

水素化脱硫触媒の再生方法に関する研究

岩波睦修¹、小西友弘¹、中村誠¹、今野聡一郎¹、
新田清文²、西野潤一²、仁谷浩明²、丹羽尉博²、野村昌治²

¹新日本石油株式会社 研究開発本部 中央技術研究所 試験分析センター

²高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 フォトンファクトリー

yoshimu.iwanami@eneos.co.jp

製油所で用いられる水素化脱硫触媒は長期間使用により活性が低下し、交換が必要となる。使用済み触媒は活性金属上に堆積したコーク(炭素分)を酸化除去する再生処理により再使用可能となる。再生後に触媒活性を最大限回復させるためには、再生中に変化すると考えられる担持金属の化学状態・構造を制御する必要がある。そこで我々は種々の温度で再生した触媒について担持金属 Mo の化学状態・構造と活性との関係を調べた。

製油所で軽油の水素化脱硫に使用した CoMo/Al₂O₃ 触媒について電気炉を用いて種々の温度で再生を行った。再生によりコークは燃焼し、担持金属 Mo は活性種である硫化物から酸化物へと変化する。再生触媒の活性を評価した結果、再生温度により活性回復の程度が異なり、回復を最大とする再生温度(T°C)があることがわかった。温度 T°Cで再生した触媒にはコークが残存しており、活性回復には触媒からコークを完全に除去する必要があるとの従来の考えと異なった。この原因を推定するために担持金属 Mo に着目して分析を行った。XRD から、温度 T°Cより高温で再生すると CoMoO₄ 結晶が生成・成長することがわかった。一方、Mo K 吸収端 XAFS(透過法、@NW10A)からは、より低温で再生すると大きい Mo 硫化物が残存することがわかった(図 1)。

以上の結果から、CoMoO₄ 結晶の生成・成長がなく、かつ大きな Mo 硫化物の残存がない温度で再生すると、再生触媒の活性化処理後に生成する Mo 硫化物の凝集(活性低下の一要因)が抑制され、活性は最大限回復すると推定される。

FT of Mo K-edge EXAFS

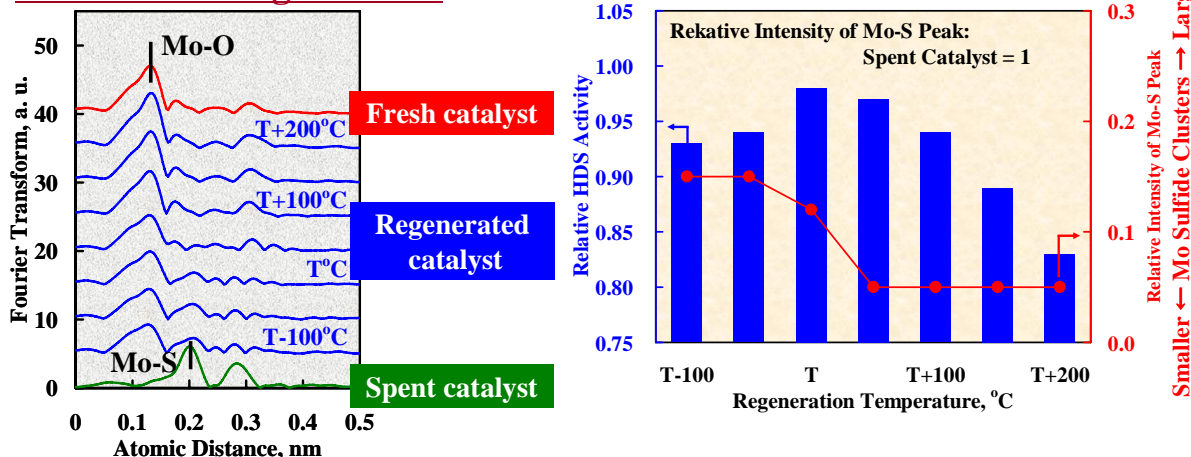


図 1 再生温度と水素化脱硫(HDS)活性、残存 Mo 硫化物の大きさとの関係