

接触分解プロセスおよび触媒の進歩 (2) — 流動接触分解 (FCC) 法の商業化 —

西村 陽一

1. 緒言

前報¹⁾にて、Houdry プロセスの商業化がもたらした革新的な石油精製プロセスについて概説した。1936年に商業化されたHoudry プロセスは、1940年代初めまで高オクタン価ガソリンの需要増加に応える重要な分解プロセスであった。

一方、Houdry プロセスは高オクタンガソリンの製造はできるが、熱分解法に比べてガソリン収率はあまり高くないこと、設備費も高いなどの欠点があった。さらに、Houdry 法の特許実施料は非常に高かった。このため、多くの石油会社は Houdry 法の特許を免れる新しい分解プロセスの検討を進めていた。特に、Jersey 社 (Standard Oil Co. of New Jersey、後の Exxon 社) は 1930 年代から Houdry 法とは異なった接触分解プロセスの開発を進めてきた。1938 年に Jersey 社は、接触分解の開発を行っていた Kellogg, Standard Oil of Indiana, Anglo-Iranian (現 BP), UOP, Texaco, Royal Dutch Shell, I.G. Farben (同社は 1940 年に離脱) の各社とともに、Catalytic Research Associate (C.R.A) を組織して、新しい分解プロセスの開発を進めた。CRA 各社との共同開発により、最初の大型流動接

触分解装置を Jersey 社の Baton Rouge 製油所に建設され、1942 年 5 月に運転が開始された。長年にわたる Jersey 社の開発努力はあったものの、CRA を結成してわずか数年で流動接触分解 (Fluid Catalytic Cracking, FCC) とする革新的な技術が実用化されたことは驚異的な早さであると思う。FCC プロセスがいかに大きな革新的技術であるかは、その後の FCC プロセスの飛躍的な増加、さらに流動床が多くの化学反応プロセスに応用されていることから認められる。また、熱分解における Burton 法、触媒による Houdry 接触分解と異なり、特筆すべきは FCC の開発が、Jersey 社のマネージメントを含めた総合力と CRA の巨大な技術人 (1000 名以上と言われる) が投入されて完成されていることである。石油精製技術において、Houdry の接触分解開発を第一の革新とすれば、FCC は第二の大きな革新である。

FCC プロセス開発の経緯については、C.E. Janig et.al.²⁾, A.A. Avidan et.al.³⁾, J.L. Enos⁴⁾, A. D. Reichle⁵⁾ らによって記されているので、本稿では簡単に記す。FCC プロセスは装置と触媒が車の両輪の用に発展してきたことから、後段で FCC 触媒開発

について記す。

2. 流動接触分解法の開発及び商業化

Jersey 社は 1930 年代後半から Houdry 法とは異なる接触分解法の開発を行い、1938 年にペレット触媒 (Superfiltrol を破砕して使用) 循環式による固定床パイロットを建設、さらに 1939 年に粉末触媒による 100bbl/day のパイロット (Powdered Experimental Catalyst Louisiana, PECLa) を建設した。PECLa は 1940 年に固定床を流動層に、触媒の移送をスクリーフィーダーから Stand pipe, star valve に変更した。ここに、新しい革新技術である FCC の実用化が始まった。多くの新技術の中でも最も重要な革新的技術は、①接触分解触媒への粉末触媒の利用および、流動床の開発・実用化、②スタンドパイプによる粉末触媒の移動²⁾、の 2 点にあると思うので、点について概説する。

① 接触分解へ粉末触媒の利用及び流動層の実用化

1930 年代の後半に、Jersey 社はペレット触媒に比べ、粉体触媒の方がフィードとの接触効率がよく、ガソリン収率が高いなどの利点があることを見出した。

当時、Jersey 社の顧問であった MIT の W.K.Lewis 教授のグループと共同で研究を行い、各種条件における粉体触媒の流れを検討し、触媒が一定以上の流速で分散し、液体のように流動することを見出した。これは、通常の Stokes の法則から離れ、粒子径の異なる粉体触媒中に気体あるいは液体を流すと粒子は液体のように流動し、安定な Dense phase が形成される。小さな粒子は、粒子間力により、大きな粒子の影響を

受け、Stokes の法則より、かなり大きな流速によっても飛散せず流動するこれが認められた。これが、新しい技術革新である流動接触分解 (FCC) 法の始まりであり、その後の流動床による各種の化学反応プロセスの端緒となった。

なお、流動床 (Fluid bed) という言葉は発明家である W. W. Odell の特許 (USP 1,984,380. 1934) に記載されているのが初めてである。しかしこの特許では均一な粒子径のものに適用しているため、Jersey 社は FCC がこの特許から外れると考えていたが、最終的には Odell の特許を取得している。

② Stand pipe, slide valve の採用

ペレット触媒から粉末触媒 (Powdered Catalysts) へ変わっても、触媒移送には困難が伴った。移送は前述のように、スクリーフィーダーで行っていたが、粒子の凝集や、粉化、シール不良など運転に支障をきたしていた。CRA の 1000 人を超える CRA 各社の技術者がこの開発に参加しており、その多くが粉体移送法を検討していた。その結果、流動状態を維持したままデンス相からパイプを通して落下した粉体は、蒸気(原料油)により希薄され、立ち上がり管 (Stand pipe) を上昇することを見出した。このときの駆動力は、粒子密度の高い Dense 相が Stand pipe にて薄められることによる密度の差によるもので、スクリーフィーダーのような可動部分は必要なく粒子は管内を上昇する。この方式は、極めて安定的に粒子を移送することが出来るため、1940 年には、PECLa の触媒移送部分は Stand pipe と "Star" valve (後に Slide valve に変更) に置き換えられ、そのシール

性、slide valve による粉体の制御も良好で運転性に優れていることが認められ、大型の実機の成功が確信された。

③ 最初の FCC 商業装置の運転

Jersey 社は上記の革新的な技術を基に、12,000 bbl/day (後に 18,000bbl/day に増強) の実機をデザインし、直ちに Jersey 社の Baton Rouge 製油所に建設した。第 1 号の FCC(PECLa-1, Model I)装置は 1942 年にスタートアップしている。

流動触媒を使用すると言うまったく新しい技術をわずか数年で商業化にまで持ち込むことができたのは、

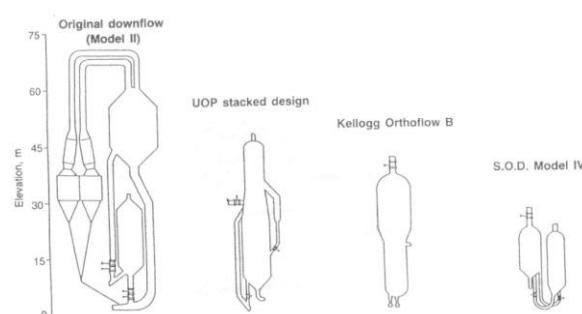
- ① 戦時下で航空燃料が逼迫していたため、急を要していたとはいえ、Jersey 社マネージメントの投資を含めた早い意思決定。
- ② Jersey 社の技術陣を含め、CRA の卓越した各技術者にそれぞれの分野でタスクフォースを定め、上記の 2 つの革新的技術のほか、多くの改良技術 (例えば、サイクロン、ストリッパー、スライドバルブ、生成物の分離、耐火物・使用鋼材の軽量化など) が同時並行で進み、商業化に結びつけたこと。
- ③ 膨大な特許調査により、微小粒子触媒による連続接触分解法が新規技術であることを確認したこと (高い Houdry の特許使用料を回避することも大きな開発のインセンティブになっている)。

FCC は触媒を含めて多くの改良が進められ、Model-1 がスタートして、70 年を過ぎた現在も石油精製の中核精製装置として活躍しており、FCC がいかに大きな革新技術であったかを示している。特に、微粒子触媒を流動させること、および、その移送にスタンドパイプ用いる FCC のコ

ンセプトは、現在も変わりはない。

その後の進歩の一例として、1943 年から 1953 年までの 20,000bbl/day FCC 装置の高さを比較した図を下に示す。

(A.A.Avidan. Oil & Gas J. 1990. 1. 8, p-38 Fig.10 より引用)。



3. FCC 触媒の開発及び進歩

前報 (触媒懇談会ニュース) に記したように、接触分解に触媒を使用する試みは、1915 年の Mac Afee の $AlCl_3$ を用いることから始まり、100 年近くの間大きな進歩をしている。Houdry により酸性白土触媒を利用した接触分解が実用化されて以降の触媒の変遷については、触媒懇談会ニュース (2011 年 5 月発行、表 1) に記したので、ここでは、FCC の発展に大きく寄与した合成シリカアルミナ流動触媒の開発、および固体酸の発現機構、について記す。

シリカアルミナ触媒の合成

最初に Houdry が使用した天然の白土触媒は、組成が一定ではない、触媒毒である鉄やマグネシウムを含有するため、活性劣化が激しい。また再生時の熱による、表面積の減少が著しいことなどから、Houdry、Jersey 社をはじめ、前述の CRA グループ各社は合成触媒の検討を行っていた。

Jersey 社は 1930 年代後半から Davison

社と共同で、シリカアルミナ触媒の合成研究を行っていた。また、Socony Vacuum(後の Mobil)社は移動床式接触分解(Thermoform Catalytic Cracking, TCC)用粘土触媒ペレットを自社で製造を行っていた。

一方、UOPは1930年代の初めから、自社で開発中であった固定床接触分解装置に使用するビード触媒の研究を行っていた⁶⁾。当初は、最も高活性であった Superfiltrol (硫酸処理を行った処理を行った粘土鉱物)を研究していたが、1930年代中ごろからこれに代わる合成シリケートの研究を進めていた。この間、接触分解に良い触媒は、不純物、特にアルカリの除去が重要であることを見出した。1937年に硫酸アルミニウムと水ガラスの共沈法触媒(Co-precipitated catalyst)の特許(USP 2,282,922)を申請、さらに、同年末に、シリカヒドロゲルにアルミナを沈着させた触媒(Precipitating hydrous alumina on the silica、後沈着法)がよりアルカリ除去に有効で、活性も高いことを見出し、特許化(USP 2,229,353, USP 2,285,314)した。この製造法はその後の FCC microsphere beads シリカアルミナ触媒の工業的製法になっている。USP 2,229,353 から抜粋した分解特性を表1に示す。

表1 USP 2,229,353 からのアルカリの有無による分解活性の比較

	触媒A ^{*1}	触媒B ^{*2}
反応温度(F)	905	915
ガソリン収率(Vol.%) ^{*3}	28.1	18.9
オクタン価(MON)	75.3	71.0
未反応ガスオイル(Vol.%)	65.9	80.0

*1: 後沈着法による試料 (Example I Run #1)

*2: 共沈着法による試料 (Example V Reu#1)

*3: End point 400°

シリカアルミナ触媒に関して、UOPは自社で FCC 触媒を製造するとともに保有する特許、製造ノウハウのライセンスを触媒製造会社 (American Cyanamid Co., Davison Chemical Corp., National Aluminate Corp, 触媒化成など) などに加え、各社は無定形シリカアルミナ FCC 触媒を製造してきた。

シリカアルミナ触媒の固体酸性^{6), 7)}

1935年から合成触媒の研究開発に携わってきた UOP の C. L. Thomas らは、アルカリなどの不純物除去した多くの粘土鉱物触媒および合成無機酸化物触媒により種々の反応を調べ、シリカアルミナは低温では示さなかった活性を高温では強酸触媒と同じように働くことを見出し、High Temperature Acid と呼んだ。ここに、固体酸の考えが初めて出てくる。

Thomas は天然・合成を含め、シリカアルミナが酸特性を持つについて、以下のような考察を行っている。

- I SiO₄中の Si を Al で骨格同型置換させることにより AlO₄四面体が生成する。
- II 3配位の Al が 4個の酸素と結合するため生ずる AlO₄四面体の電荷不足をアルカリ等の陽イオン(Na⁺, K⁺など)で補い安定化させる。
- III その陽イオンは交換性であり、酸処理あるいは NH₄によるイオン交換により除くことができ、アルカリを除いた試料は加熱することにより酸特性を示

す。

- IV 原料油中に塩基性物質を含ませると直ちに失活する。
- IV シリカ-アルミナの酸特性が、酸洗浄などにより残った酸によるのではないことを、アルカリの無い原料 (ethyl silicate と aluminium isopropoxide) で沈殿させた試料で調べ、加熱により酸性を示すこと確認した。

これらの結果を基に、前述のシリカ-アルミナの特許をはじめ、多くの特許を出願している。当初は、後沈着した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルからビードを製造することになっていたが、CRA の流動接触分解プロセス開発の結成に伴い、ゲルを噴霧乾燥器により micro sphere beads 化して FCC 触媒製造技術となった。

その後、固体酸特性及びその反応特性については、B.S. Greensfelder et. al⁸⁾をはじめ多くの研究者により調べられ、1960年代の C. J. Plank⁹⁾らによるゼオライト触媒に発展していくが、シリカアルミナが強酸にも匹敵する酸性があることを認め、またカルボニウムイオン機構の生成など、Thomas ら UOP の研究者の深い洞察力によるもので、敬服にあたいする。

4. まとめ

本稿では、流動接触分解(FCC)の開発について要約したが、舌足らずになっているところが沢山ある。特に、機器関係の説明については専門外であることも含め、十分

な説明になっていないことをお詫びする。

次稿では、第三の技術革新であるゼオライト触媒の開発及びその進歩、さらに最近までの FCC プロセスの進歩について記す予定である。

参考文献

- 1) 西村陽一、触媒懇談会ニュース、No.40, 3月 2012年
- 2) C. E. Jahnig, H. Z. Martin, and D. L. Campbell, ACS Symp. Series 222, p-374 (1983).
- 3) A. A. Avidan, M. Edwards and H. Owen, Oil & Gas J., Jan. 8, (1990) p-33.
- 4) A. D. Reichle, Oil & Gas J., May 18, (1992) p-49.
- 5) J. L. Enos (加藤、北村訳) “石油産業と技術革新”幸書房、昭和 47年 2月発行。
- 6) C. L. Thomas, ACS Symp. Series 222, (1983) p-241.
- 7) C. L. Thomas, Ind. Eng. Chem., 41 (1949) p-2564.
- 8) B. S. Greensfelder, H. H. Voge & G.M.Good, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) p-2573.
- 9) C. J. Plank, ACS Symp. Series 222, (1983) p-253.

西村陽一 (元触媒化成工業(株))