[Regular Paper]

Titanium Modified USY Zeolite-based Catalysts for Hydrocracking Residual Oil (Part 3) Preparation and Activity Test of Catalysts Based on Realuminated USY

Kosaku HONNA^{†1), †3)*}, Yasuyuki ARAKI^{†1)}, Toshiyuki ENOMOTO^{†1)}, Masao YOSHIMOTO^{†1)}, Yoichi NISHIMURA^{†2)}, and Hiromichi SHIMADA^{†2)}^{†1)} Japan Cooperation Center, Petroleum (JCCP), 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki 213-0012, JAPAN^{†2)} National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-0031, JAPAN

(Received May 13, 2004)

A high Si/Al ratio USY zeolite with high mesoporosity was used as the starting material for hydrocracking catalysts for residual oil to improve the catalytic selectivity for middle distillate fractions. Realumination of high Si/Al USY zeolite without destruction of the zeolitic framework and mesoporous structure was achieved by treating the USY zeolite in an aqueous solution of NaAlO₂ after immersion in ethyl alcohol. Subsequently, titanium modification of the realuminated zeolite was carried out using an ethyl alcohol solution of titanium isopropoxide, followed by loading of molybdenum by equilibrium adsorption using an aqueous solution of ammonium paramolybdate. The resultant USY zeolite-based catalysts (MTAZ) showed higher selectivity for middle distillate fractions than previously reported titanium-modified USY zeolite-based catalysts in the hydrocracking of Arabian heavy atmospheric residue. Considering the characteristics of the catalysts, the acid sites on the MTAZ catalysts were mainly located on the mesopore surfaces and the production of gaseous and naphtha fractions was minimized because of the low number of acid sites inside the micropores.

Keywords

Hydrocracking, Realuminated USY zeolite, Titanium modification, Residual oil, Mesopore, Molybdenum catalyst

1. 緒 言

我が国へ供給される原油は中長期的に重質化が予想される一方、需要面では軽油・ガソリンなど輸送燃料の割合が相対的に高まると想定されている。また、環境負荷低減の視点から輸送燃料の規格は厳しくなりつつあり、製品の超低硫黄化、低芳香族化などが求められている^{1),2)}。このような状況下、水素化分解プロセスは流動接触分解 (FCC) プロセスと比べて重質油から効率よく高品質のガソリン・軽油基材を生成可能な分解プロセスとして期待されている³⁾。事実、留出油である減圧軽油については世界各国で多くの固定床水素化分解装置が稼働している^{4),5)}。特に、供給原油が重質である一方、軽油に対する需要が高い我が国では、重質油対策技術研究組合を中心として中間留分増産に向けた残油水素化分解触媒の開発が精力的に行われた。その結果、中間留分増産のために重油直接脱硫装置の一部に水素化分解触媒を充填する技術が開発されたが^{6)~9)}、コーク前駆体など触媒被毒成分を多く含む残油に対して高い分解活性を持続する固定床触媒は未開発となっている。海外諸国を見渡しても、残油の水素化分解には粉末触媒の利用をベースとする膨張床、スラリー床など通常の固定床以外のプロセスが用いら

れている⁴⁾。

我々のグループは、重質油対策技術研究組合に引き続き、固定床に应用可能な残油水素化分解用触媒の開発を行ってきた。その結果、チタン修飾USYゼオライトにモリブデンを担持した触媒 (MTZ) が、アラビアンヘビー常圧残油 (AH-AR) の水素化分解反応においてAR分解率、脱アスファルテン率に加えて中間留分選択性にも優れた性能を示すことを第1報¹⁰⁾ および特許¹¹⁾ で明らかにした。続いて第2報¹²⁾ では、MTZとアルミナバインダーから0.8 mm (1/32 インチ) 径の円筒型成型触媒担体を製造し、さらにニッケル、モリブデンを担持した固定床用Ni-Mo/MTZ-Al₂O₃触媒を調製した。ベンチスケールユニットを用いて約850時間に及ぶ活性評価試験を行った結果、Ni-Mo/MTZ-Al₂O₃触媒は安定した性能を示し、中間留分選択性においてチタン修飾を行わないNi-Mo/USY-Al₂O₃触媒と比べて優れていることが明らかとなった。また、チタン修飾USYゼオライト触媒の構造・物性解析の結果^{10),12)}、優れたAR分解率、脱アスファルテン率は主としてチタン修飾により向上したモリブデン硫化物の水素化活性に起因すること、中間留分選択性が主としてUSYゼオライトの豊富なメソポアに起因することが分かった。

本研究ではMTZのさらなる中間留分選択性向上を目的として、メソポア容積がさらに大きなゼオライトを出発原料としたモリブデン担持チタン修飾USYゼオライト触媒を調製し、そ

* To whom correspondence should be addressed.

^{†3)} (Present) 6-3-5 Aobadai, Ichihara, Chiba 299-0117, JAPAN

の活性評価を行った。Y型ゼオライトのメソポアはスチーミング、酸処理などの脱アルミニウム工程を経て調製されることから、メソポア容量の大きいゼオライトはSi/Al比が高くなり、酸量は著しく少なくなる。したがって、触媒に固体酸性を付与するためには、ゼオライト骨格へのアルミニウム再挿入(Al再挿入)が必要である。また、メソポア表面上への選択的なAl再挿入が可能であれば、中間留分選択性低下の原因となるナフサ、ガス生成サイトとなるマイクロポア内酸点の抑制が期待される。

ゼオライト骨格へのAl再挿入については、数例の報告がある^{13)~17)}。これまでの報告によれば、ZSM-5¹³⁾やSi/Al比が5~20程度のY型ゼオライト^{14),15)}にはAl再挿入が可能であり、アルミニウムの挙動追跡には²⁷Al-MASNMR (magic-angle spinning nuclear magnetic resonance) が有効¹⁶⁾とされている。一方、高Si/Al比USYゼオライトについては、通常のAl再挿入は結晶破壊を招くことが報告されており¹⁷⁾、ゼオライト構造を維持した状態でのAl再挿入による酸点付与の報告は見あたらない。

本研究では、まず実質的に酸点を持たない高Si/Al比USYゼオライトを出発原料として、残油水素化分解触媒に必要な酸点の導入を検討した。特に、結晶構造、メソポア構造を破壊することなしにメソポア表面へAlが再挿入される条件を検討した。ついで、Al再挿入したUSYゼオライトをチタン修飾し、モリブデンを担持した後、振とう式オートクレーブを用いてAH-ARの水素化分解反応を行って触媒性能を評価した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

2.1.1. USYゼオライトへのAl再挿入

出発原料には、高Si/Al比USYゼオライト(以下、USY2, 東ソー, HSZ-390HUA, Si/Al=130, Al/Si=0.008; 以後、必要に応じAl/Si比も表記)を用いた。Al再挿入はアルミン酸ナトリウムを用いて以下の二つの方法で行った。第一の方法(以下、直接処理法)では、USY2粉末(30 g)にアルミン酸ナトリウム(和光純薬工業, 一級)の水溶液(900 cm³)を加え50℃で3時間混合かくはんした。アルミン酸ナトリウム水溶液濃度は0.035~0.085 mol/lの範囲で検討した。第二の方法¹⁸⁾(以下、アルコール法)では、アルミン酸ナトリウム水溶液を加える前に、USY2粉末(30 g)を室温(25℃)で真空排気した後、エチルアルコール(25 g)をノズル付注入バルブから噴霧含浸させた。ついで、均一なスラリー状態となったゼオライト粉末に対して直接処理法と同様にアルミン酸ナトリウム水溶液処理を行った。アルミン酸ナトリウム水溶液処理後のゼオライトスラリーは、ろ別後、イオン交換水(2l)で水洗し、乾燥(120℃)した。

次に、Na⁺型になったゼオライトを再度H⁺型とし、残存する無定形アルミノシリケートとアルミナを除去するために、硫酸アンモニウム水溶液処理と希硫酸処理を行った。まず、0.4 mol/lの硫酸アンモニウム水溶液中で50℃, 1時間かくはん処理した後、ろ別、水洗(2l), 乾燥(120℃), 焼成(500℃, 2時間)した。ついで、0.05 mol/lの希硫酸水溶液中で50℃, 1時間かくはん処理した後、ろ別、水洗(2l), 乾燥(120℃), 焼成(500℃, 2時間)した。以下、上述のAl再挿入処理を行った

USYゼオライトをUSY2Alと記す。

2.1.2. USY2Alへのチタン修飾およびモリブデン担持

USY2Alのチタン修飾法としては、第2報¹²⁾と同様の硫酸チタン水溶液処理法およびチタンアルコキシドを用いる方法¹⁸⁾を検討した。硫酸チタン水溶液処理法では、酸性硫酸チタン(IV)水溶液(0.05 mol/l, pH=1)を用いてUSYゼオライトを処理し、超微粒子チタニアを担持した¹⁰⁾。チタンアルコキシドを用いる方法では、まずアルゴン雰囲気中でゼオライト粉末(10 g)にチタンテトライソプロポキシドのエチルアルコール溶液(15 wt%) 100 mlを加え、25℃で2時間かくはんしながら浸せきした。ついで、加圧ろ別、乾燥(120℃, 2時間), 焼成(500℃, 3時間)して、チタン修飾ゼオライトを得た。

モリブデン担持は前報^{10),12)}と同様の条件下、パラモリブデン酸アンモニウム水溶液を用いて平衡吸着法で行った。以下、チタン修飾USY2Alにモリブデンを担持した触媒をMTAZと記し、USY2に平衡吸着法でモリブデンを担持した触媒をMUSY2と記す。また、前報^{10),12)}で用いたSi/Al比の低いUSY1(東ソー, HSZ-330HUA, Si/Al=3.17, Al/Si=0.315)に上記条件で、チタン修飾、モリブデン担持して調製したUSYゼオライトをMTZ, チタン修飾を行わずにモリブデン担持して調製したUSYゼオライトをMUSY1と記す。

2.2. 各種ゼオライト触媒のキャラクタリゼーション

固体酸性質、結晶化度、比表面積測定は第1報¹⁰⁾と同じ方法で行った。また、ゼオライト中のAlおよびSiの化学結合状態をNMR測定により求めた。測定試料はあらかじめ飽和水蒸気中に24時間保持し、十分に水和した後、既報¹⁰⁾と同様に固体NMR装置(Burker, MSL-400)を用いてMASNMRスペクトルを測定した。²⁷Al-MASNMR測定は、室温、回転数10 kHz, 積算回数1024で行った。化学シフト55 ppm付近を4配位, 0 ppm付近を6配位として、その面積比から各Al配位数の比率を求めた。²⁹Si-MASNMR測定は、回転数5 kHz, 積算回数2048で行い、²⁹Si-MASNMRスペクトルを波形分離し、その面積比からSi/Al比を求めた。

2.3. 常圧残油の水素化分解反応

各触媒の水素化分解活性評価は、既報¹⁰⁾と同じAH-ARを原料油とし、内容積140 mlの振とう式オートクレーブを用いて行った。反応は、原料油10 g, 触媒1 g(200 mesh以下, 未硫化)を上記オートクレーブに仕込み、水素初期圧9.8 MPa, 反応温度410℃, 反応時間3~12時間で行った。また、比較実験として、水素化分解活性を持たない非担持水素化触媒(MoS₂)の前駆体である油溶性モリブデン化合物(molybdenum dithiocarbamate, (R₂NC)₂S₆Mo₂O₂, R=C₈H₁₇, 以下MoDTC)を用いた反応を行った。

3. 結果と考察

3.1. Al再挿入USYゼオライトのキャラクタリゼーション

Table 1に2種類のUSYゼオライトの物性比較を示す。USY2はUSY1と比較して、Si/Al比が高く、酸量は1/150程度である。また、結晶化度が高く、単位格子サイズが小さいことから、ゼオライト骨格内にはほとんどAlが存在しないことがわかる。さらに、USY1と比べてメソポア量が多く、脱Al工程でメソポアが発達したことを示唆している。

Table 1 Physical Properties of USY Zeolites

	Si/Al [mol/mol]	Al/Si [mol/mol]	RC ^{a)} [%]	UD ^{b)} [nm]	SA ^{c)} [m ² /g]	Mesopores ^{d)}		Acidity ^{e)} [mmol/g]
						[m ² /g]	[ml/g]	
USY2	130	0.008	101	2.427	677	101	0.248	0.006
USY1	3.15	0.317	87	2.438	626	57	0.136	0.984

a) Relative crystallinity relative to NaY (100%).

b) Unit cell dimension determined by XRD.

c) Surface area determined by N₂ adsorption (BET).

d) External surface area of pores with diameters > 2 nm calculated by the BJH method.

e) Zeolitic acidity determined by measuring the high temperature peak area at about 330°C in the NH₃-TPD spectra.

Table 2 Physical Properties of Realuminated USY2 Zeolites

	Preparation method	NaAlO ₂ ^{c)} [mol/l]	RC ^{d)}	SA ^{e)} [m ² /g]	Si/Al [mol/mol]	Al/Si [mol/mol]	Acidity ^{f)} [mmol/g]
USY2	—	—	101	677	130	0.008	0.00
USY2Al-1	EtOH ^{a)}	0.035	—	671	17	0.058	0.23
USY2Al-2	EtOH	0.055	—	656	29	0.034	0.26
USY2Al-3	EtOH	0.070	81	637	20	0.051	0.29
USY2Al-4	EtOH	0.075	70	614	19	0.052	0.31
USY2Al-5	EtOH	0.080	68	617	10	0.104	0.33
USY2Al-6	EtOH	0.085	30	458	15	0.068	0.30
USY2Al-7	direct ^{b)}	0.050	63	683	30	0.033	0.21
USY2Al-8	direct	0.075	2	354	10	0.097	0.26
USY2Al-9	direct	0.085	0	212	11	0.088	—

a) USY2 was treated by NaAlO₂ after adsorption of EtOH. b) USY2 was directly treated by NaAlO₂.c) Concentration of NaAlO₂ used for realumination. d) Relative crystallinity relative to NaY (100%).e) Surface area determined by N₂ adsorption (BET).f) Zeolitic acidity determined by measuring the high temperature (at about 300°C) peak area in the NH₃-TPD spectra.

Table 2は各種条件下で調製したAl再挿入ゼオライト (USY2Al) の物性を示す。直接処理法では、アルミン酸ナトリウム水溶液濃度の増大 (USY2Al-7~USY2Al-9) に伴ってSi/Al比が低下した。同時に酸量の増加が認められたが、結晶化度、比表面積は低下した。特に、アルミン酸ナトリウム濃度が0.075 mol/l以上ではゼオライト結晶構造が破壊されていることがわかる。すなわち、直接処理法では、これまでに報告された結果¹⁷⁾と同様、高Si/Al比USYのゼオライト結晶構造を維持しながら新たな酸点を導入することは困難であることが確認された。

アルコール法の場合は、アルミン酸ナトリウム水溶液濃度の増大 (USY2Al-1~USY2Al-6) に伴って結晶化度、比表面積は徐々に低下するが、アルミン酸ナトリウム濃度0.075 mol/l以下 (USY2Al-1~4) では70%以上の結晶化度が維持されていた。酸量はアルミン酸ナトリウム水溶液濃度の増大に伴って増加し、0.075 mol/l以上 (USY2Al-4~6) では0.3 mmol/g以上の固体酸点の発現が認められた。第1報¹⁰⁾では残油水素化分解に適当な酸点密度として、Al/Si比0.05~0.1 (Si/Al比10~20)、NH₃-TPD酸量0.3~0.5 mmol/g程度と考察した。ゼオライト含有水素化分解触媒の優れた特性はゼオライトの結晶構造に起因することを考慮し、上記範囲の酸量を有し、結晶化度70%を維持しているUSY2Al-4を中心として、以下詳細な検討を行った。

Fig. 1はUSY2, USY2Al-4および参照試料であるUSY1の細孔分布を示す。USY1ではメソポアのほとんどは脱Al処理

Fig. 1 Pore Distribution Profiles of USY2, USY2Al-4 and USY1

後のY型ゼオライトに特徴的な約4 nmのメソポア¹⁹⁾であり、わずかに10 nm以上のメソポアが認められる。USY2はUSY1と比較して、約4 nmのメソポア量が多く、さらに20~50 nmのメソポア量が多い。この結果は、USY2がゼオライト骨格からの脱Alに伴って生成する約4 nmのメソポアに加えて、このメソポアが互いに連結して二次的に形成した20~50 nm付近のメソポアを有していることを示している。また、USY2Al-4の細孔構造はUSY2とはほぼ等しく、Al再挿入によって細孔構造が

Fig. 2 NH₃-TPD Spectra of USY2, USY2Al-4 and USY1 (a) USY2Al-4, (b) USY1, (c) Amorphous SiO₂-Al₂O₃.Fig. 3 ²⁷Al-MASNMR Spectra of Zeolites

変化していないことがわかる。

Fig. 2はUSY2, USY2Al-4およびUSY1のNH₃-TPD (temperature programmed desorption) スペクトルを示す。Al再挿入前のUSY2はAlをほとんど含んでいないためNH₃-TPDスペクトルにピークは観測されず、酸点はほとんど存在しない。USY1は第1報¹⁰⁾で報告の通り骨格外Alを含んでいるため、ゼオライト状の構造に取り込まれたAlに由来する高温ピーク^{20),21)} (ピーク温度約330°C)に加えて、骨格外アルミナあるいはシリカアルミナに由来する低温ピーク²⁰⁾ (ピーク温度約200°C)を示す。USY2Al-4の主ピークは高温ピークとなっており、アルミン酸ナトリウム処理によってAlがゼオライト状の構造内に取り込まれたことを示している。

Fig. 3はUSY2Al-4, USY1および無定形シリカアルミナの²⁷Al-MASNMRスペクトルを示す。USY2Al-4 (Fig. 3(a)), USY1 (Fig. 3(b)) はともに0 ppm付近および60 ppm付近にピークを示す。前者はゼオライト骨格外の6配位Alに、後者はゼオライト骨格内の4配位Alに帰属される²²⁾。USY1では6配位Alピークの相対強度比 ($I_{@0}/(I_{@0} + I_{@60})$) が約0.4であるのに

(a) USY2, (b) USY2Al-4, (c) USY2Al-4 before washing with H₂SO₄.Fig. 4 ²⁹Si-MASNMR Spectra of Zeolites

対して、USY2Al-4では0.08となっており、USY2Al-4中のAlの大部分は4配位構造を形成していることを示している。無定形シリカアルミナ (Fig. 3(c)) は0 ppm, 35 ppm, 55 ppmにピークを示し、4配位Alに帰属されるピーク (55 ppm) はゼオライト骨格中のAlより約5 ppm低磁場側に現れている。USY2Al-4のスペクトルに見られる4配位ピークは高磁場側にショルダーを持ちながらも、60 ppmにピークを示していることから、USY2Al-4中の4配位Alの大部分は無定形シリカアルミナではなくゼオライト骨格に取り込まれていると推察される。

Fig. 4はUSY2および硫酸洗浄前後のUSY2Al-4の²⁹Si-MASNMRスペクトルを示す。USY2 (Fig. 4(a)) はAlと結合していないSi(Si(OAl))に帰属される-107.46 ppmにのみピークを示す²²⁾。一方、USY2Al-4 (Fig. 4(b)) のスペクトルには、Si(OAl)に帰属されるピークに加え、Si(1Al)に帰属されるピークが-101.57 ppmに認められている。両ピークの面積比から求めたSi/Al比は18 (Al/Si=0.055)であり、化学分析値 (Si/Al比=19)と極めて近く、ほとんどのAlはゼオライト結晶骨格の一部になっていることを示している。

硫酸洗浄前のUSY2Al-4 (Fig. 4(c)) は、-101.57 ppmと-107.46 ppmのピークに加えて、-110~-115 ppmに無定形シリカに帰属されと考えられるショルダーが見られる。この結果は、Al再挿入中に一部無定形のシリカアルミナが生成するが、硫酸洗浄によってアルミナとともに除去されることを示している。以上、²⁹Si-MASNMRの結果と²⁷Al-MASNMRの結果は良く一致しており、硫酸洗浄したUSY2Al-4中のAlのほとんどはゼオライト骨格の一部になっていると結論される。

キャラクタリゼーションの結果を総合すると、次の理由によりアルコール法ではUSYゼオライトの顕著な結晶破壊を起こさずにAlがゼオライト骨格に再挿入されたと結論される。

アルミン酸ナトリウム水溶液処理の前工程として行ったエチ

Table 3 Chemical Analysis of Mo Loaded Ti-modified Zeolite Catalysts

	Zeolite	Ti modification	Ti/Si [mol/mol]	Al/Si [mol/mol]	Mo/Si [mol/mol]
MUSY2	USY2	—	—	0.0068	0.0004
MTAZ1	USY2Al-4	Ti(SO ₄) ₂	0.007	0.016	0.004
MTAZ2	USY2Al-4	Ti(OR) ₄	0.031	0.025	0.016
MTAZ3	USY2Al-8	Ti(OR) ₄	0.035	0.008	0.015
MTZ	USY1	Ti(SO ₄) ₂	0.070	0.036	0.009
MUSY1	USY1	—	—	0.242	0.032

Table 4 Hydrocracking of AH-AR on Various Catalysts

Catalyst	R. time [h]	AR conv. [%]	Yield [%]			Asp conv. [%]	HDS [%]	ΔH_2^a [%]
			Gas ^b	Naph ^c	MD ^d			
MUSY2	6	25	3	2	20	55	41	2.75
MTAZ1	6	40	4	6	31	68	77	2.85
MTAZ2	6	53	3	16	34	84	88	3.21
	3	42	2	11	28	72	78	2.67
MTAZ3	6	33	4	2	27	82	—	3.16
	8	50	4	19	27	90	—	3.37
MUSY1	6	70	17	44	10	43	69	5.58
MTZ	6	69	6	21	42	80	87	3.97
	3	52	5	22	25	52	59	2.96
MoDTC	6	31	2	4	25	57	48	2.44
MoDTC	12	43	3	8	32	100	—	3.56

a) Hydrogen consumption (weight % basis). b) C1-C5. c) BP: IBP-150°C. d) BP: 150°C-343°C.
Reaction conditions : 410°C, P_{H_2} =9.8 MPa (cold charge), cat/oil=0.1 g/g.

ルアルコール処理においてゼオライトのマイクロポア、メソポアはエチルアルコールで満たされる。低濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液処理の場合、エチルアルコールと水が置換されやすいメソポア表面付近でのみアルミン酸イオンがゼオライト表面に接近し、Al再挿入が起こるが、マイクロポア内ではゼオライト表面は疎水性のエチル基と強い親和性をもつためアルミン酸ナトリウムが接近できず、Al再挿入は進行しない。高濃度のアルミン酸ナトリウム水溶液処理では、マイクロポア内にもアルミン酸イオンが次第に侵入しAl再挿入が進行する。

Table 3は、USY2、USY2AlおよびUSY1をチタン修飾し、続いてモリブデンを担持したゼオライト触媒 (MTAZ, MTZ)、USY2およびUSY1にチタン修飾を行わずにモリブデンを平衡吸着担持したゼオライト触媒 (MUSY2, MUSY1) の化学分析値を示す。USY2Al-4を硫酸チタン水溶液処理によってチタン修飾したMTAZ1は他のチタン修飾触媒と比較してチタン修飾量 (Ti/Si) が著しく少ない。チタンアルコキシドを用いた場合 (MTAZ2, MTAZ3) は、ゼオライト内に存在する水分によってアルコキシドが加水分解し、生成したチタニア前駆体がゼオライト表面に沈積するため、Al再挿入ゼオライトであっても多量のチタニアが担持されたと考えられる。

いずれのMTAZ触媒でもAl/Si比 (0.008~0.025) はモリブデン担持前のUSY2Al-4 (0.052)、USY2Al-8 (0.097) と比べて低い。この原因は、再挿入されたAlが酸性条件 (pH=約2) で行われるモリブデン平衡吸着中に溶出したためと考えられる。特に、チタン修飾を硫酸チタン水溶液処理で行った場合、酸性水溶液中での処理が繰り返されるためAl/Si比がさらに低く

なったと考えられる。

モリブデン担持量 (Mo/Si) は、MUSY1 (0.032) > MTAZ2 (0.016) > MTAZ3 (0.015) > MTZ (0.009) > MTAZ1 (0.004) > MUSY2 (0.0004) の順となった。酸性 (pH=2) 条件下での平衡吸着法ではモリブデンはゼオライト骨格には担持されず、チタニアおよびアルミナ上に担持されることが報告されている^{23),24)}。このため、USY2にはモリブデンはほとんど担持されない。また、チタン修飾量の少ないMTAZ1ではMTAZ2と比較してモリブデン担持量が少なくなったと考えられる。MTZはMTAZ2, MTAZ3と比較してチタン修飾量が多いにもかかわらずモリブデン担持量が少ない。この理由は明らかではないが、アルコキシドを用いて修飾したチタニアが硫酸チタン処理して修飾したチタニアと比べてモリブデンを平衡吸着しやすい可能性を示唆している。チタン修飾を行っていないUSY1へのモリブデン担持量が高い理由は、Fig. 3のNMRの結果が示すように、骨格外アルミナ上にモリブデンが平衡吸着担持されたためと考えられる。

前報⁹⁾の検討では、MTZ (Mo/Si=0.009) はAH-ARの水素化分解触媒として十分な水素化機能を示した。したがって、担持量の観点からはMTAZ2, MTAZ3は十分量のモリブデンを担持していると判断される。なお、モリブデン担持による結晶化度の低下は10%程度であることが確認されている¹⁰⁾。

3.2. MTAZの触媒性能

Table 4はMUSY2, MTAZ, MTZおよびMoDTC触媒のAH-AR水素化分解反応結果を示す。反応時間6時間におけるAR分解率 (AR Conv.) を比較すると、MUSY1 (70) > MTZ (69) >

MTAZ2 (53) > MTAZ1 (40) > MTAZ3 (33) > MoDTC (31) > MUSY2 (25) の順となった。MoDTCを除き、序列はゼオライトのAl/Si比の序列 (Table 3) と一致した。ゼオライトの固体酸量はゼオライト骨格のAl/Si比に比例すると考えられる。したがって、これらの触媒間でAl/Si比の序列、酸量の序列、AR分解率の序列が一致していることは、MTAZでは再挿入Alが酸点としてAR分解に機能していること、また酸点導入による分解機能向上に対応する水素化機能が付与されていること¹⁰⁾を示唆している。一方、高いAl/Si比 (0.242) を有するMUSY1がMTZ (Al/Si比0.036) とほぼ同程度のAR分解率を示すのはMUSY1中のAlの多くが骨格外アルミナを形成し、酸点として機能していないためと考えられる。

反応時間6時間における脱アスファルテン率 (Asp Conv.) の序列はMTAZ2 (84) ~ MTAZ3 (82) ~ MTZ (80) > MTAZ1 (68) > MoDTC (57) ~ MUSY2 (55) > MUSY1 (43) となった。MTZ, MTAZがMUSY1より高い活性を示している原因は、チタン修飾によりモリブデンが高分散担持され、水素化活性が向上した結果と考えられる¹⁰⁾。また、MTAZ1の脱アスファルテン率が他のMTAZ触媒より低い原因はモリブデン担持量が少ないためと考えられる。すなわち、これまでに報告されているように^{25),26)}、反応温度400℃以上では脱アスファルテンには触媒の水素化機能が重要であり、固体酸点に基づく分解機能の役割は小さいと考えられる。

脱硫活性においてもMTAZ1, MTAZ2はMUSY1, MUSY2と比べて高い値を示した。以上、MTAZ2はMUSY2と比較して、AR分解率、アスファルテン転化率、脱硫率いずれにおいてもより高い性能を示しており、Al再挿入による酸点導入の効果に加えて、水素化機能も向上したことを示している。前報^{10),12)}では、チタン修飾ゼオライトの高い水素化分解機能の原因がチタニア担持モリブデン触媒の高い水素化活性^{27)~29)}とゼオライトの分解活性の効果的な協奏作用にあることを考察した。チタニア上モリブデンの高い触媒活性については高分散性^{30),31)}、弱い電子の相互作用^{32)~34)}、コバルト、ニッケルと同様のシナジー効果^{35),36)}などが原因とされている。MTAZ2についてもチタニア上に担持されたモリブデンがこのような理由により高い触媒活性を示したと考えられる。

Fig. 5にAH-ARの水素化分解反応により得られた生成油の蒸留曲線を示す。Al再挿入を行っていないMUSY2では分解反応の進行が少なく、MoDTCを触媒として用いた水素化熱分解反応 (Table 4) のみの場合¹⁰⁾と同様の蒸留曲線を示している。MUSY1は、沸点500℃以下の留分に対しては高い分解率を示すが高沸点留分の分解率は低い。また、Table 4に示すようにナフサおよびガスの収率が高く、中間留分選択性は低い。MTZ, MTAZ2では、高沸点留分から中間留分にかけて全留分にわたって分解反応が進み、全留分の軽質化反応が起こっていることがわかる。中間留分、ナフサ、ガスの収率を比較すると、いずれのMTZ, MTAZ触媒でもMUSY1と比べて中間留分 (MD) 収率が増加しており、高い中間留分選択性が得られたことがわかる。

重質油の水素化分解反応は複雑な反応の組合せで進行するが、主に中間留分を経てナフサ、ガスが生成する逐次反応と仮定できると考えられている⁸⁾。したがって、ほぼ同一のAR分

Fig. 5 Distillation Profiles of Feedstocks and Liquid Products over Various Catalysts

解率における各留分の収率により触媒選択性を比較することができる。Table 4からわかるように、MTZを用いての反応時間3時間のAR転化率 (53%)、MTAZ2を用いての反応時間6時間のAR転化率 (52%)、MTAZ3を用いての反応時間8時間のAR転化率 (50%) はほぼ等しい。このとき、中間留分収率はMTZが25% (ナフサ22%, ガス5%) であるのに対して、MTAZ2は34% (ナフサ16%, ガス3%)、MTAZ3は27% (ナフサ19%, ガス4%) となっており、Al再挿入USYゼオライトがより高い中間留分選択性を示している。

既報^{10),12)}では、チタン修飾触媒が高い中間留分選択性を示す原因は、大容量のメソポアと酸機能制御による過分解の抑制にあると推論した。本研究における結果は前報の推論が正しかったことを示している。すなわち、メソポアの発達した高シリカのUSY2をベースとするUSYゼオライト触媒 (MTAZ1 ~ MTAZ3) はMUSY1と比較して高い中間留分選択性を示した。また、MTAZ2がMTZよりも高い中間留分選択性を示した原因は、MTZと比べてメソポア量がより大きいことに加えて、Al再挿入により付与した酸点が主としてメソポア表面に存在し、ナフサ、ガス生成の原因となるマイクロポア内の酸点が極めて少ないためと考えられる。以上、MTAZのキャラクタリゼーションおよび触媒性能評価の結果から推察したMTAZの構造模式図をFig. 6に示す。今後、Al再挿入USYゼオライトの実用化に向けては、スケールアップが可能なAl再挿入工程、チタン修飾条件の検討が必要と考えられる。

4. 結 言

残油の水素化分解反応用に開発したチタン修飾USYゼオライト (MTZ) のさらなる中間留分選択性向上を目的として、メソポア容量の大きい高Si/Al比USYゼオライトへのAl再挿入、触媒調製 (チタン修飾およびモリブデン担持)、活性評価を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) アルミン酸ナトリウム水溶液処理に先駆けてエチルアルコールに浸せきすることにより、ゼオライトの結晶構造、メソポア構造を保ちつつ、高Si/Al比USYゼオライトへのAl再挿入が可能であることがわかった。

Fig. 6 Schematic of MTAZ Catalysts

(2) 硫酸チタン水溶液に代えてチタンイソプロポキシドのアルコール溶液を用いることにより、USYゼオライトに再挿入したAlの溶出を抑えつつチタン修飾、モリブデン担持が可能であることがわかった。

(3) 上記により調製したモリブデン担持チタン修飾USYゼオライト (MTAZ2) は、アルミニウム再挿入とチタン修飾を行わないMUSY2と比べて高いAR分解率、アスファルテン転化率を示した。この結果は、再挿入Alによる酸点の効果とチタン修飾によるモリブデン高分散担持の効果によると考察された。

(4) MTAZ2はMTZと比べてより高い中間留分選択性を示した。この原因は、メソポアが豊富なことに加えて、再挿入されたAlが主としてメソポア内に分布して酸点を形成し、ナフサ、ガス生成の原因となるマイクロポア内の酸点が少ないためと考察された。

謝 辞

本研究は(財)国際石油交流センターが経済産業省の補助金事業の一環として実施したものである。産業技術総合研究所研究員佐藤剛一博士に有益な議論をして頂いた。ここに深謝いたします。

References

- 1) Nishikawa, T., *PETROTECH*, **26**, (2), 142 (2003).
- 2) Takatsuka, T., "Handbook of Environmental Catalyst," ed. by Iwamoto, M., NTS Publishers, (2001), p. 237.
- 3) Nishina, T., *PETROTECH*, **24**, (7), 549 (2001).
- 4) Morel, F., Kressmann, S., Harlé, V., Kasztelan, S., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 1 (1997).
- 5) Minderhoud, J. K., van Veen, J. A. R., Hagan, A. P., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127**, 3 (2001).
- 6) Iino, A., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **33**, 21 (1991).
- 7) Nita, K., Kameyama, M., Noguchi, Y., Seimiya, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (3), 122 (1989).
- 8) Seimiya, K., Hashimoto, M., Suzuki, S., Kameyama, M., Noguchi, Y., Nita, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **33**, (5), 52 (1990).
- 9) Nita, K., Nakai, S., Hidaka, S., Mibuchi, T., Shimakawa, H., Ii, K., Inamura, K., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **34**, 501 (1987).
- 10) Honna, K., Araki, Y., Enomoto, T., Yoshimoto, M., Shimada, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 249 (2003).
- 11) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2000-334305 (JP3341011).
- 12) Enomoto, T., Aizono, H., Ueki, H., Hashimoto, Y., Oshio, N., Honna, K., Yoshimoto, M., Shimada, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, (4), 239 (2004).
- 13) Clarence, D. C., Cynthia, T. W. C., Joseph, N. M., Robert, F. B., Calvert, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8143 (1984).
- 14) Nishimura, Y., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **34**, 232 (1992).
- 15) Hamdan, H., Sulikowski, B., Klinowski, J., *J. Phys. Chem.*, **93**, 350 (1989).
- 16) Sulikowski, B., Datha, J., Gil, B., Ptaszynski, J., Kiinowski, J., *J. Phys. Chem.*, **101**, 6929 (1997).
- 17) Zhang, Z., Liu, X., Xu, Y., Xu, R., *Zeolites*, **11**, 232 (1991).
- 18) Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2002-255537 (2002).
- 19) Sato, K., Nishimura, Y., Honna, K., Matsubayashi, N., Shimada, H., *J. Catal.*, **200**, 288 (2001).
- 20) Katada, N., Niwa, M., *Shokubai (Catalysts & Catalysis)*, **42**, 218 (2000).
- 21) Niwa, M., Iwamoto, M., Segawa, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3735 (1986).
- 22) Nakata, S., Asaoka, S., Segawa, K., *Nippon Kagaku Kaishi*, **1989**, 795 (1989).
- 23) Wang, L., Hall, W. K., *J. Catal.*, **77**, 232 (1982).
- 24) Kim, D. S., Wachs, I. E., Segawa, K., *J. Catal.*, **149**, 268 (1994).
- 25) Shimada, H., Yoshitomi, S., Sato, T., Matsubayashi, N., Imamura, M., Yoshimura, Y., Nishijima, A., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **106**, 5 (1997).
- 26) Byambajav, E., Ohtsuka, Y., *Appl. Catal.*, **252**, 193 (2003).
- 27) Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J., Nishijima, A., *J. Catal.*, **110**, 275 (1988).
- 28) Ramirez, J., Fuentes, S., Diaz, G., Vrinat, M., Breyse, M., Lacroix, M., *Appl. Catal.*, **52**, 211 (1989).
- 29) Okamoto, Y., Maezawa, A., Imanaka, T., *J. Catal.*, **120**, 29 (1989).
- 30) Ramirez, J., Ruiz-Ramirez, L., Cedeno, L., Hale, V., Vrinat, M., Breyse, M., *Appl. Catal.*, **A93**, 163 (1993).

- 31) Leliveld, R. G., van Dillen, A. J., Geus, J. W., Koningsberger, D. C., *J. Catal.*, **171**, 115 (1997).
 32) Yoshinaka, S., Segawa, K., *Catal. Today*, **45**, 293 (1998).
 33) Araki, Y., Honna, K., Shimada, H., *J. Catal.*, **207**, 361 (2002).
 34) Shimada, H., *Catal. Today*, **86**, 17 (2003).
 35) Ramirez, J., Cedeno, G., Busca, G., *J. Catal.*, **184**, 59 (1999).
 36) Coulier, L., van Veen, J. A. R., Niemantsverdriet, J. W., *Catal. Lett.*, **79**, 149 (2002).

要 旨

チタン修飾USYゼオライトを用いた残油水素化分解触媒の開発（第3報） Al再挿入USYゼオライトを用いた触媒の調製および活性評価

本名幸作^{†1), †3)}, 荒木泰博^{†1)}, 榎本敏行^{†1)}, 吉本昌雄^{†1)}, 西村陽一^{†2)}, 島田広道^{†2)}

^{†1)} (財)国際石油交流センター 技術協力部高機能触媒研究室, 213-0012 川崎市高津区坂戸3-2-1KSP R&D棟 D-12F-1237

^{†2)} (独)産業技術総合研究所, 305-0031 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第5

^{†3)} (現在) 299-0117 千葉県市原市青葉台6-3-5

中間留分選択性の高い残油水素化分解触媒の開発を目的として、メソポア容積が大きく、高Si/Al比（Si/Al=130）のUSYゼオライトを出発原料とする触媒を調製し、アラビアンヘビー常圧残油（AH-AR）の水素化分解活性評価を行った。触媒調製は、USYゼオライトをエチルアルコールに浸せきした後、アルミン酸ナトリウム水溶液処理を用いてアルミニウムを再挿入することで固体酸点を導入した。エチルアルコール浸せきにより、Al再挿入工程でのゼオライトの構造破壊が抑制されることが分かった。ついで、チタンイソプロポキシドのエチルア

ルコール溶液を用いてチタン修飾し、さらにパラモリブデン酸アンモニウム水溶液を用いた平衡吸着法によってモリブデンを担持した。得られた触媒（MTAZ）は水素化分解反応評価において、前報で報告したチタン修飾USYゼオライト触媒（MTZ）よりもさらに優れた中間留分選択性を示した。MTAZの中間留分選択性が高い原因は、メソポアが豊富であることに加えて、Al再挿入が主としてメソポア表面で起こったため、ナフサ、ガス生成の原因となるマイクロポア内酸点が少ないためであると考察された。