

## 《 解 説 》

# 水素化精製触媒へのゼオライトの応用

阿部正樹

コスモ石油株式会社 中央研究所 水素化精製グループ

水素化分解触媒、水素化脱ろう触媒等の水素化精製触媒にゼオライトが使用され始めてから約40年が経過した。その間、各石油会社を中心に数多くのゼオライトを用いた技術が報告され商業化に至っている。水素化精製触媒に用いられるゼオライトは現時点ではフォージャサイト型、ZSM-5型が主流ではあるが、時代の流れとともにゼオライトも進化を遂げている。特に最近になって数多くの大孔径ゼオライトを始めとする新規ゼオライトが合成され、それらを応用した研究例が報告されるようになった。ここでは水素化分解触媒及び脱ろう触媒に用いられているゼオライトについて述べるとともに、最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

### 1. はじめに

#### 1.1 石油精製プロセスについて

図1にわが国の一般的な石油精製フローを示す。原油は装置の腐食防止のため脱塩された後、加熱され常圧蒸留装置に送られる。ここでは沸点の差により石油ガス留分、ナフサ留分、灯油留分、軽油留分、常圧残油に分離される。常圧残油の一部は減圧蒸留装置に送られ、減圧軽油留分が回収される。これらの留分はそのまま石油製品として使用されることはほとんどない。特にわが国は中東の高硫黄原油を主として用いていることと自動車用ガソリン、軽油を始めとする厳しい品質規制のため、各留分は水素化精製装置で脱硫される。なお原油から種類だけの石油製品を生産するのは不可能であり、ガソリン、灯油、軽油、重油などの製品が同時に生産される。それぞれの製品生産量の原料油に対する割合を得率といい、得率は装置構成、原油種、精製条件により変わってくる。それぞれの製品需要は年々変化しており、特に1970年代の石油ショックを契機に激変

した。なかでも産業用重油の需要は天然ガス、原子力、石炭等の代替エネルギーにシフトしたため大幅に減少したのに対しガソリン、軽油等の輸送用燃料の需要は増加した。このためわが国の大半の製油所では接触分解装置或いは水素化分解装置を導入し、ガソリン、灯油、軽油等を需要構成に合わせて生産している。また軽油留分、ガソリン留分の品質規格を満足するため水素化精製装置の後に水素化脱ろう装置、接触改質装置、異性化装置等を導入している場合がある。例えば本稿で解説する水素化脱ろう装置は主として軽油留分等の低温流動性を改善することを目的としている。

石油精製で使用されている触媒は装置により種類が異なる。このうち商業的にゼオライトが触媒として使用されている装置は流動接触分解、水素化分解、水素化脱ろう、異性化等であるが本稿では水素化分解触媒または水素化脱ろう触媒に用いられているゼオライトについて述べるとともに、最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

#### 1.2 水素化分解触媒、水素化脱ろう触媒の概略

水素化分解装置、水素化脱ろう装置の触媒にゼオライトが使用され始めてから約40年が経過した。水素化分解触媒においては、それまで主として用いら

受理日：2006年9月28日

〒340-0193 埼玉県幸手市権現堂1134-2

コスモ石油株式会社 中央研究所

e-mail: masaki\_abe@cosmo-oil.co.jp

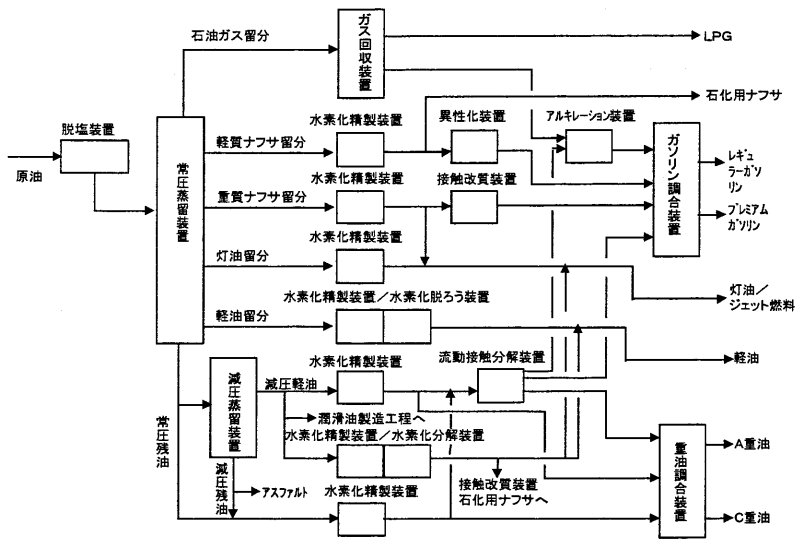


図1 石油精製フロー

れていたシリカアルミナ等の無定形固体酸から1960年代後半よりフォージサイト型であるY型ゼオライト（水素イオン交換型，希土類イオン交換型）が使用され始めた。ゼオライトの特徴である高い固体酸性は飛躍的な分解活性の向上及び高ガソリン収率に寄与した。1980年代になってからはUSYゼオライトが登場し，ゼオライトを脱アルミ処理し，酸量を低下させることにより，灯油，軽油の生産量の向上を目的としたものや，分解活性の劣化原因となる触媒上の堆積コークの生成を抑制し触媒耐久性を高めたものが報告されている。最近ではUSYゼオライトを更に改良し，常圧残油の水素化分解にも対応できるようになった。

一方，軽油，潤滑油の水素化脱ろ触媒にもゼオライトが用いられ，モルデナイトまたはZSM-5の使用例が報告されている。1990年代に入り液収率の改善，さらなる潤滑油性能の向上を目的にSAPO-11等を使用した水素化異性化脱ろ触媒が開発された。

このように水素化分解触媒，水素化脱ろ触媒に使用されるゼオライトは時代とともに進化を遂げ，現在もお，新たなニーズに対応し発展し続けている。

## 2. 水素化分解で用いられるゼオライト

水素化分解は流動接触分解に次いで大量のゼオライトが用いられている石油精製プロセスであり，Chevron社によるIsocrackingプロセス<sup>1,2)</sup>およびUOP

社のUnicrackingプロセス<sup>3)</sup>が良く知られている。いずれの方法も目的とする生成物によりゼオライト触媒，または無定形固体酸触媒が使い分けられている。原料として減圧軽油を用いるのが大多数であり，灯油，軽油留分を多く得たい場合には無定形固体酸触媒，分解率を向上させたい場合やガソリン留分を多く得たい場合はY型等のゼオライト触媒が使用される。水素化分解触媒は水素化機能と分解機能とを有する2元機能型であり，ニッケル，モリブデン，白金，パラジウムなどの水素化活性金属が含まれている。ここではIsocrackingプロセス及びUnicrackingプロセスについて詳細に解説するが，この技術の他にコスモ石油からRHCプロセス<sup>4)</sup>，IFP社，Shell社からハイドロクラッキングプロセス<sup>5)</sup>が報告されている。

### 2.1 Isocracking プロセス<sup>1,2)</sup>

卑金属を含有したゼオライトおよび貴金属を含有したゼオライトについて紹介する（表1）。卑金属ゼオライトはナフサのRONが高いという特徴がある一方，貴金属ゼオライトは分解ガスの副生が抑制できる利点を有しており，使用する原料油種，目的により使い分けることが可能である。最近では灯油，軽油留分の収率が高いICR-220（ゼオライト系）が報告されている。使用されているゼオライトは詳細に記されていないがUSYゼオライトの使用例<sup>6)</sup>が公開されている。

表1 Isocracking 触媒の性能比較<sup>1)</sup> (抜粋)

触媒	ICR210	ICR209
金属	卑金属	貴金属
収率		
C4 収率, WT %	基準	基準-2
i-C4 収率, LV %	基準	基準-1.5
C5+液収率, LV %	基準	基準+3
ジェット燃料 LV %	基準	基準+7
製品性状		
軽質ナフサの RON	基準	基準-1
ナフサの芳香族分%	5-10	0-2
ジェット燃料の煙点 mm	25-30	>35

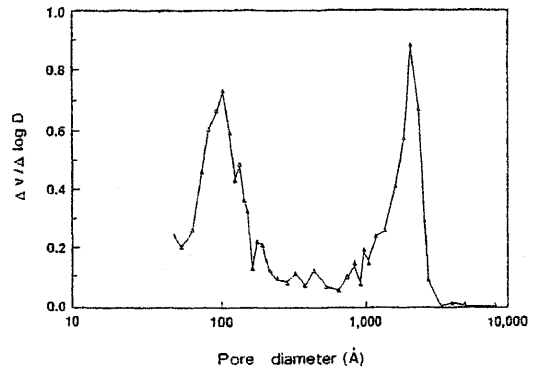


図2 残油水素化分解触媒の細孔分布

## 2.2 Unicracking プロセス<sup>3)</sup>

基本はゼオライトを主成分とする触媒で構成され、1960年代後半よりその使用が開始された。用いられる触媒は物理的強度が高く、高活性を維持できることが証明されており、16年間にわたり使用された実績を持つ。目的生成物によって無定形固体酸触媒、ゼオライト触媒を使い分けることが可能である。最近では中間留分の選択性に優れたHC-215、HC-115、DHC-32が報告されている。使用されているゼオライトは詳細には記されていないがY型ゼオライトの使用例<sup>7)</sup>が公開されている。

## 2.3 残油水素化分解

採掘される原油が重質化する一方、重油などの重質油の需要が減少する中で、残油（常圧残油、減圧残油）を軽質化する技術が望まれている。残油水素化分解触媒に用いられるゼオライトは残油中の分子サイズに対応したメソポアを有すること、耐コーク性、耐メタル性など厳しいスペックが要求される。その中で鉄修飾Y型ゼオライトを用いた常圧残油の水素化分解プロセスが報告<sup>8)</sup>されている。残油中にはニッケル、バナジウム等の金属化合物や巨大分子炭化水素であるアスファルテンが多量に含まれており、それらが触媒上に堆積し、触媒内部が十分に使われなまま失活してしまう。そこで500~2000 Åのマクロポアを賦与すること（図2）で長寿命化を達成している。

## 3. 水素化脱ろうで用いられるゼオライト

軽油、潤滑油中に含まれる直鎖パラフィン等はワ

ックス分の析出や粘度の増加など低温流動性を悪化させる要因である。古くは溶剤抽出や遠心分離によりワックス分を除去していたが、ZSM-5<sup>9)</sup>の登場により1970年代にゼオライト触媒による水素化脱ろうプロセスが開発された。軽油の脱ろうはMobil社のMobil Distillate Dewaxing (MDDW) プロセス<sup>10,11)</sup>、BP社のCatalytic Dewaxing Process プロセス<sup>12)</sup>が商業化されている。使用されているゼオライトはそれぞれZSM-5、モルデナイトである。

また1990年代になって水素化異性化脱ろうプロセスが開発されChevron社からIsodewaxing プロセス<sup>13)</sup>、Mobil社からMIDW<sup>14)</sup>プロセスが報告されている。ここではMobil社のMDDW、Chevron社のIsodewaxing プロセスについて詳細に述べる。

### 3.1 MDDW プロセス<sup>10,11)</sup>

MDDW プロセスは1973年にMobil社によって商業化され、ZSM-5を触媒としている。ZSM-5は図3のように酸素10員環構造から成り、特徴として、① 特異な形状選択性を有する ② 固体酸強度が強い ③ 3次元構造の細孔を有し、また結晶格子中に大きな空洞を持たないためコーク前駆体が生成しにくい等が挙げられる。MDDWはこうしたZSM-5の特性を利用して直鎖パラフィン及び長鎖アルキルベンゼン等を選択的に水素化分解を行うプロセスである。軽油は低温時にワックス分を析出するため、場合によってはディーゼル車の燃料供給システム中の各種フィルタを閉塞しエンジンストールなどのトラブルを引き起こすことがある。MDDW処理を行うことによって生成油中に含まれる直鎖パラフィンのピー

クが減少しており、低温時でもワックス分が析出し難い良質な軽油基材が得られる (図4)。MDDWは触媒、プロセスの両面で改良が行われ、1997年にAkzo-Fina/日本ケッチェンとの統合 (⇒MAKFinigプロセス<sup>14)</sup>) を経て、これまでに商業化されたプロセスは30基を超える。

### 3.2 Isodewaxing プロセス<sup>13)</sup>

1990年代になって高収率で且つ、より高性能な潤滑油の要求が高まり、脱ろうと異性化を同時に行う水素化異性化脱ろうプロセスが開発された。Chevron社によって開発されたIsodewaxingプロセスはゼオライトとしてアルミノフォスフェート (AlPO-n) の骨格アルミニウム原子の一部を珪素で置換したSAPO-nが使用されている。この中でSAPO-11 (AEL構造) に白金等の貴金属を担持した触媒を使用した水素化異性化脱ろう法<sup>15)</sup>が公開されている。このゼオライトを使用すると直鎖パラフ

インから分岐異性体への異性化が起こり、潤滑油性能の指標の一つである流動点の低い高性能な潤滑油基材が高収率で得られる (表2)。また生成油のパラフィン組成においてモノ分岐異性体の生成量が多い一方、多分岐異性体が発生しないため粘度指数 (V.I.) の高いものが得られる<sup>10,13)</sup>。近年では改良型触媒としてBEA構造のSAPO-31, SAPO-41を使用した技術<sup>16)</sup>が相次いで開発されている。

## 4. 最近のゼオライト研究の動向

### 4.1 ゼオライト研究を取巻く環境の変化

採掘される原油の重質化、および重油の需要減少に伴って、常圧残油、減圧残油などの水素化分解による軽質化が要求されている。また近年に見られる

表2 Pt/SAPO-11の脱ろう性能<sup>10)</sup> (抜粋)

	(溶剤抽出)	Pt/SAPO-11	ZSM-5	
温度(°C)		381	308	313
流動点(°C)	-12	-9	-7	-17
粘度 40°C,cSt	99.17	37.01	46.26	49.85
粘度 100°C,cSt	6.026	6.071	6.583	6.753
粘度指数 V.I.	96	109	91	85
潤滑油収率 (vol%)	84.4	84.2	74.4	70.7
蒸留性状(vol%, °C)				
ST/5	293/333	327/367	49/347	49/350
10/30	352/401	381/420	364/416	366/416
50	442	449	451	451
70/90	473/504	474/503	477/507	477/506
95/99	517/544	516/543	519/547	518/544

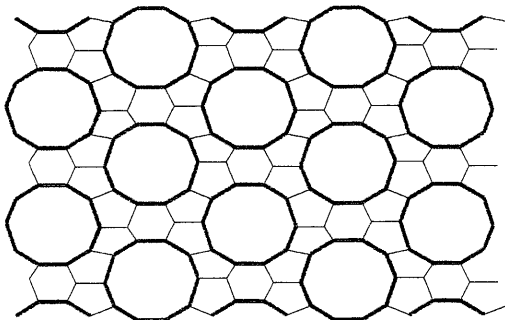


図3 ZSM-5の構造

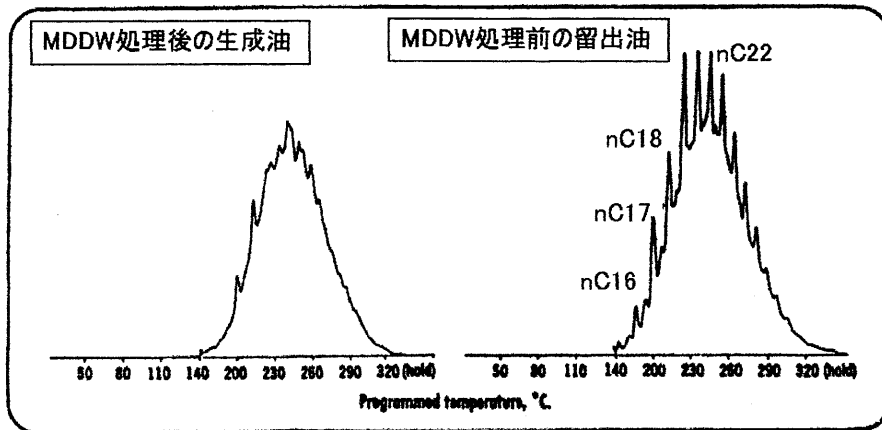


図4 MDDWプロセスによる直鎖パラフィン量の変化<sup>11)</sup> (左: MDDW 処理後の生成油, 右: MDDW 処理前の留出油)

原油価格の急激な変動によって、石油各社は少しでも安価な重質原油を原料として用い、より付加価値の高い製品へ変換する技術の対応を迫られている。

一方でアジア地域での資源開発の激化から GTL (Gas to Liquid) 油、ピチューメン等の新たなソースへの関心も高まってきた。このように目まぐるしく変化する背景の中、必要とされるゼオライト機能も少しずつ変化し、それに対応したゼオライト研究も報告されるようになってきた。ここでは最近報告された研究事例をもとに現在のゼオライト研究の動向について解説する。

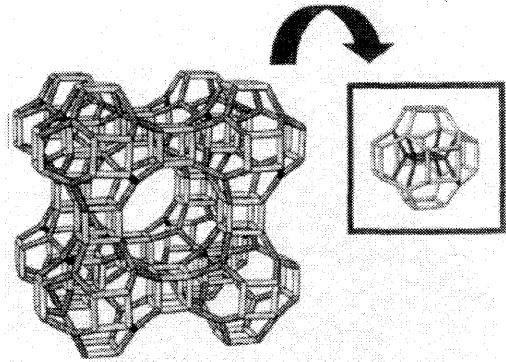


図5 ITQ-21ゼオライトの構造<sup>19)</sup>

#### 4.2 望まれるゼオライトの機能

原料が重質化、多様化する中で、ゼオライトが有する細孔の大きさや粒子サイズを最適化することは原料および生成物の拡散性向上に繋がり、反応性、生成物の選択性、触媒耐久性の面で重要である。その手法に関してはTaoらが詳細に報告<sup>17)</sup>しており参照願いたい。この中で拡散性を向上させるには、①大孔径ゼオライトの利用 ②ゼオライトの小粒子化 ③ゼオライト粒子中にメソポア、マクロポアを導入することが効果的であると述べている。

またゼオライトの持つ化学的性状も重要である。適度に酸性質を調節することは、過分解の抑制に繋がり目的生成物の選択性並びに収率を向上させる上で有効な手法である。その方法としてゼオライト骨格中のアルミニウムを他の金属へ置換したメタロシリケートや大孔径ゼオライト等の新規ゼオライトの利用も効果的である。

最近ではこのようなコンセプトを用いたゼオライト研究例が数多く見受けられ、ここではそのいくつかを紹介する。

#### 4.3 大孔径ゼオライト等による水素化分解

大孔径ゼオライトやメソ多孔体を水素化分解触媒に応用した研究が最近盛んに報告されている。大孔径ゼオライトについては窪田、辰巳が詳細に解説<sup>18)</sup>しているが、ここでは便宜上酸素原子12員環以上からなる細孔を有するものと定義する。CormaらはITQ-21 (12員環構造; 図5) を用いて減圧軽油の水素化分解<sup>19)</sup>を行っている。それによるとオレフィン分の少ないガソリン留分が生成する一方、プロピレンが特異的に生成してくるなど、興味深いデータが

表3 ITQ-21の分解活性と選択性<sup>19)</sup>

	USY-1			Steamed Steamed	
	ITQ-21	$\beta$	USY-1	ITQ-21	USY-1
転化率 wt%	72.5	53.9	68.0	41.5	36.3
ガソリン収率 wt%	30.8	27.8	39.2	29.6	31.3
軽油収率 wt%	12.0	9.2	13.9	12.9	15.1
オフガス収率 wt%	24.2	28.4	14.7	16.6	12.6
コーク収率 wt%	3.0	4.7	2.2	3.0	3.1
プロピレン収率 wt%	6.0	5.8	3.5	4.4	3.3
オレフィン(ガソリン) wt%	11.6	14.8	14.0	15.9	22.6
RON	88.9	88.2	86.9	86.2	85.9
MON	85.0	83.9	82.4	81.9	81.4

Catalyst contact time: catalyst/oil ~0.35, time on stream: 60s,

reaction temperature: 773K

開示されている (表3)。

この他、14員環構造の細孔を持つSSZ-53 (14員環構造) を用いて分解性を向上させた報告<sup>20)</sup>やメソ多孔体 (細孔径が2~50 nm) であるMCM-41を用いて軽油などの選択性を高めた報告<sup>21)</sup>がある。今後、これらのような大孔径ゼオライト等の用途開拓が進み、目的に応じたゼオライトの利用が期待される。

#### 4.4 ゼオライト小粒子化による水素化分解

$\beta$ 型、Y型など古くから知られているゼオライトを用いた研究も行われている。Landauらは粒子径が異なるゼオライトを触媒として水素化分解を行っている<sup>22)</sup>。小粒子 (10~30 nm) の $\beta$ 型ゼオライトを使用することによって減圧軽油の転化率を従来のものより50%向上させることが可能であると報告している。これは小粒子化によってゼオライトの外表面

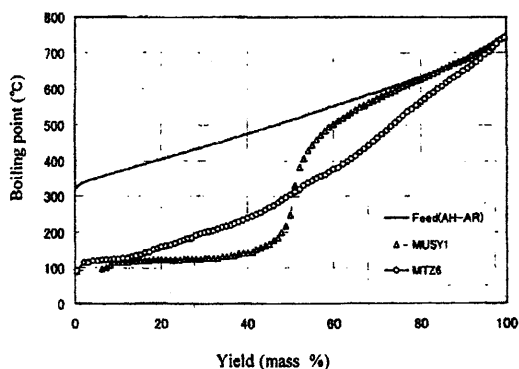


図6 アラビアンヘビー常圧残油と生成油の蒸留曲線 (MTZ6：チタニア修飾USY)<sup>24)</sup>

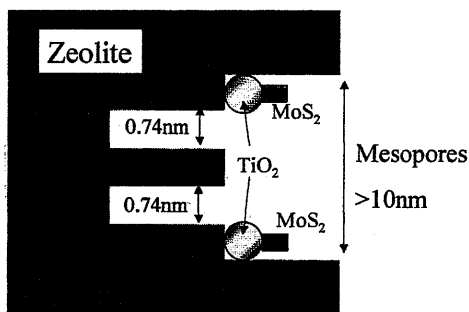


図7 チタニア修飾USY触媒の模式図<sup>24)</sup>

積が増大し、嵩高い化合物が多い減圧軽油の分解に有効に働いたためと考えられる。この他、常圧残油水素化分解用としてナノ粒子Y型ゼオライト（粒子径75 nm）を調製している報告<sup>23)</sup>がある。このようにゼオライトを小粒子化することは、ほとんどがその外表面でしか反応が進行しない重質油の分解に適した手法の一つである。

4.5 チタニア修飾USYによる水素化分解

常圧残油分解触媒としてチタニア修飾USYゼオライトの使用例が報告<sup>24)</sup>されている（図6, 7）。分子が嵩高い重質成分の分解に有効なメソポア（>10 nm）をゼオライトに賦与することによって、効率良く灯油、軽油留分へ水素化分解される。またチタニア上にモリブデンを高分散で担持することにより水素化反応を促進させるとともに触媒上の析出コークによる活性劣化が抑制される。

表4 水素化脱ろうにおけるSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、結晶粒子径の影響（ZSM-5）<sup>25)</sup>

SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ratio	Crystallite size (μm)	TOS <sup>a</sup> (h)	reaction temp. (K)	pour point (K)
(A)				
32	0.5	76	563	265
32	0.5	208	573	271
84	0.5	76	562	266
84	0.5	208	569	271
347	0.5	13	596	279
347	0.5	46	671	279
(B)				
80	0.1	49	552	280
80	0.1	145	557	280
80	6.0	66	595	282
80	6.0	145	613	283

<sup>a</sup>TOS=Time on stream(h)

Conditions:

(A) Feed: Heavy Neutral Raffinate; catalyst=Ni(2wt.%)>ZSM-5

(B) Feed: Light Neutral Raffinate; catalyst=Pd(0.3wt.%)>Zn(1.0 wt%)>ZSM-5

4.6 水素化脱ろうにおけるZSM-5の発展

ZSM-5の結晶粒子径やシリカアルミナ比等の物性を最適化することにより、流動点など軽油、潤滑油の性状向上を試みている報告<sup>25,26)</sup>がある。これによると粒子サイズが小さく（0.1 μm）、シリカアルミナ比が80前後のものが生成油の性状、触媒活性において優れている（表4）。この他にZSM-5の骨格中のアルミニウムを鉄、ホウ素に置換したメタロシリケートを用い、酸性質を調節することによって過分解を抑制し灯油、軽油留分の収率を向上させた報告<sup>27)</sup>がある。また同様の目的でランタン、ビスマス、ホウ素等で構成される小粒子径メタロシリケートを触媒として用いる手法<sup>28)</sup>がコスモ石油より公開されている。このようにZSM-5を中心とした水素化脱ろう研究は現在もお盛んに行われている。

4.7 ZSM-5以外のゼオライトによる水素化脱ろう

水素化脱ろう触媒研究においてZSM-5が使用されるケースが依然として多いが、最近では前述したSAPO系ゼオライトを始め、ZSM-5以外のゼオライトについても研究が行われている。Nu-6(1)を焼成して得られるNu-6(2)は8員環の3次元構造の細孔を有するゼオライトとして知られている。Zanardi<sup>29)</sup>ら

表5 Nu-6(2)によるn-デカンの水素化分解<sup>29)</sup>

Reaction temp. (°C)	Conv. (%)	Isomerization (%)	Cracking (%)	MB (%)	DB (%)	NI (%)
190	3.8	2.8	1.0	1.6	0.9	0.3
206	10.7	6.2	4.5	3.5	2.3	0.4
221	25.5	9.2	16.3	5.0	3.4	0.8
240	47.8	8.6	39.2	4.5	3.8	0.3
257	70.3	4.8	65.5	2.5	2.2	0.1
270	79.2	3.1	76.1	1.6	1.4	0.1

MB and DB=monobranched and dibranched isomers respectively.

NI=non-identified products.

はこのNu-6(2)を用いn-デカンと接触させると選択的に異性化反応が進行することを見出している(表5)。またβ型ゼオライトを用いて異性化機能を向上させた報告<sup>30)</sup>もある。どちらのゼオライトとも水素化異性化脱ろう触媒への応用が期待される。

#### 4.8 資源多様化に対応した水素化分解

アジア地域での資源開発の激化からGTL油、ピチューメンなどの新たなソースへの関心も高まっている。天然ガス等からFischer-Tropsch (FT) 反応により得られる灯軽油は硫黄分を含まないクリーンな燃料として注目されている。通常GTLプロセスはFT合成、水素化分解工程からなり、水素化分解触媒にゼオライトを使用するケースが報告されている。水素化分解触媒として小粒子径のY型ゼオライトを用いることによって、直鎖の長いパラフィンを分解することが可能であり、分解活性並びに灯油、軽油留分収率の向上に効果をもたらしている<sup>31)</sup>。またZSM-48(10員環構造)を用いて不必要な分解活性を抑制し目的生成物の収率を向上させた報告<sup>32)</sup>がある。

またピチューメンを改質した合成原油に関する研究も報告されている。合成原油は留分によって芳香族化合物や窒素化合物の含有量がかなり高いものがあり<sup>33)</sup>、中東系原油と比較し様相が異なる。最近になって合成原油の重質軽油留分を水素化分解(マイルドハイドロクラッキング)する際に粘土化合物を使用している報告<sup>34)</sup>があるが今後はこうした原料系にもゼオライトが応用されてくるものと期待される。

#### 5. おわりに

水素化分解および脱ろうプロセスに用いられてい

るゼオライトについて紹介した。いずれも数多くの研究例があり実用化もされている。しかしながら急激な需要構造変化、原油価格変動あるいはエネルギー資源の多様化に伴い、今までとは異なるコンセプトを持つゼオライト研究が報告されるようになった。一部は古くから知られているゼオライトを発展させたり、新規ゼオライトを応用したりと様々な工夫がみられる。大まかに最近の研究動向を分類すると

- ① 古くからあるゼオライトを発展  
(小粒子化, 酸強度の調節など)
- ② 大孔径ゼオライトを中心とする新規ゼオライトの利用
- ③ ゼオライトのメソポア, マクロポアの創生  
(スチーム, 酸処理によるUSY等のさらなるメソポア化など)

が挙げられる。

いずれも用途に対してゼオライトの特徴が活かされるかが成功の鍵となる。そのためにはゼオライトの構造的・化学的特徴と反応性・生成油性状との関係を今まで以上にしっかりと把握することが重要である。また実用化の際には経済性も考慮する必要がありゼオライト製造コストも大きな要因となる。特に大孔径ゼオライトを合成する場合には高価なテンプレートを用いるケースが多いため、製造コスト面で課題が残されている。最近ではテンプレートを使用しない報告<sup>35)</sup>やテンプレートを抽出・リサイクルさせる報告<sup>36)</sup>が見られるが、経済的観点からの研究も大いに期待したい。

#### 文 献

- 1) A. J. Dahlberg, M. M. Habib, R. O. Moore, D. V. Law, and L. J. Convery, "Improved Zeolitic Isocracking Catalysts" NPRA AM-95-66 (1995).
- 2) A. G. Bridge, J. Jaffe, and B. E. Powell, ペトロテック, **6**[8], 689 (1983).
- 3) J. M. Miller and T. W. Tippet, ペトロテック, **6**[8], 695 (1983).
- 4) RAROP Heavy Oil Processing Handbook (1991).
- 5) Hydrocarbon Processing, Nov. (1998).
- 6) スーザン・ブラッドリック, 特開昭58-147495.
- 7) トム・エヌ・カルネス, 特開2000-109857.
- 8) 飯野 明, 触媒, **33**, 21 (1991).
- 9) Robert J. Argauer and George R. Landolt, U.S.Pat., 3,702,886.
- 10) R. G. Graven and J. R. Green, Fuels Future, Pap.

- Altern. Fuels/Refin. Tech. Stream Sess. 1980, 65 (1980).
- 11) N. Y. Chen, R. L. Goring, H. R. Ireland, and T. R. Stein, *Oil Gas J.*, **75**[23], 165 (1977).
  - 12) R. N. Bennett, G. J. Elkes, and G.J. Wanless, *Oil Gas J.*, **73**[1], 69 (1975).
  - 13) S. J. Miller, *Microporous Mater.*, **2**, 439 (1994).
  - 14) M. Hunter, A. Gentry, S. Lee, L. Groeneveld, C. Olivier, and D. Pappal, "MAKFining-PREMIUM DISTILLATES TECHNOLOGY THE FUTURE OF DISTILLATE UPGRADING" NPRA AM-00-18 (2000).
  - 15) S. J. Miller, U.S.Pat., 5,833,837.
  - 16) S. J. Miller, 特開平4-502345.
  - 17) Y. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, and K. Kaneko, *Chem. Rev.*, **106**, 896 (2006).
  - 18) 窪田好浩, 辰巳 敬, 真空, **49**[4], 205 (2006).
  - 19) A. Corma, M. J. D. Cabanas, J. M. Triguero, F. Rey, and J. Rius, *Nature*, **418**, 1 (2002).
  - 20) エロマリ・サレー, 特表2004-501049.
  - 21) A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, and J. B. Monton, *J. Catal.*, **153**, 25 (1995).
  - 22) M. V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, and M. Talianker, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 2773 (2003).
  - 23) C. Ingram and M. Mitchell, US DOE Rep, 22 (2004).
  - 24) K. Honna, Y. Araki, T. Enomoto, M. Yoshimoto, and H. Shimada, *J. Japan Petrol. Inst.*, **46**, 249 (2003).
  - 25) S. Sivasanker, A. V. Ramaswamy, and P. Ratnasamy, *Appl Catal., A : Gen.*, **138**[2], 369 (1996).
  - 26) S. Sivasanker, K. J. Waghmare, K. M. Reddy, A. N. Kothansthane, and P. Ratnasamy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **48**, 261 (1990).
  - 27) S. Sivasanker, K. J. Waghmare, M. Reddy, and P. Ratnasamy, *Int. Congr. Catal.*, *9th*, **1**, 120 (1988).
  - 28) 木村孝夫, 特許第3144432号
  - 29) S. Zanardi, A. Alberti, G. Cruciani, A. Corma, V. Fornes, and M. Brunelli, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 4933 (2004).
  - 30) Rene B. LaPierre and Randall D. Partridge, U.S. Pat., 5,284,573
  - 31) H. Seki, N. Aoki, and M. Ikeda, *Prepr. ACS Div. Pet. Chem.*, **48**[3], 139 (2003).
  - 32) ピシヨップ・アデアナ・リシエル, 特表2006-502000.
  - 33) Y. Sugimoto, Y. Aihara, A. Matsumura, A. Ohi, S. Sato, I. Sato, and S. Yui, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **49**[1], 1 (2006).
  - 34) H. Yang, M. Wilson, C. Fairbridge, and Z. Ring, *Energy Fuels*, **16**, 855 (2002).
  - 35) J. Song, L. Dai, Y. Ji, and F. S. Xiao, *Chem. Mater.*, **18**[12], 2775 (2006).
  - 36) H. Lee, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Nature*, **425**, 385 (2003).
- 

## Application of Zeolites to Hydroprocessing Catalysts

Masaki Abe

Research & Development Center, COSMO OIL CO., LTD

Zeolite catalysts have been used for hydrocracking and hydrodewaxing processes. Faujasite type and ZSM-5 type zeolites are mainly used for these processes at the present time. However, recent progresses of zeolites have led many technical innovations to deal with increasing demands for producing light products (middle distillates and gasoline) from heavier crude oil. Also, there is the necessity for many refiners to raise the value and the quality of products according to the recent sudden raise up of crude oil prices. To accomplish these requirements, nowadays the new type of zeolites, for example, various large pore zeolites, are synthesized, and many articles are reported to apply these materials for hydrocracking and hydrodewaxing reactions. In this review, the zeolite catalysts commercially used for hydrocracking and hydrodewaxing processes are introduced and recent topics of zeolite catalysts are also described.

Keywords: large pore zeolite, mesoporous aluminosilicate, MFI, FAU