

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2）

鹿児島大学 名誉教授 高橋 武重

2-1 緒言

前の解説では、アスファルテン（ASP）の構造が異なると活性劣化挙動が大きく異なることを示した。また、ASPの構造を機器分析の結果を利用して模式的に作成した。しかし、これらの結果は比較的低温で行った実験から得られたデータを基礎にしていて、反応温度に近い高温ではその構造や物性が異なると考えられた。そこで、新たに装置を作成して、反応条件と近い操作条件で吸着実験を行った。さらに、活性劣化に及ぼす細孔径の影響を比較的硫黄含量が大

きな残渣油（AR）を用いて行った。さらに、活性金属の担持量が小さなガード触媒に焦点を当てて、触媒層全体の活性劣化に及ぼすガード反応器の温度制御の影響について検討した。最後に、今回の実験から導き出せるアスファルテンの処理に対する一つの提言を結論として記した。

2-2 アスファルテンの吸着実験

アスファルテンの担体への吸着挙動を測定するため、Fig.11のような装置を新たに作成した。

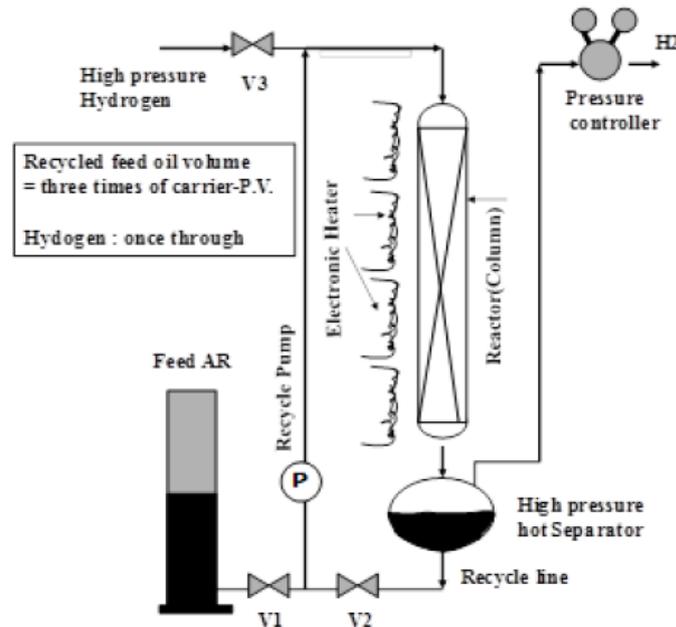


Fig.11 担体へのアスファルテン吸着装置

中央部におかれた反応管に加熱処理をして 酸性度を除去した所定量の γ -アルミナを

充填した。液溜から細孔容積の3倍量のARを高温分離器に移し、高圧ポンプを用いてARを触媒層に循環させた。このとき、水素化脱硫と同一の条件にするため、水素を反応管内に供給した。所定温度に保ち、ARを8時間循環させたのち停止し、触媒層に吸着できないARを触媒層から回収するため、12時間温度を下げながら放置した。高圧分離器からARを回収し、アスファルテン濃

度、硫黄含量等を測定した。

実験に使用した細孔径の異なる3種類の細孔径分布をFig.12に示した。細孔径は同一原料から同一方法で調製したアルミナの熟成時間を変化させることにより制御した。ここで、細孔径の小さな方から①、②そして③と名付けた。また、細孔分布曲線より細孔径がかなりそろっていることが分かった。

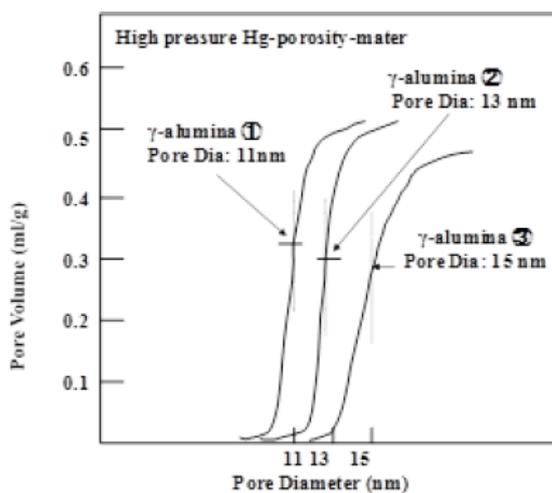


Fig.12 担体①、②、③の細孔分布(熱処理した γ -アルミナ)

Fig.13に触媒に吸着されたARと高温分離器に残されたAR中のASP濃度と吸着温度との関係を示した。ASPは温度の上昇とともに触媒層に吸着された。また、低温では細孔径によりASP濃度に差があるが、温度が400°C以上になると担体による差はほ

んど見られなかった。Fig.13にひかれた8.2wt%が原料中のASP濃度である。吸着温度とともに急速に担体層への吸着量が増加することから、温度とともに会合を解いて比較的小さくなったARが選択的に担体に吸着されたことを示している。

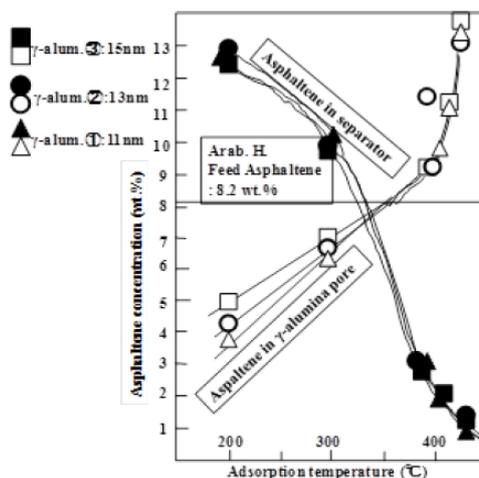


Fig.13 担体①、②、③へのアスファルテンの吸着量と温度の関係

Fig.14 には、高温分離器に残った AR 中の硫黄濃度と吸着温度の関係を示した。温度

が低いところでは、細孔径の大きな担体を用いた時の硫黄濃度が大きくなっている。

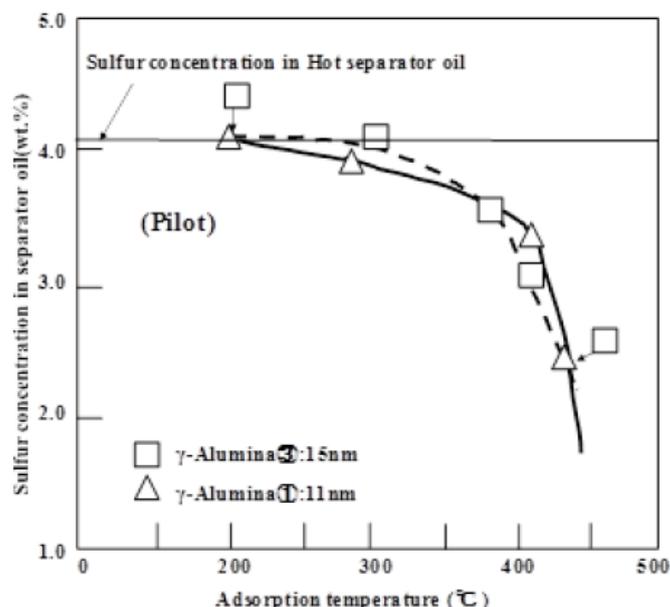


Fig.14 担体①及び③に吸着したアスファルテンの硫黄含量

すなわち、大きな細孔には硫黄化合物が吸着されなかったことを示唆している。しかし、硫黄含量が原料 AR の含量と大きく変化しないことから、吸着に対する硫黄の影響は小さかった。吸着温度の上昇とともに高温分離器内の硫黄含量が急速に減少していることから、硫黄を含む ASP が優先的に担体に吸着されたと考えられる。脱硫触媒の担体として γ -アルミナが利用されているが、単に細孔径、細孔容積あるいは表面積のような物理的な要因ばかりでなく、アルミナが硫黄化合物との親和力が大きいことも選択される要因として考えられた。

2-3 細孔径の異なる触媒による水素化脱硫反応

水素化脱硫反応の活性あるいは寿命に及ぼす担体の細孔径の影響については、多く

の報告がある。しかしながら、細孔径の異なるアルミナが使用されるが、このときアルミナの原料及び調製法が異なるため、市販の触媒では細孔径だけの影響を取り出すことが難しかった。本研究では、前述したように同じ原料、同じ方法で調製したアルミナを使用し、同じ方法で脱硫触媒にして細孔径だけの影響を明らかにした。これまで、細孔径についてはアスファルテンの直径が 10nm 程度であるとして、これが拡散できる大きな細孔が有利であるとの報告がなされていた。これとは別に、水素化脱硫 (HDS) 反応に最適な細孔径が存在するとの報告もあった。ここでは、Fig.5 に示したパイロット型の実験装置を用いて、実験を行った。使用された触媒の物性を Table 4 に示した。

Table 4 HDS及びHDM活性に及ぼす担体の細孔径の影響

Catalyst Pore Diameter (nm)		10.0	12.0	12.5	14.3
ABD	(g/ml)	0.53	0.53	0.52	0.50
CBD	(g/ml)	0.63	0.63	0.62	0.61
S.A	(m ² /g)	220	210	210	180
P.V	(ml/g)	0.55	0.63	0.66	0.64
Size	(inch)	1/22 T			
Active Metals		NiO	CoO	MoO ₃	
	(wt.%)	1.5	1.0	13.0	
Carrier : CCIC Standard γ -Alumina.					
Feed Oil	Kuwait AR				
S.G.	@ 15 °C	0.956			
Sulfur	(wt%)	3.77			
Total Reaction Pres.	(MPa)	15.0			
LHSV	(hr ⁻¹)	1.0			
H ₂ /HC	(Nm ³ /KL)	700			
Hydrogen purity	(%)	90			
Reaction temp.	(°C)	390			
Sulfiding and start up:					
Off Gas Sulfiding	3% H ₂ S in recycle gas				
Pressure	Atmosphere				
H ₂ /HC	700 Nm ³ /KL				
Temperature	330 °C x 3 hrs				
Sampling :	3 days later, after switched to Kuwait AR at 370 °C				

細孔径が吸着実験に使用したアルミナの値と異なるのは、Table 4 の値が活性金属を担持して測定したからである。細孔径の異なる4種類の担体に含浸法で、Table 4 の中段に示した活性金属を担持して触媒とした。調製時の触媒の活性金属は主として酸化物であるので、これを予備的に硫化して使用した。その条件および方法等が Table 4 の下段右側に記載されている。硫化には直脱装置からの排ガスを使用している。排ガス中の硫化水素濃度の入口及び出口濃度を測定し、これと充てんした触媒量および排ガス流量から触媒上に堆積した硫黄含量を計算した。また、使用した AR は Table 4 の下段左側に記したように Kuwait 産原油から分離したもので、硫黄含量は 3.77wt% であった。この AR を出口硫黄含量が 0.1wt%

になるよう比較的過酷な条件で反応を行った。その時の結果を Fig.15 に示した。詳細な実験条件は Fig.15 の欄外に記載されている。中程度の細孔をもつ CDS-R2 では反応開始時の WAT が 375°C であり、3000 時間後において 395°C であった。これに対して、大きな細孔をもつ CDS-R7 では反応開始時の WAT は 367°C と低いが、反応開始後 1000 時間で 400°C を超えた。さらに反応器温度を上昇させると、2700 時間から触媒層の圧力が上昇し始めた。すなわち、触媒層の閉塞が発生して、水素および原料の AR が流れにくくなった。このように、それまで言われていたような「大きな細孔をもつ触媒が有利である」という説は当てはまらないことが分かった。

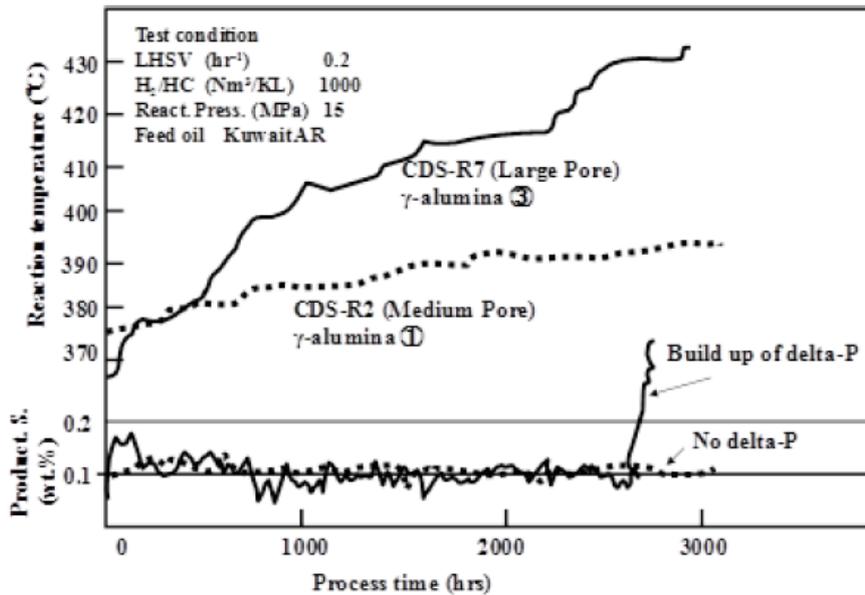


Fig.15 深度脱硫条件におけるHDS活性に及ぼす細孔径の影響

原料の AR、生成油中の ASP および反応終了後の触媒を取り出し、その IR 測定を行った.⁸⁾。重質油は多くの化合物の混合物であるため、IR 測定から得られる情報は多くな

い。しかし、Fig.16 に示したように、原料油には芳香族化合物の 2 重結合のほか、メチル基、メチレン基が確認された。

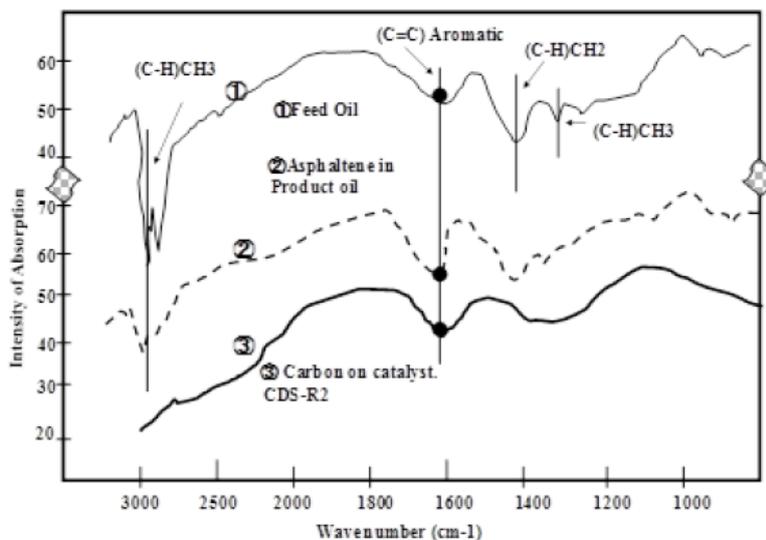


Fig.16 原料油、アスファルテン及びコークのIR測定結果

しかし、生成油中の ASP からは芳香族化合物の 2 重結合以外はほとんど観察されなかった。また、触媒上に堆積したコークからは脂肪族炭化水素の存在を示すピークは観察されなかった。

Fig.17 には反応終了後取り出した触媒の EPMA 分析結果を示した。ここで使用した触媒は CDS-R2 であった。コークは触媒の半径方向にほぼ均一に堆積しているが、表面近傍では炭素の核ができていることが分

かる。

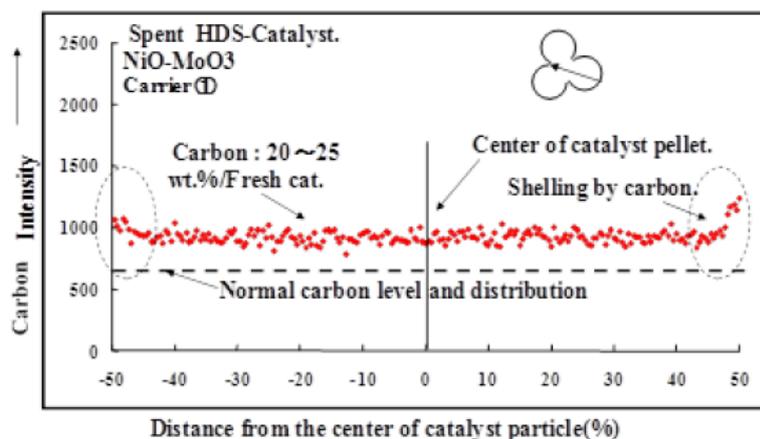


Fig.17 使用済み触媒のEPMAによるコーク堆積分布測定

このことは、触媒のごく表面を除いて、ARが細孔内部まで拡散していることを示している。すなわち、反応温度の上昇とともにASPの分子径は減少し、10nmの細孔にも拡散したと考えられる。しかしながら、触媒表面に徐々に炭素核が生成し、これが細孔径を減少させて活性を失わせると考えられる。

細孔径が大きな触媒と小さな触媒の活性劣化について示したが、大きな細孔をもつ触媒を反応器の入口側に充てんし、ここでASPのような大きな分子を分解することにより活性の向上が期待される。そこで、Kuwait ARよりも少しだけ重質なKhafji ARを用いて出口硫黄含量が0.6wt%になる条件でHDS反応を行った。

その結果はFig.18に示すように、大きな細孔をもつ触媒を先に充てんすると、反応開始時からWATが高くなり、まったく効果がないというよりも逆効果であることが分かった。Table 5には反応開始後100時間と2400時間での生成油の分析結果を示した。反応温度が高かった分、組み合わせ触媒で反応された生成油の軽質分が増加している。

また、ASPの濃度にもほとんど差が見られない。ただし、ここでは記さなかったが、組み合わせ触媒を用いた時の生成物中のdry sludgeの量が増加した。

細孔径の異なる二つの脱硫触媒の通過順位を変更させて、細孔径の影響について検討した。その結果をFig.19に示した。反応器の上流側に脱メタル触媒であるCDS-DM1を20vol%充てんした。Test①では大きな細孔を持つ触媒(CDS-R7)を上流側に40vol%、充填し、これに引き続き中程度の細孔を持つ触媒(CDS-R2)を40vol%充てんした。Test②では、脱硫触媒の充てん順位を逆にして小さな細孔をもつ触媒を最初に充てんした。この触媒を用いてLube Pitch Oilという非常に重質な原料油の反応を行った。これは、一種の加速実験で、実機でこのような油種の脱硫を行うことはない。その結果、大きな細孔を先に充てんした触媒の方の活性が非常に早く劣化した。この結果は、Fig.18に示した細孔径の大きな触媒を用いると劣化が大きいという結果と一致している。

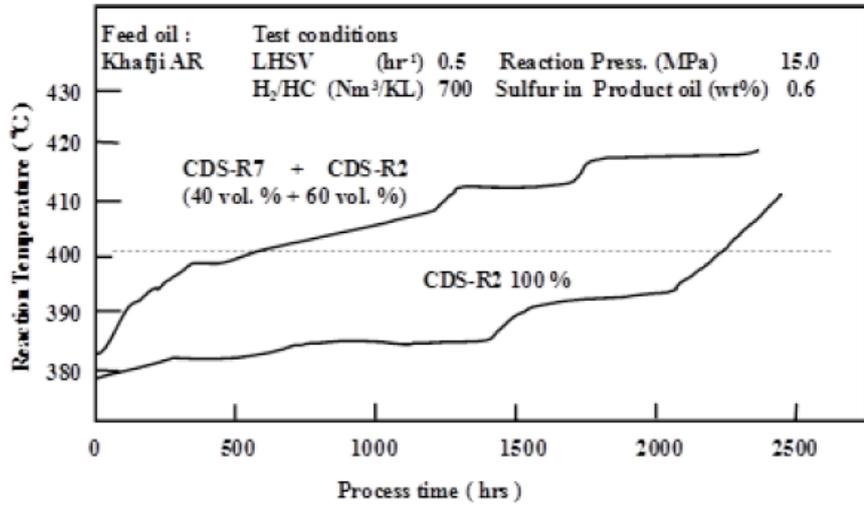


Fig. 18 担体①に担持した触媒と①と③に担持した組み合わせ触媒のHDS 活性

すなわち、反応器の入り口付近の ASP 濃度の大きなところで高活性な触媒を用いて AR の分解反応を行うと、ASP の分解から生成したコーク前駆体の濃度が上昇して活性劣化を促進すると考えられた。また、こ

れらの結果は ASP を上手に分解することにより、触媒寿命を大きくすることが可能であることを示唆している。そのために、次の節では、脱硫触媒の上流側に充てんする脱メタル触媒の機能について検討した。

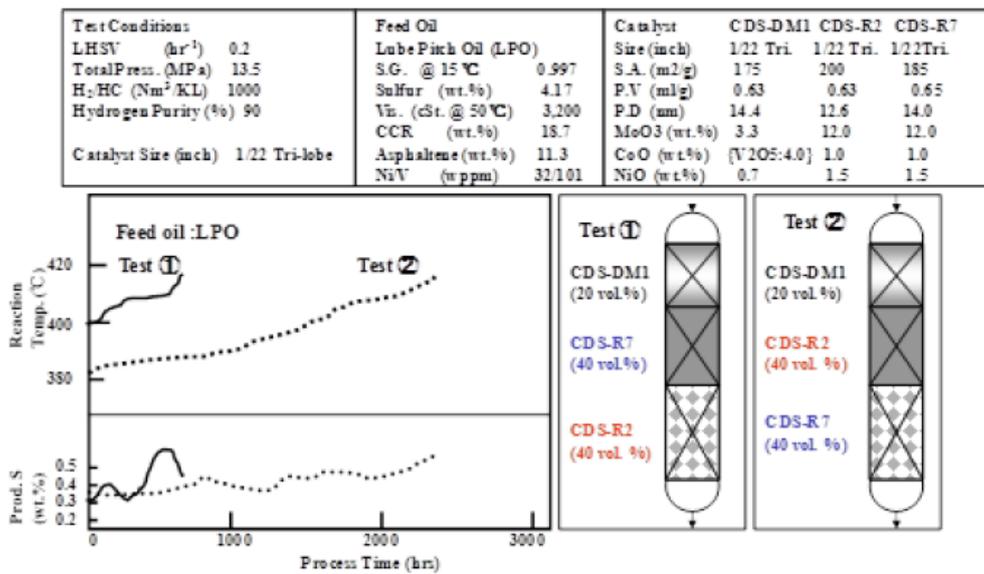


Fig.19 HDS活性に及ぼす細孔径の異なる触媒の充填順序の影響

2-4 脱メタル触媒による反応結果

過去の研究から脱硫反応および脱メタル反応に及ぼすコバルト、モリブデンそしてコバルト - モリブデン触媒の活性について

は、多くのことが知られている。この事実を知りながら、なお追試すると脱硫活性については Fig.20 のような関係が、脱メタル活性については Fig.21 のような関係が得ら

れた。

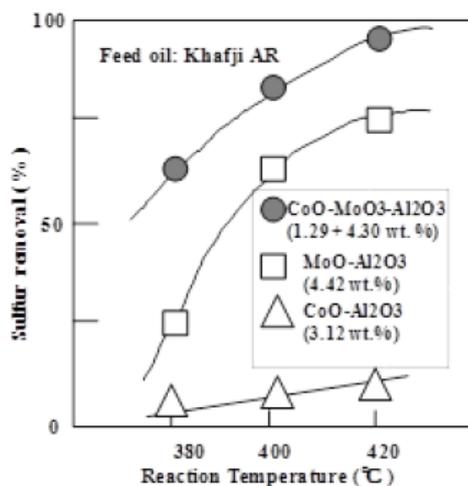


Fig. 20 活性金属濃度を下げた触媒による脱硫活性と反応温度の関係

Fig. 20では、3種類の触媒が使用された。コバルト単体、モリブデン単体そしてコバルト-モリブデン触媒である。今まで知られているように、コバルトにはほとんど脱硫活性がない。モリブデンの活性は反応温度とともに上昇するが、コバルト-モリブデンよりも小さい。なお、ここでの担持量は市販の脱メタル触媒への担持量に合わせている。Fig. 21ではメタル類の主要成分であ

るバナジウム除去率に及ぼす触媒の影響を示している。反応温度が低い時には、脱バナジウム率には差があり、コバルト触媒では小さくなっている。しかし、反応温度の上昇とともにほとんど差がなくなることが分かる。すなわち、脱メタル触媒の機能を脱メタルだけに限定するのであれば、コバルト-モリブデン触媒でなくてもよいことになる。

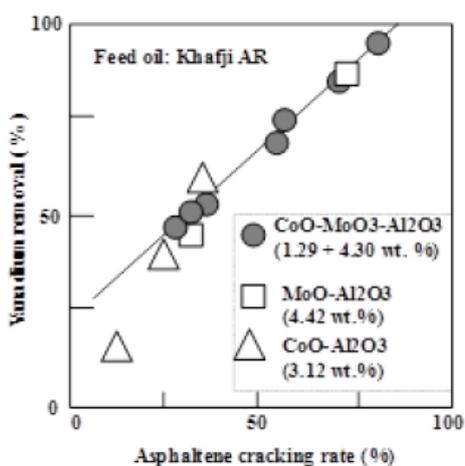


Fig. 21 活性金属を下げて触媒によるバナジウム除去活性と反応温度の関係

脱メタル触媒と脱硫触媒を組み合わせることによる効果を示す図が Fig. 22 である。反

応器に脱メタル触媒である CDS-DM1(大きな細孔をもつアルミナに担持)を 40vol%、

そして脱硫触媒である CDS-R2(中程度の細孔を持つアルミナに担持)60vol%を充填して、Kuwait AR の反応を行った。実験条件は Fig.22 の欄外に記載されているが、出口硫黄濃度が0.1ないし0.2wt%という深度脱硫条件である。また、Fig.22 には CDS-R2 あるいは CDS-R7 だけを充填して反応させた結果を破線で示している。組み合わせを行うことにより、触媒寿命が大きく伸びて

いることが分かる。Fig.18 に二つの細孔径をもつ脱硫触媒を充填しても効果がないことを示した。しかし、ここでは上流側に充てんした脱メタル触媒の脱硫活性が低いことが長寿命の要因であったと考えられた。そこで、従来の脱メタル触媒よりも脱硫活性を落とした触媒を調製し、この利用法による活性劣化の差を検討した。

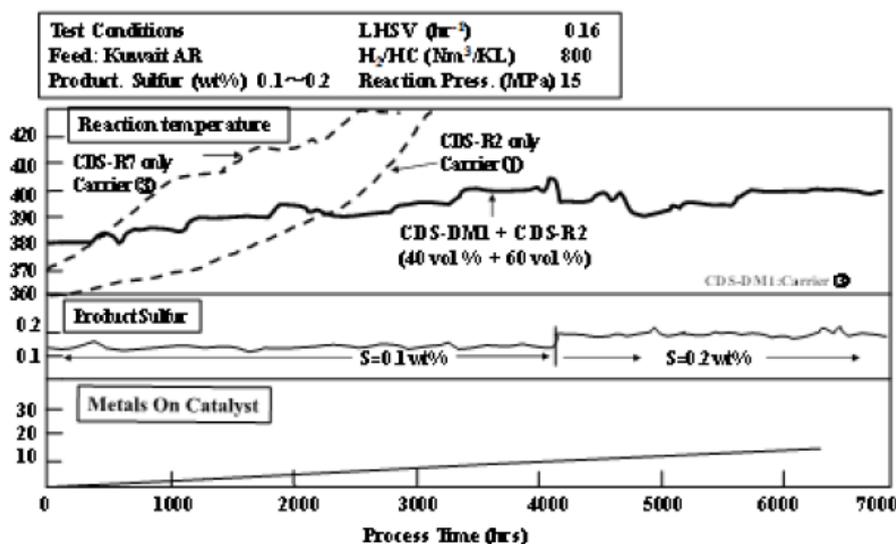


Fig. 22 新規HDM触媒とHDS触媒の組み合わせによる超深度脱硫条件下でのHDS,HDM活性

2-5 ガード反応器の温度と活性劣化

Fig.5 に示した反応器の上流側に 167cm^3 の触媒が充てんできるガード反応器を設置し、この部分に脱メタル触媒 CDS-DM1 を

充填した。この触媒の組み合わせでガード反応器の温度制御の方法を変更した実験を行った。Fig.23 にその概要を示した。

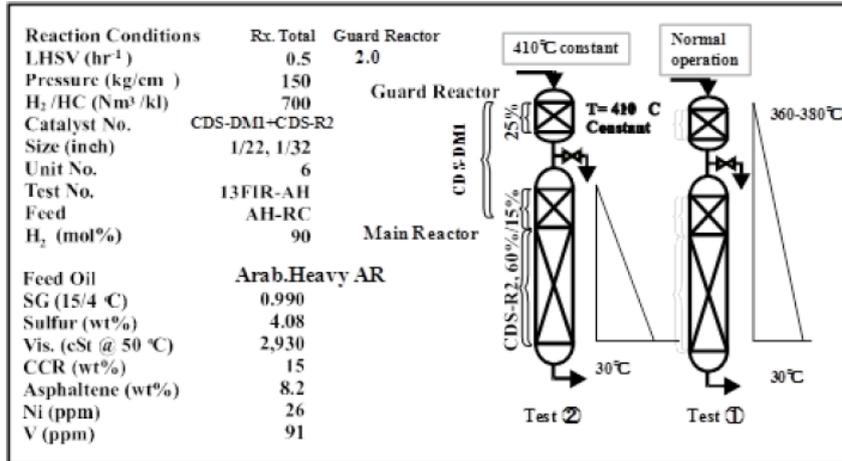


Fig.23 活性劣化に及ぼすガードリアクターの温度の影響

ここで、Test①ではガード反応器から主反応器まで30°Cの温度勾配をつけた。すなわち、ガード反応器の温度が最も低くなっている。それに対して、ガード反応器の温度を触媒が利用できる最高の温度410°Cとして、主反応器の温度を入口から出口まで30°C変更している。実験条件及び使用した原料油の物性はFig.24に記載されている。

使用した Arabian Heavy から得た常圧残さ油は、Kuwait 原油の AR よりも重質であり、また硫黄含量が大きかった。実験は生成油中の硫黄含量を 0.6wt%にするよう操作された。Test①では、Fig.24 の中段に記した WAT 対操作時間の関係から明らかのように、反応器内の挙動は通常の範囲内であったので、その他のデータは省略した。

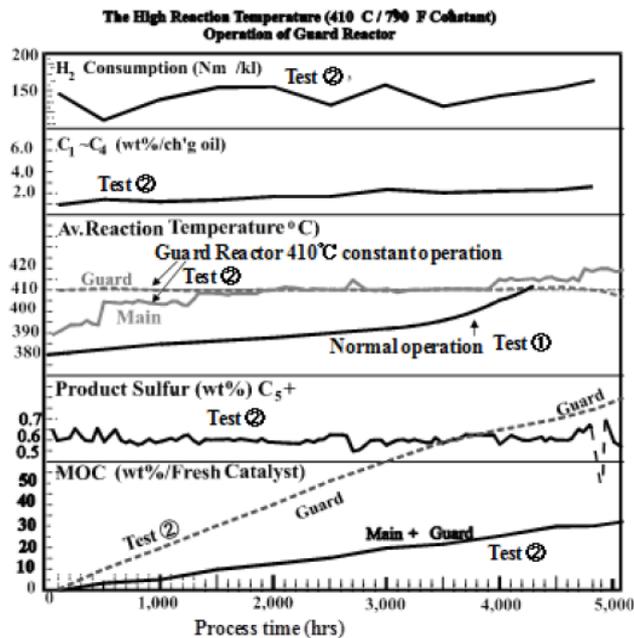


Fig.24 HDS活性、MOCに及ぼすガードリアクターの温度の影響

それに対して、Test②ではかなりの異常が観察された。WAT 対操作時間の曲線を見ると、反応開始後から主反応器の温度は上昇を続け、反応開始後 2000 時間でガード反応器の温度である 410°C になった。これとともに C1 から C4 のガス成分の選択性が上昇した。また、触媒上に堆積するメタル類も最下段に示すようにガード反応器で多くなった。AR 中のメタル類の半分は ASP に存在していることから、ガード反応器の温度を 410°C と高くすることにより、大部分の ASP がガード反応器内で分解していることを示唆している。

Fig.24 に示した反応が終了した後、充填

触媒の位置を特定するため、反応器をパイプカッターで切断し使用済み触媒を取り出した。Fig.25 に使用済み触媒の長さ方向のメタル堆積分布を示した。堆積分布は新鮮触媒に対する堆積したメタル類の質量比で示した。Test①ではガード反応器に最大 60wt% のメタル類が堆積し、下流に進むに従い徐々に堆積量は減少する傾向を示した。それに対して、Test②ではガード反応器に大量のメタル類が堆積し、その後の堆積量は急速に減少した。また、反応器長さの半分になると二つの実験のメタル堆積量がほぼ等しくなっている。

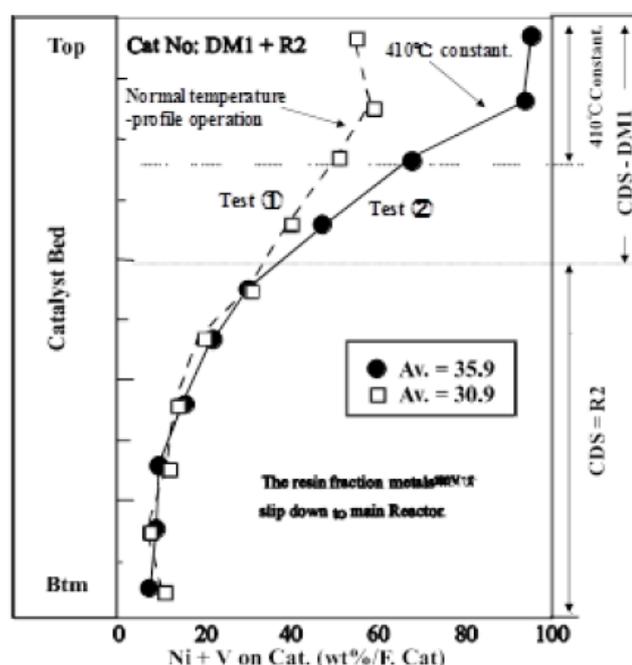


Fig.25 操作①と②における反応器全体へのメタルの堆積量

この分布および平均の堆積量から実際に堆積したコークの総量を概算すると、Test②の方が多くなる。Test①では、Test②に比較してメタル類の濃度の高い重質油が反応

系外に排出されたことを示している。また、Fig.26 には流れ方向のコーク堆積分布を示した。

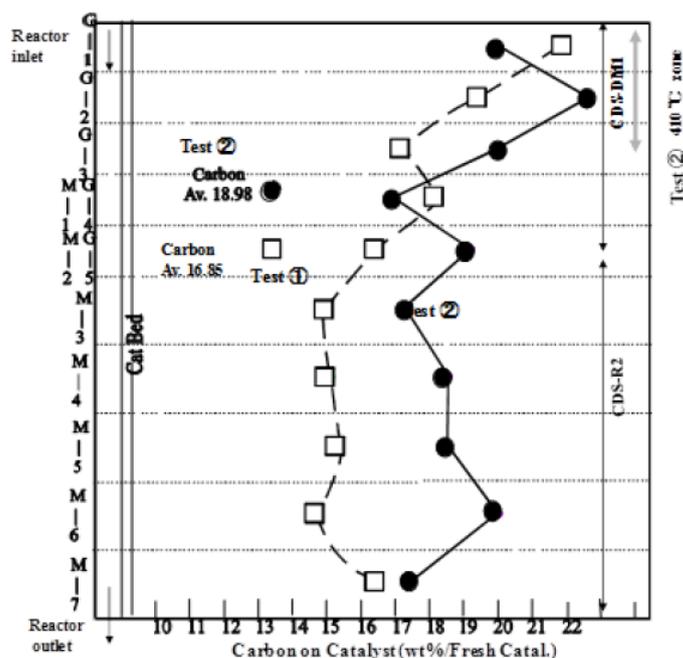


Fig.26 操作①と②の反応器全体への炭素の堆積量

Test①では堆積したコーク量は、ガード反応器から主反応器にかけて滑らかに減少している。それに対して、Test②では大量のコークがガード反応器に堆積すると同時に主反応器にも多くのコークが堆積することが分かった。そして、反応器全体の平均値においてもTest①よりも大きくなった。

アスファルテンをガード反応器で分解すると、そのコーク生成への影響が下流部の脱硫触媒でも継続することを示唆している。以上のように、直脱触媒を用いてアスファルテン濃度の高い段階で分解を行うと、下流の触媒層にも大きな影響を与えた。できるだけアスファルテンに触らないようにして直脱装置を通過させることが触媒寿命を長くするために大切であることが分かった。

2-6 活性劣化対策

この解説では、直脱用触媒の活性劣化を抑制するためには、出来るだけASPの構造を破壊しないように操作することが適当であることを各種の実験から検証してきた。すなわち、現状においてできることは、活性を局部的に上げないようにして、ASPの分解反応が脱メタル触媒から仕上げ用脱硫触媒まで滑らかに進行するように配置する

ことが必要である。そして、残存するASPは熱分解炉あるいはコーカ等において処理して軽質化することが得策と考えられる。従来行ってきたように、直脱装置に充填される触媒を一つ一つ開発するのではなく、装置全体を大きなシステムと考えて、総合的な判断から反応器内に充填する触媒を選択することが求められている。

中東産の原油中のASP含量はARの8wt%程度あり、取得した原油をより価値のある灯軽油に変換することは魅力があるし、限られた資源の有効活用にも有意義な方法である。現行の直脱装置を使用して、これを行うためにはいくつかの問題点がある。一番大きな点は触媒寿命であろう。これまで述べてきたように、アスファルテンを分解するとその残基が再結合して、コークになり、これがすべての触媒の活性低下の原因となる。大量の触媒を充填した直脱装置の触媒寿命を現在の状態で維持して、アスファルテンを分解する方法が考えられる。具体的には、直脱装置からの生成油を減圧蒸留して、軽質分(VGO: Vacuum Gas Oil)を分離した後、アスファルテンを多く含む重質成分を処理するプロセスを追加する。この重質成分は、アスファルテンと共に硫黄およびメタル類の含量も増加している。そ

のため、触媒寿命は当然のことながら短くなるので、新しい触媒ではなく、直脱からの廃触媒を使用することが考えられる。最近になって、直脱触媒上に生成したコークについて機器分析と吸着技術を駆使して新たな知見が報告されている。すなわち、生成するコークの量だけでなく、コークの質について多くのことがわかってきた。そして、触媒上に堆積する比較的水素含量が大きく融点も低い、いわゆる「ソフトコーク」から炭素含量の大きな「ハードコーク」への移行のメカニズムについても知られるようになった。さらに、水素化脱硫の活性種としてモリブデン以外の金属が高活性であるとの報告もある。このような今までの研究から抜け出す新たなブレークスルーが求められている。アスファルテンを含む重質油を処理するために多くの触媒プロセスが考えられるが、どのプロセスを採用しても考えなければならない問題点がある。

その一つはアスファルテンを軽質化するために必要な水素の確保である。簡単に示せば、アスファルテンの水素/炭素原子比は、0.8程度である。これに対して、灯軽油の水素/炭素比は2である。このため、軽質化するためには水素が必ず必要にある。現在の石油精製プロセスでは、FCC装置あるいはエチレンプラントから発生する水素が水素を必要とするプロセスに供給されているが、コンビナート全体から見ると水素量が過剰と言うわけではない。よって、新たな水素化装置を運転するためには、水素の安定的確保が求められる。天然ガスの水蒸気改質反応からの水素生成は容易であるが、石油精製には向かない。直脱プロセスから排出されるコークあるいはピッチのような炭素質の水蒸気改質反応、いわゆる水成ガス反応で水素は得られる。しかし、これを実施すると二酸化炭素の排出が増加し、これが二酸化炭素の削減を意図している我が国の国策に反する。反応系内の水素量を増加するもう一つの手段は、反応器の水素圧を上昇させることである。現在の装置の多くは150atm以下で操業されるよう設計・建設が行われている。実験室で行う小規模な装置であっても反応圧力を200atm前後にすることはむづかしい。まして、商業装置では簡単な改造では対処できない。

もう一つの問題は、直脱用触媒に使用される活性金属、特にモリブデンの価格高騰である。原油と同様に希少金属が投機の対象になっている。原油あるいは希少金属を必要とする人達が売買に関係する時代は終わり、儲かりそうなところに金をつぎ込む時代になった。このために、全世界の生産量が決まっただけで、それが工業を維持してゆくために必要な物質すべてが投機の対象になる。多量のモリブデンを使用する石油精製業は、この安定的な確保と同時に使用済み触媒から効果的に金属を回収する手段を考える必要がある。さらに、モリブデン以外の希少金属を使おうとすると、より安定的な金属の確保について検討する必要がある。水素の確保あるいは活性金属の確保のような問題は、従来の石油精製業では考えなくてよかったが、今後は単に長寿命で高活性な寿命を開発するばかりでなく、幅広い視野に立った触媒開発戦略が求められている。

2-7 結言

第2部ではアスファルテンの吸着実験及び比較的重質な原油から得られたARを使用した時のHDS活性劣化と触媒の細孔径の関係について述べた。吸着実験から、吸着温度が上昇するとともに担体への吸着量が増大すること、また低温では細孔径の大きな担体がASPを多く吸着するが、温度上昇とともにその差がなくなることを示した。細孔径の異なるHDS触媒による反応では、活性劣化は大きな細孔径を持つ触媒で顕著であった。

このことから、大きな細孔内にASPが吸着されると、そこに長時間とどまり脱アルキル基反応により生成するASP本体の芳香族同士の重合反応が進行し、これがコークの原因になったものと考えられた。

最後に本研究の共同研究者であり、実験の大部分を担当された東英博氏に感謝申し上げます。さらに、拙稿を取り上げていただきました室井高城氏に深謝いたします。この原稿をまとめるに伴い、10年前のことが思い出され、楽しい日々でした。

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)