

[Regular Paper]

Catalyst Deactivation in Distillate Hydrotreating (Part 2) Raman Analysis of Carbon Deposited on Hydrotreating Catalyst for Vacuum Gas Oil

Masaomi AMEMIYA^{†1)*}, Yozo KORAI^{†2)}, and Isao MOCHIDA^{†2)}^{†1)} Petroleum Refining Research & Technology Center, Japan Energy Corp., 3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335-8502, JAPAN^{†2)} Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, 6-1 Kasugakouen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

(Received July 16, 2002)

Carbon deposited on spent vacuum gas oil (VGO) hydrotreating catalysts from a commercial plant was investigated by elemental analysis and Raman spectroscopy. The samples of spent catalysts were separately recovered from the catalyst bed at several depths in the reactor after one year of commercial operation at 8 MPa, 360–400°C and LHSV 2 h⁻¹. The amount of coke deposited increased with depth in the catalyst bed, whereas volatile components in the spent catalyst decreased. The Raman spectrum of the carbon deposits on all catalyst samples showed bands at 1600 cm⁻¹ and 1350 cm⁻¹, which became more pronounced at greater depths in the catalyst bed. Calcination of the catalyst at 500°C for 2 h under a nitrogen gas stream caused marked enhancement of the bands of coke on the catalysts recovered from the upper part of the bed, but had no effect on the bands of coke on the catalysts recovered from the lower part of the bed. The asphaltene fraction contaminated with VGO was adsorbed on the catalyst in the upper parts of catalyst bed and condensed at the designed reaction temperature. In contrast, the higher temperatures at the lower parts of the catalyst bed due to the heat released by the hydrogenation reaction had extensively carbonized the adsorbed VGO to form partially graphitized carbon on the catalyst surface. Raman spectroscopy indicated the reaction temperature at each location of the catalyst bed and the progress of exothermic reactions.

Keywords

Catalyst deactivation, Raman spectroscopy, Coke, Vacuum gas oil, Graphite

1. 緒 言

石油留分の水素化精製においては、反応時間の経過とともに成型触媒細孔内部にたい積する炭素質（コーク）が増大し、活性劣化の主原因の一つになる^{1)–7)}。反応中にたい積した触媒上の炭素質はたい積量やたい積場所について検討されてきた。著者らも、減圧軽油（VGO）を処理した使用済み触媒をTEM（transmission electron microscope）観察して、炭素質が主にアルミナ担体上にたい積していることを見出した⁸⁾。また、その触媒上にたい積した炭素質が反応する油の細孔内での拡散を妨害することが活性低下の主因となること、細孔内の拡散に炭素質の真比重が大きな影響を持つことを報告した⁹⁾。一方、たい積炭素の黒鉛化進行度あるいは微細構造と活性劣化の関係はほとんど検討されていない。特に、触媒床各位置にたい積している炭素質あるいは触媒粒子内における炭素質の構造を明らかにした報告はない。

ラマン分光法はこれまでにさまざまな炭素材料の黒鉛化度の評価手法として利用されている。炭素材料のラマンスペクトル

ではグラファイト本来のスペクトルであるGバンド（1580 cm⁻¹）に対して、グラファイト構造が乱れることによって生じるDバンド（1360 cm⁻¹）およびD'バンド（1620 cm⁻¹）が認められている。また、グラファイト構造の乱れが大きくなるに従って、DおよびD'バンドのGバンドに対する相対強度が増し、全体にブロードなバンド形状になることから、DバンドとGバンドの強度比（ I_{1360}/I_{1580} ）により黒鉛化度を評価した報告がなされている^{10)–13)}。ラマン分光分析はコークス等の黒鉛化度の低い一連の炭素材料について、黒鉛化度の差異に対する感度が高い。コークスなどにおいては、グラファイトに見られた1580 cm⁻¹のラマンバンド（Gバンド）は芳香族環積層の規則性が低いことを反映し、1600 cm⁻¹付近にシフトし、Dバンドの強度を増す。さらに、石炭等では孤立した芳香族縮合環に起因する芳香環の呼吸振動^{14),15)}に同定されるブロードなバンドが1200–1400 cm⁻¹に認められる。Fig. 1にカーボンブラック、メソフェーズピッチおよび無煙炭のラマンスペクトルを示した¹⁴⁾。これらの中でも液晶相を持つメソフェーズピッチでも、1200–1300 cm⁻¹に芳香環由来のバンドが認められ、芳香環積層結合が弱いことが示される。

本研究は、VGOの水素化精製反応中に成型触媒細孔内にた

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: amemiya@j-energy.co.jp

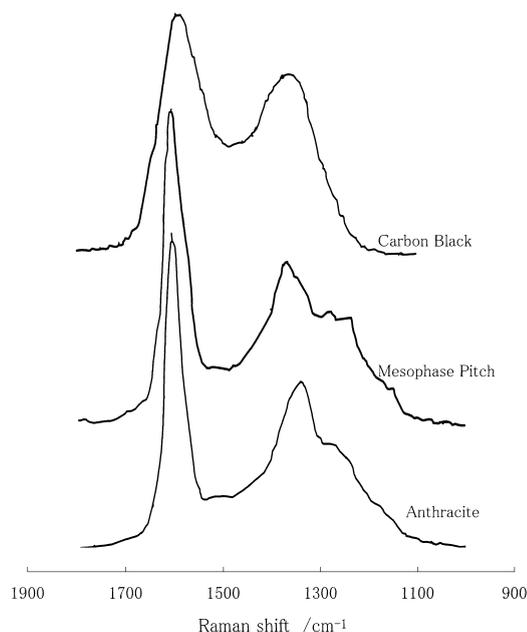


Fig. 1 Raman Spectra of Amorphous Carbon Materials

い積した炭素質に、上述したように炭素の特性把握手法として優れているラマン分光の適用を試みた。顕微ラマン分光法を用いて、断面径約 1500 μm の触媒粒子内において 10 μm の領域ごとにたい積した炭素質を分析した。触媒は触媒床内上段、中段および下段より採取し、床内位置における差異を検討できる。顕微ラマン分光法によって得られた結果を炭素材料におけるラマン分光分析結果と比較することによって、有機物から炭素、さらに黒鉛化に到る進行度（炭化度）を推定し、その生成機構を考察した。

2. 実 験

2.1. 使用済み触媒の採取および前処理

使用済み触媒は、(株)ジャパンエナジー 水島製油所間接脱硫装置にて VGO を約一年間処理した後、触媒交換時に反応塔の上部入口より深さ方向に順次採取した。採取した触媒は触媒層触媒床上段（入口付近: SC1）、中段（SC2）および下段（出口付近: SC3）の 3 種類である。なお、本装置の能力は 56,000 BSD であり、主として中東系の VGO（平均性状: S = 2.80 wt%, N = 1450 wtppm, V = 0.3 wtppm, Ni = 0.2 wtppm）を処理している。触媒はオリエンタキャタリスト(株)製脱硫触媒 HOP-471 (Co/Mo) を用いている。

全ての使用済み触媒は、トルエンを用いてソックスレー洗浄を行った後、元素分析を行った。廃触媒は使用時の熱履歴を調べるため、窒素気流下 500 $^{\circ}\text{C}$ にて 2 時間焼成を行った。

2.2. 使用済み触媒のラマン分光分析

ソックスレー洗浄後の使用済み触媒は長軸が断面に対して垂直になるよう樹脂に埋め込み、断面研磨後、ラマン測定に供した。触媒上にたい積した炭素のラマン分光分析は日本分光(株)製 NRS-2000B を用い、約 10 μm に絞り込んだレーザーを照射した。各触媒における測定箇所は、触媒粒子断面の外周付近、

Table 1 Results of Carbon Quantitative Analysis

	Carbon [wt%]		Reduction [wt%]
	before	after	
SC1	6.8	6.0	13
SC2	7.9	6.8	14
SC3	11.2	11.0	2
SC4	12.7	9.0	29

中心部およびその中間の 3 箇所とした。

2.3. 対照炭素質のラマン分光分析

各廃触媒上の炭素質を VGO 由来の炭素質と比較するため、窒素雰囲気下 400 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した VGO 中にアルミナ担体を 2 時間浸すことによって、担体上に炭素質をたい積させた。

炭素を析出させたアルミナ担体（SC4）は、廃触媒と同様に、トルエンを用いてソックスレー洗浄および窒素気流下 500 $^{\circ}\text{C}$ にて 2 時間の焼成を行い、それぞれ元素分析から炭素たい積量を計算した。

また、ラマン分光分析も廃触媒と同様の方法にて行った。

3. 結 果

3.1. 炭素たい積量

Table 1 に、各触媒の炭素たい積量および焼成前後における炭素たい積量の減少率を示す。使用済み触媒上にたい積した炭素量は触媒床上段触媒（SC1）で最も少なく、触媒床下段になるに従って多くなり、触媒床下段触媒（SC3）で最も多くなった。反応温度の上昇および分解反応の進行に対応している。使用済み触媒を 500 $^{\circ}\text{C}$ 窒素気流下で焼成すると、触媒床上段触媒および中段触媒（SC2）の炭素たい積量がそれぞれ 13 wt% および 14 wt% 減少した。一方、触媒床下段触媒の炭素たい積量は 2 wt% しか減少しなかった。また、炭素を析出させたアルミナ担体（SC4）の炭素たい積量は 12.7 wt% であり、焼成後 9.0 wt% に減少した。炭素たい積量の減少率は 29 wt% で、廃触媒上の炭素たい積量の減少率に比べ約 2 倍であった。VGO の熱分解によってアルミナ担体上に生成した炭素質は、廃触媒上の炭素質に比べ、多量の揮発分を含んでいた。

3.2. 使用済み触媒のラマンスペクトル

Fig. 2 に使用済み触媒 SC1, SC2, SC3 および SC4 のラマンスペクトルを、Table 2 にその解析結果をそれぞれ示す。反応床低部になるにつれ、1350 cm^{-1} および 1600 cm^{-1} 付近のバンドがシャープになり、1100~1300 cm^{-1} 付近のブロードなバックグラウンド型のバンドは徐々に小さくなり、1300, 1210 および 1150 cm^{-1} のバンドが徐々に明確になった。一方、SC4 では 1600 cm^{-1} 付近のピークのみが観察され、1100~1400 cm^{-1} 付近に明確にピークの特定できないブロードなバンドが認められた。SC4 の 1100~1400 cm^{-1} のバンドが極めてブロードであるのは、吸着物質のアルミナとの相互作用が大きいことを反映しているのであろう。SC1 と SC4 のラマンスペクトルは類似しているが、前者は熱履歴時間が長く、SC4 は吸着した芳香族化合物が炭素へ変化する過渡期であると考えるのが妥当であろう。

3.3. 触媒粒子内位置におけるラマンスペクトルの違い

Fig. 3 に SC1 の Fig. 4 に SC3 の触媒粒子断面内で測定したラマンスペクトルを示した。

SC1 において、触媒粒子外周部から粒子中心部に向かって $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られるブロードなバンドが徐々に減少し、逆に 1600 cm^{-1} の 1360 cm^{-1} に対する強度比が顕著に増大している。また、 1600 cm^{-1} のバンド強度が低下するとともに、低波数へのシフトが認められた。これは、粒子内部の炭素

たい積量が外周部に比べ小さいこと、および炭化が進行していることを示唆し、炭素質の体積密度が高いことに対応している。

一方、SC3 では触媒粒子内位置によって、ラマンスペクトルに大きな違いは見られなかった。

3.4. 焼成後のラマンスペクトル

Figs. 5, 6, 7 および 8 に SC1, 2, 3 および SC4 各触媒の 500°C 、2 時間の焼成後のラマンスペクトルを焼成前のスペクトルと比較して示した。SC1 および SC2 では焼成することにより、 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 付近に見られたブロードなバンドが減少し、 1200 cm^{-1} および 1300 cm^{-1} にピークを有するバンドが明

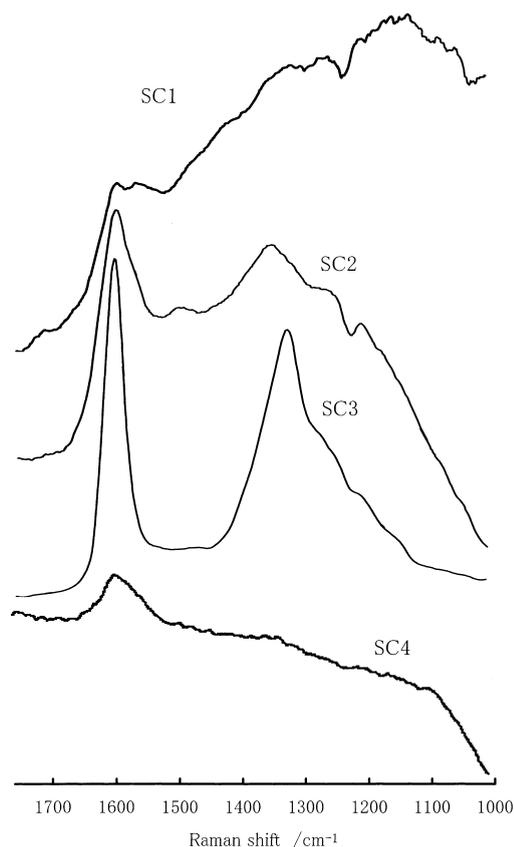


Fig. 2 Raman Spectra of Spent Catalysts

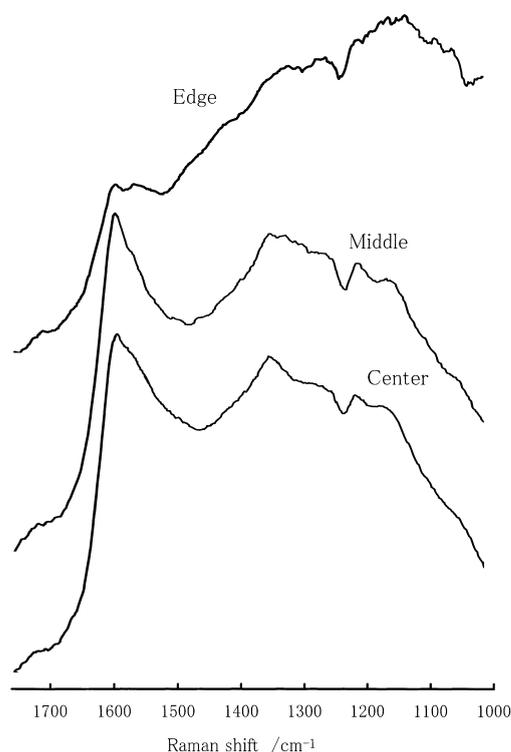


Fig. 3 Raman Spectra of SC1

Table 2 Results of Raman Analysis

	Position	Intensity		I_{1350}/I_{1600}	Peak 1 [cm^{-1}]	Peak 2 [cm^{-1}]
		1600 cm^{-1}	1350 cm^{-1}			
SC1	edge	0.101	0.116	1.14	1601.0	1359.8
	middle	0.082	0.065	0.80	1602.6	1357.3
	center	0.082	0.068	0.82	1597.7	1357.3
SC2	Calcined	0.103	0.079	0.77	1604.3	1359.8
	edge	0.188	0.184	0.98	1602.6	1362.3
SC3	Calcined	0.180	0.129	0.72	1606.8	1335.0
	edge	0.290	0.224	0.77	1607.6	1332.5
	middle	0.230	0.170	0.74	1606.8	1335.0
SC3	center	0.200	0.146	0.73	1606.8	1332.5
	Calcined	0.109	0.082	0.76	1609.3	1335.0
SC4	edge	6.255	—	—	1603.5	—
	Calcined	0.384	0.367	0.96	1596.0	1343.2

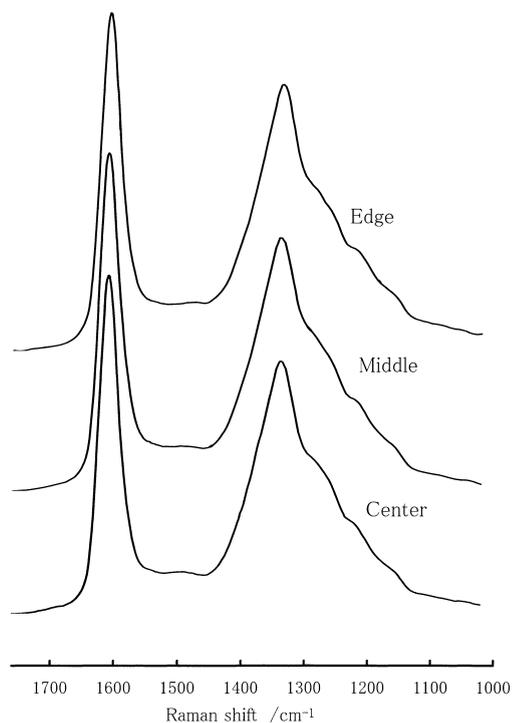


Fig. 4 Raman Spectra of SC3

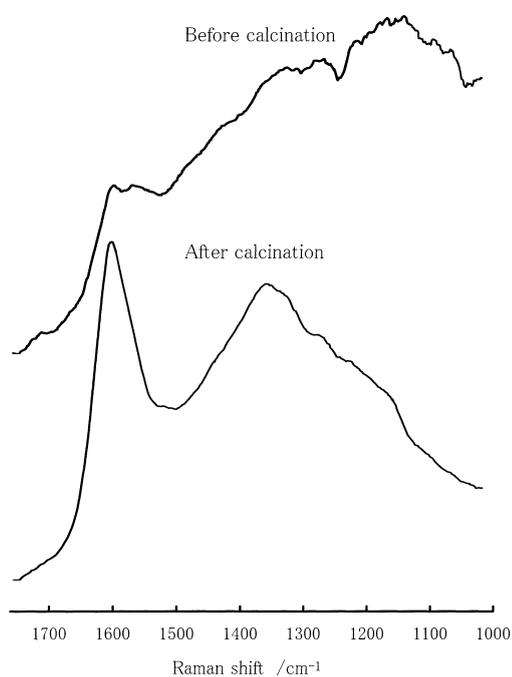


Fig. 5 Raman Spectra of SC1 before/after Calcination

瞭になった。また、 500°C と比較的低温の焼成でも、 1600 cm^{-1} のバンドの強度の増加が観測されたが、低波数へのシフトは認められなかった。焼成後、SC1のスペクトルはSC2のスペクトルにより類似してくるが、SC2の炭化度が若干進行してい

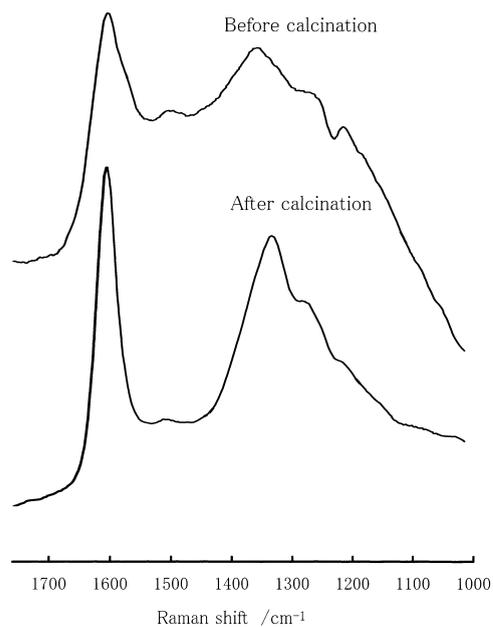


Fig. 6 Raman Spectra of SC2 before/after Calcination

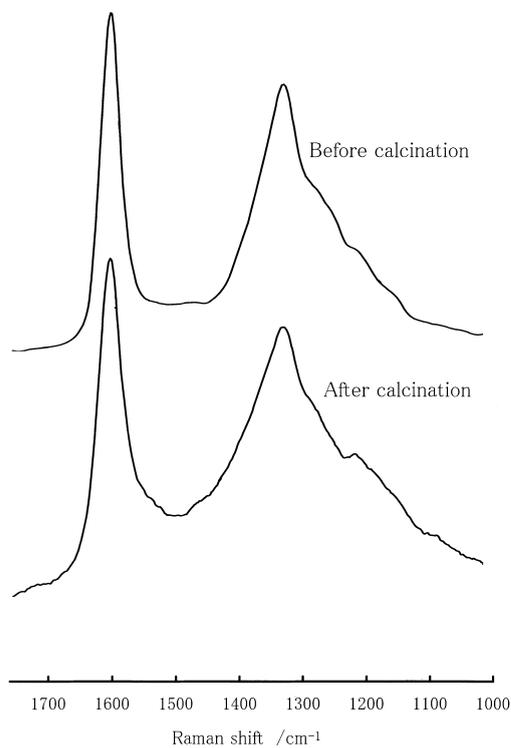


Fig. 7 Raman Spectra of SC3 before/after Calcination

る。SC3においては焼成前後でラマンスペクトルに大きな変化は観察されず、焼成後のSC2よりも炭化度が高い。

一方、SC4の焼成後ラマンスペクトルでは 1350 cm^{-1} 付近をピークとするブロードなバンドが認められた。 1600 cm^{-1} 付近のバンドは低波数へのシフトは認められたが、線幅はほとんど

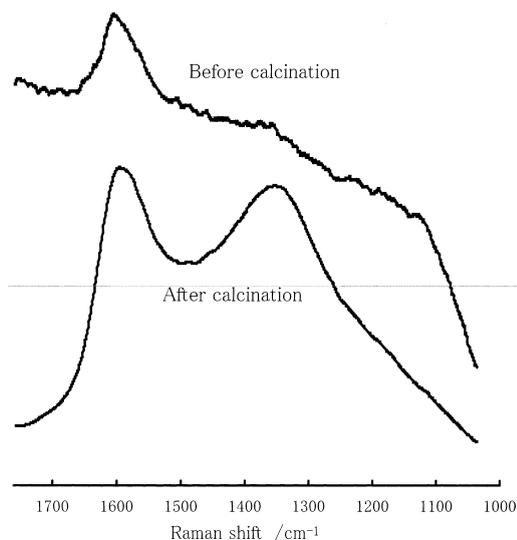


Fig. 8 Raman Spectra of SC4 before/after Calcination

変化しなかった。

4. 考 察

4.1. 触媒上の炭素質の特徴

VGOの水素化精製触媒上にたい積した炭素質の炭化の進行程度は反応器内の位置および触媒粒子内で明確に異なることが、元素分析、揮発成分量およびラマンスペクトルによって認められた。触媒床上段さらには触媒粒子外周部に生成する炭素質は揮発成分が多く、そのラマンスペクトルからはVGO中の芳香族成分が触媒上に吸着して縮合し多環構造が形成されているものの、依然、積層構造は形成されていない。触媒床下段あるいは触媒粒子内部になるほどラマンスペクトルからは炭化度の高い炭素質が形成されている。

また、焼成後の触媒床上段および中段触媒上の炭素のラマンスペクトルがメソフェーズビッチのスペクトルに類似していた。これらの触媒上の炭素質は焼成によって揮発成分が揮発し、または側鎖が切断され縮合芳香環が拡大し積層が進み、メソフェーズビッチと同程度の炭化度を有したものであることが推測される。しかし、偏光顕微鏡による、これら触媒上の炭素質には、メソフェーズに特有の液晶相は観察されなかった。触媒上に吸着し束縛された炭化反応では、芳香環の積層は局所的に進むものの、液晶相を形成するのに十分な流動性が保証されなかったのであろう。

一方、触媒床下段触媒においては焼成前後におけるたい積炭素量の変化が小さく、 I_{1350}/I_{1600} の強度比が最も小さかったこと、さらにそのスペクトルが無煙炭のそれに最も近かったことなどより、かなり高温での炭化が進行したものと考えられる。しかし、Gバンドが 1600 cm^{-1} に位置したままであり、線幅も減少していないので積層の発達は高くない。

著者らは既報⁹⁾にて、触媒上の炭素質の密度は触媒床下部になるに従って高くなることを報告した。ラマン分析による触媒床位置ごとの炭化度の変化は炭素質の密度変化と一致しており、炭化度の高い炭素質は触媒細孔内において真比重が大きい

と結論できる。

全ての触媒上にたい積した炭素質は $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ にショルダーを示した。このショルダーはSC4上にたい積した炭素質では観察されなかった。これらのショルダーは縮合環同士の交差結合による平面構造の乱れを反映していると推定できる。触媒上で生成された縮合環は反応時間の経過とともに平面的な広がりが増大する。触媒細孔内の束縛された環境下では、隣り合う縮合環の面方向は必ずしも一致しない。そのため、縮合環同士の連結において平面に乱れを生じる。一方、SC4ではVGO成分が液相熱分解によって縮合し、吸着した成分を含むため吸着成分中の縮合環同士の連結の割合が少なく、平面配列の乱れは目立たなかったものと考えられる。

4.2. 触媒上の炭素生成機構について

触媒床上段における炭素質の特徴は以下の3点であった。

- (1) 揮発成分が多く含まれている。
- (2) 縮合環が未発達である。
- (3) 粒子内の炭素たい積量および炭素質の炭化度に分布がある。

触媒床上段では、原料油中のアスファルテンなどの高分子量化合物は、水素化分解と同時に相溶性が低下し、上段触媒の外周部に吸着し炭化する。水素化分解生成物は触媒床中段および下段に送られるが、一部の生成物および比較的低分子な芳香族成分は触媒細孔内部に拡散浸透し、一部は触媒上で縮合し炭素質となる。触媒内部への拡散は遅いので、粒子内部の炭素吸着量は少ないが、外周部に比較し、水素化反応による発熱が粒子内で蓄熱され、温度が上昇することによって高温となり炭化が進む。また、 500°C による焼成によって揮発成分が除去され、炭化が進行したことから、触媒表面の温度履歴は 500°C 以下であったことが推察される。

一方、触媒床下段での炭素質の特徴は以下の3点である。

- (1) 炭化が進行している。
- (2) 粒子内外における炭素質の炭化度の差が小さい。
- (3) 揮発成分の含有量が小さい。

触媒床下段では水素化分解反応が進み、側鎖の分解などによって生じた低分子量炭化水素等の濃度が高くなると同時に反応温度が最も高くなる。反応によって生じた低分子量化合物が触媒上で縮合し、密度の高い炭素質となる。またこれらの分子は、細孔内での拡散性が高いため、触媒粒子内外の炭素の量および質ともに差が小さい。 500°C 焼成によって、ほとんど揮発成分が発生しなかったこと、およびスペクトルに変化がなかったことから触媒表面は 500°C 以上の温度履歴があったことが推察される。

触媒床中段では、触媒上にたい積した炭素質は原料も温度履歴も触媒床上段および触媒床下段触媒の中間的であることを反映したものである。

4.3. 触媒表面温度について

触媒床上段および中段では、焼成することによって、触媒上の炭素質の炭化度は高くなった。すなわち、触媒床上段および中段での炭化温度は 500°C 以下であると推定できる。一方、触媒床下段では 500°C 焼成によって炭化度は変化しなかった。これは触媒床下段での炭化温度が 500°C 以上であったことを物語っている。触媒床内の反応雰囲気温度は全ての部位で 410°C 以下であったにもかかわらず、触媒表面はそれより高い温度を履

歴していると考えられる。VGOの水素化反応により生じた反応熱によって、触媒の表面温度は局所的に雰囲気温度より高い温度を履歴した可能性が示唆される。

アルミナ担体触媒は伝熱性が低く、細孔内部で生じた反応熱が除熱されにくい。そのため、触媒表面温度が上昇し、炭素質のたい積および炭化反応が促進されると説明できる。こうした結果は、触媒上炭素質の炭化度をラマン分析によって詳細に調べれば、触媒表面の局所温度を推測することが可能と思われる。

5. 結 論

使用済み触媒の顕微ラマン分光分析により以下の結果を得た。

- (1) 触媒床上段および中段の触媒上にたい積した炭素質は10～15 wt%の揮発成分を含有していた。
- (2) 触媒上の炭素質において、縮合芳香環構造の発達が観察された。
- (3) 触媒床上段触媒粒子外周部にたい積した炭素質は原料油中のアスファルテン由来のものであると考えられる。
- (4) 触媒床上段触媒粒子内部にたい積した炭素質は原料油中のアスファルテンおよびその分解性生成物由来のもと考えられ、その炭化度は外周部のものに比べ高かった。
- (5) 触媒床下段では反応温度の上昇および分解反応の進行に伴い、炭素質の炭化度が上昇するとともに粒子内の炭化度が均一になった。

(6) 触媒上の炭素質の炭化度より触媒表面温度を推測することができる。

References

- 1) Van Doorn, J., Moulijn, J. A., *Appl. Catal.*, **63**, 77 (1990).
- 2) Van Doorn, J., Barbolina, A. A., Moulijn, J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 101 (1992).
- 3) Van Doorn, J., Moulijn, J. A., *Fuel Processing Technol.*, **35**, 275 (1993).
- 4) Seki, H., Yoshimoto, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (2), 102 (2001).
- 5) Seki, H., Yoshimoto, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (4), 252 (2001).
- 6) Seki, H., Yoshimoto, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **44**, (4), 259 (2001).
- 7) Van Langeveld, A. D., Moulijn, J. A., *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **43**, 55 (1998).
- 8) Amemiya, M., "Coke Formation and Mitigation," 210th ACS National Meeting, 636 (1995).
- 9) Amemiya, M., Korai, Y., Mochida, I., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **43**, (1), 52 (2000).
- 10) Nakamizo, M., Kammereck, R., Walker, P. L. Jr., *Carbon*, **12**, 259 (1974).
- 11) Tuinstra, F., Koenig, J. L., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1126 (1970).
- 12) Tuinstra, F., Koenig, J. L., *J. Composite mater.*, **4**, 492 (1970).
- 13) Li, C., Stair, P. C., *Catalyst Today*, **33**, 353 (1997).
- 14) Kitaguri, G., Takeda, N., International Conference on Coals and Organic Petrology, Fukuoka. (1996).
- 15) Kitaguri, G., *Tanso*, **175**, 304 (1996).

要 旨

留油処理時における水素化精製触媒の劣化について (第2報) ラマン分光分析による減圧軽油脱硫触媒上にたい積した炭素質の分析

雨宮 正臣^{†1)}, 光来 要三^{†2)}, 持田 勲^{†2)}

^{†1)} (株)ジャパンエナジー 精製技術センター, 335-8502 埼玉県戸田市新曽南 3-17-35

^{†2)} 九州大学機能物質科学研究所, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

約一年間、減圧軽油 (VGO) を処理した商業装置の触媒床より深度別に採取した廃触媒の組成およびラマン分光分析を行った。触媒上にたい積した炭素質の量は触媒床下部ほど多かった。各位置の触媒のラマンスペクトルを比較したところ、触媒床上部では触媒粒子内部ほどあるいは触媒床下部になるほど 1600 cm^{-1} および 1350 cm^{-1} のバンドがシャープになり、炭化の進行が認められた。各触媒を 500°C 窒素気流下、2時間焼成した前後のラマンスペクトルを比較したところ、触媒床上部および中部触媒上の炭素質のバンドはシャープになるが、触媒床下部の触媒上の炭素質のバンドは変化しなかった。上中部の触媒にたい積した炭素質は 500°C で炭化が進むことを示しており

500°C 以下での生成が示唆される。

つまり、触媒層上部にたい積した炭素質はVGOに混入したアスファルテンが吸着し、反応温度 400°C 近傍で縮合したと考えられる。触媒床下部触媒上にたい積した炭素質は、水素化処理過程のVGO吸着物が反応熱によって温度上昇し 500°C 以上の高温となった触媒表面で炭化し、ある程度黒鉛化が進行したと推測できる。触媒上にたい積した炭素質の炭化度は触媒表面の熱履歴を反映しており、炭化度を詳細に調査することによって発熱反応に伴う触媒表面の熱履歴を推定することが可能になるものと考えられる。