

[Regular Paper]

Effect of Sulfur Compound Addition on Hydrodesulfurization of Coker Gas Oil

Takeshige TAKAHASHI*, Yoshiko HARADA, Masaru UEKI, and Takami KAI

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

(Received July 8, 2005)

To clarify the effect of sulfur compound addition on catalytic activity and catalyst deactivation, hydrodesulfurization (HDS) of coker gas oil (CGO) was carried out over demetallation catalysts, metal tolerant desulfurization catalyst and desulfurization catalysts. The initial HDS constant and catalyst life were slightly improved by the addition of 1000 ppm of dimethyldisulfide (DMDS), probably by the prevention of coking on the catalyst surface. The CH_3S radical formed via thermal decomposition was important in the suppression of recombination of heavy hydrocarbon radicals which results in coke or coke precursor formation. The addition of small amounts of sulfur compounds to the CGO is expected to reduce coke formation during the early stages of HDS.

Keywords

Hydrodesulfurization, Coker gas oil, Nickel molybdenum catalyst, Dimethyldisulfide addition, Catalyst deactivation

1. 緒 言

常圧残さ油を直接脱硫装置に供給して、脱メタルおよび脱硫を行った後、その減圧蒸留留分を流動層反応器に供給して接触分解させるプロセスはガソリン製造の重要な技術の一つである¹⁾。今世紀になり、ガソリンに含まれる硫黄化合物の許容濃度が急速に低下している。この規制を乗り越えるため種々の技術が提案され、その一つとして重質軽油の深度脱硫処理が目ざされている。重質軽油は、常圧残さ油に比較して低硫黄含量であり、また低沸点留分が多いので、これを脱硫することは容易と考えられた。

しかしながら、筆者らは低硫黄で脂肪族留分を多く含むインドネシア産の常圧残さ油 (IN-AR) を通常の触媒の組合せで水素化処理 (HT) すると、水素化脱硫 (HDS) 触媒の活性劣化が中東産の AR を用いたときよりも短くなることを示した²⁾。そして、活性劣化の原因がコーク堆積であることを示した。この劣化は、次の二つの原因からなると推定された。

一つは、HDS 触媒あるいは水素化脱メタル (HDM) 触媒上で重質成分が分解し、このとき切断された脂肪族残基からオレフィンが生成し、これが重合、脱水素、環化を繰り返してコークになったと考えられた。もう一つは、供給した原料が低硫黄のため触媒の活性成分であるモリブデン、ニッケルあるいはコバルトが硫化した状態を保つことができず、脱硫活性を失うと同時にコーク生成の原因となる反応を促進したと考えられた。

そこで、IN-AR に Kuwait 産の原油から得られた常圧残さ油 (KW-AR) を 40 vol% 混合して水素化処理を行ったところ、HDS 活性および触媒寿命の延長が観察された。さらに、KW-AR を水素化処理してメタル含量がゼロ、硫黄含量が 0.3 wt% の処理 AR を作成した。これをさらに水素化処理して硫黄含量を 0.1 wt% に低下させることを試みた³⁾。この時も、上述した IN-AR の水素化処理と同様に触媒寿命が著しく短くなった。このように、硫黄含量の少ない原料油を脱硫すると、触媒寿命が極端に短くなる場合があり、このような系に容易に除去できる硫黄化合物をあらかじめ添加することが触媒寿命の延長に効果的であることが分かった。

硫黄化合物を添加すると、これは Ni-Mo あるいは Co-Mo 触媒上で容易に分解されて H_2S に変化すると考えられる。Ni-Mo 触媒あるいは Co-Mo 触媒による 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (4,6-DMDBT) のような難脱硫性化合物の HDS 反応において、 H_2S の存在は触媒の活性低下を招くことが報告されている⁴⁾⁵⁾。この反応速度を Langmuir-Hinshelwood 型速度式を用いて解析し、 H_2S の吸着エネルギーが 4,6-DMDBT のエネルギーよりも大きいため、 H_2S の濃度の増加とともに HDS 速度が減少したと結論づけている⁶⁾。

本研究では、HDM 触媒、耐メタル脱硫触媒そして脱硫触媒を用いて、硫黄含量の比較的多い熱分解重質軽油 (CGO) を用い、これに少量のジメチルジスルフィド (DMDS) を連続的に供給することにより、*in-situ* な硫化の効果について検討した。また、DMDS の分解によって生成した CH_3S ・ラジカルは、反応で生成した重質炭化水素ラジカル同士の重合反応を停止し、コークあるいはその前駆体の生成を抑制することが期待され

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: takahashi@cen.kagoshima-u.ac.jp

た。なお、ここでDMDSを使用したのは、DMDSが熱分解しにくい物質であるとともに、予備硫化剤として広く用いられる化合物であるためである。

2. 実験装置および方法

本研究で使用したHDM触媒 (CDS-DM1CQ, CDS-DM5)、耐メタルHDS (MT-HDS) 触媒 (CDS-R25HC) およびHDS触媒 (HT-D7, CDS-LX5) の物理的性質および有効金属担持量をTable 1に示す。HDM触媒、MT-HDS触媒そしてHDS触媒の順に、使用したアルミナ担体の細孔径は小さくなり、一方、担持した有効金属量は増加している。ここで使用した触媒は、いずれも触媒化成工業 (株) から提供を受けた商業触媒あるいは試験用触媒である。使用したCGOの物性をTable 2に示す。また、添加したDMDSは市販の試薬をそのまま使用した。

使用した反応装置の構成をFig. 1に示す。所定の触媒10.0 gを精秤した後、DMDSに24時間浸漬させた。この触媒を内容

積が500 cm³のオートクレープ型攪拌層反応器に添加した。反応器内を窒素で洗浄した後、水素気流中で触媒温度を623 Kまで上昇して過剰のDMDSを除去するとともに予備硫化を完了させた。反応器の温度を373 Kまで下げて原料油をオーバーフローの高さまで充填した。パドル型の攪拌翼を300 rpmで回転させるとともに、40 atmの圧力に調節した水素を供給しながら、約30 minで反応温度まで加熱した。反応温度に到達した後、原料油を定量ポンプで供給して反応を開始した。液供給速度は、原料油容器を上皿天秤に載せ、この重量減少速度から求めた。

Table 2 Properties of Coker Gas Oil (CGO)

Density at 298 K	[g/cm ³]	0.9410
Sulfur content	[wt%]	1.88
Nickel content	[ppm]	2.0
Vanadium content	[ppm]	8.0

Table 1 Chemical Composition and Physical Properties of Catalysts

	Catalyst name				
	CDS DM1CQ	CDS-DM5	CDS-R25HC	HT-D7	CDS-LX5
Chemical composition [wt%]					
MoO ₃	3.3	4.5	10.0	14.0	18.0
CoO	—	—	1.0	3.7	—
NiO	0.7	3.0	0.6	—	4.0
Physical properties					
Pore diameter [nm]	17.0	15.5	14.0	9.5	6.0
Surface area [m ² /g] ^{a)}	160	220	225	220	250
Pore volume [cm ³ /g] ^{b)}	0.52	0.51	0.53	0.77	0.83

a) obtained by N₂ adsorption. b) obtained by Hg porosimetry.

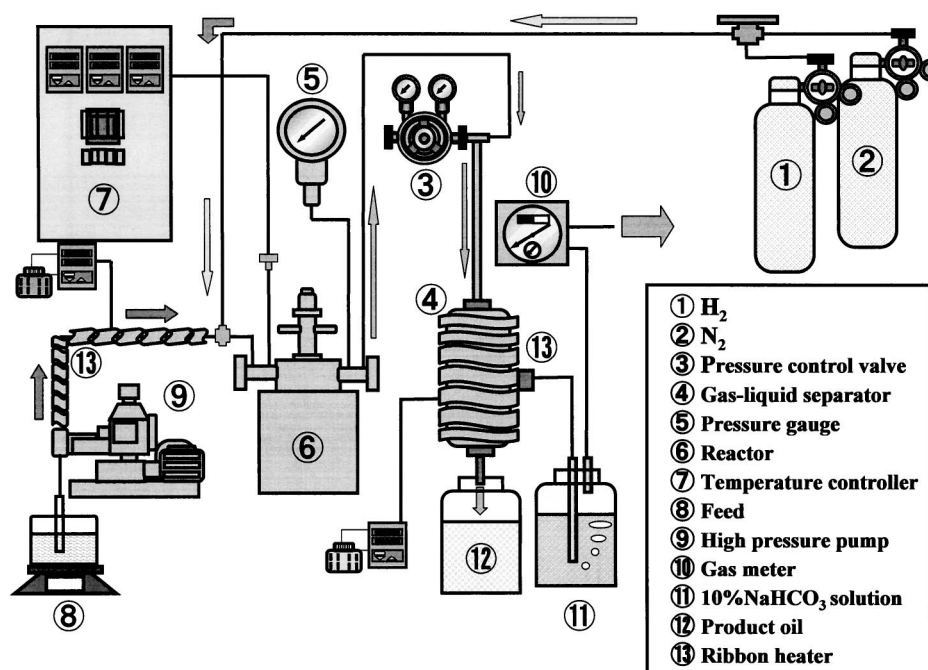


Fig. 1 Experimental Apparatus for HDS

Table 3 Experimental Conditions for HDS of CGO

(a) without DMDS		
Catalyst weight	[g]	10
Hydrogen pressure	[atm]	40
Reaction temp.	[K]	623-663
Reaction period	[h]	24
LHSV ^{a)}	[h ⁻¹]	0.2-1.3
H ₂ /oil ratio	[Nm ³ /m ³]	600
(b) with DMDS		
Catalyst weight	[g]	10
Hydrogen pressure	[atm]	40
Reaction temp.	[K]	623-663
Reaction period	[h]	24
LHSV ^{a)}	[h ⁻¹]	0.7-1.3
H ₂ /oil ratio	[Nm ³ /m ³]	600
DMDS content	[ppm]	500, 1000

a) LHSV: liquid hourly space velocity.

水素/原料油供給比は600 NIIIに調節した。反応器出口から排出された気体は、気液分離装置で軽質留分を取り除いた後、炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて硫化水素を取り除いた。発生したガス流量は反応装置の最下流に取り付けられたガスマーターで測定した。

生成油は、一定時間間隔で採取し、硫黄含量および蒸留曲線の測定を行った。反応を24時間継続して行い、脱硫率の反応時間依存性から反応初期における活性劣化速度を測定した。

反応終了後、使用済み触媒を取り出し、ベンゼンで十分洗浄した後、表面積を窒素吸着法（日本ベル社製、Belsorp22）により求めた。また、同様に処理した使用済み触媒を熱天秤のセルに入れ、窒素気流中773 Kで2 h乾燥した後、同一温度で空気を用いて燃焼させ、その質量変化からコーク堆積量を求めた。

反応温度および原料油の供給速度を変化させて、反応を行い生成油中の脱硫率を測定した。また、原料油中に500 ppmあるいは1000 ppmのDMDSを添加して反応を行った。DMDSを添加したときには、DMDSがすべて触媒表面で反応したとして脱硫率を計算した。DMDS無添加と添加時の具体的な操作条件をTable 3に示した。

重質油の水素化処理反応の速度解析から、一般に見かけのHDS反応速度は硫黄含量に対して2次に比例すると言われている⁷⁾。予備実験の結果、CGOを用いる今回の反応では、見かけのHDS速度は硫黄化合物濃度に対して1次で近似できることが分かった。連続攪拌層反応装置の物質収支式はEq. (1)のようになる。

$$V/v_0 = 1/(LHSV) = (C_{A0} - C_A) / -r_A \quad (1)$$

ここで、 V は反応物質の容積[m³]、 v_0 は原料の体積供給速度[m³/s]、 $LHSV$ は液体積基準空間速度[1/s]、 C_{A0} は反応器入口の硫黄あるいはメタル濃度[kg/m³]、 C_A は反応器内の硫黄濃度[kg/m³]そして $-r_A$ は脱硫速度[kg/(m³·s)]でEq. (2)で表される。

$$-r_A = kC_A = kC_{A0}(1 - x_A) \quad (2)$$

ここで、 k は反応速度定数[1/s]、 x_A は硫黄の除去率[-]である。Eq. (2)の関係をEq. (1)に代入すると、Eq. (3)が得られる。

$$x_A / (1 - x_A) = k / (LHSV) \quad (3)$$

Eq. (3)の左辺と $1/LHSV$ をプロットすると、その勾配から k が

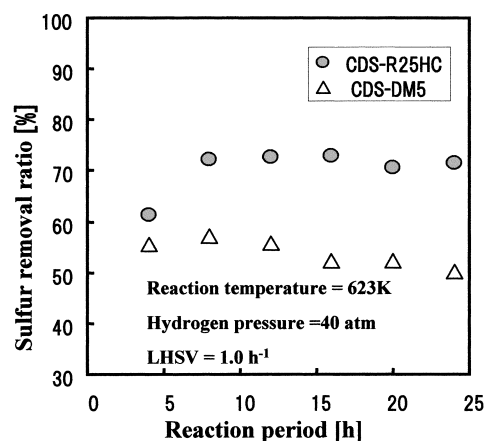


Fig. 2 Relationship between Sulfur Removal Ratio and Reaction Period

求まる。

3. 実験結果および考察

3.1. DMDS無添加におけるCGOのHDS反応

Fig. 2に、DMDS無添加の条件におけるCDS-R25HCおよびCDS-DM5を使用したときの硫黄除去率と反応経過時間との関係を示す。当然のことであるが、有効金属量の少ないCDS-DM5よりも有効金属担持量の大きなCDS-R25HCの脱硫活性が大きくなっている。また、反応開始後の短い時間では、反応操作の性質上、定常になっていない場合があるが、反応時間とともに増加してやがて定常値になる。しかしながら、反応経過時間が長くなるとともに活性が徐々に低下している。これは、触媒の活性劣化によると考えられる。反応開始後10 hから20 hまでの平均値をその触媒の活性とした。

反応温度を623 K、反応圧力40 atmの条件で触媒およびLHSVを変えて反応を行い、脱硫率を測定した。ここで得られた脱硫率から計算されるEq. (3)の左辺と $1/LHSV$ をプロットすると、ややばらつきはあるもののFig. 3に示すように直線となり、この勾配から速度定数が求められる。ここで使用された触媒は、MT-HDSあるいはHDS触媒であり、かなり多量の実効金属成分が担持されていたため、速度定数は有効金属量よりも細孔径とともに増大した。このように、CGO中に含まれる硫黄化合物の分子径はARよりも小さいが触媒の細孔径により影響される程度の大きさであると考えられた。

触媒として脱メタル触媒であるCDS-DMICQを用い、反応温度を変えて測定した速度定数と反応経過時間の関係をFig. 4に示す。反応温度の上昇とともに速度定数が増加する傾向が見られた。また、速度定数は反応経過時間12 hにおいて最大値を示した後、徐々に減少するが、その速度は反応温度とともに増加する傾向を示した。

触媒の活性劣化については多くの速度式が提案されているが、本研究の劣化はEq. (4)で表される1次劣化により表された。

$$k(t) = k(0) \cdot \exp(-b \cdot t) \quad (4)$$

ここで、 $k(t)$ は任意の反応経過時間における速度定数[s⁻¹]、 $k(0)$ は定常活性になった時点の速度定数[s⁻¹]、 b は活性劣化因子

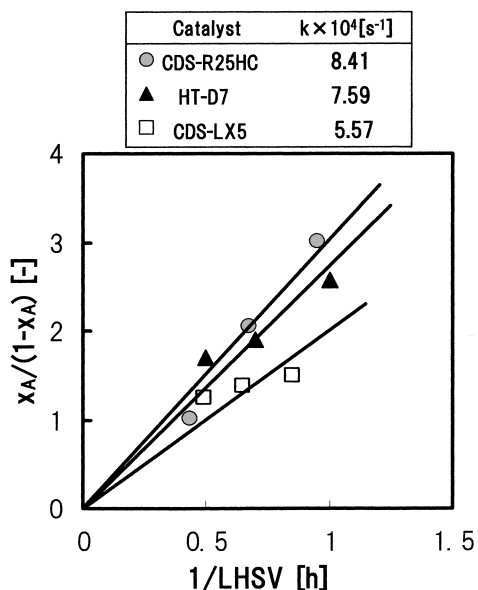
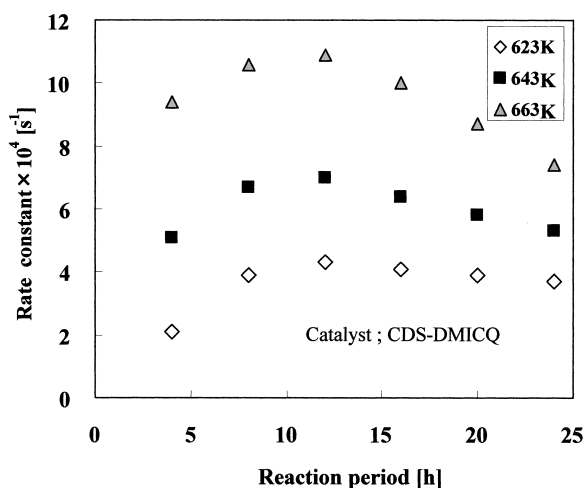
Fig. 3 Relationship between $1/LHSV$ and $x_A/(1-x_A)$ 

Fig. 4 Effect of Reaction Temperature on HDS Rate Constant

$[s^{-1}]$ として t は反応経過時間 $[s]$ である。後述する活性劣化因子は Eq. (4) で求めた値を使用した。本研究において活性劣化因子は、脱硫率が定常に達したと考えられる反応開始後 12 h 以降の勾配から求めた。

3.2. DMDS 添加時における CGO の HDS 反応

CGO に 500 ppm あるいは 1000 ppm の DMDS を添加して反応を行った。ここには示していないが、生成油の蒸留曲線は DMDS の添加によって変化しなかった。また、生成ガス中のメタン、エタン等の軽質分の含量についても差が見られなかった。CDS-DM1CQ を使用したときの HDS 速度定数と反応温度の関係を図 5 に示す。この図には、DMDS 無添加の結果も併せて示した。1000 ppm の DMDS を添加すると、速度定数が 3% 程度増加する傾向が見られた。また、MT-HDS 触媒である

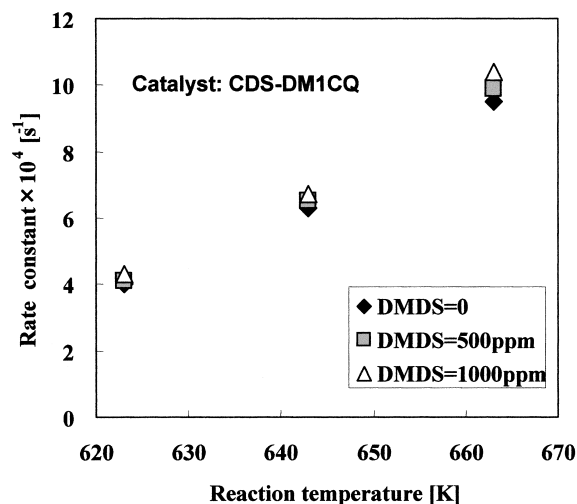


Fig. 5 Effect of DMDS Addition on HDS Rate Constant over HDM Catalyst

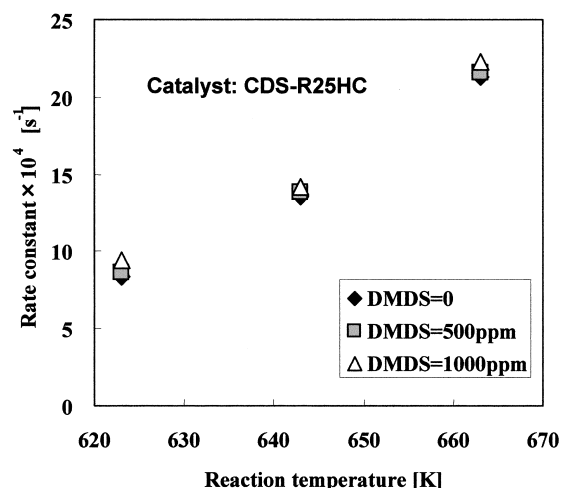


Fig. 6 Effect of DMDS Addition on HDS Rate Constant over HDS Catalyst

CDS-R25HC による反応温度を変えて測定した反応経過時間と速度定数の関係を Fig. 6 に示した。この図においても、DMDS を添加すると速度定数はわずかに向上した。Figs. 5 および 6 では、DMDS 無添加と添加の差が明確でないため、DMDS 無添加の速度定数 (k_{NON}) および活性劣化因子 (b_{NON}) に対する DMDS 添加の速度定数 (k_{DMDS}) および活性劣化 (b_{DMDS}) の比で表した。DMDS を 1000 ppm 添加し、反応温度を 663 K にして、使用した 5 種類の触媒について、 k_{DMDS}/k_{NON} および b_{DMDS}/b_{NON} を求めた。その結果を図 7 に示した。この図から明らかのように、速度定数の比はすべての触媒で 1 以上になり、また活性劣化因子の比は 1 以下になった。これらの結果から、微量の DMDS の添加により、反応初期における速度定数の向上および活性劣化の抑制が観察された。

DMDS 無添加および 1000 ppm の条件で反応温度を変えて測

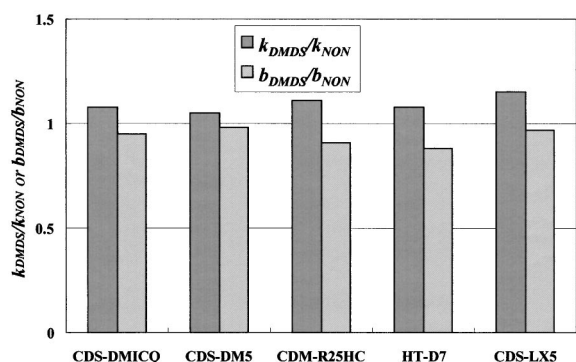


Fig. 7 Effect of DMDS Addition on Rate Constant and Catalyst Deactivation Factor over Catalysts

Table 4 Activation Energy for HDS over Catalysts

Catalyst name	Activation energy [kJ/mol]
CDS-DM1CQ	80.0
CDS-DM5	74.5
CDS-R25HC	84.5
HT-D7	82.8
CDS-LX5	86.4

定した速度定数から見かけの活性化エネルギーを求めた。その結果を **Table 4** に示した。活性化エネルギーは細孔径の減少とともに減少する傾向を示すが、活性劣化の影響を考慮すれば、触媒による実質的な差はないと考えられる。活性化エネルギーが 80 kJ/mol 程度になることから、反応速度に及ぼす物質移動の影響は小さいと考えられる。さらに、活性化エネルギーは DMDS の添加、無添加にかかわらず同程度になった。これらの結果から、DMDS の添加は HDS 反応機構に影響を与えるものでないと考えられる。また、ここで得られた見かけの活性化エネルギーは、前述した 4,6-DMDBT で測定された値 (105~147 kJ/mol) よりも小さくなっている⁹⁾。これは、本研究での速度定数が硫黄化合物の吸着平衡定数を含んでいるためであり、これを考慮すると似た値になった。

3.3. 反応後の触媒の性状に及ぼす DMDS 添加の影響

CGO の反応を 24 h 行った後、触媒を取り出し、ソックスレー抽出器を用いて、ベンゼンで油分を除去した。この触媒を減圧下で乾燥した。このように前処理した使用済み触媒の表面積を測定し、残存する表面積に及ぼす DMDS 添加の影響を検討した。その結果を **Table 5** に示した。使用済み触媒の残存表面積は新しい触媒の 1/3 から 1/2 程度になった。また、DMDS を 1000 ppm 添加すると残存表面積が増大した。

使用済み触媒のコーク堆積量を測定した。コーク堆積量に及ぼす DMDS の添加の効果は、**Table 6** に示すように、DMDS の添加により堆積量が減少した。また、コーク堆積量は細孔径とともに減少する傾向を示した。細孔径が小さい触媒にはコークが堆積しにくく、そのため残余表面積が大きくなったものと考えられた。CGO にはメタル類が含まれているため、使用済み触媒に堆積したメタル類の測定を行った。その結果、24 h 後においても 0.05 wt% 以下であったため、**Table 6** の結果はメタル

Table 5 Effect of DMDS Addition on Surface Area of Catalyst after 24 h HDS

Catalyst name	Surface area [m ² /g]	
	without DMDS	with DMDS
CDS-DM1CQ	62	94
CDS-DM5	88	103
CDS-R25HC	94	116
HT-D7	98	124
CDS-LX5	113	136

Table 6 Effect of DMDS Addition on Coke Content on Catalyst after 24 h HDS

Catalyst name	Coke content [wt%]	
	without DMDS	with DMDS
CDS-DM1CQ	10.3	7.8
CDS-DM5	9.6	6.4
CDS-R25HC	9.7	6.7
HT-D7	8.2	5.3
CDS-LX5	7.7	5.1

類の補正は行っていない。また、ソックスレー抽出器から回収された有機物量は DMDS を添加しても変化がなかった。これらの結果から、DMDS を添加してもベンゼンに溶解するコーク前駆体の量が増加することはなかった。

DMDS を添加することにより、速度定数が大きくなり、また活性劣化因子が減少するのは、触媒上に堆積するコーク量が減少したため、HDS に活性な表面が維持されたためと考えられる。熱分解で生成した CH₃S・ラジカルが生成したコーク前駆体と反応して、コークに成長させなかったことが活性劣化を抑制したものと考えられる。

4. 結 論

水素化脱メタル触媒、耐メタル水素化脱硫触媒および水素化脱硫触媒による熱分解重質軽油 (CGO) の脱硫反応の活性劣化に及ぼすジメチルジスルフィド (DMDS) の添加の効果について検討した。1000 ppm 程度の DMDS の添加により、反応開始後 24 h までの初期反応速度が 3% 程度大きくなり、また活性劣化因子は最大 10% 程度小さくなった。この原因は、DMDS の添加により、触媒表面上に堆積するコーク量が減少したためと考えられる。すなわち、DMDS の添加効果は、触媒の活性成分の連続的な硫化よりも熱分解で発生した CH₃S・ラジカルが重質成分の再結合によるコークあるいはその前駆体の生成を抑制したものと考えられる。

このように、微量の DMDS を添加することにより、触媒の活性劣化が抑制できると考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、的確な助言をいただいた触媒化成工業 (株)・東 英博氏に感謝いたします。また、触媒の提供をいただいた触媒化成工業 (株) にお礼申し上げます。

References

- 1) Kabe, T., ed., "Hydrotreating, —Science & Technology," IPC, Tokyo (2000), p. 1-159.
- 2) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *Catalysis Surveys from Japan*, **5**, 111 (2002).
- 3) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (2), 121 (2004).
- 4) Yamada, M., Shi, Y. I., Obara, T., Sakaguchi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **33**, (4), 227 (1990).
- 5) Kabe, T., Qian, W., Futano, A., Okoshi, Y., Ishihara, A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 921 (1999).
- 6) Kabe, T., Aoyama, Y., Wang, D., Ishihara, A., Qian, W., Hosoya, M., Zhang, Q., *J. Appl. Catal. A: General*, **209**, 237 (2001).
- 7) Takatsuka, T., "Deactivation and Testing of Hydrocarbon-Processing Catalysts," ACS Symposium Series, **634**, 414 (1996).

要 旨

熱分解重質軽油の脱硫に及ぼす硫黄化合物添加の影響

高橋 武重, 原田 佳子, 植木 勝, 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

数種類の水素化脱メタル触媒, 耐メタル水素化脱硫触媒および水素化脱硫触媒を用いて, 1.88 wt% の硫黄を含む熱分解重質軽油 (CGO) の脱硫反応を高圧攪拌槽型反応器で行い, 触媒の初期反応速度および活性劣化に及ぼすジメチルジスルフィド (DMDS) の添加の効果について検討した。さらに, 使用済み触媒の表面積および堆積したコーク量の測定を行った。その結果, 1000 ppm 程度の DMDS の添加により, 反応開始後 24 h までの初期反応速度が3% 程度大きくなり, また活性劣化

因子は最大10% 程度小さくなった。DMDS の添加により, 触媒表面上に堆積するコーク量が減少したことが触媒活性の向上に寄与したと考えられる。すなわち, 添加した DMDS の熱分解で発生した $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ ラジカルが原料油の分解で生成する炭化水素ラジカルと優先的に反応して, コークあるいはその前駆体の生成を抑制したものと考えられる。

このように, 微量の DMDS を添加することにより, 触媒の活性劣化が抑制できると考えられる。