Thu. Nov 12, 2020

Room A

Heavy oil

[1A01-04] Heavy oil 1

Chair:Iori Shimada(Shinshu University)
9:30 AM - 10:30 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[1A01] Identification of zinc active species in zinc-supported direct desulfurization catalysts

○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Soichiro Tokitsu[1], Syunsuke Takahashi[1], Takamaro Kawai[1], Nobumasa Nakajima[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Catalytic cracking of n-dodecane by β-zeolite mixed catalyst using silica reinforced matrices - Effect of pore structure and acid property-

○Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Catalytic cracking of low-density polyethylene by hierarchical zeolite-containing silica catalyst using curie point pyrolyzer

○Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Partial hydrogenation of naphthalene into tetralin catalyzed by molybdena monolayer on alumina

○Ryosuke Inada[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University Center for Research on Green Sustainable Chemistry）

10:15 AM - 10:30 AM

Heavy oil

[1A05-07] Heavy oil 2

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori University)
10:45 AM - 11:30 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[1A05] Catalyst design by machine learning

○Takayuki Kurogi[1], shingo sakai[1], rei hamada[1] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Catalytic cracking of 3-ring and 4-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in RFCC process

○Iori Shimada[1], Yuta Watanabe[1], Toru Takatsuka[2] （1. Shinshu University, 2. Chiyoda Corp.）

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] New laboratory deactivation method of FCC catalysts

○Norihito Chiyoda[1], Kazuhito Sato[1], Nobumasa Nakajima[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd. Research &Development Center）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Heavy oil

[1A01-04] Heavy oil 1

Chair:Iori Shimada(Shinshu University)

Thu. Nov 12, 2020 9:30 AM - 10:30 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[1A01] Identification of zinc active species in zinc-supported direct desulfurization catalysts

○Shin-ya Suzuki[1], Hikaru Yamada[1], Soichiro Tokitsu[1], Syunsuke Takahashi[1], Takamaro Kawai[1], Nobumasa Nakajima[1], Masaaki Haneda[2] （1. Cosmo Oil Co., Ltd., 2. Nagoya Institute of Technology）

9:30 AM - 9:45 AM

[1A02] Catalytic cracking of n-dodecane by β-zeolite mixed catalyst using silica reinforced matrices -Effect of pore structure and acid property-

○Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

9:45 AM - 10:00 AM

[1A03] Catalytic cracking of low-density polyethylene by hierarchical zeolite-containing silica catalyst using curie point pyrolyzer

○Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

10:00 AM - 10:15 AM

[1A04] Partial hydrogenation of naphthalene into tetralin catalyzed by molybdena monolayer on alumina

○Ryosuke Inada[1], Satoshi Suganuma[1], Etsushi Tsuji[1], Naonobu Katada[1] （1. Tottori University Center for Research on Green Sustainable Chemistry）

10:15 AM - 10:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

亜鉛担持直接脱硫触媒における亜鉛活性種の同定

（コスモ石油*・名古屋工業大学**）○鈴木 伸也*・山田 晃*・時津 総一郎*
・髙橋 駿佑*・川井 尊麿*・中嶋 伸昌*・羽田 政明**

１．緒言

これまでの直接脱硫触媒(直脱触媒)高性能化に向けた技術開発により、我々は担体への亜鉛の添加が直脱触媒のコーク劣化抑制や脱残炭選択性向上に有効であることを見出し、開発触媒にて実証している[1,2]。さらに、これらの添加効果が亜鉛の担体酸点抑制や水素乖離能に起因していることを報告した[3]。しかし、亜鉛がどのような化学種や担持状態で添加効果を発揮しているかについては明らかになっていなかった。本報では、添加効果をもたらす亜鉛活性種の同定を行うとともに、亜鉛の担持状態を確認するため、触媒表面の元素マッピング分析を試みた。

２．実験

亜鉛の化学状態が異なる触媒A～Cを調製した。まず、アルミナ担体に亜鉛を含む溶液を含浸担持し、これを異なる温度で焼成することで、担体A(低温焼成)、担体B(中温焼成)、および担体C(高温焼成)を調製した。次に、担体A～Cにニッケル、モリブデンおよびリンを含む溶液を含浸担持し、亜鉛の化学状態を保持するため、焼成せずに乾燥することで触媒A～Cを調製した(触媒A～Cの組成は同一)。

調製した触媒A～Cについて、ベンチ評価装置を用いた触媒性能評価を行った。原料油には常圧残油または常圧残油と減圧残油の混合油を用い、各運転条件における脱硫活性を比較した。

また、担体、触媒、および使用後触媒A～Cについて、XRD、XPSを用いた亜鉛化学種の同定を試みた。

さらに、亜鉛が触媒表面にどのように担持されているかを確認するために、TEM-EDSによる触媒表面の元素マッピング分析を行った。測定にはJEM-ARM200F ACCELARM(日本電子(株)製)を用い、弊社開発触媒(亜鉛担持直脱触媒)の気相硫化処理品についてマッピング分析を行った。

３．結果および考察

３．１　触媒性能評価

触媒性能評価の結果、触媒AおよびBは同程度の活性であったのに対し、触媒Cは反応速度定数比でおよそ1.1倍の脱硫活性を示した。この結果より、触媒Cの亜鉛はより添加効果を発揮しやすい化学状態であったと推察される。

３．２　亜鉛化学種の同定

XRDまたはXPSによって検出された亜鉛化学種を表1に示す。担体および触媒の状態では触媒表面の亜鉛化学種に違いが見られなかったのに対し、使用後触媒では、最も脱硫活性の高かったCにのみ亜鉛アルミネート($ZnAl_2O_4$)の残存が確認された。このことから、直脱触媒上で活性種として働く亜鉛化学種は、亜鉛アルミネートであると推測される。また、硫化亜鉛(ZnS)の活性は相対的に小さいと考えられる。

表 1. 検出亜鉛化学種

	A(低温焼成)	B(中温焼成)	C(高温焼成)
担体	$ZnAl_2O_4$(XPS)	$ZnAl_2O_4$(XPS)	$ZnAl_2O_4$(XPS)
触媒	$ZnAl_2O_4$(XPS)	$ZnAl_2O_4$(XPS)	$ZnAl_2O_4$(XPS)
使用後触媒	**ZnS**(XRD)	**ZnS**(XRD)	**$ZnAl_2O_4$**(XPS), **ZnS**(XRD)

３．３　亜鉛の担持状態確認

元素マッピング分析結果の一例を図1に示す。この視野では比較的大きな亜鉛の凝集体が検出されており、これは硫黄のマッピングとの重なりから硫化亜鉛と同定できる。さらに、マッピング像上には現れていないが、マッピング像暗部にも亜鉛の分布が検出されており、これが活性種である亜鉛アルミネートと考えられる。亜鉛アルミネートは亜鉛が担体アルミナの格子骨格に取り込まれて生成すると推測されることから、TEM-EDSでも検出が困難な程の高分散状態で存在していると考えられる。

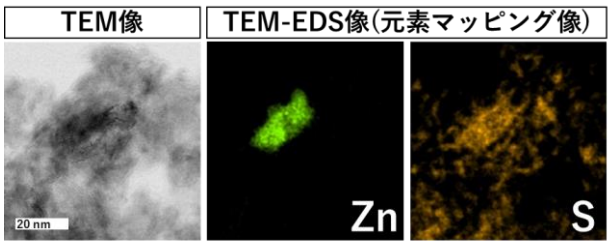

図 1. TEM-EDS による元素マッピング分析結果

1) Nakajima, N., *et al.*, *Jpn. Petrol. Inst.*, **56**, (6), 388(2013).
2) 飯塚ら, 第47回石油・石油化学討論会 2C03, 2017
3) 鈴木ら, 第49回石油・石油化学討論会 1D01, 2019

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

シリカ補強マトリックスを用いた β-ゼオライト混合触媒による *n*-ドデカンの接触分解 —細孔構造と酸特性の影響—

（三重大*・三重県工研**）○松浦真也*,**・橋本忠範*・石原　篤*

1．緒言

重質留分を燃料油等へ転換する接触分解プロセスでは，高活性なゼオライトとマトリックス成分等を混合した触媒が用いられている．ゼオライトは細孔径が小さいため，かさ高い分子からなる重質留分の処理において，細孔内部の拡散に不利である．そのため，メソ孔を有するシリカ-アルミナ等がマトリックス成分に用いられている．また，その細孔構造や酸特性が活性や生成物選択性に大きく影響を与えると考えられている．

本研究では，ゲル骨格補強法[1,2]によるシリカ補強アルミナおよびチタニアをマトリックスとして用いるため，新しく調製した β-ゼオライトとの混合触媒を用いて n-ドデカンの接触分解を検討し，これらの細孔構造と酸特性が反応性に及ぼす影響を評価した．

2．実験

シリカ補強アルミナおよびチタニアは，アルミニウムトリ-sec-ブトキシド (ASB) およびチタンテトライソプロポキシド (TIP) を用いてゾル-ゲル法により作製した．得られたゲルをヘキサメチルジシロキサン (HS) -無水酢酸溶液に浸して，シリカ補強を行った．混合触媒は，600 ℃で 3 h 焼成したマトリックス (58wt%)，β-ゼオライト (SiO_2/Al_2O_3 = 37, 26wt%) およびアルミナゾル (Cataloid AP-1, 16 wt%) を混錬，成形し，600 ℃で 3 h 焼成した．触媒名は，HMDS (mol)/ ASB または TIP (mol)× 100 で補強量，A (アルミナ)，T (チタニア) で原料を示し，これらを組合せて示す．例として，A-200HS の場合，HS/ ASB= 2 (mol/ mol) で作製したシリカ補強アルミナを示す．混合触媒は，MAT と記した後，マトリックス名，末尾に β を記して示す．触媒の特性評価は，XRD，XRF，窒素吸脱着，NH_3-TPD および TGA (コーク定量) を測定して行った．

接触分解には固定床流通式反応装置を用い，触媒 1 g，500 ℃，n-ドデカン (約 1.33 ml/ min)，80 秒間の条件で行った．その後，窒素 (30 mL/ min) を流して生成物を回収し，GC-FID で分析した．

3．結果および考察

XRD 測定により β-ゼオライトの構造を，窒素吸脱着測定によりミクロ孔とメソ孔を有することをそれぞれ確認した．また，用いるマトリックスによる混合触媒の違いとして，アルミナ混合触媒の方がより大きなメソ孔を有しており，高温側に NH_3-TPD の脱着ピークが見られた．

作製したすべての混合触媒と β-ゼオライト単独について，転化率に対して窒素吸脱着測定による細孔特性をプロットした結果，全細孔容積とメソ孔容積に強い相関 ($R^2 = 0.82$) があった．また，作製した混合触媒の転化率と NH_3-TPD 結果をプロットした結果においても，比較的強い相関 ($R^2 = 0.74$) があった．Fig. 1 にメソ孔容積と NH_3-TPD の積に対して転化率をプロットした．メソ孔容積と酸点量を組合せたことにより，相関係数が上昇した．以上のことから，*n*-ドデカンの接触分解において，マトリックスのメソ孔および酸点量が反応物の一次分解に有効に作用し，反応物のゼオライトへの拡散性が向上し，転化率の向上をもたらしたと考えられる．

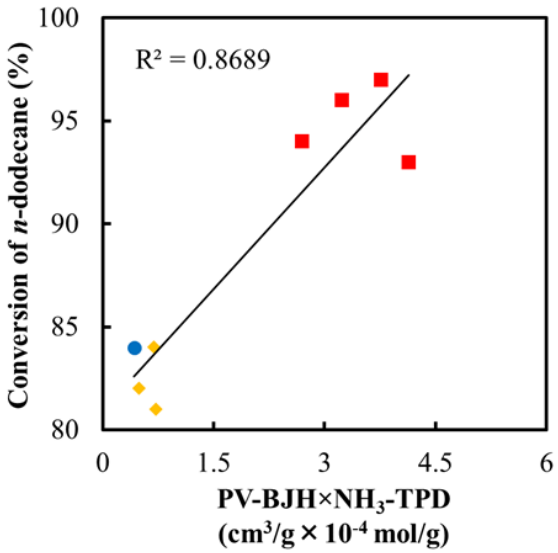

Fig. 1 Plots of conversions of n-dodecane against the product of pore volume in BJH and NH_3-TPD. (■,◆ and ● show alumina mixed catalyst, titania mixed catalyst and β-zeolite single, respectively)

4．総括

シリカ補強マトリックスを用いた混合触媒は，細孔径が大きく，NH_3 脱着量が多いほど，高転化率を示し，マトリックスの細孔特性や酸特性が混合触媒の転化率向上に対する寄与が大きいことを確認した．

1) A. Ishihara, H. Oono, T. Hashimoto, H. Nasu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **233** (2016) 163-170.
2) A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **194** (2019) 106116

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

キュリーポイント･パイロライザーを用いたゼオライト含有シリカ階層構造触媒による低密度ポリエチレンの接触分解

（三重大*・三重県工研**）○松浦真也*,**・橋本忠範*・石原　篤*

１．緒言

低密度ポリエチレン (LDPE) は，代表的な汎用プラスチックであり，容器や梱包資材等に広く利用されている．しかし，製品寿命が短いものも多く，リサイクルによる石油資源の有効活用が求められている．当研究室では，ゲル骨格補強 (GSR) を用いた階層構造触媒が，重質炭素資源 (AR, VGO や大豆油) の接触分解に有効であることを報告してきた[1-4]．本研究では，LDPE を石油化学原料に転換するため，GSR 法によりゼオライト含有シリカ階層構造触媒を調製した。この触媒を用いた LDPE の接触分解をキュリーポイント・パイロライザー (CPP) 法により検討し，触媒活性および生成物選択性を評価したので報告する．

２．実験

ゼオライト含有シリカ階層構造触媒は，主活性成分の各種ゼオライト (Y, ZSM-5, β)，オルトケイ酸テトラエチル (TEOS)，エタノール，イオン交換水および 2-プロパノールを用い，ゾル-ゲル法により作製した．また，GSR 法の補強溶液にヘキサメチルジシロキサン (HS) -無水酢酸溶液を用いた．作製した触媒は，600 °C，3 h で焼成した．触媒名は，HS/ TEOS (mol/ mol)× 100 で補強量，S (シリカ) および HS で原料，末尾にゼオライトの種類を示す．S-100HS-Y(5.5)は，HS/ TEOS= 1 のモル比で，触媒中に SiO_2/ Al_2O_3 = 5.5 の Y-ゼオライトを含む，ゼオライト含有シリカ階層構造触媒である．また，比較のため，カオリンと各種ゼオライトを混合した触媒を作製し，MAT(Kaolin)-Y(5.5)のように示す. 作製した触媒のゼオライト含有量は，いずれも 26 wt.%である．

触媒の特性評価は，XRD, 窒素吸脱着, NH_3-TPD および TGA (コーク定量) 測定により行った．

接触分解は，LDPE (粉末, Alfa Aesar) 0.2 mg と触媒 1.0 mg をパイロホイル (F590) に包み，CPP (JCI-22) にセットし，590 °C, 5 秒間の条件で行った．分解生成物は，He (0.6 MPa) により直接 GC に導入し，FID で検出した．

３．結果および考察

XRD 測定により各種ゼオライトの構造を，窒素吸脱着測定によりミクロ-メソ孔の階層構造を有することをそれぞれ確認した. また，最大で 5 cm^3/ g, 50 nm の大きなメソ孔の形成を確認した．

Table 1 に CPP 法による LDPE の接触分解の結果を示す．Y およびβゼオライト含有シリカ階層構造触媒は，ゼオライトが 26 wt.%しか含まれていないが，ゼオライト単独と比較して，転化率は高かった．これは，メソ孔にゼオライトが分散されたことで，LDPE の熱分解生成物がゼオライト上で効率的に反応したためと考えられる．一方，ZSM-5 の場合，強い酸点によりゼオライト単独の転化率は高くなったが，芳香族の選択性は，階層構造触媒の方が高く，低い O/P 比を得た．階層構造触媒の基本的な生成物選択性の傾向は，用いるゼオライトの特性が反映されたが，芳香族の選択性が高い ZSM-5 以外は，階層構造により水素移行反応が抑制され，ガソリンの O/P 比が向上した．カオリン触媒は，大きなメソ孔が存在せず，酸点も希釈され，いずれも低い転化率となった．

Table 1 Product distribution and some parameters of gasoline fraction.

Catalyst	Product distribution (wt.%)				Parameters in gasoline fraction			
	C1-C4	Gasoline (C5-C11)	C12-C18	Conv. (wt.%)	Olefin / Paraffin	*iso-* / *n-*	multi / single branch	RON
None	29	49	22	22	4.44	0.11	1.72	84
Y(5.5)	52	48	0.6	64	0.31	4.21	0.07	90
MAT(Kaolin)-Y(5.5)	37	60	3	32	1.74	1.72	0.45	93
S-100HS-Y(5.5)	50	49	1	74	0.61	3.63	0.10	93
S-200HS-Y(5.5)	50	49	1	64	0.79	2.98	0.14	93
ZSM-5(24)	60	40	0.3	97	2.90	2.58	0.23	102
MAT(Kaolin)-ZSM-5(24)	58	38	4	38	4.38	1.42	0.30	100
S-100HS-ZSM-5(24)	63	34	2	42	2.72	1.02	0.26	101
S-200HS-ZSM-5(24)	62	38	0.3	62	1.76	1.97	0.19	103
β(37)	56	44	0.4	51	2.20	2.32	0.16	98
MAT(Kaolin)-β(37)	49	49	2	48	2.76	2.16	0.24	97
S-100HS-β(37)	58	41	0.7	61	2.53	2.26	0.14	100
S-200HS-β(37)	55	44	1	56	2.91	2.20	0.18	99

４．総括

ゼオライト含有シリカ階層構造触媒は，大きなメソ孔とミクロ孔の階層構造を有し，ゼオライトの水素移行反応を抑制し，高い O/P 比のガソリンを得た．一方で，ZSM-5 を用いたときは，芳香族の選択性が増加し，O/P 比が減少した．

謝辞　本研究は三重大学工学部同窓会研究助成により行われた．

1)　A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **194** (2019) 106116, 2) T. Sonthisawate, T. Nakanishi, H. Nasu, T. Hashimoto, A. Ishihara, *Fuel Process. Technol.*, **142** (2016) 337-344., 3) A. Ishihara, D. Kawaraya, T. Sonthisawate, H. Nasu, T. Hashimoto, *Fuel Process. Technol.*, **161** (2017) 8-16., 4) A. Ishihara, T. Tsukamoto, T. Hashimoto, H. Nasu, *Catal. Today*, **303** (2018) 123-129.

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

モリブデン酸化物モノレイヤーを触媒とするナフタレンからテトラリンへの部分水素化反応

(鳥取大) ○稲田凌介（いなだりょうすけ），菅沼学史（すがぬまさとし），辻悦司（つじえつし），片田直伸（かただなおのぶ）

1. 緒言

化成品や燃料として利用できるベンゼン誘導体を高い収率，少ない水素消費量で製造するため，我々はアルキルナフタレンを脱アルキル化しナフタレンと長鎖アルカンに分離し [1]，得られたナフタレンを部分水素化してテトラリンへ変換後，開環してベンゼン誘導体へと変換する [2]方法を研究している．ナフタレンの部分水素化には Mo 含有触媒が活性であることが知られているが，活性点の構造などは明らかになっていない．本研究では 2 種の Mo 源を Al_2O_3 上に担持し，表面 Mo 種の構造とナフタレン部分水素化に対する触媒活性の関係を調べた．

2. 実験

$H_3PMo_{12}O_{40}$ または$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 水溶液を γ-Al_2O_3（JRC-ALO-6，触媒学会）に含浸し，空気中 500 ºC で 4 h 焼成して触媒を調製した． $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ から調製した触媒を aMo, $H_3PMo_{12}O_{40}$ から調製した触媒を hPMo と表記する．担持量は投入 Mo 原子数を表面積で割り，atom nm^{-2} の単位で表す．表面の Mo 種による被覆率は表面積およびベンズアルデヒド-アンモニア滴定（BAT）によるベンゾエート種の吸着量測定から解析した [3]．反応はステンレス管に触媒 0.05 g を詰め，300 ºC で 0.1 MPa の水素 134 mmol min^{-1} 流中で 1 h 前処理後，300 ºC で 4.0 MPa の水素 134 mmol min^{-1} 流中で 5 wt%ナフタレンーデカン混合溶液を 1.6 g h^{-1} で流通させて行った．

3. 結果と考察

XRD では aMo, hPMo とも 5 atom nm^{-2} を超えると MoO_3 凝集体が観察された．図 1 に示すように既報 [4]と同様, aMo では 5 atom nm^{-2} で被覆率（⧋）が 60 %以上に達し，MoO_3 モノレイヤーが表面の大半を覆うことがわかった．ただし 9 atom nm^{-2} ではさらに被覆率が増加したことから，5 atom nm^{-2} で均一な厚さを持つモノレイヤーが完全に表面を覆ったのではなく一部の Mo は他の構造を形成して被覆に寄与しておらず，さらなる担持で残り表面の一部が覆われたと考えられる．hPMo では Mo が少ない領域で Mo 量に比例して被覆率（△）が増大し，外挿すると 3 atom nm^{-2} で被覆率 100 %に達する挙動を示し，また 5 atom nm^{-2} で aMo より高い被覆率を示したことから，hPMo では被覆するのに必要な Mo 量が aMo に比べて少ないことがわかる．$H_3PMo_{12}O_{40}$ は Al_2O_3 上で Mo と P の単独酸化物に分解する [5]ので，Mo と P の酸化物種が混在するモノレイヤーが表面を覆ったと推測される．aMo より hPMo の方が少ない Mo 量で被覆したのは，hPMo では P 酸化物種も被覆に寄与していることに加え，ヘテロポリアニオンと Al_2O_3 表面の親和性が強く，調製過程で均一な薄層を作ったためと推測される．ナフタレン部分水素化活性は Mo 担持によって発現し，転化率は両触媒ともに 5 atom nm^{-2} まで増加し，さらに Mo を担持した 10 atom nm^{-2} では 5 atom nm^{-2} と同程度であった．テトラリン選択率はいずれも 5 atom nm^{-2} で最大を示したことから, 本反応には P の有無にかかわらず Mo モノレイヤー種が活性と考えられる．aMo ではさらに Mo を増やしても活性は変化しなかった．$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ の含浸では MoO_3 モノレイヤー上に 2 層目は形成せず表面積の小さな Mo 酸化物凝集体を独立に形成する [4]ため，活性なモノレイヤーは覆われなかったと推測される. 反応中には Mo 種が還元・水素化・炭素化されている可能性もあるが，Al_2O_3 上で MoO_3 モノレイヤーを還元しても薄層構造が保たれることはわかっている [6].

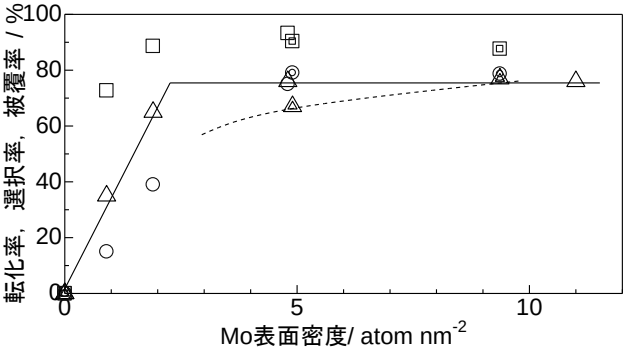

図 1 hPMo(△, ○, □), aMo(⧋, ◎, ⧈) 上の Mo 表面密度に対する被覆率(△, ⧋), 流通時間 2-5 h の平均転化率(○, ◎), テトラリン選択率(□, ⧈)の関係

謝辞　本研究の一部は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた．また別の一部は JSPS 科研費 16H04568 の助成を受けた．

1) N. Katada et al., *Appl. Catal. A: Gen.*, **530**, 93 (2017).
2) K. Nakajima et al., *React. Chem. Eng.*, **5**, 1272 (2020).
3) M. Niwa et al., *J. Phys. Chem.*, **89**, 3869 (1985).
4) Y. Matsuoka et al., *J. Phys. Chem.*, **94**, 1477 (1990).
5) L. Conceicao et al, *RSC Adv.*, **9**, 23470 (2019).
6) Y. Okamoto et al, *Appl. Catal., A: Gen.*, **170**, 315 (1998).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

Heavy oil

[1A05-07] Heavy oil 2

Chair:Satoshi Suganuma(Tottori University)

Thu. Nov 12, 2020 10:45 AM - 11:30 AM Room A (3F/Conf. Room A4)

[1A05] Catalyst design by machine learning

○Takayuki Kurogi[1], shingo sakai[1], rei hamada[1] （1. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.）

10:45 AM - 11:00 AM

[1A06] Catalytic cracking of 3-ring and 4-ring polycyclic aromatic hydrocarbons in RFCC process

○Iori Shimada[1], Yuta Watanabe[1], Toru Takatsuka[2] （1. Shinshu University, 2. Chiyoda Corp.）

11:00 AM - 11:15 AM

[1A07] New laboratory deactivation method of FCC catalysts

○Norihito Chiyoda[1], Kazuhito Sato[1], Nobumasa Nakajima[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd. Research &Development Center）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

機械学習による触媒設計

（日揮触媒化成株式会社）○黒木　孝行・酒井　伸吾・濱田　玲

1.　緒言

機械学習とは既存のデータの解析によりパターンや特徴を見出す技術で、最近ではマーケティング、金融、医療など様々な分野で利用されている。当社でもこの技術を製品開発に利用する取り組みを行っており、当社の石油精製用触媒製品の一つである FCC（流動接触分解）触媒の設計について機械学習を適用した事例を報告する。FCC は常圧残油や減圧軽油等の重質油からガソリンなど付加価値の高い軽質油を生産する装置である。FCC の運転ターゲットは市況の変化等によりガソリン最大化やプロピレン最大化など大きく変化するため、最適な触媒をタイムリーに提供することが触媒メーカーの責務である。従来、FCC 触媒の設計は触媒を構成するゼオライトや活性アルミナなどの機能材料を試行錯誤で最適化してきたが、今回機械学習の活用を検討した結果、原料油や運転条件が異なる場合においても、最適な触媒をスピーディーに設計することが可能となった。

2.　実験および結果

2-1. 機械学習による FCC 触媒性能の予測

まず活性や選択性といった触媒性能を機械学習によって予測することから始めた。学習には Pilot 評価を行った約 1,000 件の FCC 触媒に関するデータを使用した。これらのデータに対して動径基底関数を用いた応答曲面法による学習を行った。応答曲面法とはサンプリング点間を数学モデルで近似する補間法である。この方法で学習したモデルを用いて 15 件の追加実験データの各収率を予測し、実験値と比較した（図 1）。

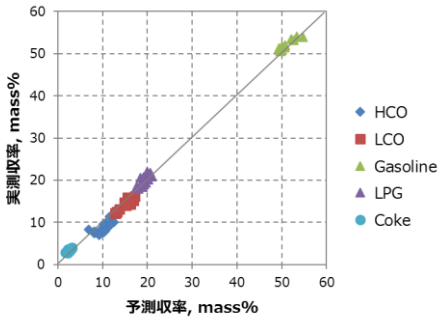

図 1. 予測精度検証結果

その結果、各生成物収率の予測値は実験値をよく再現できており、数学モデルの予測精度が良好であることを検証した。

2-2. 構築したモデルによる触媒設計

次に機械学習により構築した数学モデルを使用して触媒設計を行った。FCC の一般的な運転ターゲットである液収率最大化はガソリン最大、ドライガス最小、ボトム最小、コーク最小という複数の目的を同時に満たすことで達成されるが、これらは互いにトレードオフの関係にある。そこで、最適な触媒を設計するために、遺伝的アルゴリズムを用いて数学モデルによる仮想実験を繰り返しながら、複数の性能を最適化した。仮想実験した多数のデザインの中からトレードオフとなる限界ライン上のデザインを選定し、従来手法で設計した触媒と実験により性能を比較した（図 2）。

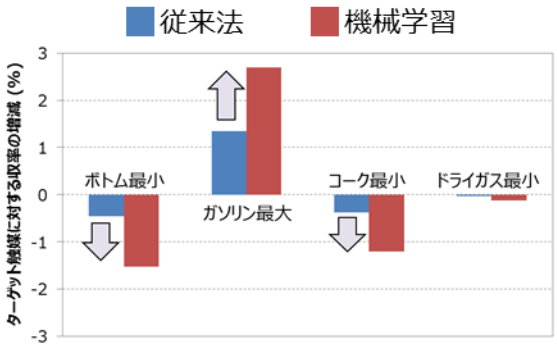

図 2. 従来法と機械学習による触媒設計の比較

機械学習を用いて設計した触媒は、従来の経験に基づいて設計した触媒よりも各収率の改善幅が大きく、より高性能であった。このことから機械学習の有効性が示された。

3.　まとめ

機械学習による触媒設計は、従来手法では到達困難なレベルまで性能を最適化することを可能にした。また、性能がトレードオフとなる限界ラインが可視化されるため、既存技術の組み合わせで達成可能な性能が明確になり、新世代触媒の開発促進につながることも期待できる。

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

RFCC プロセスにおける 3 環芳香族及び 4 環芳香族の分解反応

（信州大*・千代田化工**）○嶋田 五百里*・渡邊 勇太*・高塚 透**

1. 緒言

石油精製において、重質油は残油水素化脱硫（RDS）プロセス及び残油流動接触分解（RFCC）プロセスを経て軽質油へと転換される。ここで、重質油中に多く含まれる多環芳香族は難分解性であり、その転換には RDS プロセスでの芳香環の水素化と RFCC プロセスでの飽和環の分解が不可欠とされている。しかし、RDS プロセスで全ての多環芳香族が水素化されるわけではなく、また RFCC プロセスの反応でも多環芳香族が生成することから、現状の RFCC プロセスでは多環芳香族を多く含む分解軽油（LCO）や分解残油（CLO）が副生しており、その有効活用が求められている。一方、RFCC プロセスで多環芳香族を分解することができると、LCO や CLO の生成を抑制でき、重質油の効率的な利用につながる。

我々は外部水素を導入しない非水素雰囲気下の RFCC プロセスで多環芳香族を分解することを目指し、RFCC プロセス内で進行する水素移行反応に着目して研究を行ってきた。これまでに、水素移行反応活性の強い触媒を用いて 3 環芳香族とパラフィンの混合接触分解を検討した結果、非水素雰囲気下での 3 環芳香族の分解を確認した [1]。本研究では研究対象を 4 環芳香族の分解にまで拡張するとともに、水素供与体の種類が多環芳香族の分解に及ぼす影響を調査し、詳細な反応機構の解明と分解促進に取り組んだ。本予稿では特に水素供与体の種類の影響について紹介する。

2. 実験

触媒には工業用 RFCC 平衡触媒を用いた。この触媒の主成分は希土類金属担持 USY 型ゼオライトで、強い水素移行反応活性を有する。

3 環芳香族のモデル物質として 9–メチルアントラセン（9–MA）を用い、水素供与体のモデル物質としてナフテン類のテトラリン（Tet）、パラフィン類の *n*–ヘキサデカン（*n*–C_{16}）、アルキルベンゼン類のドデシルベンゼン（DDB）を用いた。また、水素供与能を持たない不活性成分としてトルエン（Tol）を用いた。これらの原料を混合し、固定床反応器に供給して反応試験を行った。反応は N_2 雰囲気下で行い、反応温度 500 °C、ガス空間速度（GHSV）0.8 – 4.8 s^{-1}、通油時間 75 s とした。生成物は GC–TCD と GC–FID を用いて分析した。

3. 結果および考察

9–MA と Tet、*n*–C_{16}、DDB、Tol の混合接触分解における 3 環芳香族転化率とコーク収率を図 1 に示す。Tet を混合した場合には反応初期から極めて高い 3 環芳香族転化率を観測した。*n*-C_{16} を混合した場合には、*n*-C_{16} の分解・環化・脱水素化の進行に合わせて 3 環芳香族が水素化され、転化率が徐々に上昇すると理解できる傾向が見られた。また、DDB を混合した場合には、*n*-C_{16} を混合した場合をやや上回る程度の 3 環芳香族転化率が得られた。いずれの水素供与体を用いてもコーク生成は少なく、3 環芳香族は単環芳香族や 2 環芳香族に分解されたと考えられる。一方、Tol を混合した場合にも滞留時間増加に伴い 3 環芳香族転化率が増加したが、その大部分はコーク生成に起因した。この結果より、水素供与体との混合接触分解が 3 環芳香族分解促進とコーク生成抑制に有効であることが確かめられた。

RDS プロセスでは一部の芳香環が水素化されナフテン環が生成することが知られている。ナフテンからの水素供与により RFCC プロセスでの多環芳香族の分解が進行することが確認できたことから、RDS プロセスは単なる RFCC プロセスの前処理に留まらず RFCC プロセスへの水素導入という役割も担うことが示唆される。また、重質油原料に含まれるパラフィン類や芳香環側鎖も水素供与能を持つことが確かめられた。これらの結果から、RDS/RFCC 全体最適化のためには成分間での水素の授受を考慮する必要があると考えられる。

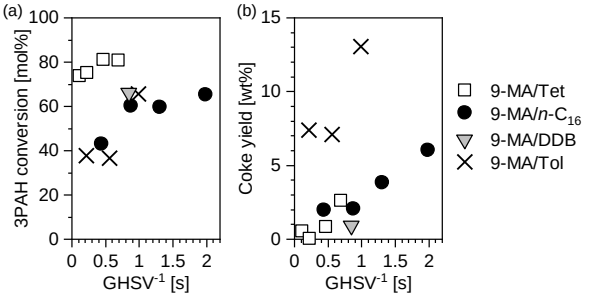

図 1　9–MA と Tet、*n*–C_{16}、DDB、Tol の混合接触分解における(a)3 環芳香族転化率と(b)コーク収率。9-MA と水素供与体の混合比は 20:80（モル比）。反応温度 500 °C。

謝辞

本研究は（一財）石油エネルギー技術センターの革新的石油精製技術のシーズ発掘事業の支援を受けた。

1) I. Shimada, K. Takizawa, H. Fukunaga, N. Takahashi, T. Takatsuka, *Fuel*, **161**, 207 (2015).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.

FCC 触媒の新規強制劣化方法

（コスモ石油）○千代田 範人（ちよだ のりひと）・佐藤 一仁（さとう かずひと）・中嶋 伸昌（なかじま のぶまさ）

1. 緒言

FCC(Fluid Catalytic Cracking)触媒は、触媒再生時に原料油中に含まれる重金属(Ni, V 等)や高温水蒸気により分解活性が低下する。このため、商業装置では内部の触媒の一部と新触媒を定期的に置換し、分解活性を一定に保つ運用を行う（この状態での装置内部の触媒を平衡触媒という）。

実験室における FCC 触媒評価は平衡触媒に近似させる必要があり、予め Ni, V を担持し高温水蒸気と接触させる強制劣化処理を行う。強制劣化に関しては、様々な方法[1),2),3)]が提案されているが、簡便な方法で平衡触媒を再現することは難しい。

これまでに我々は、Hansen 溶解度パラメーター（HSP 値）[4)]を用いて Ni 担持方法を改良し、平衡触媒と同等の Ni 分布を持つ強制劣化触媒を調製できることを報告した[5)]。

本報では、新規強制劣化方法で調製した触媒が平衡触媒と同等の活性を示すことを見出した結果を報告する。

2. 実験

触媒は弊社開発 FCC 触媒を使用した。基準として同触媒を使用した四日市製油所 FCC 装置の平衡触媒を用いた。強制劣化触媒は以下の方法で調製した。

2-1. 金属担持

従来法は、Mitchell 法[1)]に準じて、オクチル酸 Ni, V を用いて平衡触媒と同量の Ni, V を含浸担持した。

新規法は、既報[5)]の通り、選定した溶剤を事前に浸漬後、オクチル酸 Ni, V を用いて含浸担持した。

いずれの触媒も 90℃、30 分乾燥させた後、600℃、2 時間、空気雰囲気下で焼成を行った。

2-2. 水熱劣化処理

水熱劣化処理は、以下の 2 種の方法で実施した。

① 100%水蒸気雰囲気

② Cyclic Propylene Steaming (CPS) 法[2)]

処理温度と時間は平衡触媒と同等の分解活性になるように調整を行った。

2-3. 触媒活性評価

触媒活性評価は ACE-MAT 装置を用いた。生成油中の 28℃～190℃をガソリン、190℃以上を LCO、350℃以上を SLO 得率とした。また、転化率は、「100-(LCO+SLO 得率)」(mass%)として算出した。

3. 結果

図 1 に FCC 触媒粒子内部の分布を EPMA で確認した結果を示す。新規法では、平衡触媒と同様に粒子外縁部に Ni が偏在していることが確認できる。

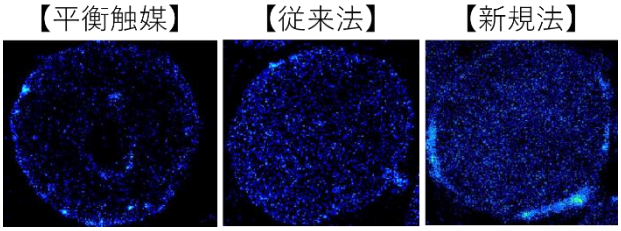

図 1　触媒粒子内の Ni 分布

表 1 に ACE-MAT を用いた触媒活性評価結果を示す。従来法では、Ni が粒子内部に分散するため、Ni が持つ脱水素能が強く作用することから、生成物中の H_2 および Coke 収率が高くなる課題があった。

Ni を平衡触媒と同様に粒子外縁部に偏在させることで Ni 金属が凝集し、脱水素能が抑制すると考えたが、粒子分布を模擬するだけでは H_2/Coke 収率を低減できなかった。そこで、商業装置内部の雰囲気を再現するため CPS 法による水熱処理を実施した。

粒子外縁部への偏在と水熱劣化条件を組み合わせることで、H_2/Coke 収率が平衡触媒に近似する強制劣化触媒を得られた。

表 1　触媒活性評価結果

金属担持	平衡触媒	従来法	新規法	新規法
水熱処理	―	100% STM	100% STM	CPS
転化率/ wt%	68.7	67.9	67.4	68.6
H_2 / wt%	0.25	0.49	0.50	0.39
Coke / wt%	4.5	4.9	4.9	4.3

4. 結言

HSP 値を活用することで触媒粒子内の Ni 分布を制御でき、また水熱劣化条件の最適化により平衡触媒に近似した強制劣化触媒を簡便な方法で調製することが可能となった。

1) Mitchell, B. R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,* **19**, 209(1980).

2) Wallenstein, B., et. al., *Appl. Catal. A:General,* **204**, 89(2000).

3) Gerritsen, L. A.., et. al., *Catal. Today,* **11**, 61(1991).

4) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters A User's Handbook Second Edition*, 2007

5) 千代田ら, 第 49 回石油・石油化学討論会, 1D07 (2019).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2020 All rights reserved.