

2価および3価カルボン酸を用いて調製した シリカ-アルミナの接触分解特性



平成 21 年度

三重大学大学院 工学研究科 分子素材工学専攻

根倉 広宇

目次

第一章 序論	1
1-1 接触分解	1
1-2 接触分解触媒	2
1-3 ゼル - ゲル法によるシリカ - アルミナの調製	4
1-4 本研究の目的	6
参考文献	7
第二章 ゼル - ゲルによるシリカ - アルミナの調製と接触分解反応特性	8
～2 価および 3 価のカルボン酸の影響～	
2-1 緒言	8
2-2 実験	11
2-3 結果と考察	14
2-4 結言	17
参考文献	19
第三章 ゼル - ゲルによるシリカ - アルミナの調製と接触分解反応特性	39
～リンゴ酸の添加量とアルミナ含有量～	
3-1 緒言	39
3-2 実験	39
3-3 結果と考察	42
3-4 結言	44
参考文献	46

第四章	接触分解反応におけるシリカ - アルミナのマトリックス特性	61
4-1	緒言	61
4-2	実験	66
4-3	結果と考察	69
4-4	結言	73
	参考文献	74
第五章	接触分解反応におけるシリカ - アルミナのマトリックス特性 ～調製条件・出発原料の影響～	93
5-1	緒言	93
5-2	実験	94
5-3	結果と考察	95
5-4	結言	96
	参考文献	96
第六章	接触分解反応におけるシリカ - アルミナのマトリックス特性 ～ドデカン、ドデセン、メチルナフタレン、VGO に対する反応性～	108
6-1	緒言	108
6-2	実験	111
6-3	結果と考察	112
6-4	結言	114
	参考文献	114
第七章	総括	119
	謝辞	121

第一章

序論

1-1 接触分解

1997 年に京都で開かれた気候変動枠組条約締約国会議に続き、2008 年には洞爺湖サミットが開催され、地球温暖化対策が注目されている。石油製品はほとんどの利用の末、温室効果ガスである CO_2 を排出するため、その依存度を下げるべく、新エネルギーの研究が各国で盛んに行われている。しかし経済産業省が 2006 年に発表した「新・国家エネルギー戦略」では、現在日本において約 50 %である一次エネルギーの石油依存度を、2030 年までに 40 %を下回る水準を目指すとしており、この先も石油依存度の高い状態が続くと考えられる。一方で中国やインド等アジアを中心とし、世界的に輸送用燃料と化学用原料への需要が急増しており、効率的な石油の利用が課題となっている。しかし低コスト油田の枯渇化に伴い、原油中に含まれる重質油が過剰状態にあり、高付加価値の軽質油が不足するという需給の不一致が進行している。それゆえ、この不一致を解消するために高沸点留分を主にガソリンなどの軽質油に分解する接触分解プロセスの更なる開発が求められている。

現在の接触分解プロセスでは、流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking : FCC) 装置が用いられており、触媒を粉末体にすることで反応と再生が効率的に行われている。FCC の主な目的であるガソリン留分の品質評価にはオクタン価という尺度が用いられており、これはガソリンがエンジン内で圧縮された際に生じる異常燃焼によるノッキングの起こりにくさの指標である。従って、ガソリンのオクタン価が高いほど燃焼効率がよく、 CO_2 削減や石油消費の抑制に貢献できる。また近年では石油化学原料の需要が急激に増大していることから、高オクタン価ガソリンと共にプロピレンをはじめとした石油化学原料の同時生産の研究が進められている。

FCC ガソリンのオクタン価を向上させるためにはいくつかのアプローチがある [1]。オレフィンや芳香族などの高オクタン価成分の選択性を上げることや、同じくオクタン価の高い低沸点留分の収量を増大させることである。しかし、重質油処理の観点から見ると、重質油に含まれる多環芳香族を分解するためには水素化が必要であり、これは FCC ガソリン中のオレフィンの減少を導き、ひいてはオクタン価の減少を招く。そこで、水素化することで多環芳香族を分解しつつ、それに伴い得られるパラフィンの分子構造を多分岐化することによってオクタン価を補う方法も、ひとつの有用なアプローチであると考えられる。

1-2 接触分解の触媒

1) 接触分解の変遷

接触分解は1936年、フランスの化学者である Houdry らが初めて商業的規模で成功させたが、このころの触媒は天然の活性白土であり、まもなくより高活性の合成シリカ-アルミナに変わった。1960年代後半に、結晶性のアルミノケイ酸塩、またはゼオライトの応用により、非晶質のシリカ-アルミナに比べ、高活性でより良い安定性とガソリン選択性を示したゼオライト系触媒が開発され、接触分解は大きく進展した。そして非晶質のシリカ-アルミナと当時用いられていた活性なマトリックスは用いられなくなっていた。ゼオライト系触媒で唯一不利益であったのは、生成物のオレフィン率が低かったため、オクタン価が低かったということであった。しかし当時は、それほど深刻問題とされなかった。

触媒が激的に変わったことによって、その細孔分布も大きく変化し、そのことが大きな炭化水素分子に対する細孔に影響を及ぼした。先に述べたように、ガソリン等の軽質な生成物の需要が高まる中で、今日では先細りの重油の市場と一体化され、多くの関心が残油のようなより重質な原料油の分解に注がれている。これら重質油にはゼオライトの小さい細孔には導入されないことにより、分解されない大きな分子構造を持つ炭化水素が多く含まれる。そこでより大きな細孔を持つ活性なマトリックスが再び多くの注目を集めている。

これまで述べてきたように接触分解触媒には固体酸触媒が用いられているが、固体中に存在するプロトンは溶液中のように自由に動き回ることができないため、その酸性質は「酸量」と「酸強度」で表される。以下に典型的なアルミノケイ酸塩の酸点と接触分解の反応機構について述べる。

2) 酸性質と反応機構

アルミノケイ酸塩の酸点は4価のシリカ骨格に3価のAlが同型置換することによって生じる正電荷の不足を補う形としてAl付近にプロトンが存在するブレンステッド酸点と、このプロトン部分がさらに脱水されたルイス酸点が存在する。接触分解反応の機構は、触媒上の酸点上で形成されるカルベニウムイオンの化学によって代表される。主な反応ルートを図1に示した [2]。接触分解反応で特に重要なカルベニウムイオンの反応は、クラッキング、水素移行および異性化反応である。クラッキング生成物の最終組成は、これらの様々な競争反応の相対速度に依存する。クラッキングは、相対的に強い酸点上でのみ進行する。これらの酸点上ではカルベニウムイオンの骨格異性化は速い速度で進行する [2]。分岐した3級カルベニウムイオンは直鎖状の1級や2級のカルベニウムイオンより安定である。そのため、このクラッキングと異性化の組み合わせは主に分岐した生成物を生成することになる。このことは、分岐した生成物が直鎖の生成物よりオクタン価が高いことから、接触分解反応の好ましい側面といえる。

長鎖の炭化水素は短鎖の炭化水素に比べて反応性が高く、クラッキング反応の速度は鎖の長さが短くなるにつれて減少し、三級カルベニウムイオンが形成できなくなると反応は非常に遅くなる。クラッキング反応は、水素供与体からカルベニウムイオンへの水素移行で終わる。炭化水素はそれ自身水素供与体と成りうるが、中でもナフテンは水素供与能が高く、水素を供与して、自身は芳香族あるいはコークとなる。水素、すなわち H^- を供与した炭化水素は、自身がカルベニウムイオンを形成するのでクラッキング反応の連鎖が伝播していくことになる。一般に水素移行反応はクラッキングや異性化反応に比べて触媒上の酸強度の影響を受けない [3]。しかし、この水素移行反応は、酸点の密度 [4] や水素供与体の濃度 [5] の影響を強く受ける。水素移行反応の好ましくない面は、オレフィンの割合を低下させ、FCC ガソリンの RON 値を低下させることである。それでも生成したガソリンの安定性を増加させるため、すなわち過分解やジオレフィンの生成を抑えるには、水素移行活性は欠かせないのである。さらに接触的なコーク生成は、カルベニウムイオン中間体を経て進行する。クラッキングや異性化反応は単分子的な反応であるのに対して、水素移行反応でもそうであるが、好ましくないコーク生成反応は二分子反応であり、高い酸点密度によって増加してしまう。このようにコーク生成の抑制やオレフィンを失うような水素移行反応が起こりにくい触媒の開発が必要とされている。

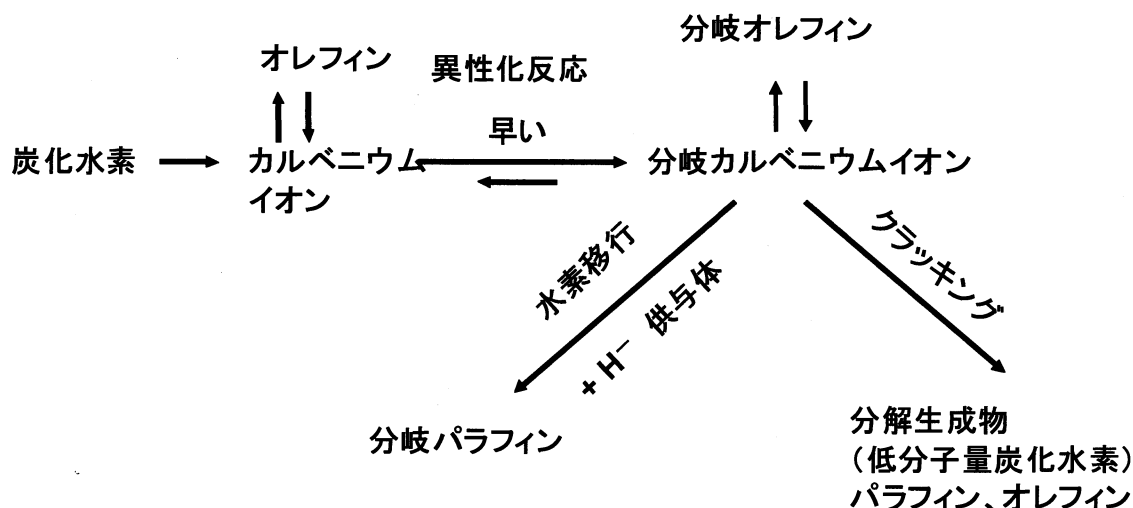


図1 接触分解反応機構

3) 接触分解触媒

FCC 触媒には、活性種である Y 型ゼオライトと、マトリックスと呼ばれるゼオライト以外の成分が含まれる。マトリックスは、フィラー（主としてカオリンなどの粘土鉱物）、バインダー（シリカゾル、アルミナゾルなど）からなる平均 $60\mu m$ の微粒子である。模式図を図2に示す [6]。マトリックスは、微粒子の成型、機械的強度、耐摩耗性、

触媒密度の増加などの機能を持つと共に、反応物と生成物を拡散させるための最適な細孔構造を有することが求められる。アルミナの含量が多くなれば細孔径が広がり、ゼオライトの細孔に入りにくいような大きな分子を分解させるような場合に有利になる。

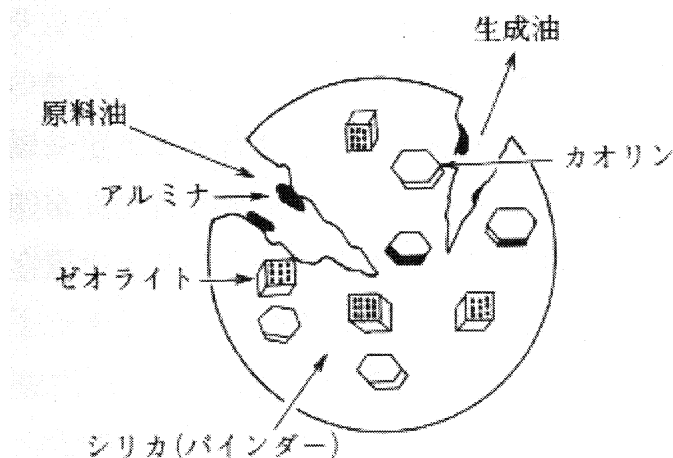


図2 FCC 触媒

の模式図[6]

1-3 ゼル - ゲル法によるシリカ - アルミナの調製

ゼル - ゲル法

ゼル-ゲル法では金属の有機及び無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体を作る。低温合成が可能で、不純物を含まず、均質性が高いことがその特徴である。またゾル-ゲル法で十分高温に加熱しないで酸化物を得た場合、それらは非晶質であることが多く、以下のような特徴があるため非晶質の多孔質材料は様々な反応に対する触媒として機能する大きな可能性があると考えられている。

- (1) 材料表面に配位数の低いサイトが高濃度で存在する。
- (2) 単一相である。
- (3) 濃度勾配が小さいので、触媒として重要な表面における偏析のない材料となる。
- (4) 触媒サイトのモデルとして適した近距離秩序を有している。
- (5) 結晶と違って組成を連続的に変えることができる。
- (6) 熱力学的な制限をあまり受けないので新しく、しかも活性ならびに選択性の高い触媒となる可能性がある。
- (7) 結晶表面に比べて面が粗い。

また非晶質金属が水素化や異性化のような還元条件化での反応に有効であるのに対し、非晶質酸化物は接触分解、酸化反応、水を使用する反応に有効である。ゾル-ゲル法は上記の反応に用いられる非晶質酸化物を作るのに適しており、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナもこれに含まれる。形状はバルク、ファイバー、コーティング膜、粒状、粉末状など各種調製でき、さらに組織としても細孔の制御された多孔質や無孔質を作ることができる [7]。

カルボン酸を用いたゾル-ゲル法

ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドの加水分解と加水分解された種の縮合からなっている。金属アルコキシドの加水分解と縮合の速度、ゲル化時間、得られるゲルの性質および焼成後の物質の物性は、金属アルコキシドのアルキル基、アルコキシドに対する加水分解に用いる水の量、反応温度、pH など様々な要因によって影響される。そのため、加水分解と縮合の過程の制御は、再現性よく望んだゲルを得るためには大変重要となる。この加水分解と縮合の過程を制御する方法の一つが、金属イオンに配位可能な化合物（配位子）を用いて、金属錯体を形成させる方法である [8]。金属イオンに配位する配位子はそのイオンの形成する錯体の安定性やゾル-ゲル過程の進行に大きく影響する。このようなゾル-ゲル過程で使用される錯体化試薬の性質は、生成物の構造、細孔径、表面積等に影響を及ぼすことが知られている。すなわちこれは配位子が加水分解や縮合の速度や度合いを変化させるために、生成物である金属酸化物の細孔や粒子の形や大きさが変化することを意味している。さらにこれらの配位子はゲルの中に残り、焼成過程においても重合の速度や度合いに影響を与え、自身の大きさも形成される細孔の大きさや径に影響する。このような配位子は有機化合物である場合が多く、その中でもカルボン酸やアルコールである場合が多い。この中でも2価のカルボン酸は2座配位子であり、金属イオンとキレートを形成し、安定な錯体を与える。2個よりも多い配位座を持つ配位子は多座配位子と呼ばれる。このような有機配位子は、ゾル-ゲル法において得られる生成物の細孔構造を決定する鋳型となるので、ここではカーボンテンプレートと呼び、これらを用いてゾル-ゲル過程を経て生成物を得る方法をカーボンテンプレート法と呼ぶことにする。

シリカ-アルミナ触媒の合成

シリカ-アルミナは Diels-Alder 反応 [9]、エーテルの選択的解裂反応 [10]、飽和および不飽和炭化水素の分離 [11]、オリゴメリゼーション、アルキル化、水素化異性化、転移反応などの石油化学関連反応 [12]、1-propanol の脱水素反応 [13]、ポリエチレンの分解反応 [14] など様々な反応に有効であることが知られており、合成に関する文献も多い [15-21]。

本研究では接触分解触媒としてのシリカ-アルミナに焦点をあて、先に述べたように均一な多成分系を低温で合成できるゾル-ゲル法において多価カルボン酸を用いること

で、カーボンテンプレートとして作用させその構造を制御することを目的としている。

1-4 本研究の目的

これまで述べてきたように、重質油を高オクタン価ガソリンや石油化学原料に分解する接触分解プロセスの開発が急務であり、このプロセスにおいて触媒は反応装置、反応条件と並んで大きな役割を担っている。しかし接触分解触媒の研究対象は主にゼオライトであり、マトリックスの学術的な研究例は少ない。そこで本研究はマトリックスとしての非晶質シリカ-アルミナをゾル-ゲル法によって、2価および3価のカルボン酸をカーボンテンプレートとして用いて合成する。さらにこれを触媒とした炭化水素の接触分解反応を行い、活性および生成物選択性を評価し、FCC触媒とするために最適な物性とその作成法を確立する。

第二章「ゾル-ゲルによるシリカ-アルミナの調製と接触分解反応特性～2価および3価のカルボン酸の影響～」では、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸を用いたシリカ-アルミナのキャラクタリゼーションと、単独での接触分解反応特性について述べる。

第三章「ゾル-ゲルによるシリカ-アルミナの調製と接触分解反応特性～リンゴ酸の添加量とアルミナ含有量～」ではリンゴ酸を用いたシリカ-アルミナの合成を行い、リンゴ酸の添加量とアルミナの含有量の違いによる細孔構造や *n*-ドデカンの接触分解特性における影響について述べる。

第四章「接触分解反応におけるシリカ-アルミナのマトリックス特性」ではリンゴ酸を用いて調製したシリカ-アルミナをゼオライトとの混合触媒とすることで、*n*-ドデカンの接触分解におけるマトリックスとしての働きについて述べる。

第五章「接触分解反応におけるシリカ-アルミナのマトリックス特性～調製条件・出発原料の影響～」では、合成段階で pH を変化させる方法とアルミナの含有方法が異なるシリカ-アルミナを合成し、細孔構造違いと酸点の付与方法が接触分解反応に及ぼす影響について述べる。

第六章「接触分解反応におけるシリカ-アルミナのマトリックス特性～ドデカン、ドデセン、メチルナフタレン、VGO に対する反応性～」では、50 wt%の *n*-ドデセン、あるいは 5 wt%のメチルナフタレンを含む *n*-ドデカンと、VGO を原料とした接触分解反応を行い、それぞれの触媒の反応性の詳細を述べる。

第七章「総括」では、各章で示した研究目的の成果を総括する。

参考文献

- [1] 渡辺克哉、「FCC ガソリンのオクタン価アップ技術」、ペトロテック、32 (2009) 201-205
- [2] C. J. Groenenboom, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 46 (1989) 99.
- [3] B. W. Wojciechowski and A. Corma, *Catalytic cracking catalysts*, Chemistry and Kinetics, New York, Marcel Dekker, Inc., 1986.
- [4] L. A. Pine, and P. J. Maher, *J. Catal.*, 85, 466 (1984).
- [5] E. v. Broekhoven and H. Wijngaards, *Ketjen Catalyst Symposium*, 1988.
- [6] 多孔質体の性質とその応用技術、“石油精製プロセスへの応用”、西村陽一、フジテックノシステム、p.539.
- [7] 作花済夫、「ゾル - ゲル法の科学」、アグネ承風社、(1988)
- [8] F. Mizukami, Y. Kobayashi, S. Niwa, M. Toba and K. Shimizu, *J. Chem. Soc. Chem. Commum.* (1988) 1540.
- [9] Y. Matsumoto, K. Mita, K. Hashimoto, T. Tokoroyama, *Appl. Catal. A: Gen.* 131 (1995) L1-L6.
- [10] Y. Matsumoto, K. Mita, K. Hashimoto, *Tetrahedron* 52(1996)9387.
- [11] H. Tamaon, T. Sone, M. Mikami, M. Okazaki, *J. Coll. Interface Sci.* 188 (1997) 493.
- [12] A. Carati, G. Ferraris, M. Guidotti, G. Moretti, R. Psaro, C. Rizzo, *Catal. Today* 77 (2003) 315.
- [13] R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, M. Yabuki, *J. Catal.* 229 (2005) 24.
- [14] R. Ochoa, H.V. Woert, W.H. Lee, R. Subramanian, E. Kugler, P.C. Eklund, *Fuel Process. Technol.* 49 (1996) 119.
- [15] T. Heinrich, *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 14.
- [16] T. Heinrich, F. Raether, *J. Non-Cryst. Solids* 147-148 (1992) 152.
- [17] M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa and K. Maeda, *J. Chem. Soc. Chem. Commum.* (1990) 1211.
- [18] J.A. Pask, A.P. Tomsia, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2367.
- [19] J.C. Huling, G.L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2374.
- [20] D.X. Li, W.J. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2382.
- [21] S. Sunderesan, L.A. Aksay, *J. Am. Ceram. Soc.* 74(1991) 2388.

第二章

ゾル - ゲルによるシリカ - アルミナの調製と

接触分解反応特性

～2 価および 3 価のカルボン酸の影響～

2-1 緒言

1 章で述べたようにシリカ - アルミナは接触分解反応においてマトリックスとして用いられているが、その詳細な働きは明らかになっていない。しかし、反応の活性や生成物選択性に及ぼす影響は細孔構造と酸性質によるものと考えられる。そこで本研究でも主にこの 2 つの観点からシリカ - アルミナ触媒へのアプローチを考える。

カルボン酸を用いたシリカ - アルミナのゾル - ゲル合成において、カルボンは以下の 3 点の役割を果たすと考えられるため、ゾル - ゲル法においてカルボン酸を用いた研究が多くされてきた [1,2]。

- 1) 前駆体の加水分解・重縮合反応の触媒
- 2) 活性点である Al の分散に寄与するキレート化剤
- 3) 細孔の鑄型

本研究では分子構造の異なる 2 価あるいは 3 価のカルボン酸を用いることと合成段階でカルボン酸の添加量を変化させることで、得られるシリカ - アルミナの細孔特性や酸性質を制御できると考え、その影響を検討した。用いたカルボン酸はリンゴ酸、コハク酸、クエン酸であり、主に炭素数が同じ分子骨格でのヒドロキシル基の有無と、カルボン酸分子の炭素数の違いによる影響を調べる。また本章ではシリカ - アルミナ触媒単独での接触分解反応を行い、合成段階でのカルボン酸の種類あるいは添加量の違いに由来する細孔構造の変化と接触分解特性の違いを調査することを目的とした。

本章での主な分析となる N_2 吸着測定について以下に述べる。

吸着等温線の型

一定の吸着温度における吸着質の圧力と吸着量の関係を、吸着等温線と呼ぶ。図 1 に IUPAC が分類した典型的な吸着等温線を示す。I 型では、吸着量は圧力の増加に伴いあ

る一定値に近づいていく。その代表例は、Langmuir の吸着等温線であるが、細孔径の小さい活性炭やゼオライトなどへの吸着はこのタイプに属する。II 型は、BET(Brunauer-Emmett-Teller)式に代表される多分子層を形成する物理吸着の等温線を表す。BET 式よりも幅広い範囲で多分子層吸着に適用される FHH(Frenkel-Halsey-Hill) 式吸着等温線もこの型となる。この型の吸着では、吸着熱が吸着質の凝縮熱よりも格段に大きい物理吸着にみられる。III 型も多分子層吸着に適用される物理吸着の等温線である。吸着熱が吸着質の凝縮熱と同程度に小さいときに見られる。IV 型と V 型では、物理吸着に見られる吸着等温線であるが、吸着平衡圧を増加させるときと減少させるときで吸着量に違いが見られる場合で、ヒステリシスを持つといわれる。ヒステリシスが現れる原因として、内部の細孔径より入り口の径が小さく吸着時の毛管凝縮半径と脱離時の毛管凝縮半径が異なるため [4]、あるいは両端の開いた細孔では吸着時に形

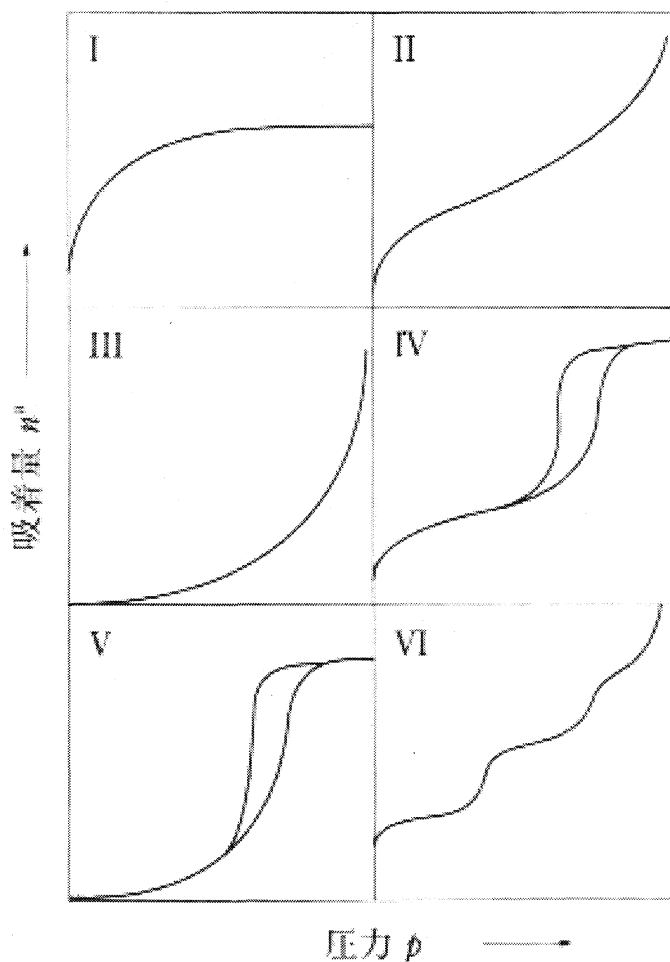


図1 吸着等温線の分類

成するメニスカスと脱着時のメニスカスが異なるためと説明されている [5]。そのため、IV 型と V 型の吸着等温線は、細孔径の小さい吸着媒でみられる。また、IV 型は吸着熱が大きい場合、V 型は吸着熱が凝縮熱と同程度に小さい場合に見られる。VI 型は、段階的吸着等温線と呼ばれ、吸着分子間の引力が大きい物理吸着にみられる。単結晶、微結晶あるいはグラファイト化した活性炭など構造のそろった吸着媒への低温での希ガスなどの吸着で観測されている。

t-plot 法

細孔径の小さな吸着媒では、表面への多分子層吸着に加えて毛管凝縮が起こるので、BET プロットの直線範囲が狭く BET 法による表面積測定が困難になる。たとえば、ゼオライトでは N_2 吸着の BET プロットが $0.05 < x < 0.15$ の狭い範囲でしか直線関係を与えないことが報告されている [6]。そのため、非多孔性の標準吸着媒（毛管凝縮の起こらない吸着媒）に対する吸着等温線（標準吸着等温線）と、未知試料に対する吸着等温線との比較による表面積測定法が開発されている。この方法は比較法と呼ばれており、細孔径の小さな試料に有効である。標準吸着等温線としては、 Al_2O_3 [7]、 SiO_2 [8]、カーボンブラック [9] に対する N_2 吸着等温線がある。標準試料では、吸着量 v_a は吸着層の厚さ t_h に換算できる。標準試料の相対圧 x と吸着層の厚さ t_h の関係をまとめた表をマスター t 表と呼び、実測した試料の吸着量 v_a を、相対圧 x に対するマスター t 表の t に対してプロットしたものを t -plot と呼ぶ。多孔性試料において、相対圧の小さい、すなわち t の値の小さな領域においては毛管凝縮が起こらないので、 t -plot は原点を通る直線を与える。この領域においては、細孔内の吸着と粒子の外表面への吸着がともに起こるので、 t -plot の勾配 v_a/t から全表面積（細孔内表面積と外部表面積の和）が得られる。平衡圧を上げていくとある t_c においてすべての細孔で毛管凝縮が起こるので、吸着量が急激に増加する。 $t > t_c$ では、外部表面への吸着だけが起こるので、この領域での t -plot は $t < t_c$ の領域とは異なった勾配の直線となる。 $t > t_c$ の領域における t -plot の勾配から外部表面積が得られる。また、この領域における t -plot の切片から細孔容積が得られる。

MP 法（ミクロ孔の細孔分布測定）

狭い細孔分布を持つ試料であれば t -plot は鋭い屈折点を与えるが、幅広い細孔分布を持つ試料では一つの直線から次の直線に緩やかに移行する。先の述べたように、 t -plot の勾配が表面積に比例し、細孔半径は t に対応するので、 t -plot の勾配から細孔分布を解析することができる [10]。この方法は、ミクロ孔分析法(micropore analysis method)、または MP 法と呼ばれている。

2-2 実験

シリカ - アルミナゲルの合成

シリカ - アルミナの出発原料には、テトラエチルオルソシリケート(以下 TEOS、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、ナカライテスク製)とアルミニウム-*sec*-ブトキシド(以下 ASB、 $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$ 、東京化成製)を使用しアルコキシドと水の共通溶媒としてエタノール(ナカライテスク社製)を加水分解および重縮合反応の触媒、さらに解こう剤として 2 価および 3 価のカルボン酸を用いた。用いたカルボン酸はリンゴ酸($\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 、ナカライテスク社製)、コハク酸($\text{HOOC-(CH}_2)_2\text{-COOH}$ 、ナカライテスク社製)、クエン酸水和物($\text{HOOC-CH}_2\text{-COH(COOH)-CH}_2\text{-COOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、ナカライテスク社製)の 3 種を用いた。この実験のフローチャートを Fig. 2-1.に、サンプル名と各試薬のモル比を Table 2-1 に示した。サンプル名は以下のように構成されており、①は用いたカルボン酸の略称(クエン酸：CA、リンゴ酸：MA、コハク酸：SA)、②はカルボン酸/Si モル比、③は得られるシリカ - アルミナアルミナの重量含有量である。

MA 0.22 - 5

① ② ③

次にシリカ - アルミナアルミナゲルの調製手順を述べる。まず、TEOS をエタノールに加え 30 min 攪拌した後、水に溶かした多価カルボン酸を 15 min 間かけて滴下し、さらに 30 min 間攪拌した。次に ASB とエタノールの混合溶液を 15 min 間かけて滴下し、1 h 攪拌した後、60 °C のオイルバス中でさらに攪拌を続けた。ゲル化した後 60 °C で 24 h かけてエージングした。ここで、ゲル化とは攪拌子が動かなくなった状態をさしている。

ゲルの焼成

得られたゲルをプラスチックスパチュラで粉碎した後、電気炉を用いて焼成した。焼成条件は 0.6 l/min の空気流通下、2.4 °C /min の昇温速度で 600 °C まで昇温させ 3 h 間保持した。

X 線回折測定

調製した触媒の非晶質状態を確認するため X 線回折測定(X-ray diffraction ; XRD)測定を行った。XRD 測定には X 線回折装置 RAD-C(理学電気株式会社製)を使用した。測定準備として粉末状にした資料をスライドガラスを用いてホルダーに固定しセットした。X 線源には Ni フィルターで単色化された $\text{CuK}\alpha$ 線($\lambda=1.5405\text{nm}$)を使用し、管電圧 - 管電

流を 40 kV - 100 mA として以下に示す条件で測定を行った。

Scanmode : CONTINUOUS

Slit : (SS)1° (DS)1° (RS)0.3 mm

Present time : 1 sec

Scan speed : 2°/min

また、測定範囲は $2\theta = 10 - 70^\circ$ とした。

TG-DTA 測定

調製したゲルの焼成における影響を調べるため SHIMAZU 社製、DTG-60AH を用いて TG-DTA 測定を行った。まず、白金皿にアルミナ乳鉢で十分に粉碎した資料 10mg を秤量し、昇温速度 10 °C/min で室温から 600 °C まで空気雰囲気下で測定を行った。標準物質として、酸化アルミニウム(SHIMAZU CORPORATION α -Alumina powder) 10 mg を用いた。

N₂ 吸着測定

焼成した触媒の表面積、細孔容積、細孔分布を調べるために N₂ 吸着測定を行った。前処理は Belprep II (日本ベル株式会社製)を用い、真空排気下で 350 °C で 3 h 保持することによって行った。その後 BELSORP-mini I(日本ベル株式会社製)を用い 77 K における N₂ ガスの吸着等温線をプロットした。

FT-IR 測定

調製したシリカアルミナゲルの焼成前後の構造を調べるため、FT-IR 測定を行った。測定には日本分光社製 FT/IR550 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いた。まず資料 0.7 g と KBr140 mg をアルミナ乳鉢で混合し、十分に粉碎した。混ぜ合わせた資料をペレット成型器に入れ、圧力 200 Kg/cm、真空排気下で 10 min 圧縮しペレット型に成型した。以下に測定条件を示す。

積算回数 : 40

分解能 : 4 cm⁻¹

波数 : 400-4000 cm⁻¹

NH₃ 吸着測定

調製した触媒の酸性度を調べるため、アンモニアパルス法によるアンモニア吸着測定を行った。まず資料 0.1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターに充填し、30 cc/min の窒素流通下で、昇温速度 10 °C/min で 400 °C まで昇温させ、3 h 保持した。そ

の後 100 °C 度に触媒層の温度を 100 °C にし、1.5 cc/pluse のアンモニアを触媒層に導入することでアンモニアを触媒に吸着させた。またアンモニアガスはガスクロマトグラフィー(GC-8A)を用いて検出し、定量した。測定条件を以下に示す。

INJ/DET 170 °C

COL 140 °C

ATTN 16

Current 100 mA

カラム流量 50 cc/min

接触分解反応

調製したシリカ - アルミナ 1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターにつめ、30cc/min の流量の窒素流通下で 10 °C /min で 500 °C まで昇温した。次に原料である *n*-ドデカン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$; ナカライテスク社製)を 1.3 ml/min の流量で 80 sec リアクターに流し込み、再び 30 cc / min で窒素ガスを 15 min 間流した。生成物は氷欲に浸したサンプル管にトラップされ、トラップできなかった沸点の低い生成物はテドラーバッグによって窒素ガスと共に回収した。接触分解反応の反応装置図を Fig. 2-2.に示す。また、*n*-ドデカンの転化率は以下の計算式により求めた。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{検出された生成物 (g)}}{\text{Feed (g)}} \times 100$$

2-3 結果と考察

XRD 測定

Fig. 2-3.に焼成後の合成シリカ - アルミナの XRD パターンを示す。これよりいずれのシリカ - アルミナにも結晶特有のピークはみられず非晶質であることが確認できる。従って、本合成において、合成時に用いるカルボン酸の種類や量を変化させることでは結晶化せず、本研究の目的に沿った非晶質シリカアルミナが合成できることが明らかとなった。

TG-DTA 測定

Fig. 2-4.、2-5.に焼成前の合成シリカアルミナゲルの TGA、DTA 曲線をそれぞれ示す。いずれのサンプルにも見られる 200 °C までの重量減少を伴う吸熱ピークは、ゲル中に残留した、あるいは表面に吸着した水、あるいは溶媒が脱離していることを示している。また、200 °C から 350 °C の範囲の吸熱ピークは、カルボン酸が揮発または分解していると考えられる。また Fig. 2-4.をみると、いずれのカルボン酸を用いた場合もカルボン酸の添加量が少ない場合はカルボン酸がシリカアルミナゲルと相互作用している割合が多く、その吸熱ピークは高温側にシフトしている。さらに 350 °C 以上の範囲に見られる緩やかな重量損失はシラノールとアルミノール種の縮合と脱水によるものと考えられる。また 600 °C の測定終了時の重量減少はゲル中に含まれるカルボン酸の量にほぼ一致する

N₂ 吸着測定

Fig. 2-6.に焼成後の合成シリカアルミナの窒素吸着等温線を示す。クエン酸を用いた場合、クエン酸/Si モル比が 0.22 のサンプルではわずかにヒステリシスが見られるものの、同モル比が 0.67 の場合にははっきりとヒステリシスが見られ、メソ孔が形成されていることがわかる。またリンゴ酸を用いた場合も同様にリンゴ酸/Si 比が 0.22 において見られないヒステリシスが、0.67 では観測されるため、メソ孔が形成されていることがわかる。一方コハク酸を用いたサンプルでは、吸着等温線において最終的な吸着量の増大は見られるものの、コハク酸の添加量に伴って目立ったヒステリシスが観測されない。さらに Fig. 2-7.に示したこれらのサンプルの BJH プロットを見ると、クエン酸とリンゴ酸にははっきりとメソ孔領域に細孔分布を有しており、コハク酸を用いたサンプルではその添加量を増大させてもメソ孔に大きな分布ができていないことがわかる。続いて Fig. 2-8.の PM プロットをみると、クエン酸とリンゴ酸を用いた場合はその添加量を増大させると細孔分布がより細孔直径の大きな方向にシフトし、その量も増大していることが分かる。一方コハク酸を用いた場合にはほとんど細孔の大きさが変化せず、また

その量も増大していない。Table 2-2 にはこれらの結果より得られた細孔特性をまとめている。この表をみると、BET 法により算出した表面積がクエン酸とリンゴ酸を用いた場合で 1 g あたり 281 と 150 m²、細孔容積が 0.3 と 0.49 cm³ 増大していることが分かり、カルボン酸の添加量増大に伴い細孔直径が増大していることがわかる。さらに全表面積に占めるメソ孔表面積の割合は、MA0.67-5 では 37.3 %、CA0.67-5 では 72.7 %であることが BJH 法によって算出できる。これらの結果をみると、クエン酸を用いた場合に細孔容積や細孔直径においてテンプレートとしての効果がより大きいことがわかる。これはリンゴ酸分子に比べてかさ高いクエン酸分子では、同モル数を用いた場にもより大きなテンプレートとして働くことに起因すると考えられる。一方、コハク酸を用いたものではその添加量の増大にもかかわらず、BET 比表面積や細孔容積の大幅な増大は観測できていない。また BJH 法によって算出された細孔面積も 104 m²/g であり、リンゴ酸やクエン酸を用いた場合ほど大きな増加は見られない。

窒素吸着測定の結果より以下のことがわかる。

- ・ リンゴ酸、コハク酸は 1 分子あたりの炭素数は異なるものの、その添加量に応じてよく似た細孔構造の変化をもたらしたことから、同様の働きをしていると考えられる。
- ・ リンゴ酸、クエン酸は 1 分子あたりの炭素数は同じであるが、その添加量に伴う細孔構造の変化は異なった。

従って、クエン酸とリンゴ酸に共通して、コハク酸に共通しない点を考えると、コハク酸は分子内にヒドロキシル基を持たないという特徴がある。従って細孔構造の変化の差はこの違いによるものであると考えられる。

FT-IR 測定

前述のように、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸がシリカ - アルミナゲル中にどのように組み込まれているかを詳細に分析するために FT-IR 測定を行った。

Fig. 2-9.、2-10.、2-11.にそれぞれクエン酸、リンゴ酸、コハク酸を用いて合成したシリカ - アルミナゲルの焼成前後の FT-IR スペクトルを示す。クエン酸の添加量を増大させると 1733cm⁻¹ 付近のわずかにブロードなカルボニルの吸収が増大していることが確認でき、また焼成後はこれらの吸収が見られないことから、熱処理の間にカルボン酸は除去できていることがわかる。また Fig. 2-10.に示したリンゴ酸でも同様のことが確認でき、リンゴ酸とクエン酸のゲルへの組み込まれ方がよく似ているということが考えられる。さらにクエン酸とリンゴ酸を用いて合成したゲル中には 1637 cm⁻¹ 付近にカルボキシレートに帰属される吸収が見られ、これは 1733 cm⁻¹ 付近の吸収の約 1/2 の割合である。従って、Si または Al、あるいは Si と Al の双方に対してキレート化していることがわかる。

一方、コハク酸のゲル中に見られる 1691 、 1727 cm^{-1} 付近の二つの鋭い吸収は未反応のコハク酸由来のカルボニルの吸収位置に一致しており、さらにリンゴ酸、クエン酸を用いたゲルと比べ 1727 cm^{-1} 付近の吸収に対する 1637 cm^{-1} 付近の吸収の割合が極端に低い。これらのことより、多くのコハク酸がシリカ - アルミナゲルと化学的な相互作用することなしに存在していることがわかる。

さらにこれらのカルボン酸とシリカ - アルミナゲルの相互作用の詳細を明らかにするために、リンゴ酸を用いてシリカゲルとアルミナゲルを合成し、その FT-IR の吸収スペクトルを Fig. 2-12. にまとめた。MA- Al_2O_3 ゲルを見ると、リンゴ酸の $\text{C}=\text{O}$ の吸収が低波数側にシフトし、Al に対してキレート化していることが確認できる。一方 MA- SiO_2 ゲルでは高波数側にシフトしている割合が多く、Si に対しては主にアシル化していることが確認できる。これら二つの結果と比較すると、SA0.67-5 ゲル中には、Si や Al に対してアシル化あるいはキレート化に帰属される 1600 cm^{-1} 付近の吸収がほとんど見られない。これは先にもあげたようにコハク酸が OH 基を持たないことによるものであると考えられ、以上のことを踏まえると Fig. 2-13.、2-14. のようなカルボン酸とシリカ - アルミナの相互作用が考えられる。

さらに N_2 吸着測定の結果と総合して考察すると、クエン酸、あるいはリンゴ酸を用いた場合には、合成段階でカルボン酸と大量の Si とのアシル化が進行し、シラノール種間の縮合を妨げることでゲルが大きな塊とならず、粒子の形状を維持する。そのためカルボン酸の添加量を増加させると、結果的に得られる多孔質体の比表面積、細孔直径は大きくなる。またアルミノール種とは主にキレート化が進行する。したがってゲル中にうまく Al 種が分散したシリカ - アルミナ多孔質体を得られる。一方コハク酸を用いた場合、アシル化、あるいはキレート化する割合が少なく、シリカ - アルミナの縮合反応が進行する。従ってその添加量を増大させても得られる多孔質体の比表面積や細孔直径に大きな変化は見られない。

NH_3 吸着測定・接触分解

Table 2-3 に調製したシリカ - アルミナの NH_3 吸着測定によって得られた単位重量当たりのアンモニア吸着量とその結果から求めた Al の分散度、そして *n*-ドデカンの接触分解の転化率をまとめた。Al の分散度は 0.1 g に吸着したアンモニアの量とシリカ - アルミナ中への仕込みの Al 量によって算出した。

全てのシリカ - アルミナは $5\text{ wt.}\%$ の Al_2O_3 を含有しているが、アンモニア吸着量には差があった。コハク酸を用いて合成したシリカアルミナは、先に議論したように他の 2 種のカルボン酸に比べて低表面積、細孔容積であるにも関わらず、比較的アンモニア吸着量が多く、ドデカンの転化率も高かった。これは酸強度が強いためであると考えられる。また CA0.22-5 では $7.0\text{ NH}_3 \cdot 10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ と 6 サンプル間で最高値のアンモニア吸着量を示したが、*n*-ドデカンの転化率は最高値ではなかった。従って単純にアンモニア吸

着量とドデカンの転化率の間には相関関係は成り立たない。しかしシリカ - アルミナのみ転化率は 2 % ~ 22 % と低いことが明らかになった。

Fig. 2-12.、Fig. 2-13.に接触分解における生成物の炭素数分布と PONA 分布を示した。いずれの触媒を用いた場合も C1 のメタンと C2 のエタン、エチレンの割合は 5 % 以下とわずかである。また C3 は 20 % 前後、C4 が 30 % 前後、C5 が 25 % 前後、C6 が 10 % 前後、C7 以上の生成物が 10 % 前後のよく似た分布をとっている。生成物の炭素数分布において、MA0.22-5 は特に C3、C4 の量が多い特徴的な分布をとっているが、PONA 分布ではほとんど変化は見られない。これらの結果より、比較的分解能力の低いシリカ - アルミナのみでは、酸量や細孔分布、表面積には大きな差があるものの、接触分解反応における生成物には大きな影響を及ぼさないことが明らかになった。

2-4 結言

接触分解触媒のマトリックス成分としての非晶質シリカ - アルミナをカルボン酸を用いて合成し、そのキャラクターゼーションと接触分解特性の評価を行った。

本合成で用いたカルボン酸はクエン酸、リンゴ酸、コハク酸の 3 種類で、合成段階ではその種類とカルボン酸/TEOS 比を変化させた。これらのカルボン酸は以下の 3 つの役割を果たすために用いた。一つ目は合成段階での Al の分散剤としての効果。2 つ目は酸として、TEOS または ASB の加水分解および重縮合反応の触媒作用を及ぼす効果。そして合成段階でゲル中に入り込み、最終的な焼成段階で除去することにより、得られる焼結体の多孔質特性を左右する細孔の鑄型、いわゆるカーボンテンプレートとしての効果である。

カルボン酸の種類、量を変化させて合成した各ゲルの焼結体は、いずれも部分的な結晶化もなく非晶質であることが確認できた。

さらに各ゲルの TG-DTA 測定において、200 °C までの温度範囲でゲル中に含まれる溶媒と水の脱離を示す吸熱ピークが観測できた。また 200 °C から 350 °C の範囲にカルボン酸の揮発と分解であると考えられる吸熱ピークがみられ、いずれのカルボン酸を用いた場合もその添加量が少ない場合はカルボン酸がシリカ - アルミナゲルと相互作用している割合が多く、その吸熱ピークは高温側にシフトしていた。さらに 350 °C 以上の範囲にシラノールとアルミノール種の縮合と脱水によるものと考えられる緩やかな重量損失がみられた。

また窒素吸着測定吸着等温線より求めた細孔分布曲線では、リンゴ酸あるいはクエン酸を用いて調製したシリカ - アルミナではカルボン酸/TEOS 比が 0.22 の場合はほとんどメソ孔に分布を持たないマイクロ孔構造であり、0.67 の場合はそのマイクロ孔性が増大し、さらにメソ孔領域に分布を有していた。この結果より、カルボン酸の添加量の

更なる増加により、更なる細孔構造の変化の可能性が示唆された。一方コハク酸を用いて合成したシリカ - アルミナではその添加量の増加に伴うメソ孔の形成は見られなかった。

これらの違いを明らかにするためにゲルの FT-IR 測定を行った結果、リンゴ酸、コハク酸を用いて合成したシリカアルミナではそれらカルボン酸とシリカ - アルミナゲルの間にキレート化やアシル化が起こっていることがわかった。これはすなわち、クエン酸またはリンゴ酸を用いたシリカ - アルミナの合成段階で、カルボン酸はそれぞれの前駆体が加水分解し、縮合反応していく過程でキレート、あるいはアシル化合物として組み込まれることにより、シリカ - アルミナ粒子同士が縮合していくことを妨げる。これらの作用により、得られる多孔質体では主にマイクロ孔が形成される。さらにその縮合が抑制されたシリカ - アルミナの粒子間に存在していたカルボン酸は、600 °C で 3 h の焼成によって完全に除去され、焼成後のシリカアルミナの細孔のテンプレートとしても働いていることが明らかとなった。この見解は、カルボン酸の量を増大させると、メソ孔が形成するだけでなくマイクロ孔性も上昇していることから裏付けられる。一方コハク酸を用いて合成したシリカ - アルミナゲル中ではコハク酸由来の C=O の吸収がはっきりと観測でき、ほとんどのコハク酸がゲルと相互作用すること無しに組み込まれていることがわかる。このために、コハク酸の添加量を増大させてもマイクロ孔性はほとんど向上せず、メソ孔もほとんど形成しなかった。これらの差はコハク酸が分子内に OH 基を持たないために、合成段階で前駆体とキレート化やアシル化の進行が進まないために生じるものであると考えられる。また本研究の結果よりクエン酸とリンゴ酸については更なるカルボン酸の添加により、細孔特性の大きな改善が期待できる。

これらのシリカ - アルミナを用いた接触分解反応における *n*-ドデカンの分解特性を評価した。原料の分解活性はいずれも 2~22 % と低い値を示したが、アンモニア吸着測定によって得られたアンモニア吸着量との単純な相関関係はなかった。これはすなわちアルミナの含有量は同じであっても酸強度が異なるためであると考えられる。さらに生成物の炭素数分布をみると C1 のメタンと C2 のエタン、エチレンの割合は 5% 以下とわずかである。また C3 は 20 % 前後、C4 が 30 % 前後、C5 が 25 % 前後、C6 が 10 % 前後、C7 以上の生成物が 10 % 前後のよく似ており、PONA 分布でも明白な違いは見られなかった。これらの結果より、合成段階で使用するカルボン酸の種類や量を変化させることで、同じアルミナの含有量であってもドデカンの分解率には差が生じるほどの酸強度には違いが出るものの、水素移行反応や、異性化、芳香族化を極端に変化させるほどの違いはないことが明らかとなった。

参考文献

- [1] H. Izutsu, F. Mizukami, T. SAsashida, K. Maeda, Y. Kiyozumi, Y. Akiyama, “Effect of Malic acid on structure of silicon alkoxide derived silica”, J. Non-Cryst. Solids 212(1997)40.
- [2] J.B. Pang, K.Y. Qiu, Y.Wei, “Preparation of mesoporous silica materials with non-surfactant hydroxyl-carboxylic acid compounds as template via sol-gel process”, J. Non-Cryst. Solids 283(2001)101-108.
- [3] 吸着の科学と応用、小野嘉夫、鈴木 勲、講談社サイエンティフィック、2003.
- [4] J.W.McBain, J. Am.. Chem. Soc., 57, 699 (1935).
- [5] L. H. Cohan, J. Am. Chem. Soc., 66, 98 (1944).
- [6] M. Kruk, M. Jaroniec, A. Sayari, J. Phys. Chem., B101, 583 (1997).
- [7] B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. H. de Boer, J. Catal., 3, 32 (1964).
- [8] M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing, D. H. Turk, J. Colloid Interface Sci., 38, 109, (1972).
- [9] W. R. Smith, G. A. Kasten, Rubber Chem. Technol., 43, 960 (1970).
- [10] R. S. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bondor, J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968).

Table 2-1 Composition for preparation of silica-alumina gel

Sample Name	Molar ratio				
	TEOS	ASB	H ₂ O	Ethanol	Carboxylic acid
Synthesized by using the citric acid					
CA0.22-5	1	0.062	10	7.5	0.22
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(5.1)
CA0.67-5	1	0.062	10	7.5	0.67
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(15.5)
Synthesized by using the malic acid					
MA0.22-5	1	0.062	10	7.5	0.22
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(3.3)
MA0.67-5	1	0.062	10	7.5	0.67
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(9.9)
Synthesized by using the succinic acid					
SA0.22-5	1	0.062	10	7.5	0.22
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(2.9)
SA0.67-5	1	0.062	10	7.5	0.67
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(8.7)

Table 2-2

Summary of pore structure of silica-alumina synthesized by various carboxylic acids

Catalyst	BET			BJH		
	Specific SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* peak (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)
CA0.22-5	759	2.4	0.45	96	3.3	0.09
CA0.67-5	909	4.2	0.94	661	3.7	0.74
MA0.22-5	677	2.0	0.34	16	3.3	0.02
MA0.67-5	958	2.9	0.70	357	3.7	0.33
SA0.22-5	433	2.1	0.23	28	3.3	0.03
SA0.67-5	572	2.9	0.41	104	3.3	0.16

Table 2-3
Amount of NH_3 adsorption, Al dispersion, and conversion of *n*-dodecane

Catalyst	NH_3 adsorption ($\text{NH}_3 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Al dispersion (%)	Conversion of <i>n</i> -dodecane (%)
CA0.22-5	7.0	73	23 (12)
CA0.67-5	3.7	38	15 (8)
MA0.22-5	3.8	39	14 (14)
MA0.67-5	5.9	60	30 (2)
SA0.22-5	6.5	66	32 (22)
SA0.67-5	6.4	64	27 (20)

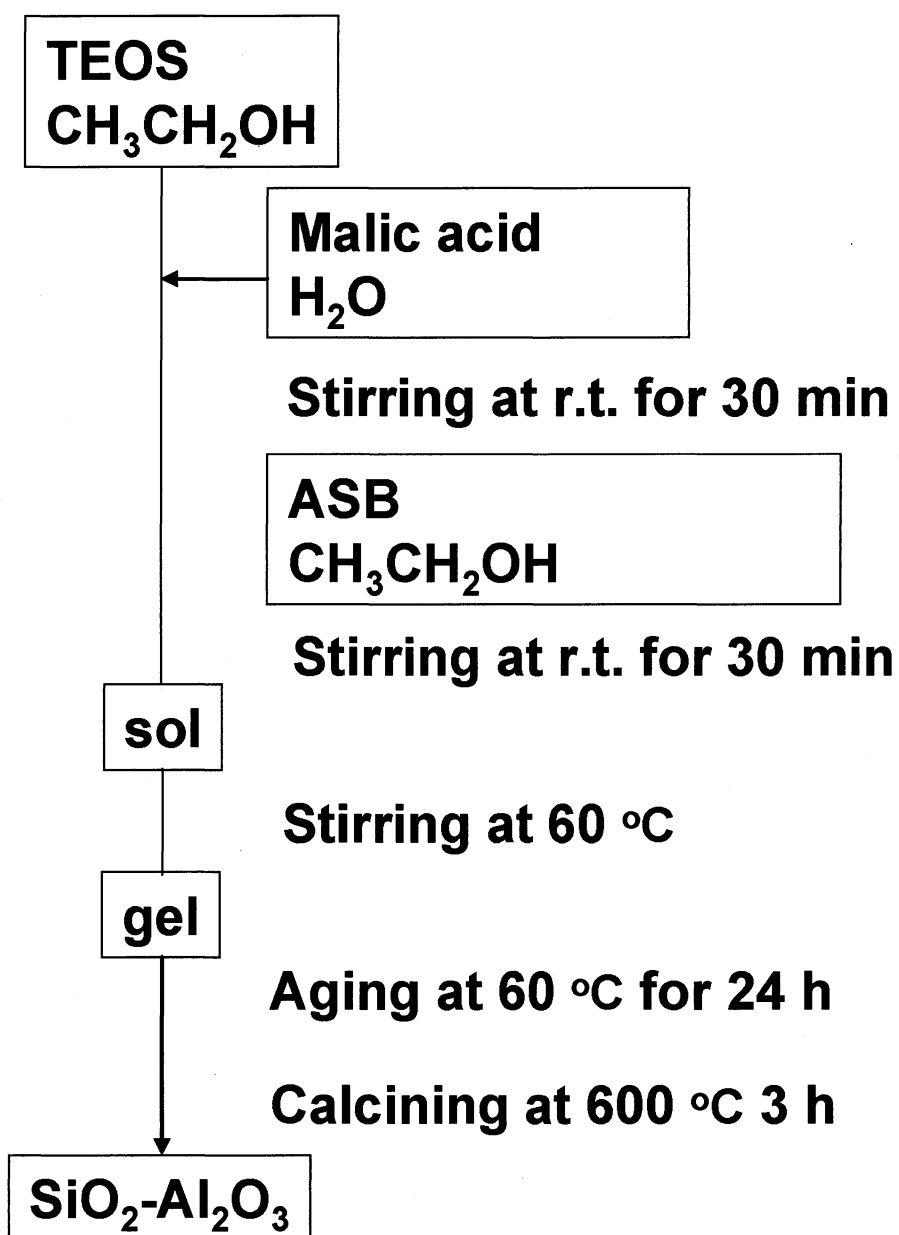


Fig. 2-1.
Flowchart for preparation of silica-alumina.

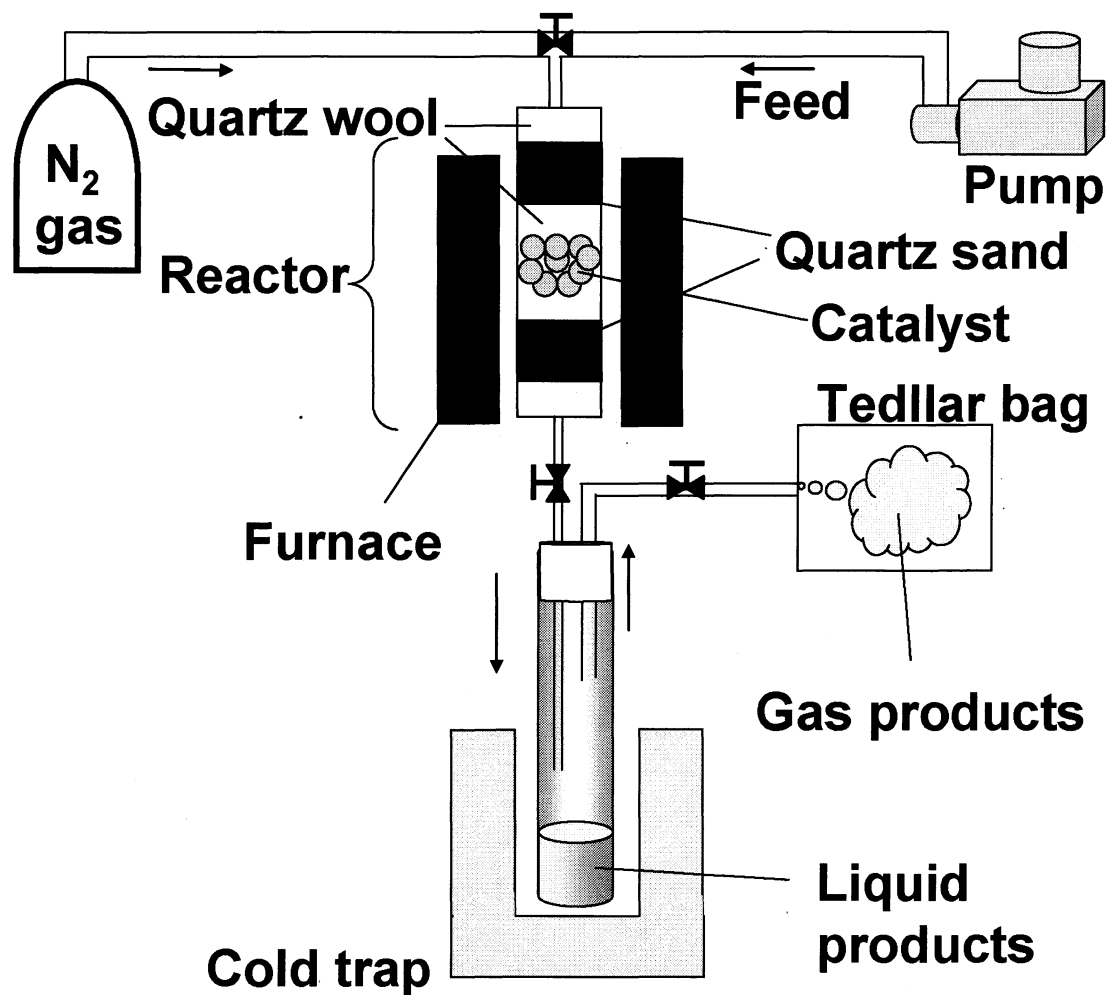


Fig. 2-2.
Experimental apparatus of catalytic cracking reaction.

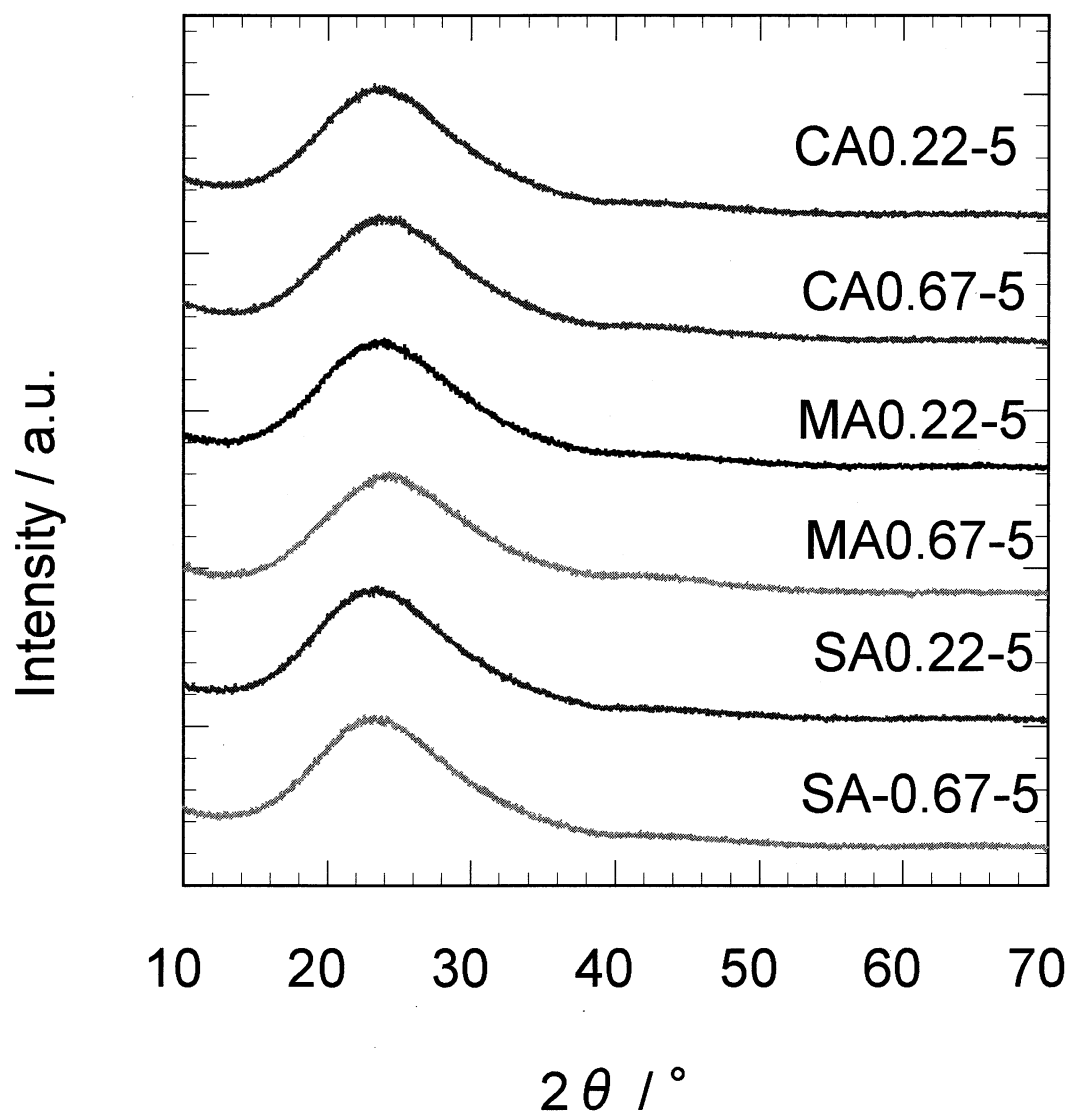


Fig. 2-3.
XRD patterns of silica-alumina synthesized by
various carboxylic acids.

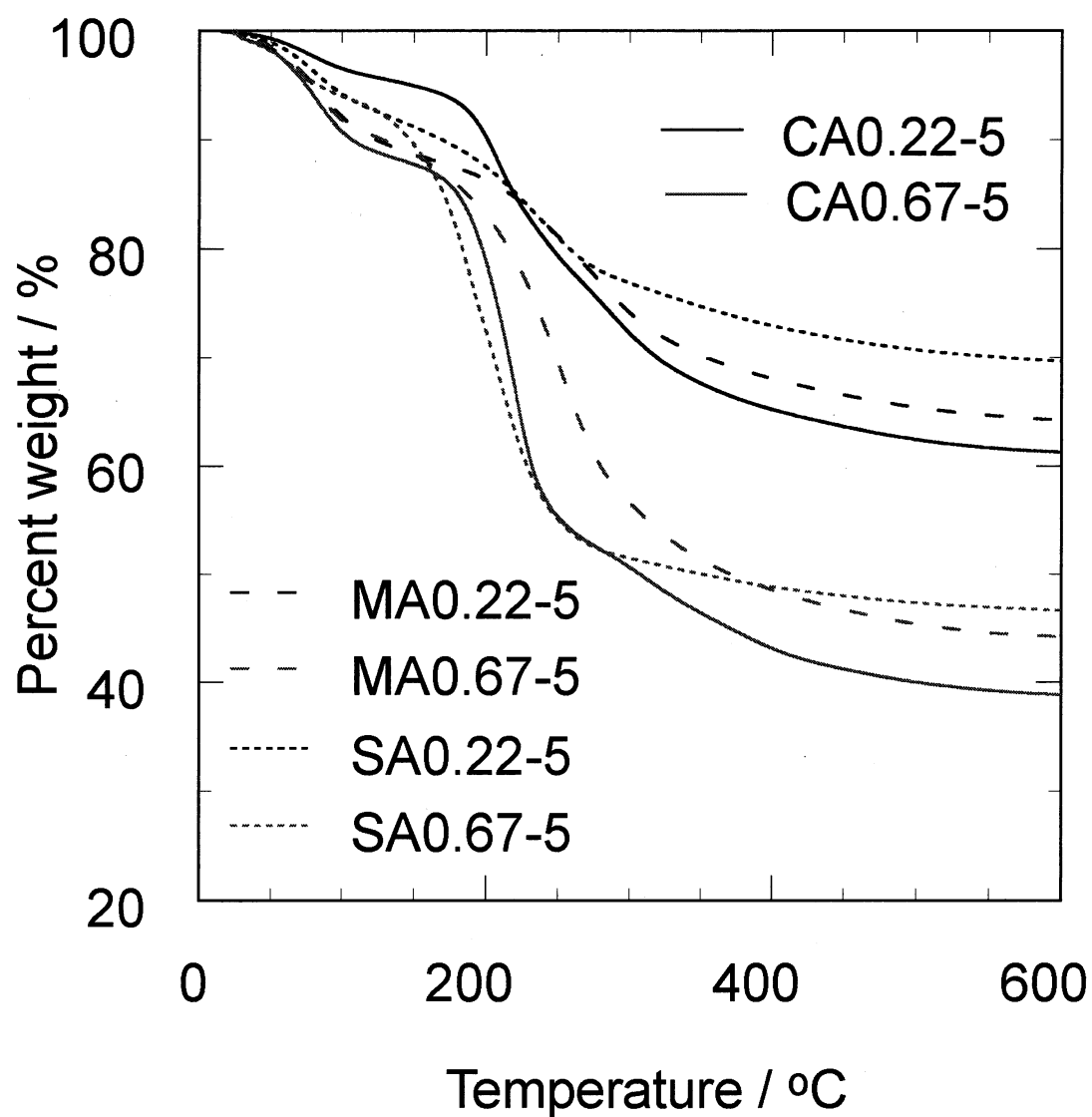


Fig. 2-4.
TG curbs of silica-alumina gel synthesized by
various carboxylic acids.

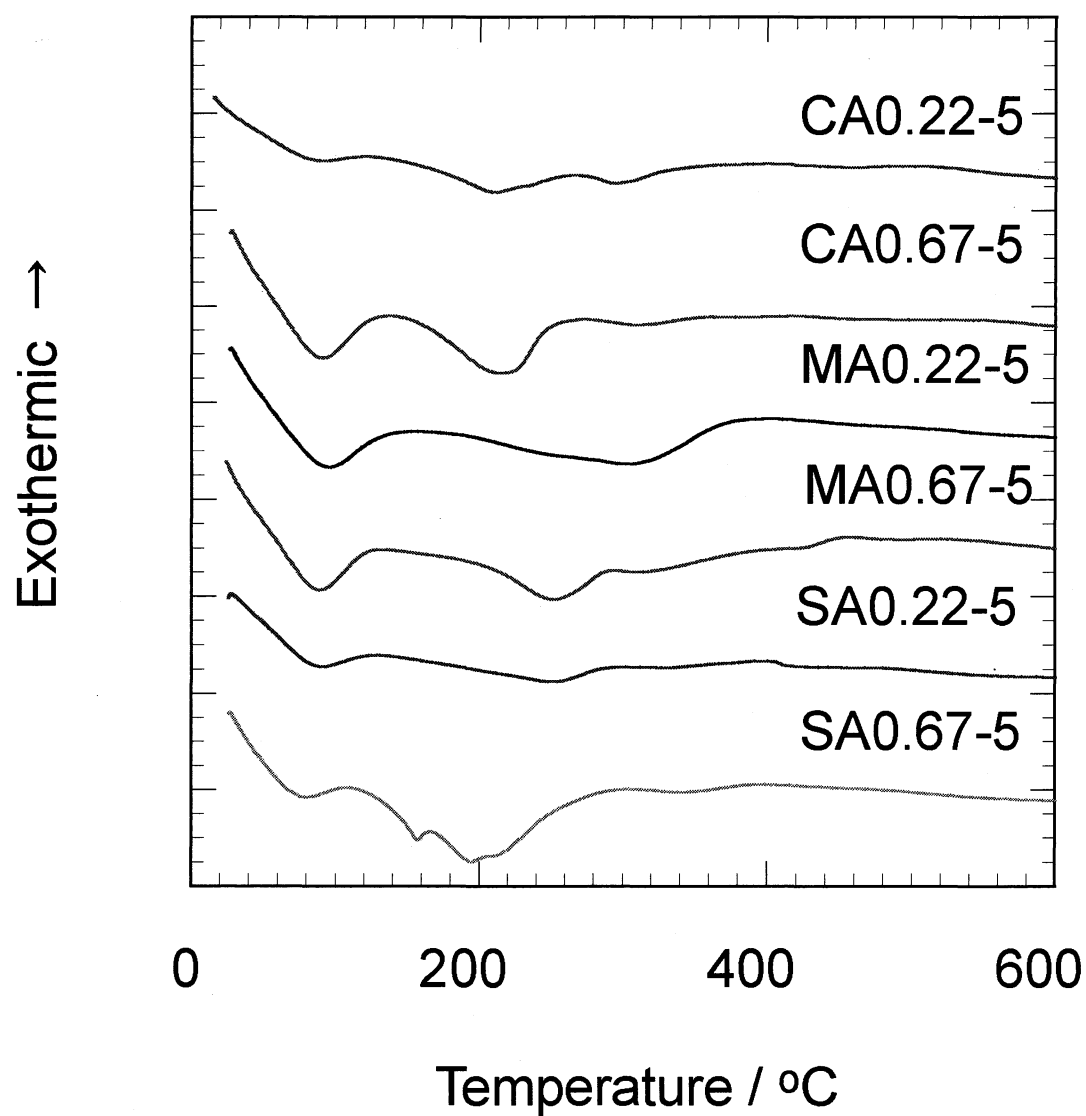


Fig. 2-5.
DTA curves of silica-alumina gel synthesized by
various carboxylic acids.

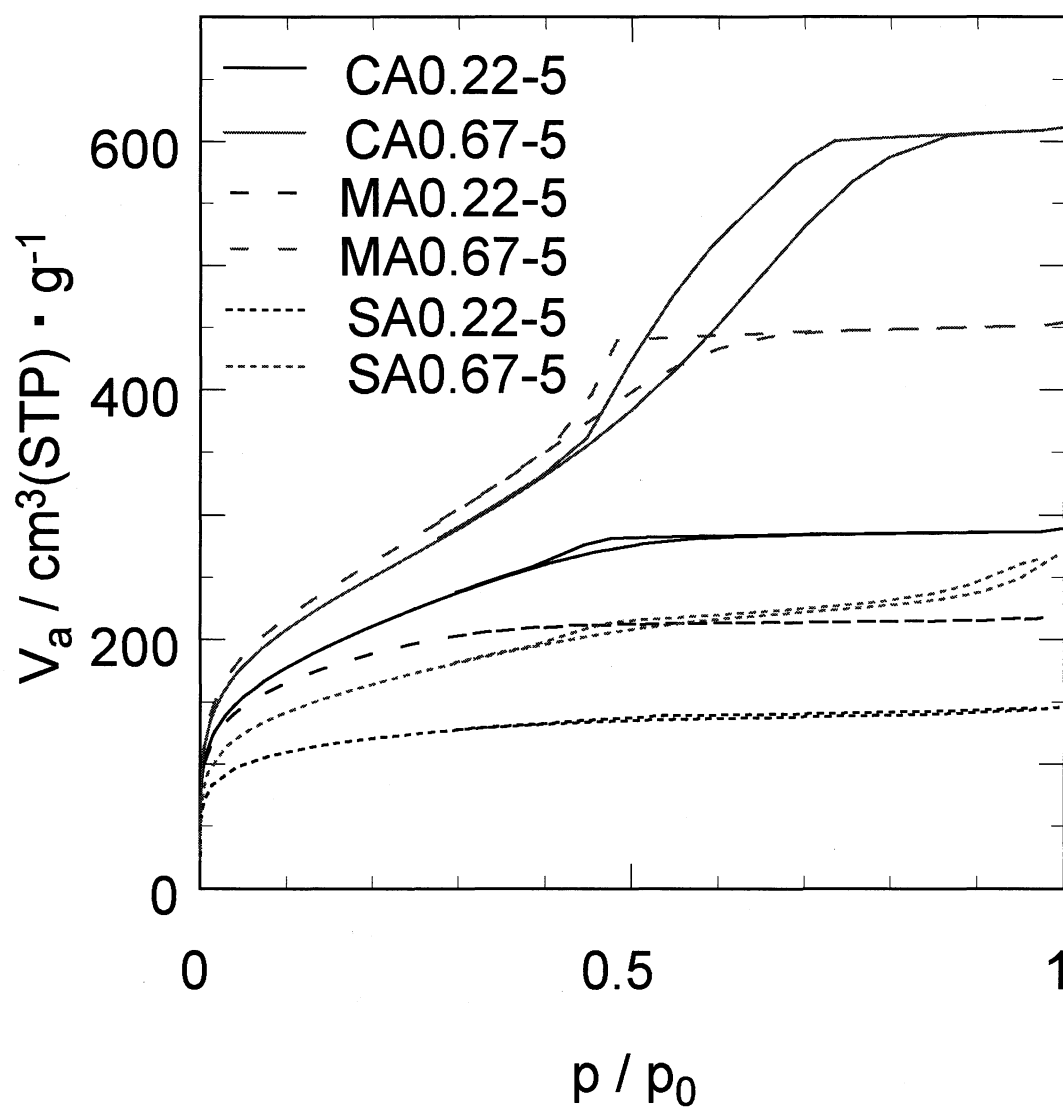


Fig. 2-6.

Adsorption / desorption isotherms of silica-alumina synthesized by various carboxylic acids.

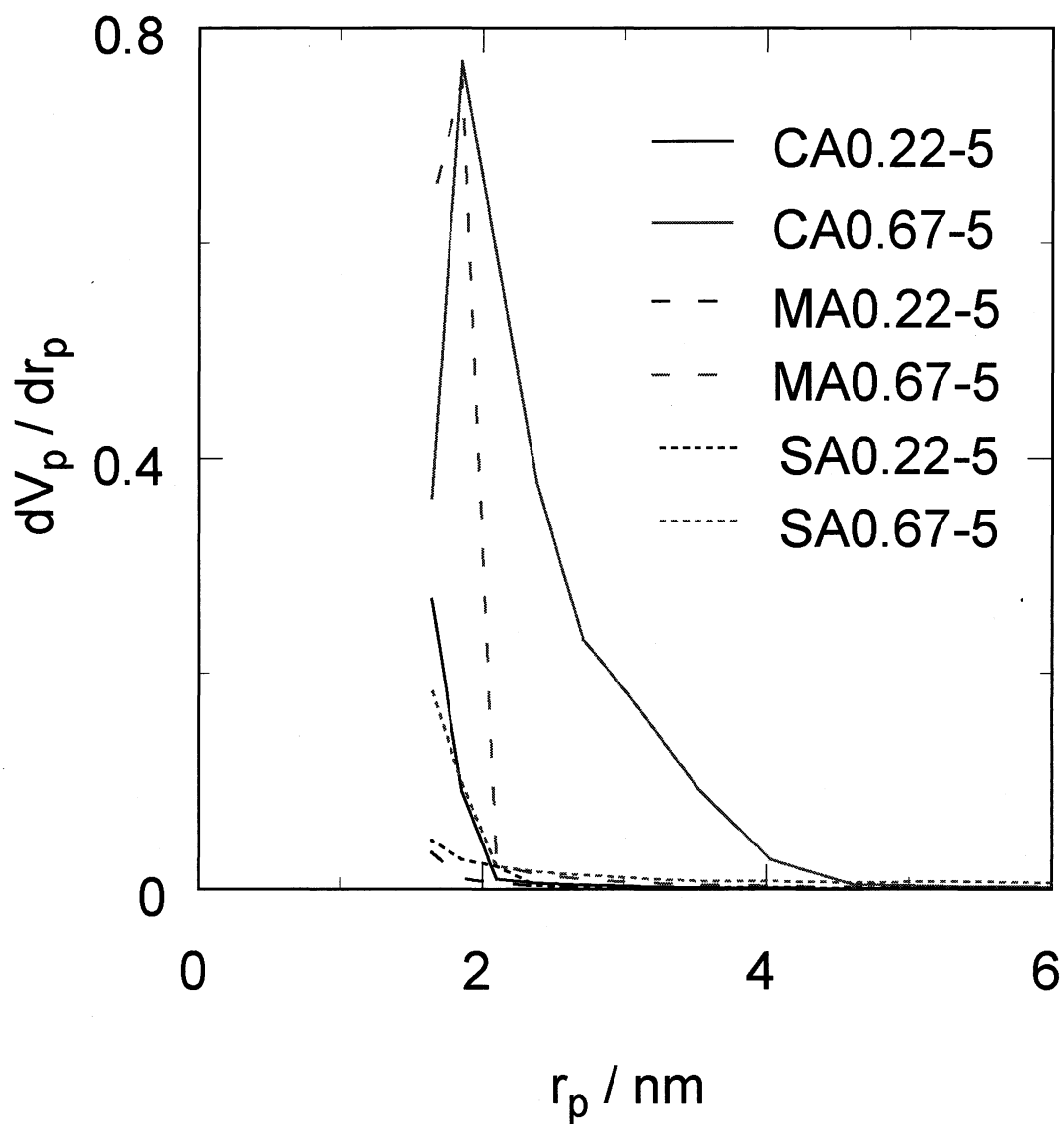


Fig. 2-7.

Meso pore size distributions of silica-alumina synthesized by various carboxylic acids (BJH-plot).

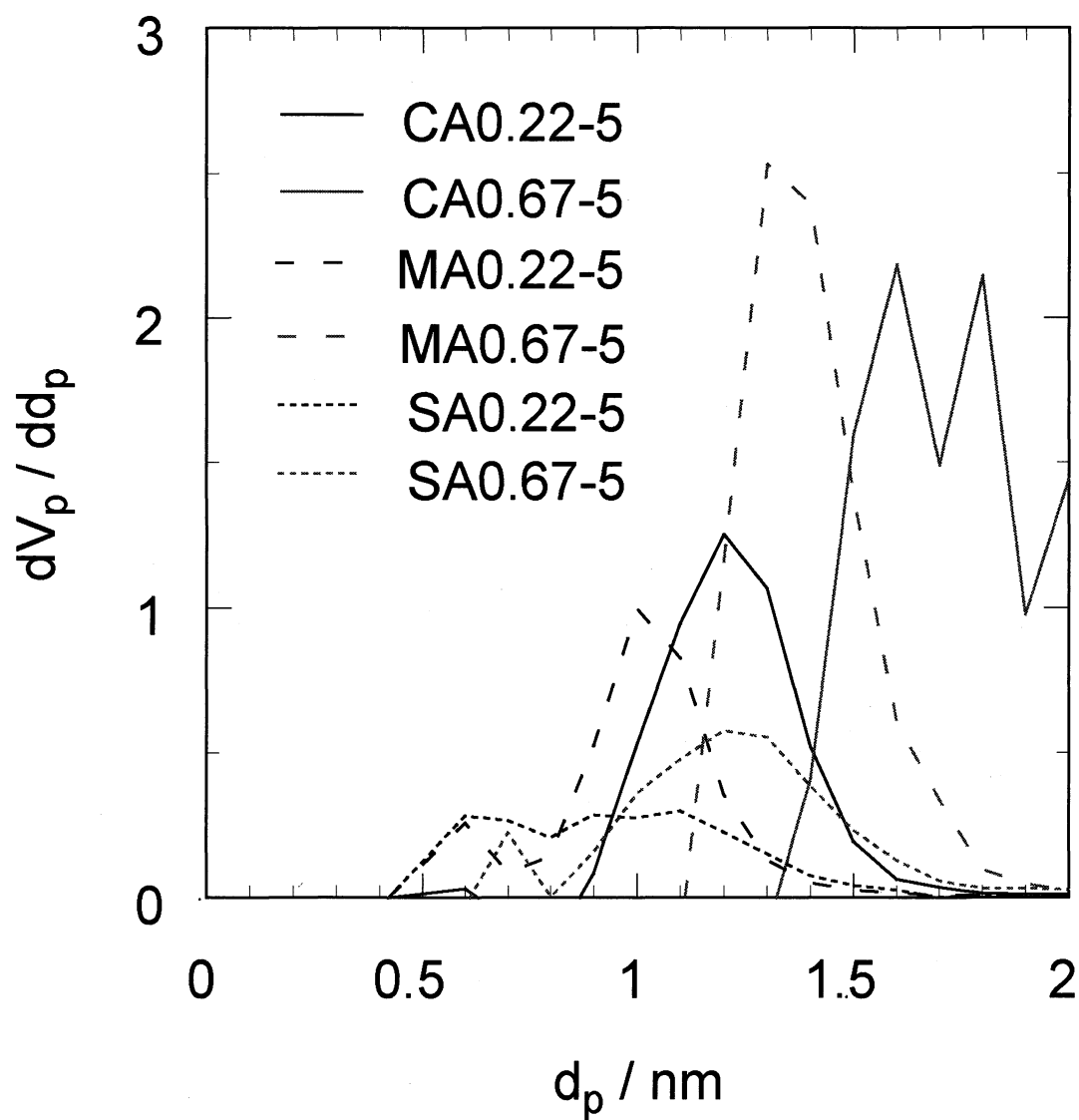


Fig. 2-8.

Micro pore size distributions of silica-alumina synthesized by various carboxylic acids (MP-plot).

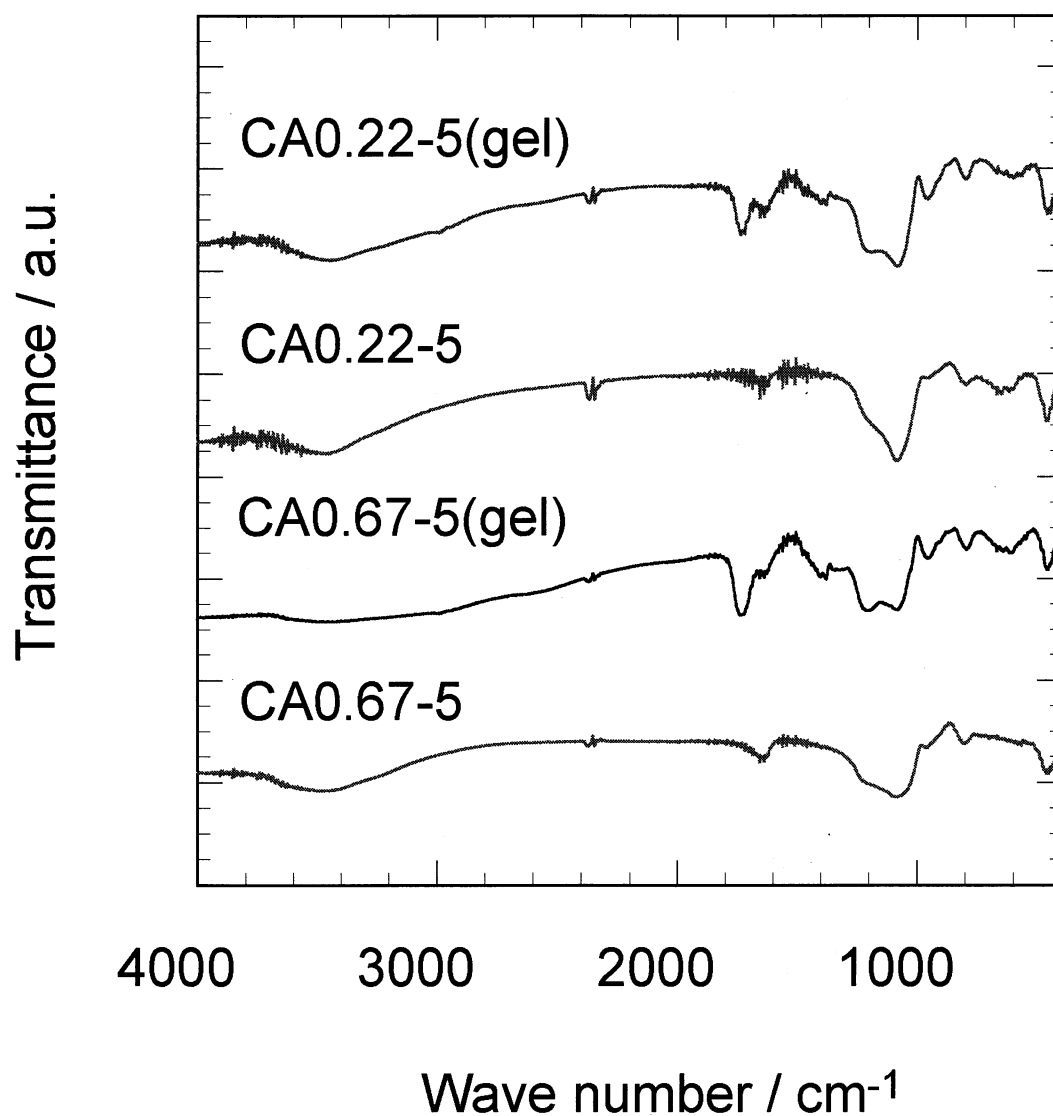


Fig. 2-9.
FT-IR spectra of silica-alumina gels synthesized
by citric acid.

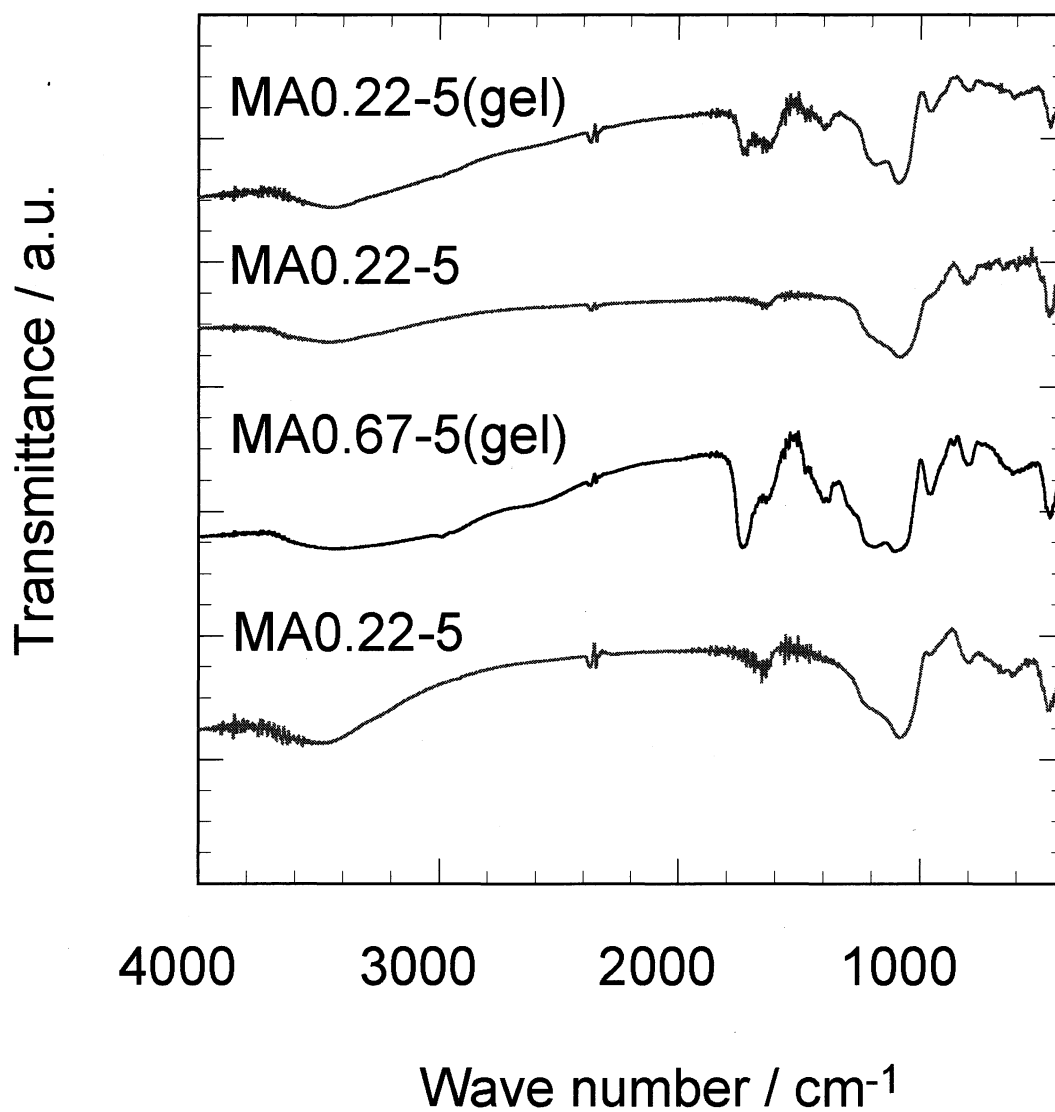


Fig. 2-10.
FT-IR spectra of silica-alumina gels synthesized
by malic acid.

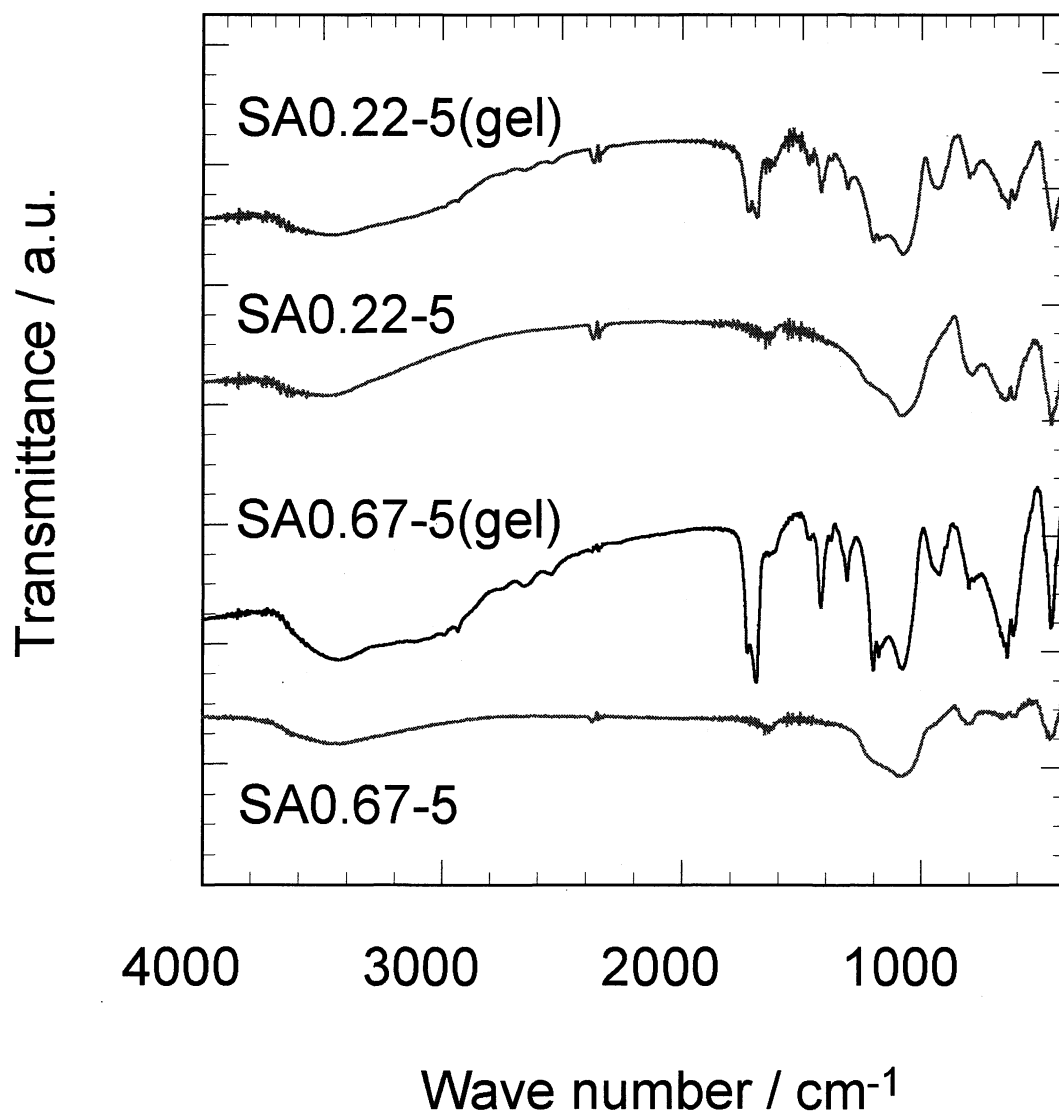


Fig. 2-11.
FT-IR spectra of silica-alumina gels synthesized
by succinic acid.

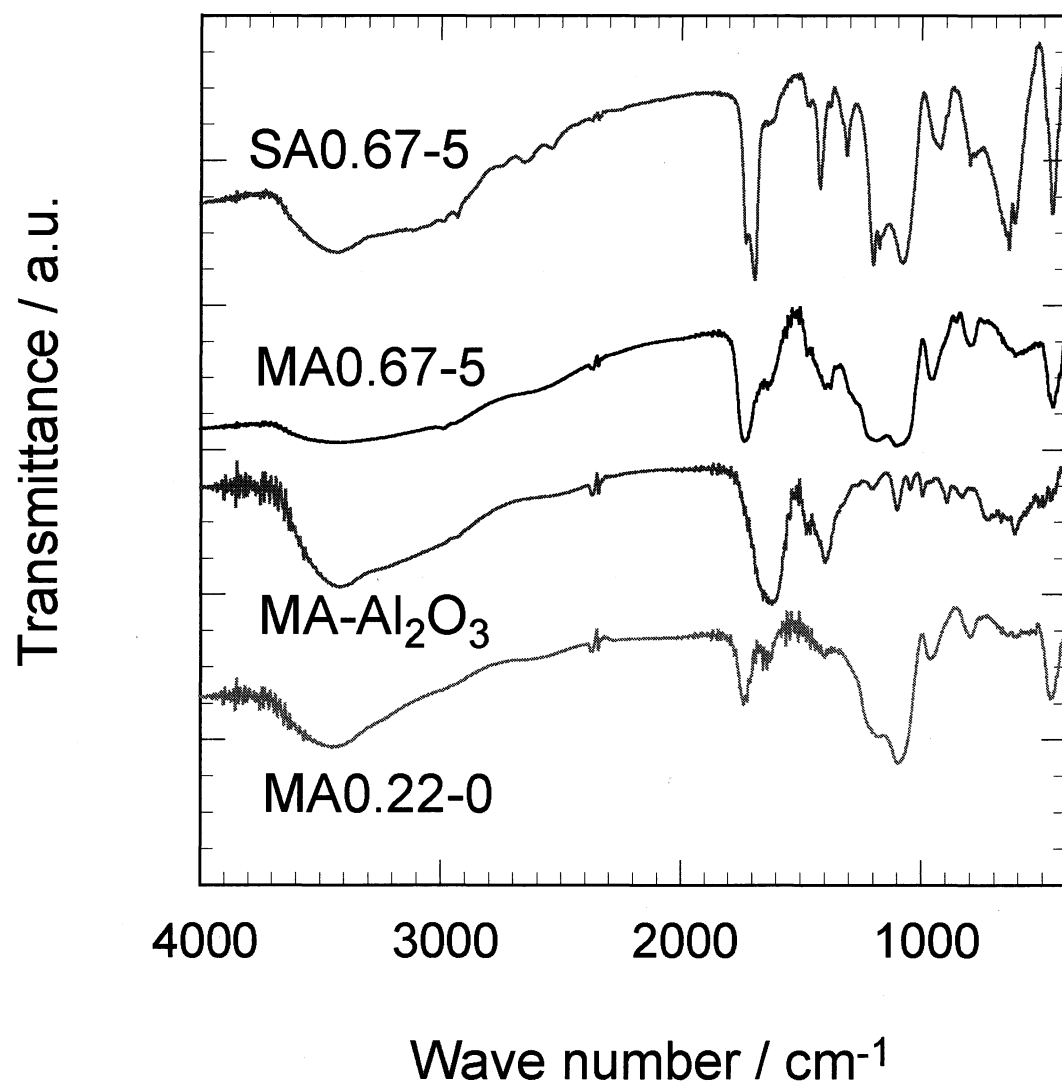


Fig. 2-12.
FT-IR spectra of silica, alumina and silica-alumina gel.

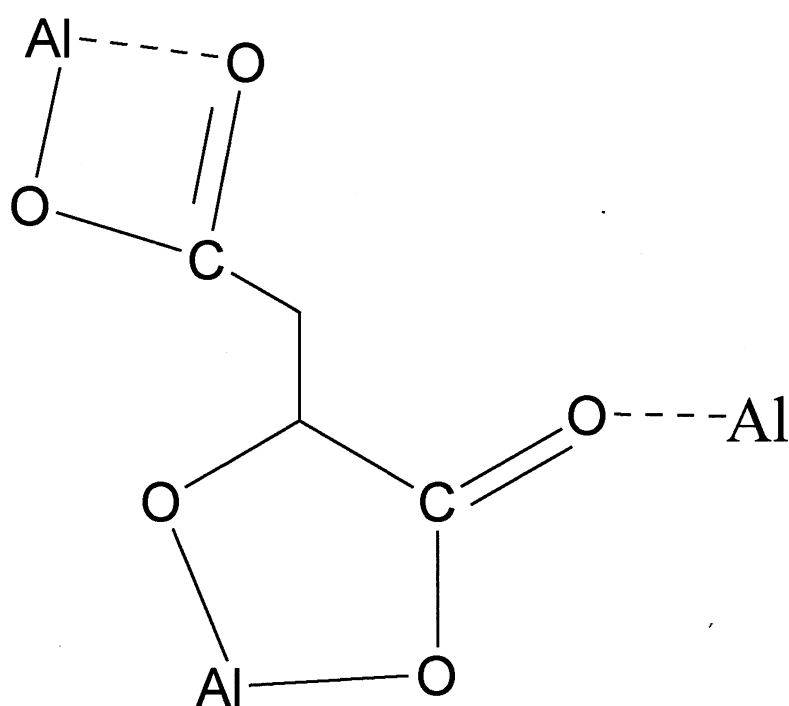


Fig. 2-13.
Structure of chelate compound with malic acid.

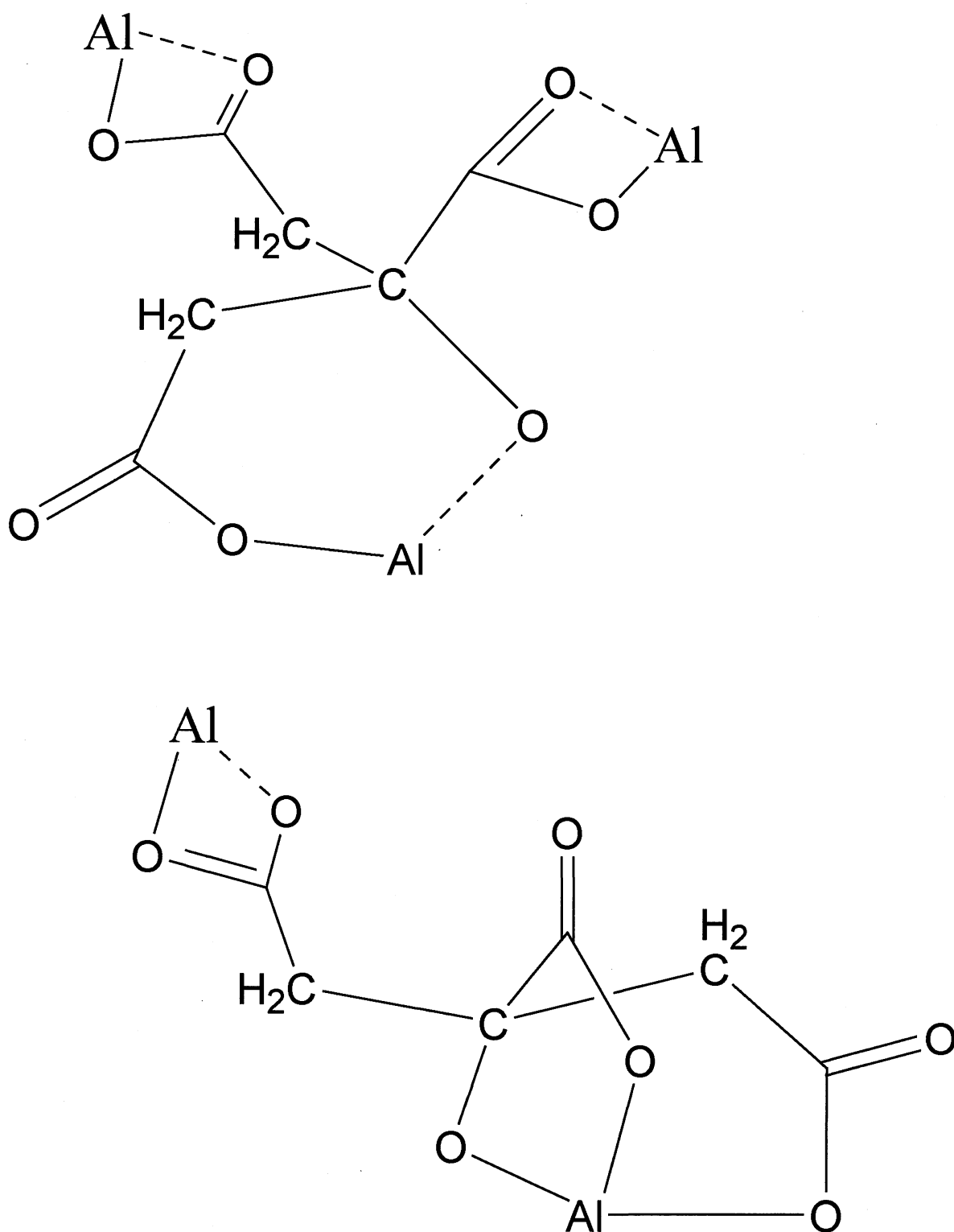


Fig. 2-14.
Structure of chelate compound with citric acid.

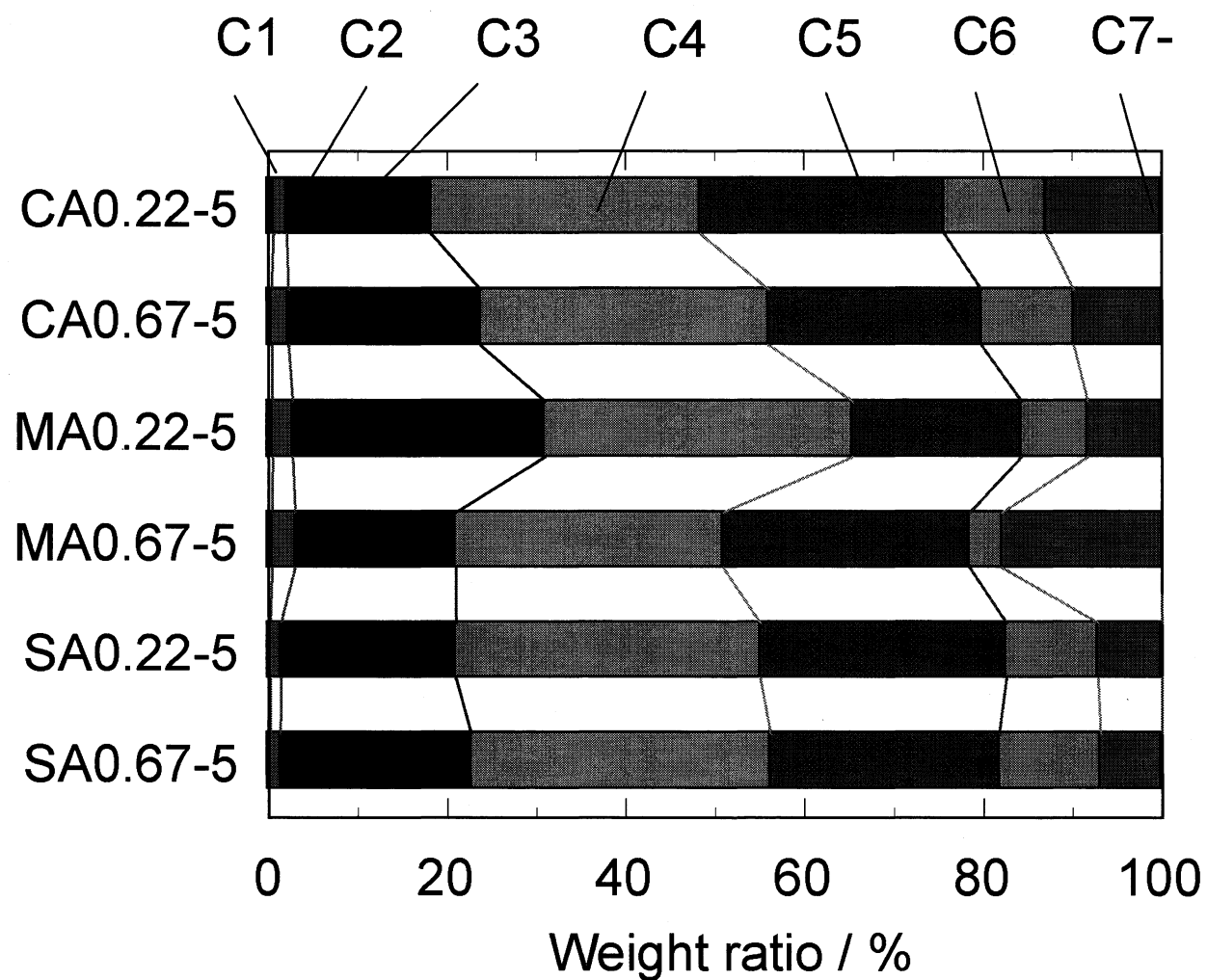


Fig. 2-15. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

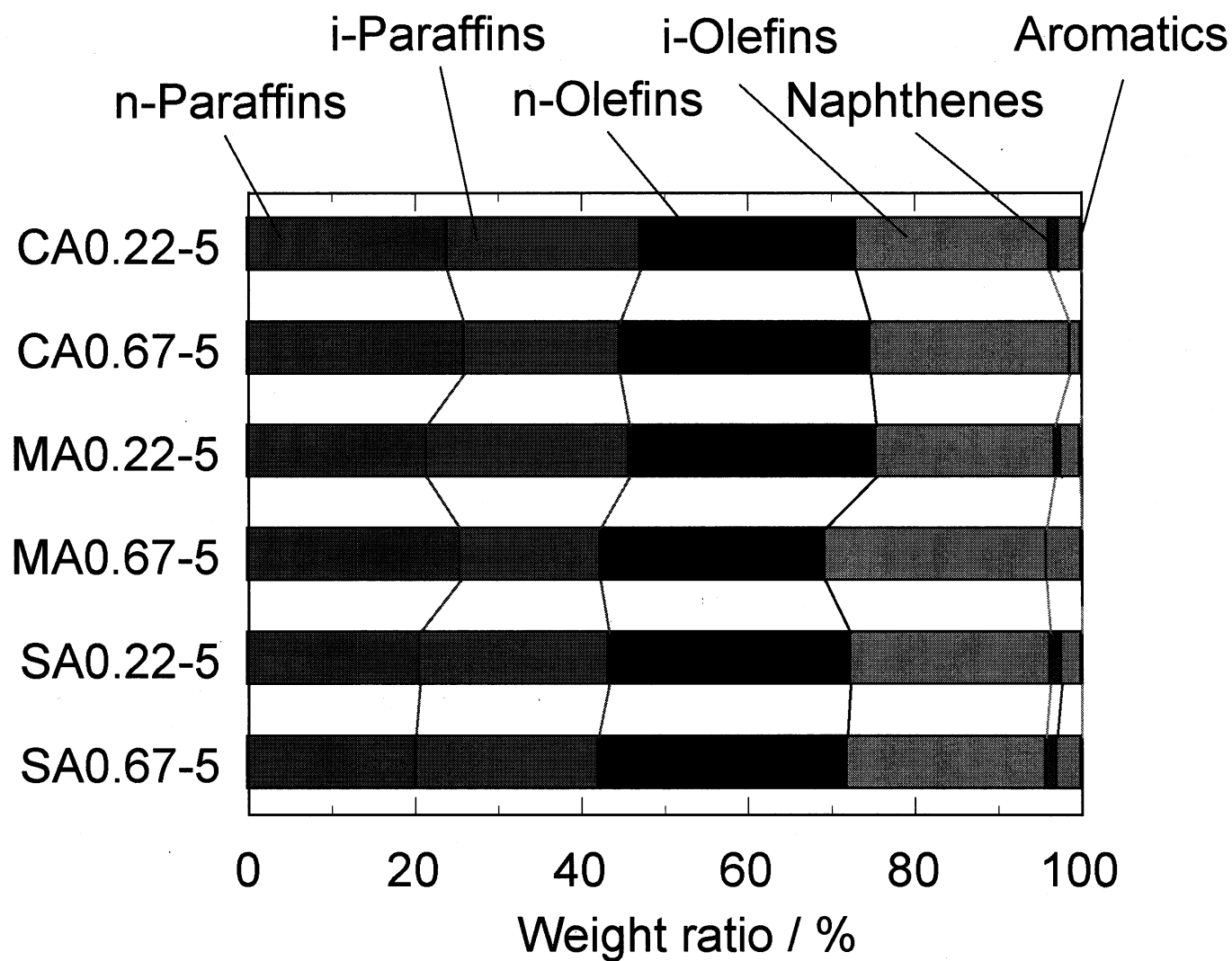


Fig. 2-16. PONA distributions of products on catalytic cracking.

第三章

ゾル - ゲルによるシリカ - アルミナの調製と

接触分解反応特

～リンゴ酸の添加量とアルミナ含有量の影響～

3-1 緒言

本研究におけるシリカ - アルミナの合成は、これらのアプローチとは異なるものの、第 1 章では種々のカルボン酸を用いて合成したシリカ - アルミナのメソポーラス構造を大きく制御することができた。そしてカルボン酸の添加量を変化させることにより、更なる細孔構造の変化の可能性が示唆された。そこで、本章では用いるカルボン酸をリンゴ酸の 1 種類とし、その添加量に伴う詳細な細孔構造の変化、さらにそれらが接触分解反応に及ぼす影響を調査する。また 1990 年代にメソポーラスシリカの合成が報告されてから、これらは多くの研究の対象となっており、さらにそれらに酸点を付与したメソポーラスシリカ - アルミナに関する研究も数多く報告されている [1-4]。接触分解触媒においても、Al は酸点として働くためそのアルミナの含有量の違いが大変重要である。そこで本章では、上記の目的に加え、アルミナの含有量を変化させることで、細孔構造や酸性質、さらに接触分解反応に及ぼす影響を解明することを目的とした。

3-2 実験

シリカ - アルミナゲルの合成

シリカアルミナの出発原料には、テトラエチルオルソシリケート(以下 TEOS、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、ナカライテスク製)とアルミニウム-*sec*-ブトキシド(以下 ASB、 $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$ 、東京化成製)を使用しアルコキシドと水の共通溶媒としてエタノール(ナカライテスク社製)を加水分解および重縮合反応の触媒、さらに解こう剤として多価カルボン酸を用いた。多価カルボン酸はリンゴ酸($\text{HOOC-CH}(\text{OH})\text{-CH}_2\text{-COOH}$ 、ナカライテスク社製)を用いた。この実験のフローチャートは 2 章の Fig. 2-1.と同様であり、サンプル名と各試薬のモル比を Table 3-1 に示し、以下にその手順を述べる。

TEOS をエタノールに加え 30 min 攪拌した後、水に溶かした多価カルボン酸を 15 min

かけて滴下し、さらに 30 min 攪拌した。次に ASB とエタノールの混合溶液を 15 min かけて滴下し、1 h 攪拌した後、60 °C のオイルバス中でさらに攪拌を続けた。ゲル化した後 60 °C で 24 h かけてエージングした。ここで、ゲル化とは攪拌子が動かなくなった状態をさしている。

ゲルの焼成

得られたゲルをプラスチックパチュラで粉碎した後、電気炉を用いて焼成した。焼成条件は 0.6 l/min の空気流通下、2.4 °C /min の昇温速度で 600 °C まで昇温させ 3 h 持した。

X 線回折測定

調製した触媒の非晶質状態を確認するため X 線回折測定(X-ray diffraction ; XRD)測定を行った。XRD 測定には X 線回折装置 RAD-C(理学電気株式会社製)、および新装置を使用した。文末上にした資料をスライドガラスを用いてホルダーに固定しセットした。X 線源には Ni フィルターで単色化された CuK α 線($\lambda=1.5405\text{nm}$)を使用し、管電圧 - 管電流を 40kV - 100mA として以下に示す条件で測定を行った。

Scanmode : CONTINIOUS

Slit : (SS)1° (DS)1° (RS)0.3 mm

Present time : 1 sec

Scan speed : 2° /min

また、測定範囲は $2\theta=10 - 70^\circ$ とした。

TG-DTA 測定

調製したゲルの焼成における影響を調べるため SHIMAZU 社製、DTG-60AH を用いて TG-DTA 測定を行った。まず、白金皿にアルミナ乳鉢で十分に粉碎した資料 10 mg を秤量し、昇温速度 10 °C/min で室温から 600 °C まで空気雰囲気下で測定を行った。標準物質として、参加アルミニウム(SHIMAZU CORPORATION α -Alumina powder) 10 mg を用いた。

N₂ 吸着測定

焼成した触媒の表面積、細孔容積、細孔分布を調べるために N₂ 吸着測定を行った。前処理は Belprep II(日本ベル株式会社製)を用い、真空排気下で 350 °C で 3 h 保持することによって行った。その後 BELSORP-mini I(日本ベル株式会社製)を用い 77K における N₂ ガスの吸着等温線をプロットした。

FT-IR 測定

調製したシリカ-アルミナゲルの焼成前後の構造を調べるため、FT-IR 測定を行った。測定には日本分光社製 FT/IR550 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いた。まず資料 0.7 g と KBr140 mg をアルミナ乳鉢で混合し、十分に粉碎した。混ぜ合わせた資料をペレット成型器に入れ、圧力 200 Kg/cm、真空排気下で 10 min 圧縮しペレット型に成型した。以下に測定条件を示す。

積算回数 : 40

分解能 : 4 cm^{-1}

波数 : $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$

NH₃ 吸着測定

調製した触媒の酸性度を調べるため、アンモニアパルス法によるアンモニア吸着測定を行った。まず資料 0.1 を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターに充填し、cc / min の窒素流通下で、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温させ、3 時間保持した。その後 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 度に触媒層の温度を $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ にし、 $1.5\text{ cc}/$ パルスのアンモニアを触媒層に導入することでアンモニアを触媒に吸着させた。またアンモニアガスはガスクロマトグラフィー(GC-8A)を用いて検出し、定量した。測定条件を以下に示す。

INJ/DET $170\text{ }^{\circ}\text{C}$

COL $140\text{ }^{\circ}\text{C}$

ATTN 16

Current 100 mA

カラム流量 $50\text{ cc}/\text{min}$

接触分解反応

調製したシリカアルミナ 1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターにつめ、 $30\text{ cc}/\text{min}$ の流量の窒素流通下で $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。次に原料である *n*-ドデカン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$;ナカライテスク社製)を $1.3\text{ ml}/\text{min}$ の流量で 80 sec リアクターに流し込み、再び $30\text{ cc}/\text{min}$ で窒素ガスを 15 min 間流した。生成物は氷欲に浸したサンプル管にトラップされ、トラップできなかった沸点の低い生成物はテドラーバッグによって窒素ガスと共に回収した。接触分解反応の反応装置は 2 章と同様のものを用い、転化率も同様に算出した。

3-3 結果と考察

XRD 測定

Fig. 3-2 に焼成後の合成シリカアルミナの XRD パターンを示す。これよりいずれのシリカアルミナにも結晶特有のピークはみられず非晶質であることが確認できる。従って、本合成において、アルミナの含有量を 1~25 wt% の間で変化させることでは結晶化せず、本研究の目的に沿った非晶質シリカアルミナが合成できることが明らかとなった。

TG-DTA 測定

Fig. 3-2、3-3 に焼成前の合成シリカアルミナゲルの TGA、DTA 曲線をそれぞれ示す。いずれのサンプルにも見られる 200 °C までの重量減少を伴う吸熱ピークは、ゲル中に残留した、あるいは表面に吸着した水、あるいは溶媒が脱離していることを示している。また、200 °C から 350 °C の範囲の吸熱ピークは、カルボン酸が揮発または分解していると考えられる。また、リンゴ酸の添加量を増大させるとこれらの吸熱ピークはより顕著になり、重量減少が大きいことも確認できる。さらに 350 °C 以上の範囲に見られる緩やかな重量損失はシラノールとアルミノール種の縮合と脱水によるものと考えられる。

N₂ 吸着測定

Fig. 3-4 にリンゴ酸の添加量を変化させて合成した焼成後のシリカアルミナの窒素吸脱着等温線を示す。リンゴ酸/TEOS 比が 0.22 では吸着等温線が I 型を示し、その比が増大するにつれ、ヒステリシスを伴う IV 型に変化していく。そして 0.88 以上ではよく似た吸着等温線となった。Fig. 3-6 と 3-7 に示す BJH プロットと MP プロットをみると、リンゴ酸の添加量の違いが詳細に分かる。リンゴ酸/TEOS 比が 0.44 まではメソ孔領域にほとんど分布を持たず、マイクロ孔領域でもその量はわずかである。MA0.67-5 では直径 3.7 nm にシャープな細孔分布を有しそのマイクロ孔の量も増大している。さらに添加量を増加させた MA0.88-5、MA1.00-5 ではピーク位置が 4.8 nm とより大きな細孔直径を有することが分かる。そしてリンゴ酸/TEOS 比を 1.22 としたシリカアルミナではその細孔分布は直径約 10 nm までの幅広い分布を有する。これは TEOS の mol 数をリンゴ酸のモル数が上回ることで、シリカ粒子の周囲を取り囲むリンゴ酸以外に過剰なリンゴ酸がランダムな大きさに凝集することとなり、焼成後のシリカの細孔の大きさにばらつきが生じたためであると考えられる。

Fig. 3-7 にはリンゴ酸/TEOS 比が 0.22 と一定で、アルミナの含有量を 1、5、25 と変化させたシリカアルミナの吸脱着等温線を示す。アルミナの含有量が 1 と 5 wt.% のシリカ

アルミナではI型を示したが、25 wt.%ではIV型に近い等温線を示した。さらにFig.3-8、3-9.に示した細孔分布曲線を見ると、MA0.22-1はわずかにメソ孔を有するという違いはあるものの、MA0.22-5とほとんど同じ細孔分布を示している。しかしMA0.22-25では直径3.7nmのメソ孔領域にはっきりとしたピークを有するメソ孔構造で、マイクロ孔は比較的少ない。これらの特徴はアルミナに特有であり、MA0.22-25の場合にはシリカ骨格中にAlが分散しているのではなく、多くのAlが Al_2O_3 の状態で存在していると考えられる。一方MA0.22-1とMA0.22-5では細孔構造にほとんど変化がないため、どちらもAlがうまく分散していると考えられる。

NH₃吸着測定・接触分解反応

Table 3-2 に調製したシリカアルミナのNH₃吸着測定によって得られた単位グラムあたりのアンモニア吸着量とその結果から求めたAlの分散度、そして*n*-ドデカンの接触分解の転化率をまとめた。Alの分散度は0.1gに吸着したアンモニアの量とシリカアルミナ中への仕込みのAl量によって算出した。

アルミナの含有量を増加させると、アンモニアの吸着量は増加し、さらにMA0.22-25ではドデカンの添加量も増大した。しかし、MA0.22-1とMA0.22-5の転化率は同値であり、MA0.22-1が有する酸点は比較的分解活性が高いと考えられる。一方アルミナの含有量を5 wt.%としたときのリンゴ酸の添加量の違いをみると、アンモニア吸着量にはあまり変化がないものの、ドデカンの転化率には大きな違いが生じた。特にMA0.67-5ではアンモニア吸着量が最も多いにも関わらず、ドデカンの転化率は3.4%と、最も低い値をとった。これはMA0.67-5の表面積が大きく酸点も多いが、直鎖の炭化水素を分解できるほど強い酸点はあまり多くないと考えられる。またMA1.22-5では最も転化率が高いが、これは酸点の影響だけでなく、その細孔が直径約10 nmの領域まで分布しているために反応物の拡散が促進されたためであると考えられ、わずかではありながら直径約20 nmまでのより大きな細孔を有するMA0.22-25も同様に高い転化率が得られた。従って*n*-ドデカンの接触分解反応では10 nm程度以上の直径細孔で拡散を促進する働きが顕著に現れると考えられる。

Fig. 3-10、Fig. 3-11 に接触分解における生成物の炭素数分布とPONA分布を示した。いずれの触媒を用いた場合もC1のメタンとC2のエタン、エチレンの割合は約5%と同様である。リンゴ酸/TEOS比が0.22であり、アルミナの含有量を1、5、25 wt.%と変化した場合の生成物の変化を見ると、C3の生成物の割合が減少し、一方C5以上の生成物が増加している。さらにPONA分布を見るとアルミナの含有量の増加に伴い*n*-オレフィンが減少し、*i*-パラフィンが増大している。これらの結果より、MA0.22-25ではより多くのドデカンを分解する強い酸点が存在するものの、一度分解した生成物がさらに分解されることはすくなく、大きな細孔内の空間で異性化反応が進行していると考え

られる。

次にリンゴ酸の添加量の異なるシリカ - アルミナ間での接触分解特性を比較する。リンゴ酸の添加量の増加に伴い得られたシリカ - アルミナの細孔直径は増大したが、生成物の炭素数分布にはあまり影響はなかった。また PONA 分布はリンゴ酸/TEOS 比が 1.00 以下のシリカアルミナではほとんど同様であったが、MA1.22-5 ではパラフィン種が約 65 % 余りを占めており、特に水素移行反応が進行したと考えられる特徴的な分布となった。

以上の結果よりアルミナの含有量を増加させると酸量が増加したが、アルミナの含有量を 5 wt% と一定にして、リンゴ酸/TEOS 比を増加させることによっても細孔分布の変化だけでなく、酸量や酸強度にも変化を与える。特にリンゴ酸のモル比が TEOS のモル比を上回る MA1.22-5 では約 10 nm までの比較的大きな細孔を有し、さらに分解反応だけでなく、水素以降反応を促進する酸点を有すると考えられる。

3-4 結言

接触分解触媒のマトリックス成分としての非晶質シリカアルミナをリンゴ酸を用いて合成し、そのキャラクターゼーションと接触分解特性の評価を行った。

本合成ではリンゴ酸/TEOS 比、あるいはアルミナの含有量を変化させた。リンゴ酸は以下の 3 つの役割を果たすために用いた。一つ目は合成段階での Al の分散剤としての効果。2 つ目は酸として、TEOS または ASB の加水分解および重縮合反応の触媒作用を及ぼす効果。そして合成段階でゲル中に入り込み、最終的な焼成段階で除去することにより、得られる焼結体の多孔質特性を左右する細孔の鑄型、いわゆるカーボンテンプレートとしての効果である。

リンゴ酸の添加量を変化させて合成した各ゲルを焼成した後には、いずれも部分的な結晶化もなく非晶質であることが確認できた。

さらに各ゲルの TG-DTA 測定において、200 °C から 350 °C の範囲にリンゴ酸の揮発または分解に帰属されると考えられる吸熱ピークがみられ、リンゴ酸の添加量の増大に伴い、重量減少は大きくなった。さらに 350 °C 以上の範囲にシラノールとアルミノール種の縮合と脱水によるものと考えられる緩やかな重量損失がみられた。

窒素吸着測定によって求めた吸脱着等温線を見ると、リンゴ酸/TEOS 比が増大するにつれ、I 型から IV 型となり、リンゴ酸/TEOS 比が 0.88 以上ではよく似た等温線となった。さらに細孔分布曲線をみると、リンゴ酸/TEOS 比が 0.44 まではメソ孔領域にはほとんど分布を持たないが、0.67 以上ではメソ孔領域に細孔分布を有しそのマイクロ孔の量も増大している。さらにリンゴ酸/TEOS 比を 1.22 としたシリカアルミナではその細孔分布は直径約 10 nm までの幅広い分布を有する。これは TEOS の mol 数をリンゴ酸の

モル数が上回ること、シリカ粒子の周囲を取り囲むリンゴ酸以外に過剰なリンゴ酸がランダムな大きさに凝集することとなり、焼成後のシリカの細孔の大きさにばらつきが生じたためであると考えられる。

リンゴ酸/TEOS 比を 0.22 に固定し、アルミナの含有量を 1、5、25 と変化させたシリカ - アルミナの吸脱着等温線では、アルミナの含有量が 1 と 5 wt% の場合に I 型を示したが、25wt.% では IV 型に近い等温線を示した。また MA0.22-1 と MA0.22-5 はほとんど同じ細孔分布とるが、MA0.22-25 では直径 3.7 nm のメソ孔領域にはっきりとしたピークを有するメソ孔構造で、マイクロ孔は比較的少ない。これらの特徴はアルミナに特有であり、MA0.22-25 の場合にはシリカ骨格中に Al が分散しているのではなく、多くの Al が Al_2O_3 の状態で存在していると考えられる。一方 MA0.22-1 と MA0.22-5 では細孔構造にほとんど変化がないため、どちらもシリカ骨格中に Al がうまく分散していると考えられる。

酸量の目安となるアンモニア吸着測定では、アルミナの含有量を増加させるとアンモニア吸着量が増加し、MA0.22-25 ではドデカンの添加量も増大した。しかし、MA0.22-1 と MA0.22-5 の転化率は同値であり、MA0.22-1 が有する酸点は比較的分解活性が高いと考えられる。一方アルミナの含有量を 5 wt.% としたときのリンゴ酸の添加量の違いをみると、アンモニア吸着量にはあまり変化がないものの、ドデカンの転化率には大きな違いが生じた。特に MA1.22-5 は最も高い転化率であるが、これは酸点の影響だけでなくその細孔が直径約 10 nm の領域まで分布しているために反応物の拡散が促進されたためであると考えられる。そしてこれはわずかではありながら直径約 20 nm までのより大きな細孔を有する MA0.22-25 も同様に高い転化率が得られたことによっても裏付けられる。従って *n*-ドデカンの接触分解反応では 10 nm 程度以上の直径細孔で拡散を促進する働きが顕著に現れると考えられる。

さらに接触分解反応の生成物をみると、リンゴ酸/TEOS 比が 0.22 であり、アルミナの含有量を 1、5、25 wt% と変化させた場合、C3 の生成物の割合が減少し、一方 C5 以上の生成物が増加している。さらに PONA 分布ではアルミナの含有量の増加に伴い *n*-オレフィンが減少し、*i*-パラフィンが増大している。これらの結果より MA0.22-25 では酸点の量が多く、比較的大きな細孔を有することで、ドデカンの拡散が促進されるため分解活性が高い。さらに大きな炭素数のものの割合が多く、さらに *i*-パラフィン量が増大していることから、MA0.22-2 ではより多くのドデカンを分解する強い酸点が存在するものの、一度分解した生成物がさらに分解されることはすくなく、大きな細孔内の空間で異性化反応が進行していると考えられる。

リンゴ酸の添加量の異なるシリカ - アルミナ間での接触分解では、リンゴ酸の添加量の増加に伴い得られたシリカ - アルミナの細孔直径は増大したが、生成物の炭素数分布にはあまり影響はなかった。しかし MA1.22-5 ではパラフィン種が約 65 % を占めており、特に水素移行反応が進行したと考えられる特徴的な分布となった。従ってアルミナの含

有量を 5 wt% と一定にして、りんご酸/TEOS 比を増加させることにより、細孔分布の変化だけでなく酸量や酸強度にも変化を与えることが明らかとなった。

参考文献

- [1] O. A. Anunziata, A. R. Beltramone, M L. Martínez, L. L. Belon, “Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials”, *J Colloid. Interf. Sci.*, 315 (2007) 184–190.
- [2] K. Suzuki, Y. Aoyagi, N. Katada, M. Choi, R. Ryoo, M. Niwa, “Acidity and catalytic activity of mesoporous ZSM-5 in comparison with zeolite ZSM-5, Al-MCM-41 and silica–alumina”, *Catal. Today*, 132 (2008) 38–45.
- [3] S. Habib, F. Launay, S. Laforge, J. D. Comparot, A. C. Faust, Y. Millot, T. Onfroy, V. Montouillout, P. Magnoux, J. L. Paillaud, A. Gédéon, “High catalytic cracking activity of Al-MCM-41 type materials prepared from ZSM-5 zeolite crystals and fumed silica”, *Appl. Catal. A-Gen.*, 344 (2008) 61–69.
- [4] Y. S. Ooi, R. Zakaria, A. R. Mohamed, S. Bhatia, “Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15”, *Catalysis Communications* 5 (2004) 441–445.

Table 3-1 Composition for preparation of silica-alumina gel

Sample Name	Molar ratio				
	TEOS	ASB	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	Malic acid
MA0.22-1	1	0.012	10	7.5	0.22
MA0.22-5	1	0.062	10	7.5	0.67
MA0.22-25	1	0.393	10	10	0.22
MA0.44-5	1	0.062	10	7.5	0.44
MA0.67-5	1	0.062	10	7.5	0.67
MA0.89-5	1	0.062	10	7.5	0.89
MA1.00-5	1	0.062	10	7.5	1.00
MA1.22-5	1	0.062	10	7.5	1.22

Table 3-2

Summary of pore structure of silica-alumina synthesized by changing malic acid or Al_2O_3 content

Catalyst	BET			BJH		
	Specific SA* ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	PD* (nm)	PV* ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore SA* ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	PD* peak (nm)	PV* ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
MA0.22-1	803	2.2	0.43	50	3.3	0.05
MA0.22-25	310	4.1	0.32	166	3.7	0.22
MA0.22-5	677	2.0	0.34	16	3.3	0.02
MA0.44-5	815	2.7	0.55	179	3.3	0.19
MA0.67-5	958	2.9	0.70	357	3.7	0.33
MA0.88-5	874	4.7	1.02	716	4.8	0.85
MA1.00-5	981	4.2	1.03	755	4.8	0.84
MA1.22-5	844	5.1	1.07	695	5.4	0.93

Table 2-3

Amount of NH_3 adsorption, Al dispersion, and conversion of *n*-dodecane

Catalyst	NH_3 adsorption ($\text{NH}_3 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	Al dispersion (%)	Conversion of <i>n</i> -dodecane (%)
MA0.22-1	2.3	118	10 (13)
MA0.22-5	3.8	39	14 (14)
MA0.22-25	4.2	8.6	31 (19)
MA0.67-5	5.9	60	30 (2)
MA1.22-5	4.6	47	31 (21)

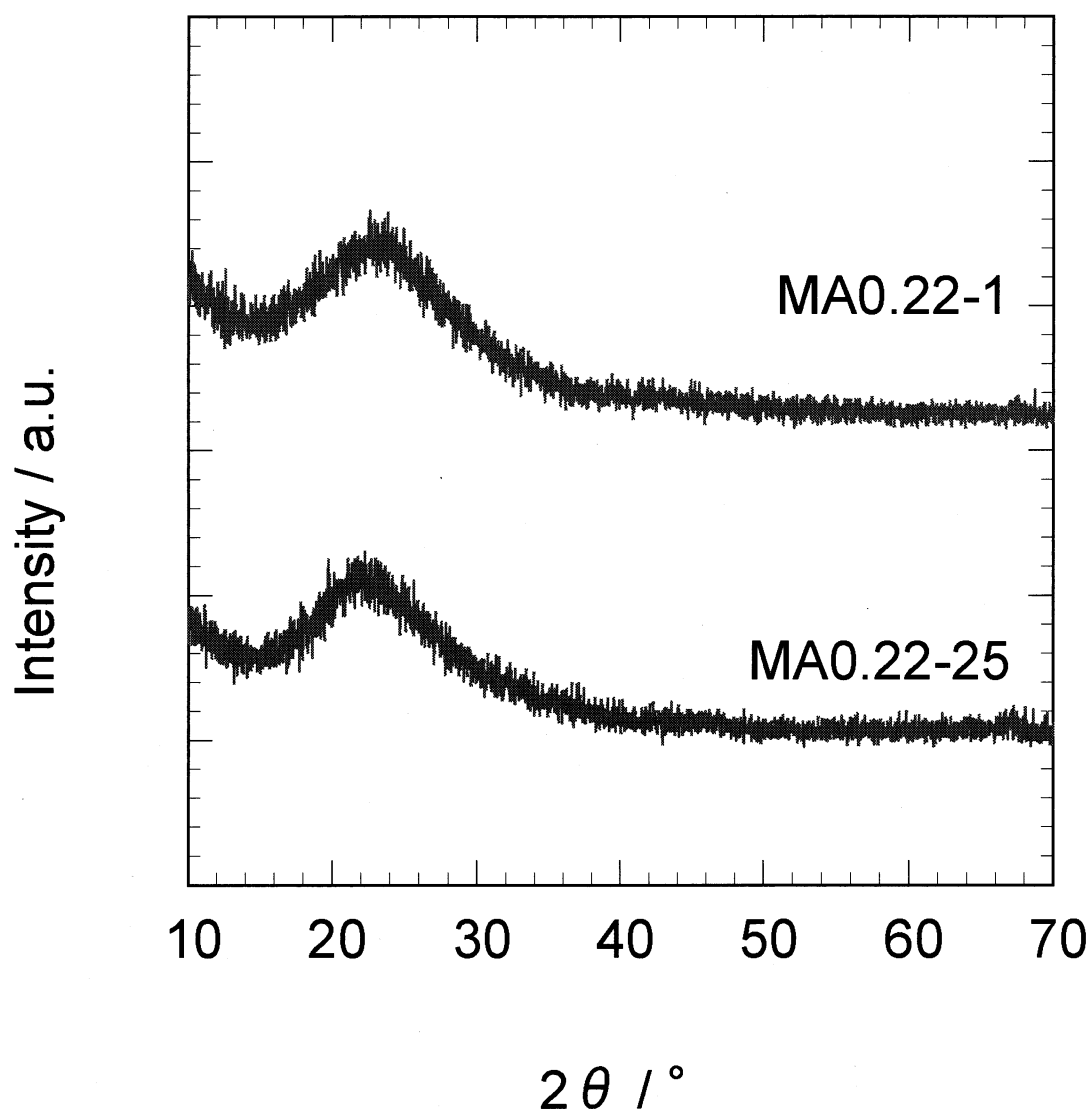


Fig. 3-1.
XRD patterns of silica-alumina synthesized by
various malic acid.

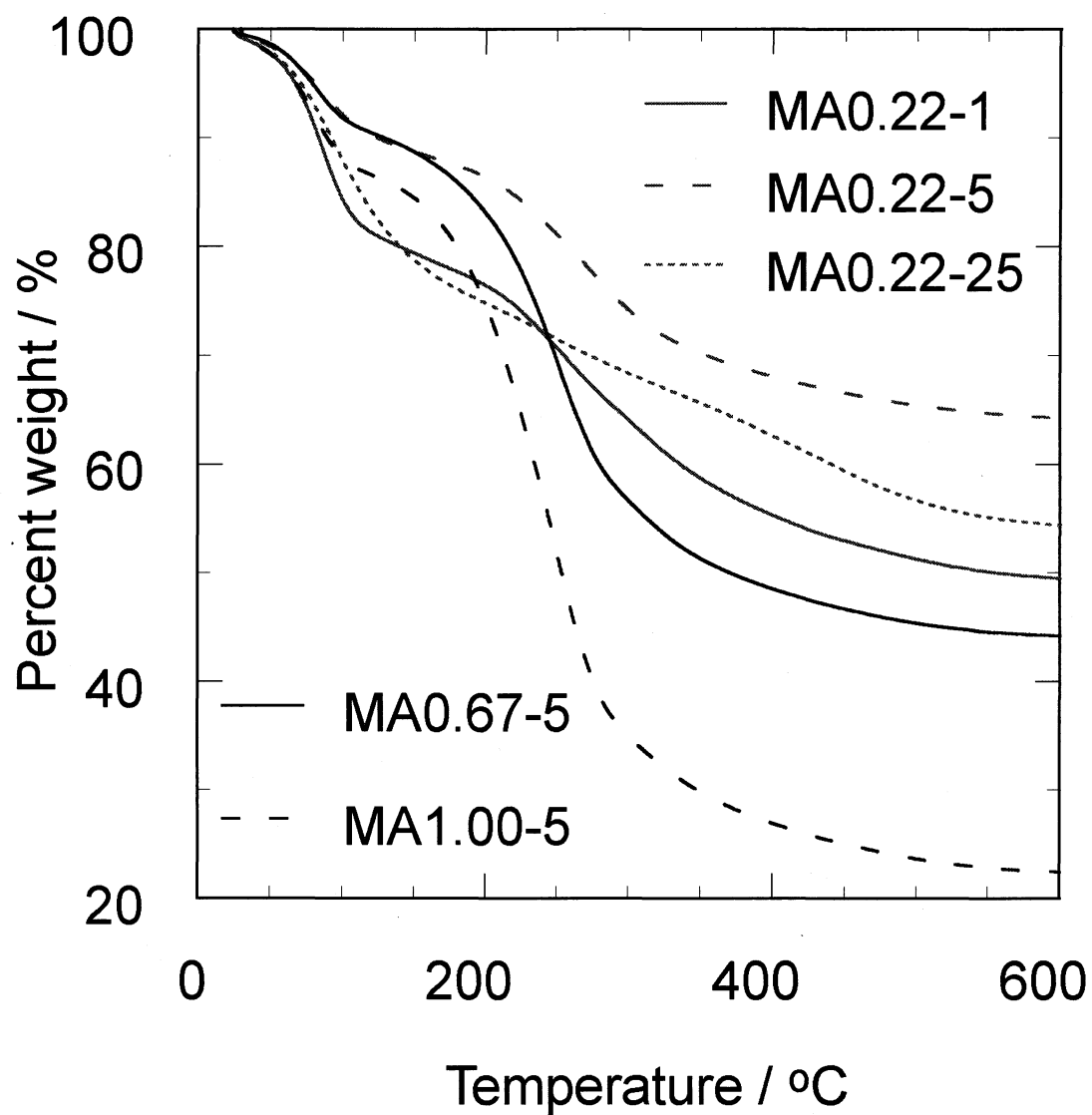


Fig. 3-2.
TG curbs of silica-alumina gel synthesized by
malic acid.

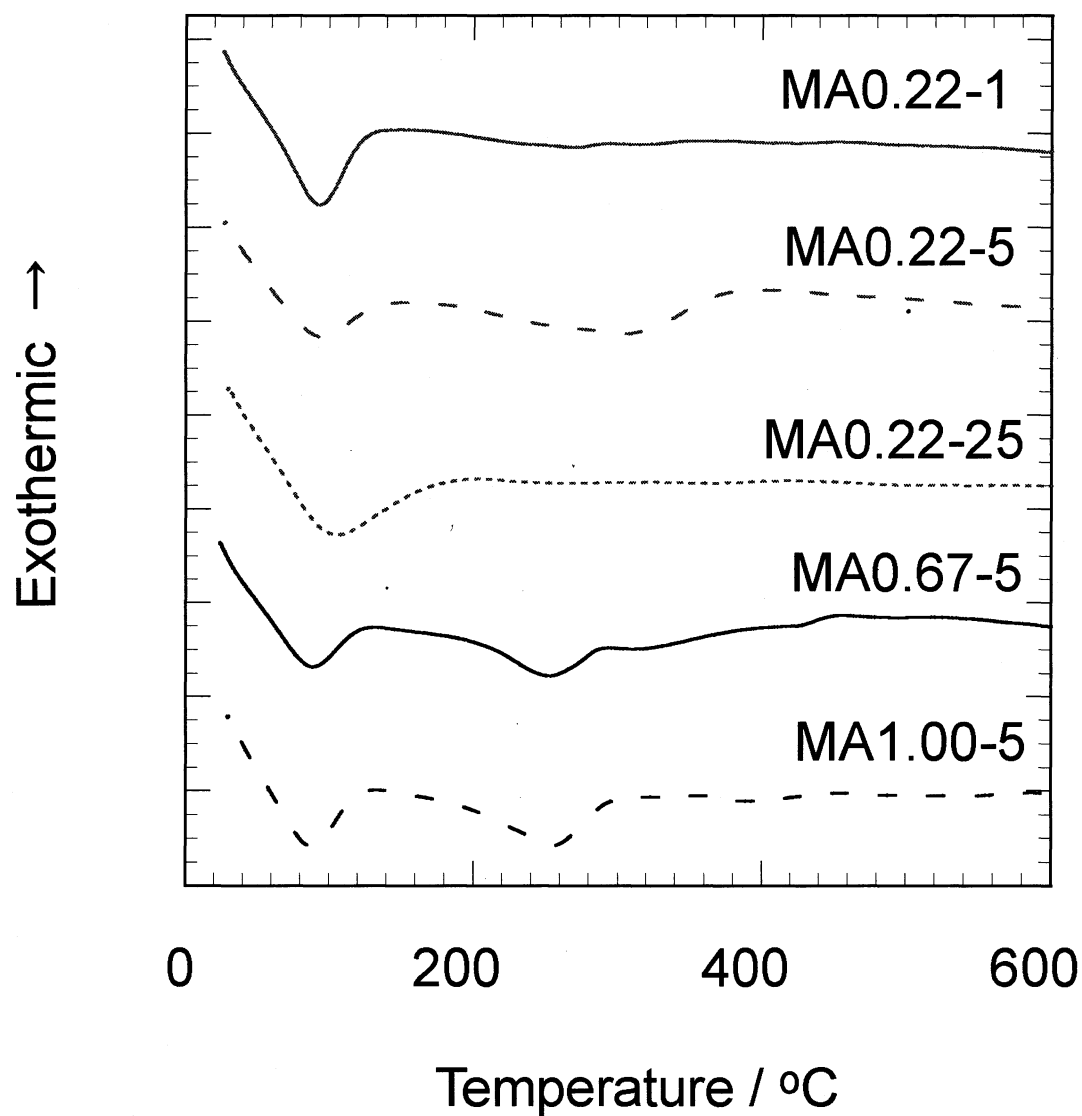


Fig. 3-3.
DTA curves of silica-alumina gel synthesized by
malic acid.

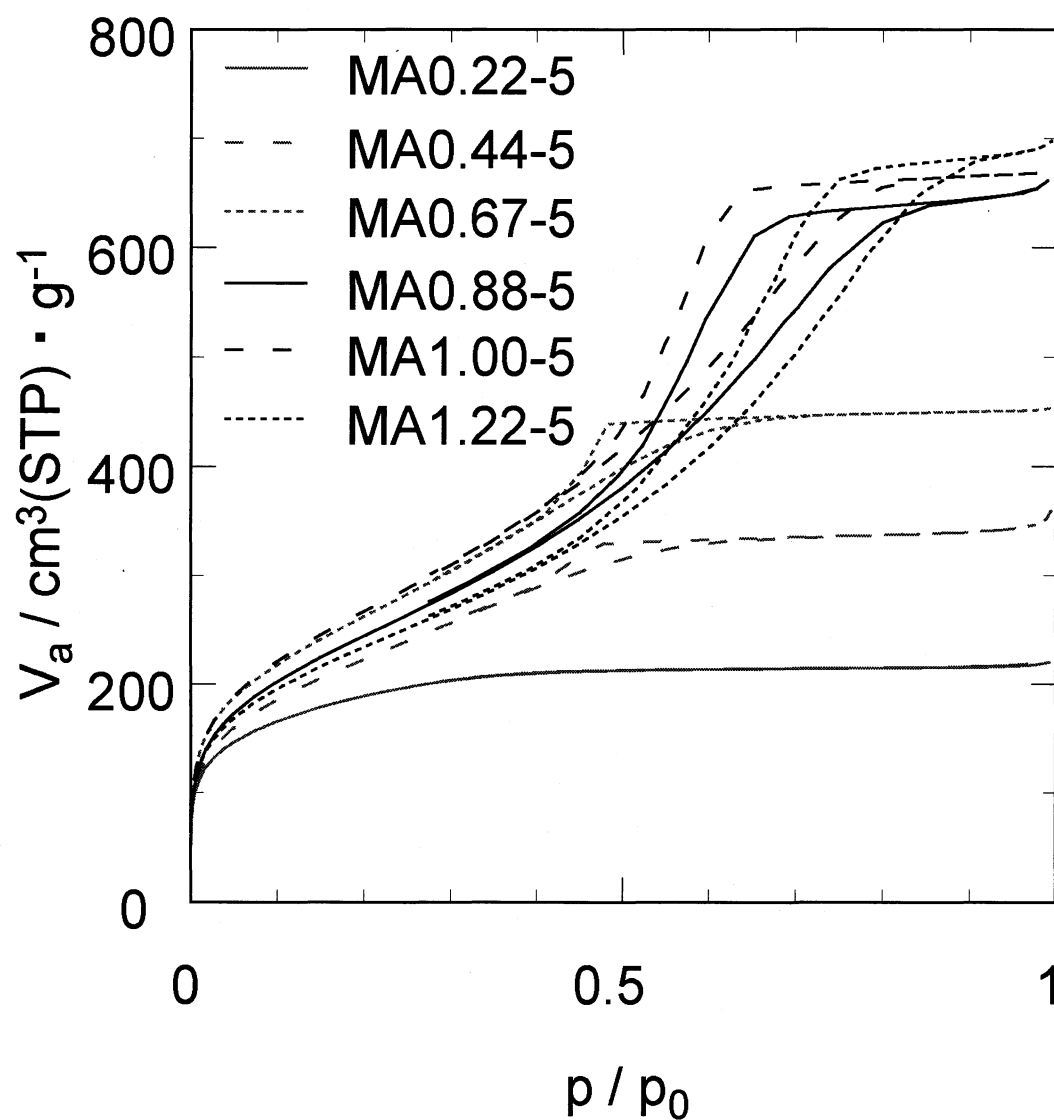


Fig. 3-4.

Adsorption / desorption isotherms of silica-alumina synthesized by changing malic acid content.

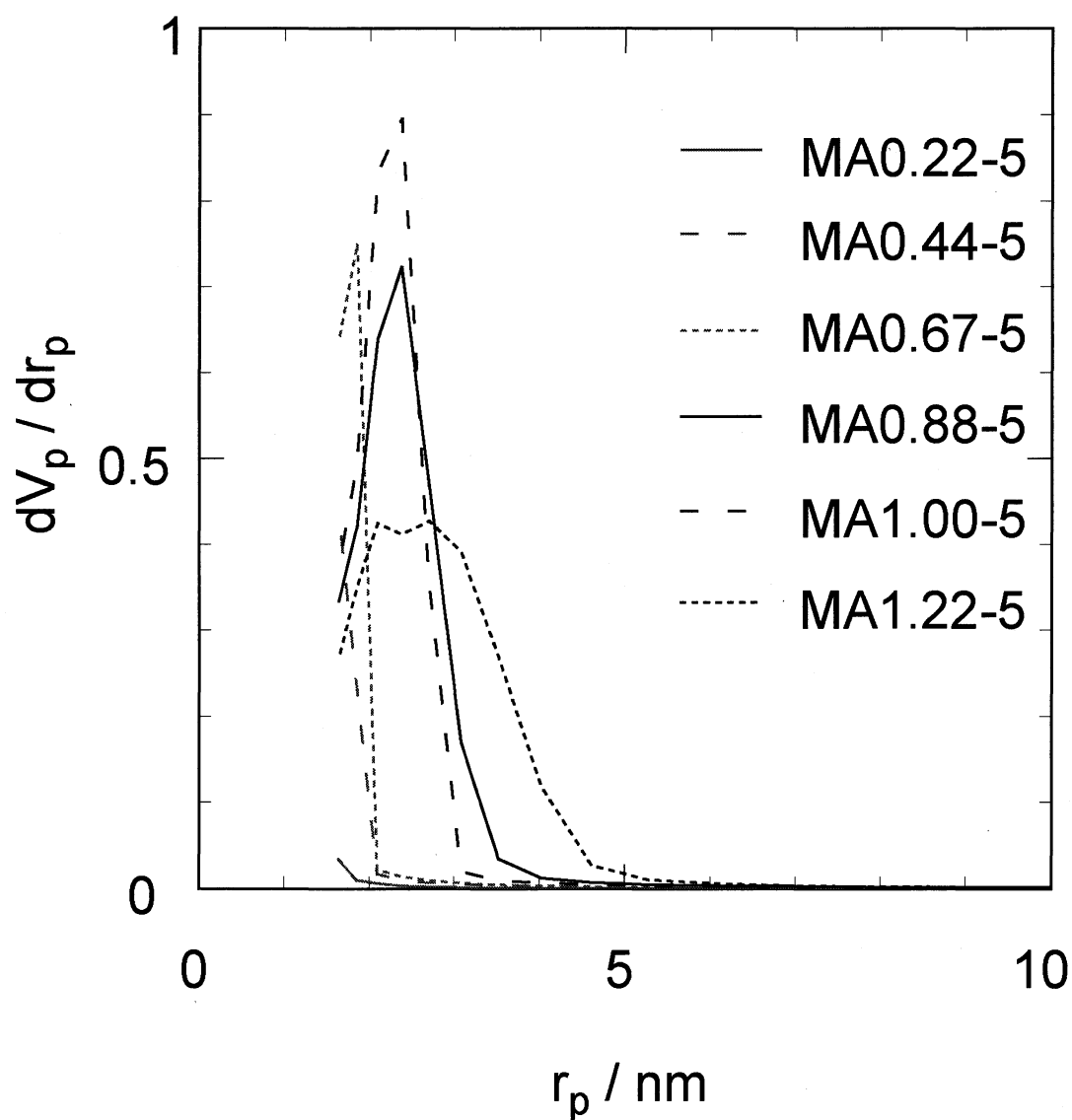


Fig. 3-5.

Meso pore size distributions of silica-alumina synthesized by changing malic acid content (BJH-plot).

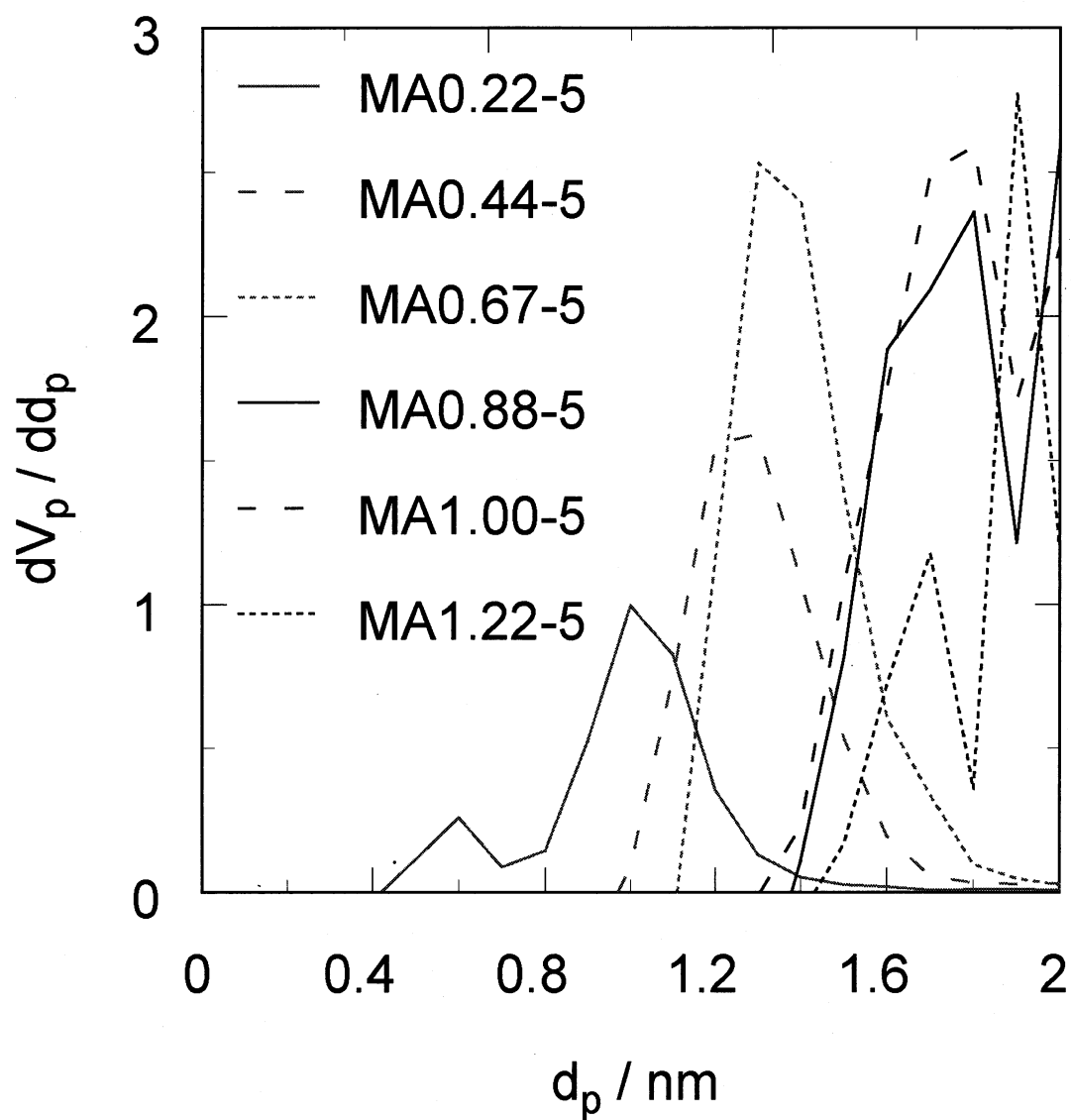


Fig. 3-6.

Micro pore size distributions of silica-alumina synthesized by changing malic acid content (MP-plot).

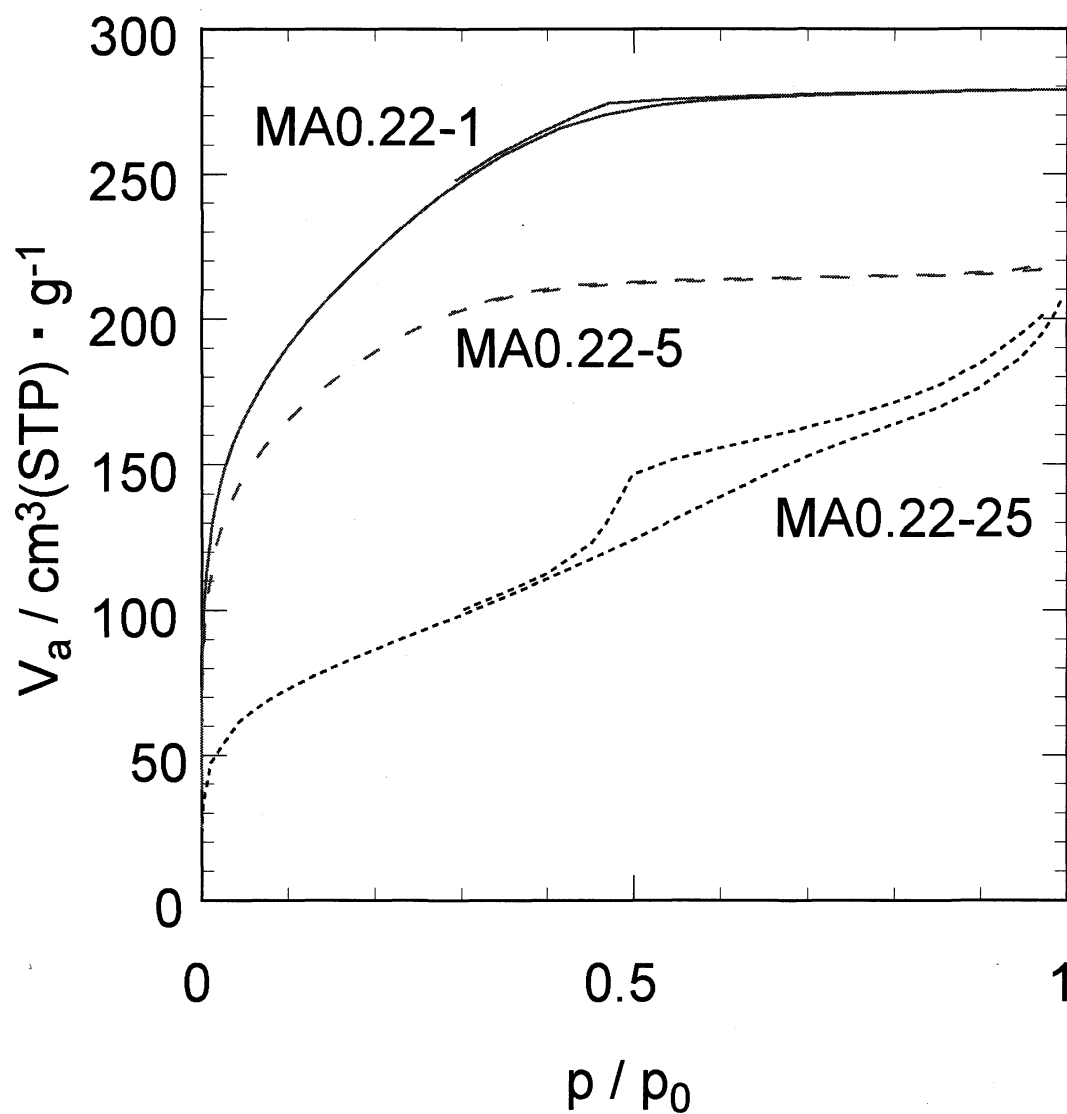


Fig. 3-7.

Adsorption / desorption isotherms of silica-alumina synthesized by changing Al_2O_3 content.

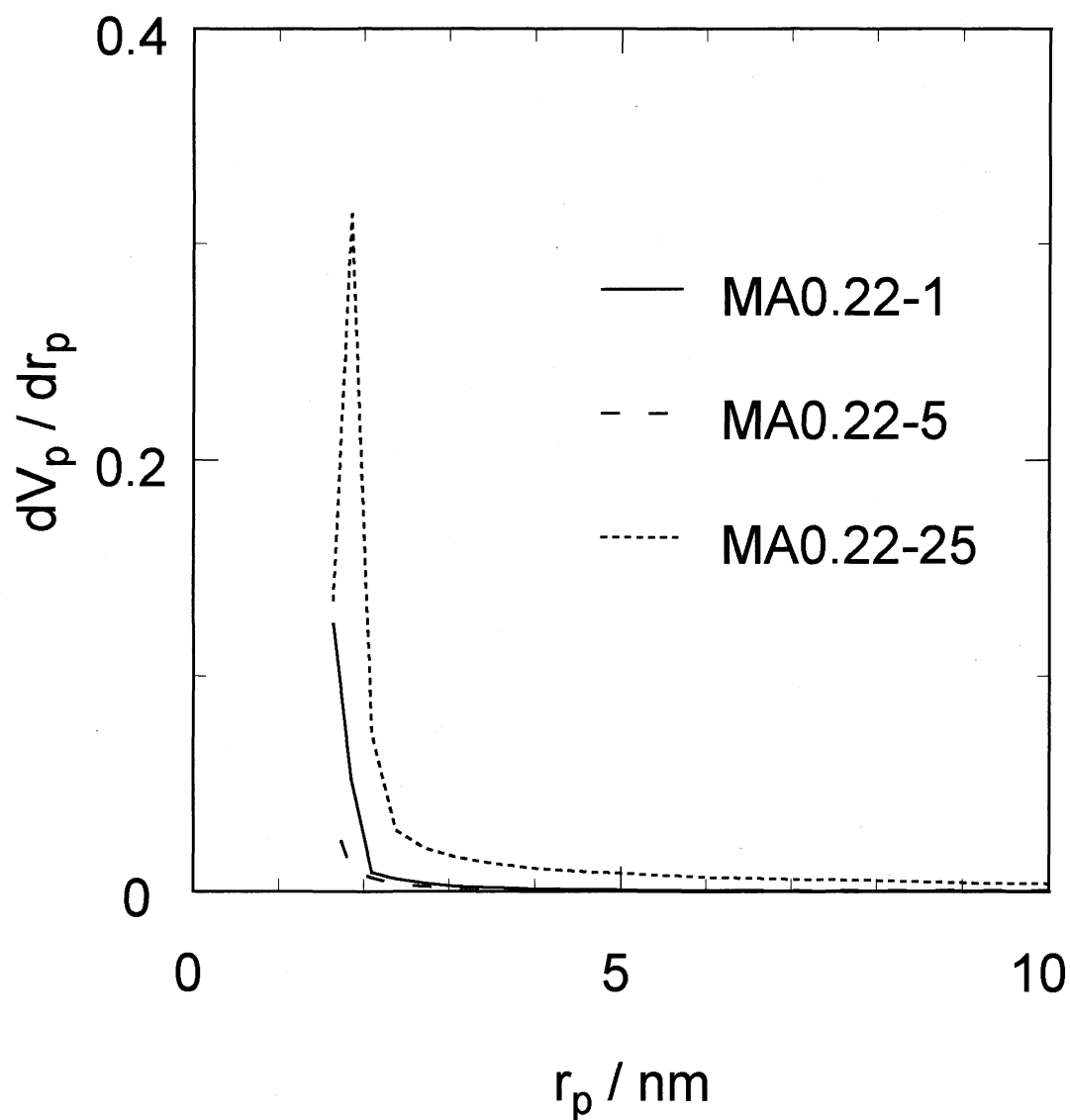


Fig. 3-8.

Meso pore size distributions of silica-alumina synthesized by changing Al_2O_3 content (BJH-plot).

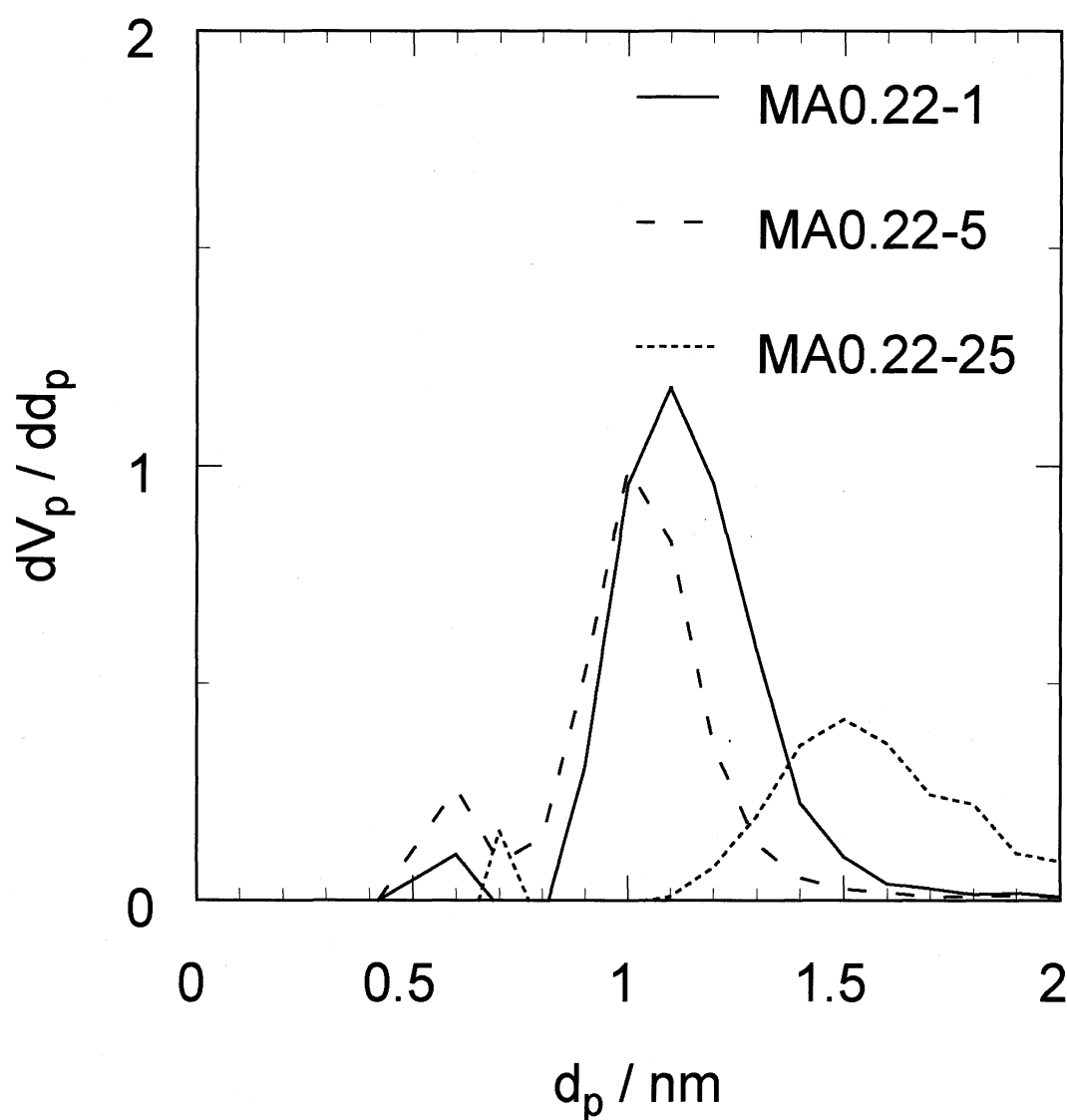


Fig. 3-9.
Micro pore size distributions of silica-alumina
synthesized by changing Al_2O_3 content
(MP-plot).

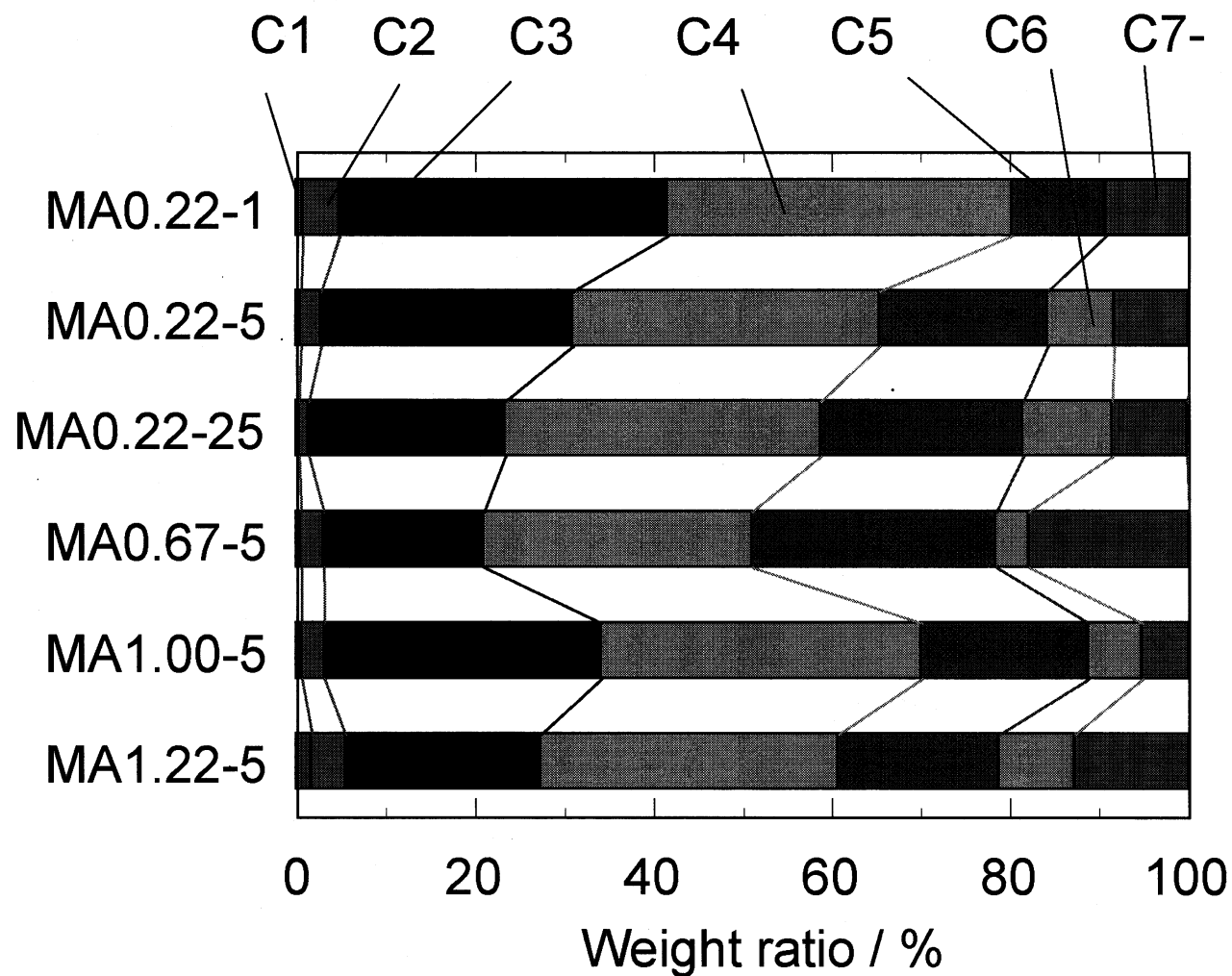


Fig. 3-10. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

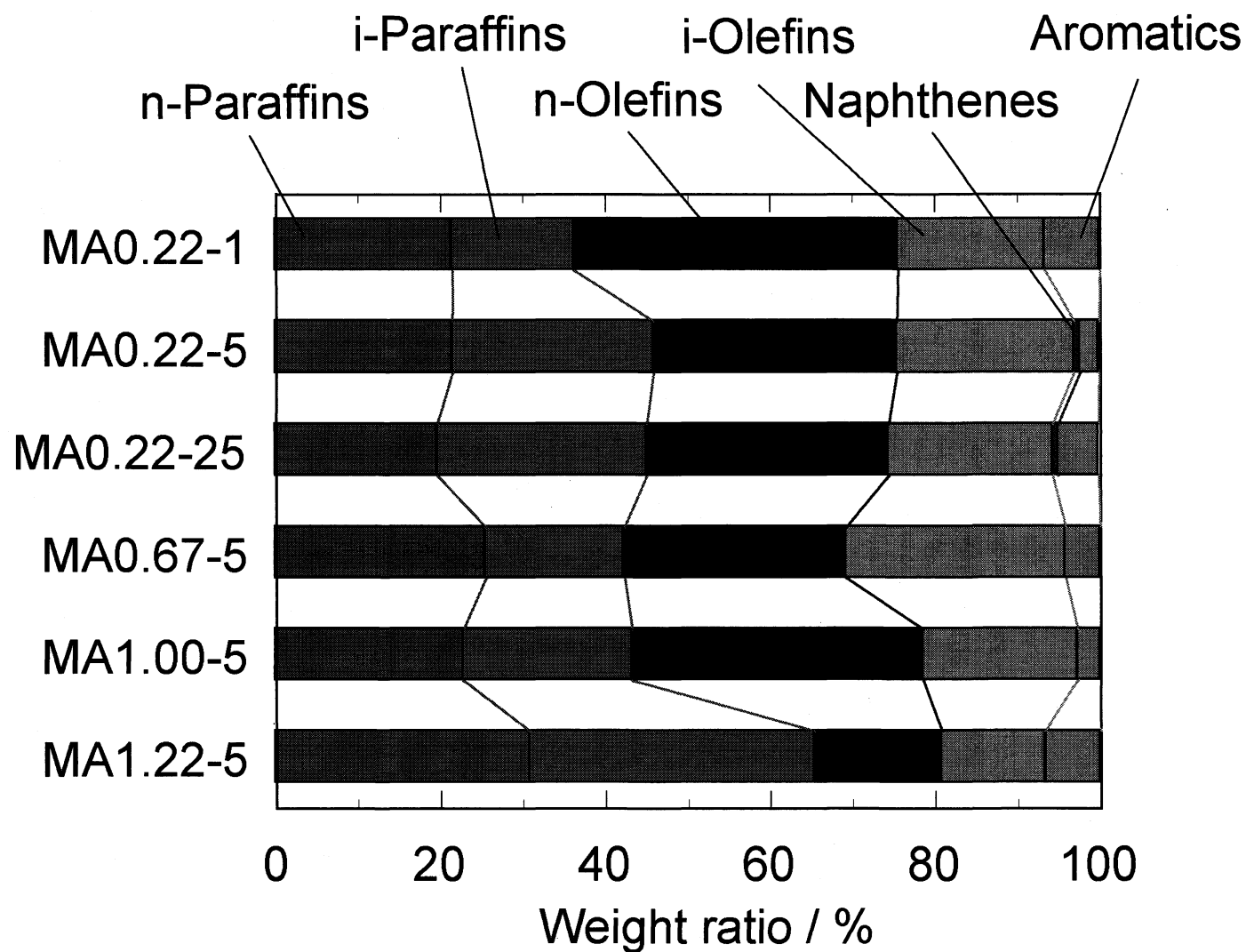


Fig. 3-11. PONA distributions of products on catalytic cracking.

第四章

接触分解反応におけるシリカ - アルミナの マトリックス特性

4-1 緒言

1 章と 2 章では多価カルボン酸がシリカ - アルミナに及ぼす影響をみてきた。本章では、シリカ - アルミナをゼオライトと混合することによって接触分解におけるシリカ - アルミナのマトリックス特性について調査する。以下にマトリックス技術について述べる。

これまで FCC 触媒の性能向上が図られてきたが、多くの検討はゼオライトの性能向上に集中している。しかし、現代の FCC 技術の向上は触媒マトリックス技術の向上無しにはありえない。実際、過去数十年にわたるマトリックス技術の革新が、ガソリン収率の向上、触媒の磨耗の抑制、ゼオライトの安定性の改善、ボトム分解率向上、FCC 触媒の耐メタル性の向上をもたらしてきた。このようにマトリックス技術は、FCC 技術に大きな影響を与えるので、この技術に対する理解は FCC 触媒性能を今後も向上させていく上で大変重要となる [1-5]。ここでは Rajagopalan と Habib の論文から多くを引用して述べていく [2]。

Gel ベースのマトリックスから Silica hydrosol マトリックスを用いるようになって、ガソリン収率が 3 % 向上した。Silica hydrosol マトリックスのクラッキング活性が低いため、ゼオライトのクラッキングにおける高い選択率が引き出された結果といえる。触媒の磨耗を抑制することによって、活性を維持するための触媒の添加を抑えることができ、微粒子の発生を低下できた。商業ユニットで Alumina-sol/cray から成るマトリックスを用いた場合、触媒磨耗が抑制され、触媒添加速度が 30 % 減少したことが報告されている。これも触媒滞留時間を長く設定できるようになったからである。マトリックスによりスチーミング時のゼオライトの脱アルミを抑制できると、ゼオライトの活性は向上し、高オクタン価ガソリン収率やアルキレートが増加する。ボトムクラッキングの目的のためには、活性の高いマトリックスが開発された。このような例では、20 % あったコークが 15 % に減少し、ガソリン留分の収率が 5 % 向上した。

通常 FCC 触媒は、Y-フォージャサイト型ゼオライトを無機酸化物マトリックスの中に埋め込んで使っている [6]。マトリックスという言葉は、触媒中のゼオライトではな

い部分のことを言っている。分解活性の大部分がゼオライトから来るとしても、マトリックスも触媒反応に必要な物理的性質および触媒機能を併せ持っている [3]。マトリックスの 2 nm 以上の大きな細孔は、大きな原料分子や生成物分子が拡散していくための媒体となりうる。また、ゼオライトの熱的および水熱的安定性をも増加させる [3,4,6]。例えば、シリカ-アルミナゲルマトリックスは、REHY ゼオライトの水熱安定性を著しく向上させることが知られている [4]。Na イオンが高温でゼオライトからマトリックスへ移動することが、安定性が改善する原因と考えられている。

マトリックスの歴史の初期にはシリカ-アルミナゲルが使われ、ゼオライト導入前には触媒として使われていたため、クラッキング活性も高かった [7]。シリカマグネシアマトリックスも使われ、実験室レベルではゼオライト/シリカ-マグネシア触媒はガソリンや留油成分の収率が高いことが示され、シリカ-アルミナマトリックスよりもよい結果であった [7]。粘土物質もマトリックスとして使われ、マクロ孔がマトリックスに導入された [8]。しかし、これらの導入で触媒活性はあまり改善されていない。

表 1 に初期の FCC マトリックスの特徴における変遷を示す。初期には、酸処理した粘土とシリカ-アルミナゲルが用いられていたが、ある程度高いクラッキング能力を示す。ゼオライト導入前はこれらと類似の組成のものが使用されていた。しかし、ゼオライトが使われるようになり、その生成物分布を変化させるなどのことから現在は使われていない。Silica hydrosol は、シリカアルミナマトリックスより優れたマトリックスであることが発見された [9,10]。シリカハイドロゾルマトリックスは、1972 年に導入され FCC 触媒に大きく貢献した。その理由は以下のとおりである。

1. シリカアルミナゲルマトリックスに比べて、耐摩耗性が向上した。すなわち DI=3.5 から DI=6 になった。
2. ガソリン収率が 3% 向上して、コーク選択率が減少した。
3. 見かけバルク密度 (apparent bulk density, ABD) がシリカアルミナゲルマトリックスに比べて、大きく向上した。
4. 優れた耐摩耗性を保ちつつ高含有量 (25 wt% 以上) でゼオライトを導入できる能力

この物質は、商業機に広く受け入れられた [11,12]。その理由は、生成物収率と選択率が高いことである。これは高活性なマトリックスに比べて、シリカハイドロゾルマトリックスはそれ自身の分解活性が低いこと、ゼオライト自身から得られる生成物分布をほとんど変えることが無いということがあげられる。コマーシャルベースでも、パイロットプラントベースでも、高活性なマトリックスに比べて、ガソリン収率が向上して、コーク選択率が減少した [13]。重質な軽油を処理する際にもマトリックスの活性が低いことが選択性に有利であることが報告された [13-16]。このマトリックスを用いた FCC 触媒は、汚染金属の存在下でもコークおよびガス収率が低く抑えられた。さらに、コーク収率が低下したことで再生塔の温度を低く抑えることができ、表面積が低いことから触媒から炭化水素が取り除かれやすくなった。見かけバルク密度が向上し、耐摩耗性が向上したことも、商業機に受け入れられた要因である [17]。

ゼオライト含有量が増加すると密度が低下し、耐摩耗性が低下する。シリカハイドロゾルマトリックスは、ゼオライト含量を 3 倍に増やしても、耐摩耗性と高い密度 (低い DI 値と高い ABD 値) を維持できた。表 1 から分かるようにシリカハイドロゾルマトリックスの改良が続けられ、70 年代ではゼオライト含量は 10 % 台であったが [18]、1990

年代に入って 30 %を超えるようになった [19]。ゼオライトを用いる高オクタン価ガソリン製造用 FCC 触媒は 1963 年に発明されたが、シリカハイドロゾルマトリックスを用いるマトリックス技術を伴って確立されたのは 1978 年になってからである [20]。

シリカハイドロゾルマトリックが生み出されたことで、VGO のクラッキングでは活性の低いマトリックスが有利であることが商業ベースでも実験室レベルでも指摘されてきた。しかし、FCC 原料に Resid を混ぜて用いるようになると、ゼオライトよりも高活性なマトリックスの方が分解活性が高いことが分かった [21]。活性の違いによるマトリックスの有利な点についてまとめると以下ようになる。

- ・ 低活性マトリックス [11,13-16]

高いガソリン収率、転化率を一定にしたときのコークおよびガス選択率が低い、Ni 存在下でコークおよび水素収率が低い

- ・ 高活性マトリックス [3,4,20-22]

Bottom のクラッキングが効率よく進行する、V 存在下でも高活性を維持する、ゼオライトとの相乗効果が安定性や活性を改善する、LCO の質が向上する、MAT 試験において N_2 feeds が高いときの活性を改善する

これらの結果から分かることは、原料の性質によって、必要とされるマトリックスの活性に対する要求は変わるということである。より重質な原料を扱うためにシリカ-アルミナゲルに活性が近い、より高活性なシリカハイドロゾルマトリックも合成された。耐摩耗性も改善され、耐 Na 性も向上した [24,25]。

シリカハイドロゾルは、FCC 触媒の耐摩耗性に革新をもたらしたが、1980 年までにさらに耐摩耗性の向上が求められた。重合体のアルミナ溶液とカオリン粘土との混合物はゼオライトを含む FCC 触媒の耐摩耗性を向上させた [26-28]。この触媒は、アルミナゾル触媒と呼ばれ、FCC ユニットにおいて優れた滞留特性を示した。FCC ユニットでは滞留時間は、FCC の商業運転に大きな影響を与える。滞留時間が長くなれば、活性のある新しい触媒の割合が増加するので、結果的に高い活性が維持できる [29]。さらに、このことから新触媒の導入速度を抑えられる。この触媒の導入で滞留特性が改善され、新触媒の添加速度は 14 %から 30 %の範囲で減少したことが報告された [30]。

粘土ベースのマトリックスは、従来のシリカ-アルミナに比べて高いクラッキング活性を示す。従来のシリカ-アルミナは、細孔径が蒸気による失活で増加するが[31]、粘土ベースのマトリックスでは、蒸気で変化しない [32]。これらの触媒では、失活の過程でマトリックス表面積に対するゼオライトの比が変化せずに維持されることが報告された。結果として、選択的なボトムクラッキングが可能となった。従来のボトムクラッキング触媒に比べて、1 %から 3 %ボトム収率を低減することができた。

その後、ZSM-5 も商業ユニットで使われ始めた [33]。フォージャサイトに使われたシリカハイドロゾル/粘土マトリックスが ZSM-5 でも使われた。また、ある特定の非晶質成分を入れると MAT 試験で 5 倍も高い活性が得られたことが報告されている [34]。このことは、本石油産業活性化センターによるプロジェクトにおいて、我々が扱う非晶質シリカ-アルミナと本プロジェクトで開発されるゼオライト触媒を組み合わせることによって、大きな活性の飛躍が実現できる可能性を示している。マトリックス技術の発展は、ガソリン収率の向上、触媒使用量の減少、ゼオライトの活性向上、ボトム分解の向上、耐金属特性の向上をもたらしてきている。ゼオライトが変わると、必要とされる

マトリックスの特性が変わる。フォージャサイトにはフォージャサイトに最適なマトリックスがあり、ZSM-5に必要なマトリックスがあり、それらは同じではない。より新しいゼオライトが合成されれば、そのゼオライトに最適なマトリックスがあるはずであり、その開発もまた要求されるのである。

表1 FCCマトリックスの特徴 [2]

Description	Typical catalyst properties			Commercialization of matrix technology
	Microactivity of steamed matrix ¹	DI ²	ABD ³ g/cm ³	
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ gel (13% Al ₂ O ₃)	35	40	0.50	1963
SiO ₂ -Al ₂ O ₃ gel (25% Al ₂ O ₃) and clay (semi-synthetic)	35	35	0.52	1965
Silica hydrosol and clay	10	6	0.77	1972
Silica hydrosol with increased matrix activity	25	6	0.76	1978
Alumina sol and clay	25	5	0.80	1980
Clay-based, XP	58	4	0.73	1986
Silica hydrosol with novel matrix chemistry	25	6	0.76	1990

¹ Steamed six hours at 1,400°F, 100% steam, 5 psig.

MAT conditions: 980°F, WHSV=30, C/O=4, sour imported heavy gas oil feed.

² Attrition, Davison Index (DI).

³ Apparent bulk density (ABD).

2) 残油処理に要求されるマトリックス

前の節でも述べたとおり、ゼオライトが導入された後、その活性と選択性を維持するためにマトリックスには余計な活性が必要とされなくなり、シリカ-アルミナなどは使われなくなった。しかし、残油 FCC などが行われるようになり、マトリックスに対する酸点の付与も重要な要素となっている。しかし、最適な細孔分布はどのようなものであるのかについてはこれまでも、またこれからも議論になり続ける。最適な細孔径は、処理する分子サイズの2倍であり、そうしておくとも分子が細孔の中に進入していくときに抵抗がないといった計算もなされている [35]。そうでないとしても最適値は分子サイズの6倍までであろう。最適な細孔分布が存在するという概念は構築されたが[36]、固定床を用いた Micro activity test(MAT)では、拡散限界が存在するということを実証することはできなかった。マトリックスの拡散限界を観察しようと異なった細孔をもつ触媒を用いて、重質な原料を用いて FCC が検討されたが、理論とは異なり拡散限界は観察されなかった [37]。それでも残油から有用なガソリンなどの留分を得るには水素移行反応を抑えたモルキュラーシーブと大きな細孔を持つ触媒を組み合わせることが重

要であることも報告された [38,39]。また、我々が考慮しておかなければならないことは、細孔入り口の閉塞であり、これが起こるとこれまで入ることができた分子でも細孔に入っていけなくなる [40]。特に残油クラッキングでは、ポルフィリンなどの金属を含む分子が多く含まれており、細孔入り口閉塞が問題となってくる。高塚らはアラビアンヘビー減圧残油の水素化転化 DAO を用いたパイロットプラントで、三つの残油分解触媒を評価し、興味深いモデルを提案した [41]。図 1 において最大のガソリン収率を与える転化率での生成物分布が比較された。これらの触媒の性能は、触媒マトリックスの細孔分布に強く関連している。著者らは、図 2 にすすような三つの異なった細孔径領域を提案した。

A 細孔：大きな分子（残油）は接近できない

B 細孔：大きな分子が接近でき、高い表面積に寄与する細孔で、分子サイズの 2 倍から 6 倍

C 細孔：大きな分子が接近できるが、表面積への寄与は小さい

それでもゼオライトとマトリックスの活性のバランスが最適な選択性にとって重要であるということは、強調しておかなければならない。

本章では、これまでに議論してきたシリカ-アルミナのマトリックス特性を調査するため、シリカ-アルミナとゼオライトをバインダーで化学的混合触媒を作製し、さらにその酸性質と細孔分布の変化を調べ、接触分解における反応性を検討した。

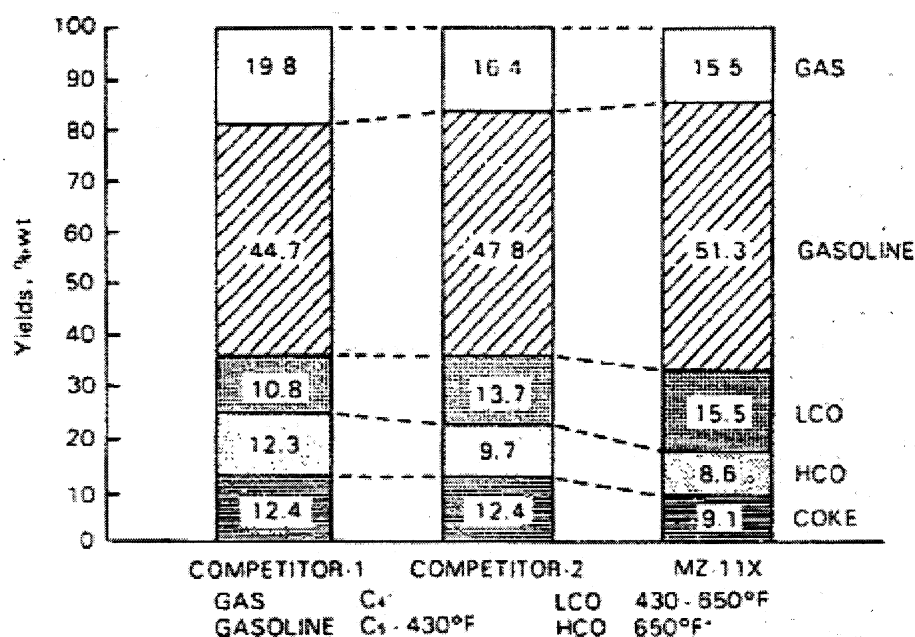


図 1 ガソリン最大収率での FCC 生成物分布の触媒による変化 [41]

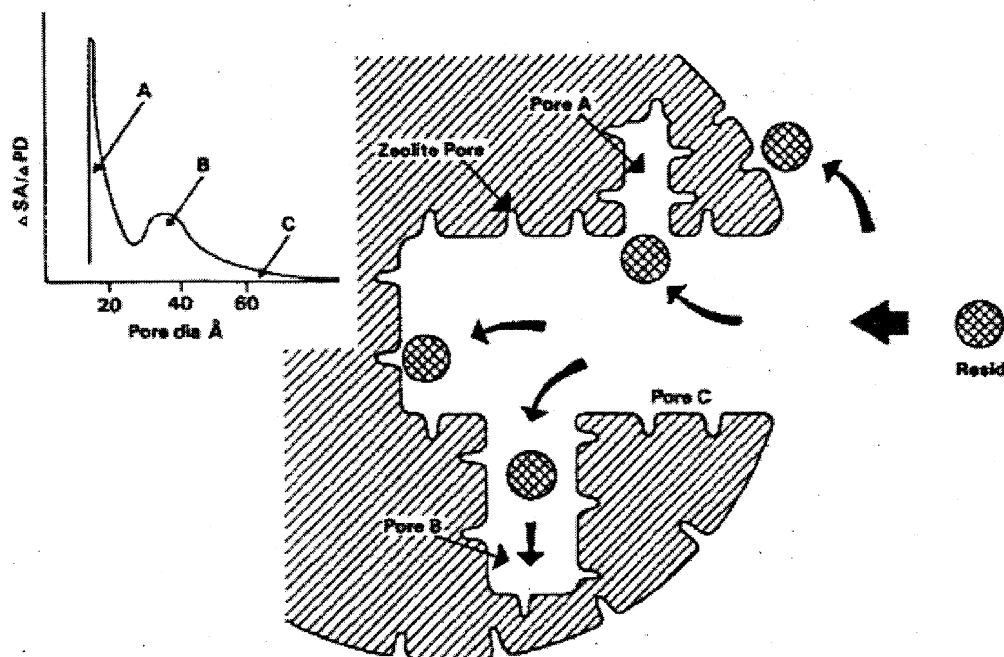


図2 FCC 触媒の細孔構造モデル [41]

4-2 実験

触媒

混合触媒はシリカ - アルミナ、 β -ゼオライト、バインダーとしてアルミナゾル(カタロイド AP-1、日揮触媒化成製)を用いて作製した。まず、シリカ - アルミナ、ゼオライト、アルミナゾルを乳鉢で混合し、45～125 μm の粒子形になるように粉碎し、混合した。次に粉体が粘土状になるまで脱イオン水を少量ずつ滴下しながら混合する。その後粘土状の塊をナトリウムプレスによって直径 0.5 mm の円筒状にペレット成型し、昇温速度約 2.4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で 600 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、3 時間保持した。得られた混合触媒は再び 45～125 μm の粒子径となるよう乳鉢を用いて粉碎した。また触媒学会の参照触媒として SAH-1(シリカ - アルミナ、日揮触媒化成製)も同様の混合触媒として用いた。使用した触媒の成分とアルミナの含有量を Table 4-1 にまとめた。

X 線回折測定

調製した混合触媒の結晶状態を確認するため X 線回折測定(X-ray diffraction ; XRD)測

定を行った。XRD 測定には X 線回折装置 RAD-C(理学電気株式会社製)を使用した。粉末状にした資料をスライドガラスを用いてホルダーに固定しセットした。X 線源には Ni フィルターで単色化された CuK α 線($\lambda=1.5405$ nm)を使用し、管電圧 - 管電流を 40kV - 100mA として以下に示す条件で測定を行った。

Scanmode : CONTINUOUS

Slit : (SS)1° (DS)1° (RS)0.3 mm

Present time : 1 sec

Scan speed : 2°/min

また、測定範囲は $2\theta=10-70^\circ$ とした。

N₂ 吸着測定

焼成した触媒の表面積、細孔容積、細孔分布を調べるために N₂ 吸着測定を行った。前処理は Belprep II (日本ベル株式会社製)を用い、真空排気下で 350 °C で 3 時間保持することによって行った。その後 BELSORP-mini I(日本ベル株式会社製)を用い 77 K における N₂ ガスの吸着等温線をプロットした。

NH₃ 吸着測定

調製した触媒の酸性度を調べるため、アンモニアパルス法によるアンモニア吸着測定を行った。まず資料 0.1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターに充填し、30 cc/min の窒素流通下で、昇温速度 10 °C/min で 400 °C まで昇温させ、3 h 保持した。その後 100 °C に触媒層の温度を 100 °C にし、1.5 cc/pulse のアンモニアを触媒層に導入することでアンモニアを触媒に吸着させた。またアンモニアガスはガスクロマトグラフィー(GC-8A)を用いて検出し、定量した。測定条件を以下示す。

INJ/DET 170 °C

COL 140 °C

ATTN 16

Current 100 mA

カラム流量 50 cc/min

ピリジン吸着測定

触媒の酸性質を明らかにするためにピリジン吸着測定を行った。まず資料 30 mg をアルミナ乳鉢で十分に粉砕した。次に試料をペレット成型器に入れ、圧力 200 Kg/cm、真空排気下で 3 min 縮しペレット型に成型した。ペレットを真空ラインにセットし、500 °C で減圧乾燥し、室温に戻した後、ピリジン吸着前の赤外吸収スペクトルを測定した。次に 200 °C に昇温し、5 分間かけて気体のピリジン分子を触媒表面に吸着させた。続いて 200 °C で再び減圧することで物理吸着のピリジンを除去した後、室温において赤外吸収スペクトルを測定した。さらに 250 °C で減圧後、再び室温における赤外吸収スペクトルを測定した。全ての赤外吸収スペクトルは Fourier Transform Infrared Spectrometer FT/IR-5300（日本分光株式会社製）を用いて測定した。以下に測定条件を示す。

積算回数：40

分解能：4 cm⁻¹

波数：400-4000 cm⁻¹

接触分解反応

調製したシリカアルミナ 1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターにつめ、30 cc/min の流量の窒素流通下で 10 °C/min で 500 °C まで昇温した。次に原料である反応溶液を 1.3ml/min の流量で 80 sec リアクターに流し込み、再び 30 cc/min で窒素ガスを 20 min 間流した。生成物は -50 °C に冷却したエタノール中にサンプル管を浸すことで 10 min トラップされ、次に 15 °C 水浴に置き換えることでさらに 10 min、比較的沸点の低い生成物をテドラーバッグによって窒素ガスと共に回収した。その後回収した気体、液体生成物はそれぞれガスクロマトグラフィーによって定量した。接触分解反応の反応装置は 2 章と同様のものを用い、転化率も同様に算出した。

4-3 結果と考察

XRD 測定

Fig. 4-1.に調製したシリカ - アルミナと本実験で用いたゼオライト、また参照触媒として用いたシリカアルミナ、さらに混合触媒の XRD パターンを示す。結晶性の β ゼオライトと非晶質のシリカ - アルミナ、非晶質のアルミナゾルからなる混合触媒は 22.48° に β ゼオライトのピークがみられるものの 20° から 30° にブロードなピークが見られ、双方がその構造を保ったまま粒子レベルで混合されていると考えられる。また、参照触媒のシリカ - アルミナは合成したそれと同様に非晶質であることが確認できた。

N_2 吸着測定

Fig. 4-2.に示したのは、合成したシリカアルミナとゼオライトそれぞれ単独のものと、混合触媒の N_2 吸脱着等温線である。ゼオライトは低圧で吸着量が大幅に増加する典型的な I 型の吸脱着等温線であり、マイクロ孔構造であることが分かる。さらにゼオライトよりも吸着量が多くヒステリシスを持つ MA1.22-5 を混合触媒とすることで、いずれの相対圧でも吸着量が減少し、最終的な吸着量も約 $250 \text{ cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$ の差がある。これらは単純にゼオライトのマイクロ孔性が表れているためであると考えられる。一方ゼオライトよりも吸着量が少なくヒステリシスを持たない MA0.22-5 では、ほとんどの相対圧において双方の中間の吸着量をとる。

Fig. 4-3.と 4-4.の細孔サイズ分布曲線をみると、ゼオライト単独では直径 0.6 nm にシャープなピークをもつが、メソ孔領域にほとんど分布を持っておらず、これは結晶中に含まれる均一な細孔を表す典型的なピークである。一方混合触媒である MA1.22-5 ではメソ孔領域での分布がわずかに小さい値にシフトするが、全体的な分布はほとんど変化がないことがわかる。混合触媒化する際に水を使用し、再び 600°C の高温で熱処理しているにもかかわらず、ほとんど細孔構造に変化がないことは、再生塔で高温の水熱処理をされる接触分解触媒には大変メリットがあり、注目すべきことである。これほどの高表面積、細孔直径を有しながら水熱的に安定である本触媒は、ゾル - ゲル合成プロセス由来の均一な粒子サイズを有するために、細孔壁が厚く一定であるからであると考えられる。

続いて Fig. 4-5.には比較として合成した MA1.22-0(シリカマトリックス)と参照触媒のシリカアルミナそれぞれとその混合触媒の吸着等温線を示す。MA1.22-0 とその混合触媒は先に示した MA1.22-5 とほとんど同じ等温線を示し、参照触媒は相対的に吸着量は少ないものの、広範囲にヒステリシスを有する IV 型の吸着等温線であった。さらに Fig. 4-6.、4-7.に示した細孔分布曲線をみると、参照触媒はマイクロ孔領域にはわずかに分布を有するだけで、約 10 nm までの広い範囲にメソ孔を有することが分かる。これらの

触媒の細孔特性を Table 4-2 にまとめた。この表より MA1.22-0 と MA1.22-5 を比較すると表面積、細孔容積、細孔直径はほとんど同じ値をとり、混合触媒化した場合には AI の有無の影響が見られると考えられる。また MA0.22-5 以外のいずれの触媒においても細孔直径は減少傾向にあるものの、大きな変化は見られず、細孔を維持していることが分かる。また細孔容積は大きく減少しており、メソ孔容積は MA1.22-0 で細孔の 46 % 減少している。しかしこれは焼結によるものではなく、ゼオライト、バインダーが混入したことによる数値の変化であると考えられる。

酸性度測定・接触分解反応

Table 4-3 にピリジン吸着測定とアンモニア吸着測定によって得られた酸性度と、接触分解に置けるドデカンの転化率をまとめた。

ゼオライトは双方の測定で最も多い酸量を検出しており、接触分解反応における活性も最も高い。さらに、注目すべきはピリジン吸着測定によって検出されたブレンステッド酸量であり、B/L 比が 0.61 と最も高い値をとる。ゼオライトの高活性はこのブレンステッド酸によるところが大きいと考えられる。

続いてブレンステッド酸の量が多く検出されたのは MA0.22-5 であり、Ref.SA と比較して活性が高いことがこのブレンステッド酸点によるものであると考えられる。一方 Ref.SA はアンモニア吸着測定において最も多い酸量を検出しているが、これは Ref.SA に含まれるアルミナの含有量が 29 wt% と最も多いため、そのアルミニウム由来の比較的弱い酸点であるルイス酸点が多く検出されていると考えられる。これはピリジン吸着測定によって得られた B/L 比が最も低く、さらに強い酸点が必要である直鎖の炭化水素のドデカンの分解活性が 4 と極端に低いことにも一致する。

混合触媒のピリジン吸着測定の結果と、シリカ - アルミナとゼオライトそれぞれのピリジン吸着測定の結果より求めた混合触媒の理論値の比較をする。ただし混合触媒はシリカ - アルミナとゼオライトをそれぞれ 56 wt% と 19 wt% を含むものとし、バインダーのアルミナゾルとマトリックスとして用いたシリカ MA1.22-0 の酸量は 0 としている。まず、MAT(MA0.22-5) では双方の B 酸点が多いにもかかわらず、混合触媒におけるブレンステッド酸量はその値を大きく下回っている。これは細孔が比較的小さな MA0.22-5 に吸着したピリジン分子が細孔の手前にある酸点に吸着し、細孔のさらに奥の酸点に対してピリジン分子が近付くことを妨げていると考えられる。また、ドデカンの転化率も維持していることから、ブレンステッド酸点は減少していないと考えられる。MA1.22-0 シリカをマトリックスとして用いた場合はブレンステッド酸点、ルイス酸点が理論値よりも大きく増大していることからカタロイドからシリカに対して AI 種が与えられ、新たな酸点が発現したと考えられる。これと大変よく似た細孔構造を有する MA1.22-5 をマトリックスとして用いた場合、ブレンステッド酸点は理論値とほぼ同値を取り、L 酸点が増大している。従ってカタロイドからシリカ - アルミナに AI 種が与えられたと考

えられる。Ref.SA をマトリックスとして用いた場合、ブレンステッド酸点は理論値と比べてわずかに大きな値をとり、L 酸点の大幅な増大が確認できることから、カタロイドから比較的アルミナ含有量の少ないゼオライトに対して Al 種が寄与されたと考えられる。

またアンモニア吸着測定によって得られた酸量とピリジン吸着測定によって得られた酸量の大小は触媒により異なり、特に Ref.SA では最も大きな差がある。しかし先にも述べたように Ref.SA はアルミナの含有量が 29 % と最も多く、Al 由来の比較的弱い酸点が多いと考えられるため、アンモニア吸着測定では比較的弱い酸点も検出しており、ピリジンの吸着測定では吸着後真空排気を行っているため比較的弱い吸着では脱着していると考えられる。

また混合触媒を使用した場合のドデカンの転化率は 78~82 % とゼオライトに匹敵する高活性が得られたが、これは混合触媒内にゼオライトの強いブレンステッド酸点が導入されたことと、シリカ - アルミナ、アルミナゾル由来の大きな細孔が導入され反応分子の拡散が促進されたことによるものだと考えられる。

Fig. 4-8、4-9 の生成物の炭素数分布、PONA 分布をみると合成したシリカアルミナのみを用いた場合には異なる分布をとるものの、混合触媒化したものを使用した場合にはよく似た分布をとっている。しかし Ref.SA をマトリックスとして用いた場合は C4 以下の生成物の割合が他の混合触媒よりも 10 % 程度少なく、芳香族とナフテンの合計収率が 8.8 % と多い。これらは参照触媒の Al 含有量が 29 wt% と高いためであると考えられる。これらの結果より、シリカ - アルミナ、あるいはシリカをマトリックスとして用いた触媒において直鎖の炭化水素である *n*-ドデカンを原料とした接触分解では、生成物の炭素数分布や PONA 分布に対する細孔や 5 wt% のアルミナ添加による酸点は大きく影響しないということが明らかとなった。

次に接触分解反応における生成物中のガソリン留分に注目し、詳細な分析を Table 4-4 に示した。マトリックスとしてシリカを用いた MAT(MA1.22-0) と参照触媒を用いた MAT(Ref.SA) ではゼオライトや他の混合触媒と比べてガス収量が少なく、ガソリン留分の収量が多い。シリカには酸点が存在していないと考えられ、Ref.SA は Table 4-3 に示したように単独の接触分解活性は 4 % と非常に低かったため、強い酸点の割合が少ないと考えられる。すなわち、マトリックスに酸点がない、あるいは比較的弱い酸点を持つものでは過分解が抑制されガソリン留分が多く得られることが分かる。一方、最も分解活性の高かったゼオライトでは C1~C4 の割合が 57.8 % と最も高く、ガソリン留分が最も少ない典型的な過分解傾向の生成物が得られていことから、マトリックスの働きが重要であることがわかる。さらにガソリン留分中の生成物を詳細にみると、ゼオライトではパラフィンの割合が比較的大きく、分岐成分の少ない生成物が得られ、MAT(MA1.22-0) では逆にオレフィンの割合が比較的多く、分岐成分の多い特徴的な生成物が得られた。中でも注目すべきなのは MAT(MA1.22-5) を用いた場合であり、この場

合オレフィンの割合が比較的少なく、分岐成分の割合が多い。さらに分岐成分中の多分岐/単分岐比をみるとゼオライトの約 2.5 倍、他の混合触媒と比較しても約 1.5 倍の高分岐度の生成物が多く得られている。マトリックスではよく似た細孔構造をとっている MAT(1.22-0)と MAT(MA1.22-5)において生成物のオレフィン/パラフィン比、分岐度に差が生じたのは、マトリックス中の酸点の影響であると考えられる。従ってマトリックス中に酸点を持たないもの、あるいは酸点の比較的弱いものを使用した場合には過分解が抑制され、ガソリン留分の収率は上昇するが、比較的強い酸点とより大きな細孔を有するマトリックスを使用した場合には水素移行反応、異性化反応も同時に進行し、オクタン価の高い生成物を得られることが分かった。

さらに混合触媒中を用いた場合に、シリカ - アルミナやゼオライトの酸点とどのように接触し、反応が進行しているのかを調べるために接触分解反応を行った。この実験はゼオライトとシリカアルミナをそれぞれ 25 wt%、19wt%用い、3 種類の方法でセットした。まずゼオライトをリアクターの上流側に置き、シリカアルミナを下流側に置く方法、そして逆にシリカ - アルミナをリアクター上流側に置きゼオライトを下流側に置く方法、そして従来のセット方法と同様あるがでゼオライトとシリカアルミナを物理混合する方法である。こうして得られた接触分解反応の結果を Fig. 4-10、4-11、Table 4-5 にまとめた。生成物の炭素数分布では、ゼオライトを先に接触させた場合には C4 までの生成物が最も多く得られ、ゼオライト単独での生成物に最も近い分布を取る。一方シリカアルミナを先に接触させた場合と物理混合触媒を用いた場合は、化学的に混合した触媒に近い分布となっている。しかし PONA 分布をみると、接触方法を変化させた 3 種類の方法ではいずれもよく似た分布を取っている。さらに詳細な分析をするため、得られたガソリン留分に注目した Table 4-5 をみると、接触順序を変化させた 3 種類の方法はいずれも化学混合触媒に比べて明らかに転化率が低いものの、上流側でシリカ - アルミナを先に接触させたものが 64 %と最も高い転化率を示し、化学的混合触媒に最も近い値をとっている。また化学的混合触媒に比べてガソリン収率は物理混合触媒が最も類似しており、オレフィン/パラフィン比、オクタン価は上流側で先にシリカアルミナと接触させたものが最も近い値をとっている。これらの結果より考えられる化学的混合触媒の構造はゼオライトの粒子の周辺にシリカ - アルミナの粒子が取り囲むように存在しており、さらにその 2 成分、あるいはアルミナゾルとあわせた 3 成分により新たな酸点が発現して活性が向上していることが示唆された。

4-4 結言

結晶性の β ゼオライトと非晶質のシリカアルミナ、非晶質のアルミナゾルからなる混合触媒は 22.48° に β ゼオライトのピークがみられるものの 20° から 30° にブロードなピークが見られ、双方がその構造を保ったまま粒子レベルで混合されていると考えられる。

化学的に混合した触媒の細孔構造は表面積はシリカ-アルミナとゼオライトの間の値をとり、メソ孔領域ではシリカ-アルミナの細孔分布を、さらにマイクロ孔領域ではゼオライトの特異的な細孔分布を維持していた。混合触媒化する際に水を使用し、再び 600°C の高温で熱処理しているにもかかわらず、ほとんど細孔構造に変化がないことは、実際の FCC プロセスにおいて、再生塔で高温の水熱処理をされる接触分解触媒には大変メリットがあり、注目すべきことである。またアルミナを含まない MA1.22-0 は MA1.22-5 とよく似た細孔構造をとり、参照触媒として用いた Ref.SA は比較的表面積は低く、細孔直径が 10 nm までの広範囲に分布した。

アンモニアとピリジンの吸着による酸性質測定と接触分解反応の結果では、ゼオライトは双方の測定で最も多い酸量を検出しており、接触分解反応における活性も最も高かった。ゼオライトはピリジン吸着測定で見積もられたようにブレンステッド酸点が最も多く、これが分解活性に大きく影響していると考えられる。

化学混合した触媒を使用した場合のドデカンの転化率は 78~82 %とゼオライトに匹敵する高活性が得られ、これは混合触媒内にゼオライトの強いブレンステッド酸点が導入されたことと、シリカ-アルミナ、アルミナゾル由来の大きな細孔が導入され反応分子の拡散が促進されたことによるものだと考えられる。

生成物の炭素数分布、PONA 分布をみると合成したシリカアルミナのみを用いた場合には異なる分布をとるものの、混合触媒化したものを使用した場合にはよく似た分布をとっている。しかしアルミナを 29 wt%含有している Ref.SA をマトリックスとして用いた場合は C4 以下の生成物の割合が他の混合触媒よりも 10 %程度少なく、芳香族の収率が 8.8 %と多い。従って混合触媒における直鎖の炭化水素である *n*-ドデカンの接触分解では、生成物の炭素数分布や PONA 分布に対する細孔や 5 wt%のアルミナ添加による酸点は大きく影響しないということが明らかとなった。接触分解反応における生成物中のガソリン留分に注目すると、マトリックスとしてシリカを用いた MAT(MA1.22-0)と参照触媒を用いた MAT(Ref.SA)ではゼオライトや他の混合触媒と比べてガス収量が少なく、ガソリン留分の収量が多かった。これらよりマトリックスに酸点がない、あるいは比較的弱い酸点を持つものでは過分解が抑制されガソリン留分が多く得られることが分かる。一方、最も分解活性の高かったゼオライトでは C1~C4 の割合が 57.8 %と最も高く、ガソリン留分が最も少ない典型的な過分解傾向の生成物が得られたことから、マトリックスの働きが重要であることがわかる。MAT(MA1.22-5)を用いた場合、ガソリン

留分の生成物中にはこの場合オレフィンの割合が比較的少ない、分岐成分の割合が多い、さらに分岐成分中の多分岐/単分岐比がゼオライトの約 2.5 倍、他の混合触媒と比較しても約 1.5 倍の高分岐度の生成物が多く得られた。

以上の結果より、マトリックス中に酸点を持たないもの、あるいは酸点の比較的弱いものを使用した場合には過分解が抑制され、ガソリン留分の収率は上昇するが、比較的強い酸点とより大きな細孔を有するマトリックスを使用した場合には水素移行反応、異性化反応も同時に進行し、オクタン価の高い生成物が得られることが分かった。

ゼオライトとシリカ-アルミナを分離して接触順序を変える、あるいは物理混合した触媒を用いた実験では、ゼオライトを先に接触させた場合の生成物炭素数分布が、C4 までの生成物が最も多く得られ、これはゼオライト単独での生成物に最も近い分布である。一方シリカ-アルミナを先に接触させた場合と物理混合触媒を用いた場合は、化学的に混合した触媒に近い分布となっている。さらに得られたガソリン留分に注目すると、接触順序を変化させた 3 種の方法はいずれも化学混合触媒に比べて明らかに転化率が低い。上流側でシリカアルミナを先に接触させたものが最も転化率が高く化学的混合触媒に最も近い値をとっている。また化学的混合触媒に比べてガソリン収率は物理混合触媒が最も類似しており、オレフィン/パラフィン比、オクタン価は上流側で先にシリカアルミナと接触させたものが最も近い値をとっている。これらの結果より考えられる化学的混合触媒の構造はゼオライトの粒子の周辺にシリカ-アルミナの粒子が取り囲むように存在しており、さらにその 2 成分、あるいはアルミナゾルとあわせた 3 成分により新たな酸点が発現して活性が向上していることが示唆された。

参考文献

- [1] C. J. Groenenboom, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 46 (1989) 99.
- [2] K. Rajagopalan, E. T. Habib, Jr., *Hydrocarbon Process.*, 1992, 43.
- [3] J. Scherzer, "Octane Enhancing, Zeolitic FCC Catalysis: Scientific and Technical Aspects," *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 31 (1989) 215.
- [4] C. J. Plank, ACS Symp. Series 222, p.253, ACS, Washington, DC, 1983.
- [5] A. G. Oblad, *Oil Gas J.* 27 (1972) 84.
- [6] P. B. Venuto and E. T. Habib, Jr., *Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts*, Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1979.
- [7] J. S. Magee and J. J. Blazek, "Preparation and Performance of Zeolite Cracking Catalysts," *ACS Monograph 171*, p. 615, American Chemical Society, Washington, D.C., 1976.
- [8] D. G. Braithwaite, et.al., "Silica-Alumina Hydrogel—Kaolinite Catalysts and Processes for Preparation Thereof," U.S. Pat. 3,034,995(1962).
- [9] C. H. Elliott, Jr., "Process for Preparing a Petroleum Cracking Catalyst," U.S. Pat. 3,867,308 (1975).

- [10] J. J. Ostermaier and C.H. Elliott, Jr., "Process for Preparing an Attrition Resistant Zeolite Hydrocarbon Conversion Catalyst," U.S. Pat. 3,957,689 (1976).
- [11] J. A. Montgomery, "Commercial Performance of Davison Super-D Type Catalysts," *Catalagram*, 56, 3 (1978).
- [12] J. A. Montgomery, "Davison Super-D, Now the World's Standard Fluid Cracking Catalysts," *Catalagram*, 60, 1 (1980).
- [13] J. S. Magee, R. E. Ritter, and L. Rheame, "A Look at FCC Catalyst Advances," *Hydrocarbon Processing*, Sept. 1979, p. 123.
- [14] J. S. Magee, J. J. Blazek, and R. E. Ritter, "Catalyst Developments in Catalytic Cracking," *Oil & Gas Journal*, July 23, 1973, p. 48.
- [15] J. I. de Jong, "Hydrogen Transfer in Catalytic Cracking," *Ketjen Catalysts Symposium 86*, Paper F-2, Scheveningen, 1986.
- [16] J. E. Otteratcdt, B. Gavert and S J. terte, "Catalytic Cracking of Heavy Oils," *ACS Symp. Ser. 375*, p. 266, American Chemical Society, Washington, D.C., 1988.
- [17] J. J. Blazek, "Update on Fluid Catalytic Cracking Trends," *Catalagram*, 63, 2 (1981).
- [18] J.S. Magee, "Zenlite Cracking Catalysts—an Overview," *ACS Symp. Ser. 40*, p. 650, American Chemical Society, Washington, D.C., 1977.
- [19] P. K. Maher and C. V. McDaniel, "Zeolite Z-14US and Method of Preparation Thereof," U.S. Pat. #3,293,132(1966).
- [20] J. S. Magee, and R. E. Ritter, "Formation of High Octane Gasoline by Zeolite Cracking Catalysts," paper presented at the ACS Meeting, Miami Beach, Fla., 1978.
- [21] G. W. Yong, and K. Rajagopalan, "Techniques for Evaluating Heavy Oil Cracking Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 24, 995(1985).
- [22] J. M. Maselli and A. W. Peters, "Preparation and Properties of Fluid Cracking Catalysts for Residual Oil Conversion," *Catal. Rev. — Sci. Eng.*, 26(3&4), 525 (1984).
- [23] J. Scherzer, and D. P. McArthur, "Catalytic Cracking of High-Nitrogen Petroleum Feedstocks: Effect of Catalyst Conversion and Properties," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1571 (1988).
- [24] R. E. Ritter and G. W. Young, "Cracking Catalyst Technology Update," *Catalagram*, 68, 1(1984).
- [25] R. E. Ritter, L. Rheame, W. A. Welsh, and J. S. Magee, "A Look at New FCC Catalysts for Resid," *Oil & Gas Journal*, July 6, 1981, p. 103.
- [26] A.T. Lengade, "Hydrocarbon Conversion Catalysts," *Can. Pat.* 967,136(1975).
- [27] W. A. Welsh, M. A. Seese, and A.W. Peters, "Catalyst Maunfacture," U.S. Pat. 4,458,023(1984).
- [28] R. J. Nozemack, et al., "Catalyst Manufacture," U.S. Pat. 4,542,118(1985).
- [29] J G. S. ohn and R. J. Mikovsky, "Calculation of the Average Activity of Cracking Catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, 15, 172(1961).
- [30] J. R. Gaughan, "DA- Catalysts Sweep Industry," *Catalagram*, 67, 1(1983).

- [31] R. M. Dobres, L. Rheaume, and F.G. Ciapetta, "Pore Structure of Cracking Catalysts," I&EC Prod. Res. Dev., 5(2), 174 (1966).
- [32] G. M. Stokes, "Davison's XP Series of Fluid Cracking Catalysts Delivers Octane Barrels with Selective Bottom Cracking," Catalagram, 79, 1(1989).
- [33] P. H. Schipper, et al., "Zeolite ZSM-5 in Fluid Catalytic Cracking: Performance, Benefits and Applications," ACS Symp. Ser. 375, p. 64, American Chemical Society, Washington, D.C., 1988.
- [34] A.W. Peters, et al., "Effect of Catalyst Base Composition on the Performance of FCC Additives," paper presented at the AIChE Spring National Meeting, Orlando, Fla., March 1990.
- [35] E. Ruchkenstein and H. C. Tsai, AIChEJ, 27(4), 697 (1981).
- [36] J. M. Maselli and A. W. Peters, Catal. Rev. Sci. Eng., 26, 324 525 (1984).
- [37] G. M. Young and Rajagobolan, Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev., 24, 995 (1985).
- [38] D. Tolen, Oil and Gas Journal, March 30, 1981.
- [39] P. O'Conner and F. van Houtert, Ketjen Catalysts Symposium Paper, F-8 (1986).
- [40] F. Y. A. El-Kady and R. Mann, Appl. Catal., 3, 235 (1982).
- [41] 佐藤周三、盛本康之、高塚 透、橋本英夫、石油学会誌、Vol.29、No.1、p.60 (1986).

Table 4-1 Composition of catalysts and Al_2O_3 content in each component

Catalyst	Composition / wt.% (Al_2O_3 / wt.%)		
	Zeolite	Matrix	bainder
Zeolite- β	100	-	-
MAT(MA0.22-5)	25 (5)	56 (5)	19
MAT(MA1.22-5)	25 (5)	56 (5)	19
MAT(MA1.22-0)	25 (5)	56 (0)	19
MAT(ref.SA)	25 (5)	56 (45)	19
Ref.SA	-	100(29)	-

Table 4-2
Summary of pore structure of silica-alumina, zeolite and mixed catalyst

Catalyst	BET			BJH		
	Specific SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* peak (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)
Silica-alumina						
MA0.22-5	677	2.0	0.34	16	3.3	0.02
MA1.22-0	802	5.8	1.16	755	5.4	1.06
MA1.22-5	844	5.1	1.07	695	5.4	0.93
Ref.SA	459	7.6	0.87	536	6.2	0.86
Zeolite-β						
940HOA	628	2.0	0.31	24	3.3	0.07
Mixed catalyst						
MAT(MA0.22-5)	506	2.5	0.32	68	3.7	0.11
MAT(MA1.22-0)	565	4.9	0.69	414	5.4	0.57
MAT(MA1.22-5)	691	4.3	0.74	448	4.8	0.58
MAT(Ref.SA)	463	5.6	0.64	340	6.2	0.57

Table 4-3 Acidity and catalytic properties of silica-alumina, zeolite and mixed catalyst

Catalyst	Acidity				NH ₃ adsorption (NH ₃ 10 ⁻⁴ mol·g ⁻¹)	Conversion (%)
	Pyridine-IR			Total*		
	Brønsted*	Lewis*	B/L			
Silica-alumina						
MA0.22-5	1.0	2.6	0.40	3.6	3.8	14 (14)
MA1.22-5	0.6	2.8	0.23	3.4	4.6	31 (21)
Ref.SA	0.3	2.4	0.11	2.7	9.9	14 (4)
Zeolite-β						
940HOA	1.8	3.0	0.61	4.8	7.3	91 (84)
Mixed catalyst	(Theoretical)					
MAT(MA0.22-5)	0.5 (1.0)	3.0 (2.2)	0.16	3.4 (3.2)	7.2	85 (80)
MAT(MA1.22-0)	0.8 (0.4)	3.8 (0.7)	0.21	4.6 (3.1)	5.6	82 (82)
MAT(MA1.22-5)	0.7 (0.8)	2.7 (2.3)	0.27	3.5 (1.2)	6.9	79 (82)
MAT(Ref.SA)	0.8 (0.6)	3.1 (2.1)	0.25	3.9 (2.7)	7.8	87 (78)

Table 4-4 Product distributions and catalytic properties of mixed catalyst

Catalyst	Yield (wt%)			Gasoline			
	C1-C4	Gasoline	C12-	Olefin / Paraffin	iso- / n-	Multi / single branch	RON
Zeolite-β	57.8	41.7	0.5	0.46	2.9	0.07	86
MAT(MA0.22-5)	55.4	44.5	0.1	0.81	2.8	0.10	85
MAT(MA1.22-0)	51.6	48.2	0.2	0.83	3.6	0.10	87
MAT(MA1.22-5)	55.4	44.4	0.1	0.69	3.1	0.16	86
MAT(Ref.SA)	46.7	52.7	0.6	0.76	2.7	0.09	85

Table 4-5

Product distributions and catalytic properties on catalytic cracking reaction by changing the process of contact

Catalyst	Conv. (%)	Yield (wt%)			Gasoline			
		C1-C4	Gasoline	C12-	Olefin / Paraffin	iso- / n-	Multi / single branch	RON
Zeolite-β	91 (84)	57.8	41.7	0.5	0.46	2.9	0.07	86
MAT(Ref.SA)	87 (78)	46.7	52.7	0.6	0.76	2.7	0.09	85
Zeolite-β - Ref.SA	55 (40)	54.4	45.3	0.4	0.65	2.8	0.07	86
Ref.SA - Zeolite-β	65 (64)	50.7	49.1	0.2	0.75	3.4	0.12	85
Zeolite-β mix Ref.SA	64 (59)	46.9	53.0	0.1	0.88	2.9	0.09	87

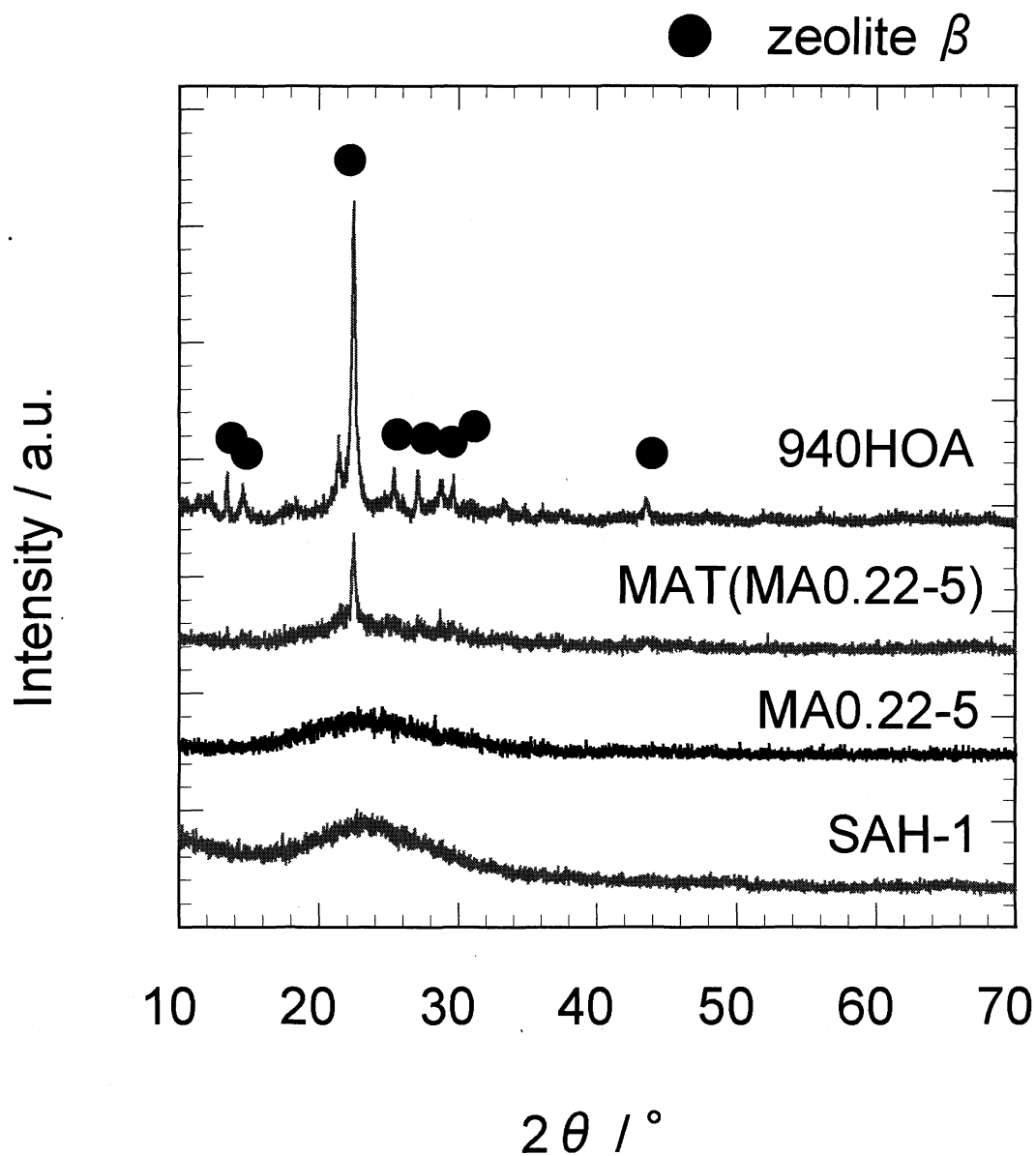


Fig. 4-1.
XRD patterns of silica-alumina, zeolite and
mixed catalyst.

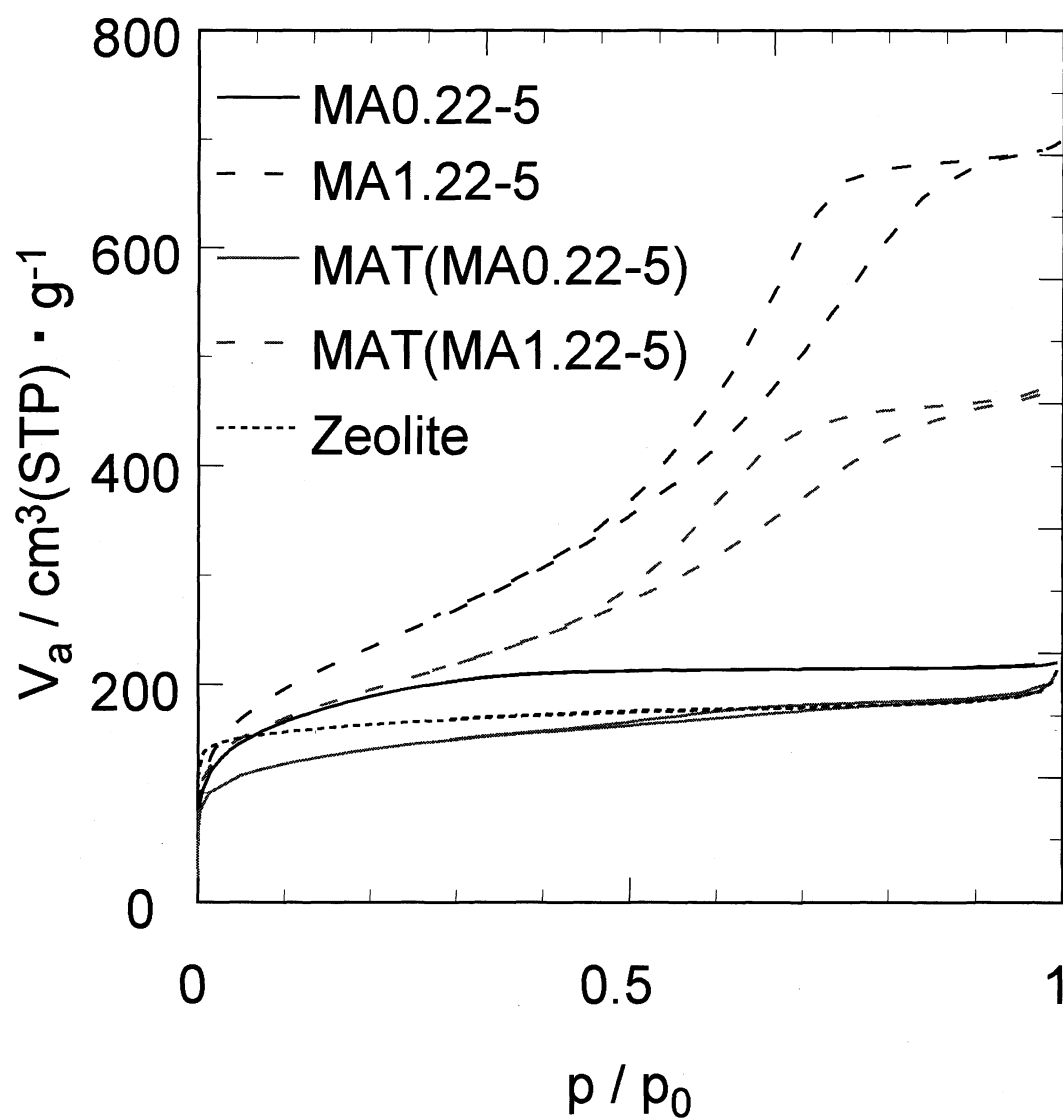


Fig. 4-2.

Adsorption / desorption isotherms of silica-alumina, zeolite and mixed catalyst.

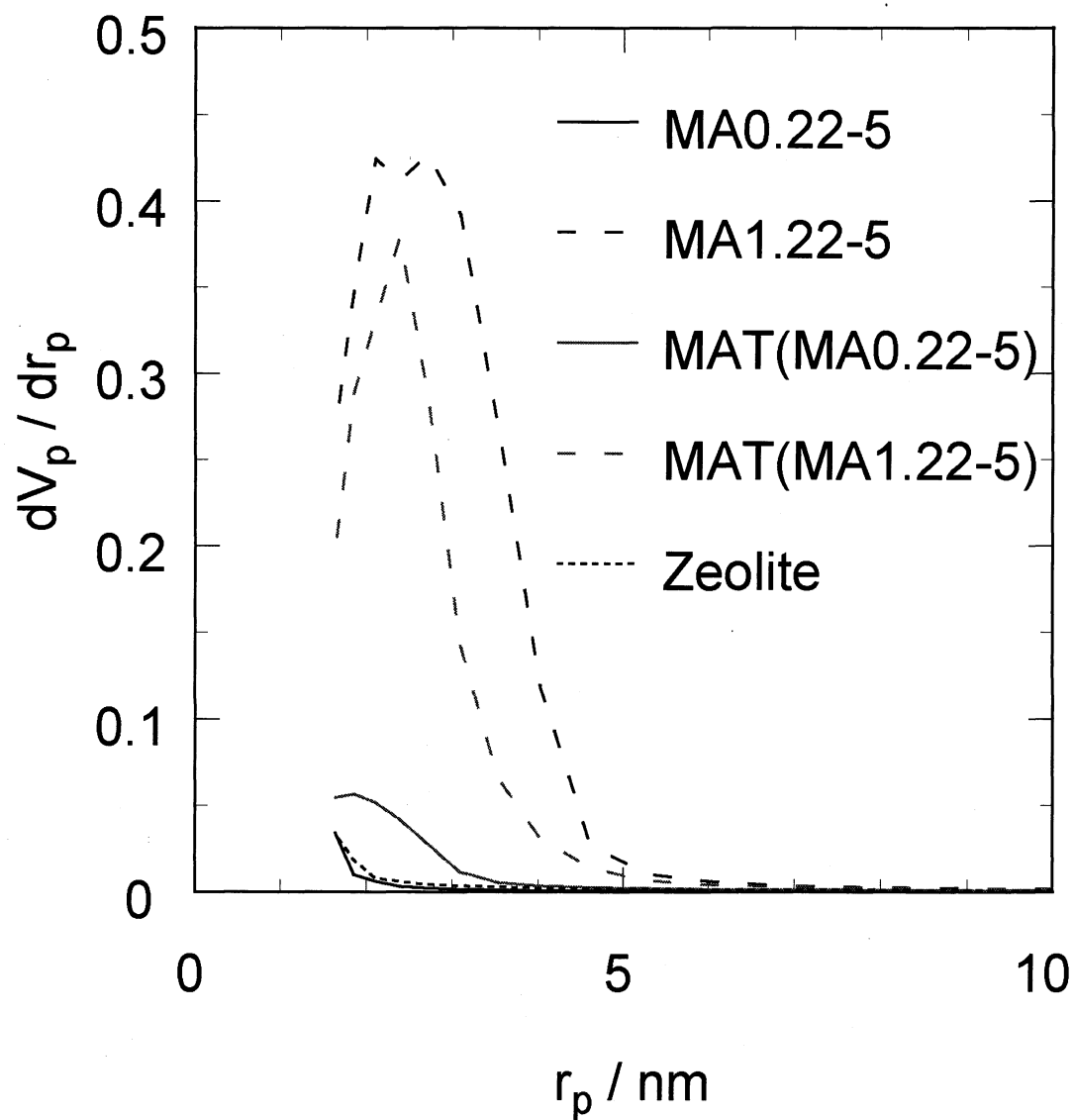


Fig. 4-3.
Meso pore size distributions of silica-alumina,
zeolite and mixed catalyst (BJH-plot).

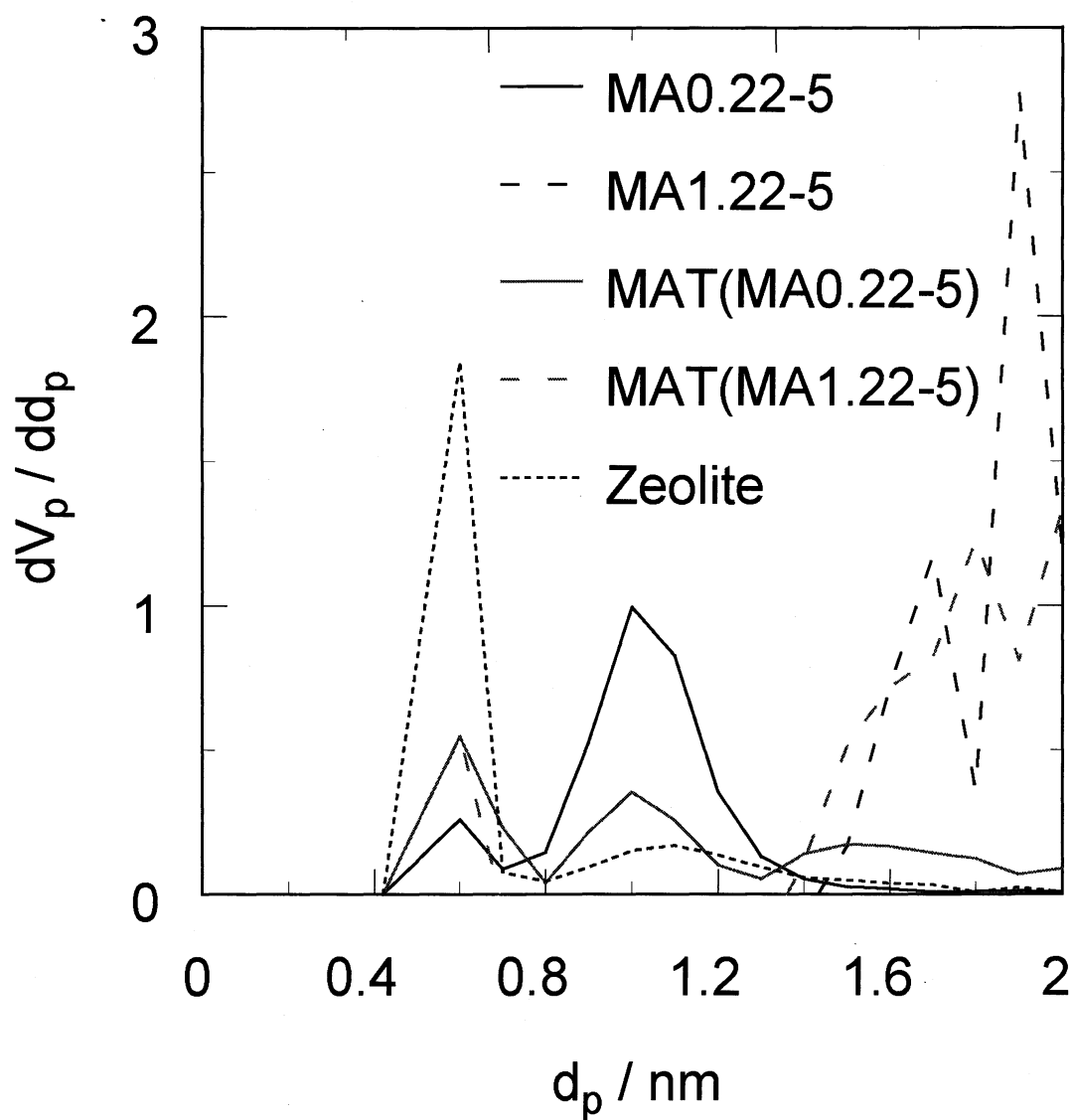


Fig. 4-4.
Micro pore size distributions of silica-alumina,
zeolite and mixed catalyst (MP-plot).

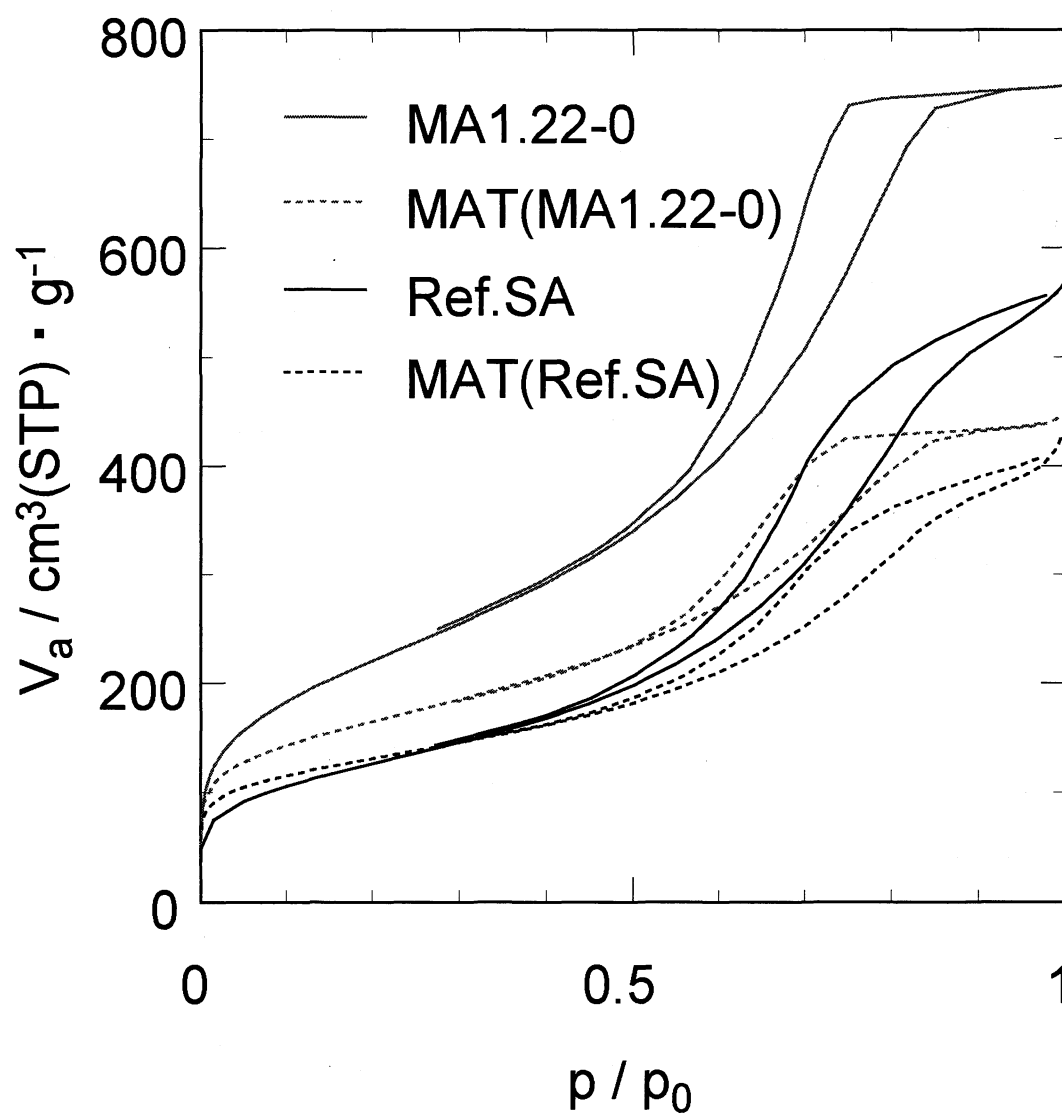


Fig. 4-5.

Adsorption / desorption isotherms of synthesized silica, reference silica-alumina and mixed catalyst.

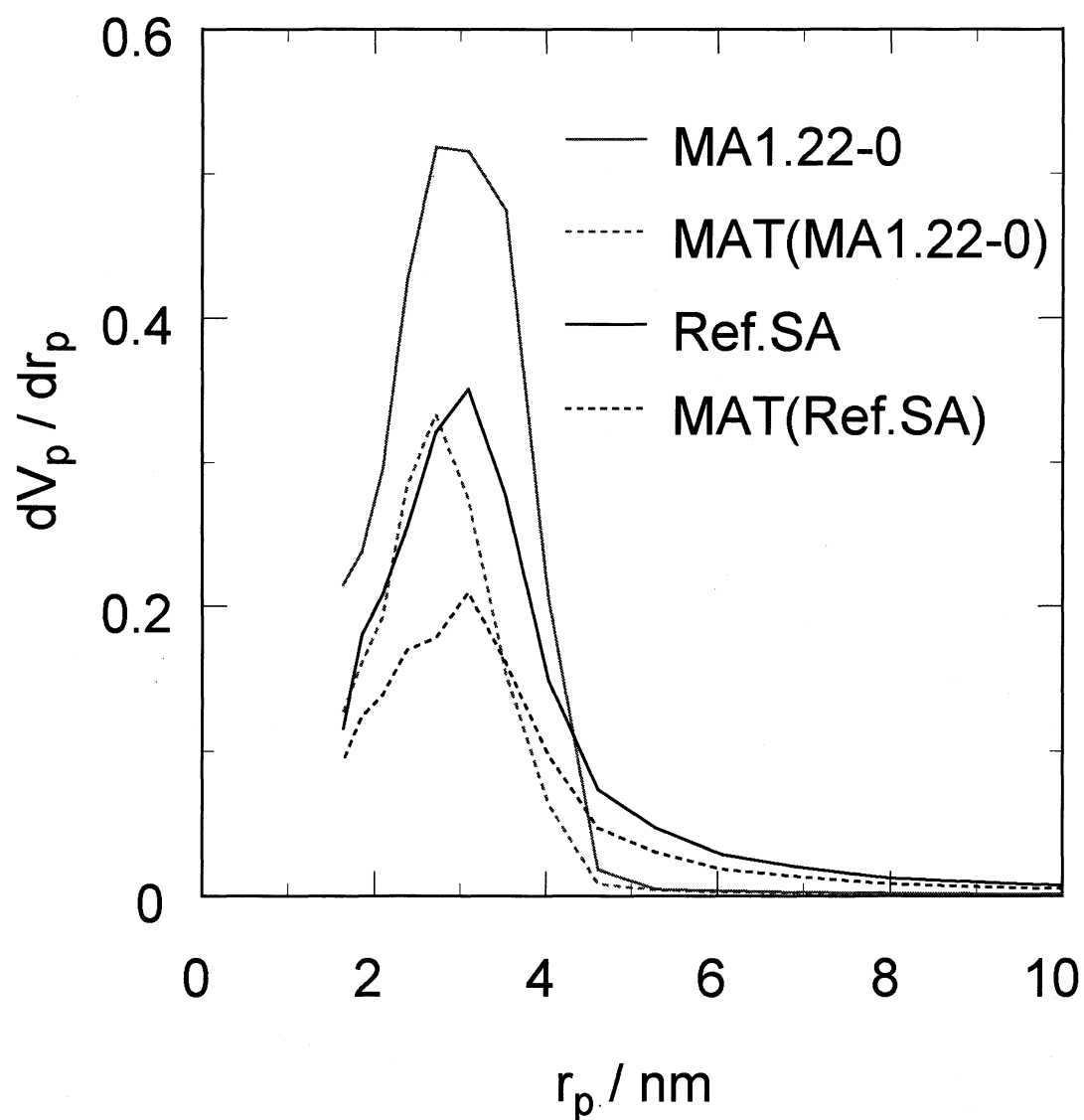


Fig. 4-6.

Meso pore size distributions of synthesized silica, reference silica-alumina and mixed catalyst (BJH-plot).

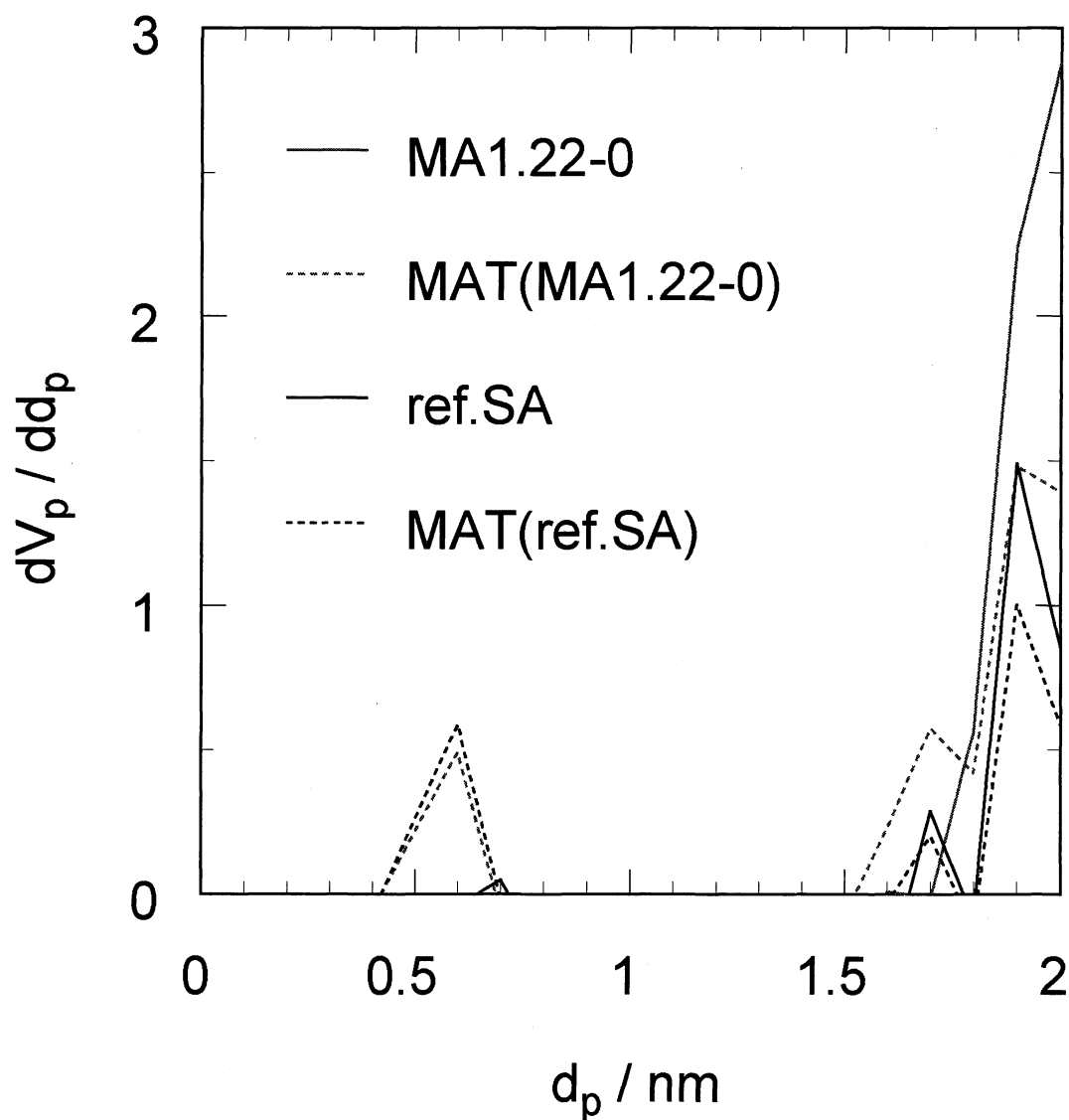


Fig. 4-7.

Micro pore size distributions of synthesized silica, reference silica-alumina and mixed catalyst (MP-plot).

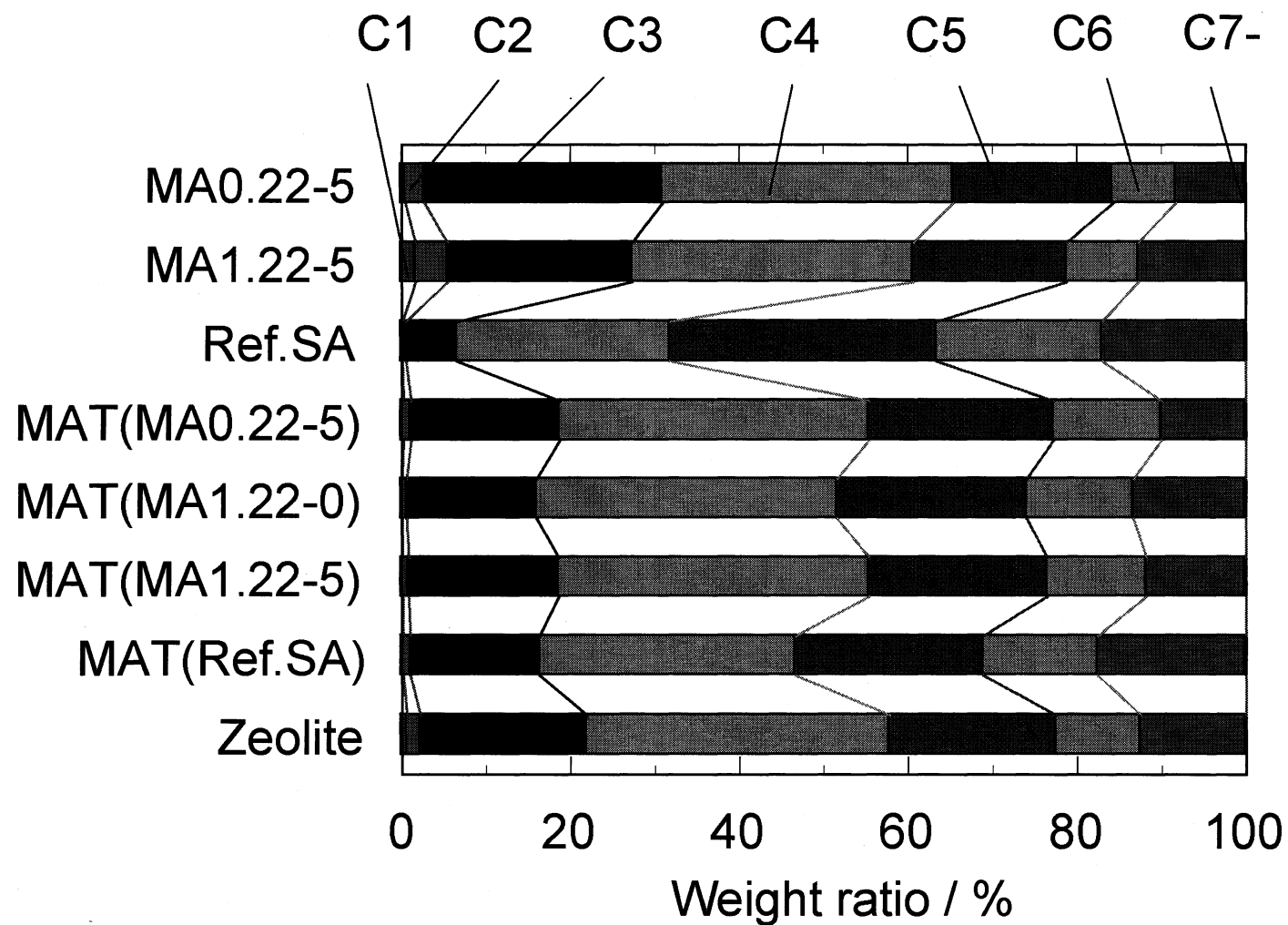


Fig. 4-8. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

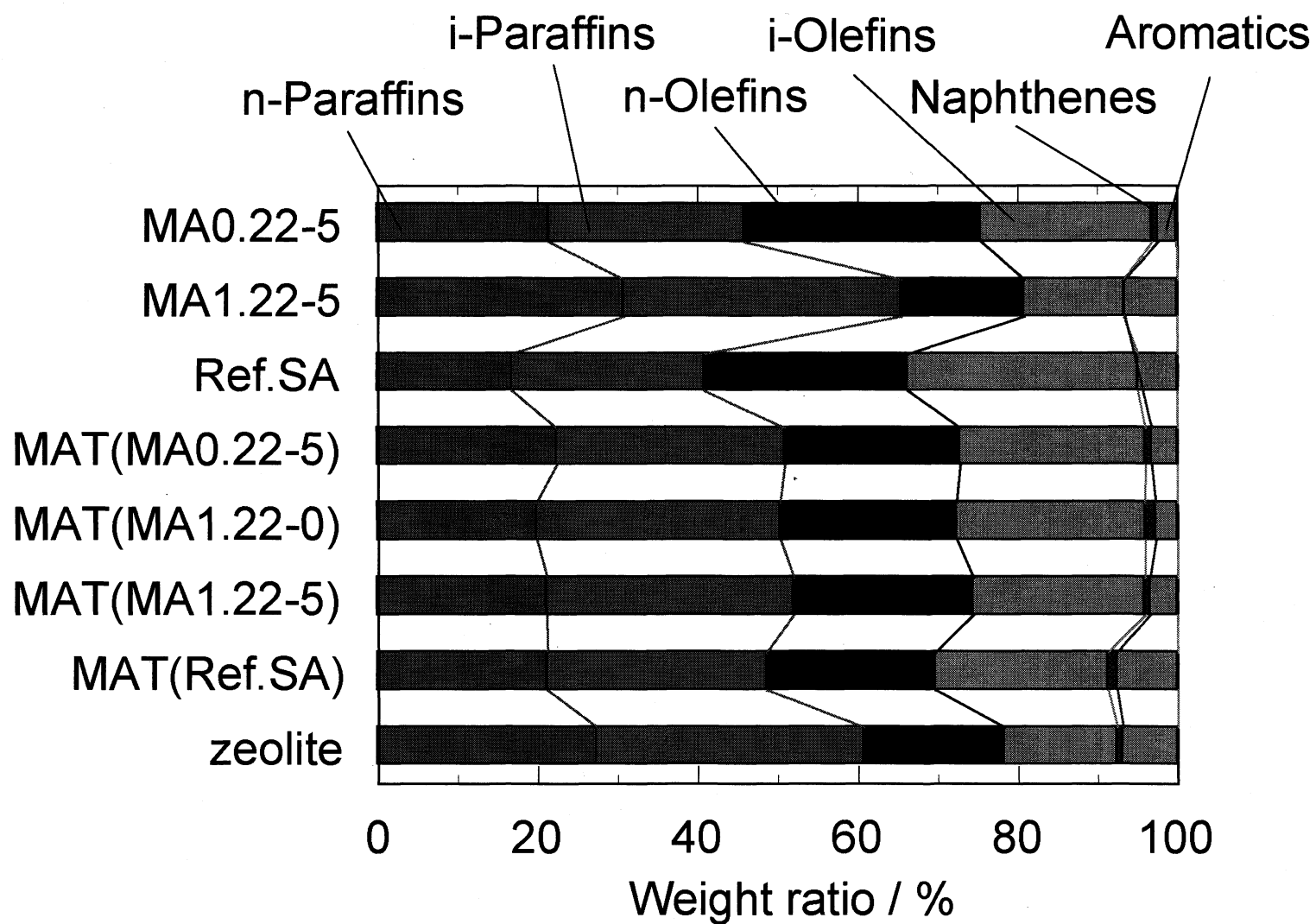


Fig. 4-9. PONA distributions of products on catalytic cracking.

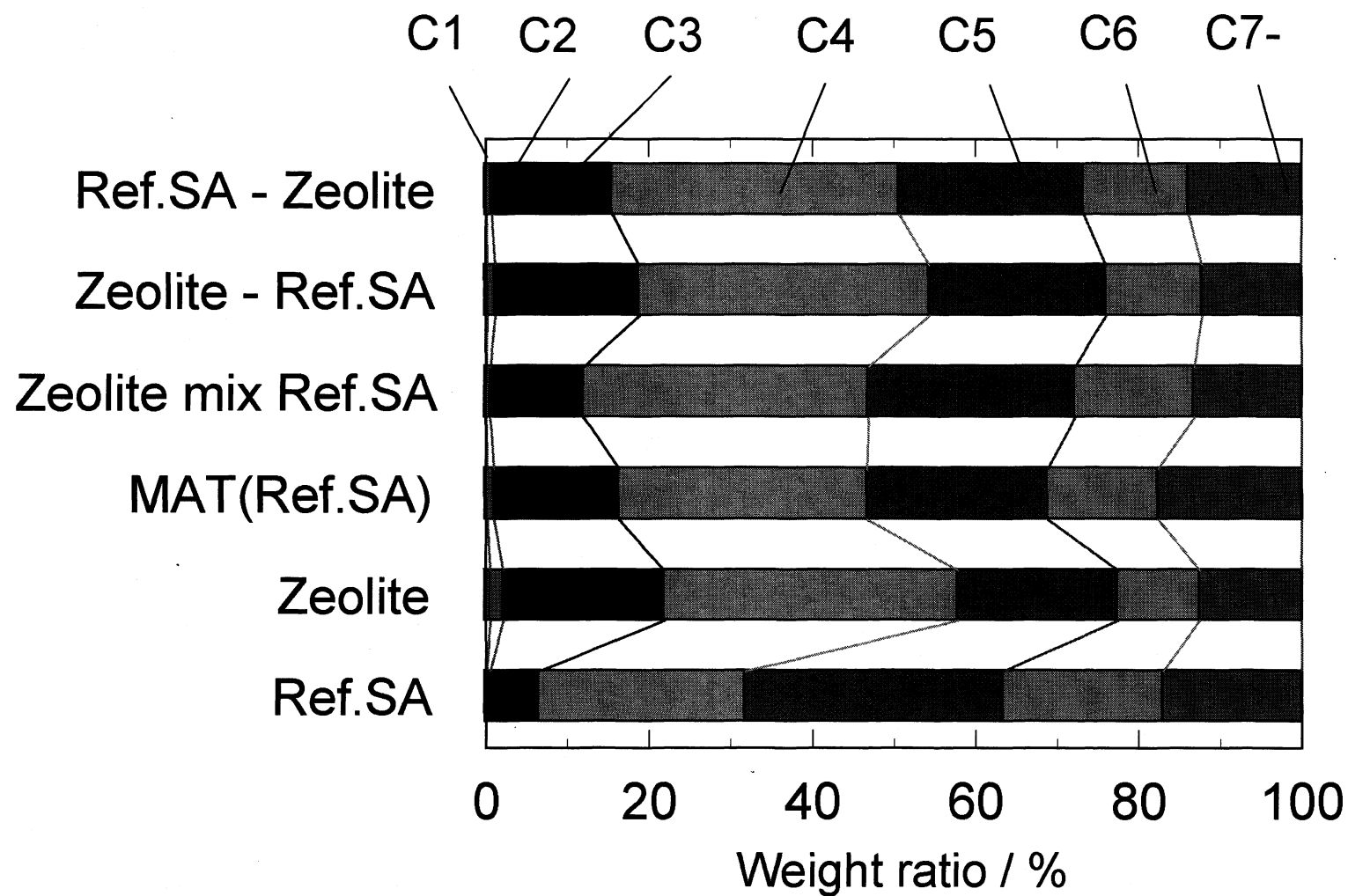


Fig. 4-10. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

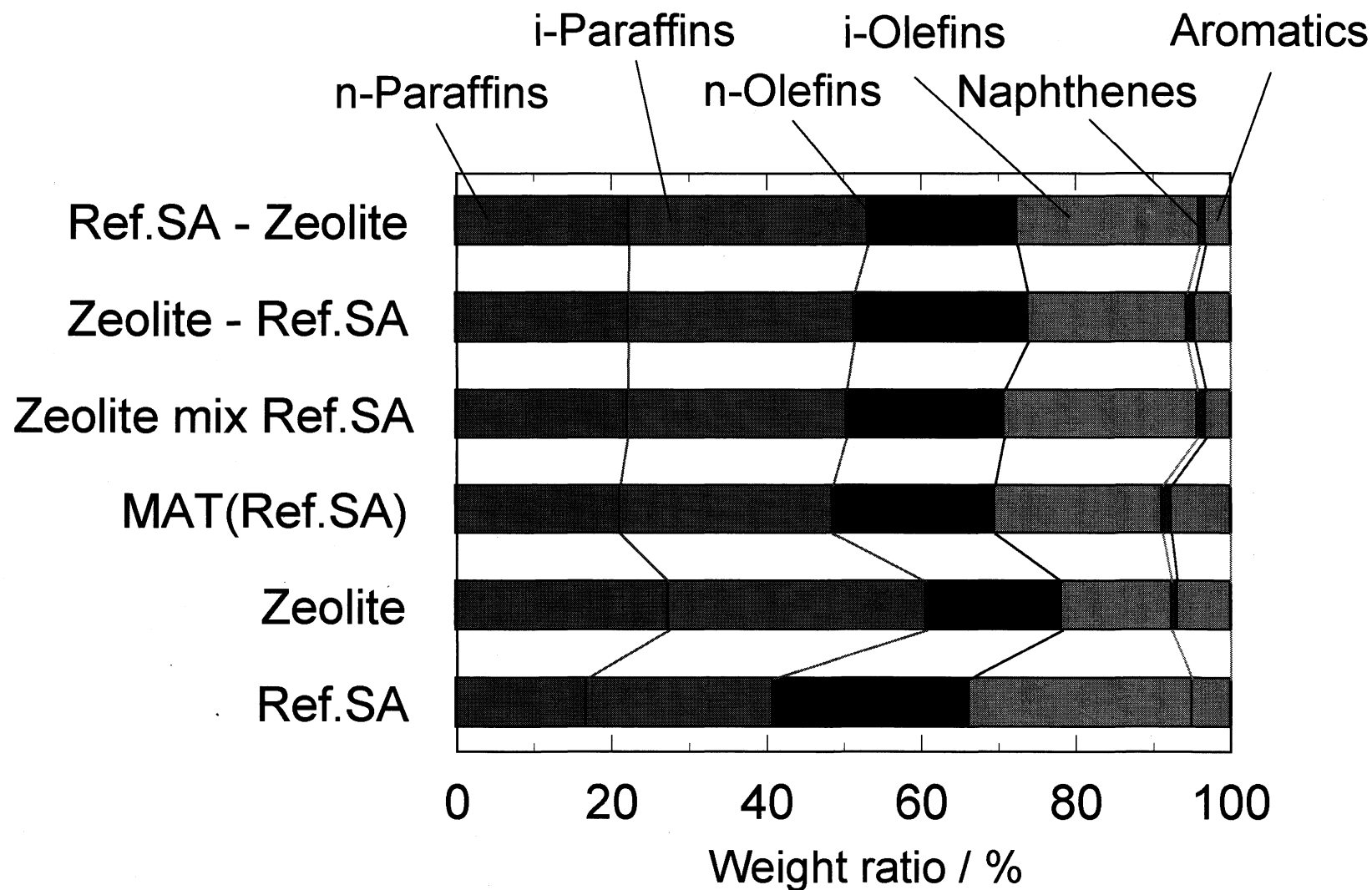


Fig. 4-11. PONA distributions of products on catalytic cracking.

第五章

接触分解反応におけるシリカ - アルミナの

マトリックス特性

～調製条件・出発原料の影響～

5-1 緒言

これまで述べてきたように、接触分解反応は触媒の細孔構造と、酸性質に大きく影響を請けると考えられる。4章では主にリンゴ酸の添加量を変化させることで細孔構造を制御したシリカ - アルミナにおける接触分解特性をみてきたが。同様にリンゴ酸を用いた場合でも合成段階で pH を調製することにより粒子成長、すなわち細孔構造が制御できることが知られている [1]。また、酸点となり得る Al の前駆体がアルコキシドでない場合には、異なる酸点が発言すると考えられる。これらを踏まえて本章では以下の2点に注目してシリカ - アルミナを合成し、接触分解特性への影響を調査することを目的とした。

- ・ 合成段階で pH を変化させることで細孔構造を大きく変化させる。
- ・ 酸性質に与える影響としてアルミナの前駆体として硝酸アルミニウムを用いる。

5-2 実験

シリカ - アルミナゲルの合成

シリカ - アルミナの出発原料には、テトラエチルオルソシリケート(以下 TEOS、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 、ナカライテスク製)とアルミニウム-sec-ブトキシド(以下 ASB、 $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$ 、東京化成製)、または硝酸アルミニウム($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)を使用しアルコキシドと水の共通溶媒として、エタノール(ナカライテスク社製)を加水分解および重縮合反応の触媒、さらに解こう剤としてリンゴ酸を用いた。また pH 調整のためにアンモニア水(ナカライテスク社製)この実験のフローチャートを Fig. 5-1、5-2.に、サンプル名と各試薬のモル比を Table 5-1 に示し、以下にその手順を述べる。

まず MA1.22-5/AIN の場合、TEOS をエタノールに加え 30 min 攪拌した後、水に溶かしたリンゴ酸を 15 min 間かけて滴下し、さらに 30 min 攪拌した。次に硝酸アルミニウムとエタノールの混合溶液を 15 min かけて滴下し、1 h 攪拌した後、60 °C のオイルバス中でさらに攪拌を続けた。次に MA1.22-5/pH9 の場合、TEOS をエタノールに加え 30 min 攪拌した後、リンゴ酸を溶かし込み、さらに 30 min 攪拌した。アンモニア水溶液を 15 min かけて滴下し混合溶液の pH を 9 に調製した。続いて ASB のエタノール溶液をさらに 15 min かけて滴下し、1 h 攪拌した後、60 °C のオイルバス中でさらに攪拌を続けた。さらにどちらの調製においても、ゲル化した後 60 °C で 24 h かけてエージングした。ここで、ゲル化とは攪拌子が動かなくなった状態をさしている。

得られたゲルをプラスチックスパチュラで粉砕した後、電気炉を用いて焼成した。焼成条件は 2.0 cc/min の空気流通下、2.4 °C/min の昇温速度で 600 °C まで昇温させ 3 h 保持した。次に焼成したシリカ - アルミナを β -ゼオライト(HSZ-940HOA、東ソー製)との混合触媒として用いた。混合触媒はシリカ - アルミナとゼオライト、さらにバインダーとしてアルミナゾル(カタロイド AP-1、触媒化成製)を乳鉢で混合し、45~125 μm の粒子形になるように粉砕、混合した。次に粉体が粘土状になるまで脱イオン水を少量ずつ滴下しながら混合する。その後粘土状の塊をナトリウムプレスによって直径 0.5 mm の円筒状にペレット成型し、昇温速度約 2.4 °C / min で 600 °C まで昇温し、3 h 間保持した。得られた混合触媒は 45~125 μm の粒子径となるよう乳鉢を用いて粉砕した。

N₂ 吸着測定

焼成した触媒の表面積、細孔容積、細孔分布を調べるために N₂ 吸着測定を行った。前処理は Belprep II (日本ベル株式会社製)を用い、真空排気下で 350 °C で 3 時間保持することによって行った。その後 BELSORP-mini I (日本ベル株式会社製)を用い 77K における N₂ ガスの吸着等温線をプロットした。

接触分解反応

調製したシリカアルミナ 1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターにつめ、30 cc/min の流量の窒素流通下で 10 °C /min で 500 °C まで昇温した。次に原料である反応溶液を 1.3ml/min の流量で 80 sec リアクターに流し込み、再び 30 cc / min で窒素ガスを 20 min 間流した。生成物は -50 °C に冷却したエタノール中にサンプル管を浸すことで 10 min トラップされ、次に 15 °C 水浴に置き換えることでさらに 10 min、比較的沸点の低い生成物をテドラーバッグによって窒素ガスと共に回収した。その後回収した気体、液体生成物はそれぞれガスクロマトグラフィーによって定量した。接触分解反応の反応装置は 2 章と同様のものを用い、転化率も同様に算出した。

5-3 結果と考察

N₂ 吸着測定

Fig. 5-3. に焼成後の合成シリカアルミナの窒素吸着等温線を示す。Al の前駆体を硝酸アルミニウムとした MA1.22-5/AIN は従来の ASB を用いた吸着等温線に非常に近い。一方、合成段階で pH を塩基側に調整したものでは相対圧が 0.8 以上で急激に立ち上がり、ヒステリシスを持つ相対圧範囲が非常に狭い特徴的な等温線となった。さらに Fig. 5-4. を見ると MA1.22-5 と MA1.22-5/AIN は混合触媒化前後共にマイクロ孔の分布も非常に近いということが分かる。また MA1.22-5/pH9 はほとんどマイクロ孔を持たず、混合触媒とした場合にゼオライトの細孔が観測されることが分かる。Fig. 5-5. に示したメソ孔領域の分布をみると、MA1.22-5/AIN は MA1.22-5 よりもシャープな分布となっていることが分かる。これは MA1.22-5 で用いた ASB が加水分解された後のアルミノール種が塩基として働き、シリカアルミナの粒子がより大きく成長したためで、Al の前駆体が塩基として働かずむしろ酸性としての性質が増大した MA1.22-5/AIN ではより小さく、サイズの揃った粒子成長が進行したと考えられる。

次に Fig. 5-6. に示した MA1.22-5/pH9 のメソ孔分布を見ると、その量は少ないものの、100 nm までの広い範囲に分布していることが分かる。これは合成段階で塩基側に pH を調整することで、本合成の目的に沿う大きな粒子ができたと考えられる。さらに表 5-2 をみると細孔容積が 0.86 cc/g と大きな値をとっている。

これらの混合触媒の接触分解の結果を Fig. 5-7.、5-8. さらに得られたガソリン留分について Table 5-3 にまとめた。生成物の選択性は炭素数、PONA のどちらに注目した場合もよく似た分布をとっている。また転化率は MA1.22-5/pH9 をマトリックスとして用いた場合に MAT(MA1.22-5) と同値をとり、硝酸アルミニウムをアルミナの前駆体として用いた場合には転化率が低く酸点の強度に違いがあると考えられる。一方オレフィン

/パラフィン比と分岐成分中の多分岐/単分岐比は細孔構造がより MA1.22-5 に近い MA1.22-5/AIN と MA1.22-5 がよく似た値をとっている。従って、これらの変化は細孔構造に依存し、100 nm までのより大きな細孔を有していてもかさ高い分子がで生成するとは限らないことが明らかとなった。MA1.22-5/pH9 比較的大きな細孔容積、低表面積のために原料のドデカンあるいはそれが一次的に反応された分子が、触媒表面の酸点に接触する機会が少なくなり、比較的水素移行反応や異性化が進行していないと考えられる。

5-4 結言

MA1.22-5 と MA1.22-5/AIN は混合触媒化前後共にマイクロ孔の分布も非常に近いということが分かる。また MA1.22-5/pH9 はほとんどマイクロ孔を持たず、混合触媒とした場合にゼオライトの細孔が観測されることが分かる。一方 MA1.22-5/pH9 は 100 nm までの広い範囲にメソ孔が分布していることが分かることから、合成段階で塩基側に pH を調整することで、本合成の目的に沿う大きな粒子ができたと考えられる。

混合触媒の接触分解における生成物の選択性は炭素数、PONA のどちらに注目した場合もよく似た分布をとった。また転化率は MA1.22-5/pH9 をマトリックスとして用いた場合に MAT(MA1.22-5)と同値をとり、硝酸アルミニウムをアルミナの前駆体として用いた場合には転化率が低く酸点の強度に違いがあると考えられる。一方オレフィン/パラフィン比と分岐成分中の多分岐/単分岐比は細孔構造がより MA1.22-5 に近い MA1.22-5/AIN のと MA1.22-5 がよく似た値をとっている。従って、これらの変化は細孔構造に依存し、100 nm までのより大きな細孔を有していてもかさ高い分子が生成するとは限らないことが明らかとなった。MA1.22-5/pH9 比較的大きな細孔容積、低表面積のために原料のドデカンあるいはそれが一次的に反応された分子が、触媒表面の酸点に接触する機会が少なくなり、比較的水素移行反応や異性化が進行していないと考えられる。

参考文献

- [1] 菊地英一、瀬川幸一、多田旭男、射水雄三、服部英、「新しい触媒化学」、三共出版、(1997)

Table 5-1 Composition for preparation of silica-alumina gel

Catalyst	Molar ratio					
	TEOS	ASB	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	Malic acid	
MA1.22-5	1	0.062	10	7.5	1.22	
	(23.3)	(1.7)	(18.9)	(38.6)	(18.3)	
MA1.22-5/AlN	TEOS	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	Malic acid	
	1	0.007	10	7.5	1.22	
	(23.3)	(2.9)	(18.9)	(38.6)	(18.3)	
MA1.22-5/pH9	TEOS	ASB	NH ₃	H ₂ O	CH ₃ CH ₂ OH	Malic acid
	1	0.062	0.49	10	7.5	1.22
	(23.3)	(1.7)	(0.93)	(18.9)	(38.6)	(18.3)

Table 5-2

Summary of pore structure of silica-alumina and mixed catalysts

Catalyst	BET			BJH		
	Specific SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore SA* (m ² ·g ⁻¹)	PD* peak (nm)	PV* (cm ³ ·g ⁻¹)
Silica-alumina						
MA1.22-5	844	5.1	1.07	695	5.4	0.93
MA1.22-5/AlN	944	4.3	1.02	695	4.8	0.82
MA1.22-5/pH9	345	10.7	0.92	237	4.8	0.86
Mixed catalyst						
MAT(MA1.22-5)	691	4.3	0.74	448	4.8	0.58
MAT(MA1.22-5/AlN)	619	3.7	0.57	364	4.2	0.41
MAT(MA1.22-5/pH9)	382	7.4	0.71	196	4.8	0.62

Table 5-3

Product distributions and catalytic properties on catalytic cracking reaction by changing condition or prepursor

Catalyst	Conv. (%)	Yield (wt%)			Gasoline			
		C1-C4	Gasoline	C12-	Olefin / Paraffin	iso- / <i>n</i> -	Multi / single branch	RON
MAT(MA1.22-5)	79 (82)	55.4	44.4	0.1	0.69	3.1	0.16	86
MAT(MA1.22-5/pH9)	82 (82)	53.6	46.1	0.3	0.67	2.9	0.08	86
MAT(MA1.22-5/AlN)	82 (73)	52.5	47.0	0.5	0.68	3.2	0.10	87

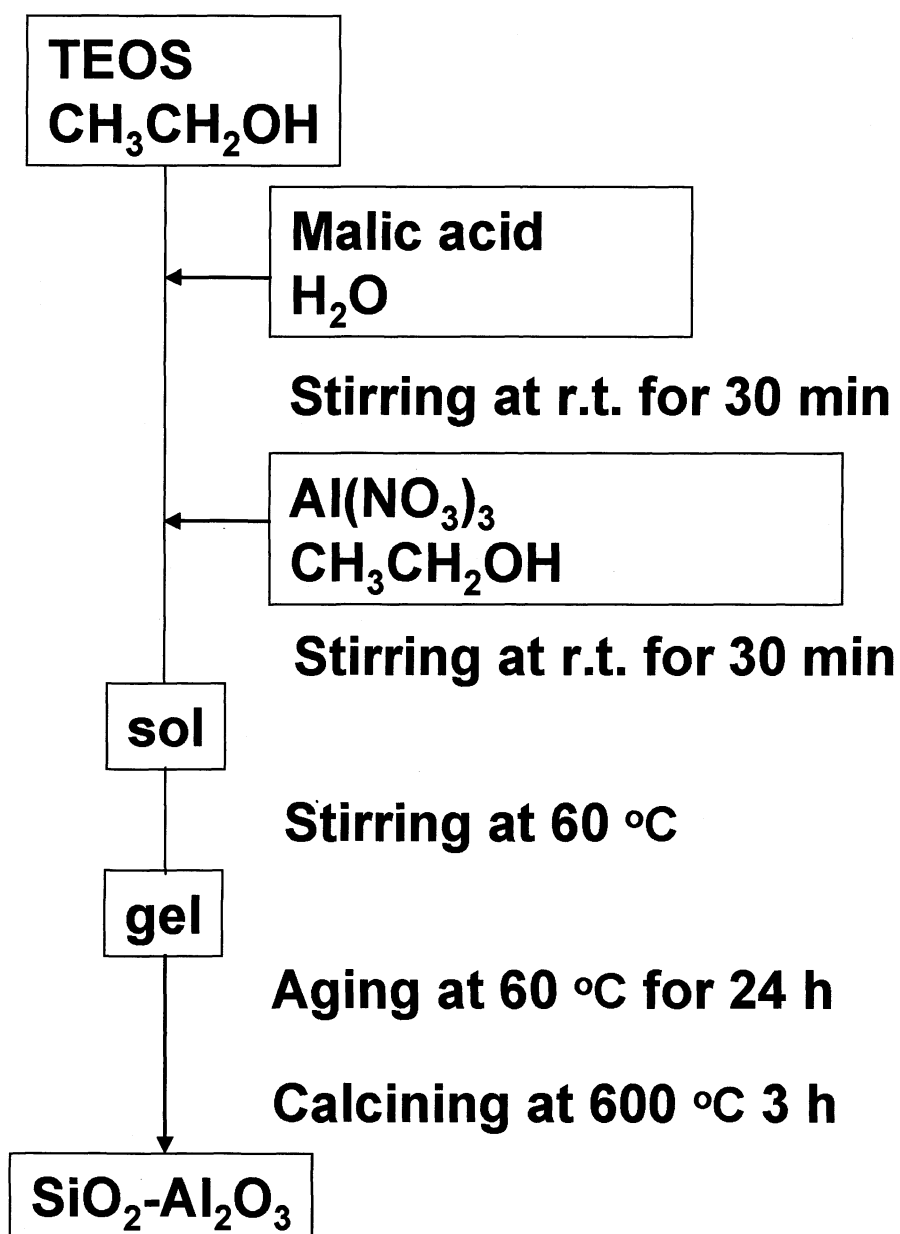


Fig. 5-1.
Flowchart for preparation of silica-alumina
using Al(NO₃)₃

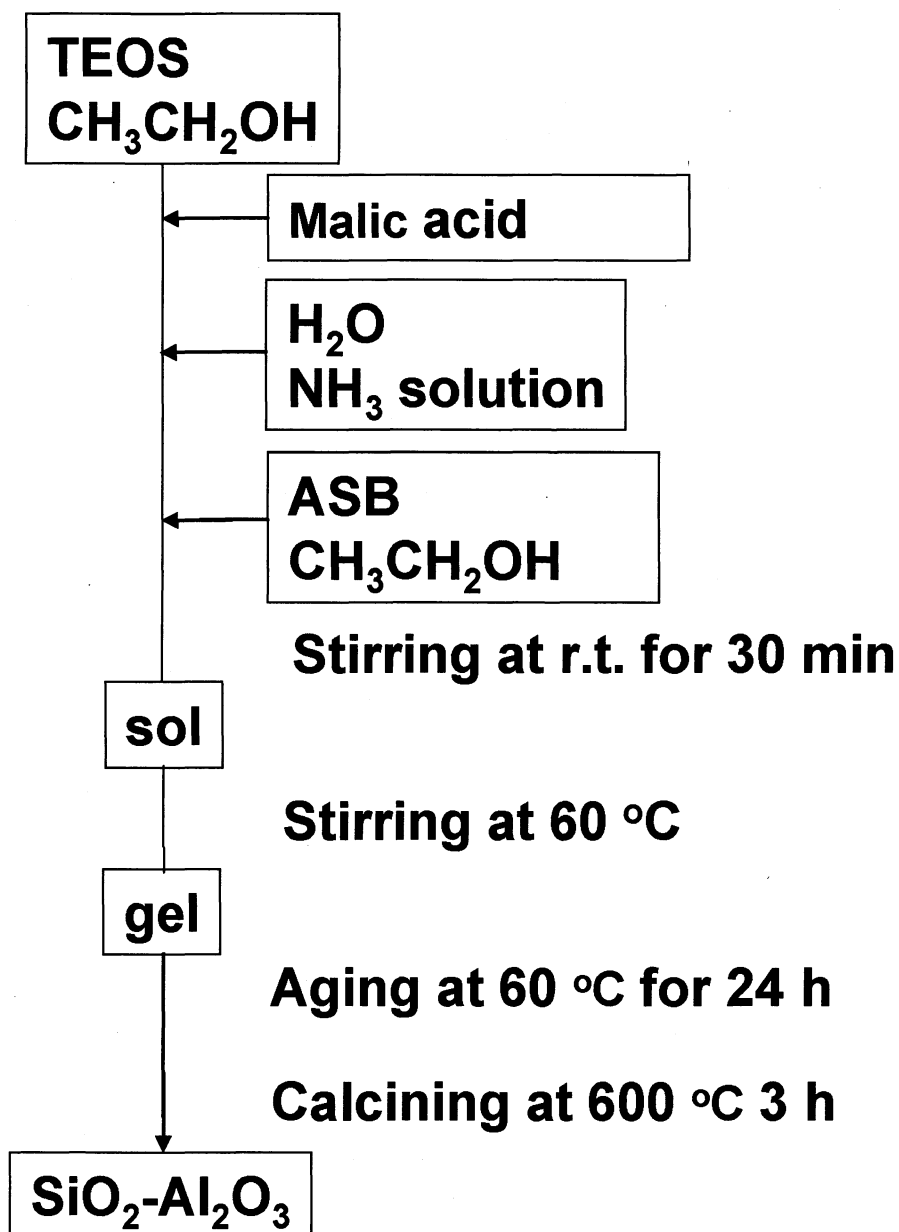


Fig. 5-2.
Flowchart for preparation of silica-alumina
adjusting pH=9.

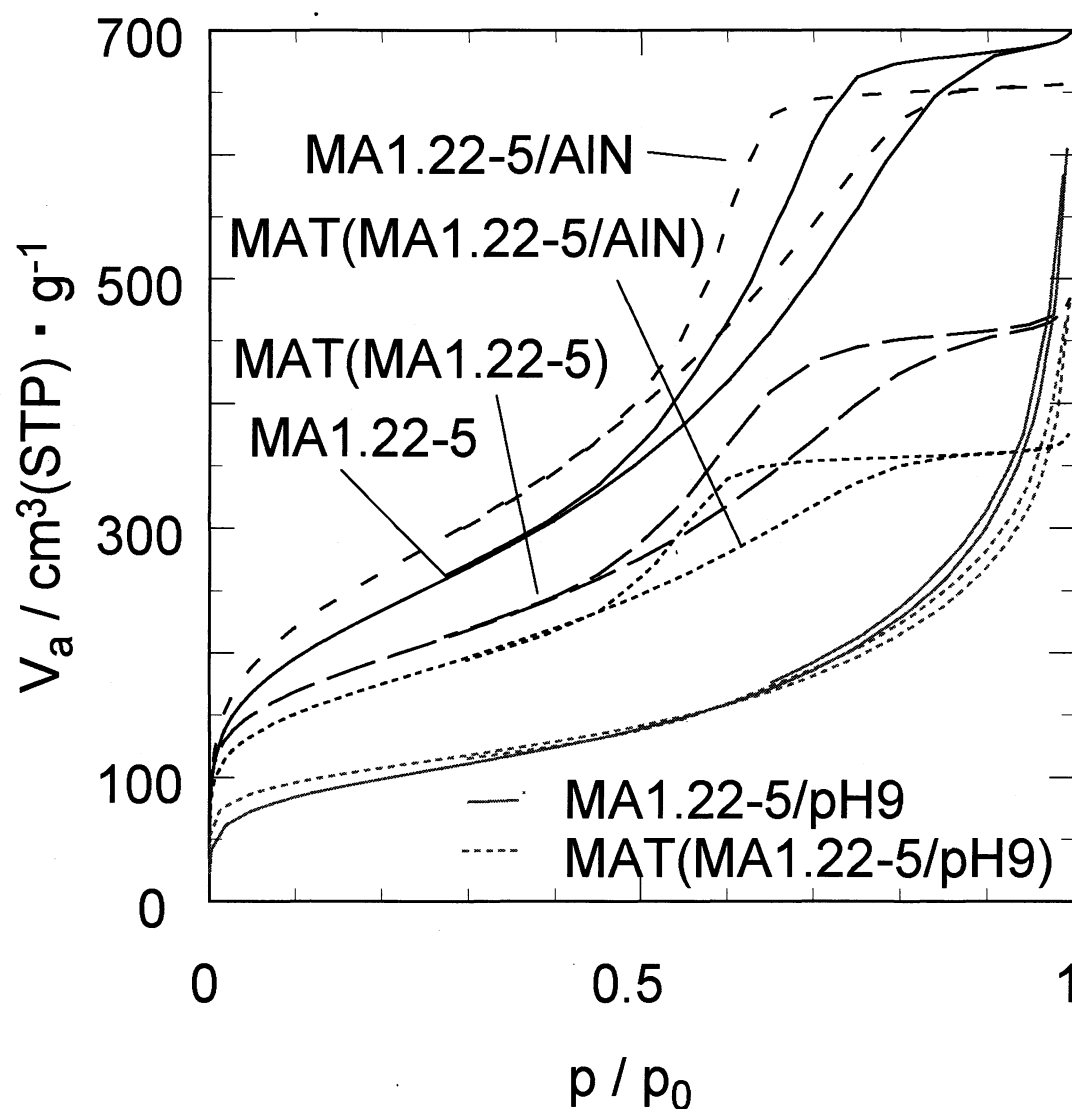


Fig. 5-3.

Adsorption / desorption isotherms of silica-alumina and mixed catalyst.

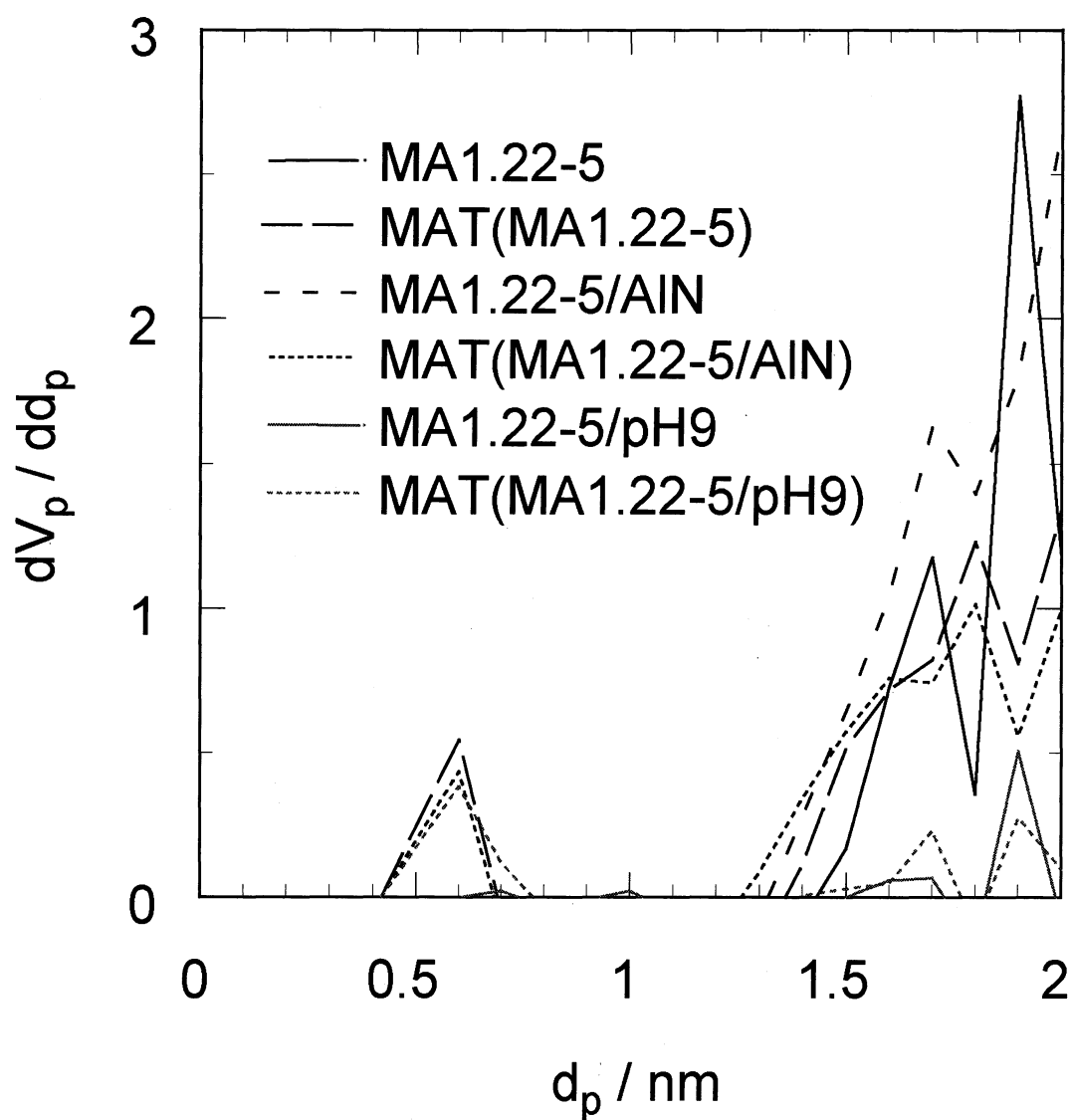


Fig. 5-4.

Micro pore size distributions of silica-alumina and mixed catalyst (MP-plot).

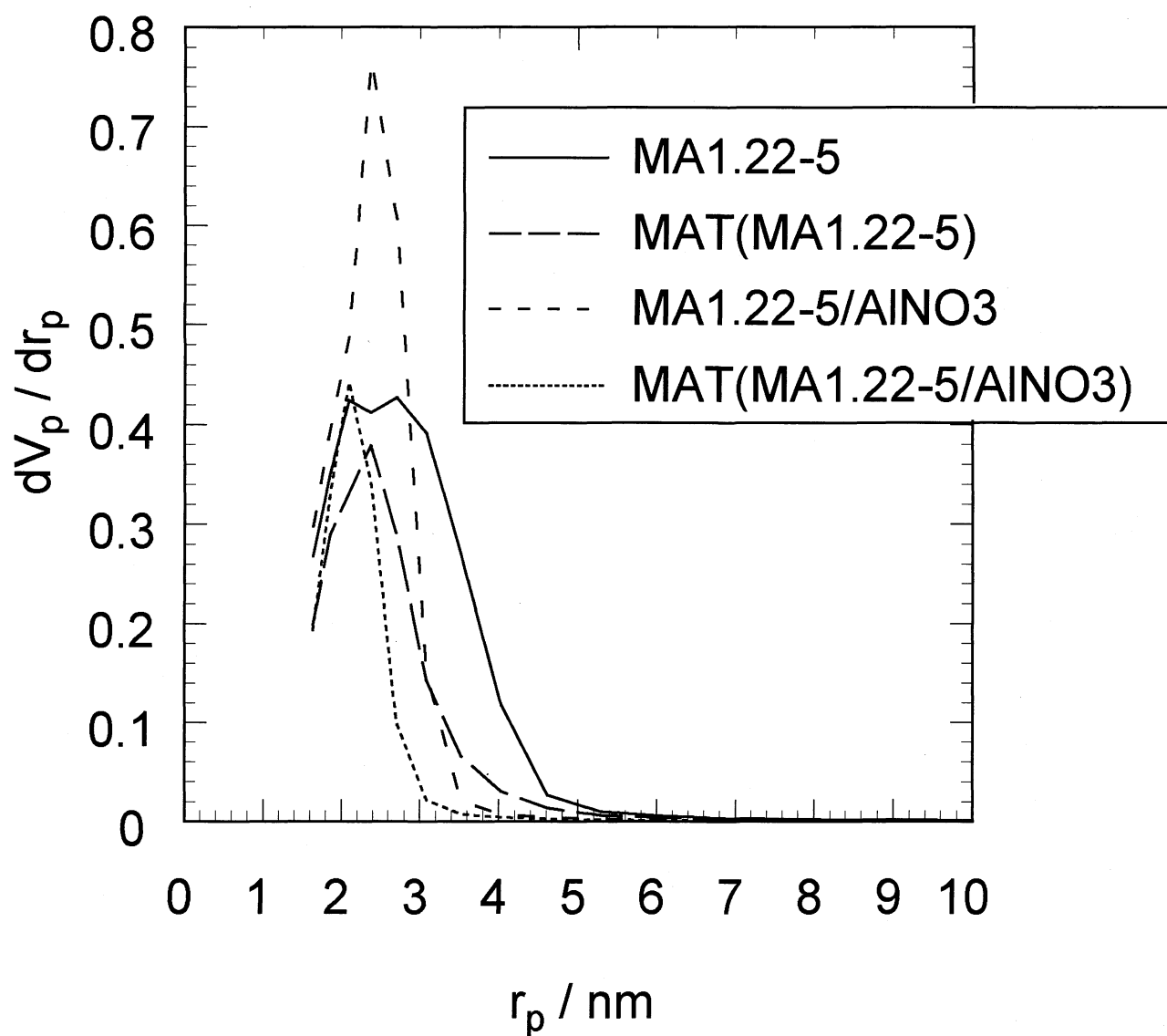


Fig. 5-5.
Meso pore size distributions of silica-alumina
and mixed catalyst (BJH-plot).

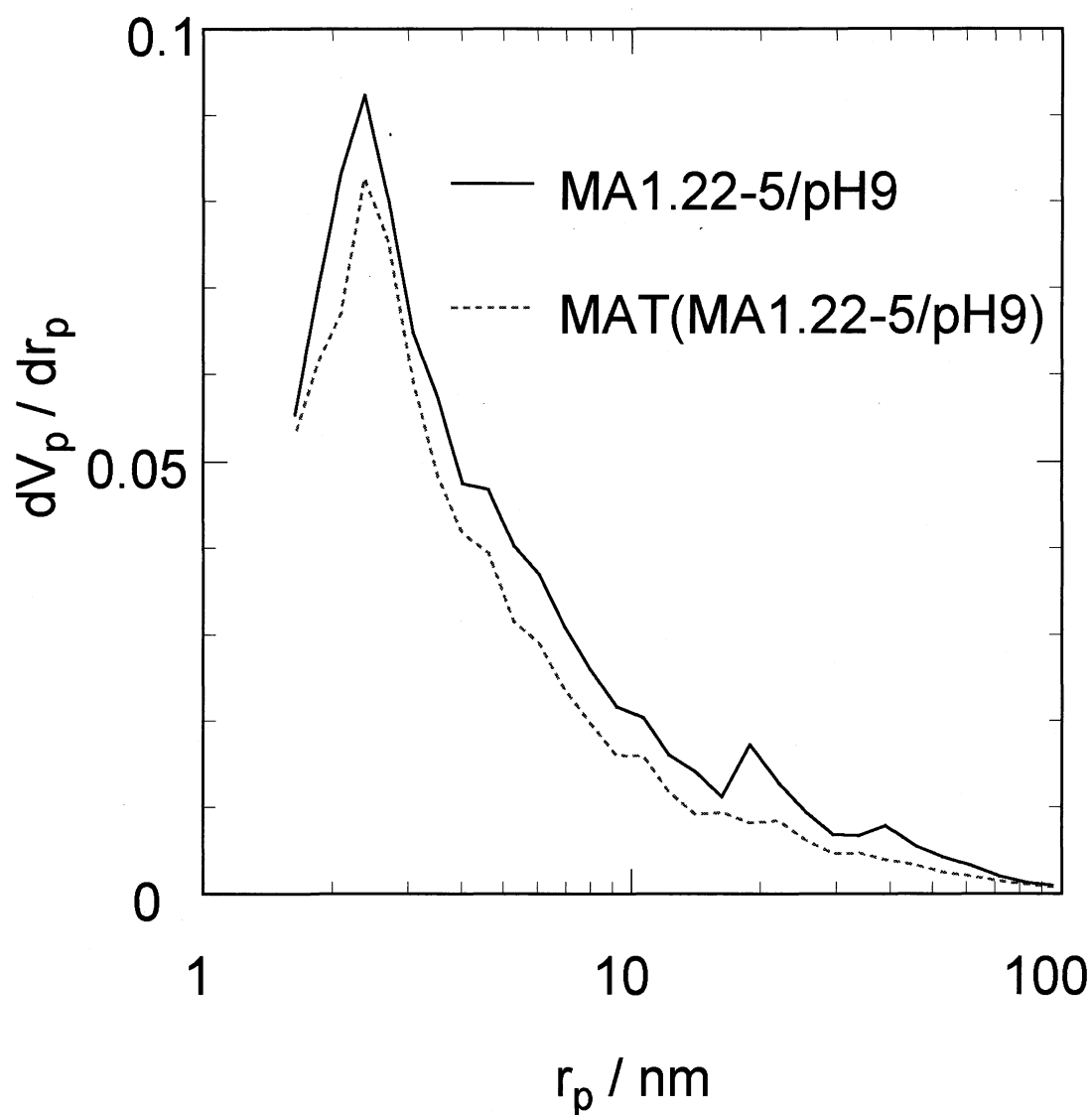


Fig. 5-6.

Meso pore size distributions of silica-alumina synthesized by adjusting pH=9 and mixed catalyst (BJH-plot).

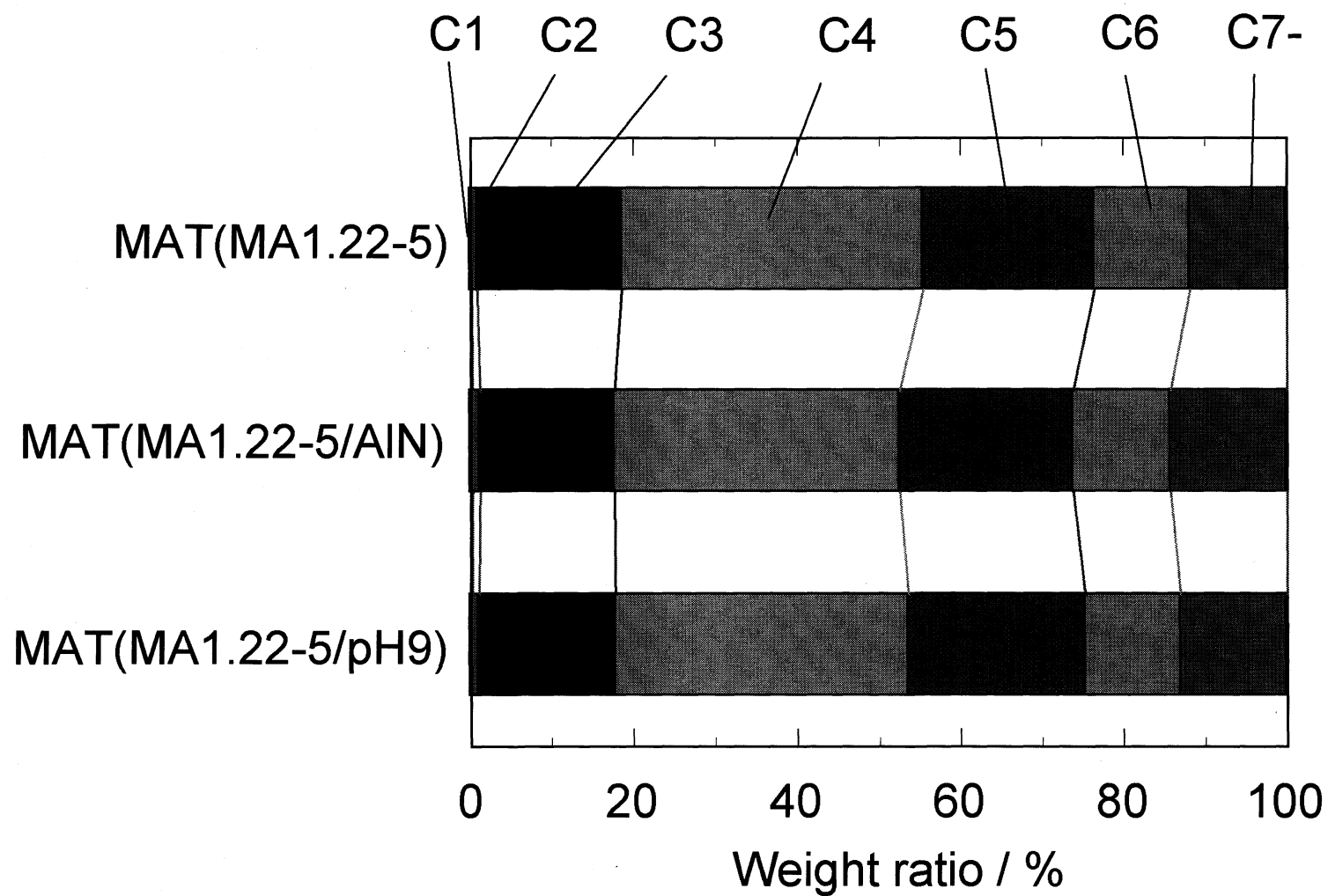


Fig. 5-7. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

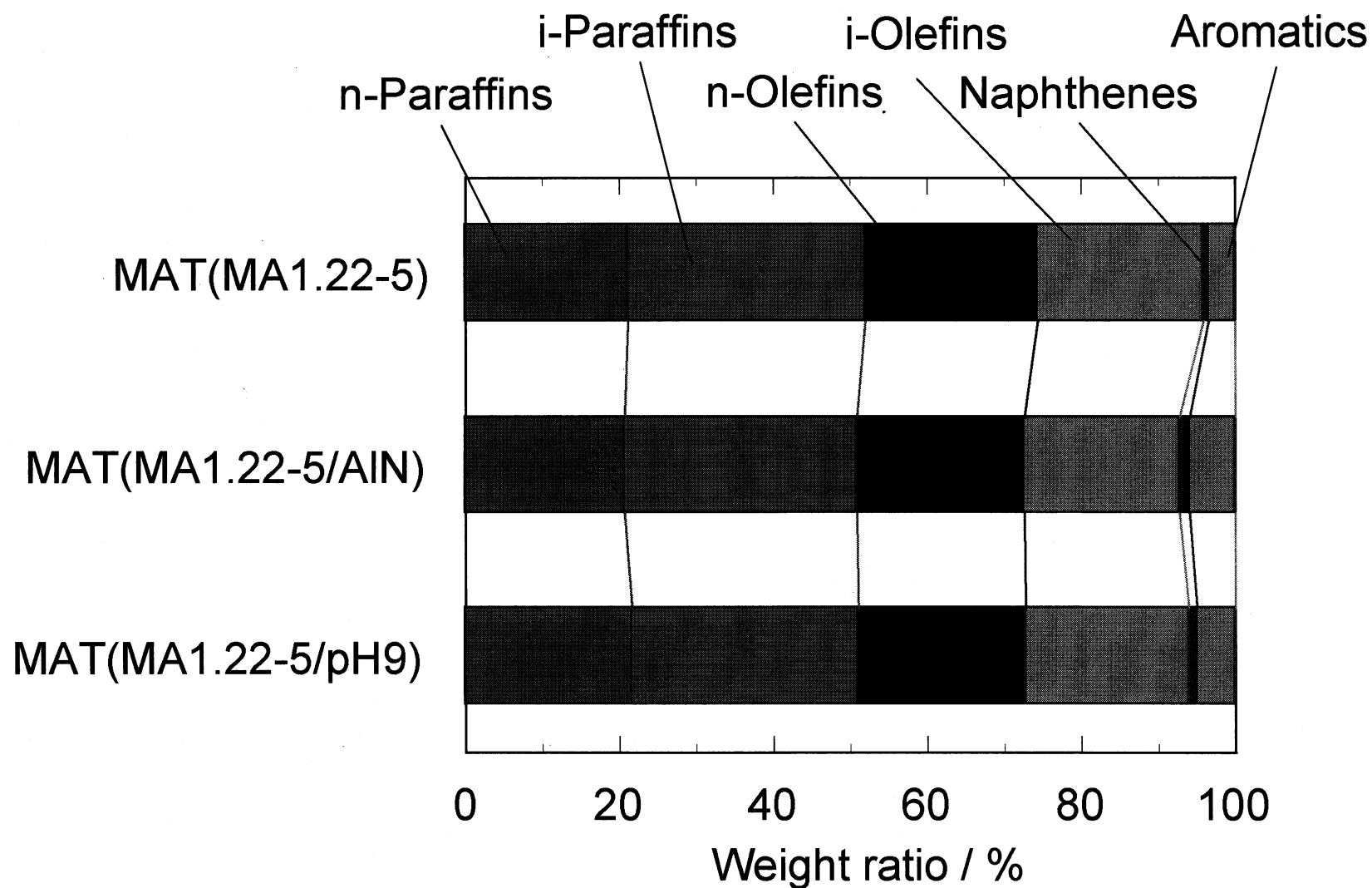


Fig. 5-8. PONA distributions of products on catalytic cracking.

第六章

接触分解反応におけるシリカ - アルミナの

マトリックス特性

～ドデカン、ドデセン、メチルナフタレン、VGO に対する 反応性～

6-1 緒言

通常 FCC の原料には減圧軽油 (VGO) が用いられるが、残油 FCC では原料の違いによるいくつかの解決する必要がある問題がある。残油は分子量が高く、大量のニッケル、バナジウムなどの金属類および高沸点で難分解性のアスファルテンなどを含んでいる。バナジウムはゼオライトの結晶を破壊させて活性を低下させ、コーク生成量を増加させる。ニッケルは水素生成を高めて、ガソリン留分低下の原因となる。アスファルテンは触媒に付着して、燃焼再生時に高温の熱と水蒸気を発生させるため、触媒の水熱劣化を招く [1,2]。また、残油は分子量が高く、ゼオライト細孔 (7.4 Å) 内に拡散しないため、あらかじめ粗分解が必要である。従って、残油 FCC 触媒については、通常の FCC 触媒に比べていくつかの特別な機能が要求される。

- ア) コーク、ガスの生成量を抑制する
- イ) 高温の再生温度に耐える高い水熱安定性 (耐水熱性)
- ウ) バナジウムによる結晶破壊に対する高い耐性 (耐メタル性)
- エ) アスファルテンなどの高分子炭化水素の分解活性を持つ

耐水熱性と耐メタル性は、ゼオライトのシリカ - アルミナ比と残存アルカリ量に依存し、シリカ-アルミナ比が高く、アルカリが少ないほどこれらの特性に優れている。

現在工業的に合成が可能な Y 型ゼオライトのシリカ-アルミナ比は 5 前後であり、それ以上にシリカ-アルミナ比が高い Y 型ゼオライトはコスト面で経済性がない。このため、現在の残油処理触媒には工業的に合成された NaY を原料として、水熱あるいは化学処理による脱アルミニウム処理を行い、ゼオライト骨格のシリカ-アルミナ比を高めた超安定性 Y 型ゼオライト (Ultrastable Y: US-Y) が用いられている。US-Y の特性、製造

法については詳しく報告されている [3]。以下に文献 [4]を引用してその特徴を述べる。

- ア) 脱アルミニウムにより、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が高くなり、アルカリも減少させやすいので、耐水熱性、耐バナジウム性が高くなる。
 - イ) ゼオライト骨格の Si/Al 原子比が高くなるので酸密度が減少する。その結果、活性は低下するが、分子間の水素移行反応が抑制され、生成ガソリンのオクタン価が高く、コークが減少する。
 - ウ) 脱アルミニウムの過程で、ゼオライト結晶に数十Åのメソ細孔が生成する。メソ細孔の生成により増加したゼオライトの外部表面により残油分解能が向上する。
 - エ) 脱アルミニウム処理により、結晶から脱離した Al 原子 (non framework aluminium: NFAL) はマトリックスのシリカと結合して、コーク生成量を増加させるが、一方では残油分解能を高めるので、NFAL 原子の最適化を図る必要がある。
- 触媒の細孔構造は、残油の分解に影響を与えるが、そのときゼオライトとマトリックスの両方を考慮することが重要となる。ゼオライトは、脱アルミニウム処理によってメソ細孔が増加し、さらに酸処理で残存した Al_2O_3 などが除去され、表面積が増加する。水蒸気処理によって擬似平衡化した触媒の表面積変化から脱アルミニウム処理や酸処理をした US-Y 触媒は、RE-Y に比べて表面積の減少の割合が小さく、耐水熱性が向上する [6]。

残油のような大きな分子がゼオライト上の活性点に近づくためにはマトリックスの細孔の大きさも重要であり、一般的には 100-1000 Å といわれているが、より小さい細孔の重要性も指摘された [4]。図 1 [5]に残油分解触媒の細孔分布とその役割をモデル的に表したものを示す。マトリックスは構成成分の粘土鉱物やその他の酸化物粒子間隙である数百 Å から 1000 Å 以上におよぶ大きなマクロ細孔を形成し、重質油などのアスファルテンを含む大きな分子はまずここで粗分解される。さらにマトリックスのメソ孔やゼオライトのメソ孔での分解を経て、ゼオライトの表面や細孔内でガソリンなどの軽い分子に分解される。

ここまで述べてきたように FCC 触媒はガソリンなどの付加価値の高い生成物の収率を増加させるために様々な工夫がなされている。最近では、希土類を導入した US-Y ゼオライトが用いられたり、重質油の粗分解するために最適化されたマトリックスが開発されている。今後、重質油処理は益々重要度が増し、需要が増えるにつれて運転条件、触媒再生温度の上昇、短接触時間運転など諸条件が過酷度を増すことが考えられる。触媒についても、活性、選択性、耐水熱性、耐メタル性、耐摩耗性などの FCC に求められる基本特性を向上させていくと共に、重質油中の大きな分子の細孔内拡散や生成物の系外への拡散にも配慮した触媒設計が求められる。この中にはもちろんゼオライトの設計だけでなく、マトリックスの設計や組み合わせの最適化も含まれている。

本章では 4 章で議論したゼオライト、マトリックス、バインダーとしてのアルミナゾルの化学的混合触媒を用いて、種々の反応物に対する詳細な接触分解活性を評価する。用いる原料は 4 章で用いた *n*-ドデカンに加え、50 wt%の *n*-ドデセンを含む *n*-ドデカン溶液、重質油のモデルとして 5 wt%のメチルナフタレンを加えた *n*-ドデカン溶液、そして VGO の 4 種であり、それぞれの分解活性やガソリン留分に注目した分析を行う。

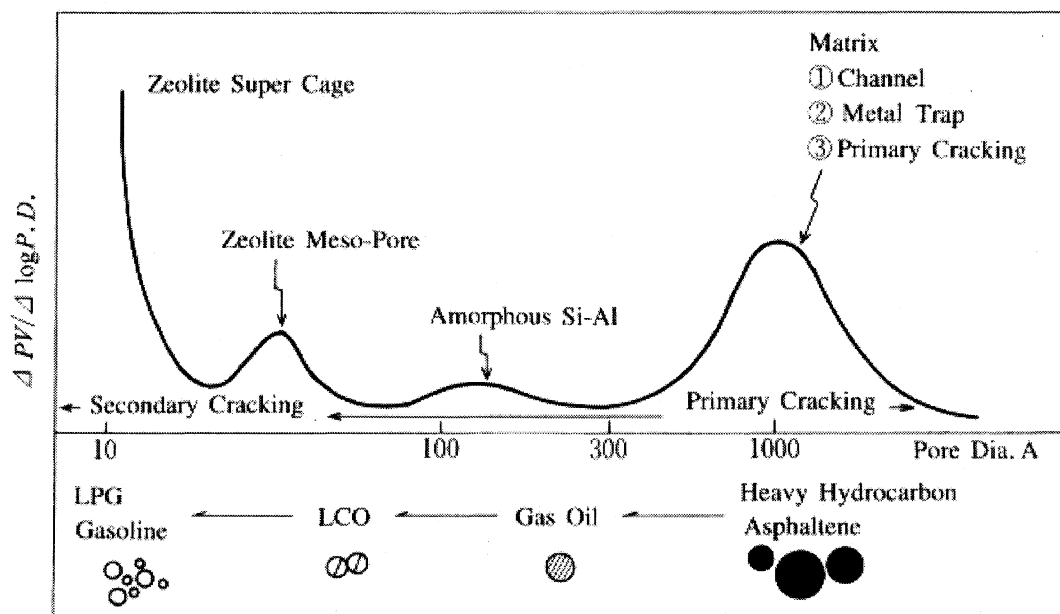


図1 残油分解触媒の細孔分布とその役割[5.]

6-2 実験

本実験では、4章においてドデカンの接触分解反応を行った混合触媒を用い、種々の原料の接触分解を行うことで、その反応性を解明した。用いた原料は *n*-ドデカン(50 wt%) と *n*-ドデセン(50 wt%)の混合溶液、*n*-ドデカン(95 wt%)とメチルナフタレン(5 wt%)の混合溶液、さらに VGO(100 wt%)を用いた。

n-ドデカンと *n*-ドデセンの溶液と *n*-ドデカンとメチルナフタレンの溶液を用いた接触分解反応では、混合触媒 1 g を石英ウールと石英砂で挟み込んでリアクターにつめ、30 cc/min の流量の窒素流通下で 10°C/min で 500°C まで昇温した。次に原料である反応溶液を 1.3ml/min の流量で 80 sec リアクターに流し込み、再び 30 cc/min で窒素ガスを 20 min 間流した。生成物は-50°C に冷却したエタノール中にサンプル管を浸すことで 10 min トラップされ、次に 15 °C 水浴に置き換えることでさらに 10 min、比較的沸点の低い生成物をテドラーバッグによって窒素ガスと共に回収した。その後回収した気体、液体生成物はそれぞれガスクロマトグラフィーによって定量した。各原料の転化率の計算式を以下に示す。

$$\text{転化率 (\%)} = \frac{\text{Feed (g)} - \text{検出された原料 (g)}}{\text{Feed (g)}} \times 100$$

VGO についてはキュリーポイントパイロライザーJCI-22S (日本分析工業株式会社製)を用いて反応を行った。反応に用いる触媒約 1.5 mg と VGO 約 0.2 mg をセットし、150 °C に昇温した後、He 流通下で 500 °C で反応を行った。また生成物はオンラインでガスクロマトグラフィーにより定量を行った。用いた VGO は以下のオリジナル VGO を S 濃度 100 ppm に生成したものである。実際に使用した VGO と触媒の重量は Table 1 にまとめた。

オリジナル VGO

- 組成

V・Ni 0 ppm

S 2.85 %

C 85.48 %

H 11.6%

Asphaltene 0.18%

- IBP 281 - FBP 570 °C

- Dens. AP15 °C 0.9554 g/ml

- Vis.50 °C 47.36 cSt

6-3 結果と考察

Table 6-1 には実際に使用した触媒と VGO の重量と、反応後に生成物として検出した炭化水素の重量をまとめた。これから分かるように触媒 1.5 mg と VGO 0.2 mg をとるよう秤量したが、重量の違いがある。

Fig. 6-1.、6-2.に接触分解反応によって得られた生成物の炭素数分布、PONA 分布を示す。ドデセンを 50 wt%加えた原料を用いた接触分解反応ではドデカンのみを原料として用いた反応と比較して炭素数分布がほとんど同じであり、また MAT(MA1.22-5)と MAT(SAH-1)の間でもほとんど変化はみられない。一方、PONA 分布を見ると *n*-ドデセンの混合原料として用いた場合にはパラフィンの割合の減少が確認でき、特に直鎖パラフィンと分岐パラフィンの比は極端に減少している。これは *n*-ドデカンに比べて *n*-ドデセンの異性化反応性が高いことに起因すると考えられる。

続いて *n*-ドデセンに 5 wt%のメチルナフタレンを加えたものを原料として用いた場合の接触分解特性を見ると、炭素数分布、PONA 分布共に *n*-ドデカンのみを原料として用いた場合とほとんど同じであるが、やはり原料由来と考えられる芳香族の割合が多くなっている。

VGO を用いた反応ではいずれの触媒を用いた場合も炭素数が 7 以上の生成物が 30 % 程度を占める特徴的な分布となった。また C4 以下のガス生成物が少ないことから、VGO は難分解性であることがわかる。また PONA 分布ではナフテン環と芳香族の多い特徴的な分布となった。

さらにそれぞれの原料の転化率とガソリン留分に注目して生成物を分析した結果を Table 6-3 に示す。*n*-ドデカンと *n*-ドデセンの混合溶液を原料に用いた場合、どちらのサンプルにおいてもドデセンの転化率は 100 %であり、*n*-ドデセンが *n*-ドデカンに比べて分解されやすいことが分かる。また *n*-ドデカンの転化率に注目すると、*n*-ドデカンのみの場合と *n*-ドデカンと *n*-ドデセンの混合溶液を用いた場合では *n*-ドデカンの転化率が逆転している。これはアルミナの含有量が少なく、酸点が比較的少ない MA1.22-5 をマトリックスとして用いた場合には反応中に生成したコークが酸点を塞ぎ、失活を招いていると考えられる。またガソリン留分中の分岐/直鎖比がそれぞれの触媒において約 2 倍以上であり、オレフィンパラフィンに比べて容易に異性化が進行することが分かる。ガソリン留分中のオレフィン/パラフィン比、分岐/直鎖比ではどちらも MAT(MA1.22-5)を用いた場合に高い値をとっている。この結果より MAT(MA1.22-5)では水素移行反応と異性化反応が比較的優先して進行していることが分かるが、原料に *n*-ドデカンのみを用いた場合には水素移行反応が抑制され、異性化反応が進行した特長とは異なる。この違いは原料に起因し、ドデセンの接触分解反応ではオレフィンが生成しやすいと考えられる。

次に 5 wt%のメチルナフタレンをドデカンと混合したものを原料として用いた接触

分解反応においてドデカンの方の分解と比較すると、原料中のドデカンの重量は減少しているにもかかわらず、その転化率が減少しており、メチルナフタレンの転化率も 15 % と 27 % と低いことが分かる。しかしこの 15 と 27 % の中には分解されずにコークとして存在しているものもあると考えられる。したがって反応中に分解が困難なメチルナフタレンが酸点を覆い、ドデカンの分解を妨げている可能性がある。また、得られた生成物をみると、ガス生成物が多く得られ、ガソリン留分の収量はどちらの触媒を用いた場合も大きく減少している。ここから考えられるのは一次的に *n*-ドデカンの分解反応が進行すると、かさ高いメチルナフタレンによって酸点が覆われ、後に次々と流れ込むドデカンの分解が抑制されることが考えられる(Fig. 6-3.)。またどちらの触媒を用いた場合もガソリン留分中のオレフィンとパラフィンの収量はほとんど同じであり、ドデカンのみを原料として用いた反応と比較すると、オレフィンの割合が増加していることから、得られたオレフィンはメチルナフタレン由来であると考えられる。また MAT(MA1.22-5) ではメチルナフタレンの転化率が高いにもかかわらず、生成物中でのオレフィンの割合が多くなっている。これは MAT(Ref.SA) に存在する大量の酸点にメチルナフタレンが堆積して原料として検出されておらず、MAT(MA1.22-5) の方がメチルナフタレンの分解がわずかに多く進行している可能性が示唆される。炭素数の小さな生成物とオレフィンの割合が増加したことにより、ドデカンの方の接触分解反応に比べてオクタン価は増大しているが、分岐成分の比を見ると余り差がないことから、異性化反応は進行していないことが分かる。

VGO を原料として用いた反応では、MAT(MA0.22-5) ガソリン留分の収率と炭素数が 12 以上の生成物の割合が最も多く、ガス成分の割合が最も少ない。これはマトリックス由来の細孔が比較的小さいため、炭素数の大きな分子は細孔内に入りにくい他、一度細孔内に入った分子であってもかさ高い分子として出てくるのが困難であるためであると考えられる。いずれの触媒を用いた場合も他の原料を用いた場合と比べ、分岐/直鎖比、多分岐/単分岐比は大きな値が得られたが、これは VGO の性質に由来すると考えられる。また MAT(MA0.22-5) を用いた接触分解においてガソリン留分中の多分岐/単分岐比が最も高いことも、マトリックスの細孔が小さいために VGO 中のかさ高い高分岐の分子が細孔内に入りにくいことが原因と考えられる。しかし炭素数の小さな分子が減少すること、オレフィンの割合が減少することによるオクタン価の減少を補うほどの分岐成分は得られておらず、オクタン価は最も低い値をとっている。VGO を用いて MA1.22-5 をマトリックスとして用いた VGO の接触分解反応ではオレフィンの割合が多く得られ、ガソリン留分のオクタン価も高いが、ガソリン収率は最も低い。MA0.22-5 をマトリックスとして使用した VGO の接触分解反応では、ガソリン留分の収量は最も多くパラフィンの割合も多いことから過分解抑制と水素移行反応の促進が進行していると考えられる。従って MAT(MA0.22-5) のさらなる異性化反応の促進により、高分岐度パラフィン依存の高オクタン価ガソリンが収率良く得られる可能性が示唆された。

6-4 結言

本章では主に MAT(MA1.22-5)と MAT(SAH-1)の触媒を用いて、*n*-ドデカン(50 wt%)と *n*-ドデセン(50 wt%)の混合溶液、*n*-ドデカン(95 wt%)とメチルナフタレン(5 wt%)の混合溶液、さらに VGO(100 wt%)の接触分解反応を行い、その反応性の違いを調査した。

50 wt%ずつの *n*-ドデセン、*n*-ドデカンをの混合原料を用いた場合には、ドデセンは全て分解され、*n*-ドデセン由来のオレフィンが多く得られた。またガソリン留分中の分岐比も *n*-ドデカンのみの約2倍であり、多分岐の割合も高かったことから、異性化反応が進行したことが分かった。

原料として5 wt%のメチルナフタレンを含む *n*-ドデカンを用いた場合には、メチルナフタレンの分解率が低く、*n*-ドデカンの転化率も100%の *n*-ドデカンを原料として用いた場合より低いことから、メチルナフタレンにより反応が抑制されていると考えられる。しかし、得られたガソリン留分のオレフィンの割合が多く、オクタン価も高いことから、一部のメチルナフタレンは分解して、オレフィンを生成していると考えられる。

VGOを用いた反応では、他の原料を用いた反応に比べて原料/触媒比が低いにもかかわらずガス収率は最も低かった。また最も小さい細孔直径を有するシリカ-アルミナをマトリックスとして用いた MAT(MA0.22-5)において、多分岐/単分岐比が大きく、マトリックスの細孔が小さいためにVGO中のかさ高い高分岐の分子が細孔内に入りにくいことが原因と考えられる。またガソリン留分の収量も最も多く、パラフィンの割合も多いことから過分解抑制と水素移行反応の促進が進行していると考えられる。従って MAT(MA0.22-5)のさらなる異性化反応の促進により、高分岐度パラフィン依存の高オクタン価ガソリンが収率良く得られる可能性が示唆された。

参考文献

参考文献

- [1] 増田立男、緒方政光、吉田新一、西村陽一、石油学会誌、Vol.26 (1), 19 (1983).
- [2] 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、Vol.26 (5), 344 (1983).
- [3] C. V. McDaniel, P. K. Maher, Zeolite Chemistry and Catalysis, Advance in Chemistry Series 102, p.285 (1972).
- [4] 多孔質体の性質とその応用技術、“石油精製プロセスへの応用”、西村陽一、フジテクノシステム、p.539.
- [5] 佐藤周三、盛本康之、高塚 透、橋本英夫、石油学会誌、Vol.29、No.1、p.60 (1986).

Table 6-1

Summary of weight of catalysts, reactant and detected products

Catalyst name	Weight of catalyst (mg)	Weight of VGO (mg)	
		Measurement	Detected
MAT(MA1.22-5)	2.19	0.29	0.43
MAT(MA0.22-5)	2.19	0.35	0.44
MAT(SAH-1)	2.18	0.31	0.34

Table 6-2
Product distributions and catalytic properties on catalytic cracking reaction
by changing the feed

Catalyst	conversion	Yield (wt.%)			Gasoline				
		C1-C4	Gasoline	C12-	Olefin / Paraffin	iso- / <i>n</i> -	Multi / single branch	RON	
n-C12									
MAT(MA1.22-5)	79 (82)	55.4	44.4	0.1	0.69	3.1	0.16	86	
MAT(ref.SA)	87 (78)	46.7	52.7	0.6	0.76	2.7	0.09	85	
	n-C12	n-C'12							
MAT(MA1.22-5)	67	100	48.9	50.8	0.3	1.47	7.0	0.15	93
MAT(ref.SA)	84	100	49.4	50.1	0.5	1.25	6.3	0.13	93
	n-C12	M-Naph							
MAT(MA1.22-5)	68	15	58.4	40.8	0.8	1.05	3.8	0.07	91
MAT(ref.SA)	64	27	53.7	45.5	0.7	0.91	3.2	0.08	89
VGO									
MAT(MA1.22-5)	-		38.2	61.0	0.9	1.00	9.3	0.24	91
MAT(MA0.22-5)	-		32.6	65.5	2.0	0.66	9.0	0.33	89
MAT(ref.SA)	-		36.0	63.1	1.0	0.88	9.9	0.21	93

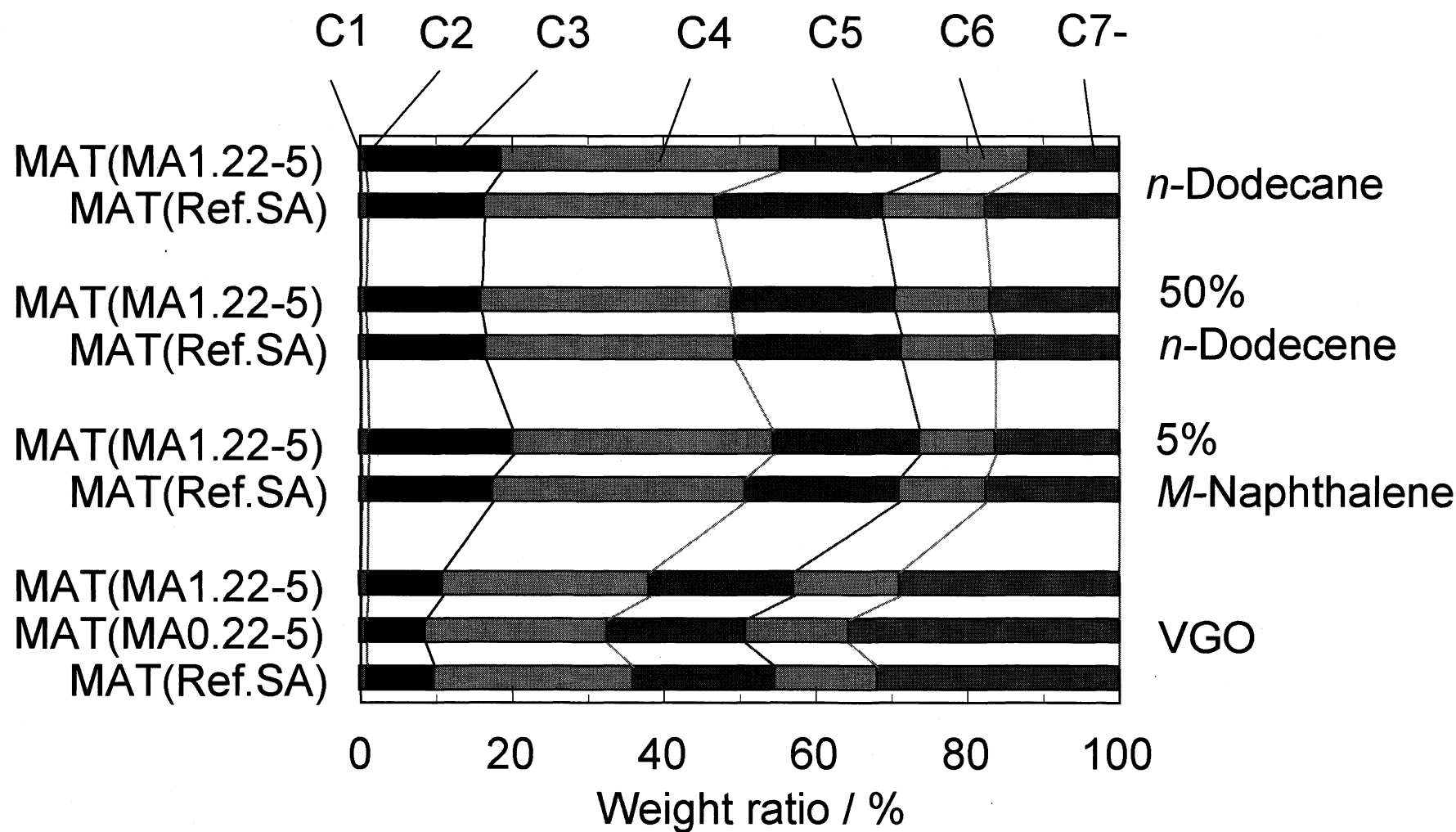


Fig. 6-1. Distribution of carbon number of products on catalytic cracking.

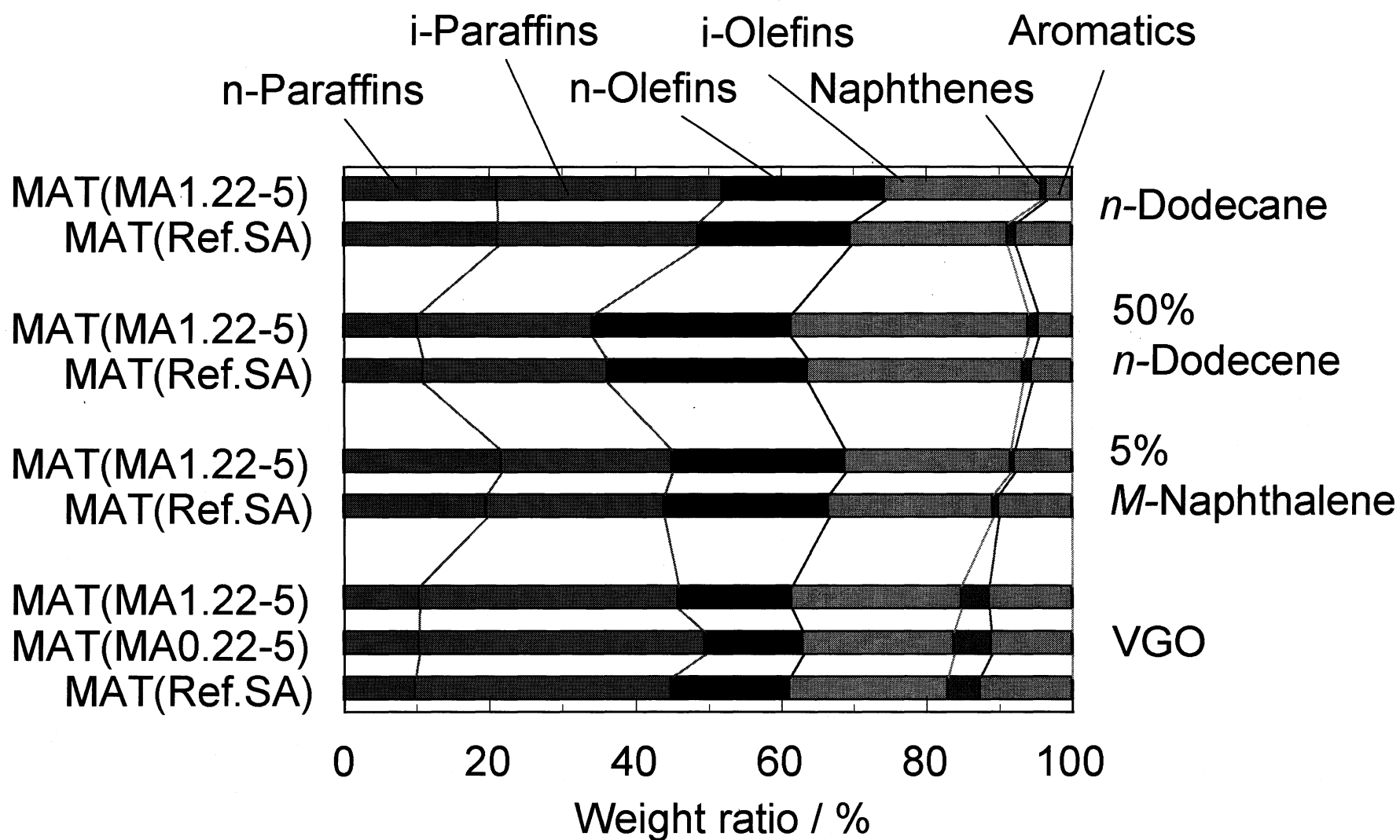


Fig. 6-2. PONA distributions of products on catalytic cracking.

第七章

総括

本研究では2価および3価のカルボン酸を用いたゾル-ゲル法によってシリカ-アルミナを調製し、接触分解特性の評価を行った。これらカルボン酸は合成時の加水分解・重縮合反応の触媒、Al種の分散剤、細孔の鑄型となることを目的として使用し、その細孔特性と酸性質を制御した。キャラクタリゼーションとして、XRD、TG-DTA、FT-IR、N₂吸着測定、アンモニア吸着測定、ピリジン吸着測定を行った。その結果以下のことが明らかとなった。

- クエン酸、リンゴ酸、コハク酸をそれぞれ用いた合成では分子内にOHを有するクエン酸、リンゴ酸が効率的に細孔の鑄型として働き、細孔特性を大きく変化させることができる(第二章)。
- いずれのカルボン酸を用いた5 wt%のアルミナ含有のシリカ-アルミナにおいても*n*-ドデカンの接触分解の活性は比較的低く、酸性質に与える影響は余り大きくないことが明らかとなった(第二章)。
- リンゴ酸/Si比が0.22の割合でリンゴ酸を添加して、アルミナの含有量を1、5、25 wt%と変化させたシリカ-アルミナでは、酸量が増加し*n*-ドデカンの転化率も増加傾向にあった(第三章)。
- リンゴ酸/Si比を0.22から1.22まで増大させていくと、表面積は表面積はリンゴ酸/Si比が1.00のときに最大の981 m²/g、細孔直径は同値が1.22のときに5.1 nmとり、その添加量に応じて大きく細孔構造を制御できた(第三章)。
- シリカ-アルミナをゼオライト、バインダー共に混合した場合、互いの構造と細孔分布は維持しており、活性はゼオライト単独に匹敵する値となった(第四章)

- アルミナを 5 wt%含有し、平均細孔直径 5.1 nm のシリカ - アルミナをマトリックスとして用いた場合、*n*-ドデカンの接触分解反応におけるパラフィンの割合が比較的高く、さらに多分岐成分が多く得られた(第四章)。
- シリカ - アルミナの接触順を変えた実験により、本研究で調製した今後触媒はゼオライトの周りにシリカ - アルミナの粒子が分散していることが示唆された(第四章)。
- アルミナの前駆体として硝酸アルミニウムを用いることによって、*n*-ドデカンの転化率が減少したことから、シリカ - アルミナの酸強度が弱くなったと考えられる(第五章)。
- シリカ - アルミナ合成時に pH を塩基側に調節し、粒子径を大きくすることで比表面積が 345 m²/g、平均細孔直径が 10.7 nm の他の触媒と大きく異なるシリカ - アルミナが合成できたが、接触分解反応特性には大きく影響しなかった(第五章)。
- 接触分解の原料として *n*-ドデカン(50 wt%)と *n*-ドデセン(50 wt%)の混合溶液を用いた場合には、*n*-ドデセンは全て分解され、分岐成分が多く得られた。
- *n*-ドデカン(95 wt%)とメチルナフタレン(5 wt%)の混合溶液を用いた場合には、*n*-ドデカンの分解が抑制されたが、メチルナフタレン由来だと考えられるオレフィンが多く得られた。
- VGO(100 wt%)の接触分解反応を行った場合、ガソリン留分の収量が多く、触媒間でパラフィンの割合にも大きな違いがあったことから、更なる異性化反応の促進の研究により、高分岐度パラフィン依存の高オクタン価ガソリンが収率良く得られる可能性が示唆された。

謝 辞

本研究の遂行並びに本論文の作成に際し、終始並々ならぬ御指導、御鞭撻を賜りました三重大学大学院工学研究科の石原篤教授、那須弘行准教授、橋本忠範助教に心からお礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり、とても恵まれた環境を用意していただきました。これは諸先生方のご尽力は言うに及ばず、筆者と同時期に無機素材化学研究室に在籍した先輩方、同輩、後輩諸氏のご協力のおかげです。皆様に深く感謝いたします。また、事務をしてくださった、成岡真由美さんに感謝いたします。

また本研究は経済産業省の補助金により財団法人石油産業活性化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ものであり、あわせてここに謝意を表します。