[一般論文]

残油水素化脱硫用 (RDS) 原料油からの 鉄きょう雑物除去法の開発 (第1報) 反応塔圧力降下 (ΔP) 原因物質の究明

牛尾 賢*, 神谷 孝三

日本石油(株)中央技術研究所, 231 横浜市中区千鳥町 8

(平成9年7月7日受理)

RDS 反応塔 ΔP 増加原因を探るため廃触媒の詳細な分析を行ったところ、硫化鉄およびその回りに生成しているコーク状物質が触媒粒子間げきを閉そくしていることが判明した。そこで硫化鉄の流入源を検討したところ、RDS 原料油中にはミクロンサイズの鉄きょう雑物が存在しており、この鉄きょう雑物は芳香族化合物の脱水素能を有していることが確認された。これらのことより原料油中の鉄きょう雑物が定量的に RDS 触媒床にたい積し、その回りにコークが発生して触媒粒子間げきが狭くなり、 ΔP の増加を引き起こしていると推察された。除去方法の確立を目的に鉄きょう雑物の諸性質を検討した。その結果、鉄きょう雑物は比較的大きな磁化率を有する常磁性化合物ピロタイト (Fe_7S_8) からなっており、かつその粒子径も十数ミクロンの大きさを有することが分かった。これらの諸性質は磁気分離に適しており、試分離実験を行ったところ約 50% の鉄きょう雑物が除去される結果が得られた。そこで、RDS 原料油からの鉄きょう雑物除去法として、磁気分離プロセスの開発に本格的に取り組むこととなった。

1. 緒 言

残油水素化脱硫装置の運転においては、反応塔 ΔP の急激な上昇により通油量制限あるいは減圧残油比率の減少を余儀なくされることがしばしばある。原因物質は、 ΔP が上昇した触媒床の廃触媒を分析することによって明らかとなるが、残油中に含まれる各種スケールや反応で生成するコークが触媒粒子間にたい積し、 ΔP 発生の原因になると言われている。

スケール除去対策として、原料油供給ラインにフィードフィルターを設置する方法や触媒を粒子径の大きい順に積層しスケールを触媒層全体で捕そくするグレーディング法があるが運転性や効果に問題があり、より良い反応塔 ΔP 低減対策が望まれている。

この ΔP 低減対策として、著者らは RDS 原料油中の鉄きょう雑物を磁氣的に分離除去する独自のプロセス“FEROSEP”を開発し²⁾、既に2基の実装置を稼働させている。本報では、まず反応塔 ΔP を増加させる原因物質が鉄きょう雑物であることを明らかにし、次いでその流入源を究明し、さらに除去方法として磁気分離法を検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1. 廃触媒の分析

2.1.1. 試料

日本石油精製(株)室蘭製油所 RDS 装置においては、1 年間の運転期間中、反応塔 #1 ベッドの ΔP 上昇が常に観測されていた。そこで、 ΔP 上昇の原因を明らかにするため、このベッドの最上部および上部から抜き出した廃触媒を分析試料に供

* 連絡先

した。

2.1.2. 試料の溶剤抽出

試料 20 g を THF (テトラヒドロフラン) 200 ml で 48 h ソックスレー抽出した。得られた THF 不溶分は 107℃, 5 h, 1 mm Hg 下で減圧乾燥し、室温まで放冷後、廃触媒から廃触媒粒子間に付着した固形物を注意深く分離した。分離した固形物は 100 メッシュ以下に粉碎し、元素分析および XRD 分析に供した。また、別に廃触媒は SEM, EPMA 分析に供した。THF は市販の試薬特級、ソックスレー抽出用ろ紙は市販のガラス繊維円筒ろ紙を用いた。

2.1.3. 分析方法

(1) 元素分析

固形物の炭素は CHN 分析計 (Perkinelmer 2400)、硫黄は蛍光 X 線分析装置 (Philips PW 1450)、および Fe, V, Ni は試料を灰化、酸処理した後、原子吸光装置 ((株)日立製作所 208 型) にて定量分析を行った。

(2) XRD 分析

固形物の XRD 分析は理学電気工業(株) RAD 3B を用いて、X 線源を $\text{CuK}\alpha$ とし、管電圧 = 20 kV, 管電流 = 30 mA, スキャンスピード = 1 deg/min, 発散スリット = 1 deg, 散乱スリット = 1 deg, 受光スリット = 0.15 mm の分析条件で行った。

(3) SEM, EPMA 分析

固形物の SEM, EPMA 分析は日本電子(株) JXA-733 を用いて、加速電圧 = 15 kV, 試料電流 = 0.1 μA , 倍率 = 1000 倍にて行った。

2.2. 原料油中の鉄きょう雑物の分析

2.2.1. 試料

室蘭製油所 RDS 装置第 6 回運転で処理された原油タイプの

Fig. 1 Procedure for Separation of Iron Contaminants from Vacuum Residue

異なる中東系減圧残油 3 種を分析に供した。

2.2.2. 分析方法

(1) 減圧残油中の Fe の定量

減圧残油中の Fe は試料 30 g を灰化，酸処理した後，原子吸光装置（（株）日立製作所 208 型）にて定量した。

(2) 鉄きょう雑物の分離と分取

鉄きょう雑物の分離と分取は減圧残油から鉄きょう雑物を高純度で効率よく分離するため，Fig. 1 に示す方法，手順で行った。すなわち，減圧残油 120 g をトルエン 700 ml で，70℃，1 h 抽出し，抽出後，ただちに減圧残油／トルエン混合液をメンブレンフィルター（ポアサイズ：0.2 μm，材質：ニトロセルロース）を用いて減圧ろ過し，トルエン不溶分を得た。この操作を 5 回繰り返し，減圧残油 700 g からトルエン不溶分を得た。得られた各トルエン不溶分は微量であり，しかもメンブレンフィルター上に固着しているためトルエン不溶分をメンブレンフィルターから回収することが困難であった。そこで，ニトロセルロース製メンブレンフィルターが THF に溶解することを利用して，トルエン不溶分の THF 抽出を行った。得られたトルエン不溶分全量をメンブレンフィルターごと THF 200 ml で，50℃，1 h 抽出した。抽出後ただちにトルエン不溶分／THF 混合液はメンブレンフィルター（ポアサイズ：0.22 μm，材質：ポリビニリデンジフロライド）を用いて減圧ろ過し，THF 不溶分を得た。得られた THF 不溶分は 107℃，30 min，1 mmHg で減圧乾燥し，室温まで放冷，ひょう量した後，分析に供した。トルエンおよび THF は市販の試薬特級，フィルター 2 種はそれぞれ市販のメンブレンフィルター（47 mmφ）を用いた。

(3) 鉄きょう雑物（THF 不溶分）の分析

元素分析および XRD 分析は前項と同様の方法および装置を用いて行った。

磁化率の測定は磁気天びん（（株）島津製作所 MB-2）を用いて窒素雰囲気下で行い，温度依存性を見る場合は昇温速度 5℃/

min で 480℃ まで行った。

2.3. 鉄きょう雑物の触媒作用確認実験

2.3.1. 試料

本実験では，鉄きょう雑物と共存する溶媒としてテトラリンあるいは中東系減圧残油を用いた。テトラリンは市販の試薬特級をそのまま用いた。

鉄きょう雑物は，2.2.2. (2) 項の方法で，中東系減圧残油から分離し，鉄きょう雑物の触媒作用確認実験に供した。

2.3.2. 反応装置および生成物の分析

テトラリンによる鉄きょう雑物の触媒作用確認実験は 1 l の大きさの誘導回転式オートクレーブで行った。テトラリン 250 g に鉄きょう雑物 0～1 mass% 添加し，初期窒素圧 4.9 MPa，昇温速度 4℃/min，反応温度 400℃ および反応時間 5 h で行った。反応終了後，ただちにオートクレーブ本体を急冷，室温まで冷却し，ガス状生成物および液状生成物を回収した。ガス状生成物は GC-TCD（（株）島津製作所 GC-6A，SUS カラム：MS-5A（H₂），MS-13X（N₂，O₂，CH₄），ポラパック N（C₂ 炭化水素），セバコニトリル（C₃～C₅ 炭化水素）および GC-8A，ポリエチレンカラム：ポラパック Q（H₂S））にて定量分析を行った。液状生成物は，GC-MS，GC-FID（（株）島津製作所 QP1000A および（株）島津製作所 GC-15A，50 m-OV101）にて定性，定量した。

減圧残油による鉄きょう雑物の触媒作用確認実験は 1 l 誘導回転式オートクレーブで行った。減圧残油 150 g に鉄きょう雑物 0～0.5 mass% 添加し，初期水素圧 4.9 MPa，昇温速度 4℃/min，反応温度 360℃ および反応時間 1 min で行った。反応終了後，ただちにオートクレーブ本体を急冷，室温まで冷却し，ガス状生成物および液状生成物を回収した。ガス状生成物はテトラリンによる実験と同一 GC-TCD で定量した。液状生成物は THF で抽出後（試料 120 g/THF 700 ml，50℃，1 h 抽出，0.2 μm メンブレンフィルターでろ過），THF 可溶分について C，H，

N は CHN 分析計 (Perkinelmer 2400) で, Fe, Ni, V は試料を灰化, 酸処理後, 原子吸光装置 ((株)日立製作所 208 型) で定量した。アスファルテン分は IP143 に規定された方法で定量した。

2.4. 鉄きょう雑物の磁気分離実験

2.4.1. 試料

磁気分離実験の原料油として中東系減圧残油を用いた。

2.4.2. 磁気分離機

磁気分離実験には, SALA 社製高こう配磁気分離機 HGMS 10-15-20 を基本に減圧残油が処理できるように原料タンクおよび供給ラインが電気ヒーターで加熱保温された Fig. 2 に示すベンチ装置を用いた。磁気分離塔 (内径 17 mm, 高さ 400 mm, 材質: SUS304) には, 強磁性の微小細線が 150 mm の高さに充てんされている。磁気分離塔外周には電磁コイルが配置されており, 通電により磁気分離塔内に磁場が発生し, 充てん物が磁化される。この状態で原料油を供給すると充てん物表面に油中の常磁性物質が磁気力により捕そくされる。捕そく量は, 原料油と生成油中の常磁性物質の濃度差から, あるいは電磁石をオフの状態にして高線速度の軽油を流し充てん物表面の捕そく物を回収することによって求められる。

2.4.3. 実験方法

原料タンクで 250℃ まで加熱した中東系減圧残油をフィード

Fig. 2 Schematic Diagram of Magnetic Separation in Bench Test

ポンプによって磁気分離塔に 8.2 l/h で供給し, 磁場強度 1.5~13.1 kGauss で磁気分離した。鉄分除去率は磁気分離塔入り口油および出口油の鉄濃度の濃度差を磁気分離塔入り口油の鉄濃度で除して算出した。

3. 結果および考察

3.1. 廃触媒の分析

室蘭製油所 RDS 装置第 6 回運転終了後, 廃触媒を抜き出したところ触媒表面および触媒粒子間に多くの固形物がたい積しているのが観察された。これら固形物はとくに反応塔入り口付近に偏在しており, 反応塔 ΔP 上昇の原因物質と考えられた。そこで, 組成を検討するために元素分析に供した。結果を Table 1 に示す。Table 1 から明らかのように, 固形物は主として鉄, 硫黄, 炭素よりなっている。また, X 線回折から硫化鉄の存在が確認された。

Fig. 3 には, 廃触媒表面の固形物の走査電子顕微鏡写真と EPMA 面分析から得られた構成元素が模式的に示されている。この図より触媒表面には硫化鉄が薄くたい積し, その上をコークが覆っているのが分かる。さらに, その上に球晶状のコークが生長しており, 中には数 μm から 10 μm の硫化鉄粒子が存在しているのが特徴的である。

3.2. 減圧残油の分析

3.2.1. 鉄きょう雑物の大量分取

鉄きょう雑物の組成, 諸性質を明らかにするためには大量の試料量が必要となる。そこで種々検討を行い, Fig. 1 の方法を確立した。この分取方法は, ろ過操作時の目詰まりが少ないため, 短時間に高純度の鉄きょう雑物を大量に減圧残油から分取できることに特徴がある。

3.2.2. 鉄きょう雑物の同定

室蘭製油所 RDS 原料油を 3 種取り寄せ, Fig. 1 の方法で分取後, 分析および物性測定に供した。結果を Table 2 に示す。いずれの試料油にも数十 mass ppm の鉄分が含有されている。これら鉄の反応塔への流入積算量は年間十数トンに及ぶ。一方, 一年間にわたる運転終了後の廃触媒上には約 10 t の鉄分のたい積が見られる。これらの事実から, 反応塔 ΔP の原因物質と考えられる硫化鉄は原料油中の鉄きょう雑物に起因すると推察できる。この鉄きょう雑物の大部分は THF 不溶分中に含まれている。一方, ニッケル, バナジウムは全量が THF 可溶分中

Table 1 Analysis of Substances Accumulated on Spent Catalysts

Type of analysis	Catalyst bed	
	Absolute top	Upper part
Elemental analysis [mass %]		
Fe	39.9	36.3
S	33.2	30.8
C	10.2	14.2
Ni	1.3	1.4
V	2.3	2.7
Si	1.2	1.3
Al	0.8	0.9
XRD observation	Fe _{1-x} S, FeS

Fig. 3 Scanning Electron Microscopic Photograph of Substances Accumulated on Catalyst

Table 2 Properties of Vacuum Residue of Middle Eastern Crude Oil

Sample No.	1	2	3
Iron content in vacuum residue [mass ppm]	38	30	46
THF ^{a)} Insolubles in vacuum residue [mass ppm]	105	95	174
Magnetic susceptibility [10^{-6} emu/g]	192	187	185
In THF ^{a)} insolubles			
Fe [mass %]	38	34	34
S [mass %]	20	19	20
Ni [mass %]	0.05	0.02	0.05
V [mass %]	<0.01	<0.01	<0.01
Form of compound	Fe ₇ S ₈	Fe ₇ S ₈	Fe ₇ S ₈
In THF ^{a)} solubles			
Fe [mass ppm]	6	2	2
Ni [mass ppm]	47	29	32
V [mass ppm]	200	100	75

a) Tetrahydrofuran.

に存在している。THF 不溶分中には鉄のほかには硫黄が主要成分として含まれている。Fig. 4 には THF 不溶分の X 線回折パターンが示してある。この X 線回折図より、鉄きょう雑物の形態が硫化鉄の一種であるピロタイト (Fe₇S₈) と同定された。ピロタイトは常温で 200×10^{-6} emu/g 程度の比較的大きな磁化率を有する常磁性物質である³⁾。Fig. 5 は硫化鉄の粒子径分布を示している。約 70% が 8~25 μm の比較的大きな粒子径を有することが分かる。なお測定には、鉄きょう雑物のトルエン懸濁液をメッシュサイズの異なる 5 種類のメンブレンフィルターで個別にろ過し、得られた 5 種類のろ液および原料液中の鉄

Fig. 4 X-Ray Diffraction Pattern of THF Insoluble Fraction of Vacuum Residue

Fig. 5 Particle Diameter Distribution of Iron Contaminants

きょう雑物の濃度差から算出する方法を用いた。

3.2.3. 鉄きょう雑物の触媒作用

オートクレーブにテトラリンを充てんし、窒素加圧下で加熱することによって鉄きょう雑物の触媒作用を検討した。Table 3, Fig. 6 より明らかなように、鉄きょう雑物の添加量の増加とともに水素発生量、テトラリンの脱水素化物であるナフタレンおよび異性化物であるメチルインダンの生成量の増加が認められる。とくに、水素およびナフタレン生成量の増加は、鉄きょう雑物中の硫化鉄がテトラリンの脱水素反応に触媒作用を及ぼしていることを示している。

鉄きょう雑物の残油に対する触媒作用を明らかにするために、減圧残油に鉄きょう雑物を添加しオートクレーブ実験を行った。結果を Table 4 に示す。なお、反応時間を 1 分と短くしたのは、オートクレーブを用いたバッチ実験では昇温に数時間を要するため、359℃ に保持する時間が短くても実際の反応時間は相当長くなるからである。もし、反応時間が長くなりすぎると、減圧残油を原料とするバッチ実験では熱分解、熱重合が支配的となり反応生成物の分析が困難となる問題が生じる。Table 4 から明らかなように、鉄きょう雑物の添加により THF 可溶分の密度および動粘度の低下が認められ、鉄きょう雑物は原料油の分解を促進する働きを持つことが示唆される。しかしながら、アスファルテン含有量および組成、H/C 原子比には鉄きょう雑物添加による有意差は今回の実験では観測されなかった。

Table 3 Experimental Conditions and Results

Experiment No.	Blank	T-1	T-2	T-3
Tetraline charged weight [g]	—	250	250	250
Added iron contaminants [mass%]	—	0	0.5	1.0
Reaction temperature [°C]	—	400	400	400
Reaction time [h]	—	5	5	5
Reaction pressure (N ₂)	—	—	—	—
Initial ^{a)} [MPa]	—	4.9	4.9	4.9
Final ^{b)} [MPa]	—	12.8	13.0	13.7
Recovery ratio [mass%]	—	98.7	99.2	99.1
Gas composition [vol%]	—	—	—	—
H ₂	—	1.18	2.24	4.41
CH ₄	—	0.00	0.00	0.02
C ₂ H ₆	—	0.02	0.00	0.01
C ₃ H ₈	—	0.00	0.00	0.01
Liquid composition [mass%]	—	—	—	—
Tetraline	98.34	96.54	95.16	93.02
Naphthalene	0.08	1.01	1.63	3.26
Decalines	0.36	0.36	0.37	0.38
<i>n</i> -Butylbenzene	0.00	0.10	0.16	0.26
Methyl indane	0.00	1.41	1.98	2.32
Yield ^{c)} [mass%]	—	—	—	—
H ₂	—	0.014	0.026	0.052
Naphthalene	—	0.96	1.59	3.27
<i>n</i> -Butylbenzene	—	0.10	0.16	0.27
Methyl indane	—	1.45	2.03	2.38
Elemental analysis of iron contaminants [mass%]	—	—	—	—
C	10.0	—	4.3	3.9
N	0.2	—	0.2	<0.1
S	28	—	30	31
Fe	41	—	46	45

a) At room temperature.

b) At 400°C.

c) Based on charged tetraline weight.

Table 4 Experimental Conditions and Results

Experiment No.	Blank ^{a)}	V-1	V-2
Feed charged weight [g]	—	152	150
Added iron contaminants [mass%]	—	0	0.5
Reaction temperature [°C]	—	359	359
Reaction time [min]	—	1	1
Reaction pressure (H ₂)	—	—	—
Initial ^{b)} [MPa]	—	4.9	4.9
Final ^{c)} [MPa]	—	9.2	9.4
Recovery ratio [mass%]	—	99.6	99.2
Gaseous products [mass%]	—	—	—
CH ₄	—	0.05	0.04
C ₂ H ₆	—	0.03	0.02
C ₃ H ₈	—	0.04	0.02
C ₃ H ₆	—	0.01	0.01
C ₄ H ₁₀	—	0.03	0.01
H ₂ S	—	0.05	0.02
Property of THF soluble fraction	—	—	—
Density @25°C [g/cm ³]	1.0236	1.0224	1.0205
Kinematic viscosity [mm ² /s]	—	—	—
@150°C	168.7	109.4	95.72
@180°C	60.09	41.82	38.80
Asphaltenes [mass%]	11.0	12.0	11.7
Elemental analysis	—	—	—
C [mass%]	84.4	84.6	84.6
H [mass%]	10.3	10.1	10.2
N [mass%]	0.4	0.4	0.4
S [mass%]	4.91	4.83	4.74
Fe [mass ppm]	4	4	84
Ni [mass ppm]	50	52	51
V [mass ppm]	150	150	150
H/C, atomic ratio	1.45	1.42	1.43
Desulfurization ratio ^{d)} [mass%]	—	2.0	4.2

a) Vacuum residue of Middle Eastern crude oil.

b) At room temperature.

c) At 359°C.

d) Calculated from sulfur content in THF soluble fraction.

Fig. 6 Effects of Iron Contaminants on Tetraline Conversion in Autoclave

Fig. 7 X-Ray Diffraction Pattern of Iron Contaminants before and after Reaction

Fig. 7 は反応前後の鉄きょう雑物の X 線回折図である。反応後も硫化鉄のピロタイトの形態にほとんど変化が見られない。このことは、原料油が蒸留塔や反応塔に供給される際に加熱され鉄きょう雑物が触媒として働いて芳香族化合物の脱水素

環化反応が促進されるが、鉄きょう雑物中の主成物であるピロタイトは変化せず、したがってその磁性も変わらないことを示唆している。

Fig. 8 Mechanism of Increase of ΔP in Reactor

Fig. 9 Change of Magnetic Susceptibility of Iron Contaminants with Temperature

3.2.4. 反応塔 ΔP 上昇機構

以上の廃触媒の SEM, EPMA 分析結果および原料油中の鉄きょう雑物の組成分析, X 線回折分析結果より, Fig. 8 に示す反応塔 ΔP 上昇機構を考察した。すなわち, 運転初期には原料油は触媒床全体にわたって均一に流れている。しかし, 時間の経過とともに原料油中の鉄きょう雑物が触媒床にたい積し, この鉄きょう雑物が芳香族化合物の脱水素環化反応に触媒能をもつので鉄きょう雑物の周囲にコークが生長する。その結果, 触媒粒子間げきが狭まり, 反応塔 ΔP が増加する。反応塔 ΔP の増加は, 偏流, 触媒床のコッキング・固化を招き, さるなる ΔP の増加へと進む。

Table 5 Magnetic Separation of Iron Contaminants by High Gradient Magnetic Separator

Magnetic field [kGauss]	Iron concentration [mass ppm]		Iron removal rate [mass%]
	Feed	Product	
1.5		22	42
6.1	38	19	50
13.1		18	53

Feed: Vacuum residue of Middle Eastern crude oil.

Temperature: 250°C.

Liquid linear velocity: 1 cm/s.

3.2.5. 鉄きょう雑物の磁化率の温度依存性

Table 2 に示した 3 種の鉄きょう雑物の磁化率の温度依存性を磁気天びんを用いて測定した。結果を Fig. 9 に示す。いずれの試料の磁化率も 300°C 付近までは温度の上昇とともにほぼ類似した曲線で単調に低下していく。とくに, 250~300°C において磁化率の低下が著しいのが特徴的である。しかし, この温度範囲においても 3 種の鉄きょう雑物の磁化率は, 常温におけるヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 磁化率 $36 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ @25°C) とほぼ同等の磁化率 $30 \times 10^{-6} \text{ emu/g}$ 以上を有しており, 3 種の鉄きょう雑物は磁性を失わないことが分かる。

3.2.6. 高こう配磁気分離機による試分離

以上示したように残油中の鉄きょう雑物は比較的大きな磁化率と粒子径を有しており, かつ原料油の粘度が低下する 200°C 近辺においても磁性を失わないことが分かった。そこで, 磁気分離ベンチ装置により試分離実験を行った。結果を Table 5 に示す。通常の分離条件を与えることによって約 50% の鉄きょう雑物が容易に分離除去されており, 磁気分離の実用化の可能性が示唆された。

4. 結 言

RDS 反応塔 ΔP 上昇が原料油中の鉄きょう雑物によってもたらされることが廃触媒の分析と原料油の詳細な分析によって明らかとなった。この鉄きょう雑物は, 主成分が常磁性化合物ピロタイト (Fe_7S_8) であり, 原料油の粘度が磁気分離に必要な領域まで低下する 200°C 近辺でも比較的大きな磁化率を有している。さらに, 8~25 μm と比較的大きな径を持つ粒子が 75% 以上を占めている。これらのことは, 鉄きょう雑物が磁気分離の対象として好ましいことを示唆している。高こう配磁気分離機による試分離は磁気分離プロセスの可能性を支持した。次報以降では, 本分離プロセス実用化のための諸検討について報告していく。

References

- Sanford, E. C., Kirchen, R. P., *Oil & Gas J.*, Dec. 19, 35 (1988).
- Inoue, A., Ushio, M., U. S. Pat. 4 836 914.
- Yasukochi, K., *Kagaku Kogaku*, **45**, (4), 252 (1981).

Summary

Development of Method for Removing Iron Contaminants from Feedstock for Residual Oil Desulfurization (RDS) (Part 1) Investigation of Substances Causing Increase of Reactor Pressure Drop

Masaru USHIO and Kozo KAMIYA

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

For the purpose to investigate the cause of increase of the reactor pressure drop (ΔP) in RDS reactor, the spent catalysts were analyzed in detail. As a result, it was found that FeS particles and surrounding carbonaceous materials were blocking up the space between the catalyst particles. Investigating the source of FeS, it was clarified that there existed micron size iron contaminants in RDS feedstocks that catalyze dehydrogenation reaction of aromatic compounds. These facts revealed the mechanism of increase in ΔP in RDS reactor. That is, iron contaminants in feed oil for RDS accumulate quantitatively on the surface of catalyst, around which carbonaceous materials are formed, thus reducing the

space between the catalyst particles and causing increase of the reactor ΔP . Several properties of the iron contaminants were studied for the purpose to develop a method for their removal. As a result, it was found that the iron contaminants consist of paramagnetic substance, Pyrotite, having a relatively large magnetic susceptibility and that their particle diameters range from 10 to 20 μm . Since these properties are suitable for magnetic separation, preliminary experiments were carried out by using High Gradient Magnetic Separator that resulted in removal of about 50% of the iron contaminants. It was decided, therefore, to develop the magnetic separation.

.....

Keywords

Hydrodesulfurization, Residual oil, Reactor pressure drop, Iron contaminants, Coke formation, Magnetic separation