

《解 説》

ゼオライト触媒について

—特に工業触媒としてのゼオライト—

触媒化成工業(株)

西 村 陽 一

1. 序 論

1940年代から接触分解に関する研究を行っていたMobilの研究者達は、合成ゼオライトの吸着特性に注目すると共に、触媒としての研究を行ない、Ca交換X型ゼオライトがパラフィンの分解及び異性化に強い活性を有することを見出した。その後、X型あるいはY型ゼオライトを中心とする触媒作用に関する研究が世界中で行なわれ、触媒化学の基礎・応用の両面でゼオライトの果たしてきた役割は極めて大きい¹⁾。

実用面でもゼオライトは、接触分解用はもちろん種々の炭化水素交換プロセスに広く用いられている。

近年、ZSM-5に代表される高シリカゼオライトあるいはリン酸アルミニウム系ゼオライト等の新しいゼオライトが発表された。これらのゼオライトがもつ新しい特性は、新しい工業プロセスの展開を予測させるに充分であり、今後ゼオライト触媒の急激な発展が期待されている²⁾。

すなわち、X型・Y型ゼオライトの触媒への利用を第一の時代とすれば、ZSMをはじめとする新しいゼオライトの出現は、第二のゼオライトの黄金時代を築くものと考えられる。

ゼオライトが工業触媒として利用されている現状を表1に示した³⁾。最も広く、かつ多量に使用され

ているのは、接触分解・水素化分解を含めY型ゼオライトであるが、MTG (Methanol to Gasoline) プロセスのように、ZSM-5等の新しいゼオライトを用いたプロセスも続々と発表されている。

ゼオライト触媒については、すでに多く報告されているが、本稿では現在広く用いられているY型ゼオライトを中心に、工業触媒としてのゼオライトについて概説する。

2. 触媒として必要とされる因子

ゼオライトの触媒としての機能は、よく知られているように、その特異な形状選択性と固体酸性によって代表される。工業触媒としては、この基本特性の他に触媒の寿命あるいは苛酷度(Severity)、活性・選択性等を支配する因子としてのゼオライトの純度・結晶化度また交換イオン種・交換率、あるいは修飾等を検討しなければならない。また、触媒としてゼオライトのもつ固体酸性・形状選択性を十分に発揮させるため、ゼオライトならびに触媒の物性を、それぞれの反応・要求事項との関連で検討しなければならない。

1) 形状選択性について

図1に吸着分子の大きさ・形状と、それらの分子の各種ゼオライト細孔内部への入り易さ(Accessibility)との関係を示す⁴⁾。ZSM-5はA型とY型の中間の細孔をもち、*m*-キシレン以上の大きな分子は細孔内部へ入ることが制約される。当然、反応物・生成物の両方が制約されるので、キシレンの異性化で*p*-キシレンを選択的に生成する特異な触媒反応が可能となる。また、普通ならコークの前駆体である多環芳香族も吸着されないため、コーク生成は極めて少ない。

一方、Y型ゼオライトでは、トリメチルベンゼンまで吸着されるが、さらに大きなアスファルテンなどは吸着されない。そこで種々の目的に対してY型

表1 ゼオライト触媒を用いる工業プロセス

プロセス	ゼオライト	年間使用量(自由圏のみ, 推定) t/Y
接触分解	RE-Y, H-Y	22000
水素化分解	Pt, Pd or W-Ni, Mo-Co担持X, Y	1000~1200* ¹
石油化学用	Y, ZSM-5他	200~400* ¹
NO _x 還元	Mordenite	100~200* ¹

*¹ Inventoryを含む

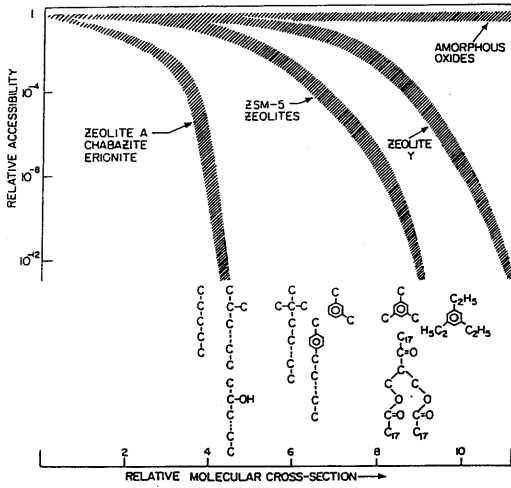


図1 各種ゼオライトと吸着分子との関係

よりさらに孔径の大きいゼオライトの合成が期待されている。

2) Si/Al モル比

Si/Al モル比は、固体酸性・吸着特性・耐水熱性等ゼオライトのすべての重要な特性に関連する。ZSM-5及び脱アルミニウムモルデナイトについてAl含有量と水分吸着の関係を図2に示した。Alの減少に伴って、疎水性が増し、炭化水素などの非極性物質の吸着力が増大する。

高シリカゼオライトは、耐熱性・耐酸性が高いことがよく知られている。ZSM-5やモルデナイトは、

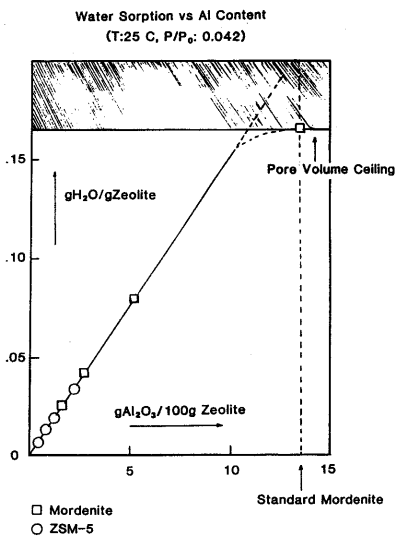


図2 SiO₂/Al₂O₃ 比の異なるMordenite, ZSM-5の水分吸着特性

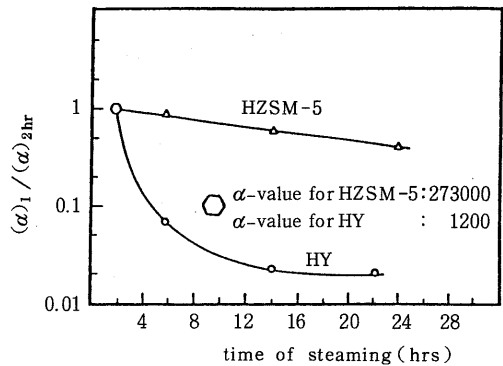
1000℃近くまで安定であるのに対して、Y型ゼオライトは、800℃以上の長時間加熱処理により構造破壊が起こる。同じY型でもSi/Alモル比の高いほど耐熱性は高い。特に水熱処理による構造破壊は、Si/Al比が高いほど抑制される。

表2はX型・Y型ゼオライトが空気・水蒸気雰囲気中で加熱処理を受けた時の結晶残存率を示したものである。水蒸気雰囲気下では、脱アルミニウム反応が起こりやすく、低温で構造破壊が起こることがわかる。また、*n*-ヘキサンの分解活性に及ぼす水蒸気雰囲気での加熱処理(スチーミング)の影響を図3に示した⁶⁾。耐水熱性の低いHYでは、構造破壊に基づく活性低下がHZSM-5に比べて著しい。

Y型ゼオライトは、通常の製造法ではSi/Al比が2.5前後である。そこで、よりSi/Al比の高いゼオライトの合成が試みられている一方、通常のY型ゼ

表2 XおよびY型ゼオライトの耐水熱性

SiO ₂ /Al ₂ O ₃ RATIO	STRUCTURAL MAINTENANCE PERCENT OF ORIGINAL CRYSTALLINITY		
	2.7	4.2	5.2
HEATED IN AMBIENT AIR			
16 HRS AT 1400 F	0	100	100
2 HRS AT 1500 F	0	90	100
16 HRS AT 1500 F	0	0	75
HEATED IN 1 ATM STEAM			
1 HR AT 950 F	57	100	100
24 HRS AT 950 F	24	100	100
16 HRS AT 1200 F	0	43	73



α: *n*-ヘキサンの分解活性

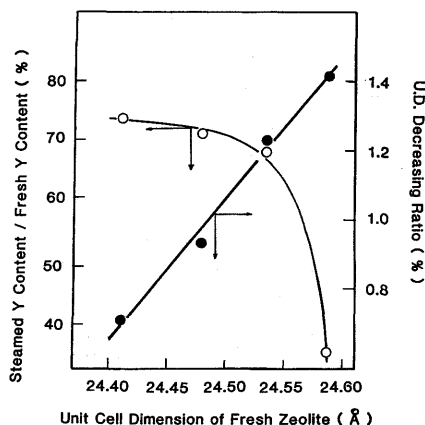
図3 H-YとZSM-5のスチーミング処理による分解活性の変化

オライトを種々の方法で脱アルミニウムして、いわゆる、Ultra Stable Yとすることが知られている。その方法は次のようである。

- (1) EDTA抽出
- (2) 鉍酸処理
- (3) 熱水処理(高温での水蒸気処理)
- (4) SiCl₄処理

最も代表的なUS-Yの製法は、十分にNH₄⁺交換したY型を500~600℃で水蒸気処理を行なう上記(3)の方法である。また、焼成-NH₄⁺交換をくり返すことにより、Si/Al比が100のY型ゼオライトが得られることも知られている³⁾。

US-Yの特徴は、耐熱性・耐酸性が大きいことのほか、Alの脱離減少による固体酸性の変化と骨格の構造がわずかに変化するため、通常のY型ゼオライトとは異なる細孔、特にMacro Poreが出現することである。種々の条件でスチーミング処理し、US-Y化したゼオライトをさらに高温でスチーム処理した場合の結晶残存率及び単位格子定数^{*1}の変化を図4に示す。Si/Al比が小さい方が水熱処理による脱アルミニウム率が高く、単位格子定数の減少、結晶破壊が著しい。また、HY・US-Y・酸で処理し、アルミニウムを除いたHUS-Yの物性を図3に示した⁷⁾。脱アルミニウム処理により外部表面積



Steaming Condition : 770 C, 6 hrs 100% Steam

図4 Y型ゼオライトのUDとスチーム処理による結晶度の変化

*1 Y型ゼオライトのSi/Alモル比は、単位格子定数(Unit Cell Dimension Å)で表わされ、Si/Al比が大きくなれば単位格子定数は小さくなる。

表3 H-Y, US-Y, HUS-Yの細孔構造

	H-Y(4.8) ²⁾	US-Y	HUS-Y(9.9) ¹⁾
Va-t Method ³⁾			
SA _t ⁴⁾ m ² /g	813	621	731
SA _{int} ⁵⁾ "	735	538	605
SA _{ext} ⁶⁾ "	78	83	126
Mean P.D. Å	17	20	22

- 1) Acid Treated US-Y
- 2) SiO₂/Al₂O₃
- 3) From BET isotherm
- 4) 全表面積
- 5) 内表面積
- 6) 外表面積

(SA_{ext})が増加すると共に、平均細孔も大きくなっている。また、US-Y化により酸量・酸密度が減少し、Lewis/Brønsted比が大きくなることが知られている⁸⁾。

3) 交換イオン種・不純物の影響

触媒としてゼオライトを用いる場合、通常Naイオンを多価陽イオンで交換するが、この交換イオン種・交換率により固体酸性が違い、ひいては、触媒の活性・選択性・寿命等に影響を及ぼす。

表4から接触分解に用いられるY型ゼオライトとしては、耐水熱性の高いRare Earth交換Yが適していることがわかる。また、RE-YとH-Yでは固体酸性が異なるため、接触分解反応で生成するガソリンのオクタン価がそれぞれ異なることも報告されている⁹⁾。

ゼオライトの残存Naイオンは、その耐熱性に大きな影響を及ぼす。図5にSiO₂/Al₂O₃比が4.8のYゼオライトをそのまま、あるいはUS-Y化し、それらを、各20%添加したFCC触媒について、触媒中のNa₂O含有量とスチーム処理を行なった後のゼオライト結晶残存率の関係を示した。US-Yでは、Naに対して比較的安定であるが、通常のY型では、Na₂Oが増加するとゼオライト構造が著しく破壊されることがわかる。

表4 分解活性に及ぼす交換イオン種の影響

ZEOLITE TYPE	CRACKING ACTIVITY VOL% CONVERSION	
	FRESH	STEAMED
H-Y	93	50
Ca-Y	78	40
Mg-Y	83	40
RE-Y	84	70

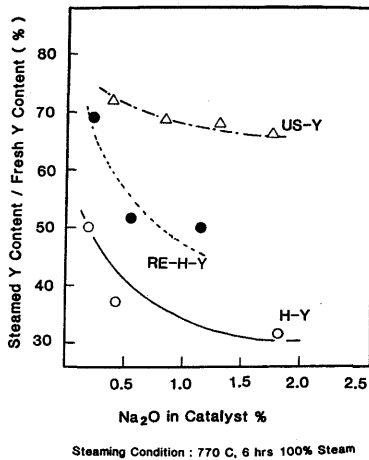


図5 各種Y型ゼオライトに対するNa₂Oの影響

3. ゼオライトを用いた工業触媒

表1に示したように現在ゼオライト触媒が最も多く用いられている工業プロセスは、石油の接触分解(FCC)である。ZSM-5を用いるプロセスについては、すでにMobil社によって多数発表されているので、ここではFCC触媒・水素化分解触媒用ゼオライトについて述べる。

1) FCC触媒

流動接触分解(FCC)は、灯軽油以上の重質油を分解しガソリン等の軽質油を得るプロセスで、石油精製において最も重要なプロセスの一つとされている。図6にプロセスの概要を示す。平均粒径60μの触媒はRiser Reactorで原料油を分解し、再生塔で燃焼再生され、Reactorに戻る循環をくり返す¹⁰⁾。

ゼオライトの優れた触媒活性が見出されてから、それまで用いられていた無定形シリカアルミナ触媒に代わり、ゼオライト触媒が広く用いられるよう

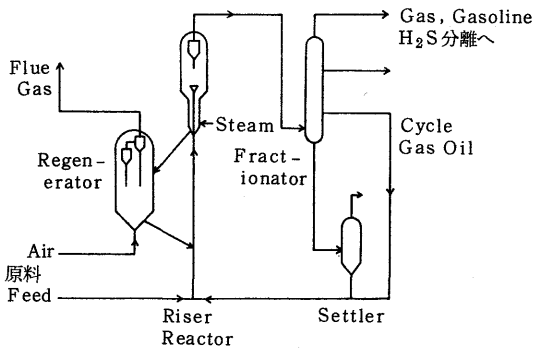


図6 FCCプロセスの概要図

になった。ゼオライト触媒の特徴は、高活性で、ガソリン選択性が高く、かつ耐熱性、耐メタル性に富むことである。

特に、近年原料油の重質化に伴って、FCC触媒におけるゼオライトの役割は、極めて高く評価されている。これらの詳細は、すでに報告されているので、今後問題となる重質油を処理するFCCを取り上げ、重質油中のメタルと触媒、特にゼオライトとの関係を述べる。

重質油中のメタル(Ni, V)は、触媒上に沈着し活性劣化の原因となる。特にバナジウムは、Y型ゼオライトと結合しゼオライト結晶を破壊する。このため、耐メタル性の高いFCC触媒の開発が重点的に進められている。

RE-Yにバナジウム及びニッケルを含浸させ、種々の雰囲気中で加熱処理した場合の結晶残存率を図7に示す¹¹⁾。ニッケルはあまり大きな影響を及ぼさないが、脱水素活性を増し水素発生量を増加させる。これに対して、バナジウムでは、図に示されるように、著しい構造破壊がみられる。バナジウムはゼオライトと共融化合物を作り、ゼオライト結晶を破壊すると言われている。しかし、一方、RE-YとH-Yでは、バナジウムとの反応が異なることも報告されている。図8は、H-YまたはRE-Yを含むFCC触媒にメタルを含浸させ、スチーミング処理した時のメタルの分散をX-ray M.A.で調べた結果である。RE-Yの場合には、バナジウムがRE-Y(LAで表示)の分布と一致しているが、H-Yの場合には、バナジウムが触媒上に均一に分散していることがわかる。このことはH-Yでは、バナジウム-ゼオライトの相互作用がRE-Yの場合に比べて小さいこ

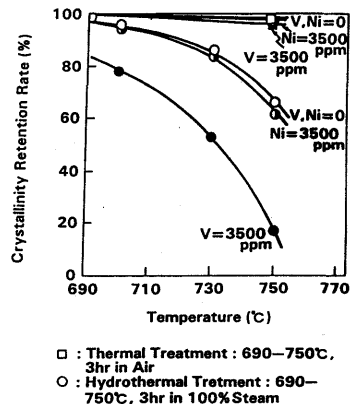


図7 RE-Yの水熱安定性に及ぼすメタル沈着の影響

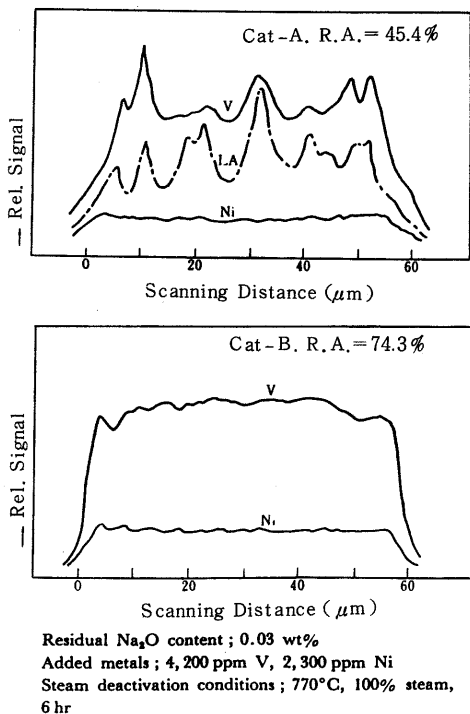


図8 RE-Y (CAT-A), H-Y (CAT-B) 触媒中のメタル分布

とを示す。また、メタル沈着による活性劣化(図中 R.A.(%)=Relative Activityで示してある)も H-Yの方が小さく、バナジウムによる結晶破壊が少ないことを示している¹²⁾。

バナジウムによるゼオライトの結晶破壊にはNaも悪い影響を及ぼすので、FCC触媒のNaをできるだけ少なくすることと共に、原料油中のNa, K等も除去することが必要である。

2) 水素化分解触媒

水素化分解は、接触分解と並んで重質油の軽質化プロセスとして重要である。ZSM-5を用いるMobil社のDewaxingも選択水素化分解の一つである。水素化分解触媒は、無定形シリカアルミナのような固体酸にMoあるいはWのような水素化能を有するメタルを含有させたものとゼオライト系触媒とに分けられる。その使用量は、MDDW等を除いて自由圏では2500 tonで、ゼオライト系触媒がその半分を占めるとみられる¹³⁾。

ゼオライト触媒の特徴は、表5に示すように、ガソリンの生成率が高く窒素被毒に強いことであるが、水添能が低いいためPtあるいはPd担持Y型が用いられている。表6にシリカアルミナ触媒とゼオライ

表5 水素化分解触媒としてのゼオライト

1. 無定形固体酸触媒との比較
 - (1) 酸量が多いため、分解活性が高い。
 - (2) ガソリン収率が高い。
FLEXIBILITY大。
 - (3) 窒素・硫黄に対して強い。
 - (4) 核水添が少ない(水素消費が少ない)。
2. 問題点
 - (1) 細孔による制限。
 - (2) 水素化能の検討。

表6 シリカアルミナとゼオライト触媒の分解活性

Cracking Rate Constant at 900 F
(2 min On-Stream Instantaneous Value)

reactant hydrocarbon	Si-Al	REHX	k_{REHX}/k_{SiAl}
$n-C_{16}H_{34}$	60	1000	17
<chem>Cc1ccc(C)cc1</chem>	140	2370	17
<chem>Cc1ccc(C)c1</chem>	190	2420	13
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	205	953	4.7
<chem>C1=CC=CC=C1</chem>	210	513	2.4

T. Yan,
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1983, 22,
154-160

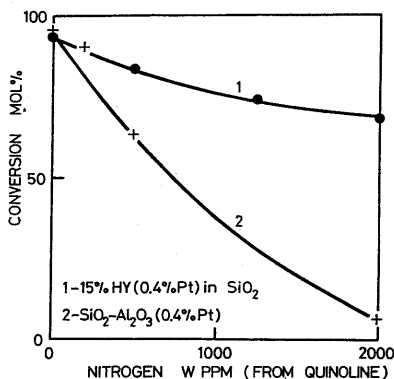


図9 水素化分解触媒におよぼす窒素の影響

ト触媒の分解活性を比較して示した¹⁴⁾。また、キノリンによる窒素被毒の分解活性に及ぼす影響を図9に示す。

近年、灯軽油等の中間留分の需要増加や原料油の重質化等、水素化分解に対する要求も多様化しているため、ゼオライト触媒と無定形触媒、あるいは、脱硫触媒との組み合わせ、またはゼオライト種・量の変更等が盛んに行なわれている。これらの成果は明らかではないが、各方面で新しいゼオライト触媒の開発が活発に進められているとみられる。

4. 今後の問題

ZSM-5を含めた高シリカゼオライトの工業的利用は、今後更に開発されると予想されているが、Y型ゼオライトについても、1) 細孔構造(Macro Pore)の制御、2) 結晶粒子径の制御、3) 固体酸制御、等のほかさらに、4) US-Yを含めたModification等多くの開発課題が残されており、新しい工業プロセス用触媒の開発が期待されている。

文 献

- 1) 例えば、原 伸宜・高橋 浩編，“ゼオライト—基礎と応用”講談社サイエンティフィック，(1975)。
- 2) F. N. Fagan, “Commercial Use of Mobil ZSM-5 Technology” at the 26th Annual Meeting of The Japan Petroleum Institute. (1983).
- 3) (株)ダイヤリサーチ，“ゼオライト触媒”(1984)他。
- 4) S. L. Meisel, “Zeolite Catalyzed Petroleum and Chemical Conversion Processing”(1982), ACS and Chem. Ind. Eng. Soc. of China Joint Meeting
- 5) P. B. Weisz, Presentation to Japan Petroleum Institute, May 9, (1983).
- 6) I. Wang et al., J. Catal., **60**, 140 (1979).
- 7) 高橋 浩，“水素化分解用ゼオライト触媒開発の基礎研究”(1982)。
- 8) 触媒化成技報Vol.1, No.1 (1983)。
- 9) Dutch Patent Appl. NOA 7904493
- 10) FCCプロセスおよび触媒については、例えば石油学会編“石油精製プロセス”(1979)参照。
- 11) 増田立男他，石油学会誌，Vol.26, No.1, 19 (1983)。
- 12) 増田立男他，石油学会誌，Vol.26, No.5, 344 (1983)。
- 13) Oxenham Tech. Assoc. Inc., “Hydrocracking Catalysts Markets and Technology”(1983)。
- 14) T. Yan, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 1983, **22**, 154~160。

《お知らせ》

第11回 C₁ 触媒化学研究会 ゼオライト触媒—発展と展開

主催 触媒学会C₁化学委員会，ゼオライト研究会
日時 10月12日(金) 10:00~17:00
会場 上智大学7号館特別会議室
(国鉄中央線，地下鉄丸の内線四ツ谷下車)
講演

1. ゼオライト類似無機化合物の展望
(無機材研) 遠 藤 忠
2. ゼオライト触媒—最近の話題から
(東工大理) 八 嶋 建 明
3. 重質油研究とゼオライト
(丸善石油研究所) 俵 欣 也
4. 低級オレフィン合成とゼオライト
(化技研) 高 谷 晴 生

5. 新燃料油合成とゼオライト
(出光興産中研) 杉 本 道 雄
6. 軽質留分転換技術とゼオライト
(日揮衣浦研) 松 岡 誠 一
7. 総 括

参加費 主催学会会員 3,000円，学生会員 1,000円
非会員 5,000円(当日会場にて申し受けま
す)

連絡先 〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1
東京工業大学理学部化学科 八嶋建明
電話(03)726-1111 内線2236