重質油直接脱硫のベンチスケール

装置による検討 (第2報)*

—固定床型反応器の解析—

佐 鳥 英 雄**, 西 崎 進 治**

Studies on the Hydrodesulfurization of Residual Oil by a Test
Apparatus of Larger Size (II)*

—On the Theoretical Analysis of Fixed Bed Reactor—

by Hideo Satori** and Shinji Nishizaki**

Summary : Assuming that the reaction takes place in the diffusion model and that it is in the second order with regard to the sulfur content of oil, the following equation of the reaction rate expressing a scale effect, was found in agreement with the previously obtained results,

$$r = K_T H_u^{0.23} \cdot \eta^{1.3} \cdot W^2$$

where, K_T = reaction rate constant; H_u = holdup; η = solubility of hydrogen in the oil; and W = sulfur content in the reactor.

As the flow of residual oil in a hydrodesulfurization reactor was simulated by the air-water system, the holdup of oil was estimated from that of water.

The influence of the reactor bed height, size of catalyst, total pressure and space velocity of oil was discussed in view of their effects upon enlarging the scale of the system.

1 概 要

重油の脱硫を水素化反応によって行なう場合、反応器は固定床で触媒充てん層に油と水素ガスを高温、高圧の状態の混相流れとして流下させる反応塔が用いられている。

脱硫反応に関して、従来 Beuther らは液空間速度 (LHSV) を基準とした速度式としていおう濃度について2次でまとめられることを報告している¹⁾。

また、実験室的には、ほぼ2次として実験結果を整理できるという報告が多い^{6), 7), 10), 11)}。

しかしながら、軸方向にスケールアップした場合には同一の反応条件でも反応率が上がり、空筒速度の影響が認められ^{12), 13)}、さらには脱硫率は触媒粒径にも関係あることが報告されている^{2), 6), 12)}。

これらのことは、水素化脱硫反応が液空間速度のみでは簡単に表わされないことを示している^{3)~5), 8), 9)}。

そこで、本報は、高温、高圧反応条件下における油の物性を推算し、さらに空気-水系常温、常圧モデルおよび水素-軽油系常温、高圧モデルによる二相流れの試験結果から、二相流れに

おける充てん層中の油の滞留量を求め、反応をともなった拡散モデルによって脱硫反応の解析を行ない、大型試験装置での水素化脱硫反応実験データ整理を行なった。

2 高温、高圧反応系における油の物性

常温、常圧における原料油 (カフジ 300°C 残油) は非常に粘度が高く、付着性も高いが、水素化処理することによりかなり密度、粘度の低い油になる。

本報では水素化処理後の油を減圧蒸留し、“Technical Data Book-Petroleum Refining” (API) に基づいた物性値の算出を行ない、結果を Table 1 に示した。

水素化処理油は減圧蒸留しても50% 留出程度にとどまるが¹³⁾、ここではこれより先の留出率-温度曲線は外そうした仮想線で与えた。

これによれば、反応系における油の物性は常温における水あるいは軽油に近い状態と推察される。

3 液の混合特性と液のホールドアップ

従来、水素化脱硫反応実験においては触媒充てん層を流下する油の流れの問題が無視されているが、反応器のスケールアップを考えるとときには、反応以前の問題として採り上げねばならないと思われる。

これまでの小型装置を用いた実験の多くは、ガス-液2相の

* 昭和45年3月18日受理

** 石川島播磨重工業株式会社技術研究所 (横浜市磯子区新中原町1)
Technical Research Institute, Ishikawajima-Harima Heavy
Industries Co., Ltd. (Shin-nakahara-cho, Isogo-ku, Yokohama)

Table 1 Oil Physical Properties

Material Physical Property (System Press.) (System Temp.)	Unit	Charge Oil ^(*)		Product Oil ^(**)						Gas Oil	Water
		Atmosphere	Room Temp.	350	400	420	350	400	420	Room Temp.	Atmosphere
Density	g/cm ³	0.982	0.917	0.715	0.681	0.666	0.721	0.687	0.672	0.843	0.9970
Viscosity	cP	1,669.4 at 38°C 135.5 at 100°C	267 at 25°C 30 at 69°C	0.675	0.52	0.465	0.71	0.545	0.495	4.6	1.3077
Surface Tension	dyne/cm			12.6	9.92	8.99	12.6	9.92	8.99	28.9	73
Self Diffusion Coefficient	cm ² /sec ^(*)			3.36 × 10 ⁻⁸	4.13 × 10 ⁻⁸	4.63 × 10 ⁻⁸	3.16 × 10 ⁻⁸	4.0 × 10 ⁻⁸	4.34 × 10 ⁻⁸		
Solubility of Hydrogen Gas	(g-H ₂ /g-Oil) _{25°C}			7.817 × 10 ⁻⁴	8.077 × 10 ⁻⁴	8.609 × 10 ⁻⁴	1.529 × 10 ⁻⁴	1.690 × 10 ⁻⁴	1.728 × 10 ⁻⁴		

注: *1) Khafij residual oil, 300°C cut, sulfur content 4.16 wt%, asphaltene content 10.3 wt%
 *2) H-D-S Oil (75%DS); APIgr=22.0, mean molecular weight $M=456$, mean boiling point MeAB=460°C asphaltene content 4.0%
 *3) As the self diffusion coefficient of mean molecular weight $M=456$
 *4) Flush calculation as the conditions, reactor; volume $V=10$ l, H₂/Oil flow ratio=1,000 (vol H₂/vol Oil)_N, LHSV=1.0

流れに対して次の2項について考慮がなされていない。

(1) ガス-液流量比によって流れ状態が変わる。

(2) 液のホールドアップ量(すなわち, 層内に滞留する時間)がガスおよび液流量によって変わる。

実際の小型の積分型反応実験ではその操作範囲(流量, 温度, 圧力)がせまく, (1), (2)の考慮をはらわなくてもよいと思われるが, そこから得られた関係を用いてスケールアップするときには問題になる。

そこで, Fig. 1 のごときモデル装置を用いて, 空気-水系で流れの試験を行ない, さらに脱硫の大型試験装置を用いて, 水素-軽油系の常温, 常圧での流れ試験を行ない, 液の混合特性と液のオペレーティングホールドアップ(以下単にホールドアップという)⁽¹⁾⁻⁽¹⁶⁾について調べた結果次のことが知れた⁽¹⁷⁾。

(1) 液の混合特性 δ -応答法によるフローパターンはガス-液流量比の増加によって, 液の半径方向の分散が均一化し, 軸方向の混合拡散は減少してピストン流れに近づく, すなわち, 混合拡散係数 E_z は減少する。

(2) 液のホールドアップ 実験の結果次のことが知れた。

(a) 液のホールドアップは, あるガス空筒速度以下ではガス流れの影響を受けない($u_g < u_{g0}$)。

(b) ガス流れの影響を受ける範囲においては, 液のホールドアップの減少割合は, ガスおよび液空筒速度によってかわる。

(c) 液空筒速度の増加とともに液のホールドアップは増し, また充填粒子径および液の物性の影響を受ける。

(a)~(c)のことを考慮してホールドアップについての式をまとめると, ガス流れの影響を受けない範囲における液ホールドアップは次式で整理できた(Fig. 2 参照)。

$$H_{u0} = 0.385 G_{af}^{-0.41} (S_d d_p)^{3.52} R_{ef} \alpha \left(\frac{\sigma \cdot \rho_L}{\mu_L^2 \cdot S_v} \right)^{-0.17} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\alpha = -0.42 + 0.18 \log_{10} \left(\frac{\sigma \cdot \rho_L \cdot d_p}{\mu_L^2} \right) \quad \dots \dots \dots (2)$$

$$u_g > u_{g0}$$

液ホールドアップに影響を与える限界速度 u_{g0} は Fig. 3 より

$$u_{g0} = 0.283 \sqrt{g_c \cdot d_p} \quad \dots \dots \dots (3)$$

で与えられる。

$u_g > u_{g0}$ の場合には, 液ホールドアップは減少するが, この減少は粒子径および液速度にも関係し定量的には表わせない。

式(1)の第5項は表面張力に関係した項である。

実際の脱硫実験における液ホールドアップはガス流れの影響を受けない範囲にあると考えられ(H_2/Oil 流量比 $\leq 1,000 \times 2/\pi$), したがって今回の実験データ整理には式(1)から計算したホールドアップを用いた。

4 反応速度式

いま等温, 等圧で水素-油を並流に流下させて反応操作する場合の水素化接触反応を考える。

このときの反応機構としては, 油中に溶解した水素ガスが触媒粒内を拡散し, ここで同様に拡散してきた油に含まれている

Fig. 1 Experimental Apparatus of the Air-Water Flow System

Fig. 2 Relation between Liquid Holdup and the Reynolds Number

Fig. 3 Influence of Gas Flow for Liquid Holdup

いおう化合物と接触反応し、硫化水素を生成し、この硫化水素が触媒粒内および油中に拡散し、さらに一部はガス相に拡散するものと思われる。

このときの反応モデルを次のごとく仮定する。

- (1) 水素化反応は液相反応である。
- (2) 水素ガスの油への溶解度は大きく、平衡状態にあり、水素ガスの油中および触媒内での拡散も速い。
- (3) 液側は層流とする(連続層)。
- (4) 水素化脱硫反応はいおう濃度に関して二次的である。

すなわち

$$r = k_0 W^2 \dots \dots \dots (4)$$

これは、油には種々のいおう化合物が存在し、それぞれ異なった反応速度をもっていると考えられ、個々のいおう化合物については、多くは一次反応のものであることが報告されているが

総合的にみるといおう濃度に関して二次的になることを意味している。以上のことを考慮すれば、次の微分方程式が導かれる。

$$E_z H_m \frac{d^2 W}{dz^2} - u_l \frac{dW}{dz} = k_0 W^2 (1 - \epsilon) \dots \dots (5)$$

このときの境界条件としては $Z = +0$ においては一般に

$$-(E_{z+0} - E_{z0}) \left(\frac{dW}{dz} \right)_{z=+0} - \frac{u_l}{H_m} \cdot (W_{z=+0} - W_0) = 0 \dots \dots \dots (6)$$

である。

しかるに反応塔の塔頂部には反応層を予熱するためのアルミナ球の充填層を設けてあり、それについて触媒層になっているためその入口部においては近似的に式(6)の条件は式(7)でおきかえられると思われる。

$$W_{z=+0} = W_0 \dots \dots \dots (7)$$

しかしながら、入口部におけるいおう濃度のこう配は計測することができないため、ここでは、触媒層出口における状態を用いて、これを境界条件として式(6)の解を求める。

すなわち、水素化脱硫試験から脱硫率 C が得られるので、出口いおう濃度 W_L は

$$W_L = W_0 (1 - C) \dots \dots \dots (8)$$

出口におけるいおう濃度こう配は、

$$\left(\frac{dW}{dz} \right)_{z=L} = 0 \dots \dots \dots (9)$$

とする。

いま

$$\frac{dW}{dz} = P \dots \dots \dots (10)$$

とすれば、

$$\frac{dP}{dz} = \frac{1}{E_z H_m} \{ k_0 \cdot W^2 \cdot (1 - \epsilon) + u_l P \} \dots \dots \dots (11)$$

となるから、式(8)、(9)の境界条件を用いて式(10)、(11)の連立微分方程式を Runge-Kutta の方法で解く (Appendix 参照)。

5 実験結果および整理

E_z の値については、今回の試験では定量的に得られなかったもので、ガスを流さない場合についての大竹の実験式を導入して¹⁵⁾次のごとき関係式を用いた。

$$\frac{E_z}{d_p \cdot u_l} = 0.527 (H_m \cdot Re_L)^{-1/2} \cdot G_{al}^{1/3} \dots \dots \dots (12)$$

Table 2 に 同一の反応条件の場合の小型、大型装置における反応速度の比較を示した。

また、 $E_z = 0$ のときの k_0 との相違を示すために下欄 * 印に示した。これによれば、 E_z の効果は大型装置の場合は 0.5% 程度の差異しか表われないが、小型装置で 20% 程度となりかなりの差となって表われることが知れる。

しかしながら、拡散モデルについても同一反応条件で、同一の反応速度定数が得られず、 $1/LHSV$ に対してすなわち u_l に対して傾向性を示している。

したがって、これは(3)の仮定すなわち、流れが触媒全面に

Table 2

1/LHSV	Small Size		Large Size	
	D-S (%)	$k_0 \times 10^4$	D-S (%)	$k_0 \times 10^4$
1.5	57.0	1.42 0.88*	69.0	1.64 1.62*
0.8	47.0	1.55 1.18*	60.0	2.19 2.18*
0.55	38.0	1.66 1.32*	52.0	2.24 2.23*

注: * In the Case of $E_s=0$

わたって有効に効いていることが成立していないと考えられる。

そこで、いまこの効果を液ホールドアップの相違からくるものとし、また、さらに全圧の効果を水素のオイルへの溶解度 η によるものとして速度定数 k_0 を次のごとく与えて、

$$k_0 = K_T \cdot H_u^{0.23} \cdot \eta^r \quad (13)$$

データ整理すると

$$\alpha = 0.23, \quad r = 1.3 \quad (14)$$

を得た。

ここで k_T は温度のみの関数として表わすことができる。

マイルドな反応条件として、温度を徐々に上げた場合の温度効果として k_T をアレニウスプロットした結果を Fig. 4 に示した。

Fig. 4 Relation between k_T (Reaction Rate Constant) and Temperature

Fig. 4 によれば、活性化エネルギーとして

18.3 kcal/mol (350~390°C)

11.4 kcal/mol (390~410°C)

を得る。

6 考 察

Table 2 から知るように拡散モデルと $E_s=0$ の場合とでは、反応速度定数 k_0 についていえば、小型で 20%, 大型で 0.5% の差がみとめられる。

しかしながら、拡散モデルを用いても大型、小型における一致は認められず、その傾向からホールドアップの相違とみて解析した。

第1報においては、 $E_s=0$ として大型、小型の LHSV 一定の場合の k_0 の相違を液の滞留時間が $H_u/LHSV$ となることに注目して、いわゆる液相反応と同一の効果を示すものとして与えたが、本報における E_s の効果を考え合わせれば k_0 に対するスケールファクターとして、 $H_u^{0.23}$ となることが知れた。

すなわち、 $E_s=0$ の解析解は、

$$\frac{W_0 - W}{W} = \frac{C}{1 - C} = K_T \eta^{1.3} \frac{H_u^{0.23} \cdot L}{u_l} (1 - \epsilon) \quad (15)$$

となるから、 $(H_u^{0.23} \cdot L)/u_l$ に関して Fig. 5 のごとき結果を得、点線で示すように式(15)は小型で実験値を上回るが、式(13)の k_0 を用いて拡散モデルで表示した実線の場合はかなりよく実験値と合致することが認められる。

× (1): Large size reactor
(5.4 cmφ, 440 cm, 10 l)
○ (2): Small size reactor
(3.0 cmφ, 14.2 cm, 100 ml)

Fig. 5 $C/(1-C)$ and $H_u^{0.23}/LHSV$

が、後者のホールドアップはかなり大きく、流下式の場合の2倍程度あり、式(15)の関係が適用できると思われる。

水素ガスの影響については混相流れの拡散モデルの特徴を表わすものとして注目されるが、今回の実験では十分な知見は得られなかった。

実際問題として触媒充填層内を流れるガスによる拡散に及ぼす定量的な効果、油の蒸発率の変化や装置特性としての流れの非定常性、あるいは壁へのかたより方などが、どの程度反応率に影響を与えるか明らかでないため、さらに検討する必要があると思われる。

液のホールドアップに関して、オペレーティングホールドアップだけではなく、静的ホールドアップも物質移動に対して影響があると思われるが、今回はオペレーティングホールドアップを基準にして解析した。

記 号

W : いおう濃度 (いおう重量/オイル重量) (—)

W_0 : 初期いおう濃度 (いおう重量/オイル重量) (—)

C : 脱硫率 $C = (W_0 - W)/W_0$ (—)

LHSV: 液 (時) 空間速度 (1/hr)

k_0 : 反応速度定数 (1/sec)

K_T : 反応速度定数 (1/sec)

H_u : オペレーティングホールドアップ (液滞留量/触媒体積) (—)

ρ_l : オイル密度 (g/cm³)

μ_l : オイル粘度 (g/cm·sec)

u_l : オイル空筒速度 (cm/sec)

u_g : ガス空筒速度 (cm/sec)

u_{go} : ガス空筒速度 (限界流速) (cm/sec)

ϵ : 空間率 (—)

d_p : 粒子径 (cm)

S_v : 比表面積 $S_v = 6(1 - \epsilon)/d_p$ (cm²/cm³)

g_c : 重力換算係数 980.0 (cm/sec²)

Re_l : レイノルズ数 $Re_l = \rho_l u_l d_p / \mu_l$ (—)

G_{al} : ガリレイ数 $G_{al} = \rho_l^2 g_c d_p^3 / \mu_l^2$ (—)

π : 全圧 (kg/cm²·G)

σ : 表面張力 (dyne/cm)

η : 溶解度 (H₂gas(g)/oil(g))

E_z : 混合拡散係数 (cm²/sec)

参考文献

- 1) Beuther, H., Schmid, B.K., The 6th World Petroleum Congress, Section III, paper 20 (1963).
- 2) Massagutov, R.M., Berg, G.A., Kulinich, G.M., Kirillov, T.S., The 7th World Petroleum Congress, Section IV, 12 (1967).
- 3) Frost, A.B., Vestnik MGU, 3-4, III-114 (1946).
- 4) Wilson, W.A., Vorech, W.E., Mala, R.V., *Ind. Eng. Chem.*, 49, (4), 657 (1957).
- 5) Hoog, H.J., *Inst. Petrol.*, 36, 735 (1950).
- 6) Ohtsuka, T., Hasegawa, Y., Koizumi, Ono, T., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, 9, 1 (1967).
- 7) 山田, 山下, 斯波, 石油誌, 4, (12), 19 (1961).
- 8) 斯波, 石油誌, 2, (5), 29 (1958).

- 9) 斯波, 大塚, 清水, 大木, 高压ガス, 20, (4), 121 (1956).
- 10) 渡辺, 西崎, 栗田, 日化, 中国大会予稿 (1967).
- 11) 西崎, 金子, 渡辺, 栗田, 日化, 21 年会予稿.
- 12) 西崎, 渡辺, 栗田, 日化, 中国大会予稿 (1967).
- 13) 中村, 佐鳥, 田淵, 西崎, 栗田, 渡辺, 佐熊, 石油誌, 12, (10), 778 (1969).
- 14) 内田, 藤田, 工化, 39, 876(1964); 40, 538(1965); 41, 573(1966).
- 15) 大竹, 榊田, 化学工学, 22, (3), 114 (1958).
- 16) 大竹, 岡田, 化学工学, 17, (5), 176 (1953).
- 17) 佐鳥, 佐熊, 青木, 化学工学, 33 年会予稿.
- 18) 森川, “化学工程設計”, p. 7.

* Appendix

本計算は U-1107 電算機で行なった。

本法は, まず k_0 を仮定し, 触媒層出口における値,

$$W_{Z=L} = W_0(1-C), \quad \left(\frac{dW}{dZ}\right)_{Z=L} = 0$$

を与えて, Runge-Kutta 法を用いて解くものである。

この場合, 層高を 20 等分して各段階での値を求め, チェックしながら $Z=0$ の W の値を算出する。

これは, 仮定した k_0 の値が不適当だと, 計算値が誤差項を越えて収束しない場合があるためである。

さて, かくして得られた $Z=0$ における W の値は一般には W_0 に等しくない。したがって本法では, k_0 の値を種々変えて ($k_0 = k_0(1-0.1 \cdot K)$, $K=1, 7$), それぞれに対する $Z=0$ におけるおの W の値を求めた後 Newton Raphson 法と Lagrange の補間法を併用して W_0 に対応する k_0 の値を算出している。

この場合, 3 点(すなわち二次式)で補間すれば補内では 0.5% 以内の誤差で解を得るが, 補外の場合はかなり精度が悪いので, このときは k_0 の仮定値を修正して, 補内で求められる範囲にする必要がある。

Fig. 6 は k_0 を仮定して $Z=0$ のときの W を求める段階の計算プログラムを示した。

Fig. 6 の Subroutine Spcal は Masroutine RKVS で call されているもので式 (10), (11) の右辺の関数関係式を与えている。

Fig. 6 Calculation Program

国内ニュース

東京瓦斯, 根岸一袖ヶ浦直結の海底パイプラインを計画
東京瓦斯は同社の根岸工場と袖ヶ浦工場の2工場を結び首都圏を囲むガス供給幹線の建設を計画しているが, 新たに同社の両工場を直接結ぶ長さ約 20 km の海底パイプライン敷設計画をたてている。この二つの計画が実現すれば都心部, 都心部周辺の首都圏全体の都市ガスの LNG 化が進むことになる。東京瓦斯が計画しているガス供給幹線は, 50 年度を完成予定に根岸一王子一志木一草加一袖ヶ浦の約 250 km を結び首都圏の都市ガス需要の増加に対処するとともに都市ガスの LNG 化を促進する。新たに同社が計画している海底パイプラインは同社の根岸工場と袖ヶ浦工場を直接海底で結び, 都心部の都市ガス用に使う LNG を2工場の間で融通し合って供給し, 2工場の LNG 生産を安定化するものである。建設は早くとも 50 年以降になる予定である。

(日経 7/25)

通産省, 海底石油掘さく装置の研究を民間 10 社に委託
通産省, 工業技術院は 27 日の省議で大型プロジェクト「大深度遠隔操作海底石油掘さく装置」の研究開発計画と実施機関として工業技術院機械試験所のほか, 石川島播磨重工業, 東京芝浦電気, 三菱重工業, 三菱電機, 川崎重工業, 日本電気, 新潟鉄工所, 荏原製作所, 石油資源開発, 帝国石油の 10 社を研究委託先と決めた。計画によると期間 8 年, 資金 140 億円で①水深 200~250 m の海底油田開発を目的に掘さく深度 8,000~9,000 m の掘さく能力をもたせる, ②全天候実働可能で動力部を洋上に置き掘さく部を海底に全没させて自動操作, 遠隔操作による無人掘さくが行なえる, という装置を完成させる。第 1 期 (45 年~49 年度) は約 51 億円でサブ・システム・デザイン (構成機器の部分設計) およびトータル・システム・デザイン (全体設計) を確立, 第 2 期 (50~53 年度) は約 90 億円で装置製作, テスト, 改造を行なう予定である。

(日本工業, 日経, 朝日 7/28)