ゼオライト系 FCC 触媒の活性, 選択性に及ぼす 重金属の影響 (第3報)

ゼオライトの耐バナジウム性に対する金属酸化物添加効果

増田 立男*, 平岡 秀逸, 緒方 政光, 佐藤 護郎

触媒化成工業(株), 808 北九州市若松区北湊町 13-2

(昭和 60 年 1 月 28 日受理)

耐バナジウム性を有する FCC 触媒を開発する目的で, 各種金属酸化物と V_2O_5 との反応性, 親和性を検討した。バナジウムの液相吸着能は MgO , La_2O_3 で高く, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 のバナジウムに対する親和性は, REHY より低いことがわかった。 $650^\circ C$ での V_2O_5 と金属酸化物との反応性は, 金属イオンの電気陰性度と相関を有し, 塩基性酸化物ほど反応性は高い。ゼオライト結晶崩壊に対する金属酸化物添加効果は, V_2O_5 との反応性の序列と一致し, TiO_2 , SiO_2 では添加効果がなかった。触媒形態での評価例として, $\gamma-Al_2O_3$ を添加した FCC 触媒で, 耐バナジウム性は著しく改良され, バナジウムトラップ剤としてのアルミナの有効性が示された。

1. 緒 言

国内における FCC プロセスによる残さ油処理としては, 現在のところ減圧軽油 (VGO) に一部残さ油を混合することが行われているが, 今後重質油を直接分解するプロセスの導入など急速な展開が予想される。これに伴う残さ油処理用 FCC 触媒の開発は, 高液収を基本にして, 水熱安定性, コーク選択性, 耐メタル性の改良を中心に幅広く行われており, 特に付着ニッケル, バナジウムに関する報告が多く見出される。^{1)~5)}

FCC 原料油中に含まれるバナジウム, ニッケルの有機金属化合物は触媒上に沈着し, 再生雰囲気ではかなりの割合で V_2O_5 , NiO の状態で酸化されていると考えられる。特に低融点物質である V_2O_5 は触媒中あるいは触媒粒子間を移動し, ゼオライト近傍に局在化してゼオライト結晶の崩壊をもたらす。前報にて著者らは, FCC 触媒およびゼオライトの耐バナジウム性に及ぼすアルカリ金属の影響について述べた。¹⁾

本報では, バナジウムによるゼオライトの結晶崩壊に対する金属酸化物の添加による抑制効果を, 金属酸化物と V_2O_5 の反応性あるいは親和性と関連させて調べた結果について報告する。

2. 実 験

2.1 試 料

水素イオン交換 Y 型ゼオライトは, 触媒化成製 NaY を出発物質とし, 通常の方法に従いアンモニウムイオン交換後, $600^\circ C$ で 2 時間, 空气中で焼成して調製した。イオン交換率は 98 % であった。

MgO , NiO , La_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 および NH_4VO_3 は, 市販特級試薬 (関東化学) を用いた。各種アルミナ (A-1, A-2, A-3) は, 硫酸アルミニウムとアルミン酸ナトリウム溶液の混合によって生成した水酸化アルミニウムの沈殿を洗浄し, 得られたアルミナヒドロゲルスラリーの噴霧乾燥品 (擬ベ

ーマイト) を出発物質として用い調製した。A-1 ($\gamma-Al_2O_3$), A-2 ($\theta-Al_2O_3$), A-3 ($\alpha-Al_2O_3$) は, 擬ベーマイトをそれぞれ $600^\circ C$, $1,000^\circ C$, $1,300^\circ C$ で 1 時間, 空气中で焼成して得た。アルミナの結晶形態は X 線回折により同定した。 SiO_2 は, 純度 99.99% の市販純度シリカ (多摩化学) を用いた。

A-1 を 50% 添加した HY 系 FCC 触媒 (Cat-A) および A-1 のかわりにカオリンを 50% 添加した触媒 (Cat-B) は, 特許に記載された方法⁶⁾ に従って実験的に調製した。主たる活性成分である HY ゼオライトの含有量は両触媒とも 30% であり, 残り 20% は結合剤としてのシリカである。

Table 1 に, 酸化物, HY, および触媒の比表面積, Na_2O 量, さらに金属イオンの電気陰性度を示す。

2.2 酸化物へのバナジウム吸着

液相におけるバナジウムの吸着は, バナジウムを 45.6 mg 含む NH_4VO_3 水溶液 100 ml に各酸化物 1 g を浸漬せし行った。吸着温度は $100^\circ C$ とし 2 時間および 8 時間後の吸着量を

Table 1 Properties of Metal Oxides, HY and FCC Catalysts

Sample	SA m ² /g	Na ₂ O wt%	$\chi_i^{1)}$
MgO	68	0	6.0
La ₂ O ₃	<10	0	7.7
NiO	17	0	9.0
A-1	232	0.08	10.5
A-2	119	〃	〃
A-3	<10	〃	〃
$\alpha-Fe_2O_3$	<10	0	12.6
ZrO ₂	<10	0	12.6
TiO ₂ ²⁾	20	0	13.5
SiO ₂	243	0	16.2
V ₂ O ₅	<10	0	17.6
HY	601	0.34	—
Cat-A	259	0.25	—
Cat-B	219	0.18	—

1) $\chi_i = (1 + 2Z)\chi_0$
 χ_0 : Pauling electronegativity

2) Anatase

* 連絡先

求めた。バナジウムの吸着量は、酸化物混合溶液を遠心分離により固-液分離後、溶液中に残存するバナジウム量を高周波誘導結合プラズマ発光分光法で求め、定量した。

2.3 V_2O_5 と酸化物の反応性

V_2O_5 : 酸化物 = 35 : 65 (モル比) の混合粉末を、メノウ乳鉢で 20 分間粉碎、混合した後、高温 X 線回折装置 (理学電機製) を用い、反応性を調べた。反応温度は 650°C とし、 V_2O_5 の (001) 面の X 線回折ピーク面積強度の低下率から反応性を推定した。

2.4 HY/ V_2O_5 /酸化物混合系での反応

バナジウムによるゼオライト結晶崩壊に対する金属酸化物添加効果は、高温 X 線回折装置を用い、HY の (533) 面の X 線回折ピーク面積強度の変化から調べた。HY : V_2O_5 : 酸化物 = 72 : 10 : 18 (重量比) に調整された粉末の混合は、メノウ乳鉢で行い、さらに混合状態、混合度合の影響を除くため、測定はいずれも 2 回ずつ行った。測定温度は 800°C とし、 800°C までの昇温速度は $20^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

2.5 触媒への V, Ni 担持および活性測定

FCC 触媒への実験室的な V, Ni 担持および ASTM 活性測定装置 (ASTM MAT) による脱硫減圧軽油 (DSVGO) の分解活性測定は、既報と同様な方法および条件で行った。²⁾

3. 結果と考察

バナジウム沈着による FCC 触媒の活性低下を抑制する方法として、①ゼオライトの水熱安定性を高める、②バナジウムと親和性の高い物質を添加する、③触媒中に残存する Na_2O を極力減らす、などの対策が考えられる。本報告では、バナジウムと親和性を有する、すなわちバナジウムキャッチ成分としての各種金属酸化物の有効性を検討した結果について述べる。

3.1 金属酸化物とバナジウムの親和性

Table 2 に各種金属酸化物およびゼオライトへの液相でのバナジウム吸着能を示す。 NH_4VO_3 溶液では、 50°C 付近から NH_3 の発生が認められ、さらに溶液が黄赤色に変化したことから、 100°C の吸着温度では NH_4VO_3 は分解し、 V_2O_5 の状態で酸化物に吸着していると思われる。バナジウムの吸着能は各酸化物で異なり、 MgO 、 La_2O_3 では吸着開始 2 時間後には、85% 以上のバナジウムを吸着し、比表面積が最大の HY に比べても 8 倍以上の吸着量を示している。バナジウム吸着率から見た金属酸化物と V_2O_5 との親和性は、塩基性酸化物ほど高く、酸化物の比表面積では整理できないことがわかる。すなわち V_2O_5 が酸性酸化物であることから、酸-塩基的な相互作用を吸着能の支配因子としてとらえることができる。また、HY との比較データとして、67% 希土類 (RE) イオン交換した REHY¹⁾ の値も示したが、La, Ce などの希土類物質を含む REHY の方が V_2O_5 との親和性は大きい。この結果は前報で示した、FCC 触媒中の V と La の分布が一致するという XMA の結果¹⁾ と一致している。バナジウムに対するゼオライト、酸化物の親和性の大小関係から、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 では、親和性がゼオライトと同等かあるいは小さいため、耐 V 性改良の効果が小さいことが予想される。

またアルミナを例にとり、同一酸化物で結晶形態の影響を見ると、 V_2O_5 の吸着量は、A-1 > A-2 > A-3 であり、また A-1

Table 2 Adsorption of Vanadium on Metal Oxides and Zeolites from NH_4VO_3 Solution

Metal Oxide	% Adsorbed ¹⁾	
	2 hr	8 hr
MgO	90	96
La_2O_3	85	91
A-1	39	46
A-2	24	29
A-3	9	10
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	9	11
ZrO_2	7	8
TiO_2	9	10
SiO_2	8	9
HY	9	12
REHY	18	26

$$1) \% \text{ adsorbed} = \frac{\text{adsorbed amount of V}}{45.6} \times 100$$

Temperature : 100°C

$V_2O_5/(\text{MO}_x + V_2O_5) = 0.35$ (mole ratio)
Reaction: 650°C , 2 hr, in air

Fig. 1 Plots of Crystallinity Retention (%) of V_2O_5 vs. Electronegativity (χ_i)

と A-2 の単位表面積あたりの吸着量がほぼ等しいことから、結晶形の影響よりもむしろ比表面積への依存度が大きいと考えられる。

3.2 金属酸化物と V_2O_5 の反応性

FCC 触媒の再生は通常 650°C 以上で行われる。再生雰囲気中でバナジウムとゼオライトの接触を少なくするためには、触媒細孔内へ拡散したバナジウムが金属酸化物と優先的に反応し、固定化される必要がある。Fig. 1 に金属酸化物と V_2O_5 の混合粉末を 650°C で 2 時間焼成した時の、 V_2O_5 の結晶残存度を示す。 V_2O_5 単体では 650°C 焼成で結晶性に变化がないことから、混合系における V_2O_5 の結晶度変化は、酸化物との固相反応によると考えられる。横軸は酸化物を形成する金属イオンの電気陰性度 (χ_i) であり、 χ_i が小さい程酸化物の塩基性は大きい。⁷⁾

Al_2O_3 に代表される両性酸化物を中心にして V_2O_5 との反応性は大きく異なり、塩基性が最も強い MgO 混合系では、約 10 分で V_2O_5 の結晶は消失し、一方 SiO_2 では V_2O_5 の結晶度に変化は認められなかった。 MgO と同様 La_2O_3 系では V_2O_5 の黄赤色が消失することから、 La_2O_3 の O^{2-} イオンが関与したバナジウム酸塩 (LaVO_4) が生成したものと考えられ

Fig. 2 Effect of Metal Oxide on V-Tolerance of HY

る。NiO も V₂O₅ との反応性は高く、これはバナジウムが共存した場合、付着ニッケルの脱水素活性は抑制されるという結果⁸⁾とも一致する。

α-Fe₂O₃ の場合、格子の熱膨張による構造欠陥が固相反応を促進し⁹⁾、さらに γ-Al₂O₃ に比べ θ-および α-Al₂O₃ で反応率が小さいのは、比表面積の低下、結晶子径の増大に加え、焼成による格子の安定化などの示強的因子の低下によると思われる。

各酸化物のうち、アルミナは FCC 触媒成分として最も利用しやすい酸化物であるが、比表面積の大きなアルミナを触媒成分として加えた場合、付着ニッケルの脱水素活性増大が予想される。⁸⁾ すなわち FCC 触媒の耐ニッケル性（水素生成率の抑制能）を考えると、添加アルミナの比表面積は小さいほど好ましい。しかしながら、上記の結果から熱的なシンタリングによって比表面積を低めたアルミナでは、V₂O₅ との反応性に乏しく、熱処理以外の方法によるアルミナの比表面積低下が必要となろう。

3.3 金属酸化物添加によるゼオライト結晶崩壊の抑制

酸化物と V₂O₅ の混合系にさらに HY を混合した 3 元系で、空气中 800°C 焼成過程での HY 結晶度の経時変化を、高温 X 線で調べた。結果を Fig. 2 に示す。混合割合は HY : V₂O₅ : 酸化物 = 72 : 10 : 18 (重量比) とした。V₂O₅ が存在しない場合、800°C 焼成処理による HY の結晶度低下は認められなかったが、図中黒丸で示した 12 wt% V₂O₅ を混合した V₂O₅/HY 系では、780°C 付近から結晶崩壊が始まり、800°C までに約 5% の結晶度低下が見られた[†]。図の結晶残存率は、

† 現状での FCC 平衡触媒上へのバナジウム沈着レベルは、ゼオライト重量あたり 3 wt% 以下と思われるが、650~750°C に保たれた実装置の再生雰囲気ではスチームが介在するため、ゼオライトは今回の実験条件よりさらに過酷な状態にさらされていると予想される。

Fig. 3 Plots of Crystallinity Retention of HY vs. χ_i

800°C 昇温時の結晶化度を 100 として求めた値である。

V₂O₅/HY 系への金属酸化物添加効果を見ると、MgO で最も大きく、TiO₂、SiO₂ では添加効果がまったく認められなかった。図にはアルミナ (A-1~A-3) の出発物質として用いたペーマイト (Bθ) の結果も示した。ペーマイトは 800°C までの昇温過程で γ-Al₂O₃ への結晶変態を伴うため、V₂O₅ との反応性が促進され¹⁰⁾、MgO と同等の添加効果を示している。しかしながら、FCC 触媒成分としてペーマイトを用いた場合、反応・再生中に容易に γ-Al₂O₃ に変化するため、耐バナジウム性に及ぼす効果は A-1 と実質的に同等と思われる。

Fig. 3 に、HY/V₂O₅/酸化物の混合系を 800°C で 2 時間焼成処理した後の HY の結晶残存率を、 χ_i に対しプロットした。Fig. 1 に示した V₂O₅ との反応性の序列と良く一致するが、Table 2 に示した ZrO₂、α-Fe₂O₃ の親和性の結果とも合わせて考えると、本実験で用いた粉体混合系では、親和性の大小よりむしろ反応性の大小がゼオライト結晶崩壊の抑制に寄与していると思われる。

3.4 アルミナ添加触媒の耐バナジウム性

前述の結果から、バナジウムトラップ成分としての有効性は、MgO > La₂O₃ > NiO > Fe₂O₃、Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂、SiO₂ の序列で示される。このうち NiO、Fe₂O₃ は、FCC の反応において触媒毒となり好ましくない。ここで触媒成分として利用しやすいアルミナについて、A-1 を 50% 加えた HY 系接触分解触媒を調製し (Cat-A)、V、Ni 付着による活性低下を ASTM MAT で評価した。結果を Fig. 4 に示す。図の横軸は V、Ni の付着量 (V/Ni 重量比=2) であり、縦軸は原料油として用いた DSVGO の転化率である。FCC の反応・再生条件で、付着 Ni による活性低下は非常に小さく、V、Ni 混合金属による活性低下はその大部分が、V によるゼオライト構造破壊に起因すると考えられる。²⁾ Cat-B は通常の市販触媒と同じく、カオリンを 50% 加えた触媒であるが、活性低下からみたバナジウム許容量は、アルミナ (A-1) 添加によって 2 倍以上に増加し、アルミナがバナジウムトラップ成分として有効に作用していることを示している。また前報¹⁾と同様な方法を用い、擬平衡化した後の V、Al の分布を X 線マイクロアナライザーで調べた結果、両者の分布はほとんど一致していることがわかった。

Deactivation: 770°C, 6 hr, 100% steam
 ASTM MAT: DSVG0, 482°C, 16 WHSV,
 3C/O, V/Ni=2

Fig. 4 Metal Tolerance of Cat-A and Cat-B

4. 結 論

バナジウムによるゼオライトの結晶崩壊を抑制する目的で、金属酸化物が V_2O_5 を引き寄せる能力（親和性）、固定化する能力（反応性）を、バナジウムの液相吸着試験および、 V_2O_5 /金属酸化物混合系、 V_2O_5 /ゼオライト/金属酸化物混合系における熱処理後の V_2O_5 、ゼオライトの結晶度変化から検討した結果、次の結論を得た。

- (1) 金属酸化物のバナジウムに対する親和性は、塩基性酸化物ほど高く、 V_2O_5 との酸-塩基相互作用が支配因子である。
- (2) V_2O_5 と金属酸化物の 650°C における反応性は、金属イオンの電気陰性度と相関を有し、電気陰性度の低い塩基性酸

化物ほど V_2O_5 と反応しやすい。

(3) 結晶形態の異なるアルミナのバナジウムに対する親和性は、比表面積が支配的因子であり、特に高度の熱処理を受け格子が安定化された θ , α -アルミナでは、 γ -アルミナに比べ V_2O_5 との反応性は極めて低い。

(4) V_2O_5 によるゼオライトの結晶崩壊は、用いたゼオライトより塩基性の高い金属酸化物を添加することで抑制され、 TiO_2 , SiO_2 はバナジウムトラップ成分として作用しない。

今後、バナジウムトラップ成分としてアルミナ以上に有効と思われる MgO , La_2O_3 などの金属酸化物を触媒成分として組み込む方法、あるいは耐ニッケル性の観点から、アルミナを添加した触媒の比表面積を低下させる方法など、さらに詳細な検討が必要と考える。

本研究を遂行するにあたり、実験に御協力いただいた中本士郎氏ならびに研究開発部検査分析室、第1研究室の諸氏に厚く謝意を表する。

References

- 1) Masuda, T., Ogata, M., Takakura, K., Nishimura, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, (5), 344 (1983).
- 2) Masuda, T., Ogata, M., Yoshida, S., Nishimura, Y., *Sekiyu Gakkaishi*, **26**, (1), 19 (1983).
- 3) Campagna, R. J., Krishna, A. S., Yanik, S. J., *Oil & Gas J.*, Oct. 31, 129 (1983).
- 4) Ritter, R. E., *Oil & Gas J.*, July 6, 103 (1981).
- 5) English, A. R., Kowalczyk, D. C., *Oil & Gas J.*, July 16, 127 (1984).
- 6) Japan Kokai 83 163439.
- 7) Tanaka, K., Ozaki, A., *J. Catal.*, **8**, 2 (1967).
- 8) Masuda, T., FCC Catalyst Technology for Presentation at the Meeting, Tokyo, Mar. 22, 1984.
- 9) Mitarai, M., Shirasaki, S., Manabe, K., Kubo, T., *Kogyo Kagaku Zashi*, **72**, (15), 1067 (1969).
- 10) For example, Cohn, G., *Chem. Rev.*, **42**, 527 (1948).

Summary

**Effects of Heavy Metals on Activity and Selectivity of Zeolite
Cracking Catalysts (Part 3) Effects of Metal Oxide
Addition on Vanadium Tolerance of Zeolite**

TATSUO MASUDA, SHUITSU HIRAOKA, MASAMITSU OGATA,
and GORO SATO

Catalysts and Chemicals Industry Co., Ltd., 13-2, Kitaminato-machi,
Wakamatsu-ku, Kitakyushu 808

As was previously reported¹⁾, the vanadium migrate to the zeolite at regenerator conditions of FCC catalysts and destroy the crystalline zeolite structure. In order to develop a vanadium tolerant catalyst, the effects of metal oxides addition on V-tolerance of zeolite were examined.

The affinity of metal oxides for V_2O_5 were evaluated by the amount of adsorbed V on metal oxide in NH_4VO_3 solution at 100°C (Table 2). The affinities of MgO and La_2O_3 for V were considerably higher compared with those of other metal oxides or zeolites. REHY showed higher affinity than ZrO_2 , TiO_2 and SiO_2 . This suggested that these oxides possess low capability for mitigating the migration of V to REHY. The affinities of alumina with different structures were dependent on their surface areas.

In the system of metal oxide- V_2O_5 mixture, the reactivity of metal oxide for V_2O_5 was measured by using high temperature X-ray diffraction at 650°C. As shown in Fig. 1, the reactivity, i.e., the crystallinity retention of V_2O_5 mixed with metal oxide depended on electronegativity(χ_i) of metal ion except for θ , $\alpha-Al_2O_3$ and $\alpha-Fe_2O_3$. The low reactivities of θ , $\alpha-Al_2O_3$ are probably due to a lattice stabilization or an increase of crystal size.

The effectiveness of metal oxide as a V trapping agent was further considered by a system of V_2O_5 -metal oxide-HY mixture at 800°C. In Fig. 2, the time-course of

crystallinity of HY mixed with V_2O_5 and metal oxide is shown. The crystallinity of HY was obtained by using the peak intensity of (533) planes of the zeolite. In the systems of MgO or La_2O_3 mixtures, the destruction of HY by V was diminished markedly. SiO_2 and TiO_2 did not show any effects on the crystallinity retention of HY. The crystallinity retention of HY after heat treatment at 800°C for 2 hr showed linear correlation with χ_i (Fig. 3). These results suggests that the acidic-basic property of metal oxide is one of the most important factor for the usefulness as a V trapping agent.

As an example examined in the FCC catalyst system, the effect of $\gamma-Al_2O_3$ addition on V tolerance is shown in Fig. 4. Catalyst-B consist of HY, SiO_2 and kaolin was prepared by the same way as commercial catalyst. Catalyst-A was prepared by the same way as Catalyst-B except kaolin was substituted with $\gamma-Al_2O_3$. Catalyst-A maintained higher activity even after 12,000 ppm V deposition, suggesting that $\gamma-Al_2O_3$ acts as a V trapping agent.

Based on the above results, the effects of V on activity can be diminished by adding the V trapping agents, such as MgO , La_2O_3 or $\gamma-Al_2O_3$, but further work on improvements of selectivity and hydrothermal stability will be necessary.

Keywords

Electronegativity, Fluidized catalytic cracking, Metal oxide, Vanadium tolerance, Zeolite