

報 文 1

# 焼成型軽油脱硫触媒の開発と実用化

中央技術研究所 燃料研究所 プロセス・触媒グループ よしだ まさのり  
吉田 正典



## 1. はじめに

原油には硫黄分 (S 原子として) が一般的に 2 mass% 以上含まれる一方で、原油から生産されるガソリン、灯油、軽油などの燃料油には、硫黄分含有率が規制されている。硫黄分規制は、環境対策の観点から、年代ごとに厳しくなった。本稿で扱うディーゼル軽油を例にとれば、日本国内の硫黄分の含有率は、'97 年から 500 massppm 以下、'04 年には 50massppm 以下となった。さらに '07 年には自動車排ガス浄化技術へ燃料面から貢献するとして、10 massppm 以下 (サルファフリー) にまで低減し、現在に至っている。これまでに製油所では脱硫装置の増強などにより対応しているが、高活性な触媒に対する期待も大きい。

ディーゼル軽油の主原料は、常圧蒸留塔から留出する直留軽油である。表 1 に、直留軽油の代表性状を示す。硫黄分は 1 mass% 前後あり、現在の規制の 10 massppm 以下を達成するためには、脱硫装置において 99.9% を超える脱硫率を満たさねばならない。この脱硫率は他の石油留分の脱硫に比べるとはるかに高い。

表 1 直留軽油の代表性状

物性	値
沸点範囲	260 ~ 360℃
硫黄分	1 mass% 前後
密度 @15℃	0.82 ~ 0.85 g/cm <sup>3</sup>
動粘度 @30℃	4 ~ 6 mm <sup>2</sup> /s

軽油脱硫における重要なポイントを 2 点挙げる。一つ目のポイントは難脱硫黄化合物の存在である。4,6-ジメチルジベンゾチオフェン (以下、4,6-DMDBT; 沸点 365℃) がその代表例である。硫黄化合物中の硫黄原子が触媒活性点に吸着することにより脱硫反応は進行するが、4,6-DMDBT の場合、2 つのメチル基が立体障害となるため、直接的な硫黄原子の引き抜きは起こりにくい (図 1)。このような難脱硫黄化合物の脱硫には、芳香族の水素化経路で立体障害を緩和することが有効である<sup>1)</sup>。よって触媒には、硫黄原子を引き抜く機能だけでなく適度な芳香族水素化能が求められる。このような難脱硫黄化合物が軽油

中には硫黄分が 500 massppm 以上 (沸点範囲等による) 含有されることから、脱硫の難易度は高い。

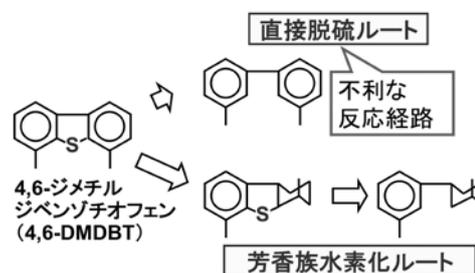


図 1 4,6-DMDBT の脱硫反応経路

軽油脱硫の二つ目のポイントとして、分解系基材の混合処理による運転制約が挙げられる。分解系基材とは、残油 (常圧蒸留塔や減圧蒸留塔の塔底分など) を触媒分解や熱分解させることにより生成する副産物を指す。軽油留分相当の分解系基材の代表例として、流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking; FCC) 装置から留出する LCO (Light Cycle Oil) がある。近年の国内石油製品の需要変化から、LCO のような分解系基材を直留軽油に加えて、軽油脱硫装置で処理する機会が増えている。一般的に分解系基材には、触媒被毒物質となる塩基性窒素分や芳香族分が多く含まれていることから、同一生成油硫黄濃度を得るためには、分解系基材処理時に必要な反応温度は高くなる。さらに温度上昇に伴い脱硫触媒のコーク劣化が促進されてしまう。一方で、装置の設計温度や硫黄分以外の色相等の製品品質確保の観点から、運転温度の上限が定められている。以上のことから、分解系基材処理は運転可能な反応温度域を狭め、運転可能期間を短くするという装置運転面の難点がある。よって、今後の原料多様化に対応するためにも、脱硫触媒の高活性化により反応温度を下げ、長寿命化を図ることは必須の課題である。

## 2. 脱硫触媒の一般知識

脱硫触媒の主活性金属は、モリブデン (あるいはタンゲステン) である。さらに助触媒成分としてコバルトやニック

ルが用いられる。これらの金属種がアルミナなどの高表面積担体に分散した状態で担持され触媒となる。触媒は硫化処理により活性化される。活性点の構造モデルは諸説あるが、現在 Co (Ni)-Mo-S モデルが広く受け入れられている<sup>2)</sup>。図 2 に、Co-Mo-S モデルを示す。主活性種である MoS<sub>2</sub> は、S-Mo-S と層状の結晶を基本としており、場合によりこの層が積層構造をとる。この MoS<sub>2</sub> のエッジ部位にコバルトやニッケルが配位しており、この活性点上で、硫黄原子の引き抜き反応や芳香族水素化反応が起こる。

さらに活性点の性質は、担体との相互作用により異なることが提唱されている。性質の違いは芳香族水素化能の強さにあらわれる。分類として、担体との相互作用が強い MoS<sub>2</sub> を Type-I、逆に相互作用が弱い (もしくは無い) MoS<sub>2</sub> は Type-II と称される。Type-II はより芳香族水素化能が高い<sup>3)</sup>。多層構造の MoS<sub>2</sub> において、担体との相互作用を持つ第一層目が Type-I であったとしても、第二層目以上は Type-II に属することになる。

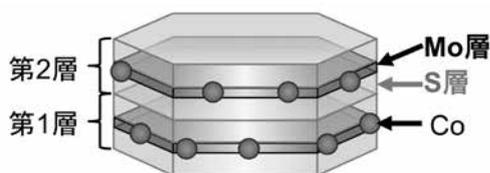


図 2 Co-Mo-S モデル

なお触媒調製方法を工夫することにより、Type-II MoS<sub>2</sub> を選択的に発現させることが可能である。従来の触媒調製では、活性金属成分の担体への含浸担持後、水分除去を目的とした乾燥を経て、高温焼成が施される。最終工程の高温焼成において、モリブデンは酸化物の状態になると同時に担体と化学結合 (相互作用) を形成することになる。硫化処理された後もモリブデンと担体との相互作用は残ることから、焼成された触媒には Type-I が存在する。よって、すべての活性点を Type-II MoS<sub>2</sub> にするのであれば、焼成工程を省略すれば良い。本稿では、焼成工程を経て製造される触媒を焼成型触媒、焼成工程を省いて製造される触媒を非焼成型触媒と呼ぶこととする。非焼成型触媒は強い芳香族水素化能を持つことから、難脱硫黄化合物の脱硫に対して有利に働く。先述の通り、サルファフリー軽油を製造する観点で、触媒の芳香族水素化能は着目すべき機能である。このため、非焼成型触媒は近年世界的にシェアを伸ばしており<sup>4),5)</sup>、日本国内の軽油脱硫装置の半数以上で採用されているとみられる。

しかしながら非焼成型触媒は、初期の活性は高いものの、活性金属が担体上に固定化されていないため金属凝集と考えられる大きな初期劣化があり、触媒寿命まで考慮すると慎重に判断しなければならない。また芳香族を過剰に水素化する傾向があることから、副原料である水素の消費量が增大する欠点を持つ。さらにもう一つの欠点とし

て、触媒再生に手間がかかる事である。脱硫装置から抜き出された触媒は、再生処理を施すことによって再利用することが多い。触媒はコーク堆積により失活することから、コークを燃焼除去することにより活性は回復する。しかし非焼成型触媒中の活性金属は担体上で固定化されていないため、コークが燃焼するような高温に曝されると、活性金属の凝集が起こりやすい。よって、この触媒の再生品に新品なみの活性を求める場合には、活性金属の再分散を目的とした特殊処理が追加工程として必要となる。

### 3. 触媒改良

#### 3.1 触媒開発コンセプト

これまでに当社研究所では、硫黄分規制ならびに製油所のニーズに対応するため、脱硫触媒の開発を行ってきた。過去の触媒開発では、モリブデンの分散性を保ちながら担持量を増加させることが一つのポイントであった。その手段として担体の表面積向上に着目し、担体の調製方法や添加物を工夫することで触媒の実用化を果たした実績がある。

新たに触媒開発を行うにあたり、従来の焼成型触媒の開発を継続することとした。これは、非焼成型触媒は水素消費コストおよび触媒再生コストの観点で生産性を悪化させる、と判断したことによる。焼成型触媒であっても芳香族水素化能を有しており、現に焼成型触媒であっても、サルファフリー運転に対応している。重要なポイントは過剰な芳香族水素化能ではなく、あくまで活性点の数であると考えた。但しモリブデンの担持量の増加に頼るのではなく、従来以上のモリブデン高分散担持を目標に掲げた。

担持金属の分散性には、触媒調製に用いる金属含浸液と担体、それぞれの性質が影響する。金属含浸液中のモリブデン錯体は、水溶液の pH、金属濃度、および助触媒成分との共存などにより、モリブデンの 7 核や 12 核の錯体に代表される様々な構造をとることが知られている<sup>6)</sup>。さらに、モリブデンに配位するキレート剤を共存させることにより、モリブデン錯体の構造を制御する方法が広く知られており、クエン酸、EDTA (エチレンジアミン四酢酸)、エチレングリコールなどがキレート剤として使用されている。非焼成型触媒はこのキレート剤を利用し、担持後も活性金属が凝集することなく、高分散状態を維持している。

#### 3.2 担体の改良

キレート剤に対して、我々は担体を改良することによってモリブデンの高分散担持を目指し、担体主成分であるアルミナ中でモリブデンのアンカーとして作用する添加物を探索した。このアンカー作用を発現させるために、モリブデンと担体種との相互作用の強さに着目した。例えば、触媒担体として広く用いられるアルミナとシリカを比較すると、アルミナはシリカよりもモリブデンとの相互作用が強いことが知られている。よって、アルミナ-シリカから成る複合

酸化物をモリブデンの担体とした場合、担持されたモリブデンの大部分はアルミナ上に存在すると考えられる。アルミナ中で、アルミナより相互作用が強い金属成分を可能な限り大量に、かつ高分散に含有させることができれば(あくまで主成分はアルミナ)、この物質がモリブデンのアンカーとして作用し、モリブデンを高分散に担持することが可能になると考えた。図3に、そのイメージ図を示す。注目した物質は、成分A(周期表第4族元素)である<sup>7)</sup>。

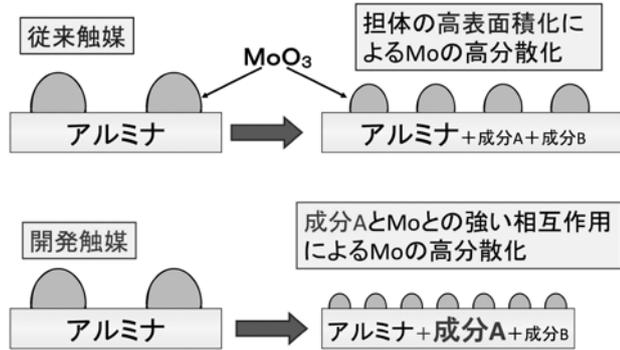


図3 開発コンセプトのイメージ図

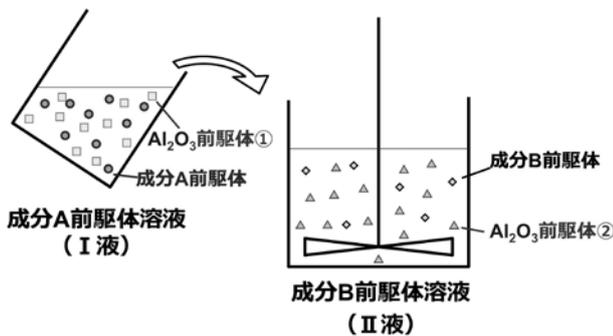


図4 成分A含有担体のゲル調製イメージ

図4に、成分Aを含有したアルミナ担体のゲル調製イメージを示す。まず、アルミナ前駆体①と成分A前駆体が共存する溶液(I液とする)と、アルミナ前駆体②と成分B(第3成分)が共存する溶液(II液)を調製する。続いてI液をII液に加えることにより、ゲルの生成が進行する。ここで、混合前の溶液中で各成分が分散性を維持することが重要になる。しかしながら、多成分担体の従来調製方法では成分A前駆体は凝集しやすく、担体が完成した時点で成分Aが高分散状態を維持するには、成分Aの含有率は数mass%が限界であった。これは、従来法のままで成分Aを増量すると、I液調製段階で成分A前駆体の凝集・析出が進行してしまうことによる。

そこで、I液中のアルミナ前駆体①および成分A前駆体がそれぞれイオン状態で安定化できるように、成分A前駆体の濃度などを改良した。さらに、II液についても、

前駆体濃度や溶液のpHなども最適化した。その結果、成分A含有量を数十mass%まで増加しても、アルミナ中で成分Aは分散性を維持することが可能となった。図5に、調製方法改良前後の成分A含有アルミナ担体のXRD(X線回折)スペクトルを示す。なお、2つの担体の組成は同一で、成分Aを数十mass%含有している。従来調製法では成分Aに帰属される回折ピークが確認されることから、アルミナ中で成分Aが凝集・結晶化していることがわかる。一方で、改良調製法では、成分Aの回折ピークは確認されないことから、調製方法の改良により成分Aの分散性が飛躍的に向上したことが示唆される。このような種々の調製条件の改良により、期待する物性の担体調製に成功した。

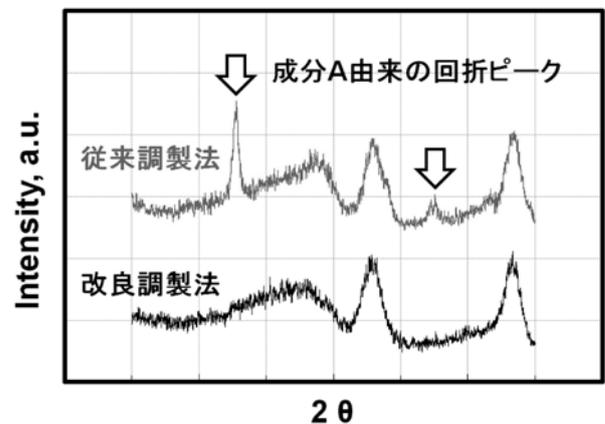


図5 成分A含有担体のXRDスペクトル

### 3.3 開発触媒の脱硫性能

この改良担体調製法を用いて担体中の成分A含有率が異なる触媒を調製し、これらの脱硫活性から最適な担体組成を決定した。さらにモリブデンの担持量およびCo/Mo比を最適化させたCoMo系試作触媒を見出した(開発触媒<sup>8)</sup>)。図6に、直留軽油を原料とした脱硫試験での開発触媒の性能をアレニウスプロットで示す。比較対象として、サルファフリー対応時に開発し商業装置に導入された触媒(従来触媒:焼成型)を用いた。開発触媒は、従来触媒に比べ担持金属量を15%低減しているにもかかわらず、活性を20%向上した。また、生成油の性状も従来触媒同等であることを確認できた。なお、水素消費量は従来触媒同等であることも確認した。

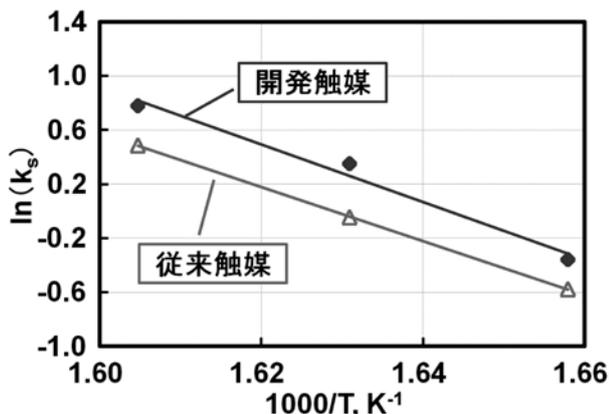


図6 開発触媒の脱硫活性

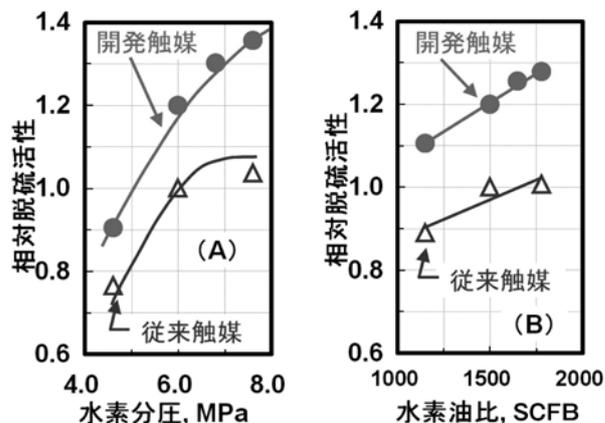


図8 脱硫活性の反応条件依存性  
(A) 水素分圧 (B) 水素油比

### 3.4 開発コンセプトの確認

この開発触媒が設計思想に合致した触媒であることを確認するため、硫化後の開発触媒の  $\text{MoS}_2$  層数を透過型電子顕微鏡で観察した。図7に、 $\text{MoS}_2$  粒子1つあたりの層数の分布を示す。第1層だけで形成される  $\text{MoS}_2$  粒子の割合を比較すると、従来触媒ではその割合が約60%であるのに対し、開発触媒では約80%であり、開発触媒中のモリブデンは、狙い通り従来触媒より高分散に担持されたことが示唆される。

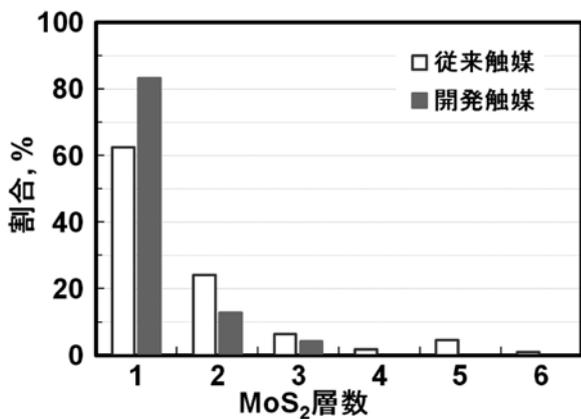


図7 触媒の  $\text{MoS}_2$  層数の分布

### 4. 商業化に向けた検討

一口に「軽油脱硫装置」といっても、製油所によって反応条件は異なる。実用化に向けた次の段階として、開発触媒の汎用性を確認する必要がある。特に水素分圧および水素油比(原料油通油量当たりの水素供給量)は幅が広い。図8に、開発触媒と従来触媒の水素分圧(A)および水素油比(B)の依存性を示す。(A)及び(B)図において、それぞれ従来触媒の水素分圧6.0MPaおよび1,500SCFBの脱硫活性を基準とした相対活性で活性を比較した。どの条件においても、開発触媒は従来触媒よりも高活性を示しており、想定する全ての反応条件下において使用できることを確認した。

### 5. 商業装置での運転実績

本開発触媒は、これまでに当社の5製油所、軽油脱硫装置6基への導入に及んでいる。さらに3基の灯油脱硫装置にも導入された。

図9に、商業装置での開発触媒の運転実績を示す。比較対象として、同一装置での他社非焼成型触媒の運転実績を併せて示す。運転開始直後の開発触媒の反応温度は非焼成型触媒よりも約10℃高い。しかしながら、開発触媒の劣化速度は緩やかであり、運転中盤で非焼成型触媒の反応温度と同等となった。運転終盤にかけても開発触媒の劣化は緩やかで、最終的に開発触媒の反応温度は非焼成型触媒の反応温度を下回った。さらに、開発触媒使用時のLCO総処理量は、非焼成型触媒使用時の1.6倍となった。

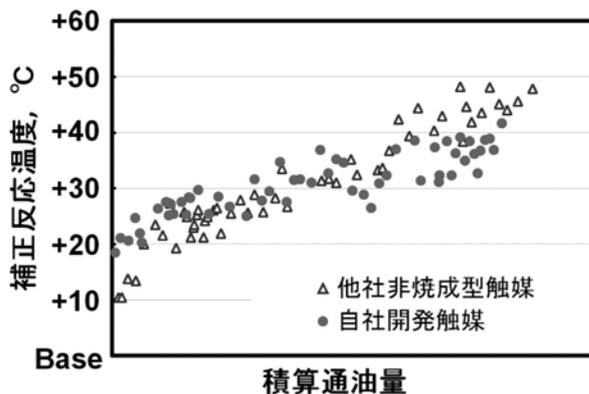


図9 開発触媒の商業装置運転実績

総合的に開発触媒の性能が他社非焼成型触媒よりも優れていることを、商業装置の運転実績から確認することができた。図の補足として縦軸の補正反応温度について説明する。商業装置では、原料性状を含めた運転条件が変動しうるため、必要な反応温度も変動する。このような中、触媒活性を評価・管理するためには、パラメーターを用いて、運転実績から一定の運転条件における反応温度に変換す

ると都合が良い。このように変換された温度を補正反応温度と呼ぶ。

また、この改良担体の調製技術は、灯油用および減圧軽油用の脱硫触媒の開発にも活用されており、それぞれの開発触媒は商業装置で現在使用され、期待通りの性能を発揮している。

## 6. 再生触媒の性能

3章に記載の通り、脱硫触媒は再利用されることが多い。安価な再生触媒の使用は製油所の競争力強化の一つの手段である。開発触媒の再生品は新品対比で90%以上の脱硫活性を示すことを確認している。すでに商業装置での再生品利用も進んでおり、これまでに当社の軽油脱硫装置3基に充填されており、想定通りの活性を示している。

## 7. おわりに

我々は、製油所で運用しやすい触媒は何であるかを念頭に置き、触媒開発を続けている。そのような中で焼成型触媒の利点を生かしつつ、活性金属の高分散担持を目指した。本触媒開発のポイントは以下のとおりである。

- ① ゲル調製法の改良による、アルミナ中での成分Aの高分散化
- ② ①の担体を利用したモリブデンの高分散担持と大幅な活性向上

商業装置に導入された本開発触媒は、他社触媒同等以上の性能を示し、再生利用についても十分な性能であることを確認した。

なお、本報に述べた技術開発はその業績が認められ、(公益社団法人)石油学会より平成26年度技術進歩賞を、(一般社団法人)触媒学会より平成28年度学会賞(技術部門)を受賞した。

### — 引用文献 —

- 1) Farag, H. et. al.; *Appl. Catal. A*, 194-195, 147 (2000)
- 2) H.Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth (Eds.); *Hydrotreating Catalysis*, Springer-Verlag, Berlin, (1996)
- 3) Berhault, G., et. al.; *Appl. Catal. A*, 345, 80 (2008)
- 4) Lélías, M. A., et. al.; *J. Catal.*, 267, 14 (2009)
- 5) Eijsbouts, S.; *J.Catal.*, 229, 352 (2005)
- 6) van Dillen, A. J., et al.; *J. Catal.*, 216, 257 (2003)
- 7) *Joshi, Y. V.*, et. al.; *J. Catal.*, 257, 71 (2008)
- 8) 特許 5517541号