[Regular Paper]

Characterization of Carbonaceous Compounds Deposited on NiMo Catalyst Used for Ultra Deep Hydrodesulfurization of Gas Oil by Means of Temperature-programmed Oxidation Method

Naoto KOIZUMI^{†1)}, Yoshihisa URABE^{†1)}, Kentaro HATA^{†1)}, Masahiro SHINGU^{†1)}, Kazuhiro INAMURA^{†2)},
Yoshikazu SUGIMOTO^{†3)}, and Muneyoshi YAMADA^{†1)*}^{†1)} Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aoba 6-6-07, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN^{†2)} Central Research Laboratories, Idemitsu Kosan Co., Ltd., 1280 Kami-izumi, Sodegaura, Chiba 299-0293, JAPAN^{†3)} Advanced Fuel Group, Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received September 3, 2004)

Ultra deep hydrodesulfurization (HDS) of several types of gas oil were performed over NiMo catalyst under various conditions and the carbonaceous deposits on the spent catalysts were characterized by temperature programmed oxidation (TPO). CH₃CN was formed in addition to H₂O, CO, CO₂ and SO₂ by TPO, indicating that the carbonaceous compounds deposited on the spent catalysts contain nitrogen atoms. Curve fitting analyses showed that both CO_x and CH₃CN profiles could be deconvolved into two or three Gauss-Lorentz type peaks. Two peaks always appeared below 680 K whereas another peak was observed in the range from 680–690 K if ultra deep HDS was performed above 580 K. These results indicated that at least two or three types of carbonaceous compounds with different combustion properties are deposited on the spent catalysts depending on the reaction conditions. No clear correlation was found between the amounts of carbon and nitrogen atoms contained in the carbonaceous compounds combusted below 680 K and the reaction conditions or the feed compositions such as a total nitrogen content and 90% distillation temperature, *T*₉₀. On the other hand, the amounts of carbon and nitrogen atoms included in the refractory carbonaceous compounds increased with both higher *T*₉₀ and reaction temperature. Therefore, the carbon and nitrogen atoms included in the refractory carbonaceous compounds originate from the adsorption of heavy molecule(s) containing nitrogen atom(s) in the feed. At higher reaction temperatures, polymerization of the adsorbed species was facilitated, resulting in larger amounts of the refractory carbonaceous compounds. Larger amounts of refractory carbonaceous compounds were associated with lower residual HDS activity, suggesting that the deposition of such compounds is one of the reasons for the catalyst deactivation.

KeywordsUltra deep hydrodesulfurization, Catalyst deactivation, Carbonaceous deposit,
Temperature-programmed oxidation**1. 緒 言**

軽油中の硫黄分を 10 massppm 以下（単体硫黄換算）に低減する軽油の超深度脱硫反応は、ディーゼル車の低排出化において最も重要な技術課題の一つである。これまでに難脱硫性の 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンをターゲットとした高活性触媒の開発が試みられてきており、既に超深度脱硫を達成できる触媒が開発されつつある^{1,2)}。しかし、従来の深度脱硫反応では触媒の劣化はほとんど問題とならなかったのに対して、超深度脱硫反応では特に NiMo 系触媒を用いた場合に通油の初期における劣化速度が大きいと報告されている^{1,2)}。超深度脱硫反

応は深度脱硫反応と比較して反応開始温度がやや高い、言い換えれば運転可能な温度域が相対的に狭いため、触媒の劣化対策はプロセスの実用化において極めて重要な意味を持つ。特に、触媒の改良によって劣化を緩和できれば経済性にも大きなインパクトを与えると期待されるが、そのためには超深度脱硫触媒の劣化機構の解明が不可欠である。

軽油の深度脱硫反応と対照的に、石炭液化油、残油の水素化精製等においては触媒の劣化が著しく、劣化対策がプロセスそのものという場合も少なくない³⁾。これまでの多くの研究から、通油初期の急激な劣化はコーキング（炭素質化合物のたい積）に、中・後期にかけての劣化はメタル分のたい積によると考えられている^{3,4)}。軽油はメタル分をほとんど含まないため、超深度脱硫触媒の劣化には炭素質化合物のたい積が大きな影響を及ぼすと予想される。そのため、本研究は超深度脱硫反応に使

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: yamada@erec.che.tohoku.ac.jp

Table 1 Composition of the Feed and Reaction Conditions Employed for Ultra Deep HDS of Gas Oils

Notation ^{a)}	Composition of the feed			Reaction conditions		
	S content [massppm-S]	N content [massppm-N]	T_{90} ^{b)} [K]	$T_{\max}$ ^{c)} [K]	LHSV [h ⁻¹]	Days on stream
Spent (i)	11600	100	622	583	1.5	2
Spent (ii)	12200	89	627	633	1.0-2.0	15
Spent (iii)	13300	110	636	618	1.5-2.0	150
Spent (iv)	12000	120	638	643	1.5-2.1	72
Spent (v)	12000	120	638	663	1.0-3.0	84
Spent (vi)	12000	120	638	657	1.5-2.1	172

a) Spent (iv)-(vi) were subjected to accelerated deterioration testing (see text).

b) 90% distillation temperature.

c) Maximum reaction temperature.

用したNiMo触媒上の炭素質化合物の性状とたい積量、さらには触媒の劣化との関係を明らかにすることを目的とした。

重質油や残油の水素化精製触媒に関しては、炭素質化合物の構造やたい積量と触媒の劣化との相関を検討するため、昇温酸化 (TPO) 法⁵⁻¹¹⁾、¹³C-NMR (nuclear magnetic resonance)^{9),12-15)}、XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)^{13),16-18)}、あるいはRaman分光法^{18),19)}等の手法によりたい積炭素質化合物のキャラクタリゼーションが行われてきた。これらの手法の中でTPOは特にたい積物の定量に優れている。また、TPOを用いれば触媒上に反応性 (燃焼性状) の異なる炭素質化合物がたい積している場合にそれを区別できる可能性がある。たとえば、Marafiら¹⁰⁾は、減圧軽油の水素化脱硫 (HDS) に使用したNiMo/Al₂O₃をTPOに供するとCO、CO₂のMSプロファイルにブロードな2本のピークが現れることを見出し、使用済触媒上に燃焼性状の異なる炭素種がたい積していると推定した。類似のプロファイルはKoideら¹¹⁾によっても報告されている。

さらに、使用済触媒のTPOではこれまでにH₂O、CO、CO₂、SO₂に加えてNO^{7),9)-11)}やNO₂^{10),11)}が生成することが見出されている。つまり、TPOによりたい積炭素質化合物に含まれる炭素種だけでなく窒素種の反応性に関する知見も得ることができる。たい積炭素質化合物の原因物質は原料油中の窒素を含む多環芳香族化合物と推定されているため²⁰⁾、たい積窒素種の情報を得ることは炭素質化合物の由来を検討する上で重要である。Zauthenら⁹⁾は、NOのMSプロファイルに2本のピークが現れること、高温側のピークはCO_xのものよりやや高温側に現れることを見出した。このことから、使用済触媒上には燃焼性状の異なる少なくとも2種類の窒素種がたい積しており、高温側で燃焼する窒素種は触媒上に強く吸着し、その上を炭素リッチなたい積物が覆うと提案した。NO_xのピークがCO_xのものより高温側に現れる現象は他の研究者によっても見出されている^{10),11)}。これらの結果は、触媒上に炭素種と窒素種が不均一にたい積している可能性があることを示している。

このように、TPOを用いることによって炭素質化合物の燃焼性状や構造に関して有用な知見を得ることができるが、従来のTPOを用いた研究では定性的な検討が多く、定量性に重点をおいた研究は少ない⁸⁾。特に、燃焼性状の異なる炭素種や窒素種がどの程度たい積しているのかはこれまでに調べられていない。Termanら²¹⁾は、ピチューメンのHDS反応に使用したCoMo/Al₂O₃上に反応雰囲気中で除去される炭素質化合物と除去されない反応性の低い炭素質化合物がたい積しており、後者の

炭素質化合物が触媒の劣化を引き起こすと推定した。このことを考慮すると、個々の炭素種や窒素種のたい積量と触媒の残存活性との関係を明らかにすることにより劣化の原因物質を特定できる可能性がある。

以上の点を考慮して、本研究ではNiMo触媒を用いて数種の軽油の超深度脱硫反応を種々の条件で行い、反応後の触媒上にたい積した炭素質化合物の性状やたい積量をTPOによりキャラクタライズした。TPOプロファイルを詳細に解析することにより、使用済触媒上の炭素質化合物の燃焼性状やたい積量を明らかにし、軽油の組成や反応条件、さらには触媒の残存活性との相関を調べた。これらの結果に基づき、炭素質化合物の生成機構や触媒の劣化に対する影響を検討した。

2. 実 験

2.1. 軽油の超深度脱硫反応

本研究では、固定床流通式反応装置にて、組成の異なる軽油の超深度脱硫反応を同一のAl₂O₃担持NiMo系触媒 (PEC袖ヶ浦第一研究室開発, NiO: 6 mass%, MoO₃: 32 mass%)¹⁾を用いて以下の2通りの方法で行い、計6種類の使用済触媒を得た。

(i) 予備硫化後、生成油の硫黄濃度が50 massppm (単体硫黄換算、以下同じ) となるように反応温度を設定しながら軽油を15ないし150日間流通した。また、予備硫化直後の触媒上にたい積した炭素質化合物に関する知見を得るため、予備硫化後に583 Kで2日間だけ軽油を流通したものの調製した²⁾。

(ii) 予備硫化後、反応温度を643、653あるいは663 Kまで上げてその温度を所定の期間保持した後、生成油の硫黄濃度が10 massppmとなるように反応温度を設定しながら軽油を流通した²²⁾。

(ii) は高温の反応雰囲気中で触媒を強制的に劣化させてからHDS活性を調べたもので、本論文では便宜上 (i) を実劣化試験、(ii) を加速劣化試験と呼ぶ。なお、いずれの場合もH₂圧を5.0 MPaとした。各使用済触媒の表記法と履歴をTable 1に示す。なお、Spent (ii) を用いた超深度脱硫反応では反応温度の影響を調べるために、生成油の硫黄濃度と無関係に短期間で633 Kまで昇温するという実験も行った。また、各使用済触媒の充填位置に関しては、Spent (i)~Spent (iv) が上流、中間、下流に充填されていたものの混合物であり、Spent (v) とSpent (vi) は反応器の中間に充填されていたものである。反応器から取り出した使用済触媒は全て軽油あるいはトルエン中

で保管した。

2.2. 使用済触媒の前処理方法

使用済触媒のTPOプロファイルを測定する前に、以下の前処理を施した。まず、ソックスレー抽出装置を用いトルエンを溶媒として使用済触媒を洗浄した。約12時間ごとにトルエンを交換し、トルエンの着色が見られなくなるまで洗浄を繰り返した。次いで、洗浄した使用済触媒をエバポレーターを用いて333 Kで2時間乾燥させ、さらに電気炉にて393 Kで12時間乾燥させた。なお、次節で述べるように、TPO測定の前にHe処理を施す場合には、エバポレーターおよび電気炉による乾燥のみを施した触媒を使用した。いずれの場合も、電気炉による乾燥後のものを60～100メッシュに整粒し、空气中で保管した。

2.3. TPO測定

使用済触媒のTPOプロファイルの測定にはオンラインGC (gas chromatograph, 島津製作所製, GC-2010あるいはGC14B) およびオンラインGC/MS (GC/mass spectroscopy, 島津製作所製, QP 5000) を備えた固定床流通式反応装置を使用した。前項で述べた触媒を再度電気炉にて約12時間乾燥させ、それを所定量ひょう量して石英製の反応器 (内径4 mm) に充填し、反応装置に取り付けた。

オンラインGC/MSを用いる場合には約0.2 gの使用済触媒を反応器に充填し、まずHe (純度>99.99995%) 気流を用い、573 Kで2時間処理を施した。その後、313 Kまで降温してからHe気流を10% O₂/He (純度>99.99995%) 気流に切り替え、所定の時間経過してから1023 Kまで5 K・min⁻¹で昇温した。1023 Kに達した後、その温度をさらに1時間保持した。GC/MSの測定開始質量数と測定終了質量数をそれぞれ10と200とし、走査速度を250 amu・s⁻¹とした。

オンラインGCを用いる場合には約0.05 gの触媒を反応器に充填し、触媒層の温度を313 Kに保持したまま、まず10% O₂/He (純度>99.99995%) 気流を流通した。所定の時間経過してからGC/MSを用いた時と同様に昇温した。なお、一部の測定では10% O₂/He気流を流通する前に上記したHe処理を施した。オンラインGCにはGC/TCD (thermal conductivity detector) あるいは3種類の検出器 (FID, フレームサーモニック検出器 (FTD), フレームフォトメトリック検出器 (FPD)) を備えたGCを使用した。後者のGCは反応器からの流出ガスを三つに分岐して各検出器に導入できるように改造したものである。さらに、分岐点からFID (hydrogen-flame ionization detector) に至る流路にメタナイザーを挿入する場合と挿入しない場合を選択できるように改良した。

3. 結果と考察

3.1. TPO時の脱離生成物の検出

3.1.1. GC/MSによる脱離生成物の同定

これまでに重質油の水素化精製に用いた触媒のTPOではH₂O, CO, CO₂, SO₂に加えてNO^(7),9-11)やNO₂^(10),11)が生成すると報告されている。そこでこれらの研究を参考に、まず軽油の超深度脱硫反応に使用した触媒をTPOに供した時の脱離生成物をGC/MSを用いて同定した。

Spent (i)～(iii) のTPO時に観察された主な質量数は $m/z=32$ (O₂)を除くと、 $m/z=18$, $m/z=28$, $m/z=44$ および $m/z=64$

Numbers in parentheses indicate the peak top temperatures for each profile.

Fig. 1 Intensity Profiles for Selected Mass Numbers during TPO of the Spent Catalyst (Spent (iii)), (a) $m/z=18$, 28, 44 and 64, (b) $m/z=41$

であった。これらの質量数はTPO時にH₂O, CO, CO₂およびSO₂が生成することを示している。フレッシュ触媒を5% H₂S/H₂気流を用いて硫化したものを*in-situ*でTPOに供した場合には、 $m/z=64$ のほかに非常に強度の弱い $m/z=18$ が観察されただけであった。このことから、使用済触媒のTPO時に生成するCO_xと大部分のH₂Oは使用済触媒上のたい積物に由来する。Spent (iii)をTPOに供した時の各質量数の強度を温度の関数として表したものをFig. 1(a)に示す。 $m/z=18$ のプロファイルは広い温度域でCO_xのものと重なっており、この触媒には水素を含む炭素質化合物がたい積していることが示唆される。

また、いずれの使用済触媒のTPO時にも $m/z=30$ や $m/z=46$ の質量数も観察された。これらの質量数からTPO時にNOやNO₂が生成する可能性があるが、 $m/z=30$ と $m/z=46$ はCO₂のフラグメントでもあることに留意する必要がある。実際、これらの質量数のプロファイルはいずれも非常に強度が弱い点を除くと、CO₂のものとよく類似していた。 $m/z=30$ と $m/z=46$ の由来を定量的に検討するため、Fig. 1(a)の670 Kで観察された全ての質量数の強度をH₂O, CO_x, O₂およびSO₂フラグメントと比較したものをTable 2に示す。表に示したように、上記の分子のなかで $m/z=44$ の質量数を持つものはCO₂だけである。そこで、Spent (iii)のTPO時に観察された $m/z=44$ の質量数 (強度1749314) が全てCO₂に起因すると仮定すれば、CO₂のフラグ

Table 2 Identification of the Products Formed during TPO of the Spent Catalyst (Spent (iii))

m/z	Intensity ^{a)}	Relative intensity ^{b)}					
		CO ₂	H ₂ O	SO ₂	O ₂	CO	CH ₃ CN
12	138331					0.088	0.052
13	3109						0.032
14	3868					0.004	0.112
16	537044	0.056	0.008	0.052	0.216	0.044	0.002
17	62814		0.212				
18	243027		1.000				
22	21829	0.012					
24	4840			0.008			0.012
25	1007						0.024
26	9740	0.002					0.032
27	36187	0.002					0.016
28	509061	0.064				1.000	0.032
29	7551	0.002				0.008	0.002
30	3047	0.002					
32	1747790			0.104	1.000		
33	2300			0.002			
34	8942			0.004			
39	803						0.192
40	1483						0.516
41	2475						1.000
44	1749314	1.000					
45	22642	0.008					
46	8062	0.004					
48	154355			0.492			
49	1923			0.004			
50	7367			0.020			
54	1856						
60	827						
64	189773			1.000			
65	2245			0.008			
66	9331			0.048			

a) Mass intensity observed at 670 K during TPO of the Spent (iii).

b) Relative mass intensity from NIST data-base.

メントとしての $m/z=30$ と $m/z=46$ の強度はそれぞれ 3500 と 7000 となる。これは実際に観察されたものの強度とよく一致する。同様の結果は Spent (i), (ii) を用いた場合にも得られた。言い換えれば、これらの使用済触媒の TPO 時に観察される $m/z=30$ と $m/z=46$ の強度は CO₂ のフラグメントで十分に説明できるものであり、本実験条件では NO, NO₂ は観察されていないと考えられる。

一方、Table 2 を詳しく検討すると、この表に示した質量数のなかには H₂O, CO_x, O₂, SO₂ のフラグメントだけでは説明できないものがいくつかあることが分かる。そのなかでも比較的強度の強い質量数は $m/z=39$, $m/z=40$, $m/z=41$ である。これらのなかで最も強度の強い $m/z=41$ のプロファイルを Fig. 1(b) に示す。 $m/z=41$ のプロファイルは $m/z=44$ のものとほぼ同じ温度、すなわち 666 K 付近にピークトップを示すことが分かる。 $m/z=41$ を分子イオンピークとすると、窒素ルールおよび $m/z=39$, $m/z=40$, $m/z=41$ の強度比から使用済触媒の TPO 時に CH₃CN が生成することが示唆される (Table 2)。他の使用済触媒を TPO に供した場合にも同様の結果が得られたことから、使用済触媒上には炭素種だけでなく窒素種もたい積しており、窒素種は TPO 時に CH₃CN として脱離することが明らかとなった。

3.1.2. GC/FID/FTD による CO_x および CH₃CN の定量

使用済触媒の TPO 時に生成する CO_x と CH₃CN を定量するため、本研究では次いで流出ガスの組成を高感度検出器を備えた GC を用いて調べた。CH₃CN を精度よく定量するため、C-H (C-N) 結合を持つ分子に対して高い感度を有する FID (FTD) を検出器に用いた。Spent (iii) に He 処理を施してから TPO に供した時の各検出器の応答を温度の関数として表したものを Fig. 2 に示す。FID のプロファイルに関しては TPO 時に多量に生成する CO_x の影響を調べるため、メタナイザーを用いた時のもの (Fig. 2(a)) と用いない時のもの (Fig. 2(b)) の両方を示した。なお、それぞれの場合で FID へのガス導入量が異なるため、両者の強度を単純に比較することはできない。

まず、Fig. 2(a) のプロファイルは Fig. 1(a) の $m/z=44$ のものと非常によく似ていることが分かる。これは TPO により生成した多量の CO_x が CH₄ として検出されているためである。一方、メタナイザーを用いないで測定した FID のプロファイル (Fig. 2(b)) にはよりシャープなピークが現れる。メタナイザーを用いなければ CO_x を検出できないので、このピークは CO_x とともに C-H 結合を有する分子が生成することを示唆している。さらに、FTD のプロファイルにもほぼ同じ温度に Fig. 2(b) のものと同程度の半値幅を有するピークが現れることから、この分

子はC-N結合も有することが示唆される。**Figs. 2(b), (c)** いずれの図に示したプロファイルのピークトップ温度も**Fig. 1(b)**の $m/z=41$ のものとはほぼ同じであることを考慮すると、これらのプロファイルはTPO時に生成する CH_3CN に起因すると言える。言い換えれば、メタナイザー付きのFIDとFTDを備えたGCを使用することによりTPO時に生成する CO_x と CH_3CN を同時に定量できる。

以上の結果では全てTPOの前にHe処理を施したが、He処理を施さずにTPOした場合にも同じ脱離生成物が得られた。一方、TPOの前にHe処理を施すと CO_2 と CH_3CN の脱離量がいく

れも減少したことから、He処理中に使用済触媒上からたい積炭素種や窒素種の一部が脱離すると推定された。そこで、使用済触媒上の炭素種と窒素種のたい積量を正確に定量するため、以下に述べる検討ではHe処理を施さずに試料をTPOに供した。**Table 3**にTPOプロファイルの面積強度から算出した各使用済触媒上の炭素種および窒素種のたい積量を示す。この表から、たい積物のN/Cモル比は0.02~0.04の範囲にあり、超深度脱硫反応に使用した軽油のN/Cモル比(約 1×10^{-4})より明らかに高いことが分かる。このことから、使用済触媒上に窒素が濃縮されていることが示唆される。

既に述べたように、重質油の水素化精製触媒に関する研究ではTPO時に生成する窒素化合物は $\text{NO}^{(7),(9)-(11)}$ や $\text{NO}_2^{(10),(11)}$ であり、 CH_3CN が生成すると報告しているものは見あたらない。既往の研究で用いられてきた使用済触媒の履歴や組成を詳しく検討した結果、このような相違が生じる理由として以下の可能性を挙げることができる。すなわち、重質油はアスファルテン等の高分子を含む上に、それを水素化精製する際の反応条件は軽油の超深度脱硫反応よりはるかに過酷である。そのため、各々の反応で生成するたい積炭素質化合物の構造にも著しい違いが生じ、結果的にその燃焼性状に違いが生じる可能性がある。さらに、Massoth⁵⁾およびZeuthenら⁹⁾は、残油の水素化精製に使用した触媒のTPOにおいてたい積V量の増加に伴い CO_2 のプロファイルが低温側にシフトすることを見出し、たい積Vがたい積炭素種の燃焼反応の触媒として働くことと推定した。彼等はい積窒素種の燃焼には言及していないものの、たい積Vがたい積窒素種の燃焼も促進している可能性がある。言い換えれば、本研究で用いた使用済触媒にはVがほとんどたい積していないため、 NO_x の代わりに CH_3CN が生成した可能性もある。

3.2. たい積炭素質化合物の燃焼性状に関する検討

3.2.1. CO_x と CH_3CN の生成プロファイルの解析

使用済触媒上にどのような性状の炭素質化合物がたい積しているのかを検討するため、本研究では次いでメタナイザー付きのFIDとFTDを用いて CO_x と CH_3CN の生成プロファイルを測定し、それぞれの生成挙動を詳細に調べた。

(1) 実劣化試験に使用した触媒

Fig. 3に実劣化試験に使用した触媒(Spent (i)~(iii))をTPOに供した時の CO_x と CH_3CN の生成プロファイルを示す。まず、Spent (i)のプロファイルに注目すると、 CO_x のプロファイル(**Fig. 3(a)**)には560 Kと650 K付近にピークが現れており、2本以上のピークが重畳していることが伺える。一方、 CH_3CN のプロファイル(**Fig. 3(d)**)は660 K付近にピークを示すのみであるが、このピークは低温側に著しくテールリングしていることから、このプロファイルにも2本以上のピークが重畳

Numbers in each figure indicate the peak top temperatures.

Fig. 2 Intensity Profiles for the FID ((a) with methanizer, (b) without methanizer) and FTD ((c)) Responses during TPO of the Spent Catalyst (Spent (iii))

Table 3 Total Amount of Carbon and Nitrogen Deposited on the Spent Catalysts

	Carbon [mmol/g-cat]	Nitrogen [mmol/g-cat]	N/C molar ratio
Spent (i)	8.2	0.31	0.04
Spent (ii)	10.6	0.27	0.03
Spent (iii)	10.7	0.37	0.03
Spent (iv)	7.9	0.33	0.04
Spent (v)	11.0	0.26	0.02
Spent (vi)	10.1	0.24	0.02

Deconvolution results for each profile are also shown in the same figure (— observed, ----- deconvoluted and --- difference), see text.

Fig. 3 CO_x ((a)-(c)) and CH_3CN ((d)-(f)) Formation Profiles during TPO of the Spent Catalysts (Spent (i) ((a), (d)) and Spent (iii) ((b), (c), (e), (f)))

していると予想される。TPOにおけるピークトップ温度は燃焼反応における活性化エネルギー (E_a)、つまり燃焼性状と関係する。したがって、これらのプロファイルが複数のピークで構成されているとすれば、それは燃焼性状の異なる複数の炭素種や窒素種が使用済触媒上にたい積していることを示唆する。そこで、これらのプロファイルが何本のピークで構成されているのかを調べるためプロファイル波形を波分離した。ピークには Gauss-Lorentz 関数を用い、始めに2本のピークだけで波分離して、実測のプロファイルとの差が大きい場合には順次ピークの数を増やした。非線形の最小二乗法により実測のプロファイルとの差が最小となるように各ピークのピークトップ温度、高さおよび半値幅を決めた。Spent (i) のプロファイルを2本のピークで波分離した結果を Figs. 3(a), (d) に示す。 CO_x , CH_3CN いずれのプロファイルにおいても実測との差が小さく、2本のピークで精度よく波分離できる。

Spent (iii) を用いた時の CO_x のプロファイルを Figs. 3(b), (e) に、 CH_3CN のプロファイルを Figs. 3(c), (f) に示す。これらのプロファイルの形状から Spent (i) を用いた時と同様に複数のピークが重畳していることが予想されるため、まず2本の

ピークでプロファイルを波分離した (Figs. 3(b), (e))。これらの図にはベストフィットを示したが、この時の残差は Figs. 3(a), (d) のものより明らかに大きい。特に、 CO_x のプロファイルでは低温側のショルダーの位置と強度に関して実測のものとは明らかな不一致が見られる。そこで、さらにこれらのプロファイルを3本のピークで波分離することを試みた。結果を Figs. 3(c), (f) に示す。ピーク数を3本に増やすと CO_x , CH_3CN どちらのプロファイルにもほとんど残差が現れず、非常に精度よく波分離できることが分かる。同様に、Spent (ii) を TPO に供した時の CO_x と CH_3CN のプロファイルも3本のピークで精度よく波分離できた。以上の結果は、Spent (i) 上に燃焼性状の異なる少なくとも2種類の炭素種および窒素種が、また Spent (ii), (iii) 上には燃焼性状の異なる少なくとも3種類の炭素種および窒素種がたい積していることを示唆している。

(2) 加速劣化試験に使用した触媒

Fig. 4 に加速劣化試験に使用した触媒 (Spent (iv)~(vi)) を TPO に供した時の CO_x と CH_3CN の生成プロファイルを示す。

まず、Spent (iv) を用いた時のプロファイル (Figs. 4(a), (d)) を Fig. 3 に示したものと比較すると、いずれも Spent (i)

Deconvolution results of each profile are also shown (— observed, ----- deconvoluted and - - - difference).

Fig. 4 CO_x ((a)-(c)) and CH_3CN ((d)-(f)) Formation Profiles during TPO of the Spent Catalysts Subjected to Accelerated Deterioration Testing [Spent (iv) ((a), (d)), Spent (v) ((b), (e)) and Spent (vi) ((c), (f))]

Table 4 Peak Top Temperature for CO_x and CH_3CN Formation

	CO_x formation [K]			CH_3CN formation [K]		
	Peak I	Peak II	Peak III	Peak I	Peak II	Peak III
Spent (i)	551	642		637	660	
Spent (ii)	589	666	680	622	658	680
Spent (iii)	581	658	682	626	657	681
Spent (iv)	590	670	688	603	656	691
Spent (v)	589	671	686	633	668	689
Spent (vi)	630	678	691	631	669	693

よりむしろ Spent (iii) を用いた時のプロファイルに類似していることが分かる。そこで、Spent (iv) を用いた時の CO_x , CH_3CN のプロファイルを3本のピークで波形分離した。結果を Figs. 4(a), (d) に示す。いずれのプロファイルにおいても実測との差が小さく、3本のピークで精度よく波形分離できる。また、Spent (v), (vi) を用いた場合にも Spent (iii) を用いた時と形状の類似した CO_x のプロファイルが得られる。一方、 CH_3CN のプロファイルには違いが見られるが、この違いは Fig. 4(d) に示した 700 K 付近のピークの相対強度が著しく増加したとすれば説明できそうである。そのため、これらのプロファイ

ルも同様に3本のピークで波形分離した (Figs. 4(b), (e) と Figs. 4(c), (f))。 CO_x と CH_3CN どちらのプロファイルも3本のピークで精度よく波形分離できていることから、加速劣化試験に使用した触媒上には燃焼性状の異なる少なくとも3種類の炭素種および窒素種がたまり積していることが示唆される。

3.2.2. たい積炭素質化合物の燃焼性状の比較

使用済触媒上にたい積した炭素種と窒素種の燃焼性状を比較するため、Figs. 3, 4 に示した各ピークのピークトップ温度を Table 4 にまとめた。なお、この表では各ピークを低温側から便宜的に I, II, III と表記した。 CO_x のプロファイルを構成して

Fig. 5 Dependence of the Activation Energies (E_a) for CO_x and CH_3CN Formations on the Maximum Reaction Temperature (T_{max})

いるピークのピークトップ温度は、ピークⅢに関しては触媒間で大きな違いがないのに対して、ピークⅠ、Ⅱに関しては最大でそれぞれ約 80 K と 40 K の差がある。つまり、ピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種の燃焼性状に触媒間で大きな違いがあることが分かる。一方、 CH_3CN のプロファイルを構成しているピークのピークトップ温度はいずれも触媒間で大きな違いがない。

重質油の水素化精製に使用した触媒に関しては、これまでに原料油の組成が同じであれば高い反応温度にさらされた触媒上の炭素質化合物ほど芳香族性 (^{13}C -NMR から推定) が高いことが見出されている¹⁹⁾。芳香族性の高い炭素質化合物は燃焼性が低いと予想されるが、その一方で類似の触媒の TPO ではたい積炭素質化合物の燃焼に活性金属種や原料油に由来するたい積金属種の触媒作用も関与する可能性が指摘されている^{5,9)}。本研究ではこれらの点を考慮した上で、ピークⅠ、Ⅱ、Ⅲの成因となる炭素種と窒素種の燃焼性状と反応温度との間にどのような関係があるのかを調べた。ここではまず、使用済触媒上の炭素種と窒素種の燃焼が O_2 分圧に対して 1 次である等の仮定をおいて⁵⁾、各ピークのピークトップ温度から燃焼の際の E_a を計算し、それを超深度脱硫反応時の反応温度の最高値 (T_{max}) に対してプロットした (Fig. 5)。

まず、炭素種の E_a を見るとピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種の E_a は T_{max} に対して直線的に増加するのに対して、ピークⅢの成因となる炭素種の E_a は T_{max} によらずほぼ一定であることが分かる。 T_{max} が高い時ほどピークⅡとピークⅢとの間で E_a の差が小さくなるが、 $T_{\text{max}} = 660 \text{ K}$ の時でも約 $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の差があり、いずれのピークの E_a も本研究で調べた T_{max} の範囲では交差することがない。このように、それぞれのピークの成因となる炭素種の E_a が T_{max} で整理できることから、それぞれのピークの成因となる炭素種の由来は同じと推定される。言い換えれば、 $T_{\text{max}} = 580 \text{ K}$ の時を除くと使用済触媒上には少なくとも 3 種類の由来の異なる炭素質化合物がたい積していると推定される。さらに、軽油の超深度脱硫反応では触媒上への金属種のたい積は無視できることを考慮すると、ピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種の E_a が T_{max} に対して直線的に増加するのは、触媒が高温反応雰囲気さらされることでたい積炭素質化合物の芳香

族性が増すためと考えられる。

一方、ピークⅠ、Ⅱ、Ⅲの成因となる窒素種の E_a はいずれも T_{max} にほとんど依存しない。さらに、ピークⅠ同士、あるいはピークⅡ同士で炭素種と窒素種の E_a を比較すると、 T_{max} が低い時には明らかに窒素種の方が E_a が大きいのに対して、 $T_{\text{max}} = 660 \text{ K}$ の時には両者にほとんど差がない。 E_a の T_{max} に対する依存性が異なることを考慮すると、ピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種と窒素種は炭素リッチな部分と窒素リッチな部分に分離していると推定される。つまり、炭素種と窒素種の由来はそれぞれ異なると推測される。重質油の水素化精製に使用した触媒の TPO では、 CO_x のピークより NO_x のピークの方が高温側に現れると報告されており^{9)~11)}、触媒上に強く吸着した窒素化合物の上を炭素リッチなたい積物が覆うと提案されている。触媒上に強く吸着した窒素化合物の構造は反応温度の影響を受けにくいと予想されること、次節に示すようにこれらのピークの成因となる炭素種のたい積量は窒素種のものより多いことから、本研究で得られた結果は重質油の水素化精製触媒に対して提案されていることと矛盾しない。これに対して、ピークⅢの成因となる炭素種と窒素種の E_a は T_{max} によらずほぼ等しいことから、炭素種と窒素種はほぼ均一に分布しており、それぞれの由来は同じと推測される。

3.3. TPO から推定されるたい積炭素質化合物の生成機構

次いで、TPO 時に生成する CO_x と CH_3CN の生成量と波形分離の結果から各ピークの成因となる炭素種および窒素種のたい積量を計算し、それらが触媒の履歴にどのように依存するのかを調べた。その結果に基づいて、たい積炭素質化合物の生成機構を検討した。

これまでに、 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた常圧残油の HDS 反応では通油の極初期の段階で全炭素たい積量が平衡値に達し、その後はほとんど変化しないと報告されている²³⁾。一方、Wiwel ら²⁰⁾ は $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて種々の重質油の水素化精製反応を行い、反応後の触媒上の全炭素たい積量が原料油の窒素を含む多環芳香族化合物の濃度とよく相関することを見出した。また、全窒素たい積量に関しては反応温度が低い方がたい積量が多いと報告されている⁷⁾。本研究ではこれらの報告を参考に、 T_{max} 、軽

Fig. 6 Dependence of the Carbon and Nitrogen Contents on the Spent Catalysts on the Maximum Reaction Temperature ($T_{\max}$), 90% Distillation Temperature (T_{90}) and Total Nitrogen Content of the Feed Gas Oil

油の全窒素濃度および重質成分の濃度の指標として90% 留出温度 (T_{90}) に対する炭素種および窒素種のたい積量の依存性を調べた。なお、本研究では各パラメーターを系統的に変えているわけではないので、各ピークの成因となる炭素種と窒素種のたい積量をそれぞれのパラメーターに対して3Dプロットした (Fig. 6)。まず、炭素種のたい積量に注目すると、ピークI、IIの成因となる炭素種のたい積量はいずれのパラメーターに対しても明確な相関を示さないのに対して、ピークIIIの成因となる炭素種のたい積量は T_{90} が高いほど多く、 T_{90} が同じ場合には $T_{\max}$ が高いほど多いことが分かる。さらに、窒素種のたい積量に関してもピークIIIの成因となる窒素種のたい積量は T_{90} と $T_{\max}$ に対して炭素種のものとはほぼ同じ依存性を示す。

たい積炭素質の前駆体物質を同定するために、原料油の組成と全炭素たい積量との相関を調べた研究は、重油のHDS触媒²⁰⁾ に関して既に報告がある。一方、触媒層内ではHDS反応だけでなく、水素化反応や水素化脱窒素反応も並発するため、それらの生成物および中間体がたい積炭素質の前駆体となっている可能性もある。この可能性を検討するためには触媒層ごとに炭素質のたい積量と性状を調べ、それを触媒層内の原料、生成物および中間体の濃度プロファイルと比較する必要があるが、そのような研究はこれまでに報告されていない。この点は本研究でも同様であり、今後一層の検討が必要であろう。しかし、Fig. 6に示した結果から、たい積炭素質の前駆体物質に関してある程度の知見を得ることは可能である。すなわち、 T_{90} が高

Fig. 7 Relationship between the Carbon Content on the Spent Catalysts and the Residual HDS Activity

いほど軽油中の重質成分の濃度が高いと予想されることから、そのような重質成分がピークⅢの成因となる炭素種と窒素種の前駆体物質そのものでないにしても、前駆体物質の生成に何らかの関わりを持っていると推測される。また、ピークⅢの成因となる燃焼性の低い炭素質化合物のたい積量が T_{max} が高いほど多いのは、反応温度が高いほど熱分解反応や脱水素反応に起因する吸着前駆体物質の重合¹⁸⁾の速度が大きいためと推測される。言い換えれば、Spent (i) のTPOプロファイルにピークⅢが観察されないのは原料油の T_{90} がそれほど高くない上に、何より T_{max} が著しく低いためと考えられる。一方、ピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種と窒素種の由来に関してはFig. 6から明確な知見が得られない。前節で述べたように、触媒上に強く吸着した窒素化合物の上を炭素リッチなたい積物が覆うとすれば、軽油中のより軽質なある特定の窒素化合物の吸着が引き金となって炭素種のたい積が起こる可能性がある。

3.4. 触媒の残存活性と炭素質化合物のたい積量

本研究では最後に、以上に述べたたい積炭素質化合物が触媒の劣化とどのように関係するのかを検討するため、触媒を抜出す直前のHDS活性(残存活性)を劣化の進行状態の指標とし、各ピークの成因となる炭素種のたい積量との関係を調べた。

Fig. 7はピークⅠ、Ⅱ、Ⅲの成因となる炭素種のたい積量を各触媒の残存活性に対してプロットしたものである。実劣化試験に使用した触媒の残存活性は、50 massppm到達温度を10 massppm到達温度に換算してプロットした。この図に示したように、本研究で用いた使用済触媒の残存活性には最大で約50 Kの差があり、劣化の進行状態に触媒間で大きな開きがあることが分かる。ここで残存活性が最も高いSpent (i)と残存活性が最も低いSpent (iv)を比較すると、ⅠおよびⅡのピークの成因となる炭素種のたい積量はほとんど変わらないが、Spent (i)の方がむしろやや多い。さらに、これらの炭素種のたい積量の和は残存活性によらずほぼ一定とみなすことができる。これに対して、ピークⅢの成因となる炭素種のたい積量は残存活性が低い(10 massppm-Sを達成する温度が高い)触媒ほど多く、たい積量と残存活性との関係は単調増加関数で精度よく近似することができる。すなわち、本研究で調べた範囲では実劣化試

験に使用した触媒であっても加速劣化試験に使用した触媒であっても、触媒の劣化の進行状態とピークⅢの成因となる炭素種のたい積量との間に単純な相関があることが見出された。このことから、少なくともこの炭素質化合物のたい積が触媒の劣化と密接に関連していると推定される。一方、ピークⅠ、Ⅱの成因となるたい積炭素質が触媒の劣化にどの程度影響しているのかを明らかにするためには、これらの炭素質がたい積していない触媒の活性を明らかにする必要がある。しかし、予備硫化後にわずか2日間原料油を流通しただけでピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素質が触媒にたい積してしまうため、本研究ではこれらのたい積炭素質が触媒の劣化に及ぼす影響を明らかにすることはできなかった。ピークⅠ、Ⅱの成因となるたい積炭素質の影響に関しては、今後一層の検討が必要である。

4. 結 論

本研究ではNiMo触媒を用いて数種の軽油の超深度脱硫反応を異なる条件で行い、反応後の触媒上のたい積炭素質化合物をTPO法を用いてキャラクタライズすることにより、炭素質化合物の成因や触媒の劣化との関連を検討した。本研究で得られた知見をまとめると、以下ようになる。

- (1) 使用済触媒のTPOにおいて、 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 SO_2 に加えて CH_3CN が生成することが見出され、使用済触媒上に炭素種と窒素種がたい積していること、窒素種はTPOにより CH_3CN として脱離することが明らかとなった。
- (2) CO_x および CH_3CN の生成プロファイルを波形分離することにより、これらのプロファイルが触媒の履歴によって2本のピーク(どちらも680 K以下に現れる)、あるいはさらに680~690 Kに現れるピークを加えた3本のピークにより構成されていることを明らかにした。
- (3) 上記のピークを低温側からⅠ、Ⅱ、Ⅲとし、各ピークの成因となる炭素種(窒素種)の酸化反応の活性化エネルギーを計算した結果、ピークごとに炭素種(窒素種)の由来が異なると推定された。
- (4) ピークⅠ、Ⅱの成因となる炭素種と窒素種のたい積量は軽油の全窒素濃度、90% 留出温度(T_{90})、反応温度の最高値(T_{max})のいずれに対しても明確な相関を示さなかった。
- (5) ピークⅢの成因となる炭素種と窒素種のたい積量はどちらも T_{90} 、 T_{max} に対して増加傾向を示すことが見出され、ピークⅢの成因となる炭素および窒素種はいずれも軽油中の窒素を含む重質成分に由来すると推定された。また、高温の反応雰囲気下で熱分解反応や脱水素反応による吸着種の重合が進行し、燃焼性の低い炭素質化合物のたい積量が増加すると推定された。
- (6) ピークⅢの成因となる炭素種のたい積量が多いほど触媒の残存活性が低いことが見出され、難燃焼性の炭素質化合物のたい積が超深度脱硫触媒の劣化を引き起こす一つの原因と推定された。

謝 辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託事業「石油精製汚染物質低減等技術開発」にて行われたものである。

References

- 1) NEDO Activity Report, "Research and Development of Petroleum Refining Pollutant Reduction," Tokyo, (2001).
平成13年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託「石油精製汚染物質低減等技術開発」成果報告書.
- 2) NEDO Activity Report, "Research and Development of Petroleum Refining Pollutant Reduction," Tokyo, (2002).
平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託「石油精製汚染物質低減等技術開発」成果報告書.
- 3) Yamada, M., *Shokubai*, **43**, (4), 276 (2001).
- 4) Clausen, B. S., Topsøe, H., Massoth, F. E., "CATALYSIS Science and Technology volume 11," eds. by Anderson, J. R., Boudart, M., Springer, (1996).
- 5) Massoth, F. E., *Fuel Processing Tech.*, **4**, 63 (1981).
- 6) van Doorn, J., Bosch, J. L., Bakkum, R. J., Moulijn, J. A., "Catalyst Deactivation 1987," eds by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier Science B. V., (1987), p. 391-402.
- 7) Zauthen, P., Blom, P., Muegge, B., Massoth, F. E., *Appl. Catal.*, **78**, 265 (1991).
- 8) van Doorn, J., Barbolina, H. A. A., Moulijn, J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 101 (1992).
- 9) Zeuthen, P., Cooper, B. H., Clark, F. T., Arters, D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 755 (1995).
- 10) Marafi, M., Stanislaus, S., *Appl. Catal. A: General*, **159**, 259 (1997).
- 11) Koide, R., Fukase, S., Al-Barood, A., Al-Dolama, K., Stanislaus, A., Absi-Halabi, M., "Catalyst Deactivation 1999," eds. by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier Science B. V., (1999), p. 419-422.
- 12) Egiebor, N. O., Gray, M. R., Gray, N. R., *Appl. Catal.*, **55**, 81 (1989).
- 13) Diez, F., Gates, B. C., Miller, J. T., Sajkowski, D. J., Kukes, S. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1999 (1990).
- 14) Hadjiloizou, G. C., Butt, J. B., Dranoff, J. S., *J. Catal.*, **135**, 27 (1992).
- 15) Zauthen, P., Bartholdy, J., Wievel, P., Cooper, B. H., "Catalyst Deactivation 1994," eds. by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier Science B. V., (1994), p. 199-206.
- 16) de Jong, K. P., Kuipers, H. P. C. E., van Veen, J. A. R., "Catalyst Deactivation 1991," eds. by Bartholomew, C. H., Butt, J. B., Elsevier Science B. V., (1991), p. 289-296.
- 17) Di'ez, F. D., Sajkowski, J., Gates, B. C., *Fuel Processing Tech.*, **31**, 43 (1992).
- 18) de Jong, K. P., Reinalda, D., Emeis, C. A., "Catalyst Deactivation 1994," eds. by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier Science B. V., (1994), p. 155-166.
- 19) Amemiya, M., Korai, Y., Mochida, I., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (2), 99 (2003).
- 20) Wiwel, P., Zeuthen, P., Jacobsen, A. C., "Catalyst Deactivation 1991," eds. by Bartholomew, C. H., Butt, J. B., Elsevier Science B. V., (1991), p. 257-264.
- 21) Terman, M., Furimsky, E., Persons, B. I., *Fuel Processing Tech.*, **2**, 45 (1979).
- 22) NEDO Activity Report, "Research and Development of Petroleum Refining Pollutant Reduction," Tokyo, (2003).
平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託「石油精製汚染物質低減等技術開発」成果報告書.
- 23) Gualda, G., Kasztelan, S., "Catalyst Deactivation 1994," eds. by Delmon, B., Froment, G. F., Elsevier Science B. V., (1994), p. 145-154.

要 旨

軽油の超深度脱硫反応に使用したNiMo触媒上のたい積炭素質化合物に関する
昇温酸化法を用いたキャラクタリゼーション小泉直人^{†1)}, 占部善久^{†1)}, 畑 憲太郎^{†1)}, 新宮正寛^{†1)}, 稲村和浩^{†2)}, 杉本義一^{†3)}, 山田宗慶^{†1)}^{†1)} 東北大学大学院工学研究科応用化学専攻, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-07^{†2)} 出光興産(株)中央研究所 エネルギー研究室, 299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1280^{†3)} (独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門新燃料グループ, 305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1

本研究ではNiMo触媒を用いて数種の軽油の超深度脱硫反応を種々の条件で行い, 昇温酸化(TPO)法を用いて反応後の触媒上にたい積した炭素質化合物の性状やたい積量を調べることにより, 炭素質化合物の生成機構や触媒の劣化との関係を検討した。全ての触媒のTPOにおいてH₂O, CO, CO₂, SO₂に加えてCH₃CNが生成することが見出され, 使用済触媒上に炭素種と窒素種がたい積していること, 窒素種はTPO時にCH₃CNとして脱離することが明らかとなった。次いで, CO_xとCH₃CNの生成プロファイルを波形分離し, これらのプロファイルが触媒の履歴によって2本のピーク(どちらも680 K以下に現れる), あるいはさらに680~690 Kに現れるピークを加えた3本のピークによって構成されていることを明らかにした。つまり, 使用済触媒上には触媒の履歴によって2ないし3種類の燃焼性状の異なる炭素種および窒素種がたい積していることが示唆された。上記のピークを低温側からI, II, IIIとすると, 各ピークの

成因となる炭素種(窒素種)の燃焼反応における活性化エネルギーから, 各ピークごとに炭素種(窒素種)の由来が異なると推定された。ピークI, IIの成因となる炭素種と窒素種のたい積量は軽油の全窒素濃度, 90% 留出温度(T₉₀), 反応温度の最高値(T_{max})のいずれに対しても明確な相関を示さないのに対して, ピークIIIの成因となる炭素種と窒素種のたい積量はどちらもT₉₀, T_{max}に対して増加傾向を示すことが見出された。したがって, ピークIIIの成因となる炭素種と窒素種はいずれも軽油中の窒素を含む重質成分に由来し, 触媒が高温の反応雰囲気にならされると熱分解反応や脱水素反応による吸着種の重合が進行して, 燃焼性の低い炭素質化合物のたい積量が増加すると推定された。さらに, この炭素種のたい積量が多いほど触媒の残存活性が低いことが見出され, この炭素質化合物のたい積が超深度脱硫触媒の劣化の一因と推定された。

.....