

[Regular Paper]

Effects of Asphaltene Content in Atmospheric Residue and Mean Pore Size of Catalyst on Initial Deactivation of Hydrodesulfurization Catalyst

Hidehiro HIGASHI, Takeshige TAKAHASHI*, 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 14, 2003)

Hydrodesulfurization (HDS) of atmospheric residue (AR) over Ni-Co-Mo catalysts supported on γ -alumina was carried out to examine the effect of alumina pore size on HDS activity, hydrodemetallization (HDM) activity and initial catalyst deactivation under deep hydrodesulfurization conditions.

HDM activity slightly increased with alumina pore size, but HDS activity decreased due to the decrease in the surface area of the support. Deactivation of the HDS catalyst was greater on large pore size supports than on medium pore size supports. The combination of HDS catalyst with large pore size supports (40%) and medium pore size supports (60%) did not improve the catalyst life. HDS was carried out with the large pore size support catalyst at the upstream side in the first reactor and the medium pore size support catalyst at the upstream side in another reactor. Catalyst deactivation was greater in the former than in the latter reactor. These results suggest that HDS catalyst supported on alumina with medium pore size has a higher performance than HDS catalyst supported on alumina with large pore size for deep HDS.

To examine the behavior of asphaltene (ASP) at the reaction temperature, adsorption of ASP was investigated on catalyst supports with different pore size. ASP was a large molecule at low temperatures, but the molecular size decreased at HDS reaction temperature caused by the dissociation of the molecular structure. Furthermore, ASP containing sulfur was preferentially adsorbed on the catalyst support. The chemical interaction between ASP and alumina indicates that alumina is a good support for the HDS reaction.

Keywords

Hydrotreating, Atmospheric residue, Catalyst deactivation rate, Pore size effect, Asphaltene micelle, Asphaltene adsorption

1. 緒 言

常圧残油 (AR) の水素化脱硫反応 (HDS) は、硫黄含量の少ない燃料油を製造するとともに、残油流動接触分解 (FCC) 原料製造の重要なプロセスになっている。最近になって、ガソリン中の硫黄濃度および窒素濃度を減少させることが求められている。これを達成するためには、残油 FCC 装置から得られる重質ガソリン中の硫黄濃度および窒素濃度を減少させることが必要であり、HDS プロセスでは、脱硫性能ばかりでなく、脱窒素性能も重要な機能になっている。さらに、メタルのたい積による FCC 触媒の活性低下を防ぐため、脱メタル活性が付与されている。現在のプロセスは、単なる脱硫機能から複合機能への多機能化が求められているため¹⁾、水素化処理プロセスとされているが、主たる目的は水素化脱硫であるので、本論文では HDS と呼ぶことにした。水素化処理装置を用いて、深度脱硫条件といわれる分解油中の硫黄含量を 0.3% 以下に低下

させるため、有効金属担持量を増加し、液基準空間速度 (LHSV) を低くし、反応温度および反応圧力を上昇させる操作に変更されているが、このような触媒にとって厳しい操作条件の設定は触媒寿命を短くする方向になっている。

AR を HDS で処理する際、Ni-Mo あるいは Co-Mo 触媒の活性劣化の機構は複雑であるが、反応開始後の短い時間では触媒表面上へのコークのたい積が主な原因である。反応中期には AR に含まれるニッケル、バナジウムのようなメタル類が細孔内に徐々にたい積することによる比較的ゆっくりとした活性劣化挙動を示す。そして、反応後期には、たい積したメタル類による細孔内拡散の低下により、活性は時間とともに急速に低下する²⁾。活性低下の原因が複数あるため、HDS 商業装置では多種類の触媒が充填されている。すなわち、反応装置の上流側から下流側に向けて、AR 中のきょう雑物を除去するガード触媒、脱メタル触媒、耐メタル脱硫触媒そして高活性脱硫触媒が直列に充填されている³⁾。そして、これらの触媒の有効金属含有量および担体の物性は使用する原料油の組成あるいは目標とする脱硫率に合わせて調節されている。

* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Properties of Catalyst Supports

Support name	Support A	Support B'	Support B	Support B''	Support C
Mean pore diameter [nm]	11.0	10.5	13.0	12.5	15.0
Apparent bulk density [g/cm ³]	0.53	0.54	0.53	0.52	0.50
Surface area [m ² /g]	220	220	210	210	210
Pore volume [cm ³ /g]	0.55	0.57	0.60	0.66	0.64

触媒上にたい積するコークとメタルの分布についても多くの研究がなされ、筆者らもコークは触媒上に均一にたい積するのに対して、メタルは外表面近傍にたい積することを報告している⁴⁾。このため、細孔径が大きな担体を用い、細孔内部まで均一にメタルをたい積させることにより、HDSあるいは水素化脱メタル (HDM) 触媒の活性低下が防げると考えられている。メタルのたい積による活性劣化と比較して、コーク生成による活性劣化は原因が複雑であり、その劣化機構を単純な図式で表すことが困難である。

筆者らは、低硫黄で脂肪族を多く含む AR を市販の触媒を充填した HDS 装置で処理すると、高硫黄で芳香族を多く含む AR よりも初期活性劣化が大きくなることを見出し、その原因は主として ASP 分解によるコークの生成であることを明らかにした⁵⁾。コーク生成の原因となる ASP は、芳香族縮合環からなるシート状の化合物に脂肪族炭素鎖が結合した構造をしている。そして、温度の低いところではミセル構造を作り、ヘプタンあるいはヘキサンに溶解するマルテンに溶解して存在すると言われている⁶⁾。この ASP を効率よく分解するために細孔径の大きな担体が使用されていた。このように設計された触媒がいくつかの実装置に適用され、脱硫率が低い条件では成果を挙げていることが報告されている⁷⁾。しかしながら、深度脱硫条件における活性劣化と ASP 分解の関係、および活性劣化と触媒細孔径との関係について報告された例は少ない。

HDS 活性は触媒担体の表面積、平均細孔径、細孔容積に依存することが知られている⁸⁾。HDS 触媒の担体としてゼオライトを使用する試みも行われているが、現行ではほとんどの HDS 触媒の担体として γ -アルミナが使用されている。そして、アルミナ担体の性能が原料と調製法によって大きく変化することもよく知られている^{9,10)}。

本研究では、同一組成であるが細孔径の異なるアルミナ担体を調製し、これに活性金属を担持した。この触媒を使用して、生成油中の硫黄濃度が 0.3 mass% 以下になる深度脱硫条件で AR の HDS を行い、HDS 活性および触媒寿命に及ぼす触媒細孔径の影響を ASP 分解挙動に焦点を当てて検討した。また、HDS 触媒の反応開始時における触媒活性に及ぼす細孔径の影響についても検討した。さらに、高温で焼成して活性を減少させたアルミナ担体への ASP 吸着量に及ぼす吸着温度の影響について、既に他誌に発表した結果¹¹⁾ であるが、これを再掲した。

今回の HDS 反応では、パイロットプラント規模の反応装置で行い、反応成績に及ぼす触媒あるいは油種の影響を検討することを目的とした。そのため、採用したデータには使用した油種あるいは反応条件に違いがあるので、実験条件については実験ごとに記した。ASP の物理的・化学的性質は使用する油種

により変化し、また温度履歴によっても変化することが知られているが¹²⁾、ここでは ASP の物性としてその会合状態の観点からのみ考慮した。

2. 実験装置および実験方法

2.1. アルミナ担体 (Support A) の調製

アルミン酸ナトリウム水溶液 80 kg (アルミニウム基準アルミン酸ナトリウム含量 = 5 mass%) を内容積 0.2 m³ のステンレス製容器内で 333 K に保ちながらかくはんした。これにバイヤライト [bayerite(α -Al₂O₃·3H₂O)] の析出を防ぐ目的でグルコン酸水溶液 (グルコン酸含量 = 50 mass%) 280 g を同一温度で添加した。さらに、この水溶液に 333 K に加温した硫酸アルミニウム水溶液 (アルミニウム基準硫酸アルミニウム含量 = 2.5 mass%) を 10 分間で添加してスラリーを調製した。添加した硫酸アルミニウムの量は生成したスラリーの水素イオン指数が 7.0 になるように調節した。本研究では 94 kg の硫酸ナトリウム水溶液を添加した。調製の終了したスラリーから固体をろ過し、固体に付着している塩類を除去する目的で、323 K に加温した 0.2 mass% のアンモニア水溶液で洗浄した。ここで生成した固体は擬ペーマイト (pseudo-boehmite) 構造を持つ水酸化アルミニウムであった。この固体に水素イオン指数が 10.6 になるまでアンモニア水溶液を添加した。水酸化アルミニウム水溶液 (アルミニウム基準水酸化アルミニウム含量 = 8.8 mass%) 80 kg をかくはん機と還流凝縮器を備えた容器に移し、368 K で 20 時間擬ペーマイトの熟成を行い、その結晶粒子径を成長させた。生成した水酸化アルミニウムの水素イオン指数は 10.4 であった。ろ過により液体から分離した水酸化アルミニウム 80 kg を 0.3 m³ の加温付き混練機に入れて十分混練した後、0.794 mm (1/32 インチ) 径の円柱状あるいは 1.15 mm (1/22 インチ) の Trilobe (三つ葉) 型に押し出し成形をした。この成形済み水酸化アルミニウムを 823 K、3 時間空気中で焼成して γ -アルミナとした。このように調製した担体を Support A と名づけた。この物性を Table 1 に示す。これを基本担体として他の担体を調製した。

2.2. アルミナ担体 (Support B および Support C) の調製

成形した Support A を水蒸気雰囲気下、383 K で 16 時間処理した後、さらに水蒸気の存在下、823 K で 3 時間焼成した。このように調製したアルミナを Support B と名づけ、物性を Table 1 に示した。また、水蒸気処理条件を変えて Support B と異なる細孔を持つアルミナを 2 種類 (Support B' および Support B'') 調製した。

Support A を調製する段階で、擬ペーマイトの結晶粒子径をさらに成長させる目的で、熟成時間を 40 時間とした。この水酸化アルミニウムを噴霧乾燥して 66.8% のアルミナを含む固

体を得た。この固体 3.5 kg に 0.0035 m³ のアンモニア水溶液を添加し、混練機で均一になるよう練り合わせた。その後の成形、焼成の手順は Support A と同一である。このように調製したアルミナを Support C とする。この担体の物性も Table 1 に示した。

本研究では、後述するように ASP の吸着実験を行ったが、アルミナのもつ固体酸性により AR の分解が促進される可能性があるため、使用した担体を 823 K で 30 分間焼成して酸点を減少させた。

2.3. 水素化脱硫実験

水素化脱硫 (HDS) 反応には、内容積 500 cm³ のパイロットプラント規模の高圧固定層充填式反応器を用いた。反応装置の概要および実験方法は、既報⁵⁾で詳細に記したので省略する。なお、使用する原料油を実験ごとに変化させたため、固定層反応器の操作条件は実験結果とともに示した。脱硫率が一定になるように温度を変更しながら反応を行ったが、温度が 693 K を超えると、コークのたい積による反応器の閉そくが発生するので、それよりも 10 K 低い温度で反応を停止した。反応器出口から生成油を一定時間間隔で採取し、硫黄含量とメタル含量を測定した。これらの分析方法についても既報⁵⁾で述べたので省略する。

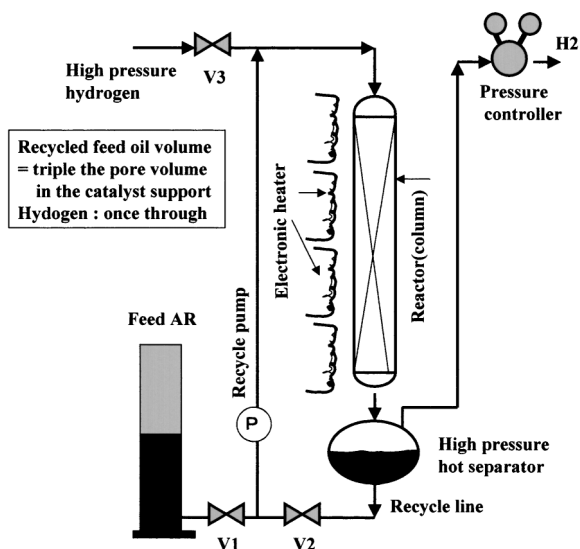


Fig. 1 Experimental Apparatus for Asphaltene Adsorption to Catalyst Support

2.4. アスファルテン吸着実験

アスファルテン (ASP) の触媒担体への吸着状態を測定する実験装置を Fig. 1 に示す¹¹⁾。本研究では、ASP はヘキサンに不溶でトルエンに溶解する重質油と定義した。前述した方法で固体酸性を低減した担体を反応器内に充填した。反応器は電気炉によって一定温度に加熱されている。吸着温度は 473 K から 723 K まで変化させた。液タンクから充填触媒の全細孔容積の 3 倍の AR をセパレーターに供給した後、V1 を閉めると同時に V2 を開けて AR を反応管とセパレーターの間でリサイクルさせた。ASP の熱分解を防ぐ目的で、V3 から水素を連続的に供給し、内部の圧力を 15.0 MPa に保った。リサイクルを 3 時間行った後、573 K で 12 時間放置し、触媒層内に残存する未吸着の AR の分離を行った。担体に吸着した AR とセパレーター内の AR を分析して、ASP 含量を算出した。これとともに ASP のキャラクタリゼーションを行った。

なお、使用した AR の物性については Table 2 に示した。

3. 実験結果および考察

3.1. HDS および HDM 活性に及ぼす細孔径の影響

Fig. 2 に水銀圧入法で測定した 3 種類のアルミナ担体の細孔分布を示す。Support A の平均細孔径は 11 nm、Support B のそれは 13 nm そして Support C のそれは 15 nm であった。細孔容積は、Table 1 に示したように Support A < Support B < Support C の順になった。水熱処理をされた Support B は、細孔径が大きくなったため、細孔容積が増加したものと考えられる。また Support C では、熟成時間を大きくしたため、結晶が成長して 1 次粒子間に生成する細孔が大きくなり、見かけ密度の減少とともに細孔容積が増加したものと推定している。

1.15 mm の Trilobe に成形された 5 種類のアルミナ担体に Table 3 に示す同一量の活性金属を担持した。ここで、Support A に担持した触媒を CDS-R2 と名づけ、Support B に担持した触媒を CDS-R9 そして Support C に担持した触媒を CDS-R7 とした。これらの触媒の物性および組成を Table 3 に示した。さらに、Support B を調製する際、水蒸気処理時間を変えて調製した担体に同一組成の活性金属を担持した。Support B' に担持した触媒を CDS-R9'、Support B'' に担持した触媒を CDS-R9'' とし、これらを用いた HDS および HDM 反応も実施した。

HDS 活性および HDM 活性に及ぼす細孔径の影響を検討する目的で、比較的軽質な Arabian Light 原油から得られた AR (AL-AR) を用いて反応温度 663 K で反応を行った。使用した AL-AR の物性値および反応条件をそれぞれ Table 2 および Table 4 に示した。HDS および HDM 活性は Fig. 3 に示すよう

Table 2 Properties of Feed Stocks

Crude oil name		Arabian light (AR-AL)	Kuwait (AR-KW)	Lube fuel oil (LFO)	Arabian heavy (AR-AH)
Density	[g/cm ³]	0.9714	0.956	0.997	0.995
Sulfur content	[mass%]	3.42	3.77	4.17	4.2
Metal content (Ni + V)	[ppm]	50	74	133	133
CCR ^{a)} content	[mass%]	11.6	13.2	18.7	12.9
Asphaltene content	[mass%]	2.88	6.9	11.3	8.2

a) Conradson carbon residue.

に、反応開始時における反応速度定数として示した。HDS 速度定数は硫黄濃度の 2 次反応速度式に従うとして算出し、HDM 速度定数はメタル濃度の 1 次反応として求めた。HDS 活性は触媒の細孔径とともに著しく減少する傾向が見られた。

細孔径の増加とともに表面積が減少するので、同一量の活性

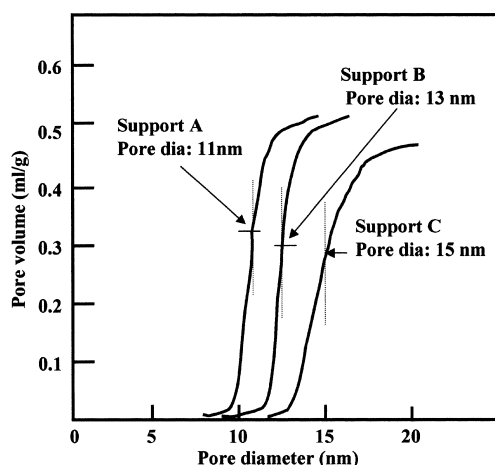


Fig. 2 Pore Size Distribution of Supports A, B and C

金属が担持された本触媒系では、表面積の減少とともに有効金属の分散度が減少すると考えられる。しかしながら、HDS 活性の減少は表面積の減少を上回っている。この原因は、現在のところ明らかでないが、HDS 活性に影響を及ぼす活性金属と担体の相互作用が表面積の減少とともに変化したものと推定される。

HDS 活性に対して、HDM 活性は細孔径の増大とともにわずかに増加した。これは、ニッケルあるいはバナジウム等のメタルを包括する化合物の分子径は硫黄化合物のそれよりも大きい¹²⁾、細孔径の増加とともにメタルを含む化合物の細孔内への拡散速度が向上し、結果として HDM 活性が大きくなったと推定される。しかしながら、後述するように 663 K においてミセルを形成している ASP はその会合状態を解くため、HDM 活性の細孔径依存性が小さかった。

これらの結果から、HDS 活性は細孔径に対して敏感に反応するが、HDM 活性は鈍感であることが分かった。

3. 2. 触媒寿命に及ぼす細孔径の影響

触媒寿命に及ぼす細孔径の影響を検討する目的で、CDS-R2 および CDS-R7 を用いて、AL-AR よりも重質な Kuwait 原油から得られた AR (KW-AR) の HDS 反応を高圧固定層反応器で行った。実験に先立ち、KW-AR に存在する ASP に含まれる硫黄含量を測定し、これが 0.3 mass% であることを明らかにし

Table 3 Properties of HDS and HDM Catalysts

Catalyst name (Support)		CDS-R2 (Support A)	CDS-R9' (Support B')	CDS-R9 (Support B)	CDS-R9'' (Support B'')	CDS-R7 (Support C)	CDS-DM1 (Support C)
Shape and size	[mm]	Trilobe 1.15	Trilobe 1.15	Trilobe 1.15	Trilobe 1.15	Trilobe 1.15	Trilobe 1.15
Mean pore diameter	[nm]	10.4	10.0	12.6	12.1	14.0	14.5
Surface area	[m ² /g]	220	210	200	195	185	175
Pore volume	[cm ³ /g]	0.60	0.62	0.63	0.63	0.65	0.80
MoO ₃ content	[mass%]	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	3.3
CoO content	[mass%]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	V ₂ O ₅ = 4.0
NiO content	[mass%]	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.7

Table 4 Experimental Conditions to Obtain HDS and HDM Rate Constants at 663 K

Operation variables	Experimental conditions
Experimental apparatus	Pilot scale fixed bed reactor
LHSV ^{a)}	[h ⁻¹] 1.0
H ₂ /hydrocarbon ratio	[m ³ /m ³] 700
Reaction temperature	[K] 663
Reaction pressure	[MPa] 15
H ₂ /N ₂ ratio	[—] 90/10

a) Liquid hourly space velocity.

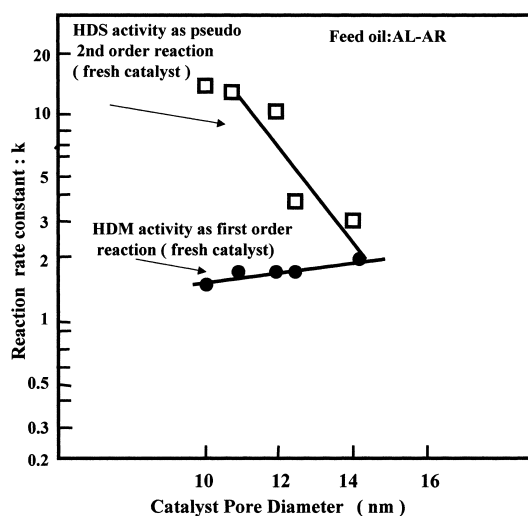


Fig. 3 Relationships between Catalyst Pore Size and HDS and HDM Activity

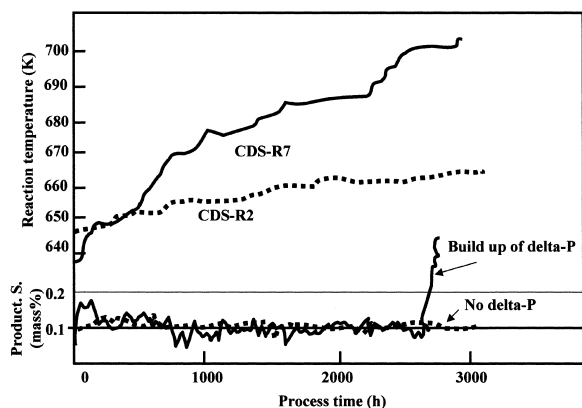


Fig. 4 Effect of Pore Size on WAT under Deep HDS Conditions

た。このことは、生成油中の硫黄含量を 0.3 mass% 以下にするためには、ASP 中の硫黄化合物を分解しなければならないことを意味する。

本実験では、ASP 分解の触媒活性劣化に及ぼす影響を短時間で測定するため、生成油中の硫黄含量を 0.1 mass% 以下の深度脱硫条件に設定して反応を行った。反応温度を除く実験条件は Table 4 と同一であった。指定した脱硫条件を確保するための反応温度 (Weight Average Temperature: WAT) とプロセス時間との関係を Fig. 4 に示した。細孔径の大きなアルミナに担持した CDS-R7 を用いたときの WAT は反応開始の直後では、中位の細孔をもつアルミナに担持した CDS-R2 よりも低い、CDS-R7 の WAT はプロセス時間とともに直線的に上昇した。そして、反応開始後 2700 時間において反応器の入口と出口の間に大きな差圧が生じたため、反応を打ち切った。この差圧は反応器内にコークがたい積し、触媒間の空間を閉そくしたためと考えられる。これに対して、CDS-R2 では差圧の発生は観察されず、WAT は上昇したものの反応開始後 3000 時間経過しても生成油中の硫黄含量を 0.1 mass% 以下を保つことができた。本研究では、反応開始後 3000 時間以下の短いプロセス時間における反応実験であるため、劣化の原因はメタルのたい積ではなく、主としてコークのたい積により進行したと考えられる。

一般的に ASP の分子径が大きい、これを分解するためには大きな細孔径をもつ担体が有利であるとされてきた⁷⁾。しかしながら、Fig. 4 の結果から大きな細孔径をもつ CDS-R7 の方が中位の細孔をもつ CDS-R2 よりも急速に劣化した。ASP は一般に芳香族・脂環族縮合環に脂肪族の炭素鎖が結合した構造をし、これが緩やかに会合した状態であると報告されている¹²⁾。大きな細孔径をもつ CDS-R7 内に拡散した ASP は細孔内で脱水素をしてより高度の縮合環になる反応、および脂肪族鎖が切断する反応が同時に進行すると考えられる。固体酸性をもつアルミナ上で脂肪族炭素鎖が切断された芳香族縮合環は、細孔内に留まり、大きな細孔径を利用して、さらに大きなコーク前駆体へと変化すると予想される。また、脂肪族鎖の切断により生成したオレフィンがアルミナの酸点に吸着され、重合が開始し、細孔内でコークへと変換する。これに対して、ASP は中位の細孔をもつ CDS-R2 内にも拡散して反応をするが、生

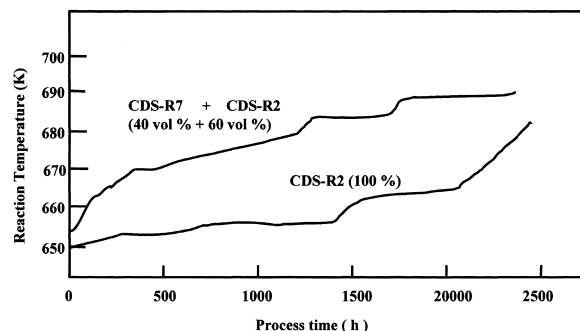


Fig. 5 Effect of Catalyst Combination on Activity and Catalyst Life

Table 5 Experimental Conditions to Investigate the Effect of Combined Catalysts on Catalyst Deactivation

Operation variables	Experimental conditions
Experimental apparatus	Pilot scale fixed bed reactor
LHSV ^{a)} [h ⁻¹]	0.2
H ₂ /hydrocarbon ratio [m ³ /m ³]	1000
Reaction temperature [K]	641-693
Reaction pressure [MPa]	15
H ₂ /N ₂ ratio [—]	90/10

a) Liquid hourly space velocity.

成した芳香族縮合環は細孔内でさらに成長することはなく、そのまま細孔外へ拡散する。その結果、CDS-R7 で観察されたような大きな活性劣化が進行しなかったと考えられる。細孔内への ASP の挙動が反応開始後短い時間における HDS 触媒の活性劣化に大きな影響を与えていると推察された。

3.3. 初期活性劣化に及ぼす細孔径の異なる HDS 触媒の組合せの影響

前述したように、細孔径が大きな触媒を用いたときの HDS 活性は、中位の細孔径をもつ触媒よりも容易に劣化することが分かった。そこで、中位の細孔径をもつ触媒 (CDS-R2: 40 vol%) と大きな細孔径をもつ触媒 (CDS-R7: 60 vol%) を組み合わせで充填することにより触媒寿命の延長を試みた。活性劣化反応を促進する目的で、前述した Kuwait 原油よりもさらに重質な Khafji 原油から得られた AR を使用した。この物性は Table 6 の第 1 列に示した。また、比較のため、中位の細孔径をもつ CDS-R2 のみを充填した反応器による実験を同時に行った。反応温度は生成油中の硫黄含量が 0.6 mass% になるよう設定した。筆者らは、産地の異なる多くの AR 中の硫黄含量を測定したところ、およそ 1/2 の量が ASP 内に存在することを明らかにした¹³⁾。重質な Khafji 原油から得られた AR 中の硫黄含量は 3.95 mass% であるので、これを 0.6 mass% に減少させるには ASP 中の硫黄化合物の分解が不可欠である。すなわち、HDS 反応に対する ASP の挙動が問題となる。

二つの触媒系による反応温度 (WAT) とプロセス時間の関係を Fig. 5 に示した。この反応条件を Table 5 に示した。組合せ触媒充填での WAT が CDS-R2 単独充填の値よりも高くなった。本研究では、パイロット試験装置のため反応温度が 693

Table 6 Properties of Feed and Products Oils on CDS-R2 and (CDS-R3 + CDS-R7) at Start of Reaction (SOR) and End of Reaction (EOR)

		Feed oil		SOR		EOR	
		Khafji AR	CDS-R2	CDS-R2 + CDS-R7	CDS-R2	CDS-R2 + CDS-R7	
Sampling time	[h]	—	100	100	2400	2000	
Reaction temp.	[K]	—	653	663	683	691	
Composition	[mass %]						
C ₁ -C ₄		0	0.44	1.0	2.5	2.4	
C ₅ -463 K		0.1	0.1	1.2	3.2	3.9	
463-616 K		7.2	11.5	16.6	21.6	24.0	
616 ⁺ K		92.7	90.5	84.0	78.2	72.6	
Density	[g/cm ³ at 288 K]	0.979	0.928	0.920	0.908	0.910	
Viscosity	[mm ² /s at 323 K]	980	187	72	48	31	
Sulfur content	[mass %]	3.95	0.59	0.55	0.63	0.57	
Nitrogen content	[ppm]	2270	1370	1470	1050	1410	
CCR ^{a)} content	[mass %]	13.0	6.1	5.7	5.4	5.1	
ASP content	[mass %]	8.2	5.3	3.6	5.4	5.1	
Ni content	[ppm]	28	13	11	13	7.0	
V content	[ppm]	89	34	18	32	14	

a) Conradson carbon residue.

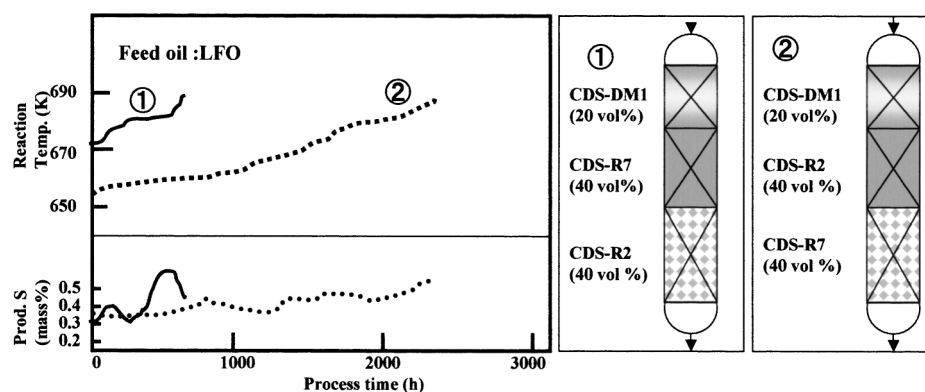


Fig. 6 Effect of Loading Order of Catalyst on Catalyst Life

KまでHDSを実施したが、実装置におけるARのHDSでは装置を保護する目的で温度が678 K付近になると操業を停止するので、Fig. 5から求められる組合せ触媒の実質的寿命は約1000時間と推定された。これに対して、CDS-R2単独充填系では、触媒寿命が2300時間と組合せ触媒系の2倍以上になった。すなわち、反応器の上流側に大きな細孔を担体とする触媒を使用すると、その影響は上流側に留まらず、下流側の中位な細孔径をもつ触媒の寿命を短くした。

Table 6に反応開始時(SOR)と反応終了時(EOR)における二つの触媒により処理された生成油の物性を示した。組合せ系触媒を用いると、メタル含量およびASP含量はCDS-R2単独系よりも減少するが、硫黄含量および残炭(CCR)含量には二つの触媒系で差が見られなかった。これらの結果は、細孔径の異なる触媒を組み合わせても触媒性能を大きく改善できないことを示唆している。

細孔径の異なる触媒の充填位置を変化させることによる活性劣化の影響について検討した。触媒は、Fig. 6に示すように、上流側から20 vol%については二つの実験とも脱メタル触媒

であるCDS-DM1を充填した。実験①では、大きな細孔径をもつCDS-R7を上流側に40 vol%充填し、これに引き続いて中位の細孔をもつCDS-R2が充填された。一方、実験②では、脱メタル触媒が充填された後、CDS-R7とCDS-R2の順序を実験①と逆転して充填した。このとき、活性劣化速度を促進する目的で、Khafji原油から得られたARよりもさらに重質なLFO(Lube Fuel Oil)を使用し、4.17 mass%の原料油中の硫黄含量を0.3 mass%に減少させた。LFOの物性をTable 3に、反応条件をTable 7に示した。また、脱メタル触媒であるCDS-DM1の物性および組成はTable 2の最後の列に示した。

実験①では、反応開始直後のWATが673 Kを越え、これは時間とともに直線的に増加し、反応開始後500時間で693 Kを超えたため、反応を中止した。それに対して、実験②では、WATが693 Kになるのに2300時間かかった。この結果は、ASP含量の大きな原料油を処理するとき、その充填順序によっても活性劣化に差ができることを示している。実験①では、上流側に充填された大きな細孔をもつ触媒でASPが優先的に分解され、生成したオレフィンおよびアルキル基を失って小さ

Table 7 Experimental Conditions to Clarify the Effect of Catalyst Loading Order on Catalyst Deactivation

Operation variables		Experimental conditions
Experimental apparatus		Pilot scale fixed bed reactor
LHSV ^{a)}	[h ⁻¹]	0.2
H ₂ /hydrocarbon ratio	[m ³ /m ³]	1000
Reaction temperature	[K]	up to 693
Reaction pressure	[MPa]	13.5
H ₂ /N ₂ ratio	[—]	90/10

a) Liquid hourly space velocity.

くなった縮合環が下流に充填された中位の細孔をもつ触媒に強く吸着され、コークになったと考えられる。一方、実験②では上流側に中位の細孔をもつ触媒が充填されているため、ASPの分解速度は小さく、生成するオレフィンあるいはアルキル側鎖を失った縮合環の生成量は小さくなる。これらの結果、実験①において、触媒活性劣化が上流側に中位の細孔をもつ触媒を充填した実験②よりも大きくなったと推定された。もし、マルテンの水素化によるASPの析出が活性劣化の原因であれば、小さな表面積をもつCDS-R7を上流側に充填した実験①の方が水素化能が小さいため、未反応のマルテン量が多く残り、実験①の活性低下が小さくなると考えられるが、実験結果はこれと逆になった。すなわち、今回の実験で実験①が実験②に比較して大きな活性劣化を示すのは、上流側でASPの分解が進行しやすい状況を作ったためと考えられる。

活性劣化に及ぼすASP水素化分解の影響について、さらに詳細に検討するため、既に他誌に発表した¹¹⁾反応温度付近における触媒担体へのASPの吸着実験結果を再掲する。

3.4. 反応温度におけるアスファルテンの吸着

反応温度における細孔内へのASPの吸着に及ぼす細孔径の影響を検討する目的で、焼成したアルミナ担体を用いてASPの吸着実験を行った。吸着実験に使用したアルミナ担体は、Support A、Support BそしてSupport Cの3種類である。Fig. 2に示したそれぞれの担体の細孔分布曲線から分かるように、細孔分布は非常にシャープであった。吸着実験には、ASP含量が8.2 mass%と比較的大きなArabian Heavyから得られたAR (AH-AR)を用いた。AH-ARの物性はTable 3の最後の列に示した。上述した3種類の触媒担体を使用したときのセパレーター内および触媒層に吸着されたASP含量と吸着温度の関係をFig. 7に示した。吸着温度が低いところでは、重質油は触媒の細孔内に吸着されるが、ASPは吸着されず、主としてセパレーター内に存在している。その結果、セパレーター内のASP含量が8.2%を超えている。しかし、温度の上昇とともに触媒上に吸着するASP含量が増加し、セパレーター内のASP含量が減少した。そして、吸着温度が673 K程度になると、大部分のASPは触媒上に存在するようになった。また、温度が低いときには触媒中に存在するASP量は細孔径とともに増加した。この結果は従来から言われているように、大きな細孔内にASPが拡散しやすいという報告と一致していた。しかしながら、温度の上昇とともにASPの吸着量に差がなくなり、623 K以上では細孔径の影響はほとんど観察されなかった。

HDS反応は、主として623 K以上の温度で操作されている

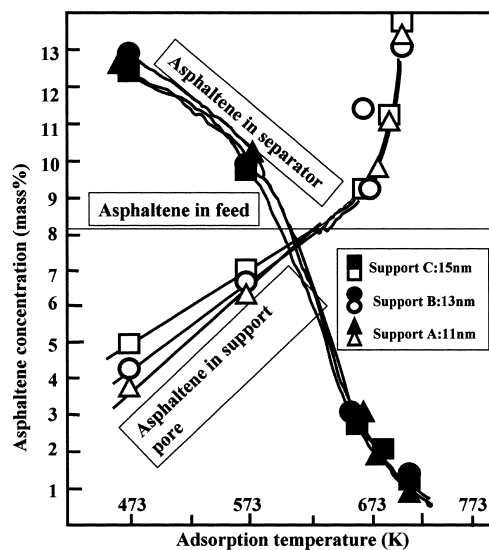


Fig. 7 Effect of Adsorption Temperature on Asphaltene Concentration

ため、ASPの細孔への侵入に対して、細孔径は影響を及ぼしていないことが予想された。この結果は、ASP分子はHDSの反応温度範囲では、ミセルの状態を解き、比較的小さな分子に解離していることを示唆している。そして、温度を下げてトルエンに溶解すると、再び元のミセルの状態に戻ると考えられる。このように解離したASPは触媒の細孔内に強く吸着されると推定され、その吸着量は使用したARのASP含量である8.2 mass%を超えたと考えられる。一般に吸着現象は発熱過程であるため、反応温度とともに減少する傾向を示す。それにもかかわらず、吸着量が増加したのは、反応温度とともにASPの構造が変化し、吸着しやすい物質に変化したことが原因と考えられた。このように、ASPの構造は複雑であり、測定する条件でその構造を変化させると推定され、これが触媒活性あるいは活性劣化とASPの関係を論じるとき、問題を複雑化していると推定される。

Support AおよびSupport Cを用いて、ASPの吸着実験を行い、セパレーター内に存在したAR中の硫黄含量と吸着温度の関係をFig. 8に示す。なお、使用したARに含まれる硫黄含量は4.2 mass%であり、Fig. 8にその値を細線で示した。吸着温度が573 K付近までは、セパレーター中のARの硫黄含量は原料ARのそれと同一であった。すなわち、触媒に吸着されたARの硫黄含量はセパレーター内のそれと同一であった。吸着温度の上昇とともにセパレーター内のARの硫黄含量が減少する傾向を示した。物質収支から計算すれば、ARのHDSが進行していることになるが、本実験条件では反応中に硫化水素の発生がなかったため、アルミナ担体によるHDS反応は起こらなかったと推定される。それにもかかわらず、セパレーター内の硫黄濃度が減少したのは、硫黄化合物を含むARが担体上に強く吸着したためと考えられる。

HDS触媒の担体は、活性金属種の分散度の向上あるいはASP分子の拡散等の物理的な相互作用が注目されていたが、 γ -アルミナには硫黄化合物の強吸着という化学的相互作用がある

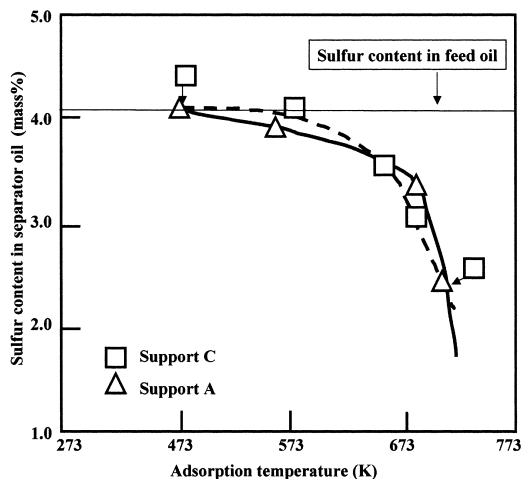


Fig. 8 Effect of Adsorption Temperature on Sulfur Content

ことが分かった。このようなアルミナの作用について報告された例はなく、 γ -アルミナがHDS担体として有効である一つの原因であると考えられる。

4. 結 論

同一原料を使用して細孔径が異なる γ -アルミナを調製し、これにNi-Co-Moを担持してHDS触媒とした。活性劣化を促進するため、比較的重質なARを用い、さらに低硫黄生成油を得る条件を設定し、HDS活性およびHDM活性に及ぼす細孔径の影響について検討した。その結果、HDM活性は細孔径とともにやや増加するが、HDS活性は細孔径とともに急速に低下し、その大きさは細孔径の増加による表面積の減少よりも大きかった。また、触媒活性劣化に及ぼす細孔径の影響を検討したところ、大きな細孔をもつアルミナに担持した触媒の方が短い時間で劣化した。さらに、大きな細孔径をもつ触媒を上流側

に、中位の細孔をもつ触媒を下流側に組み合わせてHDS反応を行ったが、活性劣化の抑制には改善は認められなかった。以上のように、深度脱硫条件で指定した脱硫率を達成するため、ASPの接触分解が必要な操作では大きな細孔よりも中位の細孔をもつ触媒において初期活性劣化が小さくなった。触媒表面上でのASPの挙動を観察する目的で、酸性点を減少させた γ -アルミナを使用して反応温度付近におけるASPの吸着実験を行った。ASPの吸着量は、低温では大きな細孔径をもつ担体に多く吸着されたが、温度の上昇とともに差がなくなった。また、温度の上昇とともに硫黄化合物が触媒表面に強く吸着される傾向を示した。このような化学的相互作用がHDS触媒の担体としてアルミナが優れている原因の一つと考えられる。

References

- 1) *Japan Energy & Technology Intelligence*, **49**, (6), 43 (2001).
- 2) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 305 (2002).
- 3) Cooper, B., Bartholdy, J., Nielsen, N., *Prep. ACS Div. Petrol. Chem.*, **38**, 386 (1993).
- 4) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (1), 45 (2003).
- 5) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 127 (2002).
- 6) "Hydrotreating," ed. by Kabe, T., IPC, Tokyo (2000), p. 147.
- 7) Hori, Y., Takatsuka, T., *PETROTECH*, **26**, (3), 230 (2003).
- 8) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *Catal. Surveys from Japan*, **5**, 111 (2002).
- 9) Stilesed, A. B., "Catalyst Supports & Supported Catalyst," Butter Worth Publishers, (1987), p. 18.
- 10) Nishimura, Y., Takahashi, T., "Industrial Catalysts," Baifukan, (2002), p. 67.
- 11) Higashi, H., "Catalyst Deactivation Mechanism and its Prevention Process (in Japanese)," Joho Gijutsu Kyokai, (1995), p. 286.
- 12) "Structures and Dynamics of Asphaltenes," eds. by Mullins, O. C., Sheu, E. Y., Plenum, (1998), p. 1.
- 13) Higashi, H., D. Thesis, Kagoshima University, Kagoshima, Japan, 2003.

要 旨

水素化脱硫触媒の初期活性劣化に及ぼす常圧残さ油中のアスファルテン含量と触媒平均細孔径の影響

東 英博, 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

常圧残油の水素化脱硫反応 (HDS) を細孔径の異なる γ -アルミナに担持したニッケル-コバルト-モリブデン触媒を用いて, 深度脱硫条件で常圧残油の反応を行い, 水素化脱硫 (HDS) 活性, 水素化脱メタル (HDM) 活性および触媒活性劣化に及ぼす細孔径の影響を検討した。HDM 活性は細孔径とともにわずかに増加したが, HDS 活性は細孔径とともに減少した。また, 大きな細孔径をもつ担体に担持した触媒の初期活性劣化は, 中位の細孔径をもつ触媒よりも大きくなった。

大きな細孔径をもつ HDS 触媒 (40%) と中位の細孔径をもつ HDS 触媒 (60%) の組合せ, あるいは二つの触媒の充填順序を変えて反応を行ったが, 組合せによる触媒寿命の延長効果は小さく, 特に大きな細孔をもつ触媒を上流側に配置すると触

媒寿命は短くなった。アスファルテン (ASP) を多く含む重質な深度脱硫操作に対しては, 中位の細孔径をもつ触媒がすぐれた性能を発揮することが分かった。

これらの結果を説明する目的で, 反応温度付近における ASP の触媒担体への吸着実験を行った。ASP の吸着量は, 低温では細孔径とともに増加したが, 温度の上昇に従い, 細孔径による吸着量の差が小さくなった。すなわち, ASP 分子は高温になると, ミセルの状態を解いて比較的小さな分子になった。さらに, 硫黄を含む ASP は触媒担体に吸着しやすい性質をもつことが分かった。このような化学的相互作用により, アルミナは HDS 触媒の担体として高性能を示すと考えられる。

.....