

九州工業大学大学院  
博士学位論文

流動接触分解原料油中の被毒金属化合物による  
触媒失活機構の研究

2012年9月

荒川 誠治

# 目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的と方針	5
1.3 本論文の構成	6
文献	7
第 2 章 FGC 平衡触媒に堆積した鉄化合物の触媒物性および活性に 及ぼす影響	9
2.1 はじめに	9
2.2 実験	11
2.2.1 触媒	11
2.2.2 金属成分の分析	13
2.2.3 鉄成分堆積量( $\Delta \text{Fe}_2\text{O}_3$ )の算出	13
2.2.4 かさ密度測定	13
2.2.5 表面観察	14
2.2.6 磁化率測定	14
2.2.7 触媒表面堆積物の除去	14
2.2.8 触媒の粒度分布測定	14
2.2.9 触媒の細孔容積測定	15
2.2.10 触媒活性	15
2.3 結果と考察	16
2.3.1 鉄化合物堆積とかさ密度の関係	16

2.3.2	鉄化合物堆積と触媒活性の関係	29
2.3.3	触媒粒子表面層の除去効果	33
2.4	結言	38
	文献	39
第3章	鉄化合物堆積と擬似平衡化	40
3.1	はじめに	40
3.2	実験	43
3.2.1	試料	43
3.2.2	触媒の調製	43
3.2.3	触媒の分析	44
3.2.4	堆積酸化鉄	44
3.2.5	触媒粒子断面分析	44
3.2.6	表面観察	45
3.2.7	触媒の細孔容積	45
3.2.8	金属化合物の結晶形態	45
3.2.9	触媒活性	45
3.2.10	触媒の擬似平衡化	49
3.2.10.1	金属化合物含有原料油の調製	49
3.2.10.2	擬似平衡触媒の調製	50
3.3	結果と考察	55
3.3.1	突起物生成と擬似平衡化条件	55
3.3.1.1	金属化合物含浸液の繰り返し堆積回数	56
3.3.1.2	触媒再生時の酸素モル分率	62

3.3.1.3	突起物生成と触媒細孔容積	67
3.3.2	触媒細孔容積と重質油分解率	72
3.3.2.1	重質油分解率, ガソリン収率, およびコーク収率	72
3.3.2.2	水素収率	77
3.4	結言	80
	文献	81
第 4 章	結論	83
4.1	本研究のまとめ	83
4.2	今後の課題	85
	論文目録	86
	略号	87
	謝辞	88

# 第1章 序論

## 1.1 研究の背景

重油と呼称する重質油の多くをガソリンに転換できる流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking; FCC) 装置は石油精製プロセスの中核を成しており、大半の製油所が当該装置を有し、この装置での接触分解反応 (FCC 反応) により重油からガソリンを得ている。このガソリンが市販ガソリンの大半を占めているため、FCC 装置用の触媒 (FCC 触媒) はガソリン安定供給の極めて重要な鍵となっている。FCC 触媒は固体酸を有する微小球状粒子であり、重質炭化水素を分解して軽質化する反応が主反応である。プロセス面と触媒の開発が相まって FCC プロセスは発展してきたが、最近ではプロピレンなど石油化学原料の供給プロセスとしてもその重要性が増している<sup>1)</sup>。従来、FCC の原料油としては一般に減圧軽油 (VGO) が用いられてきたが、最近では燃料油の需要構造が軽質化傾向にあり蒸留残渣を含む残油が余剰になっていることから、多くの装置で残油主体の処理が行われている。FCC 装置には触媒再生装置が組込まれ、反応中に触媒上へ堆積するカーボンの大半は燃焼除去される。触媒は反応器と再生装置を循環するが、触媒の完全再生は不可能であるため、接触分解反応活性を一定に保つ目的で循環中の触媒を一部強制的に抜き出し、この抜き出し量と装置からの触媒飛散量に見合う分の未使用触媒 (フレッシュ触媒) を FCC 装置内へ継続的に一定量補給している。なお、装置内で触媒が流動性良く循環することは安定運転上必要不可欠なことであり、そのための最適な触媒物性が報告されている<sup>2)</sup>。

原料油、とくに残油中には種々の金属化合物が多く含まれており、分解反応を

経てこれらはほぼ全量が無機酸化物として触媒上に堆積する。なお、この循環中の触媒および抜出された触媒は石油精製業界では平衡触媒と呼ばれている。

FCC 原料油中に含まれる金属元素はバナジウム、ニッケル、ナトリウム、鉄、カルシウムなどであり、このうち含有量が多く触媒への影響度が高いといわれてきたのはバナジウム、ニッケル、ナトリウムなどであり、これまで多くの研究報告がなされている<sup>3)~16)</sup>。

装置内の触媒は反応再生を繰り返しているうちに次第に失活してくるが、その失活要因については、(i) 再生塔での水熱劣化、(ii) 原料油中に含まれる金属化合物の触媒への堆積、(iii) 原料油中の残留炭素(CCR)や分解反応で生成する炭素の堆積、(iv) 原料油中の塩基性窒素化合物の触媒への付着、によるもの等である。(iii)および(iv)は再生塔での触媒付着コークの燃焼により取り除かれるため再生後触媒活性は回復する。しかし(i)および(ii)については活性が回復しない不可逆的なものである。つまり、反応再生を繰り返すうちに触媒は水熱雰囲気下での暴露また原料油中の金属化合物の堆積により劣化してくると言える。

原料油中のバナジウム化合物は FCC 触媒に沈着堆積すると触媒の活性成分であるゼオライトの結晶構造を破壊して活性低下を招き、ガソリン収率を低下させる。原料油中のニッケル化合物は反応後触媒粒子表面に沈着堆積して脱水素反応を促進させるため副生成物である水素やコークの収率を増加させて好ましくない。ナトリウム化合物は塩基性であるため触媒の固体酸点を中和し分解活性を低減し、バナジウム化合物と反応して低融点物質を形成し、触媒内でのバナジウム化合物の移動性が上がることにより触媒活性が低下する要因となる。

これに対し、これらの金属化合物の触媒に堆積した場合の影響度を抑制するために、筆者らは耐性を有する触媒を開発してきた。触媒中の主活性成分はゼオラ

イトであるが、とくにバナジウム化合物はゼオライトの結晶を崩壊させて活性を低下させるため、耐バナジウム性のあるゼオライトを開発した<sup>17)</sup>。また、FCC 触媒中のゼオライトに La や Ce 元素をイオン交換することによってゼオライトの耐水熱性を向上させ、分解率低下やガソリン収率低下を抑制させる手法を報告した<sup>18)</sup>。一方、触媒中にバナジウム不働化剤を組込むことで触媒中のバナジウム酸化物の移動性を抑えてゼオライト粒子への悪影響を抑えること<sup>19),20)</sup>、ニッケル化合物を不働化してニッケルの凝集度を上げて触媒への影響度を抑えるニッケル不働化剤を適用すること<sup>20), 21)</sup>、また FCC 触媒と混合して耐バナジウム性を向上させるバナジウム不働化のためのアディティブ触媒を使用すること<sup>17)</sup>は有効な手段である。

一方、最近では FCC 触媒に堆積する鉄化合物の影響が注目されている。これは原料油の供給事情等により鉄含有量の多い原料油が通油されることに起因するものであるが、近年触媒への堆積量が増加している。鉄化合物が触媒に堆積することにより触媒粒子表面に突起物が生成し、それが原因となって触媒かさ密度が減少して FCC 装置内での触媒流動性を悪化することや、また触媒表面の堆積物によって FCC の分解活性が低下することなどの報告がなされている<sup>22)~26)</sup>。Bayraktar ら<sup>27)</sup>は商業運転中の FCC 装置から採取した平衡触媒の鉄化合物に関し、原子間力顕微鏡 (AFM) およびエネルギー分散型走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) を用いて、触媒粒子表面の鉄化合物分布を視覚的にとらえる手法を研究し、炭化水素の接触分解反応への影響を考察するうえでの解析法として提案している。Yuxia ら<sup>28)</sup>は、商業 FCC 装置での鉄化合物の触媒への影響を調べるために、塩化鉄またはナフテン酸鉄を鉄化合物として原料油に添加し、塩化鉄を用いた場合は鉄化合物が触媒粒子中に均一に分散し、触媒への影響が小さいのに対し、ナフテン酸鉄を用いた場合は触媒粒子表面に偏在し、触媒成分と化合物をつくり、触媒活性を低下させることを報告している。Tangstad ら<sup>29)</sup>は、バ

ナジウム、ニッケルあるいは鉄化合物を堆積させた FCC 触媒について、酸化雰囲気での水熱処理に比べて還元雰囲気で処理した場合に、脱水素活性が著しく増加することを報告している。

このように、FCC 触媒への鉄化合物堆積による物性変化や活性変化に関する研究は継続的になされているが、鉄化合物が堆積した場合の現象について不明な点も多い。

本研究では、FCC 原料油中に存在する金属化合物の中で鉄化合物に着目し、FCC 触媒に堆積した鉄化合物の触媒への影響を解明すること、また平衡触媒で観察される鉄化合物堆積時の突起物生成を実験室で再現し、堆積する鉄化合物の影響を受けにくい触媒を開発することを目標にした。



## 1.2 研究の目的と方針

研究の背景で述べたとおり，FCC 装置への残油処理量が増加している現状では，原料油に含まれるバナジウムやニッケル化合物量の触媒に堆積する量も増加し，触媒性能に影響を及ぼしている。最近では原料油中の鉄化合物量増加にともない，触媒への堆積量が増加している。鉄堆積量が多い場合は FCC 運転トラブルが生じることがある。鉄化合物堆積による触媒表面の突起物の形成，触媒表面の溶融による細孔閉塞の報告がなされている。これらの現象によりかさ密度の低下による流動性悪化や分解活性の低下といった触媒への影響報告はすでになされている。しかしながら，かさ密度の低下についての詳細の解明はなされていない。

本研究では，まず実装置から採取した平衡触媒を使用し，触媒のかさ密度低下現象の要因について調べた。また，鉄化合物堆積時の分解活性低下事象解明についてさらに検討を加えた。

次に，鉄化合物堆積による突起物形成や細孔閉塞による性能悪化を防ぐための触媒設計に取り組むために，実装置の平衡触媒に見られる突起物形成ができる条件探索を行なった。これらの結果に基づいて，鉄化合物堆積による触媒影響を抑制するための触媒性状について調べた。

### 1.3 本論文の構成

第 1 章では、本論文の研究背景となる FCC 触媒に堆積する原料油由来の金属化合物の影響について述べた。バナジウム化合物とニッケル化合物については従来から研究がなされていることを述べた。一方、最近は鉄化合物の堆積による影響が大きくなっていることを述べた。

第 2 章では、実装置から採取した鉄化合物が堆積した触媒を使用し、かさ密度低下の要因について、酸化鉄の形態を調査することにより磁化率と関連づけた考察を行っている。また、鉄化合物堆積時の触媒活性低下現象について検討を加え、分解活性低下現象が触媒粒子表面の堆積物閉塞による原料油拡散低下と関連付けて述べている。

第 3 章では鉄化合物堆積量増加時の触媒表面への突起物生成現象を実験室で再現する擬似平衡化条件について調査した。得られた擬似平衡化条件を用いて細孔特性の異なる触媒を用いて鉄化合物堆積による分解活性への影響を調べ、鉄化合物堆積による性能への影響度を受けにくい触媒について提案している。

第 4 章では、第 2 章、第 3 章で述べた結果について総括し、本研究の成果と今後の課題についてまとめた。

## 文献

1. 荒川誠治, *JETI*, **52** (7), 39 (2004).
2. 荒川誠治, 第5回流動層シンポジウム 予稿集, 154 (1999).
3. 増田立男, 緒方政光, 吉田新一, 西村陽一, *石油学会誌*, **26**, 19 (1983).
4. R.N.Cimbalò, R.L.Foster and S.J.Watchel, *Oil & Gas J.*, **70**, 112 (1972).
5. R.Rompe, S.Jaras and N.G.Vannerberg, *Appl. Catal.*, **13**, 171 (1984).
6. 増田立男, 緒方政光, 井田孝徳, 高倉和昭, 西村陽一, *石油学会誌*, **26**, 344 (1983).
7. R.F.Wormsbecher, A.W.Peters and J.M.Maselli, *J. Catal.*, **100**, 130 (1986).
8. M.L.Occeli and J.M.Stencel, *Prep., Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem.*, **32**, 669 (1987).
9. J.M.Maselli and A.W.Peters, *Catal., Rev. Sci. Eng.*, **26**, 525 (1984).
10. L.A.Pine, P.J.Maher and W.A.Wachter, *J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
11. W.S.Letzsch and D.N.Wallace, *Oil & Gas J.*, **80**, 58 (1982).
12. T. Masuda, *Shokubai*, **52**, 33 (2010).
13. A.C.Psarras, E.F.Ilipoulou, L.Nalbandian, A.A.Lappas, and C. Pouwels, *Catal. Today*, **127**, 44 (2007).
14. A.S.Escobar, M.M.Pereira and H.S.Cerqueira, *Appl. Catal. A: General*, **339**, 61 (2008).
15. O.Bayraktar, and E.L.Kugler, *Appl. Catal. A: General*, **260**, 125 (2004).
16. A.A.Lappas, L.Nalbandian, D.K.Iatridis, S.S.Voutetakis and I.A.Vasalos, *Catal. Today*, **65**, 233 (2001).
17. 荒川誠治, 矢部慎太郎, 触媒学会編 "触媒技術の動向と展望 2010", 89

- (2010).
18. 荒川誠治, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS, 459 (2008).
  19. S.Arakawa, *8<sup>th</sup> Japan-China Joint Seminar on Research and Technology for Petroleum Refining*, J-03, Nov. 24-25 (1998), Tokyo.
  20. S.Arakawa, *Proc. XII Refinery Technology Meet*, 136, Sept. (2004).
  21. 荒川誠治, 濱田玲, *Petrotech*, **31**, 868 (2008).
  22. S.J.Foskett and E.P.H.Rautiainen, *Hydrocarbon Processing*, **11**, 71 (2001).
  23. G.Yaluris, W.C.Cheng, M.Peters, L.J.Hunt and L.T.Boock, *Proc. 2001 NPRA Annual Meeting*, AM-01-59, March (2001), LA.
  24. W.S.Wieland and D.Chung, *Hydrocarbon Engineering*, March, 55 (2002).
  25. D.R.Rainer, E.Rautiainen, B.Nelissen, P. Imhof and C.Vadovic, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **149**, 165 (2004).
  26. Fraga and M.Cesar, *218th National Meeting, Am. Chem. Soc.*, New Orleans, LA, August 22th, 473 (1999).
  27. O.Bayraktar and E.L.Kugler, *Catal. Lett.*, **90**, 155 (2003).
  28. Z. Yuxia., D. Quansheng, L. W. T. Liwen and L. Jun, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **166**, 201 (2007).
  29. E.Tangstad, A.Andersen, E.M.Myhrvold and T.Myrstad, *Appl. Catal. A: General*, **346**, 194 (2008).

## 第 2 章 FCC 平衡触媒に堆積した鉄化合物の触媒物性および 活性に及ぼす影響

### 2.1 はじめに

FCCプロセスで処理する原料油中に含まれる金属化合物は触媒活性を低下させる要因の一つであり、運転中にFCC触媒に堆積して触媒特性に重大な影響を及ぼす。従来から注目されていた金属成分はバナジウム、ニッケル、およびナトリウムであり、これらについては古くから研究が行なわれ<sup>1, 2)</sup>、その対策が提案されて実施されている<sup>3~5)</sup>。

一方、近年では触媒に影響を及ぼす汚染金属元素の一つとして鉄が挙げられている。従来、原料油に脱硫減圧軽油(DSVG0)を用いた場合は、原料油中の鉄成分含有量も少なく触媒への影響も少なかったが、昨今の原料油の重質化によりFCC装置内を循環する触媒に堆積する鉄成分含有量が増加し、触媒性能に影響を及ぼすことがクローズアップされている。これは原油種の多様化や残油処理を背景に、元来原油に含まれている有機鉄化合物のほかに、酸性度の高い原料油の配管へのコロージョンにより生成する有機鉄化合物や上流の直脱装置定修時に発生するタンクや配管からの鉄錆の混入が関与していると推測されている。

触媒上に堆積した鉄化合物は酸化物の状態で存在するが、ニッケル同様に脱水素活性を持っているためFCC反応において副生成物である水素・コーク生成を増大させ、目的であるガソリン収率の低下をまねく。

FCC触媒への鉄化合物堆積による影響として、FCC装置内での触媒の流動性に影響するかさ密度の低下や分解活性低下などが報告されている<sup>6)</sup>。また、鉄化合物堆積が触媒粒子表面で起こるため触媒粒子内部への原料油拡散の必要性が報告されている<sup>7), 8)</sup>。さらに、原料油中にはナトリウムやカルシウム化合物が

存在するので、鉄化合物は触媒成分のシリカやアルミナと低融点化合物を形成して触媒粒子表面の細孔が閉塞しやすくなること、とくに FCC 触媒のバインダーとしてシリカを使用した場合、突起物の生成を伴ったガラス状物質を作りやすく、これが細孔閉塞をもたらす触媒活性低下の原因となること、その解決のためにはアルミナバインダーを使用することが有効であることが報告されている<sup>9)</sup>。これに対して、鉄化合物堆積時の触媒表面での突起物生成はバインダーの種類に関係なくすべての触媒で生じるとの報告<sup>8), 10)</sup>もあり、触媒に鉄化合物が堆積した場合の現象について不明な点も多い。

製油所では FCC 装置から定期的に平衡触媒を採取し性状分析を行い運転管理されている。筆者らの経験では平衡触媒への鉄化合物堆積量が増加するとかさ度の低下を生じるケースが多いが、鉄化合物堆積量があまり多くないにもかかわらずかさ密度の低下を生じるケースも見受けられている。

そこで本章では、FCC 装置から採取された平衡触媒を用いて鉄化合物堆積時の触媒かさ密度低下現象および分解活性低下について調査をおこなった。前者においては堆積した鉄化合物の存在状態の解析からの考察、後者については分解活性低下について要因考察を行い、平衡触媒表面を削り取ることによる触媒活性回復への効果について調べた。

## 2.2 実験

### 2.2.1 触媒

本研究では異なる製油所の FCC 装置 (FCC 装置-A, FCC 装置-B) から採取された平衡触媒 (平衡触媒 A 群, 平衡触媒 B 群) を用いた。平衡触媒 A 群は鉄化合物堆積量が増加するとかさ密度の低下を生じたもの, 平衡触媒 B 群は鉄化合物堆積量があまり多くないにもかかわらずかさ密度の低下を生じたものである。いずれも日揮触媒化成(株)製の市販触媒でシリカヒドロゾルをバインダーとして用いたものである。評価に用いた平衡触媒 A 群および平衡触媒 B 群でのそれぞれの代表的なサンプル A-1~A-5 および B-1~B-4 について, 被毒金属化合物の堆積量を **Table 2.1** に示した。

**Table 2.1**      **Composition of equilibrium catalyst**

Sample	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Carbon	Others
wt%									
A-1	0.80	0.49	0.92	0.40	0.27	28.8	66.7	0.05	2.03
A-2	0.72	0.47	1.03	0.51	0.60	28.6	66.5	0.06	2.04
A-3	0.64	0.40	1.32	0.80	0.25	28.7	66.6	0.08	2.05
A-4	0.48	0.25	1.62	1.10	0.23	28.2	67.1	0.10	2.07
A-5	0.49	0.30	2.04	1.53	0.24	28.9	66.0	0.10	1.99

Sample	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\Delta$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a)</sup>	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Carbon	Others
wt%									
B-1	0.83	0.40	0.54	0.23	0.22	36.6	59.2	0.09	2.24
B-2	0.83	0.39	0.69	0.37	0.25	35.9	59.8	0.09	2.14
B-3	0.77	0.36	0.73	0.41	0.23	35.6	60.2	0.07	2.09
B-4	0.80	0.37	0.79	0.47	0.23	35.3	60.4	0.08	2.10

a)  $\Delta$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in equilibrium catalyst) – (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in fresh FCC catalyst)



## 2.2.2 金属成分の分析

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  の試薬を用いて既知量の標準サンプルを調製し、各成分の検量線を作成した。

触媒試料 1g を精秤し、無水ホウ酸リチウム 3g を混合し、熔融装置で熔融しガラス円盤を作成した。ガラス円盤を蛍光 X 線装置 (Rigaku Model: RIX3000) にセットし、Al-K $\alpha$ , V-K $\alpha$ , Ni-K $\alpha$ , Na-K $\alpha$ , Fe-K $\alpha$ , La-La, Ce-La, Pr-L $\beta$ , Nd-L $\beta$ , Sm-L $\beta$  線の X 線強度を測定した。触媒中の金属分量は酸化物に換算し、あらかじめ準備した濃度と X 線強度との検量線を用いて各酸化物の濃度を求めた。 $\text{SiO}_2$  量は 100 から各酸化物濃度を引いた値とした。希土類酸化物については総和を Others として表記した。

## 2.2.3 鉄成分堆積量 ( $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の算出

原料油に含まれる鉄成分は接触分解反応を経て触媒に堆積する。元来フレッシュ触媒中にも鉄成分は不純分として含まれるため、反応により原料油から触媒上に堆積した平衡触媒重量あたりの鉄分量を次の式で算出した。なお、鉄成分は触媒上に酸化物として存在すると考えられるが、ここではこれらの酸化物を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として換算して、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  と表記した。

$$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (wt\%)} = (\text{FCC 平衡触媒の } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量, wt\%}) - (\text{FCC フレッシュ触媒の } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量, wt\%})$$

## 2.2.4 かさ密度測定

かさ密度は、触媒を 600°C で 2 時間焼成した後、冷却し、250ml のメスシリンダーに静かに注ぎ、その体積で質量を除いた値とした。

### 2.2.5 表面観察

触媒粒子表面の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM) KEYENCE Model: VE-8800 で行い、また粒子表層断面の鉄化合物の分布は透過型電子顕微鏡(TEM) Hitachi Model: HF-2200 を用いて測定した。

### 2.2.6 磁化率測定

触媒の磁化率測定は小型磁気天秤(Sherwood Scientific Ltd. 製 MBS-AUTO)を用いて行った。

### 2.2.7 触媒表面堆積物の除去

表面への堆積物の除去は、一定量の触媒を空気流通式触媒摩耗強度試験装置の円筒形の容器(内径 38mm×高さ 696mm)に充填後、345m/sec の高速空気を注入して触媒を流動、摩耗させて強制的に触媒表面から削り取る方法によって行った。摩耗時間は摩耗開始後 42 時間とし、開始後 12 時間、12 時間から 20 時間、および 20 時間から 42 時間の間に流動摩耗で発生した約 15 $\mu$ m 以下の微粉をそれぞれファイン分-1、ファイン分-2、ファイン分-3 とし、20 時間後、42 時間後に摩耗によって表面が除去され残った粒子をそれぞれコア分-1、コア分-2 とした。

### 2.2.8 触媒の粒度分布測定

触媒の粒度分布は試料に一定の湿度を持たせ、20, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 150 $\mu$ m の目開きの篩を組合せて、一定時間振盪し、分級された各篩の試料重量から重量%を求め、粒度分布を得た。振盪機は Sepor 社製振盪機を用いた。

### 2.2.9 触媒の細孔容積測定

触媒細孔容積は Quantachrome 社製 PoreMaster 60GT を用いて、水銀圧入法により測定した。

### 2.2.10 触媒活性

FCC 触媒の活性は小型流動層接触分解装置 (Kayser Technology Inc. 製, 型式 ACE-R+) を用いて行った。活性試験は触媒量 9 g, 反応温度 520°C, WHSV=8, 触媒/原料油比を 5.00 (重量比) の条件下で行った。原料油は脱硫常圧残油 (DSAR) と DSVG0 の体積比 1:1 の混合油 (比重 0.9078, 残留炭素 2.1%) を用いた。分解反応生成物で沸点 216°C ~ 343°C の留分を Light Cycle Oil (LCO), 343°C 以上の留分を Heavy Cycle Oil (HCO) とした。また重質油分解率を次の式で算出した。重質油分解率 (wt%) = 100 - (HCO, wt%)

コーク生成量は反応後に生成したカーボンを 700°C にて空気中で燃焼させて、触媒の再生処理で発生する CO<sub>2</sub> 量を測定して求めた。CO<sub>2</sub> 分析は SERVOMEX Company Inc. 製 1440 Gas Analyzer を用いた。また、平衡触媒のカーボン測定も同装置を用いた。

## 2.3 結果と考察

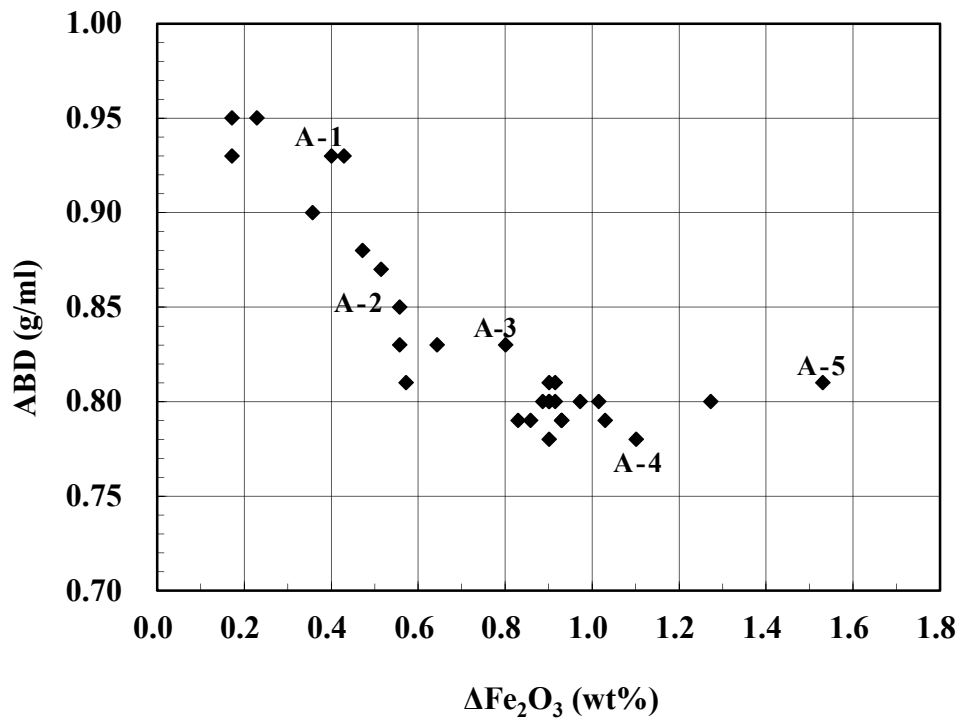
### 2.3.1 鉄化合物堆積とかさ密度の関係

原料油中の鉄化合物が平衡触媒へ堆積することにより触媒のかさ密度が低下することは良く知られている<sup>6)~10)</sup>。Foskett ら<sup>7)</sup>は平衡触媒のかさ密度の低下が鉄化合物堆積によって生じた粒子表面の不規則な形状に起因すると述べているが、より詳細については明らかでない。Yaluris ら<sup>9)</sup>は、FCC プロセス中に触媒上に堆積する原料油からの鉄化合物の堆積量増加により、かさ密度が 0.15g/ml 程度まで低下することもあると言及しているが、その低下程度は FCC 装置タイプや運転条件、使用される触媒により異なり、その原因については不明である。

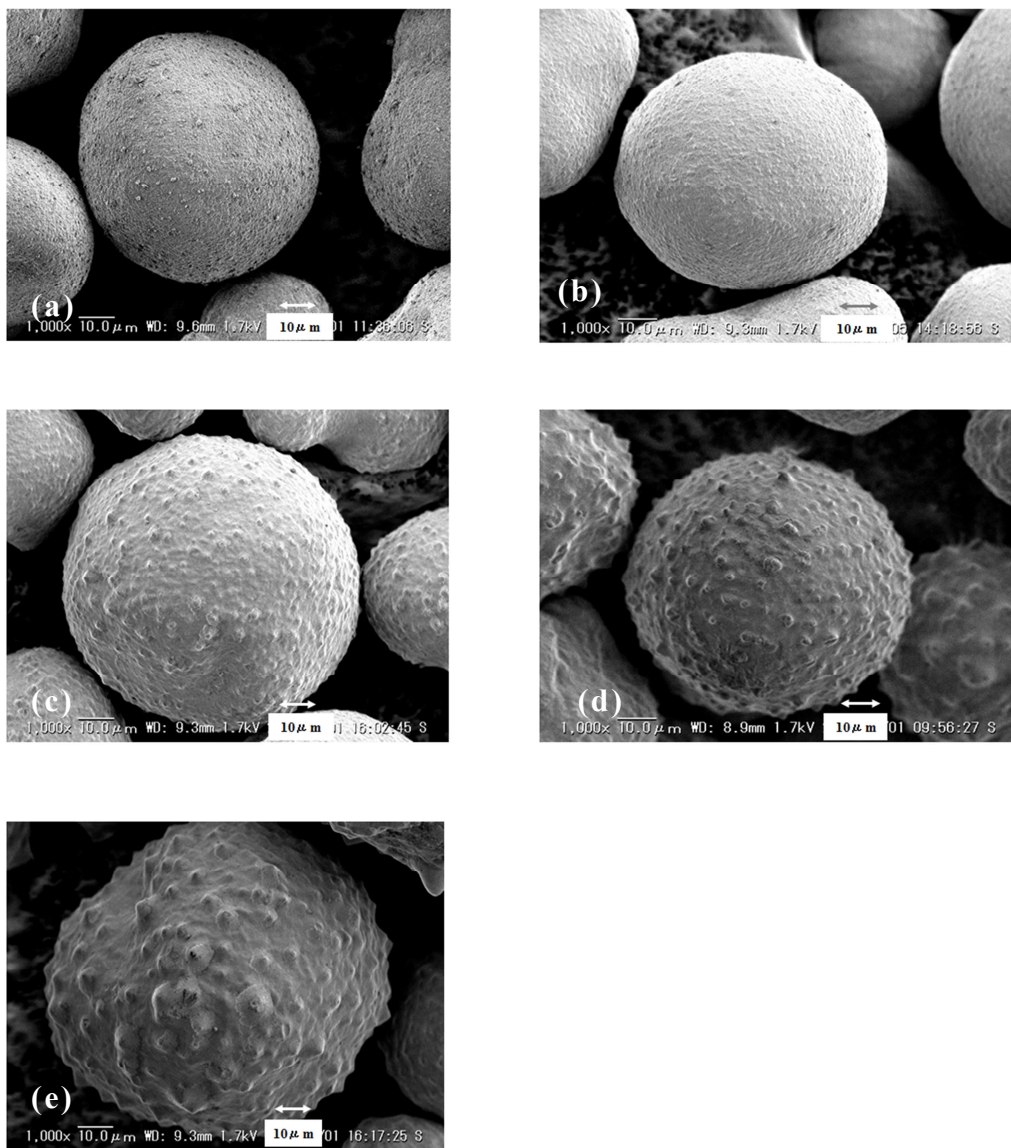
本研究で対象とした期間の FCC 装置-A, FCC 装置-B では原料油種の変更は無かったことから、いずれも平衡触媒の鉄化合物堆積量増加の主要因は、FCC 装置上流のタンク等の鉄錆によるものと考えられた。また、FCC 装置-A では平衡触媒の  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  の高い時期においてスライドバルブ内の触媒流動性が低下する現象を生じた。また、FCC 装置-B においても平衡触媒の  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  は FCC 装置-A ほど高くないが同様にスライドバルブ内の触媒流動性が低下した。

流動性が低下する原因として、触媒のかさ密度の低下が予想されるため、FCC 装置-A から採取された平衡触媒 A 群について  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  と触媒かさ密度の関係を調べ Fig. 2.1 に示した。図中のプロットは FCC 装置-A から定期的に採取された平衡触媒の測定値を示したものである。この結果から、平衡触媒のかさ密度は  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  の増加とともに低下することが分かった。また、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 1.0wt% 以下ではかさ密度は直線的に低下するが、1.0wt% を超えるとかさ密度の低下度合いは緩やかになることも明らかになった。これらの触媒の中で  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  値およびかさ密度の異なる平衡触媒を選び A-1~A-5 とし、これらの SEM 像を Fig. 2.2 に示した。平衡触媒 A 群では  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  の増加にともなって触媒粒子表面に突起物が観

測され、その程度が顕著になっていることが分かった。



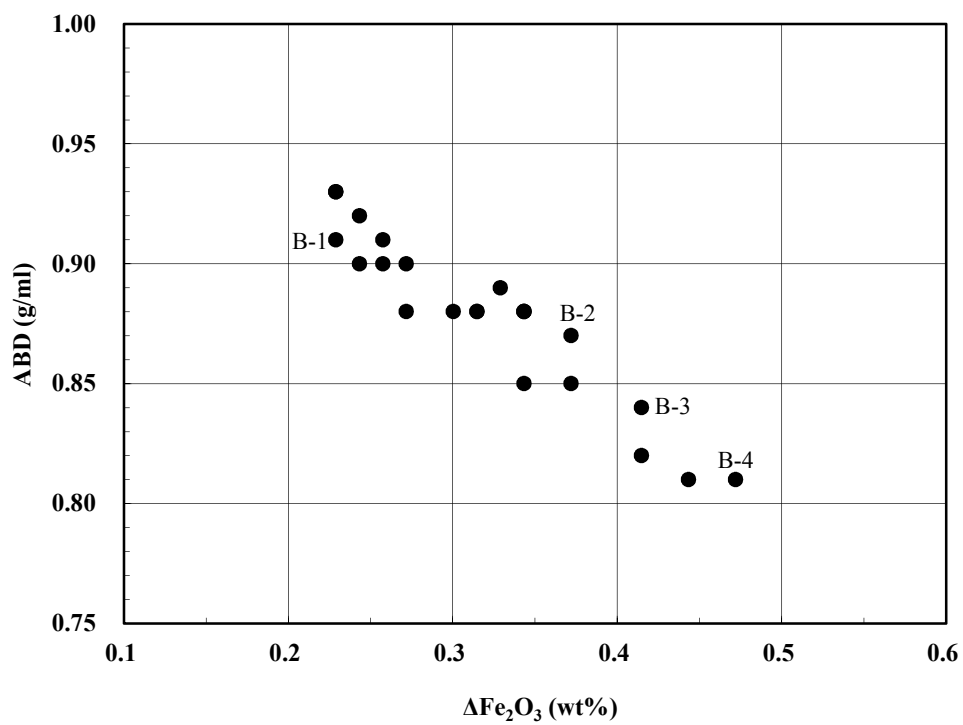
**Fig. 2.1 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and apparent bulk density of equilibrium catalyst group A.**



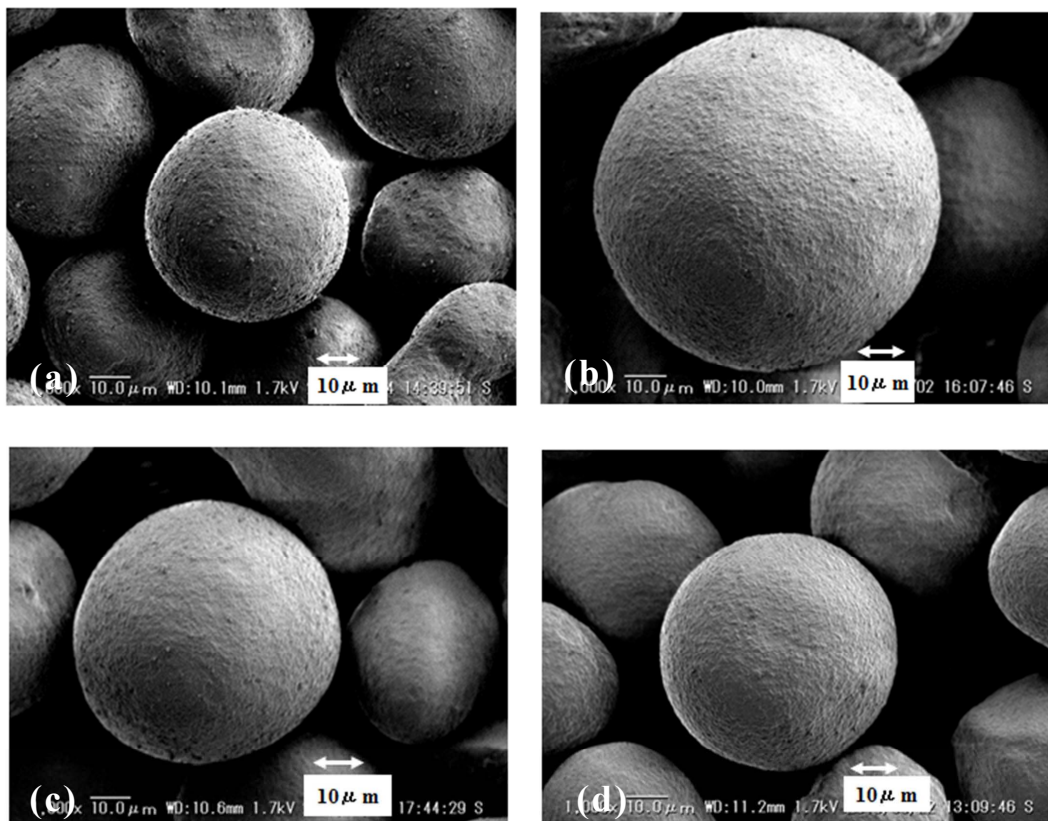
**Fig. 2.2 SEM images of equilibrium catalysts, A-1, 2, 3, 4 and 5.**  
 $\Delta \text{Fe}_2\text{O}_3$  (wt%): 0.40 (a), 0.51 (b), 0.80 (c), 1.10 (d), and 1.53 (e).

一方、FCC装置-Bから採取された平衡触媒B群について、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ と触媒かさ密度の関係を調べ**Fig. 2.3**に示した。図中のプロットはFCC装置-Bから定期的に採取された平衡触媒の測定値を示したものである。平衡触媒B群では、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ のわずかな増加にもかかわらず、かさ密度の低下が観測された。これらの平衡触媒の中で $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ 値およびかさ密度の異なる平衡触媒を選びB-1～B-4とした。**Fig. 2.4**はB-1およびB-4のSEM像である。この場合、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$ 増加による触媒表面の突起物生成は比較的少ないことが明らかになった。





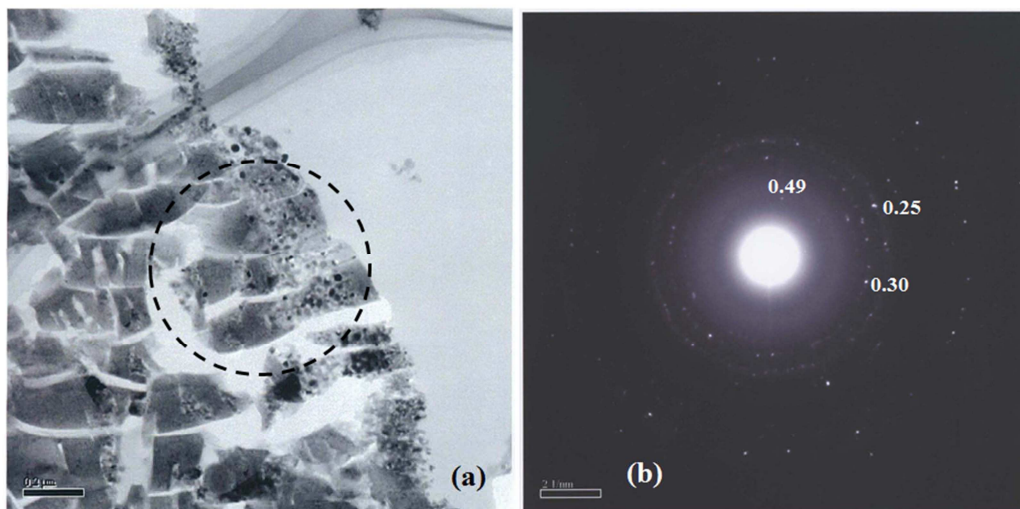
**Fig. 2.3 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and apparent bulk density of equilibrium catalyst group B.**



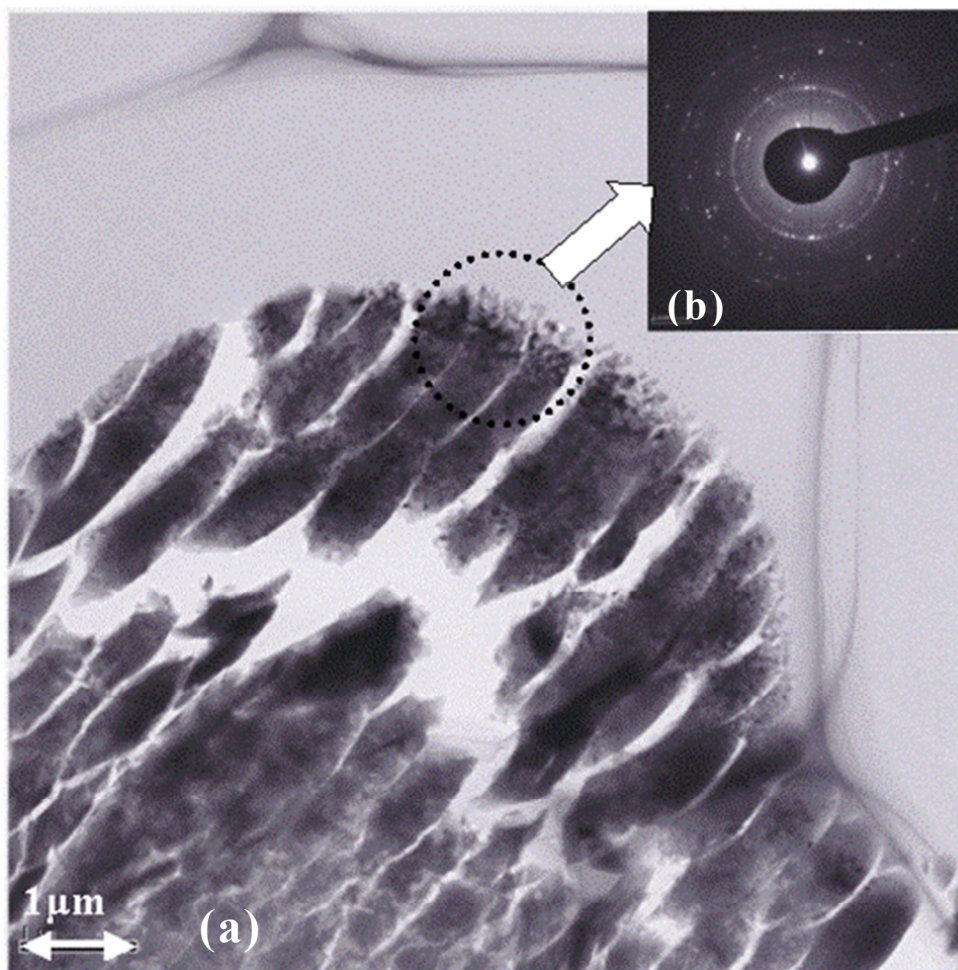
**Fig. 2.4 SEM images of equilibrium catalysts, B-1, 2, 3 and 4.**  
 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  (wt%): 0.23 (a), 0.37 (b), 0.41 (c), and 0.47 (d).

筆者らは、以前より  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  増大によるかさ密度の低下は平衡触媒 A 群に見られるような粒子表面の突起物生成による表面不規則さが影響して触媒粒子の充填率が低下したためと考えていたが、粒子表面が比較的滑らかな平衡触媒 B 群においてもかさ密度低下が観測されたことから、その低下が触媒表面の形状変化だけでは説明できない。

Wieland ら<sup>10)</sup>は平衡触媒の磁化率が鉄化合物堆積量と良い相関を示すことを指摘している。そこで、平衡触媒の鉄化合物を分析するため、B-1 から B-4 の中で最もかさ密度が低下した B-4 の TEM 観察と電子線回折測定を行なった。その結果を **Fig. 2.5** に示す。**Fig. 2.5(a)**は粒子表面の TEM 像、**Fig. 2.5(b)**は破線円領域の電子線回折の結果を示している。**Fig. 2.5(b)**において、 $d=0.25, 0.30, 0.49 \text{ \AA}$  に回折が観測され、これらは  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に基づくものと帰属された。一方、平衡触媒 A-4 についても、同様の測定をおこない **Fig. 2.6** に示した。**Fig. 2.6(a)**は粒子表面の TEM 像、**Fig. 2.6(b)**は **Fig. 2.6(a)**の破線円内の領域の電子線回折の結果を示している。**Fig. 2.6(b)**の結果、Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  および Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の存在が確認された。



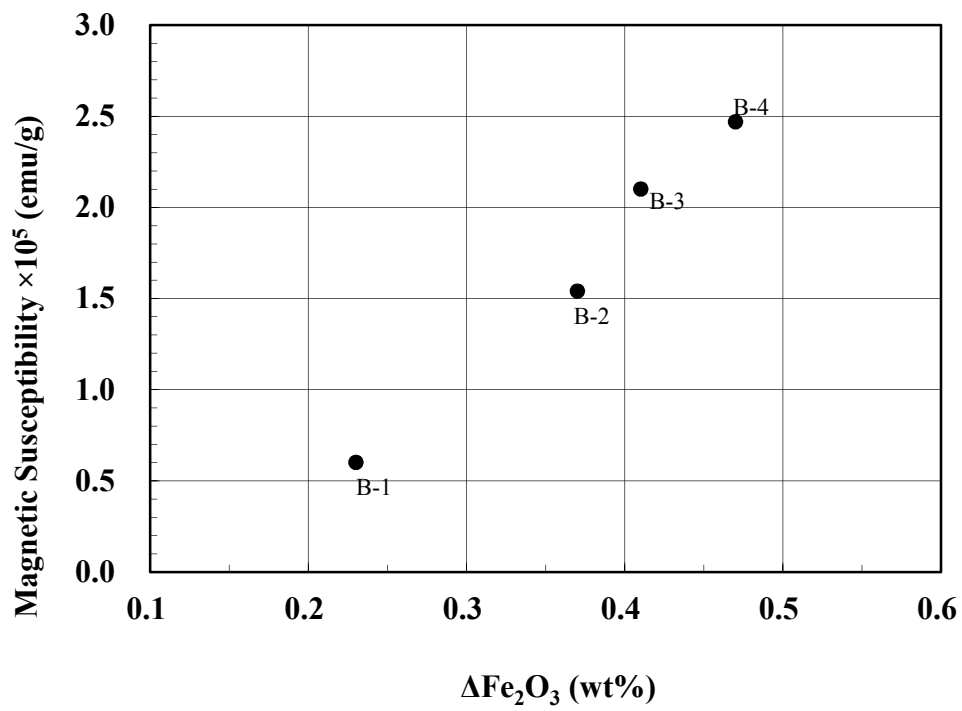
**Fig. 2.5** A TEM image (a) and electron diffraction at circled area (b) of equilibrium catalyst, B-4.



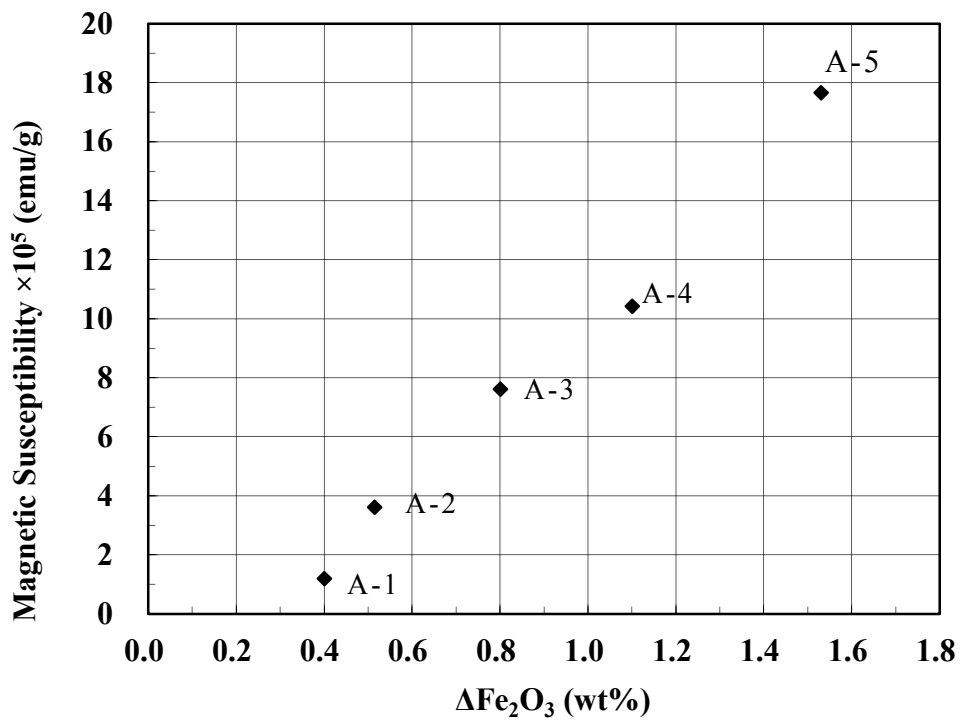
**Fig. 2.6** A TEM image (a) and electron diffraction at circled area (b) of equilibrium catalyst, A-4.

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は強磁性であり、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  は常磁性であるので前述のかさ密度低下原因の一つとして触媒粒子の磁化を考え、B-1 から B-4 の磁化率を測定した。 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  と磁化率の関係を **Fig. 2.7** に示した。この図から、平衡触媒の磁化率は  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量とともに直線的に高くなっていることが明らかになった。同様に A-1 から A-5 についても磁化率を測定し、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  と磁化率の関係を **Fig. 2.8** に示した。この図からも平衡触媒の磁化率は  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量とともに直線的に高くなっていることが明らかになった。

これらの結果から、かさ密度の低下は触媒上に堆積した鉄成分が FCC 装置の再生塔内での一定の触媒再生条件下では強磁性の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  に変化し、平衡触媒粒子表面が磁化することにより触媒粒子同士が反発し合い、触媒粒子間に空隙が生じてかさ密度の低下をもたらしたと推測される。なお、A 群の平衡触媒については、**Fig. 2.1** に示したように  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量 1.0wt%以上の領域では  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量が増加しているにもかかわらず、かさ密度のさらなる低下は生じていない。この領域においても、**Fig. 2.8** に示すように  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量に比例して磁化率が高くなっているが、絶対的な磁化率が低いため、触媒粒子同士を一定距離以上に反発させる力までは持っていないものと考えられる。



**Fig. 2.7 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and magnetic susceptibility of equilibrium catalyst group B.**



**Fig. 2.8 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and magnetic susceptibility of equilibrium catalyst group A.**



### 2.3.2 鉄化合物堆積と触媒活性の関係

本研究で対象とした FCC 装置-A においては、平衡触媒の  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  が高くなると分解生成物の収率が低下した。一方、FCC 装置-B では平衡触媒の  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  は FCC 装置-A のケースほど高くなく、分解生成物収率の低下は観測されなかった。平衡触媒 A 群における触媒の  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量の増加は、原料油中の鉄化合物濃度が増大したことが原因と考えられる。一方、FCC 装置-B では原料油の鉄化合物濃度が低いため平衡触媒に堆積する  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  も低い。

FCC 装置-A では原料油中の鉄化合物濃度が高い時期に実装置の FCC 反応での収率において、重質油の転化率が低下し、ガソリン収率が低下する問題が生じたため、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量の異なる平衡触媒 A-1 および A-4 について活性試験を行った。**Table 2.2** に Cat/Oil=5.0 での重質油分解率および分解生成物の収率を示した。この結果から  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量の多い平衡触媒では重質油分解率が低下し、目的生成物である LCO やガソリン収率も低下することが判った。また A-1 および A-4 触媒表面の SEM 像を **Fig. 2.9** に示した。A-1 では細かな凹凸が多数観察されるのに対し、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  が多い A-4 では滑らかな表面と突起物が観察された。また A-4 粒子断面の EDX 測定結果から、触媒粒子表面に近いほど Fe 濃度が高いことが明らかになった (**Fig. 2.10**)。このことから **Fig. 2.9** において観察される触媒粒子表面の細孔閉塞は鉄化合物の堆積に起因するものと推察された。以上のことから、 $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  増加による触媒活性低下の原因は、表面に堆積した鉄化合物が細孔を閉塞し、原料油の細孔内拡散が低下して活性サイトとの接触効率が低下し、重質油の分解率の低下をまねき軽質留分の収率低下を引き起こしているものと推測される。

**Table 2.2 Product yield in FCC process using equilibrium catalyst of A-1 and A-4**

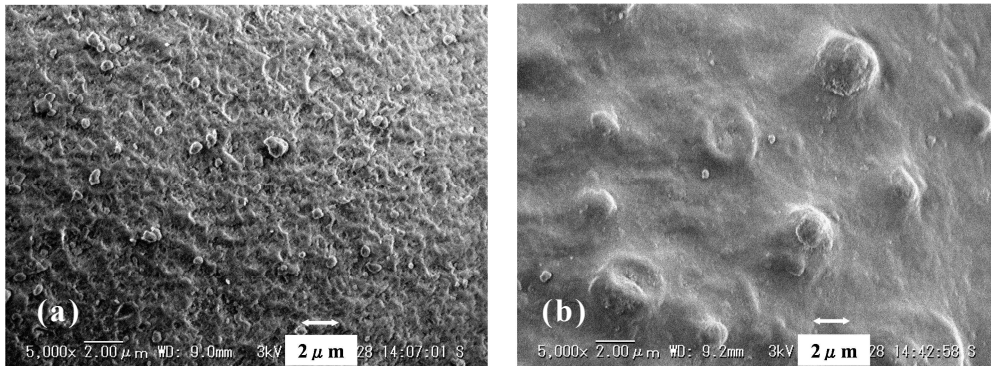
Sample	Conversion	Dry gas	wt%				
			LPG	Gasoline	LCO	HCO	Coke
A-1	84.3	1.8	14.6	46.4	15.7	15.7	5.8
A-4	77.7	2.0	15.2	41.2	13.6	22.3	5.7

Feed oil: 50vol% De-sulfurized atmospheric residue + 50vol% De-sulfurized vacuum gas oil

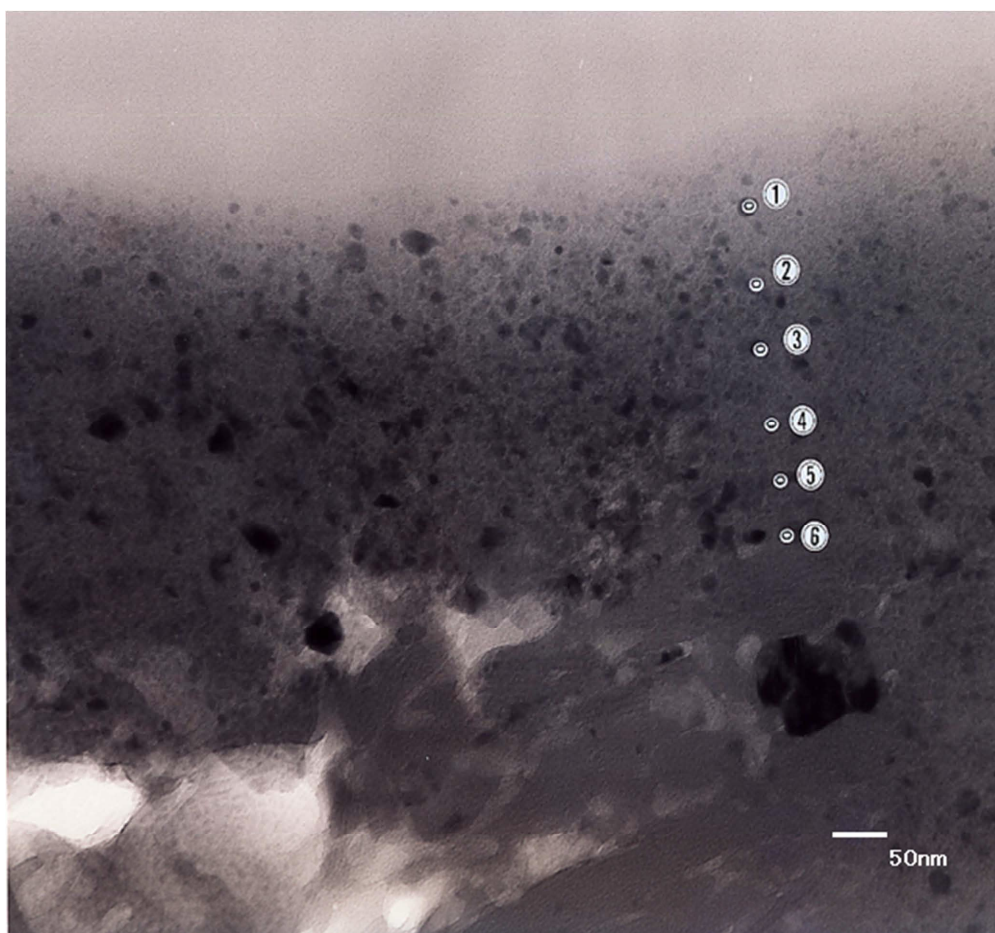
Evaluation conditions: Reactor temp.=520°C, WHSV=8, Cat/Oil ratio=5.0 (wt/wt), Conversion = 100 - HCO

Dry gas:  $H_2 + CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4$ , LPG:  $C_3H_8 + C_3H_6 + C_4H_{10} + C_4H_8$ , Gasoline: Distillate fraction from  $C_5$  to 216°C

LCO: Light cycle oil (Distillate fraction from 216°C to 343°C), HCO: Heavy cycle oil (Distillate fraction over 343°C)



**Fig. 2.9 SEM images of equilibrium catalysts, A-1 and A-4.**  
 **$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  (wt%): 0.40 (a), and 1.10 (b)**



	Spot①	Spot②	Spot③	Spot④	Spot⑤	Spot⑥
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	9.2	12.2	12.0	3.3	2.7	0.7

**Fig. 2.10** TEM images of cross sectional area of equilibrium catalyst, A-4.

### 2.3.3 触媒粒子表面層の除去効果

堆積量の多い触媒は、堆積物が表面を覆って細孔を閉ざした状態になっており、これが触媒活性低下の要因であると考えられる。そこで、触媒粒子表面層での堆積成分を調べるため、堆積量の多い A-3 を用いて触媒粒子表面を削り取り、その化学成分を分析した。A-3 の表面削り取り開始後 12 時間、12 時間から 20 時間、20 時間から 42 時間に得られたファイン分、および流動摩耗開始後 20 時間、42 時間後に得られたコア分の成分分析結果を **Table 2.3** に示した。使用した A-4 の粒子平均直径は粒度分布測定結果から  $74.0\mu\text{m}$  であった。粒子を真球で粒子密度が均一なもののみなし表面層除去前の体積を算出した。一方、表面層除去操作で粒子表面層が均一に削られたと仮定し、発生したファイン分の重量を減じてコア分の体積を求め、これらの体積比からコア分の粒子平均直径を算出した。その結果、20 時間後は  $73.4\mu\text{m}$ 、42 時間後は  $73.0\mu\text{m}$  であった。すなわち、42 時間後では触媒表面層を平均的には  $0.5\mu\text{m}$  削ったことになる。**Table 2.3** の結果から、A-4 の表面にはニッケル、鉄成分が多く含まれることが分かった。とくに、削り取り開始後 12 時間で得られたファイン-1 中のニッケルおよび鉄酸化物含有量は平衡触媒のそれらと比較して、それぞれ 3.6 倍、5.1 倍であり、触媒粒子表面層により多く堆積していることが明らかになった。一方、バナジウムやナトリウム成分のファイン中とコア中での含有率の差はニッケルおよび鉄酸化物に比較して小さくなっている。この理由は、融点の比較的低いバナジウムやナトリウム酸化物が時間の経過とともに再生塔内で触媒粒子内部まで拡散するため均一に存在しているものと考えられる。また、A-3 の削り取り操作後の触媒細孔分布を **Fig. 2.11** に示した。削り取り前に比較して削り取り 12 時間および 42 時間後の触媒では細孔直径約  $200\text{nm}$  以上の領域の細孔容積が増加しており、ニッケルおよび鉄化合物によるこの領域の細孔閉塞が削り取り操作で回復したものとする。

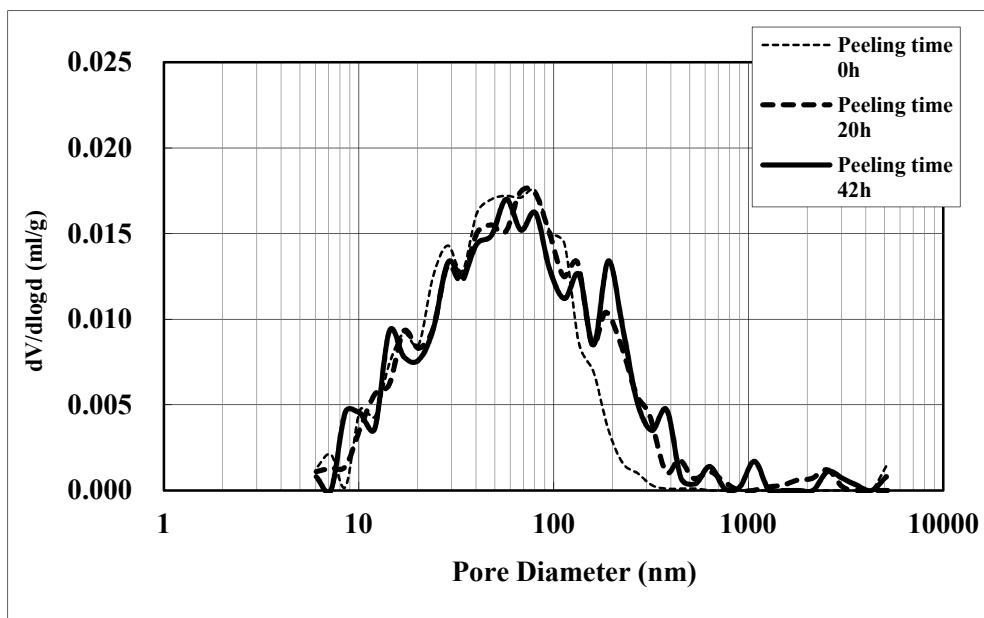
次に、小型流動層接触分解装置を用いて表面層を除去した触媒の活性試験を行った。その結果を **Table 2.4** に示す。重質油分解率は表面削除後に明らかに向上していることが分かった。また、副生成物であるコークおよび  $C_2$  以下の軽質な生成物が増加することなく、ガソリン収率の増加が見られ、触媒活性が回復した。これらの結果は、表面層での堆積物の除去によって活性点の露出と細孔内拡散が増大したことに基づくと推測される。

**Table 2.3 Composition of peeled pieces and core of A-4 catalyst**

Sample	Peeling time	Weight (g)	Content (wt%)					
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A-4	0hr	43.07	28.2	67.1	0.48	0.25	0.23	1.62
Fine-1 <sup>a)</sup>	0~12hr	0.61	25.5	63.0	0.79	0.90	0.19	8.28
Fine-2 <sup>a)</sup>	12~20hr	0.33	26.6	64.7	0.71	0.71	0.19	5.20
Fine-3 <sup>a)</sup>	20~42hr	0.75	28.3	63.5	0.77	0.71	0.21	4.89
Core-1 <sup>b)</sup>	0~20hr	42.13	29.5	66.2	0.48	0.24	0.23	1.43
Core-2 <sup>b)</sup>	0~42hr	41.38	29.9	65.6	0.46	0.24	0.25	1.50

a) Fine-1, Fine-2 and Fine-3 designate fine fractions obtained by peeling equilibrium catalysts for 12h, subsequent 8h and 22h, respectively.

b) Core-1 and Core-2 represent catalysts after peeling for 20 h and 42 h, respectively.



**Fig. 2.11** Pore distribution of cores after peeling treatment Catalyst, A-3.



**Table 2.4 Product yield in FCC on catalyst A-4 and on peeled catalyst**

Sample	Treatment	Conversion	Dry gas	wt%				
				LPG	Gasoline	LCO	HCO	Coke
A-4	-	77.7	2.0	15.2	41.2	13.6	22.3	5.7
Surface-peeled	20hrs	80.7	2.0	15.6	43.4	14.0	19.3	5.7
Surface-peeled	42hrs	83.3	2.0	16.5	45.2	13.9	16.7	5.7

Feed oil: 50vol% De-sulfurized atmospheric residue + 50vol% De-sulfurized vacuum gas oil

Evaluation conditions: Reactor temp.=520°C, WHSV=8, Cat/Oil ratio=5.0 (wt/wt), Conversion = 100 - HCO

Dry gas:  $H_2 + CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4$ , LPG:  $C_3H_8 + C_3H_6 + C_4H_{10} + C_4H_8$ , Gasoline: Distillate fraction from  $C_5$  to 216°C

LCO: Light cycle oil (Distillate fraction from 216°C to 343°C), HCO: Heavy cycle oil (Distillate fraction over 343°C)

## 2.4 結言

1) 鉄化合物堆積量の増加とともに平衡触媒表面に突起物が観察され、またかさ密度が低下傾向を示したが、ある量以上の鉄化合物堆積量ではかさ密度のさらなる低下は観測されなかった。また、粒子表面に突起物が生じていない平衡触媒でもかさ密度の低下が観察された。従って、平衡触媒のかさ密度が低下する原因は、従来から議論されている触媒粒子表面の突起物生成によるものの他に、鉄酸化物による粒子の磁化に基づく粒子間の反発によることが推測された。

2) 平衡触媒粒子表面突起物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  からなっていること、また鉄化合物堆積による磁化率増加は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に起因することが推測された。

3) 平衡触媒の活性は、粒子表面を削り取ることによって増大したことから、平衡触媒の活性低下は鉄化合物堆積により触媒内部への原料油の拡散の阻害に起因すると推測された。

## 文献

1. T.Masuda, M.Ogata, S.Yoshida and Y.Nishimura, *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **26** (1), 19 (1983).
2. T.Masuda, M.Ogata and T.Ida, *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **26** (5), 344 (1983).
3. T.Masuda, S.Hiraoka, M.Ogata and G.Sato, *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **28** (5), 398 (1985).
4. T.Masuda, M.Ogata, R.Tsurumi, A.Sugimoto, S.Yoshida and Y.Nishimura, *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **31** (5), 363 (1988).
5. T.Masuda, T.Ida, M.Ogata, S.Yoshida and Y.Nishimura, *Sekiyu Gakkaishi (J. Jpn. Petrol. Inst.)*, **32** (3), 158 (1989).
6. Fraga and M.Cesar, *218th National Meeting, Am. Chem. Soc.*, 473, August 22, (1999), New Orleans, LA.
7. S.J.Foskett and E.P.H.Rautiainen, *Hydrocarbon Processing*, **11**, 71 (2001).
8. D.R.Rainer, E.Rautiainen, B.Nelissen, P.Imhof and C.Vadovic, *Stud. in Surf. Sci. and Catal.*, **149**, 165 (2004).
9. G.Yaluris, W.C.Cheng, M.Peters, L.J.Hunt, and L.T.Boock, *Proc. 2001 NPRA Annual Meeting, AM-01-59*, March (2001), LA.
10. W.S.Wieland, D.Chung, *Hydrocarbon Engineering*, **55** March (2002).

## 第 3 章 鉄化合物堆積と擬似平衡化

### 3.1 はじめに

FCC 装置では各製油所の運転計画により、処理する原料油性状や、目標とする反応生成物収率や品質性状が異なり、運転制約も装置ごとで異なっている。触媒メーカーはそれぞれの FCC 装置に適した触媒を設計・生産し、製油所に供給している。FCC 触媒の性能によって製油所での収益が大きく変わってくるため、最適な触媒を使用することは重要であり、実装置で使用する前に実験室レベルで最適触媒を選定するための種々の触媒評価法が考案されている。FCC 装置で使用されている触媒性質に実験室規模で近似することを擬似平衡化と呼ばれている。

商業 FCC 装置では、触媒は循環流動し反応・再生を繰り返しながら運転され、その過程で触媒上に金属化合物が堆積してくる。触媒に堆積する金属化合物のうちバナジウム化合物は触媒粒子内で比較的均一な分布をとるのに対し、ニッケルや鉄化合物は触媒粒子表面に偏在しやすいことが知られている。これはバナジウム酸化物の融点が 600℃程度と再生塔温度(700℃～800℃)よりも低いために触媒粒子内部に移動しやすく触媒内に均一な分布をとるのに対し、ニッケルや鉄についてはそれらの酸化物の融点が再生塔温度よりも高いため、触媒粒子表面に堆積した後の粒子内への移動度が低いことに起因する。

実験室での FCC 触媒活性の評価工程は大きく二つに分けられる。まず、触媒活性を実装置内平衡触媒状態の活性・選択性に模擬するための擬似平衡化工程があり、その後分解活性を調べる性能評価を行う。前者は実装置内で劣化した触媒状態にまで処理する工程であり、後者は活性を評価する工程である。脱硫減圧軽油のような軽質な原料油を処理する FCC 装置で

は、原料油中にバナジウムやニッケルのような金属化合物量が少ないため触媒への堆積量が少なく、触媒評価では被毒元素を担持せず水熱処理だけで擬似平衡化を行うことが多い。一方、脱硫常圧残油等の重質油を処理する場合、原料油中にバナジウムやニッケル化合物が多く含まれており触媒への堆積量も多くなる。重質な残油処理を主体とする FCC 装置では、触媒は水熱劣化に加えて被毒元素の影響を受けるため、実験室で擬似平衡化を行なう際にはあらかじめフレッシュ触媒にニッケル、バナジウム、鉄などの金属化合物を担持して水熱処理を行っている。

バナジウムやニッケル化合物を触媒に担持させて平衡触媒に近似する擬似平衡化処理法についてはこれまで種々提案されている<sup>1)~6)</sup>。また、FCC 触媒の活性測定<sup>7)~9)</sup>、および擬似平衡化法と活性測定の最適な組み合わせについても提案されている<sup>10)~20)</sup>。FCC 触媒へ堆積したニッケルやバナジウム化合物などが触媒活性に与える影響を調べるために、フレッシュ触媒に所定量の有機金属化合物溶液を含浸し、溶媒を除去した後、焼成して金属酸化物を担持し、次いで高温で水熱処理する擬似平衡化法<sup>1)</sup>が簡便なため広く採用されてきたが、触媒粒子中のニッケル化合物の分布状態が平衡触媒の分布状態とは異なるなど、実装置の平衡触媒とは物理的・化学的性質および反応特性の点で必ずしも一致しないという問題があった。これに対して、実装置を模擬してフレッシュ触媒が充填された反応器内で触媒を流動させながら、バナジウムやニッケル化合物を含む炭化水素油を供給し、触媒と生成物を分離、触媒を再生、さらに冷却という各操作を数十回繰り返して触媒に金属化合物を担持させて擬似平衡化する方法が提案されている<sup>21),22)</sup>。この方法では、堆積させた金属化合物の触媒粒子中の分布状態がより平衡触媒のそれに近く、物理的・化学的性質および反応特性を平衡触媒に近似することができる。このようにバナジウムやニッケル化

化合物を堆積させる擬似平衡化処理や触媒評価方法が確立されている。しかしながら、鉄化合物が堆積した触媒への影響を調べるための擬似平衡化法についての報告はない。

第2章において、実装置から採取した平衡触媒を使用して鉄化合物堆積によるかさ密度および活性への影響を調査した結果、鉄化合物は触媒粒子表面に堆積し触媒細孔を閉塞していること、また鉄化合物堆積の多い触媒では突起物生成を観測した。実験室において、触媒に堆積した鉄化合物の影響を精度よく評価するためには、平衡触媒と同様に触媒粒子表面に鉄化合物が堆積していること、および突起物を生成させることが必要であると考えられる。

本章での目的の一つは、鉄化合物が存在する原料油を処理した際に生じる平衡触媒での突起物生成を再現することにある。また、調製した擬似平衡触媒を用いてFCC活性との関係を調べることにある。平衡触媒には鉄だけでなくニッケルやバナジウム化合物も堆積し、触媒活性はこれらの堆積物の影響を受けるため、突起物が生成した平衡触媒にニッケル、バナジウム化合物を、実装置と同様な反応・再生を繰り返す方法で堆積させた。これにより、鉄化合物堆積による平衡触媒の突起物生成について実験室での再現を行い、触媒活性との関係について調べた。

## 3.2 実験

### 3.2.1 試料

3号水硝子はAGC エスアイテック(株)から入手したものをを用いた。超安定 Y 型 (Ultra Stable Y; USY)ゼオライトは日揮触媒化成(株)製のものをを用いた。活性アルミナはユーオーピー社製のものをを用いた。カオリンはチール社製を用いた。微粉二酸化ケイ素はコフラン社製を用いた。塩化希土は和発希土開発有限公司製試薬を用いた。オクチル酸鉄, オクチル酸バナジウム, オクチル酸ニッケルは, 日本化学産業(株)製試薬を使用した。

### 3.2.2 触媒の調製

FCC 触媒 (Cat-1, Cat-2, Cat-3)は, 日揮触媒化成(株)製 USY ゼオライトとシリカヒドロゾル, カオリン, 活性アルミナおよび微粉二酸化ケイ素を混合して水性スラリーとし, 噴霧乾燥, 洗浄, 乾燥することによって調製した<sup>23)</sup>。まず, 3号水硝子を希釈して SiO<sub>2</sub> 濃度 12.5wt%の水溶液とし, これとは別に濃度 25wt%の硫酸を調製した。この希釈水硝子溶液と硫酸溶液をそれぞれ 20L/min, 5.6L/min の割合で連続的に混合して, シリカヒドロゾルを調製した。このシリカヒドロゾル 1,600g にカオリン 490g(乾燥基準), および活性アルミナ 30g(乾燥基準), USY ゼオライト 200g(乾燥基準), および微粉二酸化ケイ素 80gを加えて混合水性スラリーを得た。この混合水性スラリーを噴霧乾燥して微小球状粒子を調製した。次いで, 微小球状粒子中の Na<sub>2</sub>O 含有量が 0.5wt%以下になるまで洗浄した後, 酸化物基準で La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 49wt%および CeO<sub>2</sub> 24wt%を含有する混合希土類の塩化希土類水溶液に 60°Cで浸漬した後, 洗浄, 乾燥して希土類酸化物として 2.0wt%を含有する触媒 (Cat-2)を調製した。

上述の調製法と同様にして添加する微粉二酸化ケイ素添加量を Cat-1 では

0wt%, Cat-3 では 15wt%とした。なお、主活性成分である USY ゼオライトの添加量はすべての触媒で一定とし、微粉二酸化ケイ素添加量の違いはカオリン添加量によって調整した。フレッシュ触媒 (Cat-1, Cat-2, Cat-3) の性状を **Table 3.1** に示す。

### 3.2.3 触媒の分析

触媒試料 1g を精秤し、これに融剤(無水ホウ酸リチウム)3g を混合し、熔融装置で熔融しガラス円盤を作製した。蛍光 X 線装置(Rigaku Model: RIX3000)にて、Al-K $\alpha$ , Na-K $\alpha$ , La-La, Ce-La, Pr-L $\beta$ , Nd-L $\beta$ , Sm-L $\beta$ , Fe-K $\alpha$ , Ni-K $\alpha$ , V-K $\alpha$  源を使用して回折強度を測定した。触媒の組成は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の標準サンプルを用いて得られた検量線から、金属化合物量が酸化物で存在すると仮定して決定した。SiO<sub>2</sub> 重量濃度は、100 から各酸化物濃度を引いた値とした。希土類酸化物については各成分の総和をその他として表記した。

### 3.2.4 堆積酸化鉄

触媒に堆積した鉄化合物( $\Delta$ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は次式で算出した。

$$\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{wt}\%) = (\text{擬似平衡触媒の Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量, wt}\%) - (\text{フレッシュ触媒の Fe}_2\text{O}_3 \text{ 含有量, wt}\%)$$

### 3.2.5 触媒粒子断面分析

触媒粒子断面の元素分析は、日立製作所(株)製走査型電子顕微鏡・波長分散型検出器(SEM-WDS); SEM 型式:X-650, WDS 型式:X-3010 を用いて行った。



### 3.2.6 表面観察

触媒粒子表面の観察は、日立製作所(株)製走査型電子顕微鏡(SEM) Hitachi Model: S-800 を用いて行った。

### 3.2.7 触媒の細孔容積

触媒細孔容積は Quantachrome 社製 PoreMaster 60GT を用いて、水銀圧入法により測定し、直径 10nm~1,000nm の範囲の細孔容積を求めた。

### 3.2.8 金属化合物の結晶形態

触媒上の金属化合物のX線回折は RIGAKU 社製 X線回折装置 RINT 2100 を用いて行った。

### 3.2.9 触媒活性

FCC 触媒の活性は、小型流動層接触分解装置(Kayser Technology Inc. 製、型式 ACE-R+)を用いて行った。擬似平衡化触媒 9g を反応器に装填し、520℃に昇温した。原料油は **Table 3.2** に示す脱硫常圧残油(DSAR)と脱硫減圧軽油(DSVG0)の 15℃における体積比 1:1 の混合油を使用した。活性試験は WHSV=8(1/h)のもとで、触媒/原料油(Cat/Oil)比を 3.75, 5.00, 6.00(g/g)と変化させて行った。各 Cat/Oil 比での反応時の通油時間は 75 秒(Cat/Oil=6.00g/g), 90 秒(Cat/Oil=5.00g/g), 120 秒(Cat/Oil=3.75g/g)とした。重質油分解率(Conversion)は次式で算出した。

重質油分解率(Conversion, wt%) = 100 - (HCO, wt%)

ここで、HCO(重質分解軽油)は343℃以上の沸点留分であり、未反応生成物として取り扱った。各 Cat/Oil 比条件での活性試験をおこなうことにより、異なる重質油分解率時のガソリン、水素、コーク収率を測定した。なお、重質油分解率触媒上に堆積したコーク量は SERVOMEX 社製 Gas Analyzer 1440 を用いて、700℃にて空気中で燃焼させて生じる CO<sub>2</sub> から決定した。

**Table 3.1 Chemical components, surface area, and pore volume of fresh catalyst**

Fresh catalyst	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others	Surface Area	Pore Volume <sup>1)</sup>
	(wt%)					(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
Cat-1	32.6	64.6	0.13	0.62	2.01	172	0.18
Cat-2	29.2	68.1	0.14	0.53	2.02	177	0.23
Cat-3	26.5	70.8	0.14	0.46	2.01	184	0.32

1) Pore volume in the range from 10nm to 1,000nm in diameter.

**Table 3.2 Properties of feed oil**

<b>Kind of feed oil</b>		<b>DSAR</b>	<b>DSVGO</b>
Density (15°C)	(g/cm <sup>3</sup> )	0.9172	0.9068
Viscosity (50°C)	(cSt)	186.8	44.8
Sulfur	(wt%)	0.27	0.24
Nitrogen	(wt%)	0.13	0.09
Carbon residue	(wt%)	4.1	0.4

### 3.2.10 触媒の擬似平衡化

#### 3.2.10.1 金属化合物含有原料油の調製

##### 原料油-1

オクチル酸鉄溶液(オクチル酸鉄濃度 46.7wt%, Fe 濃度として 6.0wt%)を 3.63g, オクチル酸バナジウム溶液(オクチル酸バナジウム濃度 14.0wt%, V 濃度として 2.0wt%)を 6.65g, オクチル酸ニッケル溶液(オクチル酸ニッケル濃度 40.8wt%, Ni 濃度として 6.0wt%)を 1.97g 秤量し、これらを脱硫減圧軽油(DSVG0)(Table 3.2) 47.75g に混合して金属化合物含有原料油(原料油-1) 60.00g を調製した。

##### 原料油-2

オクチル酸鉄溶液(オクチル酸鉄濃度 46.7wt%, Fe 濃度として 6.0wt%)を 1.82g, オクチル酸バナジウム溶液(オクチル酸バナジウム濃度 14.0wt%, V 濃度として 2.0wt%)を 6.65g, オクチル酸ニッケル溶液(オクチル酸ニッケル濃度 40.8wt%, Ni 濃度として 6.0wt%)を 1.97g 秤量し、これらを DSVG0 (Table 3.2) 49.56g に混合して金属化合物含有原料油(原料油-2) 60.00g を調製した。

##### 原料油-3

オクチル酸バナジウム溶液(オクチル酸バナジウム濃度 14.0wt%, V 濃度として 2.0wt%)を 6.65g, オクチル酸ニッケル溶液(オクチル酸ニッケル濃度 40.8wt%, Ni 濃度として 6.0wt%)を 1.97g 秤量し、これらを DSVG0 (Table 3.2) 51.38g に混合して金属化合物含有原料油(原料油-3) 60.00g を調製した。

### 3.2.10.2 擬似平衡触媒の調製

#### 擬似平衡触媒(A)

Fig. 3.1 に、擬似平衡化プロセスを示した。35gの Cat-1 を Fig. 3.2 に示す反応器に入れ、反応器の温度を 400℃に昇温すると同時に、触媒を反応器内で流動させるために反応器下部から 30cm<sup>3</sup>/min の流速で窒素ガスを流通した。次いで、原料油-1 を 60g 秤量しこれを 20 等分して一回あたりに担持する原料油量を 3.0gとし、60℃に加温した状態で 0.30cm<sup>3</sup>/min の流速で反応器(容積 650cm<sup>3</sup>)に注入した。同時に触媒層内での原料油の分散を確保するために 0.2cm<sup>3</sup>/min の水を反応器に注入した。原料油の注入が終了した後に、0.30cm<sup>3</sup>/min の窒素ガスと0.2cm<sup>3</sup>/min の水を流通しながら反応器を 800℃まで昇温し、酸素・窒素混合ガス(酸素モル分率 0.21)を 0.30cm<sup>3</sup>/min の流速で反応器へ 20 分流通した。その後、窒素と水を上記の速度で流通しながら反応器を 400℃まで降温した。3.0gの重金属含有重油の 400℃での反応器への流通に始まり 800℃での酸素窒素混合ガス流通を経て 400℃まで降温する工程を 20 回繰り返して、擬似平衡触媒(A)を得た。

#### 擬似平衡触媒(B)

次に、上記の原料油-1 を 60g秤量後、これを 40 等分して一回あたりに含浸する原料油量を 1.5g とし、これを反応器に注入して、それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法で Cat-1 に対する擬似平衡化をおこない擬似平衡触媒(B)を得た。

#### 擬似平衡触媒(C)

また原料油-1 を 60g秤量後、これを 100 等分して一回あたりに含浸する原料油

量を 0.6g とし,これを反応器に注入して,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した上記と同様の方法で Cat-1 に対する擬似平衡化をおこない擬似平衡触媒(C)を得た。

#### **擬似平衡触媒(D)**

原料油-1を 60g 秤量後,これを 40 等分して一回あたりに含浸する原料油量を 1.5g とし,これを反応器に注入した。ここでは再生工程での酸素・窒素混合ガス中の酸素モル分率を 0.07 とし,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法で Cat-1 に対する擬似平衡化をおこない,擬似平衡触媒(D)を得た。

#### **擬似平衡触媒(E)**

原料油-3を 60g 秤量後,これを 40 等分して一回あたりに含浸する原料油量を 1.5g とし,これを反応器に注入した。ここでは再生工程での酸素・窒素混合ガス中の酸素モル分率を 0.07 とし,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法で Cat-1 に対する擬似平衡化をおこない,擬似平衡触媒(E)を得た。

#### **擬似平衡触媒(1-a), (2-a), (3-a)**

原料油-3を 60g秤量後,これを 40 等分して一回あたりに含浸する原料油量を 1.5g とし,これを反応器に注入した。ここでは再生工程での酸素・窒素混合ガス中の酸素モル分率を 0.07 とし,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法で Cat-1, Cat-2, Cat-3 に対する擬似平衡化をおこない,それぞれ擬似平衡触媒 1-a, 2-a, 3-a を得た。

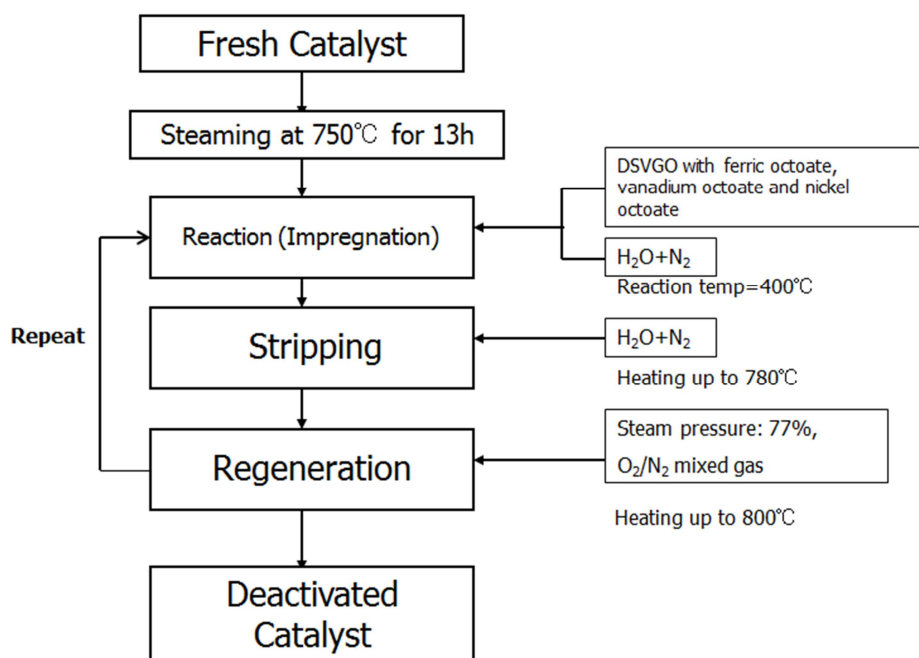
### **擬似平衡触媒(1-b), (2-b), (3-b)**

原料油-2を60g秤量後,これを40等分して一回あたりに含浸する原料油量を1.5gとし,これを反応器に注入した。ここでは再生工程での酸素・窒素混合ガス中の酸素モル分率を0.07として,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法でCat-1, Cat-2, Cat-3に対する擬似平衡化をおこない,それぞれ擬似平衡触媒1-b, 2-b, 3-bを得た。

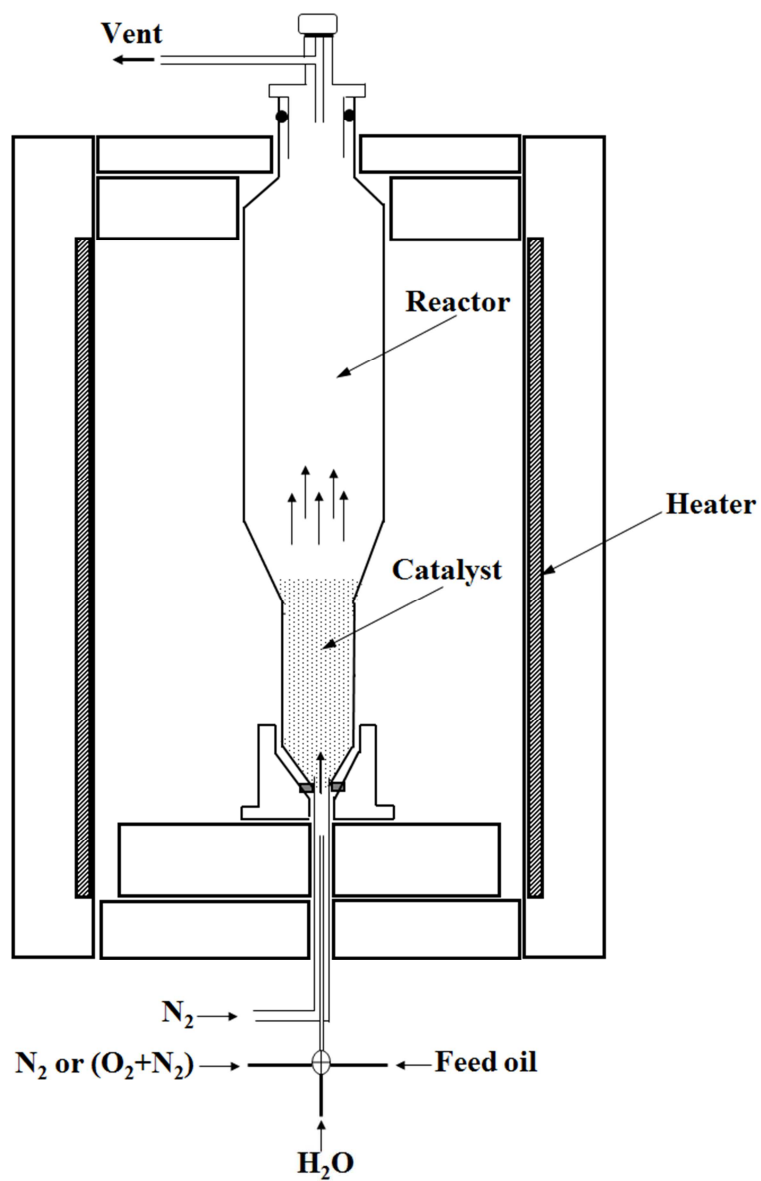
### **擬似平衡触媒(1-c), (2-c), (3-c)**

原料油-1を60g秤量後,これを40等分して一回あたりに含浸する原料油量を1.5gとし,これを反応器に注入した。ここでは再生工程での酸素・窒素混合ガス中の酸素モル分率を0.07として,それ以外は擬似平衡触媒(A)に記した同様の方法でCat-1, Cat-2, Cat-3に対する擬似平衡化を行ない,それぞれ擬似平衡触媒1-c, 2-c, 3-cを得た。





**Fig. 3.1** Flow diagram of pseudo equilibration of FCC catalyst.



**Fig. 3.2** Apparatus for equilibration of FCC catalyst.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 突起物生成と擬似平衡化条件

擬似平衡化をおこなう場合の触媒に影響する因子として、再生時の温度、ニッケル、バナジウム、鉄などの金属化合物の触媒への堆積量、金属化合物の繰り返し堆積回数、再生時の酸素濃度などが挙げられる。

これらのうち、再生時の温度は実装置の代表的な再生塔温度を参考にして800°Cに設定した。第2章の**Fig. 2.2**で述べたように平衡触媒に堆積する鉄化合物量が増加とともに突起物生成量が増加しており、 $\Delta \text{Fe}_2\text{O}_3$ 量が0.8wt%以上になると突起物の生成が見られた。本研究で触媒への金属化合物の堆積量については、第2章の平衡触媒A群で突起物が生成した平衡触媒での金属堆積物量を目安とし、 $\Delta \text{Fe}_2\text{O}_3$ 量として堆積目標値0.80wt%、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 量として0.64wt%、NiOとして0.40wt%を堆積目標値とした。これに関しては、金属化合物溶液の触媒への堆積に関する予備実験の結果、金属化合物仕込み量に対して触媒には90~95%が堆積していたことから、堆積率(金属化合物仕込み量に対する触媒に堆積した量の割合)を考慮した金属化合物含有原料油の仕込み量とし、目標値の金属化合物となるように触媒に堆積させた。なお、今回使用した鉄、ニッケル、バナジウムの各化合物は溶媒として使用する脱硫減圧軽油と親和性の高い有機金属化合物を選んだ。通常、擬似平衡化のための有機金属化合物はナフテン酸塩が使用される<sup>1)</sup>が、試薬の粘度が比較的low擬似平衡化工程の中で供給する液注入管のコーク閉塞が少ないことから、ここではオクチル酸塩を使用した。

金属化合物の繰り返し堆積回数、再生時の酸素濃度について、以下実験を行った。

### 3.3.1.1 金属化合物含浸液の繰り返し堆積回数

金属化合物溶液を分割し、Cat-1 を使用して **Fig.3.1** に示すように反応から再生の工程を繰り返した。繰り返し回数は擬似平衡触媒(A), (B), (C)でそれぞれ 20 回, 40 回, 100 回とし、それぞれの繰り返し終了時点で目標の金属化合物堆積量になるように行った。なお、再生時に供給する酸素・窒素混合ガス気流中の酸素モル分率は空気を想定して 0.21 とした。**Table 3.3** に 20 回, 40 回, 100 回に分割して堆積させて得られた擬似平衡触媒の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  堆積量, NiO 堆積量,  $\text{V}_2\text{O}_5$  堆積量, 比表面積(SA), 細孔容積(PV)を示した。金属化合物の堆積率は、鉄化合物の場合 90~91wt%, バナジウム化合物の場合 94~96wt%, ニッケル化合物の場合 91~93wt%を示し、擬似平衡触媒(A), (B), (C)間で各化合物の堆積率に大きな差は見られなかった。なお、触媒に堆積しなかった各金属化合物は反応・再生時に反応器等の管壁に付着堆積したものと考えられる。SA および PV はともに分割堆積回数が多くなるほど低下傾向を示した。これは、反応・再生の繰り返し回数が増えることは、再生(800°C, 20 分, スチーム分圧 77%)の回数が増えることを意味しており、水熱処理による触媒劣化が進んだためと考えられる。また X 線回折の結果、触媒にはニッケルとバナジウムの複合化合物生成は確認されなかった。**Fig. 3.3** に、これらの擬似平衡触媒粒子断面の鉄元素の分布を示した。繰り返し数 20 回では実装置の平衡触媒と異なって触媒粒子内外部での鉄元素分布が比較的均一であるのに対し、繰り返し数 40 回, および 100 回では触媒粒子外側に鉄元素が偏在することがわかった。また、繰り返し回数 40 回と 100 回の触媒中の鉄元素分布に大きな違いは見られず、これらは商業 FCC 装置の平衡触媒でみられる鉄元素の分布と類似していることがわかった。この現象は、鉄化合物の堆積操作において分割回数を増やすと一回あたり

の液量が少なくなり、触媒粒子表面付近にのみ原料油が吸着して接触分解反応が生じ、触媒粒子表面付近で鉄化合物が酸化鉄として堆積されたために発現したと考えられる。なお、ニッケル元素とバナジウム元素について触媒粒子断面の分布を観察した結果、ニッケル元素については鉄元素と同様に繰り返し数 20 回では触媒粒子内外で比較的均一な分布であり、40 回以上では触媒粒子表面に偏在していることを確認した。バナジウム元素については、20 回、40 回、100 回いずれも触媒内外に比較的均一に分布していることを見出した。この結果、ニッケル元素およびバナジウム元素の触媒粒子内の分布についても繰り返し数 40 回以上の場合に平衡触媒でみられる分布と類似していることを確認した。以上の結果から、擬似平衡化時の繰り返し堆積回数 40 回以上とすれば、平衡触媒が再現できることが明らかになった。

**Table 3.3 Properties of pseudo equilibrium catalyst for Cat-1<sup>1)</sup>**

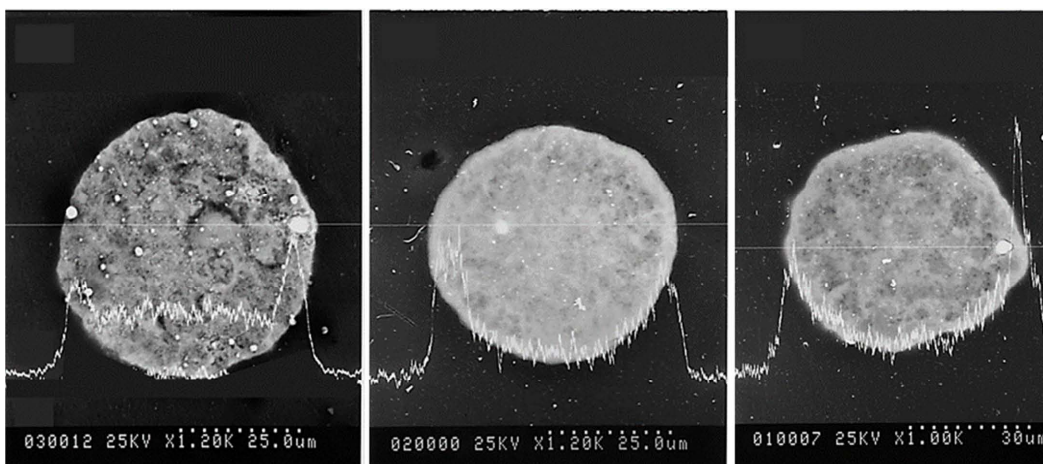
No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΔFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	SA	PV <sup>3)</sup>
	(wt%)				(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
(A)	1.43	0.81	0.65	0.39	120	0.18
(B)	1.42	0.80	0.64	0.40	119	0.17
(C)	1.43	0.81	0.64	0.39	118	0.16

Repeated time of metal compounds deposition: 20times (A), 40 times (B), 100 times (C)

1) Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step: 0.21.

2) ΔFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in pseudo equilibrium catalyst) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in fresh FCC catalyst).

3) Total volume in the range from 10 nm to 1,000 nm in diameter.



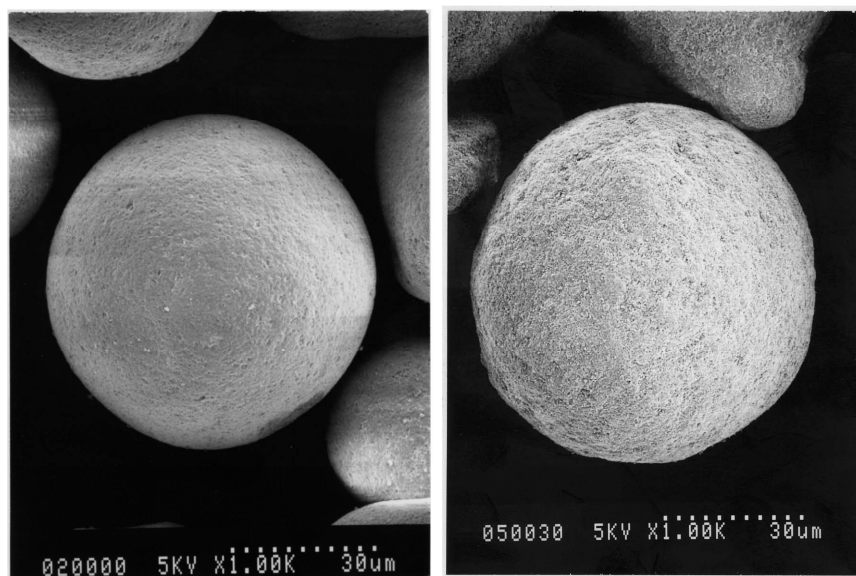
**Fig. 3.3 Distribution of iron element in pseudo equilibrium catalyst by SEM-EDS analysis.**

Repeated time of iron compound deposition: 20times (A), 40times (B), and 100times (C).

Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step: 0.21

**Fig. 3.4** に、Cat-1 の擬似平衡化前後での触媒粒子表面の SEM 像を示した。写真右はフレッシュ触媒、写真左は繰り返し堆積回数を 100 回とした場合の擬似平衡触媒(C)の像である。上述したように繰り返し堆積回数が多い場合には触媒粒子中の鉄元素は平衡触媒と類似した分布をとることが明らかになったものの、繰り返し堆積回数を 100 回とした場合でも鉄化合物堆積量の多い平衡触媒で見られるような触媒表面の突起物は生じておらず、フレッシュ触媒の粒子表面と比較して大きな差異はなかった。





**Fig. 3.4 SEM images of catalyst particle before and after pseudo equilibration of Cat-1.**  
Left: Fresh Cat-1, Right: Pseudo equilibrated cat (C)

### 3.3.1.2 触媒再生時の酸素モル分率

商業 FCC 装置の再生塔では，反応後の触媒に沈着したコークを燃焼させるために空気が絶えず供給されている。また，コークが沈着した触媒が再生塔に絶えず送り込まれており，再生塔内での酸素濃度は 21% よりかなり低いと考えられる。実際，商業 FCC 装置の再生塔出口ガス中の酸素モル分率は最大 0.04 程度となっている。原料油中の鉄化合物は FCC 装置の反応塔で接触分解して触媒に堆積し，再生塔に送り込まれた後，鉄化合物は酸化鉄に変化すると考えられる。鉄化合物の触媒への堆積において再生塔内の雰囲気，とくに酸素濃度は鉄の酸化状態に大きく影響し，突起物生成にも関与していると考えられたため，鉄化合物堆積時の突起物生成での酸素分率の影響について調べた。予備実験の結果，再生時の排ガス中の酸素モル分率を 0.04 とするための再生時に供給する酸素モル分率は 0.07 であることがわかったため，平衡触媒性状に与える酸素濃度の影響を調べるための実験として通常の大気中の酸素モル分率 0.21，およびこの 0.07 の 2 水準で試験を行った。Table 3.4 に Cat-1 を用いて酸素モル分率を変えたときに得られた擬似平衡触媒(B), (D)の性状を示した。擬似平衡触媒(D)においても前述の擬似平衡触媒(A), (B), (C)と同じく，鉄，バナジウム，ニッケルの各化合物量は目標値通りに堆積していることが分かった。また，SA および PV については擬似平衡触媒(B)と(D)でほぼ同じであった。すなわち，再生時のこの範囲での酸素モル分率は SA および PV に影響を与えないことが明らかになった。

**Table 3.4**      **Properties of pseudo equilibrium catalyst for Cat-1<sup>1)</sup>**

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΔFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	SA	PV <sup>3)</sup>
	(wt%)				(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
(B)	1.42	0.80	0.64	0.40	119	0.17
(D)	1.43	0.81	0.65	0.39	120	0.17

Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step: 0.21 (B), 0.07 (D)

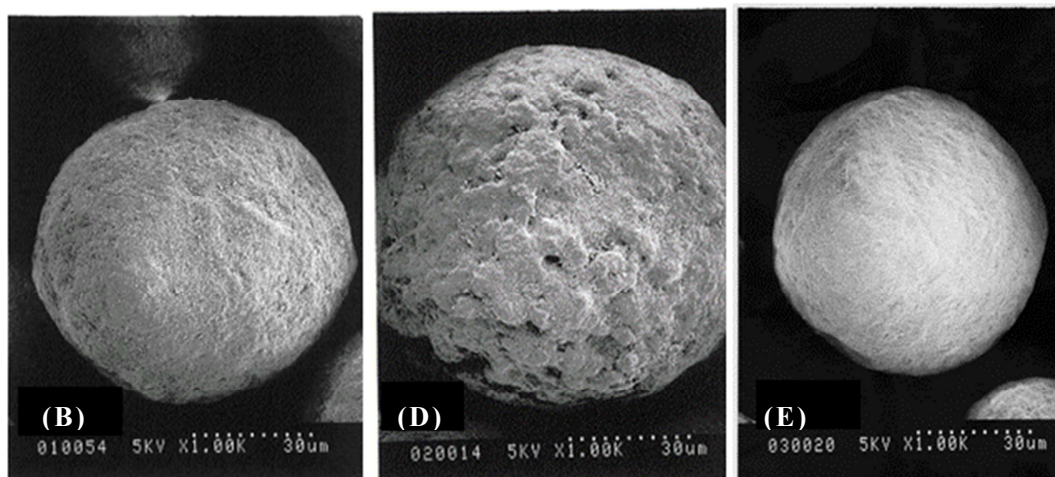
1) Repeated time of metal compounds deposition: 40times

2) ΔFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in pseudo equilibrium catalyst) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in fresh FCC catalyst)

3) Total volume in the range from 10 nm to 1,000 nm in diameter.

**Fig. 3.5** に、擬似平衡触媒粒子の SEM 像を示す。**Fig. 3.5(B)**は再生時に供給する酸素モル分率が 0.21 の条件で得られた擬似平衡触媒粒子を、**Fig. 3.5(D)**は供給する酸素モル分率が 0.07 の条件で得られた擬似平衡触媒粒子を示す。**Fig. 3.5(B)**に示したように酸素モル分率が 0.21 の場合は触媒表面に突起物は生じておらず、フレッシュ触媒の粒子表面と比較して大きな差異はなかったが、**Fig. 3.5(D)**に示すように酸素モル分率が低い場合、触媒粒子表面には鉄化合物堆積量の多い平衡触媒に類似した突起物が生成されていることが確認できた。**Fig. 3.5(E)**は鉄化合物を使用せずにバナジウムとニッケル化合物のみを使用して、供給する酸素モル分率 0.07 とし、擬似平衡化をおこなった触媒の粒子表面の SEM 像を示した。また、その擬似平衡触媒の性状を **Table 3.5** 中の **(E)**に示した。触媒 **E** の粒子表面の形状は変化しておらず、**Table 3.5** に示すように鉄化合物を堆積した触媒は堆積させなかったそれと比べて比表面積や細孔容積に変化はなかった。

原料油中の鉄化合物は接触分解反応を経て触媒粒子表面に堆積し、再生工程で酸化鉄となる。再生時の酸素モル分率によって鉄の価数も変化し、酸素濃度の減少とともに酸化鉄は Hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\rightarrow$  Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )  $\rightarrow$  Wustite ( $\text{FeO}$ )へと形態が変化すると考えられる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  および  $\text{FeO}$  の融点はそれぞれ  $1550^\circ\text{C}$ 、 $1538^\circ\text{C}$ 、および  $1370^\circ\text{C}$  であり<sup>24)</sup>、これらは再生温度  $800^\circ\text{C}$  よりもはるかに高い。一方、Carter ら<sup>25)</sup>は  $\text{FeO}$  は  $\text{SiO}_2$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  と共晶物  $\text{SiO}_2\cdot\text{FeO}\cdot\text{Na}_2\text{O}$  を生成し、融点が  $500^\circ\text{C}$  よりも低くなることを報告している。触媒再生時に酸素不足の状態では  $\text{FeO}$  の割合が増加し、触媒成分の  $\text{SiO}_2$  や触媒に存在する  $\text{Na}_2\text{O}$  と反応して共晶物を形成して溶融し、鉄成分が凝集して触媒表面で固まりを生成したものと考えられる。



**Fig. 3.5 SEM images of catalyst particle after pseudo equilibration of Cat-1.**

Mole fraction of  $O_2$  in regeneration step: 0.21(B), 0.07 (D) and (E).

Deposited  $Fe_2O_3$ : 0.80wt%(B), 0.81wt%(D), 0 wt% (E).

Times of metal compounds deposition: 40

**Table 3.5** Properties of pseudo equilibrium catalyst for Cat-1<sup>1)</sup>

No.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΔFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	SA	PV <sup>3)</sup>
	(wt%)				(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
(D)	1.43	0.81	0.65	0.39	120	0.17
(E)	0.62	0.00	0.64	0.41	120	0.18

1) Repeated time of metal compounds deposition: 40times, Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step: 0.07

2) ΔFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in pseudo equilibrium catalyst) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in fresh FCC catalyst)

3) Total volume in the range from 10 nm to 1,000 nm in diameter.

### 3.3.1.3 突起物生成と触媒細孔容積

前項において、鉄化合物存在下での擬似平衡化触媒での突起物生成には触媒再生工程時での酸素モル分率が関与しており、酸素モル分率が低い条件で突起物が生成することを明らかにした。そこで、細孔容積の異なる 3 種類の触媒 (Cat-1, Cat-2, Cat-3) を用いて擬似平衡化を行い、細孔容積と突起物生成の関係を調べた。**Table 3.6** に、鉄化合物担持量を変えて得られた擬似平衡触媒の性状を示す。ここに挙げた各々の触媒の比表面積および細孔容積は  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  量に依存せず、その変化は小さかった。**Fig. 3.6** に、(1-c), (2-c), (3-c) の触媒表面の SEM 像を示す。この結果、最も細孔容積の小さい(1-c)の表面は平衡触媒に類似した突起物が生成しており、細孔容積の大きい(3-c)の表面はフレッシュ触媒に近い表面状態であった。両者の中間の細孔容積の(2-c)の表面は両者の中間にあることが分かった。このことから、触媒粒子の表面形状変化は触媒細孔容積に依存することが明らかになり、細孔容積の大きい触媒では突起物が生成し難いことを見出した。

**Table 3.6 Properties of pseudo equilibrium catalysts<sup>1)</sup>**

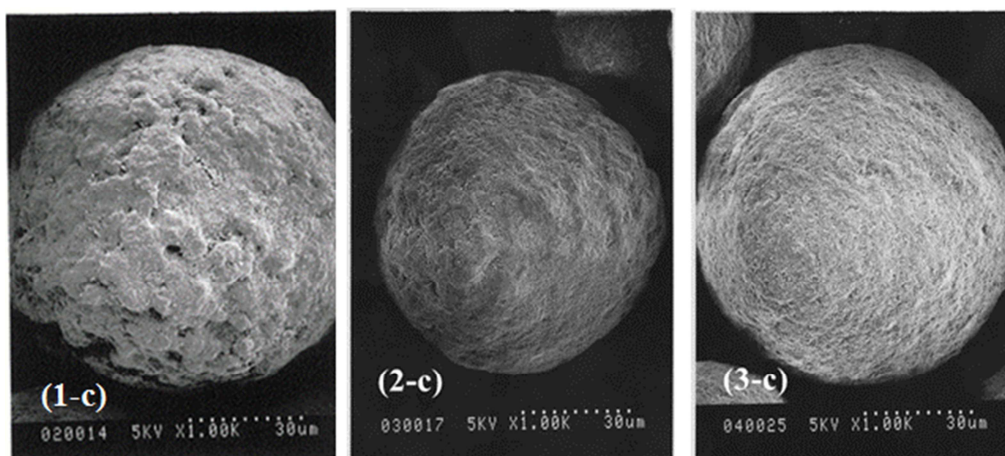
No.	Catalyst	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ΔFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2)</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	SA	PV <sup>3)</sup>
		(wt%)				(m <sup>2</sup> /g)	(cm <sup>3</sup> /g)
1-a	Cat-1	0.62	0.00	0.64	0.41	120	0.18
1-b	Cat-1	1.03	0.41	0.64	0.40	119	0.17
1-c	Cat-1	1.43	0.81	0.65	0.39	120	0.17
2-a	Cat-2	0.53	0.00	0.63	0.39	120	0.23
2-b	Cat-2	0.93	0.40	0.65	0.40	119	0.22
2-c	Cat-2	1.34	0.81	0.65	0.40	120	0.22
3-a	Cat-3	0.46	0.00	0.64	0.39	123	0.31
3-b	Cat-3	0.87	0.41	0.63	0.39	122	0.31
3-c	Cat-3	1.28	0.82	0.64	0.41	121	0.31

1) Times of metal compounds deposition: 40, Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step: 0.07

2) ΔFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in pseudo equilibrium catalyst) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in fresh FCC catalyst)

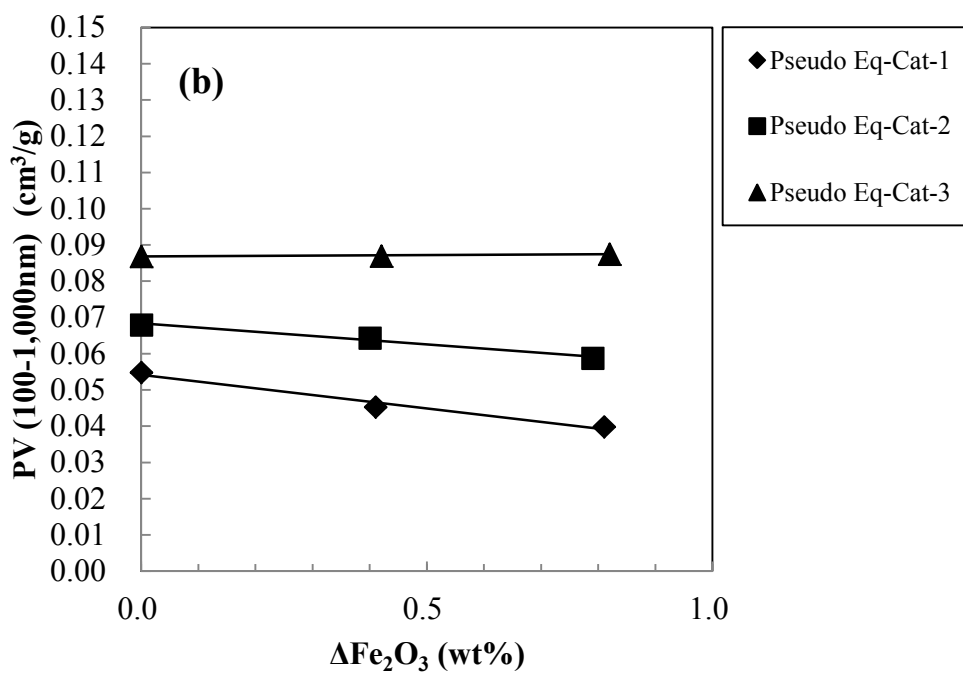
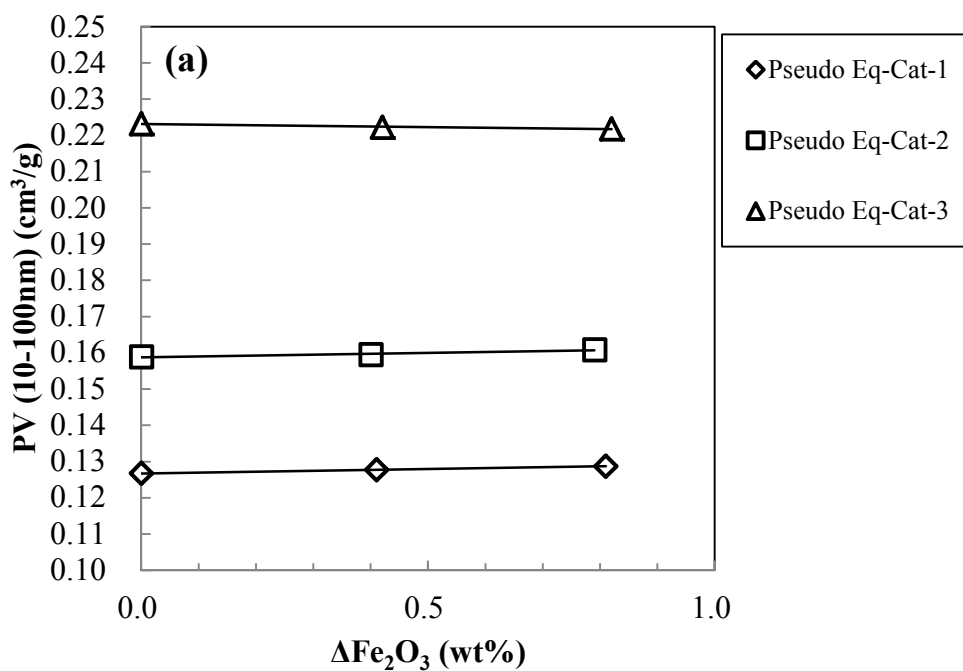
3) Total volume in the range from 10 nm to 1,000 nm in diameter.





**Fig. 3.6 SEM images of catalyst particle after pseudo equilibration**  
**Catalyst: Cat-1;(1-c), Cat-2;(2-c), Cat-3;(3-c)**  
Mole fraction of O<sub>2</sub> in regeneration step : 0.07  
Times of metal compounds deposition: 40

次に、擬似平衡化触媒 Cat-1, Cat-2 および Cat-3 の鉄化合物堆積量と細孔容積の関係を **Fig. 3.7** に示した。ここでは 10~100nm の範囲の細孔をメソ細孔と定義し **Fig. 3.7 (a)**に、100~1,000nm の範囲の細孔をマクロ細孔と定義し **Fig. 3.7 (b)**に、それぞれ擬似平衡触媒の細孔容積と鉄化合物堆積量の関係を示した。3 種の触媒ともに擬似平衡触媒では鉄化合物が堆積してもメソ細孔容積は変化が少ないのに対し、マクロ細孔容積は鉄化合物が堆積することにより Cat-1 で最も細孔容積の減少が大きく、Cat-2 でも細孔容積の低下が見られた。一方、Cat-3 を使用した擬似平衡触媒では鉄化合物が堆積してもマクロ細孔容積には変化がなかった。このことにより、細孔容積の大きい Cat-3 は鉄化合物堆積によるマクロ細孔容積低下の影響を受けにくい触媒であることが言える。



**Fig. 3.7 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and pore volume of pseudo equilibrium catalysts.**  
 Total pore volume in the range from 10 nm to 100 nm (a), and from 100 nm to 1,000 nm (b) in diameter

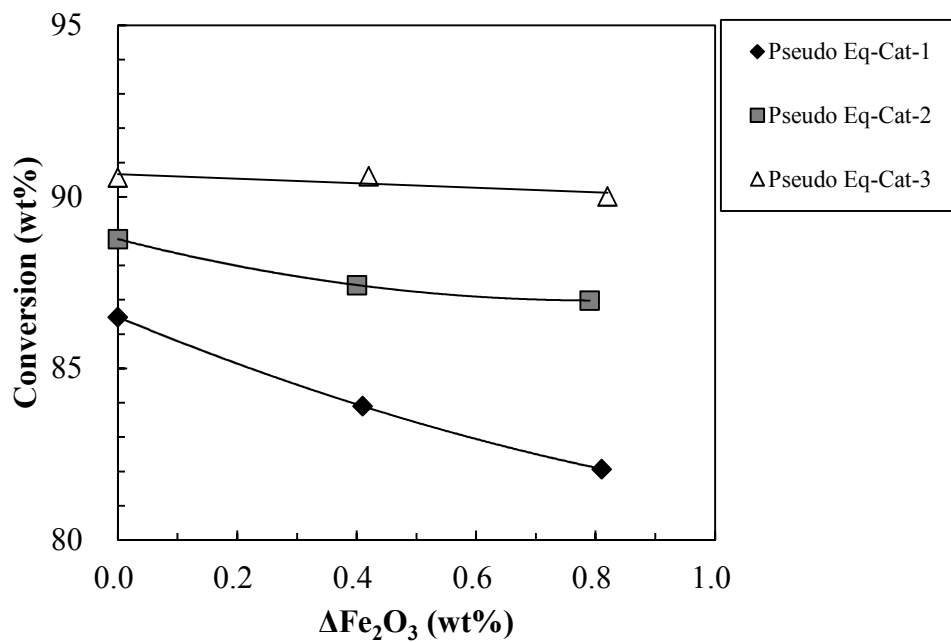
### 3.3.2 触媒細孔容積と重質油分解率

#### 3.3.2.1 重質油分解率, ガソリン収率, およびコーク収率

Cat-1, Cat-2, Cat-3 に金属化合物を堆積させて得られた擬似平衡化触媒を用いて接触分解反応を行ない, 重質油分解率に対する鉄化合物堆積量の関係を調べた。**Fig. 3.8**に, Cat/Oil重量比 5.00g/gにおける鉄化合物堆積量に対する重質油分解率を示した。細孔容積の大きい Cat-3 では鉄化合物堆積量が増加しても重質油分解率の低下が小さいのに対し, 細孔容積の小さい Cat-1 では鉄化合物堆積量の増加にともない重質油分解率が大きく低下することが分かった。

次に, 鉄化合物堆積量とガソリン収率およびコーク収率の関係について調べた。ガソリン収率やコーク収率は重質油分解率と正の相関があり, 分解率の変化によりこれらの収率も変化する。重質油分解率の異なる触媒間でガソリン収率やコーク収率の優劣を比較する場合は, 一定の重質油分解率における収率で比較する必要がある。そこで 3.2.9 で述べたように 3 水準の Cat/Oil 比において接触分解反応を行ない, 重質油分解率とガソリン収率およびコーク収率の関係を求めた。Cat/Oil比 3.75から6.00における3種の触媒による重質油分解率は80wt%から91wt%の範囲であり, この範囲でガソリン収率およびコーク収率は重質油分解率に対して比例関係があったため, 重質油分解率85wt%でのガソリンおよびコーク収率によって評価した。鉄化合物堆積量とガソリン収率の関係を **Fig. 3.9** に, 鉄化合物堆積量とコーク収率の関係を **Fig. 3.10** に示した。Cat-1の擬似平衡触媒の場合, ガソリン収率は鉄化合物堆積量の増大とともにガソリン収率が低下していることが観測された。一方, Cat-3の擬似平衡触媒では, ガソリン収率は鉄化合物堆積量に依存せずに, 一定であった。Cat-2の場合, ガソリン収率はそれらの中間の低下となった。また, コーク収率は Cat-1の擬似平衡触媒では, 鉄

化合物堆積量の増大とともに増加しているのに対し、Cat-3 の擬似平衡触媒では鉄化合物堆積にほとんど依存していないことが分かった。これらのことから、重質油分解率、ガソリン収率、およびコーク収率は、触媒への鉄化合物堆積量に影響を受けるものの、触媒細孔容積の大きい触媒ほど鉄化合物堆積の影響度合いが少ないことが分かった。したがって、細孔容積の大きい触媒では、表面での鉄化合物堆積による細孔閉塞が生じにくくなり、原料油の触媒粒子内活性点への到達が妨げられず、高い触媒活性を維持しているものと考えられる。とくに、**Fig. 3.7 (b)**に示したように、触媒への鉄化合物堆積量の増加にともないマクロ細孔容積がCat-1 を使用した場合に低下傾向を示しており、重質油分解率低下やガソリン収率低下に関係していると考えられる。鉄化合物堆積時の影響を受けにくい触媒として、マクロ細孔が大きく、細孔容積の大きいものが望ましいことが示唆された。

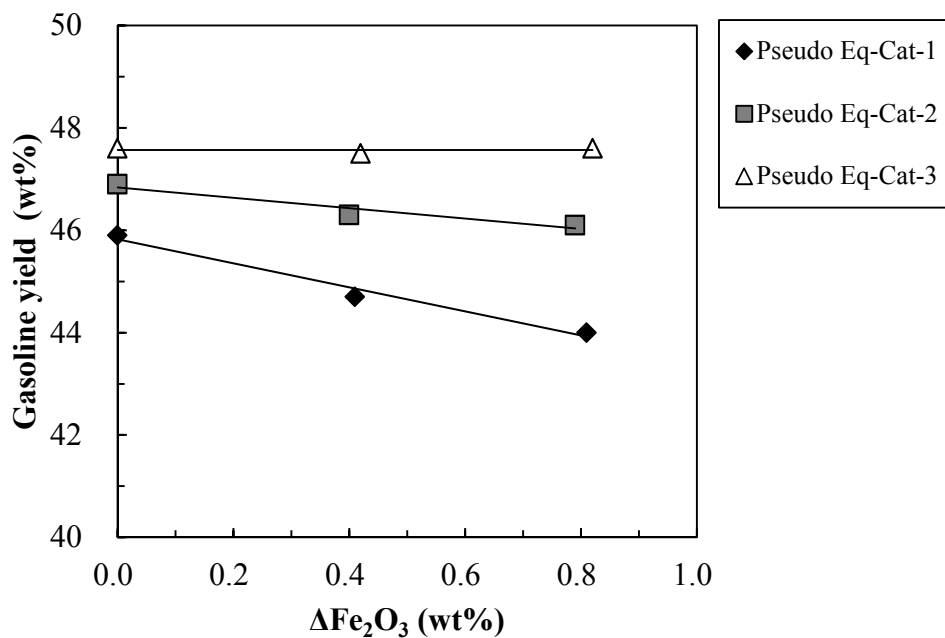


**Fig. 3.8 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and conversion.**

Conversion: @ Cat/Oil=5.00

Conversion=100-HCO

HCO: Heavy cycle oil of fraction over 343°C

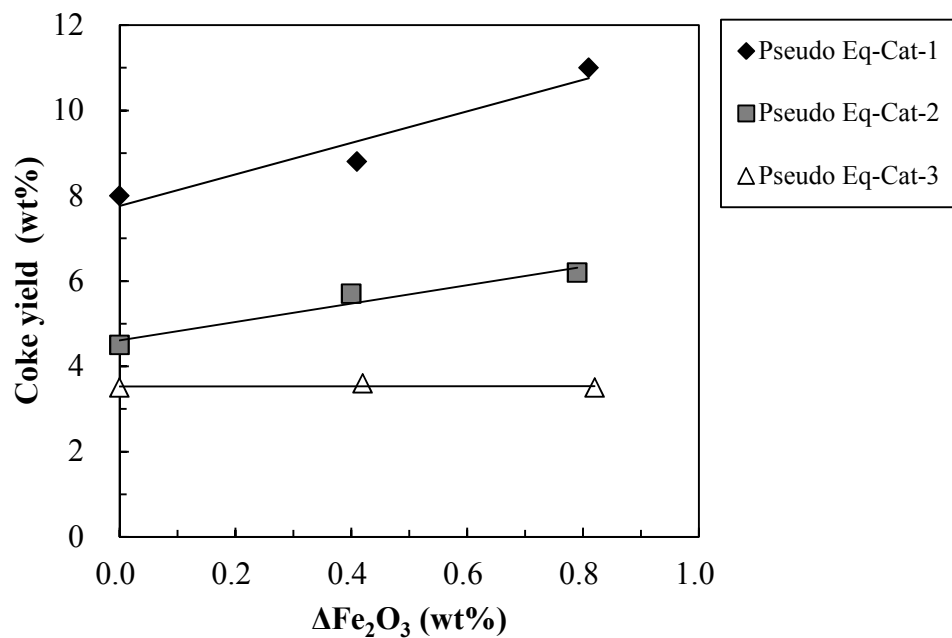


**Fig. 3.9 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and gasoline yield.**

Gasoline yield: @ Conversion 85wt%

Conversion=100-HCO

HCO: Heavy cycle oil of fraction over 343°C



**Fig. 3.10 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and coke yield.**

Coke yield: @ Conversion 85wt%

Conversion=100-HCO

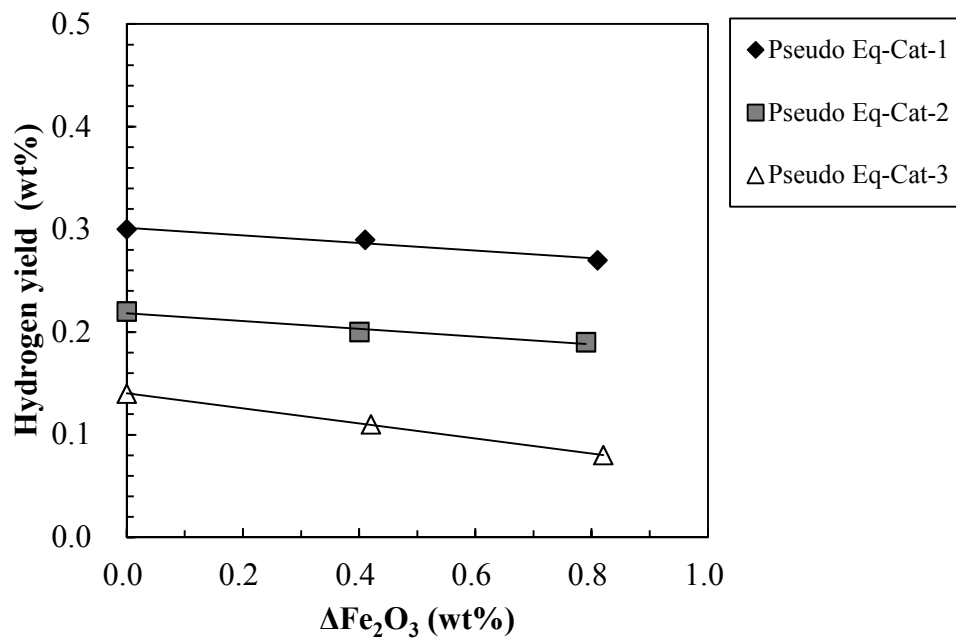
HCO: Heavy cycle oil of fraction over 343°C



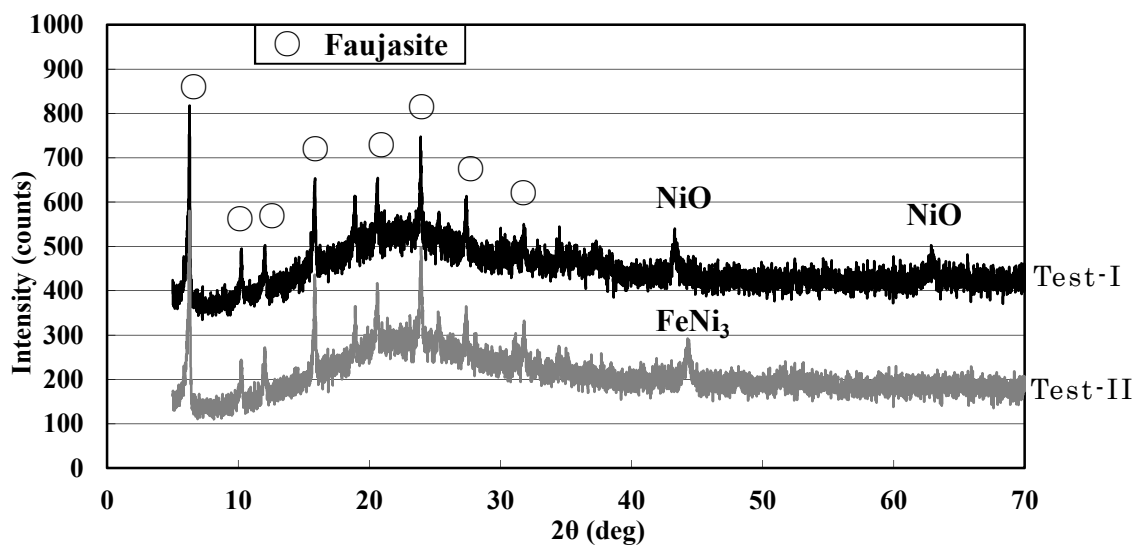
### 3.3.2.2 水素収率

FCC プロセスでは一次反応として接触分解反応の他に、種々の二次反応が生じるが、その一つに脱水素反応がある。脱水素活性の大きい触媒は炭化水素からの水素を脱離することにより水素収率を高くする。ニッケル酸化物は高い脱水素活性を有しているため、ニッケル化合物が酸化物として触媒に堆積することにより水素収率を高める。一方、鉄もニッケルの 1/7 程度の脱水素活性を持つことが知られており<sup>26)</sup>、ニッケル酸化物の堆積量が同じであれば鉄化合物が堆積することにより水素収率が高くなることが考えられる。

鉄化合物堆積量と重質油分解率 85wt%での水素収率を **Fig. 3.11** に示した。鉄化合物堆積量の増加により脱水素反応が増加し水素収率が高まることが予測されたが、いずれの触媒でも水素収率が減少した。ニッケルの脱水素活性は NiO の形態で高いとされているが、水素収率が減少した原因として触媒に堆積した金属酸化物の形態が変化していることが考えられたため、ニッケルおよび鉄化合物を堆積させた触媒で焼成雰囲気を変えて処理した場合の堆積金属化合物の形態を調べた。触媒 (Cat-3) にオクチル酸ニッケルおよびオクチル酸鉄を含浸し、NiO として 2.5wt%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 3.0wt% の堆積触媒を得て、次に空气中 600℃ で 1 時間処理し (Test-I)、さらに N<sub>2</sub> ガス中で 750℃ にて 1 時間処理し (Test-II)、X 線回折でニッケル化合物の結晶形態を調べた結果を **Fig. 3.12** に示す。この結果、Test-I の条件ではニッケルは NiO として存在し、Test-II の条件ではニッケルと鉄の化合物 (FeNi<sub>3</sub>) が形成されることを確認した。擬似平衡化触媒調製時の再生工程では酸素モル分率を下げているため、触媒に堆積したニッケルは鉄と化合物を形成し易い状況であったと考えられる。触媒活性試験で鉄酸化物を堆積した場合に水素収率が減少傾向を示したのは、鉄の存在によりニッケルが鉄と化合物 FeNi<sub>3</sub> を生成し、ニッケル酸化物の脱水素活性を抑制したためと考えられた。



**Fig. 3.11 Relationship between  $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$  and hydrogen yield.**  
 Hydrogen yield: @ Conversion 85wt%  
 Conversion=100-HCO  
 HCO: Heavy cycle oil of fraction over 343°C



**Fig. 3.12 X-ray diffraction of treated Cat-3.**

Pretreatment of Cat-3: Fresh cat-3 was treated at 750°C for 13h under steam, then ferric octoate and nickel octotae were impregnated into cat-3.

Test I: Pretreated cat-3 was calcined at 600°C for 1h in air.

Test-II: After calcinations at 600°C for 1h in air, the catalyst was treated 750°C for 1h in N<sub>2</sub>.

### 3.4 結言

- 1) 商業 FCC 装置内で生じる平衡触媒表面への突起物生成現象を実験室で再現するための擬似平衡化条件について調べた。FCC 触媒による反応と触媒の再生工程を繰り返すことにより触媒粒子表面に鉄化合物が堆積することが分かった。突起物生成には再生工程において酸素分率の低い条件で突起物が生成することが明らかになった。
- 2) 細孔容積の異なる触媒で触媒表面形状を観察した結果、突起物生成は触媒の細孔容積、とくにマクロ細孔が関与していることが明らかになり、細孔容積の大きい触媒では表面に突起物が生成し難いことが分かった。また、細孔容積の大きな触媒は、鉄化合物堆積による触媒活性低下の影響を受けにくいことが分かった。
- 3) ニッケル酸化物が触媒に堆積すると水素収率が増加するが、ニッケル化合物堆積に加え鉄化合物が堆積した場合、水素収率が減少した。これは鉄化合物の存在でニッケルが鉄と化合物( $\text{FeNi}_3$ )を形成し、脱水素活性の高い酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )量が減少したためと考えられた。

## 文献

1. B.R.Mitchell, *Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.*,**19**, 209 (1980).
2. L.A.Gerritsen, H.N.J.Wijngaards, J.Verwoert and P.O'Connor, *Catal. Today*, **11**, 61 (1991).
3. A.W.Haas, W.Suares, and G.W.Young, *AIChE Symp. Series*, **88**, 133 (1992).
4. W.C.Cheng, M.W.Juskelis and Suarez, *AIChE Annual Meeting*, (1992), Miami Beach, FL.
5. 手嶋勝英, 触媒化成技術発表会, **23** (1), 18 (2006).
6. L.A.S.Casali, S.D.F.Rocha, M.L.A.Passos, R.Bastiani, R.D.M.Pimenta, and H.S.Cerqueira, *Fluid Catalytic Cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations*, 148 (2007).
7. *ASTM Standard D3907-80* "Standard Method for Testing Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test".
8. Kayser,J.C., *U.S.Patent* 6,069,012 5/2000.
9. 宮崎英輝, ペトロテック, **30** (3), 223 (2007).
10. K.R.Rajagopalan, X.Zhao, and GD Weatherbee, *ARTC 198*, Singapore.
11. F.J.Passamonti, GPuente, and USedran, *Energy & Fuels*, **23**, 1358 (2009).
12. R.Fletcher, A.Hakli, and P.Imhof, *Oil & Gas J.*, **100** (14), 54 (2002).
13. K.Y.Yung, P.Imhof, and M.Baas, *Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **47** (3), 281 (2002).

14. L T.Boock and Xinjin Zhao, *Prep. Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **41** (2), 367 (1996).
15. S.I.Andersson, T.Myrstad, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **166**, 13 (2007).
16. B.K.Speronello and W.J.Reagan, *Oil & Gas J.*, Jan 30, 139 (1984).
17. AWChester, *Ind.Eng.Chem.Res.*, **26**, 863 (1987).
18. M.L.Occelli, P.O'Connor, "*Fluid Cracking Catalysts*" eds. by J. A. Rudesill and A. W. Peters, *Marcel Dekker Inc.*, 71 (1998).
19. T.F.Petti, D.Tomczak, C.J.Periera, W.C.Cheng, *Appl. Catal. A: General*, **169**, 95 (1998).
20. M.L.Occelli, P.O'Connor, "*Fluid Cracking Catalysts*" eds. by G.L.Woolery, M.D. Farnos, A.R. Quinones, and A. Chin, *Marcel Dekker Inc.*, 51 (1998).
21. L.A.Gerritsen, H.N.J.Wijngaards, J.Verwoert and P.O'Connor, *Catal. Today*, **11**, 61 (1991).
22. A.W.Haas, W.Suares, and G.W.Young, *AIChE Symp. Series*, **88**, 133 (1992).
23. 特許第 3527036 号
24. 化学大辞典編集委員会編, *化学大辞典 3*, 共立出版, pp.923.
25. P.T.Carter and M.Ibrahim, *J. Soc. Glass. Technol.*, **36**, 156 (1952).
26. W.L Nelson, *Oil & Gas J.*, Oct.23th, 143 (1961).

## 第 4 章 結論

### 4.1 本研究のまとめ

近年の FCC 原料油の重質化にともない、油中の鉄化合物含有量の増加が、平衡触媒への鉄酸化物堆積の増加を招いて、装置内の触媒循環における流動性の低減や分解率や収率の低下などが報告されている。

本研究では、まず鉄化合物の多い原料油を処理している FCC 装置から採取した平衡触媒を使用し、触媒の流動性悪化の原因とされる触媒のかさ密度低下現象の原因について調べた。また、鉄化合物堆積時の触媒分解活性低下事象を解明するための検討を行った。次に、鉄化合物堆積による突起物生成や細孔閉塞による性能悪化を防ぐための触媒を開発するための基礎的取り組みとして、平衡触媒に見られる突起物生成ができる条件について実験室で擬似平衡化実験を行った。また、確立した擬似平衡化条件下にて、細孔容積の異なる触媒を使用して鉄化合物を堆積させて、分解活性および収率へのその堆積量の影響を調査し、鉄化合物堆積による触媒への影響を受けにくい触媒開発の方向性について考察した。

まず、FCC 装置から得られた鉄化合物が多く堆積した平衡触媒を使用し、触媒のかさ密度低下要因を考察するにあたり酸化鉄の形態を磁化率と関連付けて調べた。触媒粒子表面に堆積した鉄化合物は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  となっていることがわかり、鉄化合物堆積時の触媒の磁化率増加が強磁性物質である  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に起因することが考えられた。鉄化合物堆積量増加と磁化率には正の相関があり、かさ密度低下の原因は従来から議論されている触媒粒子表面に生成する突起物による充填密度低下によるものの他に、磁化率の増加による触媒粒子間の反発によることが推測され

た。また、鉄化合物堆積時に生じる平衡触媒の活性低下現象の原因を考察するために触媒粒子表面を削り取る前後での触媒活性を測定した。その結果、削り取り後の触媒活性が増加することを確認し、分解活性の低下は鉄化合物堆積が触媒粒子表面の細孔を閉塞することによる原料油の粒子内拡散阻害によるものと結論付けた。以上の平衡触媒を使用した実験結果から、鉄化合物堆積に時に突起物が生成し難く、細孔閉塞が生じにくい触媒設計が重要であると考えられた。

次に、鉄化合物堆積による影響を受けにくい触媒開発を行なうために、実装置と同じような突起物形成を実験室で再現する擬似平衡化触媒条件の探索をおこなった。擬似平衡化は、バナジウム、ニッケルおよび鉄化合物を含む重油溶液を分割して装置内へ供給して、反応～再生工程を繰り返しながら触媒にこれらの酸化物を堆積させる方法よって行った。触媒表面への突起物の形成は、再生時の酸素モル分率が低い条件で起こる傾向にあることが見出された。また、触媒表面への鉄化合物堆積と触媒細孔閉塞の関係を調べるために、細孔容積の異なる触媒を使用して擬似平衡触媒を調製した。その結果、細孔容積の小さい触媒では突起物生成がみられたのに対し、細孔容積の大きい触媒では突起物の生成が少ないことが観察された。また、得られた擬似平衡触媒を使用して重質油分解率への鉄化合物堆積の影響を調べた結果、細孔容積の大きい触媒は鉄化合物堆積の影響を受けにくいことが明らかになった。とくに、細孔容積の小さい触媒は鉄化合物の堆積量の増加時にマクロ細孔(直径 100nm～1,000nm の細孔)容積減少の影響を受けやすい。鉄化合物堆積の影響を受けにくい触媒設計はマクロ細孔容積を大きくすることが重要であることを見出し、触媒開発の方向性を示す指針になるものと結論付けた。



## 4.2 今後の課題

FCC 装置から採取した平衡触媒を使用し、堆積鉄化合物の分布状態や形態を調べることによって、鉄化合物が堆積した触媒で観察される現象について新たな知見が得られたが、鉄化合物が堆積し、最終的な突起物が生成するまでの生成機構についてはまだ明らかになっていない。これについては、本研究で酸素モル分率が低い状態で突起物が生成しやすいことが明らかになっており、鉄の酸化状態が関係していると考えられるが、鉄、バナジウム、ニッケル以外にも原料油にはナトリウムやカルシウム等も含まれており、これらの金属化合物堆積物と触媒成分の影響も併せて調べていくことが必要であり、今後の課題としたい。

本研究で開発した擬似平衡化法は、鉄化合物堆積による平衡触媒での突起物生成を再現することができる方法であり、鉄化合物堆積の触媒への影響を評価する場合に適していると考えられる。今回、鉄化合物堆積時の触媒への影響を異なる細孔容積の触媒を用いて調べた。触媒を構成するアルミナ含有量の違いで突起物の生成し易さに違いがあるとの報告もなされており、今後は触媒成分と鉄化合物堆積時の突起物の生成度合いや分解活性との関係も調べる必要があると考える。

## 論文目録

以下に、本研究の成果にして誌上公表された内容を示す。なお、第2章の研究内容は論文(1)に公表した。

- (1) “Effect of iron compound accumulation on apparent bulk density and catalyst activity of FCC catalyst”,  
S.Arakawa, K.Teshima and M.Watabe, *Sekiyu Gakkaishi (J.Jpn.Petrol.Inst.)*, **54**, (4), 258 (2011).
- (2) “Development of RFCC catalyst”,  
S.Arakawa, 8<sup>th</sup> Japan-China Joint Seminar on Research and Technology for Petroleum Refining, pp.9-14, Nov. (1998).
- (3) “最近の FCC 触媒の特徴と今後の課題”,  
荒川誠治, 第5回流動層シンポジウム, 予稿集, pp.154-159, Dec. (1999).
- (4) “今日の FCC 触媒へのニーズと対応”,  
荒川誠治, *JETI*, **52** (7), 39 (2004).
- (5) “Recent Developments in catalytic solutions for FCC”,  
S.Arakawa, *Prep. XII Refinery Technology Meet*, 136 (2004).
- (6) “原油処理のための希土類置換触媒”,  
荒川誠治, 希土類の材料技術ハンドブック, NTS, 459 (2008).
- (7) “FCC 触媒の最新の開発状況”,  
濱田玲, 荒川誠治, ペトロテック, **31** (11), 12 (2008).
- (8) “RFCC 触媒の最新技術”, 荒川誠治, 矢部慎太郎, 触媒学会編, 触媒技術の動向と展望 2010, 89 (2010).
- (9) “残油の接触分解におけるマトリックスの最適化”, 荒川 誠治,  
増田 立男, 福田 盛男, 69<sup>th</sup> CATSJ Meeting Abstracts: No.2B4,  
Vol.34, No.2, 141 (1992).

## 略号

FCC	Fluid Catalytic Cracking	石油精製プロセスの一つ。 接触分解装置を指す。
Eq-Cat	Equilibrium Catalyst	平衡触媒
Pseudo Eq-Cat		擬似平衡触媒
DSVGO	De-Sulfurized Vacuum Gas Oil	脱硫減圧軽油
DSAR	De-Sulfurized Atmospheric Residue	脱硫常圧残油
LCO	Light Cycle Oil	FCC プロセスで副生する軽油 軽質分解軽油。
HCO	Heavy Cycle Oil	FCC プロセスで副生する重油 重質分解軽油
ACE	Advanced Cracking Evaluation	FCC 触媒の活性評価を行なう小 型流動層接触分解装置
WHSV	Weight Hourly Space Velocity	単位重量の触媒を通過する液の 単位時間当たりの重量
SA	Surface Area	比表面積
PV	Pore Volume	細孔容積

## 謝辞

本研究を遂行する上で、多大なるご指導を賜りました長崎大学大学院工学研究科教授 吉永耕二先生，ならびに九州工業大学大学院工学研究院教授 横野照尚先生に厚くお礼申し上げます。

また，本研究の機会を与えて頂きました日揮触媒化成株式会社小松通郎相談役はじめ幹部の方々に深く感謝いたしますとともに，研究遂行にあたり多々のご協力をいただきました，淵上循氏，増田立男氏，手嶋勝英氏，渡部光徳氏に心よりお礼申し上げます。

2012年9月

荒川 誠治