

2021年11月12日(金)

E会場

石油精製

[2E01-04] 石油精製

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

09:15 ~ 10:15 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

[2E01] Co交換 H-BEA型ゼオライトを用いたジメチルスル  
フィドの分解

○門永 梨奈<sup>1</sup>、大島 一真<sup>2</sup>、山本 千智<sup>3</sup>、内田 明日香<sup>3</sup>、青木  
涼子<sup>4</sup>、里川 重夫<sup>5</sup> (1.成蹊大学 理工学研究院 里川  
(環境材料化学)研究室、2.九州大学 工学研究院 岸田研  
究室 助教、3.成蹊大学 理工学部 里川(環境材料化  
学)研究室 卒業生、4.成蹊大学 理工学部 里川(環境材料  
化学)研究室、5.成蹊大学 理工学部 里川(環境材料化  
学)研究室 教授)

09:15 ~ 09:30

[2E02] Rhと Pの担持状態を制御した SiO<sub>2</sub>担持リン化ロジウ  
ム触媒の水素化脱硫活性

○小野 太輝<sup>1</sup>、神田 康晴<sup>1</sup> (1.室蘭工業大学)

09:30 ~ 09:45

[2E03] コバルトーモリブデン系水素化脱硫触媒への亜鉛添  
加効果

○山田 晃<sup>1</sup>、関根 翼<sup>1</sup>、佐々木 里香<sup>1</sup>、羽田 政明<sup>2</sup> (1.コス  
モ石油株式会社、2.名古屋工業大学)

09:45 ~ 10:00

[2E04] 高性能な新規直脱触媒の開発

○新宅 泰<sup>1</sup>、山根 健治<sup>1</sup>、松元 雄介<sup>1</sup> (1.日揮触媒化成株式  
会社)

10:00 ~ 10:15

---

石油精製

## [2E01-04] 石油精製

座長:藤井 重孝(千代田化工建設(株))

2021年11月12日(金) 09:15 ~ 10:15 E会場 (函館アリーナ スタジオA)

---

### [2E01] Co交換 H-BEA型ゼオライトを用いたジメチルスルフィドの分解

○門永 梨奈<sup>1</sup>、大島 一真<sup>2</sup>、山本 千智<sup>3</sup>、内田 明日香<sup>3</sup>、青木 涼子<sup>4</sup>、里川 重夫<sup>5</sup> (1. 成蹊大学 理工学研究院 里川(環境材料化学)研究室、2. 九州大学 工学研究院 岸田研究室 助教、3. 成蹊大学 理工学部 里川(環境材料化学)研究室 卒業生、4. 成蹊大学 理工学部 里川(環境材料化学)研究室、5. 成蹊大学 理工学部 里川(環境材料化学)研究室 教授)

09:15 ~ 09:30

### [2E02] Rhと Pの担持状態を制御した SiO<sub>2</sub>担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

○小野 太輝<sup>1</sup>、神田 康晴<sup>1</sup> (1. 室蘭工業大学)

09:30 ~ 09:45

### [2E03] 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

○山田 晃<sup>1</sup>、関根 翼<sup>1</sup>、佐々木 里香<sup>1</sup>、羽田 政明<sup>2</sup> (1. コスモ石油株式会社、2. 名古屋工業大学)

09:45 ~ 10:00

### [2E04] 高性能な新規直脱触媒の開発

○新宅 泰<sup>1</sup>、山根 健治<sup>1</sup>、松元 雄介<sup>1</sup> (1. 日揮触媒化成株式会社)

10:00 ~ 10:15

## Co 交換 H-BEA 型ゼオライトを用いた ジメチルスルフィドの分解

(成蹊大\*・九州大\*\*) ○かどながりな門永梨奈\*・おおしまかずまさ大島一真\*\*・やまもとちさと山本千智\*・うちだあすか内田明日香\*・あおきりょうこ青木涼子\*・きとかわしげお里川重夫\*

### 1. 緒言

二酸化炭素排出量を抑えることが可能である家庭用燃料電池システムの原料として用いられる都市ガスには付臭剤として硫黄化合物が含まれているが、水蒸気改質触媒の触媒毒となるため予め取り除く必要がある。本研究ではジメチルスルフィド ( $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 、以下 DMS) を対象とし、水素を添加せずに硫化水素などの除去しやすい物質に転換することを目的としている。これまでアルミナにニッケルを担持して硫化させた NiS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や硫化処理が不要な H-BEA 型ゼオライト (Si/Al=18.5) が DMS 分解に高い活性を示すことを見出した<sup>1)2)</sup>。より DMS 分解能の高い触媒の開発を目指すため、H-BEA 型ゼオライトに各種金属を担持したところ Co/H-BEA が高活性を示した。本研究では Co/H-BEA において、詳細に反応温度の影響や Co 導入量と DMS の分解挙動との関係を調べることで、適切な反応条件および触媒の最適化の検討を行った。また、触媒上に形成された活性点構造とその役割についても検討した。

### 2. 実験

触媒は H-BEA 型ゼオライト (Si/Al=18.5、クラリアント触媒社製) と硝酸コバルト水溶液を用いて含浸法にて調製した。H-BEA 型ゼオライト 3.0 g に対してイオン交換水 100 mL とコバルト硝酸塩をコバルトの担持量が 2.8、2.1、1.4、1.1wt% になるよう加えた。50°C で攪拌し、減圧下 70°C で蒸発乾固させた後、110°C で 24 h 乾燥させ、400°C で 2 h 焼成して触媒とした。

DMS 分解試験は常圧固定層流通式反応器を用いて行った。触媒 100 mg を反応管 (6 mm i.d.) に充填し、反応温度は 300-500°C で行った。原料となる DMS 濃度は 100 ppm (N<sub>2</sub> balance)、流量は 100 mL min<sup>-1</sup> で供給し、出口ガスは GC-FPD および GC-FID を用いて分析した。

### 3. 実験結果および考察

Co(2.8wt%)/H-BEA ゼオライトを用いて各温度で DMS 分解試験を行い、適切な反応条件を検討した。Fig. 1 は、試験開始 4 h 後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。300°C では未反応の DMS の割合が 80% であり、ほとんど DMS 分解反応が起こっていないことが分かった。350°C では未反応 DMS は無いものの吸着した成分が半数を占めており、生成した H<sub>2</sub>S の割合は 15% であった。従って 350°C 以下

では、DMS 分解の反応性は低いことが分かった。400°C の場合は他の反応温度よりも H<sub>2</sub>S の割合が 70% と高いことから、分解脱硫に適した条件といえる。一方、450°C 以上では H<sub>2</sub>S に加え、再びメタンチオールが検出された。

続いて Co 担持量の検討を行った。Fig. 2 は各 Co 担持量の試験開始 4 h 後の出口ガス中の各硫黄成分存在割合を示している。Co を担持していない H-BEA ゼオライトでは H<sub>2</sub>S 生成量が 10% 以下であり、半数以上が未反応 DMS であった。一方で Co を担持した触媒はどれも H<sub>2</sub>S 生成量が 70% 以上であり、DMS 分解活性が向上した。特に Co(1.4wt%)/H-BEA ゼオライトが最も高い H<sub>2</sub>S 生成量を示した。

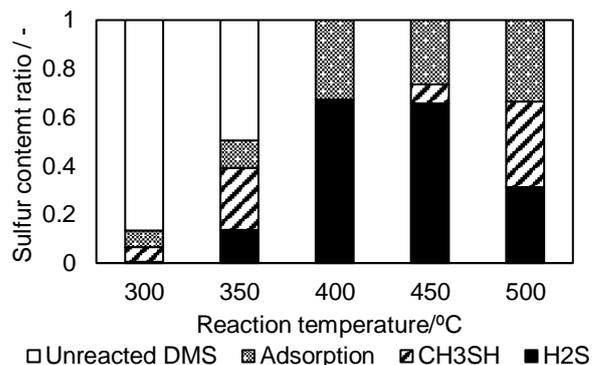


Fig. 1 Sulfur products distribution in the DMS decomposition test of Co(2.8wt%)/H-BEA at 4 h after the start of reaction.

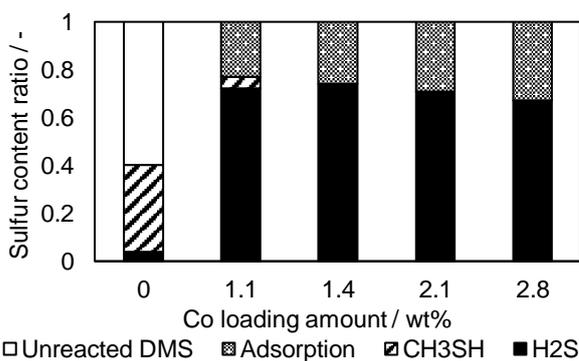


Fig. 2 Sulfur product distribution at 4 h after the start of the reaction in the DMS decomposition test with Co/H-BEA at each Co loading (400°C).

1) Shimoda, N., Koide, N., Kasahara, M., Mukoyama, T., Satokawa, S., *Fuel*, **232**, 485 (2018).

2) Oshima, K., Kadonaga, R., Shiba, M., Sohmiya, M., Satokawa, S., *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 27647 (2020).

# Rh と P の担持状態を制御した SiO<sub>2</sub> 担持リン化ロジウム触媒の水素化脱硫活性

(室蘭工大) ○小野 <sup>おの</sup> 太輝・<sup>たいき</sup> 神田 <sup>かんだ</sup> 康晴 <sup>やすはる</sup>

## 1. 緒言

環境規制の更なる強化に伴い、高性能な脱硫触媒の開発が求められている。当研究室では、Rh<sub>2</sub>P 触媒が工業触媒よりも高い活性を示すことを明らかにした<sup>1)</sup>。Rh<sub>2</sub>P 触媒について、種々の検討を行っているが、担持状態を変化させる研究については行っていない。今回は、触媒調製の際に Rh と P の担持順を変更することで、Rh と P の担持状態を変化させた。本研究では、SiO<sub>2</sub> 担持 Rh<sub>2</sub>P 触媒を共含浸法および逐次含浸法で調製し、Rh と P の担持状態が HDS 活性に与える影響について検討した。

## 2. 実験

触媒は Rh 源に RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O、P 源に NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> を用い、共含浸法および逐次含浸法で調製した。担体は SiO<sub>2</sub> で、担持量は Rh が 5 wt%、P が 1.5 wt% とした。共含浸法で調製した触媒を Rh-P 触媒と表記した。逐次含浸法では、P/SiO<sub>2</sub> を調製した後、Rh を担持することで調製し、Rh/P 触媒と表記した。チオフェン HDS 反応は、0.1 g の触媒を 450-700 °C で H<sub>2</sub> 還元した後、H<sub>2</sub>/チオフェン比=30 の混合ガスを供給し、反応温度 350 °C で 3 h 行った。W/F は 37.9 g·h/mol とした。キャラクタリゼーションとして、XRD、CO 吸着、昇温還元 (TPR)、UV-Vis DRS を測定した。

## 3. 結果および考察

600 °C で還元処理した触媒のチオフェン転化率、XRD パターンから算出した結晶子径、CO 吸着量を Table 1 に示す。チオフェン転化率は、Rh/P 触媒が Rh-P 触媒よりも 19% ほど高くなった。XRD パターンにおいて、Rh-P 触媒では Rh<sub>2</sub>P に起因するピークが明瞭に見られたが、Rh/P 触媒では非常にブロードなピークが見られた。2θ=46.6°付近に見られる Rh<sub>2</sub>P のピークから算出した結晶子径は、Rh-P 触媒が Rh/P 触媒のおよそ 2.5 倍となった。CO 吸着量は、Rh/P 触媒が Rh-P 触媒のおよそ 1.7 倍となった。これらの結果から、Rh/P 触媒は Rh-P 触媒よりも高分散であったと考えられる。

分散度の差を調べるにあたり、Rh の担持状態を確認するため、焼成前の触媒の TPR プロファイルを測定した。Fig. 1 より、Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では 100 °C 付近にピークが見られたが、Rh-P 触媒では見られなかった。100 °C 付近のピークは RhCl<sub>3</sub> の還元によって生じると報告されている<sup>2)</sup>。よって、Rh/P 触媒と Rh のみを担持した触媒では配位子に Cl を有する錯体として、Rh-P 触媒では配位子に Cl を有さない錯体として存在していると考えら

れる。Cl を有さない錯体として存在している要因として、Rh 錯体の多核化が考えられる。pH が高い RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液では [RhCl<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] が存在すること<sup>3)</sup>、[RhCl<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] は OH<sup>-</sup> を介して、複核化すること<sup>4)</sup>が知られている。NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 水溶液の pH は RhCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O 水溶液の pH より高いため、共含浸法で用いる含浸液の pH は逐次含浸法で用いる含浸液の pH より高いといえる。よって、Rh-P 触媒は他の触媒より多核化が進行した Rh 種が担持されたため、100 °C 付近のピークが見られなかったと考えられる。また、Rh/P 触媒では、焼成前および焼成後の TPR プロファイルにおいてリン酸ロジウムの還元由来のピークが主に確認された。

以上のことから、P、Rh の順で担持することで、Rh 錯体の多核化が抑制され、高い分散度を有する Rh<sub>2</sub>P 触媒が調製でき、この触媒は高い HDS 活性を示すことを明らかにした。

Table 1 HDS activities, crystallite size, and CO uptake of Rh<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> catalysts reduced 600 °C.

Catalysts	Conversion [%]	Crystallite size [nm]	CO uptake [μmol/g]
Rh/P	74.7	3.1	87.9
Rh-P	62.8	7.6	51.5

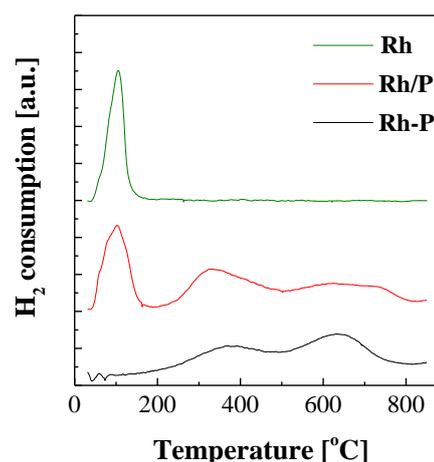


Fig. 1 TPR profiles of catalysts before calcination.

- 1) Y. Kanda et al., *Catalysts*, **8** (2018), 171-178.
- 2) G. Munuera et al., *Catal. Today*, **2** (1988), 663-673.
- 3) J.H.A. Martins et al., *Appl. Catal.*, **46** (1989), 31-44.
- 4) A. Drljaca et al., *Inorg. Chem.*, **35** (1998), 985-990.

## 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<sup>1)</sup>、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濃度は両触媒ともに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

NH<sub>3</sub>TPD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% NH<sub>3</sub>/He1時間流通させ、Arパージを30分100℃で行い、NH<sub>3</sub>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。

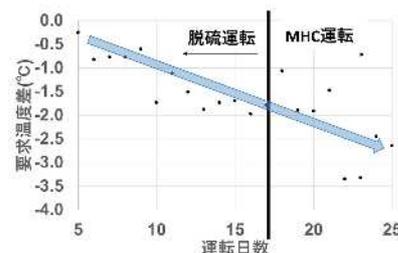


図1.触媒活性評価結果

## 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NH<sub>3</sub>TPDの結果示すが、NH<sub>3</sub>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<sup>-1</sup>)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。

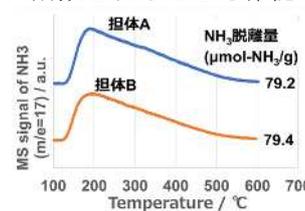
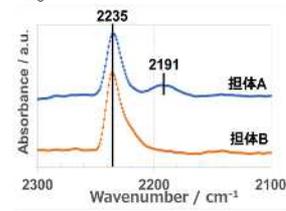
図2.NH<sub>3</sub> TPD 結果

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).

## 高性能な新規直脱触媒の開発

(日揮触媒化成) ○新宅 <sup>しんたく</sup> 泰 <sup>ひろし</sup>・山根 <sup>やまね</sup> 健治 <sup>けんじ</sup>・松元 <sup>まつもと</sup> 雄介 <sup>ゆうすけ</sup>

### 1. 緒言

残油水素化脱硫（直脱）は、劣質な重質残油からの燃料生産と残油接触分解(RFCC)装置への原料供給の役割を担っており、国内外の製油所の収益向上に重要な装置である。残油は不純分を多く含むことから、直脱触媒システムには高い水素化・脱メタル・脱硫・脱残炭性能等が求められる。当社ではこれまでに、高度に細孔分布を制御することで高い脱メタル性能を持たせた CDS-RS シリーズ及び、高い脱硫性能を示す CDS-R38 などを開発し、国内外の製油所で使用頂いてきたが、より多様化する製油所ニーズに対応するべく新触媒の開発を進めてきた。

今回、担体調製法の改良による高水素化能の付与をコンセプトに、高脱硫触媒 CDS-R40 及び、高脱残炭触媒 CDS-R41 を新たに開発した。本発表では、それら新触媒の触媒設計の特徴及び反応特性について報告する。

### 2. 実験

触媒は、押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸担持し、空气中で焼成することで調製した。

担体の表面酸特性は、日本分光製 FT/IR-6100 を用いたピリジン吸着 FT-IR 測定にて実施した。担体粉砕品をディスク成形し、真空系に接続したセル中で 500℃真空加熱処理後にピリジン蒸気を吸着させ、所定の温度で真空加熱排気した後に測定を行った。

触媒活性の評価には流通式固定床反応装置を用いた。充填した触媒を予備硫化した後に、中東系常圧残油を主体とした原料油を通油し、各運転条件での生成油を得た。触媒は上流側から脱メタルトランジション/脱硫触媒の順で積層し、開発触媒は最下段に充填した。触媒活性は当社既存触媒 CDS-R38 との相対活性で評価した。

### 3. 実験結果および考察

CDS-R40 及び R41 は、いずれも担体への酸点付与による水素化能向上をコンセプトに設計を行った。水素化能の向上により①水素化脱硫ルートでの脱硫、②水素化脱窒素、③芳香環の水素化、のそれぞれを促進することで脱硫と脱残炭のどちらにも有利となり、かつ生成油の軽質化によって RFCC 反応性向上も期待できると考えた。開発した高水素化能を示す担体を用い、活性金属組成制御により反応特性を調節することで、高脱硫タイプ CDS-R40 と高脱残炭タイプ CDS-R41 を工業化した。

担体の表面酸特性の評価として、ピリジン吸着 FT-IR 測定から求めた担体ルイス酸量を図 1 に示す。

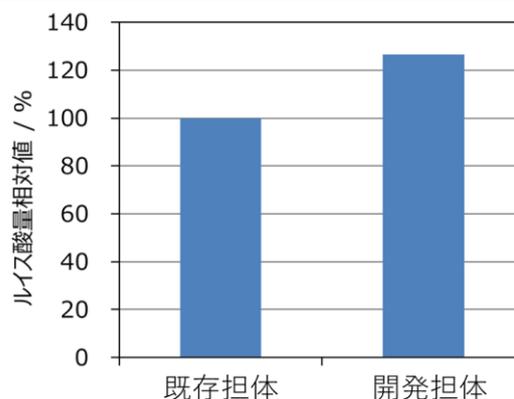


図 1. ピリジン吸着 IR による担体ルイス酸量

開発担体のルイス酸量は既存担体より増加しており、また NH<sub>3</sub>-TPD 測定でも同様の傾向が確認されたことから、開発触媒で水素化能が向上することが期待される。なおブレンステッド酸は両担体ともにほぼ検出されなかった。

表 1 には、開発触媒の初期活性評価結果を示す。一般に脱窒素活性は水素化活性と相関すると考えられているが、R40 と R41 のいずれも既存触媒よりも高い脱窒素活性を示した。ピリジン吸着 IR で確認されたルイス酸量の増加が、水素化能向上に寄与したものと考えられる。

高脱硫タイプの R40 は脱残炭活性が既存触媒と同等であるが、高い脱硫活性を示している。また高脱残炭タイプの R41 は既存触媒 R38 と同等の脱硫活性であるが、特に脱残炭活性が向上していることが確認できた。このような様々な反応選択性を示す触媒を組み合わせることで、各製油所での異なるニーズに対応することが可能になると考えられる。

発表では、開発触媒のより詳細な物性や活性金属状態及び反応試験結果についても紹介する。

表 1. 各触媒の初期活性評価結果

触媒	脱硫 k	脱窒素 k	脱残炭 k
	相対%	相対%	相対%
CDS-R38 既存触媒	100	100	100
CDS-R40 高脱硫触媒	117	119	95
CDS-R41 高脱残炭触媒	98	127	110

反応条件: LHSV = 0.3 (h<sup>-1</sup>), PH<sub>2</sub> = 13.5 (MPa), H<sub>2</sub>/Oil = 800 (Nm<sup>3</sup>/kl), 運転温度 = 370 (°C)