

《解 説》

# FCC触媒としてのゼオライトについて

触媒化成工業(株)触媒研究部 増 田 立 男

## 1. はじめに

流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking, 以下 FCC)は、石油の重質留分から固体酸触媒を用いて、ガソリン等の軽質油を製造するプロセスであり、石油精製工業において最も重要なプロセスの1つとされている。FCCの歴史およびプロセスの詳細については、既に多くの報告があり、また本誌でもその一部が既に解説されているため<sup>1)</sup>、ここではFCCに関する主要な出来事だけを表1に示した<sup>2)</sup>。特に1960年代初期のゼオライト系分解触媒の出現により、この特性を引き出すライザークラッキングを主体とするプロセスの改良 (特に高度に再生された触媒と原料油を短時間接触させて反応を終らせ、オーバークラッキングを抑制)と併わせ、ガソリン選択性が

大幅に改良された。

FCC触媒の需要は、世界中で年間30万トンと推定され<sup>3)</sup>、ゼオライトの工業触媒としての利用ではFCC触媒用が最も多く、主としてY型ゼオライトが用いられ、また一部オクタン価改良を目的としてZSM-5が用いられている。

本稿では、FCCで用いられるゼオライトの役割と今後の展開について概説する。

## 2. FCC触媒に要求される機能

FCCプロセスは、主として減圧軽油 (DSVGO)を分解し、高オクタン価のモーターガソリン基材を生産するのが本来の目的であるが、最近では、重質油の有効なアップグレーディングプロセスの1つとしても使用されている。FCC触媒に要求される機能として、主に次のようなものが挙げられる。

- (1) コークおよびガスの生成が少なく、液収率 (ガソリン+ライトサイクル油)が高い。
  - (2) オクタン価の高いガソリンが得られる。
  - (3) 水熱安定性が優れる。
- 特に残油処理用FCC触媒として、
- (4) 残油の選択的な分解能に優れる。
  - (5) 耐メタル性が高い。

これらの各項目は、いずれもゼオライトの特性と密接に関連したものである。FCC触媒の高機能化のため、ゼオライト面から検討すべき因子の主なものを表2に示す。

表1 流動接触分解に関する主な発明・発見

年	流動接触分解	ゼオライト	その他
1756		“ゼオライト”	
1850~52		“イオン交換特性”	
1862		最初の合成	
1872			噴霧乾燥装置
1910		“吸着特性”	
1912			熱分解法
1923			四エチル鉛
1930~34		ゼオライト構造の確認	
1932		“分子ふるい特性”	
1936	接触分解法		
1940	合成無定形触媒		
1941~45			第二次世界大戦
1941	最初の流動接触分解		
1942			パラフィンのアルキル化
1945		“分離特性”	
1954~59		A型, X型, Y型の合成	
1960		“固体酸特性”	
1962	ゼオライト触媒		水素化分解法
1971~72		ZSM-5の合成	

表2 FCC用ゼオライトの性能決定因子

1. ゼオライトのタイプ
2. 結晶化度
3. シリカ・アルミナ比
4. 交換陽イオンの種類と交換率
5. 残存ナトリウム量

市販の FCC 触媒は、通常シリカ、シリカ-アルミナ、粘土などの多孔性無機酸化物マトリックスに 5~40 重量%の Y 型ゼオライトを分散させた、平均 60 $\mu$  前後の微球体である。通常 Na 型として合成される Y 型ゼオライトは、固体酸性を発現させるために、Na イオンを  $\text{NH}_4^+$  あるいは希土類でイオン交換した HY あるいは REY が用いられているが、最近ではオクタン価の高いガソリンを生成させる目的から、水熱処理により、シリカ・アルミナ比を高めた、いわゆる Ultra Stable Y (USY) が既に実用化されている。

図 1 に、ゼオライト系 FCC 触媒粒子の概念図を示す。マトリックスの組成と構造は、触媒の主要活性成分であるゼオライトの性能を十分に引き出す上で最も重要であるが、ここではその詳細については省略する。

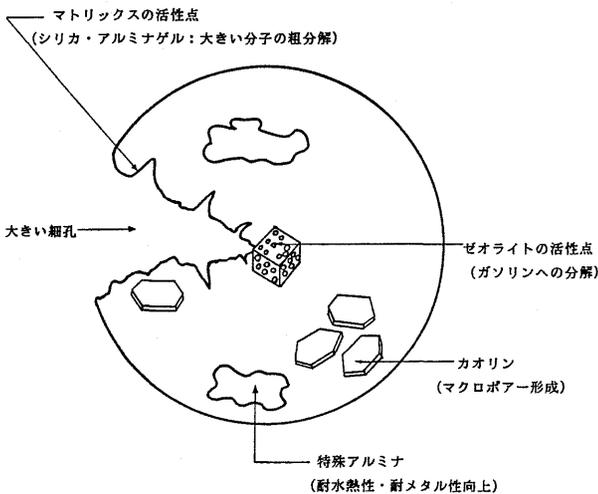


図 1 FCC 触媒粒子の概念図

## 2.1 低コークおよび高液収化

FCC では、目的とするガソリン以外に多数の生成物が副生し、そのうちでもコークは、原料油加熱や吸熱反応である分解反応の熱供給源として使われる。ただし必要以上のコーク生成は、ガソリンなどの液収率を低下させると共に、触媒再生の面でも、再生温度の上昇による触媒の失活など多くの問題をもたらすため、低コーク触媒の開発は極めて重要である。FCC で生成するコークは、次の 4 種類に分類できる<sup>4)</sup>。

- (1) 分解反応によるコーク
- (2) 触媒の細孔に同伴される重質油によるもの
- (3) 原料油中の残留炭素分や気化しない重質分に

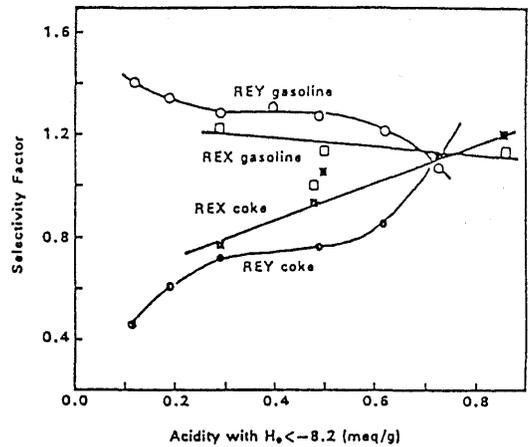


図 2 コーク、ガソリン選択性に対する酸性質の影響

よるもの

- (4) 触媒上の沈着金属による脱水素反応によるもの

通常分解反応により生成するコークの割合が最も高いが、後述の残油 FCC では、残留炭素、重金属によるコーク生成量の増加は無視しえない。

接触分解反応で生成するコークは、ゼオライトの固体酸性質と密接に関連し、例えば図 2 に示すように、強酸点の多いゼオライト程コーク生成率が高く、ガソリン選択性は低いことがわかる<sup>5)</sup>。ゼオライトの固体酸強度は、交換カチオン種によって変化することは良く知られているが、Ca などのカチオン交換によるコーク選択性の改良も行われている<sup>6)</sup>。

一方、このような種々のカチオン交換によるコーク選択性の改良では、オクタン価や水熱安定性との絡みで、その量と種類がかなり制約される。

コーク選択性はまた、ゼオライトの酸密度を低下させることでも改良される。図 3 に比表面積がほぼ等しい REY と USY のアンモニア微分吸着熱を示す。脱 Al により  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  モル比を高めた USY では、酸量の低下に伴い酸密度も低下する。コーク選択性は、REY より USY の方が優れ、さらに USY でも脱 Al の度合いが大きい程、コーク選択性に優れる<sup>6)</sup>。これは、酸密度の減少による後述の水素移行活性の低下によると考えられている。

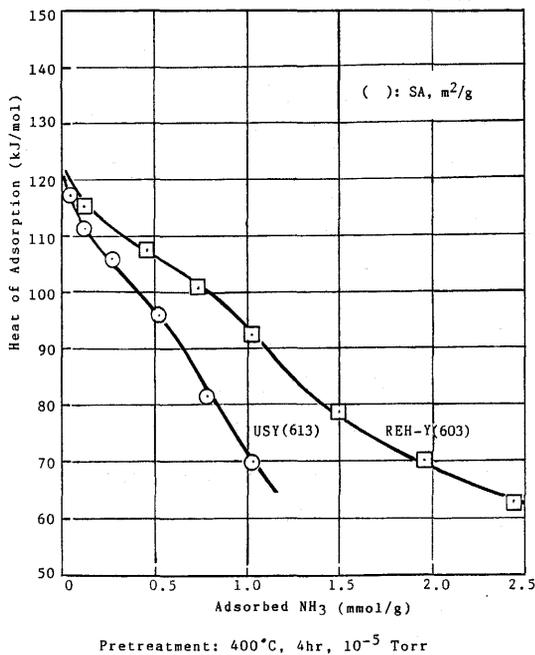
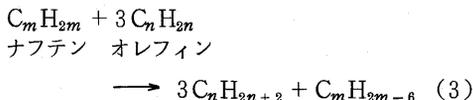
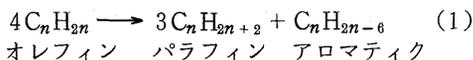


図3 USYとREYのNH<sub>3</sub>微分吸着熱

## 2.2 オクタン価

FCC ガソリンのオクタン価は、原料油性状、反応条件はもとより、用いる触媒の固体酸性質で大きく変化する。例えば、従来の無定形シリカ-アルミナ触媒に比べ、REY 触媒ではオクタン価が低下する。これは、ゼオライトの細孔内では反応物が高濃度で存在するため、分解反応より次のような二次の水素移行反応速度が増加し、オクタン価が高いオレフィン分が減少するためと考えられている<sup>7)</sup>。



FCC ガソリンのオクタン価を高めることは、鉛規制がすでに 10 数年前に施行されている日本は勿論のこと、最近厳しくなった欧米でも緊急課題となっている。オクタン価を高める対策として、USY を用いる、あるいは ZSM-5 を用いる方法があり、それぞれ期待した効果が得られている。

表 3 に、USY 触媒の選択性とオクタン価を、REY 触媒と比較して示す<sup>8)</sup>。ゼオライトの単位格子定数

表 3 ゼオライトタイプの選択性とオクタン価への影響

ゼオライトタイプ		REY	USY
<b>収率</b>			
転化率	[容量 %]	70	70
ガソリン	[容量 %]	60.3	61.0
C <sub>4</sub> オレフィン	[容量 %]	6.8	7.8
C <sub>3</sub> オレフィン	[重量 %]	3.7	4.3
コーク	[重量 %]	3.5	2.9
C <sub>3</sub> 以下ドライガス	[重量 %]	5.8	6.4
C <sub>4</sub> 全量	[容量 %]	13.1	13.0
<b>ガソリンのオクタン価</b>			
リサーチ法オクタン価		90.8	94.1
モーター法オクタン価		79.8	81.2
走行オクタン価		85.3	87.6
(リサーチ法オクタン価 + モーター法オクタン価)/2			

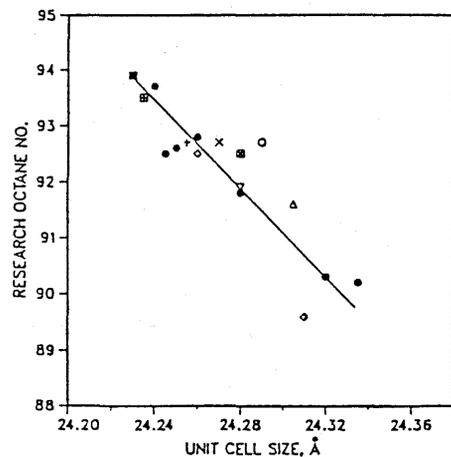


図4 単位格子定数とオクタン価の関係

( $U \cdot C \cdot D$ )と FCC ガソリンのオクタン価については、図 4 のように整理でき、USY 触媒で得られるガソリンの高オクタン価は、酸密度の減少で分子間水素移行反応が抑制されたことによる。図 5 に  $U \cdot C \cdot D$  と格子アルミニウムの関係を示す。反応-再生を繰り返した平衡触媒中のゼオライトの  $U \cdot C \cdot D$  は、HY あるいは USY 触媒の場合、24.25 Å 前後まで低下し、ゼオライト格子アルミニウム数は、 $U \cdot C \cdot D$  から推定し、高々 10 ケ程度と推定される。

一方、Mobil 社で開発された ZSM-5 を用いる方法も有効である。通常の触媒と ZSM-5 触媒を併用した場合のオクタン価上昇の 1 例を表 4 に示す<sup>18)</sup>。ZSM-5 は、その形状選択性により、直鎖分子のみ

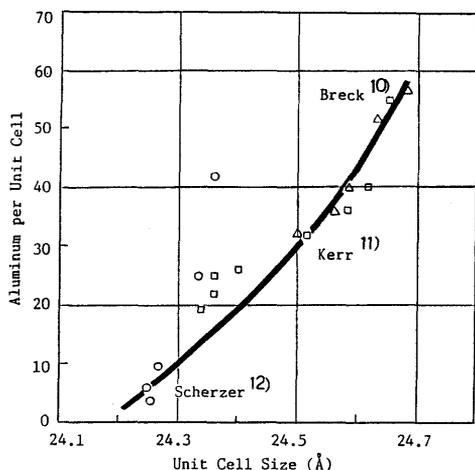


図5 ゼオライトの単位格子定数と格子アルミニウム数

表4 ガソリンのオクタン価に対するZSM-5の効果

Catalyst <sup>1)</sup>		Standard REY + 5% ZSM-5	Standard REY
LHSV	h <sup>-1</sup>	4	4
C/O		1.5	1.5
Reactor Temp.	°F	904	906
Conversion	vol %	72.8	75.2
Gasoline	"	55.2	63.7
Total C <sub>4</sub>	"	19.2	17.2
Dry Gas	wt %	10.0	6.4
H <sub>2</sub>	"	0.04	0.05
Coke	"	1.7	1.7
C <sub>8</sub> <sup>n</sup>	wt %	6.64	3.41
C <sub>3</sub>	"	2.01	1.50
C <sub>4</sub> <sup>n</sup>	"	5.81	4.80
i-C <sub>4</sub>	"	5.88	5.18
n-C <sub>4</sub>	"	1.10	1.50
ON C <sub>6</sub> <sup>+</sup> R+3		97.2	93.7

<sup>1)</sup> Thermal Treat. 24 hours at 1,200°F with steam at 15 P.S.i.g.

を再分解、改質し、高オクタン価ガソリンを与えるが、ガソリン収率が若干低下し、LPGが増加する。しかしこの方法は、系内に1%添加しただけでもオクタン価上昇が認められており、いわゆる即効性のオクタンブースターと言える。

### 2.3 水熱安定性

FCC 触媒の水熱安定性は、平衡状態で高活性を維持し、安定した運転を行うため、非常に重要な

特性である。FCC触媒の再生は、通常630~780°C近辺で実施されるが、再生雰囲気には、コーク中に10%程度含まれる水素の燃焼で生成するスチームが介在するので、触媒はかなり苛酷な水熱雰囲気にさらされることになる。

触媒の主要活性成分であるゼオライトの水熱安定性と、交換カチオン種、シリカ・アルミナ比、結晶径、あるいは残存Na量との関係については多くの報告があり、一例として図6に、HYのシリカ・アルミナ比と水熱安定性の関係を示す<sup>14)</sup>。シリカ・アルミナ比が5以上で水熱安定性は著しく改良されることが既によく知られており、現実には、通常のY型ゼオライトを合成した後、水熱処理してUltra Stable化することが工業的規模で行われているが、高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比Yの直接合成法なども検討されている。

また表5に示すように、FCC触媒のマトリックスはゼオライトの水熱安定性を高め<sup>15)</sup>、これは、マトリックスが熱浴(heat sink)として作用する、あ

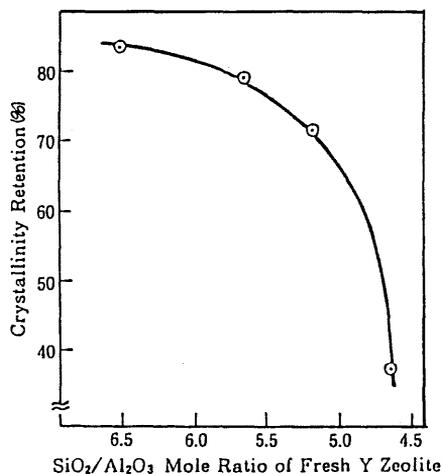


図6 Y型ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比と水熱安定性

水熱処理: 750°C, 6時間, 100%スチーム

表5 ゼオライト触媒の水熱安定性に対するマトリックスの効果

Conversion (vol.-%)	REHY*	REHY in silica-alumina	Silica-alumina
after mild steaming	67.8	67.5	34.4
after excessive steaming	6.3	58.2	35.2

\* Type Y zeolite exchanged with ammonium and rare earth cations.

るいはゼオライト中の残存 Na イオンがマトリックスの方へ移動し、結果的にゼオライトの水熱安定性を高めるためと考えられている。

#### 2.4 残油分解触媒について

FCC装置による残油処理では、従来のVGOより高沸点炭化水素の割合が増加するとともに、重金属、残留炭素、硫黄、窒素などの不純物の割合が増す。このような劣質でかつ多様化した原料油を、付加価値の高い製品に転換するため、プロセスだけでなく触媒に対しても今まで以上に高度化した性能改良が要求されている。

##### 2.4.1 残油分解性

残油中には、ライザー反応器内で気化しない重質留分やアスファルテンなどの巨大分子が含まれており、その多くは FCC 反応条件下で、ゼオライト細孔内へ拡散しえない。従ってこれらはマトリックスおよびゼオライトの外部表面で粗分解された後、ゼオライト細孔内でガソリン留分等に分解されると考えられる。

表6に、ゼオライト触媒とそのマトリックスを用い、脱硫常圧残油(DSAR)を分解した結果を示す<sup>16)</sup>。残油分解能は、マトリックス単味よりゼオライト触媒が高く、かつその程度は、外部表面積の大きいゼオライトを用いる程大きくなっている。

ゼオライトの外部表面積を高めるには、次のようなことが具体的な方法として挙げられる。

- (1) ゼオライトの結晶子径を小さくする。
- (2) ゼオライトを水熱処理し、50~200Åのメソポーアを発現させる。

特に後者で得られる USY では、アスファルテンも含めた大分子の分解性が盛んに検討され、例えばそ

の特性の1つとして、長鎖パラフィンの分解性に優れることなど報告されている<sup>6)</sup>。

##### 2.4.2 耐メタル性

FCC 原料油中に含まれるバナジウム、ニッケルの有機金属化合物は、ほぼ 100% 触媒に同伴して再生塔を経て反応塔へ循環され、触媒上に蓄積する。沈着 V, Ni の毒作用については多数報告され、特に Ni は水素発生量の増大を招くのに対し、V は活性成分であるゼオライトの構造を破壊し、活性低下の原因となる<sup>17)</sup>。Ni の脱水素活性を抑制する方法として、現在 Sb パッシブターが最も有効とされ、広く使われている。また V についてもその影響を抑えるため、プロセスおよび触媒の両面から多くの改良が進められている。

図7に、Ni および V が沈着した場合の活性劣化の一例を示す。Ni はゼオライトの結晶度に影響せず、活性を低下させないので、ここでは主にバナジウムとゼオライトの関係について述べる。V 沈着による活性の低下度はゼオライト種によっても異なり、USY より REY 触媒の方が大きいことがわかる。これは REY 調製に用いる混合希土の主成分であるランタンイオンと V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の親和性、反応性で説明されている。すなわち、触媒上に沈着した V は、再生雰囲気では大半が V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> にまで酸化され、触媒中あるいは触媒粒子間を移動、REY の近傍に局在化し、その度合だけ REY 触媒の方が V に対する負荷が大きくなる<sup>18)</sup>。また図8に見られるように、REVO<sub>4</sub> 形成によるソーダライトケージ中の La-O-La 架橋の消失が REY 触媒の不安定化の主原因とも報告されている<sup>19,20)</sup>。

ゼオライトと V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、図9に示すように、共融

表6 残油分解におけるマトリックス、ゼオライト効果

触 媒	マトリックス MRZ-200		ゼオライト触媒						
			MRZ-210			MRZ-206S			
ゼオライトタイプ			REY			HY			
ゼオライトの外部表面積			<10			44			
	転化率	K	K'	転化率	K	K'	転化率	K	K'
沸点 204℃以下溜分への転化率	46.2	9	1	75.0	33	3.7	77.3	37	4.1
沸点 343℃以下溜分への転化率	69.3	25	1	90.5	105	4.2	95.4	228	9.1
沸点 440℃以下溜分への転化率	90.9	110	1	95.3	223	2.0	98.0	539	4.9

擬似平衡化：750℃，17hr，100% スティーム

Midget-1：DSAR，520℃，11 WHSV，6.5 C/O

DSAR：Kuwait，Sp. Gr. 0.913，CCR 3.2 wt%，Ni + V = 6.4 ppm

K：反応速度定数  $K = \frac{WHSV \times \text{転化率}}{100 - \text{転化率}}$ ，K'：相対反応速度定数

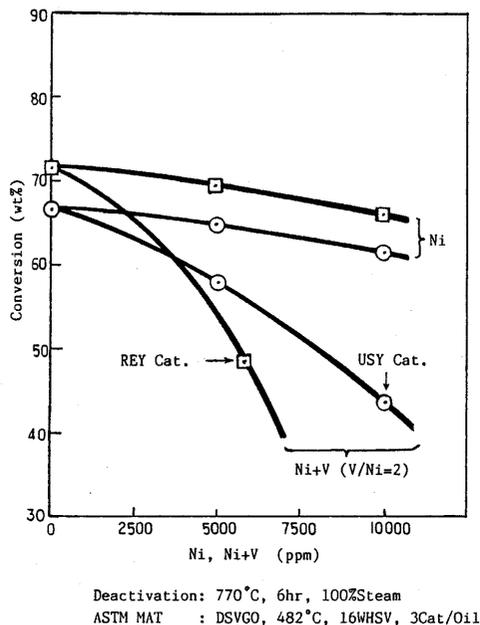


図7 V, Ni 沈着による活性レベルの変化

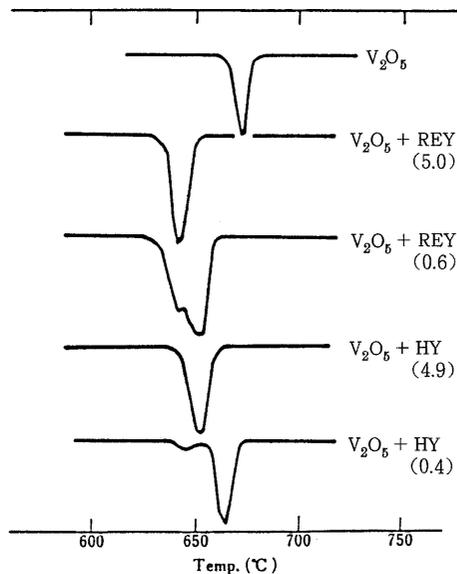


図9 ゼオライト/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合系のDTA  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/zeolite=50/50, Heating rate; 10°C/min.  
Mixtures were steam-treated at 750°C for 3 hr before measurements.  
Values in figure indicate Na<sub>2</sub>O contents of zeolites as wt%.

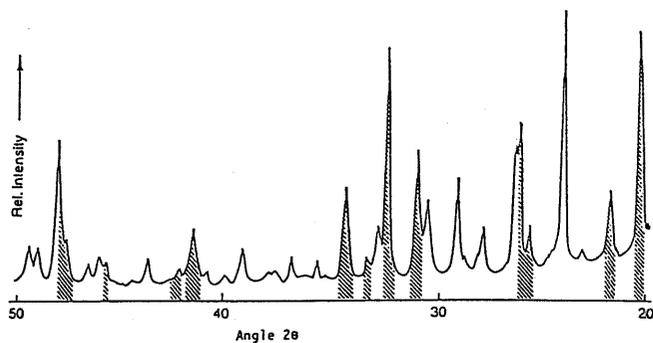


図8 熱処理されたREY/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>混合物のX線回折図

熱処理: 350~750°C 昇温-降温 4サイクル  
斜線部分: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

混合物を形成し、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の融点降下をもたらす<sup>21)</sup>。バナジウムによるゼオライトの構造破壊メカニズムについては上記の他に、H<sub>2</sub>Oが介在したバナジウム酸(H<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>)の形成<sup>22)</sup>など考察されているが、実際上はこれらの複合化した形でゼオライトの構造破壊が進行しているものと思われる。

ゼオライトに対するVの影響は、スチームが介在すると著しく促進されるため<sup>21)</sup>、最近ではプロセス面からも、再生塔のスチーム分圧を低くしたり<sup>28)</sup>、

あるいはCO/CO<sub>2</sub>比の大きな再生雰囲気にする事で、融点の高いV<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の生成割合を高め、結果としてゼオライト破壊を抑制している<sup>24)</sup>。

また触媒の面からも、耐V性を高める方法として次のようなことが検討されている。

- (1) ゼオライトの添加量を増やす。
- (2) 触媒中のNa含有量を減らす。
- (3) ゼオライトの水熱安定性を高める。
- (4) V捕捉成分を触媒に添加する。

図10にシリカ・アルミナ比が異なるゼオライトの耐V性を示した<sup>25)</sup>。結晶残存度からみた耐V性は、ZSM-5で最も優れ、一方HYの結晶性は、図の条件下ではほとんど失われている。主要活性成分として、Y型ゼオライトをモルデナイト、ZSM-5に置き換えることはできないが、耐V性からみたFCC触媒の活性成分としては、シリカ・アルミナ比を高くして水熱安定性に優れたゼオライトが有利であると言える。

ゼオライト自身の耐V性改良に加え、ゼオライトに対するVの負荷を軽減する試みもなされている。一般的な触媒再生条件下で生じるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>のゼオライ

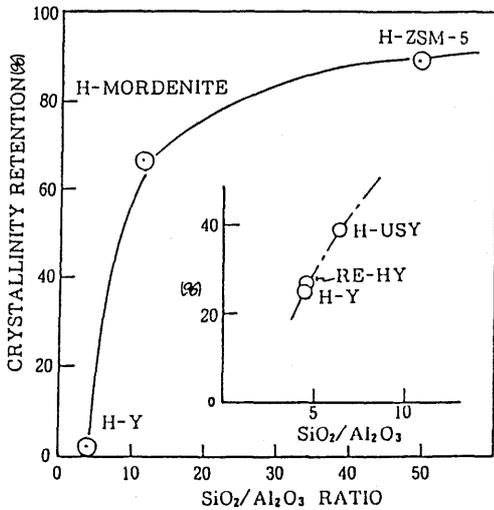


図10 ゼオライトのSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比と耐V性

— : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ゼオライト=50/50 (重量比)  
 --- : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ゼオライト=20/80 (重量比)  
 混合物の熱処理: 700℃, 2時間空空气中焼成

トへの移行や、結晶破壊を抑制するため、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に対して、用いるゼオライトより親和性の高い金属酸化物(V捕捉成分)を添加する方法もその1つであり、アルミナ、マグネシアなどの有効性が示され、また実用化されている<sup>26)</sup>。

### 3. おわりに

以上 FCC 触媒用としてのゼオライトについて、要求される性能、現状での問題点などについて概説した。

VGOを主体としたFCCでは、ゼオライトの出現と、これを活かすための触媒調整技術およびプロセス面での改良によって、活性、ガソリン選択性などほぼ目標を達したといえる。

一方石油精製における残油処理の重要性から、最近では多くの製油所で、通常 FCC 装置による残油

処理が実施され、触媒に対する要求も多様化している。特に残油 FCC 触媒用としてのゼオライトに課せられた役割はますます大きくなってきており、細孔構造、結晶子径および固体酸の制御などの面で、今後の展開が期待されている。

### 引用文献

- 1) 西村陽一, ゼオライト, **1**(3), 1(1984)
- 2) 緒方政光他, 化学工学, **50**, 604(1986)
- 3) "Worldwide Report", *Oil & Gas J.*, **82**, 71 (1984)
- 4) R. N. Cimbalò et al., *Oil & Gas J.*, **70**, 112 (1972)
- 5) L. Moscow et al., *J. Catal.*, **30**, 417 (1973)
- 6) H. Bremmer et al., "Proceed. Inter. Symposium on Zeolite Catalysis", p. 369, Siofok, Hungary (1985)
- 7) J. S. Scherzer et al., *I & EC Res. Dev.*, **17**, 719 (1978)
- 8) 公開特許公報, 昭54-161593
- 9) L. A. Pine et al., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)
- 10) D. W. Bresk et al., *The Chem. Soc., London*, p. 47 (1968)
- 11) G. T. Kerr et al., *Acta Phys. Chem.*, **24**, 169 (1978)
- 12) J. Scherzer et al., *ACS Div. Zeolite Chem. Prep.*, p. 520 (1982)
- 13) USP-3,758,403
- 14) 緒方政光他, 石油学会誌, **28**, 105(1985)
- 15) S. C. Eastwood et al., *Word Petroleum Congress*, PD, 14(2), (1972)
- 16) 西村陽一, 第3回触媒化成技術発表会資料, 東京, 1984
- 17) 増田立男他, 石油学会誌, **26**(1), 19(1983)
- 18) Y. Nishimura et al., *ACS Div. Petrol. Chem., Prep.*, **28**, 703 (1983)
- 19) R. Pompe et al., *Applied Catal.*, **13**, 171 (1984)
- 20) F. Mauge et al., "New Development in Zeolite Science and Technology", Ed. Y. Murakami et al., p. 803 Kodansha, 1986
- 21) 増田立男他, 石油学会誌, **26**(5), 344(1983)
- 22) R. F. Wormsbecker et al., *J. Catal.*, **100**, 130(1986)
- 23) R. Dean et al., *Oil & Gas J.*, Oct. 11, 168(1982)
- 24) USP-4354923
- 25) 増田立男他, 触媒化成技報, **3**, 16(1985)
- 26) 増田立男他, 石油学会誌, **28**(5), 398(1985)