

Fri. Oct 28, 2022

Room-D

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for
Residue Hydro demetallization

○Kenji Yamane¹, Hiroshi Shintaku¹, Yusuke

Matsumoto¹ (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-
add saturated fatty acids prior to active metal
addition

○Soichiro Tokitsu¹, Kazuyuki Komori¹, Hikaru

Yamada¹, Masaaki Haneda² (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2.
Nagoya Institute of Technology)

1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina
support used in hydrodesulfurization catalyst

○Hikaru Yamada¹, Kazuyuki Komori¹, Masaaki Haneda²

(1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of
Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization
catalysts with zinc-titanium or zinc-boron
additions

○Shin-ya Suzuki¹, Hikaru Yamada¹, Kazuyuki Komori¹,

Masaaki Haneda² (1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya
Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair:Yasuharu Kanda(Muroran Inst. of Technology)

2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina
support on hydrodesulfurization catalytic
activity

○Shunsuke Takahashi¹, Hikaru Yamada¹, Shin-ya

Suzuki¹, Kazuyuki Komori¹, Masaaki Haneda² (1.

Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of
Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard

catalysts in cracked heavy oil

hydrodesulfurization unit

○DAISUKE USUI¹, TSUBASA SEKINE¹, KOJI TSUJI¹ (1.

Cosmo Oil Co., Ltd)

2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst
performance of Hydrodesulfurization unit

○Tsubasa Sekine¹, Usui Daisuke¹, Koji Tsuji¹ (1.

Cosmo Oil Co.,Ltd. ResearchDevelopment Center)

2:45 PM - 3:00 PM

Heavy oil

[2D10-2D13] Heavy oil (1)

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

Fri. Oct 28, 2022 1:00 PM - 2:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D10] Development of High Performance Catalyst for Residue Hydro demetallization

○Kenji Yamane¹, Hiroshi Shintaku¹, Yusuke Matsumoto¹ (1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

1:00 PM - 1:15 PM

[2D11] Improvement of desulfurization activity by pre-add saturated fatty acids prior to active metal addition

○Soichiro Tokitsu¹, Kazuyuki Komori¹, Hikaru Yamada¹, Masaaki Haneda² (1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

1:15 PM - 1:30 PM

[2D12] Effect of phosphorus and zinc on alumina support used in hydrodesulfurization catalyst

○Hikaru Yamada¹, Kazuyuki Komori¹, Masaaki Haneda² (1. Cosmo Oil Co., Ltd. , 2. Nagoya Institute of Technology)

1:30 PM - 1:45 PM

[2D13] Development of residue hydrodesulfurization catalysts with zinc-titanium or zinc-boron additions

○Shin-ya Suzuki¹, Hikaru Yamada¹, Kazuyuki Komori¹, Masaaki Haneda² (1. COSMO Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

1:45 PM - 2:00 PM

高性能な新規直脱脱メタル触媒の開発

（日揮触媒化成）^{やまね}○山根 ^{けんじ}健治・^{しんたく}新宅 ^{ひろし}泰・^{まつもと}松元 ^{ゆうすけ}雄介

1. 緒言

残油水素化脱硫（直脱）装置は、重質油の燃料生産およびRFCC装置における原料精製の役割を担っており、製油所の収益向上にとって重要である。特に近年、重質油処理量やVRブレンド比率の増加に対応するため、原料油中のメタル分（バナジウムやニッケル）をより一層除去処理可能な高い脱メタル能を持つ直脱触媒システムが求められている。当社はこれまでに、高度に細孔分布を制御することで高い脱メタル性能を持たせたCDS-RSシリーズを直脱脱メタル向けに開発し、国内外の製油所に使用頂いてきた。

今回、更に調製法を改良した細孔径制御担体の適用により、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する高脱メタル機能を有する触媒CDS-RS431（以下RS431）を新たに開発・工業化した。本発表では、新触媒RS431の触媒設計の特徴及びこの触媒を含むシステムの反応特性について報告する。

2. 実験

触媒は、押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸担持し、空气中で焼成することで調製した。触媒細孔径は、水銀圧入法（カンタクローム社製 ポアマスターGT-60）によって微分細孔容積分布を測定した。

触媒活性の評価には流通式固定床反応装置を用いた。充填した触媒を予備硫化した後に、中東系常圧残油を主体とした原料油を通油し、各運転条件での生成油を得た。

触媒は上流側から脱メタル/トランジション触媒/脱硫触媒の順で積層し、開発触媒は中段部に充填した。触媒活性は当社既存触媒CDS-RS420（以下RS420）との相対活性で評価した。

3. 実験結果および考察

新触媒RS431のコンセプトは、メタル分を多く含むアスファルテン分子を効率よく分解する15～25nmの細孔径割合を多く有する担体設計とした。均一かつ大細孔を有する担体をトランジション触媒部に適用することで、直脱システムの脱メタル性能及び耐メタル性が向上し、さらに生成油のアスファルテン分が低下することで後段のFCCでの反応性向上も期待できると考えたものである。

本コンセプトを基に開発した担体の水銀ポロシメ

ーター測定から求めた細孔径に対する細孔容積の割合を図1に示す。開発担体では、脱メタル反応に寄与する細孔径15～25nmの細孔容積の増加を観察し、コンセプト通りの大細孔径担体の調製を確認出来ている。

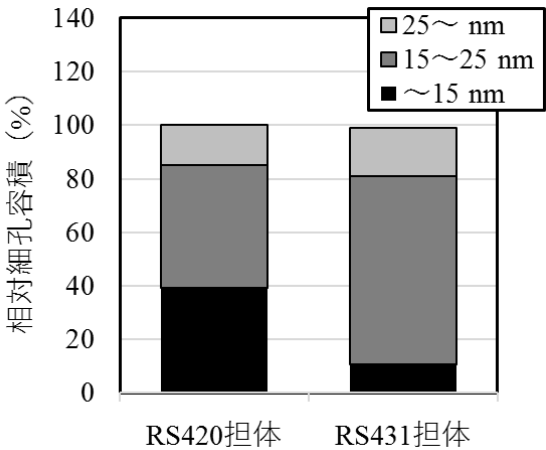


図 1. 担体の相対細孔容積の比較

続いて表1には、開発触媒のベンチ装置での初期活性評価結果を示す。開発触媒RS431を新トランジション部に適用したシステムでは、既存のRS420適用システムと比較して脱メタル活性で26%、脱アスファルテン活性で41%もの向上を示す結果が得られた。担体の大細孔径化がアスファルテン分解と脱メタル反応の促進に寄与したと考えられる。更には、重質油を用いた加速劣化試験により、耐メタル性と脱メタル性能が向上することを確認している。このような脱メタル選択性の高い触媒を組み合わせることで、各製油所での多くのニーズに対応することが可能になることが期待できる。

発表では、開発触媒のより詳細な物性や反応試験結果についても紹介する。

表 1. 各触媒システムの初期活性評価結果

	相対活性 (%)		
	脱硫	脱メタル	脱アスファルテン
RS420適用システム	100	100	100
RS431適用システム	99	126	141

反応条件：LHSV = 0.3 (h⁻¹), PH₂ = 13.5 (MPa), H₂/Oil = 800 (Nm³/kl), 運転温度 = 370 (°C)

飽和脂肪酸添加による重質油脱硫触媒活性の向上

(コスモ石油*、名工大**) ○時津総一郎*、小森一幸*、山田晃*、羽田政明**

1. 背景

近年、重質油の需要が減退しているなか、直接脱硫装置では重質油を処理し、脱硫、分解することで、付加価値の高い中間品を製造している。処理能力の向上のためにはより高活性な触媒が求められており、さらなる触媒活性の向上方法を検討していたところ、飽和脂肪酸を固体酸触媒担体に添加することで、活性金属の分散性が向上することが報告された¹⁾。この効果を用いることで、重質油脱硫触媒においても同様に活性金属分散性を向上させ、重質油脱硫触媒の活性が向上できると考え、活性金属担持前に飽和脂肪酸を添加する方法による脱硫触媒の活性向上を検討した。

2. 試験方法

飽和脂肪酸としてミリスチン酸を2-ブタノールに溶解し、アルミナ担体に含浸法にて添加後、120℃で減圧乾燥し2-ブタノールを除去した。この担体にさらに活性金属としてNi、Moを担持し、表1の触媒を調製した。また比較対象としてミリスチン酸を添加しない触媒Bを調製した。活性金属担持量は各触媒とも同量で調製した。

表1 調製した触媒の詳細

Cat.	Fatty acid	C No.	Add.
A	Myristic	14	2mol%
B	None	—	—

ミリスチン酸添加による金属の分散性を確認するために、活性金属担持後の触媒流通式触媒前処理装置を用い、硫化水素/水素混合ガスの流通下、400℃で6時間の硫化処理を行い、触媒上のMoをMoS₂とした後、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いてMoS₂の層状構造を観察した。さらに脱硫触媒活性を比較するために、この触媒を固定床流通式の評価装置内で硫化水素を用いて硫化後、常圧残油と減圧残油の混合油を用いて脱硫活性を比較した。

3. 結果と考察

3.1. TEM 観察

図1にCat. Aの、図2にCat. BのTEM観察結果を示す。また表2にTEMによるMoS₂構造の解析結

果を示す。

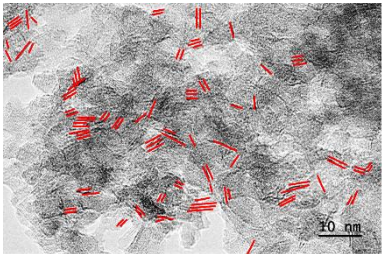


図1 Cat. AのMoS₂構造の分布

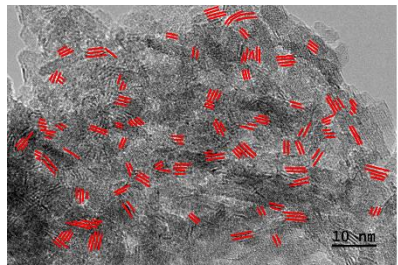


図2 Cat. BのMoS₂構造の分布

表2 TEMによるMoS₂構造観察結果

Fatty acid	Length nm	Layer No.
Cat. A (Myristic)	3.2	2.2
Cat. B (None)	2.8	2.5

表2のようにミリスチン酸を添加することで、MoS₂層が伸び、層数が減少することが確認された。

3.2. 脱硫活性評価

Cat. Aの脱硫活性はCat. Bに対して、反応速度比で約1.1倍の活性を示した。

4. 結論

活性金属担持前にミリスチン酸を添加することで、活性金属の分布が高分散化され、より高活性な触媒を得ることができた。

参考文献

1)張文コン他、化学工学会第80回年会 D304 (2015)

リンと亜鉛が水素化脱硫触媒に使用するアルミナ担体へ与える影響

(コスモ石油*・名古屋工業大学**) ○山田 晃*・小森 一幸*・羽田 政明**

1. 緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つとして、水素化脱硫装置において高温で重油を水素化分解するマイルドハイドロクラッキング(MHC)がある。MHCの様な高温下ではコーク生成が助長されることから、触媒が劣化しやすい。我々はこれまで担体へのZn添加がコーク劣化抑制に有効であり、活性金属添加時に用いるPとZnの相互作用により酸強度が低減している可能性を確認した¹⁾。また、過去の検討より、担体焼成温度を変化させたときのZn-Al複合酸化物の形成が触媒活性に影響を与えていることからアルミナ担体との相互作用も示唆されている²⁾。

本発表では、PとZnさらにはアルミナ担体との相互作用について確認するために、焼成温度、添加元素を変化させたサンプルを調製し、担体へ与える影響からコーク抑制要因を考察した。

2. 実験

2. 1 担体調製

P試薬やZn試薬を純水に溶解させ、担体細孔容積相当量の含浸液を作成し、担体に含浸させた。作成担体は γ -Al、 γ -Al+P、 γ -Al+Zn、 γ -Al+Zn+Pとし、焼成温度を600℃、700℃、800℃とした。

2. 2 分析条件

NH₃TPDは粉末状サンプルを酸素1時間、He1時間600℃で前処理した。その後、5% NH₃/He1時間流通させ、Heパージを30分100℃で行い、NH₃を吸着させた。脱離挙動はHe流通下にて600℃まで10℃/minで昇温し、脱離ガスを質量分析計により連続分析した。

ピリジンIR、CO吸着IR共にディスク状に成型したサンプルを酸素中600℃で1時間処理後、さらに600℃で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジン/COを10Torrで導入した。

3. 結果および考察

3. 1 XRD測定結果

XRDより焼成温度影響を確認した。Znが添加された γ -Al+Zn、 γ -Al+Zn+Pでは、Zn-Al複合酸化物の生成を確認した。また、P添加により、焼成温度を上げても γ -Alの半値幅が小さくならず、焼結を抑制する効果を確認した。しかし、どの担体も焼成温度によるピーク位置は変化しないため、相変化は無い。よって、600℃以上の焼成は結晶性の変化によ

る担体表面積/細孔容積への影響のみと考えられる。

3. 2 担体酸特性評価

XRDピーク位置に変化がないことから、600℃のサンプルのみを分析した。図1にNH₃TPD、図2にピリジン吸着IRの結果を示す。

図1では脱離温度が高いほど、酸強度が強いことを示すが、Pを添加した γ -Al+P、 γ -Al+P+Znで250℃以上の酸量減少を確認した。

図2では、酸点の性質を把握することができる。 γ -Al+PではB酸が出現し、Zn添加(γ -Al+P+Zn)によりB酸の低減を確認した。

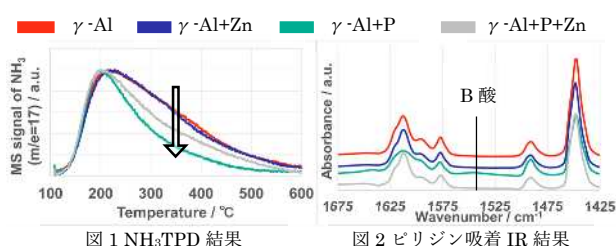
図1 NH₃TPD 結果

図2 ピリジン吸着 IR 結果

次に、L酸の特性を把握するために、CO吸着IR測定を実施した(図3)。CO吸着は高波数であるほど、強酸である。 γ -Al+Zn、 γ -Al+Pでは、強いL酸(2231cm⁻¹)が残存しているが、 γ -Al+Zn+Pでは2231cm⁻¹の消失を確認した。

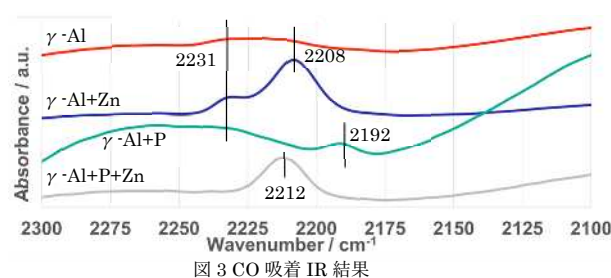


図3 CO 吸着 IR 結果

3. 3 考察・まとめ

B酸点の低減やL酸性質の変化からアルミナ担体上でZnとPは相互作用していると考えられる。B酸点はβ水素脱離により発生したオレフィンの縮合によるコーク生成に寄与する。L酸はコーク前駆体と担体の結合の強さ、コーク生成しやすさに影響する。よって、Zn, P相互作用によるコーク抑制の要因は担体の酸性質変化(B酸点の低減、強L酸の消失)であると考えられる。

- 1) 第51回石油・石油化学討論会 山田 晃
- 2) 第50回石油・石油化学討論会 鈴木 伸也

亜鉛-チタンまたは亜鉛-ホウ素添加直接脱硫触媒の開発

(コスモ石油*・名古屋工業大学**) ○鈴木 伸也*・山田 晃*・小森 一幸*・羽田 政明**

1. 緒言

我々は、これまでの直接脱硫触媒(直脱触媒)高性能化に向けた技術開発により、担体への亜鉛の添加が直脱触媒のコーク劣化抑制や脱残炭選択性向上に有効であることを見出し、開発触媒にて実証している¹⁾。さらに、この添加効果が主に亜鉛の水素分子解離能に由来する水素化能力の向上によることを確認した²⁾。

本研究では、更なる脱硫性能の向上を目的とし、新規添加物系亜鉛添加直脱触媒の開発を実施した。

2. 実験

新規添加物としては、亜鉛による水素分子解離反応や生成した活性水素原子のスピルオーバー²⁾ (担体表面上への拡散・移動および脱硫活性点への供給)の効率化に寄与すると推測される、チタンおよびホウ素を選定した。

まず、チタンまたはホウ素を含む水溶液を亜鉛およびリンを混練したアルミナ担体に含浸・焼成することで、亜鉛-チタン担体および亜鉛-ホウ素担体を調製した。

次に、各担体にニッケルおよびモリブデンを含む水溶液を含浸・焼成することで、亜鉛-チタン触媒および亜鉛-ホウ素触媒を調製した。

調製した各触媒について、ベンチ評価装置を用いた触媒性能評価を実施した。原料油には常圧残油または常圧残油と減圧残油の混合油を用い、加速劣化条件における脱硫活性を比較した。

また、各担体、触媒、使用後触媒、および気相硫化触媒について、種々のキャラクタリゼーションを実施した。

3. 結果および考察

3.1 触媒性能評価

新規添加物系触媒では、初期活性が同等～やや低下する傾向が見られた(図1)。これは、添加物によって担体の表面積が低下し、脱硫活性金属(ニッケルおよびモリブデン)の分散性も低下したため等と推察される。

但し、新規添加物系触媒では運転初期の急激な活性劣化が抑制されており、結果的に安定期の脱硫活性は基準触媒と比較して1.2～1.3倍程度向上した。これは、新規添加物により亜鉛添加直脱触媒のコーク劣化耐性がさらに向上したためと考えられる。

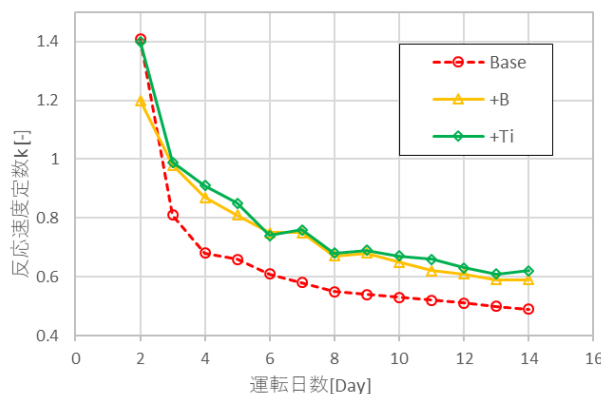


図 1. ベンチ触媒性能評価結果

3.2 触媒キャラクタリゼーション

新規添加物による性能向上の機構を解明するため、各気相硫化触媒について、重水素をプローブ分子としたIR測定を実施した。本法では、担体アルミナ上のOH基における水素⇌重水素交換速度を観測することで、間接的に重水素分子の解離速度を評価する。

結果として、新規添加物の存在によってOD基(2600 cm⁻¹付近)のスペクトル強度に増大が見られた(図2)。このことから、チタンおよびホウ素による水素解離能および水素化能の向上が推測される。

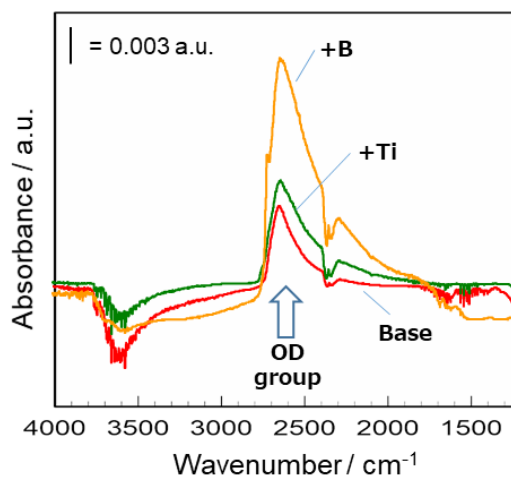


図 2. 重水素プローブ IR 測定結果

- 1) Nakajima, N., et al., *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).
- 2) 鈴木ら, 第49回石油・石油化学討論会 1D01, 2019

Heavy oil

[2D14-2D16] Heavy oil (2)

Chair: Yasuharu Kanda (Muroran Inst. of Technology)

Fri. Oct 28, 2022 2:15 PM - 3:00 PM Room-D (12D Conf. room)

[2D14] Effect of hydrothermal treatment of alumina support on hydrodesulfurization catalytic activity

○ Shunsuke Takahashi¹, Hikaru Yamada¹, Shin-ya Suzuki¹, Kazuyuki Komori¹, Masaaki Haneda²
(1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology)

2:15 PM - 2:30 PM

[2D15] Optimization of physical properties of guard catalysts in cracked heavy oil hydrodesulfurization unit

○ DAISUKE USUI¹, TSUBASA SEKINE¹, KOJI TSUJI¹ (1. Cosmo Oil Co., Ltd)

2:30 PM - 2:45 PM

[2D16] Constructed a method for estimating catalyst performance of Hydrodesulfurization unit

○ Tsubasa Sekine¹, Usui Daisuke¹, Koji Tsuji¹ (1. Cosmo Oil Co., Ltd. Research Development Center)

2:45 PM - 3:00 PM

アルミナ担体の水熱処理による水素化脱硫触媒活性の影響

(コスモ石油*・名工大**) ○高橋 駿佑*・山田 晃*・鈴木 伸也*
小森 一幸*・羽田 政明**

1. 緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つに既存の直接脱硫(直脱)装置で常圧残油に加えて、より重質な減圧残油を混合処理し、生成油を流動接触分解装置によりガソリン留分に変換するプロセスが挙げられる。減圧残油の混合処理では目的の生成油性状のためにより厳しい反応条件が求められるので、高性能触媒の開発に対する期待は非常に大きい。直脱触媒は、活性金属である Mo、Ni と S が相互作用した活性サイト (Ni-Mo-S) 上で脱硫反応が進行する。この活性サイト上の Ni は硫化前の触媒上の八面体配位した Ni の数と同数である¹⁾。そのため八面体配位 Ni の増加は、活性サイトの増加に寄与する。触媒担体 (γ-アルミナ) への含浸において Ni は L 酸点に八面体配位する²⁾。γ-アルミナの L 酸点は格子欠陥であるため³⁾、意図的に格子欠陥を作ることによって L 酸点を増加させることができる。そこで本発表では格子内 Al を脱落させた γ-アルミナを担体とした脱硫触媒を調製し、脱硫活性および触媒表面状態に及ぼす影響について検討した。

2. 実験
2. 1 触媒調製

水熱処理を行っていない担体 (Car. 0) と、高温、水蒸気雰囲気下で 6 時間の水熱処理を行った担体を用いて、NiMo/Al₂O₃ 触媒を含浸法にて調製した。担体への水熱処理の温度は 400℃ (Car. 1)、600℃ (Car. 2)、800℃ (Car. 3) とした。それぞれの担体を用いて調製した触媒を Cat. 0、Cat. 1、Cat. 2、Cat. 3 とする。

2. 2 分析条件

ピリジン吸着 IR はディスク状に成型したサンプルを酸素中 600℃ で 1 時間処理後、さらに 600℃ で排気処理を実施した。排気後は室温でピリジンを 10Torr で導入した。

2. 3 脱硫活性評価

固定床流通式のリアクターを用いて各触媒の脱硫活性を評価した。原料油には常圧残油と減圧残油の混合油を用い、運転温度を一定にして評価を行った。

3. 結果および考察
3. 1 担体分析結果

XRD から、担体への水熱処理によってピーク位置の変化は確認されなかった。そのため、水熱処理による担体の相変化はない。また担体のピリジン吸着 IR の結果を図 1 に示す。400℃ で水熱処理した担体は L 酸量が増加したが、600℃、800℃ では減少した。

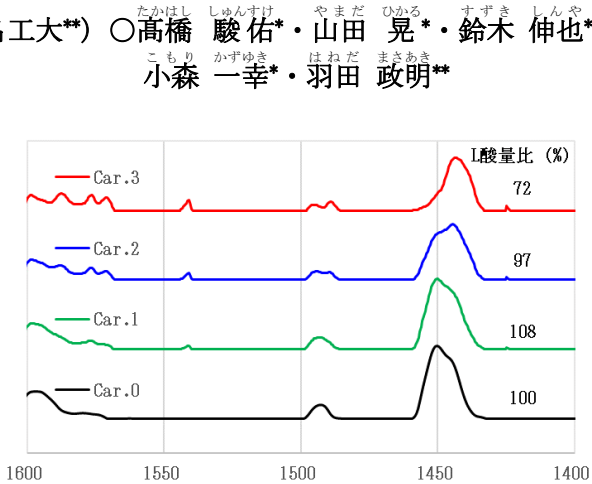


図 1 ピリジン吸着 IR 結果

3. 2 脱硫活性評価

脱硫活性評価の結果を表 1 に示す。Cat. 0 と比較して Cat. 1 の活性は向上したが、Cat. 2、Cat. 3 は低下している。しかし、Cat. 1、Cat. 2、Cat. 3 ともに Cat. 0 と比較して表面積当たりの活性が向上していた。また表面積当たりの活性は、水熱処理温度に関わらず同程度であった。

表 1 脱硫活性評価結果

	反応速度 定数比 (%)	表面積比 (%)	単位表面積 当たりの 反応速度 定数比 (%)
Cat. 0	100	100	100
Cat. 1	107	97	109
Cat. 2	83	77	111
Cat. 3	55	50	111

3. 3 考察・まとめ

焼結では L 酸量は増加しないため、L 酸量の増加は水熱処理によるものと考えられる。また水熱処理は、同時に表面積の減少を引き起こしていると考えられる。Car. 2、Car. 3 では水熱処理による L 酸量の増加を表面積の減少によるピリジン吸着サイトの減少が上回ってしまったと推測される。さらに、脱硫活性は表面積に比例するため、L 酸量の増加による活性向上を表面積の減少による活性低下が上回ったため、Cat. 2、Cat. 3 は活性が低下したものと考えられる。また表面積当たりの活性の向上は水熱処理温度によらず同程度であると考えられる。

1) H. Topsøe, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25 (1986)
2) C. T. J. Mensch, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4961 (1988)
3) S. G. Hindin, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1506 (1956).

分解重油水素化脱硫装置におけるガード触媒の物性最適化検討
(コスモ石油) ○薄井 大輔、関根 翼、辻 浩二

1. 緒言

重質油熱分解装置(コーカー装置)では Si 系の泡消剤を使用する。それに起因し、本装置の生成油には Si 化合物が混入する。また、この Si 化合物は下流に位置する水素化脱硫装置の触媒の永久被毒物質であり、触媒上に Si 化合物が堆積すると触媒性能が低下することが知られている¹⁾。そこで、コーカー装置由来の油を処理する分解油水素化脱硫装置触媒床の上層部には、Si 除去を目的としたガード触媒を充填し、下層部の触媒へ Si をリークさせない運用を指向する。

分解油水素化脱硫装置はナフサセクション/軽油セクション/重油セクションの3つで構成されており、ナフサセクション/軽油セクションでは触媒の Si 捕集能力は比表面積に依存することが知られている^{2) 3)}。一方、重油セクションでは触媒物性と Si 捕集能力に関する知見は報告されていない。そこで本報では、重油セクション(分解重油水素化脱硫装置)における最適触媒充填系を決定する一助とすべく、物性の異なる8種の触媒の Si 捕集能力を評価し、ガード触媒の最適物性について検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 評価触媒

評価に使用した8種の触媒銘柄と組成を表1に示す。触媒 A~触媒 G は NiMo/Al₂O₃ 触媒を用いた。また触媒 H は金属が担持されていない Al₂O₃ 担体を用いた。触媒 A~触媒 G では比表面積および細孔径を変化させ、NiMo 担持量は同一とし、触媒 E~触媒 G は担体内に ZnO と P₂O₅ を混練した触媒とした。

表1 評価触媒

触媒銘柄		A	B	C	D	E	F	G	H
組成	MoO ₃	質量%	12.0	11.8	12.2	12.0	12.4	12.1	0.0
	NiO	質量%	4.1	4.2	4.1	4.1	3.9	3.8	0.0
	ZnO	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	3.4	3.4	0.0
	P ₂ O ₅	質量%	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	0.0
	SiO ₂	質量%	0.1	0.2	0.2	1.1	0.1	0.1	1.3

2.2 Si 堆積試験

固定床流通式のパイロットプラントで各触媒の Si 捕集能力を評価した。評価には実装置より採取した原料油を用い、運転条件は実装置運転条件相当とした。また、評価期間は原料油 Si 濃度と生成油 Si 濃度が同一となるまでとし、評価済み触媒の Si 堆積量は、ICP 発光分光分析装置(ICP-AES)を用い分析した。

3. 結果

表2に評価済み触媒の Si 堆積量を示す。触媒 A と触媒 E の Si 堆積量が 10.8 質量%であり、他の触媒に対し高い結果となった。一方、触媒 D と触媒 H の Si 堆積量は、それぞれ 8.4 質量%と 7.8 質量%と低い結果であった。

表2 評価済み触媒の Si 堆積量

触媒銘柄		A	B	C	D	E	F	G	H
物性	細孔容積	mL/g	0.69	0.60	0.71	0.53	0.61	0.61	0.59
	平均細孔径	nm	10.2	8.5	12.2	6.2	9.9	11.7	8.5
	比表面積	m ² /g	269	277	246	345	233	196	258
	Si堆積量	質量%	10.8	10.1	10.0	8.4	10.8	10.6	7.8

次に Si 堆積量と触媒の物理性状の関係を整理すると、図の通り平均細孔径と Si 堆積量の関係に相関があり、平均細孔径が約 10.0nm の触媒が最大の Si 捕集能力を示した。また、それ以上の増減では Si 堆積量が減少し、平均細孔径に最適値が存在することがわかる。

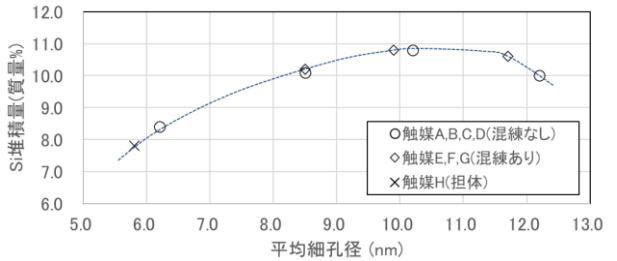


図 平均細孔径と Si 堆積量の関係

4. 考察

分解油水素化脱硫装置に混入する Si 化合物の種類は、各セクションの原料油の沸点範囲に応じ異なる。沸点が低いナフサセクション/軽油セクションでは、分子サイズが小さい環状シロキサン類が原料油に混入する。一方、本評価で検討した重油セクションでは、ヘキサデカメチルシクロオクタシロキサン、オクタデカメチルシクロノナシロキサン等の分子サイズが大きい環状シロキサン類が混入する。そのため、重油セクションでは、触媒の細孔径が極端に小さいと触媒ペレット内部まで Si 化合物が細孔内を拡散せず、十分に Si が捕集されない。一方で細孔径が大きすぎると、Si 化合物の細孔内拡散は起きるものの、触媒表面の吸着サイト自体が少ないため、触媒の Si 捕集能力は低下すると考える。

1) Rasmus Breivik etc. , Haldor Topsøe,
Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008
2) P.Perez-Romo etc., Appl.Catal.A.Gen,485 (2014) 84-90
3) K.A.Nadena etc., Catalysis Today, 329 (2019) 53-62

分解重油水素化脱硫装置における触媒性能推定方法の構築

(コスモ石油) ○関根 翼、薄井 大輔、辻 浩二

1. 緒言

分解重油水素化脱硫装置には重質油熱分解装置で用いる消泡剤由来のシリコン化合物(以下、Si)が原料油中に混入する。脱硫触媒に Si が堆積すると、触媒性能の低下が引き起こされることが知られている¹⁾。製油所において計画外の装置停止は多大な損害を発生させることから、触媒性能を最大限引き出しつつ、最適な触媒交換時期を決定する必要がある。そこで本発表では、Si 堆積による触媒性能低下影響を考慮した触媒性能推定ツール(脱硫シミュレーター)を構築し、本装置の運転最適化に活用した事例を報告する。

2. 検討内容

まず固定床流通式のベンチプラントを用い、コーク被毒による触媒の劣化モデル(以下、コーク劣化モデル)を構築した。なお、この検討では Si を含有していない実装置原料油を評価油とし、コーク劣化モデルの構築に必要な各種パラメータを採取した。

次にこのコーク劣化モデルをもとに、実装置に適用した脱硫シミュレーターVer.1を作成した。そして、推定結果と実装置の要求温度推移の比較を行い、精度/乖離を評価したうえ、Si 被毒による触媒の劣化モデル(以下、Si 劣化モデル)を組み込み、Si 被毒を考慮した脱硫シミュレーター(以下、脱硫シミュレーターVer.2)を構築した。

3. 結果

3.1 コーク劣化モデルの構築

失活しやすい活性種と失活にくい活性種の2種の活性点が存在すると考え、それぞれの活性種が一次的に劣化すると仮定したコーク劣化モデルを構築した。

3.2 脱硫シミュレーターVer.1 の精度評価

構築したコーク劣化モデルをもとに脱硫シミュレーターVer.1を作成した。そのシミュレーターを用いた推定結果と実装置の要求温度推移を比較した結果を図1に示す。

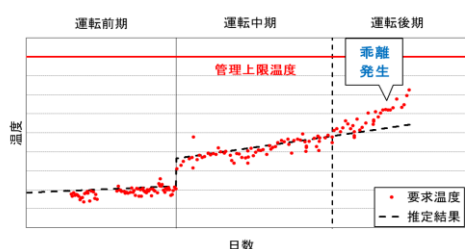


図1 推定結果と実装置要求温度推移の比較

運転前期～中期にかけては推定結果と要求温度推移はほぼ一致した推移を示したが、運転後期の部分で要求温度の方が高く推移する乖離が認められた。この乖離は、Si 被毒による触媒性能低下影響を脱硫シミュレーターVer.1に組み込んでいないことで生じたと考え Si 劣化モデルを構築し、脱硫シミュレーターVer.1に組み込むこととした。

3.3 Si 劣化モデルの構築

Si 被毒による劣化は、Si 堆積による活性点の被覆と細孔閉塞による硫黄化合物の拡散阻害により起こると考え、重質油の拡散性劣化モデルとして提案されている劣化式を応用することとした²⁾。

3.4 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

劣化式を「コーク劣化モデル」と「Si 劣化モデル」の2種を組み合わせた式として再構築し、脱硫シミュレーターVer.2を作成した。

図2に作成した脱硫シミュレーターVer.2の精度を評価した結果を示す。図2より運転後期においても推定結果と要求温度推移は、ほぼ一致した推移であり、脱硫シミュレーターVer.2の推定精度が高いことがわかる。

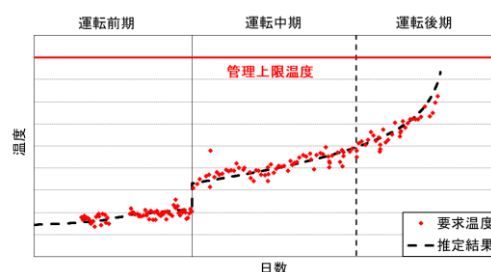


図2 脱硫シミュレーターVer.2 の精度評価

4. まとめ

脱硫シミュレーターVer.2は当該装置特有の劣化ファクターである「Si 堆積による被毒」を考慮したものであり、その因子を脱硫シミュレーターVer.1に組み込むことで触媒性能を精度良く推定することが可能となった。現在の装置運転状況に対しても、脱硫シミュレーターVer.2は精度良く触媒性能を推定できており、運転計画の策定や計画的な触媒交換時期の推定に活用できる。

1) Rasmus Breivik etc., Haldor Topsøe,

Coker naphtha hydrotreating, digital refining, Jan-2008

2) 出井一夫, 化学工学論文集, 第21巻第6号(1995)