

コバルト-モリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添加効果

(コスモ石油*・名古屋工業大学**) ○山田 晃*・関根 翼*・佐々木 里香*・羽田 政明**

1. 緒言

重油の需要減少が予想される中、重油を軽質油へ効率良く変換する技術が求められている。その一つとして、水素化脱硫装置において高温で重油を水素化分解するマイルドハイドロクラッキング(MHC)がある。水素化脱硫装置にはアルミナ担体に活性金属を担持した触媒が用いられるが、MHCの様な高温下ではコーク生成が助長されることから、触媒表面がコークで覆われることで活性劣化が顕著になってしまう。我々はこれまで水素化脱硫触媒の高性能化に向けた技術開発に取り組み、担体への亜鉛添加がニッケル-モリブデン(NiMo)系水素化脱硫触媒のコーク劣化抑制に有効であることを確認しており¹⁾、技術の応用を検討した。

本発表では減圧軽油(VGO)のMHCで用いられるコバルト-モリブデン(CoMo)触媒に亜鉛を添加し、VGOに対する反応影響評価と化学特性の変化を評価した結果について報告する。

2. 実験

2.1 触媒調製

亜鉛添加の効果を検証するため、亜鉛なしの触媒A及び亜鉛ありの触媒Bを試作した。それぞれアルミナ担体(担体A)、亜鉛含有アルミナ担体(担体B)を用い、Co/Moを含む溶液を含浸担持することにより調製した。なお、触媒中のCo/Mo濃度は両触媒とも同じ濃度となるよう調製した。

2.2 反応性確認

固定床流通式のリアクターに評価触媒を充填した後に、水素ガス、VGOを流通させた。運転初期は生成油硫黄分が一定になるように運転温度を変更(脱硫運転)し、後期は390℃一定で運転した(MHC運転)。

2.3 分析条件

NH₃TPDは粉末状サンプルを酸素1時間、Ar1時間600℃で前処理した。その後、0.5% NH₃/He1時間流通させ、Arパージを30分100℃で行い、NH₃を吸着させた。脱離挙動はAr流通下にて600℃まで10℃/minで昇温し、脱離ガスをQMSにより連続分析した。

CO吸着IRはディスク状に成型したサンプルを酸素中600℃で1時間酸化処理後、さらに600℃で排気処理を実施した。その後、室温で36 μmolのCOを吸着させ、排気した後にIRスペクトルを観測した。

3. 結果および考察

3.1 触媒活性影響評価

固定床流通式リアクターにおける触媒活性評価の結果を図1に示す。要求温度とは、目標の生成油硫黄濃度とするために必要な温度であり、リアクター温度とリアクター生成油硫黄分濃度の値から温度補正した値である。縦軸は(触媒Bの要求温度)-(触媒Aの要求温度)で示しており、マイナスであるほど触媒Bの活性が良いことを示す。

また、運転日数の経過に伴い要求温度差の値が拡大していることから触媒劣化(℃/日)も抑制されていることを確認した。水素化脱硫反応の副反応で生じるコークが触媒表面を覆うことで触媒劣化が進行するため、亜鉛添加によりコーク生成が抑制されたと考えられる。

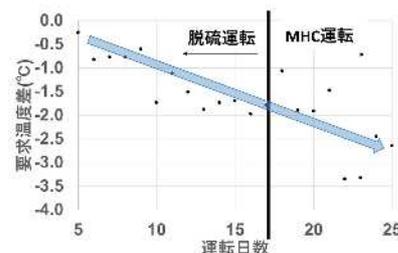


図1.触媒活性評価結果

3.2 亜鉛添加による触媒酸点への影響評価

図2に担体状態のNH₃TPDの結果示すが、NH₃脱離量や脱離温度は亜鉛添加により変化なかった。そこで、CO吸着IR分析による、ルイス酸点のタイプ別分析を行った(図3)。その結果、担体Bにて低波数側に存在するルイス酸点と帰属されるピーク(2191cm⁻¹)の消失が確認された。結果として、亜鉛添加により酸量の変化はなかったが、比較的弱いルイス酸が選択的に削減されることを確認した。

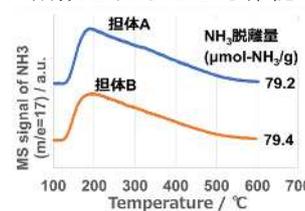
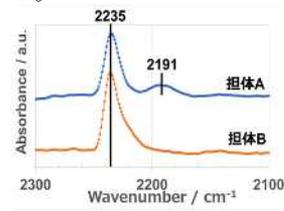
図2.NH₃ TPD 結果

図3.CO 吸着 IR 結果

以上より、CoMo触媒への亜鉛添加により比較的弱いルイス酸の削減を確認した。弱いルイス酸点の削減の結果、コーク生成が抑制されたため、触媒劣化度が抑制されたと考えられる。

1) Nakajima, N., *et al.*, *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).