

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, 鈴木 昭雄
Yoshimu Iwanami, Teruo Suzuki

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 3 種類の触媒について X 線 CT 法を用いて細孔構造の可視化、数値化を試みた。検討の結果、3 触媒は細孔サイズ分布、貫通孔の曲路率が異なり、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。そこで、本研究では X 線 CT 法により触媒内部の細孔構造を可視化し、細孔サイズ等と触媒性能との関係の把握を試みた。

実験：

以下に示した、少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、触媒性能の異なる新触媒 3 種類を X 線 CT 測定用の試料とした。

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
触媒③：メソ孔 = 約 20 nm	触媒性能 = 低

注)マクロ孔：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

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 においてマイクロ CT 測定 (吸収コントラスト) およびナノ 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、画素サイズはマイクロ CT 測定が 524 nm/ピクセル、ナノ CT 測定が 30 nm であり、露光時間はそれぞれ 138.9 msec、543.5 msec とし、合計 1891 枚の画像を取得し、再構成して 2048 枚の断層像を得た。

結果および考察：

マイクロ CT 測定およびナノ CT 測定を行って得られた触媒①~③の断層像を図 1 および図 2 にそれぞれ示した。触媒性能の低い触媒③は触媒内部にマクロ孔と考えられるサイズが数 100 nm の細孔がほとんど認められなかった。この結果から、触媒③は重質油が触媒内部に拡散して活性点に到達し難い内部構造であるため、触媒性能が低いと推定された。一方、触媒性能が高、中の触媒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、

触媒③に比べて重質油が触媒内部に拡散して活性点に到達し易い内部構造であると推定された。このため、触媒①、②は触媒性能が触媒③に比べて高いと推定された。また、触媒①、②の触媒性能の差異は触媒内部のマクロ孔と考えられる細孔のサイズ分布が異なるためと考えられた。

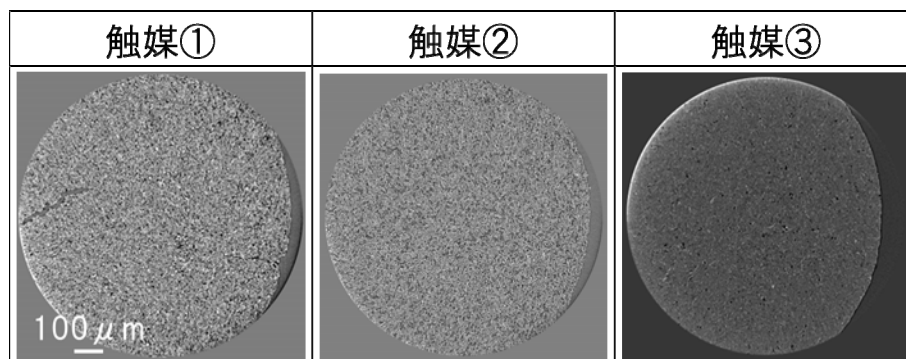


図1 マイクロ CT 断層像

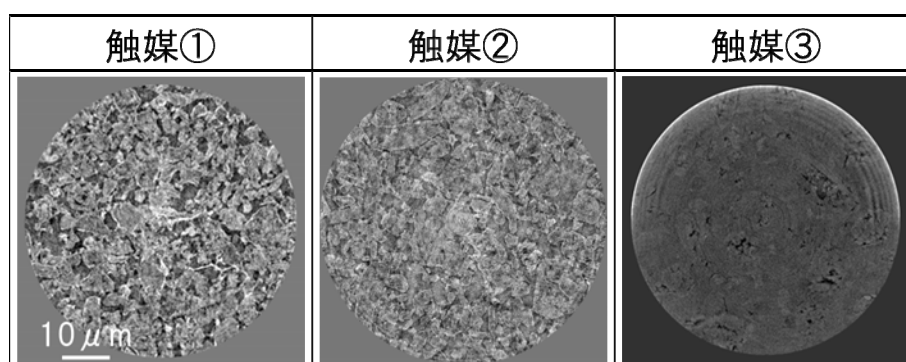


図2 ナノ CT 断層像

そこで、触媒①、②について細孔サイズ分布の算出を試みた(図 3)。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がより多く存在することがわかった。一方、触媒②は触媒①に認められたサイズの細孔に加えてより大きいサイズの細孔も存在し、細孔サイズの分布が広いことがわかった。また、パーコレーション解析を行い [1]、可視化した結果を図 4 に示した。さらに、貫通孔の曲路率を算出した結果、触媒①の曲路率を 1 とすると触媒②は 0.88 であり、触媒性能の高い触媒①は性能が中の触媒②に比べて長い貫通孔が存在することがわかった。以上の結果から、触媒①と②の性能の差異は、マクロ孔の細孔サイズの分布と貫通孔の長さ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。

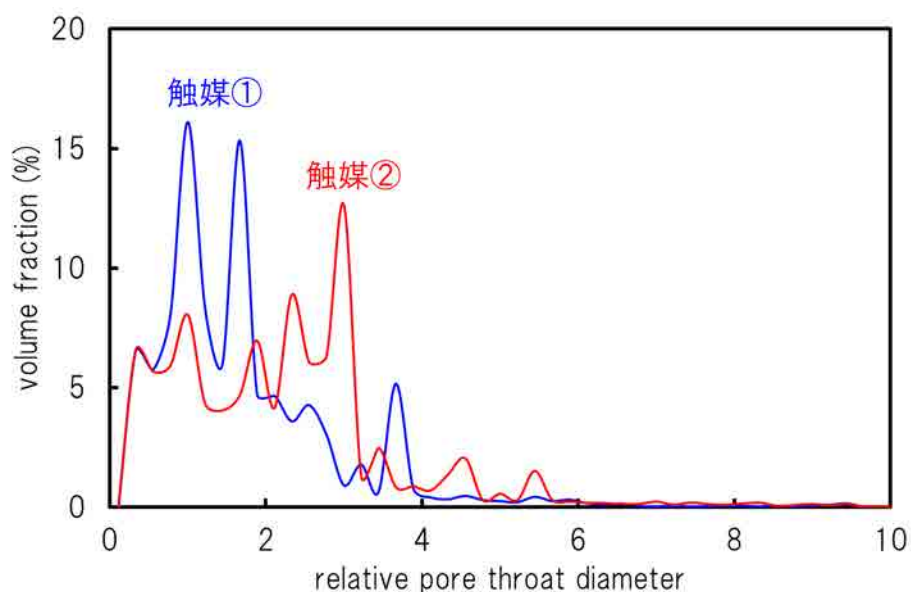


図3 触媒細孔のサイズ分布(細孔サイズは相対値)

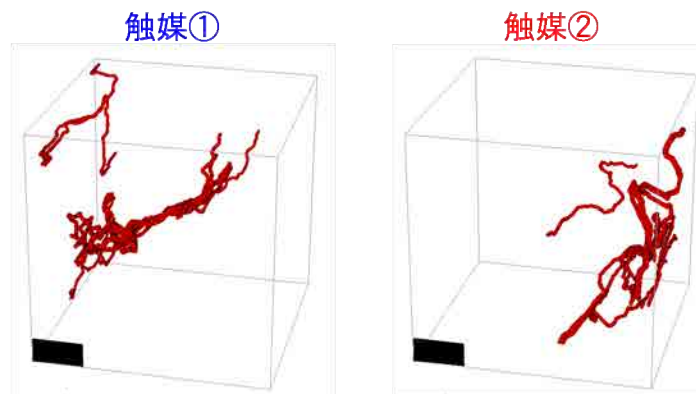


図4 触媒のパーコレーションパス(10 経路抽出)

今後の課題：

今回得られた X 線 CT 測定データの解析結果に加えて、今後さらにデータ解析を行い、触媒内部の開細孔、閉細孔の可視化、数値化、細孔の分岐状態の可視化、数値化などを行い、より詳細な触媒内部構造に関する情報を得る。

参考文献：

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