

# 触媒懇談会ニュース

触媒学会シニア懇談会

## 接触分解プロセスおよび触媒の進歩 (3)

### —ゼオライト含有触媒の開発—

元触媒化成工業 (株) 西村陽一

#### 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>にて、Houdry 法接触分解および流動接触分解(FCC プロセス)の開発商業化について概説した。FCC は 1942 年に商業プロセスとして運転が開始されて以来、社会のニーズに対応して装置/触媒の両面で改良が進み、急速に普及した。当初、高オクタン価ガソリンの製造が目的であったが、その後重油の需要減少、原料油の重質化への対応、さらに近年は石油化学製品、特にプロピレンの増産など、FCC プロセスは、進歩し、現在も石油精製の中核プロセスとして活躍している<sup>1)</sup>。これまでの FCC 進歩の要約は触媒懇談会ニュース No.20 の表 1 に示したが、触媒面における最も大きな進歩・技術革新は、ゼオライト含有接触分解触媒の開発である。

よく知られているように、ゼオライトは天然にも産出するが、工業材料として用いられるようになったのは、1950年代の UCC Linde Div.による A 型ゼオライト(LTA)及び X,Y 型ゼオライト (FAU) の合成<sup>2)、3)</sup>以降である。工業触媒への利用は、1950 年代後半の接触分解触媒への使用が最初で、さらに 1970 年代初めの ZSM-5(MFI)の合成により、合成ゼオライトは多くの炭化水素の転換反応に用いられ、革新的技術を生み出してきた。ゼオライト触媒に関しては、特性を含めてよく知られているので、ここでは、接触分解プロセス (FCC,TCC を含

む) へのゼオライトの利用、特にその開発の経緯について記す。

#### 2. 接触分解触媒へのゼオライトの利用

Houdry 法に天然の粘土鉱物 (酸性白土) が使用されて以降、接触分解触媒は、天然粘土鉱物 ⇒ 合成シリカ/アルミナ(以下 Si/Al 触媒と略す) ⇒ ゼオライト含有触媒 ⇒ Ultra Stable Y(USY)の使用と進歩してきた。

ゼオライトを接触分解に使用しようとの試みは、Houdry 社の Bates が 1940 年代に特許を出しているが<sup>4)</sup>、ゼオライトの定義は明らかではない。また、水素化分解触媒への応用特許が 1950 年代末に Esso から出されている<sup>5)</sup>。

一方、ゼオライトの触媒作用に着目した Socony Mobil Oil Co.(現 ExxonMobil,以下 Mobil と略す)は 1950 年代後半から炭化水素の反応へのゼオライトの応用に多大の研究開発資源を投入した。その中から、1950 年代末に TCC 用ゼオライト含有触媒

(Durabead 5) が工業化され、さらに 1970 年代には ZSM-5(MFI)が合成され、形状選択性をもつ ZSM-5 を触媒とする革新的な多くのプロセスが生まれてきた。この間の Mobil におけるゼオライト触媒研究・開発の経緯は P.B.Weisz<sup>6)</sup>および N.Y.Chen<sup>7)</sup>が詳しく記している。

## 2-1 Plank および Rosinski による接触分解触媒の開発<sup>8)</sup>

Mobil における接触分解(TCC 用)触媒へのゼオライトの利用に関して、その開発者である C.J.Plank が ACS Symposium Series 222 に開発の経緯を詳しく記しているので、その要約を記す。

前述のように、接触分解触媒は、天然粘土鉱物から合成 Si/Al 触媒に変わり、触媒の安定性は増大したが、当時はさらなるガソリン選択性、低コーク生成が要求されていた。1950 年代に、TCC 用接触触媒開発研究を行っていた Plank は、原料分子よりあまり大きくない細孔に活性点のある物質がガソリン収率を高め、コーク生成が低いと考え、そのような物性の物質の検討を行っていた。その中に、Pauling の提唱した Molecular template の概念<sup>9)</sup>を応用して、メチルオレンジなどの指示薬をシリカ-アルミナのゲル化時に加え細孔調整を行った触媒があった。この物質は、耐水熱性は低い、予想通り通常の Si/Al に比べガソリン選択性が高く、Plank は自己の触媒調製の概念が正しいことを確認した。

一方、細孔が制御された物質として、A 型、X 型ゼオライトなどが 1950 年代に Breck らによって合成されている。Plank らは特にガスオイルが十分に入る三次元細孔をもつ X 型(Faujasite)に着目した。また、1950 年後半に Mobil の同僚である P.B.Weisz と V.J.Frilette が CaX と NaX による n-デカンの分解において、両触媒とも分解活性はあるが、分解生成物は全く異なり、NaX は熱分解生成物と類似の分布を示すのに対して、CaX は活性が高く、しかも Si/Al と同様の生成物分布を示すことを認め、1960 年に報告している<sup>10)</sup>。Plank らもガスオイルの分解で同様の結果を認め、X 型ゼオライトに集中した研究を進め、種々の多価陽イオンで交換した X 型ゼオライトの分解活性を調べた。その結果、NH<sub>4</sub>Cl/多価金属カチオン混合溶液でイオン交換し、Na を減らした X 型ゼオライトは、Si/Al 触媒に比べて、驚くべき高い活性・ガソリン選択性を示すことが認められ

た。これら、陽イオン交換されたゼオライトを Metal-Acid Zeolite と呼び、その触媒化に傾注した。

余談ではあるが、Plank, Rosinski は 13X 型ゼオライトの調製について、短期間に膨大な実験を行っていることが、後に公開された特許の実施例から認めることができ、ゼオライト触媒の研究にいかにか傾注していたかが認められる。

## 2-2 Metal Acid Zeolite の特性<sup>11)</sup>

1950 年代に Plank らは、Ca, Mg, Rare Earth(RE)塩と NH<sub>4</sub>Cl で処理した X 型ゼオライト(残存 Na<sup>+</sup>はいずれも 0.5%以下で、Plank らはこれを Metal Acid Zeolite と呼んでいる)のガスオイルの分解活性を調べた。その結果は、1964 年に IEC, Prod. Res. & Devel.に報告している。その要約を Table 1 に示す。

通常の Si/Al 触媒で約 50%の転化率を得るための反応条件は、LHSV = 1, Cat./Oil = 6 であることから、表の結果は、ガソリン収率、選択性のいずれも驚くべき高さであり、しかも低コーク性であることを示している。特に、**RE-Acid** は優れた特性を有していることが見出された。RE-Acid の場合、LHSV と Cat./oil から計算すると、Si/Al 触媒に比べ、200 倍以上の活性を持っていることが認められた。

## 2-3 ゼオライトマトリックスの相乗効果

上記の Metal-Acid Zeolite の分解活性の結果から、Plank, Rosinski はこれらの触媒化を進め、Si/Al ゲル (Durabead 1 の原料)をマトリックスとした分解触媒の検討を進めた。マトリックスへのゼオライトの添加量を変えた Durabead Type の触媒を調製し、その触媒の分解反応特性を調べた。

この間の最も重要な成果は、ゼオライトをマトリックスに分散させることによる相乗効果を見出したことである。それまでマトリックスの機能は、ゼオライトを分散させること、実運転に適した物性に仕上げることなど、希釈材と考えられていたが、Plank らは Si/Al ゲルマトリックスにゼオ

ライトを分散させることにより、ゼオライトの高い活性、ガソリン選択性が維持され、さらに水熱安定性が改善されることを見出している（マトリックスとゼオライトの混合効果の詳細は 1971 年の世界石油会議で P.B.Weisz らが発表している<sup>12)</sup>）。

Mobil は工業規模で製造した Metal Acid Zeolite を含有させた新触媒 (Durabead 5) の特性を 1962 年春の API Meeting で発表している（この発表ではゼオライトのことは触れていない<sup>13)</sup>）。また、同社は同社の TCC 装置の触媒を順次 Durabead 5 に変えること、また FCC 用触媒も試作していることも Oil & Gas J. に発表している<sup>14)</sup>。この発表は全米に大きな反響を与え Davison, Filtrol など FCC 触媒メーカーは新触媒開発を加速させている。

さらに、Plank, Rosinski は、1964 年に 13X をイオン交換した Metal Acid Zeolite が新触媒、Durabead 5 の特性を発表している<sup>11),15)</sup>。10%のゼオライトを添加した触媒の分解特性を Table 2 に示す。

#### 2-4 ゼオライト含有触媒使用による経済効果

Plank らは、彼らが開発した新触媒の使用により、石油産業に与える経済効果について 1967 年に Chem. Eng. Progress のシンポジウムで発表している<sup>14)</sup>。その効果は、1) 付加価値の低いコーク、ガスがガソリンになるので、利益が増える。2) コーク、ガスが減少するため、設備投資なしに通油量を増やすことができる。3) そのため、ガソリンの増産が可能になる。4) 原料油の Flexibility が高くなり、安価な原料油の使用が可能になる——など、石油産業は莫大な利益を得ることになると示唆している。

Durabead 5 が 1962 年に発表され以降、ゼオライト含有触媒の使用が、ガソリン製造を主体とする米国の石油産業にいかにか大きく寄与したかは、1968 年には全米の接触分解装置(FCC,TCC を含む)の 90%がゼオライト含有触媒に置換

したことから認めることができる<sup>16)</sup>。

#### 3. ゼオライト含有触媒の特許について<sup>17)</sup>

1960 年に Plank らは、ゼオライト含有分解触媒に関して、3 つの特許を申請しているが、基本特許は USP 3,140,249 であり、1964 年 7 月に特許化されている。この特許は、以下に示す 3 つの基本特性からなる接触分解触媒に関するものである。

(1) 6~12Å の均一な細孔を持つ結晶性アルミノシリケートを用いる。

(2) このアルミノシリケートを無機マトリックスに分散させること。

(3) 複合イオン交換により、全アルカリ量を 1%以下にすること。

この三つの特性は、ゼオライト含有接触分解触媒が開発されて 60 年経過した現在においても、FCC 触媒の基本的な必須条件であり、Plank らの先見性を示している。また、この特許には、Faujasite の合成から行っていることが書かれている。UCC の Breck らが X 型ゼオライトを J. American Chemical Soc. に発表したのは、1956 年であることから、Plank らは直ちにこの材料に目をつけて、Faujasite の合成から実験を進めたと予想される。続けて出された特許 (USP 3,140,251, 3,140,253) には、13X との記載もあり、Y 型ゼオライトを含む多くの合成ゼオライトの利用、さらに詳細な複合イオン交換法、特に RE 交換、などが記されている。いずれの特許も、実施例の多さには驚かされる。

特許の実施例の多さから見て、Plank, Rosinski は極めて短時間に多くの実験を行い、成果を出し、ゼオライト含有分解触媒 (Durabead 5) を 4 - 5 年で完成させている。これは、Plank, Rosinski らの努力・功績はもちろんであるが、工業触媒まで仕上げ、商業運転にまで持ち込んだ当時の Socony Mobil Oil Co. の総合技術力によるものである。

なお、Mobil がゼオライト含有触媒、Durabead 5 を発表した当時、Esso

Research & Engineering(ERE)をはじめ、多くの会社がゼオライト含有 FCC 触媒を開発していた。ERE は 1963 年にゼオライト含有 FCC 触媒を同社の Baton Rouge 製油所の実装置で使用していることを報告している<sup>18)</sup>。また、Davison Chemical Co. は 1964 年にゼオライト触媒(XZ-15)を商業化し、その実績を発表している<sup>19)</sup>。しかし、RE を交換種に使用しているのは Durabead 5 のみであり<sup>20)</sup>、Plank, Rosinski の特許の価値が非常に大きいことを示している。

#### 4. まとめ

Houdry プロセスが商業化されて以降 20 年間、無定形シリカーアルミナ触媒が使用されていたが、ゼオライト含有触媒の出現により、接触分解プロセスは、大きく進歩をした。接触分解の第一の技術革新を Houdry 法の商業化とすれば、流動接触分解 (FCC) は第二の技術革新であり、ゼオライト含有触媒の出現は第三の技術革新とすることがでる。

接触分解プロセスは、触媒の改良(USY, ZSM-5 の使用など)、それに伴うプロセスの改良 (例えば All Riser Cracking) により現在まで、石油精製のニーズに応えた進歩を続けている。

なお、Mobil 社の特許と他の FCC 触媒メーカーとの関係は、大変興味深いので、機会があれば、FCC 触媒の最近の進歩、開示されている触媒調製法も含めて、まとめてみたい。

#### 参考文献

- 1) 西村陽一 触媒懇談会ニュース No.44, 2012
- 2) D. W. Breck, et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5963 (1956)
- 3) D. W. Breck, et al., ibid, 78, 2338 (1956)
- 4) J. H. Bates, USP 2,283,173 (1942)

- 5) C. N. Kimberlin, et al. USP 2,971,903 (1961)
- 6) P. B. Weisz, ACS Symposium Series, 738 p-18 (2000)
- 7) N. Y. Chen, ibid 738, p-39 (2000)
- 8) C. J. Plank, ibid 222, p-253 (1983)
- 9) L. Pauling, Chem. Eng. News, 27 913 (1949)
- 10) P. B. Weisz and V. J. Frilette, J. Phys. Chem., 1960 64 p-382
- 11) C. J. Plank, E. J. Rosinski and W. P. Hawthorne, IEC Prod. Res. Develop., 3, 165-a (1964)
- 12) S. C. Eastwood, et al., 8<sup>th</sup> World Petrol. Congress, 1971 (原報が手元がないので、詳細不明)
- 13) K. M. Elliott and S. C. Eastwood, 27<sup>th</sup> API Meeting at San Francisco, 1962
- 14) K. M. Elliott and S. C. Eastwood, Oil & Gas J., June 4, 1962 p-142
- 15) C. J. Plank and E. J. Rosinski, Chem. Eng. Progress, Symposium Series, 1967, 63, (1967) p-26
- 16) W. F. Arey, O. & Gas J., Jan. 19 1970
- 17) C. L. Plank and E. J. Rosinski, USP 3,140,249, USP 3,140,251 and USP 3,140,253 (1964)
- 18) The Oil & Gas J., April 13, 1964 p-52
- 19) R. W. Baker, et al., The Oil & Gas J. May 4 1964 p-76
- 20) The Oil & Gas J., November 23, 1964 p-40

Table 1 Cracking over Metal-Acid Zeolites(Faujasite)

Sample	Ca-acid	Mg-Acid	RE-Acid
Conversion,vol%	54.3	53.1	65.4
Gasoline,vol%	48.0	48.0	52.3
Butenes,vol%	9.9	8.4	14.7
Gases,wt%	4.0	4.2	6.5
Coke,wt%	2.6	1.5	3.2
Delta advantage over conventional Si/Al			
Gasoline, vol.%	+6.1	+9.3	+7.1
Coke, wt%	- 1.0	- 1.9	- 2.1
Run conditions	(a)	(a)	(b)
LHSV	10	16	16
Cat/oil	0.6	0.38	0.38

Steaming conditions

(a)100% steam for 20 hr. at 1225F, atm pressure

(b)100% steam for 24 hr. at 1200F, 15psig

Table 2 Durabead Types of Catalysts Containing 10% NaX

Samples	Ca-acid(a)	Mn-acid(b)	RE-acid(b)
Gas oil conversion, vol.%	67.9	54.6	61.5
Gasoline, vol.%	54.8	45.4	49.3
Butenes, vol.%	16.4	10.8	15.2
Gases, wt.%	6.5	5.3	6.4
Coke, wt.%	4.5	2.2	2.6
Improvement over silica-alumina			
Gasoline, vol.%	+9.4	+6.7	+5.9
Butenes, vol.%	- 6.2	- 4.0	- 1.3
Gases, wt.%	- 1.8	-1.7	- 1.5

Coke, wt%	-2.0	-1.4	-2.2
-----------	------	------	------

Running conditions : LHSV = 4 ; Cat. Oil = 1.5

(a) 100% steam for 20hr at 1225F, atm. pressure

(b) 100% steam for 24hr at 1200F and 15 psig.