

担持CoMo系触媒の水素化脱硫活性に及ぼす担体の種類の影響

その他（別言語等）のタイトル	Effect of Kind Carriers on Hydrodesulfurization Activity of Supported CoMo Catalysts
著者	杉岡 正敏, 栃山 千賀, 小林 隆夫
雑誌名	室蘭工業大学研究報告. 理工編
巻	45
ページ	13-20
発行年	1995-11-10
URL	http://hdl.handle.net/10258/607

担持 CoMo 系触媒の水素化脱硫活性に 及ぼす担体の種類の影響

杉岡 正敏, 栢山 千賀, 小林 隆夫

Effect of Kind of Carriers on Hydrodesulfurization Activity of Supported
CoMo Catalysts

Masatoshi SUGIOKA, Chika TOCHIYAMA
and Takao KOBAYASHI

Abstract

The effect of various kind of carriers such as metal oxides, zeolites and carbons, etc. on the activities of supported CoMo catalysts for the hydrodesulfurization of thiophene at 400°C were examined. It was found that catalytic activities of supported CoMo catalysts were remarkably influenced by the kind of carriers and alumina is the most effective carriers for the supported CoMo catalysts for the hydrodesulfurization.

1. はじめに

近年, 地球的規模での酸性雨による環境破壊が深刻化しており, 石油系燃料油のクリーン化に対する高性能脱硫触媒の開発が急務とされている¹⁻⁸⁾。石油の脱硫活性として従来から担持 Mo 系触媒が使用されており, この系の脱硫活性発現機構および高活性化に対して多くの努力が払われている⁹⁻¹⁵⁾。Mo 系脱硫触媒は担体の種類および調製法の違いにより, 脱硫活性が大きく変化することが知られているが, このことに対する系統的な研究は少ない。

本研究では, 高活性な担持 Mo 系脱硫触媒を開発するために, 種々の担体に CoMo を担持した担持 Mo 系脱硫触媒を調製し, 脱硫活性に及ぼす担体の種類の影響について検討した。

2. 実験方法

2. 1 触媒調製

種々の担体（金属酸化物系、ゼオライト系、炭素系、その他）に硝酸コバルト、パラモリブデン酸アンモニウムの水溶液を用いて Co および Mo を含浸法で担持した。なお、Co および Mo の担持率は CoO 5wt%，MoO₃ 15wt% になるように調製した。担体に Co および Mo を担持後、触媒を 120℃ で 2 時間乾燥し、500℃ で 4 時間空气中で焼成した。いずれの触媒（30 mg 使用）も使用前に反応管中にて水素還元し、400℃ で予備硫化を行った後 HDS 反応に使用した。

2. 2 モデル反応を用いた脱硫活性の評価

種々の担持 Mo 系触媒の脱硫活性の評価にはチオフェンの水素化脱硫（HDS）反応を採用した。チオフェンの HDS 反応は水素をキャリアーガスとするパルス反応器を使用し、反応温度 400℃、触媒量 30 mg、チオフェン注入量 2 μl の一定条件で行った。チオフェンの脱硫率は反応前後のチオフェンのピーク面積より求めた。

3. 結果と考察

3. 1 種々の担持 CoMo 系触媒のチオフェン HDS 活性

実用触媒および含浸法で調製した種々の担持 CoMo 触媒のチオフェン HDS 活性を以下に示す。

(a) 実用脱硫触媒の活性

表 1 に CoMo/Al₂O₃ および NiMo/Al₂O₃ 系実用触媒の HDS 活性を示す。これより両者の実用触媒の初期活性はほぼ同程度であり、いずれもパルス回数に対する活性低下が少ないことがわかった。なお、これらの実用触媒の活性を種々の担持 CoMo 触媒の活性に対する基準活性として採用した。

Table 1. Thiophene HDS Activities of Commercial Hydrodesulfurization Catalysts
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400℃

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/Al ₂ O ₃	39.9	33.3
NiMo/Al ₂ O ₃	36.3	31.3

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

(b) 金属酸化物系担体

金属酸化物を担体とした担持 CoMo 触媒の HDS 活性を表 2 に示す。酸化物担体として Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , MgO , ZnO を用いた。

Table 2. Thiophene HDS Activities of CoMo Supported on Metal Oxides
Cat.wt.=0.03g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/ Al_2O_3	30.9	22.2
CoMo/ SiO_2	20.2	3.6
CoMo/ $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	26.9	9.0
CoMo/ TiO_2	32.3	16.9
CoMo/ ZrO_2	13.7	2.3
CoMo/ MgO	26.9	26.9
CoMo/ ZnO	8.5	2.5

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

この結果、酸化物担持 CoMo 触媒の活性は担体である酸化物の種類によって大きく異なり、初期活性の序列は

$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2 > \text{MgO}, \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{ZnO}$

であった。このことから、従来から言われているように Al_2O_3 を担体とする Mo 触媒が高い HDS 活性を示し、活性低下も比較的少ないことが本研究からも確認されたが、実用触媒の活性を超えるものではなかった。

また、CoMo 系触媒の担体として Al_2O_3 が効果的であることが確認されたので、つぎに種々のアルミナ、すなわち触媒学会提供の参照アルミナ (JRC-ALO-1~5) を担体としたアルミナ担持 Mo 触媒を調製してチオフェンの HDS 活性を検討した。結果を表 3 に示す。

この結果、参照アルミナを担体とする Mo 触媒ではアルミナの種類により多少の活性の差が認められ、その中でも ALO-1 を担体とする触媒が実用触媒に近い初期活性と定常活性を示すこと

がわかった。

さらに、担体として使用する金属酸化物の純度と粒子径の影響を検討するために、高純度超微粒子系酸化物を担体とした触媒を調製し、その HDS 活性を検討した。担体として、 Al_2O_3 (Alon), SiO_2 (Cabotsil), MgO (宇部興産), TiO_2 (出光興産) を用いた。結果を表 4 に示す。

Table 3. Thiophene HDS Activities of CoMo Suported on Various Aluminas
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/ Al_2O_3 (JRC-ALO-1)	39.8	31.5
CoMo/ Al_2O_3 (JRC-ALO-2)	34.8	26.9
CoMo/ Al_2O_3 (JRC-ALO-3)	30.3	22.7
CoMo/ Al_2O_3 (JRC-ALO-4)	30.9	22.2
CoMo/ Al_2O_3 (JRC-ALO-5)	31.5	21.5

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

Table 4. Thiophene HDS Activities of CoMo Suported on Various Oxides
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/ Al_2O_3	28.9	22.6
CoMo/ SiO_2	16.2	4.6
CoMo/ TiO_2	34.7	18.0
CoMo/ MgO	33.6	25.6

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

この結果、担体に高純度超微粒子系酸化物を用いても、脱硫活性は著しく高くはならなかった。したがって、高活性CoMo系触媒を調製するための担体としての金属酸化物では、金属酸化物の純度、粒子径および表面積などはそれほど重要な要因ではなく、金属酸化物の種類が重要な因子であることが明らかとなった。このことは、担体が単に脱硫触媒の主成分であるMoおよびCoMoの分散性を高めているのみではなく、担体も脱硫反応に大きく関与していることを示唆しているものと考えられる。

(c) ゼオライト系担体

つぎに結晶性複合酸化物である種々のゼオライト(NaY, HY, USY, NaMor, HMor, NaZSM-5, HZSM-5, NaX, CaXなど)を担体としたCoMo触媒を調製し、チオフェンのHDS活性を検討した。結果を表5に示す。この結果、USY, CaXなどの酸性質を有するゼオライトが高い初期活性を示す傾向にあるが、アルミナ担体の触媒よりもとくに優れた活性を示すことはなかった。しかしながら、USYを担体とした場合には活性低下が著しいが高い初期活性を示すので、USYを担体とするCoMo触媒の高い初期活性を何らかの方法で維持できれば、USYがアルミナに代わるCoMo触媒の担体として使用できる可能性があるものと考えられる。

Table 5. Thiophene HDS Activities of CoMo Supported on Zeolites
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/HY	16.4	8.2
CoMo/NaY	13.1	3.0
CoMo/USY	59.4	16.9
CoMo/HMor	5.1	1.4
CoMo/NaMor	2.2	1.4
CoMo/HZSM-5	16.7	9.0
CoMo/NaZSM-5	11.6	2.6
CoMo/NaX	7.6	3.9
CoMo/CaX	22.6	8.8

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

また、含浸法による触媒調製では、CoおよびMoがゼオライトの外表面にのみ担持され、細孔内部には担持されないことが考えられるので、これらの金属成分をゼオライトの細孔内部にも担持することができれば、より高活性な脱硫触媒を調製できるものと考えられる。

(d) 炭素系担体

近年、炭素系の担体も脱硫触媒の担体として効果的であることが知られているので、炭素系担体として活性炭、グラファイト、無定形炭素を用いて炭素担持 CoMo 触媒を調製し、その HDS 活性を検討した。結果を表6に示す。この結果、表面積の大きい活性炭を担体としたときが、高い HDS 活性を示すことが明らかとなったが、アルミナ担体および実用触媒よりも高いものではなかった。しかしながら、活性炭を担体として採用し、活性炭表面のイオン交換能などを利用して触媒を調製することにより、より活性の高い脱硫触媒を調製することも可能であると考えられる。

Table 6. Thiophene HDS Activities of CoMo Supported on Carbons
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/ Activated carbon	30.0	20.0
CoMo/ Graphite	3.2	1.5
CoMo/ Amorphous carbon	5.5	2.6

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

(e) その他の担体

その他の担体として粘土（モンモリロナイト）、群青（ウルトラマリン）、天然ゼオライト、 AlF_3 、 AlPO_4 などを担体とした CoMo 触媒を調製し、その HDS 活性を検討した。結果を表7に示す。この結果、 AlF_3 が比較的高い活性を示したが、パルス回数に対しての活性低下が著しい。また、アルミニウムのフッ化物である AlF_3 およびリン酸塩である AlPO_4 を担体とした場合よりも、アルミニウムの酸化物である Al_2O_3 を担体としたときの方が高い活性を示すことが明らかとなった。したがって、アルミナが脱硫触媒の担体として効果的であるのは、担体中にアルミニウムイオンが存在するためではなく、酸化アルミニウムの状態で存在することが必要であると思われる。

Table 7. Thiophene HDS Activities of CoMo Supported on Other Carriers
Cat.wt.=0.03 g, React.Temp.=400°C

Catalyst	HDS Activity (%)	
	Initial Activity ^{a)}	Steady Activity ^{b)}
CoMo/UMB	3.1	1.9
CoMo/MM	13.6	2.5
CoMo/NZ	23.9	2.1
CoMo/AlF ₃	29.3	2.3
CoMo/AlPO ₄	1.0	0.8

a) Conversion at 1st pulse, b) Conversion at 20th pulse

UMB : Ultramarine blue, MM : Montmorillonite, NZ : Natural Zeolite

4. まとめ

高活性な脱硫触媒を開発するために、種々の担体を用いた担持CoMo触媒を含浸法により調製し、モデル反応であるチオフェンの水素化脱硫反応に対する活性を系統的に検討した。この結果、担持CoMo触媒のHDS活性は担体の種類により大きく変化し、担体の性質がHDS反応に大きく関与しているものと考えられた。また、本研究からも従来からいわれているように、アルミナが担持CoMo系脱硫触媒に対する効果的な担体であることが確認された。

したがって、Mo系脱硫触媒では担体の選択は極めて重要であり、より効果的な担体を探索あるいは調製することは高活性脱硫触媒を開発するために極めて重要な研究課題といえる。Mo系脱硫触媒に対する担体の役割には多くの不明な点が残されているが、担体の役割と機能を解明することは高活性な脱硫触媒を調製するために是非とも必要である。

このように、現在の脱硫触媒よりもさらに高活性な脱硫触媒を開発するためには、より効果的な担体の開発を行わなければならないが、それには多大の時間と労力を必要とする。しかしながら、そのための研究を根気よく続けることにより、いずれはアルミナ以上に効果的な担体を見いだすことができるものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 加部利明 : 触媒, **31**, 171(1989).
- 2) 宮内愛光, 井上好昌 : ペトロテック, **13**, 44(1990).
- 3) 高塚 透, 和田幸隆 : 触媒, **33**, 306(1991).
- 4) M.Sugioka : J.Japan Petrol. Inst., **33**, 280(1990).
- 5) 杉岡正敏 : 表面, **31**, 972(1992).
- 6) 杉岡正敏 : ゼオライト, **10**, 121(1993).
- 7) 杉岡正敏 : 月刊「水」, No. 5, 18(1994).
- 8) M.Sugioka: Erdol & Kohle, Petrochemie, **48**, 128(1995).
- 9) H.Topoe, B.S.Clausen : Catal.Rev. - Sci.Eng., **26**, 395(1984).
- 10) R.Prins, V.H.J.DeBeer, G.A.Somorajai : Catal.Rev. - Sci.Eng., **31**, 1(1989).
- 11) 西島昭生 : 触媒, **31**, 177(1989).
- 12) 山田宗慶 : 触媒, **31**, 519(1989).
- 13) 島田広道 : 化学と工業, **43**, 242(1990).
- 14) 瀬川幸一 : 触媒, **34**, 33(1992).
- 15) 杉岡正敏 : 日本エネルギー学会誌, **73**, 17(1994).