

1-3-1 FCC 触媒

石油の流動接触分解 (FCC: Fluid Catalytic Cracking) プロセスで用いられる FCC 触媒は 40~80 μm の微粒子状に造粒された固体酸触媒である。流動接触分解触媒ともいう。

FCC プロセスは、石油の中でも重たい留分を高温で FCC 触媒と短時間接触させることにより、付加価値の高いガソリンなどの留分に分解するプロセスである。特に残渣油を分解するプロセスは RFCC (Resid Fluid Catalytic Cracking) と呼ばれ、現在広く普及している。また、プロピレンなどの石化原料を得るための有効なプロセス (石化型 FCC) としても、重要性は増してきている。

FCC プロセスでは、分解反応によって触媒上に堆積した炭素質を燃焼除去し活性を回復させるために再生塔を併置し、触媒は反応塔と再生塔の間を循環している。このため、循環に耐え得る高い機械的強度 (耐摩耗性) が求められる。また、触媒再生時の水蒸気を含む高温雰囲気下での触媒劣化を抑制するため、高い水熱安定性が要求される。

FCC のベースとなる接触分解プロセスの原理は、1923 年に Houdry によって構築された。当時用いられていた触媒は活性白土を主体としており、やがて合成シリカ・アルミナ触媒が開発され、さらに 1960 年代に入って合成ゼオライト系触媒が開発された。

現在市販されている FCC 触媒は、ほとんどが Y 型ゼオライト系触媒である。通常シリカ、アルミナ、シリカ・アルミナ、カオリンから成る基材に 10~40% 程度の Y 型ゼオライトを分散させた触媒が用いられている。通常 Y 型ゼオライトは分解活性を持たせるため、ナトリウムイオンをプロトンあるいは希土類イオンでイオン交換して用いられている。近年はゼオライトを一部脱アルミニウムして水熱安定性を改良した Y 型ゼオライト (USY) が主流である。このような触媒は分解活性が高く、ガソリン選択性に優れ、ガスや炭素析出物の生成が少ないなどの利点を有す。

FCC 装置で処理される原料油は、従来、主に減圧軽油 (VGO) であったが、最近では原料の重質化に伴い Ni や V などの金属分やアスファルテン

を多く含む残油留分を処理するケースが増加している。

このため、FCC 触媒は付加価値の高いガソリン、サイクルオイル収率が高いだけでなく、金属分に対する耐性や、水熱安定性が高く、炭素質収率の少ないものが求められる。一方でわが国は電気自動車やハイブリッド車の普及に伴い、将来的にガソリン需要は減少する見通しである。需要構造はさらなる軽質化指向にあるため、需要動向に対応したFCC 触媒の開発が進められている。

1-3-2 水素化分解触媒

水素化分解法は、水素化能と分解能の二元機能を有する触媒を用いて高温高压の水素気流中で原料油を分解するもので、同時に脱硫、脱窒素反応も行われるため、高品質のガソリン、中間留分を選択的かつ高収率で得られる。

水素化分解は当初ガソリン製造に主眼がおかれていたが、近年、減圧軽油からの中間留分の製造が可能となり、さらに残油の水素化分解プロセスも開発が進められている。

水素化分解法は 1956 年にアメリカで最初の商業プラントが完成し運転に入った。水素化分解触媒は固体酸性を有する担体にニッケル-モリブデン等の金属を担持したものが一般的である。当初の触媒担体はアモルファス系のものが使用されていたが、1964 年にはゼオライト系触媒が開発され、水素化分解プロセスの採用がより活発となった。アモルファスおよびゼオライト系両触媒は目的に応じて使い分けられており、現在も触媒改良が進められている。担持金属としては上記以外にタングステン、コバルト、白金等がある。減圧軽油等留出油の水素化分解プロセスには一段式または二段式の固定床装置が用いられている。また、リサイクルを組み合わせたプロセスもある。

輸入原油の性状が将来重質化傾向を示すことが予想されるので重質油を対象としたプロセスならびに触媒の開発が積極的に進められている。残油の水素化分解法は残油の巨大なアスファルテン分子を構成する多環芳香族を分解するために過酷な反応条件を必要とし、かつ残油中にニッケル、バナジウムなどの金属分が多く含まれるため、触媒寿命が短いという本質的な問題点を抱えている。残油の水素化分解触媒には担体の細孔径分布が重要な因子であると考えられる。実装置が稼働しているプロセスとして沸騰床式の H-Oil 法、LC-Fining 法、固定床式の BOC-Unibon 法等がある。残油の水素化分解法はコストもかかり、触媒

も含めてまだ開発途上にあると考えられ、今後信頼性および経済性の高い技術の開発に期待がかけられている。水素化分解技術に要求される今後の課題として、原料油の重質化に比例して増えてくる不純物に耐え、しかも低水素消費型の触媒開発や、省エネルギー型のプロセス開発が望まれる。

(日揮触媒化成株式会社)