

# 特別講演1

## 重質油の水素化分解—ゼオライト系 DAO 高度水素化分解触媒の開発—

(日揮触媒化成) 牛尾賢

### 1. 緒言

近年、わが国における C 重油の需要は激減しており、輸入原油の重質化傾向とあいまって、優れた重質油のアップグレード技術が求められている。溶剤脱圧油 (DAO) の水素化分解は、重質油を中間留分に変換する有効な方法のひとつと考えられるが、研究例は殆ど見られない。我々は、H15 年度から 4 年間、高分解、高中間留分選択性、長寿命を有するゼオライト系 DAO 水素化分解触媒の開発を目的に、PEC 補助金研究を実施した。DAO はベンゾ、マテンなどの高分子炭化水素より構成されているため、その分解にはゼオライトに孔を開孔して拡散を容易にする必要がある。さらに活性の向上を図るため、USY ゼオライト格子への Al 挿入、Ti 挿入を試みた。なお、残油の水素化脱硫触媒における Ti 処理の効果については、すでに報告がある<sup>1)</sup>。本報告では、まず、脱 Al 処理による孔の開孔、および挿入 Al、Ti の化学状態について述べる。次いで、高い分解活性を示した Ti 挿入 USY 触媒のベンチ評価の結果を紹介する。そして、最後に、本開発触媒を用いた DAO 水素化分解プロセスとその白油化効果について述べる。

### 2. 実験

まず、Y ゼオライトの合成、イオン交換、水熱処理により USY ゼオライトを調製し、次いで、酸処理による脱 Al、pH 調整による Al 挿入を行った。また、USY を硫酸チタン水溶液と接触させることにより Ti 挿入を、水懸濁 USY をオートクレーブ中で高温攪拌して熱水処理を行った (図 1)。

#### 1. 脱 Al、Ti 挿入



#### 2. Al 挿入



#### 3. 熱水処理



図 1 ゼオライト修飾方法

各ゼオライトは、まず  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  と  $\text{NaAlO}_2$  からアルミを合成し、次いで USY ゼオライト粉末と混合、成型、乾燥し、Ni、Mo を担持することにより触媒化した。ゼオライトおよび触媒の細孔分布は QUANTACHROME 社 AUTOSORB-6 を用いて、 $\text{N}_2$  吸着法により測定した。ゼオライト結晶格子内外の Al 比は、JEOL JNM-EX270 を用いて、 $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR 法によって測定した。USY 中の Ti の化学状態については、JEOL JIR-5500 FT-IR および H-800 透過電顕

を用いて分析した。触媒の活性は、固定床流通式反応装置に 300ml の前処理/分解触媒を 50/50vol% の比率で充填し、LHSV  $0.25 \text{ hr}^{-1}$ 、水素分圧 13 MPa、 $\text{H}_2/\text{Oil}$  500 ~ 1250  $\text{Nm}^3/\text{kl}$  の RDS 条件下で評価した。原料に用いたアビアンペー減圧残渣油からの DAO の性状を表 1 に示す。

表 1 原料 AH-VR DAO の性状

Sample No.	1203	1204
Yield, wt%	59.3	77.2
Density, @15°C	0.9747	0.9939
Sulfur, wt%	3.711	4.173
Nitrogen, ppm	2010	2585
MCR, wt%	7.4	11.8
Asphaltene, wt%	0.1	0.2
Ni/V, ppm	6.2/11.7	11.8/32.3
145-260°C	0.00	0.00
260-375°C	0.00	0.00
375-560°C	24.70	24.40
560°C+	75.30	75.60

### 3. 結果および考察

#### 酸処理および Ti 処理による孔の開孔

図 2 の細孔分布測定結果より、酸処理、Ti 処理によってゼオライトに 200-500Å の孔が開孔されることが分かる。

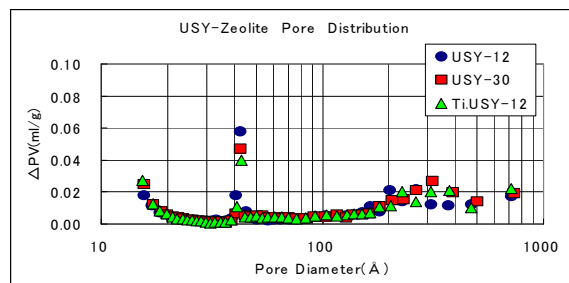


図 2 試製触媒の細孔分布

図 3 の  $^{27}\text{Al}$ -NMR から、酸処理あるいは Ti 処理によって Al とくに 6 配位の Al がゼオライトから選択的に除去されることが分かる。また、同じく  $^{27}\text{Al}$ -NMR から熱水処理により 6 配位 Al が 4 配位に変わり、Al の再挿入が進むことが明らかとなった。

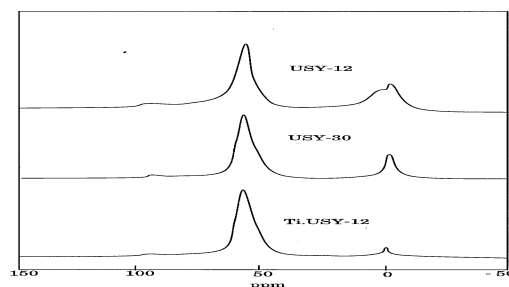


図 3 試製触媒の  $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR

## USY ゼラチン結晶格子への Ti 原子の挿入

FT-IR および透過電顕を用いてゼラチンに取り込まれた Ti の化学状態を検討した。その結果、FT-IR から四配位 Ti に帰属される  $970\text{cm}^{-1}$  のピークが観測され、Ti 原子の一部が USY ゼラチン骨格に挿入されることが (図 4)、また透過電顕写真からは、ゼラチン粒子上に約  $100\text{\AA}$  の大きさの Ti 粒子が存在することが明らかとなった。

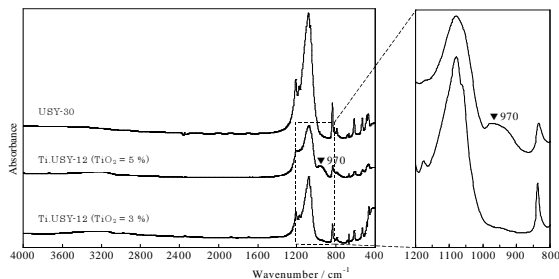


図 4 Ti-USY ゼラチンの FT-IR スペクトル

## 試製触媒の活性比較

RDS 条件下、水素化前処理後の DAO を原料として、試製触媒 6 種の活性比較を行った (図 5)。脱 Al、Ti 処理、熱水処理に活性向上効果が見られ、中でも Ti 処理 USY が高い活性を示している。

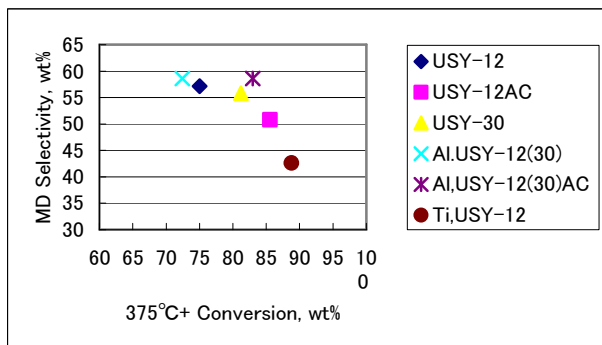


図 5 試製触媒の活性比較

## Ti-USY 触媒の詳細評価

AH-VR DAO 100% を原料に、ベンチ装置を用いて Ti-USY 触媒の詳細な評価を行った。その結果、Ti-USY 触媒は、目標値 ( $560^\circ\text{C}$ +分解率=70wt% at  $400^\circ\text{C}$ ) を大きく凌ぐ高い分解活性を有することが分かった (図 6)。また、中間留分選択性も VGO 水素化分解なみの高い値を持つことが分かった。

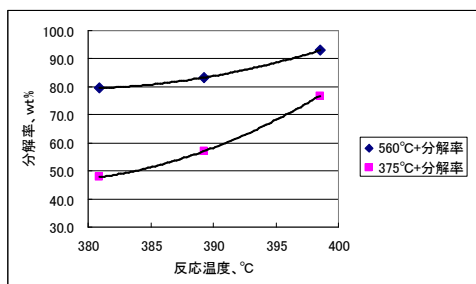


図 6 Ti-USY 触媒の中間留分選択性

軽油性状については、セタン指数は 60 と VGO 水素化分解なみの高い値を示すが、硫黄分は数 10ppm 残っており、

超深脱装置での再処理が必要である。また、未分解油は MAT 評価において高いガソリン収率を示し、FCC 材として優れていることが分かった。図 7 は  $\text{H}_2/\text{Oil}=1250\text{Nm}^3/\text{kl}$  の RDS 条件下、寿命評価試験を行った結果である。 $375^\circ\text{C}$ +分解率 60wt% を維持するのに必要な反応温度の上昇は極めて緩やかであり、2 年余りの触媒寿命が予測される。

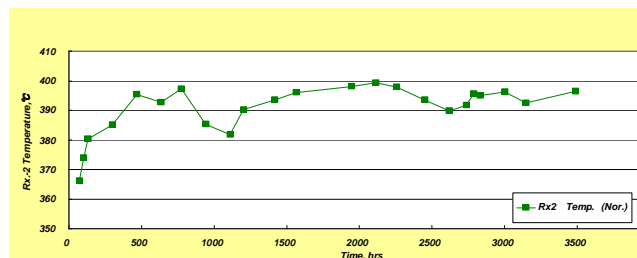


図 7 Ti-USY 触媒の寿命試験結果

## 運転モードの提案および白油化効果

開発触媒を RDS 装置に適用した場合の運転モードを検討した。図 8 に中間留分/FCC 材併産ケースのフローを示す。運転は  $375^\circ\text{C}$ +分解率 60wt% の 1 回通油で行われ、40wt% の未分解油は FCC 材として使われるため、灯軽油とともにガソリンが併産される。触媒寿命はベンチ実験で確認された約 2 年が見込まれる。一方、中間留分高生産ケースにおいては、運転は  $375^\circ\text{C}$ +分解率 75wt% のリサイクル通油で行われ、フラッシュフィード当たりの分解率は 90wt% に達する。触媒寿命は高分解率のため短くなり、約 1 年が見込まれる。VR の白油化率/中間留分収率は、FCC 材併産ケースで 64wt%/39wt%、中間留分高生産ケースで 78wt%/53wt% と高い値が見込まれる。

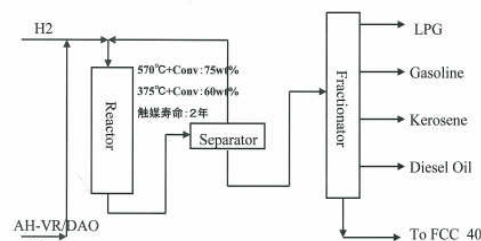


図 8 運転モード：中間留分/FCC 材併産ケース

## 4. 結論

Ti 挿入 USY ゼラチンを活性成分とする新規のゼラチン系 DAO 水素化分解触媒を開発した。本触媒は、RDS 条件下、AH-VR DAO100%原料に対して、高い分解活性と中間留分選択性、優れた製品性状と触媒寿命を示す。本触媒を用いた DAO 水素化分解は、重質油から中間留分さらにはガソリンを効率良く製造する方法として期待される。

## 5. 謝辞

本研究は (財) 石油産業活性化センターが経済産業省の補助金の交付を受けて実施する「石油精製等高度化技術開発事業」の一環として実施したものである。

## 6. 参考文献

1) Honna et al., J.Petrol. Inst., 46, (4), 249(2003)

### ゼオライト合成の多様性を求めて

(東工大資源) 辰巳 敬

#### 1. はじめに

ゼオライト触媒は60年代から石油精製分野で使用されてきたが、次第に石油化学分野でも使われるようになった。ゼオライトを用いた酸触媒反応や液相酸化反応は化学プロセスの低環境負荷化、省資源化、省エネルギー化に大いに貢献しうる。ゼオライトのトポロジーは多様であり、2009年11月現在191種の構造が登録されている<sup>1)</sup>。このようなゼオライト構造の爆発的な増加は以下のような合成戦略を用いたことによってもたらされた。(1) ケイ酸塩に代わるリン酸塩系の導入、(2) SDA (構造規定剤) としての特殊な有機カチオンの使用、(3) フッ化物法による合成、(4) Ge、Zn などのヘテロ原子存在下の合成、(5) 2種以上の SDA の混合物を用いた合成。

本稿では、ゼオライトの触媒としての高機能化のために、我々が行ってきた研究を中心に紹介する。

#### 2. ゼオライト骨格の置換

ゼオライトの代表的な触媒機能は骨格 Al の存在による固体酸性であるが、ゼオライトのケイ素原子は Al 以外の正四面体配位原子 (T 原子=B、Ga、Fe、Ti など) で置換することができる。このような物質がメタロシリケートである。メタロシリケートでは、骨格中の金属イオンは  $\equiv\text{SiO}^-$  によって囲まれ孤立しているために、通常の担持金属種にはない触媒機能を発揮する。例えば、チタノシリケート TS-1 は過酸化水素の分解をほとんど起こすことなく様々な液相酸化反応を進行させることができる<sup>2)</sup>。

BASF-Dow-Solvay は、2008 年、TS-1 を触媒とした過酸化水素酸化によるプロピレンのエポキシ化(HPPPO)の大規模プラントの運転を始めた。過酸化水素酸化反応は過酸化水素のコスト面から競争力が問題となってきたが、このように、近年大きな変化のきざしが見られる。

ゼオライト TS-1 の合成法には多くのバリエーションがあるが、チタンを多く含む TS-1 の合成は非常に困難である。この原因としては、Ti(IV)のイオン半径が Si(IV)よりも大きく骨格にひずみを生じること、チタンが 6 配位をとりやすいこと、水に難溶性の水酸化物が速く生成して沈殿してしまう、などの理由が考えられる。

我々は TS-1 合成時に炭酸アンモニウムを加えることで Ti を骨格に多く含み、かつ既報によるものよりも活性の高い TS-1 が合成できることを見いだした<sup>3)</sup>。Enichem 法ではシリカライト-1 の結晶骨格の生成後、徐々に液相から Ti が取り込まれることにより TS-1 が生成する。このため、Si/Ti の仕込み比を低くしても Si/Ti は 60 程度にとどまるのに対し、YNU 法では Si/Ti は 38 まで低下した。YNU 法サンプルは *n*-ヘキサンや芳香族の水酸化、アルケ

ンのエポキシ化などにおいて高い比活性を示すが、これは Enichem 法のサンプルに比べて欠陥が少なく、疎水性が高いためと考えられる。

TS-1 ゼオライトの合成系では水酸化テトラプロピルアンモニウムによって強い塩基性が賦与されているが、この系に炭酸アンモニウムを加えると緩衝作用が生じ、縮合反応が促進されるため、透明な溶液は一挙に固化し全体がヒドロゲルとなる。この際、チタンもテトラプロピルアンモニウムイオンとともに、ヒドロゲル中に取り込まれた後、ゼオライト化が起こる。炭酸アンモニウムは、脱水縮合によって pH が上がることによる脱水縮合の阻害を防止し、ゼオライトの結晶化度の向上をもたらす。

ゼオライト骨格への Al を初めとするヘテロ原子の導入量はそのトポロジーに大きく依存する。一般に、水熱合成系における Ti の存在は結晶化の阻害要因となる。このため、MCM-22(MWW)への Ti の導入は困難であるが、結晶化促進剤としてのホウ素を大量に添加することによって、Ti-MWW を合成することができた<sup>4)</sup>。また、ゼオライト骨格にはトポロジー的に異なる幾つかの T サイトが存在することが多いが、特定の T サイトのケイ素を選択的に置換してヘテロ原子を導入できる手法が開発できれば興味深い。結晶化促進剤としてのホウ素などの元素の添加や SDA の制御がこのための手法になりうるのではないかと考えている。

骨格の T 原子の置換だけでなく、酸素原子を置換した構造も可能である。我々は  $(\text{RO})_3\text{SiCH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$  をシリカ源として用いると、酸素原子をメチレン基で置換した ZOL (Zeolites of Organic Lattice) が合成できることを示した<sup>5)</sup>。ZOL はメチレン基の存在に基づく疎水性を示す。ただし、 $\equiv\text{SiCH}_2\text{Si}\equiv$  結合はゼオライト構造中では熱的に安定であるものの、水熱合成条件では  $\text{OH}^-$  の作用により開裂が起こりやすく、シラノール基の生成のために疎水性が低下するくらいがある。

$(\text{RO})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OR})_3$  などの有機シランと Al 源を用いると SDA なしに、各種のゼオライト類似物質が合成できることが報告された<sup>6)</sup>。また、最近、高温アンモニア処理により、ゼオライト Y の  $\equiv\text{AlOHSi}\equiv$  構造の一部を  $\equiv\text{Al}-\text{NH}_2\text{Si}\equiv$  とすることが出来ること<sup>7)</sup>や MFI 構造の  $\equiv\text{Si}-\text{OSi}\equiv$  の一部を  $\equiv\text{SiNHSi}\equiv$  とすること<sup>8)</sup> が報告されている。窒素原子の導入により塩基性が発現する。

#### 3. 新規層間拡張ゼオライトの合成

MCM-22(MWW)は合成時には層間に SDA が存在した層状前駆物質として得られるため、層剥離やピラリング処理による構造変換の多様性も持っている。

上述のように、我々は、ゲルに結晶化促進剤としてホウ酸を大量に加えることによってTi-MWWの合成に成功し<sup>4)</sup>、また、可逆構造転換によるポスト合成法で、非常に高い酸化反応活性を示すTi-MWWを得ることもできた<sup>9)</sup>。さらに、ポスト合成法Ti-MWWの合成過程で、Ti量を少なくすることによってc軸が0.2 nm程度広がったゼオライトを得、Ti-YNU-1<sup>10)</sup>と命名した。

Ti-YNU-1は環状アルケンのエポキシ化に高活性を示す。Ti-YNU-1の層構造自体はMWWと酷似しているが、層間細孔が12員環に拡大している。つまり、外部からT原子(SiまたはTi)が挿入し、拡大した層間細孔が生成したことが示唆される。シリカ源としてはゼオライトの一部が壊れて生じるシリカ“debris”が考えられる。

そこで、 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ や $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ などによって層状前駆体MWW(P)をシリル化したところ、拡大した層間細孔が焼成しても保持されていた。層状物質MWW(P)とゼオライトMWWの関係と同様な関係を持つ物質群は最近数多く見いだされている。PLS-1とCDS-1(CDO)、RUB-39とRUB-41(RRO)、PREFERとフェリエライト(FER)などは同様な対応関係を持つ。我々は、さまざまな層状前駆体にシリカ源などの無機元素化合物を加えることによって、YNU-1に該当する新たなゼオライト構造をつくりあげることができることを見だし、Interlayer-expanded zeolites (IEZ)と命名した<sup>11)</sup>。

例えばGa-IEZ-MWWは、Ga-MWW触媒に比べて、過酸化水素を酸化剤としたシクロヘキサンのBaeyer-Villiger酸化に対してはるかに高い活性を示した<sup>11)</sup>。生成物のカプロラク톤の分子サイズが10員環細孔には大きすぎため細孔拡大が効果的に働いたものと解釈できる。気相シリル化法によって層間拡張したAl-IEZ-MWWはアニソールのアシル化反応に活性な触媒となる<sup>12)</sup>。

PLS-1を $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ と処理することによって、ジメチルシリレンが挿入した10員環細孔を持つ有機無機ハイブリッドゼオライトIEZ-1が得られる。IEZ-1は500℃焼成すにより、 $-\text{Si}(\text{OH})_2$ を持つIEZ-2に転化する。ベンゼンがIEZ-1のミクロ孔に吸着できるのに対し、IEZ-2には吸着しない。これはベンゼンの吸着が親/疎水性によって支配されていることを示唆している<sup>13)</sup>。

#### 4. その他の新しい合成法

ポロシリケートRUB-13(RTH) ([B]-RTHと表記する)の合成にはSDAとして1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (PMP)とethylenediamine (EDA)の両方が必要とされていた。我々は[B]-RTH合成のSDAについて詳細な検討を行い、PMPあるいはEDA単独でもRTH型ゼオライトが生成する条件を見いだした。さらに、種結晶(2 wt%)を加え、NaOH量を調節することにより、SDAフリー条件でのRTH型ゼオライトの結晶化に成功した<sup>14)</sup>。SDAフリー条件下でアルミニウムやガリウムを骨格中に含み酸触媒として有用な[Al,B]-RTHや[Ga,B]-RTHを合成する

ことも可能である。また、酸洗浄により脱ホウ素した種結晶を用いることにより、SDAフリー条件で、SSZ-50として知られるホウ素フリー[Al]-RTHの調製にも成功した。

これまでにA型、X型、Y型、モルデナイトなどの他、ZSM-5、フェリエライト、ベータ、ECR-1、ZSM-34などのゼオライトのSDAフリーでの合成が報告されているが、RUB-13がSDAフリーで合成できたことは、従来、複雑なSDAを用いてしか合成できなかった各種のゼオライトがSDAフリーで合成できる可能性を示唆する。

ゼオライトの結晶子径を小さくすることによって、分子の結晶内細孔拡散による制約を受けず、触媒有効係数を高くできる。一般的にゼオライトは濃厚溶液中での水熱合成により、結晶子を小さくすることができる。ドライゲルコンバージョン法によって得られるTi-betaは20nm程度の微結晶である<sup>15)</sup>。最近、界面活性剤を用いて生成させた逆ミセル中での合成により、シリカライト-1の結晶粒子径を非常に小さくできることが報告されている<sup>16)</sup>。我々は酸性アミノ酸の添加により、シリカライト-1、TS-1の粒子径を小さくできることを見いだした<sup>17)</sup>。

結晶子径とともにモルフォロジーの制御も重要である。例えば同じ六方晶系でも、細孔の走る方向の違いにより、速やかな拡散を可能とするのに六角柱状か六角板状のどちらの形状が適しているかは違ってくる。

#### 5. おわりに

実用触媒として使用されているゼオライトの構造は、たかだか10種程度である。ゼオライト構造の多様性を活かしかけていないというのが実感である。合成法のさらなる検討により、ゼオライトの潜在能力を活かした有用な反応の触媒としての展開ができるものと信じている。

#### 6. 文 献

- 1) <http://www.iza-structure.org/>. 2) 辰巳 敬, 化学総説, **41**, 高次機能触媒の設計, 日本化学会編, 学会出版センター, p. 120 (1999). 3) W. Fan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10150 (2008). 4) 辰巳 敬, 触媒, **47**, 219 (2005). 5) K. Yamamoto *et al.*, *Science*, **300**, 470 (2002); *Chem. Mater.*, **20**, 972 (2008). 6) G. Bellussi *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **113**, 252 (2008). 7) K.D. Hammond *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14912 (2008). 8) 長谷川卓, 小倉賢, 第38回石油石油化学討論会, 2A12 (2008). 9) P. Wu and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 1026 (2002). 10) W. Fan *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 236 (2004). 11) P. Wu *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8178 (2008). 12) S. Inagaki and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 2583 (2009). 13) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Commun.*, 5188 (2007). 14) T. Yokoi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press. 15) T. Tatsumi, N. Jappari, *J. Phys. Chem., B*, **102**, 7126 (1998). 16) T. Tago *et al.*, *J. Nanosci. Nanotech.*, **9**, 612 (2009). 17) 渡辺亮太ら, 第24回ゼオライト研究発表会, A16 (2008).

辰巳 敬 E-mail: [ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp](mailto:ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp) たつみたかし