

水素化脱硫触媒の再生による活性低下原因の解明

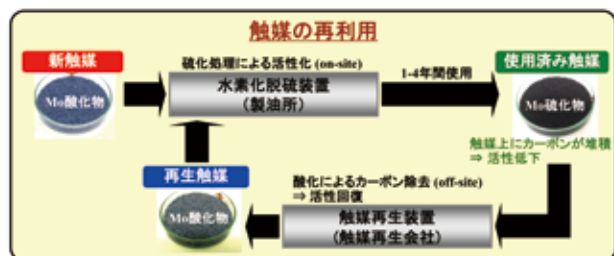
中央技術研究所 試験分析センター いわなみ よしむ
岩波 睦修



1. はじめに

1.1 背景

製油所の脱硫装置で使用される水素化脱硫触媒は原料油に由来するカーボン（炭素）等が触媒上に堆積することが原因で徐々に活性（脱硫性能）低下し、触媒を交換する必要が生じる¹⁾。交換で装置から抜き出された使用済み触媒は廃棄物削減の観点から廃棄せず、活性を回復させて再利用される（再生）。触媒の再生は、活性低下原因の一つである触媒上に堆積したカーボンを一定量以下となる条件で酸化（燃焼）除去することにより行われる。しかし、再生すると触媒は活性が新触媒に比べて低くなる欠点があった。



そこで、本研究では水素化脱硫触媒の再生による活性低下を抑制すること、すなわち活性回復率を最大化するための知見を得ることを目的に、分析技術を活用して再生による活性低下原因の解明を試みた。

1.2 脱硫触媒の活性化および再生

活性金属として担持したモリブデンが酸化物（Mo 酸化物）である新触媒を水素化脱硫装置に充填した後、同装置内で硫化処理による活性化を行い、担持金属モリブデンを硫化物（Mo 硫化物）にして脱硫活性を発現させる。長時間使用によりカーボン等が触媒へ堆積して脱硫活性が低下したため装置から抜き出された使用済み触媒は、カーボンの酸化除去を行うため触媒再生装置で再生される際、担持金属モリブデンが硫化物（Mo 硫化物）から酸化物（Mo 酸化物）へと変換し、再生触媒となる。モリブデンが酸化物となった再生触媒は水素化脱硫装置に充填され、新触媒と同様な活性化が行われて使用される。

2. 実験

2.1 試料

以下に示すコバルト、モリブデンを活性金属として担持した（以下、CoMo 系）水素化脱硫触媒を実験に使用した。

- (1) 新触媒
- (2) 製油所の軽油脱硫装置において2年間使用した後、装置から抜き出した使用済み触媒
- (3) 上記使用済み触媒を工業スケールで再生した再生触媒（以下、工業再生触媒）
- (4) 上記使用済み触媒を実験室スケールで再生した再生触媒（以下、実験室再生触媒）

2.2 実験室スケールの触媒再生

先ず、前記2.1(2)の使用済み触媒に付着している油分を電気炉を用いて N_2 気流下、所定の温度と時間で除去した。次に、電気炉を用いて空気気流下、工業スケールの再生と関連のある表1に示した条件で触媒を再生して、前記2.1(4)の実験室再生触媒を得た。

表1 実験室スケールの触媒再生条件

触媒量, g	100
空気流量, L/min	2
再生時間, h	5

2.3 活性の評価

新触媒および実験室再生触媒についてベンチスケールのプラントを用いて表2に示す条件で水素化脱硫活性を評価した。

表2 水素化脱硫活性の評価条件

原料油	直留軽油
反応温度, °C	360, 370, 380
水素分圧, MPa	6.0

2.4 分析

新触媒、使用済み触媒、工業再生触媒および実験室

再生触媒の状態、構造を把握するために、以下の分析を行った。

触媒上に堆積した炭素の濃度測定、担持金属の凝集性がわかる透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) 観察、エネルギー分散型 X 線分光分析法 (EDX: Energy Dispersive X-ray spectroscopy) による元素濃度分布分析、触媒に存在する結晶性物質の構造がわかる X 線回折 (XRD: X-Ray Diffraction) 分析および担持金属の構造がわかる広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure) 分析²⁾を行った。

分析条件を以下に示す。

(1) 炭素濃度測定

ペレット状の触媒をメノウ乳鉢を使用して粉碎し粉末とし、炭素分析装置を使用して表 3 に示した条件で触媒上の炭素濃度を測定した。

表 3 炭素濃度測定条件

測定方式	赤外線吸収法
試料量, g	0.5
燃焼温度, °C	800
分析時間, sec	40

(2) TEM

ペレット状の触媒を集束イオンビーム法により表層部を薄片化して表 4 に示した条件で TEM 観察を行った。

表 4 TEM 観察条件

電子銃	LaB ₆
加速電圧, kV	200

(3) XRD 分析

ペレット状の触媒をメノウ乳鉢を使用して粉碎して粉末とし、表 5 に示した条件で XRD 分析を行った。

表 5 XRD 分析条件

X 線源	Cu K α
管電圧, kV	50
管電流, mA	200
光学系	集中法
スリット	
DS, deg	1/2
SS, deg	1/2
RS, mm	0.15

(4) EXAFS 分析

EXAFS 分析を行うためには、通常、放射光と呼ばれる非常に強力な連続 X 線を利用する必要がある。本研究

では高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設 Photon Factory-Advanced Ring (PF-AR) の実験ステーション NW-10A を利用して EXAFS 分析を行った。

ペレット状の触媒をメノウ乳鉢を使用して粉碎し粉末とした後、粉末を加圧成形してディスク状試料を得て表 6 に示した条件で EXAFS 分析を行った。

表 6 EXAFS 分析条件

吸収端	Mo K
測定モード	透過法
分光結晶	Si (311)
フーリエ変換積分範囲, Å ⁻¹	3-14

3. 結果

3.1 触媒の状態の変化

工業再生触媒は新触媒と比較して活性が低いので、活性を支配している担持金属 (Mo, Co) に着目して新触媒、使用済み触媒、工業再生触媒について TEM 観察を行い、担持金属の凝集性に差異がないか調べた (図 1)。その結果、工業再生触媒では新触媒および使用済み触媒には認められない約 0.1 μm の凝集物が認められた。さらに、TEM/EDX 分析により元素濃度分布分析を行った結果、凝集物は Mo と Co の分布が対応していることがわかった。

そこで、工業再生触媒で認められた凝集物をさらに詳しく調べるために、新触媒、使用済み触媒および工業再生触媒について XRD 分析を行った。その結果、工業再生触媒には新触媒および使用済み触媒にない CoMo 複合酸化物の結晶が生成していることがわかった (図 2)。よって、工業再生触媒に認められた凝集物は CoMo 複合酸化物の結晶であると推定された。

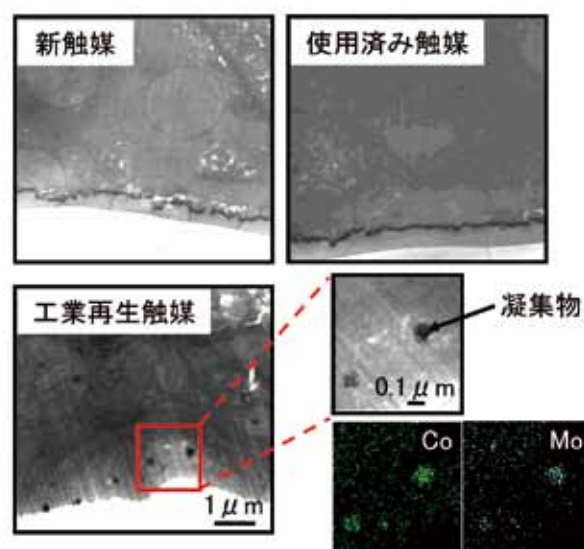


図 1 触媒の TEM 観察および EDX 分析の結果

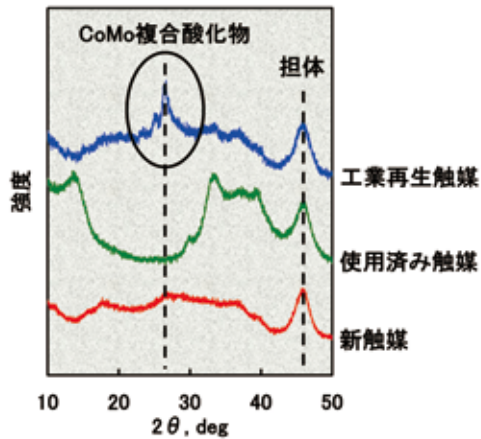


図2 触媒のXRDパターン

以上の結果から、使用済み触媒を再生することによりCoMo複合酸化物の結晶(凝集物)が生成し、この結晶が、工業再生触媒が新触媒と比較して活性が低いことに関与していると推定された。そこで、触媒を再生した後の活性低下原因を解明するために、CoMo複合酸化物の結晶の生成、成長に影響を与えると考えられる再生温度を変化させて実験室スケールで再生を行って得た実験室再生触媒について活性、担持金属の化学状態、構造との関係を調べた。3.2にその結果を示す。

3.2 実験室スケールで得た再生触媒

3.2.1 実験室再生触媒の活性評価

使用済み触媒を種々の温度で再生した実験室再生触媒について活性評価を行い、新触媒の活性を1として活性回復率を求めた(図3)。その結果、活性回復率は再生温度により大きく異なり、再生温度が高くて、低くても活性回復率が低く、活性回復率が0.95以上と高い再生温度領域があることがわかった。再生温度により活性回復率が異なる原因は3.1に示したCoMo複合酸化物の生成が関係していると考えられるので、次にXRD分析を行ってCoMo複合酸化物の生成を確認した結果を示す。

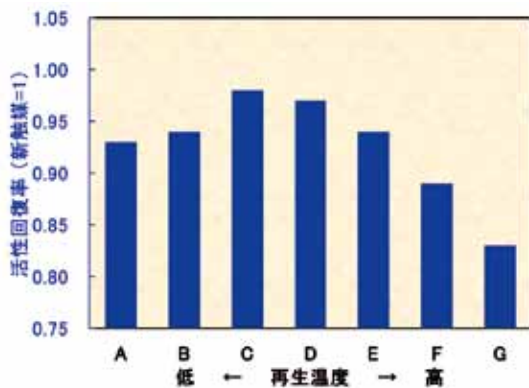


図3 実験室再生触媒の活性回復率の再生温度依存性

3.2.2 実験室再生触媒の分析

(1) XRD分析

種々の温度で再生した実験室再生触媒についてXRD分析を行った結果、再生温度によりXRDパターンが異なり、より高温で再生した実験室再生触媒は新触媒、使用済み触媒に認められなかったピークが観測された(図4)。化合物同定の結果、ピークはCoMo複合酸化物の結晶に由来することがわかった。このことから、使用済み触媒をより高温で再生するとCoMo複合酸化物の結晶が生成することがわかった。

さらに、再生温度とCoMo複合酸化物の結晶に由来するピーク強度の関係を調べた結果、再生温度がより高温ほどCoMo複合酸化物のピークの強度が増大し、CoMo複合酸化物の結晶が生成、成長が進行していることがわかった(図5)。また、この結晶の生成、成長の進行に伴い、活性回復率が低下した。

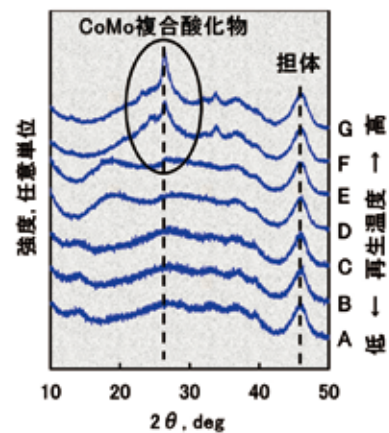


図4 実験室再生触媒のXRDパターン

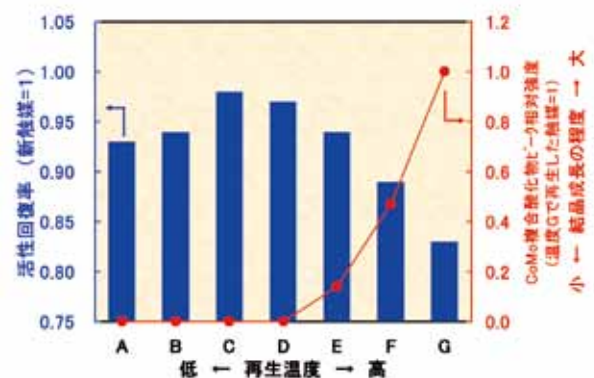


図5 実験室再生触媒の活性回復率およびCoMo複合酸化物の由来ピーク強度の再生温度依存性

なお、実験室再生触媒を硫化処理により活性化を行って活性評価した後にXRD分析すると、CoMo複合酸化物に由来するピークは消滅し、新たに归属不明のピークが出現した。このことから、実験室再生触媒を硫化処理により活性化する過程でCoMo複合酸化物は別の化合物へ変化したと推定された。

一方、より低温で再生した場合、触媒上に堆積したカーボン(炭素)が十分に酸化除去されていないため、活性回復率が低い可能性がある。このことを確認するために、実験室再生触媒上に堆積しているカーボン濃度を測定した。次にその分析結果を示す。

(2) 炭素濃度測定

種々の温度で再生した実験室再生触媒の炭素濃度測定を行い、再生温度、活性回復率との関係を調べた(図6)。その結果、最も活性回復率の高い、温度Cで再生した触媒においてもカーボン(炭素)が高濃度で残存していることがわかった。カーボンが高濃度で残存しているにもかかわらず高い活性回復率を示す今回の結果は、これまでの考え方「使用済み触媒を再生して活性を最大限回復させるには、堆積したカーボンを完全に除去する必要がある」と異なる。

そこで、より低温で再生した際の活性低下原因を解明するために、先に示したXRD分析と比べてより微小な粒子(クラスター)の構造を調べることのできるEXAFS分析に着目し、担持金属の構造を調べた。次にその結果を示す。

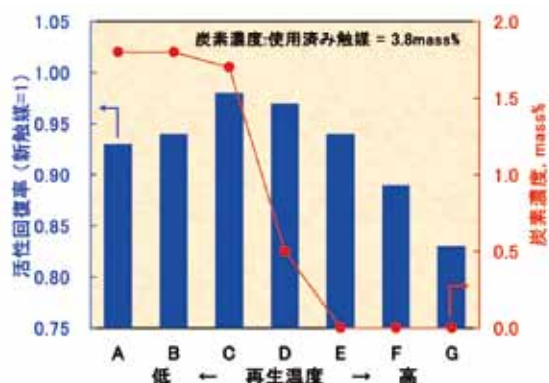


図6 実験室再生触媒の活性回復率および炭素濃度の再生温度依存性

(3) EXAFS 分析

新触媒、使用済み触媒および種々の温度で再生した実験室再生触媒についてEXAFS分析を行った。その結果、新触媒ではMo 酸化物の存在を示すMo-O原子間距離に相当するピークが認められ、使用済み触媒ではMo 硫化物の存在を示すMo-S原子間距離に相当するピークが認められた(図7)。また、実験室再生触媒は再生温度によりEXAFS フーリエ変換の形状が異なることがわかった。使用済み触媒は再生するとMo 硫化物が酸化されてMo 酸化物へ変化するので、実験室再生触媒に残存するMo 硫化物に着目して担持金属の構造の差異を調べた。すなわち、Mo 硫化物のクラスターサイズに関係すると考えられるMo-Sピーク強度を調べた。その結果、より低温で再生するとMo-Sピーク強度が高いことがわかった(図8)。このことから、より低温で再生すると、より大きなMo 硫化物クラスターが残存すると推定された。

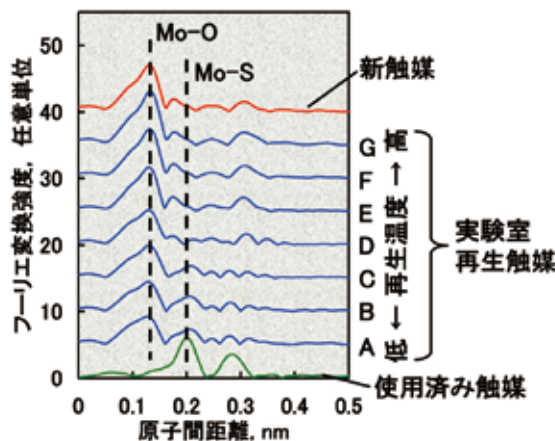


図7 実験室再生触媒のMo K吸収端EXAFSフーリエ変換

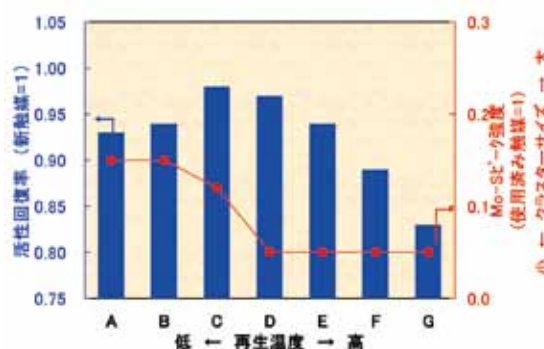


図8 実験室再生触媒の活性回復率およびMo 硫化物クラスターサイズの再生温度依存性

3.3 触媒再生による活性低下の原因

上記3.2に示した結果から活性低下原因を以下のとおり推定した。

より高温で再生した触媒を硫化処理により活性化すると、再生後に生成したCoMo複合酸化物が活性種であるMo 硫化物と異なる化合物へ変化するため、Mo 硫化物の生成が少なく、活性回復率が低下すると推定される。

一方、より低温で再生した触媒を硫化処理により活性化すると、再生後に残存した大きいMo 硫化物クラスターが成長し、生成するMo 硫化物が大きくなり、凝集するため、活性回復率が低下すると推定される。

これらのことから、CoMo複合酸化物の結晶の生成、成長がなく、かつ大きいMo 硫化物クラスターの残存がない条件で使用済み触媒を再生することにより、再生による触媒の活性低下を抑制できると期待される。

4. まとめ

製油所の軽油脱硫装置で使用したCoMo系水素化脱硫触媒について実験室スケールで再生を行い、触媒の担持金属(Mo)の状態、構造を分析することにより、以下のことを見出し、推定した。

- (1) 使用済み触媒を高温または低温で再生すると、再生後の触媒は新触媒に比べて活性が低下するが、活性回復率が大きくなる再生温度領域がある。
- (2) より高温で触媒を再生すると CoMo 複合酸化物が生成、成長する。活性化処理により同複合酸化物が Mo 硫化物（活性種）と異なる化合物へ変化するため、Mo 硫化物の生成が少なく、活性回復率が低下すると推定される。
- (3) より低温で触媒を再生すると大きい Mo 硫化物クラスターが残存する。活性化処理により同クラスターが成長し、生成する Mo 硫化物（活性種）は大きくなり、凝集するため、活性回復率が低下すると推定される。
- (4) CoMo 複合酸化物の結晶の生成、成長がなく、かつ大きな Mo 硫化物クラスターの残存がない条件で触媒を再生することにより、再生後の触媒の活性低下を抑制できると推定される。

今後は重質油の処理に用いられる NiCoMo 系水素化脱硫触媒についても今回と同様な検討を試み、再生温度、活性回復率、担持金属の状態、構造との関係を明らかにしていきたい。

なお、本研究の一部は経済産業省の補助金により、一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施した石油精製等高度化技術開発費補助金補助事業の一環として行い、また EXAFS 分析は大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所との共同研究において行った。

— 参考文献 —

- 1) 村上雄一 “触媒の劣化原因究明と防止対策” (2006) 技術情報協会
- 2) 太田俊明 “X 線吸収分光法 - XAFS とその応用 -” (2002) アイビーシー