

# 減圧軽油脱硫触媒の開発

中央技術研究所 CRI・触媒グループ よしだ まさのり  
吉田 正典



## 1. はじめに

製油所では、石油中の硫黄分を除去するために、脱硫装置(水素化精製装置)を備えている。脱硫は灯油や軽油などの留出油別の装置で行われることが一般的である。原料油は水素と共に固定床流通式の反応器に供給され、硫黄分は触媒反応により硫化水素に転換され、留出油から取り除かれる。

脱硫触媒は、多孔性アルミナを主成分とした担体に、主活性成分としてモリブデン、助触媒成分としてコバルトもしくはニッケルを高分散担持させたものが広く用いられている。なお、反応器に充填された触媒は、硫化処理を施すことによって、硫化モリブデンを形成し、これが脱硫活性を示す。また、助触媒成分は硫化モリブデンのエッジサイトに配位するとする説が広く受け入れられている(図1)。

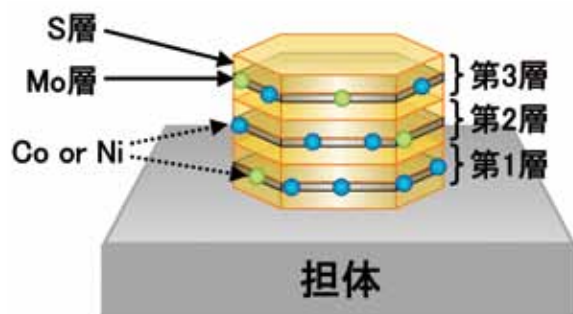


図1 硫化モリブデン活性点イメージ図

当社では、脱硫装置の大部分に自社開発触媒を展開している<sup>1,2)</sup>。触媒充填量は製油所によって異なるが、軽油や減圧軽油用装置であれば、100~200m<sup>3</sup>程度であり、1回の触媒費用は数億円単位に及ぶ。そして数年毎に触媒交換が実施されている。

2000年以降から始まる急激な資源価格高騰に伴い、脱硫触媒価格も2000年初頭に比べると一時数倍に跳ね上がった。これにより、装置1基当りの触媒費用は数億円規模で増加し、製油所の経済性に大きな影響を与えた。そこで当社では、触媒費を抑制するため、従来の自社開発触媒(以下、従来触媒)よりも低コストな触媒の開発に

着手した。さらに、低コストだけでなく、従来触媒より高活性な触媒を開発することも目標とした。高活性触媒の展開は、処理量増加や運転期間延長による触媒交換頻度の低減につながり、生産性向上に貢献することができる。

## 2. 減圧軽油脱硫触媒

開発の対象は、減圧軽油脱硫装置(VGO-HDS)用のNiCoMo系触媒とした。減圧軽油(VGO)は、常圧残油を減圧蒸留塔で処理することで得られる留分である。表1に、VGOの一般性状を示す。VGO-HDSは、原料油中に2mass%以上含まれる硫黄分を0.3mass%以下まで低減する装置であり、その生成油は主に流動接触分解装置(FCC)の原料油として供される(図2)。このFCCでは、固体酸触媒によって原料の分解反応が進行することから、VGO-HDSで処理された生成油中の窒素分は触媒被毒物質となる。よって、VGO-HDS触媒には脱硫活性のみならず高い脱窒素活性も求められる。

表1 VGO一般性状

密度@ 15℃, g/cm <sup>3</sup>	0.925
沸点範囲, ℃	360 ~ 550
硫黄分, mass%	2.5
窒素分, massppm	1,000

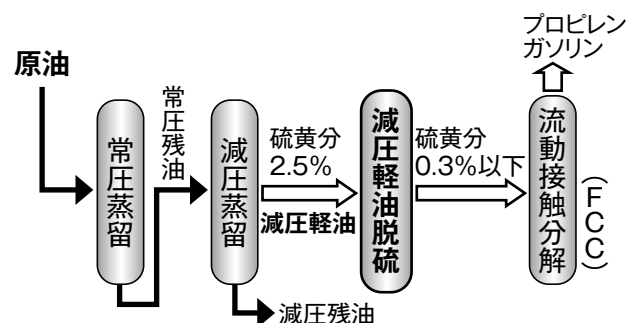


図2 VGO脱硫装置に関わる製油所フロー

### 3. キレート試薬による分散性向上

触媒費の大部分を占めるのは原材料費、特に主成分モリブデンの費用である。ゆえに、触媒コスト削減策として、モリブデン担持量低減がもっとも効果的といえる。しかしながら、単にモリブデン担持量を低減しただけでは、その分触媒活性が低下してしまう。よって、低担持量ながら従来触媒と同等以上の脱硫活性を示すには、モリブデンの分散性向上が重要な触媒設計指針であると考えた。

活性金属種であるモリブデン、コバルトおよびニッケルは、その水溶液（含浸液と呼ぶ）を担体中含浸させることで担持される。含浸液中のモリブデン錯体の構造は、担体表面上のモリブデン分散性に関わる一要素と考えられる。モリブデン錯体は7もしくは8量体以上の多核構造をしていると考えられ<sup>3)</sup>、錯体の核数を減少することができれば、モリブデンの分散性は向上すると推定する。そこで、含浸液中のモリブデンにキレートとして配位し<sup>4)</sup>、多核化を抑制するような有機酸を添加し触媒を試作した。

なお、キレート試薬を用いた脱硫触媒は、近年工業的に広く扱われているものの、活性金属種の担持後、焼成工程を行わずに生産されることから、非焼成型触媒として分類される。しかしながら、筆者らの開発では、含浸液にキレート試薬を用いながらも活性金属担持後に、あえて従来型触媒同様に焼成を行っている点に特徴がある。

有機酸を添加した試作触媒を、硫化処理した状態で透過型電子顕微鏡（TEM）分析を行った。硫化触媒中の硫化モリブデンは黒線として観察され、この黒線の長さおよび積層数の結果から、硫化モリブデンの分散性を考察することができる。図3に、TEM観察結果を示す。有機酸添加触媒の硫化モリブデンは、積層数が少なく、かつ粒子長が短いことから、有機酸使用により、モリブデンの分散は向上したことがわかる。

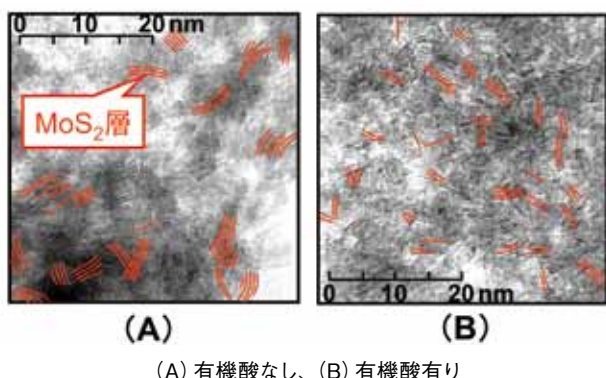


図3 硫化済触媒のTEM画像

### 4. モリブデン量の比較

最適なモリブデン量を見いだすため、有機酸を添加したモリブデン削減触媒を4種類調製した。担体は従来触媒

と同一とし、モリブデン量を従来触媒に対し、約70%（触媒A）、約75%（触媒B）、約80%（触媒C）および約85%（触媒D）で調製した。図4に、これら試作触媒の脱硫活性および脱窒素活性を示す（従来触媒に対する相対活性）。モリブデン担持量の増加に従い、脱硫活性、脱窒素活性ともに上昇し、脱硫については、触媒Cが従来触媒に対し同等の活性を示した。有機酸添加によりモリブデンの分散性が向上した効果であると考えられる。しかしながら、触媒Cの脱窒素活性は従来触媒の80%にとどまった。また、従来触媒より脱硫活性の高い触媒Dについても、脱窒素活性については従来触媒に及ばなかった。

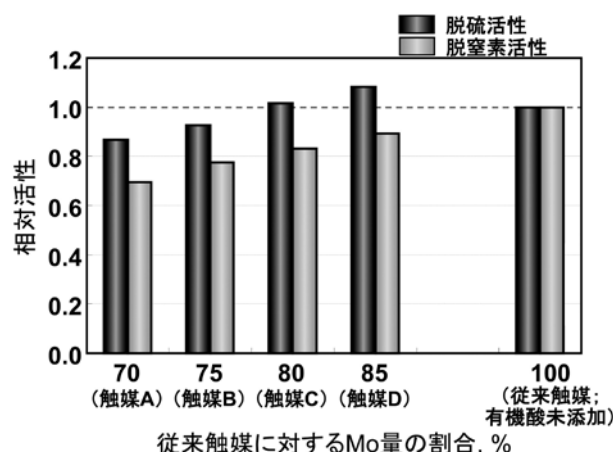


図4 有機酸添加触媒の脱硫・脱窒素活性

### 5. 反応機構

ここで、脱窒素活性を向上させるため、窒素化合物の脱窒素反応経路を振り返った。インドール類やカルバゾール類のような芳香環にN原子が隣接する化合物では、N原子の非共有電子対が芳香環のπ電子雲と共鳴を起こすためC-N結合は非常に強い。このためこのような化合物の脱窒素には、C-N結合開裂の前に芳香環の水素化が必須とされる。ゆえに脱硫触媒の芳香族水素化能強化が脱窒素活性向上に繋がる（図5）。

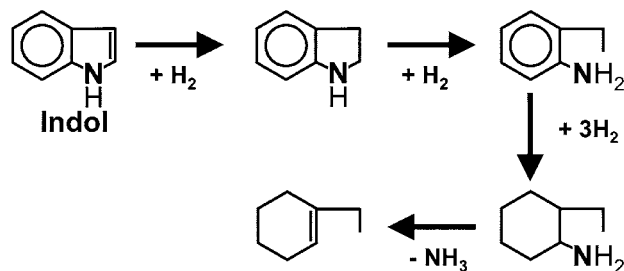


図5 脱窒素反応経路

また、4,6-DMDBT (demethyl dibenzothiophene) に代表される4,6位にアルキル基が配位したジベンゾチオフェン類は難脱硫黄化合物と呼ばれる。これは、2つのアルキ

ル基がS原子の活性点への吸着を阻害するため、直接S原子を引き抜く反応経路をとる反応速度は非常に遅い。しかしながら、いったん芳香環が水素化されると立体障害が緩和されるので、S原子の活性点への吸着が容易となり脱硫反応が進行しやすくなる(図6)。よって、脱硫触媒の芳香族水素化活性は、脱窒素活性のみならず脱硫活性に大きく寄与する。

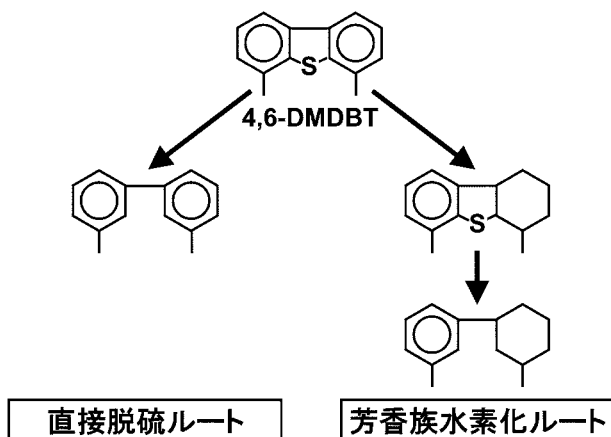


図6 脱硫反応経路

## 6. 硫化モリブデンの性質

さらに活性点である硫化モリブデンについて考察を行った。硫化モリブデンは、担体との相互作用の強さで2つのタイプに分類される<sup>5)</sup>。相互作用の強い硫化モリブデンをType Iと呼び、担体との相互作用が弱い(もしくは無い)硫化モリブデンをType IIと呼ぶ。そして、これら2種類の硫化モリブデンは脱硫反応に対して異なった性質を示すとされる。Type Iは直接脱硫反応に有利で、Type IIは芳香族水素化反応を有利に進めると受け入れられている。図1のような3層の硫化モリブデンがあった場合、すべての層におけるモリブデンエッジサイトは活性点となりうるが、1層目のモリブデンは酸素を介して担体と相互作用をしているため、Type Iに分類される。2及び3層目のエッジサイトについては、担体の影響を受けないため、Type IIとなる。なお、前述の非焼成型触媒は、Mo-O-Al結合が生じないため、すべての活性点はType IIとみなされる。

非焼成型触媒であれば、芳香族水素化能が高まり、脱硫および脱窒素活性が強まることが期待できるが、非焼成型触媒は必要以上に水素化が進行するため、水素消費量が増大し、生産性が悪化してしまう。そこで焼成型の触媒でありながら、適度に水素化能を高める方法を検討した。

## 7. 担体の改良

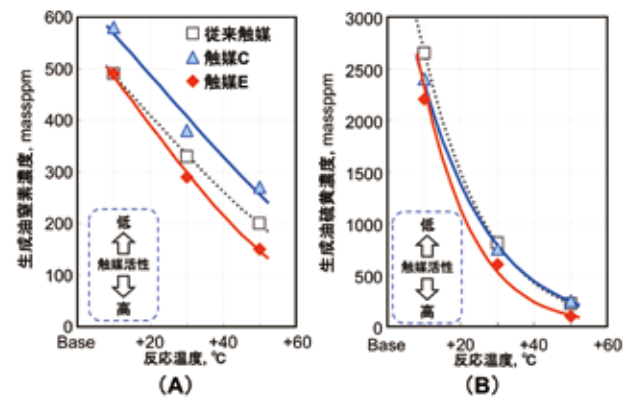
従来触媒よりもモリブデン-担体間の相互作用を弱めることができれば、水素化能は向上するはずである。そこで、

筆者らは、担体を変更することで相互作用の強さを調整できるのではないかと考えた。具体的には、従来担体への新たな無機物質の添加を検討した。この添加物が、モリブデン原子と酸素原子を介し結合するアルミニウム原子に作用することで、モリブデン-担体間の相互作用が弱まることを狙った。

添加物に安価な無機物質を選択し、従来担体に少量添加した改良担体を試作した。これに触媒Cと同組成の活性金属を担持し触媒Eを新たに調製した。

図7に、触媒Eの脱窒素および脱硫活性を、従来触媒および触媒Cと比較した結果を示す。まず脱窒素反応を比較すると、触媒Eは触媒Cのみならず従来触媒の活性をも上回った。芳香族水素化活性の向上した結果だと考えられる。なお、触媒Eの担持金属組成は触媒Cと同一であるにも関わらず、活性に変化が見られたことから、設計指針どおり担体との相互作用の弱い硫化モリブデンが発現したと考えられる。また脱硫活性においても、従来触媒および触媒C以上の活性を示し、特に従来触媒と比較すると、どの生成油硫黄濃度においても約5℃低温化することができた。

以上、金属含浸液への有機酸添加、および担体への無機物質添加により、モリブデン担持量を削減しつつ高活性な触媒の開発に成功した。



(A) 脱窒素活性、(B) 脱硫活性

図7 触媒Eの脱硫・脱窒素活性

## 8. 商業装置適用に向けて

この触媒Eの商業装置適用に向けて、モデルとする実機の運転条件に比べ、低水素油比の加速劣化的な寿命評価を実施した。図8に、目標生成油硫黄濃度採取温度に補正した反応温度の経時変化を示す。触媒Eは運転初期から従来触媒の運転温度を約5℃下回り、かつ運転限界温度(装置制約温度)までの到達期間も従来触媒より30日ほど長く、従来触媒に比べ長寿命であることを確認した。また触媒Eを使用した生成油中の窒素濃度は従来触媒に比べ低く、脱窒素活性についても、触媒Eの優位性を示すことができた。

続いて、触媒 E の汎用性を検討した。製油所によって水素分圧、水素油比といった運転条件は異なり、これらの幅は広い。反応条件依存性についても、従来触媒との比較をしており、検討範囲内すべてにおいて、従来触媒よりも優位であることを確認した。

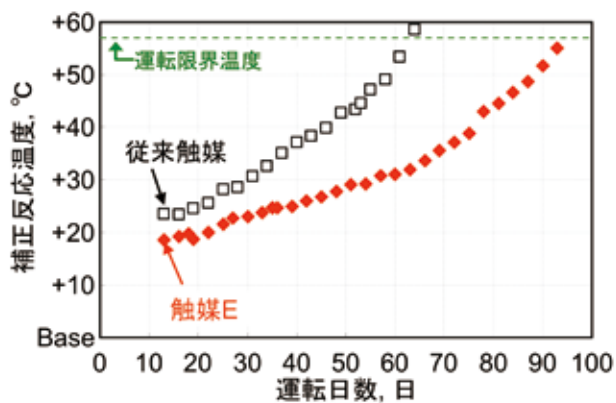


図8 寿命評価結果

## 9. 商業装置運転実績

この触媒 E は NHS-0866 と名付けられ、2009 年 10 月に初めて実機に導入された<sup>6)</sup>。図 9 に、NHS-0866 採用第 1 号装置での運転実績を示す。運転開始直後の NHS-0866 の反応温度は、従来触媒よりも 5°C 程度低く、さらに、その後通油を重ねても安定した活性で推移している。商業装置においても、NHS-0866 は高性能触媒であることを示し、触媒費削減および長寿命化による生産性向上に貢献することができた。

そして現在までの実績で、JX 日鉱日石エネルギー内 5 製油所 6 装置に導入され順調に運転を継続している。6 装置 (処理量合計 200,000BD) の触媒総量は約 1,000m<sup>3</sup> で日本全体の VGO-HDS 装置で使用される触媒量の 20% 以上に相当する。

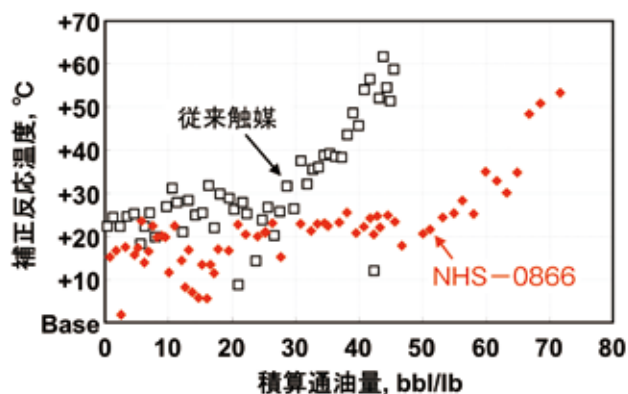


図9 実機運転実績の一例

## 10. 最後に

中央技術研究所では、VGO-HDS 触媒だけでなく、分解系留分の処理が求められる軽油脱硫装置や水素化分解装置用の高活性触媒の開発を進めている。今後も製油所のニーズにあった触媒を提供していきたい。

なお、本報に述べた技術開発は、その新規性・進歩性を (公社) 石油学会により認められ、平成 23 年度技術進歩賞を受賞した。

### —引用文献—

- 1) 畑中重人; 日石三菱レビュー, 44, 1, 24 (2002)
- 2) 壺岐英; ENEOS Technical Review, 47, 3, 12 (2005)
- 3) J. A. Bergwerff, T. Visser, B. M. Weckhuysen; Catal. Today, 130, 117 (2008)
- 4) T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, Catal. Today, 45, 271 (1998)
- 5) H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth; Hydrotreating Catalysis, Springer, 1996, p31
- 6) H. Seki, M. Yoshida, Y. Fukui; TOCAT6/APCAT5, 2010, 予稿集 p177