

[Regular Paper]

Estimation of Coke and Metal Deposition Distribution within Hydrodesulfurization Catalyst Pore at the Last Stage of Operation

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

(Received July 12, 2002)

Hydrodesulfurization (HDS) of atmospheric residue (AR) carried out over Ni–Mo or Co–Mo catalyst requires a sudden increase in the reaction temperature for the desired desulfurization at the end of operation (EOR). This phenomenon is mainly caused by reduced diffusion rate due to metal deposition in the pore mouth. The present study performed HDS over catalysts with different pore size to separately examine the effects of metal and coke deposition on catalyst deactivation. HDS catalysts used in a commercial process for 1 year were analyzed by EPMA to determine the coke and metal distribution along the catalyst radius. A model equation was developed to quantitatively estimate the coke and metal distribution. The model equation could estimate parameters such as Thiele modulus and catalyst properties coefficient. Furthermore, the equation was applicable to used catalyst obtained from commercial equipment and to used catalysts with different pore radii after HDS of Boscan crude containing large amounts of metals and asphaltenes. The distributions of coke and metals could be simulated with the model equation, giving 0.01 and 4 for the Thiele moduli for coke and metal, respectively. The model equation developed in this study is useful to estimate the service life of HDS catalyst.

Keywords

Hydrodesulfurization, Model equation, Thiele modulus, Metal distribution estimation, Coke distribution estimation

1. 緒 言

近年、常圧残油を原料油とする水素化脱硫プロセス (HDS) は、低硫黄重油の製造、流動接触分解 (FCC) に供給する原料油の前処理、灯油および軽油の増産を目的とした水素化分解など使用形態が多様化しており、これらの要求に対応するため高性能触媒の開発と触媒寿命推定技術の高度化が求められている。HDS ではアルミナに担持されたコバルト–モリブデンあるいはニッケル–モリブデン触媒が広く用いられているが、活性劣化の挙動は原料油種、触媒種および HDS 処理条件により著しく異なる。

一般的に、常圧残油 (AR) の HDS プロセスでは反応初期 (SOR: Start of Run) に急速な活性低下が起こり、反応中期 (MOR: Middle of Run) で安定した後、反応後期 (EOR: End of Run) において再び急激な活性低下が起こる。この劣化挙動は極めて複雑であるが、定性的には以下の原因によるものと考えられている¹⁾²⁾。すなわち、SOR における急激な活性低下はコークたい積による活性点の減少が、MOR における安定的な活性低下はメタルたい積による拡散速度の低下が、そして EOR における急激な活性低下はコークとメタルの同時たい積による

細孔閉そくが原因である。触媒寿命を予測することは商業運転上、非常に重要であることから、細孔閉そくモデル等から数多くの触媒寿命を予測する方法が提案されてきた^{3)–6)}。しかしながら、これらのモデルの多くはメタルのみによる触媒劣化に主眼が置かれ、SOR から EOR までの活性劣化を推定するには不十分であった。

著者らは、重質油の HDS 反応における触媒劣化挙動をコークおよびメタルたい積による活性点と触媒有効係数の減少であると考え、この二つの要因が関与していることを想定した総括劣化速度式を提案した⁷⁾⁸⁾。この速度式は複雑な直接脱硫触媒の劣化挙動を実測可能な六つのパラメーターで簡単に表現できる特徴を持っている。本モデルを用いて細孔径の異なる HDS 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。そこで、活性劣化に及ぼすコークおよびメタル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 反応および商業装置で 1 年間使用した触媒の残余活性の測定を行った⁹⁾¹⁰⁾。そして、使用済触媒のキャラクタリゼーションからコークおよびメタルの密度とたい積層厚さを算出し、SOR から MOR における触媒物性と活性劣化に対するそれぞれの影響を定量的に明らかにした。

筆者らが提案した総括劣化速度式は、EOR で観測される急

* To whom correspondence should be addressed.

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

激な劣化挙動を触媒有効係数と活性がなくなるまでの反応経過時間（触媒寿命と定義）の二つのパラメーターで表現できる特徴を持っている。これらのパラメーターは実測できるが、触媒物性と関連づけて推定できればより一般化されたモデルに発展させることができると考えられる。当然のことであるが、実装置では種々の性質の異なる常圧残さ油を供給し、さらに触媒の活性低下とともに反応温度を上げる操作が行われる。しかしながら、SOR から EOR まで連続的な操作が行われるため、触媒劣化挙動を連続的に表す式が必要である。

本研究では触媒有効係数と触媒物性の変化を相関する目的で、拡散理論を応用して細孔閉そく現象を定量化することを試みた。今回提案するモデルでは細孔を単純な円柱と仮定し、触媒有効係数を導入するため、触媒細孔内のコークおよびメタル分布を定量的に取り扱うためのたい積層分布関数を導出した。そして、これまでに得られた使用済触媒のデータからコークおよびメタルたい積量と触媒物性の変化量の関係を一般化し、これらのたい積量から触媒物性を推定する方法を提案した。さらに、本モデルを使用済触媒に適用して解析された結果と EPMA (electron probe micro analysis) で観測されたコークおよびメタル分布を比較することにより、モデルの有効性について検討した。

2. 実験方法

2.1. 供試触媒

本研究では、前報と同様に平均細孔径の異なる 3 種類の触媒を組み合わせて使用し、2 種類の常圧残油、すなわちアラビアンライトから得られた残油 (AL-AR) およびイラニアンヘビーから得られた残油 (IH-AR) の HDS 反応を評価日数を変えて行い、コークおよびメタルたい積量を調整した使用済触媒を得た⁹⁾。これとともに商業装置で 1 年間使用した脱硫触媒を用いた¹⁰⁾。これらの触媒の物性ならびにコークおよびメタルたい積量については、既に報告したので省略する⁹⁾¹⁰⁾。さらに、メタルによる加速劣化試験として、前報で報告した 3 種類の触媒を用いて、ボスカン原油 (Ni+V=1420 ppm) による HDS 反応および水素化脱メタル (HDM) 反応を行い、細孔閉そくが進行した使用済触媒を得た。

HDS および HDM 反応に使用した反応装置、触媒の充填方法、反応操作条件等については既に報告したので省略する¹⁰⁾。

2.2. 触媒のキャラクタリゼーション

すべての使用済触媒はソックスレー抽出器を用いて、ベンゼンで洗浄後、減圧乾燥 (100°C, 6 時間) を行い、各種機器分析の試料とした。

触媒の比表面積は窒素脱吸着法にて測定し、細孔容積と平均細孔径は水銀ポロシメトリー法にて測定した。なお、平均細孔径 (MPD) は、細孔容積をある値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求めた。

金属分析は高周波プラズマ発光金属分析計を用いた。コーク分析は CHN 分析計で行った。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 装置を用いて測定した。これらの測定法の詳細についても既に報告した¹⁰⁾ので省略する。

3. 結果および考察

3.1. 触媒細孔内のコークおよびメタル分布のシミュレーションモデル

前報において使用済触媒の EPMA 分析を行った結果、コークは細孔内にほぼ均一にたい積しているが、メタルは不均一にたい積し、触媒の外表面部近傍に偏析していることが観察された¹⁰⁾。このことから、脱メタル反応は細孔の入口近傍で進行することが示唆され、入口近傍でたい積したメタルにより反応物質の拡散が妨げられる、いわゆる細孔閉そくが生じていると考えられた。さらに、この細孔閉そく現象を厳密に取り扱うためには拡散阻害を考慮した触媒の活性劣化モデルが必要であることが分かった。

一方、著者らはこれまでに HDS 反応における SOR から EOR までの触媒劣化挙動を表現できる Eq. (1) の総括劣化速度式を提案した⁸⁾。

$$\ln \Phi_0 = - \left[\ln \frac{k^0}{k_1^0} + \alpha_1 t \right] + \ln \left[1 + \frac{k_2^0}{k_1^0} \exp(\alpha_1 - \alpha_2) t \right] - \left[\frac{\ln[\eta_0^2 + (1 - \eta_0^2)/(1 - t/t_\infty)]}{2} \right] \quad (1)$$

ここで、 Φ_0 は活性の減少割合、 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、 α_1 は容易に失活する活性点の劣化定数、 α_2 は失活しにくい活性点の劣化定数、 η_0 は新触媒の有効係数、 t は反応経過時間、そして t_∞ は触媒寿命である。なお、一般に触媒寿命は半減期、装置運転限界温度あるいは製品品質などの制約条件を満足する時間で定義されるが、本モデルでは活性がほとんど失われた状態になるまでの反応時間を触媒寿命と定義した。

拡散阻害による活性劣化は、Eq. (1) の右辺第 3 項で示される。この項は反応経過に伴ってたい積するコークおよびメタルにより反応物が活性点へ接近できる領域が次第に減少して行き、細孔閉そくを起こして触媒寿命に達するまでの挙動を η_0 と t_∞ の二つのパラメーターで表現している。

ここでは、現在まで得られた知見をもとに、コークおよびメタルたい積量による触媒物性の変化を定量的に表すモデルを提案するとともに、EOR における急速な活性劣化の原因である細孔閉そく現象を細孔径の変化から推算するモデルを提案する。

細孔内のたい積物分布をモデル化するにあたって、前述したように細孔は Fig. 1 に示すように均一な直径をもつ円柱と仮定した。これを平均細孔径モデルと名づける。Fig. 1 の平均細孔径モデルにおいて、たい積物の無次元容積 (V_D/V_0) は Eq. (2) で与えられる。

$$\frac{V_D}{V_0} = \frac{\pi r_0^2}{2\pi r_0^2 L} \left\{ 2L - 2 \int_0^L \left(1 - \frac{\lambda_x}{r_0} \right)^2 dx \right\} \quad (2)$$

ここで r_0 は新触媒の平均細孔半径、 L は触媒の相当半径、 λ_x は距離 x におけるたい積物の厚さを表す。たい積物の生成反応が細孔内拡散律速であるとする、1 次反応における触媒有効係数 (η) は Eq. (3) で表される。

$$\eta = \tanh(mL)/mL \quad (3)$$

ここで mL は Eq. (4) で定義されるチイレ数 (Thiele modulus)

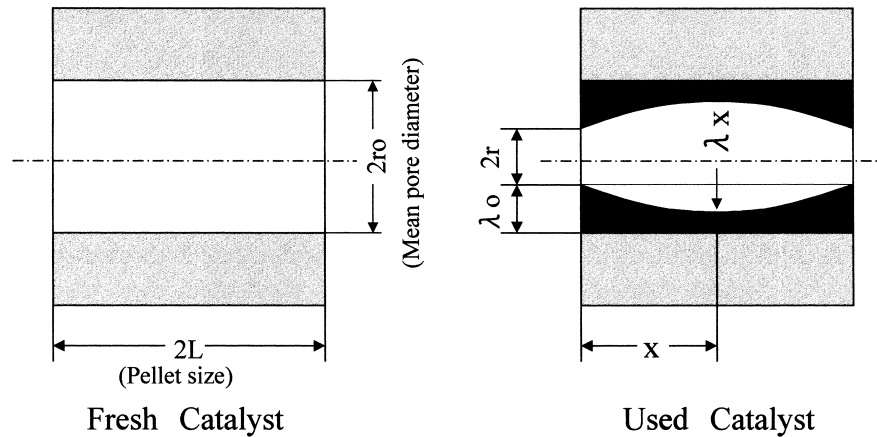


Fig. 1 Schematic Diagram of Model for Blocking of Catalyst Pore Mouth

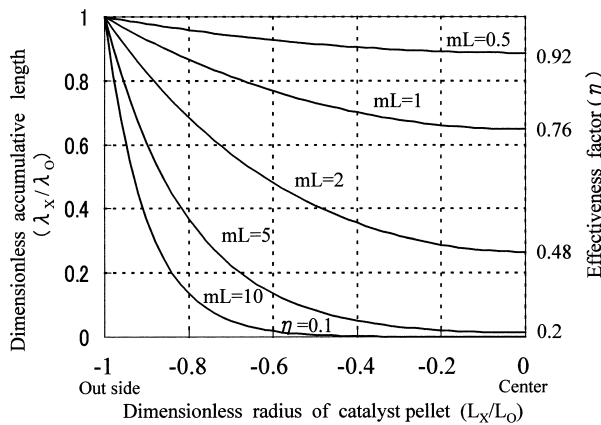


Fig. 2 Effect of Dimensionless Radius on Dimensionless Accumulative Length Calculated from Eq. (5)

である。

$$mL = L\sqrt{\frac{k}{D}} \quad (4)$$

Eq. (3) の触媒有効係数をたい積物の生成反応に適用すると、細孔内のたい積物層厚さ λ_x は Eq. (5) で表される。ここで、 λ_0 は触媒外表面部のたい積物層厚さである。

$$\lambda_x = \lambda_0 \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (5)$$

Fig. 2 は mL をパラメーターとして、Eq. (5) から計算される入口のたい積物層厚さに対する触媒内部のたい積物層厚さの比 (λ_x/λ_0) の計算結果である。チレ数が増大するに従い、反応物質の細孔内への拡散速度よりもたい積物を生成する反応速度が大きくなり、たい積物は触媒の外表面部近傍に多く偏析するようになることを示している。

したがって、Fig. 2 に示す関係を平均細孔径モデルに取り入れると、たい積物の無次元容積 (V_D/V_0) は、Eq. (5) を Eq. (2) に代入し、 $x=0$ から $x=L$ まで積分して整理すると Eq. (6) のようになる。

$$\frac{V_D}{V_0} = \frac{2 \tan hmL}{mL} \left(\frac{\lambda_0}{r_0} \right) - \left(\frac{\tan hmL}{2mL} + \frac{1}{2 \cosh^2 mL} \right) \left(\frac{\lambda_0}{r_0} \right)^2 \quad (6)$$

Eq. (6) をたい積物の触媒外表厚さ (λ_0/r_0) について整理すると、Eq. (7) のようになる。

$$\frac{\lambda_0}{r_0} = \frac{B - \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad \left(\frac{\lambda_0}{r_0} \geq 0 \right) \quad (7)$$

ただし、 $A = \frac{\tan hmL}{2mL} + \frac{1}{2 \cosh^2 mL}$ 、 $B = \frac{2 \tan hmL}{mL}$ 、 $C = \frac{V_D}{V_0}$ である。ここで、Eq. (3) から Eq. (7) の関係は n 種のたい積物 (i 成分) についてそれぞれ成り立つので、距離 x における i 成分のたい積物層厚さは Eq. (5) に Eq. (7) を代入して得られる。したがって、 n 種のたい積物の総たい積物層厚さ λ_x は、上記の方法で得られた i 成分のたい積物層厚さの総和として Eq. (8) で表される。なお、Eq. (8) は Eq. (5) に Eq. (7) を代入する際に、Eq. (7) の分子と分母に $mL/\tan hmL$ を乗じて式を変形して導かれている。ここでは、Eq. (8) を細孔内たい積物分布関数 (以下、分布関数) と呼ぶ。

$$\lambda_x = \sum_{i=1}^n \omega_0 \left[\frac{2 - \sqrt{4 - \left(1 + \frac{2m_i L}{\sin h 2m_i L} \right) \frac{2m_i L}{\tan h m_i L} \frac{V_{Di}}{V_0}}}{1 + \frac{2m_i L}{\sin h m_i L}} \right] \times \frac{\cosh m_i(L-x)}{\cosh m_i L} \quad (8)$$

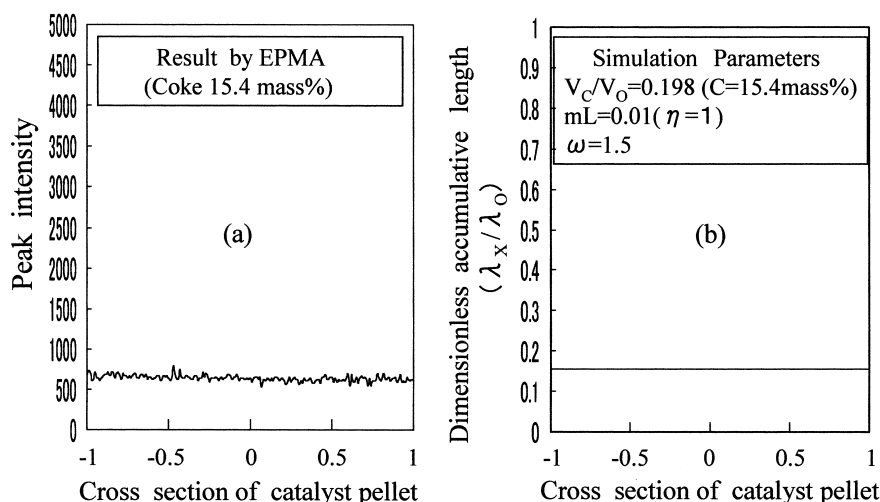
Eq. (8) に $m_i L = 1/100$ を代入すると、 λ_x が x の位置にかかわらず一定になる。すなわち、チレ数が小さいとき、反応律速になるため、たい積物が細孔内に均一にたい積している状態を表している。

x 点における細孔半径 (r_x) は分布関数によって計算される λ_x から Eq. (9) によって求められる。したがって、コークおよびメタルがたい積した使用済触媒の平均細孔半径 (r_A) は Eq. (10) で与えられる。

$$r_x = r_0 - \lambda_x \quad (9)$$

$$r_A = \frac{1}{L} \int_0^L r_x dx \quad (10)$$

実際の触媒は細孔に分布をもち物性も様々であるため、平均細孔径モデルでたい積物層厚さ λ を近似するにはこれらの影響



(a): Observed distribution. (b): Calculated distribution.

Fig. 3 Coke Distribution Curve within Pore of Catalyst Used in Commercial Equipment

を補正するパラメーターが必要と考えられた。分布関数ではこれを補正するため、触媒物性パラメーターとして Eq. (11) で定義される補正係数 ω を導入した。 ω は、実測された平均細孔半径 ($r_{A,obs}$) と触媒有効係数を 1 として Eq. (10) から計算される平均細孔半径 ($r_{A,cal}$) の比として求められる。すなわち、分布関数にコーク ($i=1$)、バナジウム ($i=2$)、ニッケル ($i=3$) を代入し、これを合計して $(\lambda_x)_{\eta=1}$ を求め、Eq. (10) より ($r_{A,cal}$) を決定した。

$$\omega = (r_A)_{cal} / (r_A)_{obs} \quad (11)$$

さらに、分布関数ではたい積物の無次元容積を成分 i のたい積物容積 (V_{Di}) の総和と新触媒の細孔容積 (V_0) の比として Eq. (12) のように定義した。ここで、 V_{Vi} は成分 i のたい積物の比容積、 M_{Di} は i 成分の単位新触媒質量あたりのたい積物質量である。

$$V_D / V_0 = \sum_{i=1}^n V_{Di} / V_0 = \sum_{i=1}^n V_{Vi} M_{Di} / V_0 \quad (12)$$

触媒寿命 (t_{∞}) に達した時のたい積物容積の総和 (V_D) は各たい積物の蓄積速度 (r_{Di}) を $t=0$ から $t=t_{\infty}$ まで積分することにより Eq. (13) で得ることができる。

$$V_D = \sum_{i=1}^n V_{Vi} \int_0^{t_{\infty}} r_{Di} dt \quad (13)$$

筆者らは、既報⁹⁾において、使用済触媒のコークおよびメタルたい積量と細孔容積の減少量との間に Eq. (14) の加成性が成り立つと仮定して、それぞれの比容積を求めた。すなわち、Eq. (14) は Eq. (12) の定義においてコーク ($i=1$)、メタル ($i=2$)、 $V_{V1} = V_C$ 、 $V_{V2} = V_m$ 、 $V_D = \Delta PV$ として求めたものである。

$$\Delta PV = V_C \Delta C + V_m \Delta M \quad (14)$$

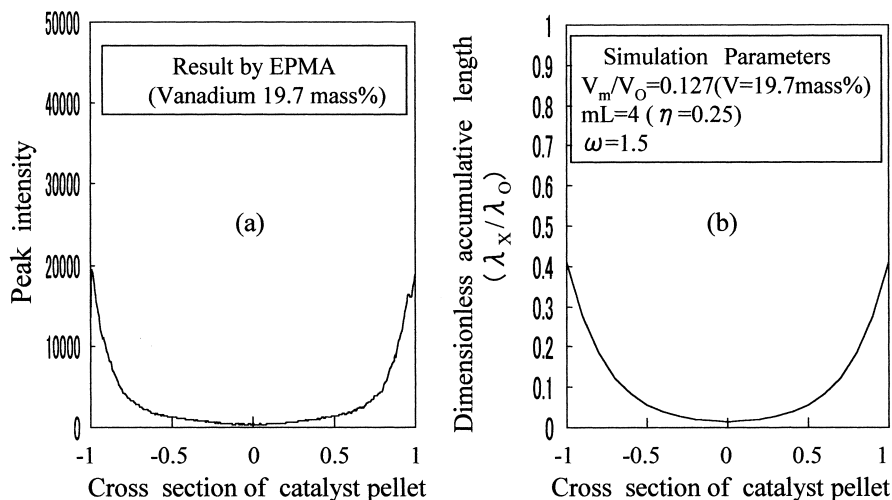
ここで、 ΔPV は細孔容積の減少量で ($V_0 - V_D$) であり、 V_C はコークの比容積、 ΔC は単位触媒量あたりのコークたい積量、 V_m はメタルの比容積、 ΔM は単位触媒量あたりのメタルたい積量である。これらの関係から求めたコークとメタルの比容積は、使用した AR の性状に関係なく、 $V_C = 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $V_m = 0.4$

cm^3/g となった。コークおよびメタル比容積は触媒劣化の程度や新触媒時の物性に影響を受けず、どの触媒でもほぼ一定であり、コーク比容積はメタルのそれと比べて 2 倍以上になることを明らかにした。

3.2. 分布関数によるコークおよびメタルたい積の解析結果

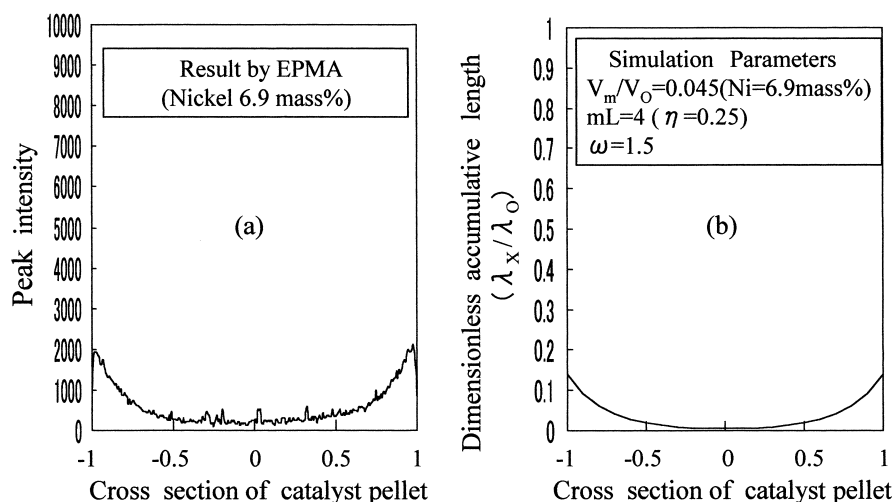
3.1. で記したモデルの有効性を確かめるため、商業装置で 1 年間使用した脱硫触媒 (コークたい積量 = 15.4 mass%) に適用し、EPMA で観測されたたい積物の細孔内分布の実測値と比較して Fig. 3 に示した。使用済触媒の細孔内たい積層を分布関数で解析するにあたっては、コークの比容積を $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、メタルの比容積 $0.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ を用いて、Eq. (14) より無次元たい積物容積を求めた。また、触媒物性パラメーター ω は Eq. (11) より決定した。

使用済触媒のたい積コークの EPMA 分析結果と分布関数による計算結果を Fig. 3 に示す。図の横軸は触媒の中心部を 0 として左方向半径を -1 ($-L$)、右方向半径を 1 (L) として無次元距離で表している。コークは Fig. 3(a) に示すように、EPMA の分析結果から細孔内にほぼ均一にたい積していた。コークたい積が細孔内で均一になるのは、コークが反応物と同時に生成物からも生成するためと推察される。Fig. 3(b) は分布関数で触媒有効係数を 1 として使用済触媒のコークたい積層厚さを計算した結果である。得られたシミュレーションパラメーターを Fig. 3(b) に示した。図より分布関数で計算されたコークたい積層は EPMA の結果と同様に細孔内に均一に分布しており、細孔径の減少に対するコークたい積の寄与分 (λ_c) は縦軸の無次元たい積層厚さより 0.16 であることが分かる。同様に、メタルたい積層厚さについても実測曲線と計算曲線の比較を行った。使用済触媒のたい積バナジウム (19.7 mass%) の EPMA 分析結果と分布関数による計算結果を Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) に示す EPMA の結果より、バナジウムは触媒の外表面部近傍に偏析していることが分かる。このことは本触媒における脱バナジウム反応が強い拡散抵抗を受けていた



(a): Observed distribution. (b): Calculated distribution.

Fig. 4 Vanadium Distribution Curve within Pore of Catalyst Used in Commercial Equipment



(a): Observed distribution. (b): Calculated distribution.

Fig. 5 Nickel Distribution Curve within the Pores of Catalyst Used in Commercial Equipment

ことを示している。**Fig. 4(b)**は、拡散抵抗を受けているとして、本触媒の水素化脱バナジウム反応の触媒有効係数を0.25としたときの計算結果である。計算結果はEPMAによる分析結果の傾向とよく一致している。さらに、たい積ニッケル(6.9 mass%)の使用済触媒のEPMA分析結果と分布関数の解析結果を**Fig. 5**に示した。**Fig. 5(a)**より、ニッケルもバナジウムのたい積分布と同様に触媒外表面部近傍に偏析していた。触媒有効係数を脱バナジウム反応と同じく0.25としたときの計算結果は、**Fig. 5(b)**に示すようにEPMA分析の傾向をよく表している。

EPMAは分析方法の特性から、厳密には定性分析であるため、計算結果との定量的な比較は難しいが、たい積物分布の傾

向を比較するには有効な方法である。本研究で提案した分布関数を用い、触媒有効係数を特定することによって、触媒上へのメタルたい積の分布を推定することが可能になった。

使用済触媒(コークたい積量=15.4 mass%, メタル(V+Ni)たい積量=26.6 mass%)のコークおよびメタルたい積量を合わせた細孔径分布を分布関数によって計算した結果を**Fig. 6**に示す。**Fig. 6(a)**は $m_1L=0.01$ ($i=1, 2, 3$)として計算した結果であり、**Fig. 6(b)**は $m_1L=0.01$, $m_2L=m_3L=4$ として計算した結果である。このとき、触媒物性パラメーターとして、前節の結果から $\omega=1.5$ を用いた。**Fig. 6(a)**では、コークおよびメタルの触媒有効係数は1であり、コークおよびメタルは均一にたい積し、計算から求められる無次元たい積層厚さは、細孔半径

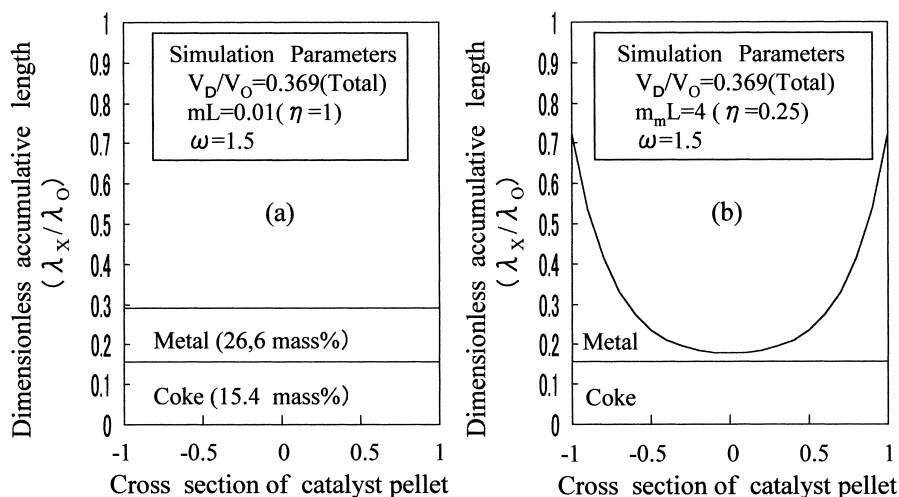


Fig. 6 Coke and Metal Distribution Curve within the Pores of Catalyst Used in Commercial Equipment Calculated by Eq. (8)

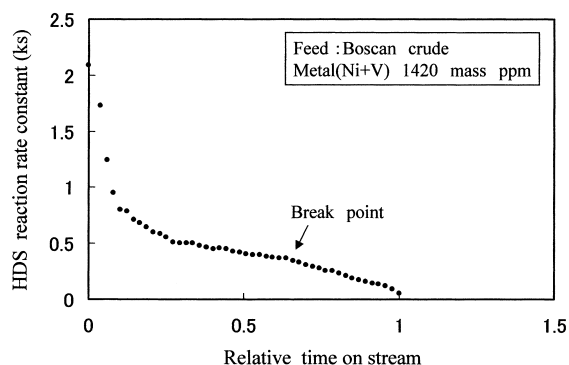


Fig. 7 Deactivation Test for Three Types of Catalyst System Accelerated by Using Boscan Crude

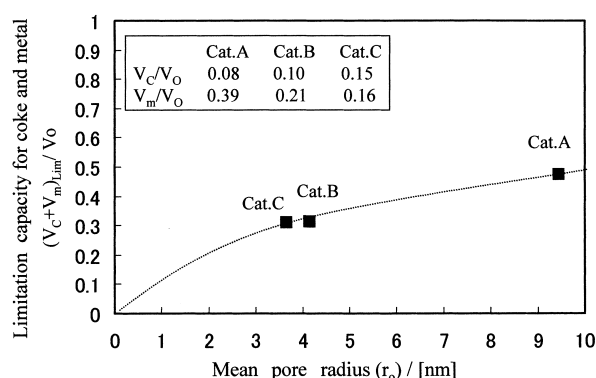


Fig. 8 Effect of Mean Pore Radius on Dimensionless Pore Volume at EOR for HDS of Boscan Crude

の30%程度である。この使用済触媒のメタルたい積質量はコークたい積質量より約1.7倍多いが、コークの比容積が1/2のため、両者の無次元たい積層厚さの寄与分は同程度になった。これに対して、Fig. 6(b)ではコークの有効係数は1であるが、メタルの触媒有効係数が0.25となり、細孔径の減少は一樣ではなく、特に外表面部の無次元たい積層厚さは細孔径の7割程度に達する。不均一たい積の場合の細孔径は中心部方向へ行くに従い、均一たい積の場合より大きくなるので、Eq. (10)で計算される平均細孔径 (r_A) は均一たい積の場合とほぼ同一になる。

このように細孔容積が残っているにもかかわらず、触媒活性が急激に減少する変曲点が現れ、これを Break point と呼ぶ。この Break point の計算法については、既報に詳細に記したが³⁸⁾、要約すれば反応律速から拡散律速に変化する点である。この Break point が観察される理由は、細孔入口付近の閉そくによって説明される。したがって、Break point は平均細孔径ではなく、細孔入口部の細孔径の大きさで決まることが確認された。

3.3. 分布関数による細孔閉そくのシミュレーション

前節の解析結果から、分布関数が触媒細孔内のコークおよびメタル分布を定量するのに有効であることが確かめられた。分布関数の有効性を確かめるため、高圧固定床小型流通式反応装置⁹⁾を用いて、メタル含有量の大きなボスカン原油のHDS反応を行った。前報で記した細孔径の異なる3種類の触媒を組み合わせ用い、反応温度を395℃一定にしてHDS反応を行い、残余活性が5%になるまで失活させた時点で反応を停止し使用済触媒を回収した。

ボスカン原油による劣化加速試験における相対通油時間に対する反応速度定数を Fig. 7 に示す。この結果はコークおよびメタルたい積に起因する典型的な触媒劣化挙動を表した。すなわち、反応速度定数の挙動はSORで急速に低下したのちMORで安定し、EORで再び急激な低下を示した。図より相対通油時間が約0.7で細孔閉そく (Break point) が顕著になり、1で触媒寿命に達した。

Fig. 8 は回収した触媒のコークおよびメタルたい積量から計算された無次元限界たい積物容積と新触媒の平均細孔径の関

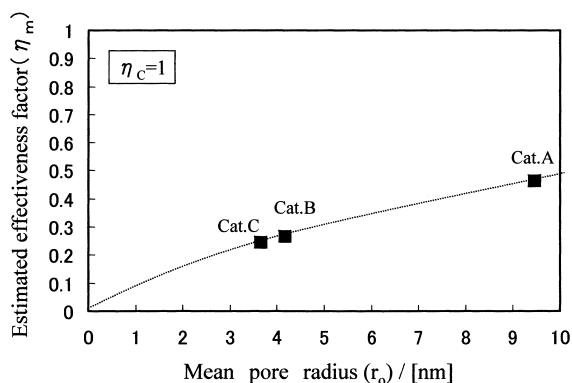


Fig. 9 Effect of Mean Pore Radius on Metal Effectiveness Factor at EOR for HDS of Boscan Crude

係を示したものである。無次元限界たい積物容積とは、触媒が寿命に達するまでに蓄積したコークおよびメタルの容積を新触媒の容積で除した値である。この値は触媒にたい積するコーク・メタル許容量に相当する。Fig. 8において、コーク・メタル許容量が平均細孔半径に対して原点を通る一つの曲線で表されることから、平均細孔半径から許容量を推定することができる。

分布関数を用いて Fig. 8 の平均細孔半径とコーク・メタル許容量の関係からメタルの触媒有効係数 (η_m) を推定した結果を Fig. 9 に示した。ここで、触媒物性パラメータ ω はコークおよびメタルたい積量から Eq. (10) を用いて決定した。このときの ω は Cat.A=1.8, Cat.B=1.7, Cat.C=1.7 であった。前述の商業装置で1年間使用した脱硫触媒の ω が1.5 であることから、 ω は拡散律速状態では新触媒の物性値の影響を受けずにはほぼ一定になることが示唆された。 η_m はコークの触媒有効係数 (η_c) を1、細孔閉そく点を触媒外表面部の細孔径が1.5 nm に減少した時と仮定して求めた。メタルの触媒有効係数は平均細孔半径が小さな触媒ほど小さくなり、Fig. 8 と同様に原点を通る一つの曲線で表された。この結果は、触媒有効係数を特定できれば触媒物性 (平均細孔径・細孔容積) から分布関数を用いてコーク・メタル許容量を推定できることを示唆している。また、反応におけるコーク・メタル許容量はそれぞれの蓄積速度を特定することによって Eq. (13) より推定できる。

Fig. 7 の触媒劣化挙動を総括劣化速度式で解析した結果を Fig. 10 に示す。Fig. 10 の曲線は、分布関数から推定された3種類の触媒の HDM についての有効係数 (η_m) の平均値を η_0 として Eq. (1) に代入し、触媒寿命 (t_∞) を1として他のパラメータを実測値から求めて計算した。ただし、この劣化加速試験では3触媒を均等量で組み合わせているため各触媒の有効係数の加重平均値を η_0 とした。この解析では HDS の代わりにメタルたい積物から特定した HDM の触媒有効係数を用いたが、計算値は SOR から EOR のすべての領域で実測値とよく一致している。このことはボスカン原油の水素化処理反応では HDS も HDM も拡散律速下で進行していることが考えられる。

以上の結果から、細孔内拡散速度を平均細孔径モデルに適用して導出した分布関数は触媒にたい積したコークやメタルなどの分布を、触媒物性 (平均細孔径・細孔容積) とたい積物の密

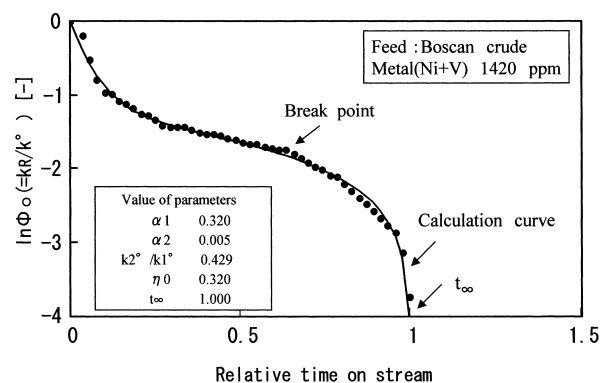


Fig. 10 Comparison of Calculated and Observed Φ_0 in HDS for Boscan Crude

度から精度よく推定することが可能であり、触媒設計や寿命推定等に応用できる実用的なモデルであると考えられる。

4. まとめ

本研究では、細孔内拡散理論を応用して、細孔内にたい積したコークおよびメタル分布を、触媒物性とたい積物の物性値からシミュレーションできる実用的な分布関数を導出した。本分布関数を用いて平均細孔径とたい積物量の異なる使用済触媒を解析した結果、以下の知見を得た。

- (1) 使用済触媒のコークおよびメタルを EPMA で分析したところ、コークは細孔内に均一にたい積し、メタルは不均一にたい積していた。
- (2) 分布関数によるコークやメタル (V, Ni) 分布の計算結果は EPMA 分析で観測されたたい積物分布を定性的に表現できることが分かった。
- (3) 分布関数は各種のたい積物に対して触媒物性 (平均細孔径・細孔容積) とたい積物の密度 (比容積) から、触媒有効係数をパラメータとして、細孔内のたい積物分布を定量的に求めることができた。
- (4) 細孔閉そくした触媒の解析結果から、分布関数によって触媒のコーク・メタル許容量を推定できることが確認された。
- (5) 分布関数から求めた触媒有効係数とコーク・メタル許容量 (触媒寿命) を総括劣化モデルに導入することにより、触媒物性から EOR での触媒劣化挙動を推定できることが確認された。
- (6) 分布関数は触媒設計や寿命推定等に応用できることが示唆された。

Nomenclatures

ΔC	: deposited coke on catalyst	[g/g]
D	: effective diffusivity	[cm ² /h]
k	: intrinsic first order rate constant	[h ⁻¹]
L	: characteristic size of catalyst pellet	[cm]
ΔM	: deposited metal (Ni + V) on catalyst	[g/g]
mL	: Thiele modulus for i component	[—]
r_0	: mean pore radius of catalyst	[cm]
r_{Di}	: accumulation rate for i component	[g/(g·h)]
V_c	: specific volume of coke	[cm ³ /g]
V_D	: specific volume of total deposits	[cm ³ /g]
V_m	: specific volume of metal	[cm ³ /g]

V_0 : specific pore volume of fresh catalyst [cm³/g]
 <Greeks>
 η_i : effectiveness factor for i component [—]
 ω : physical parameter of catalyst defined by Eq. (10) [—]

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) Takatsuka, T., Higashio, S., Hirohama, S., Wada, Y., Kajiyama, R., *Prepr. Div. Pet. Chem. ACS*, **40**, 441 (1995).
- 7) Idei, K., Yamamoto, Y., Yamazaki, H., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **21**, 972 (1995).
- 8) Idei, K., Yamamoto, Y., Takehara, T., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 653 (1998).
- 9) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 295 (2002).
- 10) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (5), 305 (2002).

要 旨

水素化脱硫触媒の反応後期におけるコークおよびメタルたい積分布の推算

出井 一夫^{†1)}, 高橋 武重^{†2)}, 甲斐 敬美^{†2)}

^{†1)} コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2

^{†2)} 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

常圧残油を水素化脱硫触媒を用いて処理すると、反応の終期 (End of Run = EOR) において、目的とする脱硫率を得るために必要な温度が急激に上昇する現象が観察される。この原因は、触媒細孔入口にメタルがたい積して、反応物質の拡散を妨げることによると説明されている。

本研究では、たい積物をコークとメタルの二つに分けて、活性劣化に及ぼす寄与を推定するため、細孔径の異なる3種類の触媒を用いて、水素化脱硫反応 (HDS) を行い、生成するコークおよびメタルのたい積パターンを EPMA で分析した。これを定量的に表すため、細孔内にたい積するコークおよびメタル

の分布を与えるモデル式を構築した。このモデル式のパラメーターとして、触媒性状補正因子およびチイレ数 (Thiele modulus) を用いることで、コークおよびメタルの分布をシミュレーションできることを示した。このモデル式を1年間商業装置で使用した使用済触媒およびメタル含量の大きなボスカン原油によりたい積させた上記3種類の触媒の細孔閉そくに適用した。その結果、コークのチイレ数を0.01、メタルのそれを4程度とすることで、細孔閉そくを再現できることを示した。このモデル式は触媒寿命の推定に有用であると考えられる。