フルードコークスの常圧水素化脱硫

持田 勲*, 丸塚 利徳†, 古野 哲也†, 光来 要三, 藤津 博

九州大学生産科学研究所, 816 春日市春日公園 6-1
† 九州大学総合理工学研究科, 同上

(昭和 60 年 12 月 23 日受理)

フルードコークス (FLC) を水素気流 (48 ml/min) 中で 550~850°C で水素化脱硫した。550°C で脱硫速度は遅く, 20 時間後の脱硫率は, 40% であった。650°C では, 2 時間後 35%, 20 時間後 70% と最も高く, 750, 850°C と高温になる程脱硫は阻害されて 10 時間後の脱硫率は, 30%, 25% にとどまった。粉碎, 空気酸化の前処理により, 650°C での水素化脱硫は促進されるが, 窒素気流中 850°C での熱処理は脱硫を阻害した。反応前後の FLC の組織の偏光顕微鏡観察および表面積測定の結果より, FLC の水素化脱硫はコークスの物理構造に支配されると結論した。

1. 緒 言

重質油の熱分解により, 精製の容易な燃料油が製造できるが, 副生するコークスの有効利用が課題となる。¹⁾ 重質油を液滴として流動熱分解するフルードコーカープロセスは, このような熱分解プロセスの一つであり, フルードコークスと呼ばれる副生コークスをガス化するフレキシコーカープロセスが提案されている。²⁾ 合衆国において広く採用されているディレードコーカーに比較して, 幾つかの技術的困難があるが, 副生コークスの有効利用もその一つである。³⁾ 副生コークスの主たる用途は安価な固体燃料であるが, 高硫黄残油を原料とすれば, その大部分がコークスに濃縮蓄積されるので, その簡便な脱硫法の開発は燃料としての評価を向上するのに有効である。

炭素材を 600°C~900°C で水素ガスに接触させると, 硫化水素が発生することが知られている。^{4)~6)} 著者らはこの種の脱硫反応が水素ガスのコークス内硫黄原子との有効な接触により進行すると考え, 鉄鉱石付着コークスを熱処理, 粉碎, 部分ガス化の処理により有効表面を拡大することにより, 高い脱硫率が達成できることを報告した。⁷⁾ 本研究ではこうした観点からフルードコークスの水素化脱硫を調べた。重質油液滴から形成されるフルードコークスは, 上述の鉄鉱石付着コークスとはもちろんディレードコークスとも組織構造が大きく異なっているので, その水素化脱硫挙動もそれを反映して異なると考えられる。そこで水素化脱硫条件下でのコークスの構造変化に注目して, 脱硫達成率を考察するとともに, 有効接触面積を拡大して脱硫率を向上する手段を探索した。

2. 実 験

2.1 試 料

市販のフルードコークス (FLC) (C86.2, H2.2, N1.5, S 2.4, dH 7.6) を用いた。粒径および表面積は Table 1 に示した。

* 連絡先

Table 1 Hydrodesulfurization Levels of FLC and the Change of FLC's Surface Area

	S. S. A. (m ² /g)	Level of DS (wt%) ³⁾
Original FLC ¹⁾	3	
HDS 550	7	30 (40)
650	8	60 (70)
750	7	30
850	3	25
HTT 850	2	5
Air-oxd. 350°C 3 hr.		
HDS 650	72	(80)
Ground FLC ²⁾		
HDS 650	10	(95)

¹⁾ Particle size distribution : 100 μm—200 μm
²⁾ Particle size distribution : <80 μm, mean size : 45 μm
³⁾ Level of HDS after 10 hr.
Numbers in parentheses : after 20 hr.

2.2 水素化脱硫

試料コークス (2 g) を赤外線イメージ炉内で窒素気流 (48 ml/min) 下, 設定温度 (650~900°C) まで加熱し, その後水素気流 (48 ml/min) に切り換えて脱硫した。発生する二酸化硫黄および硫化水素は順次各過酸化水素水溶液, 酢酸カドミウム水溶液に捕集定量分析した。⁷⁾

脱硫率は Eq. (1) に示すように試料コークス中の硫黄に対して発生する硫化水素, および二酸化硫黄総量中の硫黄で示した。脱硫処理後, コークスに残留する硫黄量を燃焼法で測定し, 脱硫率を算出したところ発生ガスから計算した値と一致した。

$$\text{脱硫率 (\%)} = \frac{\text{H}_2\text{S および SO}_2 \text{ として発生する硫黄}}{\text{コークス中の硫黄}} \times 100 \tag{1}$$

して発生する硫化水素, および二酸化硫黄総量中の硫黄で示した。脱硫処理後, コークスに残留する硫黄量を燃焼法で測定し, 脱硫率を算出したところ発生ガスから計算した値と一致した。

2.3 粉碎・空気酸化前処理

FLC をメノウ乳鉢で粉碎し 80 μm 以下とした。平均粒径は 45 μm である。

試料を赤外線イメージ炉中, 空気気流 (48 ml/min) 下で加熱し, 設定温度 (300~500°C) になってから水を供給 (40 μl/

min) した。なお、処理の最後の 5 分間は水の供給を止め、窒素気流 (48 ml/min) 下で乾燥した。処理の間に、硫黄酸化物、硫化水素として発生する硫黄は、前述の方法で定量した。空気酸化処理後のクラック発生状況を SEM により観察し、その後水素化脱硫を行った。

2.4 コークスの分析

比表面積の測定は窒素ガスを用いる BET 法によった。

コークスの形態組織を SEM (JEOL) および偏光顕微鏡 (Leitz) で観察した。偏光顕微鏡観察に先立ってコークス試料は通常の方法に従って埋め込み研磨した。

3. 結果

3.1 水素化脱硫

FLC の 550~850°C での水素化脱硫結果を Fig. 1 に示した。550°C でも硫化水素が発生する。反応開始 3 時間で約 20% の硫黄がとれるが、その後の速度は極めて遅く 20 時間で脱硫率は 40% になった。650°C で水素を流通すると、反応初期の脱硫速度は顕著に増大し、2 時間で約 35% の硫黄が脱離する。その後、脱硫速度はかなり小さくなるが、20 時間後の脱硫率は約 70% に達した。反応温度を 750°C、850°C に上げても、反応初期の脱硫速度は 650°C のそれとほとんど同じであり、1 時間で脱硫率は 20% を示すにとどまった。その後反応時間を延長した際の脱硫率の上昇は反応温度が高い程小さい。例えば 750°C では極めて遅く脱硫が進み、10 時間後には 30% (到達脱硫率) まで達するが、850°C では 1 時間以降はほとんど脱硫が進まず、10 時間後も 25% にとどまった。このよ

Fig. 1 Hydrodesulfurization of FLC at Various Temperatures
□ : 550°C, ○ : 650°C, △ : 750°C, ▲ : 850°C

Fig. 2 Hydrodesulfurization of FLC at 650°C after Heat-treatment at 850°C
○ : 650°C without heat-treatment
● : 650°C after heat-treatment at 850°C

うに FLC では先に報告した鉄鉱石上付着コークス⁵⁾とは異なり、750°C 以上では水素化脱硫が反応温度の上昇とともに進行しにくくなる。これは、先に報告されている石油コークス、石炭コークスの場合に酷似している。^{4)~6)}

FLC を窒素気流中 850°C で 2 時間熱処理すると、その間に重量は 6% 減少し、約 5% の硫黄が除去される。その後、650°C 水素化脱硫した結果を Fig. 2 に示した。初期の脱硫速度は著しく低下して、2 時間で脱硫率が 20% となり、その後も脱硫は遅く、10 時間後に 35% になった。FLC を直接 650°C で脱硫した場合、10 時間で脱硫率は 60% に達したとと比較すると、850°C での熱処理が水素化脱硫を阻害したことは明らかである。なお、熱処理していないコークスを 850°C 水素化脱硫すると、2 時間で 9% の重量減少が認められた。水素気流中の重量減少は窒素気流中のそれに比較して多い。

3.2 粉碎効果

Fig. 3 に FLC を粉碎した後、水素化脱硫した結果を示す。粉碎により水素化脱硫は極めて促進される。650°C では反応開始 2 時間後に脱硫率は 60% に達し、その後も速度は低下するものの脱硫が進み、20 時間後には脱硫率は 95% に達した。850°C でも脱硫は加速され、ごく初期の脱硫速度は 650°C のそれより大きく、30 分で脱硫率は 35% に達した。しかし、その後の脱硫は遅くなり 10 時間後、脱硫率は 50% にとどまった。このようにコークス粉碎は脱硫速度、到達脱硫率とともに向上するが、850°C の高温では、その効果が脱硫反応条件下で迅速に消失した。

○ : 650°C, ● : 650°C after grinding, ▽ : 850°C after grinding

Fig. 3 Effects of Grinding on Hydrodesulfurization of FLC

3.3 空気酸化前処理ならびにその水素化脱硫に対する効果

Fig. 4 に、FLC を 350°C および 400°C で空気酸化した時のガス化転化率、および二酸化硫黄として除去される脱硫率を示した。350°C では、ガス化と酸化脱硫とがほぼ平行して進行し、4 時間の処理で双方とも約 20% に達した。400°C では、ガス化および酸化脱硫の速度がともに大幅に増大する。ガス化率は 2 時間で 35% に達し、その間 30% の酸化脱硫が進行する。酸化時間を延長するとガス化は直線的に増大するが、酸化脱硫は遅くなりガス化率と脱硫率とが解離する。つまり低温で酸化する程、脱硫の選択性がやや高い。空気酸化前処理した FLC の水素化脱硫結果を Fig. 5 に示した。350°C で 3 時間酸化した FLC (ガス化率 20%) の 650°C における水素化脱硫は 5 時間で 40% の硫黄を除去し、その後も脱硫が進行し

○, ● : gasification conversion
□, ■ : desulfurization (SO₂)
Open : at 400°C, Closed : at 350°C

Fig. 4 Airoxidation of FLC

て、20 時間後には脱硫率 60% が達成できた。酸化時の脱硫 20% を加えれば合計 80% の硫黄が除去できた。これに対して 400°C で 1.5 時間酸化した場合（ガス化率 23%）、水素化脱硫は 5 時間で 30%、20 時間で 50% と、350°C 酸化に比較して水素化脱硫を促進する効果は小さい。このために、酸化時脱硫 20% 加えても脱硫率は 70% にとどまった。水素化脱硫の温度を 750°C にすると、初期の脱硫速度は大幅に増大し 5 時間で 50% に達するが、その後の 5 時間はほとんど進まない。このため、この場合も酸化脱硫を加えても 70% にとどまった。このように酸化前処理は水素化脱硫を促進する。しかし、高温の水素化脱硫では反応開始直後の脱硫速度は高いものの、到達脱硫率は期待程高くない。

3.4 FLC の形態ならびに表面積

FLC は、いくつかの小液滴が凝集しつつ気相を舞いながら炭化して生成すると考えられる。

原コークスの SEM 像を見ると、そのような機構を示唆する形態を有している。650°C での水素化脱硫後、この小粒に沿う亀裂の発生が認められる。850°C の水素化脱硫あるいは熱処理後には、上述のように亀裂はあまり認められず、粒径がやや収縮したように見える。

一方空気酸化後は、表面の起伏がなくなるものの、多数の亀裂が生成している。

Fig. 6 に一連の処理後の FLC 断面の偏光顕微鏡写真を示した。FLC コークスは従来から知られているように、いくつかの小さな扇形内で同心円上に積層した組織をしているが (Fig. 6a)、650°C の水素化脱硫後には、小さい放射状の亀裂が認められた (Fig. 6b)。一方、850°C の水素化脱硫後は同心円状の亀裂が多数入り、亀裂間は収縮したように見える (Fig. 6c)。350°C で空気酸化すると、外表面近くに同心円状の亀裂が多数入り (Fig. 6d)、650°C の水素化脱硫によって、亀裂に沿ってはく離が見られる (Fig. 6e)。粉碎した FLC の 650°C 水素化脱硫後は、他の写真に示した FLC の粒径が約 100~200 μm であるのに対して、20~80 μm (平均 45 μm) に

Fig. 5 Hydrodesulfurization of FLC after Airoxidation

なっている (Fig. 6f)。この場合も放射状の亀裂が認められた。これらの観察は、SEM による外面の観察と一致している。

Table 1 に FLC の表面積を到達脱硫率と比較して示した。

FLC の表面積は 3 m²/g で非常に小さいが、550~750°C の水素化脱硫処理によってわずかに増大し、7~8 m²/g となる。しかし、850°C での水素化脱硫あるいは熱処理では、3~2 m²/g に大きく減少している。粉碎した FLC の 650°C 水素化脱硫後の表面積は約 10 m²/g で、粉碎せずに水素化脱硫した時の値に比較してわずかに増加している。上述したように 650°C の水素化脱硫では、多数の放射状亀裂が生成することから、この温度での熱処理は粉碎と同様の効果があるのであろう。

一方、350°C での空気酸化は表面積をかなり大きくできる。

Table 1 に示した水素化脱硫率を亀裂の生成あるいは表面積の増大と比較すると、脱硫が FLC のこれらの物理構造変化に影響されていることが示唆される。

4. 議 論

500~1,000°C の熱処理を受けたコークス中の硫黄原子は、寸法 100 Å 以下の微小黒鉛様結晶子内に結合している。⁷⁾ 水素分子はコークス内の硫黄原子と反応して解離し、炭素-硫黄結合を切断し硫化水素が形成され水素化脱硫が進行すると仮定できる。このように反応が進むとすれば、脱硫速度は水素分子の解離や炭素-硫黄結合の切断を含むため、反応温度が高いほど大きくなると期待される。しかし、脱硫は同時に水素分子が固体コークス内部に拡散して、硫黄原子と接触することによって進行するので、この水素の固体コークス内の浸透によっても律せられる。ところで炭素体は一般に 500~1,000°C の仮焼温度で主として H₂、メタンを揮発して sp² 結合の形成する共役環が拡大し、高密度化し真比重が増大する。⁸⁾ この際微小亀裂が発生して内部表面が増大すれば、水素結合はコークス内部の硫黄原子と接触できるようになり脱硫が進行する。これに対して、炭素のち密化が進めば水素分子は硫黄と接触できなくなり脱硫が阻害される。このような機構に沿って FLC の水素化脱硫反応を考察すれば、脱硫反応中のコークスの物理構造が変化することを考慮して、脱硫の反応温度依存が理解できる。550°C ではコークスからの揮発分発生により亀裂が生じわずかに表面積

a) FLC, b) hydrosulfurization at 650°C, c) hydrosulfurization at 850°C, d) airoxidation at 350°C, e) hydrosulfurization at 650°C after airoxidation at 350°C, f) hydrosulfurization at 650°C after grinding

Fig. 6 Optical Micrographs of FLC after Hydrosulfurization

が増大するが、水素分子の解離、炭素-硫黄結合の切断がこの温度では遅い。従って水素化脱硫は遅く、脱硫率もあまり大きくならない。650°Cではかなり揮発分が発生して亀裂が生じるが、収縮せずこの温度で水素も活性化されて、かなりの速度で脱硫が進み、高い脱硫率が達成できる。この温度での亀裂形成は粉砕と同様の効果を持つのであろう。脱硫温度を750°Cに上げると、表面近傍に位置する硫黄原子はかなり速く除かれるが、コークスは収縮し始め、表面積もやや減少し、水素分子との接触が抑制されて脱硫率は低くなる。850°Cでの水素化脱硫後の顕微鏡観察、表面積測定から、コークスは同心円に亀裂が発生するものの、亀裂間の炭素体が収縮し表面積が著しく減少し、水素分子との接触が一層抑制されて脱硫率は極めて低くなると考えられる。850°Cで前処理すると脱硫率が低下することも同様の原因であろう。仮燃焼法の工夫によるコークス物理構造の制御は、ニードルコークスのCTE向上¹⁰⁾、高ち密炭素材の製造¹¹⁾とも関連した今後の課題であるが、前処理によって高表面積にできれば、脱硫率向上も期待できる。

ところで、これまでに石炭コークス、石油コークスについても、高温では水素化脱硫が進行しにくくなることが報告されている。^{4)~6)}これは、硫黄の化学的性質が変化するためとされていたが⁵⁾、水素化脱硫に用いられる温度での処理を受けたコークス中で硫黄は、いずれにしても50~100 Åの黒鉛様微結晶子の炭素六角網目面内に位置しており、その化学的性質が本研究にみられたように大幅に変化する反応性に対応するとは考え

られない。コークスによっては高温程水素化脱硫率が高い場合もあり、前処理効果も考えれば、前述のようにMahmoundら⁴⁾が指摘するように、コークスの物理構造の変化が脱硫率に影響すると考えたほうが妥当であろう。なお水素化脱硫の場合、水素が浸透できる孔径はかなり小さいので、対象コークスの有効表面積測定にはさらに工夫が必要である。

本研究で提案した機構で水素化脱硫が進むのであれば、有効接触面積の拡大による脱硫率の向上ができる。

コークスの粉砕、ガス化による有効表面積の拡大は脱硫を促進すると期待できるが、これらの前処理により事実、高い脱硫率が達成できた。粉砕しても、高温水素化脱硫では、粉砕したコークス粒が収縮するため、小粒内で収縮が起こり、脱硫が困難になる。これに対しガス化の場合コークス粒を多孔化するので、仮焼による収縮が少なくとも脱硫初期には抑制され、このため反応初期に高い脱硫率が達成できる。

ガス化による多孔化は活性炭の製造¹¹⁾や高炉コークスのガス化反応¹²⁾と関連して広く研究されている。酸化力の大きい空気を酸化剤とした場合、低温程コークスの高反応性領域を選択的にガス化するため、ガス化速度は遅いものの、多孔化が進むのであろう。ガス化に際して炭素とともに硫黄も酸化ガス化されるが、FLCにおいては炭素と硫黄とで反応性に大きな差はないものの、高温になると炭素のガス化に比して硫黄のガス化が遅くなる。硫黄周辺の炭素と硫黄のガス化の反応性の差については、さらに詳細な検討が必要である。

References

- 1) The Chemical Daily Co., Heavy Oil Processing Hand Book, Tokyo, 1982, p. 22.
- 2) Stokes, C. A., "Petroleum Derived Carbon" (Ed. by M. L. Daviney, T. M. O'Grady) p. 1, ACS Sym. Series, **21**, Washington, (1976).
- 3) Metraifer, W. J., Royle, R. C., Lahs, G. C., "Petroleum Derived Carbon" (Ed. by M. L. Daviney, T. M. O'Grady) p. 38, ACS Sym. Series, **21**, Washington, (1976).
- 4) Mahmoud, B. H., Ayad, S., Ezz, S. Y., *Fuel*, **47**, 455 (1968).
- 5) Hasebe, S., Tsunemoto, T., Takeshita, K., Arita, S., *Nenryokyoikaishi*, **48**, 892 (1969).
- 6) Takanari, N., Tanaka, T., *Sekiyu Gakkaishi*, **16**, 415 (1973).
- 7) Mochida, I., Marutsuka, M., Korai, Y., Fujitsu, H., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.* in press.
- 8) Mochida, I., Inoue, S., Kudo, K., Takeshita, K., *Carbon*, **15**, 9 (1977); Mochida, I., Ando, T., Maeda, K., Takeshita, K., *Carbon*, **16**, 453 (1978).
- 9) Mizushima, M., Okada, J., "Tansozairyo", p. 48 (1969), Kyoritsu-shuppan, Tokyo.
- 10) Kakuta, M., Tanaka, H., Sato, J., Noguchi, K., *Carbon*, **19**, 347 (1981).
- 11) Matsuo, K., Hori, Y., Ikeda, S., *Tanso*, No. 39, 118 (1974).
- 12) Wallouch, R. W., Fair, F. V., *Carbon*, **18**, 147 (1980).

Summary

Hydrodesulfurization of Fluid Coke in Atmospheric Hydrogen Flow

Isao MOCHIDA, Toshinori MARUTSUKA, Tetsuya FURUNO,
Yozo KORAI, and Hiroshi FUJITSU

Research Institute of Industrial Sciences, Kyushu University,
6-1, Kashugakōen, Kashuga-shi 816

Hydrodesulfurization of fluid coke was studied in a hydrogen flow at temperatures ranging from 550 to 850°C. The desulfurization to remove 40% of sulfur took place very slowly at 550°C in 20 h. At 650°C desulfurization was more rapid until 35% of sulfur was removed after 2 h; then it became slower but steady to achieve 70% removal after 20 h. In a hydrogen atmosphere at 750 and 850°C, the initial rates of desulfurization were much the same as the rate at 650°C, however, the former rate became very slow after 1 h, and after 10 h, only 30 and 25% removals were achieved at 750 and 850°C, respectively (**Fig. 1**).

Grinding and air-oxidation of the coke before desulfurization enhanced the initial rate and the percentage of desulfurization at 650°C. However, such effects

were diminished rather in the early stages of desulfurization at 750 and 850°C (**Figs. 3,5**). Heat-treatment at 850°C in nitrogen before desulfurization retarded the percentage of desulfurization very much at 650°C (**Fig. 2**).

Such observations suggest that contacting hydrogen with the sulfur atoms in the polycyclic aromatic ring systems govern the desulfurization reaction. Any pretreatment which can increase the accessibility of coke to molecular hydrogen can enhance desulfurization. Heat-treatment before or during desulfurization brought about a significant shrinkage of the coke structure, reducing its surface area available to hydrogen, thereby retarding the hydrodesulfurization reaction.

Keywords

Airoxidation, Effective surface area, Fluid coke, Hydrodesulfurization