

X線 CT 法による残油脱硫(RDS)触媒の細孔構造の解明 Elucidation of Pore Structure of Residual Oil Desulfurization (RDS) Catalyst Using X-ray CT

岩波 睦修, 木村 信治
Yoshimu Iwanami, Nobuharu Kimura

JXTG エネルギー株式会社
JXTG Nippon Oil & Energy Corporation

重質油を軽油などへ転換するために使用される残油脱硫触媒の性能は、触媒内部の細孔構造に依存すると考えられる。そこで、本研究では細孔サイズ、性能の異なる 2 種類の触媒について X 線 CT 法を用いて細孔構造の数値化すなわち細孔サイズ分布の算出を試みた。その結果、触媒性能により細孔サイズ分布が異なり、これが性能の差異に関与していると推定された。

キーワード： 製油所触媒、重質油、細孔、X 線 CT、イメージング

背景と研究目的：

石油資源の有効活用のために重油原料である重質油を効率的に軽油、化学品など付加価値の高い製品に転換する技術の開発が必要である。重質油を軽油などへ転換するために残油脱硫 (RDS : residual hydro-desulfurization) 工程において重質油に含まれる硫黄・重金属等を触媒により取り除くが、重質油分子は反応し難く、触媒表面近傍での劣化を引き起こし易い。重質油を効率的に反応させるには触媒内部に存在する細孔が重要な役割を果たし、重質油分子が触媒内部の細孔へ効率的に拡散し、内部に存在する活性点に到達し易い細孔構造を持った触媒が必要である。そのような触媒を製造するためには細孔サイズなど細孔構造と触媒性能、製造条件の関係を把握することが必須である。また、高性能な触媒の製造指針を得るためには、触媒の劣化機構を把握することも重要である。そこで、本研究では X 線 CT 法により性能評価前および性能評価後の触媒について触媒内部の細孔構造を可視化し、触媒性能との関係の把握を試みた。

実験：

以下に示した、微量のモリブデンを担体のアルミナに担持した細孔サイズ、触媒性能の異なるマクロ孔^{注)}の容積がほぼ同等な 2 種類の性能評価前の触媒および性能評価後の触媒を X 線 CT 測定試料とした。

注) 重質油分子が触媒内部へ拡散するために有効と考えられる大きさの細孔

触媒①：メソ孔 = 約 10 nm、マクロ孔 = 500–1000 nm 触媒性能 = 高
触媒②：メソ孔 = 約 10 nm、マクロ孔 = 500–1000 nm 触媒性能 = 中

直径が約 1.5 mm、長さが約 5 mm の円柱状の触媒について BL20XU においてナノ CT 測定 (位相コントラスト) を行った。照射 X 線エネルギーは 20 keV、回転ステップは 0.1 deg、画素サイズは 51.4 nm/ピクセルであり、露光時間を 543.5 msec とし、合計 1891 枚の画像を取得し、再構成して 1024 枚の断層像を得た。

結果および考察：

触媒表面近傍についてナノ CT 測定を行い、得られた性能評価前および性能評価後の触媒①、②の断層像を図 1 および図 2 にそれぞれ示した。性能評価前の触媒①、②は何れもサイズが数 100 nm–数 μm のマクロ孔と考えられる細孔が触媒内部に認められ、両者とも触媒表面近傍においては重質油分子が触媒内部に拡散できる内部構造を有していると推定された。一方、性能評価後の触媒については、触媒性能が「中」の触媒②において重質油が反応して生成した炭素質と推定され

る物質が細孔を塞いでいる様子が認められた。それに対して触媒性能が「高」の触媒①の細孔はあまり塞がれていなかった。

よって、触媒①、②の触媒性能の差は細孔の閉塞程度の差異と推定されるが、これは触媒内部のマクロ孔と考えられる細孔のサイズ分布など細孔構造が異なるためと考えられる。

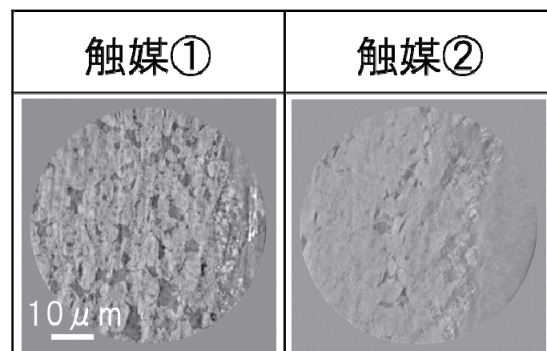
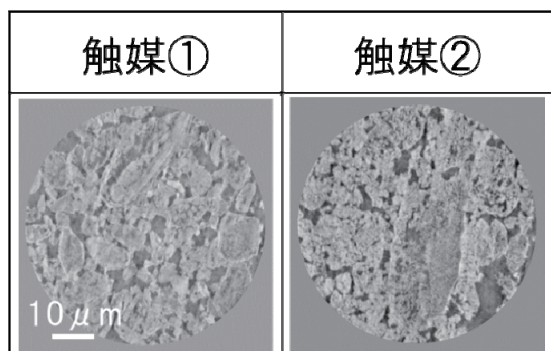


図 1. 性能評価前の触媒のナノ CT 断層像

図 2. 性能評価後の触媒のナノ CT 断層像

そこで、触媒性能を支配していると考えられる性能評価前触媒の細孔構造を明らかにするために、性能評価前の触媒①、②について細孔サイズ分布の算出を試みた(図 3) [1]。その結果、触媒性能の高い触媒①は性能が「中」の触媒②に比べて小さいサイズの細孔の比率が高いことがわかった。また、触媒②は小さいサイズの細孔に加えて、より大きい細孔サイズの分布も認められ、細孔サイズの分布が広く、細孔が不均一であることがわかった。なお、図 3 に示した細孔サイズ分布図の縦軸は度数であり、容積で比較すると触媒②は大きいサイズの細孔(マクロ孔)が多く存在する分、触媒①に多く含まれている細孔サイズの容量が少ないと考えられる。

以上の結果から、触媒①と②の性能の差異は、性能評価前触媒のマクロ孔の細孔サイズの分布などの触媒の内部構造の差異が関与していると推定された。

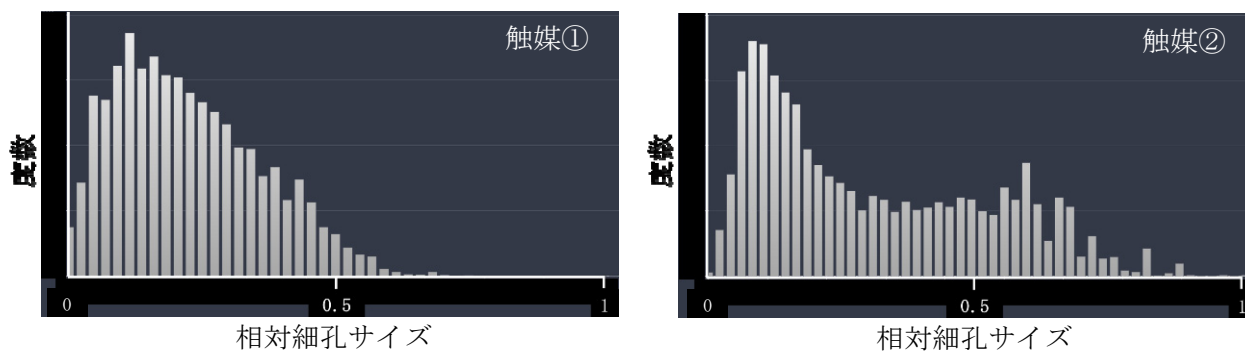


図 3. 性能評価前触媒の細孔サイズ分布

参考文献：

[1] S. Katou et. al., *Chem. Eng. J.* **324**, 370(2017).