

## 《 解 説 》

## FCC 触媒およびアディティブの最近の進歩

増田立男

触媒化成工業株式会社 技術サービスグループ

FCC プロセスは従来の高オクタン価ガソリン製造を目的とした運転から、最近では石化原料となるプロピレン量産を目的とした運転が増えており、さらに国内でも石化型FCCの新設が検討されている。加えて最近の環境規制強化とも関連して、FCCではガソリンの低硫黄化やオレフィン低減などが求められており、これらに対応した触媒面での改良も急速に進められている。ここではこれらの課題に対する最近のFCC触媒開発状況について述べる。

## 1. はじめに

流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking : 以下 FCC) プロセスは減圧軽油 (VGO) などの高沸点炭化水素を固体酸触媒で分解し、高オクタン価ガソリンを製造するプロセスとして発展してきた。そこで使われる FCC 触媒は初期の無定形シリカアルミナから、1964年には希土類金属でイオン交換された Y 型ゼオライト (REY) が初めて工業触媒として採用されている。1980年代は残油処理 FCC プロセスの導入が加速された時期であり、触媒に対しても活性、選択性だけでなく、耐メタル性など多くの機能が要求されるようになった。Y 型ゼオライトについても重質油分解性、水熱安定性の改良などを目的に改質検討が進められ、今日では NH<sub>4</sub>Y の水熱処理で得られる超安定 Y 型ゼオライト (Ultra Stable Y : USY) が FCC 触媒用ゼオライトの主流となっている。Y 型ゼオライトは工業的にも比較的安価に、かつ大量に製造出来ることから、現状では Y 型ゼオライトに置き換わる新規物質は見出せていない<sup>1)</sup>。表1に全世界および国内の FCC 処理能力と基数および FCC 触媒とゼオライトの推定使用量を示した。現在全世界の FCC 触媒需要は年間約 57 万トンと推測され、そこで用いられている Y 型ゼオライトは 13 万トンを越

表1 FCC 装置能力と Y 型ゼオライト推定使用量

	2005年	
	全世界	日本
FCC基数	455	26
FCCキャパシティー(バレル/日)	14,000,000	999,500
FCC触媒推定使用量(トン/年)	570,000 <sup>*1)</sup>	26,000
Y型ゼオライト推定使用量(トン/年)	143,000 <sup>*2)</sup>	7,000

\*1)通油量あたりの触媒使用量を0.25lb/BBLと仮定。

\*2)FCC触媒のゼオライト添加量を25%と仮定。

すと思われる。

Y 型ゼオライトと並び FCC プロセスで使われているゼオライトは ZSM-5 である。ZSM-5 は FCC ガソリンのオクタン価改良だけでなく、近年では FCC による軽質オレフィン、特にプロピレン増産用としても広く使われるようになった。表2に FCC プロセスと触媒の変遷をまとめて示した。最近の FCC 触媒に対する要求は本来のガソリン製造から、軽質オレフィン、特にプロピレン重視型、あるいは環境問題に対応したガソリンサルファー低減、ガソリンオレフィン低減など多様化している。本稿では FCC によるプロピレン増産対応や FCC ガソリンの硫黄低減アディティブ (添加剤) などを含めた最近の FCC 触媒の開発動向を中心に述べる。

## 2. FCC 触媒の構成成分と要求される機能

## 2.1 FCC 触媒の構成

FCC 触媒は、USY あるいは REUSY などのゼオライト成分とその支持母体であるマトリックスとからなる。通常シリカやアルミナがバインダーとして用

受理日：2006年1月6日

〒808-0027 北九州市若松区北湊町13-2

触媒化成工業株式会社 技術サービスグループ

e-mail: masuda-t@ccicj.com

表2 FCC 触媒, プロセスの変遷

年代	プロセス	FCC触媒用ゼオライト など	アディティブなど	環境対応触媒および アディティブ
1950s	TCC	アモルファス触媒		
1960s	Riser Cracking RFCC (HOC) Partial Combustion	REX, REY (Si-Alケルバインダー)	CO酸化促進剤(再生塔)	
1970s	RFCC (RCC)  All Riser Cracking	REY主流 HY, USY (シカゾルバインダー)	Ni-不活性化剤(Sb)	DeSO <sub>x</sub> 触媒 NO <sub>x</sub> 低減触媒
1980s	RFCC (LRCC, R2Rなど)  Complete Combustion	USY, REUSY ZSM-5 (アルミナバインダー)	ZSM-5アディティブ バナジウムトラップ剤 ボトム分解アディティブ	
1990s	MSCC DCC	REUSY主流 ZSM-5		FGオレフィン低減触媒
2000s	HS-FCC PetroFCC など	REUSY主流 ZSM-5		FG硫黄低減触媒 FG硫黄低減アディティブ

FG:FCCガソリン

いられるが、マトリックスにはさらにボトム分解性を高めるための活性アルミナ、重金属への耐性付与を目的としたメタルトラップ剤など様々な活性成分が添加されている<sup>2)</sup>。一方ではZSM-5を用いたオクタンプスターに代表されるように、その他の機能を補う目的で種々のアディティブが必要に応じFCC触媒と混合使用される。

## 2.2 FCC 触媒に要求される機能

1980年代以降のFCCによる残渣油処理ではコーク選択性やボトム分解性、耐メタル性の改良に重点が置かれたが、最近ではガソリンの品質規制強化とも関連し、ガソリン中の硫黄やオレフィン低減などFCC触媒への要求も多様化している。図1に国内製油所を対象とした最近のFCC触媒に対する要求性能を3年前と比較して示した。コーク選択性の要求が相対的に減少し、一方ガソリンのオクタン価アップが著しく高まっている。ガソリンのオクタン価アップ要求は、後述のサルファーフリー化に伴うオクタンロスに起因している。また、国内の製油所とは幾分異なり海外の製油所、特に東南アジアのFCCではプロピレン志向の運転が大半を占め、さらに中国、オーストラリアでは環境規制強化に伴うガソリンのオレフィン低減が急務となっている。

## 3. FCC 触媒の最近の進歩

### 3.1 FCC 触媒の劣化抑制

FCC触媒は連続再生使用され、反応で生成したコークは650～800℃の再生雰囲気中で連続的に燃焼、除去される。再生塔にはストリップング用スチームや

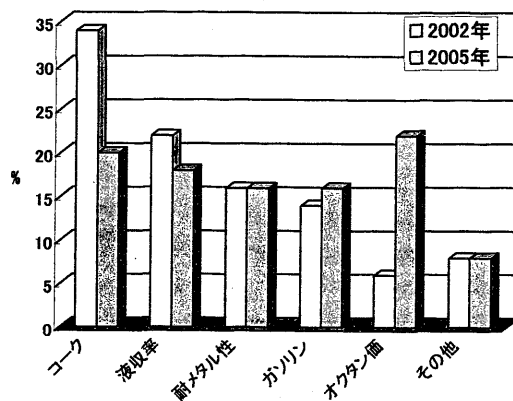


図1 FCC 触媒に対する要求性能の変化 (国内製油所)

—各製油所の性能要求優先度2位までの割合で示した—

持込み炭化水素の燃焼によって生成する水蒸気が存在するため、コーク生成量が多く、水熱安定性に劣るFCC触媒では分解活性や液収率の低下が大きくなる。加えて残渣油FCCでは、原料油中のバナジウムが触媒に堆積しゼオライトの構造破壊をもたらす。これらは結果的には日々投入される触媒の使用量増加となるため、FCC触媒の水熱安定性、耐メタル性が製油所の運転コストに係わって来る重要な要素となる。ゼオライトのSi/Al比が高いほど水熱安定性は増すが、過度の脱アルミニウムは活性点の減少に繋がるため、USY調製時のSi/Al比は目的に応じてコントロールされている。また脱アルミニウムによって生じた格子外アルミニウム(NFA)は酸処理で容

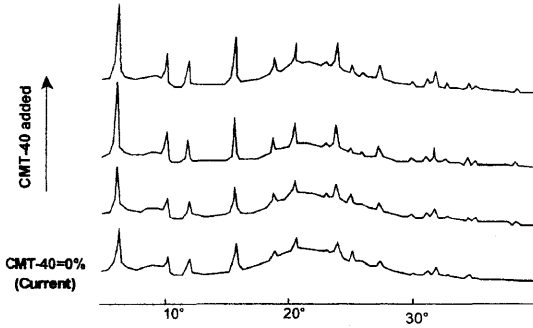


図2 水熱処理したFCC触媒のY型ゼオライト回折X線強度  
 メタル担持量：V = 4000 ppm, Ni = 2000 ppm  
 水熱処理：810℃, 13 hr, 100 % スチーム

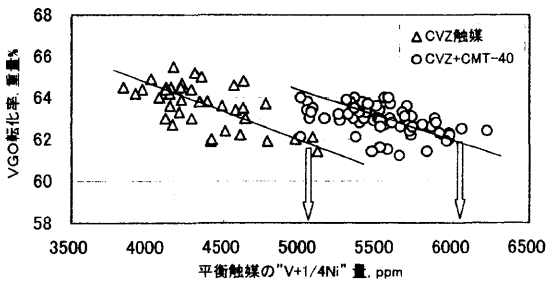


図3 残油FCC平衡触媒のメタル堆積量と触媒活性  
 活性評価：原料油（脱硫減圧軽油）  
 反応温度：482℃, 触媒/油比：3, WHSV：16

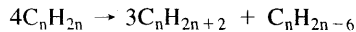
易に除去されるが、最近ではその一部が触媒活性成分として利用されるケースが多い。FowlerらはNFA/FA比とFCCでのコーク生成の関係を調べ、NFA量を最適化した触媒の実証化運転を報告している<sup>3)</sup>。一方、ゼオライトの表面を多孔性物質で被覆することで安定性、耐メタル性を改良する検討も改質手法の一つとして古くから行われてきた。工業触媒として適用された例として、ゼオライトの外表面をNi, Vなどの重金属と親和性の高い繊維状物質で覆った改質ゼオライトで、バナジウムによる結晶破壊の抑制やメソポア生成による残油分解性の改良が報告されている<sup>4)</sup>。

残油FCC触媒ではさらにバナジウムによる活性劣化を抑制するためメタルトラップ剤が添加され、あるいはアディティブとしてFCC触媒と混合使用されている。図2はその一例であり、FCC触媒にバナジウムを担持し、実験室的に水熱処理した後のゼオラ

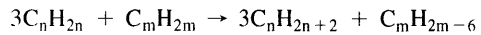
イトの回折X線強度は、トラップ成分(CMT-40)の添加量を増すほど高くなっている<sup>5)</sup>。図3に実装置から抜き出したFCC平衡触媒(CVZ触媒)のメタル堆積量と活性の変化を示した。新規メタルトラップ剤を添加した触媒ではメタル許容量が約1,000 ppm向上し、これは触媒使用量の削減に繋がっている。

### 3.2 FCC ガソリンのオクタン価アップ

FCC ガソリンのオクタン価はオレフィン、芳香族含有量が多いほど高く、運転面からは反応温度の上昇や触媒と油の接触時間の短縮、触媒面では高Si/Al比USYをベースに、希土類金属イオン交換率を低下させた触媒の適用などでオクタン価アップが図られている。これらは全てFCCの2次反応である下記2分子間の水素移行反応抑制に繋がり、オレフィン含有量の高い高オクタン価ガソリンが得られる<sup>6)</sup>。



オレフィン → パラフィン + 芳香族



オレフィン + ナフテン → パラフィン + 芳香族

FCC ガソリンのオクタン価アップにはまたZSM-5添加も有効な方法であり、1980年代から幅広く用いられてきた。ZSM-5はFCCの一次分解で生成したガソリン中のn-オレフィンや一部n-パラフィンを選択的に分解あるいは異性化し、高オクタン価ガソリンやブテン、プロピレンが選択的に生成する。FCCプロセスにおけるZSM-5の利用は主にガソリンのオクタン価アップを目的としたが、最近では次項で述べるプロピレン増産を目的とした適用へと変化してきた。

### 3.3 FCCによるプロピレン増産

世界のプロピレン需要は2005年には6500万トンを超え、今後も年5%の伸びが予測されている<sup>7)</sup>。現在プロピレン需要の30%近くがFCCから得られており、最近では東南アジアを中心に、FCCの主目的を重質原油から樹脂原料のプロピレンを量産するプロセスとした運転が数多く見られる。国内でもFCCによるプロピレン増産のニーズは高まっており、プロピレン量産を目的とした改良型FCCプロセスの検討も進められている<sup>8)</sup>。

FCCプロセスで広範に用いられている市販ZSM-5アディティブは、シリカあるいはアルミナバインダ

表3 FCC反応におけるZSM-5アディティブの添加効果

FCC 触媒	残油FCC平衡触媒		
ZSM-5アディティブ <sup>1)</sup>	—	OCTUP-11	OCTUP-11S
ZSM-5触媒添加量(%)	0	4	4
パイロット評価装置	Midget-II		
運転条件	脱硫減圧軽油		
原料油			
反応温度(°C)	500		
触媒再生温度(°C)	680		
触媒/油比	7	7	7
分解率(重量%)	72.8	72.2	72.3
収率(重量%)			
H2	0.39	0.37	0.35
C1	0.5	0.5	0.5
C2	1.0	1.2	1.2
C3	0.9	1.5	1.7
C3=	4.4	8.6	10.3
i-C4	3.3	4.8	5.6
n-C4	0.7	0.8	0.8
C4=	4.5	6.8	7.6
LPG (C3+C4)	15.7	22.5	26.0
ガソリン(C5-204°C)	51.8	42.5	39.3
LCO (204-343°C)	19.6	19.8	19.5
HCO (343°C+)	7.6	8.0	8.2
Coke	5.3	5.0	5.0
ガソリン RON	91.4	93.5	94.1
C3=/TotalC3	0.830	0.851	0.858
delta C3=/delta C4=	Base	1.826	1.903

分解率(重量%)=100-(LCO+HCO)

1)アディティブは評価前に750°C13時間スチーム雰囲気にて擬平衡化した。

表4 プロピレン増産プロセスの運転条件と収率比較

プロセス	FCC (ベース)	FCC /ZSM-5	DCC (Deep Catalytic Cracking)	PetroFCC	HS-FCC (High Severity-FCC)
ライセンサー	多数	-	SINOPEC/SWEC	UOP	新日本石油
触媒	Active Matrix/ USY, REUSY	FCC触媒/ ZSM-5	Active Matrix/ RE 交換Y/Modified ZSM-5	RxCAT技術/ ZSM-5	ZSM-5タイプ
反応塔型式	ライザー	ライザー	ライザー+ベッド	ライザー	ダウンナー
反応温度	500-550	500-550	530-575	-	600前後
触媒/油比	5-10	5-10	5-13	-	5-13
接触時間、秒	1-3	1-3	1-10	-	0.5-1
スチーム/原料油重量%	1-6	1-6	6-30	-	-
プロピレン収率,重量%	3-5	5-10	約20	約22	約21
ブチレン収率,重量%	4-7	7-9	約15	約14	約15
ガソリン収率,重量%	50前後	42-48	約26	約28	約36
商業運転実績	多数	多数	10基	2基	30BPDデモプラント
文献No.	—	—	13	14	15

ーにカオリン、活性アルミナなどを添加したマトリックスに、通常15-40重量%のZSM-5を添加して調製され、アディティブの添加量は製油所での処理能力、プロピレンやガソリンの市況に合わせて決定されている。ZSM-5アディティブもFCC触媒同様、活性維持のため連続投入されるが、ZSM-5の耐水熱性、耐メタル性はUSYに比べ数倍優れることから、FCC装置内での活性劣化は主にZSM-5骨格からの脱

アルミニウムに起因すると考えられる<sup>9)</sup>。700-800°Cの水熱雰囲気での活性低下を防ぐため希土類金属イオンの添加<sup>10)</sup>やリン酸処理<sup>11)</sup>が行われ、最近では市販ZSM-5アディティブのほとんどに数%のリンが添加されている。ZSM-5の効果を最大限に引き出すため、アディティブの細孔特性の最適化も重要な要素となる。FCC平衡触媒にZSM-5アディティブを4%添加した時の収率変化を表3に示した<sup>12)</sup>。

表5 脱硫アディティブ触媒のガソリン硫黄低減効果

FCC 触媒	FCC平衡触媒-A		FCC平衡触媒-B	
脱硫アディティブ <sup>*1)</sup>	無し	io-1020	無し	io-1010
アディティブ添加量(%)	—	10%	—	10%
パイロット評価装置	Midget-IIパイロット装置			
運転条件	減圧軽油		脱硫減圧軽油	
原料油				
硫黄濃度 (wt%)	1.3		0.25	
反応温度 (°C)	500		500	
触媒再生温度 (°C)	680		680	
触媒/油 比	7		7	
Conversion, wt%	73.1	73.1	67.6	67.7
Dry Gas	1.9	1.8	1.5	1.5
LPG	17.1	16.4	16.3	16.2
Gasoline	49.0	50.3	46.5	46.6
LCO	19.0	19.1	26.5	26.4
Slurry	7.9	7.8	5.9	5.9
Coke	5.1	4.6	3.3	3.4
Gasoline RON	92.8	92.7	93.0	93.1
Sulfur, ppm <sup>*2)</sup>	490	347	18.6	11.5

\*1) 擬平衡化処理;810°C、12時間スチーム処理

\*2) 電量滴定法

メソポア，マクロポアの割合を増した新規ZSM-5アディティブ (OCTUP-11S) では，従来のZSM-5アディティブに比べプロピレン収率，ガソリンのオクタン価が大きく改良されている。現状のFCC運転条件で得られるプロピレンはZSM-5を添加したケースでも最大10 wt %程度であり，近年さらに高いプロピレン収率をターゲットとしたプロセスも開発されている。プロピレン増産を目的とした主なプロセスを現状のFCCプロセスと比較して表4に示した。DCCプロセスは既にタイ，中国で商業運転が行われており，20 wt %を超えるプロピレン収率が報告されている<sup>13)</sup>。DCC用触媒の活性成分は，希土類金属でイオン交換されたフォージャサイトおよびZSM-5タイプゼオライトと思われる<sup>16)</sup>。そのほかのプロセスで使用される触媒について詳細報告は少ないが，いずれもZSM-5などのMFI型細孔構造を持つゼオライトが機能成分として使われている。

### 3.4 ガソリンの硫黄低減触媒

国内では2004年から2005年にかけてガソリンのサルファーフリー化 (≤10 ppm) 対応が急速に進められた。市販ガソリンに含まれる硫黄の約9割がFCCガソリンからもたらされるため，製油所ではFCCガソリンの水素化脱硫装置新設やFCC原料油の低硫黄化など行われ，触媒に対しても硫黄低減用触媒の開発が求められて来た。FCC触媒あるいはアデ

ィティブを用いたFCCガソリンの硫黄低減については主に触媒メーカーが開発が進められており，実装置での低減効果は原料油の硫黄濃度にも依るが10～30 %程度と思われる。FCC触媒によるガソリン脱硫では硫黄化合物の吸着能，水素移行反応が重要な働きをする<sup>17)</sup>。触媒化成社では最近FCC用脱硫アディティブ (ioシリーズ) を開発した。表5にその性能試験結果を示す。FCC触媒に対し10 %のアディティブ添加によって，未脱VGOあるいは脱硫VGOいずれのケースでも実験室レベルでガソリンの硫黄濃度が30～40 %程度減少している。上記Additive触媒の併用によって硫黄化合物は硫化水素として分解，低減できるとしている<sup>18)</sup>。

### 3.5 ガソリンのオレフィン低減触媒

ガソリン中のオレフィン分は揮発性が高いためオゾン層破壊をもたらす原因の一つとされている。市販ガソリンに含まれるオレフィンの90 %以上がFCCガソリンからもたらされるため，特にガソリン基材の80 %近くをFCCガソリンが占めている中国や，オレフィン規制が強化されたオーストラリアでは，FCCガソリンのオレフィン低減が急務となっている。ガソリン中のオレフィンを低下させるには高転化率での運転，REYなど水素移行活性の高い触媒が有効となる。ここではREUSYを使用したオレフィン低減触媒の性能を固定流動床反応器 (ACE

表6 ガソリンのオレフィン低減用触媒の性能  
—一定分解率での評価—

FCC 触媒*1)	ベース触媒	オレフィン低減用触媒
評価装置	ACE MAT	
運転条件	常圧蒸留残渣油	
原料油	520	
反応温度 (°C)	520	
触媒/油 比	4.8	3.9
Conversion, wt%	76.5	76.5
Dry Gas	2.2	2.3
C3	1.3	1.4
C3=	4.9	4.5
i-C4	3.7	4.0
n-C4	1.5	1.5
C4=	6.2	5.5
Gasoline	50.1	50.6
LCO	13.9	14.0
Slurry	9.6	9.5
Coke	6.6	6.7
Gasoline RON	90.4	90.2
Olefins, vol%	22	18
Saturates, vol%	43	46
Aromatics, vol%	35	36

\*1) 擬平衡化処理; 780°C、13時間スチーム処理

MAT) で評価した一例を表6に示す<sup>19)</sup>。一定転化率のもと、オレフィン低減触媒では4%のオレフィン低減が達成されたと同時に0.2ポイントのオクタン価の低下が見られる。このようなガソリン中のオレフィン減少によるオクタン価低下を補償するためZSM-5 アディティブが併用されるケースが多い。TianらはRONの低下無しにガソリンのオレフィンを低下させる触媒の商業運転実績を報告している<sup>20)</sup>。触媒は形状選択性を持つゼオライト (ZRP) と金属酸化物で修飾された改質 Y 型ゼオライトが用いられ、Y 型ゼオライトが選択的な水素移行反応を促進し、イソパラフィン、アロマ分に富むガソリンが生成することでオクタン価の低下が抑制されるとしている。

### 3.6 新規ゼオライトの適用

FCC 触媒の基本活性成分である Y 型ゼオライトや、軽質オレフィン製造用アディティブに適用される ZSM-5 に代わる新規材料の開発については、過去多くの研究が行なわれている。Y 型ゼオライトと同じ大細孔径ゼオライトでは、例えば SAPO-5<sup>21)</sup>、AIPO-5<sup>22)</sup>、MCM-41<sup>23)</sup> など検討され、また高オクタン価ガソリン、軽質オレフィン製造用では、Zeolite Beta<sup>24)</sup>、MCM-22<sup>25)</sup>、ZSM-57<sup>26)</sup>、NU-86<sup>27)</sup>、ITQ-7<sup>28)</sup>、MCM-49<sup>29)</sup> など検討されたが、現段階では耐水熱性やコストの面などから実用化に至

っていない<sup>2)</sup>。

#### 4. 終わりに

FCC 触媒はゼオライト、活性アルミナ、バインダーおよび増量剤としてのカオリンという構成から、現在ではメタル捕捉剤、DeSO<sub>x</sub> 成分、ガソリン脱硫成分、ZSM-5 など実に様々な機能成分が使用状況に応じて添加されている。本稿で述べたように FCC によるプロピレン増産、環境対応型 FCC 触媒の要求は年々高まっており、ゼオライトの改質、新規機能成分の探索が日々続けられ、実装置でのテストトライアルが行われている。新規ゼオライトについても、軽質オレフィン増産を目的に ZSM-5 に代わる物質の検討など精力的に進められており、将来的にはプロセス改良と一体となった実用化が期待されている。

#### 文 献

- 1) 増田立男, 触媒, **45**[1], 29 (2003).
- 2) 最近の FCC 触媒構成成分については、辰巳 敬, 西村陽一編, "ゼオライト触媒開発の新展開", CMC 出版, 30 (2004).
- 3) R. W. Fowler and R. Hu, *ACS Preprints, Div. Petrol. Chem.*, **48**[3], 349 (2003).
- 4) 佃美千代, 触媒化成技報, **17**, 52 (2000).
- 5) 触媒化成技術発表会予稿, 東京 (2002).
- 6) J. Schrtzer, *ACS Div. Zeolite Chem. Prep.*, 520 (1982).
- 7) M. Eramo, *Oil & Gas J.*, **Dec.5**, 52 (2005).
- 8) 日経産業新聞, **Dec.13** (2005) など.
- 9) R. Hamada, *Material Stage*, **5**[7], 94 (2005).
- 10) 特許公報 3072348 号 (2000).
- 11) 特許公報 3057398 号 (2000).
- 12) 触媒化成技術資料 (2005).
- 13) NPRA, AM-94-43 (1994).
- 14) ペトロテック, **25**[8], 69 (2003).
- 15) Y. Fujiyama, H. Radhwi, A. Aitani, and M. Saeed, *Oil & Gas J.*, **Dec.5**, 54 (2005).
- 16) USP 0127358 (2003).
- 17) A. Corma, P. Gullbrand, and C. Martinez, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, **134**, 153 (2001).
- 18) 野中誠二郎, 触媒化成技報, **20**, 57 (2003).
- 19) 触媒化成技術資料 (2005).
- 20) H.-P. Tian, M.-P. He, and J. Long, *Hydrocarbon Processing*, **Feb.** (2005).
- 21) 特開平 11-10004 (1999).
- 22) USP 5972205 (1999).
- 23) USP 0187098 (2002).

- 24) USP 5582713 (1997).  
25) A. Corma and J. Martinez, *J. Catalysis*, **165**, 102 (1997).  
26) S.-H. Lee, D.-K Lee, C.-H. Shin, W. Paik, W. Lee, and S. Hong, *J. Catalysis*, **196**, 158 (2000).  
27) USP 6077420 (2000).  
28) A. Corma, J. Martinez, and C. Martinez, *J. Catalysis*, **197**, 151 (2001).  
29) 特公平 3650119 (2005).
- 

## Recent Progress in FCC Catalysts and Additives

Tatsuo Masuda

Technical Service Group, Petroleum Refining Catalysts Group,  
Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd.

FCC unit is still a major source of gasoline production. However, the growth of recent petrochemical demand for propylene has caused a significant increase in the value of FCC-produced propylene. Also, from the viewpoint of environmental regulation, many refiners face to reduce FCC gasoline sulfur and olefins contents. To achieve these requirements, the refiner has several options including the application of new FCC catalyst and additive technologies. In this review, progress of recent FCC catalyst and additive are briefly described.

Keywords: FCC Catalyst, Additive, ZSM-5, Propylene, Sulfur, Olefins