

[Research Note]

Involvement of Asphaltene Decomposition in the Rapid Deactivation of Hydrodesulfurization Catalysts under Conditions for Deep Desulfurization of Atmospheric Residue

Hidehiro HIGASHI^{†1)}, Takeshige TAKAHASHI*, and Takami KAIDept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University,
1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN

(Received February 27, 2004)

The effect of asphaltene (ASP) decomposition on catalyst deactivation under deep desulfurization conditions was investigated by reduction of sulfur from 0.3 to 0.1 mass% in a treated atmospheric residue (AR) over two kinds of commercial catalysts, namely CDS-R2 and 46Y-678, in a pilot scale fixed bed reactor. The CDS-R2 catalyst was supported on γ -alumina with medium pore size (11 nm) and the 46Y-678 catalyst was supported on Y-type zeolite. The life of 46Y-678 was longer than that of CDS-R2, but was not adequate for application to commercially operated hydrotreating equipment. The rapid decomposition of ASP on the catalyst may be responsible for the catalyst deactivation from analysis of ASP in the product oil. Characterization of the used catalyst and the asphaltene revealed that coke was uniformly deposited on the catalyst and the coke content after 1000 h of time on stream was almost the same as that after 1 year in a commercial hydrotreating process. The coke content increased at the outer surface of catalyst by growth of a carbon shell. Decomposition of asphaltene is probably responsible for rapid catalyst deactivation in deep hydrodesulfurization.

Keywords

Hydrodesulfurization catalyst, Atmospheric residue hydrotreating, Deep desulfurization, Catalyst deactivation, Asphaltene decomposition

1. 緒 言

残油流動接触分解装置 (RFCC) により、低硫黄のガソリン基材を製造するために、常圧残さ油 (AR) を水素化処理 (HT) して低硫黄の減圧ガスオイル (VGO) を製造する深度脱硫プロセスが注目されている。筆者らは、重質油の HT における水素化脱硫 (HDS) 触媒の活性劣化に及ぼす AR 中の重質成分、特にアスファルテン (ASP) の分解の影響について検討してきた¹⁾。重質な Kuwait 産原油から分離した AR (KW-AR) を水素化処理しても、生成油中の硫黄含量が 0.6 mass% 程度の条件であれば、HDS 触媒の活性はバナジウムあるいはニッケルのようなメタル類のたい積により、操作時間とともに徐々に減少するが、1 年間あるいはそれ以上使用することが可能であった²⁾。しかしながら、生成油中の硫黄含量を 0.3 mass% 以下にする深度脱硫条件で HT を行うと、HDS 触媒寿命が温和な条件に比較して著しく短縮することを確認した³⁾。操作開始後 2000 時間程度の反応初期に観測される活性劣化は、主としてコークの析出が原因であり、コーク生成に ASP の分解が大きく作用して

いると推定された⁴⁾。また、ASP の触媒担体への吸着量の温度依存性から、低温では比較的大きなミセルを構成している ASP は温度ともに会合状態を解き、11 nm 程度の中位の細孔内にも拡散することが観察された⁴⁾。これらの結果は、深度脱硫条件下における HDS 触媒の活性劣化に対して ASP の接触分解あるいは熱分解によるコーク生成が深く関係していることを示唆している。

本研究では、HDS 触媒の活性劣化に及ぼす ASP 分解の影響を明確にするため、既報⁵⁾ のパイロットプラント装置を直列に接続して得た低硫黄 AR (硫黄含量 = 0.3 mass%) を用い、出口硫黄含量が 0.1 mass% という深度脱硫条件において反応を行い、この条件下における触媒の活性劣化に及ぼす ASP の分解の影響について検討した。また、使用済み触媒あるいは生成した ASP のキャラクターゼーションを行い、触媒上へのたい積物の性状について検討し、活性劣化との関係について考察した。

2. 実験方法

本研究では触媒化成工業 (株) 製の HDS 触媒および水素化脱メタル (HDM) 触媒を用いた。これら触媒の物性等を Table 1 に示す。CDS-R2 は、平均細孔径が 11.0 nm の γ -アルミナに担持した HDS (Ni-Co-Mo) 触媒である。担体のアルミナの調

* To whom correspondence should be addressed.

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

^{†1)} (Present) Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd., 13-2 Kitaminato-machi, Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808-0027, JAPAN

Table 1 Properties of Catalysts

Catalyst name		CDS-R2	46Y-678	CDS-DM5
Shape (size)		Tri ^{a)} (0.79 mm)	Tri (0.79 mm)	Tri (0.79 mm)
Physical properties				
Surface area	[m ² /g]	220	230	178
Pore volume	[cm ³ /g]	0.62	0.55	0.63
Average pore size	[nm]	10.6	9.6	14.2
Apparent density	[g/cm ³]	0.53	0.60	0.52
Chemical composition				
MoO ₃	[mass%]	12.0	17.0	7.0
NiO	[mass%]	1.5	—	1.4
CoO	[mass%]	1.0	3.6	—
SiO ₂	[mass%]	trace-	3.5-	—

a) Trilobe.

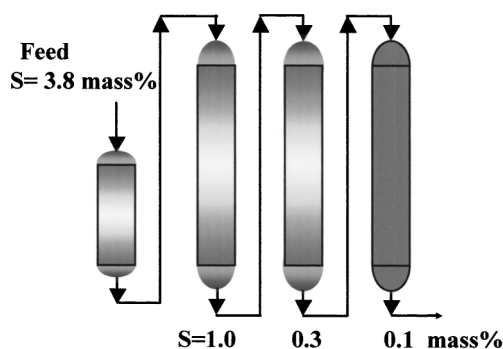


Fig. 1 Reactor Set up and Sulfur Content in Product Oil

製法については、詳細に報告したので省略する⁴⁾。筆者らは、HDS 触媒の活性と寿命が担体の細孔径に依存し、CDS-R2 触媒は細孔径の大きな触媒よりも長寿命であることを報告した²⁾。46Y-678 触媒は、ASP を効果的に分解する目的で、アルミナよりも酸強度の大きなプロトン交換 Y 型 (HY 型) ゼオライトに担持した Co-Mo 触媒である。さらに、この触媒では、HDS 活性を向上させるため、CDS-R2 よりも有効金属量を増加させた。

深度脱硫用の低硫黄原料油を調製するため、次のような方法を用いた。Kuwait 原油から分離した AR (KW-AR) を Fig. 1 に示すように 3 基の高圧固定層型パイロットプラント装置を用いて前処理した。なお、前処理前の KW-AR およびこれから抽出された ASP の物性を Table 2 に示した。第 1 基目の反応器には Table 1 の最後の列に記載した HDM 触媒が、第 2 基と第 3 基目の反応器には CDS-R2 が充填されている。第 3 基目からの反応器出口における硫黄含量を Fig. 1 に示した。第 3 基目の反応器から生成した前処理油の物性を Table 3 に示した。Table 3 に示した前処理油は、HDM 触媒および HDS 触媒層を通過したため、メタル類はすべて除去されていた。このため、活性劣化に及ぼすメタル類の影響はないと考えられる。

第 4 基目の反応器が今回の研究で対象とする深度脱硫反応器であり、これには Table 1 に示した HDS 触媒が 500 ml 充填された。そして、反応器出口油中の硫黄含量を 0.1 mass% に設定し、これを達成するように反応温度を徐々に上昇させる操作を

Table 2 Impurity Content in KW-AR and Extracted ASP from KW-AR

Impurity content in AR		
Sulfur content	[mass%]	3.8
Nitrogen content	[ppm]	1900
Ni/V	[ppm/ppm]	16/57
CCR	[mass%]	10.0
ASP content	[mass%]	4.7
Impurity content in extracted ASP		
Sulfur content	[mass%]	7.5
Nitrogen content	[ppm]	7200
Ni/V	[ppm/ppm]	170-540
Impurity content in ASP/mass of AR		
Sulfur content	[mass%]	0.35
Nitrogen content	[ppm]	340
Ni + V content	[ppm]	33

Table 3 Properties of Feed Oil (treated KW-AR)

		Feed oil
Density	[g/cm ³]	0.884
Sulfur content	[mass%]	0.30
Nitrogen content	[ppm]	640
Ni + V content	[ppm]	not detected
Asphaltene content	[mass%]	1.1

Table 4 Experimental Conditions for Deep Hydrodesulfurization

LHSV	[h ⁻¹]	0.5
H ₂ /feed oil	[Nm ³ /m ³]	700
Total pressure	[MPa]	14.0
H ₂ /N ₂ ratio	[—]	90/10

行った。反応温度以外の反応条件を Table 4 に示す。

ASP 含量の測定法は英国エネルギー協会規格 IP 143/57 に準拠して行った。ASP の分解状態を明らかにする目的で、原料の AR、ASP および触媒上にたい積したコークの FT-IR (fourier transform infrared spectrometer) 測定を行った。また、触媒上にたい積したコークの半径方向の分布を測定する目的で、既

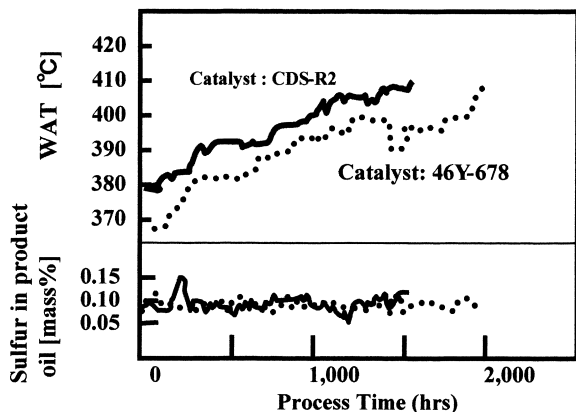


Fig. 2 Relationships between Reaction Temperature, Sulfur Content in Product Oil, and Process Time

報と同一な方法で EPMA (electron probe micro analysis) 測定を行った⁷⁾。

3. 実験結果および考察

反応器内に CDS-R2 および 46Y-678 触媒を充填して HDS 反応を行ったときの生成油中の硫黄含量および目的の脱硫率を達成する温度 (Weight Average Temperature=WAT) と反応経過時間の関係を Fig. 2 に示した。生成油中の硫黄含量を 0.1 mass% に設定して、CDS-R2 を使用したとき、反応開始時の WAT は 653 K であった。しかし、WAT は反応経過時間とともに直線的に増加し、1500 時間後に 683 K になった。HDS 触媒反応器は、反応器を保護する目的で 678 K で停止されるので、これを考慮すると CDS-R2 の触媒寿命は 1000 時間と推定される。また、HY 型ゼオライトに担持した 46Y-678 触媒を使用したとき、反応開始時の WAT は CDS-R2 よりも低かったが、CDS-R2 と同様に温度は反応経過時間とともに単調に増加して 2000 時間後に 683 K になり、触媒寿命は 1800 時間程度であった。CDS-R2 を用いて Fig. 1 に示した反応器の組合せで HDS を行ったときの全硫黄濃度、ASP 含量および ASP 中の硫黄含量を Fig. 3 に示した。HDM 反応器 (第 1 反応器) に供給された KW-AR 中の全硫黄濃度は 3.8 mass% であり、その中の 0.3 mass% は ASP 中に存在し、残りはマルテン (ML) と呼ばれるヘキサンに可溶性重質成分中に存在していた。第 2 反応器からの生成油中の全硫黄濃度は 1.0 mass% で、ASP に存在していた硫黄は 0.21 mass% であった。そして、第 3 反応器からの生成油中の全硫黄含量は 0.3 mass% であり、ASP 中の硫黄含量は 0.12 mass% であった。ASP 中の硫黄含量は、CDS-R2 が充填された反応器で処理されるとともに減少するが、その減少速度は全硫黄濃度の減少に比較して小さかった。この結果は、ASP 中の硫黄化合物は ML 中に存在する硫黄化合物よりも小さな速度で分解されることを示唆している。

今回行った HDS 反応では、0.3 mass% の硫黄を含む原料油を 0.1 mass% に減少させるのであるから、反応開始時の 630 K 付近の温度で反応を続行できると予想された。しかしながら、生成油中の硫黄含量を 0.1 mass% に維持するための WAT は

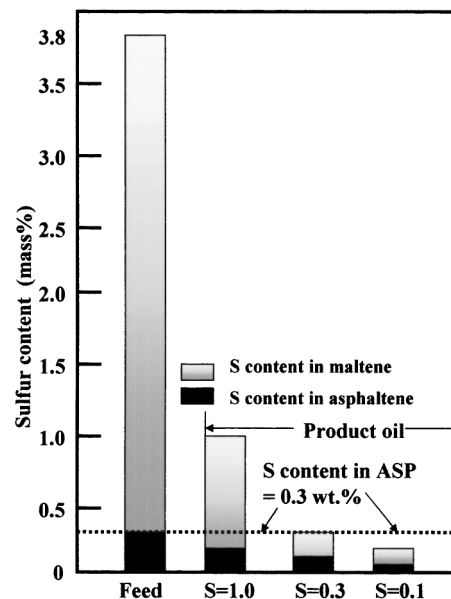


Fig. 3 Sulfur Distribution in Maltene and Asphaltene in Product Oil

Fig. 2 に示すように反応経過時間とともに急速に上昇した。このような急速な活性劣化の原因について、三つの可能性が考えられた。

一つ目の原因として、反応性の小さな ASP を分解するために、高温での HDS 反応が行われたことによる ASP の熱分解の影響である。一部の ASP が熱分解して、脂肪族鎖ラジカルと芳香族残基ラジカルになり、触媒の活性が低い状態では後者がさらにカップリング等の反応をして後述する Dry sludge に変化したと考えられる。すなわち、ASP の熱分解速度が接触分解速度に対して無視できない程度に大きくなったことが原因と考えられる。

二つ目の原因として、原料油中の硫黄含量が小さく、有効金属を硫化するに十分な硫黄量が補給されなかったため、HDS 触媒の活性が低下したことである。モリブデンをはじめ助触媒であるコバルトあるいはニッケルのような HT 反応に使用される金属は硫化された状態で活性を発揮する。しかし、金属硫化物中の硫黄は、たい積した硫黄濃度に対して 1 次比例する反応速度で脱離していることが報告されている⁸⁾。筆者らは、硫黄含量の小さな南方系の原油から得られた AR の水素化処理を行うと、活性劣化速度が大きくなるが、低硫黄 AR に高硫黄 AR を添加すると活性劣化速度が小さくなることを報告した⁹⁾。本研究では、硫黄含量 0.3 mass% の低硫黄原料を供給したため、反応経過時間とともに硫化された活性金属量が減少して触媒活性が低下したと推定される。この低活性触媒を使用して、0.1 mass% の脱硫率を達成しようとしたため、WAT が高くなり、ASP の熱分解速度を加速したと考えられる。

反応温度が高くなる三つ目の原因は、ML 量の減少による ASP の溶解性の低下である。0.1 mass% の硫黄含量を達成するように、過酷な条件で HDS を行ったため、反応性の大きな ML が優先的に分解されてその存在量が減少したことが原因と

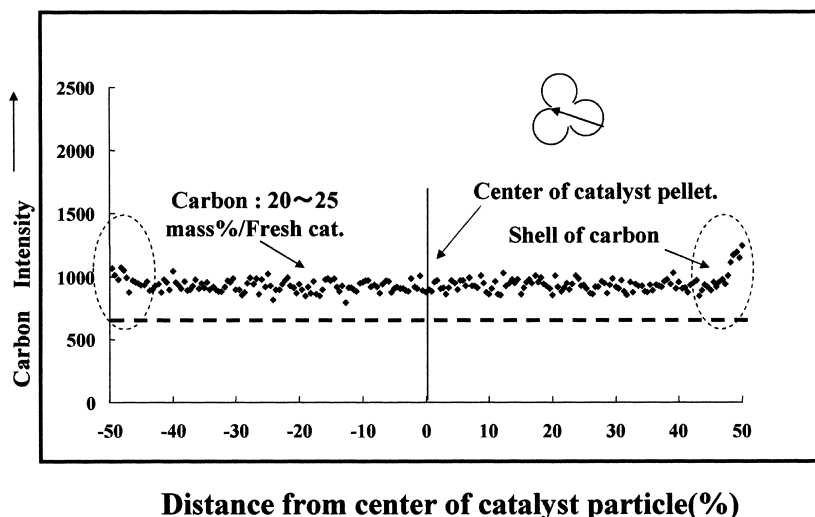


Fig. 4 Carbon Deposit Distribution on Used HDS Catalyst Measured by EPMA

考えられる。その結果、溶解性を失った ASP が触媒表面上に析出し、前述した熱分解経路に従って徐々にコークに変化したと予測される。ここで、予想した原因が複合して活性劣化を引き起こしたと考えられるが、支配的な原因について考察するため、使用済み触媒のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 2 に示す条件で 1500 時間使用した CDS-R2 を取り出し、トルエンに可溶性重質油をソックスレー抽出器により取り除いた後、窒素吸着法によって表面積を測定した。使用済み触媒の表面積は $120 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、新鮮な表面積 ($220 \text{ m}^2/\text{g}$) の約 1/2 になった。この表面積の減少は触媒表面上へのコークのたい積によると考えられる。また、この使用済み触媒上にたい積したコークの質量は 240 mg/g -fresh catalyst になり、この値は同一触媒を商業装置で 1 年間使用したときたい積する量とほぼ同一であった。筆者らは、本触媒と異なる水素化脱硫触媒上へのコークのたい積量を測定した結果、反応開始後の短い操作時間で一定になり、この値は 1 年後においても変化がないことを報告した¹²⁾。すなわち、一定量のコークが短い時間で触媒上にたい積するが、その状態においても定常的な HDS 触媒は活性を保持している。

上述した 1500 時間使用した CDS-R2 の断面方向のコーク分布を EPMA 法で測定した。その結果、Fig. 4 に示すように炭素は断面方向に均一にたい積しているが、外表面近傍でコーク量が増大している。このことは、触媒外表面に薄い炭素の核が生成していることを示唆している。

一般に比較的温和な水素化処理条件では、コークは HDS 触媒および HDM 触媒全体に均一にたい積するのに対して、メタル類は触媒粒子の外表面に優先的にたい積することが知られている¹²⁾。また、水素化処理反応 (HT) における ASP あるいは ML からトルエンに溶解しない固形物 (dry sludge=DS) の生成に対して、次のようなメカニズムが提案されている¹³⁾。HT が高温および低 LHSV のような過酷な条件で行われると、反応性が大きな ML が優先的に水素化あるいは水素化分解される。しかし、ML は低分子量の炭化水素に分解するため、ML

からの DS の生成速度は小さいと予測される。ML の濃度が小さくなると、ML に溶解していた ASP が固体として析出し、これが触媒表面上にたい積し、脱水素等の反応により DS になると考えられている。触媒上のコークが DS を経由するメカニズムで生成すれば、DS の分子サイズは触媒細孔径よりも大きいため、メタル類と同様に細孔入口に優先的にたい積するはずである。しかしながら、コークは Fig. 4 に示すように触媒断面に均一にたい積していることから、細孔内のコークの生成経路は DS を経由するメカニズムではなく、反応温度の条件でミセル構造を解いた ASP が細孔内に均一に拡散して反応したと推定される。ASP は基本的には一部脂環族を含む芳香族シートと脂肪族側鎖からなっていて¹⁴⁾、HDS 触媒表面上で低沸点の脂肪族成分と高沸点の芳香族成分に水素化分解する。この芳香族成分が脱水素、環化、重合してコークになるが、水素の作用によって大部分は低沸点化合物になり、細孔から脱出する。したがって、活性点上で生成したコークは HDS 触媒の急激な活性低下の原因とはならない。

触媒外表面上で観察された薄い炭素核の生成は、触媒細孔がコークによって閉そくした後に供給された ASP が細孔の中に拡散できなくなった時点で生成すると推定される。先に示した表面積の減少もこの結果を支持していると考えられる。すなわち、深度脱硫条件下における急速な活性劣化は、細孔内に浸透した ASP が熱分解されるコークに起因し、反応原料中の硫黄濃度が小さいことによる HDS 触媒の活性の低下が熱分解を促進していると予想された。

HT の原料として使用した KW-AR、生成油から分離された ASP および使用済み CDS-R2 から回収されたコークの FT-IR チャートを Fig. 5 に示した。KW-AR に見られた CH_3 -、 $-\text{CH}_2-$ 基に由来するピークは ASP ではほとんど消滅しているが、芳香族性 $\text{C}=\text{C}$ 基に帰属されるピークは ASP においても残っている。そして、芳香族 $\text{C}=\text{C}$ のピークは触媒上にたい積したコークにも存在し、前述した ASP の側鎖が切断されてコークになるメカニズムを支持している。

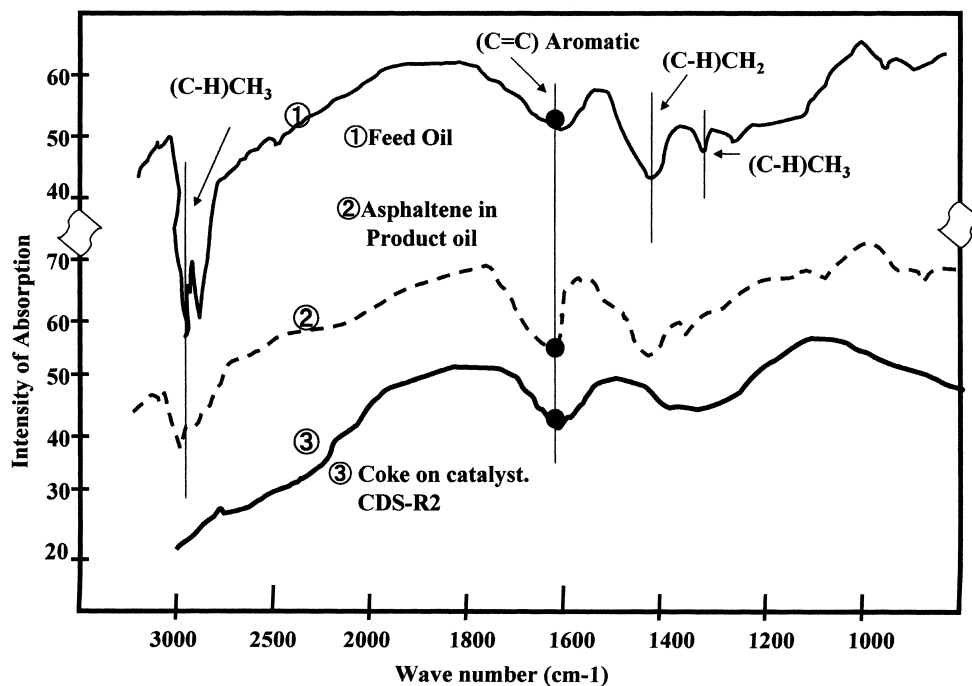


Fig. 5 FT-IR Spectra of Feed Oil, Asphaltene, and Coke Deposited on CDS-R2

これらの結果から、ASPの熱分解を伴う超深度脱硫条件における長時間のHTは現在のHDMおよびHDS触媒の組合せでは達成できないと考えられた。この問題を解決するためには新たなコンセプトによる触媒開発が必要と考えられる。

References

- 1) Nishimura, Y., Takahashi, T., "Industrial Catalysts," Baifukan, Tokyo (2002), p. 52.
- 2) Takatsuka, T., *PETROTECH*, **25**, (9), 687 (2002).
- 3) Takatsuka, T., Hori, Y., "Petroleum Refining Process," Kodansha, Tokyo (1998), p. 37.
- 4) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (2), 121 (2004).
- 5) Takatsuka, T., "Hydrotreating—Science and Technology," IPC, Tokyo (2000), p. 159.
- 6) Takatsuka, T., *PETROTECH*, **26**, (3), 230 (2003).
- 7) Higashi, H., Doctorial Thesis, Kagoshima University, Kagoshima, Japan, 2003.
- 8) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (3), 127 (2002).
- 9) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 305 (2003).
- 10) Kabe, T., Qian, W., Ishihara, A., *J. Phys. Chem.*, **98**, 912 (1994).
- 11) Higashi, H., Takahashi, T., Kai, T., *Catal. Surveys from Japan*, **5**, 111 (2002).
- 12) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (1), 45 (2003).
- 13) Hori, Y., Takatsuka, T., *PETROTECH*, **26**, (3), 230 (2003).
- 14) Mullins, O. C., Sheu, E. Y. ed., "Structures and Dynamics of Asphaltenes," Plenum, (1998), p. 147.

要 旨

常圧残さ油の深度脱硫条件下における水素化脱硫触媒の急速な活性劣化に及ぼすアスファルテン分解の影響

東 英博^{†1)}, 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

^{†1)} (現在) 触媒化成工業(株)若松工場, 808-0027 北九州市若松区北湊町 13-2

深度脱硫条件下における触媒の活性劣化に及ぼすアスファルテン (ASP) の影響を明らかにするため, 前処理された 0.3 mass% の硫黄を含む常圧残さ油を 0.1 mass% に減少させる水素化処理 (HT) を 2 種類の市販の HDS 触媒, CDS-R2 および 46Y-678 触媒を充填したパイロットプラント型の固定層反応器を用いて行った。CDS-R2 は平均細孔径が 11 nm の γ -アルミナ

に担持した触媒であり, 46Y-678 は Y 型ゼオライトに担持した触媒である。46Y-678 の触媒寿命は, CDS-R2 よりも大きくなったが, 水素化処理の商業装置に充填するには十分ではなかった。生成油および使用済み触媒の分析から, HT 触媒における ASP の急速な分解が活性劣化に大きな影響を与えていると推定された。

.....