

[Regular Paper]

Effects of Loading Order of Catalyst with Different Pore Structures
in Residue Hydrotreating ProcessHiroshi MIZUTANI^{†1)*,†2)}, Kazuo IDEI^{†1)}, Takashi FUJIKAWA^{†1)},
Yosuke KINOSHITA^{†2),†3)}, and Isao MOCHIDA^{†2),†3)}^{†1)} Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Sate, Saitama 340-0193, JAPAN^{†2)} Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN^{†3)} Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 6-1 Kasuga-koen, Kasuga, Fukuoka 816-8580, JAPAN

(Received November 11, 2003)

The activities of two combinations of three catalysts with different mean pore sizes were examined in the residue hydrotreating process. Packing of catalysts in the order of large to small pores enhanced the catalytic activity, such as for hydrodesulfurization (HDS) and hydrodemetallization (HDM), and the pore volume of the middle catalyst apparently controlled the catalyst life. The order of catalyst packing did not influence the product states, but did affect the molecular weight distributions of asphaltenes and maltenes in the product oil. Packing of catalysts in the order of large to small pores was found most effective for the cracking of asphaltene. In contrast, packing of the catalyst with the small pores in the middle bed enhanced the cracking of maltene and reduced the cracking of asphaltene, thus increasing sludge formation. Packing of catalysts in the order of large to small pores in the catalyst bed increased the solubility of both asphaltene and maltene, thus reducing sludge formation. Solubility parameters (δ) of maltene and asphaltene as defined by Hildebrand could explain the trends in sludge formation.

Keywords

Atmospheric residue, Hydrotreating, Catalyst loading order, Sludge, TOFMS, Solubility parameter

1. 緒 言

近年、環境面から石油製品への規制が強化され、ガソリンおよび軽油製品中の硫黄分を規制値以下に低減することはもちろんであるが、そうした製品を製造する石油精製プロセスの一次および二次処理においても中間製品の品質について一層の向上が求められている。常圧残油や減圧残油を水素化処理することにより得られる重油留分に関しても、産業燃料油、あるいは流動接触分解装置 (FCC) の原料油として、要求される品質レベルは年々高くなっている。

一方、需給動向に目を向けると、C重油の需要が年々低下し、将来的にも低下の一途をたどることが予想される。そうした観点から、残油の有効な処理方法を確立することが急務となっている。中でも、常圧残油の水素化脱硫プロセス (直接脱硫装置: 直脱) では、触媒技術による効率の一層の向上が求められている。

常圧残油や減圧残油は硫黄分、金属分、アスファルテン分を多量に含んでおり、これらを効率的に除去する必要がある^{1)~3)}。残油の水素化脱硫では、コークや金属化合物が触媒上に多量に沈着して、活性点が被覆され、触媒活性が逐次低下する^{4)~13)}。

そのため、残油の水素化処理では、脱硫触媒の保護を目的に前段部に脱金属 (HDM) 触媒を使用し、後段部に脱硫 (HDS) 触媒を組み合わせ使用するのが一般的である。

残油の水素化処理用の触媒としては、アルミナを担体とし、活性金属としてニッケル、コバルト、モリブデン等が一般的に使用される^{14)~27)}。アルミナ担体の場合、平均細孔径や細孔容積の増加は表面積を減少させ、これらはトレードオフの関係にある。HDM 触媒は、原料油中の金属分を捕そくして、後段の HDS 触媒への流出を防ぐため、細孔容積を大きくし、金属捕そく容量の向上が必要である。

残油中のニッケルやバナジウム等の金属分は、主にアスファルテン中に存在し、一部レジン中にも存在している。アスファルテンとレジン中の巨大分子は会合してミセルを形成することが知られている^{28)~31)}。このような残油中の巨大な分子は、立体障害により触媒細孔内における拡散速度が触媒表面における反応速度より小さく、活性点への接触が阻害される。したがって、前段で使用する HDM 触媒としては、細孔容積を大きくするだけでなく、平均細孔径を大きくし、アスファルテン等の巨大な分子の触媒細孔内での拡散性を高める工夫が必要となる。

後段の HDS 触媒でも触媒上への金属分 (主に Ni, V) のたまりはゆっくりながら継続し、触媒の細孔を狭くするため、反応時間の経過とともに反応物の触媒細孔内拡散速度が低下す

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: h_mizutani@cosmo-oil.co.jp

る。また、アスファルテンや一部重質なレジンはコーク前駆体として触媒に強く吸着し、活性点を被覆、さらに細孔閉そくするので、触媒劣化の原因となる^{32),33)}。吸着したコーク前駆体の一部は触媒上で水素化され脱離するが、この反応は縮合炭化反応と競争しており、コークの生成速度は水素化条件に依存する。

残油の水素化処理触媒は、反応器内の位置により金属やコークによるたい積の程度が異なるため、単に HDM 触媒と HDS 触媒を組み合わせるだけでなく、充填位置に応じて機能を分担した触媒をそれぞれ 3 種類程度組み合わせる使用するのが一般的である³⁴⁾。さらに、反応器入口より平均細孔径の大きい順に触媒を組み合わせることで、触媒システムとして最大限のパフォーマンスが得られ、触媒劣化も抑制できる³⁵⁾。このように、平均細孔径が大きな触媒を前段部で使用した場合、触媒の組合せによる逐次的な反応の進行により、後段における脱硫活性は向上する。ある一定の値以上に平均細孔径を大きくすると、一般的にアスファルテンの分解反応が進みやすくなる³⁶⁾。したがって、原料油に対して、これらステップ毎に最適な平均細孔径を有する触媒を組み合わせることで、最大の性能が得られる。

残油を処理する上で、重要な問題として生成油中のスラッジ生成が挙げられる。スラッジは装置の熱交換器やラインフィルター等の閉そくを起し、トラブルの原因となる。また、直脱の生成油は C 重油の基材であることから、需要家において燃料ポンプ等のトラブルの原因となる。スラッジは直脱において、深脱運転時や高温運転時に多く発生し、特に反応温度が上がる運転後期で、その傾向が顕著に現れる^{37),38)}。このようなスラッジ生成を触媒、あるいはプロセス条件の改良により抑制するための研究が行われている^{39)~42)}。この場合もスラッジ成分、またはその前駆体を水素化することで抑制できることから、これらを取り込める触媒細孔径が望ましい。このように、残油処理において、細孔径を制御した触媒を組み合わせる触媒システム設計が一つのアプローチになる。

本研究では、脱硫活性の向上を目指して、触媒の平均細孔径に着目して、最適な組合せを究明した。平均細孔径が異なる 3 種類の触媒を、平均細孔径が大きい順に前段部から組み合わせた触媒システムと、触媒を組み合わせる順序を中段と後段で入れ替え細孔容積が大きい順に前段部から配置した触媒システムについて評価した。また、中間生成油を採取して、触媒システムにおける個々の触媒の活性推移を調べるとともに、生成油の組成変化についても解析した。この結果、細孔径が異なる触媒の配置に対する巨大分子の逐次的な反応として、その効果を議論した。

また、生成油中に形成されたスラッジおよび貯蔵中に形成する潜在スラッジを測定し、触媒組合せ効果を検証した。スラッジの生成は、一部のアスファルテンにおいてマルテンへの溶解力が低下し、アスファルテンがコロイド分散状態を保てなくなった時に凝集し、スラッジとして析出する。そこで、マルテンとアスファルテンの相溶性を定量的に示す指標として、Hildebrand の正則溶液の理論に基づき溶解度パラメーター (δ) を算出し、スラッジ生成と関連付けた。また、こうした溶解度パラメーター因子に対する触媒組合せ効果も議論した。

Table 1 Physical Properties of Catalyst

	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Mean pore diameter [relative]
Cat. A	115	0.73	2.1
Cat. B	200	0.54	1.2
Cat. C	260	0.64	1.0 (base)

Table 2 Properties of Feedstock

KU-AR		
Density	[g/cm ³]	0.9856
Sulfur	[mass%]	4.1
CCR	[mass%]	12.8
Metal(Ni + V)	[massppm]	120
Asphaltene	[mass%]	5.9

CCR: Conradson carbon residue.

Table 3 Reaction Conditions

Product sulfur	[mass%]	0.3
H ₂ partial pressure	[MPa]	14.2
LHSV	[h ⁻¹]	0.2

2. 実 験

本研究に供した NiMo 系触媒の物理性状を **Table 1** に示す。なお、Cat. B は平均細孔径および表面積をともに 3 種の触媒の中で中位になるように担体を調製したため、Cat. C より細孔容積が小さくなった。原料油としては、中東系のクウェート常圧残油 (KU-AR) を用いた。原料油の性状を **Table 2** に示す。

触媒の長期寿命評価は高圧固定床流通式反応装置を用いて行った。反応器内に **Table 1** に示す触媒を原料油の供給口側から Cat. A, Cat. B, Cat. C の順序で均等に充填した System-A と、Cat. A, Cat. C, Cat. B の順序で均等に充填した System-B について評価した。水素分圧、水素/油比および LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) を一定とし、生成油中の硫黄分を 0.3 mass% とするために触媒の活性劣化に合わせて昇温するモードで運転した。反応条件を **Table 3** に示す。

原料油および反応生成油は、ASTM D 4124 に準拠した方法でヘプタン可溶分 (マルテン) および不溶分 (アスファルテン) に分画した後、マルテン分についてはさらに飽和分、芳香族分、レジン分に分画し、各分取物をひょう量した。芳香族分についてはさらに高速液体クロマトグラフ (HPLC) により 1 環、2 環および 3 環以上の芳香族分に分離分取した。分離の手順を **Fig. 1** に示す。さらに、分画したアスファルテン分とマルテン分の分子量分布については飛行時間型質量分析計 (Time of Flight Mass Spectrometer: 日本電子製 TOF/MS JEOL JMS-ELITE II) により測定した。

また、実在スラッジ量の測定は ISO 10307-1 に準拠した方法で、試料 10 g を 100℃ で加熱した後に減圧ろ過し、フィルター上の残留物の量を測定した。一方、潜在スラッジ量の測定は

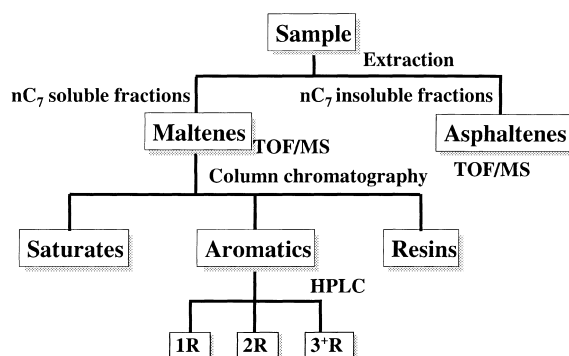


Fig. 1 Separation Scheme of Feedstock, Intermediate Product Oil, and Product Oil

ISO 10307-2 に準拠した方法で、試料を 100℃ で 24 時間エージングした後、実際にスラッジと同等の方法で測定した。潜在スラッジは、熱履歴、あるいは一定期間貯蔵後には、実際にスラッジを生成することが確認されている。

3. 結果および考察

3.1. 触媒組合せの脱硫および脱金属活性への影響

二つの触媒組合せシステム、System-A および System-B について、ベンチプラントによる活性評価を行った。HDS 活性は Eq. (1) に示す二次の反応速度式で整理し、380℃ に補正した相対 HDS 速度定数 (k_s) で示した。温度補正した速度定数は活性化エネルギーを使って求めた。

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

ここで、 S_f 、 S_p は各々原料油および生成油中の硫黄濃度、LHSV は液空間速度 (Liquid Hourly Space Velocity) である。

一方、HDM 活性は、Eq. (2) に示す一次の反応速度式で整理し、380℃ に補正した相対 HDM 速度定数 (k_m) で示した。

$$k_m = \ln \left(\frac{M_f}{M_p} \right) \times (\text{LHSV}) \quad (2)$$

ここで、 M_f 、 M_p は各々原料油および生成油中の金属分 (V, Ni) である。

触媒システムにおける前段、中段および後段触媒の性能を明確にするため、触媒層毎の HDS 活性および HDM 活性を求めた。System-A におけるシステム全体および Cat. A, Cat. B, Cat. C 各々の HDS 活性の推移を Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、前段触媒である Cat. A は反応初期 (SOR) において急激に劣化し、その後反応中期 (MOR) から反応後期 (EOR) まで低い HDS 活性で推移した。中段触媒 Cat. B および後段触媒 Cat. C については、SOR では同等の HDS 活性で推移し、同様の劣化挙動を示した。その後、評価日数の経過とともに Cat. B の HDS 活性は低下したのに対し、Cat. C は高い HDS 活性を維持し、安定に推移した。この結果、触媒システム全体の HDS 活性は、SOR から MOR にかけては Cat. B および Cat. C の高い HDS 活性のために高く推移するが、MOR 以降 Cat. B の HDS 活性低下の影響を受け、評価日数約 200 日以降、顕著に低下した。

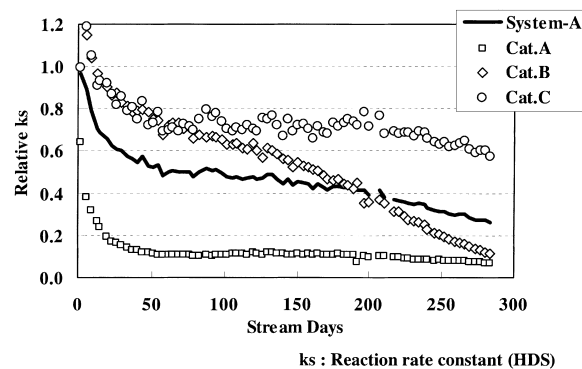


Fig. 2 Trends in HDS Activity at Each Reactor Bed

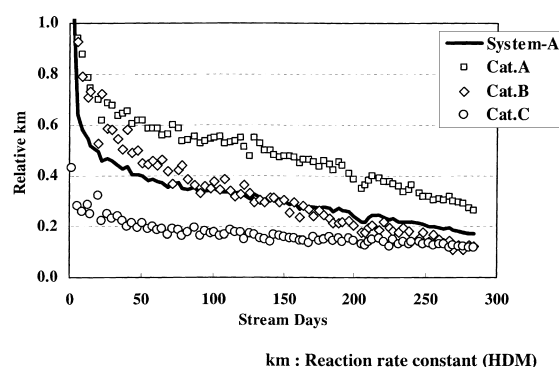


Fig. 3 Trends in HDM Activity at Each Reactor Bed

平均細孔径が大きい Cat. A は、アスファルテンのような重質成分を分解するため、SOR においてコーク劣化により急激に HDS 活性は低下する。しかしながら、細孔容積が大きいこと、MOR 以降、金属のたい積による HDS 活性の低下は少ない。中段および後段触媒として用いた Cat. B および Cat. C は、触媒の表面積は大きい、細孔径は小さいことと、Cat. A ほどアスファルテンを分解しないため、コーク劣化に起因する初期劣化は少ない。また Cat. B は、後段触媒よりは金属による被毒を受け、細孔容積が Cat. A より小さい分、金属のたい積により HDS 活性は低下する。

一方、System-A における触媒システム全体、Cat. A, Cat. B および Cat. C の HDM 活性の推移を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より、各触媒の HDM 活性は HDS 活性の序列とは逆になり、前段触媒 Cat. A の HDM 活性が高く、後段の触媒 Cat. C の HDM 活性が低い。さらに、中段触媒 Cat. B は SOR においては高い HDM 活性を示すが、HDS 活性の推移と同様、評価日数の経過とともに HDM 活性も低下した。しかしながら、HDM 活性の低下は HDS 活性の低下ほど急激ではなかった。

残油中の金属分はアスファルテン中に存在し、一部レジンに存在する。平均細孔径が大きい Cat. A では、アスファルテンやレジンの分解に伴い、HDM 反応も進行する。Cat. B では、主にレジンの分解に伴い、HDM 反応も進行する。Cat. C においては、分解できるアスファルテンやレジンが少ないため金属

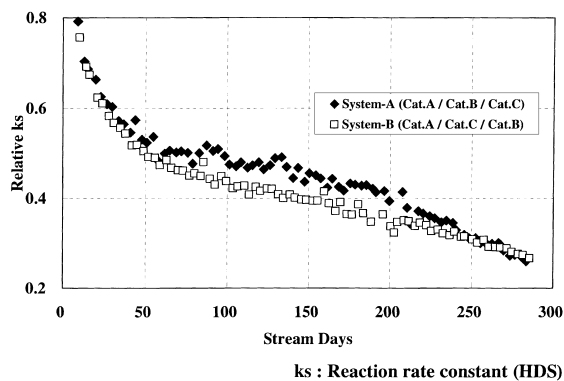


Fig. 4 Trends in HDS Activity

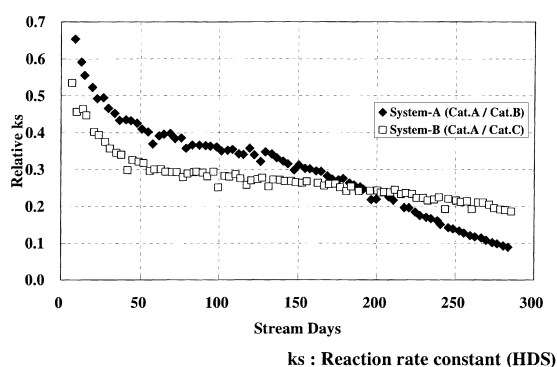


Fig. 5 Trends in HDS Activity at Former Stage

のたい積量も少ない。

以上より、中段触媒は HDS 活性と HDM 活性の両方が必要であり、金属のたい積量も前段触媒に次いで多いことから、耐金属性も必要と考えられる。

次に、触媒の組合せ順序に着目して、その効果を検討した。System-A および System-B の触媒システム全体における HDS 活性の比較を Fig. 4 に示す。Fig. 4 より、評価開始から評価日数が約 50 日目までの SOR においては、System-A および System-B は同等の HDS 活性および触媒劣化挙動を示した。その後、評価日数が約 200 日目までの MOR にかけて、一定速度での劣化挙動を示し、System-A は System-B よりも高い HDS 活性を示した。評価日数が 200 日以降、System-B は比較的安定した触媒劣化挙動を示したのに対して、System-A は劣化が徐々に大きくなり、評価日数が約 250 日の時点で HDS 活性は再び System-B と同等となり、その後 EOR では HDS 活性が劣るようになる。System-A と System-B の活性の序列が反応期に応じて入れ替わる。

System-A および System-B は前段触媒がともに Cat. A と同じであるため、触媒システムの前段+中段触媒と後段触媒に分割して活性の推移を比較した。System-A および System-B の前段部（前段+中段触媒）の HDS 活性の比較を Fig. 5 に、後段部（後段触媒）の HDS 活性の比較を Fig. 6 に示す。Fig. 5 に示すように、System-A および System-B の前段部における HDS

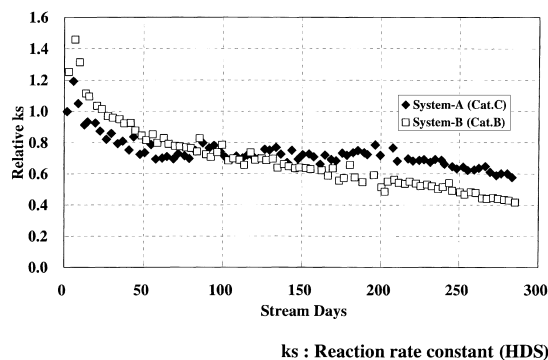


Fig. 6 Trends in HDS Activity at Latter Stage

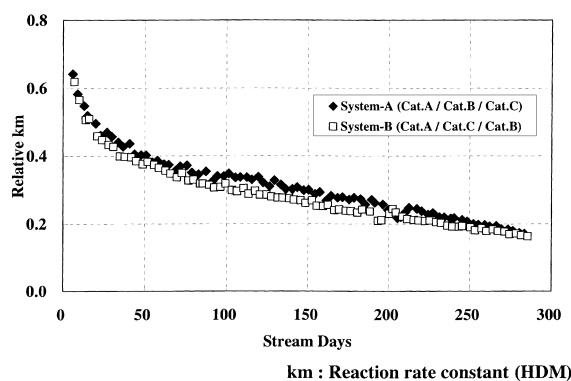


Fig. 7 Trends in HDM Activity

活性の推移に顕著な違いが見られた。SOR から MOR にかけて、System-A の前段部は System-B のそれと比べて高い HDS 活性を示した。これは System-A の中段触媒 Cat. B が、System-B の中段触媒 Cat. C よりも HDS 活性が高いことを示している。MOR から EOR の前段部の HDS 活性変化は両システムとも全体の推移と合致している。これは、Cat. B は Cat. C と比較して SOR の HDS 活性は高いが、細孔容積が小さいため、金属のたい積に伴い HDS 活性が低下したことによると考えられる。一方、Cat. C は金属のたい積に伴う HDS 活性の低下が少ないことから金属許容量が高いことが示唆された。したがって、触媒寿命に関しては、中段触媒の細孔容積を大きくすることが重要であった。

Fig. 6 に示すように、触媒システムの後段部における HDS 活性の推移においても、Fig. 5 に示す前段部ほど顕著ではないが、Cat. B と Cat. C の特徴が反映されている。

System-A および System-B の触媒システム全体における HDM 活性の比較を Fig. 7 に示す。Fig. 7 より、System-A は System-B と比較して、特に MOR において高い HDM 活性を示した。System-A の HDM 活性の推移は HDS 活性の推移と同様に EOR ではやや低下傾向を示し、EOR では System-B と同等の HDM 活性に低下した。触媒毎の前段部の HDM 活性の比較を Fig. 8 に示す。Fig. 8 より、System-A は System-B と比較して、SOR から MOR にかけて若干高い HDM 活性を示した。し

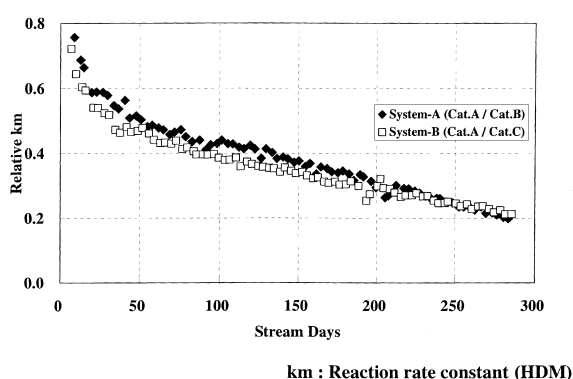


Fig. 8 Trends in HDM Activity at Former Stage

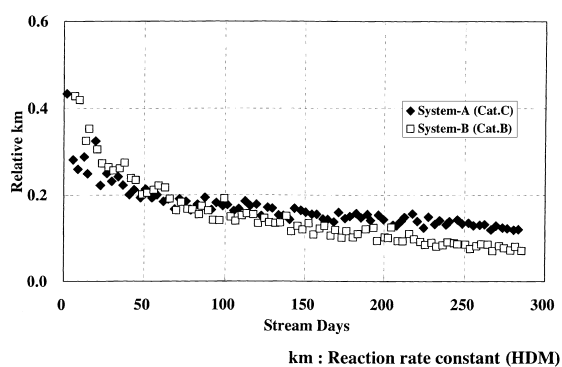


Fig. 9 Trends in HDM Activity at Latter Stage

かしながら、評価日数が約250日以降、HDM活性のレベルは逆転した。後段部のHDM活性の比較をFig. 9に示す。Fig. 9より、SORはSystem-BのCat. BがSystem-AのCat. Cよりも高いHDM活性を示したが、初期の劣化が大きく、評価日数で約100日以降のHDM活性は逆転した。HDM活性に関しては、HDS活性ほど触媒システムによる顕著な差は見られなかった。

以上より、触媒システムにおける触媒組合せ効果について、触媒の組合せの順序や充填位置に着目してHDSおよびHDM活性の解析を行った結果、System-AはHDS活性、HDM活性ともにSystem-Bより優れていた。それは中段触媒で使用したCat. Bの特性が触媒システム全体に大きく影響し、System-Bと異なった挙動を示したと考えられる。これは、System-Aの中段触媒と後段触媒の組合せ(Cat. B/Cat. C)とSystem-Bの組合せ(Cat. C/Cat. B)においてHDS、HDM活性は完全には相殺されず、中段触媒の性能差が触媒システム全体の性能に現れたと推察される。

3.2. 生成油の組成変化

ベンチプラントによる二つの触媒システムの評価において、反応温度(385°C)およびHDS転化率が同じ生成油を採取した。また、同時に前段触媒反応後および中段触媒反応後の中間生成油を採取して、生成油の組成変化について解析した。System-AおよびSystem-Bの原料油、中間生成油および生成油の組成をそれぞれTables 4, 5に示す。なお、System-AにおけるCat. Aで反応後の中間生成油をIPO A-1、Cat. A/Cat. Bで反応後の中間生成油をIPO A-2、Cat. A/Cat. B/Cat. Cで反応後の生成油をPO A-3とした。System-Bについても同様にIPO B-1、IPO B-2およびPO B-3とした。

Tables 4および5より、触媒システムにおける反応を通じ

Table 4 Change in Composition of Product Oil in System-A

	[mass%]					
	Saturates	1R-Ar	2R-Ar	3 ⁺ R-Ar	Resins	Asphaltenes
Feedstock	36.6	17.4	12.9	10.1	17.1	5.9
IPO A-1	47.5	17.3	12.8	6.9	13.5	2.0
IPO A-2	63.8	14.6	8.6	3.9	7.4	1.7
PO A-3	67.1	15.0	7.8	3.4	5.4	1.3

1R-Ar: 1-ring aromatics, 2R-Ar: 2-ring aromatics, 3⁺R-Ar: 3⁺-ring aromatics.

IPO A-1: Intermediate product oil was processed on Cat. A.

IPO A-2: Intermediate product oil was processed on Cat. A and Cat. B.

PO A-3: Product oil was processed on Cat. A, Cat. B, and Cat. C.

Table 5 Change in Composition of Product Oil in System-B

	[mass%]					
	Saturates	1R-Ar	2R-Ar	3 ⁺ R-Ar	Resins	Asphaltenes
Feedstock	36.6	17.4	12.9	10.1	17.1	5.9
IPO B-1	47.5	17.3	12.8	6.9	13.5	2.0
IPO B-2	59.8	15.3	9.8	4.8	8.8	1.5
PO B-3	66.9	14.8	7.9	3.7	5.6	1.1

1R-Ar: 1-ring aromatics, 2R-Ar: 2-ring aromatics, 3⁺R-Ar: 3⁺-ring aromatics.

IPO B-1: Intermediate product oil was processed on Cat. A.

IPO B-2: Intermediate product oil was processed on Cat. A and Cat. B.

PO B-3: Product oil was processed on Cat. A, Cat. B, and Cat. C.

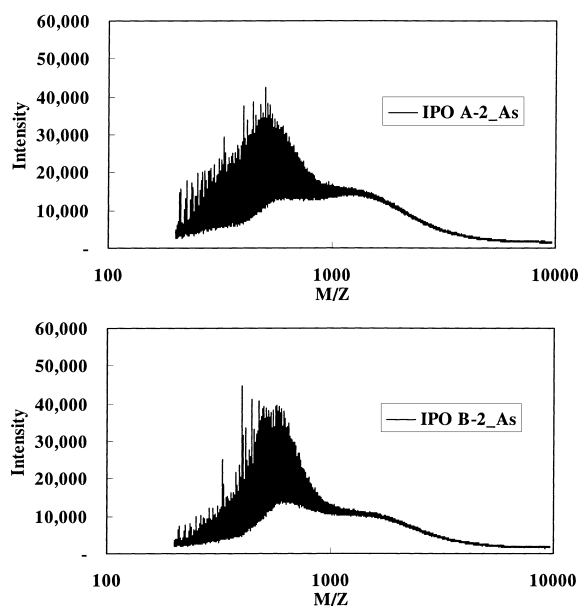


Fig. 10 Molecular Weight Distribution of Asphaltenes in Intermediate Product Oils A-2 and B-2

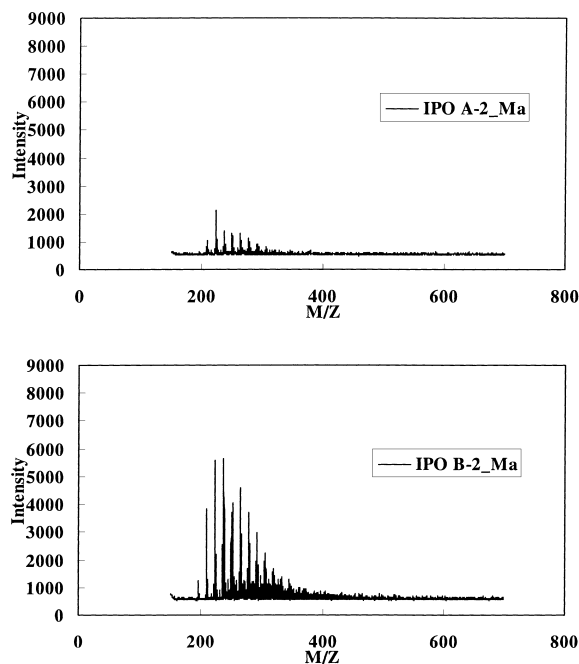


Fig. 11 Molecular Weight Distribution of Maltenes in Intermediate Product Oils A-2 and B-2

て油の組成はアスファルテン分、レジン分および芳香族分が減少し、飽和分は増加したことが分かる。この傾向は転化率が高くなるほど顕著であった。また、触媒システムとしては、前段触媒においてアスファルテン分、レジン分および3環以上の芳香族分等の重質成分における組成変化が大きいものに対して、中段触媒ではレジン分、3環以上の芳香族分および2環芳香族分の組成変化が大きく、後段触媒の組成変化は比較的小さい。アスファルテン分は前段触媒で大半が反応し、その後はほとんど反応しない。

また、中間生成油を比較すると、IPO A-2はIPO B-2よりも飽和分の割合が高いなど、組成の変化率が大きく、反応が進行していることが示唆された。一方、最終的な生成油を比較した結果、System-A、System-Bともに類似した組成であった。

3.3. 生成油の分子量分布

中間生成油および生成油におけるアスファルテン分およびマルテン分について、TOF/MSにより分子量分布を測定した。中間生成油 IPO A-2 および IPO B-2 のアスファルテン分の分子量分布を Fig. 10 に、IPO A-2 および IPO B-2 のマルテン分の分子量分布を Fig. 11 に示す。

Fig. 10 より、IPO A-2 は IPO B-2 と比較して軽質から重質成分まで幅広いアスファルテンの分子量分布を有している。IPO A-2 を精製した Cat. B は IPO B-2 を精製した Cat. C より平均細孔径が大きいので、比較的重質なアスファルテンまで分解した結果、軽質なアスファルテンが増加した。一方、IPO B-2 を精製した Cat. C では広範囲なアスファルテンを処理できないため、分子量 1000 前後の成分と軽質なアスファルテンが分解した結果、比較的狭い範囲のアスファルテン分子量分布が得られた。また、Fig. 11 から明らかのように、IPO B-2 を精製した Cat. C では軽質アスファルテンが分解してマルテン分へ転化した結果、IPO B-2 のマルテン分は IPO A-2 のマルテン分よりも

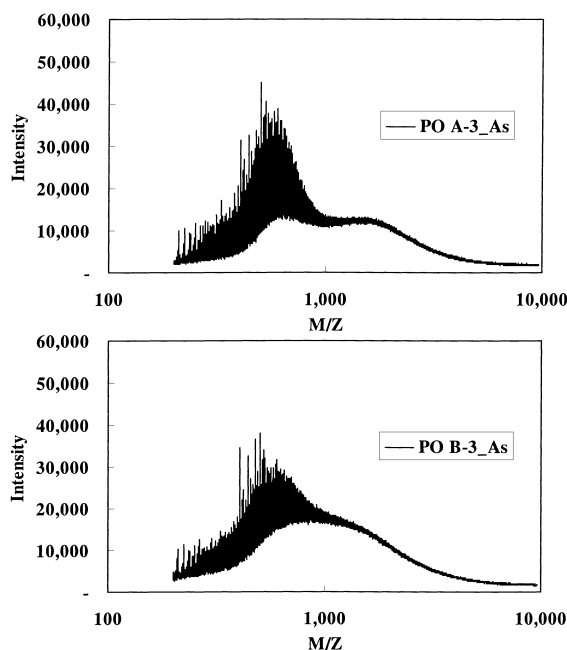


Fig. 12 Molecular Weight Distribution of Asphaltenes in Product Oils A-3 and B-3

重質化した。

生成油 PO A-3 および PO B-3 のアスファルテン分の分子量分布を Fig. 12 に、PO A-3 および PO B-3 のマルテン分の分子量分布を Fig. 13 に示す。Fig. 12 より、検出された分子量の範囲は同等であったが、分布が顕著に異なることが分かった。

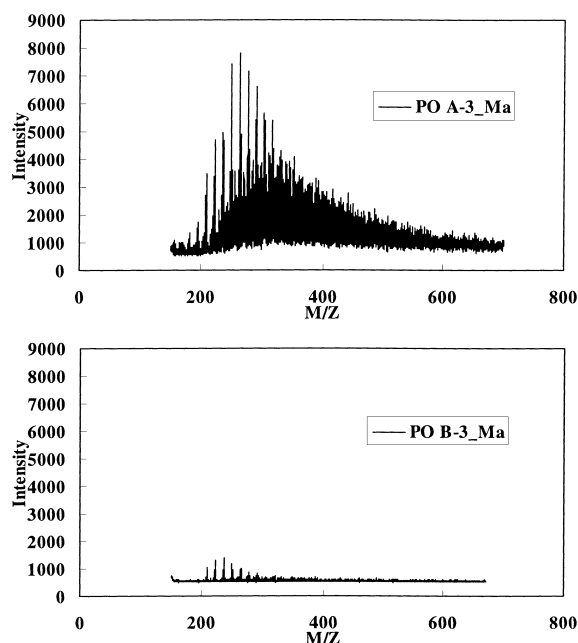


Fig. 13 Molecular Weight Distribution of Maltenes in Product Oils A-3 and B-3

PO A-3を精製したCat. Cでは、重質なアスファルテンの分解が進行し、特に分子量1000付近のアスファルテンが顕著に減少した結果、アスファルテンの分布は二極化する傾向を示した。また、IPO A-2で検出された軽質分はCat. Cによる反応で減少した。Fig. 13より、PO A-3のマルテン分が重質化していることから、アスファルテンの軽質分が分解してマルテン分に転化したのであろう。

一方、PO B-3を精製したCat. Bではアスファルテンの分布が広範囲になり、重質なアスファルテンが残存した。さらに、PO B-3ではマルテン分が軽質化していることから、軽質なアスファルテンが分解してマルテン分に転化する反応は少なく、マルテン分が水素化されたことが示唆された。

以上より、触媒システムの前段部から触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせることで、触媒の組合せ効果によりアスファルテンのような重質成分が効率的に分解できた。また、中段触媒に平均細孔径が比較的小さい触媒を用いると、アスファルテン分の分解が抑制される一方で、マルテン分の分解が進行した。残存しているアスファルテンの分子量は600および1500付近にある。これらは難分解性のアスファルテン成分と推察される。

3.4. 生成油の貯蔵安定性

System-AおよびSystem-Bにおいて、MORの反応温度に相当する385℃およびEORの反応温度に相当する397℃で同じHDS転化率での生成油について、実在スラッジおよび潜在スラッジを測定した。各生成油のスラッジ生成量をTable 6に示す。385℃の反応温度で得られた生成油PO A-3(385)およびPO B-3(385)では、実在スラッジは検出されず、潜在スラッジ生成量は同等であった。しかしながら、397℃の反応温度で得られた生成油PO A-3(397)およびPO B-3(397)では、PO

Table 6 The Amount of Sludge in Product Oil

	[mass%]	
	Real sludge ^{a)}	Potential sludge ^{b)}
Reaction temperature: 385℃		
PO A-3(385)	< 0.01	0.3
PO B-3(385)	< 0.01	0.3
Reaction temperature: 397℃		
PO A-3(397)	0.03	0.5
PO B-3(397)	0.04	0.6

a) Determination by hot filtration.

b) Determination using standard procedures for ageing.

Table 7 Solubility Parameters of Asphaltenes and Maltenes
[(1000 kcal/m³)^{1/2}]

	δ (Ma)	δ (As)	δ (As-Ma)
Reaction temperature: 385℃			
PO A-3(385)	232	275	43
PO B-3(385)	232	275	43
Reaction temperature: 397℃			
PO A-3(397)	231	279	48
PO B-3(397)	229	281	52

$$\delta(\text{As-Ma}) = \delta(\text{As}) - \delta(\text{Ma}).$$

B-3(397)の生成油において実在および潜在スラッジ生成量は大きい。

マルテンとアスファルテンの相溶性を定量的に示す指標として、Hildebrandの溶解度パラメーター(δ)を算出した。マルテン分およびアスファルテン分における δ は、Takatsukaら⁴³⁾の方法に基づき、Eq. (3)に示す式で算出した。

$$(10^3)^{1/2} \times \delta = 14.8 - 11.8 \times \left\{ \frac{1}{\left(1 + \frac{C}{H}\right)} \right\} \quad (3)$$

ここで、C/Hは原子比である。

PO A-3(385)、PO B-3(385)、PO A-3(397)およびPO B-3(397)のマルテン分、アスファルテン分の δ および両者の δ の差をTable 7に示す。Eq. (3)より、 δ が小さい場合、水素化が進行していることを示す。したがって、PO A-3(397)およびPO B-3(397)の δ (Ma)および δ (As)を比較すると、触媒システムの前段部から触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせることで、アスファルテン分の水素化が進行していることを示している。一方、中段触媒に平均細孔径が比較的小さい触媒を用いると、マルテン分の水素化が進行していることを示している。また、 δ (As-Ma)はマルテン分とアスファルテン分の相溶性を定量的に示すものであり、この値が小さいほど両者の性質は似ていて、相溶性が高いと言える。Table 7より、PO A-3(385)およびPO B-3(385)の δ (As-Ma)は同等であったのに対して、PO A-3(397)およびPO B-3(397)の δ (As-Ma)はPO A-3(397)が低い値を示しており、相溶性が高いことが示唆される。 δ (As-Ma)とスラッジ生成量との関係は非常に相関が高く、スラッジ生成量が同等であった385℃の生成油は δ (As-Ma)も同等であった。また、397℃の生成油ではPO B-3(397)のスラッジ生成量が大きく、 δ (As-Ma)も

大きい値を示しており、相溶性が PO A-3 (397) と比較して低いためであろう。重油の（実在）スラッジ生成と δ との関係は知られているが⁴³⁾、本研究において、潜在スラッジに関しても高い相関が認められた。

以上より、触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせた System-A では、System-B と比較してスラッジ生成を抑制することができた。System-A では、アスファルテン分の水素化が進行して δ (As) が小さい。一方、System-B では、マルテン分の水素化が進行して、 δ (Ma) が小さい。この結果、スラッジが生成しやすい。つまり、中段触媒の平均細孔径によりアスファルテンあるいはマルテンの水素化が進み、スラッジが生成しやすくなった。この傾向は、特に潜在スラッジにおいて顕著であった。

4. 結 言

本研究では、残油の水素化処理における 3 種の触媒組合せ効果について、特に触媒の平均細孔径に着目して検討し、以下の知見を得た。

- (1) 触媒の組合せ順序により触媒システム全体の性能が異なる。
- (2) 触媒システムの前段部から触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせることで、アスファルテンのような重質成分を効率的に分解でき、かつスラッジ生成量を低減できた。ここで、中段触媒の性能が触媒システム全体の性能に大きく影響を及ぼした。最適細孔径の設計が HDS および HDM 活性や触媒寿命に対して大切となる。
- (3) マルテンとアスファルテンの相溶性を定量的に示す指標として、Hildebrand の溶解度パラメーター (δ) を求めた結果、実在スラッジに加えて潜在スラッジ生成量についても高い相関が得られた。
- (4) δ は水素化の度合いを示しており、触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせた場合、アスファルテンの水素化が進むのに対して、中段に比較的平均細孔径が小さい触媒を組み合わせた場合はマルテン分の水素化が進行するため、特に潜在スラッジが生成しやすくなる。

References

- 1) Ohtsuka, T., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **16**, 291 (1977).
- 2) Beaton, W. I., Bertolacini, R. J., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **33**, 281 (1991).
- 3) Koyama, H., Nagai, E., Torii, H., Kumagai, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 147 (1996).
- 4) Kodama, S., Nitta, H., Takatsuka, T., Yokoyama, T., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Peterol. Inst.)*, **23**, (5), 310 (1980).
- 5) Tamm, P. W., Harnsberger, H. F., Bridge, A. G., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **20**, 262 (1981).
- 6) Nielsen, A., Cooper, B. H., Jacobsen, A. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **26**, 440 (1981).
- 7) Hannerup, P. N., Jacobsen, A. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **28**, 262 (1981).
- 8) Pazos, J. M., Gonzales, J. C., Salazar-Guillen, A. J., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **22**, 653 (1983).
- 9) Ahn, B. J., Smith, J. M., *AIChE J.*, **30**, 739 (1984).
- 10) Quann, R. J., Ware, R. A., Hung, C. W., Wei, J., *Adv. Chem. Eng.*, **14**, 95 (1988).
- 11) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Peterol. Inst.*, **45**, (5), 295 (2002).
- 12) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Peterol. Inst.*, **45**, (5), 305 (2002).
- 13) Idei, K., Takahashi, T., Kai, T., *J. Jpn. Peterol. Inst.*, **46**, (1), 45 (2003).
- 14) Oballa, M. C., Shin, S. S., "Catalytic Hydroprocessing of Petroleum and Distillates," Marcel Dekker, New-York (1993).
- 15) Gray, M. R., "Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils," Marcel Dekker, New-York (1994).
- 16) Ying, Z. S., Gevert, Y. B., Otterstedt, J. E., Sterte, J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1566 (1995).
- 17) Shan, H., Zhang, J., Que, G., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **40**, 768 (1995).
- 18) Martinez, M. T., Jimenez, J. M., Callejas, M. A., Gomez, F. J., Rial, C., Carbo, E., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 311 (1997).
- 19) Chen, Y. W., Tsai, M. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 577 (1997).
- 20) Kogan, V. M., Parfenova, N. M., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 449 (1997).
- 21) Ouden, C. J. J., Bhan, O. K., Boardman, S., Street, R. D., George, S. E., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 378 (1997).
- 22) Richardson, S. M., Gray, M. R., *Energy & Fuels*, **11**, 1119 (1997).
- 23) Reddy, K. M., Wei, B., Song, C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 396 (1997).
- 24) Kasztelan, S., Harle, V., Kressmann, S., Morel, P., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 340 (1997).
- 25) Yang, M. G., Eser, S., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.*, **43**, 471 (1998).
- 26) Tian, K. P., Mohamed, A. R., Bhatia, S., *Fuel*, **77**, (11), 1221 (1998).
- 27) Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., Al-Dolama, K., *Fuel*, **77**, (7), 787 (1998).
- 28) Yen, T. F., Erdman, J. G., Pollack, S. S., *Anal. Chem.*, **33**, 1587 (1961).
- 29) Pfeiffer, J. P., Saal, R. N. J., *J. Phys. Chem.*, **44**, 139 (1940).
- 30) Bridge, A. G., Green, D. C., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **24**, 791 (1979).
- 31) Sakanishi, K., Yamashita, N., Whitehurst, D. D., *Catal. Today*, **43**, 241 (1998).
- 32) Takatsuka, T., Wada, Y., Inoue, S., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **634**, 414 (1995).
- 33) Pazos, J. M., Gonzales, J. C., Salazar-Guillen, A. J., *Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.*, **22**, 653 (1983).
- 34) Sera, C., Usui, K., Yamazaki, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **44**, 291 (1988).
- 35) Yamamoto, Y., Mizutani, Y., Shibata, Y., Kito, Y., Yamazaki, H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **100**, 181 (1995).
- 36) Mizutani, Y., Nishizawa, A., Yamamoto, Y., Takehara, S., Yamazaki, H., *Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.*, **42**, 343 (1997).
- 37) Bartholdy, J., Andersen, S. L., *Energy & Fuels*, **14**, 52 (2000).
- 38) Bartholdy, J., Lauridsen, R., Mejlholm, M., Andersen, S. L., *Energy & Fuels*, **15**, 1059 (2001).
- 39) Mochida, I., Zhao, X. Z., Sakanishi, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 418 (1989).
- 40) Mochida, I., Zhao, X. Z., Sakanishi, K., *Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.*, **34**, 609 (1989).
- 41) Mochida, I., Zhao, X. Z., Sakanishi, K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 334 (1990).
- 42) Sakanishi, K., Zhao, X. Z., Mochida, I., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Peterol. Inst.)*, **35**, (2), 203 (1992).
- 43) Takatsuka, T., Wada, Y., Hirohama, S., Fukui, Y., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **22**, 298 (1989).

要 旨

細孔構造の異なる触媒と残油水素化処理反応器内での触媒充填順序の効果

水谷 洋^{†1), †2)}, 出井 一夫^{†1)}, 藤川 貴志^{†1)}, 木下 陽介^{†2), †3)}, 持田 勲^{†2), †3)}^{†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)} 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^{†3)} 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

残油の水素化処理では、物性が異なる触媒を数種類組み合わせた触媒システムを使用している。本研究では、平均細孔径の異なる3種の触媒組合せ順序に着目して検討を行った結果、細孔径が大きい順に組み合わせると、脱硫(HDS)および脱金属(HDM)活性が向上した。特に、中段触媒が触媒システム全体の性能に及ぼす影響が大きい。触媒寿命については中段触媒の細孔容積が重要であった。

一方、生成物の組成に関しては、触媒組合せ順序による顕著な差異は見られなかったが、アスファルテン分およびマルテン分の分子量分布に関しては顕著な違いが見られた。触媒システ

ムの前段部から触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせることで、触媒の組合せ効果によりアスファルテンのような重質成分が効率的に分解した。また、中段触媒に平均細孔径が比較的小さい触媒を用いると、アスファルテン分の分解が抑制される一方で、マルテン分の分解が進行した。

触媒の平均細孔径が大きい順に組み合わせた場合、生成油中のアスファルテン分およびマルテン分の相溶性は高くなり、スラッジ生成が抑制できた。生成したマルテンとアスファルテンからHildebrandの溶解度パラメーター(δ)を算出し、スラッジ生成を両者のパラメーターの差から推定できた。

.....