

[Regular Paper]

Titanium Modified USY Zeolite-based Catalysts for Hydrocracking of Residual Oil (Part 2) Development of Catalysts for Fixed Bed Reactors

Toshiyuki ENOMOTO^{†1), †3)*}, Hirohumi AIZONO^{†1), †4)}, Hiroyuki UEKI^{†1), †5)}, Yasushi HASHIMOTO^{†1), †4)}, Nobuyasu OSHIO^{†1), †6)}, Kosaku HONNA^{†1), †7)}, Masao YOSHIMOTO^{†1), †8)}, 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 August 4, 2003)

The present study tried to develop hydrocracking catalysts for commercial hydrotreating plants to treat residual oil based on the molybdenum-supported Ti-modified zeolite (MTZ) described in Part 1 of this study. Preparation methods of MTZ were investigated for application to large-scale manufacturing. The resultant MTZ had similar catalytic properties to the MTZ prepared in Part 1. After molding into cylindrical extrudates using an alumina binder, nickel (4 wt% as NiO) and molybdenum (16 wt% as MoO₃) were loaded by the incipient wetness impregnation method. The catalytic performances of the extrudate-type hydrocracking catalysts (NiMo/MTZ) were tested using a bench-scale continuous flow type reactor with a catalyst volume of 80 ml and atmospheric residue of Arabian Light and Kuwait crude oils as feedstocks. The catalytic activity was found to be stable for more than 800 h. The selectivity for middle distillates of the NiMo/MTZ catalysts was superior to that of the reference NiMo zeolite catalyst (NiMo/USY1) prepared using a commercially available USY zeolite. The high selectivity for middle distillates was ascribed to the increased mesopore volume and controlled acidity of the MTZ zeolites. The NiMo/MTZ catalysts also showed higher hydrocracking activity of residual fractions than NiMo catalysts prepared using H₂SO₄-treated zeolites with increased mesopore volume and controlled acidity. The higher hydrocracking activity of the NiMo/MTZ catalysts was assumed to arise from the synergy between the solid acid sites on the zeolites and the hydrogenation active sites on the MoS₂ clusters loaded on dispersed TiO₂ particles. The synergy prevented the formation of inert coke on the catalyst at the early stage prior to reaching steady catalytic activity in the bench-scale reactor experiment.

Keywords

Hydrocracking, Titanium modification, USY zeolite, Residual oil, Mesopore, Nickel molybdenum catalyst

1. 緒 言

石油の需給動向については、短期的には多少の変動はあるものの、長期的な観点に立てば我が国に供給される原油はしだいに重質化する傾向にある一方、産業用を中心とする重質油の需要が減少して、輸送用燃料を中心とする軽質油の需要が相対的に高まるものと想定される。このため、重質油、特に残油の分

解技術の重要性はますます高まると考えられる。同時に、環境負荷低減の観点から輸送用燃料を中心に石油製品の規格が厳しくなりつつあり、中間留分、特に軽油については超低硫黄化、低芳香族化など高品質化の要求が急速に進むと予想されている¹⁾。

重質油からの軽質油生産は主に流動接触分解 (FCC) プロセスにより行われているが、FCC プロセスはガソリン製造を主な目的としており、得られる中間留分の品質は良好とは言えない。水素化分解プロセスは高品質の中間留分製造の点で FCC プロセスより優れており¹⁾、留出油である減圧軽油の水素化分解については多くの固定床反応装置が稼働している²⁾。しかしながら、コーク前駆体などの存在下で高い分解活性を持続する触媒が未開発なことから、残油の水素化分解プロセスには通常の固定床反応器では対応できない。このため、残油については、触媒劣化に対応して運転しながら触媒の交換が可能な膨張床、スラリー床などのプロセスが実用化されているに止まっている²⁾。

* To whom correspondence should be addressed.

^{†3)} (Present) Fuel Cell Research Dept., Nippon Oil Corp., 8 Chidoricho, Naka-ku, Yokohama 231-0815, JAPAN

^{†4)} (Present) Central Technical Research Laboratory, Nippon Oil Corp., 8 Chidoricho, Naka-ku, Yokohama 231-0815, JAPAN

^{†5)} (Present) Sakaide Refinery, Cosmo Oil Co., Ltd., 1-1 Bannosu-Midori-cho, Sakaide, Kagawa 762-8503, JAPAN

^{†6)} (Present) Research & Development Center, Cosmo Oil Co., Ltd., 1134-2 Gongendo, Sate, Saitama 340-0193, JAPAN

^{†7)} (Present) 6-3-5 Aobadai, Ichihara, Chiba 299-0117, JAPAN

^{†8)} (Present) Research & Development Dept., Idemitsu Kosan Co., Ltd., 3-1-1 Marunouchi, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8321, JAPAN

今後、より効率の高い固定床による残油水素化分解プロセスを確立するためには、前述の課題を解決する高性能触媒の開発が必要である。この観点から我が国ではこれまでも重質油対策技術研究組合を中心に研究が行われ、重油直接脱硫装置の一部に水素化分解触媒を充填した中間留分の増産などが試みられている^{3)~7)}。しかしながら、残油の固定床水素化分解プロセスの確立には至っていない。我々は、重質油対策技術研究組合に引き続き、固定床に適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ゼオライト (MTZ) が、常圧残油の水素化分解反応において高い分解率、高い中間留分収率、高い脱アスファルテン率など優れた性能を示すことを前報⁸⁾ で明らかにした。また、MTZ が重質油の水素化分解に優れた性能を示す理由は以下の三点にあることを考察した。

(1) メソポア容積の向上

重質留分の反応場を増やすとともに、反応分子の拡散を促進し過分解による選択性の低下を軽減する。

(2) 脱アルミニウムによる酸機能の制御

コーキングによる触媒劣化、中間留分の過分解による選択性の低下を引き起こすゼオライト上の過剰な酸点を制御する。

(3) 水素化機能の付与による協奏機能の発現

メソポア内のチタニア粒子上に水素化活性成分を導入し、分解活性点への速やかな活性水素供給により、コーキング、過分解を抑制する。

本研究では、この MTZ を用いて、固定床流通系反応器に使用できる成型触媒の開発について検討した。前報では小スケールで MTZ を調製したことから、まず実用化に必要なスケールアップが可能な MTZ 製造方法 (準工業的製造法) について検討し、準工業的製造法により調製した MTZ が前報で調製したゼオライトと同様の性能、特徴を有することを確認した。次に、MTZ とアルミナバインダーから成型担体を調製した後、ニッケルとモリブデンを incipient wetness 法により担持して Ni-Mo/MTZ-Al₂O₃ 触媒 (NiMo/MTZ) を調製した。

常圧残油 (AR) を用いたベンチ反応装置による触媒性能評価の結果、Ni-Mo/MTZ は市販の USY ゼオライトをベースとする水素化分解触媒 (NiMo/USY1) あるいは硫酸処理によってメソポア増大と固体酸性質制御を行ったゼオライトをベースとする水素化分解触媒 (NiMo/AZ) と比較して優れた性能を示したので、本論文ではこの結果を中心として報告する。

2. 実 験

2.1. 触媒調製

2.1.1. チタン修飾ゼオライトの調製

原料ゼオライトは、前報同様、市販の USY ゼオライト (東ソー、HSZ-330HUA、以下 USY1 と記す) を用いた。MTZ の調製は、前報と同様、チタン修飾およびモリブデン担持の 2 工程によって行った。

まず、60 g の USY1 を硫酸チタン水溶液 2.5 l に添加し、かくはんしながら 30℃ で 2 時間処理し、水温を 45℃ に昇温後さらに 2 時間かくはんを継続した。硫酸チタン水溶液は 0.03~0.10 mol/l の濃度範囲で検討した。処理終了後、スラリーをろ別し、100 ml の 0.1 mol/l 硫酸で洗浄した。ろ液に硫酸イオン

が検出されなくなるまでイオン交換水で洗浄した後、120℃ で 3 時間乾燥、乾燥空気気流中で 500℃、3 時間焼成し、乳鉢で粉碎して均一なチタン修飾ゼオライト試料 (以下、TZ) とした。

2.1.2. モリブデン担持チタン修飾ゼオライトの調製

モリブデン担持チタン修飾ゼオライト (以下、MTZ) の調製は、前報⁸⁾ に記載の方法で行い、TZ 40 g にモリブデンを平衡吸着法で担持した。なお、吸着時間は 4 時間とした。

2.1.3. 硫酸処理ゼオライトの調製

上記のチタン修飾およびモリブデン担持の効果を明らかにするために、USY1 を硫酸処理し、チタン修飾ゼオライトと近い Al/Si を持つ硫酸処理ゼオライト (以下、AZ) を調製した。

処理には硫酸チタン水溶液の代わりに硫酸水溶液を用い、ろ別以下の手順も 0.1 mol/l 硫酸洗浄を省いたほかはチタン修飾と同様に行った。0.16 mol/l 硫酸で処理した試料を AZ-1、0.13 mol/l 硫酸で処理した試料を AZ-2 とした。

2.1.4. 成型触媒の調製

前項で調製した MTZ、AZ および USY1 を原料として、固定床反応器用の成型水素化分解触媒を調製した。

まず、成型担体中のゼオライト含有量が 50 wt% となるよう、MTZ-N1、MTZ-N2、AZ-1、AZ-2、USY1 10 g と、市販のアルミナバインダー (擬ペーマイト、アルミナ含有量 75%、解膠 (かいこう) 剤として酸を含む) 13.33 g を混合し、適量のイオン交換水を加えてペースト状とした後、1/32 インチの孔から押し出し成型した。成型担体は、120℃ で 2 時間乾燥した後、乾燥空気気流中、550℃ で 2 時間焼成した。ついで、Incipient wetness 法によりニッケルおよびモリブデンを含浸した。含浸後の触媒に対して NiO が 4 wt%、MoO₃ が 16 wt% となるよう濃度を調整した Ni(NO₃)₂ と (NH₄)₆Mo₇O₂₄ の混合水溶液を成型担体 16 g に含浸し、一晩放置の後、120℃ で 2 時間乾燥後、乾燥空気気流中、550℃ で 2 時間焼成した。ベンチ反応装置に用いる触媒については、前述の担体成型、金属担持の工程のスケールを 10 倍程度とした。

2.2. 触媒物性評価

ゼオライトの物性は、前報⁸⁾ と同様に窒素吸着法、昇温脱離法 (NH₃-TPD)、電子顕微鏡観察 (TEM)、粉末 X 線回折法で行った。ゼオライトおよび成型触媒の Al、Si、Ti、Mo、Ni の量は ICP 発光分光分析 (セイコーインスツルメンツ、SPS-1200) により求めた。6 配位の Al と 4 配位の Al の割合は ²⁷Al MAS NMR 測定 (Varian, Unity Inova 400) により求めた。NMR 測定条件は、回転数 7000 Hz、積算回数 256 回、室温とし、化学シフト 55 ppm 付近のピークを 4 配位、0 ppm 付近のピークを 6 配位としてその面積比から算出した。ゼオライト上のチタニアの分布状況は X 線光電子分光装置 (XPS, アルバックファイ、PHI5500) により測定し、粒子表面における Ti/Si 比をバルクの Ti/Si 比と比較して検討した。

ベンチ反応使用済み触媒はトルエンで 8 時間ソックスレー洗浄した後、110℃ で 9 時間減圧乾燥して分析に用いた。カーボンの積量は有機元素分析装置 (LECO CHN-1000) を用いて測定した。Ni、V たい積量は成型触媒と同様 ICP 発光分析により、表面積、細孔容積は窒素吸着法により測定した。細孔容積残存率 (%) は、廃触媒の細孔容積/新触媒の細孔容積×

Table 1 Properties of Feedstock

		AL-AR-HDM	Kw-AR-HDM
Density	[g/cm ³]	0.941	0.936
AR fraction	[wt%]	90	92
Sulfur	[wt%]	1.7	1.1
Nitrogen	[wt%]	0.17	0.19
Basic nitrogen	[wt%]	0.048	0.050
Asphaltene	[wt%]	1.0	1.3
Metal (Ni,V)	[wtppm]	12	26

100, として定義した。

2.3. 反応実験

2.3.1. 原料油および生成油の分析

ゼオライト系触媒を原油の水素化分解反応に適用する場合、一般に前段に脱メタル触媒および脱硫触媒を充填し、ゼオライト系触媒に対する負荷を軽減することから、本研究でもあらかじめ水素化脱メタル・脱硫処理を行った油を原料油として使用した。アラビアンライト原油（以下、AL）およびクウェート原油（以下、Kw）の常圧残油（以下、AR）を水素化脱メタル・脱硫処理して得られた原料油（以下、AL-AR-HDM, Kw-AR-HDM）の性状を Table 1 に示す。両原料油とも軽質留分（主として軽油留分）を 10% 程度含んでいるが 90% 程度は AR 留分である。

生成油の分析は、ガス組成はガスクロマトグラフ（島津製作所, GC-14A）、液体生成物は蒸留ガスクロマトグラフ（島津製作所, GC-14A）を用いて分析した。AR 留分（沸点 343℃ 以上）の収率、転化率については蒸留ガスクロマトグラムから次のように算出した。

$$\text{AR 収率 (wt\%)} = \frac{\text{生成物中の AR 留分相当面積}}{\text{全面積}} \times 100$$

$$\text{AR 転化率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{生成物中の AR 留分相当面積}}{\text{原料油中の AR 留分相当面積}}\right) \times 100$$

VR 留分（沸点 520℃ 以上）、VGO 留分（沸点 343~520℃）の収率、転化率についても同様に算出した。AR より軽質の各留分は、ガス (Gas): 炭素数 4 以下の成分、ナフサ (Naphtha): 炭素数 5 以上で沸点 150℃ 以下、灯軽油 (Middle Distillate): 沸点 150~343℃ と定義した

2.3.2. オートクレーブ反応実験

触媒活性の 1 次評価は内容積 140 ml の振とう式オートクレーブ反応装置を用いて行った。原料油 (AL-AR-HDM) 10 g と触媒 1 g およびかくはんのためのアルミナボールを入れ、水素を室温で 9.8 MPa 導入し反応を行った。反応温度は前報⁸⁾と同様 410℃、反応時間は 6 時間とした。なお、原料油の硫黄分により触媒は速やかに硫化されるため、前報同様、触媒は予備硫化せずに用いた。

2.3.3. ベンチ反応実験

触媒活性評価は触媒充填量 80 ml の固定床流通系のベンチ反応装置を用いて 700~1000 時間行った。反応温度は 400~420℃、反応圧力は 13.8 MPa とした。水素/油比は水素化分解により水素消費量が多くなることを考慮し、重油直接脱硫装置の一般的な条件より高い 2000 N//l, LHSV は開発触媒を重油直接脱硫装置の一部分に充填することから 0.3~0.5 h⁻¹ と設定し

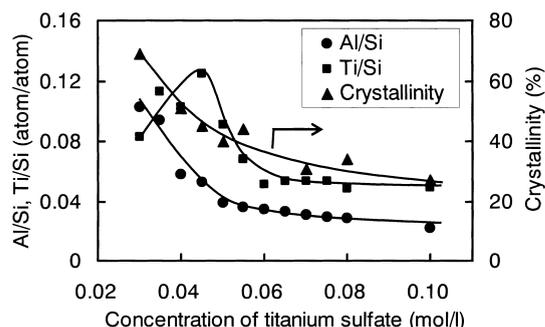


Fig. 1 Effect of Concentration of Titanium Sulfate on the Properties of TiSO₄-treated Zeolites

た。反応前にジメチルジスルフィド (DMDS) を混合した LGO (硫黄含有量 3 wt%) を供給し、250℃ の温度で 11 時間硫化した後、原料油を供給した。その後は約 100 時間かけて所定の反応温度とした。

2.3.4. マイクロ反応実験

触媒充填量 15 ml の固定床流通系のマイクロ反応装置を用いて、約 40 時間の実験により反応初期の触媒劣化を検討した。反応温度は 400℃、反応圧力は 13.8 MPa、水素/油比は 2000 N//l, LHSV は 0.5 h⁻¹ と設定した。触媒の硫化はベンチ反応実験と同様に行った。250℃ で 11 時間硫化後、18 時間かけて 400℃ とした。

3. 結果と考察

3.1. チタン修飾条件の検討

前報の検討の結果、高活性 MTZ の調製には、比較的温和な (低温、低濃度、短時間) 条件下でのチタン修飾が好ましいことが分かった。しかしながら、前報で好ましいとされた処理時間 1 時間以下の条件は工業規模製造に要求される工程管理が困難なことから、より長時間の処理条件を見出すことが必要となる。そこで本研究では処理温度を下げ処理時間の長期化を図った。

Fig. 1 にチタン修飾ゼオライトの Al/Si 比, Ti/Si 比, 結晶化度に及ぼす硫酸チタン濃度の影響を示す。硫酸チタン濃度が高くなるに従って Al/Si 比は減少し、結晶化度も低下した。いずれの減少傾向も硫酸チタン濃度が 0.03~0.05 mol/l で著しく、0.05 mol/l 以上では比較的緩やかとなった。この結果は、硫酸チタン濃度が高い条件 (> 0.05 mol/l) では pH が低下してゼオライトからの脱アルミニウムが急速に進行し、その際、骨格構造が破壊されることを示唆している。したがって、ゼオライト触媒の優れた水素化分解活性がゼオライト結晶構造に由来していることを考えれば、高い硫酸チタン濃度は好ましくないと考えられる。一方、Ti/Si 比は硫酸チタン濃度が 0.045 mol/l 近辺で極大となり、0.045~0.06 mol/l で大きく減少し、0.06 mol/l 以上ではほぼ一定となった。そこで、硫酸チタン濃度 0.03~0.05 mol/l の条件でチタン修飾したゼオライトにモリブデンを担持後成型し、ニッケル、モリブデンを担持した触媒の活性をオートクレーブ反応実験により評価した。その結果、AR 転化率は硫酸チタン濃度 0.03 mol/l で 63%、0.04 mol/l で 59%、0.05

Table 2 Properties of Ti-modified Zeolites

		TZ-N1	TZ-N2	TZ-5 ^{b)}	TZ-6 ^{b)}	USY1
TiSO ₄ conc. ^{a)}	[mol/l]	0.05	0.04	0.05	0.10	—
Al/Si		0.027	0.058	0.026	0.065	0.339
Ti	[wt%]	4.3	8.2	4.7	5.5	—
Crystallinity ^{b)}	[%]	28	51	43	65	83
U. C. D. ^{c)}	[nm]	2.424	2.430			2.438
Acidity ^{d)}	[mmol/g]	0.50	0.94			0.80
Mesopore volume ^{e)}	[cm ³ /g]	0.104	0.085			0.075
Surface area	[m ² /g]	793	740	803	833	586
(Ti/Si) _a /(Ti/Si) _b ^{f)}		1.8	11.8			—
Octahedral Al ^{g)}	[%]	13	54			38

a) TiSO₄ concentration (mol/l) applied for the preparation. b) Relative to NaY (= 100). c) Unit cell dimension. d) Measured by TPD of NH₃. e) Mesopore volume with diameters of 5-30 nm. f) (Ti/Si)_a; measured by XPS. (Ti/Si)_b; measured by chemical analysis. g) Measured by ²⁷Al-MAS-NMR. h) Data from a previous paper⁸⁾.

mol/l では 43% と、硫酸チタン濃度が高くなるに従って低下することが分かった。

以上の結果と前報の結果を総合して考慮し、硫酸チタン濃度を 0.05 mol/l (以下, TZ-N1) および 0.04 mol/l (以下, TZ-N2) として調製したゼオライトを **3. 2.** 項以下の検討に用いることとした。すなわち、硫酸チタン濃度が 0.05 mol/l を越えると結晶化度が低下すること、0.03 mol/l と 0.04 mol/l の硫酸チタン水溶液処理では Al/Si 比, Ti/Si 比, 触媒活性の差が比較的小さいが 0.04 mol/l と 0.05 mol/l の処理では両者の間に比較的大きな差が認められることから、0.04 mol/l と 0.05 mol/l の硫酸チタン水溶液で処理したゼオライトを原料として成型触媒を調製することとした。なお、硫酸チタン濃度 0.05 mol/l の場合は、処理中の pH 変化が大きく触媒調製の再現性が得られにくいことから、次項以下の実験では硫酸を適宜添加して pH を 1.1~1.15 に保った。

3. 2. チタン修飾ゼオライトおよび成型触媒のキャラクターゼーション

原料ゼオライト USY1, チタン修飾ゼオライト TZ-N1 および TZ-N2 の物性を **Table 2** に示す。TZ-N1 の Al/Si 比は 0.027 と USY1 (Al/Si=0.339) の 10% 以下に減少し、相当量の Al が除去されたことを示している。また、格子定数は USY1 の 2.438 nm から 2.424 nm へと減少しており、ゼオライト骨格からの脱アルミニウム⁹⁾を示している。この結果は、ゼオライト起因酸量の減少とも一致している。6 配位の Al の割合は 38% から 13% へと減少しており、ゼオライト骨格からの脱アルミニウムに加えて骨格外アルミニウムの除去が起こったことを示している。これら骨格内外のアルミニウム除去の結果、表面積、メソポアともに増大したが、結晶化度は USY1 の 83% から 28% へと大きく低下した。((Ti/Si)_a/(Ti/Si)_b) は 1.8 と比較的 1 に近く、一部のチタニアはゼオライト粒子表面に多めに存在するものの比較的粒子内に均一に近い分布をしていると考えられる。

TZ-N2 は TZ-N1 と比べて Al/Si 比が高く、格子定数は大きい。また、6 配位アルミニウムの割合は TZ-N1 より多く、結晶化度は 51% と TZ-N1 (28%) よりも高い。すなわち、TZ-N1 と比較してゼオライト骨格内外からの脱アルミニウムの進行が少なく、メソポア、表面積の増加の程度は小さいが、結晶化度の

低下は小さい。TZ-N2 は TZ-N1 と比較して低濃度の硫酸チタン水溶液で処理されたため、チタン修飾条件下の pH が高い結果、いずれの物性変化も相対的に小さくなったと考えられる。一方、TZ-N2 の (Ti/Si)_a/(Ti/Si)_b は 11.8 と大きく、導入されたチタニアがゼオライト粒子表面に偏在している。これは、硫酸チタン濃度が低かったために、ゼオライト粒子表面で pH が高くなり、水酸化チタンが析出・たい積したことを示唆している。

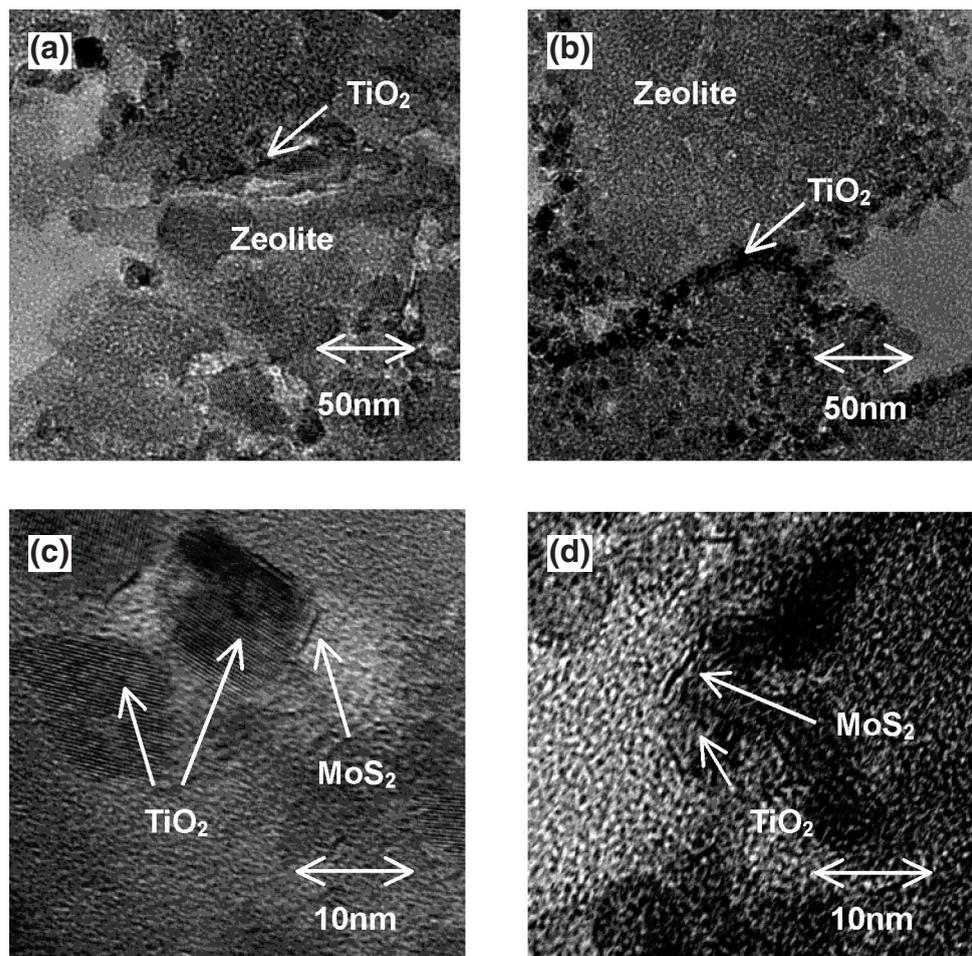
Table 2 には前報⁸⁾で報告した TZ-5, TZ-6 の物性を併せて示す。TZ-N1 の物性は高い中間留分選択率を示した TZ-5 に近く、TZ-N2 の物性は高い AR 分解率を示した TZ-6 に近い。

TZ-N1, TZ-N2 にモリブデン担持した MTZ-N1, MTZ-N2, 硫酸処理ゼオライト AZ-1 および AZ-2 の物性を **Table 3** に示す。MTZ-N1, MTZ-N2 の物性はそれぞれ TZ-N1, TZ-N2 の物性とほぼ等しいが、Al/Si 比, 格子定数, 結晶化度の低下が認められ、前報と同様、モリブデン平衡吸着中にさらなるゼオライト骨格からの脱アルミニウムと結晶崩壊が進行したことを示している。

AZ-2 と MTZ-N2 はほぼ同様の物性値を示している。AZ-1 と MTZ-N1 を比較すると、メソポア容積, 6 配位アルミニウムの割合, 結晶化度に多少の差が認められるが、基本的には硫酸処理でもチタン修飾と同様、骨格内外からのアルミニウム除去効果があることを示している。以上の結果から、**3. 3.** 項では AZ-1 と MTZ-1, AZ-2 と MTZ-2 の性能を比較することによりチタン修飾の効果について議論できると考えられる。

MTZ-N1, MTZ-N2 の透過型電子顕微鏡の写真を **Fig. 2** に示す。MTZ-N1 では、100~300 nm 程度のゼオライト粒子の外表面およびメソポア内部に 10 nm 程度のチタニア微粒子が存在している (**Fig. 2(a)**)。MTZ-N2 では、チタニア微粒子がメソポア内部にも存在するがゼオライト粒子の外表面に多数存在しており (**Fig. 2(b)**)、(Ti/Si)_a/(Ti/Si)_b が高いことと合致している。チタニア微粒子を拡大して観察 (**Fig. 2(c)** および **(d)**) すると、MTZ-N1, MTZ-N2 ともにチタニア微粒子上に単層の MoS₂ が高分散配置していることがわかる。

以上、**Table 3**, **Fig. 2** に示したように、MTZ-N1, MTZ-N2 は、メソポアの生成, 酸点の制御, モリブデンの高分散配置などについて緒言で述べた MTZ 触媒の特徴 (1)~(3) をほぼ満たしている。また、硫酸チタンに代えて硫酸を用いて調製した



(a) MTZ-N1 $\times 250,000$, (b) MTZ-N2 $\times 250,000$, (c) MTZ-N1 $\times 1,500,000$, (d) MTZ-N2 $\times 1,500,000$.

Fig. 2 TEM Photographs of Mo Supported TiSO_4 -treated Zeolites

Table 3 Properties of Mo Supported Ti-modified Zeolites and H_2SO_4 -treated Zeolites

		MTZ-N1	MTZ-N2	AZ-1	AZ-2	USY1
$\text{TiSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)$ conc. ^{a)}	[mol/l]	0.05	0.04	0.16	0.13	—
Al/Si		0.025	0.055	0.030	0.056	0.339
Ti	[wt%]	3.8	8.2	—	—	—
Mo	[wt%]	1.4	2.1	—	—	—
Crystallinity ^{b)}	[%]	20	47	28	61	83
U. C. D. ^{c)}	[nm]	2.419	2.428	2.427	2.427	2.438
Acidity ^{d)}	[mmol/g]	—	—	0.33	0.73	0.80
Mesopore volume ^{e)}	[cm^3/g]	0.102	0.106	0.090	0.100	0.075
Surface area	[m^2/g]	763	777	628	795	586
Octahedral Al ^{f)}	[%]	24	34	10	—	38

a) $\text{TiSO}_4(\text{H}_2\text{SO}_4)$ concentration (mol/l) applied for the preparation. b) Relative to NaY (= 100). c) Unit cell dimension. d) Measured by TPD of NH_3 . e) Mesopore volume with diameters of 5-30 nm. f) Measured by ^{27}Al -MAS-NMR.

AZ 触媒も上記 (1), (2) をある程度満足していることが分かった。

前述の成型担体 MTZ-N1, MTZ-N2, AZ-1, AZ-2, USY1 にニッケル, モリブデンを担持した触媒の物性を Table 4 に示す。いずれの成型触媒にもほぼ所定量の金属成分が担持されてい

る。また, 同一のアルミナバインダーを用いたため, 比表面積, 細孔容積についての触媒間の差も小さいことがわかる。

3.3. 触媒活性評価

3.3.1. オートクレーブ反応実験結果

成型触媒のオートクレーブ反応実験結果 (原料油; AL-AR-

Table 4 Properties of Ni and Mo Supported Extrudate-type Catalysts

Catalyst		NiMo/ MTZ-N1	NiMo/ MTZ-N2	NiMo/ AZ-1	NiMo/ AZ-2	NiMo/ USY1
NiO	[wt%]	3.7	3.7	3.8	3.7	3.7
MoO ₃ ^{a)}	[wt%]	14.0	15.0	14.2	14.0	14.3
Pore volume	[cm ³ /g]	0.55	0.55	0.45	0.50	0.51
Surface area	[m ² /g]	340	399	369	357	350

a) Containing Mo supported on zeolites.

Table 5 Catalytic Activity Tests Using an Autoclave

Catalyst		NiMo/ MTZ-N1	NiMo/ MTZ-N2	NiMo/ AZ-1	NiMo/ AZ-2	NiMo/ USY1
AR conversion	[%]	38	54	27	50	45
Gas yield	[wt%]	3.8	4.1	3.1	4.1	3.6
Naphtha yield	[wt%]	8.5	15.5	5.9	13.9	15.5
Middle distillate yield	[wt%]	32	38	25	36	31

Feedstock: AL-AR-HDM.

HDM) を **Table 5** に示す。ゼオライトの Al/Si 比が比較的大きい NiMo/MTZ-N2, NiMo/AZ-2 は NiMo/USY1 よりも高い AR 転化率を示した。また, NiMo/MTZ-N2 は NiMo/AZ-2 よりも AR 転化率が高かった。一方, ゼオライトの Al/Si 比が比較的小さい NiMo/MTZ-N1, NiMo/AZ-1 は, NiMo/USY1 よりも AR 転化率は低いが, ナフサ収率と中間留分収率の比較から中間留分選択率が向上したことがわかる。この場合も, NiMo/MTZ-N1 は NiMo/AZ-1 よりも高い AR 転化率を示した。

水素化分解触媒には高い AR 転化率とともに高い中間留分選択率が求められる。AR 転化率については成型触媒中のゼオライト混合率を高めること等によってある程度の向上が期待できるが, 中間留分選択率はゼオライトの水素化分解機能に依存する。したがって, **Table 5** の結果は, ゼオライトの水素化分解機能向上に関しては比較的厳しい処理条件を行った NiMo/MTZ-N1 あるいは NiMo/AZ-1 がより優れていることを示している。

3.3.2. ベンチ反応実験結果

原料油として AL-AR-HDM を用いて行った NiMo/MTZ-N1 のベンチ反応装置の実験結果を **Fig. 3** に示す。実験の項で記述したように, 反応開始直後に進行する触媒のコーキング失活を防止するために, 原料油の供給を 250℃ で開始し, 約 100 時間かけて反応温度を 410℃ まで上昇させた。このため, 反応温度が 410℃ に達した段階では塩基性窒素化合物などの被毒物がゼオライトの酸点を一時被毒しており, 十分な分解活性が得られていないが⁶⁾, その後被毒物質が酸点から脱離するに従って分解活性が向上し, 約 400 時間経過後に定常活性となった。この間, VR 留分の転化率はほぼ一定であるのに対し, VGO 留分の転化率が增大している。また, 中間留分の収率の変化は小さいのに対し, ガス・ナフサ留分の収率が增大している。このことから, 塩基性成分による被毒を受ける固体酸点は VGO 留分の分解によりガス・ナフサ留分を生成することが示唆される。

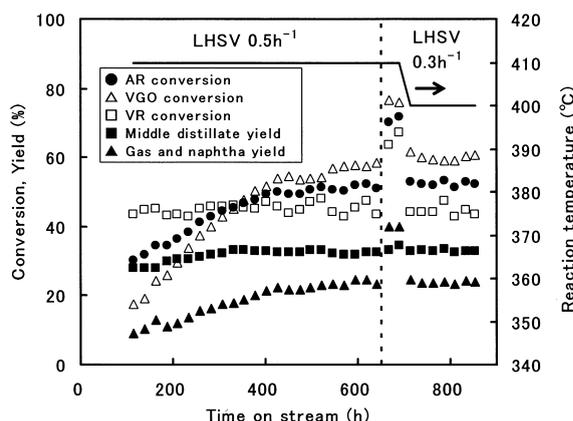


Fig. 3 Hydrocracking of AL-AR-HDM over NiMo/MTZ-N1 Catalyst with Time on Stream (using a bench-scale unit)

反応時間 650 時間経過後, 反応温度 410℃ の状態で LHSV を 0.3 h⁻¹ とした場合, AR 転化率は 70% に達し, VR 留分, VGO 留分の転化率も増大したが, 中間留分の収率は変化せず, ガス・ナフサ留分の収率が大きく増加した。これは, LHSV を下げても, 重質留分からガス・ナフサ留分への水素化分解反応が逐次的に進行するため, 結果として中間生成物である中間留分の収率は向上しないことを示している。LHSV 0.3 h⁻¹ の状態で反応温度を 400℃ とした場合は, 各留分の転化率, 収率は LHSV 0.5 h⁻¹, 410℃ のときとほぼ等しくなった。

NiMo/MTZ-N2, NiMo/USY1 について AL-AR-HDM を原料として同様のベンチ反応実験を行った結果を **Figs. 4, 5** に示す。いずれの触媒の場合も, 反応初期から 300~400 時間経過するまで AR 転化率が増大し, 以後実験終了までの 715~740 時間の通油中は安定した触媒活性が得られた。LHSV 0.5 h⁻¹, 410℃ の定常状態における AR 転化率は, NiMo/MTZ-N2 (67%)>

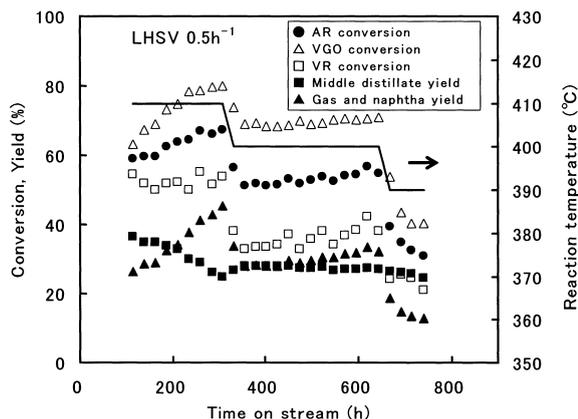


Fig. 4 Hydrocracking of AL-AR-HDM over NiMo/MTZ-N2 Catalyst with Time on Stream (using a bench-scale unit)

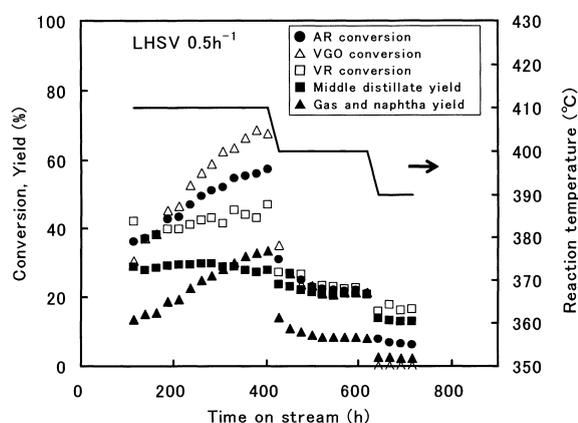


Fig. 5 Hydrocracking of AL-AR-HDM over NiMo/USY1 Catalyst with Time on Stream (using a bench-scale unit)

NiMo/USY1 (57%) > NiMo/MTZ-N1 (51%) の順であった。

Fig. 6 に、各触媒上での AR 転化率と中間留分収率の関係を示す。同一の AR 転化率では、NiMo/MTZ-N1 は NiMo/MTZ-N2, NiMo/USY1 よりも高い中間留分収率を示した。以上のとおり、オートクレーブ反応実験結果と同じく固定床ベンチ反応装置を用いた結果からも、NiMo/USY1 と比較して、NiMo/MTZ-N1 は高い中間留分選択率、NiMo/MTZ-N2 は高い AR 転化率を示すことが確認された。

次に、アラビアンライトよりも反応性の低いクウェート原油 (Kw-AR-HDM) を用いてベンチ反応装置による触媒評価実験を行った。AL-AR-HDM を用いた時と同様、AR 転化率は最初反応時間の経過とともに向上し、以後実験を終了した約 1050 時間まで触媒活性低下は認められなかった。LHSV 0.5 h⁻¹、反応温度 410~420°C における NiMo/MTZ-N1 と NiMo/AZ-1 との AR 転化率の比較を Fig. 7 に示す。いずれの温度でもオートクレーブ反応実験結果と同様に NiMo/MTZ-N1 は NiMo/AZ-1 より高い AR 転化率を示した。Fig. 8 にこのときの AR 転化率と中間留分収率の関係を示す。同一 AR 転化率では中間留分収率

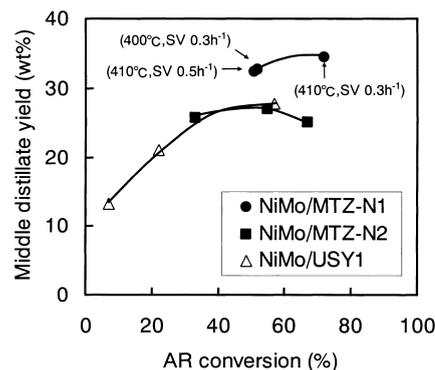


Fig. 6 Relationship between AR Conversion and Middle Distillate (MD) Yield over the Catalysts (using a bench-scale unit and AL-AR-HDM as feedstock)

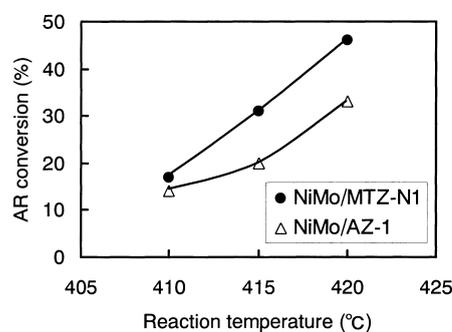


Fig. 7 Comparison of AR Conversion over the Catalysts (using a bench-scale unit and Kw-AR-HDM as feedstock, LHSV = 0.5 h⁻¹)

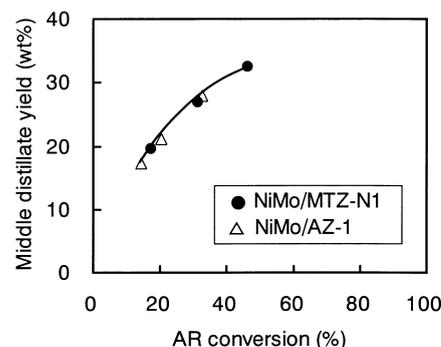


Fig. 8 Relationship between AR Conversion and Middle Distillate (MD) Yield over the Catalysts (using a bench-scale unit and Kw-AR-HDM as feedstock, LHSV = 0.5 h⁻¹)

もほぼ等しく、中間留分選択性については両者の違いが小さいことがわかる。

Kw-AR-HDM は AL-AR-HDM よりアスファルテンなどの被毒物質が多いため反応性が低く、同程度の AR 転化率を得るのに約 10°C 高い反応温度を必要としたが、触媒活性の経時変化挙動、触媒間の性能比較結果には違いは認められなかった。

3.4. MTZ を用いた触媒と AZ を用いた触媒の初期活性劣化の比較

Table 3 に示すように、NiMo/MTZ-N1 は NiMo/AZ-1 と比べてゼオライトの Al/Si 比は小さいにもかかわらず、高い AR 転化率を示した。同様に、NiMo/MTZ-N2 は NiMo/USY1 と比べてゼオライトの Al/Si 比は小さいにもかかわらず、高い AR 転化率を示した。すなわち、MTZ 触媒は USY1 および AZ 触媒と比べてゼオライトの酸性点が少ないにもかかわらず、水素化分解活性の点で優れている。この原因は、MTZ では高い水素化機能により反応初期段階における水素化分解活性の劣化が抑制されたためと考察される。ベンチ反応装置では、Fig. 3 に示すように触媒活性が安定するまでに長時間を要し、反応初期の活性劣化比較ができない。そこで、固定床流通系のマイクロ反応装置を用いて反応開始直後からの触媒劣化挙動を測定した。

Fig. 9 に NiMo/MTZ-N2 と NiMo/AZ-2 の活性低下挙動の比較を示す。両触媒ともに AR 転化率は時間の経過とともに低下するが、NiMo/MTZ-N2 の方が NiMo/AZ-2 触媒より低下が緩やかであり、反応初期の触媒劣化が小さい。この違いは、MTZ を用いた触媒ではチタニア上に高分散担持されたモリブデンが分解活性点近傍でコーク前駆体を水素化し、反応初期に起きるコーキングによる触媒劣化を抑制したためと考えられる。すなわち、MTZ を用いた触媒は AZ を用いた触媒と比較して、反応の極めて初期段階における触媒劣化が小さく、この結果、ベンチ反応装置で得られる定常活性における AR 転化率が高くなったと考えられる。

3.2. 項で述べたように前報⁹⁾では、チタン修飾ゼオライトの

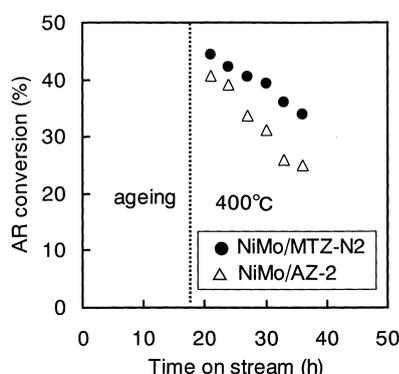


Fig. 9 Initial Deactivation of NiMo/MTZ-N2 and NiMo/AZ-2 Catalysts (using a micro-scale unit and AL-AR-HDM as feedstock)

三つの特徴はいずれも中間留分収率の向上に寄与していると考えた。しかしながら、本研究の結果、中間留分収率の向上は主として、「メソポア容積の向上」と「脱アルミニウムによる酸機能の制御」によるものであり、「水素化機能の付与による協奏機能の発現」は、中間留分収率の向上よりも AR など重質成分によるコーキングを制御することによって AR 転化率の向上に寄与していることが示唆された。この違いは、前報ではゼオライト粉末にモリブデンを担持した触媒について検討したのに対し、本研究では、アルミナバインダーを用いた成型担体にニッケルモリブデンを担持した触媒について検討したため、チタン修飾を行わない触媒についてもある程度の協奏効果が発現したことに起因していると考えられる。

本研究で調製したチタン修飾ゼオライトは前報で調製したゼオライトと比べて、結晶化度の低下がかなり大きい。ゼオライトの結晶化度低下は分解活性低下の一因になると考えられることから、引き続き結晶化度の低下を軽減したチタン修飾方法の検討が必要と考えられる。

3.5. 使用済み触媒の物性

ベンチ反応使用済み触媒の物性を Tables 6, 7 に示す。原料油に AL-AR-HDM を用いた反応では、通油時間は 715~854 時間であるが、いずれの触媒上にも 28 wt% 程度のカーボンがたい積しており差が見られない。また、いずれの触媒も反応後の細孔容積は新触媒に対して 30% 程度に減少しており、触媒間の差は見られない。原料油は水素化脱金属・脱硫処理されているため、Ni と V のたい積量は 1 wt% 以下であった。原料油に Kw-AR-HDM を用いた反応後の触媒も、AL-AR-HDM を原料油とした場合と同様に、触媒間に差は認められなかった。

いずれの触媒も、ベンチ反応実験の範囲内では分解活性の低下は見られなかったことから、反応初期の触媒劣化を引き起こす局所的なコーキングはあるものの、細孔閉そくを生じるよう

Table 7 Properties of Catalysts Used for Hydrocracking of Kw-AR-HDM

Catalyst		NiMo/MTZ-1	NiMo/AZ-1
Time on stream	[h]	1003	572
Carbon ^{a)}	[wt%]	25	25
Ni + V ^{b)}	[wt%]	1.0	0.3
Pore volume	[cm ³ /g]	0.17	0.16
Pore volume of fresh cat.	[cm ³ /g]	0.50	0.45
Remaining pore volume	[%]	34	36

a) Measured by elementary analysis. b) Measured by inductively coupled plasma spectrometry (ICP).

Table 6 Properties of Catalysts Used for Hydrocracking of AL-AR-HDM

Catalyst		NiMo/MTZ-1	NiMo/MTZ-2	NiMo/USY1
Time on stream	[h]	854	740	715
Carbon ^{a)}	[wt%]	27	29	28
Ni + V ^{b)}	[wt%]	0.6	0.3	0.6
Pore volume	[cm ³ /g]	0.17	0.15	0.15
Pore volume of fresh cat.	[cm ³ /g]	0.55	0.55	0.51
Remaining pore volume	[%]	31	28	29

a) Measured by elementary analysis. b) Measured by inductively coupled plasma spectrometry (ICP).

な著しいコーキングは起きていないと考えられる。また、メタルたい積量はわずかのためメタル劣化も起きなかったと考えられる。

4. 結 論

前報⁸⁾で開発したモリブデン担持チタン修飾 USY ゼオライト (MTZ) を商業用残油直接脱硫装置に適用可能な水素化分解触媒へと展開することを目的として、MTZ を用いた成型触媒を調製し、ベンチ反応装置による性能評価を行った結果、以下の結論が得られた。

(1) スケールアップ可能な条件 (長時間処理) で MTZ を合成する方法を検討した結果、前報とほぼ同様のチタン、モリブデン含有量、Al/Si 比、メソポアを有する MTZ を調製することができた。ゼオライトのメソポア内部には、MoS₂ が高分散担持された 10 nm 程度のチタニア粒子が分散していたが、結晶化度の低下は前報よりも大きかった。

(2) MTZ とアルミナバインダーから調製した成型担体にニッケル、モリブデンを担持した NiMo/MTZ-N1 を用いて、ベンチ反応装置により常圧残油留分の水素化分解反応を行った結果、AR の分解活性は 800 時間以上にわたり安定であった。

(3) NiMo/MTZ-N1 は、市販の USY ゼオライトを用いた NiMo/USY1 と比べて中間留分選択性が高かった。また、USY ゼオライトの硫酸処理により調製した AZ-1 を用いた NiMo/AZ-N1 も NiMo/MTZ-N1 と同様の高い中間留分選択性を示した。NiMo/MTZ-N1 と NiMo/AZ-N1 の物性比較から、中間留分選択性の向上は Al/Si 比の減少による分解活性の制御とメソポアの増大による生成物の拡散促進によって過分解が抑制されたことによるものと考察された。

(4) NiMo/MTZ-N1 は NiMo/AZ-1 と比べ高い AR 転化率を示した。これはゼオライトメソポア内のチタニア微粒子に担持されたモリブデン水素化活性の協奏作用により、反応初期の局所的コーキングによる触媒劣化が抑制されたためと考察された。

(5) 数百時間以上にわたるベンチ反応実験の使用済み触媒を分析した結果、触媒間でのカーボンたい積量の差は認められず、

メタルたい積量も少なかった。したがって、反応初期の触媒劣化を引き起こす分解活性点近傍でのコーキングはあるものの、その後に細孔閉そくを生じるような著しいコーキングは起きていないと考察された。

(6) 今後、さらに NiMo/MTZ の実用化を進めるにあたっては、残油の性質、目標とする製品、反応条件等をパラメーターとしてチタン修飾条件を設定することが必要となるが、高い中間留分選択率を得るためには Al/Si 比を MTZ-N1 と同じ程度 (~0.03) まで制御するとともに、ゼオライトのメソポア容積も MTZ-N1 と同程度の 0.1 cm³/g まで向上させることが望ましいと考えられる。

謝 辞

本研究は、財団法人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。

References

- 1) Nishina, T., *PETROTECH*, **24**, (7), 549 (2001).
- 2) The Japan Petroleum Institute, "Petroleum Refining Processes," Kohdansha, Tokyo (1998), p. 157.
石油学会編, "石油精製プロセス," 講談社, 東京 (1998), p. 157.
- 3) Iino, A., *Catalysts & Catalysis*, **33**, 21 (1991).
- 4) Nita, K., Kameyama, M., Noguchi, Y., Seimiya, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32**, (3), 122 (1989).
- 5) Seimiya, K., Hashimoto, M., Suzuki, S., Kameyama, M., Noguchi, Y., Nita, K., *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **33**, (5), 52 (1990).
- 6) Nita, K., Nakai, S., Hidaka, S., Mibuchi, T., Shimakawa, H., Ii, K., Inamura, K., "Catalyst Deactivation 1987," ed. by Delmon, B., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1987), p. 501.
- 7) Annual Reports of RAROP (Research Association for Residual Oil Processing, Japan) 1979-1985.
- 8) Honna, K., Araki, Y., Enomoto, T., Yoshimoto, M., Shimada, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 249 (2003).
- 9) Breck, D. W., Flanigen, E. M., "Molecular Sieves," Society of Chemical Industry, London, U.K. (1968), p. 47.

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 2 報)
固定床反応器用触媒の開発榎本敏行^{†1),†3)}, 相園啓文^{†1),†4)}, 植木弘之^{†1),†5)}, 橋本康嗣^{†1),†4)},
大塩敦保^{†1),†6)}, 本名幸作^{†1),†7)}, 吉本昌雄^{†1),†8)}, 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 D12F-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 1^{†3)} (現在) 新日本石油(株)新エネルギー本部 FC 事業 3 部, 231-0815 横浜市中区千鳥町 8^{†4)} (現在) 新日本石油(株)中央技術研究所, 231-0815 横浜市中区千鳥町 8^{†5)} (現在) コスモ石油(株)坂出製油所, 762-8603 香川県坂出市番の州緑町 1-1^{†6)} (現在) コスモ石油(株)中央研究所, 340-0193 埼玉県幸手市権現堂 1134-2^{†7)} (現在) 299-0117 千葉県市原市青葉台 6-3-5^{†8)} (現在) 出光興産(株)研究開発部, 100-8321 東京都千代田区丸の内 3-1-1

残油直接脱硫工業装置に適用可能な水素化分解触媒の開発を目的として, 第 1 報で報告したモリブデン担持チタン修飾 USY ゼオライト (MTZ) をベースとするニッケルモリブデン担持成型触媒の準工業的製造法とその触媒活性について検討した。

まず, スケールアップが可能な条件で調製した MTZ が第 1 報と同様の物性および触媒特性を有することを確認した後, アルミナバインダーを用いて成型し, ニッケル (4 wt%, NiO 換算), モリブデン (16 wt%, MoO₃ 換算) を incipient wetness 法により含浸担持した。成型した水素化分解触媒 (NiMo/MTZ) の性能を, アラビアンライトまたはクウェート原油の常圧残油を原料とし, 固定床流通系のベンチ反応装置を用いて評価した結果, 800 時間以上にわたり安定した活性が得られた。また,

NiMo/MTZ は, 市販の USY ゼオライトをベースとする水素化分解触媒 (NiMo/USY1) と比べて, 高い中間留分選択性を示した。この中間留分選択性の向上は, チタン修飾によるメソポア増大と固体酸性質制御による過分解抑制のためと考察された。さらに, NiMo/MTZ は NiMo/USY1 あるいは硫酸処理によってメソポア増大と固体酸性質制御を行ったゼオライトをベースとする水素化分解触媒 (NiMo/AZ) と比べて, 残油留分の水素化分解活性の点でも優れた性能を示した。この優れた水素化分解活性は, ゼオライトの酸点とゼオライト内に導入されたチタニア上の二硫化モリブデンの水素化活性との協奏作用により分解活性点近傍でのコーク生成が抑制され, 定常活性に至るまでの触媒劣化が抑制されたためと推察された。