

**Kuwait 産の原油から得られた常圧残さ油の水素化処理**  
**－ XAFS 分析による石油中 Ni, V の構造解析**  
**Hydrotreating of Kuwait Atmospheric Residue - Structural analysis**  
**of Nickel and Vanadium by XAFS Spectroscopy**

川崎 伸夫<sup>a</sup>、川村 秀久<sup>a</sup>、岡村 正紀<sup>a</sup>、平山 明香<sup>b</sup>、大淵 博宣<sup>b</sup>、本間 徹生<sup>b</sup>、持田 勲<sup>c</sup>  
Nobuo KAWASAKI<sup>a</sup>, Hidehisa KAWAMURA<sup>a</sup>, Masaki OKAMURA<sup>a</sup>, Sayaka HIRAYAMA<sup>b</sup>,  
Hironori OFUCHI<sup>b</sup>, Tetsuo HONMA<sup>b</sup>, and Isao MOCHIDA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> (財)九州環境管理協会、<sup>b</sup> (財)高輝度光科学研究センター、<sup>c</sup>九州大学  
<sup>a</sup> Kyushu Environmental Evaluation Association, <sup>b</sup> JASRI/SPring-8, <sup>c</sup> Kyushu University

原油を最終製品とするためには硫黄の濃度を下げる必要があるが、ニッケルやバナジウム等の重金属が触媒に吸着し活性を低下させ、硫黄の除去率が低下してしまうことが懸念されている。今回、BL14B2 を利用し、ニッケルとバナジウムについて重質油と触媒の XAFS 分析を行った。重質油中に存在するニッケルとバナジウムの XAFS 振動と XANES スペクトルは、ポルフィリン-Ni 及びポルフィリン-V と類似する構造を成している可能性が高く、触媒に吸着しているものとは異なっていることが判った。

キーワード：重油, ニッケル, バナジウム, XAFS

## 1. 背景と目的

世界的な石油製品の需要構成がガソリン、灯油、軽油等の軽質な燃料油の需要が増加する一方、重油等の重質な燃料油の需要は減少しており、今後もこの傾向が続くとされている。現在、日本の一次エネルギーは約 45%を石油が占め、その 90%を中東からの輸入に依存している。しかし、石油資源の埋蔵量には限りがあり、今後は比較的軽質な中東系の原油に替わって、硫黄や重金属（ニッケル、バナジウム）等の不純物を多く含む重質な石油資源を有効に使っていく必要がある。重質な原油（メキシコのマヤ原油やカナダのオイルサンドビチューメン等）を精製して軽質な合成原油に転換することが可能になれば、中東系の原油に匹敵する石油資源が得られ、現在、中東に集中している原油供給源の分散化と日本への安定供給源の確保にも繋がると考えられる<sup>[1]</sup>。

原油は分子量の小さい軽質成分から分子量の大きい重質成分の混合物である。製油所ではこれらの成分を蒸留処理で沸点の違いによって分けているが、最終製品とするためには硫黄の濃度を下げる必要があり、一般に高圧水素下で触媒を用いた水素化処理を施している。しかし、分子量の大きい重質成分中には硫黄だけでなく、ニッケルやバナジウムも高濃度に含有しているために、これらが触媒に沈着して活性を低下させ、硫黄の除去率が低下してしまうことが懸念されている。

触媒の活性を低下させる重質油中のニッケルとバナジウムはポルフィリン状化合物として存在していると考えられており、その化学状態や局所構造に関して様々な議論が交わされている<sup>[2]</sup>。ニッケルやバナジウムのポルフィリン状化合物が、触媒上で化学状態や局所構造がどの程度形態変化するのか把握出来れば、効率的な除去手法を確立するための足がかりになることが期待される。そこで本研究では、重油（アスファルテン）と触媒中の Ni と V の構造解析を実施することを目的として、BL14B2 による XAFS 分析を実施した。

## 2. 実験

### 2.1 試料

測定に用いた試料は、使用した触媒とアスファルテンである。表 1 に測定に用いた試料の元素分析の結果と ICP 測定による Ni と V の濃度を示す。測定に用いた標準試料を表 2 に示す。

表 1. 元素分析と ICP 測定の結果

試料名	H, %	C, %	N, %	Ni, mg/kg	V, g/kg
触媒	1.26	19.77	0.25	18000	46000
アスファルテン	8.25	82.03	0.82	81	420

表 2. 測定に用いた標準試料

試料名	分子式
Nickel(II) Carbonate Basic Hydrate	$\text{NiCO}_3\text{Ni}(\text{OH})_2$
5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H porphine nickel( II )	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Ni}$
Vanadyl sulfate hydrate, 99.99%	$\text{VO}\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
5,10,15,20-Tetraphenyl porphirinato Vanadyl(IV)	$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OV}$

### 2.2 実験装置

XAFS 測定は、SPring-8, BL14B2 のビームラインで行った。測定した吸収端は Ni K 端 (8.341keV) 及び V K 端 (5.465keV) である。標準試料及び触媒は透過法で、アスファルテンについては多素子 SSD 検出器を用いて蛍光法で測定した。

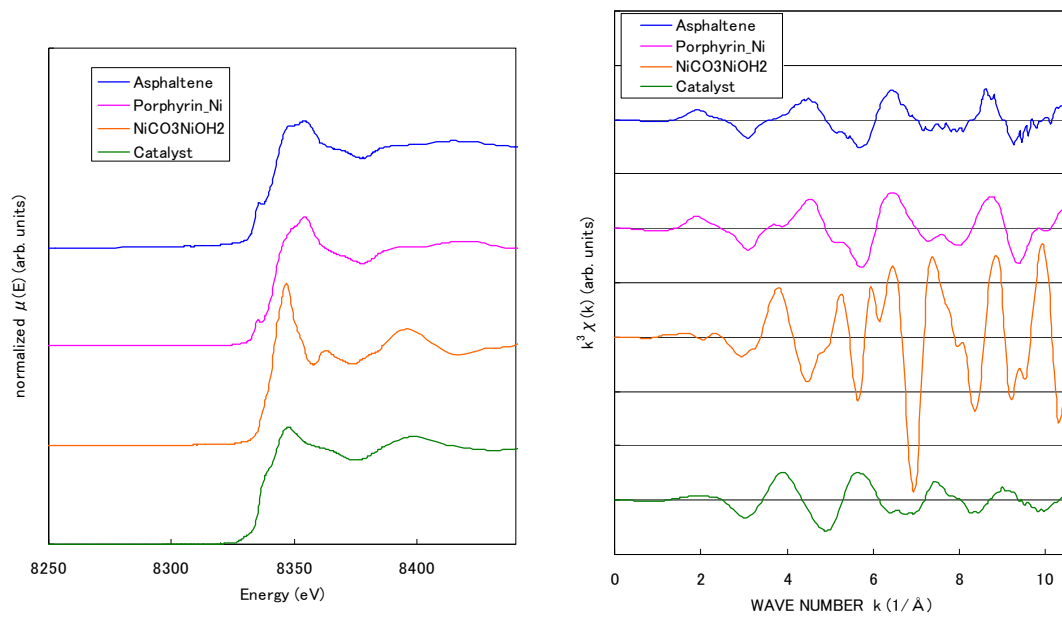
## 3. 結果と考察

図 1 に Ni-K 端と V-K 端の XANES スペクトルと EXAFS 振動を示す。アスファルテンとポルフィリンの XANES スペクトル、EXAFS 振動は共に類似していることから、アスファルテン中の Ni と V の電子状態 (価数) や局所構造 (配位数、結合距離) はポルフィリン-Ni、ポルフィリン-V にそれぞれ似ていることが示唆された。触媒についてはどの標準試料とも合致しなかった。

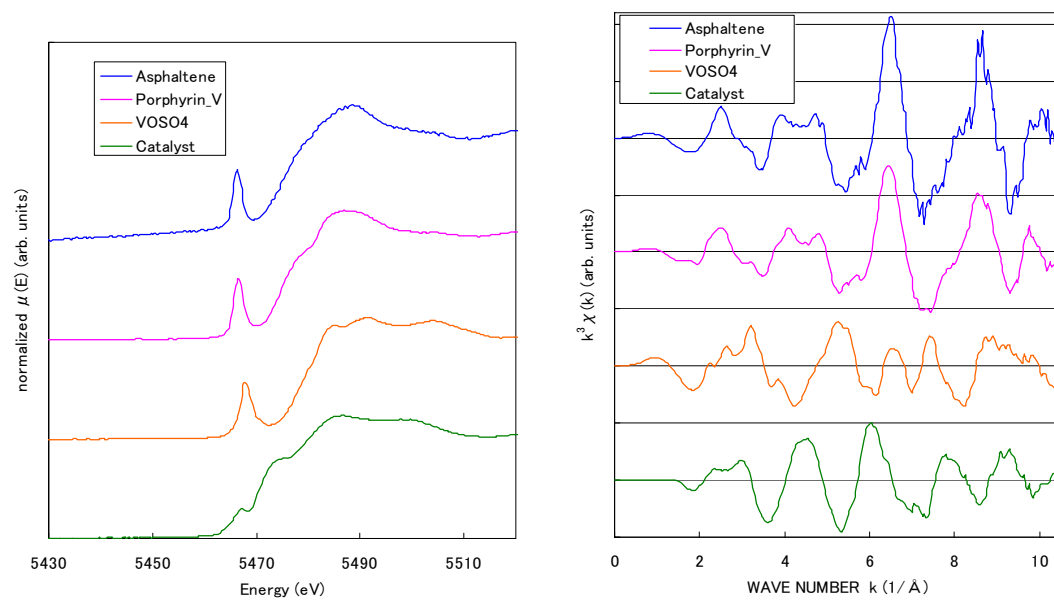
触媒中には S が多く含まれており (表 3)、今後、各種硫化物を測定し比較検討を行っていく予定である。

表 3. 触媒の蛍光 X 線の結果

元素	元素比率
Al	32.4
V	26.9
S	21.8
Ni	11.8
Mo	3.9
Fe	2.2
P	0.7
Ca	0.3



(a) Ni-K 端



(b) V-K 端

図 1. XANES スペクトルと EXAFS 振動

参考文献：

- [1] 福山秀次, 虎谷 顕, Focus NEDO Vol.3 No.14.
- [2] J. T. Miller et al, Energy & Fuels, **13**, pp719-727 (1999).