

## [Regular Paper]

## Effect of Coke and Metal Deposition on Catalyst Deactivation at Early Stages 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, Sate, 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 12, 2001)

The hydrodesulfurization reaction with two kinds of atmospheric residues was carried out over three kinds of catalysts with different mean pore diameters to obtain catalysts with different deposited amounts of coke and metal on their surfaces. Elemental analysis and physical properties were carried out to elucidate the effects of coke and metal depositions on catalyst deactivation at an early stage of the reaction.

Coke density ( $\rho_c$ ) and metal density ( $\rho_m$ ) calculated from the mean pore diameter determined by mercury porosimetry were independent of the kind of catalyst used, and operation time, were 1.25 and 2.50 g/cm<sup>3</sup>, respectively.

These results indicate that the effect on the decrease in pore volume of coke deposition was almost double to that of the metal deposition. Furthermore, accumulative thicknesses of coke ( $\lambda_c$ ) and metal ( $\lambda_m$ ) on the pore of the catalyst were calculated from decrease in pore diameter, based on the assumption that the pore was simply composed of uniform cylinder. Accumulative thicknesses were different with different kinds of catalyst used and they decreased more, the smaller the surface areas. The initial deactivation constant ( $\alpha_1$ ) was directly related to the accumulative thickness of coke and metal.

Moreover, it was found that the effect of the coke deposition accumulative thickness on reduction of pore diameter was almost triple to that of metal deposition. The catalyst deactivation on the SOR (start of run) in the hydrodesulfurization reaction was mainly responsible for the deposition of coke on the catalyst.

**Keywords**

Atmospheric residue, Hydrodesulfurization, Catalyst deactivation, Deactivation equation, Coke deposition, Metal deposition

**1. 緒 言**

アルミナを担体としたコバルト-モリブデンあるいはニッケル-モリブデン触媒は、常圧残油（以下、ARと略記）の直接脱硫プロセスに広く用いられている。このプロセスでは、一般に水素化脱硫（HDS）のほかに重質油の軽質化、水素化脱窒素そして水素化脱メタルが副次的に進行する。HDS触媒に対して、安定した活性を長期間維持できることが求められているが、高濃度のアスファルテンやバナジウムおよびニッケルなどの金属を含む劣質な炭化水素源を原料油とした直接脱硫プロセスでは、活性劣化が著しく進行し、触媒寿命も短い。

一般的に、直接脱硫プロセスにおいてはコークやメタルの蓄積による触媒劣化が観察されるので、生成油の品位を確保するため、反応温度を少しずつ上昇させることにより活性劣化が見かけ上観測されないような運転が行われている。通常、製造規格の硫黄含量以下になる生成油を得るために必要な反応温度（WAT）を通過日数に対してプロットした場合、温度プロフ

ールは反応初期（Start of Run = SOR）に急速な上昇を示し、反応中期（Middle of Run = MOR）で安定した後、反応後期（End of Run = EOR）において再び急激な上昇を示す。この劣化挙動は複雑ではあるが、定性的には以下の原因によると説明されている<sup>1)2)</sup>。すなわち、SORでの急激な温度上昇はコークたい積による活性点の減少が、MORでの安定的な温度上昇はメタルたい積による拡散速度の低下が、そしてEORでの急激な温度上昇はコークとメタルの同時たい積による細孔閉そくが主たる原因である。

触媒劣化、特に寿命の予測は工業運転において重要であるため、上記のように帰属された劣化原因から理論的に触媒劣化を予測する試みも数多く行われている<sup>3)~7)</sup>。Diezらは種々の反応条件で触媒上にコークを生成させ、その量および性質と反応活性との関係を検討した<sup>8)</sup>。コーク生成と反応活性の関係については、Ternan<sup>9)</sup>およびRamachandran<sup>10)</sup>によっても報告されている。メタルたい積の影響については前述のTammら<sup>1)</sup>、Quannら<sup>2)</sup>をはじめ多くの報告がある<sup>11)~15)</sup>。これらの研究では、使用済触媒の反応活性と、比表面積・細孔容積・平均細孔径等の物理性状とを関連させて議論している。しかしながら、これら

\* To whom correspondence should be addressed.

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

Table 1 Physical Properties of HDS Catalysts

Catalyst	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	Pore volume [cm <sup>3</sup> /g]	Mean pore diameter <sup>a)</sup> [nm]
Cat. A	124	0.68	21.9
Cat. B	278	0.55	7.91
Cat. C	316	0.54	6.83

a) Mean pore diameter is calculated from Eq. (1).

の活性劣化モデルは計算に必要なパラメーターが公表されていないため、その妥当性について容易には検証できない。特に、SOR から MOR の表面被毒に関する劣化理論は、必ずしも具体的でなく、劣化速度式もほとんど公表されていない。

筆者らは、重質油の HDS における触媒劣化挙動を従来から報告されているようにコークおよびメタルたい積の表面被毒による活性点の減少と考へ、コークおよびメタルたい積による触媒有効係数減少を拡散阻害劣化と単純化して考察を行った。この二つの要因が並列的に関与していることを想定したモデルから総括劣化速度式を提案した<sup>16),17)</sup>。この速度式は、直接脱硫触媒の劣化挙動を四つのパラメーターのみで簡単に表現できる特徴を持っている。また、本モデルを用いて、細孔径の異なる直接脱硫触媒の劣化挙動を解析したところ、劣化速度式を構成するパラメーターと触媒物性との間に相関があることが分かった。

使用済触媒を用いて物理性状の変化から活性低下原因を明らかにすることは、実用性の高い長期寿命を有する触媒の設計・開発に最も有効な手法である。現在まで、直接脱硫触媒の改良に際して、活発な研究が数多く行われてきたが<sup>18)~22)</sup>、触媒の活性劣化と触媒の物理性状の詳細な相関を導き出した例は少ない。

筆者らは、このための基礎研究として、触媒上へのコークおよびメタルの蓄積の触媒物性に及ぼす影響を定量的に明らかにし、物性と触媒活性との関係を整理することが必要であると考えた。また、コークたい積量とメタルたい積量の関係を明らかにすることにより、先に導出した総括劣化速度式を構成するパラメーターに物理的意味を与えることができれば、より一般化した触媒劣化モデルに発展させることが可能になる。

本研究では、平均細孔径の異なる 3 種類の触媒を組み合わせ使用し、AR の HDS を行った。そして、HDS の SOR から MOR に至る評価日数を変えることによって、コークおよびメタルたい積量の異なる使用済触媒を得て、元素分析・物理性状測定を行った。これらの測定結果から細孔容積の減少および活性劣化に及ぼすたい積コーク量およびたい積メタル量の影響を定量的に検討した。さらに、得られたたい積コーク量およびたい積メタル量から先に導出した活性劣化速度式中のパラメーターを導いた。

## 2. 実験方法

### 2.1. 触媒および原料油

本研究では、Table 1 に示した平均細孔径の異なる 3 種の直接脱硫触媒を組み合わせ使用して HDS 活性評価試験を行った。Cat.A は脱メタル触媒、Cat.B は耐メタル性をもつ脱硫触媒そして

Table 2 Properties of Atmospheric Residues

Property	AL-AR	IH-AR
Specific gravity [—]	0.9714	0.9888
Sulfur content [mass%]	3.42	3.34
CCR <sup>a)</sup> [mass%]	11.6	13.8
Metal (Ni+V) [mass-ppm]	50	236
Asphaltene [mass%]	2.88	4.56

a) Conradson carbon residue.

Table 3 Reaction Conditions for HDS Test

Product sulfur [mass%]	0.3
H <sub>2</sub> partial pressure [MPa]	10.2
LHSV [h <sup>-1</sup> ]	0.25
H <sub>2</sub> /oil ratio [Nm <sup>3</sup> /k]	876

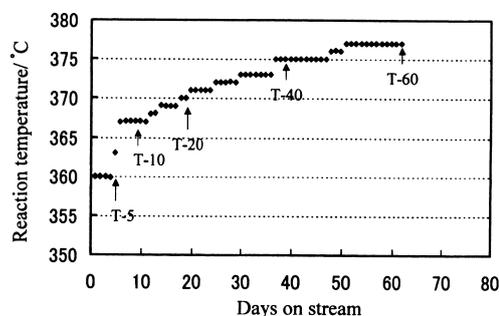


Fig. 1 Relationship between Reaction Temperature and Time on Stream

Cat.C は脱硫触媒である。Cat.A の触媒の活性金属成分はニッケル-モリブデン系、Cat.B および Cat.C はニッケル-コバルト-モリブデン系である。これらの触媒のモリブデン担持量は、Cat.A が一番少なく、Cat.B, Cat.C の順で増加している。

表面積および細孔容積は水銀圧入法で求めた実測値を示した。また、平均細孔径 ( $d_p$ ) は細孔が円筒形として細孔容積 ( $V_g$ ) および比表面積 ( $S_g$ ) から Eq. (1) によって求めた値を示した。

$$d_p = 4 \times V_g / S_g \quad (1)$$

原料油はアラビアンライト常圧残油 (AL-AR) とイラニアンヘビー常圧残油 (IH-AR) の 2 種を用いた。これらの性状を Table 2 に示す。なお、IH-AR は AL-AR に比較して重質であるが、二つの原料油の大きな差は金属 (Ni+V) 含有量にある。

### 2.2. 触媒活性評価

触媒活性評価は高圧固定床式流通反応装置を用いて行った。反応器内に 3 種類の触媒を原料油の供給口側から 8.3 ml ずつ合計 25 ml を Cat.A, Cat.B, Cat.C の順序で充てんした。この反応器による AR の HDS の実験条件を Table 3 に示す。反応条件は AL-AR の生成油中の硫黄含量が 0.3 mass% になるよう反応温度 (WAT) を設定した。なお、Table 3 に示した水素圧力および水素/原料油比は実機と同一になるよう設定した。この時の WAT と評価日数の関係を Fig. 1 に示す。なお、本実験

では触媒層高が10 cmと短く、高純度水素を循環せずワンパスで供給しているため、触媒層の上部と下部の水素分圧あるいは硫化水素分圧は均一とみなすことができる。

それぞれの触媒上にたい積するコークおよびメタル量を分離して測定するため、Fig. 1に示す反応温度において、Cat.A, Cat.BおよびCat.Cを単独で25 ml 充てんした反応実験も行った。このとき、脱硫率はTable 3に示した値(0.3 mass%)にはならなかった。

原料油および反応生成油の含有硫黄量はX線硫黄分析計(三菱化学(株)製RX600SA)を用いて測定した。金属含有量はエネルギー分散式蛍光X線金属分析計(テクノス社製RX-660)にて測定した。触媒活性は380℃における水素化脱硫反応速度定数 $k_s$ を用いて整理した。

本研究のように、生成油硫黄濃度が0.3 mass%となる脱硫率に対する速度式は、硫黄含量に対して反応次数を2次として解析し<sup>21),22)</sup>、その速度定数の変化によって活性劣化を表した。

### 2.3. 触媒分析

すべての使用済触媒はベンゼンを用い、120℃で4時間、ソックスレー抽出器を用いて洗浄後、減圧乾燥(100℃, 6時間)を行い、各種分析に供した。

触媒の比表面積は窒素吸着法(日本ベル(株)製BELSORP-28)により、細孔容積および平均細孔径は窒素吸着法と水銀ポロシメトリー(Intrusion)法((株)島津製作所製AUTOPORE-2-9200)によってそれぞれ測定した。

窒素吸着法による表面積は、-196℃における窒素吸着等温線からBET法によって求めた。細孔容積・平均細孔径は、相対圧0.967までの窒素吸着脱離等温線を測定し、DH法によって半径20 nm以下の細孔について求めた。なお、平均細孔径は、細孔容積をそれ以上の径の部分とそれ以下の径の部分に均等に2分する細孔直径、いわゆる細孔容積の細孔直径に関する分布のメディアン値として算出した。水銀ポロシメトリー測定(Intrusion法)は、接触角=130°, Surface tension=470 erg·cm<sup>2</sup> (dynes/cm)の条件で行った。

金属分析は高周波プラズマ発光金属分析計((株)島津製作所製ICPS-2200)を用い、硫黄分析は赤外吸収式硫黄分析計(LECO社製SC-132)を用い、コーク分析はCHN分析計((株)柳本製作所製MT-3)を用いて行った。

使用済触媒をベンゼンで洗浄してもコークおよびメタルが残存する。コークは空气中で酸化すると除去されるが、メタルは触媒を空气中で酸化しても酸化物として存在する。使用済触媒の質量から新触媒の質量を正確に求めるため、使用済触媒のAl元素質量をICP分析装置で測定した。そして、これから得られた新触媒質量を用いて、使用済触媒のコークたい積量、メタルたい積量、比表面積、細孔容積を補正した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1. 組合せ触媒評価とコークおよびメタルたい積量の変化

触媒劣化に及ぼすコークおよびメタルたい積量の影響を検討する目的で、Cat.A/Cat.B/Cat.C組合せ触媒の評価日数を5, 10, 20, 40, 60日と変化させて、コークおよびメタルたい積量の異なる触媒を得た。本実験ではコーク生成に及ぼす反応温度の影響をそらえる目的で、IH-ARについてもFig. 1に示すAL-

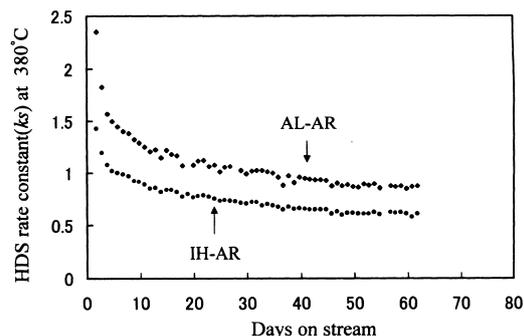


Fig. 2 Effect of Time on Stream on HDS Rate Constant for AL-AR and IH-AR

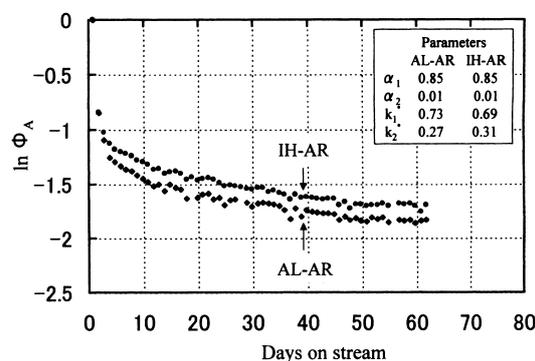


Fig. 3 Relationship between  $\ln \Phi_A$  Calculated from Eq. (2) and Time on Stream for AL-AR and IH-AR

ARの脱硫モード(生成油中の硫黄含量=0.3 mass%)での温度パターンに合わせて実験を行った。そのため、IH-ARの脱硫率はAL-ARのそれよりも低くなっている。両原料油を用いて、コークおよびメタルたい積量の異なる10種類の使用済触媒Cat.A, Cat.BおよびCat.Cを得た。

AL-ARおよびIH-ARを原料油として使用し、60日間反応を継続したときの触媒活性の変化を運転日数に対する脱硫反応速度定数 $k_s$ 値の変化としてFig. 2に示す。Fig. 2の結果より脱硫反応性はAL-ARを用いたときの方がIH-ARより約1.4倍大きいことが分かる。

Fig. 3は、AL-ARとIH-ARでの活性点減少に基づく触媒劣化挙動を筆者らが先に提案した総括劣化度式(Eq. (2))<sup>17)</sup>で解析した結果である。Fig. 3には、解析に使用したパラメーターも示した。同一反応温度において、脱硫反応速度は原料油によって約1.4倍の差があるが、触媒活性劣化速度は同じ式で表された。

$$\ln \Phi_A = -\{\ln(k^0/k_1^0) + \alpha_1 t\} + \ln\{1 + (k_2^0/k_1^0)\exp\{(\alpha_1 - \alpha_2)t\}\} \quad (2)$$

ここで、 $\Phi_A$ は活性点の減少割合、 $k_1^0$ は容易に失活する活性点による反応初期の速度定数、 $k^0$ は全活性点による初期速度定数、 $k_2^0$ は失活しにくい活性点による反応初期の速度定数、 $\alpha_1$ は容易に失活する活性点の劣化定数(初期劣化定数)、 $\alpha_2$ は失活しにくい活性点の劣化定数、 $t$ は反応経過時間である。

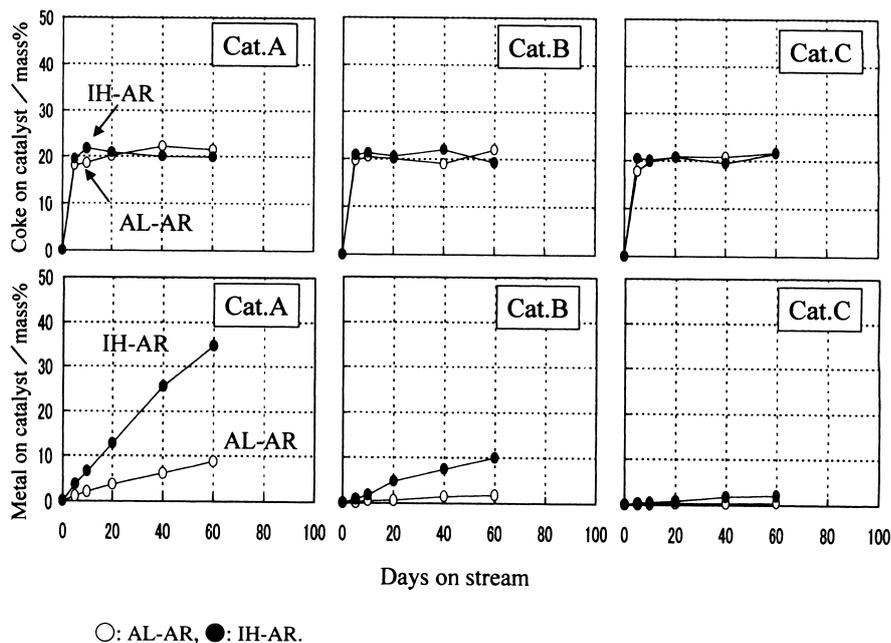


Fig. 4 Relationship between Coke on Catalyst, Metal on Catalyst and Time on Stream for AL-AR and IH-AR

Fig. 4に3種類の触媒上にたい積するコークおよびメタル量と評価日数の関係を示した。コークたい積量は原料油の違いによる差は見られず、いずれの触媒上でも反応開始5日目にはほぼ平衡量に達しており、その後は大きく変化しないことが分かった。このような結果が得られたのは、反応温度が380℃前後と低い領域にあったためと考えられる。実機を用いた時のMOR操作のように400℃近辺で反応を行った場合については、必ずしも本結果と一致するコーク生成挙動を示すとは限らないが、SOR段階における反応温度は380℃程度であり、本研究と同様なコークたい積挙動を示し、実機の活性劣化の状況を再現できると推定される。

メタルたい積については、反応時間とともにほぼ直線的にたい積量が増加した。また、そのたい積量はCat.A, Cat.B, Cat.Cの順序、すなわち上流側に位置する触媒上に多くたい積した。さらに、メタルが多く含まれているIH-ARを用いて調製した使用済触媒上には多量のメタルのたい積が認められた。

Fig. 5には、評価日数と各触媒にたい積したコークの炭素/水素比(C/H比)の関係を示した。C/H比はすべての触媒で7~12%になり、原料油の違いによる顕著な差は認められなかった。このことは、両原料油による生成コークの質的な差が小さいことを示唆している。また、ばらつきはあるもののC/H比は、細孔径が大きく原料油の供給口に一番近いCat.Aでは大きく、細孔径が小さく下流側に充てんされたCat.BとCat.Cで小さくなる傾向を示している。たい積したコークの性状は、触媒の細孔径と充てん位置の両方の因子が関与するため、組合せ充てん時の物性は、単純には判断できないが、Cat.AのC/H比が他の触媒より高い理由はアスファルテンのような重質成分をより多く細孔内に取り込むためと考えられる。また、各触媒のC/H比は反応経過とともに徐々に大きくなる傾向が認められ

る。これは反応温度の上昇に伴うコークあるいはその前駆体の脱水素反応の進行によると推定される。組合せ充てんおよび充てん位置の影響を明らかにするために、Cat.A, Cat.BおよびCat.Cを単独で充てんし、AL-ARの反応を20日間行い、たい積したコークのC/H比を求めた。組合せ充てん時と同様に、Cat.AのC/H比が大きくなったが、その値はFig. 5で示した値の範囲にあった。本実験のように、少量の触媒を浅く充てんした実験装置では、コークのC/H比は主として触媒の細孔径により変化すると思われる。

### 3.2. 使用済触媒の組成分析と物性性状測定

Cat.A, Cat.B, Cat.Cの新触媒と使用済触媒について、窒素脱吸着法により測定された細孔容積・細孔分布の積分値と微分値をFig. 6に示した。なお、Fig. 6の横軸は相対細孔径で示した。また、図中に使用済触媒の評価日数は示していないが、評価日数の増加とともに積分細孔容積が減少している。その結果、評価日数が短いときの使用済Cat.Aを除き、すべての使用済触媒で評価日数とともに細孔容積が減少している。また、Cat.BおよびCat.Cの細孔分布については大細孔径域での細孔容積の減少のみが観察されるが、Cat.Aでは大細孔の小細孔域へのシフトが観察された。これは、反応管の最上流部に充てんされたCat.A上へのメタルたい積量が他の触媒と比べて多いことが原因と思われる。いずれの触媒においても大細孔径域で著しい容積減少が観察されているが、ARのHDSでは大きな細孔内にコークやメタルのたい積が起りやすいことを示唆している。

水銀圧入法で測定した使用済触媒の細孔容積・細孔分布は、Fig. 7に示すように、すべての使用済触媒で減少した。Fig. 6に示した窒素脱吸着法による使用済みCat.Aの細孔容積は新触媒とほとんど変わらなかったが、これは窒素脱吸着法では無次

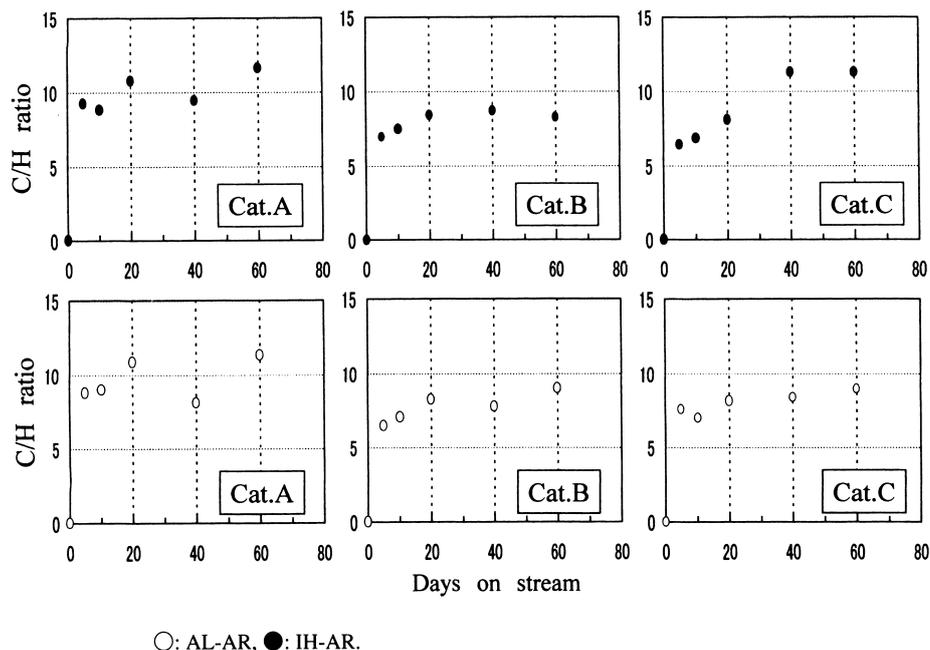


Fig. 5 Effect of Time on Stream on C/H Ratio of Deposited Coke for IH-AR and AL-AR

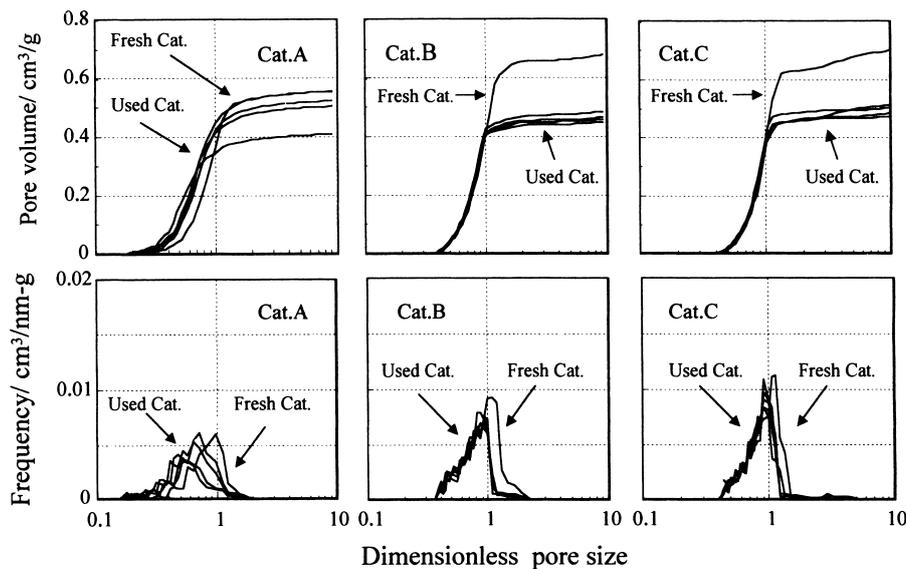
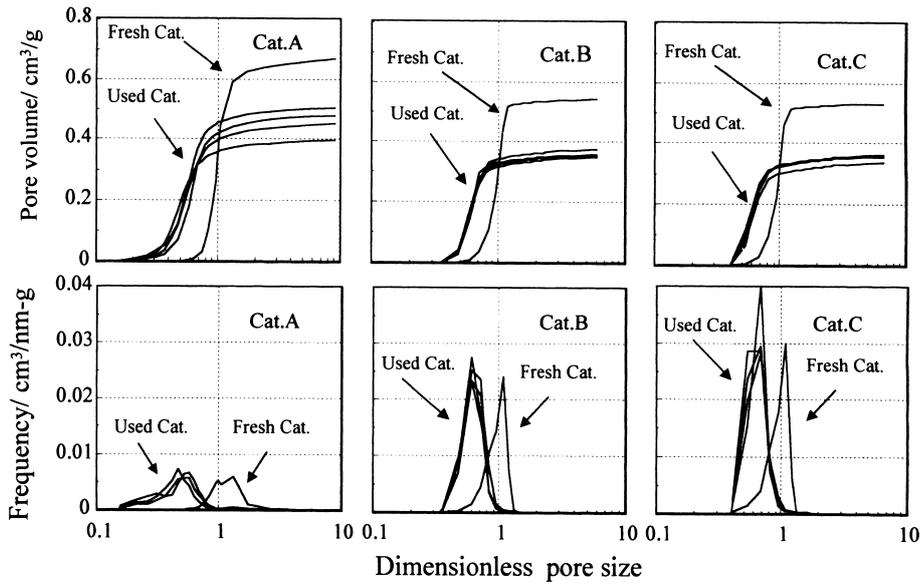


Fig. 6 Effect of Dimensionless Pore Size on Pore Volume of Used Catalyst Measured by Nitrogen Adsorption Method

元細孔容積が1を超える大細孔域の細孔容積が測定されていないためである。窒素吸着法と水銀圧入法による新触媒の細孔径を比較した場合、窒素脱吸着法ではわずかしが観察されなかった大細孔径域での細孔が、水銀圧入法では多く検出された。また、窒素吸着法で測定された平均細孔径は、水銀圧入法で得られた値より小さくなっている。さらに、窒素脱吸着法と比較して、水銀圧入法では細孔分布曲線の小細孔径域へのシフトが顕著に観察された。水銀圧入法による圧力データからの細

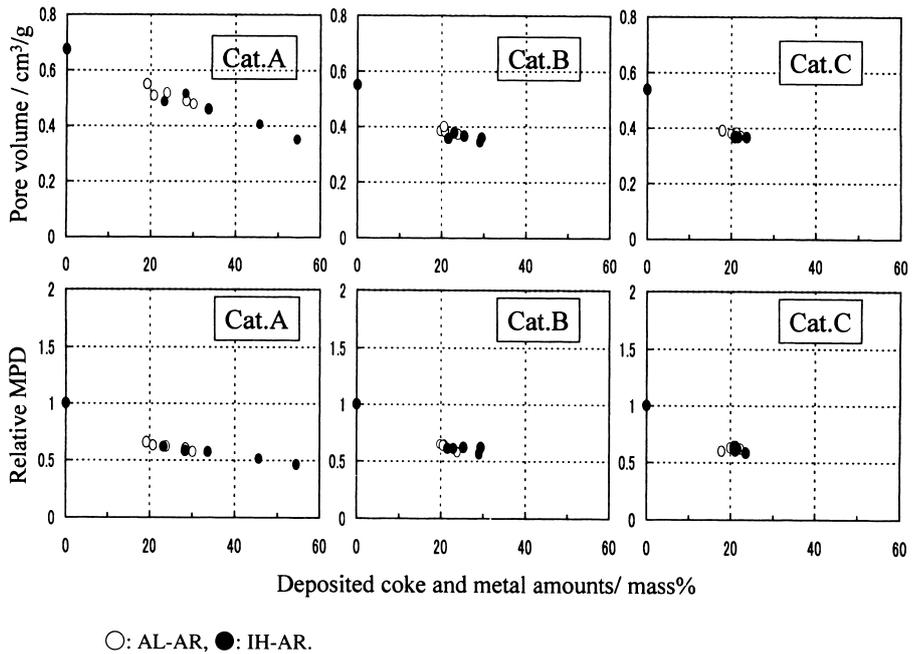
孔径の算出は、Washburn式<sup>23)</sup>を用いているが、この式には水銀の固体に対する接触角がパラメータとして含まれている。本計算では接触角はコークの有無にかかわらず一定としているが、コークやメタルたい積に伴う水銀の接触角の変化が細孔分布に影響していることも考えられる<sup>24),25)</sup>。このような点を考慮しても、水銀圧入法で測定されたCat.Aの細孔分布が触媒の物性変化を正確に表していると考えられる。

Fig. 8は、Cat.A, Cat.B, Cat.Cについて、水銀圧入法にて



Upper part: integral plots. Bottom part: differential plots.

Fig. 7 Effect of Dimensionless Pore Size on Pore Volume of Used Catalyst Measured by Mercury Porosimetry



○: AL-AR, ●: IH-AR.

Fig. 8 Effect of Deposited Coke and Metal Amount on Pore Volume and Relative Mean Pore Diameter

得られた細孔容積および平均細孔径とコークたい積量とメタルたい積量の和（たい積物量）の関係を示した。細孔容積・平均細孔径はすべての使用済触媒においてたい積物量の増加とともに減少した。特に、細孔容積はたい積物量の増加に対して直線的に減少する傾向が得られた。

Fig. 9 に各使用済触媒の窒素脱吸着法によって測定された相

対比表面積と評価日数およびたい積物量の関係を示した。Cat.B, Cat.Cの比表面積はたい積物量の増加とともに減少している。これに対して、Cat.Aの比表面積は実験開始後10日間程度で大きく増加した後、減少する挙動が観察された。この原因は明らかではないが、コークあるいはメタルが大細孔の内部に核状にたい積することにより、たい積量の小さなところでは

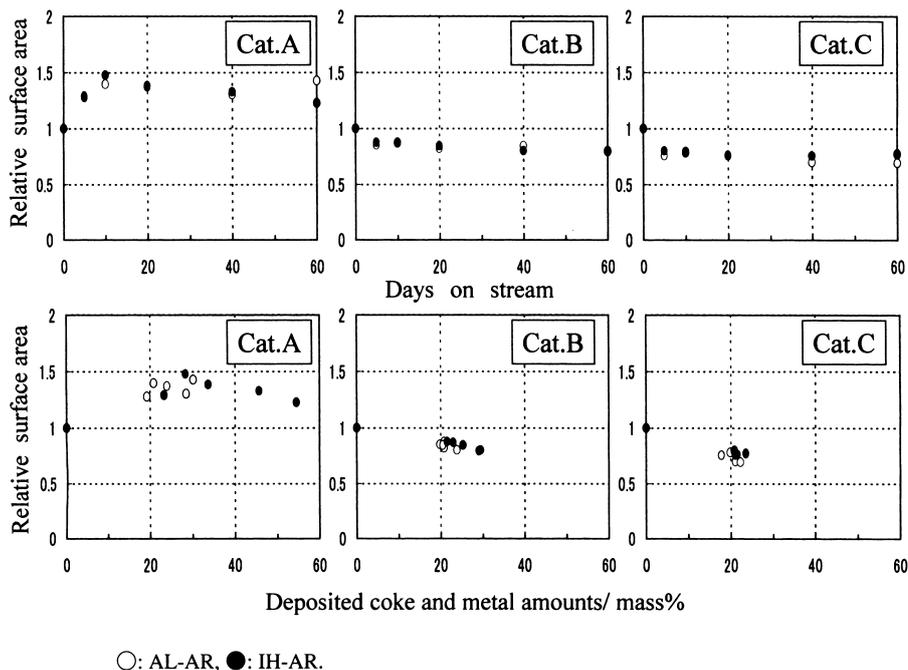


Fig. 9 Effect of Time on Stream, Deposited Coke and Metal Amount on Relative Surface Area

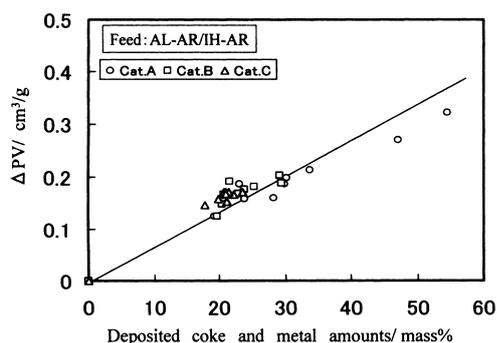


Fig. 10 Relationship between  $\Delta PV$ , and Deposited Coke and Metal

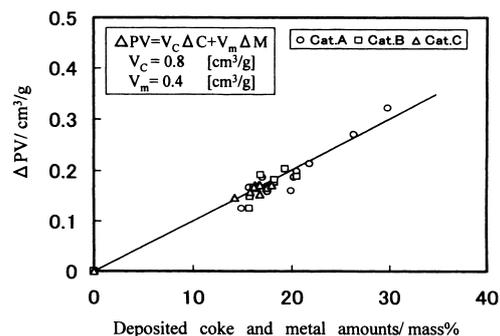


Fig. 11 Relationship between  $\Delta PV$ , and Deposited Coke and Metal Volume Calculated from Eq. (3)

新たな細孔が生成して表面積が増加したものと考えられる。しかし、たい積物量の増大とともに細孔の閉そくが生じ、比表面積は極大を通過した後、減少したものと推定される。

以上の結果から、細孔容積および平均細孔径についてはたい積物量と関連づけられることが分かった。

### 3.3. たい積コークおよびメタルの比容積

触媒にたい積するコークあるいはメタルについては、ここまで質量を用いて議論してきた。しかしながら、細孔容積あるいは平均細孔径に影響を与える要因として、質量よりも容積を用いる方が現実的と考えられる。この考察を行うため、たい積したコークおよびメタルの比容積を決定し、細孔容積の減少に与えるこれらの影響を定量化することを試みた。

コークおよびメタルの比容積を決定するにあたり、水銀圧入法で得られた細孔容積を用いた。Fig. 10 に 3 種類の触媒の細孔容積減少量とたい積物量の関係を、Fig. 11 には細孔容積減

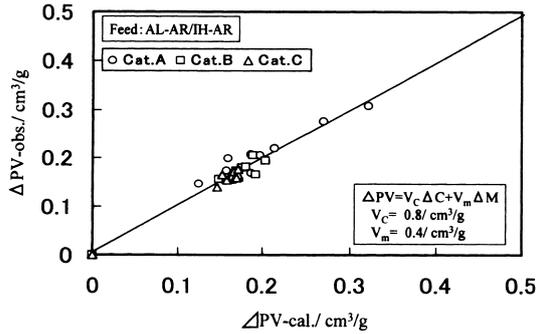
少量とたい積物容積の関係を示した。使用済触媒中にはコーク分のほかにメタル分が含まれているので、単純にはこれらの比容積を決定できないが、たい積物量と細孔容積の減少量との間に Eq. (3) の加成性が成り立つとして、Fig. 10 および Fig. 11 の直線関係から回帰分析を用いてコークおよびメタル比容積を求めた。

$$\Delta PV = V_c \Delta C + V_m \Delta M \quad (3)$$

ここで、 $\Delta PV$  は細孔容積の減少量 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]、 $V_c$  はコークの比容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]、 $\Delta C$  は単位触媒量あたりのコークたい積量 [ $\text{g}/\text{g}$ ]、 $V_m$  はメタルの比容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]、そして  $\Delta M$  は単位触媒量あたりのメタルたい積量 [ $\text{g}/\text{g}$ ] である。これらの関係から、コーク密度 ( $\rho_c$ ) およびメタル密度 ( $\rho_m$ ) をそれぞれ Eq. (4) および Eq. (5) から計算することができる。

$$\rho_c = 1/V_c \quad (4)$$

$$\rho_m = 1/V_m \quad (5)$$

Fig. 12 Comparison of Observed  $\Delta PV$  and Calculated  $\Delta PV$ 

Eq. (3) と Fig. 10 から求められたコークとメタルの比容積は  $V_c = 0.8 \text{ g/cm}^3$ ,  $V_m = 0.4 \text{ g/cm}^3$  となり、密度は  $\rho_c = 1.25 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_m = 2.50 \text{ g/cm}^3$  となった。触媒上に生成したコークの C/H 比は、Fig. 5 に示すように、触媒および活性評価時間によって変化する。しかしながら、本研究では、SOR の条件に限定したため、C/H 比の差は小さく、コーク密度を一定としても大きな誤差がなかったと考えられる。

Fig. 12 に実測された細孔容積減少量 ( $\Delta PV_{\text{obs}}$ ) と、コークおよびメタル密度とそれぞれのたい積量から Eq. (3) で計算された細孔容積減少量 ( $\Delta PV_{\text{cal}}$ ) を示した。この図より、すべての触媒上で実測値と計算値の良い一致が見られたことから、細孔容積の変化はコークおよびメタルの比容積を用いることで説明できた。また、コークおよびメタル密度は触媒劣化の程度や未使用時の触媒物性に影響を受けず、いずれの触媒においてもほぼ一定となることが示唆された。メタル密度は、実際には触媒上にたい積した Ni 分と V 分で異なることが予測される。しかし、今回は検討した試料が少数であることや、触媒を組合せ系で評価しているため中段・後段触媒のメタルたい積量が少ないことから、Ni と V を分離して求めることは行わなかった。

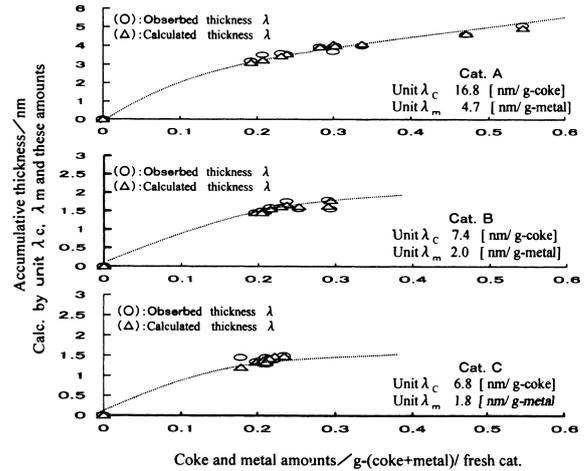
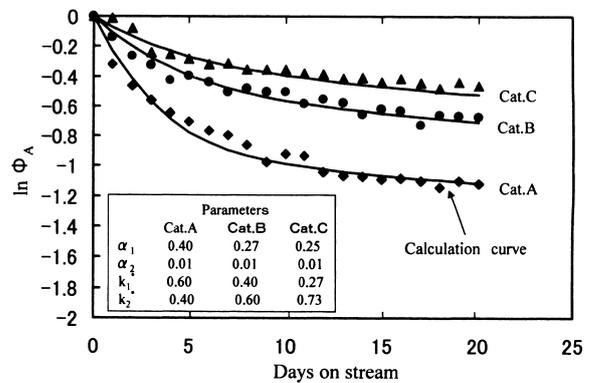
### 3.4. 触媒の物性変化と活性劣化の関係

使用済触媒を Eq. (3) で解析した結果、コーク密度はメタルの 1/2 になることが分かった。この結果は単位たい積質量あたりの細孔容積減少に及ぼす影響はコークの方がメタルよりも 2 倍大きいことを支持している。

細孔を単純な円柱と仮定し、コークあるいはメタルたい積層が細孔内に均一に成長するとして、細孔容積の減少から細孔内へのたい積層の厚さ、すなわち単位新触媒あたりのたい積層厚さ  $\lambda$  [nm] を求めた。このたい積層厚さに対するコークの寄与分を  $\lambda_c$  [nm/g-coke] とし、メタルの寄与分を  $\lambda_m$  [nm/g-metal] とすると、新触媒の単位質量あたりのたい積層厚さはその和として計算できるとして、Eq. (6) から算出した。

$$\lambda = \lambda_c \Delta C + \lambda_m \Delta M \quad (6)$$

ただし、 $\Delta C$  および  $\Delta M$  は、それぞれ単位触媒量あたりのコークおよびメタルのたい積量である。細孔容積の減少から計算した  $\lambda$  および  $\Delta C$  と  $\Delta M$  を用いて、Eq. (6) に適合する  $\lambda_c$  および  $\lambda_m$  を回帰分析から求めた。得られた  $\lambda_c$  と  $\lambda_m$  は Fig. 13 に示されているように、新触媒の物性によって変化することが分かった。また、 $\lambda_c$  と  $\lambda_m$  を比較すると、多少の誤差はあるが、 $\lambda_c$  が  $\lambda_m$  の 3 倍になった。すなわち、単位質量あたりのコーク

Fig. 13 Relationship between Accumulative Thickness ( $\lambda$ ) and Deposited Coke and Metal MassFig. 14 Relationship between  $\ln \Phi_A$  Calculated from Eq. (2) and Time on Stream for AL-AR

のたい積層厚さは、メタルのその 3 倍になり、細孔容積減少の原因が主としてコークによることを示している。

3 種類の触媒について、平均細孔径の実測値から求めた単位新触媒あたりのたい積層厚さと図中のパラメーターを用いて、Eq. (6) から計算した値とたい積物量の関係を Fig. 13 に示した。この図より、たい積物の増加とともに  $\lambda$  が増加し、反応初期におけるたい積層厚さの成長速度が、大細孔径の触媒上で大きくなっていることが分かる。単位新触媒あたりのたい積層厚さがたい積物量に対して一つの曲線で表されることから、触媒とコークおよびメタル量が分かればたい積層厚さが計算できる。

AL-AR を用いて、Table 2 に示した操作条件で、Cat. A, Cat. B, Cat. C を単独で使用し、水素化脱硫反応を 20 日間行い、活性の変化を測定した。この際、反応温度は  $380^\circ\text{C}$  一定とした。Fig. 14 に 20 日間の活性変化と総括劣化速度式 (Eq. (2)) による解析結果を示した。図から分かるように劣化挙動は触媒によって大きく異なり、Eq. (2) より求めた初期劣化係数 ( $\alpha_1$ ) は Cat. A (0.40) > Cat. B (0.27) > Cat. C (0.25) の順序となった。Fig. 15 に各触媒の初期劣化定数 ( $\alpha_1$ ) と Fig. 13 に示した単位たい積物量あたりのたい積層厚さ ( $\lambda_c + \lambda_m$ ) の関係を示す。

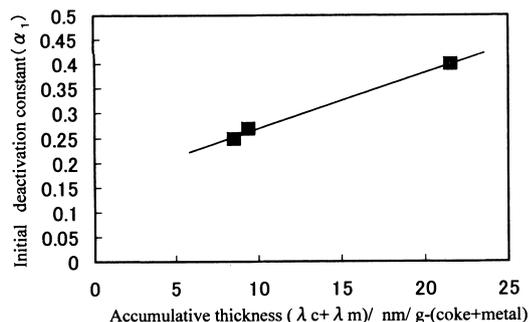


Fig. 15 Relationship between Initial Deactivation Constant ( $\alpha_1$ ) in Eq. (2) and  $\lambda_c + \lambda_m$  for AL-AR

この図より初期劣化定数はたい積層厚さとともに直線的に増加し、たい積層厚さが大きい触媒、すなわち細孔径の大きい触媒ほど初期劣化速度が大きくなった。

Fig. 4 に示したように 3 種類の組合せ触媒系では各触媒のコークたい積量に大きな違いがないにもかかわらず、Fig. 14 に示すように SOR における劣化が大細孔径触媒で速くなった。その理由は、大きな細孔径と小さな表面積を有する Cat.A ではコークたい積によってたい積層が大きな速度で成長したためと考えられる。

#### 4. まとめ

常圧残油の水素化脱硫反応を平均細孔径の異なる 3 種類の触媒を組み合わせた系で行った。SOR における評価日数を変化させて、劣化度の異なる使用済触媒を調製して元素分析および表面積、細孔容積および平均細孔径の測定を窒素吸着法および水銀圧入法で行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) コークたい積量は、反応開始 5 日目から一定の値を示すようになり、その後 60 日を経過するまでほとんど変化しなかった。
- (2) 窒素脱吸着法で得られた細孔分布曲線から、コークやメタルたい積による細孔閉塞は、大細孔径域で優先して起こることが示された。
- (3) たい積したコークの C/H 比は評価日数とともに増大する傾向を示した。特に、大きな細孔径を有する Cat.A ではその傾向が大きくなった。その理由として、Cat.A にはアスファルテンのような重質成分を細孔内に多く取り込んだためと考えられる。
- (4) コークおよびメタル密度は評価日数や触媒種に影響を受けず、ほとんど同一であった。水銀圧入法で得られたコーク密度  $\rho_c$  とメタル密度  $\rho_m$  は、 $\rho_c = 1.25 \text{ g/cm}^3$ 、 $\rho_m = 2.50 \text{ g/cm}^3$  となり、細孔容積の減少に及ぼす効果はコークの方がメタルより約 2 倍大きくなった。
- (5) 細孔を単純な円柱と仮定し、それに均一にコークおよびメタルがたい積するとして計算した結果、各触媒に対するコーク ( $\lambda_c$ ) およびメタルの単位たい積量あたりのたい積層厚さ ( $\lambda_m$ ) を求めた。また、 $\lambda_c$  および  $\lambda_m$  は触媒によって異なり、表面積

が小さく、細孔径が大きい触媒ほど大きくなった。さらに、3 種類の触媒の  $\lambda_c$  が  $\lambda_m$  の約 3 倍になることから、単位たい積量に対するコークのたい積層厚さの増加効果はメタルの 3 倍になることが分かった。

(6) 総括劣化速度式で求めた初期劣化定数 ( $\alpha_1$ ) は ( $\lambda_c + \lambda_m$ ) とともに増加した。大細孔径触媒で初期劣化速度が大きくなる理由は、表面積の違いに起因するたい積層成長の差によるものと考えられた。

#### References

- 1) Tamm, P. W., Harnsbarger, H. F., Bridge, A. G., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Div.*, **20**, 262 (1981).
- 2) Quann, R. J., Ware, R. A., Hung, C. W., Wei, J., *Adv. Chem. Eng.*, **14**, 95 (1988).
- 3) Newson, E. J., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **14**, 27 (1975).
- 4) Sahimi, M., Tsotsis, T. T., *J. Catal.*, **96**, 552 (1985).
- 5) Melkote, R. R., Jensen, K. F., *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 649 (1989).
- 6) Hughes, C. C., Mann, R., *ACS Symp. Ser.*, **65**, 201 (1979).
- 7) Takatsuka, T., Higashio, S., Hirohama, S., Wada, Y., Kajiyama, R., *Prepr. Div. Pet. Chem. ACS*, **40**, 441 (1995).
- 8) Diez, F., Gates, B. C., Miller, J. T., Sajkowski, D. J., Kukes, S. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1999 (1990).
- 9) Terman, M., Furimsky, E., Parsons, B. I., *Fuel Process Technol.*, **2**, 45 (1979).
- 10) Ramachandran, R., Massoth, F. E., *Chem. Eng. Commun.*, **18**, 239 (1982).
- 11) Bridge, A. G., "Advances in Catalytic Chemistry 2, Salt Lake City," (1982).
- 12) Prasher, B. D., Gabriel, G. A., Ma, Y. H., *Ind. Eng. Chem., Process Des. Div.*, **17**, 266 (1978).
- 13) Gutberlet, L. C., Bertolacini, J., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Div.*, **22**, 246 (1983).
- 14) Beuther, H., Larson, Q. A., Perrota, A. J., "The Mechanism of Coke Formation on Catalysts" in "Catalyst Deactivation," eds. by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier, Amsterdam (1980), p.271.
- 15) Nomura, K., Sawabe, T., Sekido, Y., Ohguchi, Y., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **24**, (4), 253 (1981).
- 16) Idei, K., Yamamoto, Y., Yamazaki, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 972 (1995).
- 17) Idei, K., Yamamoto, Y., Takehara, S., Yamazaki, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 653 (1998).
- 18) Togari, O., Takahashi, H., Nakamura, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **23**, (4), 256 (1980).
- 19) Sanders, J. V., Spink, J. V., Pollack, S. S., *Appl. Catal.*, **5**, 65 (1984).
- 20) Fleisch, T. H., Mayers, B. L., Hall, J. B., Ott, G. L., *J. Catal.*, **86**, 147 (1984).
- 21) Bridge, A. G., Reed, E. M., Tamm, P. W., Cash, D. R., 74th National AIChE Meeting, New Orleans, La., March 1979, paper No.14a.
- 22) Beuther, H., Schmid, B. K., Section 3, Paper 20th, 6th World Petroleum Congress, Frankfurt, Germany, June 1963.
- 23) Washburn, E. W., *Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A.*, **17**, 115 (1921).
- 24) Lowell, S., Shields, J. E., *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 192 (1981).
- 25) Lowell, S., Shields, J. E., "Powder Surface Area and Porosity," 2nd ed., Chapman and Hall, London (1984), p.126.

## 要 旨

## 運転初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

2種類の常圧残油 (AR) の水素化脱硫反応を平均細孔径の異なる3種類の触媒を組み合わせて行い, 操作日数を変化させてコークおよびメタルたい積量の異なる使用済触媒を得た。これらの元素分析および物理性状の測定 (窒素脱吸着法・水銀圧入法) を行い, 初期活性劣化に及ぼすコークおよびメタルたい積の影響を定量的に検討した。

水銀圧入法による平均細孔径から算出されたコーク密度 ( $\rho_c$ ) およびメタル密度 ( $\rho_m$ ) は操作日数や触媒種を変化させても同一であり, それぞれ  $\rho_c = 1.25 \text{ g/cm}^3$ ,  $\rho_m = 2.50 \text{ g/cm}^3$  となった。この結果から, コークたい積が細孔容積の減少に及ぼす影

響はメタルのその約2倍になった。また, 細孔を単純な円柱と仮定して, 平均細孔径の減少から計算されたコークのたい積層厚さ ( $\lambda_c$ ) およびメタルのたい積層厚さ ( $\lambda_m$ ) は, 触媒によって異なり, 表面積の小さな細孔径の大きい触媒ほど大きくなった。総括劣化速度式で求めた初期劣化定数 ( $\alpha_1$ ) はたい積層厚さ ( $\lambda_c + \lambda_m$ ) とともに増加した。

これらの結果より, 単位たい積量あたりのたい積層厚さはコークの方がメタルより3倍以上大きく, 運転初期 (SOR) での触媒劣化機構が主にコーク劣化で進行することを定量的に示すことができた。