



課題番号： 2009I005

研究責任者： 岩波睦修、JX 日鉱日石エネルギー 研究開発本部 中央技術研究所

利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-NW10A

利用期間： 2009年10月～2010年9月

## XAFS法を活用した高沸点油処理触媒の再生技術の研究

## Study on regeneration of catalyst for hydrotreating of high boiling point oil using XAFS

岩波 睦修<sup>1</sup>、小西 友弘<sup>1</sup>、中村 誠<sup>1</sup>、今野 聡一郎<sup>1</sup>、佐野 孝<sup>1</sup>、石井 光男<sup>1</sup>、  
新田 清文<sup>2</sup>、西野 潤一<sup>2</sup>、仁谷 浩明<sup>2</sup>、丹羽 尉博<sup>2</sup>、野村 昌治<sup>2</sup>Yoshimu IWANAMI<sup>1</sup>, Tomohiro KONISHI<sup>1</sup>, Makoto NAKAMURA<sup>1</sup>, Souichirou KONNO<sup>1</sup>,  
Takashi SANO<sup>1</sup>, Mitsuo ISHII<sup>1</sup>, Kiyofumi NITTA<sup>2</sup>, Junich NISHINO<sup>2</sup>, Hiroaki NITANI<sup>2</sup>,  
Yasuhiro NIWA<sup>2</sup>, Masaharu NOMURA<sup>2</sup><sup>1</sup>JX 日鉱日石エネルギー、<sup>2</sup>高エネルギー加速器研究機構<sup>1</sup>JX Nippon Oil & Energy Corporation, <sup>2</sup>KEK

**アブストラクト**：使用済みの CoMo 系および NiCoMo 系水素化脱硫触媒を再生すると、再生触媒の活性は再生温度に大きく依存し、ある温度で最大となった。Mo K 吸収端 EXAFS 測定の結果、触媒を低温で再生するほど、活性を低下させると考えられる大きな Mo 硫化物クラスターが残存することがわかった。一方 XRD 測定の結果、触媒を高温で再生するほど、活性を低下させると考えられる CoMoO<sub>4</sub> 結晶の生成・成長が促進されることがわかった。したがって、Mo 硫化物クラスターの残存も CoMoO<sub>4</sub> 結晶の生成・成長もない温度で使用済み触媒を再生すると、活性は最大になると推定された。さらに *In-situ* Mo K 吸収端 EXAFS 測定により、再生温度と Mo 硫化物クラスターを除去するために必要な最短の再生時間の関係を明らかにした。再生温度が低いほど、再生に必要な最短時間は長くなることがわかった。

The hydrodesulfurization activities of regenerated CoMo and NiCoMo catalysts varied greatly depending on the regeneration temperature. Specifically, the activities of the regenerated catalysts were maximized by regenerating at certain temperatures. Mo K-edge EXAFS showed that larger Mo sulfide clusters remained when the spent catalysts were regenerated at lower temperatures, and this may cause reduced activity. On the other hand, XRD showed that there was increased formation and growth of CoMoO<sub>4</sub> crystals when the spent catalysts were regenerated at higher temperatures, which may also cause reduced activity. If the spent catalyst is regenerated at a temperature at which no larger Mo sulfide clusters remain and no formation and growth of CoMoO<sub>4</sub> crystals occurs, the loss of activity by regeneration may be minimized.

Further, *in-situ* Mo K-edge EXAFS allowed us to determine the relationship between the regeneration temperature and the minimum regeneration time required to eliminate the larger Mo sulfide clusters. The EXAFS analysis suggested that the minimum time required for regeneration increases as the regeneration temperature decreases.

**キーワード**：水素化脱硫、触媒再生、活性、担持金属、EXAFS

### 1. はじめに：

(背景) 高沸点油 (沸点600℃以下) を処理する水素化脱硫装置に用いられる触媒は使用時間が増加するにつれて活性が低下するが、再生処理を行うことにより活性が回復する。しかし、触媒は1回再生すると活性が新触媒に比べて約10%、2回再生するとさらに約10%低下するため、1回再生品は使用されるが、2回再生以後は活性低下が大きく製油所での生産ロスとなるため、

全量抜き出し、廃触媒として製油所から産廃業者へ搬出されている。なお廃触媒量は日本国内の製油所で年間約10,000トンと推定される。

触媒の2回再生使用が可能となれば、日本全体では年間約4,000トンの廃触媒削減が期待される。したがって、従来に比べて活性低下の小さい触媒再生技術を開発し、触媒を有効活用することは環境負荷の低減のために必須である。

(目的) 使用済み触媒は付着した炭素分などを

加熱により酸化除去することで再生される。従来は、再生温度、再生時間、空気量など再生条件を触媒に付着した堆積物が一定量以下にするよう決定されており、触媒の構造変化には着目していなかった。そこで、本研究は触媒活性を支配していると考えられる触媒に担持されている金属に着目して、XAFS 法などにより触媒再生条件と金属の状態・構造との関係を明らかにすることにより、最適な再生方法の指針を見出し、従来に比べて活性低下の小さい触媒再生技術の開発を目的とする。

(目標) 水素化脱硫装置に用いられる高沸点油(沸点 600°C以下)の処理触媒について、XAFS 法などにより得られた活性低下が小さい触媒再生方法の指針を活用して、再生 1 回毎の活性低下が 5%以下となる触媒再生技術を開発することを目標とする。これにより、2 回再生触媒の使用が可能となると考えられる。

- ・ 1 回再生触媒:  
新触媒に対する相対活性 0.95 以上
- ・ 2 回再生触媒:  
1 回再生触媒に対する相対活性 0.95 以上

## 2. 実験:

製油所において高沸点油(沸点 600°C以下)を処理する水素化脱硫装置で使用された触媒について実験室スケールで温度を変化させて再生する。再生した触媒の担持金属の XAFS 測定などを行い金属の状態・構造を推定し、再生温度と活性の関係を明らかにし、活性低下の小さい触媒再生方法(温度)の指針を得る。さらに、上記実験に用いた使用済み触媒について一定温度、一定空気量下における担持金属の状態・構造の時間的変化を推定するために XAFS 測定を行い、触媒再生方法(時間)の指針を得る。

XAFS 法などにより得られた「活性低下の小さい触媒再生方法の指針」に基づいた条件を触媒再生メーカーに提示して商業スケールの装置で触媒再生テストを行い、製油所装置へ再生触媒を充填して触媒活性低下挙動を調べることを目指す。

検討試料、実験方法は以下のとおりである。

### ①試料:

- (a)CoMo 系水素化脱硫触媒
  - i)新触媒を製油所で使用した後の触媒
  - ii)新触媒を製油所で使用した後、商業装置で再生し再び製油所で使用した後の触媒
- (b)NiCoMo 系水素化脱硫触媒
  - i)新触媒を製油所で使用した後の触媒

### ②実験室スケール再生方法:

電気炉を使用して上記使用済み触媒を一定時間、空気流通下で温度を変化させて加熱

### ③活性評価:

実験室スケールで再生した触媒の水素化脱硫活性をベンチスケールプラントで評価

### ④EXAFS 測定:

Mo K 吸収端(透過法)

- (a)実験室スケールで再生した触媒を室温で測定
- (b)使用済み触媒を一定温度、空気流通下で測定(In-situ セルを使用(図 1))

### ⑤XRD 測定:

X 線源: CuK $\alpha$

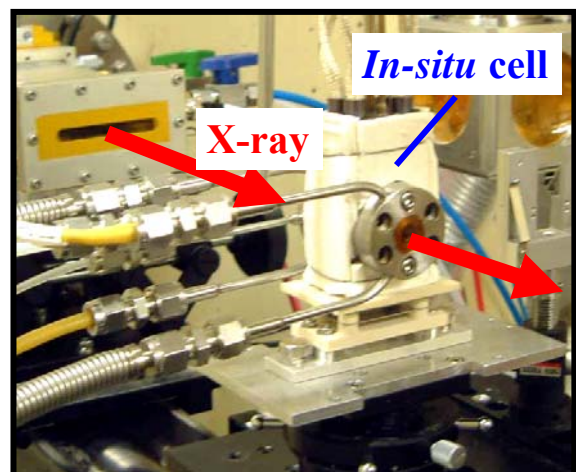


図 1 In-situ セルの概観

## 3. 結果および考察:

### 3-1 再生温度と触媒活性、触媒担持金属の状態・構造との関係

#### (a)CoMo 系水素化脱硫触媒

##### i)1 回再生の検討

(新触媒を製油所で使用した後の触媒を実験室スケールで再生)

温度を変えて実験室スケールで再生した触媒について活性評価を行った。その結果、触媒再生後の活性低下が小さい温度領域(新触媒比の相対活性 0.95 以上)があることがわかった(図

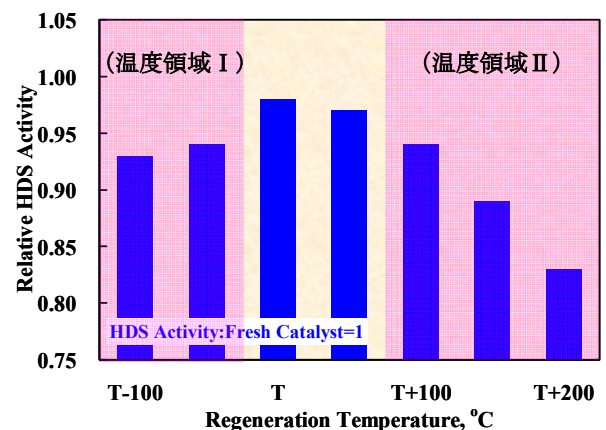


図 2 再生触媒の活性評価結果

2)。そこで、活性低下の小さい触媒再生方法（温度）の指針を得るために、再生触媒の担持金属（Mo）の状態・構造を EXAFS および XRD により調べた。

Mo K 吸収端 EXAFS 測定結果から、再生温度により動径構造関数の形状が異なることがわかった（図 3 左）。そこで、活性種 Mo 硫化物に由来する Mo-S ピークに着目し、再生温度とそのピーク強度との関係を調べた。その結果、活性低下の大きい低温側の「温度領域 I」で再生した触媒は（図 2）、Mo-S ピーク強度が高いことから（図 3 右）、大きな Mo 硫化物クラスターが残存していると推定される。再生触媒を活性化処理（硫化処理）すると、残存する大きな Mo 硫化物クラスターが凝集して硫化物表面にある活性点が減少するため、活性が低下すると推定される。

また、XRD 測定より、再生温度により XRD パターンが異なることがわかった（図 4 左）。解析の結果、活性低下の大きい高温側の「温度領域 II」で再生した触媒は（図 2）、CoMoO<sub>4</sub> 結晶が生成・成長することがわかった（図 4 右）。再生触媒を活性化処理すると、CoMoO<sub>4</sub> 結晶が硫化されるため生成する Mo 硫化物は大きく、硫化物表面にある活性点が減少するため、活性が

低下すると推定される。

以上の結果から、大きな Mo 硫化物クラスターの残存がなく、かつ CoMoO<sub>4</sub> 結晶の生成、成長がない温度領域で再生すると、再生触媒の活性低下が抑制されると推定されるため、これを「活性低下の小さい触媒再生方法の指針」とした。

### ii) 2 回再生の検討

（新触媒を製油所で使用した後、商業装置で再生し再び製油所で使用した後の触媒を実験室スケールで再生）

前記 i) の触媒再生方法の指針を検証するために、新触媒を製油所で使用した後商業装置で再生し再び製油所で使用した後の触媒について温度を変えて実験室スケールで再生して、再生触媒の担持金属（Mo）の状態・構造を EXAFS および XRD により調べた。その結果、大きな Mo 硫化物クラスターの残存がなく、かつ CoMoO<sub>4</sub> 結晶の生成、成長がない温度領域、すなわち活性低下の小さい再生温度領域は T' ~ T'+50°C であることがわかった。再生触媒の活性を評価したところ、上記温度領域で再生した触媒は他の温度で再生した触媒に比べて活性低下が小さいことがわかった（図 5、1 回再生触媒比の相対活性 0.95 以上）。

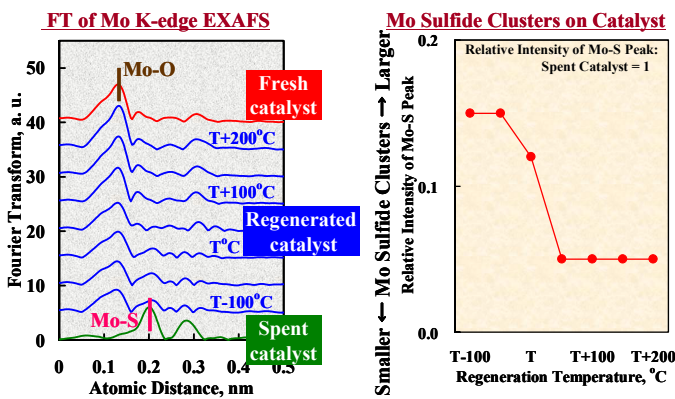


図 3 再生触媒の Mo K 吸収端 EXAFS 測定結果

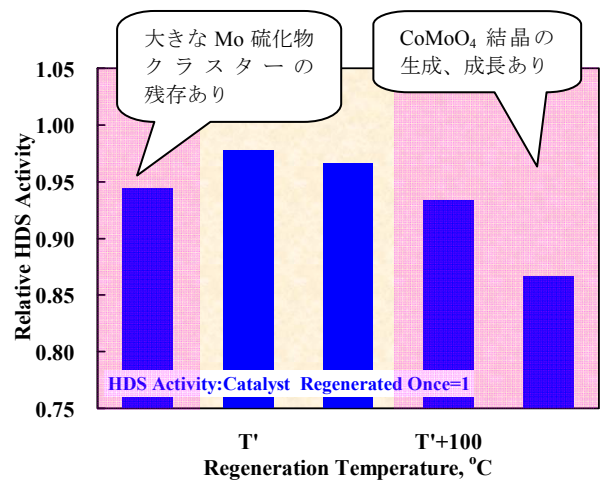


図 5 再生触媒の活性評価結果

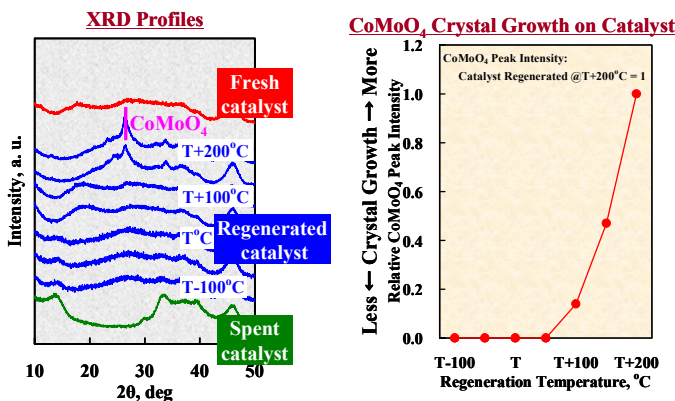


図 4 再生触媒の XRD 測定結果

### (b) NiCoMo 系水素化脱硫触媒

#### i) 1 回再生の検討

(a)-i) と同様の実験室スケールで再生した触媒の EXAFS 測定、XRD 測定を行った結果、活性低下の小さい再生温度領域が T' ~ T'+50°C であることがわかり、活性評価結果と一致した（図 6、新触媒比の相対活性 0.95 以上）。

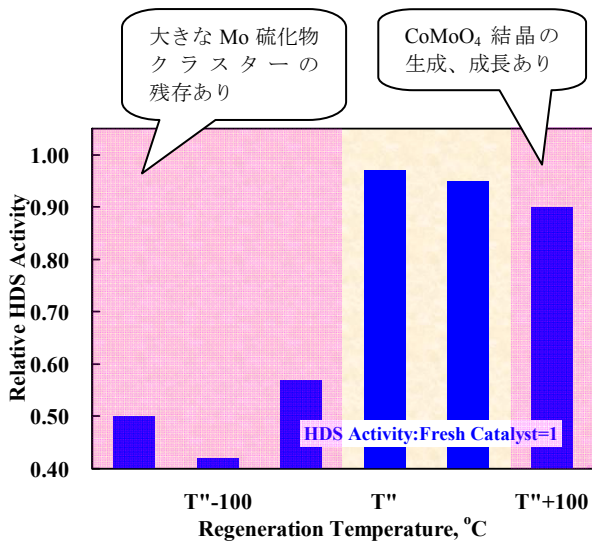


図6 再生触媒の活性評価結果

### 3-2 再生時間と触媒担持金属の状態・構造との関係 (CoMo系水素化脱硫触媒)

前記3-1の検討結果から、大きなMo硫化物クラスターが残存すると再生触媒の活性が低いことがわかった。そこで、再生触媒の活性低下を抑制するために、触媒再生工程においてMo硫化物クラスターを消失 (Mo硫化物をMo酸化物に変化) させるために必要な時間を見積もった。製油所で使用した触媒をin-situセルに入れて空気流通下、一定温度で加熱 (再生) しながらMo K吸収端EXAFS測定を行い、Moの状態・構造の経時変化を追跡した。時間経過とともに動径構造関数の形状は変化し、Mo硫化物由来のMo-Sピークの強度が低下し、Mo酸化物由来のMo-Oピークの強度が高くなる、すなわちMo硫化物がMo酸化物に変化する様子を観測することができた (図7)。再生時間とMo-Sピークの強度との関係をプロットした (図8)。ピーク強度が一定となる時間はMo硫化物クラスターが消失する時間なので、その時間は再生に必要な最短時間

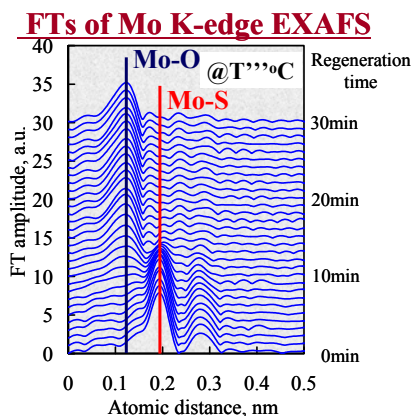


図7 使用済み触媒のMo K吸収端 in-situ EXAFS 測定結果

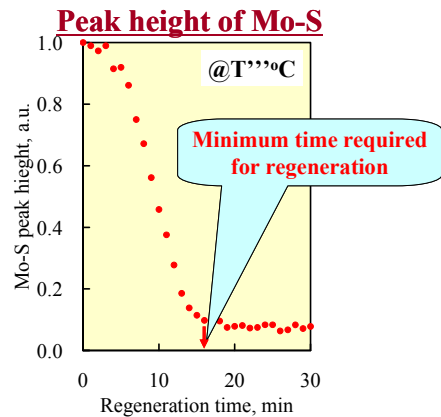


図8 再生時間とMo-Sピーク強度との関係

と考えられる。

次に再生温度を変えて同様な実験を行い、再生温度と最短再生時間との関係を得た (図9)。その結果、再生温度が低いほど最短再生時間は長くなることがわかった。このことから、再生温度が低くても時間を長くすることによりMo硫化物クラスターを消失させることができるとわかった。また、低温で再生する際にMo硫化物クラスター消失に必要な時間は高温再生時の3倍以内であることもわかった。

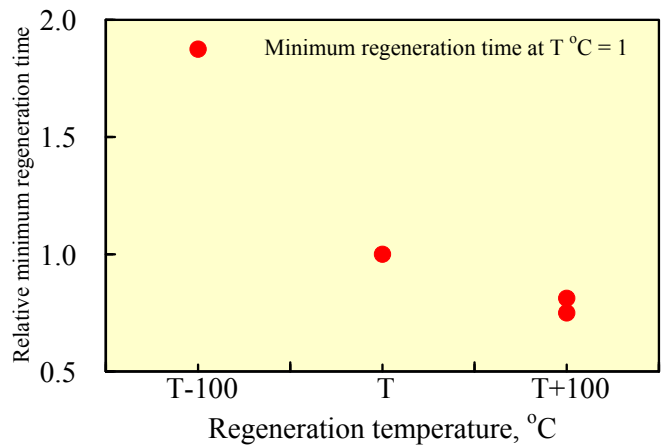


図9 再生温度と最短再生時間との関係

### 4. まとめ:

製油所で使用した触媒について温度を変えて実験室スケールで再生して、再生触媒の担持金属 (Mo) の状態・構造をEXAFSおよびXRDにより調べ、活性評価結果と比較することで、当初の計画どおり活性低下の小さい触媒再生方法の指針を得ることができた。また、得られた指針を活用して、1回の触媒再生につき活性低下が5%以下とする目標も達成できた。さらに、再生時の担持金属 (Mo) の状態・構造の時間的変化をEXAFSにより追跡することで前記指針を補強する知見も得ることができた。

なお、NiCoMo系水素化脱硫触媒については2回再生の検討および再生時間と触媒担持金属の状態・構造との関係の検討については今回実施できなかったため、今後の課題である。

今後、XAFS法により得られた「活性低下の小さい触媒再生方法の指針」に基づいた条件を触媒再生メーカーに提示して商業スケールの装置を使用して触媒再生テストを行い、製油所装置へ再生触媒を充填して触媒活性低下挙動を調べる予定である。

### 参考文献

[1] A. Nishijima *et al.*, Catalyst Deactivation, 39 (1987).

### 成果発表状況：

学会・論文発表

(1)Yoshimu IWANAMI, Tomohiro KONISHI, Makoto NAKAMURA, Souichirou KONNO, Wataru SAHARA, Kiyofumi NITTA, Junich NISHINO, Hiroaki NITANI, Yasuhiro NIWA, Masaharu NOMURA, *In-situ* EXAFS study on a spent CoMo hydrodesulfurization catalyst during regeneration at various temperatures, The 6th International Workshop on Nano-Scale Spectroscopy and Nanotechnology (2010)

(2)Yoshimu IWANAMI, Tomohiro KONISHI, Makoto NAKAMURA, Souichirou KONNO, Masaharu NOMURA, *In-situ* EXAFS study on a spent CoMo HDS catalyst during regeneration at various temperatures, Photon Factory Activity Report 2009 (2010)

特許

(1)水素化処理用触媒の再生条件の選別方法、再生水素化処理用触媒の製造方法、岩波睦修、佐野孝、小西友弘、中村誠、今野聡一郎、新日本石油株式会社、特願2010-070553号、2010年3月25日、国内

(2)再生水素化処理用触媒の製造方法、岩波睦修、佐野孝、小西友弘、中村誠、今野聡一郎、J X 日鉱日石エネルギー株式会社、特願2010-237538号、2010年10月22日、国内