重油の水素化脱硫反応(第3報)

触媒の寿命に影響を及ぼす諸因子の検討

野村 宏次*, 関戸 容夫*, 大口 豊*

重油の水素化脱硫反応において触媒寿命に与える諸因子の影響を検討するために、マイクロリアクターによる $\text{CoO-MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系触媒の寿命試験を実施し、これに基づいた定量的な解析を行った。その結果、触媒の物理的性状のうちの多孔度とりわけ細孔径が、また原料油性状のうち金属含有量が触媒寿命と密接な関係にあることなどが判明し、それぞれについての相関式を求めることができた。さらに反応条件や反応率の変化は、触媒上にたい積する金属量が同一の時点で比較すれば、触媒寿命にほとんど影響を及ぼさないことが判明した。

1. 緒 言

重油の水素化脱硫反応における触媒寿命に関しては、これまで、触媒の細孔径^{1),2)}、原料油の種類³⁾あるいは種々の反応条件^{3),4)}との関係などについての検討結果が報告されているが、いずれもこれらの諸要因が触媒寿命に及ぼす影響が大きいことを指摘しているものの、これを系統的かつ定量的に取り扱うまでには至っていない。本報では、重油の水素化脱硫触媒の寿命に影響を与えると予想される因子のうちから、触媒の細孔容積や細孔分布などの物理的性状および原料油の種類ならびに反応条件の影響について系統的に実施検討した寿命試験データを整理して、定量的な解析を試みた結果を報告する。

2. 実 験

2.1 実験装置および実験方法

実験装置には、既報⁵⁾と同じ小型反応器を用い、実験方法も、既報⁵⁾と同様である。

2.2 原 料

原料油には、カフジ、アラビアン・ライト、アラビアン・メディウム、イラニアン・ライトおよびイラニアン・ヘビー各常圧残油を使用した。これらの性状は、既報⁶⁾に示したものと同様である。

水素は、市販の純水素を用いた。

2.3 分析方法

いずれも既報⁶⁾と同様の方法によって行った。

2.4 触 媒

触媒はいずれも $\text{CoO-MoO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で、浸せき法により調製した粒径約 1 mmφ 球状品を用いた。これらの触媒は、化学組成がほぼ同一で (MoO_3 11.0~11.7 wt%, CoO 2.9~3.6 wt%, SiO_2 約 10 wt%), 物理的性状、とりわけ細孔分布が広範囲に異なるものである。Table 1 および Fig. 1 に、これらのうち代表的な 5 種の触媒 (C-7~C-11) についての物理的性状ならびに細孔分布 (窒素ガス吸着法による測定結果から、BJH 法により求めた) をそれぞれ示す。なお、反応条件と触媒寿命との関係の検討に用いた触媒 C-12 および C-13

Fig. 1 Pore Size Distribution of Catalysts

は、上記触媒のうち C-8 とほぼ類似の性状を有するものである。

3. 結果および考察

3.1 触媒の物理的性状と寿命との関係

物理的性状の異なる各触媒について行った寿命試験のうち、代表例として、細孔分布が異なる 5 種の触媒 (C-7~C-11) についての結果を Fig. 2 に示す。図からわかるように、細孔径が小さい C-7 の寿命はきわめて短く、C-8、C-9 と細孔径が大きくなるにつれて寿命が長くなり、C-11 のように半径 100 Å 以上の細孔が多いものは、脱硫活性の大きさは別問題として、寿命の上ではきわめて優れた傾向を示した。

寿命試験は各触媒について異なった反応温度で行っており、また、触媒によって活性低下曲線の型も一様でない。そこで、すべての触媒について同一の基準で比較することが可能な寿命の定量化方法として、Mckinney ら⁷⁾も用いている、「一定反応率に保つために必要な反応温度」をパラメーターとする方法を採用した。すなわち、いま設定しようとする脱硫反応速度定数を K_{sc} とし、任意の反応温度 T_n (°K) を用いた場合に得られる速度定数を K_{sn} とすると、Arrhenius の式を用いることによって、速度定数を K_{sc} とするために必要な反応温度 T_c (°K) は次式によって得られる。

$$\frac{K_{sc}}{K_{sn}} = e^{-E/R(1/T_c - 1/T_n)} \quad (1)$$

昭和 55 年 1 月 24 日受理

* 日本石油株式会社中央技術研究所 (231 神奈川県横浜市中区千鳥町 8)

Table 1 Physical Properties of Catalysts

Catalyst No.	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
Surface Area, m ² /g	239	251	242	227	194
Pore Volume, ml/g	0.536	0.739	1.001	0.742	0.927
Average Pore Radius, Å	44.8	59.0	82.9	65.4	95.6
Bulk Density, g/cm ³	0.75	0.58	0.53	0.57	0.53

Chemical Composition: MoO₃ 11.0~11.7 wt%
CoO 2.9~3.6 wt%

Feed Oil : Khafji Atm. Residue
Press. : 150 kg/cm² · G
H₂/Oil Ratio : 1000 NL/l

Fig. 2 Life Test of Catalysts

Fig. 3 Relation between ΔT and Catalyst Age

ただし、 E は活性化エネルギー、 R は気体定数を表す。反応開始時における T_c を T_1 とし、 T_1 と任意の時間経過後における T_c との差を ΔT (°C) とする。

$$\Delta T = T_c - T_1 \quad (2)$$

Fig. 4 Relation between Physical Properties and Catalyst Life

Fig. 5 Life Test of Atmospheric Residues

この ΔT と時間経過との関係を示す曲線から一定の ΔT までの通油時間あるいは累積通油量を読みとれば、これによって寿命の定量化が可能となる。**Fig. 2** の結果を、上記の手法により整理して図示したものを **Fig. 3** に示す (ただし、LHSV 0.8 で脱硫率 70% を維持するとした場合の関係図)。

各触媒について得られた ΔT と累積通油量との関係図から、 $\Delta T = 40^\circ\text{C}$ として求めた寿命と各物理的性状との関係を

Cat. : C-8 Sulfur Removal : 70% LHSV : 0.8
Press. : 150 kg/cm² · G H₂/Oil Ratio : 1000 NI/l

Fig. 6 Relation between ΔT and Catalyst Age (Atmospheric Residue)

Cat. : C-8
Sulfur Removal : 70%
LHSV : 0.8
 ΔT : 50°C
Press. : 150 kg/cm² · G
H₂/Oil Ratio : 1000 NI/l

Fig. 7 Relation between Catalyst Life and Metal Contents of Feed Oils

検討し、これらの結果を総合して整理したところ、Fig. 4 に示すように、触媒寿命 (l [l-oil/g-cat]) は触媒の細孔容積(V)と平均細孔半径 ($\bar{r}$) のみの関数をパラメーターとしたものと比例関係にあり、次式によって表示されることが判明した。

$$l = a_1(V)(\bar{r}) + b_1 \tag{3}$$

ただし、 a_1 および b_1 は定数。

3.2 原料油の性状と触媒寿命との関係

Fig. 5 に、原油系が異なる各原料油を処理した場合の触媒 C-8 の寿命試験結果を示す。また、Fig. 6 に、Fig. 5 の結果を前述の ΔT と累積通油量との関係として整理した結果 (LHSV 0.8 で脱硫率 70% を維持するとした場合) を示す。これから一定の ΔT までの累積通油量を読みとると、イラニアン・ヘビーを用いた場合が最も寿命が短く、続いてカフジ、

イラニアン・ライト、アラビアン・メディアムの順に長くなり、アラビアン・ライトを用いた場合にきわめて寿命が長い傾向が認められたが、これを原料油性状と合わせてみると、触媒寿命が原料油の金属含有量と密接な関係にあることが予想される。

Fig. 7 に、 $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ として求めた寿命と原料油の金属含有量との関係をプロットした結果を示す。図からわかるように、原料油の金属含有量と寿命との関係は、横軸に金属含有量の逆数を取り縦軸に寿命の対数をとるとほぼ直線関係で整理され、両者の関係は次式で表される。

$$\log l = \frac{a_2}{C_M} + b_2 \tag{4}$$

ただし、 l は触媒寿命 (l -oil/g-cat)、 C_M は原料油の金属含有量 (V+Ni) を表し、 a_2 および b_2 は反応条件、反応率および ΔT によって定められる定数である。

3.3 反応条件と触媒寿命との関係

3.3.1 触媒上へのたい積金属量をパラメーターとする整理方法

LHSV、反応温度、反応率などが触媒寿命に与える影響を検討した結果；同一の触媒および原料油を用いた場合でも使用する反応条件によってその寿命は大きな影響を受けることが判明したが、諸因子が相互に影響を及ぼし合うため、重要な影響を与えている要因に注目した何らかの基準で整理することによって各因子の影響度を区別する必要が生じた。3.1 および 3.2 の結果をみると、バナジウムやニッケルのたい積が触媒の活性低下にきわめて大きな影響を与えていることが予想される。そこですべての実験結果を一定の ΔT までにたい積した金属量を基準に整理する手法を用いて、触媒寿命の反応条件依存性の解明を試みた。任意の時間 t (hr) までに触媒にたい積したバナジウム (またはニッケル) の重量分率 (対新触媒) W_V (または W_{Ni} , wt%) は、原料油のバナジウム (またはニッケル) 含有量を C_{VO} (または C_{NiO} , ppm)、時間 t (hr) における製品中の

Table 2 Effect of Conversion Level on Catalyst Life

Run No.	Feed Oil	Catalyst	LHSV	Temp., °C	Conversion, %	ΔT, °C	Catalyst Age		Metal (V+Ni) Deposited on Catalyst, wt%
							hr	l-oil/g-cat	
I-3 I-4	KF ¹⁾	C-8	0.6	380~420 420	75 85	70	4240 3620	4.11 3.49	28.5 26.7
II-1 II-2	KF	C-12	2.0 1.0	390	65 75	30	790 1000	2.53 1.58	7.6 6.6
III-3 III-4	IH ²⁾	C-8	2.0	400~420 420	65 75	50	575 465	1.84 1.46	19.1 17.2
IV-1 IV-2	AL ³⁾	C-8	0.8 0.5	360~420 390~420	70 90	50	7920 3200	10.73 2.71	15.5 5.3

Press.: 150 kg/cm² · G H₂/Oil Ratio: 1000 Nl/l

1) Khafji Atm. Residue 2) Iranian Heavy Atm. Residue 3) Arabian Light Atm. Residue

Table 3 Effect of Feed Oil on Catalyst Life

Run No.	Feed Oil	Catalyst	LHSV	Temp., °C	Conversion, %	ΔT, °C	Catalyst Age		Metal (V+Ni) Deposited on Catalyst, wt%
							hr	l-oil/g-cat	
I-1 III-1 IV-1 VIII-1	KF IH AL IL ¹⁾	C-8	0.8	380~420 370~400 360~420 360~415	70	50	1785 1175 7920 2010	2.30 1.52 10.73 2.65	11.8 15.3 15.5 15.5
V-1 V-2	AL KF	C-13	0.8	360~420 390~420	75 70	60	2750 640	3.66 0.86	4.2 2.9

Press.: 150 kg/cm² · G H₂/Oil Ratio: 1000 Nl/l

1) Iranian Light Atm. Residue

バナジウム（またはニッケル）含有量を C_V （または C_{Ni} , ppm),原料張り込み流量を F (g/hr), 触媒充てん重量を W_c (g)として次式より推算される。

$$W_V = \int_0^t \frac{(C_{Vo} - C_V) F (10^{-4})}{W_c} dt \tag{5}$$

$$W_{Ni} = \int_0^t \frac{(C_{NiO} - C_{Ni}) F (10^{-4})}{W_c} dt \tag{6}$$

3.3.2 反応率の影響

Table 2 に, 反応率が触媒寿命に及ぼす影響を検討した結果を示す(脚注1)。カフジ常圧残油を原料油に用いた触媒 C-8 の寿命試験結果 (Run No. I -3, I -4), 同じくカフジ常圧残油を原料とする触媒 C-12 の結果 (Run No. II -1, II -2), さらにイラン・ヘビー常圧残油を原料に用いた触媒 C-8 の結果 (Run No. III -3, III -4) から, 反応率 65~85% 程度の範囲では, 金属たい積量を基準に整理すれば, 反応率が触媒寿命に与える影響はほとんどないといえる。しかるに, アラビアン・

ライト常圧残油を原料に用いた触媒 C-8 の寿命試験結果 (Run No. IV -1, IV -2) をみると, 脱硫率 90% の場合には, 70% の場合と比較して, わずか 1/3 量の金属がたい積した段階で劣化していることがわかる。

反応率が 90% 程度になった場合にたい積金属量を基準に整理しても異常な活性低下を示す理由については, Selvidge ら⁹⁾ はカーボンの析出にあるとしている。著者らの場合も使用後の触媒上に付着したカーボンの分析結果が, 脱硫率 70% (Run No. IV -1) で 4.4 wt%, 90% (Run No. IV -2) で 9.7 wt% となって後者が大きな値を示しているが, これは劣化までのたい積金属量にほとんど差がみられなかった Run No. I -3 (脱硫率 75%, カーボン 9.3 wt%) と Run No. I -4 (85%, 13.6 wt%) の比較, Run No. II -1 (65%, 4.8 wt%) と Run No. II -2 (75%, 7.4 wt%) の比較, さらに Run No. III -3 (65%, 5.6 wt%) と Run No. III -4 (75%, 11.2 wt%) の比較のいずれの場合にもみられる傾向である。したがって, これらの結果からみる限り, 非常に高い反応率を用いた場合の激しい活性低下の説明として, カーボン析出の寄与が大きいためであると結論づけることはできない。

3.3.3 原料油の種類の影響

Table 3 に, 原料油の種類が触媒寿命に及ぼす影響を検討した結果を示す。触媒 C-8 の寿命試験を, 反応率一定で原料油に原油系が異なる常圧残油を用いて行った結果 (Run No. VIII -1, I -1, IV -1 および III -1) から, 一定劣化度までにたい積した金属量がイラン・ライト, アラビアン・ライトおよびイラン・ヘビー系でほぼ一致するのに対して, カフジ系の

脚注 1) ここで「Temp.」は, 実験で実際に用いた反応温度を示す (例えば「380~420」であれば 380°C でスタートし, 通油時間とともに反応温度を上昇させて最終的には 420°C を用いたことを意味し, 「420」はスタートから試験終了まで反応温度として 420°C のみを用いたことを示す。また ΔT は, 触媒が劣化することによって低下する反応率を一定に維持するために必要な反応温度の上昇値, すなわち触媒劣化度を反応温度の上昇に換算したパラメーターとして用いられており例えば ΔT が 70°C という場合には, ΔT=70°C 相当まで触媒が劣化した時点までで触媒寿命の比較を行ったことを示す。

Table 4 Effect of LHSV and Temperature on Catalyst Life

Run No.	Feed Oil	Catalyst	LHSV	Temp., °C	Conversion, %	ΔT , °C	Catalyst Age		Metal (V+Ni) Deposited on Catalyst, wt%
							hr	l-oil/g-cat	
I-1	KF	C-8	0.8	380~420	70	70	1910	2.48	13.1
I-2			1.5	420	75		1160	2.86	13.3
III-1	IH	C-8	0.8	370~400	70	50	1175	1.52	15.3
III-2			1.6	390~420	70		500	1.29	14.0
III-4			2.0	420	75		465	1.46	17.2

Press.: 150 kg/cm² · G H₂/Oil Ratio: 1000 NI/l

Table 5 Life Test of Catalysts under Different Reaction Conditions

Run No.	Feed Oil	Catalyst	LHSV	Temp., °C	Conversion, %	ΔT , °C	Catalyst Age		Metal (V+Ni) Deposited on Catalyst, wt%
							hr	l-oil/g-cat	
I-1	KF	C-8	0.8	380~420	70	40	1560	2.00	10.3
V-2		C-13	0.8	390~420			540	0.72	2.6
VII-1		C-9	1.0	390~410			1973	3.58	18.5
III-4	IH	C-8	2.0	420	75	60	580	1.83	20.5
VI-1		C-13			75		175	0.53	6.0
VI-2		C-9			45		1380	4.45	28.3
IV-1	AL	C-8	0.8	360~420	70	60	8200	11.11	16.0
V-1		C-13			75		2750	3.66	4.2

Press.: 150 kg/cm² · G H₂/Oil Ratio: 1000 NI/l

場合には、かなり小さい傾向にあることが認められる。さらに、触媒 C-13 の寿命試験を、反応率一定でアラビアン・ライトおよびカフジ両常圧残油を用いて行った結果 (Run No. V-1 および V-2) でも、一定劣化度までにたい積した金属量はアラビアン・ライト系の場合に対してカフジ系の場合には小さく、このときの両原油系残油を用いた場合のたい積金属量の比 1.45 は、上述の触媒 C-8 の寿命試験における結果 (Run No. IV-1 と I-1 の比較) における両原料油の比 1.32 とほぼ一致している。

3.3.4 LHSV および反応温度の影響

Table 4 に、LHSV および反応温度が触媒寿命に及ぼす影響を検討した結果を示す。カフジ常圧残油を原料油に用い反応率をほぼ一定にして行った触媒 C-8 の寿命試験結果では、LHSV 0.8、反応温度 380°C でスタートした場合 (Run No. I-1) と LHSV 1.5 で最初から 420°C を用いた場合 (Run No. I-2) とで一定劣化度までのたい積金属量に差が認められない。また、同様にしてイラニアン・ヘビー常圧残油を用いて行った触媒 C-8 の寿命試験結果についても、LHSV 0.8、370°C スタートの場合 (Run No. III-1)、LHSV 1.6、390°C スタートの場合 (Run No. III-2) および LHSV 2.0 で 420°C スタートした場合 (Run No. III-4) とで、一定劣化度までにたい積した金属量に大きな差は認められない。

一般に、反応温度が高いほど、また LHSV が小さいほど触媒寿命が短くなるとされている^{4),5)}。これは反応条件を過酷にすることによって脱金属反応率が增大し、その結果として触媒上へのたい積金属量が増加することに起因するものと考えられ、触媒上にたい積する金属量が同一の時点で比較すれば、LHSV や反応温度を適当な範囲で変えても、また反応率を 90% 以下の脱硫率の範囲内で変化させても、これらの条件が触媒

寿命に及ぼす影響はほとんど認められないことが著者の検討結果から明らかである。

3.3.5 寿命試験条件を変えた場合の触媒間の比較

Table 5 に、試験条件を変えた場合の触媒寿命試験結果の比較を示す。カフジ常圧残油を用いて、LHSV 0.8~1.0、反応温度 380~390°C でスタートした触媒 C-13 (Run No. V-2)、C-8 (Run No. I-1) および C-9 (Run No. VII-1) の寿命試験において、一定劣化度までにたい積することのできた金属量の比は触媒 C-13 の場合を基準にするとおよそ 1:4:7 となる。一方、原料油に金属含有量が大きいイラニアン・ヘビー常圧残油を用い、LHSV 2.0、反応温度 420°C でスタートしたきわめて過酷な条件下におけるこの 3 種の触媒の寿命試験結果の場合には、一定劣化度までのたい積金属量の比は触媒 C-13 を基準にするとおよそ 1:3:5 であり、上述のカフジ常圧残油による寿命試験の場合と順位のみならず、たい積金属量の比率も概略類似の傾向にあることがわかる。また、アラビアン・ライト常圧残油を用いて LHSV 0.8、反応温度 360°C でスタートした寿命試験における触媒 C-13 (Run No. V-1) と C-8 (Run No. IV-1) との比較では、一定劣化度までのたい積金属量の比は 1:4 となり、前述のカフジ常圧残油による寿命試験の場合と一致する。

重油の水素化脱硫反応における触媒寿命の検討には、通常 6 ヶ月から 1 年にわたる長期活性試験が実施される^{4),5),8)}。活性低下に大きな影響を及ぼしていると予想される因子に注目した、過酷な条件を用いての加速寿命試験によるスクリーニングが実用上大きな意義を持つものであり、その必要性が強く要求されているが、現在までのところその報告例は少ない。著者らのこの検討は、触媒上への金属たい積量を加速することに着目して行った寿命のスクリーニング試験であるが、厳密には金属

たい積量のみでは説明できない要因も存在するものの、大まかにはこの種の方法によって、温和な条件を用いた場合の長期寿命とよく対応するデータを得ることを実証したものである。ちなみに触媒 C-8 に例をとれば、アラビアン・ライト常圧残油を用いて LHSV 0.8, 360°C スタートで行った寿命試験が約 9,000 時間を要したのに対し (420°C まで昇温しても脱硫率 70% 以上が維持できなくなったところを終点とした)、同触媒の評価を、イラニオン・ヘビー常圧残油を原料油に用い、LHSV 2.0, 420°C スタートで行った場合には、同様の終点に至るまでの試験を約 600 時間で終了している。

4. 結 論

重油の水素化脱硫反応において触媒寿命に影響を与えると予想される諸因子のうちから重要と考えられるものを選択してこれらについての寿命試験を実施し、これに基づいた定量的な解析を行って、次の結果を得た。

(1) 触媒の多孔度とりわけ細孔径は寿命にきわめて大きな影響を持ち、触媒の各物理的性状と寿命とのそれぞれの関係を総合すると触媒寿命 (l) は、触媒の細孔容積 (V) と平均細孔半径 ($\bar{r}$) のみの関数をパラメーターとする $l=a_1(V)(\bar{r})+b_1$ (ただし、 a_1 および b_1 は定数) の関係式で表示されることが判明した。

(2) 原料油性状のうち金属 (V+Ni) 含有量が触媒寿命と密接な関係にあることが判明し、触媒寿命を l 、原料油の金属含有量を C_M とすると、両者の関係は $\log l=a_2(l/C_M)+b_2$ (ただし、 a_2 および b_2 は反応条件、反応率などによって定められる定数) で整理されることがわかった。

(3) 触媒上にたい積する金属量が同一の時点で比較すれば、反応温度や LHSV などの反応条件、また反応率の変化

は、脱硫率 90% 以下の範囲内では、触媒寿命にほとんど影響を及ぼさないことが判明した。また、金属たい積速度を増加させる方法によって触媒寿命の加速試験を行ったところ、実際の長期寿命試験の結果とよく対応する結果を得ることができた。

本研究を遂行するにあたっての御指導および本稿の発表の許可をいただいた日本石油(株)取締役中央技術研究所長片山寛博士、本研究を遂行するにあたり御協力をいただいた水沢化学工業(株)中条工場、日揮化学(株)中央研究所、日本石油(株)技術部計画課、中央技術研究所第 1 研究室ならびに同所試験課の関係各位に厚く謝意を表する。

References

- 1) Inoguchi, M., Inaba, K., Satomi, Y., Nishiyama, Y., Mizutori, K., Kagaya, H., Tate, K., Hosaka, K., Niume, K., Ota, T., *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **13**, (1), 11 (1971).
- 2) Newson, E. J., Preprints, Div. of Fuel Chem., A. C. S., **14**, (4 pt 2), 65 Sept. 13—18 (1970) Chicago.
- 3) Selvidge, C. W., Conway, J. E., Jensen, P. H., Japan Petrol. Inst., Fuel Oil Desulfurization Symposium, November 29—30 (1972) Tokyo.
- 4) Henke, A. M., Fuel Oil Desulfurization Symposium, Mar. 10—11 (1970) Tokyo.
- 5) Scott, J. W., Bridge, A. G., Christensen, R. I., Gould, G. D., Fuel Oil Desulfurization Symposium, Mar. 10—11 (1970) Tokyo.
- 6) Nomura, H., Sekido, Y., Ohguchi, Y., *J. Japan Petrol. Inst.*, **22**, (5), 288 (1979).
- 7) Mckinney, J. D., Stipanovich, J., *Hydrocarbon Processing*, **50**, (5), 97 (1971).
- 8) Moritz, K. H., Savage, H. R., Traficante, D., Weissman, W., Japan Petrol. Inst., Fuel Oil Desulfurization Symposium, Mar. 10—11 (1970) Tokyo.

Summary

Hydrodesulfurization Reactions of Residual Oils (Part 3) Effects of Various Factors on Catalyst Life

Hirotsugu NOMURA*, Yasuo SEKIDO* and Yutaka OHGUCHI*

Using fixed bed microreactors, hydrodesulfurization reactions of residual oils with CoO-MoO₃-SiO₂-Al₂O₃ catalysts were carried out, and the effects of physical properties of catalysts, properties of feed oils and various operating conditions on catalyst life were studied. The same experimental apparatus and feed oils (atmospheric residues) as described in one of the previous papers⁶⁾ were used. The catalysts of similar chemical compositions (MoO₃ 11.0~11.7 wt%, CoO 2.9~3.6 wt%, SiO₂ about 10 wt%) and of various physical properties, especially of different pore size distributions, were used (Table 1, Fig. 1).

Among the various physical properties of a catalyst, its life was most significantly dependent on the pore size (Figs. 2, 3). The relation between catalyst life (l) and physical properties, including the pore size, of a catalyst was expressed approximately by the following equation:

$$l = a_1(V)(\bar{r}) + b_1$$

where V and $\bar{r}$ are the pore volume and average pore

radius of the catalysts, respectively, and a_1 and b_1 are constants (Fig. 4).

The total amount of metals (vanadium and nickel) contained in a feed oil had a remarkable effect on the catalyst life (Figs. 5, 6), and the relation between catalyst life (l) and total metal content of the feed oil (C_M) was expressed roughly by the following equation:

$$\log l = a_2(l/C_M) + b_2$$

where a_2 and b_2 are constants and dependent on the catalyst and operation conditions (Fig. 7).

It is said that the higher the reaction temperature and the smaller the LHSV the shorter is the catalyst life^{4),5)}. This is probably caused by the increase in the amounts of metals deposited on the catalyst under the severe reaction conditions involved. The authors found that the effects of reaction temperature, LHSV and conversion level on catalyst life were almost negligible at certain level of metal deposition on the catalyst (Tables 2, 3, 4). The results of the accelerated catalyst life tests in which feed oils of high metal contents, high temperatures and large LHSV were used, were in correspondence with these of the practical long run tests (Table 5).

* Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Co., Ltd. (8, Chidori-cho, Naka-ku, Yokohama 231)

Keywords

Catalyst life, Cobalt molybdenum silica alumina, Hydrodesulfurization, Residual oil