

## 運転中期における残油水素化脱硫触媒の活性劣化に及ぼすコークおよびメタルたい積の影響

著者	出井 一夫, 高橋 武重, 甲斐 敬美
雑誌名	Journal of the Japan Petroleum Institute
巻	45
号	5
ページ	305-313
別言語のタイトル	Effect of Coke and Metal Deposition on Catalyst Deactivation during Middle Stage of Resid Hydrodesulfurization Operation
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10232/00000417">http://hdl.handle.net/10232/00000417</a>

[Regular Paper]

# Effect of Coke and Metal Deposition on Catalyst Deactivation during Middle Stage of Resid Hydrodesulfurization Operation

Kazuo IDEI<sup>†1)</sup>, Takeshige TAKAHASHI<sup>†2)\*</sup>, and Takami KAI<sup>†2)</sup><sup>†1)</sup> Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, JAPAN<sup>†2)</sup> Dept. of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kagoshima University, 1-21-40 Korimoto, Kagoshima 890-0065, JAPAN

(Received December 19, 2001)

Measurements of remaining hydrodesulfurization activity and physical properties of 5 catalysts with different coke and metal contents after using them year operation in commercial hydrodesulfurization operation were carried out to elucidate the interactive effect of coke and metal depositions on catalyst deactivation. The properties of the deposited coke on the used catalysts were also examined. Hydrodesulfurization of an atmospheric residue was performed over a new catalyst in the same manner as used one for of the coke properties.

The physical properties, such as surface area, pore volume and mean pore diameter, and the remaining activity were correlated with the volume of deposits (coke and metal) calculated from the specific volume of coke and metal.

Since the C/H ratio of deposited coke was directly proportional to the coke content, it was considered that the coke was formed from the same coke precursor that had gradually condensed and/or dehydrogenated. The coke content on the catalyst decreased with the content of the metal. At the same time, the decreasing in the aliphatic hydrocarbons in the coke was faster than that in the aromatic hydrocarbons. The remained catalytic activity of the commercially used catalysts decreased linearly with the content of the deposits.

From these results, it was considered that the removal of coke with the deposition of metal had partly contributed the decreased catalyst deactivation by coke deposition during the MOR after fast deactivation during the SOR. The depositions of coke and metal on the hydrodesulfurization catalyst were mutually interacted to affect the catalyst deactivation.

## Keywords

Catalyst deactivation, Coke deposition, Metal deposition, Hydrodesulfurization, Atmospheric residue, Nickel molybdenum catalyst

## 1. 緒 言

原油の常圧蒸留残さ油 (Atmospheric Residue: AR) を原料とする水素化脱硫 (Hydrodesulfurization: HDS) プロセスにおける活性劣化は、主反応に伴って生成するコークあるいは AR 中に含まれるニッケルやバナジウム等の金属の触媒表面へのたい積に由来することがこれまでの多くの研究によって明らかにされている<sup>1,2)</sup>。一般に、反応初期 (Start of Run: SOR) においてはコークのたい積による活性劣化が主で、その後の活性が比較的安定な反応中期 (Middle of Run: MOR) では金属の蓄積が活性劣化の原因とされている。そして、活性が再び急激に減少する反応後期 (End of Run: EOR) では、コークと金属の双方が関与していると考えられている。このように、コークや金属のたい積が触媒劣化の主原因であることは一般的に認識されているものの、触媒劣化の定量的な議論においては金属のたい積による劣化に主眼がおかれている<sup>3)~7)</sup>。コークのたい積

は活性劣化に大きく影響しているにもかかわらず、これに関する研究が少ない理由として、高圧固定床反応器を主として用いる HDS プロセスでは、次のようなことが考えられる。

(1) 触媒への金属のたい積は原料と生成油中の金属量から計算によって求めることが可能であり、反応過程において定量的に把握できること。

(2) それに対して、触媒へのコークのたい積は反応過程において定量することは困難であり、推定しなければならないこと。

(3) コークのたい積による活性劣化には量と質が関与していると考えられ、多くの炭化水素が関与する石油系でコーク生成機構を厳密に解明することは困難であること。

さらに、商業装置による長期連続運転において、反応時間とコーク生成量の関係を追跡することは困難であり、触媒劣化に及ぼすコークの影響については推量の域を出ていない。一般に、活性劣化に対するコークと金属の影響は互いに独立であるという前提で解析され、活性劣化予測が行われている。

筆者らは、コークと金属の影響を分離して評価する目的で、平均細孔径の異なる触媒による HDS 反応を行った。触媒

\* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Properties of Fresh and Used HDS Catalysts

Catalyst	Surface area [cm <sup>2</sup> /g]	Mean pore diameter [relative value]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Deposited		
				Coke content [mass %]	Metal content (Ni+V) [mass %]	Coke+metal content [mass %]
Fresh	260	1.00	0.620	0	0	0
C-1	178	0.66	0.378	35.5	2.3	37.8
C-2	170	0.59	0.383	29.3	3.1	32.4
C-3	206	0.67	0.430	21.1	7.4	28.5
C-4	185	0.81	0.375	21.8	11.6	33.4
C-5	188	0.71	0.394	15.4	26.6	42.0

1) Surface area, pore volume, coke content and metal content are calculated based on fresh catalyst.

2) Relative mean pore diameter = value of used catalyst/value of fresh catalyst.

の活性劣化に及ぼすコークとメタルのたい積の影響を求めたところ、コークの比容積 (0.8 cm<sup>3</sup>/g) がメタル (0.4 cm<sup>3</sup>/g) より2倍程度大きいことを示した<sup>8)</sup>。この結果は、単位たい積量あたりの触媒劣化に及ぼす影響はコークの方がメタルより大きいことを示している。さらに、メタルのたい積により、コークのたい積量が増加することを見出した。細孔容積の減少に及ぼす効果から、コークとメタルによる活性劣化は独立ではなく、相互に関連していると考えられた。

本研究の目的は、HDS 触媒の SOR 後の MOR における活性劣化に及ぼすコークとメタルの同時たい積の影響および生成したコークの量と質の影響を検討する目的で、固定床脱硫プロセスで1年間使用した触媒のキャラクタリゼーションと残余活性の測定を行った。さらに、新触媒を用いて反応温度を変えた実験を行い、生成したコークを固体 NMR でキャラクタリゼーションを行い、コークの質的变化に及ぼす反応温度の影響について検討した。

## 2. 実 験

### 2.1. 触媒

商業装置を用いて1年間、HDS 反応を行った反応器からコークとメタルのたい積量が異なる使用済脱硫触媒 (Ni-Mo 系触媒) を5種類採取し、これを C-1 から C-5 と名づけた。使用済触媒と新触媒の物性ならびに単位新触媒あたりに換算した使用済触媒のコークおよびメタルたい積量を Table 1 に示した。C-1 から C-5 になるに従い、コークたい積量が減少し、メタルたい積量が増加している。Table 1 の比表面積および平均細孔径は新触媒を1としたときの相対値で示した。

### 2.2. 活性測定実験

残余活性測定実験は回分式高圧小型反応装置 (オートクレーブ) を用いて、触媒量 20 ml, 原料油量 50 g, 反応温度 380°C, 反応圧力 10.3 MPa, 反応時間 1 h の条件で行った。商業装置から採取した触媒をベンゼンを用いてソックスレー抽出器により残存する液体成分を除去し、窒素気流中、100°C で 24 h 乾燥した後、反応に使用した。原料油にはアラビアンライト常圧残油 (AL-AR) を用いた。また、コーク生成の温度依存性を検討するため、所定の条件で予備硫化した新触媒を用いて反応を行った。反応条件は、上記の操作条件から反応温度だけを 380, 390, 400°C と変化させた。

### 2.3. 触媒のキャラクタリゼーション

触媒の表面積、細孔容積および平均細孔径の窒素吸着および水銀圧入による測定法は前報に記した<sup>8)</sup> ののでここでは省略する。触媒細孔内にたい積したコークおよびメタルの分布は EPMA 装置 (日本電子(株)製, JXA-8600MX) を用いて測定した。前述した方法により窒素気流中で乾燥した触媒をアクリル樹脂で包埋後、研磨機を用いて平滑な触媒断面を取り出した。試料表面の電導性向上のため、約 20 nm のカーボンコーティングを行った後、各元素についてライン分析と面分析を行った。X 線の加速電圧=20 kV, 照射電流=1×10<sup>-7</sup> A で測定した。また、ライン分析の幅は 5 μm であった。

<sup>13</sup>C-CP/MASNMR (日本電子(株)製, JNM-CMX400) は、液体を除去した触媒を乳鉢で粉碎後、7.5 mmφ のジルコニア製ローターに充てんし、CP-TOSS 法で測定した。このとき、1H パルス幅=90 度、繰返し時間=5 s, 接触時間=5 s の条件に調節した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. コークおよびメタルたい積による触媒の物性変化

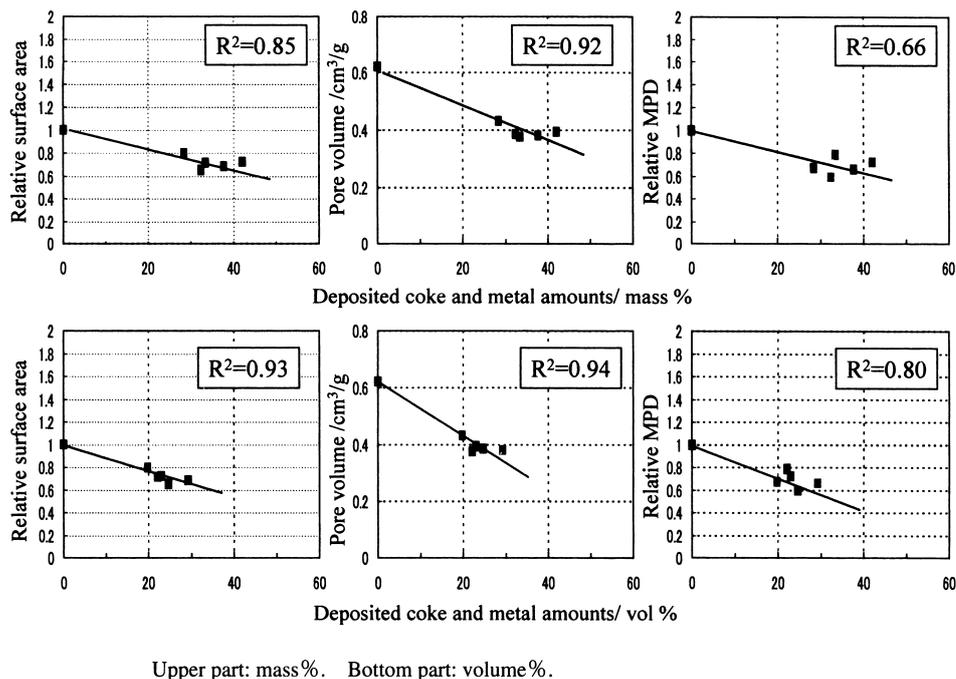
前報において、3種類の触媒を組み合わせて AL-AR の水素化脱硫反応を行った際、SOR における触媒活性劣化は、コークおよびメタルの質量増加よりも容積増加による細孔容積の減少によって表せることを示した<sup>8)</sup>。

新触媒および使用済触媒のコークとメタルたい積物の質量の和 (以下、たい積物量と呼ぶ) を新触媒に対する質量比に換算し、これに対する表面積、細孔容積および平均細孔径の関係を Fig. 1 の上段に示す。また、Fig. 1 の下段には、たい積したコークおよびメタルの比容積をそれぞれ 0.8 cm<sup>3</sup>/g, 0.4 cm<sup>3</sup>/g とし、Eq. (1) を用いて算出したたい積物容積の新触媒の細孔容積に対する比を求め、これに対して比表面積、細孔容積および平均細孔径をプロットした。

$$\Delta PV = V_c \Delta C + V_m \Delta M \quad (1)$$

ここで、 $\Delta PV$  はたい積物容積 [cm<sup>3</sup>/g-catalyst],  $V_c$  はコークの比容積 [cm<sup>3</sup>/g-coke],  $\Delta C$  は単位触媒量あたりのコークたい積量 [g-coke/g-catalyst],  $V_m$  はメタルの比容積 [cm<sup>3</sup>/g-metal],  $\Delta M$  は単位触媒量あたりのメタルたい積量 [g-metal/g-catalyst] である。

各触媒の物性値とたい積物量の関係は、Fig. 1 に示した相関係数 ( $R^2$ ) からわかるように、たい積物質量比よりもたい積物



Upper part: mass%. Bottom part: volume%.

Fig. 1 Relationship between Physical Properties of Catalysts and Deposited Coke and Metal

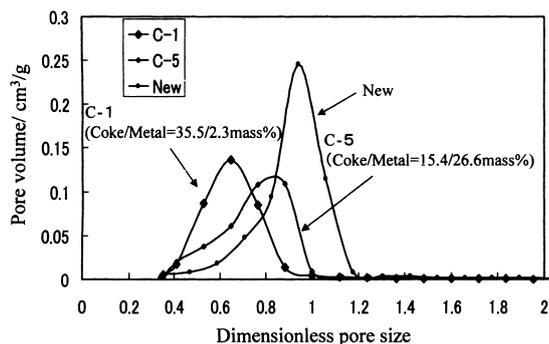


Fig. 2 Effect of Coke and Metal Deposition on Pore Size Distribution

容積比により良い相関が得られたことから、本触媒系においても活性劣化にたい積物容積が深くかかわっていることが推測される。なお、相関係数として、ここでは1次回帰の決定係数  $R^2$  を用いた。

Fig. 2は、水銀圧入法で測定した新触媒および使用済触媒 (C-1, C-5) の細孔分布を示した。C-1はメタルが少なくほとんどコークのみがたい積した触媒であり、C-5は最も多くメタルがたい積した触媒である。両触媒ともに細孔容積の減少と小細孔径への顕著な移動が観察されるが、C-1の方がC-5より移動幅が大きくなった。たい積物量はC-5の方がC-1より約4%大きい、Eq. (1) から計算したたい積物容積はC-1の方が逆に4%大きくなった。この細孔容積減少の違いが、小細孔へのシフトの大きさに影響していると考えられる。また、Fig. 2を詳細に観察すると、コークたい積量が相対的に大きなC-1の細孔容積は均一に減少しているが、C-5は小細孔の減少割合が中

細孔のそれよりも大きくなっている。このことから、コークは細孔内に均一にたい積して、細孔径を減少させ、反応物質の拡散速度を小さくすると予測される。それに対して、メタルは小細孔に選択的にたい積して、細孔容積を減少させると推察された。

一般に、重質油の水素化脱硫反応における触媒活性劣化の研究ではコークやメタルなどのたい積量を質量で表して議論されている<sup>9)~11)</sup>。これは触媒の物性や活性に与えるコークおよびメタルの影響は単位たい積質量あたり同一であるとして取り扱われていることを意味する。しかしながら、筆者らは60日間程度の実験から、コークとメタルの比容積が2倍程度異なることを見出し、それぞれの単位たい積質量あたりの触媒活性への影響が異なることを示した<sup>8)</sup>。今回、直接脱硫プロセスで1年間使用した脱硫触媒のたい積物と物性値の関係について、前報で導出したコークとメタルの比容積を用いてたい積物容積に換算して整理した結果、Fig. 1に示す高い相関が認められた。以上のことから、両者の関係はたい積物の質量増加より細孔容積減少で議論した方が合理的であることが長期間使用された触媒にも有効であることが確かめられた。

### 3.2. 触媒粒子内のたい積コークとメタル分布

コークとメタルの比容積が異なることは、触媒の活性点を被覆するのに必要なたい積質量あたりの割合 (被覆度) がコークとメタルで異なることを意味している。コークとメタルが触媒粒子内に均一にたい積しているならば、その比容積の比較から単位たい積質量あたりの活性点の被覆度はコークの方がメタルより2倍程度大きいと考えられる。

触媒粒子内にたい積したコークおよびメタルの分布を観察するため、使用済触媒 (C-1, C-3, C-5) についてC, NiおよびVの存在量をEPMAで分析した。Fig. 3にEPMAから測定さ

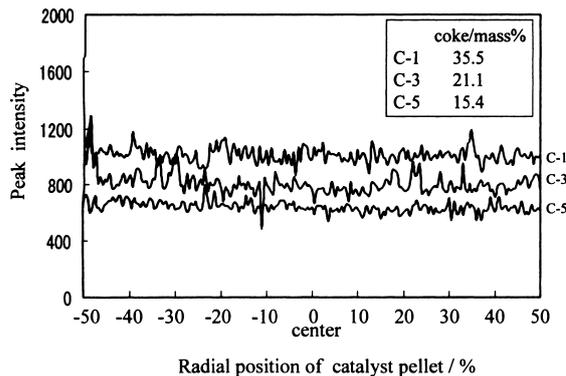


Fig. 3 Effect of Deposited Coke Amount on Carbon Distribution within Catalyst Pellet

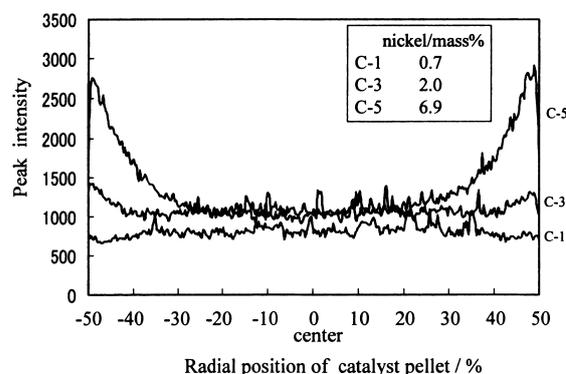


Fig. 4 Effect of Deposited Nickel Amount on Nickel Distribution within Catalyst Pellet

れたコークの触媒径に対する分布を示す。すなわち、触媒の中心がゼロになる。今回採用した方法では、触媒表面をカーボンコーティングするため、炭素の存在量が大きく見積もられることが予想される。予備実験を行い、炭素の分布に及ぼすカーボンコーティングの影響を調べたところ、その差は2%以内と見積もられたので、定性的な議論には十分であると考えられた。炭素のピーク強度は、Table 1に示したコーク量とともに大きくなったが、いずれの触媒においてもコークは触媒粒子内に均一にたい積していた。それに対して、NiはFig. 4に示すように、比較的たい積量の少ないときは触媒粒子内に均一にたい積するが、たい積量が多くなるにつれて触媒粒子の外表面にたい積していく傾向が認められた。また、VはFig. 5に示すように触媒粒子の内部にはほとんどたい積せず、触媒粒子の外表面にたい積している。既に多くの報告で示されている結果と同様に、本HDS触媒粒子においてもコークおよびメタルの分布は同等ではなく、コークについてはほぼ均一にたい積するが、メタルについては不均一に分布し、触媒粒子の外表面近傍に多くたい積していた。したがって、コークやメタルによる活性点の被覆度を厳密に検討するためには触媒粒子内の位置によって被覆度が異なることを考慮しなければならないことが分かった。

### 3.3. コークとメタルたい積の挙動

EPMA分析から求めた使用済触媒のコークたい積量とメ

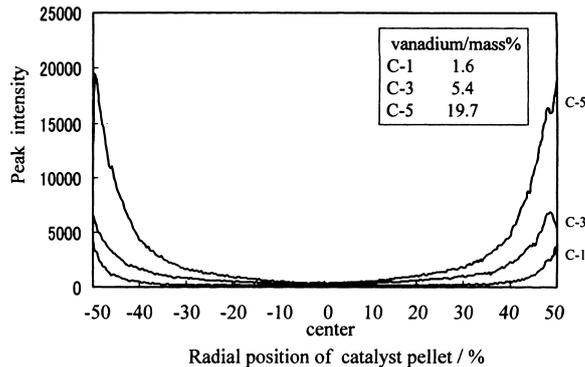


Fig. 5 Effect of Deposited Vanadium Amount on Vanadium Distribution within Catalyst Pellet

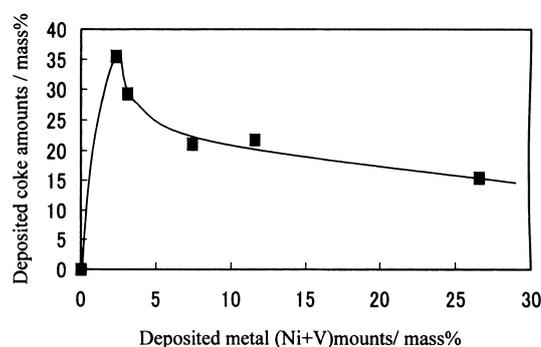


Fig. 6 Relationship between Deposited Coke Amount and Deposited Metal (Ni+V) Amount on 1 Year Used Catalysts

ルたい積量の関係はFig. 6に示すように、メタルたい積量の小さな増加量でコークたい積量は最大値を示し、その後はメタルたい積量とともに減少する傾向が見られた。重質油の水素化処理プロセスは発熱反応であり、ほとんどの場合断熱操作で行われているため、充てん位置によって触媒の温度が異なる。ここで用いた使用済触媒がさらされた正確な反応温度は特定できないが、メタルたい積量の少ない、すなわちコークたい積量の多い触媒ほど反応器下部の高温雰囲気にならされたと推定され、Fig. 6のような傾向を示すとして考えられる。メタルたい積量の増加とともにコークたい積量が減少する理由として、(1)メタルたい積量の増加とともに細孔径が減少し、コーク前駆体となりうる重質原料油の触媒への拡散速度が減少したこと、(2)たい積したNi量の増加とともに水素化活性を有する硫化Ni量が増加したこと、(3)触媒の置かれた位置の反応温度が低く、コーク生成反応が抑制されたことが考えられる。この三つのどちらが主たる原因であるかは現在のところ明らかではないが、反応温度を上昇させてもコーク生成量が増加しないこと、およびNiが触媒内部までほぼ均一に分布していることから、(2)の可能性が高いと思われるが、これを明らかにするため検討を続けている。

Fig. 7に、イランアンヘビーから得られた常圧蒸留残さ油(IH-AR)を用いて、生成油硫黄分が0.4 mass%になるよう反

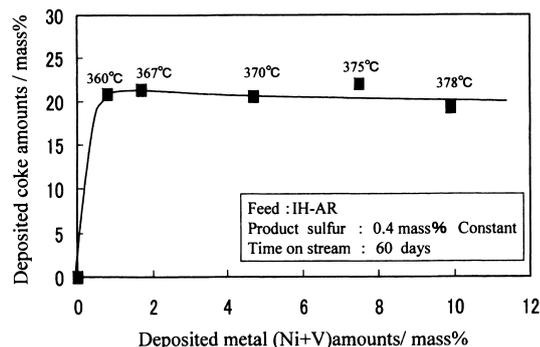


Fig. 7 Relationship between Deposited Coke Amount and Deposited Metal (Ni+V) Amount on 60 Days Used Catalysts

応温度を徐々に上昇させながら、60日間HDS反応を行ったときのたい積コーク量とたい積メタル量の関係を示す。実験装置および実験条件については前報に記した<sup>8)</sup>。コークたい積量は反応5日目程度(反応温度=360°C付近)で一定量に達した。その後、脱硫率を維持するために昇温したが、この期間でのコークたい積量に顕著な変化は認められなかった。コーク生成量は高温ほど多くなると言われているが、メタルたい積量が1%の時の温度と10%の時の温度では、約18°Cの差があるにもかかわらずコークたい積量はメタルたい積量の増加とともにわずかなではあるが、減少する傾向が観察された。このとき、VはFig. 5に示すように細孔の外表面に選択的にたい積するので、細孔内部まで拡散するNiのたい積がコークの減少に作用していると考えられる。

Sekiらは、一定温度条件下(380°C)で行った180日間の活性劣化試験において、コークたい積量は30日で最大量に達したのちメタルたい積量の増加とともに減少したことを報告している<sup>12)</sup>。彼らはい積コークが減少した理由を硫化Niの水素化作用により、コークが除去されたと結論している。また、Diezらは、コークたい積量が異なる使用済触媒について水素化、水素化脱硫、水素化脱硫素活性を調べ、それらの反応特性の変化を検討している<sup>13)</sup>。一方、Yumotoらは、NiもしくはV含有量を変化させて調製した触媒を用いて、Diezらと同じ反応系に与える影響を調べている<sup>14),15)</sup>。彼らは、コークやメタル(NiやVの比率も含む)たい積量に応じて水素化、水素化脱硫そして水素化脱硫素活性が変化すると述べている。これらのことから、メタルたい積量の増加に伴うコークたい積量の減少は、反応活性が触媒上へのたい積物の種類と量によって変化したことも一因と考えられる。

生成油中の硫黄含量を一定にする条件下での残油HDSにおけるコークのたい積は、反応初期で平衡値に達した後、反応の中期から後期にかけてはメタルたい積量の増加とともに一定量を保つか、もしくは減少して新たな平衡値に移行するものと推察される。

#### 3.4. コーク生成機構とその変化

Pazosら<sup>16)</sup>をはじめとして多くの研究者は、反応初期のHDS触媒の活性劣化は触媒表面へのコークの急激なたい積によるものであり、これが原因となる劣化が起こる期間は、コークたい

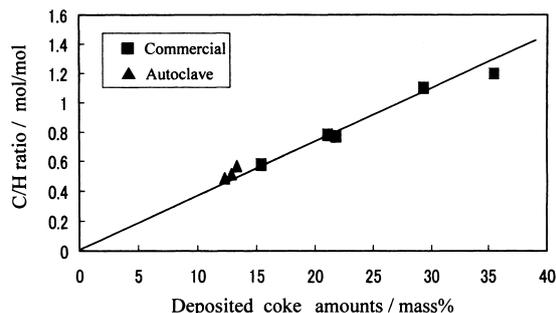


Fig. 8 Effect of Deposited Coke Amount on C/H Ratio of Coke

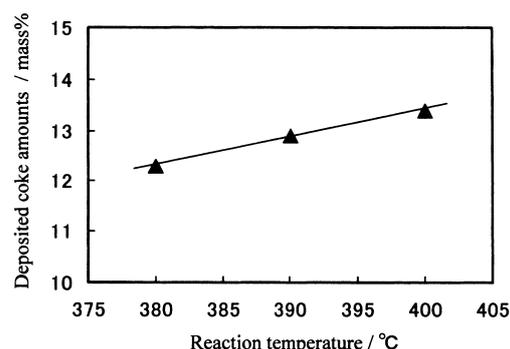


Fig. 9 Effect of Reaction Temperature on Deposited Coke Amount on Catalyst Reacted in Autoclave Reactor

積量が一定に達する時間に対応すると報告している。コークたい積量が一定になった後の活性低下は、原料油中に存在するNiやVなどのメタルが触媒上へたい積することによるとされている。しかしながら、前節までの使用済触媒の解析からコークたい積量はメタルたい積量とともに減少することが分かった。このことは、コークとメタルが独立にたい積するのではないことを示唆している。ここでは、たい積したコークに関するキャラクタリゼーションからコーク生成経路とメタルたい積によるコーク生成経路の変化について検討した。

Fig. 8に使用済触媒のコークたい積量とC/H比の関係を示す。この図には新触媒を用いてオートクレーブで反応温度を変えたときの実験結果をあわせて示した。Fig. 8から、コークたい積量とC/H比の関係は原点を通る1本の直線で表され、コーク量が多くなるほどC/H比が増加する、すなわち炭素化が進行していることを示している。また、コークのC/H比とコークたい積量の関係は、商業装置から得られた触媒とオートクレーブで得られた触媒で同一であった。このことから、コークはSORからEORまで同質の前駆体が形成され、これが反応の経過とともに縮重合する経路で生成することを示唆している。

前述したように、直接脱硫プロセスでは、生成油硫黄含量を一定に保つために、触媒の活性低下を補償するように反応温度を上げていく運転が行われている。そのため、触媒活性劣化に及ぼす反応温度の影響を求めるのは重要である。Fig. 9にオートクレーブで行った実験において触媒上へたい積したコーク量と反応温度の関係を示した。コークたい積量は反応温度とともに

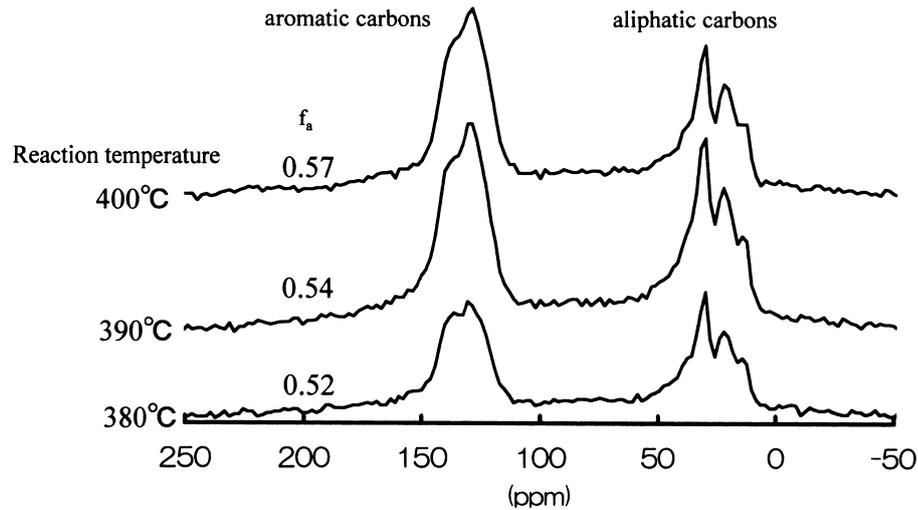


Fig. 10  $^{13}\text{C}$ -CP/MASNMR Spectra of Coke on Catalyst Reacted in Autoclave Reactor

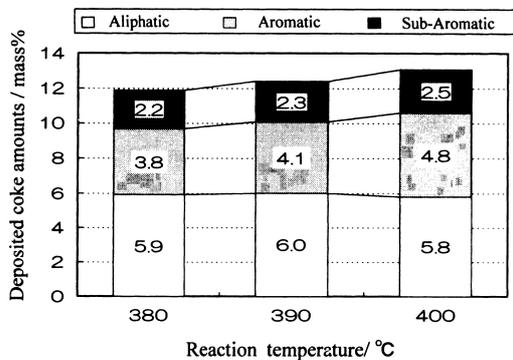


Fig. 11 Effect of Reaction Temperature on Composition of Coke on Catalyst Reacted in Autoclave Reactor

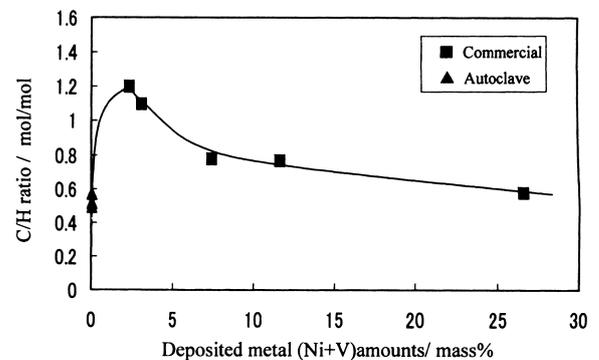


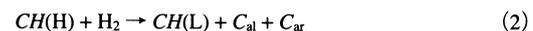
Fig. 12 Relationship between C/H Ratio of Coke and Deposited Metal (Ni+V) Amount

に増加している。生成したコークの化学組成に関する知見を得る目的で、オートクレープで行った実験から得られた使用済触媒の固体 NMR ( $^{13}\text{C}$ -CP/MASNMR) スペクトルを測定した。その結果、Fig. 10 に示すように、芳香族炭素と脂肪族炭素に帰属する $^{17}\alpha$ ピークが得られた。Fig. 11 に固体 NMR のピーク強度から求めた各反応温度におけるたい積コークの化学組成変化を示す。この図より脂肪族炭素はほとんど変わらないが、反応温度の上昇とともに芳香族炭素が増加した。直接脱硫プロセスで行われている生成油中の硫黄分一定運転でのコーク劣化は、たい積メタルの影響が少ない反応初期には温度の上昇とともに芳香族性のコーク前駆体が縮重合して進行する生成経路が考えられる。一方、Fig. 12 に示すように C/H 比はメタルたい積量の小さな位置で最大値を示したのち、メタル量の増加とともに減少する傾向を示した。この結果は、たい積コークの質がたい積メタルの影響を受けて変化していることを示唆している。

以上の結果より、反応開始時のメタルたい積量の小さなときには、C/H 比が 1 を超える脂肪族炭化水素を含むコークが大量にたい積するが、メタルのたい積とともにコークたい積量は減

少し、その組成も脂肪族炭化水素から芳香族炭化水素を含むコークへと変化して行く。このことは、Fig. 13 に示す商業装置から採取された使用済触媒の固体 NMR スペクトルにおいて、芳香族炭素より脂肪族炭素の方が少ないことから支持された。

常圧残油の HDS 反応におけるコーク生成経路は、脂肪族コークを  $C_{al}$ 、芳香族コークを  $C_{ar}$ 、重質炭化水素を  $CH(H)$ 、軽質炭化水素を  $CH(L)$  と表すと、次のような反応で考えることができる。



Eq. (2) は重質炭化水素から脂肪族コーク、芳香族コークおよび軽質炭化水素が生成する過程を示したものであり、Eq. (3) は芳香族コークが Ni の水素化作用と脱水素化作用の平衡によって軽質炭化水素を生成する過程、そして Eq. (4) は脂肪族コークと水素による軽質炭化水素の生成過程を表し、Eq. (5) は脂肪族コークが芳香族コークへと熱的に変化する過程を示した

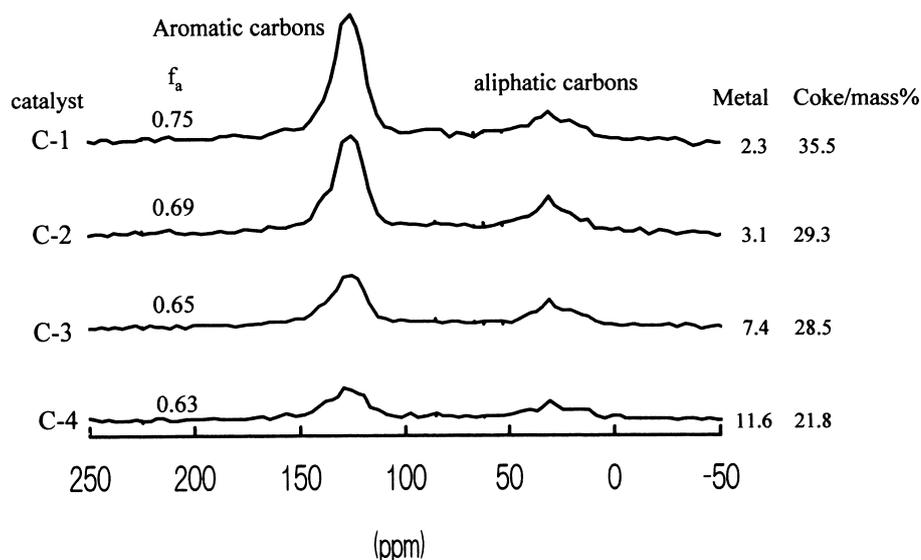
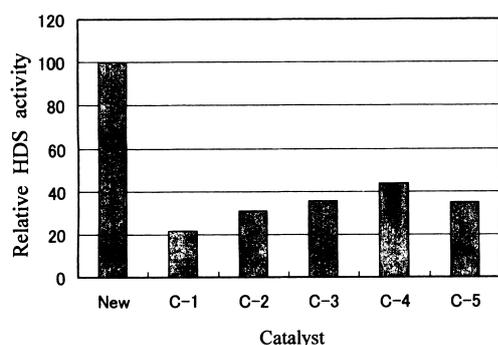
Fig. 13  $^{13}\text{C}$ -CP/MASNMR Spectra of Used Catalysts

Fig. 14 Relative Remaining HDS Activity of Used Catalysts

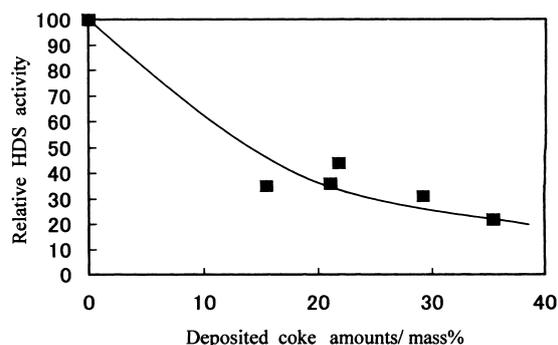


Fig. 15 Relationship between Relative Remaining HDS Activity and Deposited Coke Amount

ものである。脂肪族コークおよび芳香族コークの和は反応初期において一定量に達する。芳香族コークは、Eq. (3) に示すように、硫化 Ni の触媒作用によって水素化反応と脱水素化反応が平衡になるため、その量は変化しない。しかしながら、脂肪族コークは硫化 Ni の触媒作用によって不可逆的に反応するため、Eq. (4) に示すように、メタルたい積量とともにコークたい積量の和が減少すると考えられる。また、脂肪族コークの一部は熱によって、芳香族コークへと変化していると推定された。

### 3.5. コークおよびメタルたい積が活性に及ぼす影響

C-1 から C-5 に示した使用済触媒の残余 HDS 活性を Fig. 14 に示す。ここで、使用済触媒の残余活性は新触媒の脱硫反応速度定数を基準 (100) とした相対活性である。前述したように、C-1 から C-5 に進むに従い、メタルたい積量が多くなり、コークたい積量は減少している。

Fig. 15 に残余相対脱硫活性に及ぼすコークたい積量の影響を示した。これから分かるように、残余活性はコーク量とともに徐々に減少する傾向が見られた。一方、Fig. 16 に残余活性

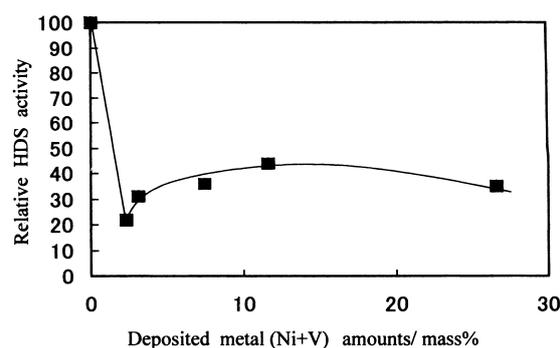


Fig. 16 Relationship between Relative Remaining HDS Activity and Deposited Metal (Ni+V) Amount

に及ぼすメタルたい積量の影響を示したが、メタルたい積量の小さなところでも残余活性は著しく低下し、この二つにはほとんど相関が観察されなかった。残余活性は実際にはコークとメタルの両方の影響を受けているので、残余活性に及ぼすたい積

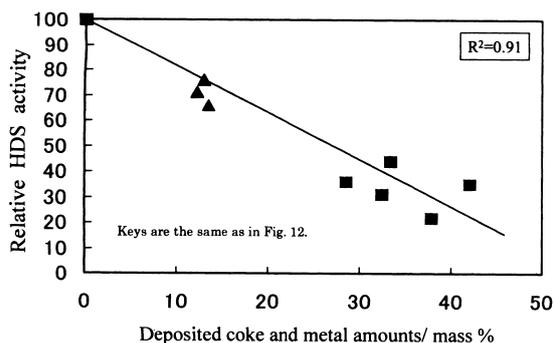


Fig. 17 Relationship between Relative Remaining HDS Activity and Mass of Deposited Coke and Metal

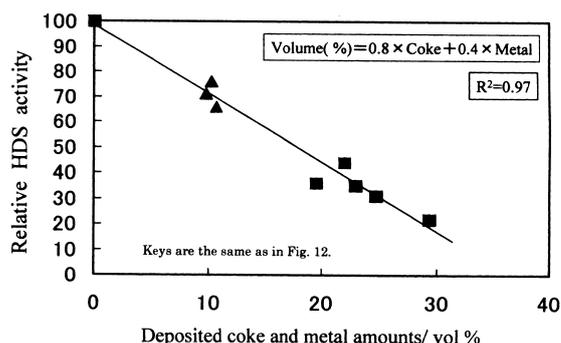


Fig. 18 Relationship between Relative Remaining HDS Activity and Volume of Deposited Coke and Metal

したコーク+メタルの質量と容積の影響を検討した。Fig. 17に示す残余活性とコーク+メタルの質量の関係よりも、Fig. 18に示した残余活性とコーク+メタルの容積の方が、非常に良好な直線関係を与えた。Fig. 18を外挿すると、触媒容積の35%がコークおよびメタルで被覆されるとHDS活性が失われることになる。なお、Fig. 18に示したオートクレーブを用いた3点については相関が良好ではないが、これは実験期間が短かったためコーク+メタルの容積比が小さく、明確な差を測定できなかったことが原因と思われる。

Table 1の結果を用いて計算されたコークおよびメタル容積を比較すると、コーク容積はメタル容積の増加とともに減少する。反応初期において、触媒の活性はコークのたい積によって著しく減少するが、メタルのたい積とともにたい積するコーク量が減少することによる活性の回復があり、見かけ上劣化の穏やかなMORが実現すると考えられる。また、EPMA観察によって、Niはたい積量の小さな範囲では細孔内部までたい積し、Vは細孔外部に優先的にたい積している。また、筆者らが先に行った高圧固定床流通式反応器（触媒容積=25 ml）に3種類の触媒を組み合わせて行った実験において、コークたい積量は、触媒の種類、反応温度および供給したARの種類に依らず、反応開始後10日目から20mass%で一定になった。これに対して、メタルのたい積量は60日目まで単調に増加し、そのたい積量は触媒の細孔径に比例して増加することを示した<sup>8)</sup>。すなわち、メタルのたい積がコークのたい積を抑制していると推定される。

以上の結果から、VあるいはNiのなかで、細孔内部までたい積するNi量が増加するとともに細孔内に均一にたい積しているコーク量を減少させる反応に寄与していると考えられる。

#### 4. 結 論

HDS反応を商業規模の反応装置で1年間使用した脱硫触媒のキャラクタリゼーションと残余活性の測定、および新触媒の活性低下に及ぼすコークおよびメタルたい積量の影響をオートクレーブ型小型反応器で行った結果、次のようなことが分かった。

(1) 使用済触媒の物性（表面積、細孔容積、平均細孔径）および残余活性は、たい積物と細孔容積の関係から求めたコークとメタルの比容積を用いて計算したたい積物容量と高い相関があ

ることが分かった。

(2) コークたい積量とC/H比は比例関係にあることから、コーク生成はほぼ同質のコーク前駆体が形成され、これが反応器内で徐々に縮重合する生成経路で進行することが推察された。

(3) コークたい積量はメタルたい積量の増加とともに減少する傾向にあった。固体NMRによる分析から芳香族炭素より脂肪族炭素が減少していることが分かった。したがって、メタルたい積により脂肪族コークが芳香族コークに変化するとともにコークがたい積した硫化Niの触媒作用で、軽質炭化水素に変化することが推定された。

(4) 商業装置から得られた使用済触媒の残余活性は、コークとメタルのたい積による細孔容積の減少とともに直線的に減少した。

(5) 反応初期の急激な活性低下の後、緩やかな劣化が進行するのは、メタルがコークを排除していることが一つの要因と考えられる。

#### References

- 1) Baltus, R. E., *Fuel Sci. Technol. Int'l.*, **11**, 751 (1993).
- 2) Furimsky, E., Massoth, F. E., *Catal. Today*, **52** (1999).
- 3) Tamm, P. W., Harnsbarger, H. F., Bridge, A. G., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Div.*, **20**, 262 (1981).
- 4) Quann, R. J., Ware, R. A., Hung, C. W., Wei, J., *Adv. Chem. Eng.*, **14**, 95 (1998).
- 5) Brigde, A. G., "Advances in Catalytic Chemistry," 2, Salt Lake City, (1982).
- 6) Prasher, B. D., Gabriel, G. A., Ma, Y. H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Div.*, **17**, 266 (1978).
- 7) Gutberlet, L. C., Bertolacini, R. J., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Div.*, **22**, 246 (1983).
- 8) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 295 (2002).
- 9) Dejonghe, S., Hubaut, R., Grimblot, J., Benelle, J. P., *Catal. Today*, **7**, 569 (1990).
- 10) Kim, C. S., Massoth, F. E., *Fuel Process. Technol.*, **35**, 289 (1993).
- 11) Gualda, G., Kasztelan, S., "Catalyst Deactivation," eds. by Delmon, B., Froment, F. G., Elsevier, Amsterdam (1994).
- 12) Seki, H., Kumata, F., Saito, T., Yoshimoto, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (3), 147 (2001).
- 13) Diez, F., Gates, B. C., Miller, J. M., Sajkowski, D. J., Kukes, S. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1999 (1990).
- 14) Yumoto, M., Kukes, S. G., Klein, M. T., Gates, B. C., *Catal.*

- Lett.*, **26**, 1 (1994).  
 15) Yumoto, M., Kukes, S. G., Klein, M. T., Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3203 (1996).  
 16) Pazos, J. M., Gonzalez, J. C., Salazar-Guillen, A. J., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **22**, 653 (1983).  
 17) Solum, M. S., Pugmire, R. J., Grant, D. M., *Energy & Fuels*, **3**, 187 (1989).

## 要 旨

### 運転中期における残油水素化脱硫触媒の活性劣化に及ぼすコークおよびメタルたい積の影響

出井 一夫<sup>†1)</sup>, 高橋 武重<sup>†2)</sup>, 甲斐 敬美<sup>†2)</sup>

<sup>†1)</sup> コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

<sup>†2)</sup> 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

重質油の水素化処理触媒の活性劣化に及ぼすコークおよびメタルの同時たい積の影響を検討する目的で, 1年間商業反応装置で使用した触媒からコークおよびメタルたい積量の異なる5種類を採取し, たい積したコークのキャラクタリゼーションと残余活性測定を行った。また, これと合わせて上記と同一新触媒による重質油の反応を行い, 触媒上にコークをたい積させ, そのキャラクタリゼーションを行った。

使用済触媒の物性(表面積, 細孔容積, 平均細孔径)および残余活性は, コークとメタルの比容積を用いて計算したたい積物容量に対して良好な相関があった。また, コークたい積量とC/H比は比例関係にあることから, コークは反応経過時間によらず同質のコーク前駆体から形成され, これが反応器内で徐々

に縮重合するメカニズムで進行することが推察された。さらに, たい積したコーク量はメタルたい積量の増加とともに減少する傾向にあり, これとともに脂肪族性炭素が芳香族性炭素より大きく減少した。

商業装置から得られた使用済触媒の残余活性は, コークとメタルたい積物容積の和の増加とともに直線的に減少した。以上の結果から, 反応初期の急激な活性低下の後, 緩やかな劣化が進行するのは, メタルのたい積が既に蓄積したコークを排除していることが一つの要因と考えられ, コークとメタルのたい積は, 独立に進行する現象でなく, 互いに関連していることが分かった。