

**アルミナとチタニアからなる新規ハイブリッド
担体を用いた水素化脱硫触媒**
**Hydrodesulfurization Catalyst Using Novel Hybrid Support
Composed of Alumina and Titania**

武藤 昭博* 植田 靖宏 武田 大**
Akihiro MUTO* Yasuhiro UEDA Dai TAKEDA**

研究開発センター *専門長 **センター長代行
Research & Development Center *Technical Specialist **Deputy of Manager

Abstract

Catalysts are materials that accelerate chemical reactions, utilized in many chemical processes across industry sectors such as renewable energy, refinery, petrochemical, and environmental protection. Catalysts play an important role in saving energy and reducing CO₂ emissions, for example, reaction conditions, which would require high temperatures and pressures in non-catalytic processes, can be changed to much lower temperatures and pressures in catalytic processes. The higher performance of the catalysts used in various plants leads to lower equipment and operating costs, and also affects the selectivity of reaction products. Therefore, catalysts are the most important factor in developing highly competitive chemical processes.

Chiyoda has been developing advanced catalytic technologies by making full use of nanotechnologies. One of them is hydrodesulfurization (HDS) catalyst technology, which uses a new catalyst support ideally hybridized with alumina and titania, for gas oil HDS process in refineries. Due to the high HDS performance, the catalyst named "CT-HBT[®]" makes it possible to treat feed oil that is difficult to be treated with conventional catalysts. This paper describes the needs of HDS catalyst for gas oil, the catalyst technology we have developed and its commercial results.

1. はじめに

触媒は化学反応を促進するための物質であり、自然エネルギー、石油精製、石油化学および環境保全などの産業分野を横断して多くの化学プロセスで用いられている。無触媒プロセスでは高温・

高圧が必要となる反応条件が、触媒プロセスでは大幅に低温化・低圧化できるなど、省エネルギー・CO₂排出量削減に果たす触媒の役割は大きい。各種プラントで用いられる触媒の高性能化は、装置コストや運転コストの低減に繋がり、反応生成物の選択性にも影響する。このように触媒は競争力の高い化学プロセスを開発する上で、最重要ともいえるファクターである。

当社はナノテクノロジーを駆使し、先進的な触媒関連技術を開発してきた。製油所の軽油向け水素化脱硫(Hydrodesulfurization : 以下 HDS と表記)処理プロセスに用いる HDS 触媒技術もその一つである。CT-HBT[®]とネーミングされた本触媒はアルミナとチタニアを理想的にハイブリッド化させた新規担体を用いることにより、高い脱硫性能を発揮し、従来触媒では処理対応の難しかった原料油の処理が可能となっている。本稿では軽油の HDS 触媒のニーズ、開発した触媒技術および商業実績について解説する。

2. 水素化脱硫(HDS)触媒のニーズ

2.1 国内における軽油中の硫黄濃度推移

日本が主に輸入する中東系原油の軽油留分には、0.5-1.5 wt%程度の硫黄分が含まれている¹⁾。日本では1950年代以降、化石燃料の燃焼で生成する排出ガスの有害成分によって、大気汚染が深刻な状況となり、硫酸化物の原因物質となる軽油の硫黄濃度は1976年に5,000 ppm (=0.5 wt%)以下とする規制が導入された。その後、**図 1**に示す通り、軽油の硫黄濃度規制は逐次的に強化が進み、製油所ではそれに対応する形で軽油の水素化脱硫装置(HDS 装置)の機能アップが図られてきた。軽油の硫黄濃度は2007年に10 ppmという非常に厳しい規制となり(サルファーフリーとよばれる)、現在に至っている。この規制値は1976年当時の5,000 ppmの1/500であり、これまで軽油の硫黄濃度の規制がいかに強化されてきたかが分かる。

軽油の脱硫機能アップには、HDS 装置の新設、装置改造および装置の運転条件の変更による対応と共に、本装置に用いる HDS 触媒の性能向上が大きく貢献している。すなわち、硫黄濃度の規制強化を経て HDS 触媒の大幅な活性向上が図られてきたのである。

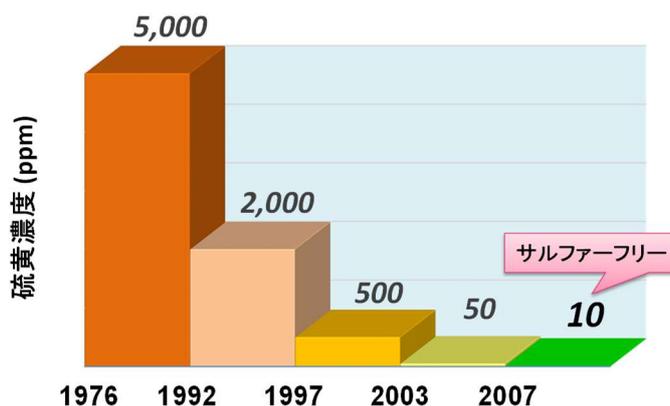


図 1 国内における軽油中の硫黄濃度推移

2.2 軽油の HDS 処理のニーズ

図 2に製油所における軽油の HDS 処理のフロー一例を示す。軽油 HDS 装置の主な原料は、常圧蒸留装置からの直留軽油である。また、流動接触分解(FCC : Fluid Catalytic Cracking)装置では重質な油を分解して、付加価値の高いガソリン等の軽質留分を生成し、軽油留分は分解軽油(LCO : Light

Cycle Oil)と呼ばれる。LCO はそのままでは重油等の基材となるが、重油の需要は長期的に顕著な減少傾向にあることから、国内の製油所では LCO を直留軽油と混合して HDS 処理することで、製品軽油に転換するニーズが高い。

しかしながら、LCO を混合する原料軽油は、LCO の混合比率の増大に従って難脱硫性となり、さらに反応中に触媒表面にコーク(炭素質)を生成して、触媒の活性劣化をも早めてしまうために、HDS 処理が難しい。従って、高濃度の LCO を含む原料油の処理では、安定して高い HDS 活性を発現する触媒が求められる。

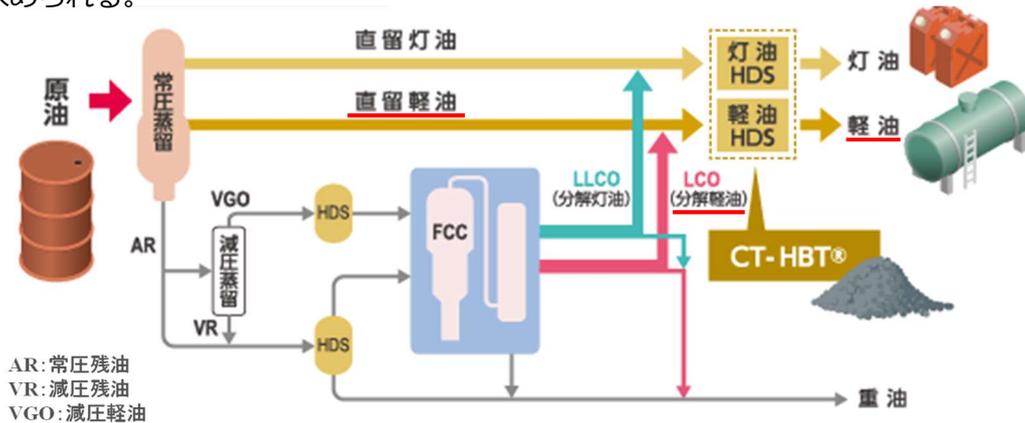


図 2 軽油の水素化脱硫(HDS)処理フロー例

3. 触媒技術

3.1 開発触媒の特長概要

当社が開発した HDS 触媒 CT-HBT[®](Chiyoda Thoroughbred Hybrid Titania:千代田サラブレッドハイブリッドチタニア)の特長を図 3 に示す。本触媒は高い HDS 活性を長期にわたり安定して発揮することから、従来触媒では対応が難しかった高濃度の LCO を含む原料軽油の処理が可能となっている。また、触媒寿命の長期化、あるいは原料油処理量アップなど、顧客のニーズに合わせた対応が可能である。

一般的な HDS 触媒では使用済み触媒をリアクターから抜き出した後、専用設備で再生することによりリサイクル使用されているが、再生触媒の HDS 活性を新触媒のレベルにまで回復させるのは難しい。それに対して、本触媒は新触媒と同等レベルの活性に再生することができる。以下、この特長を有する技術的背景について説明する。

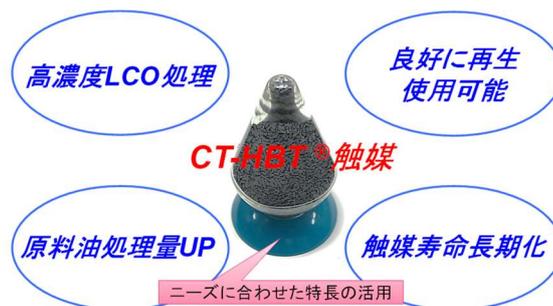


図 3 水素化脱硫(HDS)用 CT-HBT[®] 触媒の特長

3.2 HDS 触媒における担体の役割

一般的な HDS 触媒は、基材となる多孔質の担体に触媒機能を発現するコバルト、ニッケルおよびモリブデン等の活性金属が担持されている(図 4)。HDS 触媒の担体はそれ自体 HDS 活性を有するものではないが、以下に示す理由から、担体の有する物性は触媒にとって極めて重要である。

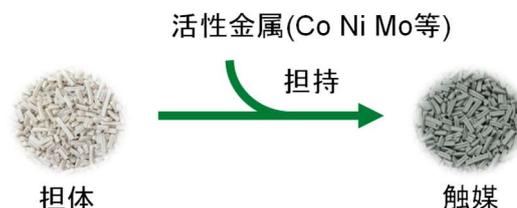


図4 一般的なHDS担体の触媒化

まず、担体表面が大きければ活性金属を高分散できるため、一般的に、担体が高い比表面積(単位重量当りの表面積)を持つ方が高活性な触媒となる。触媒のハンドリングに関しては、触媒をリアクターに充填する際に割れや粉化を起こさないような強度が必要であり、さらに、リアクターに充填された触媒による重量負荷が過大とならないように、触媒の充填密度の大きさにも制約がある。触媒の強度や充填密度は担体の物性に大きく依存する。また、商業的には担体コストの経済性も求められる。 γ -アルミナ結晶と呼ばれる結晶系のアルミナ(Al_2O_3)は高い比表面積と強度を有し、軽量でかつ安価な担体であるため、商業向け HDS 触媒では、このアルミナを担体に用いる触媒(アルミナ触媒)が一般的である。

一方、商業実績はないものの、HDS 触媒の担体にチタニア(TiO_2)を用いるチタニア触媒では、単位比表面積当りの HDS 活性が、アルミナ触媒よりも高いことが知られていた²⁾。また、石油留分中の窒素分は触媒活性劣化の原因物質と成り得ることから、窒素濃度が相対的に高い原料油を処理する場合には、HDS 触媒の脱窒素(Hydrodenitrogenation : 以下 HDN と表記)の機能も重要となる。この機能に関しても、チタニア触媒ではアルミナ触媒と比較して HDN 選択性が高いメリットを有する³⁾。

3.3 新規担体の開発経緯とナノ構造

当社では軽油向け HDS 触媒の開発当初から、チタニアの HDS 反応優位性に着目し、担体にチタニアを用いた触媒開発に注力してきた。その成果として、従来のチタニア触媒よりも比表面積を大幅に高めたチタニア触媒を開発したが³⁾、経済性も含めた総合的な評価において、アルミナ触媒を凌駕するものを得ることは難しかった。

そこで、新たな HDS 触媒のコンセプトとして、アルミナ触媒の優れた細孔物性にチタニア触媒の反応性を付与し、理想的な HDS 触媒を作り出すという目標を設定し、研究開発を行った。その成果として得られたものが、アルミナとチタニアの両担体の長所を理想的に発現させることができる新規ハイブリッド担体であり、さらにはその担体を用いた HDS 触媒 CT-HBT[®]である^{4),5)}。

図 5 に本触媒担体のナノ構造の模式図を示す。触媒担体を 100 万倍程度に拡大すると、針状結晶が複雑に絡み合って構成されている様子が観測できる。これら針状の一次粒子(最小の「固まり」として存在する粒子)では、太さ 3 nm 程度の γ -アルミナ結晶のアルミナがコアとなり、その外表面にはチタニアが薄層でコーティングされている。

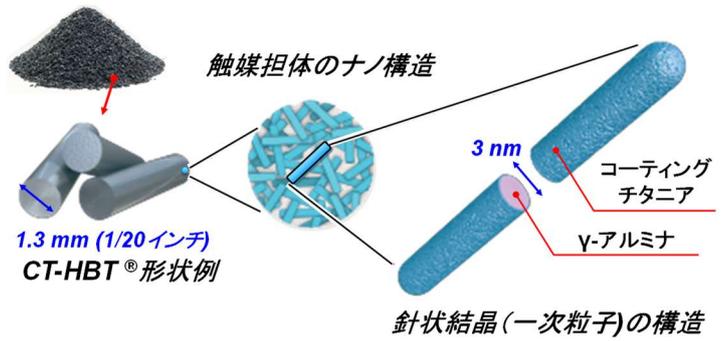


図 5 CT-HBT[®] 担体の一次粒子構造

3.4 開発触媒のコンセプト

本触媒担体では骨格を形成する主成分が γ -アルミナであるため、CT-HBT[®]の比表面積、充填密度および触媒強度等の物性はアルミナと同等である。さらに高比表面積のアルミナ表面には反応性の高いチタニアがコーティングされているので、アルミナの高比表面積にチタニアの高反応性を付与させることで、高い HDS 活性を発揮する構造となっている(図 6)。また、高コストのチタニアは薄層でコーティングされているため、チタニア触媒に対して大幅なコストダウンが可能となっている。



図 6 開発触媒のコンセプト

図 7 に 500 °C で焼成処理した CT-HBT[®]、従来のアルミナ(γ -アルミナ結晶)及びチタニアの各担体の比表面積の比較を示す。チタニアはアルミナよりも格段に比表面積が低い。この理由はチタニアでは熱処理により比表面積が著しく低下するためである。CT-HBT[®]担体の比表面積は、従来のチタニアの 5-6 倍と極めて高く、かつアルミナと同等である。

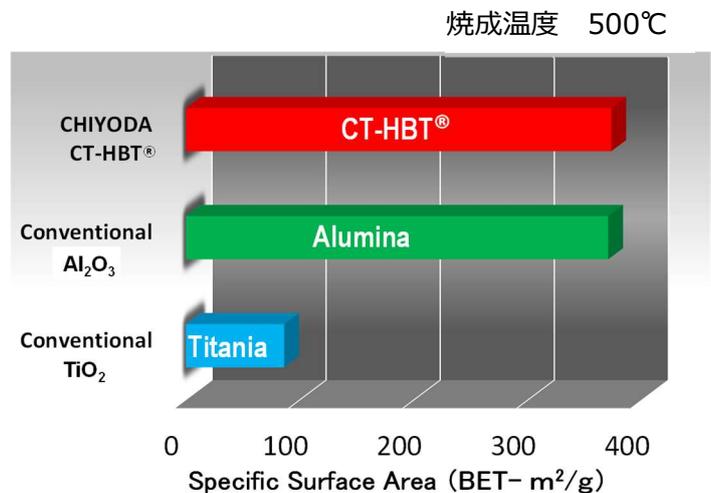


図 7 担体の比表面積比較

3.5 触媒のHDS活性

軽油留分は沸点範囲 200-350 °C、炭素数 12-21 の炭化水素化合物で構成されている⁶⁾。軽油留分中の主な硫黄化合物は、**図 8**(枠内)に示す 2 環芳香族化合物のベンゾチオフェン類および 3 環芳香族化合物のジベンゾチオフェン類である。3 環芳香族化合物は 2 環芳香族化合物よりも難脱硫性である。さらに**図 8**(枠内)で数字を示した炭素に結合するメチル基(-CH₃)等の置換基の位置によっても脱硫反応性はかなり異なり、3 環芳香族化合物の 4 位と 6 位の両方にメチル基の置換した 4,6-ジメチルジベンゾチオフェンは、代表的な難脱硫化合物として知られている。硫黄を含有する芳香族化合物の HDS 反応ルートとしては、芳香環を水素化せずに脱硫する直接脱硫ルートと、芳香環の水素化反応を伴う水素化脱硫ルートが知られている(**図 8**)。

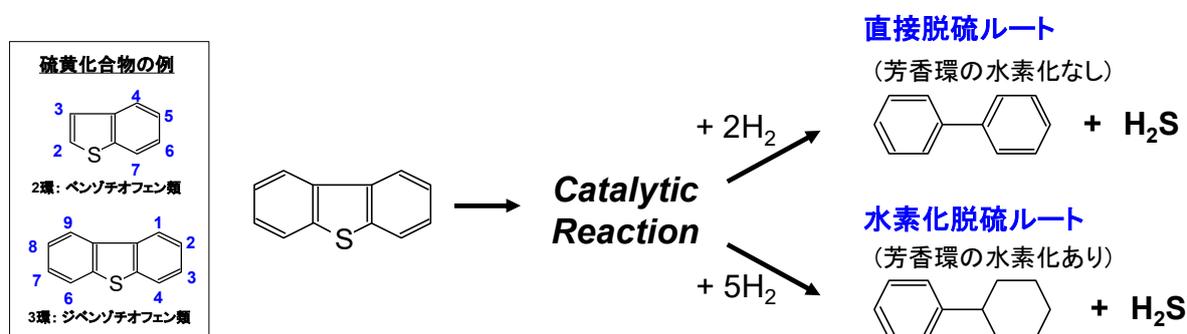


図 8 代表的な硫黄化合物と 3 環芳香族化合物の HDS 反応例⁵⁾

図 9 に開発担体に活性金属種として CoMo の担持された CT-HBT[®]および従来のアルミナ触媒における、直留軽油を用いた HDS 活性の比較を示す。CT-HBT[®]ではアルミナの高比表面積にチタニアの反応性が付与されたシナジー効果によって、HDS 活性がアルミナ触媒の約 1.5 倍となった。これは CT-HBT[®]を用いると、原料油の処理量をアルミナ触媒の 1.5 倍にアップすることができることを示している。

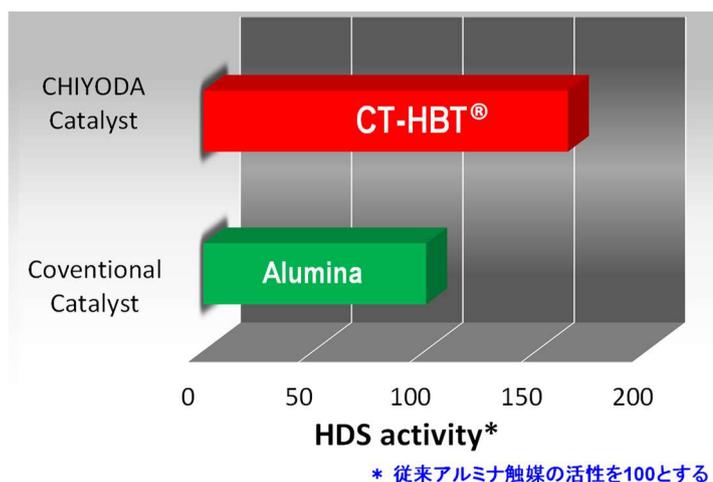


図 9 直留軽油を用いた触媒の HDS 活性

さらに、CT-HBT[®]では HDS 活性の安定性を確認するため、原料油に直留軽油を用いて、約 8 ヶ月間に亘る HDS 反応試験をラボ装置にて実施し、これにより商業 HDS 触媒で使用期間の目安となる 2 年間の連続運転に十分に対応可能との見通しを得た。

4. 触媒の適用先

図 10 に製油所における CT-HBT[®]の適用先を示す。メインの適用先は軽油向けの HDS 装置である。軽油留分は常圧蒸留装置以外にも FCC 装置、熱分解装置、直接脱硫装置、水素化分解装置及び減圧蒸留装置でも生成されるため、軽油向けの HDS ではそれら軽油留分の混合処理が想定される。この場合、特に FCC 装置で生成する LCO の混合割合が高くなるほど、原料油は難脱硫性となる。

本触媒は灯油向けの HDS 装置にも適用可能である。この場合にも軽油処理と同様に FCC 装置で生成する灯油留分(LLCO)等の混合処理がオプションとして想定される。灯油留分は軽油よりも軽質なため、硫黄濃度が軽油留分よりも低く、また含有される硫黄化合物も比較的脱硫し易い。このため、灯油向け HDS 処理では、本触媒の長寿命の特長を生かすことができれば、触媒の交換頻度を低減することでコスト削減に繋がる。

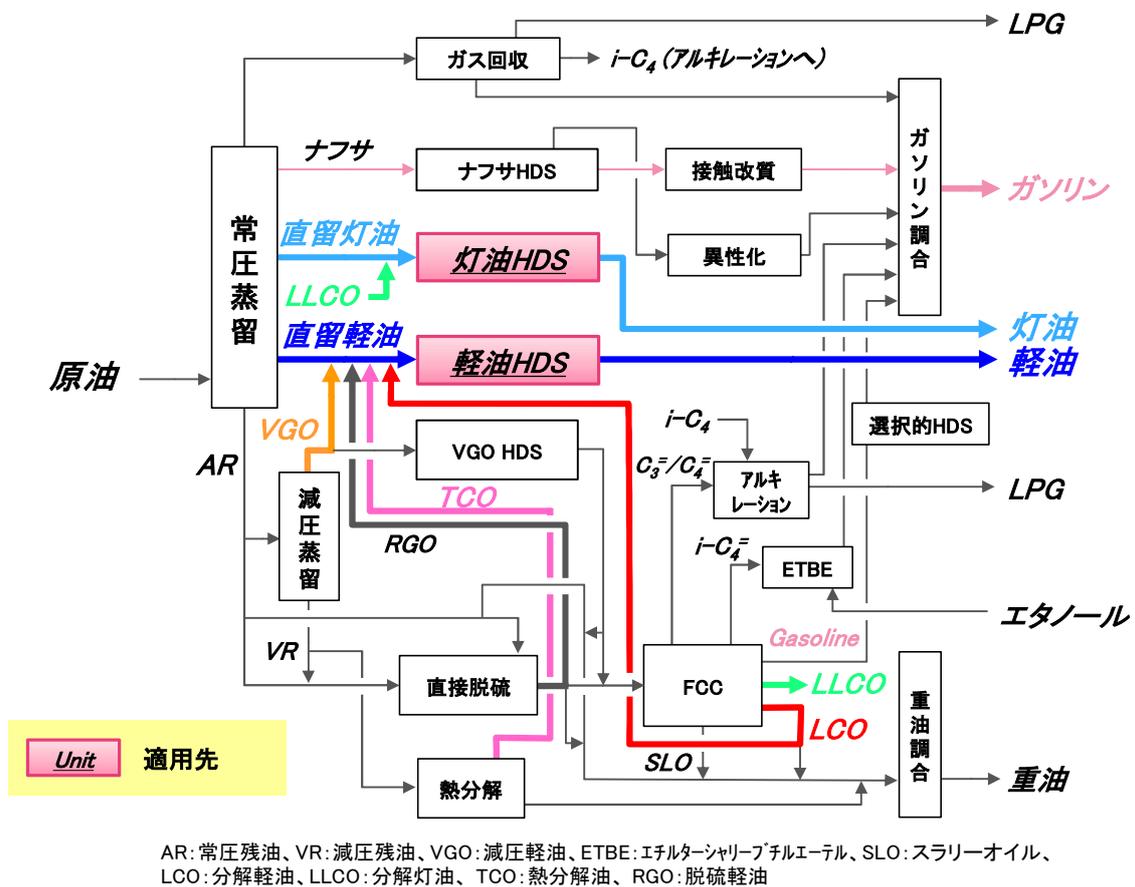


図 10 CT-HBT[®]触媒適用先および適用例

5. 商業実績

5.1 商業一号機による実績

5.1.1 概要

CT-HBT[®]の商業一号機は西部石油(株)山口製油所の灯油/軽油脱硫装置(処理量 5,000 BPSD)に採用され、2014 年から 2017 年の 3 年間に亘る連続運転を達成し、その性能が実証された(図 11)。本 HDS 装置では灯油と軽油の季節による需要変動に対応する季節運転が行われ、1 年のうち 8 ヶ月は LCO を含む軽油処理モードで運転され、残りの 4 ヶ月は FCC 装置からの分解灯油(LLCO)を含む灯油処理モードで運転された。特に軽油処理モードでは、LCO の混合比率が 30 %となる高濃度 LCO の原料油処理に対応した。本触媒は 3 年間の連続運転において、図 11 に示すように、軽油処理モードで計 2 年間、灯油処理モードで計 1 年間の安定処理を達成し、顧客から高い評価を獲得した。

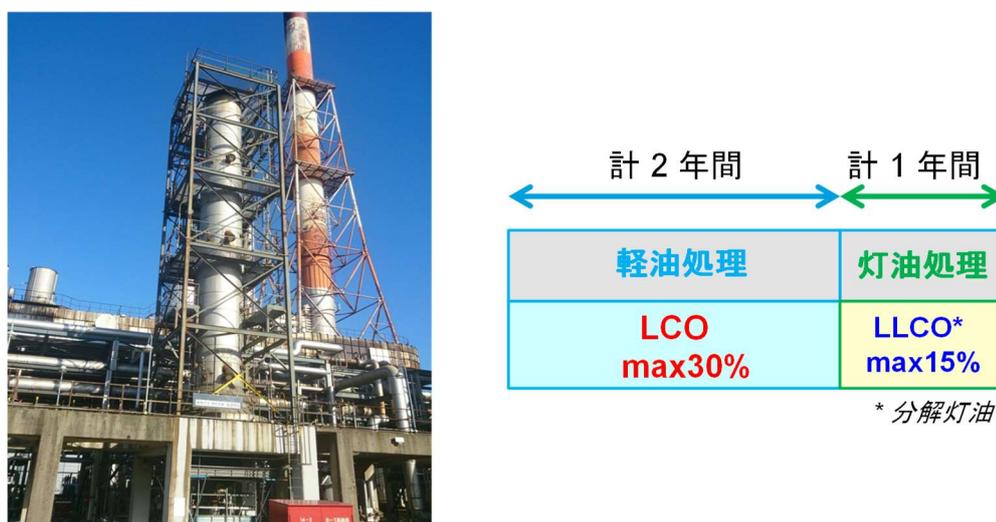


図11 灯油/軽油水素化脱硫装置リアクターと3年間の運転実績

5.1.2 運転データ

本 HDS 装置にて処理された灯油/軽油では、硫黄濃度 10 ppm 以下を 3 年間安定的にクリアした。触媒の劣化に関しては、軽油処理モードでは運転開始後のおよそ半年間において、稼働期間中の劣化速度が相対的に高かったものの、それ以降の劣化速度はそのおよそ 1/3 に低下して推移した。もう一方の灯油処理モードでは触媒の劣化はほとんど進行しなかった。

生成油には灯油/軽油ともにカラー(色)による仕様が、灯油では透明度の指標となるセイボルトカラーにより下限値の仕様が規定され、軽油では着色性の指標となる ASTM カラーにより上限値の仕様が規定されたが、いずれの仕様も特に問題なくクリアした。軽油では、ディーゼルエンジン用燃料の自己着火性を示す指標となるセタン指数に仕様下限値が設けられたが、これも安定的にクリアした。

5.2 触媒の生産実績

CT-HBT[®]はこれまでおよそ 300 トン超が生産され、2014 年から 2020 年現在までの納入実績は 6 件で、いずれも国内である。その内訳は新触媒では商業一号機を含めて 5 件、再生触媒で 1 件となっている。

6. 触媒の再生使用

6.1 HDS 触媒における触媒劣化と再生処理

商業 HDS 装置では、運転時間の経過に従ってコーク堆積等による触媒の劣化が進行し、触媒の HDS 活性が徐々に低下する。このため、触媒劣化の進行に応じて反応温度を徐々に上げる運転操作によって、触媒の HDS 活性の低下を補っている。結果として反応温度が所定の上限値に到達するか、あるいはカラー等の生成油の管理指標が限界値に到達する時点で、触媒の運転は限界(寿命)となる。使用済み触媒はオフサイトの専用設備にて再生処理することで、HDS 活性が回復して再使用が可能となる。本再生処理では、まずコークを燃焼処理し、さらに必要に応じて添加剤を加える処理まで行う。添加剤を加える処理は再賦活と呼ばれる。

6.2 CT-HBT[®]における再生処理技術

CT-HBT[®]の再生処理方法を確立するため、商業一号機で 3 年間使用された使用済み触媒(上記 5.1)を用いて、再賦活までを含んだ触媒の再生処理技術の詳細検討を実施した。図 12 はその成果で、原料油に直留軽油を用いて、ラボ装置により再生触媒の HDS 活性を新品と比較した結果である。ここで反応温度は生成油の硫黄濃度が 8 ppm となるように補正したものであり、反応温度の上昇は HDS 活性の劣化挙動を示している。再生触媒の反応温度は 2000 時間に亘る反応を通して、新品とほとんど一致していることから、再生触媒の HDS 活性レベルとその劣化挙動は、いずれも新品とほぼ同等とみなせる。一般的な HDS 触媒では、再生触媒の HDS 活性を新品と同等レベルにまで回復させることは難しく、これは本触媒の大きな特長となっている。

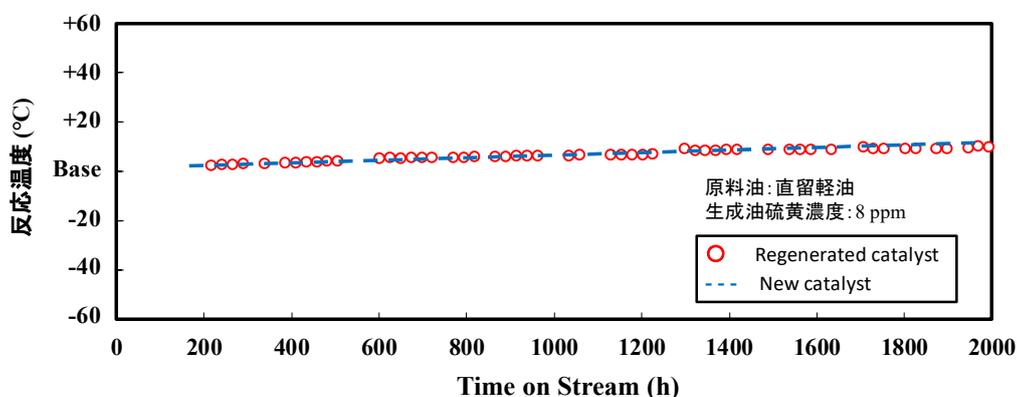


図 12 再生触媒の HDS 反応試験結果

7. まとめ

当社が開発したアルミナとチタニアをハイブリッド化した新規担体は、アルミナの針状結晶が薄層のチタニアでコーティングされた特徴的なナノ構造を有するため、アルミナの優れた細孔物性において、チタニアの反応特性が発現する構造となっている。

本担体を軽油向けの HDS 触媒へ適用することで、優れた細孔物性と高い HDS 活性を有する CT-HBT[®]触媒を開発し、商業化を達成した。本触媒は、従来のアルミナを担体とする HDS 触媒に対して、以下のような特長を有する。なお、1、2 および 3 は本触媒の高 HDS 活性の活用先で、ニーズに合わせて選択されるものである。

- 1 従来の HDS 触媒では対応の難しかった、高濃度の LCO を含む原料軽油の処理が可能
- 2 長寿命運転による触媒交換頻度の低減に伴うコストの削減
- 3 原料油処理量アップへの対応
- 4 再生触媒の活性が新品と同等になる利点を生かし、リサイクルによる環境保全への貢献

また、開発したチタニア担体は、HDS 触媒以外にも種々の触媒担体あるいは触媒としての用途があと考えられ、新規分野への適用も視野に、本特長を生かした技術の普及を進めていきたい。

引用文献

- 1) 石油連盟, “石油製品ができるまで”, 石油連盟広報グループ, (2010), p. 19.
- 2) Ramirez, J., Fuentes, S., Diaz, G., Vrinat, M., Breyse, M., Lacroix, M., *Applied Catalysis*, **52**, 211 (1989).
- 3) Inoue, S., Muto, A., Kudou, H., Ono, T., *Applied Catalysis A: General*, **269**, 7 (2004).
- 4) Muto, A., Takeda, D., Wada, Y., Inoue, S., *21st World Petroleum Congress, Technical programme Forum10 paper* (2014).
- 5) 植田靖宏, 武田大, 和田幸隆, 化学工学, **83**, 63 (2019).
- 6) 加部利明監修, “水素化精製”, アイピーシー, (2000), p. 28-46.