

## 《 解 説 》

## プロピレン増産のためのFCC触媒及びアディティブ

渡部光徳

触媒化成工業株式会社 触媒研究所 第一研究グループ

近年の世界的なプロピレン需要の増大により、流動接触分解（以下FCC）装置からのプロピレンが注目されている。FCC反応面からみるとプロピレン増産の為には、接触分解反応を促進し、水素移行反応などの2次的反応をいかに抑制するかが重要である。一般的にFCC触媒にはY型ゼオライトが用いられており、触媒の固体酸制御技術、細孔制御技術により収率を最適化できる。プロピレン増産型のFCC触媒設計は、固体酸密度を低下させて水素移行反応を抑制することが一般的な手法であるが、母体FCC触媒での制御よりもZSM-5アディティブ添加が最も効果的であり、広く用いられている。ZSM-5アディティブは、FCC触媒により生成されたガソリン中のオレフィン等をさらに軽質オレフィンに分解する機能を有している。ZSM-5アディティブの設計には、ZSM-5ゼオライト性状、アディティブの細孔構造、リン修飾技術等が重要である。

## 1. はじめに

石油精製において、重油留分を低分子の炭化水素に転換する流動接触分解（以下FCC）装置は、高付加価値の高オクタン価ガソリンを得る重質油アップグレーディングプロセスとして重要な位置を占めてきた。近年、中国、東南アジア等の経済成長に伴い、世界的に石油化学原料として用いるプロピレンの需要が急激に伸びており、今後もこの傾向が続くと予想されている。現在、プロピレン供給源の68%がエチレン製造装置（スチームクラッカー）、約28%が流動接触分解（以下FCC）装置、その他が2%となっており<sup>2)</sup>、今後、スチームクラッカーからのプロピレンの供給の伸びは期待できない為、FCC装置からのプロピレン製造が注目されている。このような状況下でプロセス面では、既存FCC装置の改造や運転条件の最適化により、プロピレン増産を行う製油所が増加してきている。また、既にプロピレンやその他の軽質オレフィンを高い効率で得られる石化

型FCC装置が新設され、従来型FCC装置の3~5倍のプロピレン収率が得られている<sup>3)</sup>。触媒面では、FCC触媒の最適化、あるいはZSM-5アディティブ（ZSM-5ゼオライトを含有する添加剤）混合によりプロピレン増産が可能である。特に、ZSM-5アディティブの添加効果は大きく、プロピレン増産志向の製油所ではほとんどの場合で使用される。以下に、プロピレン増産のためのFCC触媒及びアディティブの設計思想について述べる。

## 2. FCC触媒とZSM-5アディティブについて

FCC触媒は平均粒子径約60~70 $\mu\text{m}$ の粒子で、主な活性種としてY型ゼオライトが用いられる。その他に、バインダー、マトリックス成分、メタルトラップ剤、カオリンなどで構成され、それぞれの顧客のニーズに応じて、配合成分、配合量、調製条件等をコントロールし、固体酸や細孔分布を最適化している。一般的に国内では、FCC原料油として比較的軽質な脱硫減圧蒸留軽油（DSVGO）や重質の脱硫常圧残油（DSAR）が用いられるが、その炭化水素分子径からY型ゼオライトの細孔径約7.4 $\text{\AA}$ （12員環）に直接入ることができない。従って、マトリックス活性成分やY型ゼオライト外表面で粗分解することが必要である。さらに粗分解された炭化水素がUSY

受理日：2007年10月1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触媒研究所第一研究グループ

e-mail: watabe@ccicj.com

細孔内に拡散し、ガソリン、ガス成分へ分解されると考えられている。また、FCC装置において、触媒に析出したコークを燃焼除去する再生塔では700℃前後の高温になり、またコークが燃焼する際にスチームも発生する為に、高い水熱安定性が要求される。そのため、Y型ゼオライトの耐水熱性向上の為に、超安定化Y型ゼオライト (USY) の使用やレアアース (希土類元素、以下RE) イオン交換の処理が施される場合がほとんどである。

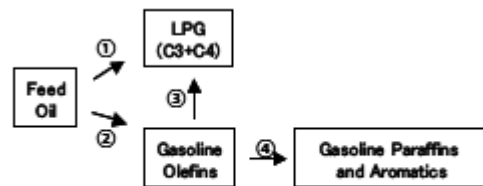
ZSM-5 アディティブは、FCC 触媒とは別粒子の添加剤として投入される。ZSM-5 アディティブは、従来からガソリンのオクタン価向上剤として添加されるケースが多いが、最近ではプロピレン増産を目的とした使用が増えている。ZSM-5 アディティブは、バインダー、カオリン、マトリックス、ZSM-5 ゼオライトなどから構成される。ZSM-5 ゼオライトは、Y型ゼオライトと比較してSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比が高く耐水熱性は比較的優れているが、再生塔内の過酷な高温水熱条件下でも高い活性を維持する為に、市販のZSM-5 アディティブはほとんどがリン修飾されている。

### 3. FCC 反応メカニズム

FCC 装置は、触媒が反応系と触媒再生系 (付着コークを燃焼除去する工程) を循環し、連続的に重質炭化水素を軽質成分に転換するプロセスである。反応時間は数秒と短く、分解反応の他に異性化反応、水素移行反応、脱水素反応、縮合反応等、様々な反応が進行する (表1)。この中で、プロピレン増産に大きく関係するのは、分解反応と水素移行反応である。分解反応には、大きく分けて接触分解と熱分解がある。接触分解反応は固体酸触媒を用いた反応であり、カルベニウムイオン機構で説明されている。固体触媒のプレンステッド酸点あるいはルイス酸点上で、原料油炭化水素はカルベニウムイオンとなり、β位のC-C結合が相対的に弱くなりβ開裂する。このようなカルベニウムイオンを経由することから、接触分解ではドライガス (C1, C2) よりもLPG (C3, C4) の方が生成しやすい。一方、スチームクラッキングのような無触媒の熱分解反応では、フリーラジカルを経由して進む為、C2が主生成物である。実験室で反応温度を上げて分解反応を行った検討では、熱分解反応が進行しドライガス、プタジエンの生成、

表1 FCCプロセスで起こる代表的な反応例

<b>1. Cracking</b>	
Paraffins cracked to olefins and smaller paraffins	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_2H_4 + C_7H_{16}$
Olefins cracked to smaller olefins	$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$
Aromatic side-chain scission	$ArC_{10}H_{21} \rightarrow ArC_3H_5 + C_7H_{12}$
Naphthenes cracked to olefins and smaller ring compounds	$Cyclo-C_{10}H_{20} \rightarrow C_4H_8 + C_6H_8$
<b>2. Isomerization</b>	
Normal olefins to iso-olefins	$1-C_4H_8 \rightarrow trans-2-C_4H_8$
Normal paraffins to isoparaffins	$n-C_4H_{10} \rightarrow iso-C_4H_{10}$
<b>3. Hydrogen Transfer</b>	
Cyclo-aromatization	$C_8H_{12} + 3C_2H_6 \rightarrow C_8H_6 + 3C_2H_{12}$
Olefins to paraffins and aromatics	$4C_2H_{12} \rightarrow 3C_2H_{14} + C_2H_6$
<b>4. Dehydrogenation</b>	
<b>5. Cyclization</b>	
<b>6. Condensation</b>	



①、②: FCC触媒 (USY外表面、マトリックス、USY内部) による分解反応  
③: FCC触媒あるいはZSM-5アディティブによる分解反応  
④: 水素移行反応

図1 FCC反応におけるプロピレン増産に関する反応スキーム

分解に伴うコーク収率の増加といった望ましくない反応が促進される<sup>4)</sup>。従って、プロピレン増産を考慮した反応においては接触分解型の分解反応が望ましい。

水素移行反応は、オレフィンを消費する反応であり、プロピレン増産には望ましくない反応である。この反応は、2分子反応であり固体酸密度が高い (隣接する酸点が近い) ほど起こりやすい。

以上をまとめると、反応面では接触分解反応を促進し、熱分解反応や水素移行反応を抑制することがプロピレン増産には有効である。水素移行反応は2分子反応で反応速度が遅い為、接触時間 (反応時間) を短くすることも有効である。また、接触分解反応は吸熱反応、水素移行反応は発熱反応であることから、反応温度が高い方がプロピレン増産には有利で、熱分解を抑制する為に触媒/原料油比を上げて運転することが望ましいと考えられる。実際に、プロピレン増産を目的とした石化型FCCプロセスの多くは、従来のFCC装置よりも、接触時間が短く、高反応温度、高触媒/原料油比で運転されている。

プロピレン増産に関する反応スキームを図1に示した。原料油は、マトリックス、ゼオライト外表面

表2 低RE/USY比FCC触媒の性能

	Base	低RE/USY比 触媒	
Zeolite量指数 <sup>a)</sup>	100	160	
RE量指数 <sup>b)</sup>	100	40	
パイロット装置評価結果			
C/O(触媒/原料油比)	5	5	
Conversion	wt%	74.1	
収率	Dry Gas	wt%	1.2
	H <sub>2</sub>	wt%	0.1
	C1+C2	wt%	1.1
	LPG	wt%	13.3
	C3	wt%	0.8
	C3=	wt%	4.7
	C4	wt%	4.3
	C4=	wt%	3.9
	Gasoline	wt%	56.3
	LCO	wt%	19.9
	HCO	wt%	6.0
	Coke	wt%	3.3
Total	wt%	100.0	
LPG性状			
LPGオレフィン選択性	0.62	0.67	
Gasoline性状			
オクタン価( RON)	81.2	81.9	
擬平衡化: 810°C-12hr-100%Steam 測定条件: Feed 100%DSVGO, Rx. Temp. 500°C a), b) Base触媒を100とした場合の指数で表示 Gasoline: C5 ~ b.p. 204°C留分 LCO(Light Cycle Oil): b.p. 204°C ~ 343°C留分 HCO(Heavy Cycle Oil): b.p. 343以上の留分			

により粗分解され、Y型ゼオライト細孔内でガソリン成分、LPG成分などに分解される。分解生成物のオレフィン成分の水素移行反応を抑制し、分解反応を進めることがプロピレン増産に寄与する。

#### 4. プロピレン増産のための触媒設計

上記の反応面を考慮したプロピレン増産を触媒設計として、① FCC触媒のRE/USY比低下、② ZSM-5アディティブ添加、③ 低RE/USY比FCC触媒とZSM-5アディティブの組合せ等が考えられる。

##### 4.1 FCC触媒のRE/USY比低下

軽質オレフィン収率を向上させる方法として、分解率を高める為に高活性タイプのFCC触媒を用いる方法があるが、分解反応に付随して生じるコークも増加することからあまり好ましくない。FCC触媒で軽質オレフィン収率、選択性を上げるには、平衡触媒でのUSYの活性点(骨格アルミニウム量)の密度を減らし、水素移行反応を抑制することが有効である<sup>5)</sup>(なお、「平衡触媒」とは、定常運転状態のFCC装置内で循環している触媒のことである)。通常、水素移行反応を抑制する為には、RE/USY比を下げた触媒を設計する。REはUSYの骨格アルミのイオン交換サイトに存在し、FCC再生塔内での高温水熱条

表3 ZSM-5アディティブ添加前後の収率変化

FCC触媒 ZSM-5 Additive	平衡触媒 No	平衡触媒 Yes(2%)	
パイロット装置評価結果			
C/O(触媒/原料油比)	5	5	
Conversion	wt%	73.1	
収率	Dry Gas	wt%	2.2
	H <sub>2</sub>	wt%	0.3
	C1+C2	wt%	1.9
	LPG	wt%	15.9
	C3	wt%	1.1
	C3=	wt%	5.7
	C4	wt%	4.6
	C4=	wt%	4.9
	Gasoline	wt%	49.9
	LCO	wt%	23.1
	HCO	wt%	3.8
	Coke	wt%	5.1
Total	wt%	100.0	
LPG性状			
LPGオレフィン選択性	0.64	0.67	
Gasoline性状			
オクタン価( RON)	82.2	83.1	
擬平衡化(ZSM-5 ADD.): 750°C-13hr-100%Steam 測定条件: Feed 40%DSVGO+60%DSAR, Rx. Temp. 520°C Gasoline: C5 ~ b.p. 180°C留分 LCO(Light Cycle Oil): b.p. 180°C ~ 370°C留分 HCO(Heavy Cycle Oil): b.p. 370以上の留分			

件下での脱アルミ化を抑制する効果がある。RE量を下げるとFCC再生塔内でUSYの脱アルミが進み、固体酸密度が低くなり、水素移行反応が抑制される。低RE/USY比FCC触媒のパイロット装置評価結果を表2に示す。触媒は、実際のFCC装置平衡触媒の状態を再現するため、高温で所定時間スチーム処理した“擬平衡化触媒”を使用した。表中に触媒のRE量とゼオライト量を指数で示した。低RE/USY触媒では、RE量を大きく下げると触媒の耐水熱性が下がる為に、ゼオライトを増量して同等の活性レベルで評価した。ベース触媒と比較して、低RE/USY比触媒は、プロピレン収率が増加し(LPG収率増加、LPGオレフィン選択性増加)、ガソリンオクタン価( RON)が向上している。

##### 4.2 ZSM-5アディティブ添加

一般的に、ZSM-5アディティブはFCC触媒インベントリーの1~12%の割合で使用されることが多い<sup>4)</sup>。FCC平衡触媒に実験室で擬平衡化したZSM-5アディティブを添加した場合の収率変化を表3(パイロット評価)に示した。ZSM-5アディティブの添加効果は、ZSM-5ゼオライトの形状選択性により、主にガソリン留分中の直鎖あるいは側鎖の少ないオレフィンを分解し、軽質化する反応である為、ZSM-

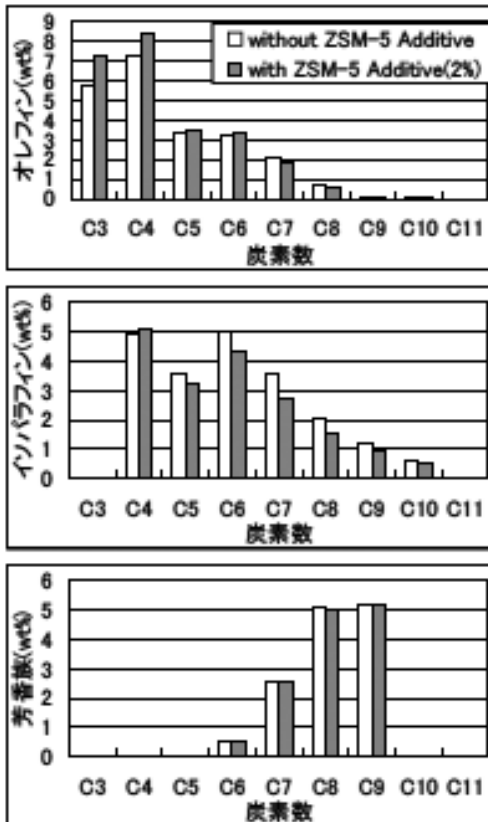


図2 ZSM-5 アディティブ添加前後のLPG及びガソリン成分収率変化 (C5-C11のガソリン成分は、ガソリン中の濃度変化ではなく、収率変化を示す)

5をFCCに適用する主な特徴としては以下の3点が挙げられる。① LPG (特にプロピレン、ブテン)の増加、② ガソリンオクタン価の向上、③ ドライガス、コーク、HCO、LCO 収率はほとんど変化しない (ガソリン収率は低下する)。

ZSM-5 アディティブ添加前後のLPG、ガソリン組成の変化を図2に示す。ZSM-5 アディティブ添加により、軽質オレフィンが増加しており、特にプロピレン、ブテンの増加が大きい。ZSM-5ゼオライトは、ガソリン留分の炭素数の多いオレフィンを分解して軽質オレフィンを生成する。芳香族炭化水素はZSM-5 アディティブ添加を添加しても収率は変化しないが、ガソリン収率が低下することによる濃縮効果でガソリン中の芳香族炭化水素濃度が上がる。これらのオレフィンの軽質化、芳香族炭化水素の増加によりガソリンオクタン価が向上する。また、ZSM-

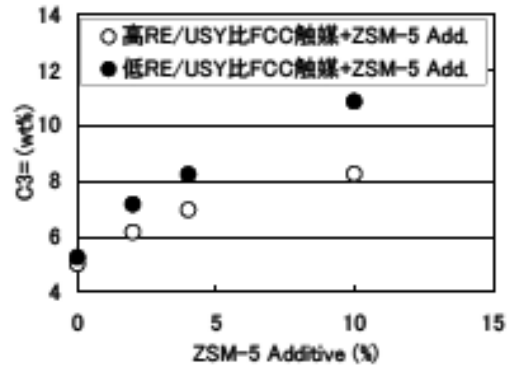


図3 FCC触媒RE/USY比がZSM-5 アディティブ添加効果に与える影響

ガソリン中オレフィン濃度 (ZSM-5 ADD.添加無し)  
 低RE/USY比FCC触媒: 21.7 %  
 高RE/USY比FCC触媒: 15.9 %  
 擬平衡化: 780℃-13 hr-100 %Steam  
 ACE-MAT条件: Feed 50 %DSVGO + 50 %DSAR  
 Rx.Temp. 520℃

5アディティブ添加によりイソパラフィンは減少しているが、これはZSM-5ゼオライトがイソパラフィンを分解したのではなく、C7-C9オレフィン→イソパラフィンの反応 (USYによる水素移行) よりも、ZSM-5ゼオライトによるC7-C9オレフィンの分解反応 (軽質化) が進行しやすいと考えられる<sup>6)</sup>。反応性の低いパラフィンについては、再生塔内でほとんど失活を受けていないZSM-5アディティブは分解可能だが、再生塔内で失活を受けた触媒は反応性の高いオレフィンを分解すると考えられる<sup>6)</sup>。

#### 4.3 低RE/USY比FCC触媒とZSM-5アディティブの組合せ

FCC触媒のRE/USY比は、ZSM-5アディティブの添加効果に非常に大きな影響を与える。RE/USY比の低いFCC触媒は、水素移行反応を抑制する為、LPGオレフィン選択性が高くなり、プロピレン増産に寄与する事を4.1項で述べた。同時に、低RE/USY比FCC触媒はガソリン中のオレフィン選択性も高くなる。ZSM-5は主にガソリン留分のオレフィンを分解して軽質化する為、ガソリン中オレフィン量が多いほど、ZSM-5の効果が大きくなる。図3にRE/USY比の異なるFCC触媒にZSM-5アディティブを添加し、ACE-MAT装置 (小型流動床による

FCC 触媒評価装置) で反応を行った結果を示す。FCC 触媒単独 (ZSM-5 アディティブ無添加) で反応した場合のガソリン中オレフィン濃度は、低 RE/USY 比 FCC 触媒の方が高い。低 RE/USY 比 FCC 触媒 + ZSM-5 アディティブの方が、高 RE/USY 比 FCC 触媒 + ZSM-5 アディティブよりもプロピレン収率が高く、その差は添加量が多いほど大きくなっている。この結果から、低 RE/USY 比 FCC 触媒の使用、即ちガソリンオレフィン量が多いほど、ZSM-5 アディティブの添加効果が大きくなることがわかる。

上記の結果から、プロピレン増産型の触媒を設計するには、FCC 触媒や反応条件だけではなく、ZSM-5 アディティブ添加の方が効果は大きい。次に、ZSM-5 アディティブの触媒設計について詳しく述べる。

## 5. ZSM-5 アディティブの設計

### 5.1 ZSM-5 ゼオライトの役割

FCC 反応における ZSM-5 ゼオライトの特徴として次の4点が挙げられる

#### 1) 形状選択性を有する

ZSM-5 ゼオライトは、図4に示すように Y 型ゼオライト (7.4 Å) と比較して細孔径が小さく (5.3 × 5.6 Å 及び 5.1 × 5.5 Å) ジグザク構造をとっており<sup>7)</sup>、FCC 触媒 (USY) によるクラッキングによって生成したガソリン留分、特に反応性の高いオレフィンを分解する。ZSM-5 は、形状選択性を有することは良く知られており、FCC 反応においても直鎖タイプあるいは側鎖の少ないガソリン中のオレフィンに対する分解活性が高い。

#### 2) 水素移行反応が起こりにくい

ZSM-5 ゼオライトは、比較的 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比が高く固体酸密度が低いこと、細孔径が小さいこと等から2分子反応である水素移行反応が起こりにくい。その為、パラフィンの生成が少なく、プロピレン増産には好ましい。

#### 3) 耐水熱性が高い

ZSM-5 ゼオライトは Y 型ゼオライトと比較して、結晶構造は安定しており、FCC 再生塔内の高温水熱条件下でも結晶崩壊はほとんど起こらない。従って、分解活性の低下は、主に骨格からの脱アルミにより生じると考えられる<sup>8)</sup>。

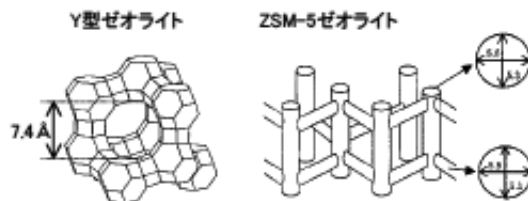


図4 Y型ゼオライトとZSM-5ゼオライトの構造比較

#### 4) コークが生成しにくい

ZSM-5 ゼオライトには Y 型ゼオライトのスーパーケージのように大きな空間が無い為、細孔内にコークが析出しにくいと考えられる。

## 5.2 高活性 ZSM-5 アディティブの設計

最近、FCC 装置からのプロピレン増産志向の流れから、更なる高活性、高耐水熱性を持った ZSM-5 アディティブの開発が望まれている。特に、石化型 FCC 触媒のように ZSM-5 アディティブを 10 % 前後添加するプロセスでは、ZSM-5 アディティブのコストの問題、FCC 触媒の割合が下がること (希釈効果) により FCC の分解率が低下するという問題がある。高活性な ZSM-5 アディティブを設計する大きなポイントとして以下の4点が挙げられる。

#### 1) 高 ZSM-5 含有アディティブ

市販されている ZSM-5 アディティブは、15 ~ 40 % 程度の ZSM-5 ゼオライトを含有している。ZSM-5 ゼオライト含有量が多いと触媒の高密度 (Apparent Bulk Density) が下がり触媒が飛散する為に、マトリックス、バインダー等の開発により、物性を改良した高 ZSM-5 含有アディティブが開発されている。

#### 2) 高耐水熱性 ZSM-5 ゼオライトの使用

結晶性、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比、粒子径など最適な ZSM-5 を使用することが重要である。ZSM-5 の SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比については、ZSM-5 ゼオライトが高耐水熱性であることから SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比の低い (通常 20 ~ 50 程度) ものが用いられることが多い。また、高 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比 ZSM-5 ゼオライトは分解反応よりも、異性能が高くなることが報告されている<sup>9)</sup>。Triantafillidis らは、ZSM-5 の粒子径について、粒子径が小さい方が高活性で、その理由は細孔内の拡散制限が小さいことだけでなく、外

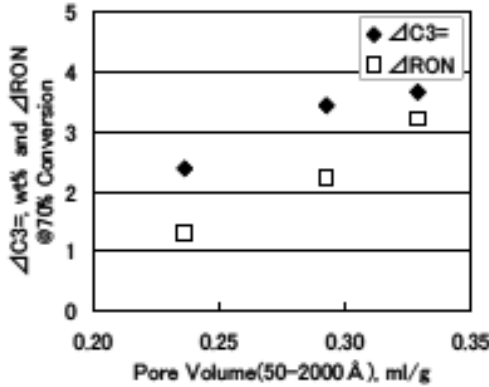


図5 ZSM-5 アディティブ細孔容積と性能の関係<sup>11)</sup>  
擬平衡化 (ZSM-5 ADD.) : 750℃ - 13 hr - 100% Steam  
平衡触媒への ZSM-5 ADD. 添加率 : 2.4 %  
Pilot 測定条件 : Feed 100% DSVG0, Rx.Temp. 500℃  
ΔC3=, ΔIRON : ZSM-5 ADD. 添加による増分

部表面積の効果もあると述べている<sup>10)</sup>。

### 3) 細孔設計技術

FCC 触媒の性能を支配する因子として触媒細孔構造が重要であるが、ZSM-5 アディティブも同様に細孔構造の影響を受ける。図5より、ZSM-5 アディティブの50~2000 Åの細孔容積が大きいほど、プロピレン生成率が向上する<sup>11)</sup>。細孔容積が増加したことにより、アディティブ粒子内に分散しているZSM-5への反応物であるガソリン成分の拡散が容易になり、活性が向上したと思われる。

### 4) リン修飾技術

Kaedingらは、ZSM-5ゼオライトの安定化にリンが有効であることを見出した<sup>12)</sup>。現在、市販されているZSM-5アディティブのほとんどが耐水熱性向上の為にリン修飾されている。リン修飾により初期活性は低下するが、擬平衡化(スチーミング処理)後の活性は高い<sup>13)</sup>。リンはFCC再生塔のような高温水熱条件下で、ZSM-5骨格からの脱アルミを抑制する効果がある。NMRを用いてP-ZSM-5を調査した文献によると、骨格外アルミとリンが結合して骨格アルミの脱アルミを抑制していると報告している<sup>14)</sup>。また、P-NMR分析によりリンの状態を詳細に調査した結果、リンはZSM-5ゼオライト細孔内に均一に分散し、処理法により様々な構造をとり、熱処理後にはポリリン酸の形態になると解析した<sup>15)</sup>。Cormaらは、

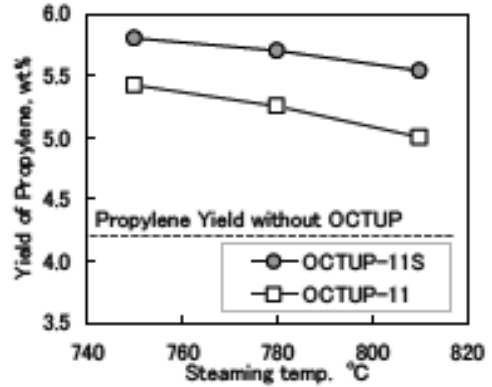


図6 OCTUP-11 (従来品) と OCTUP-11S (新製品) の耐水熱性比較<sup>11)</sup>  
擬平衡化 (ZSM-5 ADD.) : 750-810℃ - 13 hr - 100% Steam  
平衡触媒への ZSM-5 ADD. 添加率 : 2.4 %  
ACE-MAT 条件 : Feed 100% DSVG0, Rx.Temp. 506℃

ZSM-5へのリン添加量の検討を行い、リンとZSM-5骨格アルミのモル比がP/Al=0.5~0.7が最適と結論した。リンの効果については、カチオン性リン種がZSM-5の固体酸を中和すると同時にスチーミング時における隣接するAl種の安定化に寄与する為と説明している<sup>16)</sup>。

当社の新しいリン修飾技術、細孔構造の適正化により開発したZSM-5アディティブ“OCTUP-11S”の性能を図6に示した<sup>11)</sup>。効果的なリン修飾によりZSM-5の耐水熱性を向上させ、十分な細孔容積を確保して触媒粒子内での反応物の拡散性を高めることで、従来のZSM-5アディティブを大きく超える性能を実現している。

### 5.3 プロピレン/ブテン比について

市場の需要や製油所によって状況は異なるが、プロピレン/ブテン比の高い触媒の要望が多くなってきている。図7に炭素数C5-C8のn-オレフィンにZSM-5で反応した生成物の分布を示す。炭素数が少ないn-ペンテンは、分解反応速度は小さく二量化反応等が進む為、C5以上の炭化水素が生成している。n-ヘキセンは、分解反応速度は小さいが、β開裂で2モルのプロピレンが生成しやすい為、プロピレン選択性が最も高い。n-ヘプテンは等モルのプロピレン

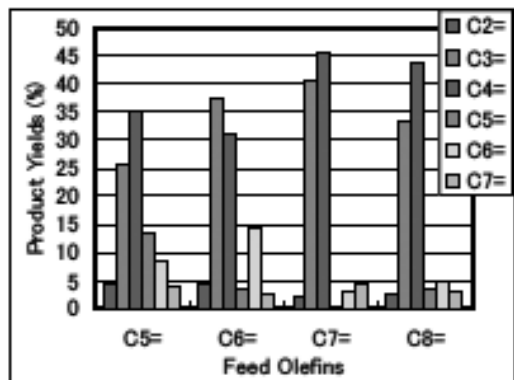


図7 オレフィンのZSM-5アディティブによる分解反応  
擬平衡化: 750℃-13 hr-100 %Steam  
不活性物質にZSM-5 ADD.を3%添加率  
MAT測定条件: Feed各オレフィン, Rx.Temp. 510℃

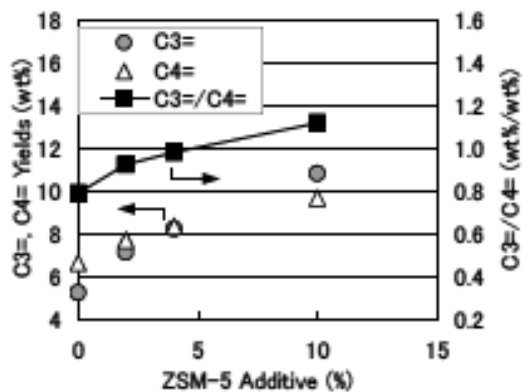


図8 ZSM-5アディティブ添加量とプロピレン/ブテン比  
の関係  
擬平衡化: 780℃-13 hr-100 %Steam  
ACE-MAT測定条件: Feed 50%DSVGO + 50%DSAR  
Rx.Temp. 520℃

とブテンが生成しやすく、n-オクテンはプロピレンとペンテンが生成する反応と、2モルのブテン生成する反応が進行する為、プロピレン/ブテン比は低い。Haagらも同様にC5-C8オレフィンのZSM-5でのクラッキングを行っている<sup>17)</sup>。炭素数の小さいヘキセン、ヘプテンは、異性化反応がクラッキング反応より速く、様々な異性体のカルベニウムイオンの形態を取った後、 $\beta$ 開裂により分解が進むというスキームを提案している。オレフィン類の中で、ヘキセン分解が最もプロピレン選択性が高いと報告している。

ZSM-5アディティブ添加量とプロピレン、ブテン収率の関係を図8に示した。ZSM-5アディティブ添加量が多いほど、プロピレン、ブテン収率が向上する。また、プロピレン/ブテン比についても、ZSM-5アディティブ添加量が増えるほど向上している。Buchananらの報告<sup>18)</sup>によると、ZSM-5上でヘキセンの分解はプロピレン/ブテン比が2以上、C7-C10オレフィン分解では1以下としている。また、高圧下の反応では2次反応によりプロピレン/ブテン比が下がる。炭素数が多いほど分解反応性が高く、ヘキセンは分解されにくい。プロピレン/ブテン比を向上させるには、ZSM-5添加量を多く又はZSM-5の活性を高くして、より多くのヘキセンを分解することが有効であるとしている。さらに、Buchananらは、ZSM-5のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比がプロピレン/ブテン比に与える影響について、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比55と450

のZSM-5で検討している<sup>9)</sup>。ヘキセンとオクテンの混合原料の分解反応を538℃で行った結果、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比55の方がプロピレン/ブテン比が高いと報告している。

## 6. まとめ

プロピレン増産に関するFCC触媒での対応、ZSM-5アディティブの基本設計について述べた。プロピレン増産には、ZSM-5アディティブの導入が効果的であるが、FCC触媒、反応条件などとの組合せによりがさらなる収率向上が期待できる。弊社は、固体酸や細孔分布の最適化により高性能な“OCTUP-11S”を製品化しているが、今後もFCC装置からのプロピレン増産のニーズは高まっていくと予想され、さらに高性能なZSM-5アディティブ開発を進めていきたい。

## 文 献

- 1) M. Eramo, *Oil and Gas Journal*, Dec. **5**, 52 (2005).
- 2) 岩田 一, ペトロテック, **26**, 310 (2003).
- 3) 井村晃三, ペトロテック, **26**, 405 (2003).
- 4) J. S. Buchanan and Y. G. Adewuyi, *Appl. Catal. A : Gen.*, **134**, 247 (1996).
- 5) L. A. Pine, *J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
- 6) J. S. Buchanan, *Appl. Catal.*, **74**, 83 (1991).
- 7) 小野嘉夫, 八嶋建明, 「ゼオライトの科学と工学」 講談社サイエンティフィク, 7 (2000).

- 8) 石原久也, 触媒化成技報, **17**, 15 (2000).
- 9) J. S. Buchanan, *Appl. Catal.*, **171**, 57 (1998).
- 10) C. S. Triantafillidis, N. P. Evmiridis, L. Nalbardian, and I. A. Vasalos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 916, (1999).
- 11) 濱田 玲, 触媒化成技報, **23**, 29 (2006).
- 12) W. W. Kaeding and S. A. Buter, *J. Catal.*, **61**, 155 (1980).
- 13) T. F. Degnan, G. K. Chitnis, and P. H. Schipper, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **35-36**, 245 (2000).
- 14) S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, K. Damodaran, and M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 286 (2006).
- 15) K. Damodaran, J. W. Wiench, S. M. Cabral de Menezes, Y. L. Lam, J. Trebosc, J.-P. Amoureux, and M. Pruski, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **95**, 296 (2006).
- 16) T. Blasco, A. Corma, and J. Martinez-Triguero, *J. Catal.*, **237**, 267 (2006).
- 17) J. S. Buchanan, J. G. Santiesteban, and W. O. Haag, *J. Catal.*, **158**, 279 (1996).
- 18) J. S. Buchanan, *Catal. Today*, **55**, 207 (2000).

---

## FCC Catalysts and Additives for Propylene Production

Mitsunori Watabe

Catalysts & Chemicals Ind. Co., Ltd. Catalysts Research Center

Production of propylene by fluid catalytic cracking (FCC) has become more attractive due to a recent growing demand for propylene. In order to increase propylene yield in FCC process, it is important to enhance the cracking activity of the catalyst and minimize the activity for hydrogen transfer reactions. Most of FCC catalysts contain Y type zeolites, and the product yields can be controlled by optimizing the solid acidities and the pore structures of the catalysts. Although reducing the solid acid density and suppress the hydrogen transfer reaction are the main concepts for designing a FCC catalyst producing more propylene, an addition of ZSM-5 additive is much more effective than a modification of FCC catalyst itself. The ZSM-5 additive cracks gasoline-range olefins, which are produced by the FCC catalyst, to light olefins such as propylene and butanes. The catalytic performance of ZSM-5 additive depends largely on the character of ZSM-5 zeolite, the pore structure of the additive, and the phosphorous modification technologies applied for increasing the hydrothermal stability of the catalyst.

Keywords: propylene, ZSM-5, additive, FCC catalyst, cracking