

触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

直接脱硫触媒の活性劣化とその対策（その1）

鹿兒島大学 名誉教授 高橋 武重

本解説の目的

触媒の活性劣化研究は、古くからおこなわれている。その原因や対策についても多くのことが知られているが、極端に言えば、一つの触媒反応系に固有の劣化機構がある。そのため、活性劣化と一括りにして述べるのが難しいと考えられる。

この解説では、石油精製の中の残渣油の水素化脱硫（HDS）と呼ばれるプロセスに対して、触媒の活性劣化とそれから導き出される劣化対策の基本的考え方について筆者らが行った研究を中心にして記す。かなりの分量があるため、2回に分けて掲載することにした。残渣油のHDS反応に限定しているため、その内容はかなりマニアックである。本解説は大学院修士課程学生の講義用に書かれたものを土台としているので、石油精製に携わらない読者でも理解できると考えられる。その反面、石油精製の専門家にとっては釈迦に説法のように感じられると思う。ここでは、第1部として全体の緒言、アスファルテンを注目するに至った研究結果について記す。第2部ではアスファルテンの解説とその構造等について吸着実験と反応実験から解説し、これらの結果からどのように触媒を配置すればよいか、特に反応系の最上流部に配置するガードリアクターを模した実験から記し、活性劣化を防止するための提言を示す。図表の番号は第1部と第2部を通して一連の番号で示す。

第1部アスファルテンによるコーク生成

1-1 緒言

原油を常圧蒸留塔で処理して石油ガス、

ナフサ、灯油そして軽油を沸点順に取り出す。この操作で蒸留塔の底部から取り出されるのが残油（Atmospheric Residue: AR）である。1960年代まで、この留分は重油としてボイラーあるいは発電所の燃料として使用されていた。原油中の硫黄含量は産地によって大きく変化するが、AR中の硫黄含量は、原油よりも大きくなることは共通している。すなわち、蒸留によって硫黄を含む化合物はARに濃縮される。重油を燃焼すると硫黄酸化物が生成し、これが酸性雨あるいは喘息の原因になっていた。大気中の硫黄酸化物濃度を減少させるために硫黄酸化物を排煙から除去する方法と燃料の重油の中からあらかじめ除去する方法の両方が採用されてきた。硫黄酸化物の少ない天然ガスが利用されるようになり、重油の使用量が減少し、一方ガソリンあるいは灯油の需要が増加してきた。これとともにARを処理して硫黄含量の小さな軽質油を合成するプロセスが重要となり、脱硫プロセスはますます重要になってきた。

硫黄含量の少ない軽質油を製造するため、ARを減圧蒸留して軽質分を回収し、この中から硫黄を除去する方法（間接脱硫）とARから直接硫黄化合物を除去する方法（直接脱硫）の二つが採用されている。ここでは、後者の直接脱硫に使用される触媒の活性劣化について述べる。

重質油に含まれる硫黄化合物は、チオール、スルフィド、ジスルフィドあるいは芳香族環をもつチオフェン類の形で存在している。硫黄化合物は触媒を用いて水素化して硫化水素の形で除去するが、同時に炭化水素の分解が進行する。すなわち、重質油の軽質

化が起こる。また、ARに含まれる不純物として硫黄化合物の他にバナジウムあるいはニッケルのような金属類および窒素化合物が存在し、水素化脱硫（HDS）と同時に水素化脱メタル（HDM）および水素化脱窒素（HDN）が進行する。このため、直接脱硫を水素化処理プロセスと考えるほうが本質に合っている²⁾。しかし、石油精製で用いられている触媒プロセスは水素化反応が主であるため、脱硫以外にも多くの水素化プ

ロセスが存在するのであるが、ここでは古くから使用されている脱硫という呼び方を採用する。

使用される触媒は、基本的には γ -アルミナにモリブデンとニッケルあるいはコバルトを含浸法で担持して調製される。 γ -アルミナにコバルトおよびモリブデンを担持した脱硫触媒のそれぞれの担持量と脱硫触媒活性の間には、Fig.1のような関係がある。

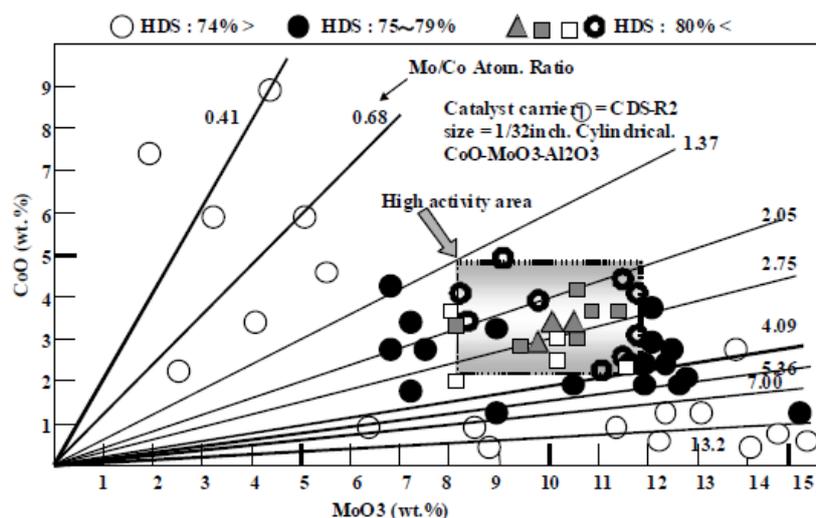


Fig.1 脱硫触媒の活性に及ぼす MoO₃, CoO 含有量の影響

脱硫率が 80wt%を超えるハンチングの入った領域が高活性であることが知られている。すなわち、助触媒として添加するコバルトが 2 から 5wt%、主触媒のモリブデンが 8 から 12wt%の領域である。市販されている脱硫触媒中の金属担持量と Mo/助触媒比はこの範囲内に含まれている。残油の直接脱硫装置には、機能が異なる 500 ないし 1000 トンの触媒が数基の固定層反応器に充てんされる。原料の上流側より AR に含まれる固形物を除去し、同時に初歩的な脱硫を行うためのガード触媒が充てんされ、ついでメタル類を除去するための脱メタル触媒が続き、耐メタル脱硫触媒、仕上げ用脱硫触媒の順に充てんされる。³⁾ また、仕上げ用脱硫触媒が充てんされている反応器には、重質油の軽質化を促進するための固体酸を主体とする水素化分解触媒が充てんされることもある。これに対して、AR を減圧蒸留して得られた重質油(VGO:

Vacuum Gas Oil)の間接脱硫では、メタル類あるいは重質な炭化水素が分離・除去されているため、触媒の充てん構成も比較的簡単である。

直接脱硫触媒の活性劣化の原因は大きく二つに分類されている。一つは不純物として混在するメタル類の触媒表面への堆積であり、もう一つは反応で生成するコークと呼ばれる炭素質の大きな炭化水素の触媒表面への沈着である。重質油中のメタル類は主としてポルフィリンのような化合物と錯体を作る有機金属化合物として存在し、触媒上で分解し、金属単体あるいは硫化物になる。直脱装置を通過するメタル類の量は、重質油あるいは原油を分析することで求められるので、その堆積速度は濃度と通過する AR の量から比較的簡単に予測できる。これに対して、コーク生成速度は AR の種類、触媒の性能そして反応条件によって大きく変化するため、活性劣化の予測は簡単

ではない。

1-2 アスファルテンの構造と物性

重質油からコークが生成するプロセスに原油中に含まれているアスファルテン (Asphaltene: ASP) が深く関与していることが知られている。ASP は n-ヘキサンあるいは n-ヘプタンのような脂肪族溶剤に不溶で、トルエンのような芳香族溶媒に可溶な重質成分と定義されているが、その本質についてはわからない点が多い。過去の研究によると、ASP は多環芳香族を中心として、これに脂環化合物および脂肪族側鎖が結合した化合物で、その平均分子量は原油の種類により数千から数万になると報告されている。⁴⁾ また、ASP はマルテンと呼ばれる分子量がやや小さな重質成分と会合して存在し、温度の上昇とともに会合を解くと言われている。ASP 研究を難しくしているのは、これが多くの化合物の混合体であると同時にマルテンとの会合状態に再現性がないことである。すなわち、重質油から分離した ASP を加熱して会合状態を変化させると、元の状態に戻らない。このため、一度人為的な操作を施すと、その分子量、物性等が変化するので、科学的な研究が困難である。そして、原油に含まれるメタル類及び硫黄化合物の半量が ASP に含まれている。

アスファルテンの構造を正確に決定することは難しいが、機器分析、元素分析あるいは分子量分布からその構造のモデル化が行われている。その一例を Fig.2 に示す⁵⁾。

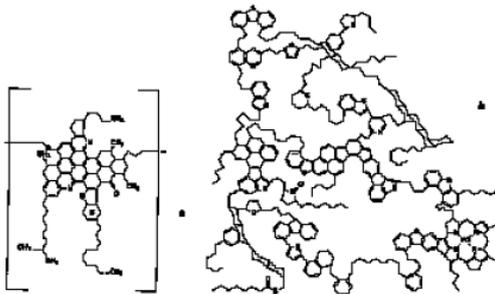


Fig.2 アスファルテン分子のモデル

この中の多縮合環を平面で表し、ASP が縮合している様子を Fig.3 に示す。ASP は弱い van der Waals 力によって結合して、低

温度では巨大分子のように振舞う。

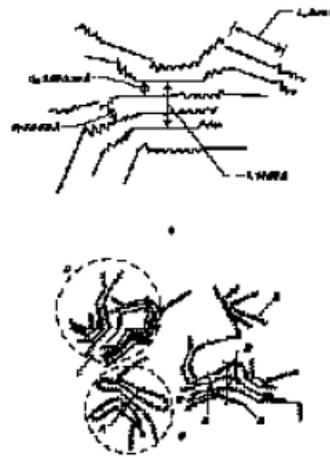


Fig.3 アスファルテンの会合状態の一例

ただし、一つ一つの van der Waals 力は小さいが、これが多数集まることにより、物理吸着しているガスあるいは液体間の結合よりも大きくなっている。このように会合したアスファルテンは、重質油中ではさらにマルテンを介して会合している。その模式図を Fig.4 に示した⁵⁾。

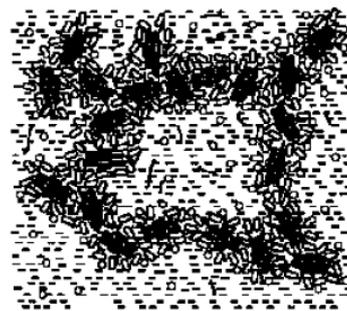


Fig.4 アスファルテンとマルテンの会合状態の予測図

ここで、黒で塗られた ASP に小さい短冊で示したマルテンが会合し、さらにアスファルテン同士が会合し、その直径は 20 μm に及ぶことが報告されている。ただし、後者の結合力は弱くて、重質油を 200 $^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱することにより、一部が会合を解くと言われている。

ASP の分解温度を示差熱分析計で測定すると、原油の産地により異なるが、350 $^{\circ}\text{C}$ ないし 380 $^{\circ}\text{C}$ から急速な分解が始まる。この

ことは、ASP を構成する脂肪族鎖がこの温度で切断されたことを示唆している。分解が進行すると、多縮合環と脂肪族鎖になるが、多縮合環は安定なラジカルとして存在する可能性が高い。そして、このラジカル同士が再結合してより分子量の大きな ASP になり、さらに重合が進むと **dry sludge** と呼ばれる固形状の炭素が析出する。この一部が触媒表面に堆積してコークとなり、活性劣化を引き起こしたと考えられる。

第 1 部では、コーク劣化に対して ASP の物性等が影響を与えることをパイロットプ

ラントによる実験結果から解説する。

1-3 AR 脱硫用触媒

前述したように直脱用反応器に充てんされる触媒は 1 種類ではない。狭雑物を取り除くためのガード触媒を別にすると通常 2 種類に分類される。原料油の上流側には、脱メタル触媒(本稿では最初に DM とつけている)が充てんされ、下流側には脱硫触媒 (R とつけている)が充てんされる。

この解説で使用した触媒の一例を Table 1 に示した。

Table 1 各種触媒の物性と活性金属の担持量

Catalyst Name	CDS-R7	CDS-DM1	CDS-R9	CDS-R2
Size (inch)	1/22 Trilobe ←	←	←	←
S.A. (m ² /g)	185	175	200	220
P.V (ml/g)	0.65	0.63	0.65	0.62
P.D (nm)	14.0	14.4	12.6	10.6
ABD (g/ml)	0.50	0.50	0.54	0.53
CBD (g/ml)	0.61	0.60	0.64	0.63
MoO ₃ (wt.%)	12.0	3.3	12.0	12.0
CoO ₃ (wt.%)	1.0	—	1.0	1.0
NiO (wt.%)	1.5	0.7	1.5	1.5
V ₂ O ₅ (wt.%)	—	4.0	—	—
Carrier	③	③	②	①

①:細孔径=11nm、②:細孔径=12.5nm、③:細孔径=14nm

脱硫触媒では、モリブデン含量が 12wt% にされているが、この触媒ではニッケルとコバルトの両方が助触媒として使用されている。CDS-DM1 で示した脱メタル触媒では、活性金属量が脱硫触媒よりも小さくするのが一般的である。また、脱メタル触媒にはバナジウムの酸化物が同時に担持されている。

アスファルテンは大きな分子であるので、これを触媒で除去する際、その活性は使用する触媒担体の細孔径に依存すると言われてきた。この常識が正しいかどうかを実験的に検討するため、 γ -アルミナの平均細孔径のみが異なる触媒を調製し、これを Table 1 に示した。当然のことであるが、平均細孔径を変化させることにより、比表面積が変化する。本解説では、Table 1 に示した以外の触媒を使用することもあるので、その時には必要な数値を図表に書き込む。担体

として使用される γ -アルミナの製造法については、西村が詳しくまとめている²⁾ので、ここでは記さない。平均細孔径を変化させるために、ここでは主として熟成時間を制御して行った。

活性金属をアルミナ担体に担持する方法は含浸法であるが、高活性触媒を調製するためには、2 種以上の金属を含浸させるときの含浸順序、活性金属水溶液の濃度、含浸液の pH、含浸させるときの温度等の詳細については、本触媒の提供者からデータを得ることができなかった。

直脱装置においては固定層に気体の水素と一部蒸気相になった液体の重質油が並流で流下するスラリー流れである。また、触媒は直径が 3mm 程度、長さ 5cm 程度の大きさである。形状は円柱が主であるが、気液の接触を良くするために三つ葉のクローバー型あるいは四葉のクローバー型に成型

されたものもある。気液固の三相が関与するトリクルベッドリアクターでは、熱の移動は容易であるが、偏流が起こりやすいので、触媒層の充てんには注意が必要である。

1-4 アスファルテンによる活性劣化と細孔径の関係

わが国で利用される原油の多くはサウジアラビア、アラブ首長国連合あるいはキューブのような中東から輸入されている。直脱用触媒も中東産の重質油を処理するように設計されている。筆者らは、中東原油よりも硫黄含量が小さく、また軽質な南方原油の直接脱硫を中東原油で使用した触媒を用いて行ったところ、コークによる活性劣化が急速に進行することに遭遇した。中東原油と南方原油の ASP を比較したところ、

南方原油の分子量が大きく、また脂肪族鎖が長く、熱分解温度が低いことが分かった。この結果から ASP の性状について吸着法あるいは機器分析を併用して明らかにし、さらに触媒表面に堆積したコーク量に及ぼす担体の性状との相関を明らかにすることを目的として研究を開始した。⁶⁾ この研究を開始する端緒となった南方原油から分離した AR の直脱触媒の活性劣化について簡単に述べる。

1-5 南方原油から得られた常圧残さ油の水素化脱硫について

水素化脱硫反応に使用したパイロットプラント型の反応装置を Fig.5 に示した。

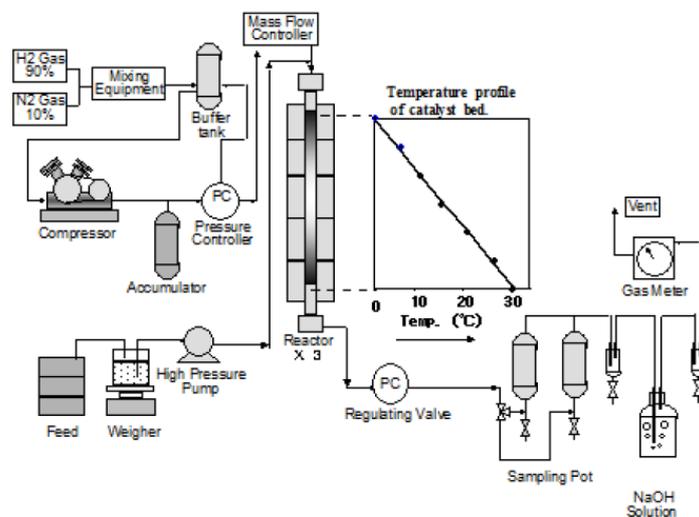


Fig.5 HDS パイロットプラントの概略図

反応装置は内径が 50mm の管型反応器で、水素化脱硫で観察される温度上昇を再現するため、反応器の周囲を 5 分割して入口から出口にむかって 30°C の昇温をさせている。また、この反応器を直列に 3 台接続することも可能である。

原料油は計量器を通過したのち、高压ポンプで反応器内に供給される。また、水素は 10% の窒素と混合したのち、コンプレッサーで昇圧されて反応器に供給される。反応器内の圧力は反応器出口の制御弁で一定になるようコントロールされている。反応器を出た原料とガスの混合物は、減圧され

たのち、サンプリング部に供給される。また、発生する硫化水素を除去する目的で水酸化ナトリウム水溶液内を通過し、最後に気体の流量がガスメータで測定される。Table 2 には今回行った油種の性状と実験条件を記した。反応条件の中で、LHSV は Liquid Hourly Space Velocity のことで、空塔体積を基準とした原料 AR の供給速度を示す。この値が 0.30hr^{-1} であるので、1 時間当たり反応器体積の 0.30 倍の AR を供給したことになる。

Table 2 パイロットプラント実験条件と原料油の物性

Reaction Conditions		
LHSV (l/hr)	0.30	*-1 Partial Pressure of Hydrogen (H_2) *-2 Weight Average Temperature of Catalyst bed. *-3 Conradson Carbon Residue
P. P. H_2 *-1 (Mpa)	15.45	
WAT *-2 ($^{\circ}C$)	370-415	
H_2 /Oil (Nm^3/KL)	850	
H_2 Purity (mol %)	90	
Operation target:		
Prod. CCR *-3	\Rightarrow 3.0 wt. % constant.	
Properties of Feed oil		
Type of Feed	AR	Aliphatic Arab. Medium
Density (@ $15^{\circ}C$)	g/ml	0.932 0.983
Sulfur	(wt.%)	0.163 3.75
Nitrogen	(ppm)	2,720 2,190
Vis.	(cSt @ $50^{\circ}C$)	521 1,021
MCR	(wt.%)	6.9 11.7
n-C7 ins. Asph.	(wt.%)	1.5 6.1
Ni/V	(ppm)	34/0 23.67

また、WAT は Weight Average Temperature のことで、反応器内の代表温度と考えてよい。石油精製では、生成油中の硫黄含量あるいは重質成分含量を設定し

て、設定のようにならない時には温度を上昇させる操作が行われる。その代表的な曲線を Fig.6 に示す。

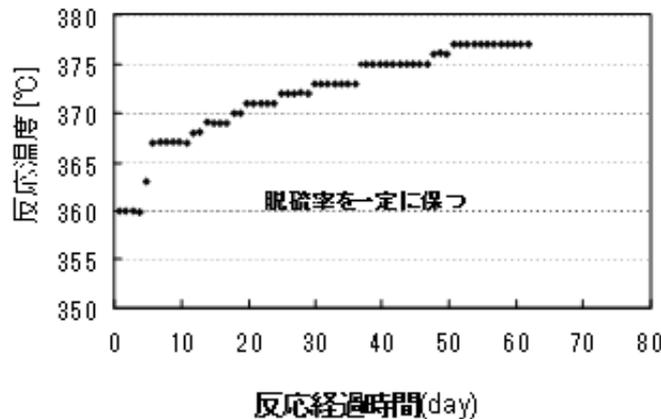


Fig. 6 重質油の水素化脱硫プロセスにおける温度制御

ここでは、脱硫率を一定に保つ操作が行われている。よって、反応温度(ここでは WAT)の上昇速度が活性劣化速度を表す。Fig.6 では反応温度が $360^{\circ}C$ から $377^{\circ}C$ まで 62 日間で上昇している。一般に反応温度が $405^{\circ}C$ を越える前に反応を停止して、触媒の交換を行う。 $405^{\circ}C$ を超えると、触媒がコークにより接着されて廃触媒の取り出しが出来なくなるからである。よって、 $405^{\circ}C$ を上限温度とする。水素/原料比は AR の単位流量当

たりに供給する標準状態での水素流量を示している。これが小さいと反応温度の異常な上昇等が観察される。また、CCR は Conradson Carbon Residue と呼ばれ、重質成分の中で気化して燃焼しない成分を示している。この操作では、生成油中の CCR が 3.0wt% 以下になるような条件で操作されている。

Table 2 の下段は使用した南方系 AR と Arabian Medium と呼ばれる標準的な中東

系 AR の物性を対比して示した。密度および粘度は AR の重質度を示し、これが大きいほど重質と判断される。また、MCR は Micro Carbon Residue と呼ばれ、AR 中に混在する微細な炭素のことである。最後の Ni/V は AR に含まれているニッケルおよびバナジウムの含量を質量 ppm で示した。前

述したように Aliphatic と記載された南方原油はすべての点で Arab. Medium と記載された中東産 AR よりもはるかに軽質であり、特に硫黄含量は 1/20 程度であり、水素化脱硫は容易であると考えられた。

Fig.7 に Table 2 に示した条件で行った時の WAT 対反応経過時間の関係を示した。

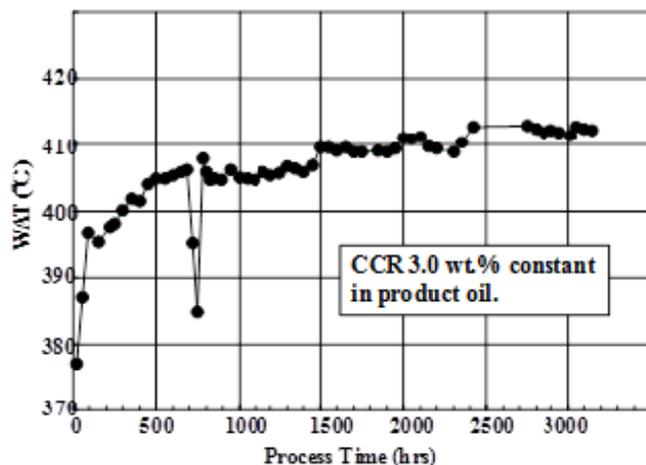


Fig.7 高アリファティック油を使用し,CCR 一定条件下での WAT と反応時間の関係

当初 377°Cであった WAT は反応開始後の短い時間で上限温度の 405°Cを超えて、2000 時間後には 410°Cになった。同一条件で行った中東産 AR の関係は示していないが、反応開始後の短い時間に 370°Cを超え

るが、その後 8000 時間反応を行っても 405°Cを超えることはなかった。Table 3 には、反応終了後に取り出した触媒の物性を示した。

Table 3 高アリファティック油を処理後触媒の物性変化

(A) Properties of typical spent catalysts from commercial unit Arab. Medium AR. Catalyst life: throughput base 100% (8,000 hrs)

Catalyst Name	DM2	HT95	HT25
MOC (wt%)	0.0	90.0	0.0
Coke (wt%)	0.0	31.5	0.0
SA (in %g)	19.0	44	200
PV (in %g)	0.74	0.06	0.63

MOC: Metals (Ni+V) On Catalyst. wt.% / Fresh Catalyst.

(B) Properties of spent catalysts from pilot test unit with Aliphatic AR. Catalyst life: throughput base 40% (3,200 hrs)

Catalyst Name	DM2	HT95	HT25
MOC (wt%)	0.0	15.0	0.0
Coke★ (wt%)	0.0	51.5	0.0
SA (in %g)	19.0	14(?)	200
PV (in %g)	0.74	-	0.63

★ Very pasty material (coke) was deposited on the spent catalyst, which was soluble to the Hexane but not soluble to the Gas Oil.

この系では、脱メタル触媒(DM2)が 40vol%、耐メタル脱硫触媒(HT95)が 20vol%そして

仕上げ用脱硫触媒が 40vol% 充てんされている。上段が同一触媒を使用して実機を用いた時の Arabian Medium を処理後の触媒の物性であり、下段がパイロットプラントによる結果である。反応経過時間は実機では 8000 時間であるが、パイロット実験では 3200 時間である。最初の MOC とは Metal on Coke を示し、触媒表面上に堆積した金属類の含量を充填した新鮮触媒の何パーセントであったかを示している。実機は 8000 時間使用したため、DM2 における MOC が大きくなっている。それに対して、(B) で示した南方産 AR では、反応時間が短いと原料油中の金属類含量が小さいた

め、MOC は小さかった。コーク含量は、中東産 AR では充てんしたすべての触媒に 30% から 35% の間で堆積した。それに対して、南方産 AR では 50% から 70% と反応時間が短い割に多くのコークが堆積していた。さらに、このコークには粘着性物質が存在することが分かった。これらの結果は、この触媒の活性劣化がコークの堆積にあり、しかも炭素質にはならない炭化水素が触媒表面上への堆積にあることを示唆していた。Fig.8 には南方産 AR に中東産 AR を混合して処理し、反応開始後 1000 時間のときの水素化脱硫活性(HDS)と水素化脱金属活性(HDM)と反応温度の関係を示した。

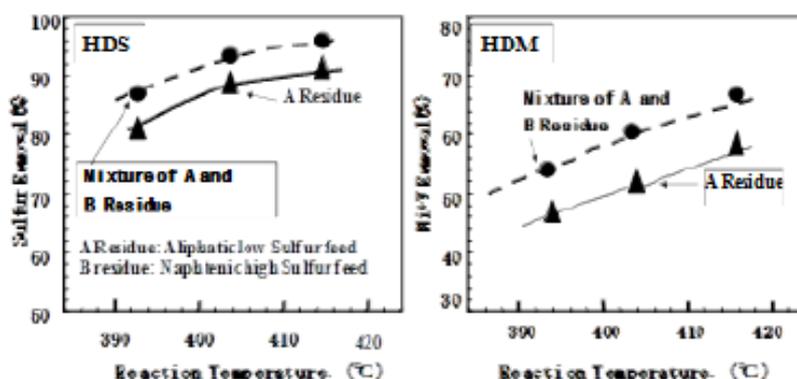


Fig.8 高アリファティック油(60wt%)と AR-ME(40wt%)の混合原料を用いたときの脱金属, 脱硫活性の反応温度変化

中東産 AR を混合することにより、すべての温度で HDS、HDM 活性が向上した。これらの結果を説明するためには、Table 2 に示した AR の物性値以外の要因を探ることが大切であることを示していた。二つの

AR から ASP を分離・回収し、その分析を行った。これらの分析値をプログラムに入力して、ASP の平均的な形状を図示した。その結果を、南方系 AR について Fig.9 に、中東系 AR については Fig.10 に示した。

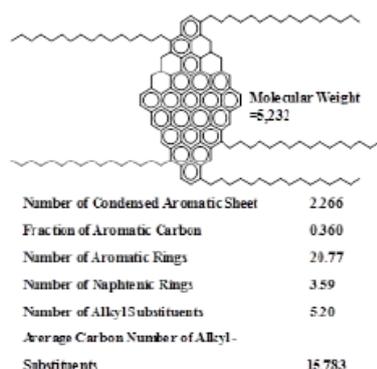


Fig.9 南方産原油から分離されたアスファルテンの推定構造式

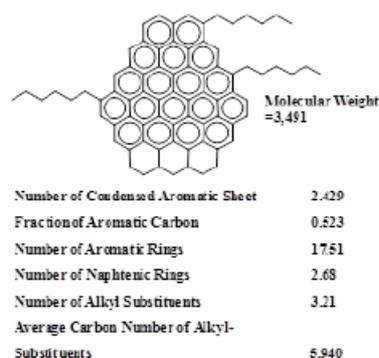


Fig.10 中東産原油から分離されたアスファルテンの推定構造式

これらの図の下に記されているのが、作図をするために使用したパラメータである。南方系 AR の平均分子量は中東系 AR の値よりも大きくなっている。それに従い、芳香族環の縮合数、脂肪族環の総数も大きくなっている。これが熱分解あるいは接触分解するとき、芳香族環の残基が生成し、重合反応を起こしてコークになると考えられる。また、この中に多くの脂肪族鎖あるいは脂肪族環を含むため、コークの一部が粘着性を示したと推定された。しかしながら、Fig.9 および Fig.10 に示した ASP のモデルは、あくまで参考資料であって、前述した ASP の複雑な温度挙動を説明することはできない。そこで、より ASP の実態に迫ることを考え、反応温度付近における吸着実験を異なる細孔径を持つ 3 種類の担体を用いて行った結果を第 2 部で解説する。さらに、第 2 部では活性劣化に及ぼす細孔径の影響について検討した。

引用文献

- 1) Japan Energy & Technology Intelligence, 49(6), 43(2001)
- 2) 西村陽一、高橋武重、”工業触媒”, 培風館、(2002)
- 3) Cooper,B., Bartholdy,J., Nielsen,N., Prep. ACS Div. Petrol. Chem., 38, 386 (1993)
- 4) Hori,Y., Takatsuka,T., Petrotech, 26, 230(2003)
- 5) Mullins,O.C., Sheu,E.Y., ed., “Structures and Dynamics of Asphaltenes”, Plenum, pp.1(1998)
- 6) Higashi,H, Takahashi,T and Kai,T., Catal.Surveys from Japan, 5, 111 (2002)
- 7) Idei,K.,Takahashi,T., and Kai,T., J.Jpn.Petrol.Inst., 45, 295(2002)
- 8) Higashi,H., “Doctor Thesis for Kagoshima University”, pp.1(2003)