

## [Regular Paper]

## Promotion of Catalytic Activity and Suppression of Deactivation by Solvent Addition in the Hydrotreating of Atmospheric Residue

Hiroshi MIZUTANI<sup>†1)\*, †2)</sup>, Kazuyuki KIRIYAMA<sup>†1)</sup>, Kazuo IDEI<sup>†1)</sup>, and Isao MOCHIDA<sup>†2), †3)</sup><sup>†1)</sup> Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Sate, Saitama 340-0193, JAPAN<sup>†2)</sup> Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN<sup>†3)</sup> Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

(Received September 1, 2003)

The effect of addition of several solvents on atmospheric residue (AR) hydrotreating was examined in the auto-clave test. Higher hydrodesulfurization (HDS) activity was obtained by adding solvents in the order of H<sub>2</sub>O > light cycle oil (LCO) > tetralin > none (base) > 1-MN > phenol, using the same volume of solvent. The amount of deposited coke on the catalyst was reduced with all solvents. Larger amounts of tetralin enhanced HDS activity, but tetralin was still inferior to water for the enhancement of HDS in the same molar amounts. The specific effects of H<sub>2</sub>O were confirmed through the activity test. The amount of deposited coke on catalyst with tetralin was similar to that of H<sub>2</sub>O. Enhancement of asphaltene desorption reduces coke formation on the catalyst whereas the hydrogenative conversion of solvents with sulfur species in AR may indicate competitive occupation on the active sites. Solvents were not only hydrogenated but also contributed to inhibition of HDS when remaining for long periods on the active sites. Consequently, the inhibition effects of the solvents were considered based on the conversion and evaluation results. H<sub>2</sub>O enhances the desorption of asphaltene and desulfurized products from the catalyst compared with the other solvents. The remarkable effects of H<sub>2</sub>O addition are due to remaining on the active sites for short periods, without inhibiting the HDS activity.

**Keywords**

Atmospheric residue, Hydrotreating, Water addition, Hydrodesulfurization, Solvent, Coke deposition

**1. 緒 言**

重質油を精製するプロセスにおいて、溶媒の添加は有効であると広く認識されている。

コールタールピッチの接触水素化改質において、反応溶媒としてトルエン・テトラリン混合溶媒を用いた例<sup>1)2)</sup>や、高水素供与能を有するテトラヒドロフルオランテンを溶剤として低圧気相の水素共存下で石炭の水素移動液化を行った例<sup>3)4)</sup>が報告されている。また、減圧残油 (VR) と水素供与剤としてテトラヒドロフルオランテンの存在下で熱改質を行うことで、重質成分であるアスファルテンのアルキル側鎖を効果的に切断し、低分子化できるとの報告もある<sup>5)</sup>。

さらに、常圧残油 (AR) の水素化分解にテトラリンを用いた研究<sup>6)</sup>が報告されている。そこでは、テトラリン共存下で AR の水素化分解を行うことで、AR 中の重質成分であるレジンをアスファルテンが効果的に分解する一方、コークの生成は無視できる程度である。この際、触媒が存在しない場合でも溶媒添加効果はあるが、NiMo 触媒を用いるとテトラリンから油への水素移行が促進する。

プロパン脱れき残さの水素化処理において、シクロヘキサンやベンゼンのような軽質炭化水素溶剤を添加した検討も行われている<sup>7)</sup>。ここでは、溶剤添加により水素化脱硫 (HDS) 反応が進み、比較的重質成分の分解が促進されるとしている。また、ナフテン類を相対的に多く含む脱れき油の飽和分には、水素供与能により、熱分解時に芳香族分および極性化合物からのコーク生成を抑制する作用があるとしている。

一方、反応溶媒に超臨界水を用いた研究として、AR の水素化や水素化分解に一酸化炭素と水の混合物 (CO-Steam) を還元剤として用いた例が報告されている<sup>8)</sup>。ここでは、Co-Mo 系の触媒を用いて 375℃ 以上の温度域で反応を行うと、水性ガスシフト反応と HDS 反応が並発する。超臨界水 + 水素 (SCW-H<sub>2</sub>) 系と超臨界水 + 一酸化炭素 (SCW-CO) 系を比較するため、Ni-Mo 系の触媒を用いて 400℃、30 MPa の条件で、ジベンゾチオフェンとヘキシルベンゼンをモデル化合物として用いた検討を行った報告もある<sup>9)</sup>。どちらの系においても HDS が進行しているが、SCW-CO 系の方が SCW-H<sub>2</sub> 系よりも高い水素化活性が得られるとしている。これは、水性ガスシフト反応により水素が生成して HDS が進行しただけでなく、水性ガスシフト反応により生成した水素の活性が通常の水素より高いことを示している。これらの研究では、水は超臨界状態にあるとされているが、水の効果発現に超臨界状態が必須とは思われ

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: h\_mizutani@cosmo-oil.co.jp

Table 1 Properties of Feedstock

		AL-AR
Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	0.9713
Sulfur	[mass %]	3.42
CCR	[mass %]	10.4
Metal (Ni + V)	[mass ppm]	50
Asphaltene	[mass %]	2.9

CCR: Conradson carbon residue.

ない。

筆者らは、ARの水素化処理を行う直接脱硫装置（直脱）において、水を添加することでHDSおよび水素化脱金属（HDM）活性は向上し、触媒劣化が抑制されることを見出し、水の添加効果および作用機構に関する検討を行ってきた<sup>10)</sup>。この条件では、水は超臨界条件には達していないが、水を添加することで触媒上のコーク生成が抑制された。特に、コークや金属がある程度たい積した反応中期の触媒上では、生成ガス中のC<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>パラフィンの生成が抑制された。これは、接触的な水素化分解が促進され、熱分解反応が抑制されたことを示唆している。また、水の添加によりアスファルテンは減少し、水素化が進行した。この際、低分子量のアスファルテンがマルテン分へ転化し、高分子量のアスファルテンには変化が見られなかった。減少したアスファルテン分はレジジン分や芳香族分に転化するが、飽和分への転化は少ない。こうした水の添加効果は、水を水素供与剤とする水素化分解、水性ガスシフト反応による水素化分解、触媒上の吸着物の溶解による触媒の活性向上および劣化抑制が考えられる。筆者らは、水の添加効果は、触媒に強吸着したアスファルテンを触媒上から脱離（ストリッピング）して、コーク生成を抑制する効果によると考察した。水の添加を停止すると、ストリッピング効果がなくなるため、水添加効果は消失する。このように水の添加のコーク生成に対する効果は可逆的に作用する。一方、筆者らの条件では、水添加において反応中にCOやCO<sub>2</sub>は検出されず、CO-H<sub>2</sub>Oによる水性ガスシフト反応による水素化やコークのガス化は除外できた。

本研究では、残油の水素化処理に対する溶媒効果における水の特異性を検証する。比較に用いた溶媒としては、水素供与性物質であるテトラリンと、水素供与性はないが良溶媒である1-メチルナフタレンを選択した。また、水の極性物質としての作用を検証するため、強極性物質としてフェノールを選択した。さらに、上記の有機溶媒と比較して、高沸点成分であり、芳香族化合物の含有量の大きい分解軽油も選択した。選定した溶媒を添加して、脱硫活性の評価を行うとともに、使用后触媒上のコークたい積量を調べた。また、分解活性や生成油の組成についても調べ、添加する溶媒の作用機構を考察した。

## 2. 実験方法

本研究では、Ni-Mo系の触媒を用いて回分式触媒活性評価を行った。原料油には、中東系のアラビアンライト常圧残油（AL-AR）を用いた。原料油の性状をTable 1に示す。

評価方法としては、回分式高圧小型反応装置（オートクレーブ）を用いて、触媒量 20 ml、原料油 50 g、溶媒の添加量は 1

Table 2 Reaction Conditions

Reaction temperature	[°C]	400
H <sub>2</sub> partial pressure	[MPa]	10.3
Reaction time	[h]	3

Table 3 Properties of Solvent

	H <sub>2</sub> O	Tetralin	1-MN	Phenol
MW	18	132.2	142.2	94.1
Density [g/ml]	0.998	0.976	1.023	1.080
Bp [°C]	100	207.6	244.8	181.8
T <sub>c</sub> [°C]	374	448	499	421
P <sub>c</sub> [MPa]	22	3.7	3.6	6.1

MW: Molecular weight, Bp: Boiling point, T<sub>c</sub>: Critical temperature, P<sub>c</sub>: Critical pressure.

Table 4 Properties of LCO

Density	[g/cm <sup>3</sup> ]	0.9640
Sulfur	[mass %]	2.80
Nitrogen	[mass ppm]	46
Composition	[vol %]	
Saturates		33.0
Olefins		3.1
Aromatics 1-ring		41.1
2-ring		15.9
3 <sup>+</sup> -ring		6.9

mlで行った。触媒形状は、四葉型のペレット状のものを使用した。オートクレーブの反応条件をTable 2に示す。原料油のかくはん方法は、反応器中央部のシャフトの先端にかくはん用パドルを有する誘導かくはん式で行った。なお、検討に用いた溶媒としては、テトラリン、1-メチルナフタレン（1-MN）、フェノール、分解軽油（LCO）を使用した。検討に用いた溶媒の物性をTable 3に、LCOの性状をTable 4に示す。新触媒は所定の条件で予備硫化を行った後に反応に使用した。一方、使用済み触媒はトルエンを用いてソックスレー抽出により触媒上の残油分を除去し、100°Cで6h乾燥した後に分析を行った。

触媒上の金属分析は高周波プラズマ発光金属分析計（島津製作所社製、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（柳本社製、MT-3）を用いて行った。

また、反応生成油の蒸留性状については、ガスクロマトグラフ（Analytical Controls社製、AC6890）を用いて行った。ガスクロマトグラフ（GC）の分析は、高温GC蒸留（SIMDIS）用のカラム（Analytical Controls社製、SIMDIS HT 750: 0.53 mmI. D. × 5 ml, Film 0.09 mm）と検出器としてFID（flame ionization detector）を用いて行った。二硫化炭素（CS<sub>2</sub>）でバックグラウンドのデータを採取した後、C<sub>5</sub>～C<sub>120</sub>のノルマルパラフィンをキャリブレーション用の試料として分析した。また、実試料は0.2gサンプリングし、10gのCS<sub>2</sub>で希釈して分析を行った。

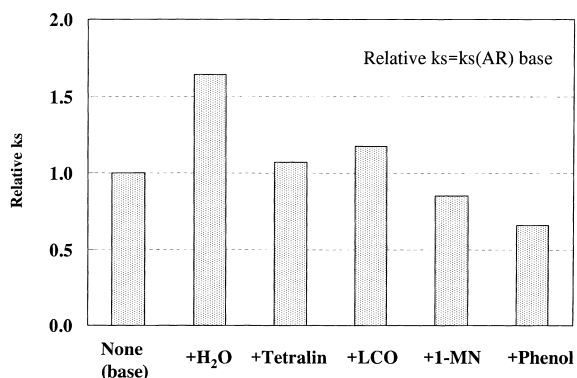


Fig. 1 Comparison of HDS Activity

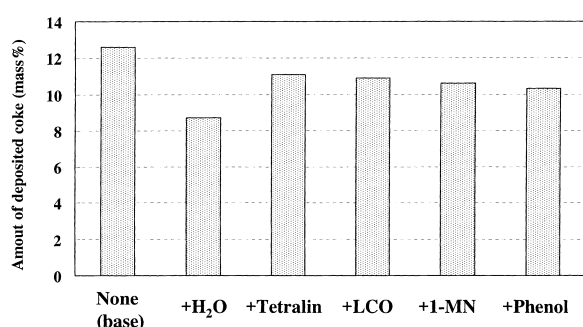


Fig. 2 Comparison of the Amount of Deposited Coke on Catalyst

### 3. 実験結果

#### 3.1. ARの水素化処理における溶媒添加効果

Table 3 に示す 4 種類の溶媒と Table 4 に示す LCO を同じ容量 (1 ml) 添加してオートクレープによる活性評価を行った。HDS 活性の比較を Fig. 1 に示す。なお、HDS 活性は Eq. (1) に示す二次の反応速度式で整理し、AR、無溶媒時の HDS 速度定数 ( $k_s$ ) を基準とした相対値で示した。

$$k_s = \left( \frac{1}{S_p} - \frac{1}{S_r} \right) \times (\text{LHSV}) \quad (1)$$

ここで、 $S_p$  は生成油中の硫黄濃度、 $S_r$  は原料油中の硫黄濃度、LHSV は液空間速度 (Liquid Hourly Space Velocity) である。なお、本実験はオートクレープにより行っているため、LHSV は単位時間あたりに触媒 (評価に用いた触媒容積) に接触した原料油の容積を算出した値を用いた。

Fig. 1 より、HDS 活性の序列は H<sub>2</sub>O > LCO > Tetralin > AR (base) > 1-MN > Phenol の順となり、水の添加効果が顕著に優れている。1-MN および Phenol に関しては、基準とする AR の HDS 活性よりも低下しており、反応阻害要因になっている。一方、LCO の添加は HDS 活性の向上に有効であった。

オートクレープによる活性評価終了後、反応生成油および使用済み触媒を取り出し、触媒上のコークたい積量を測定した。コークたい積量の比較を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、コークたい積量は AR (base) > Tetralin > LCO > 1-MN > Phenol >

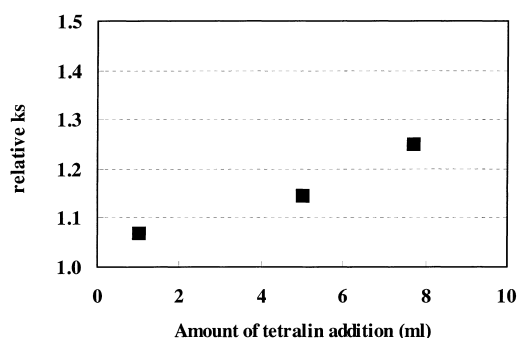


Fig. 3 Relationship between HDS Activity and the Amount of Tetralin Addition

H<sub>2</sub>O の順に減少し、溶媒の添加によりいずれもコークたい積量が低減していた。この結果から、添加した溶媒が、触媒上へ吸着するアスファルテンの重質成分を脱離し、コークの生成を抑制したことが溶媒効果の一因であろうと考えられる。水を除いて、全ての溶媒ではコークたい積量は減少するが、HDS 活性は全て向上している訳ではない。コーク抑制効果の大きい 1-MN、Phenol では HDS が減少しているのに対して、Tetralin、LCO は HDS を促進する。これら添加溶媒も触媒上に一定時間滞留し、その間アスファルテンの触媒への接触を妨害する競争効果も考えられる。さらに、吸着アスファルテンと反応して、分解や脱硫を妨害する溶媒もあると考えられる。

Table 4 に示すように、LCO の約 7 割近くは芳香族分で構成されている。LCO は、他の添加溶媒と比較して高沸点物質であることから、AR 中のアスファルテン等の重質成分に対する溶解力が高く、活性点からのストリッピング効果によると考えられる。Tetralin と 1-MN の HDS 活性に対する差は、Tetralin の持っている水素供与性によると推察される。最後に、Phenol は Table 3 に示すように、添加溶媒の中で最も低沸点物質である。また、本反応条件では Phenol は気体で存在することがプロセスシミュレーターで予測されることから、最も AR 中のアスファルテン等の重質成分に対する溶解力が小さいであろう。また、極性物質であることから触媒上の活性点に長時間滞留し、反応阻害物質として作用したと推察される。

#### 3.2. 水の特異性

オートクレープの評価において、溶媒の添加量を容積一定 (1 ml) で比較した結果、H<sub>2</sub>O の添加は HDS 活性の向上およびコークたい積量の抑制に関して顕著な差が見られた。Table 3 に示すように、H<sub>2</sub>O は他の添加溶媒と比較して非常に分子量が小さいため、各溶媒の添加量を容積一定とした場合には、H<sub>2</sub>O のモル数が非常に多い。そこで、モル数の影響を検討するため、溶媒の中で HDS 活性が最も向上した Tetralin について、添加量を変えて検討を行った。Tetralin の添加量と HDS 活性との関係を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、Tetralin の添加量を増やすと、HDS 活性は向上する。そこで、H<sub>2</sub>O と Tetralin の添加効果について、容量一定とした場合とモル数一定とした場合の HDS 活性の比較を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、モル数一定とした場合、Tetralin の HDS 活性は向上するが、H<sub>2</sub>O には及ばない。したがって、添加量を容積一定として添加効果を比較し

た場合、添加モル数がHDS活性に影響するものの、 $H_2O$ の特異的な性質が添加効果を特に大きくしていると考えられる。

次に、コークたい積量の比較を行った。 $H_2O$ とTetralinの添加効果について、容積一定とした場合とモル数一定とした場合のコークたい積量の比較をFig. 5に示す。Fig. 5より、添加溶媒の容積一定条件で比較した場合には、コークのたい積量はTetralin添加の方が多いという結果であったが、モル数一定条件で比較した場合、コークたい積量は同じになる。したがって、コークたい積量に対しては、添加した溶媒が触媒上へ吸着

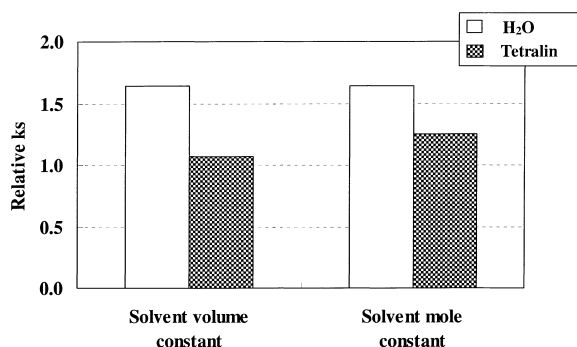


Fig. 4 Comparison of HDS Activity

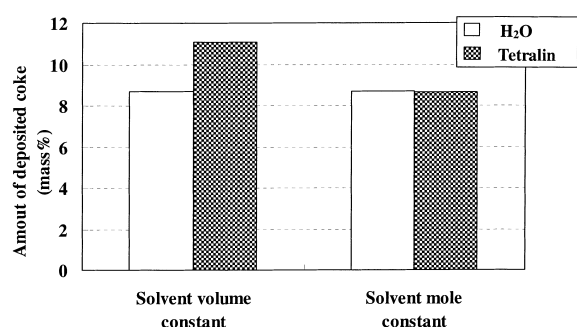


Fig. 5 Amount of Deposited Coke on Catalyst

するアスファルテンやコーク前駆体を脱離する溶媒効果が考えられるが、添加量をモル数一定で比較した場合、容積一定の場合よりもTetralinの分子数が増加するため、大きな溶媒効果が得られたと考えられる。

### 3.3. 溶媒添加による生成油の組成比較

上記検討で得られた生成油について、GCによりSIMDISを行った。基準となるARの反応生成油および各溶媒の添加量を容積一定とした生成油の蒸留性状をTable 5に示す。ここでは166℃までをNaphtha留分、166~229℃をKerosene留分、229~343℃を軽質油(LGO)留分、343℃以上をAR留分とした。Table 5より、基準であるARの反応生成油と $H_2O$ を添加した反応生成油の分解率(100-ARの得率)は同等であり、他の溶媒を添加した場合は約1%程度分解率が向上した。GC分析で得られたクロマトグラムから、低沸点側に溶媒のピークが検出された。そこで、溶媒の残存量を調べるため、Tetralin、1-MNおよびPhenolについて標準試料を作成し、SIMDISと同じ条件でGC分析を行った。また、標準試料の分析で得られたクロマトグラムの保持時間から、実試料における溶媒の残存ピークを同定し、得られたピーク面積から絶対検量線法により溶媒の残存量を求めた。

ARの反応生成油のクロマトグラムをFig. 6に示す。同様に、Tetralinを添加した反応生成油のクロマトグラムをFig. 7に、1-MNを添加した反応生成油のクロマトグラムをFig. 8に、Phenolを添加した反応生成油のクロマトグラムをFig. 9に示す。なお、クロマトグラムは低沸点側のピークを拡大して

Table 5 Fraction Yield [mass%]

	Naphtha	Kerosene	LGO	AR
None (base)	0.1	2.0	15.8	82.1
Tetralin	0.1	3.3	15.5	81.1
LCO	0.2	3.2	16.5	80.1
$H_2O$	0.1	1.9	15.4	82.6
1-MN	0.3	4.1	14.4	81.2
Phenol	0.5	3.1	15.3	81.1

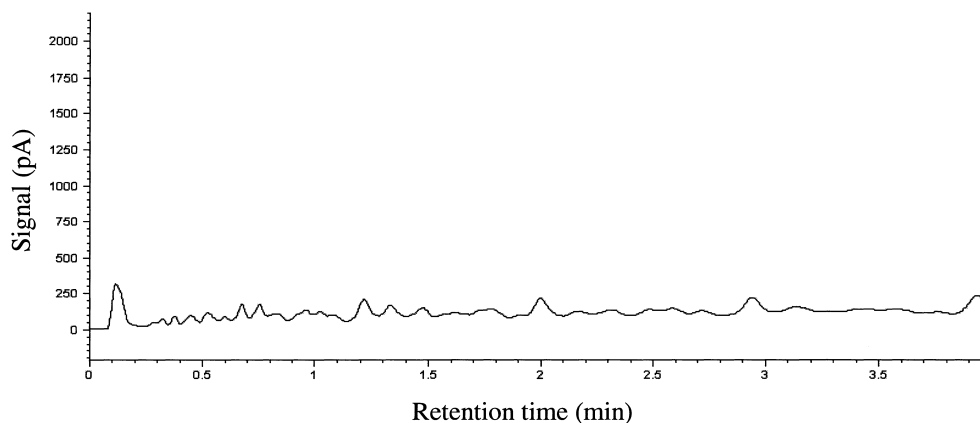


Fig. 6 Chromatogram of Product Oil from AR Hydrotreating

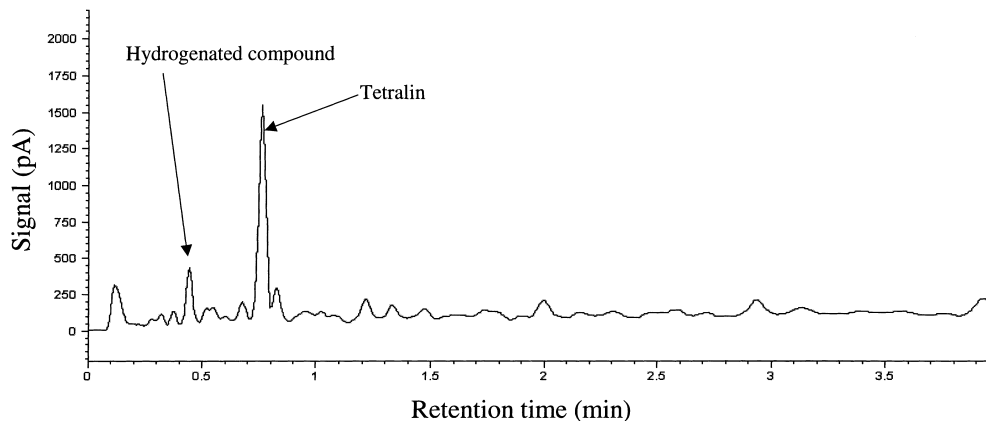


Fig. 7 Chromatogram of Product Oil from AR Hydrotreating with Tetralin Addition

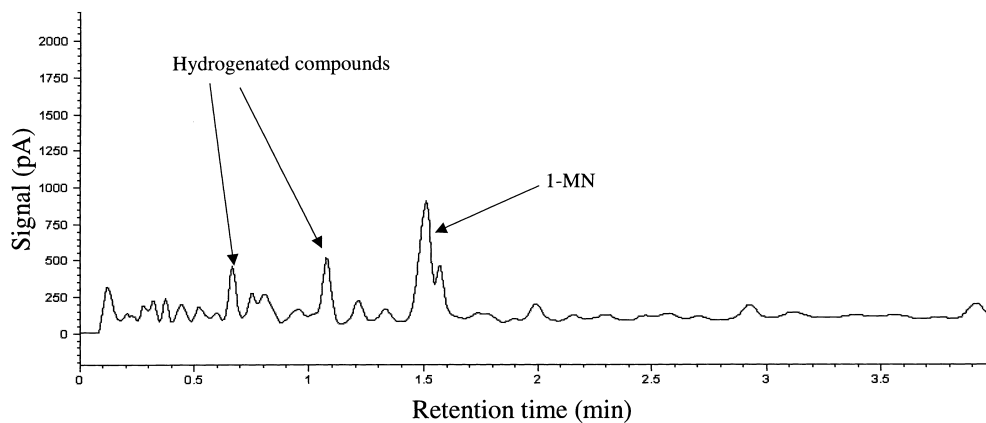


Fig. 8 Chromatogram of Product Oil from AR Hydrotreating with 1-MN Addition

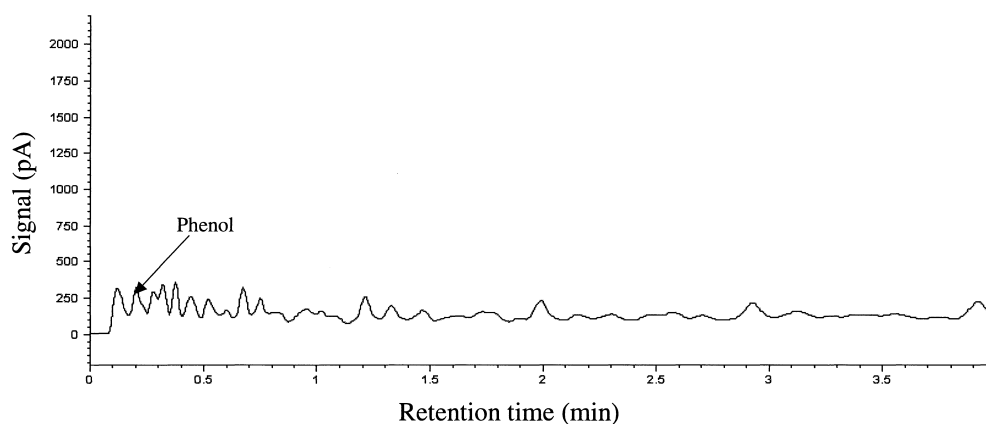


Fig. 9 Chromatogram of Product Oil from AR Hydrotreating with Phenol Addition

示した。Figs. 7, 8 および 9 に示すように、添加した溶媒が生成油中に残存しているために、見かけ上分解率が向上する。したがって、この点を考慮すると、溶媒添加は分解率の向上にはほとんど寄与しない。

また、オートクレープによる反応で添加した溶媒の転化率を Eq. (2) に示す式で算出した。

$$\text{Solvent conversion} = \frac{(\text{Sol.f} - \text{Sol.p})}{\text{Sol.f}} \times 100 \quad (2)$$

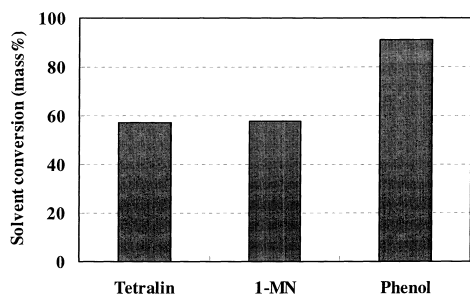


Fig. 10 Solvent Conversion during AR Hydrotreating

ここで、Solvent conversion は溶媒自身の転化率、*Solf* は原料油中の溶媒濃度、*Solf<sub>p</sub>* は生成油中の溶媒濃度である。Solvent conversion を Fig. 10 に示す。なお、検出器として FID を用いているため、H<sub>2</sub>O は検出できないことと、LCO に関しては単一成分ではないため正確に LCO 留分の転化率を算出することは難しいことから、この二つのケースは除外した。

Fig. 10 より、Tetralin と 1-MN は約 6 割が他の成分に転化したのに対して、Phenol は約 9 割が転化した。Table 5 に示すように、Phenol の沸点が 181.8℃ であることと、Phenol を添加した生成油の蒸留性状は 166℃ までの Naphtha 留分が増加していることが分かった。Fig. 9 に示すように、1 環芳香族に由来するピークが多く検出されたこと等から、Phenol が反応して Toluene, Benzene, あるいは Cyclohexane 等に変化したと考えられる。

Phenol は残油との競争において、触媒上の活性点に対して優先して吸着し、反応中 Phenol が活性点を占有するため、残油の反応を阻害する。Phenol の活性点への優先的吸着は、アスファルテン等のコーク前駆体の吸着を減少し、さらに溶媒として触媒上より前駆体を溶解するため、触媒上のコークたい積量は低減できると考えられる。

一方、Fig. 7 に示すように、Tetralin を添加した反応生成油のクロマトグラムから、Tetralin の残存ピークに加えて低沸点側に Tetralin の水素化物に由来するピークが検出された。これは、Tetralin が水素化されて Decalin に変化したと考えられる。さらに、Fig. 8 に示すように、1-MN を添加した反応生成油のクロマトグラムから、1-MN の残存ピークに加えて低沸点側に 1-MN の水素化物に由来するピークが検出された。これは、1-MN の芳香環の一部が水素化された化合物に変化したと推察される。Tetralin および 1-MN 自身も水素化されることから、Tetralin も 1-MN もどちらも触媒上の活性点に吸着して、脱硫反応を阻害する。溶媒自身の転化率は溶媒自身の水素化の程度(反応率)を表現していると考え、水素化の程度が高い溶媒は活性点に長く滞留していると考えられるので、転化率から活性点における滞留時間を類推できる。したがって、Tetralin および 1-MN の転化率はいずれも Phenol の半分程度であることから、活性点での滞留時間は短いと推察できる。Tetralin と 1-MN の溶媒自身の転化率が同等であるにもかかわらず、1-MN の場合、HDS 活性が低下する理由としては、効果は小さいかも知れないが、Tetralin の水素供与能による強吸着物の脱離促進によると推察される。

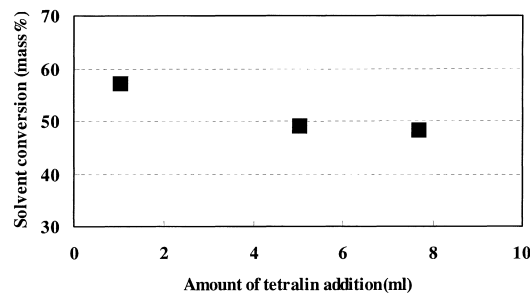


Fig. 11 Relationship between Solvent Conversion and the Amount of Tetralin Addition

さらに、Tetralin の添加量と溶媒自身の転化率との関係を Fig. 11 に示す。Fig. 11 より、Tetralin の添加量を増加させると溶媒の転化率が低下するが、添加量が 5 ml 以上では溶媒の転化率はほぼ一定であった。つまり、活性点の占有はほぼ飽和していると考えられる。したがって、同じ添加溶媒においても、添加量を増加すれば活性点の占有は変わらず、溶媒効果による触媒上へ吸着するアスファルテンやコーク前駆体に対するストリッピングが増大し、HDS やコーク生成の抑制に効くと考えられる。

#### 4. 考 察

残油の直接脱硫において、水等の添加により脱硫反応が促進されるが、その効果は添加物の特性を反映する。本研究では、H<sub>2</sub>O > LCO > Tetralin > AR (base) > 1-MN > Phenol の序列で HDS を促進することを見出した。H<sub>2</sub>O 添加効果は極めて顕著であった。本研究では、添加物を等容量添加しているため、低分子の H<sub>2</sub>O は他の添加物と比較して添加したモル数は特に大きい、等モル数で比較しても大きな効果は認められる。

脱硫反応における、添加物の触媒活性点周辺での挙動は以下のように推察できる。

- (1) 触媒上に強吸着する高沸点、高極性化合物の溶解平衡による脱離促進
- (2) 触媒上の脱硫生成物の脱離促進
- (3) 触媒上に吸着して、水素供与能、酸性点としての作用
- (4) 触媒上に吸着した硫黄の脱離 (H<sub>2</sub>S または SO<sub>2</sub> として脱硫)
- (5) 触媒に吸着して活性点を占有することによる反応阻害

触媒上にたい積するコーク量を求めると、AR (base) > Tetralin > LCO > 1-MN > Phenol > H<sub>2</sub>O の順であった。これは、重質成分や極性成分に対する添加物の溶解力によりコーク生成が抑制された結果と思われる。生成物を詳細に分析して添加物の反応率を求めたところ、Phenol (90) > Tetralin (60) ≒ 1-MN (60) であった。ここで、Tetralin の反応は主に脱水素であることから、脱硫反応を阻害するとは考えられない。Tetralin の水素供与能によりコーク生成が抑制されると期待されるが、Tetralin 自身も一部水素化されるため、効果は小さいのであろう。一方、極性の高い Phenol は残油に優先して吸着し、水素化あるいは水素化分解反応が顕著に進むため、活性点を競争して占有し、脱硫反応を阻害する可能性は高い。1-MN は水素化

されることを考えると、脱硫反応の阻害が考えられる。これは、Langmuir 型の競争吸着機構で説明できる<sup>11)</sup>。つまり、脱硫や水素化反応はそれぞれ独立して進行しているのではなく、触媒表面上でお互いの反応を阻害しながら競争して進行する。本研究の場合、残油中の硫黄化合物と Phenol, 1-MN とがそれぞれ競争して反応が進行する。そのため、Phenol, 1-MN が硫黄化合物の活性点への吸着を阻害するために、無溶媒時よりも脱硫率が低下すると考えられる。

また、脱硫生成物の脱離が促進されれば、フリーな脱硫活性点の数が増加することから、活性点のターンオーバーが増加し、脱硫を促進する。こうした効果から H<sub>2</sub>O のストリッピングによる脱硫促進および Tetralin の水素供与による脱硫促進が考えられる。

筆者らは、既報<sup>10)</sup>において、H<sub>2</sub>O の添加効果および作用機構について報告しており、本研究では H<sub>2</sub>O の添加効果が他の添加物と比べて特に大きいことが注目される。H<sub>2</sub>O は、上記で考察した (1), (2) の項目について、脱硫を促進し、コーク抑制効果が大きいと推察される。このように、H<sub>2</sub>O が高い添加効果を示すのは、400℃, 10 MPa の高温高压の水蒸気が良溶媒として機能していると考えられる。H<sub>2</sub>O は他の添加物のように、活性点に吸着して水素化されることがないため、脱硫反応は阻害しない。特に、硫化物触媒を酸化物に変化させることなく可逆吸着において高い親和性を示したと推察できる。

以上の考察により、LCO を除く添加物の脱硫促進効果は定性的に理解できる。

ここで、LCO の添加効果を考察する必要がある。LCO は主として 2 環, 3 環の芳香族化合物で構成されているが、1-MN と比較して脱硫促進効果が大きい。コーク生成について、LCO の重質成分や極性成分に対する溶解力は 1-MN よりも低かった。一方、反応中 LCO の芳香族化合物が水素化されるので、脱硫反応の阻害が大きいと予想されるが、LCO の水素化物の水素供与性が大きく、コーク生成の抑制、脱硫生成物の脱離効果が勝ると推察される。

## 5. 結 言

本研究では、AR の水素化処理における水の添加効果が LCO, Tetralin, 1-MN, Phenol と比較して、特異的に大きいことを見

出した。添加物の効果は、触媒上に強吸着する化合物および脱硫生成物の脱離促進、触媒上の水素化供与点、酸化の誘導、触媒上に吸着した硫黄の脱離促進により脱硫反応を促進する一方、活性点を占有して反応を阻害すると考察した。溶媒自身の転化率は、溶媒自身の水素化の進行度（反応率）を表現していると考えれば、水素化が進行している溶媒は活性点に長く滞留していると考えられるので、転化率から活性点における滞留時間を類推できる。また、活性点における残油と溶媒の競争吸着を考えると、添加物の活性点における滞留時間が長いと他の反応基質が活性点に吸着できないため、反応阻害となる。したがって、添加物の反応阻害は、活性評価結果とその転化率から考察した。このような脱硫反応の促進に加えて、触媒上のコーク生成の抑制が触媒劣化を防止する。これらについて、水がいづれも関与しており、特異的な効果を示すのであろう。

## 謝 辞

本研究は、経済産業省の補助金をもって(財)石油産業活性化センターの研究事業として行った。ここで、感謝の意を表す。

## References

- 1) Adschiri, T., Suzuki, T., Arai, K., *Fuel*, **70**, 1483 (1991).
- 2) Adschiri, T., Nakada, K., Ogasawara, S., Arai, K., *Kagaku Kagaku Ronbunshu*, **20**, 965 (1994).
- 3) Mochida, I., Yufu, A., Sakanishi, K., Korai, Y., *Fuel*, **67**, 114 (1988).
- 4) Mochida, I., Sakata, R., Sakanishi, K., Sasaki, M., *Nenryo Kyokaishi*, **69**, (6), 461 (1990).
- 5) Mochida, I., Korai, Y., Sakanishi, K., Todo, Y., Ohyama, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **34**, (4), 303 (1991).
- 6) Lin, G. C., Lo, C. L., Huang, Y. L., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (1), 1 (1989).
- 7) Miura, M., Nomura, M., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **40**, (3), 154 (1997).
- 8) Takemura, Y., Itoh, H., Ouchi, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **24**, (6), 357 (1981).
- 9) Adschiri, T., Shibata, R., Sato, T., Watanabe, M., Arai, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2634 (1998).
- 10) Mizutani, H., Kiriya, K., Kondo, K., Idei, K., Mochida, I., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (2), 107 (2004).
- 11) Girgis, M. J., Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2021 (1991).

## 要 旨

## 残油水素化処理における溶媒添加による触媒の活性向上および劣化抑制

水谷 洋<sup>†1), †2)</sup>, 桐山 和幸<sup>†1)</sup>, 出井 一夫<sup>†1)</sup>, 持田 勲<sup>†2), †3)</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> 九州大学大学院総合理工学府, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1<sup>†3)</sup> 九州大学先端物質化学研究所, 816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

本研究では、触媒存在下で残油の水素化処理条件において溶媒の添加効果に関して検討し、残油の水素化処理における水の特異性を調べた。

溶媒を等容量添加してオートクレーブによる活性評価を行った結果、水素化脱硫 (HDS) 活性の序列は  $H_2O > LCO > Tetralin > None (base) > 1-MN > Phenol$  であった。一方、触媒上へのコークたい積量は、溶媒を添加した場合、いずれも低減した。

Tetralin について、 $H_2O$  と等モル数添加した評価も行った。Tetralin は添加量の増加とともに HDS 活性は向上したが、等モル数で比較しても、 $H_2O$  の添加効果は顕著であり、特異的に HDS 活性を向上させている。

アスファルテン等の重質成分の脱離促進は、コーク生成を抑制する一方、添加溶媒は残油と競争して触媒上の活性点を占有する。添加溶媒の活性点における滞留時間が長いと、溶媒自身は水素化される一方、他の反応基質が活性点に吸着できないため、反応阻害となる。したがって、添加溶媒の反応阻害は活性評価結果とその転化率から考察した。

$H_2O$  は、他の添加溶媒と比べて触媒に強吸着したアスファルテンおよび脱硫生成物の触媒上からの脱離促進効果が大きい。また、他の添加溶媒より触媒上の活性点における滞留時間は短く、反応阻害は小さいため、特異的な添加効果を示すであろうと考えられる。