を 480°C と一定にして、滞留時間を 2.5 min と 5.0 min に変えて、PTMP の代わりに前述した 3 種類の金属塩を金属量換算で 100 ppm 加えて重質油の分解反応を行った。Fig. 6 に示すように、ナフテン酸鉄を添加するとガスオイル増加率は



Reaction temperature = 480°C,  $\tau = 2.5$  and 5.0 min.

Fig. 6 Effect of Metal Additives on Gas Oil Increase

向上するが、ニッケルあるいはバナジウム化合物では、逆に軽質化を抑制する効果が観察された。特に、ナフテン酸バナジウムを添加し、滞留時間が 2.5 min の条件で行った反応では、軽質化が全く観察されなかった。また、ナフテン酸鉄を添加した実験では、反応管壁に多量のコークが析出して、反応開始後 1.5 時間でマイクロフィーダーからの原料供給が不可能になった。ナフテン酸鉄の効果を確認する目的で、バッチ式反応装置を使用して 700 g の重質油を反応させた。その結果、軽質分が大量に得られるが、反応終了後反応器に残った重質油は流動性を失っていた。このように、ナフテン酸鉄は分解反応を促進するが、同時にコーキング反応も加速した。



Reaction temperature = 480°C,  $\tau = 2.5$  and 5.0 min.

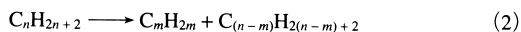
Fig. 7 Effect of Additives on Gas Oil Increase

### 3.3. ガスオイル増加率に及ぼす PTMP と金属塩の同時添加の影響

PTMP (1000 ppm) およびナフテン酸鉄 (鉄として 100 ppm) を同時に加え、滞留時間を変えて反応を行った結果を Fig. 7 に示す。両者を同時に添加することによって、滞留時間にかかわらずガスオイル増加率が著しく向上した。さらに、この反応条件では、ガスオイル増加率が高かったにもかかわらずコークの生成量は少なく、反応は安定に 3 時間まで継続することができた。このように、PTMP の単独の添加では大きなガスオイル増加率が得られなかったが、二つを同時に添加することによって操作の安定化と高い軽質化が観察された。

## 4. 考 察

炭化水素の熱分解反応がラジカル機構で進行することはよく知られている。切断される位置は、C-C 結合であるが、直鎖状の結合よりも枝分かれした結合のエネルギーが小さいため、切断されやすい<sup>4)</sup>。そして、熱分解生成物は Eq. (2) に示されるようにオレフィンとパラフィンになる。本研究において、PTMP 無添加の状態でも重質油の熱分解反応を行い、分解油を空気と接触しないように注意深く常圧で蒸留して得た沸点 400°C 以下の生成油の臭素価は 50 付近であった。これは、Eq. (2) によってオレフィンが生成したためである。



筆者らの既往の研究によると、炭素数が 6 ないし 8 の直鎖状炭化水素では、その中央部から切断されやすい<sup>5)</sup>。すなわち、 $m$  の値は  $n$  の 1/2 程度になりやすい傾向が観察された。重質油を加熱すると、熱分解反応と同時に熱重合反応が進行して、コークを生成することが知られている。この反応の第一段階はシクロパラフィンの生成であると考えられる。そして、これが脱水素、再結合して芳香族炭化水素になり、多縮合環化合物へと反応して行く。このようなコーク生成反応に対する PTMP の添加効果については二つのメカニズムが考えられる。その中の一つは、生成した炭化水素ラジカルが -SH 基の水素を引き抜いて安定化する機構である。この反応で新たに生成した -S・ラ

ジカルは炭化水素ラジカルより安定で、周囲の炭化水素からゆっくりと水素を引き抜いて再び -SH 基に戻ると考えられる。もう一つの可能性は、反応温度が 480°C とかなり高いため、始めに PTMP が分解してラジカルを生成し、これと炭化水素ラジカルの再結合による安定化である。PTMP の熱安定性を検討する目的で、純粋な PTMP を白金ボートに入れて、水素気流中で分解反応を行い、生成した硫化水素量と反応温度の関係を測定した。その結果、PTMP は 480°C ではほとんど分解しないことから、前者の反応経路の可能性が高いと推定される。さらに、PTMP の熱安定性を確かめるため、純粋な PTMP の分解挙動を示差熱分析装置により測定したところ、その分解反応が 520°C で起こることを見出した。

Fig. 6 に示したように、鉄塩の添加によって、重質油の分解が促進され、多くの炭化水素ラジカルが生成すると考えられる。ラジカル捕そく剤が存在しないと再結合が進行して、より重質な炭化水素に変化し、その一部はコークへと変化する。この系にラジカル捕そく効果のある PTMP を添加することによって、生成したラジカルの再結合を抑制し、軽油留分の増加とともにコーク生成が防止できたと考えられる。

コーク生成の抑制と重質油の軽質化に及ぼす硫黄化合物の効果は炭化水素ラジカルの再結合の防止にあると考えられる。しかし、軽質化の促進が重質油から直接生成した 1 次ラジカルの停止に関与するのに対して、コーク生成の抑制は複雑な反応過程を経たラジカル反応に関与するものであって、この二つの反応が同じメカニズムで論じることはできないと考えられる。両者を区別して論じるためには、系統的に有機硫黄化合物を合成して、ラジカル停止反応との関係を検討する必要がある。

## 5. 結 論

微量の PTMP および金属のナフテン酸塩を添加した常圧残さ油の熱分解反応を管型流通式反応器を使用して行った結果、次のようなことがわかった。

- (1) 1000 ppm の PTMP を重質油に添加して分解反応を行うと、ガスオイル増加率の向上が観察されたが、その効果は大きくなかった。しかしながら、PTMP を添加することにより、反応管内に蓄積するコーク量は著しく減少した。
- (2) 100 ppm の金属ナフテン酸塩を添加して反応を行うと、鉄はガスオイル増加率に大きな影響を与えたが、ニッケル塩およびバナジウム塩ではその効果はなかった。ただし、ナフテン酸鉄を添加すると、ガスオイル増加率の向上とともにコーク生成が促進された。
- (3) PTMP (1000 ppm) とナフテン酸鉄 (100 ppm) を同時に添加して熱分解を行うと、ガスオイル増加率の向上とコーク生成の抑制が同時に観察された。このように、有機硫黄化合物を添加することによって、熱分解により生成する炭化水素ラジカルの再結合によるコーク量の増加を抑制できた。

## References

- 1) Minami, H., *PETROTECH*, **16**, (5), 397 (1993).
- 2) Kamiya, Y., Sanada, Y., Tomita, A., "Sekitan to Jushitsuyu," Kodansha Scientific, Tokyo (1979), p.112.
- 3) Otani, S., *J. Japan Pterol. Inst.*, **18**, (8), 699 (1975).
- 4) Kerr, J. A., *Chem. Rev.*, **66**, 465 (1966).

5) Takahashi, T., "Heisei 10 nendo kokinosei Shokubai gijutsu no kenkyu seika hokokusho," Petroleum Energy Center,

Tokyo (1999).

.....

## Summary

### Effect of Addition of Organic Sulfur Compound and Metal Salts on Pyrolysis of Atmospheric Residue

Tetsushi KAWAMURA, Takeshige TAKAHASHI, and Takami KAI

Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University,  
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN

The thermal decomposition of atmospheric residue was carried out in a tubular type reactor at 480°C to elucidate the effects of addition of 3-pentaerythritol tetrakis-3-mercaptopropionate (PTMP) and/or metal naphthates on the conversion of the residue to light oil and on the coke formation at the reactor wall. When PTMP (1000 ppm) was added in the residue, a slight amount thermal cracking was observed, but no deposition of coke on the reactor wall was observed. On the other hand, the addition of ferric naphthate (100 ppm) significantly increased the amount of decomposition of the residue. However, a large amount of coke was deposited on the reactor wall. When PTMP and ferric naphthate were added

simultaneously to the residue, the decomposed oil included a substantial amount of light oil fraction; however, the coke deposited on the reactor wall was less than when ferric naphthate was added alone. These results indicate that PTMP plays an important role to terminating the recombination of hydrocarbon radicals, produced by thermal decomposition of the residue accelerated by addition of ferric naphthate.

Thus, the simultaneous addition of PTMP and ferric naphthate will make it possible for the petroleum industry to convert atmospheric residue to light oil without additional investment for facilities and without additional cost for operations.

.....

## Keywords

Atmospheric residue, Thermal decomposition, Radical reaction, Organic sulfur compound, Metal salt