

報 文 3

水素化脱硫装置で使用した CoMo 系触媒の表面に形成されたコークの詳細分析

中央技術研究所 ソリューションセンター いわなみ よしむ
解析・シミュレーショングループ 岩波 睦修



1. はじめに

石油資源の有効活用のために、重油原料の一部を軽油に効率的に転換する技術の開発が重要になっている。そこで、我々は軽油原料に重油原料を混合して軽油を製造する技術について検討した。製油所においては軽油製造のために水素化脱硫 (HydroDeSulfurization : HDS) 装置が使用され、装置にはおもにコバルトモリブデン (CoMo) 系水素化脱硫触媒が充填されている。通常、HDS 装置では軽油原料である直留軽油 (Light Gas Oil : LGO) のみが水素化脱硫される。この場合、HDS 装置中の CoMo 系触媒は水素化脱硫反応を継続して行くと緩やかに活性が低下する。しかし、LGO に重油原料である分解軽油 (Light Cycle Oil : LCO) または 直接脱硫軽油 (Residue DeSulfurization Gas Oil : RDS-GO) を混合して水素化脱硫した場合、CoMo 系触媒の活性低下挙動は重油原料の種類により異なる。すなわち、LGO に LCO を混合して水素化脱硫すると触媒は急速に活性が低下するのに対して、LGO に RDS-GO を混合して水素化脱硫すると触媒の活性低下は緩やかである。この理由は、LGO、LCO、RDS-GO とも沸点が 180 ~ 360℃ の中間留分であるものの、化学組成が異なるためである。LGO はおもにパラフィン、シクロパラフィンなどの飽和炭化水素から成り、LCO はおもにナフタレンのような 2 環芳香族化合物から成り、RDS-GO はおもにパラフィン、シクロパラフィンなどの飽和炭化水素、アルキルベンゼンのような 1 環芳香族化合物から成る。

そこで、我々は水素化脱硫反応中に上記原料成分が原因となり CoMo 系触媒表面の活性種の周囲に形成され、軽油の水素脱硫触媒の活性低下のおもな原因と考えられているコーク (炭素質) に着目し^{1), 2)}、触媒の活性低下を抑制することを目指して、水素化脱硫反応中に触媒表面に形成されるコークの化学組成、構造の解明を試みた。

本研究では、種々の分析技術を活用して CoMo 系触媒表面に形成されたコークを詳細に分析した。その結果、水素化脱硫の原料の種類により触媒表面に形成されたコークの化学組成が異なることがわかり、原料の種類によりコークの生成および成長の仕方が異なり、触媒の活性低下挙動が異なると推定された。

2. 実験

2.1 触媒の活性評価

ベンチスケールの HDS 装置を用いて LGO に LCO または RDS-GO をそれぞれ 15% 混合した原料について水素化脱硫を行い、CoMo 系触媒の水素化脱硫活性を評価した。活性評価条件を表 1 に示す。

表 1 活性評価条件

| | |
|---------|-------------------|
| 触媒 | CoMo 系水素化脱硫触媒 |
| 水素分圧 | 5.5 MPa |
| 液空間速度 | 1 h ⁻¹ |
| 水素/オイル比 | 200 NL/L |

2.2 触媒表面に形成されたコークの分析

ベンチスケールで触媒活性を評価した後、触媒表面に形成されたコークの量と質を評価するために、種々の分析技術を活用してコークを詳細に分析した。

分析に供した触媒は、水素化脱硫反応時間を 160、500、1,000、2,300 時間として、LGO に LCO を混合した原料および LGO に RDS-GO を混合した原料を用いて触媒活性評価を行った後に、HDS 装置より抜き出した。以下の (1)、(2) の分析を行うとともに、触媒に含まれる炭素の含有率測定を行った。なお、分析の前処理として、触媒に付着した油分を除去するためにトルエンを用いてソックスレー抽出を 12 時間行い、さらにペレット状の触媒をメノウ乳鉢で粉砕して粉末とした。

(1) 固体 ¹³C-NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 分析

固体 ¹³C-NMR を用いて触媒上に形成されたコークの芳香族性を算出した。測定は 500MHz NMR 装置を用いて CP/TOSS (Cross Polarization/Total Suppression of Sidebands) 法により行った。触媒表面に形成されたコークの炭素含有率と芳香族性から、以下の式 (1)、(2) を用いてコークの芳香族炭素の含有率を算出した。

$$\text{芳香族性} = \frac{\text{芳香族炭素由来ピークの面積}}{\text{脂肪族炭素および芳香族炭素由来ピークの面積}} \quad \text{式 (1)}$$

芳香族炭素含有率 = 芳香族性 x 炭素含有率 式 (2)

(2) DART-TOF-MS (Direct Analysis in Real Time -Time of Flight-Mass Spectrometry) 分析

コークの詳細な化学組成を明らかにするために、触媒表面に形成されたコークを DART-TOF-MS により分析した。粉末とした触媒を錠剤に成形し、550℃、He ガス流通下、ポジティブモードの条件で分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 触媒の活性評価

ベンチスケールの HDS 装置を使用して触媒の活性評価を行い、触媒活性の低下挙動を調べた結果を図 1 に示す。LGO に LCO を混合した原料を水素化脱硫すると触媒活性は急速に低下した。一方、LGO に RDS-GO を混合した原料を水素化脱硫すると、活性は緩やかに低下した。このように触媒活性の低下挙動は重油の原料の種類 (LCO, RDS-GO) により異なった。この結果を踏まえて、触媒の活性低下を抑制することを目指して、原料の種類により触媒の活性低下挙動が異なる原因の把握を試みた。

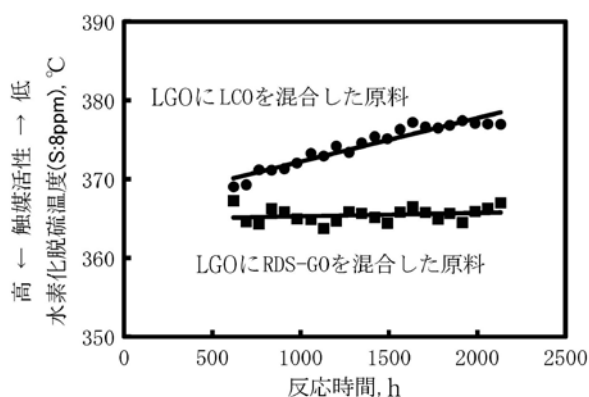


図 1 触媒の活性低下挙動

3.2 触媒表面に形成されたコークの分析

表 2 に反応時間と触媒中の炭素含有率の関係を示した。原料の種類により反応時間とともに炭素濃度の変化挙動が異なることがわかった。そこで、なぜこのような挙動を示すのか、また触媒表面に形成されたコークは原料の種類により生成、成長の仕方が異なるかを明らかにするために、LGO に重油の原料 (LCO, RDS-GO) を混合して種々の反応時間で水素化脱硫した触媒について固体 ^{13}C -NMR および DART-TOF-MS を活用してコークを詳細に分析した。その結果を以下に示す。

表 2 触媒中の炭素含有率

| 反応時間, h | 炭素含有率, mass% | |
|---------|-------------------------|----------------------------|
| | LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒 | RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒 |
| 160 | 4.8 | 4.7 |
| 500 | 6.0 | 4.1 |
| 1000 | 4.7 | 3.9 |
| 2300 | 7.7 | 4.8 |

(1) 固体 ^{13}C -NMR による分析結果

LCO を混合した原料を種々の反応時間で水素化脱硫した触媒の固体 ^{13}C -NMR スペクトルを図 2 に示す。全ての反応時間のスペクトルにおいて 2 本のブロードなピークが約 20ppm および約 130ppm に観測された。約 20ppm に観測されたピークは脂肪族炭素に、約 130ppm に観測されたピークは芳香族炭素にそれぞれ帰属する。これら 2 本のピークを用いてコークの芳香族性を計算した^{3), 4)}。LCO を混合した原料および RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒について、表 2 に示した触媒に含まれる炭素含有率と固体 ^{13}C -NMR 分析の結果から、図 3 に示す反応時間と芳香族炭素含有率との関係を明らかにした。芳香族炭素化合物はコーク生成の原因になり得ると報告されているため⁵⁾、この関係は重要である。LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒の芳香族炭素含有率は、反応時間とともに増加した。それに対して、RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒の芳香族炭素含有率は反応時間が増加してもほぼ一定であった。以上の結果から、LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒の表面に形成されたコークに含まれる芳香族化合物は、より多環化が進行していると推定される。それに対して、RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒は、コークの多環化が進行していないと推定される。

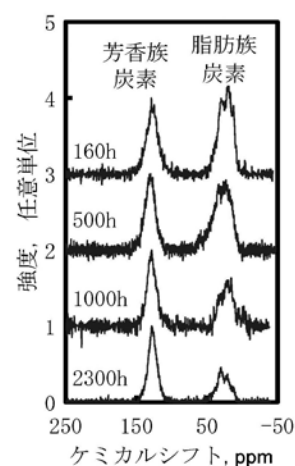


図 2 LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒の固体 ^{13}C -NMR スペクトル (スペクトルは 130ppm 付近の芳香族炭素のピークで規格化)

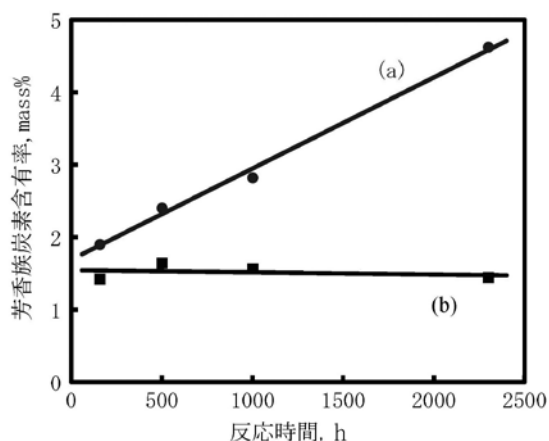


図3 反応時間と芳香族炭素含有率の関係
(a) LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒、
(b) RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒)

(2) DART-TOF-MS による分析結果

DART-TOF-MS を用いて触媒表面に形成されたコークに含まれる多環芳香族化合物について環数の決定を試みた^{6),7)}。DART-TOF-MS 分析データを解析して、図4に示すような、多環芳香族化合物に含まれる炭素原子の数と分子の不飽和度の指標である DBE (Double Bond Equivalent)^{8),9)} の関係を得た。炭素原子の数と DBE の値から化合物の環数を求めることができ、関係図において、炭素原子の数が一定のとき DBE が大きいほど芳香族化合物がより多環であることを示す。なお、DBE は式(3)を用いて計算する。

$$\text{DBE} = \text{C} - \text{H}/2 + \text{N}/2 + 1 \quad \text{式(3)}$$

C: 炭素原子の数

H: 水素原子とハロゲン原子の数

N: 窒素原子の数

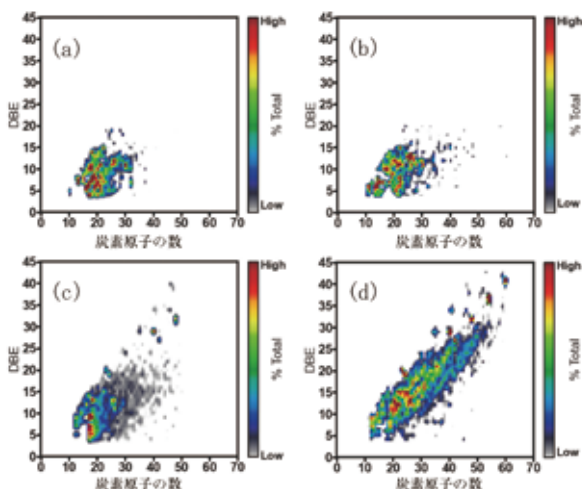


図4 コークに含まれる多環芳香族化合物の炭素原子の数と DBE の関係
(RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒に形成されたコーク (a) 160 時間、(b) 2300 時間; LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒に形成されたコーク (c) 160 時間 (d) 2300 時間)

LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒は、反応時間が長くなるとコークに含まれる多環芳香族化合物の環数が増加することがわかった。反応時間が 160 時間のときは、触媒の表面に形成されたコークは約 3 ~ 8 環の多環芳香族化合物から成り、反応時間が 2,300 時間では、約 2 ~ 13 環の多環芳香族化合物から成っていた。それに対して、RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒は、反応時間によらずコークは約 4 ~ 7 環の多環芳香族化合物から成っていた。

以上の結果から、LCO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒はコークが生成および成長し易く、多環化がより進んだ多環芳香族化合物から成るため、触媒活性が急速に低下すると推定される。これに対して、RDS-GO を混合した原料の水素化脱硫に用いた触媒はコークが生成および成長しづらく、多環化が進みにくいため、触媒活性の低下が緩やかであると推定される。

4. まとめ

- (1) 軽油原料に異なる重油原料を混合して得た 2 種類の原料をそれぞれ水素化脱硫した際に用いた CoMo 系水素化脱硫触媒について触媒表面に形成されたコークを詳細に分析し、原料によりコークの化学組成が異なることを明らかにした。
- (2) コークの化学組成の分析結果から、水素化脱硫する原料によりコークの生成および成長の仕方が異なり、これが触媒の活性低下挙動に影響を与えると推定された。

なお、本研究は経済産業省の補助金により JPEC が実施する技術開発事業の一環として行われた。

— 参考文献 —

- 1) E. Furimsky, M. Nielsen, P. Jurasek; *Energy Fuels*, 9, 439 (1995).
- 2) M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye; *Catal. Today*, 109, 49 (2005).
- 3) H. Sfihi, M. F. Quinton, A. Legrand, S. Pregermain, D. Carson, P. Chiche; *Fuel*, 65, 1006 (1986).
- 4) S. Baba, H. Matsui, T. Nakamura; *J. Fuel Soc. Jpn.*, 70, 1151 (1991).
- 5) H. Seki, M. Yoshimoto; *Fuel Process Technol.*, 69, 229 (2001).
- 6) W. Zhang, J. T. Andersson, H. J. Räder, K. Müllen; *Carbon*, 95, 672 (2015).
- 7) J. Kong, X. Wei, Z. Li, H. Yan, M. Zhao, Z. Zong; *Fuel*, 171, 151 (2016).
- 8) R. P. Rodgers, A. M. McKenna; *Anal. Chem.*, 83, 4665 (2011).
- 9) X. Fan, L. Chen, S. Wang, Y. Qing, X. Wei, Y. Zhao, A. Zheng, J. Zhu, C. You; *Anal. Lett.*, 47 2012 (2014).