当社の装置は運転開始、試運転、パフォーマンス・ランも成功裡に終了し、現在、商業運転を続けている。現在までの運転で触媒は設計の約90%を使用した。この時点でガルフのパイロット・プラントのものと触媒温度をくらべてみると少し低い所にあり、十分触媒能力を発揮していることが推測できる。

パフォーマンス・ランはクウェート常圧残渣油を使用し設計量で実施した。表5, 6はパイロット・プラントと原料油および製品得率を比較したものである。パイロット・プラントと実用化装置とはほぼ同じである。なお、フェーネスオイルと脱硫重油の得率が異っているのは分留の差である。

パフォーマンス・ランの前にフィード量およびその他

のプロセス条件を変えて融通性を検討した。表7はその結果である。50%のフィード量で2系列を使用し、脱硫油の硫黄分1.1%になるように運転をおこなったが、順調であった。また設計量の66%, 80%で、脱硫油の硫黄分1.56および1.25%になるように行なった運転も順調であった。以上のことより、当社のHDSプラントは設計量の50~100%の範囲で運転可能であり、硫黄分1%以上の脱硫重油を生産できるように運転条件を調節できる。

当社のHDSプロセスはガルフ・リサーチのパイロット・プラントと同じ性能を示し、その他のトラブルも現在までのところ見当らず、実用化に成功した。

[固定床方式]

3. 灌 液 型 反 応 装 置*

若 尾 法 昭**・江 木 弘 三***

重油直接脱硫の灌液型反応装置について述べる。反応装置は温度350~430°C、圧力50~200kg/cm²で触媒固定床に蒸留残渣油と水素を並流に流下させ、残渣油中のイオウ化合物を水素化脱硫するものである。

周知のようにわが国では諸外国にさがし UOP 社の開発による RCD Isomax プロセスが出光興産(千葉)で40,000バレル/日、鹿島石油(鹿島)で45,000バレル/日、また同じく米国の Gulf Research and Development 社による Gulf HDS プロセスが日本鉱業(水島)で25,000バレル/日で稼動されている。

原油は産地によってその種類は異なるが数十種類ものイオウ化合物を含み、特に残渣油にはチオフェンやその誘導体巨大分子を主とした多くのイオウ化合物が含まれている。残渣油はまた種々の金属化合物を含んでいるが、そのうちのある種の金属は触媒毒である。もう一つの劣化原因は触媒上に析出するカーボン¹⁴⁾で、これは残渣油中に含まれるアスファルテン(ノルマルヘプタンに不溶で、ベンゼンに可溶物質として定義される)の熱分解

が主要原因と考えられる。

固定床では触媒寿命はかなり長くなければならぬから、触媒毒の多い油の処理には向かないであろう。

さて、実装置が稼動中とはいえ、残渣油の複雑さ、流動状態の複雑さなどにより、固定床装置の化学工学上の問題点は多い。主要なものを列挙するとつぎのようである。

装置内の気液流動状態	{ 高温、高圧下での液性状態 気液固の接触状態 液の混合状態、ホールドアップ 水素の液への溶解 触媒粒子内での反応
脱硫の反応速度	

これらの諸点について以下に説明するが、このほかにも高温、高圧下での諸成分ガス特に硫化水素による装置材料の腐食も大きな問題である。

1. 高温、高圧下での残渣油の性状

残渣油は普通の状態ではきわめて粘稠な液であるが、反応条件下では粘性は非常に低下している。たとえば、佐島、西崎¹⁵⁾はカフジ残渣油の高温、高圧下での物性を

* 昭和45年8月6日受理

** Noriaki Wakao 横浜国立大学

*** Kozo Egi 公害資源研究所

表 1 カフジ残渣油（イオウ 4.16 wt%）およびその脱硫油（脱硫率 75%）の性状

物 性	カフジ残渣油		脱 硫 油*					
	1 atm 室 温	1 atm 室 温	50 atm			100 atm		
			350°C	400°C	420°C	350°C	400°C	420°C
密 度 [g/cc]	0.982	0.917	0.715	0.681	0.666	0.721	0.687	0.672
粘 度 [c.P.]	1669 (38°C) 136 (100°C)	267 (25°C) 30 (69°C)	0.675	0.52	0.465	0.71	0.545	0.495
表面張力 [dyne/cm]			12.6	9.92	8.99	12.6	9.92	8.99

* 1 atm 以外は推算値

図 1 固定床内の並流の気・液流動状態

表 1 のように推算している。これによれば実際の固定床反応器内ではカフジ残渣油は粘度、密度に関しては常温、常圧でのオクタン程度になっていることがわかる。

2. 気液固の接触状態

一般の固定床の空気・水並流では、水流量を一定にして、空気を流し始め流量を徐々に増していくと流動状態は図 1 (a)→(d) のように変化する。この場合は向流と異なって loading や flooding はない。

高温、高圧の固定床内で気液がどのような接触状態で流れているかについての直接の研究はないが、液粘性がかなり低下していることからやはり図 1 のような状態であろうと想像される。

人工充填物の固定床内を空気・水が向流に流れる場合の圧力降下はガス吸収塔などでよく研究されているが、並流の場合は研究が少ない。Dodd ら³⁾、Larkins ら⁶⁾、Wen ら¹⁷⁾ は主として空気・水系の並流固定床で圧力降下を実測している。同じ気・液流量で圧力降下は並流のほうが向流より当然少ないが、Piret ら¹²⁾ は向流の場合の半分程度と測定している。

Sweeney¹⁵⁾ は固体表面を液が薄膜状に連続相で流下し、その外側をガスが同じく連続相で流れるとして圧力降下の一般的な整理式を模型論的に導いている。

実際の固定床装置では操作の絶対圧力が高いため、圧力降下は相対的にはわずかである。また、固定床内の流動状態が図 1 のように変化しても圧力降下に顕著な変化があるわけではないので、圧力降下を測定して流動状態

図 2 水素化脱硫のパイロットプラントおよび工業装置における油の滞留時間分布の測定例⁸⁾

を模索するのは不可能である。

3. 液混合、ホールドアップ

脱硫の固定床反応装置で装置をスケールアップした場合、脱硫率に差異の表われるのが指摘されている^{8,13)}。これは塔径が大きくなると液のチャンネルングやバイパス流が増すことにより反応率が低下するためと考えられる。

Murphree ら⁸⁾ は固定床での水素化脱硫で、パイロット・プラントと工業装置での脱硫率（詳細は不明である

が、脱硫反応がイオウ濃度の1次としていることから油は軽質油と思われる)の差異が油流動の変化によることをつぎのようにして立証した。

すなわち C_{14} のオクタデカンをトレーサとして油に添加し、出口濃度の応答をみたところ、図2を参照して

① パイロット・プラントでは(a)のように滞留時間分布はピストン流に近い。

② 工業装置ではピストン流から偏倚し、たとえば(b)のようになる。はじめに粒子を均一充填することはもちろん大切であるが、均一充填しても送油開始時に粒子充填状態に変化が起き易く、これを防げば(c)のような滞留時間分布にすることができる。

図中の接触効率(contacting efficiency)はつぎに定義を説明するように、その数値が1に近いほどピストン流に近く、脱硫率が高いのである。

1次反応の場合、反応速度定数を k' 、実測の滞留時間分布関数を $f(\theta)$ 、反応物の入口濃度を C_i 、出口濃度を C_o とすれば

$$\frac{C_o}{C_i} = \int_0^{\infty} f(\theta) e^{-k'\theta} d\theta \quad (1)$$

平均滞留時間 θ_{av} は

$$\theta_{av} = \frac{\int_0^{\infty} \theta f(\theta) d\theta}{\int_0^{\infty} f(\theta) d\theta} \quad (2)$$

(1)式と同一の反応率を与えるようなピストン流反応器を仮想し、 $C_o/C_i=0.1$ におけるピストン流の滞留時間を θ_P とおけば

$$\frac{C_o}{C_i} = 0.1 = e^{-k'\theta_P} \quad (3)$$

ここで θ_P と θ_{av} との比を接触効率と定義する。

$$\text{接触効率} = \frac{\theta_P}{\theta_{av}} \times 100\% \quad (4)$$

一般に接触効率はパイロット・プラントでは90%、工業装置では40~60%程度であるが、送油開始時の粒子充填状態への外乱を減らせれば容易に70~80%に向上できるとしている。

充填層内を流れる単一相流体の流体混合については数多くの研究がなされ、流体混合係数が求められている。一方、灌液充填層でも流体混合係数が整理しようという試みが大竹ら⁹⁾によってなされた。この場合はランヒリングやベルサドルの充填層で、しかも気液は向流接触であるが、実験室装置として径4.1~6.7cmのガラス管にベルサドル(1.3cm)やランヒリング(0.69~1.55cm)を充填し、空気・水を向流に流して水ホールドアップ Ψ を求め、実験式にまとめた。

また、流入液(食塩水、酢酸水溶液)の濃度のある瞬間から零にした場合

$$\Psi \frac{\partial C}{\partial \theta} = E\Psi \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_L \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

ステップ応答の初期条件と Danckwerts²⁾に従ってつぎの境界条件で解き

$$\left. \begin{array}{l} \text{入口 } z=0, \quad E \frac{\partial C}{\partial z} = u_L C \\ \text{出口 } z=Z, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \end{array} \right\} \quad (6)$$

実測データとの比較から液混合係数 E を求め、次式で整理した。

$$\frac{E\rho}{\mu} = 0.527 \left(\frac{Re_L}{\Psi} \right)^{1/2} Ga_L^{1/3} \quad (7)$$

また、Doddsら³⁾はガス吸収用充填塔の空気・水並流操作で液ホールドアップを測定している。

佐鳥ら¹³⁾は脱硫試験装置を用い、軽油・水素系の常温、常圧での流れ試験から、ガスの空塔基準流速 u_0 が

$$u_0 < 0.283 \sqrt{g D_P} \quad [\text{cm/sec}]$$

(ただし g, D_P は C. G. S. 単位)では液ホールドアップはガス流れの影響をうけないこと、そして実際の脱硫がこの域であって、そのホールドアップが次式で表わされるとした。

$$\Psi = 0.385 Ga_L^{-0.41} (SD_P)^{3.52} Re_L^{\alpha} \left(\frac{\sigma \rho}{\mu^2 S} \right)^{-0.17} \quad (8)$$

$$\text{ここで } \alpha = -0.42 + 0.18 \log_{10} \left(\frac{\sigma \rho D_P}{\mu^2} \right)$$

4. 総括反応速度

Fryeら⁴⁾は軽質油にベンゾチオフェンを混ぜ、その温度260~370°C、圧力6.8~38atmでの水素化脱硫を固定床で行なったところ脱硫反応はイオウ濃度について1次、水素圧についても1次であることをみとめ、Hoog⁵⁾も中東産の軽質油の水素化脱硫が温度375°C、圧力11, 51atmではイオウ濃度について1次、水素圧についても1次としている。

一方、Beuther, Schmid¹⁾は2種の異なる触媒(通常の脱硫触媒と活性を高め前者より約22°C低温で同じ脱硫率を達成できる新触媒の2種)を用い、クエート減圧蒸留残渣油の水素化脱硫反応がイオウ濃度の2次式で表わされることをみとめ、次式で整理している。

$$\frac{f}{1-f} = \frac{K}{LHSV} \quad (9)$$

$$\text{ここで脱硫率 } f = 1 - \left[\frac{\text{出口油のイオウ濃度 (wt \%)} }{\text{入口油のイオウ濃度 (wt \%)} } \right]$$

この関係は図3(a)に示すようであり、直線の勾配が(9)式の反応速度定数 K である。また、 K の圧力への依存は図3(b)のようである。

脱硫がイオウ濃度の2次反応であるのはあくまでみかけ上のことである。個々のイオウ化合物についてはそれぞれ1次反応であろうが、イオウ化合物の種類が多く、脱硫されやすいものから反応していくため、全体としては

(a) (9) 式による整理

(b) 圧力の影響

図3 ケート減圧残渣油の水素化脱硫反応の総括速度定数¹⁾

あたかも2次反応で近似されるのである。

なお、原著者はことわっていないが、(9)式の K は総括の速度定数であって真の化学反応速度定数ではない。

大塚ら^{10,11)}はカフジ原油について温度 390~430°C、圧力 40atm では反応速度がイオウ濃度の2次であると報告している。

全体の反応速度を考えるにあたって重要なのは固定床内での触媒粒子と液との接触状態および液流動状態についての知見である。

粒子・液の接触状態については粒子は油連続相つまり油膜で被われているとするのが妥当であろう。油膜は薄くてその外側をガスが連続相で流れている場合もあろうし、部分的には油膜外側は油・気泡の不連続相流であろう。いずれにしても油膜を通して溶存水素とイオウ化合物が粒子外面に達しなければならない。この物質移動過程を厳密に取り扱うと複雑すぎて実用的でなくなるから、著者ら¹⁶⁾は油膜厚さ方向には溶存水素もイオウ化合物も均一濃度であるとした。

したがって、脱硫反応に関与する主要な過程は

- ① 水素ガスの油膜への溶解
- ② 触媒粒子内での総括反応

であるとし、脱硫反応はイオウ濃度 C_S 、油中の水素濃度 C_H に関して一般に次式で表わされるとまず仮定した。

$$r = k C_S^m C_H^n \quad (10)$$

固定床内の液混合が装置内の軸方向の平均混合係数 E で表現できるとすれば、油相中のイオウ濃度についてつぎの基礎式が得られる。

$$\Psi E \frac{d^2 C_S}{dz^2} - u_L \frac{dC_S}{dz} = \varepsilon_P \frac{kA}{\rho} C_S^m C_H^n E_f \quad (11)$$

ここで Ψ は液ホールドアップ、 u_L は液の空塔基準流速、

ε_P は固定床単位体積あたりの粒子体積、 E_f は触媒有効係数、 A は粒子単位体積あたりの面積（活性点が内部まで分布している多孔質触媒では A は触媒粒子の内部＋外部面積）である。

つぎに水素濃度について物質収支をたてると

$$-\rho u_L \frac{dC_H}{dz} = b \varepsilon_P k A C_S^m C_H^n E_f - K_L a_w (C_H^* - C_H) \quad (12)$$

ここで b はイオウ 1kg の脱硫に要する水素 kg 数、 K_L a_w は水素の油膜への溶解の容量係数、 C_H^* は気相中の水素分圧 P_H に対応する平衡濃度であり、 h_H をヘンリ一定数とすれば

$$C_H^* = P_H / h_H \quad (13)$$

(11)、(12) 式を連立して解くことは非線型のためできないが、著者らは液はピストン流と仮定し((11)式で $E=0$)、①水素の溶解律速、②粒子内の総括反応律速の両場合について解き、カフジ残渣油の 370~420°C、81~131atm での水素化脱硫実験を行ない、反応はイオウ濃度について2次、全圧 P_T について1次であることをみとめた(図4参照)。したがって、(9)式の K はつぎの内容であることがわかった。

$$K = \frac{C_{S1} E_f k A P_T \varepsilon_P}{\rho h_H} \quad (14)$$

著者らの実験では K のアルレニウス・プロットから活性化エネルギーは 28kcal/g-mol であり、化学反応律速($E_f=1$)またはこれに近い状態であろうと推論された。また、触媒有効係数におよぼす圧力、粒径の影響を理論的に検討し、粒子内総括反応のうち化学反応と細孔拡散の各律速領域について図5の関係を示した。

佐鳥ら¹³⁾は脱硫がイオウ濃度の2次として

図4 カフジ残渣油の水素化脱硫の総括速度定数に対する圧力の影響¹⁶⁾

$$\Psi E \frac{d^2 C_s}{dz^2} - u_L \frac{dC_s}{dz} = \varepsilon_P k'' C_s^2 \quad (15)$$

ここで Ψ は(8)式、 E は大竹らの向流での(7)式を用いて上式を解いたが、実験装置とベンチスケール装置との間の脱硫率の差異はこの ΨE では説明できなかったとしている。

5. 水素の油への溶解

総括速度定数 K から化学反応速度定数 k を求めるには E_f と h_H がわからなくてはならない。 E_f は厳密には粒径のみを異にする同一触媒での実験が必要である。また、 h_H については水素の高温、高圧での残渣油への溶解度が必要である。頁岩油についてはある程度の温度、圧力での水素溶解度が森川⁷⁾により報告されているが、残渣油のデータはなくその測定が望まれる。

なお、諸家の実験ではすべて、水素の溶解が律速過程ではないので容量係数 K_{Law} の値はいまのところ不要である。

図5 律速段階と全圧、粒径の関係¹⁶⁾

結 言

以上で述べたように固定床の残渣油脱硫では化学工学上の問題点は数多く未解決である。特に流動状態や液混合はスケールアップに重要な影響をもつので、大型装置で液混合の少ない操作法への改善が望まれるし、また反応条件下での混合状態の定量的な予知についての研究が必要である。

全圧から水素分圧を求めるには高温、高圧での油蒸気圧が必要であるがこれも正確なことは不明であるし、水素溶解度の実測も必要である。

本質的に液相反応であることおよびイオウ化合物に巨大分子が多いことを考えると、触媒粒子内の微細ミクロ孔は脱硫反応に関与しないであろうが、触媒活性と細孔分布との関係もきわめて興味ある問題として残されている。

主 な 記 号

A = 触媒粒子単位体積あたりの反応面積	$[m^2/m^3]$	K = 総括速度定数	$[1/hr]$
b = イオウ単位質量の反応に消費される水素質量	$[-]$	K_{Law} = 水素溶解の容量係数	$[kg/m^3 \cdot hr]$
C = (重量) 濃度	$[-]$	$LHSV$ = 液相空間速度	$[1/hr]$
C_H^* = 油中の水素平衡(重量)濃度	$[-]$	P_H = 水素分圧	$[atm]$
C_S = 油中のイオウ(重量)濃度	$[-]$	P_T = 全圧	$[atm]$
C_{S1} = 原料中のイオウ(重量)濃度	$[-]$	$Re_L = D_P u_L \rho / \mu$	$[-]$
D_P = 粒径	$[m]$	S = 固定床単位体積あたりの粒子外面積	$[m^2/m^3]$
E = 流体混合係数	$[m^2/hr]$	u_G = 空塔基準ガス流速	$[m/hr]$
E_f = 触媒有効係数	$[-]$	u_L = 空塔基準液流速	$[m/hr]$
f = 脱硫率	$[-]$	z = 高さ	$[m]$
$f(\theta)$ = 滞留時間分布関数	$[1/hr]$	ε_P = 固定床単位体積あたりの粒子体積	$[-]$
$Ga_L = \rho^2 g D_P^3 / \mu^2$	$[-]$	θ = 時間	$[hr]$
h_H = ヘンリー定数	$[atm]$	μ = 液粘度	$[kg/m \cdot hr]$
k = 反応速度定数	$[kg/m^2 \cdot hr]$	ρ = 液密度	$[kg/m^3]$

引用文献

- 1) Beuther, H. and B. K. Schmid: The Sixth World Petroleum Congress, Section III-Paper 20 PD 7 (1963)
- 2) Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953)
- 3) Dodds, W. S., L. F. Stutzman, B. J. Sollami and R. J. McCarter: *AIChEJ.*, **6**, 390 (1960)
- 4) Frye, C. G. and J. F. Mosby: *Chem. Eng. Prog.*, **63**, No. 9, 66 (1967)
- 5) Hoog, H.: *J. of Inst. Petroleum*, **38**, 738 (1950)
- 6) Larkins, R. P., R. R. White and D. W. Jeffrey: *AIChEJ.*, **7**, 231 (1961)
- 7) 森川, 高木: 高圧ガス協会誌, **18**, 310 (1964)
- 8) Murphree, E. V., A. Voorhies, Jr. and F. X. Mayer: *Ind. Eng. Chem., Process Design and Devel.*, **3**, 381 (1964)
- 9) 大竹, 樺田: 化工, **22**, 144 (1958)
- 10) 大塚, 長谷川, 小泉, 小野: *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **9**, 1 (1967)
- 11) 大塚, 長谷川, 高成: *ibid.*, **10**, 14 (1968)
- 12) Piret, E. L., C. A. Mann and T. Wall Jr.: *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 861 (1940)
- 13) 佐島, 西崎: 石油誌, 受理報文
- 14) 佐藤, 清水, 井上, 肥沼, 西方, 竹村, 相沢, 小林, 江木, 松本, 菅: 公害, **4**, 24 (1969), **5**, 121 (1970)
- 15) Sweeney, D. E.: *AIChEJ.*, **13**, 663 (1967)
- 16) 清水, 井上, 西方, 肥沼, 竹村, 相沢, 小林, 江木, 松本, 若尾: 化工, **34**, 193 (1970), *Bull. Japan Petrol. Inst.*, **12**, 10 (1970)
- 17) Wen, C. Y., W. S. O'Brien and L. T. Fan: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 47 (1963)

[流動床方式]

1. Ebullated Bed H-Oil 法*

田 中 栄 一**

重油主として常圧または減圧蒸留残油の水素化処理に使用されている, H-Oil プロセスの反応床である Ebullated Bed (エブュレィテッド床)につき, その概念, 型式および構造と取り扱い, さらに多能性につき説明する。

H-Oil プロセスのフローならびに, 今後の動向についてもふれたい。

1. Ebullated Bed の概念

この反応床は, 気液固の 3 相からなる流動化反応床である。固体粒子の集合体を, 最低 10% 以上静置容積より膨張し, 攪拌された状態に保持し, これを上昇する気体および液体中において, 気体, 液体および固体粒子をたがいに接触させる方法であり, 固体粒子は, 気相および液相において, 任意運動を行なうものである。また反応床の上端は, 接する気液層との境界をもっているのも特徴である。

この反応床の開発¹⁾は, 重質油, とりわけ残油の水素化において生ずる諸問題を処理するために行なわれた。

したがってこの処理において, 気相は, 水素を含むガス, 液相は, 残油, 固体粒子は, 水素化触媒である。残油を含めた重質油の主要水素化反応を, 使用目的から考えると²⁾, 次の 3 つのケースとなる。

1. 残油水素化脱硫

2. 残油水素化分解

3. 低級重質留油水素化

上記のいずれの水素化においても, 次の問題点がある。

- a. 反応最適温度の維持と発生する反応熱の処理。
- b. 残渣物質による触媒活性の劣化と触媒層の詰まり。
- c. 反応体の均一分散と接触による重合およびコータス化の防止。
- d. 不活性となった触媒の処理と長期連続運転の遂行。
- e. 所要高温高圧に対する構造的制約。

以上の諸問題を解決して, 現在のところ, 工業化でき

* 昭和 45 年 9 月 25 日受理

** Eiichi Tanaka 三菱化工機株式会社