

【ゼオゼオ】

FCC触媒に用いられるゼオライトの今昔

1. はじめに

FCC（流動接触分解法）は重質油を軽質化するプロセスとして石油精製における重要な装置の一つである。1930年代にU. Houdryにより触媒を使用する固定床式接触分解装置が実用化されて以来70年以上が経過するが、この間、FCCは装置、触媒の両面で多くの革新的な技術開発が進められ、現在も石油精製の中核プロセスとして隆盛を保っている。接触分解プロセスが商業化されて以降、ゼオライトの添加は最大の技術革新であり、ゼオライトはその後のFCCプロセスの進歩に極めて大きく寄与してきた。特に、USYの利用による残油分解、修飾MFIによるプロピレンの増産、あるいはオクタン価向上など、接触分解におけるゼオライトの果たしてきた役割は特筆されるべきことである。

FCCプロセス、触媒のこれまでの進歩については多くの総説や解説さらに単行本などに詳しく記されている¹⁾。ここでは初期のゼオライト含有接触分解触媒開発の経緯と、日本におけるゼオライト含有FCC触媒商業化について紹介する。なお、接触分解触媒発展の経緯については筆者もいくつか発表しており、内容がそれらと重複することをご容赦いただきたい。

2. 接触分解触媒へのゼオライトの利用

接触分解触媒にゼオライトを使用しようとする試みはきわめて古く、1930年代にはすでにHoudry社からゼオライトの合成およびその接触分解触媒への応用に関する特許が出されている²⁾。また、UOP社のC. Thomasは無定形シリカアルミナ触媒の固体酸特性をゼオライトの特性から説明している³⁾。しかし、当時はゼオライトと呼ばれる物質の結晶構造も明らかでなく、パームチットと呼ばれる無定形物質ではないかと推察している。1950年代末にEssoからクラッキング、異性化などへのゼオライトの応用に関する特許が提出されているが⁴⁾、白金担持ゼオライト触媒を使用しており、また、工業的な実績

は出されていなかった。その後1960年代の始めにMobilにより細孔径を規定したゼオライトをマトリックスに担持させる特許が提出され⁵⁾、同時に希土類交換X,Y型ゼオライトを含む接触分解触媒(Durabead 5)を用いたTCCによる実績も1964年に発表された⁶⁾。その発表には、それまでの無定形シリカアルミナ触媒に比べてゼオライト添加触媒はガソリン収率が大きく改善され、コーク生成が減少している結果が示されている。また、装置増強なしにガソリンが増産されること、原料油の購入量が低減可能など多くの経済的メリットがあることも記されている。この工業実績結果は米国石油業界で大きな反響を生み、ゼオライト含有接触分解触媒は急速に普及し、特許が公開された5年後には米国の分解装置の85%以上はゼオライト含有触媒で占められたと報告されている。

Mobil社のC. J. Plank, E. J. Rosinskiによるゼオライト含有接触分解触媒の開発の詳細については、Plankが1983年のACS Symposium Seriesにて詳しく発表している⁷⁾。また、Plankの報文および特許の要約を含め、接触分解触媒へのゼオライトの利用に関する経緯を著者（西村）は別にまとめているので⁸⁾、ここではPlankらの特許の概要を記す。

この特許の内容は、① 6~15 Åの均一な細孔を有する結晶性アルミノシリケートを用いる、② この結晶性アルミノシリケートを無機マトリックスに分散させる、③ 複合イオン交換により、一部水素型として、触媒中のナトリウムイオンを出来るだけ少なくする、の3点に要約することが出来る。この特許に示されている要件はゼオライト含有接触分解触媒の基本となるものであり現在も変わっていない。

この特許の価値が如何に高いかについては、発明者であるC. J. Plank, E. J. Rosinskiの両名が米国のNational Inventors Hall of Fameの30, 31番目のメンバーに選ばれていること、また多くのFCC触媒のメーカーは1965年頃から相前後してこの特許のライセンスを受けて触媒の製造販売を行ってきた

などからも知ることが出来る。

3. 日本におけるFCC触媒用ゼオライトの工業化

日本においては、触媒化成工業株式会社 (CCIC と略す) が昭和34年からUOPの技術を基にFCC触媒 (無定形シリカアルミナ触媒) を工業化していた。ガソリン需要が低かった当時、ガソリン収率向上を目的としたゼオライト含有触媒に関してはユーザーを含めてあまり関心が高くなかったが、米国でゼオライト含有触媒の使用が開始されわずか5年で米国の市場の85%以上を占めるようになり、日本の石油精製でもゼオライト含有FCC触媒が検討されるようになった。このため、CCICにおいても昭和40年代の始めからFCC用ゼオライトの開発を始めた。この間の開発経緯については、触媒化成工業 (株) 創立15年史に詳しく記載されている。

筆者も東大生産研にて故高橋浩先生とともにゼオライト合成研究を昭和39年から行っており、高橋先生とともにCCICにおけるゼオライト合成研究にかかわった。このため、触媒化成工業15周年史および筆者の記憶をもとに、CCICにおけるFCC用ゼオライトの開発について要約する。

当初、CCICは東大生産研で開発した無定形シリカアルミナ触媒を原料としたゼオライト (FAU) の合成研究を行い、昭和42年にはパイロットプラントまで完成させた。しかし、このゼオライトは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 (ケイバン比) が低いため、活性、耐熱性に問題があり、FCC用ゼオライトとしては不適であることが判明した。このため、シリカゾルを原料とする高ケイバン比のY型ゼオライトの製造開発を進め、昭和45年3月にゼオライト25t/Mの設備を完成させている。同時にゼオライト含有FCC触媒の工業化開発を行い、それまでの無定形シリカアルミナ触媒 (LA, HA) に希土類交換ゼオライトを5%含有させた触媒 (SZ-C, SZ-H) の生産を昭和44年1月から開始した。

CCICは高ケイバン比のY型ゼオライトの合成からそのFCC触媒化まで、自己技術で開発商品化を進めてきたが、接触分解へのゼオライト含有触媒の使用に関しては、前述のMobil Oil Corp.の特許⁴⁾に抵触する懸念があったので、CCICは昭和43年にMobil社とZeolite Catalyst License契約を締結し、ゼオライト含有FCC触媒の製造販売を開始した。

この間、不純物が少なく、結晶性の高いゼオライトの合成、あるいはダイラタンシーの高い結晶性微粒子であるゼオライトのイオン交換、洗浄などに多くの苦労があり、開発製造担当者の大きな努力と創意工夫により工業化が完成されたことが触媒化成15周年史に記されている。その一部を以下に記す。

詳細は省略するが、準安定相であるフォージャサイト型 (FAU)、A型 (LTA) ゼオライトは、加熱結晶化時に攪拌するとsodaliteあるいはphilipsiteなどに転移することは東大生産研のピーカーテストですで見出されていた⁹⁾。このため、パイロットの段階でも恒温槽のなかに5インチのパイプを静置した結晶化槽が設計された。加熱はスチームの吹き込みで行なった。しかし、攪拌を全く行なわなかったにもかかわらず、P型やグメリナイトなどの不純物が多く混在し、Y型ゼオライトの純度が低いものしか合成できなかった。その原因を調査した結果、加熱槽にスチームを吹き込む際に発生するスチームハンマーと呼ばれる振動が結晶化槽に伝わり、結晶母液を僅かに振動させたためと判明した。このため、加熱方法を改良して解決した。また、結晶終了後の結晶化槽の洗浄が不十分だとわずかに残った乾燥ゲルがグメリナイトなどの種となり、Y型ゼオライトの純度を低下させることもわかった。実験室では問題にならないことが、実生産では大きく影響すること、それらを解決して多くの重要な製造ノウハウを持ったことにより、経済性を含めた工業触媒として進歩してきた。

4. 残油分解触媒の工業化

ゼオライト含有接触分解触媒がこれまで普及した大きな要因の一つは、結晶性の高いゼオライトを安価に供給することが可能になった点が上げられる。よく知られているように、最近の主流触媒である残油分解触媒にはUltra-stable Y (USY) が用いられている。VGOを原料としていた1960年代、70年代のFCC触媒には5~10%のRE-Yが添加されていたが、高い耐金属性、耐水熱性を要求される残油分解触媒には20~40%と大量のUSYが添加されている。1970年代後半から高まったFCCによる残油分解指向に対応して、CCICにおいても残油分解触媒の開発を進め、昭和56年に製品 (MRZシリーズ) を工業化した。この間の事情についてはCCICの社

史“触媒化成三十年の歩み”に記されているが、他社に先駆けて安価な残油分解触媒を商品化したことは特筆に価する。

CCICは安価な残油分解触媒の工業化に関して製造部門、研究部門は勿論のこと、施設関係、購買部門も含めた全社的な体制で開発を進めた。当時、筆者はCCICにおいてこの触媒開発に関与していたので、“三十年の歩み”に記されていることを中心に開発工業化の要点を記す。残油分解触媒の開発は、①過酷なUSY化処理に耐えうるような結晶性の高いY型ゼオライトの合成およびUSY化処理コストの低減、②大量のゼオライトを添加するため、安価なY型ゼオライト製造法の確立、③大量のゼオライト添加による触媒の耐摩耗性の改良、などを主眼に開発が進められた。①に関しては、原料調合組成の精密管理、熟成条件の改良、またシードの改良などにより、②に関しては、高価なシリカゾルから安価な副生シリカなどへの転換、原料中の余剰シリカの回収再利用によるシリカ利用率の向上、③については、それまでのシカーアルミナマトリックスから、新しく開発した粘土鉱物/アルミナ/ゼオライト/バインダー(珪酸液)からなる新しい触媒調製法を確立した。新しい触媒調製法では、スプレードライヤーへのスケールの付着を始め付着物の落下によるスプレーの閉塞、粒度の不揃いなど生産上の大きな問題があり、その解決に製造担当者は日夜大変苦勞をしたが、スプレーノズルの改良ノズル位置の変更など装置の改良および噴霧液濃度の最適化による液の安定化など、製造技術の改善により問題点を克服し新製品を完成させた。新しい調製法では、触媒粒子の耐摩耗性が向上するとともに、高濃度で噴霧乾燥するため、乾燥エネルギーが大幅に減少し、安価原料の使用とともに大きなコストダウンを行なった。その結果、急速な円高の状況下でも競争力のある触媒製造が可能になった。

5. まとめ

1960年代の始めにPlankらの開発したゼオライト含有接触分解触媒は50年近く経過した今日でも石油精製の主力触媒として活躍している。これまで、FCC触媒の活性種として多くのゼオライトが検討さ

れてきたが、オクタン向上触媒、あるいはオレフィン増産触媒など一部に使用されているMFIを除いて、いまだにフォージャサイト (FAU) 型ゼオライトが用いられている。このことは、FAUが分解触媒として如何に優れているゼオライトであるかを示している。特に修飾や粒度調整などを含めたFAU型ゼオライトの最近の進歩は素晴らしいものがある。このようなFCC触媒の発展は、基礎的な研究の充実とともに、コストダウン、品質改良を含めて製造技術の改善による成果が極めて大きく、その努力は賞賛すべきことである。本稿では省略したが、FCCプロセスは触媒の改良とともにゼオライトの特性を十分に生かすためのFCC装置の革新的改良も行なわれて進歩してきたことも付け加えておく。

徒然なるままに古い文献、資料および筆者の記憶をもとに接触分解に用いられるゼオライトの開発に関して記したが、不足している点、また間違いもあることと思うので、それらをご指摘いただければ幸甚に思う次第である。最後に、触媒化成工業株式会社発行の社史“創立十五年史”および“触媒化成三十年の歩み”を参考に本稿を作成したことについて同社に謝意を表する。

(元 触媒化成工業株式会社・西村陽一)

文 献

- 1) ゼオライト含有FCC全般に関する代表的文献として、P. B. Venuto and E. T. Habib, Jr., "Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts" Marcel Dekker, Inc. (1979); 増田立夫, 機能性ゼオライトの合成と応用, p.83, CMC出版 (1996); 触媒に用いられるゼオライトに関しては、西村陽一, ゼオライト, **15**, 89(1998).
- 2) J. R. Bates, USP 2,283,172 (1942).
- 3) C. L. Thomas, *ACS Symposium Series*, **222**, 241 (1983).
- 4) E. M. Gladrow and P. T. Parker, USP 2,971,9024 (1961).
- 5) C. J. Plank and E. J. Rosinski, USP 3,140,249 (1964).
- 6) C. J. Plank, E. J. Rosinski, and W. P. Hawthorne, *IEC Prod. Res. & Dev.*, **3**, p.165 (1964).
- 7) C. J. Plank, *ACS Symposium Series*, **222**, 253 (1983).
- 8) 西村陽一, 触媒化成技報, **12**[1], 3 (1995); 西村陽一, 触媒化成技報, **12**[3], 3 (1995); 西村陽一, 触媒化成技報, **13**[1], 3 (1996).
- 9) 西村陽一, 触媒, **35**, 174 (1993).