

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 残油接触分解(RFCC)触媒の開発工業化

### 1. はじめに

1930年代に工業化された接触分解プロセス(FCC)プロセスは、これまでプロセス・触媒の両面で大きく進歩し、石油精製技術の進歩に大きく寄与してきた。特に、1970年代以降、重油の需要減少に伴う残油の処理においてFCCは最重要残油処理プロセスの一つとして発展してきた。1959年よりFCC触媒を製造販売してきた触媒化成工業(株)、[現日揮触媒化成(株)]は残油接触分解(RFCCと称す)触媒の開発を1970年代後半から進めてきた。この触媒開発に当たっては、会社内部では、研究開発・製造部門は勿論のこと、安価な資材購入のための資材部門、工務部門にいたる全社的な取り組みが行われた。さらに、FCC装置への残油の混合から残油分解までを計画していた石油精製各社からも強力な後押しをいただき、工業化に成功

をした。触媒化成工業(株)は、1983年にRFCC触媒の工業化に関して、石油学会から技術進歩賞を授与されている。

この報告は、RFCC触媒の開発・商業化に関し、多くの苦労を経験して成功したので、これまでのFCC触媒の進歩とともに、RFCC触媒開発の経緯について記す。(詳細は、昭和63年触媒化成工業(株)発行の“触媒化成三十年の歩み”に記されている。また、2008年5月工業触媒研究会にても発表した)。

### 2. FCCプロセス・触媒の進歩

FCCは、プロセス、触媒の両面の進歩による技術革新が行われてきた。1936年に酸性白土を触媒としたHoudry法の固定床式接触分解プロセスが商業化されて以降のプロセス・触媒の進歩を簡単に表1に示す。

表1 接触分解プロセス・触媒の進歩の要約

1933年	Houdryによる活性白土触媒を用いた固定床接触分解プロセスの稼働 (接触分解法の最初の商業化プロセス)
1940年	合成シリカアルミナの接触分解触媒への応用および微粒子触媒の開発(UOP)
同年	最初の流動接触分解(FCC)プロセスの商業化(ERE)
1954年	X型ゼオライトの合成(UCC)
1956年	短時間接触FCC(ライザークラッキング)の開発(Shell)
1956年	Y型ゼオライトの合成(UCC)
1962年	イオン交換X,Y型ゼオライトの接触分解触媒への応用及びそのTCC

プロセスへの利用(Standard-Vacuum/Mobil)

1966年 Ultra-stable (USY)の合成 (Davison)

1970年代 USY 含有オクタン向上触媒の開発(Davison)

1970年 ライザーリアクターの普及 (ゼオライト触媒の普及により、その特徴を生かした短時間接触によるガソリン収率向上)

1980年代残油分解触媒の商業化(CCIC,現 JGCCC)

1990年代 MFI 添加によるプロピレン増産

---

上記のように FCC プロセスは、時代の要求(1930年代⇒自動車の増加に伴うガソリン増産への対応、1970年代⇒オクタン価向上、環境問題への対応、1980年代⇒残油の FCC 処理、1990年代⇒FCC によるプロピレン製造など)に対応して、革新的な技術開発が進められ、現在に至っている。

### 3. 残油処理 FCC(RFCC)の開発・工業化

昭和40年代後半以降の環境・公害問題、二度にわたるオイルショックなどのことから、日本の石油精製は重油の需要減少への対応が大きな問題となり、重油を含む重質油処理が課題となっていた。重油の軽質化プロセスとしては、水素化分解、接触分解および熱分解が知られている。その中で、流動接触分解(FCC)は最も有効な残油処理プロセスと考えられ、1980年代

の初めには、既存の FCC 装置に残油を一部混合する運転が行われるようになった。

このような状況の下で、触媒化成工業(株)[現日揮触媒化成(株)、以下当時の呼び名 CCIC と称す]も残油処理に耐える触媒の開発を進めてきた。その間、革新的な技術開発を進めてきたので、以下にその概要を記す。

#### 1) 残油分解の問題点

残油(重油を含む)には通常の FCC 原料油である DSVG0(脱硫軽油)と異なり、原油中に含まれる Ni, V が存在する。また、大量に残炭(CCR)が存在する。これらは、触媒の劣化を促進させる、また再生等の温度を上昇させる。このため、触媒・装置の両面での改良が必要になる。通常の原料油(DSVG0)と中東系原油の脱硫常圧残油(DSAR)中の不純物の相違を表2に示す。

表2 原料油中の成分

Feed	DSVGO	DSAR
Ni +V(wt. ppm)	> 1	8~50
残炭 (CCR, wt.%)	> 1	4~8

Ni: 脱水素活性により水素発生量が増大する。

V: ゼオライトの結晶破壊を起こし、活性を低下させる。

CCR: 触媒に付着し、再生温度を上昇させる (ゼオライト結晶の水熱破壊の原因)

#### 2) 残油処理の対策

残油処理に対しては、①装置面の改

良、②触媒の改良、③触媒添加材の開発などが進められてきた。

### (I) 装置面における改良

残油処理における運転の安定化を目的として、多くの装置の改良がおこなわれてきた。その要約を以下に示す。①触媒クーラーの設置による触媒劣化の抑制、②閉鎖型サイクロンの開発（ライザー以降の過分解防止によるドライガス生成の減少）③ Feed nozzle の改良による原料油/触媒の分散性の改善、④短時間接触による収率の向上、など多くあるが、詳細は文献を参照していただきたい。

### (II) 触媒の改良

残油中には、上記のように大量の残炭、メタル類が存在している。これらは、再生温度を上昇させ、触媒劣化の原因となる。このため、所定の活性・選択性を維持するためには、通常の FCC に比べて数倍の触媒消費量が予想された。また、活性維持のためには VGO 処理に比べて活性種であるゼオライトを大量に添加する必要がある。このため、高品質ゼオライトの開発商業化、安価なゼオライトが要求された。その具体的な検討については次項で説明する。

### (III) 添加材(Additive)の開発

1970 年代以降、環境問題・FCC ガソリンの品質などが問題となり、それらに対処するため、触媒を補完することを含め、各種の添加材(Additive)が開発使用されている。その項目及び活性種のみを以下に列挙する。

- ① CO 燃焼触媒(Pt on alumina)、② Ni パッシベーター (Sn/Sb) ③ オクタン価向上(ZSM-5)、④脱 SO<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO 等)、⑤バナジウム捕捉材(Ca, Ba などの塩類)、⑥プロピレン増産 (ZSM-5) など。この中で、Ni パッシベーター

は Ni の脱水素活性による水素精製量の増加を抑えるために開発され、1970 年代にはマイナス原油のようなニッケル分の多い原油の FCC 原料への添加などに効果を上げていた。

### 3) 残油処理 FCC 触媒の開発

FCC による重質油処理が多くの石油精製で計画される中で、1970 年末より CCIC も具体的に RFCC 触媒の開発・商業化の検討を開始した。RFCC 触媒製造上の問題点はすでに記したが、その要約を下に記す。

- ・原料油中に残炭(CCR)、Ni/V などメタルが多く存在するので、VGO 処理に比べて触媒消費量が格段に増加する。
- ・活性、選択性を維持するため、VGO 処理触媒に比べて多くのゼオライトを添加しなければならない。
- ・ゼオライト添加量の増加に伴い、耐摩耗性(Attrition resistance)が低下する。
- ・ゼオライト増量にも関わらず、VGO 処理触媒より高価にならないこと。

これらの問題を解決するためには、ゼオライトを含めた触媒の物性・コストの両面で、革新的な技術開発が要求される。以下に CCIC における RFCC 触媒の開発商業化について記述する。**CCIC における RFCC 触媒の開発**

上記の諸問題解決のため、CCIC は、① Y 型ゼオライトの耐メタル性、耐水熱性に関する基礎的検討および RFCC 触媒の評価法の検討（研究成果は石油学会誌に発表し、著者の緒方、増田の両名は論文賞を受賞した）、② 耐摩耗性の高い触媒の安定的な製造法の確立、③高性能かつ安価な Y 型ゼオライト（特に Ultrastable Y, USY）の製造、④安価原料探索、収率向上な

どの経済性の検討---など全社的な取り組みを進めて、1981年にRFCC触媒、MRZシリーズを発売した。

(A)開発目標の設定

・RFCC触媒の物性面

**嵩比重 (Apparent Bulk Density, ABD)** 触媒飛散防止のため、高嵩

比重触媒の調製 (VGO触媒の ABD 0.5 ⇒ RFCC触媒の ABD 0.8 以上)

**耐摩耗性 (Attrition Resistance)**

従来品に比べて5倍以上

**コストはVGO触媒と同等**

・高性能、かつ安価なY型ゼオライトの製造

高結晶性、高  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (従来品 4.6 ~ 4.9 を 5 以上) の NaY の製造

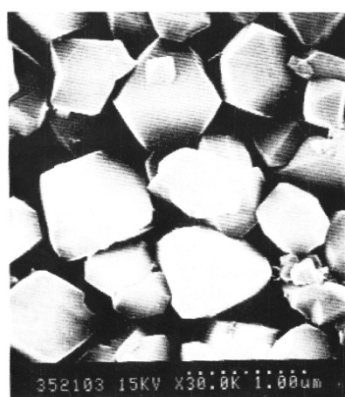
徹底的なコストダウンおよび安価な USY 製造法の確立。

上記目標を達成するには、全く新しい触媒の調整法を検討しなければならないため大変な苦労があったが、

1982年にRFCC触媒、MRZシリーズを発表した。RFCC触媒製造の経過を以下に記す。

(B) RFCC用Y型ゼオライト及びそのUSY化の検討

上述のように、RFCCにはVGO処理触媒に比べて数倍のゼオライトを添加しなければならない。しかも、そのゼオライトは骨格の  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  が高く、残存アルカリが少なくなければならぬ。このため、安価なUSY化が必要になる。このためにはNa-Y合成の段階で、①原料組成の精密管理、不純物の副生を防ぐための製造装置の管理など、高度な製造技術の確立、②シリカ、アルミナ、アルカリなどの収率向上による原料原単位の低減、などにより、高価であると言われていたUSYを品質・コストの両面からRFCC触媒に使用可能とした。NaYの進歩をSEM写真で下に示す。



Products of 1990's  
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.2$



Products of 1970's  
 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4.8$

Y型ゼオライトのSEM写真

(C) マトリックスの検討

従来のVGO処理FCC触媒は、シリカ・アルミナゲル法で製造されていたが、ゼオライトの増量、摩耗強度を

高める、嵩比重を高める、などの問題点に対して、従来法では対処できず、フィラーとしてカオリンおよび $\chi$ アルミナを用い、バインダーとして

CCIC が独自に開発したケイ酸液を使用する新しい流動触媒製造技術の開発が進められた。バインダーの安定性、大型スプレードライアーによる微粒子化の検討などを始め、きわめて多くの工業化の苦難を乗り越え、新触媒の工業化に成功した。詳細は省略するが、製造工程の変更点のみを下に列記する。

・調合濃度の変更——水分を蒸発させるエネルギーが大きく減少し、最大のコストダウンとなる。

・調合ラインの簡素化——省エネルギー、人件費の低減に大きく寄与した。

ギ一、人件費の低減に大きく寄与した。

(D) 従来品(VGO 触媒、SZ-H)と新触媒 (RFCC 用、MRZ-204) の特性比較

表 3 に SZ-H と MRZ-204 の物性および性能について記す。上記のような製法転換、徹底的なコスト削減により新触媒は、高価と言われていた USY を 3 倍以上添加しても経済性を有し、さらに 10 倍以上のメタル(Ni + V)が触媒上に沈着しても十分に所期の目標パフォーマンスが得られることが認められた。

表 3 MRZ と SZ-H との相違

	MRZ	SZ-H
マトリックス	カオリン/シリカ/アルミナ	シリカ/アルミナゲル
同上 SA(m <sup>2</sup> /g)	40~	400~
ゼオライト	RE/H-USY	REY
同 含有量(wt.%)	10~35	5~10
嵩比重 (g/ml)	0.7~0.9	0.5
相対耐摩耗性	5	1
Metal on cat.(ppm)	5000~10000	500

表に示されるように、新触媒 MRZ は旧触媒 (SZ-H) と比べて全く異なった特性を有し、さらに、コストを含めて商業的に高メタル含有原料にも対応可能となった。

US-Y の特性に関しては、1960 年代に明らかにされており、Davison 社がオクタン価向上触媒として製品化をしていたが、高価なため使用量は著しく少なかった。CCIC は、他社に先駆けて、USY のコストダウンに努め、商業ベースで使用を可能にしたことは、特筆されることである。

#### 4. 結語

CCIC にとって、RFCC 触媒の工業化は、重油の直接脱硫触媒とともに、触媒事業の大きな柱である。詳細は省くが、多くの革新的調製技術をもとに、多くの苦難を乗り越えて経済性を含めた製造技術を確立し、世界に先駆けて USY を大量に添加させた RFCC 触媒を実用化させることが出来たのは、CCIC 全社一丸となった成果である。また、当時、日本の石油精製において計画されていた RFCC プロセスへの

使用にも間に合わせることが出来たのは、日本における多く石油精製関係の皆様のご助言、ご援助によるものと感謝している。

元触媒化成工業(株) 西村陽一