

《 解 説 》

重質油の水素化分解 —ゼオライト系DAO水素化分解触媒の開発—

牛尾 賢

日揮触媒化成（株）海外企画部

重質油から高い分解率と選択性でもって灯軽油を製造する方法のひとつとして、溶剤脱瀝油 DAO (Deasphalted Oil) の水素化分解がある。しかし、その触媒については十分に研究されているとは言えない。そこで、DAO水素化分解触媒にとって最も重要と考えられる分解活性成分に Y 型ゼオライトを取り上げ、DAO水素化分解向けに改質する研究開発に取り組んだ。その結果、Y 型ゼオライトを先ず脱アルミニウム処理し、次いでアルミニウムの再挿入あるいはチタンの挿入処理等によって得られる USY ゼオライトは、DAO水素化分解反応に対して、高い分解活性と優れた中間留分選択性を示した。中でもチタン挿入 USY 触媒はもっとも高い分解活性を持ち、かつ灯軽油およびボトム油の製品性状、触媒寿命安定性にも優れた性能を示した。このようにして、開発された Ti 挿入 USY 触媒による DAO 水素化分解技術は、中間留分選択性およびその性状において他の重質油処理プロセスを凌駕する優れた重質油アップグレーディング技術であることが分かった。

キーワード：Y 型ゼオライト、脱アルミニウム、チタン挿入、DAO、水素化分解、中間留分選択性

1. はじめに

現在、世界で広く使われている在来型原油は、すでに 1 兆バレルが消費されており、残りは約 1.3 兆バレルで可採年数は約 45 年と言われている。しかしながら、これにオイルサンド油やオリノコタールなどの非在来型超重質原油 1 兆バレルを加えると 2.3 兆バレルになり、可採年数も倍増される¹⁾。しかし、重質度が上がるためその精製処理は難しくなる。一方、世界の石油製品の需要動向を見ると、年々、重油の消費量が減少し、その分、中間留分需要が増えており、今後ともこの傾向は続く²⁾と予測されている³⁾。このような状況下で、重質油を軽質油

に変換するための優れたアップグレーディング技術、とりわけ中間留分製造技術が求められている。重質油処理技術には、水素添加型、炭素除去型ともに多くのプロセスがあるが、代表的なものとしては、固定床水素化 (RDS)、沸騰床水素化 (LC-Fining など)、スラリー床水素化、ビスプレーカー、コーカー、接触分解 (FCC) / 残油接触分解 (RFCC)、溶剤脱瀝 (SDA)、ガス化の各プロセスが挙げられる²⁾。これらの内、RDS と RFCC の組み合わせは主要生成物がガソリンでありそのオクタン価は 90 以上と高い⁴⁾ため、ガソリン製造装置として優れている。LC-Fining は、残渣油の水素化分解プロセスとして有名であるが、中間留分収率はさほど高くなく、またその品質も十分でないため水素化 2 次処理が必要である。ટેილდகოკარ是、中間留分の品質がさらに悪く、より高度な水素化処理が必要となる。また、30% 近いコークが副生し、その用途開発が必要である。一方、VGO の水素化分解 (VGO-HCR) は、中間留分収率が高く、硫黄分含有量、セタン価も他のプロセ

受理日：2010年6月28日
〒212-0013 川崎市幸区堀川町580
ソリッドスクエア東館16階
日揮触媒化成（株）海外企画部
E-mail：ushio.masaru@jgccc.com

スに比較して格段に優れている。しかし、固体酸と水素化金属からなる二元機能触媒を使うため、残渣とくにアスファルテンの混入を避ける必要がある。

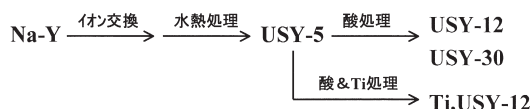
我々は、VGO水素化分解と溶剤脱瀝プロセスSDAとを組み合わせることにより、RDS条件下で残渣油をVGO並みの高い分解率と選択性で中間留分に変換するプロセスを考え、そのために必要な触媒の開発を行うことにした。なお、RDS装置は、今後、重油需要が減少していく中で処理能力が余剰となるため、その有効利用が必要になっていくと考えられる。DAO水素化分解については、プロパン脱瀝からの比較的軽質なDAOを水素化分解して潤滑油基油を製造するプロセスが良く知られているが、ブタン/ペンタン脱瀝によって得られる重質DAOを分解して灯軽油を製造するプロセスについての報告例は多くはない³⁾。このような背景下、我々は、平成15年度から4年間、高い分解活性と優れた中間留分選択性、それに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、「重質油から高品質な灯軽油を製造するためのDAO高度水素化分解触媒の開発」と題して、(財)石油産業活性化センターの補助金研究を行った。DAOはレジン、マル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メソ孔を開孔して拡散を容易にする必要がある。さらに分解活性の向上を図るため、USYゼオライト格子へのAl挿入、Ti挿入によるゼオライトの改質を試みた。なお、USYゼオライトのTi処理の効果については、すでに報告があるが⁴⁾、残渣の水素化脱硫における水素化能の向上を目的としたものである。本報告では、まず、脱Al処理によるメソ孔の開孔、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、さらには他の競合技術との比較結果について述べる。

2. 触媒調製とキャラクターゼーション

2.1 ゼオライトの改質

図1にゼオライト改質手順を示す。まず、Na-Y型ゼオライトをアンモニウムイオン交換し水熱処理を行うことによってケイバン比(シリカ/アルミナ比)5のUSY-5を調製する。次いでこのUSY-5の酸

1. 脱Al、Ti挿入



2. Al挿入



3. 熱水処理

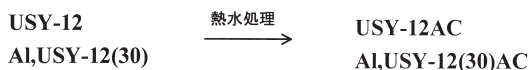


図1 Y型ゼオライトの改質フロー

処理により、ケイバン比12のUSY-12あるいはケイバン比30のUSY-30を調製する。また、USY-5を酸処理によりまずUSY-12とし、次いで硫酸チタニウム水溶液と接触させることにより、Ti,USY-12を得る。この際、脱アルミニウムも併発するのでケイバン比は30まで上がる。アルミニウム挿入はまず、USY-12を酸で処理して脱アルミニウムを行い、次いでpHを調整して母液中のAlをゼオライト上に再挿入して、Al,USY-12(30)を得る。熱水処理は、単離されたUSY-12あるいはAl,USY-12(30)をオートクレーブ中で水に懸濁し、高温で熱処理することによってゼオライト骨格外にあったノンフレームワークAlを骨格の中に挿入しようとするものである⁵⁾。

各ゼオライトは、まず $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ と NaAlO_2 からアルミナを合成し、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、 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}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。

2.2 酸処理およびTi処理によるメソ孔の開孔

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から500Åのメソ孔が開孔されることが分かる。図3の ^{27}Al -MAS NMRから、酸処理あるいはTi処理によってAlとくにノンフレームワークAlがゼオライトから選択的に除去されることが分かる。

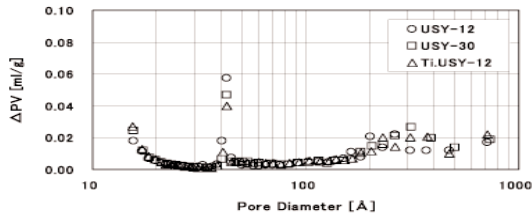


図2 改質ゼオライトの細孔分布

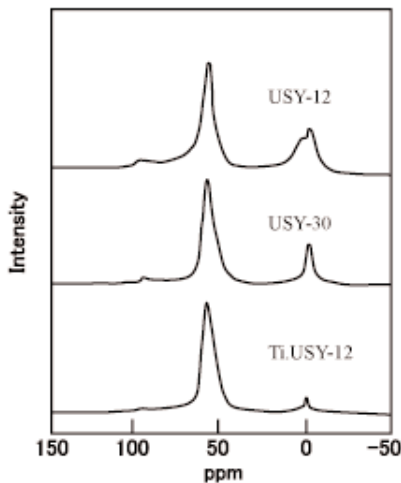
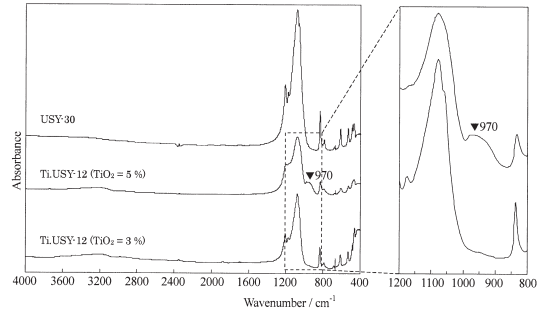
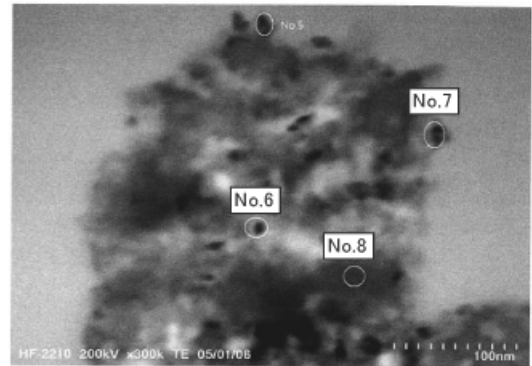
図3 改質ゼオライトの²⁷Al-MAS NMR

図4 Ti,USY ゼオライトのFT-IR スペクトル



	Si (%)	Al (%)	Ti (%)
No.6	20.3	29.8	88.3
No.7	42.0	21.7	11.7
No.8	88.3	36.3	0.0

図5 Ti,USY ゼオライトのTEM 写真像と元素分析結果

2.3 USY ゼオライト結晶格子へのTi原子の挿入

FT-IR および透過電顕を用いてゼオライトに取り込まれたTiの化学状態を検討した。その結果、FT-IRからは四配位Tiに帰属される 970 cm^{-1} のピークが観測され、Ti原子の一部がUSYゼオライト骨格に挿入されることが(図4)、また透過電顕写真からは、ゼオライト粒子上に約100Åの大きさのTi粒子が存在することが明らかとなった(図5)。さらに、アンモニアのTPDからはTiの挿入によりUSYゼオライトの固体酸量が増加することが分かる(図6)。

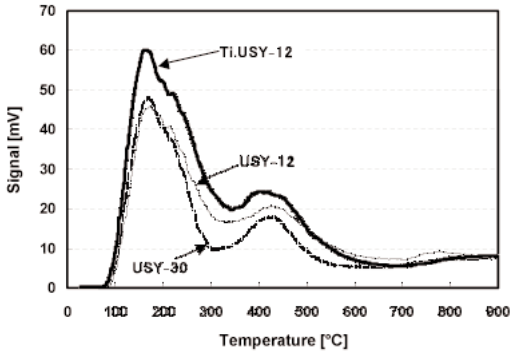
2.4 USY ゼオライト結晶格子へのAl原子の挿入

図7の細孔分布測定結果より、熱水処理(AC)によってゼオライトに200から500Åのメソ孔が開孔されることが分かる。図8の²⁷Al-MAS NMRから、熱水処理によってAlとくにノンフレームワークAlがゼオライトから選択的に除去され、その一部が四配位Alとして、ゼオライト骨格に再挿入されること

が明らかとなった。熱水処理によるゼオライトの微視的な構造変化については佐野らの研究があり、脱Al処理によりY型ゼオライト骨格構造外に生成したアルミニウム種の一部は、 NH_4^+ カチオン存在下、 $\text{pH} \sim 6$ 、 150°C の条件において、骨格構造中に4配位の状態で容易に再挿入される⁶⁾。アンモニアのTPDからは、Alの挿入によりUSYゼオライトの固体酸量が増加することが分かる(図9)。

3. 試製触媒の活性比較

LHSV 0.50 hr^{-1} 、水素分圧13 MPa、 H_2/Oil 500 ~ 1250 Nm^3/kl のRDS前処理条件下、水素化前処理後のDAOを原料として、試製触媒8種の活性比較を行った(図10)。触媒活性上昇とともに中間留分選択性が低下しており、両者の間にいわゆるトレードオフの関係があることが分かる。USY-12をベース



ゼオライト種	ピーク位置 (°C)	ピーク面積比
USY-12	320 ~ 620	100
USY-30	300 ~ 600	80
Ti,USY-12	350 ~ 650	154

図6 Ti修飾USYゼオライトのアンモニアTPDスペクトル

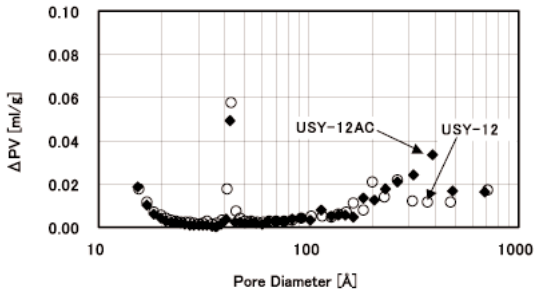


図7 熱水処理前後のUSY12ゼオライトの細孔分布

に各触媒の分解活性を比較してみると、まず、USY-30はUSY-12に比べて、その活性は数%高くなる。また、USY-12を熱水処理したUSY-12ACはさらに高い活性を示す。一方、USY-12を脱AlしてUSY-30とし、pH調整によってAlを再挿入したAl,USY-12(30)は一旦、活性が低下するが、熱水処理によって活性は改善される。この場合、中間留分選択性が高く維持されているのが特徴的である。Tiを3%挿入したTi,USY-12は、USY-12AC並みの高い活性を示しているが、さらにTi挿入量を5%まで高めると、試製した8種の触媒の中でもっとも高い活性を示す。これより、DAO分解活性の向上にとってTi処理の有効性が見られる。なお、市販VGO水素化分解触媒に使用されているUSYゼオライトを同じ調製法で触媒化すると図中左上のプロットとなり、DAO水素化分解用に開発したゼオライトに比べ極端に活性の

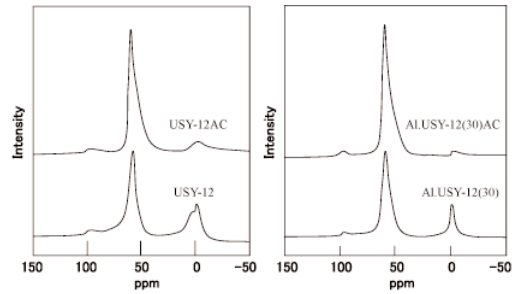
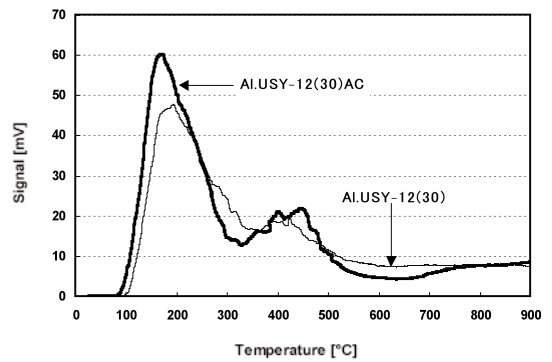


図8 熱水処理前後のUSYゼオライトの²⁷Al-MAS NMRスペクトル



ゼオライト種	ピーク位置 (°C)	ピーク面積比
ALUSY-12(30)	360 ~ 570	100
ALUSY-12(30)AC	330 ~ 580	145

図9 熱水処理前後のAl挿入USYゼオライトのNH₃-TPDスペクトル

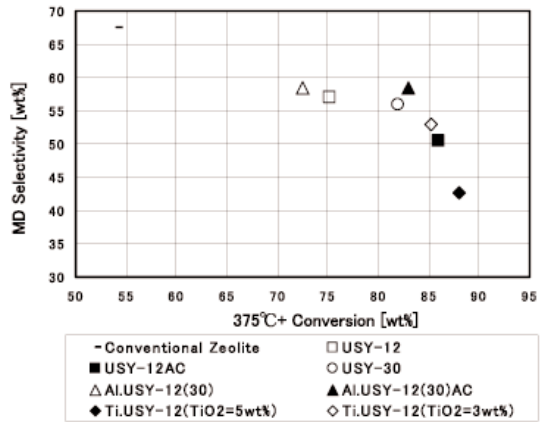


図10 試製触媒の活性-選択性マップ

表1 原料AH-VR DAOの性状

Sample No.	1203	1204
Yield [wt%]	59.3	77.2
Density [@15 °C]	0.974	0.994
Sulfur [wt%]	3.71	4.17
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 [wt%]	0.0	0.0
260~375 °C [wt%]	0.0	0.0
375~560 °C [wt%]	24.7	24.4
560 °C+ [wt%]	75.3	75.6

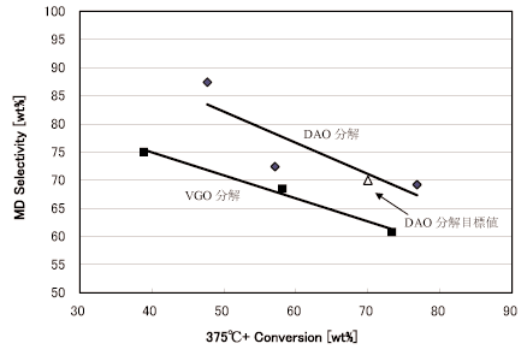


図12 Ti,USY触媒の中間留分選択性 (375 °C)

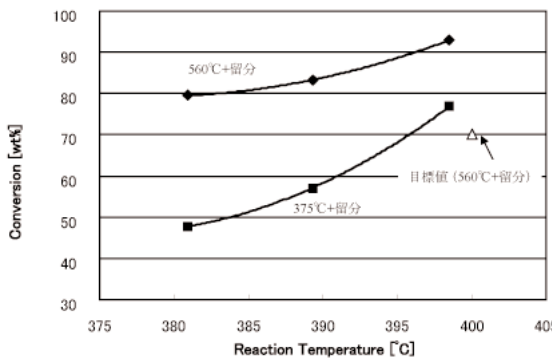


図11 Ti,USY触媒のDAO水素化分解活性

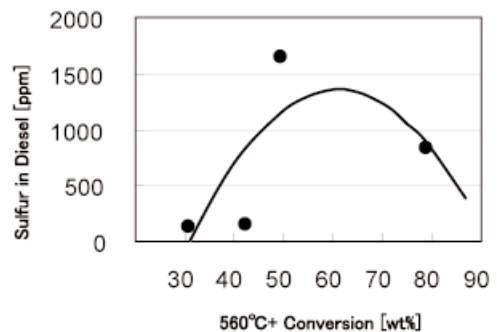


図13 DAO水素化分解軽油中の硫黄分濃度

低いことが分かる。

4. Ti-USY 触媒の詳細評価

触媒の活性は、固定床流通式反応装置に前処理／分解触媒を50/50 vol %の比率で合計300ml充填し、LHSV 0.25 hr⁻¹、水素分圧13 MPa、H₂/Oil 500～1250 Nm³/klのRDS条件下で評価した。原料には、表1に示すアラビアンヘビー減圧残渣油からのDAO 2種の内、1203を主として用いた。その結果、Ti,USY触媒は、反応温度400 °Cにおいて560 °C+留分分解率70 wt%の開発目標値を大きく凌ぎ、高い分解活性を有することが分かった (図11)。また、中間留分選択性も、375 °C+留分分解率70 %で約70 %の開発の目標値をクリアしており、中間留分選択性にも優れていることが分かる。一方、同じTi,USYを用いて、DAOの代わりにVGOを処理すると、DAOより数%低い中間留分選択性を示している (図12)。これは、DAO分解では窒素化合物に

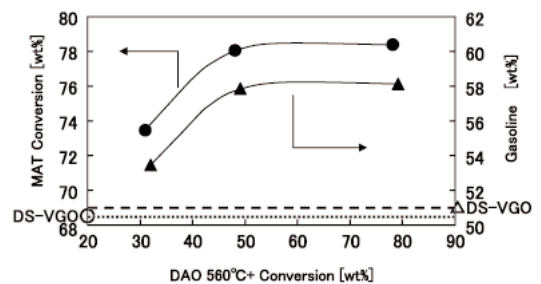


図14 DAO水素化分解ボトム油のMAT評価結果 (560 °C)

より強酸点が被毒され過分解が抑制されること、さらには、灯軽油留分が一次分解生成物ではなく、二次分解生成物であることに起因していると考えられる。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10 ppm残っており、超深脱装置での再処理が必要である (図13)。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

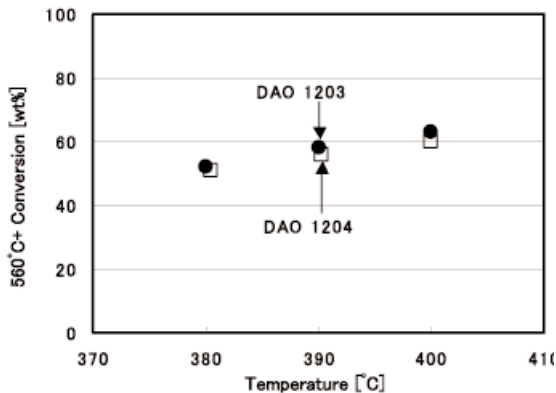


図15 溶剤脱瀝装置でのDAO得率が分解反応性に与える影響

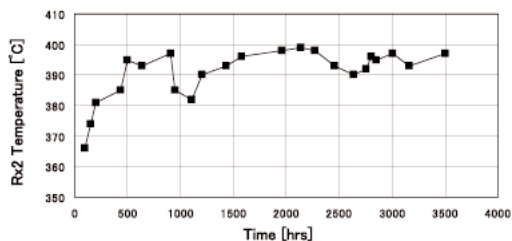


図16 Ti,USY 触媒の寿命試験結果：375℃+分解率60wt%の補正反応温度の推移

とが分かった (図14)。図15はSDAにおけるDAO得率が水素化分解プロセスに及ぼす影響をみたものである。DAO得率を59 wt%から77 wt%まで引き上げても、その分解反応性は殆ど変わらず、本プロセスにおいて、高いDAO得率での分解反応が可能であることを示している。図16は、原料DAOに1203を用いて、 $H_2/Oil=1250 \text{ Nm}^3/kl$ のRDS条件下、寿命評価試験を行った結果である。375℃+分解率60 wt%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。

5. 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17に開発技術によるVRの白油化例を示す。運転は375℃+留分分解率が75 wt%の未分解油リサイクル通油で行われ、フレッシュフィード当たりの375℃+留分分解率は90 wt%に達する。その結果、VRの白油化率/中間留分収率は78 wt%/53 wt%と高い値となる。

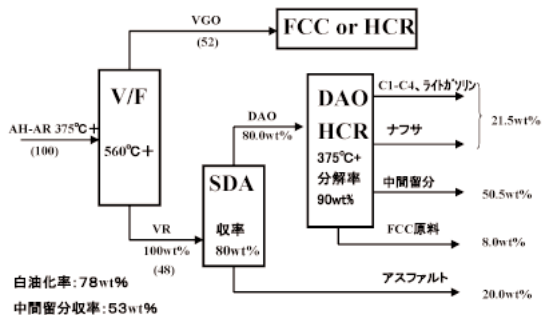


図17 開発触媒によるアラビアンヘビー減圧残油の白油化例

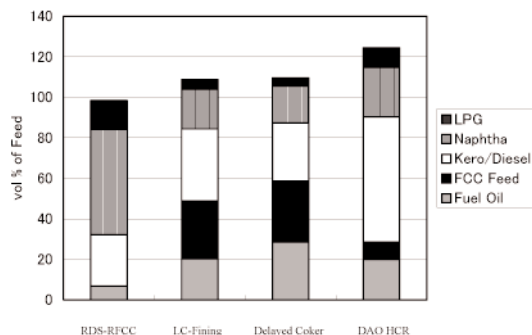


図18 開発技術と代表的な重質油アップグレード技術との収率比較

wt%/53 wt%と高い値となる。なお、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。

6. 開発技術と代表的な重質油処理技術の収率比較

図18に開発技術と代表的な重質油処理技術の収率を比較して示す。開発DAO水素化分解技術は、基本的にはVGO水素化分解技術をベースとしているため、他の競合技術と比べて中間留分収率に優れ、またボリュームインクリースも大きい優れた重質油処理技術であることが分かる。

7. おわりに

Ti挿入USYゼオライトを活性成分とする新規のゼオライト系DAO水素化分解触媒を開発した。本触媒は、RDS条件下、AH-VR DAO 100%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、今後、国内外での中間留分需要の高ま

りとともに、日本においてはRDS装置の改造により、海外においてはVGO水素化分解装置における原料の深絞りやDAOとの混合処理により、その需要が増していくものと期待される。

8. 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。

文 献

- 1) BP Statistical Review of World Energy 2010.
- 2) 24th JPI Petrol. Refining Conf. "Recent Progress in Petroleum Process Technology", 42 (2008).
- 3) A. Billon, J. P. Peries, E. Fehr and E. Lorenz, *Oil Gas J.*, **75**, 43 (1977).
- 4) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoto and H. Shimada, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
- 5) 特表平9-502416.
- 6) Y.Oumi, J.Takahashi, K. Takeshima, H. Jon and T. Sano, *J. Porous Mater.*, **14**, 19 (2007).

Hydrocracking of Heavy Oil

— Development of DAO Hydrocracking Catalyst Composed of Zeolite —

Masaru Ushio

International Business Planning Department, JGC Catalysts and Chemicals Ltd.

Although hydrocracking of DAO (Deasphalted Oil) could be considered as a process for producing of middle distillates from heavy oil at high conversion and selectivity, catalysts had not substantially studied yet. Therefore, we selected Y zeolite as an active component for DAO hydrocracking and carried out reformulation of Y zeolite. As a result, Y zeolite catalysts, which were at first de-aluminated then re-aluminated or inserted with titanium atom, showed high cracking rate and middle distillate selectivity in DAO hydrocracking. Among them, titanium inserted de-aluminated Y zeolite showed highest activity with maintaining excellent middle distillate selectivity, product quality of middle distillate and bottom oil, and catalyst life stability. Therefore, the developed DAO hydrocracking technology based on titanium inserted USY zeolite catalyst was found to be one of the most excellent technologies for up-grading of heavy oil to middle distillate among competing processes.

Key Words: Y-zeolite, De-alumination, Titanium insertion, DAO, hydrocracking, Middle distillate selectivity