

《解 説》

# 工業触媒としてのゼオライトの発展

西 村 陽 一

元触媒化成工業(株)

1960年代に陽イオン交換X, Yゼオライトの触媒活性が発見されて以降, ゼオライトは広く工業触媒として使用され, 石油精製, 石油化学の触媒として技術革新を進めてきた。最近, MCM-41, CIT-1, MCM-22など大口径ゼオライトあるいはメソポーラスマテリアルが合成され, 新しい機能性触媒として期待されている。本総説では, これまでのゼオライト触媒の進歩について記すとともに, 最近のゼオライト触媒のトピックスについて記す。

## 1. 序 論

1950年代の初めに, UCC, Linde Div.のBreckらによって, 水ガラス, アルミン酸ソーダなどの化学薬品を原料としたゼオライトA, およびXが合成され<sup>1,2)</sup>, ゼオライト工業が始まった。特にゼオライトAは, 天然には存在が認められない結晶構造の合成ゼオライトであり, その吸着特性, イオン交換特性は“Molecular Sieves”として脚光を浴びた。1960年, Rabo<sup>3)</sup>, Weisz<sup>4)</sup>らにより相次いでイオン交換あるいは貴金属担持したゼオライトXの触媒活性が報告され, 触媒としての合成ゼオライトが着目された。その後現在に至るまで, ゼオライトは触媒, 吸着材, イオン交換体として化学産業を始め, 環境, 生活関連などの最重要な材料の一つとして基礎・応用を含めて発展して来た。特に, 触媒に関しては, 広い分野で研究開発が進められ, 工業的に多くの技術革新を生んで来た。また, ゼオライト化学に関する研究は, NMR, 赤外吸収, HRTEMを始めとする微細表面構造解析手法の進歩とともに, 触媒化学の発展に大きく寄与してきた。

最近, VPI-5<sup>5)</sup>を始めとして, UTD-1<sup>6)</sup>, CIT-5<sup>7)</sup>, さらにMCM-41<sup>8)</sup>, FSM-16<sup>9)</sup>などの大口径ゼオライトあるいはメソポーラスマテリアルが合成され, またメタロシリケートを始めとする修飾ゼオライトに関する多くの研究が報告され, 新しい機能を持つ触媒として着目されている。さらに繊維状ゼオライトであるFTS-1<sup>10)</sup>など興味ある物質が合成され, 今後の新しい触媒として期待されている。

ゼオライト触媒に関しては基礎, 応用を含めて,

解説, 成書が多く発表されているので, 本稿では, 工業触媒として最も多くゼオライトが使用されている石油精製, 石油化学の分野におけるゼオライトについて, これまでの進歩の概略, および今後の展開について記す。

工業触媒としてのゼオライトは次に示すような形で進歩してきた。

①すでに触媒として使用されているゼオライトの改良, 修飾による進歩

例-FCC, 水素化分解触媒などに使用されているY型ゼオライト

②新しいゼオライト触媒による新プロセスの開発  
例-MCM-22によるベンゼンのアルキレーション<sup>11)</sup>  
SAPO-11による異性化脱ろ<sup>12)</sup>

③古くから知られているゼオライトの新プロセスへの応用

例-βゼオライトによる水素化分解脱ろ<sup>13)</sup>

Ferrieriteによる軽質オレフィンの骨格異性化<sup>14)</sup>

④触媒マトリックスの改良,  
工業触媒開発の観点から見ると, ④項“マトリックスの改良”は, ゼオライトの特性を十分に引き出すとともに, 原料, 生成物の拡散, 物理的強度など, 工業触媒として大変重要であるが, 本稿では割愛し, ゼオライトを中心にこれまでの進歩を概説する。

## 2. 工業触媒として使用されているゼオライトの現状及び展望

BreckらによるA型ゼオライトの合成以降1998年まで, International Zeolites Association (IZA)のStructure Committeeで認められたゼオ

ライトの種は108に上っている<sup>15)</sup>。また、Mobil社のDegnan Jr.は、1960年以降1995年までの新規ゼオライトの米国特許状況を調べている<sup>16)</sup>。その報告によれば、構造が異なるとの概念で特許に登録された総数は120件以上に達している。Degnan Jr.の報告による5年ごとの特許登録状況を図1に示す。1970年代にZSM-5が発表されて以降、有機テンプレートを使用した新しい構造のゼオライトが続々と合成され、特許化されている。

興味ある特性を持った多くの結晶構造の異なる新しいゼオライトが合成されており、石油精製、石油化学、有機合成など、多くの反応の触媒として利用研究が進められているが、工業触媒として大量に使用されているゼオライトの種類はそれほど多くない。表1に石油精製、石油化学に工業触媒として使用されている代表的なゼオライトとその細孔構造を示す。また、図2に石油精製、石油化学におけるゼオライトを使用した代表的なプロセスを開発年代順に示す。接触分解、ZSM-5による触媒反応など、ゼオライト触媒を利用したこれらのプロセスは、Mobil社により開発されたものが多い。ZSM-5を始めとする多くのゼオライトの合成も含めて、ゼオライト触媒の技術開発はMobil社が中心的に、かつ精力的に進めて来たことから、ゼオライト触媒開発の分野における同社の寄与は大変大きい<sup>17)</sup>。ゼオライト触媒のなかで最も大量に使用されているのは、接触分解(FCC)、水素化分解触媒に使用されているY型ゼオライトである。その年間生産量は20万トン前後と見られる。次に多く使用されているのは、MFI型ゼオライト(ZSM-5)であるが、その生産量は数千トンのオーダーである。一方、モルデナイトや、L型ゼオライトなどの生産量は不明であるが、使用されているプロセスの規模、基数から見て、あまり多くない。

石油精製、石油化学の分野では、最近のニーズあるいは予想される需要構造の変化に対応して、以下に示すような反応に対して、多くのゼオライト触媒が検討されている<sup>18)</sup>。

- (I) 芳香族炭化水素のアルキレーション(HZSM-5, MCM-22, など)
- (II) n-ブテンの骨格異性化(HZSM-5, Ferrierite, SAPOなど)
- (III) アルケンのオリゴマリゼーション

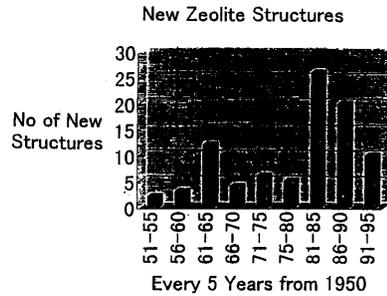


図1 結晶構造の異なる合成ゼオライトの米国特許登録状況

表1 工業触媒として利用されているゼオライト

名称	IZA Type	細孔構造			製造特許発行年
		酸素員環	細孔(Å)*1	細孔次元	
Mordenite	MOR	12	6.5×7.0	2	1961
		8	2.6×5.7		
Faujasite (X, Y)	FAU	12	7.4×7.4	3	1964
Zeolite L	LTL	12	7.1×7.1	1	1965
Zeolite β	BEA	12	6.0×7.3	3	1967
ZSM-5	MFI	10	5.6×5.3	3	1973
		10	5.1×5.5		
Ferrierite	FER	10	4.2×5.3	2	1976
		8	4.8×3.5		
SAPO-11	AEL	10	6.3×3.1	1	1984

\*1 細孔径はAtlas of Zeolite Structure Typeによる。

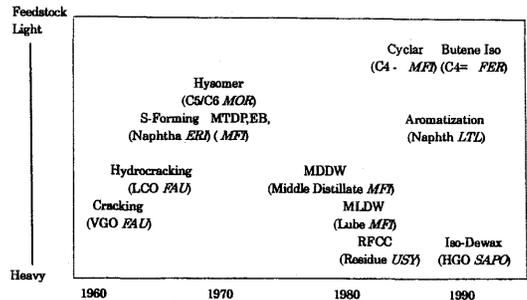


図2 ゼオライト触媒を使用した石油精製、石油化学プロセス

(IV) FCCにおけるC3, C4オレフィンの増産  
 これらの中で、(I)(II)については詳細を別章にて記すが、すでに工業規模で使用されているゼオライトもあり、今後更に重要な触媒として発展する期待が持たれている。

### 3. ゼオライト触媒の進歩

工業触媒の開発は、プロセス・原料・活性・選択性・寿命などにより最適化が行われる。さらに触媒

価格、再生などを含めたトータルの経済性をベースとして総合的な触媒改良が進められる。ゼオライトを活性種とする触媒においては、ゼオライトの改良とともに、当然マトリックスの改良も同時に進めることが重要である。

代表的な工業触媒として利用されているゼオライトは、前述のように、流動接触分解(FCC)触媒および水素化分解触媒に用いられているY型ゼオライトと、水素化脱ろうを始めとする各種石油精製、石油化学に用いられているZSM-5の二種であることから、これらの工業触媒としての進歩を記す。

**FCC触媒に使用されるY型ゼオライトの進歩**

FCC触媒へのゼオライトの使用は、プロセス、マトリックスの改良と相俟って、ガソリンの飛躍的な増産から重質油処理まで、石油精製の大きな技術革新を進めてきた。開発以来30数年経過した現在も、FCC触媒は最も重要な工業触媒の一つとしてゼオライト・マトリックスの両面での改良が進められている。ゼオライトを含めたFCC触媒の特性に関しては、多くの報告<sup>10)</sup>があるので、ここではゼオライトの進歩の経緯に関して簡単に記す。

これまでのY型ゼオライトの進歩を図3に示す。1960年代の始めに、MobilのPlankらによって開発されて最初のゼオライト含有接触分解触媒では、Ca-交換X型ゼオライト(UCC, Linde社製10X)が使用された<sup>20)</sup>。その後、直ちに、耐水熱性の高いREH交換Yに変更され、現在のUltrastable Y(USY)に至っている。

ガソリン収率が高いゼオライト含有触媒の使用は、新たな設備投資なしで、ガソリン増産を可能にし、石油精製の業績に大きく寄与した。1980年代に入り、USYが経済的に製造されるようになり、原料油も当初のVGO(留出油)からより劣悪な残油処理を可能にし、FCCを重油の需要減少に対応した最も重要な軽質化プロセスとした。

接触分解に利用されているY型ゼオライトの進歩は、

- (1) 出発物質であるNaYの改良
- (2) 超安定性Y型ゼオライト(USY)の利用
- (3) 大量生産に伴うUSYの安価な製造技術の開発

に分けられる。

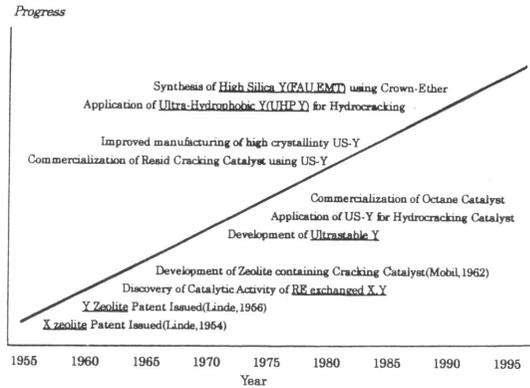
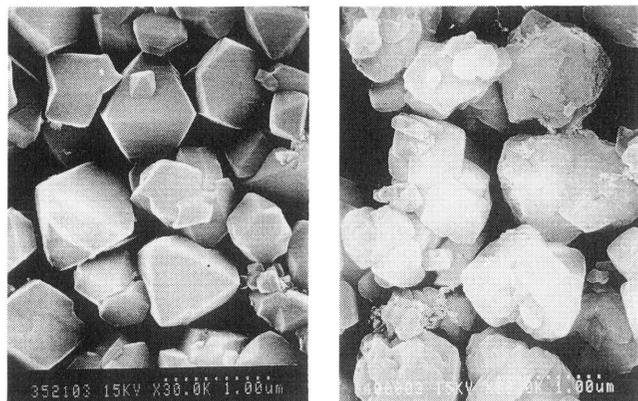


図3 Faujasite型ゼオライトの進歩

**• NaYの進歩**

FCC触媒に使用されるUSYは、後述するように、NaYの後処理により調製される。そのため、USYの特性は出発物質であるNaYの特性に依存する。図4に1970年代に製造された代表的なY型ゼオライトと、現在製造されているY型ゼオライト結晶の走査電子顕微鏡写真を示す。現在製造されているゼオライトは、70年代のゼオライトに比べて、結晶性が高く、粒子径も均一であることが写真から認められる。また、骨格のSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比(以下ケイバン比と称する)も、4.6~5.0から5.0~5.5と高くなっている。それぞれのNaYを出発物質として調製したUSYの耐水熱性を図5に示す<sup>21)</sup>。NaYの結晶性の改善は、FCC触媒に用いられるUSYの耐水熱性、耐メタル性を高め、重質油処理のような苛酷な反応条件下でも十分に耐える触媒が工業化され、重



Product of 1990s'  
SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5.2

Product of 1970s'  
SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=4.8

図4 Y型ゼオライトのSEM写真

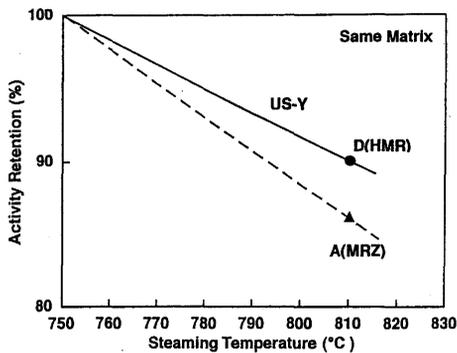


図5 FCC触媒の水熱安定性の進歩

A: 1970年代のUSY使用触媒

D: 1990年代のUSY使用触媒

Deactivation: 750, 850°C, 17 hr, 100% Steam

ASTM MAT: DSVG0, 482°C, 16 WHSV, 3 C/O

質油の軽質化に効果を上げている。

NaYの結晶性、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(ケイバン比)などの改善は、(i)原料調合組成( $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ など)の精密な管理、(ii)シードの改良(透明シードの利用<sup>22)</sup>、(iii)熟成条件の改良、など製造技術の改善に負うところが大きい。

#### ・USYの進歩

USYの特徴およびその調製法に関しては良く知られているので、簡単にFCC触媒に与えるUSYの特徴を表2に要約する。耐水熱性、耐メタル性などY型ゼオライトの安定性はケイバン比に依存する(図6に $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比と水熱安定性の関係を示す<sup>28)</sup>)。このため、苛酷な運転が要求される残油FCCでは、高いケイバン比のY型ゼオライトが要求される。一方、工業規模で製造されるNaYのケイバン比は5前後であり、ケイバン比の高いNaYの直接合成は結晶化時間が長く、純度を含め、製造の安定性に欠けるので、経済的ではない。このため、工業的に製造されるNaYの脱アルミニウムによりケイバン比を高め、結晶構造の安定化(Ultrastabilization)を図ることが行われている。十分にアルカリを除去したY型ゼオライトを熱処理することにより、耐熱性が向上し、その構造が安定化されることは、1968年のIZA, Chicago会議で、McDanielらによって“stabilized faujasite”として最初に報告されている<sup>24)</sup>。

脱Alにより格子定数(UCS)が収縮したY型ゼオ

表2 FCC触媒に与えるUSYの特性

- (1) Si/Al比の増加で、酸密度が低下し、水素移行反応を抑制するので、生成ガソリンのオクタン価が高くなる。→オクタン価向上触媒
- (2) 高 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ になり、結晶の安定性が高まるので、耐熱性、耐水熱性、耐メタル性が高くなる。  
→重質油処理触媒
- (3) 脱アルミニウム処理により、40~200Åのメソポアが生成する。→残油分解能の向上

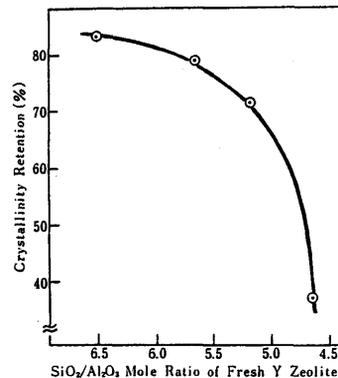


図6 H-Yの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ と水熱安定性の関係

水蒸気処理条件: 750°C, 6 hr, 100% Steam

ライト(USY)は\*1耐水熱性が高くなるとともに、通常のY型ゼオライトに比べて、水素移行反応活性が低いことから、接触分解反応において、コークが少なく、オクタン価の高いガソリンが得られる。UCSと生成ガソリンのオクタン価との関係が明らかにされ<sup>25)</sup>、USYはオクタン価向上FCC触媒として1980年に初めて商業化された。

1980年代に入り、原料油の重質化、重油の需要減少などから、FCCプロセスにおける重質油処理の要求が高まってきた。V, Niなどの重金属を多く含み、高温の水蒸気雰囲気さらされる残油処理FCCプロセスでは、コーク生成が低いこと、触媒の水熱安定性や耐メタル性などが重要になる。これらの特性はY型ゼオライトの骨格のケイバン比に依存し、ケイバン比が高いほどこれらは改良される。このため、重質油処理FCC(Resid FCC)触媒の活性種としてUSYの需要が高まってきた。ゼオライト含有FCC触媒が開発されて以来、長年にわたり使用されてきたREYは、USYに置き換わり、現在

\*1 Y型ゼオライトの骨格のケイバン比はX線回折により求めたUCSから得られる。骨格のケイバン比が高くなるほど、UCSは小さくなる。

は殆どのFCC触媒にUSYが使用されている。

USYは、NaYを出発物質として、調合から、イオン交換・洗浄・焼成を繰り返し、さらに水蒸気処理による脱アルミ、酸処理あるいはSi挿入など、数多い工程を経て製造される。USYが特殊なゼオライトではなく、汎用ゼオライトとして広く普及したのは、前述したように、NaYの品質改良、コストダウンとともに、USYの特性が、残油分解、オクタン価向上など近年のFCCニーズに適応し、大量のゼオライトが必要になり、その結果、多量生産によるコストダウンなど、製造技術の進歩によっている。

近年、USY製造の過程で生成するメソポア、また格子から脱離したアルミニウム(Non Framework Aluminum, NFAL)などの重質油処理FCC触媒における役割が明らかになり<sup>26,27)</sup>、それらの最適化が行われ、マトリックスの改良と相俟って、最近のニーズに適合した重質油処理触媒が開発されている。

USYを含めたY型ゼオライトの石油精製プロセスへの利用に関して、USYからさらに脱アルミを進めたUltrahydrophobic Y(UHP Y)による水素化分解触媒の開発、FCCによるC3, C4オレフィンの増産要求に対応するゼオライトの開発などが進められているが、詳細は省略し、文献のみを記しておく<sup>28,29)</sup>。

**ZSM-5の進歩**

1960年代末にMobilにより合成されたZSM-5は、代表的な形状選択性の触媒として、1973年に特許登録されて以降、石油精製、石油化学の分野で多くの革新的プロセスを生み出してきた。また、合成されて以降、30年近く経過した現在でも、ZSM-5型ゼオライト(MFI)は工業触媒として最重要ゼオライトであるとともに、ゼオライトケミストリーの中心的な材料として、最も広く研究されている。良く知られているように、ZSM-5を利用した石油精製、石油化学の触媒、プロセスは主としてMobil社により開発されているので、同社のZSM-5を触媒として使用したプロセスの開発経緯を図7に示す。

ZSM-5触媒の進歩は、①ZSM-5を利用した多くの新プロセスの開発、②ZSM-5の修飾などによるプロセスの改良により進められてきた。

ZSM-5を利用した多くのプロセスの中で、ゼオライト修飾による触媒の進歩の例として、パラキレン(*p*-X)の製造法の一つであるトルエンの不均化プロセス(MTDP)の進歩について記す。Mobil

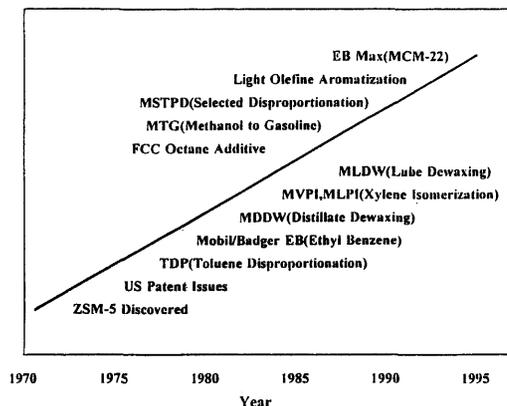


図7 ZSM-5触媒の石油精製、石油化学プロセスの開発

のトルエンの不均化プロセスは1975年に商業化された<sup>16)</sup>。ZSM-5は二点の改良により、*p*-Xの選択性の向上が図られた。第二世代の触媒は大型結晶の採用である。生成*p*-XはZSM-5結晶の外部表面により再異性化するので、*p*-Xの選択率は低くなる。再異性化を抑制させ、*p*-Xの選択性を向上させるため、結晶径を大きくして、外部表面の活性を低下させた。さらに、種々の修飾により細孔の制御を行うことで、*p*-Xの拡散性が高まり、*p*-Xの選択性が向上することを見出し、外部表面をコークで修飾したCoke Selectivated ZSM-5を開発した。この触媒を用いてMobil Selective Toluene Diproportionation (MSTDP)が商業化された<sup>30)</sup>。

トルエンの不均化において、ZSM-5のコーク修飾は、①ZSM-5の平均細孔が僅か小さくなることにより、*o*-、*m*-の拡散性が著しく低下し、*p*-Xの拡散性が相対的に増加する、②生成*p*-Xの再異性化の活性点である結晶の外部表面酸点を不活性化することにより、*p*-Xの再異性化を防ぐという二つの効果がある。MSTDPは、それまでのMTDPに比べて、(I)*p*-Xの選択性が80%に向上し、その収率も28~32%に達する、(II)選択性の向上により、*p*-X回収設備は小さくなり、設備費が縮小する、などの大きな利点がある。

トルエンの不均化のみならず、MLDWを始めとするZSM-5を利用したMobilのプロセスは、触媒の最適化が行われ、時代とともに変化するプロセス要求に対応した改良が進められている。

**4. 最近のゼオライト触媒のトピックス**

1990年代に入って、ゼオライト触媒を利用した

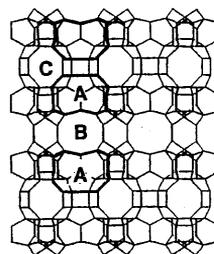
化学反応, 興味あるプロセスが開発されている。その中で, 石油精製, 石油化学に関係し, 今後期待されている3つのプロセス, MCM-22によるベンゼンのアルキレーション, SAPO-11,  $\beta$ ゼオライトによる水素化脱ろう, Ferrieriteによる軽質オレフィンの骨格異性化について記す。

#### ・MCM-22によるベンゼンのアルキレーション

Mobil社のRubinらにより合成されたMCM-22は<sup>81)</sup>, 1983年に発表されたPSH-1(Bayer)<sup>82)</sup>, 1988年に特許化されたSSZ-25(Chevron)<sup>83)</sup>などと類似のX線回折パターンを示すゼオライトである。Leonowiczらにより解析された硼素置換MCM-22の構造を図8に示す<sup>84)</sup>。その構造は非常に興味深く, 独立した2種類の10員環細孔(図のB, C)があり, 1つの10員環の細孔(B)により連結された12員環の細孔からなる2つのお椀(図のA)を合わせたような高さ18.2Å, 径7.1Åのポケット状の大きな内部空孔を持つゼオライトである。MCM-22の物性, 触媒特性については, 多くの研究がなされており, 10員環と12員環ゼオライトの中間の吸着特性を示すと報告されている<sup>85)</sup>。

1995年にMobilはMCM-22を用いたと思われるエチルベンゼンの合成(EB Max), キュメンの合成など, ベンゼンのアルキレーションプロセスを工業化している。これらは, 触媒が変わったことにより, 全くプロセスが変わるとの点から, ゼオライト触媒による革新的技術開発と言える。以下MCM-22を用いたエチルベンゼンの合成について簡単に記す。

表3にゼオライト触媒によるエチルベンゼン合成の進歩を示す。Mobil/Badgerの両社は共同で, 1980年代の始めに, ZSM-5を用いたエチルベンゼンの合成プロセスを商業化している。その後, プロセス・触媒改良が続けられ, 1995年に, 新しいプロセス—EB Max—を商業化した<sup>86)</sup>。EB Maxの最大の特徴は, 触媒がZSM-5の代わりに新しいゼオライト(MCM-22)が採用された点である。ZSM-5では気相反応であったが, EB Maxでは液相反応になり, *p*-Xyleneの選択率, triethylbenzeneなどの不純物の副生が少ない, C<sub>2</sub>=/Benzeneの比率が低いなど, 装置の軽量化による増産が可能になり, コストダウンできるなどの多くの利点が生み出されている。新しいゼオライト触媒を採用し, 新プロセスが生み出された点から, MCM-22によるEB Maxは革新的技術開発と言うことが出来る。MCM-22の特異な反応性は, 1) ポケット状大空孔の表



\* M.E. Leonowicz, J.A. Lawton, S.L. Lawton, M.K. Rubin, *Science*, 264, 1910 (1994)

図8 MCM-22の結晶構造

表3 ゼオライトによるエチルベンゼン合成の進歩(Mobil/Badgerプロセス)

	2nd(1985) ZSM-5	3rd(1990) ZSM-5	EB Max(1995) MCM-22
触媒			
運転条件			
反応	気相	気相	液相
Benzene/C <sub>2</sub> 比	6.6	6.6	2.0~5.0
反応温度	高温	高温	低温
リアクター	2	1	1

#### EB Maxの特徴

- ・触媒(MCM-22)が高活性なので, 低温で反応する。
  - ・液相反応で低温のため, xylene, dimethylbenzeneなどの副生物が少ない。
  - ・Benzene/C<sub>2</sub>モル比が低い。
- 設備費が安く, 増産が容易。

面, 2) その欠陥, 3) 外部に露出した大空孔の外部表面, などで起こると言われている<sup>87)</sup>。

EB Max以外に, MCM-22を触媒とする芳香族のアルキレーションは, キュメンの合成を始め, 長鎖アルキルベンゼンの合成<sup>88)</sup>, イソブテン/ブテンのアルキレーション<sup>89)</sup>などの触媒にも広く使用されるものと思う。

#### ・ゼオライトによる低級オレフィンの骨格異性化

近年, ガソリンの組成規制に伴って, オクタン価向上剤としてのMTBEなど含酸素化合物の需要増加により, その原料としてイソブテンの重要性が高まっている。低級オレフィンの骨格異性化触媒としてAlF<sub>3</sub>が知られているが, 生成物へのフッ素化合物の混入, 装置の腐食などのため, 好ましくない。このため, 固体酸触媒であるゼオライトが注目され, 多くのゼオライトによる検討が進められている。ブテンの骨格異性化に関するこれまでの多くの研究から, この反応の触媒はTON(Theta-1), MFI(ZSM-5), MTT(ZSM-23), FER(Ferrierite)などの10員環ゼオライトが好ましいと言われている。それらの中でも, 特にFERはイソブテンの選

択性が高く、FERを使用したShell Isomerization Processが1993年にShellグループにより開発されている<sup>40)</sup>。Ferrieriteによるブテンの骨格異性化は、ゼオライト細孔構造の影響が明瞭に示されるケースとして興味を持たれる。

O' Youngらは、10員環の各種水素型ゼオライトによるブテンの骨格異性化に及ぼす細孔構造の影響を報告している<sup>41)</sup>。その報告によれば、反応活性はZSM-5が高いが、オリゴメリゼーションのような副反応が優先するので、イソブテンの収率はFER > MTT >> MFIの順になり、Ferrieriteが最も高い。これは、3種のゼオライトの細孔構造に起因していると述べている。使用した三種のゼオライトの細孔構造を表4に示す。クラッキング、オリゴメリゼーション、水素移行反応などと異なり、骨格異性化は単分子反応であるので、反応場のスペースが小さいほど副反応が抑制される。3次元細孔で、FERにくらべて若干細孔が大きいMFIは、反応に寄与する空間が大きいので、副反応が起こり、イソブテンの選択性は低下する。一方、2次元細孔構造のFERは1次元細孔のMTTに比べて僅かに10員環の細孔径が大きく、生成物の拡散性が高いFERがMTTよりイソブテン選択性が高いと推察している。

表4 骨格異性化反応に用いたゼオライト

Zeolite	Si/Al	Dimensionality	Pore structure (Å)
FER	88	2	8Member, 3.5×4.8 10Member, 4.2×5.4
MTT	65	1	10Member, 4.5×5.2
MFI	87	3	10Member, 5.4×5.6 (Straight) 5.3×5.6 (Zigzag)

FERと類縁のZSM-35によるイソブテンの骨格異性化に関する特許には<sup>42)</sup>、副生物の抑制、活性・選択性低下の抑制などに対してマトリックスが重要である事が記されている。触媒とした場合、活性種であるZSM-35の含有量が多いとイソブテンの選択性が低下すると記されている。この特許は、実用触媒開発において、ゼオライトの特性を十分に引き出すマトリックスの重要性を示している点から興味深い。

最近、各種細孔のゼオライトについて、分子運動論計算によるブテンの異性化に関する研究が発表されている。それによれば、ZSM-5を含めた10員環ゼオライトのなかで、HFERが異常に高いイソブテンへの異性化選択性を示すのは、FERの細孔構造がZSM-5などとは異なり、細孔間の大きな空孔

が無いこと、そのため、ブテンの二量体の生成が抑制されるためと記されている<sup>43,44)</sup>。

#### ・ゼオライトによる脱ろう

パラフィンワックス中の直鎖パラフィンの分解による流動点降下プロセスである水素化脱ろうとして、1980年代にMobilにより開発されたZSM-5触媒を用いるMLDW, MDDWが広く石油精製で使用されている。一方、重質潤滑油を始めとして、潤滑油の品質向上が求められている。これらの要求に対して、異性化脱ろうプロセスが開発されている。その一つとして、Isodewaxing (Chevron)<sup>45)</sup>, MWI (Mobil Wax Isomerization)<sup>46)</sup>が開発されている。Pt担持SAPOを触媒とするIsodewaxingは、アルミノホスフェート系モレキュラーシーブが石油精製の触媒として使用された最初のプロセスとして興味深い。

SAPO-11は、10員環の楕円(径6.3×3Å)で、1次元細孔構造のメディアムポアゼオライトである。MFIを始めとする多くのメディアムポアゼオライトの中で、SAPO-11は、MFIなど他のゼオライトに比べて次のような特徴がある。①酸性が弱いので、二次水素化分解が起こらない、②MFIなどに存在する大きな空孔(多次元細孔の連結により生成)が無い細孔構造のため、モノ異性体の選択性が高く、di-, tri-異性体のような温度変化に対する流動点変化に過敏な物質の生成が少ない。このような特徴を有するIsodewaxingは、フレキシビリティの高いプロセスとして注目されている。

一方、Mobilも異性化脱ろうプロセス(MWI)を商業化している。触媒の詳細は発表されていないが、特許から推察すると、ゼオライトβが使用されていると思われる<sup>47)</sup>。βゼオライトは、12員環の3次元細孔を有する高シリカゼオライトで、1960年代にKerrらによって、有機テンプレートを使用して合成された最初のゼオライトとして知られている<sup>48)</sup>。しかし、その正確な結晶構造は、合成されて20年以上経過した1988年にNewsamらによって明らかにされている<sup>49)</sup>。A, B二つの多形結晶のゼオライトβの細孔は、同じ12員環の細孔を持つFAU(径7.4Å)に比べ、Aは6.0×7.3Å, Bが6.8×7.3Åと楕円形でやや小さく、FAUに存在するような大空孔(径12Å)はなく、空孔容積はFAUに比べて僅かに小さい。12員環で3次元空孔であるため、ゼオライトβは触媒としての興味を持たれ、古くから多くの研究がなされている。ゼオライトβによる水素

化脱ろろプロセスの詳細は不明であるが、HGOなどの重質油の分解による流動点降下、粘度低下を目的としたと見られる。

## 5. まとめ

以上、石油精製、石油化学を中心にしたゼオライト触媒の進歩の概略を記した。近年、MFIに認められるようにT原子の置換や修飾による微妙な細孔の制御、結晶外部表面活性の制御などにより、既存ゼオライトより精密な新プロセスの開発が進められている。また、UTD-1のような14員環の新しいゼオライト、MCM-41のようなメソポーラスマテリアルが合成され、新しい展開が期待されている。一方、古くから知られているゼオライトであるFerrierite, ゼオライト $\beta$ や、SAPOによる触媒反応が再認識されている。今後、工業触媒としてフォジャサイトのように大量に使用されるゼオライトが出現するかは不明である。また、プロセス開発に大きな費用と時間をかけられるかが問題になる。このため、今後の開発の方向としては、新しい構造の新規ゼオライトの合成とともに、スペシャリティーケミカルの合成、選択性の向上などを目的として、より精密に細孔制御されたゼオライトの開発、ゼオライト結晶の外部表面の修飾、また外部表面を有効に活用するための微結晶の合成などが重要になると思う。

## 文 献

- 1) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. H. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963 (1956).
- 2) T. B. Reed, D. W. Breck, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5972 (1956).
- 3) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. M. Stamires and J. A. Boile, Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, 2055 (1960).
- 4) P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
- 5) M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces and C. Crowder, *Nature*, **352**, 356 (1988).
- 6) C. C. Freyhadt, M. Tspatsis, R. F. Robo, K. J. Bulkus Jr. and M. E. Davis, *Nature*, **381**, 295 (1996).
- 7) R. F. Robo and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3766 (1995).
- 8) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 9) S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 125 (1994).
- 10) Y. G. Shul, K. T. Jung and D. S. Kim, ゼオライト, **14**(2), 45 (1997).
- 11) P. Chu, M. E. Landis and Q. N. Le, US Pat. 5,334,795 (1994).
- 12) C. T. O'connor, E. van Steen and M. E. Dry, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **102**, 323 (1996).
- 13) N. Y. Chen, et al., US Pat. 4 851 109.
- 14) H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork and B. C. H. Kurzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 2327 (1994).
- 15) 辰巳 敬, 触媒, **40**, 185 (1988).
- 16) T. F. Degan, Private Communication.
- 17) J. P. MacWilliams, Presentation of Mobil Technology, 1995 MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 18) J. Weitkamp, U. Weiss and S. Ernst, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 363 (1995).
- 19) 例えば, J. Biswas and I. E. Maxwell, *Appl. Catal.*, **63**, 197 (1990).
- 20) C. J. Plank, E. J. Rosinski and W. P. Hawthorne, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Dev.*, (3), 165 (1964).
- 21) 第7回触媒化成工業(株)技術発表会資料(1994).
- 22) S. Kasahara, K. Itabashi and K. Igawa, Proceedings 7th Intern. Zeolite Conf., Y. Murakami and A. Iijima eds., Kodansha/Elsevier, Tokyo Amsterdam (1986), p. 185.
- 23) M. Ogata, T. Masuda, Y. Nishimura, G. Sato and S. Egashira, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **28**(2), 105 (1985).
- 24) C. V. McDaniel and P. K. Mahr, "Molecular Sieves", Society of Chemical Industry, London, (1968), p. 186.
- 25) L. A. Pine, P. J. Maher and W. A. Wachter, *J. Catal.*, **85**, 466 (1984).
- 26) 増田立男, ペトロテック, **13**, 150 (1990).
- 27) 西村陽一, 化学技術, **48**(7), 541 (1997).
- 28) J. Ward, Us Pat., 5,350,501 (1994).
- 29) E. Min, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **83**, 443 (1994).
- 30) H. G. Lesnoy, Presentation of Mobil Technology, 1995 MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 31) M. K. Rubin and P. Chu, US Pat., 4,954,325 (1990).
- 32) L. Ruppe and J. Weisser, US Pat., 4,439,409 (1984).
- 33) S. I. Zones, Eur. Pat. Appl., EP 231,019 (1987).
- 34) M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton and M. K. Rubin, *Science*, **264**, 1910 (1994).
- 35) A. Corma, C. Corell, F. Llipis, A. Martinez and J. Perez-Pariente, *Appl. Catal. A.*, **115**, 121 (1994).
- 36) F. A. Smith, Presentation of Mobil Technology, MCCJ Technical Symposium May 22, 1995, Tokyo.
- 37) P. B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 811 (1997).
- 38) J. D. Kushnerick, D. O. Mahler, J. P. McWilliams and C. M. Smith, US Pat., 4,992,606.
- 39) A. Corma, A. Martinez and C. Martinez, *Catal. Lett.*, **28**, 187 (1994).
- 40) Chem. Eng. News, Oct. 25, p30 (1993).
- 41) C.-L. O'Young, R. J. Pellet, D. G. Gasey, J. R. Ugolini and R. A. Sawicki, *J. Catal.*, **151**, 467

- (1995).
- 42) C. P. Haelsig, A. Huss, Jr., D. J. Klocke, D. N. Lissy and I. I. Rahmim, US Pat., 5,523,511 (1996).
- 43) R. Millini and S. Rossini, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1389 (1997).
- 44) B. S. Kwak, J. H. Jeong and S. H. Park, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1423 (1997).
- 45) S. J. Miller, *Microporous Mater.*, **2**, 439 (1994).
- 46) F. A. Smith, Presentation of Mobil Technology, MCCJ Technical Symposium, May 22, 1995, Tokyo.
- 47) R. B. LaPierre and R. D. Partridge, US Pat., 5,284,573 (1994).
- 48) R. L. Wadinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, US Pat., 3,308,069 (1967).
- 49) M. M. J. Yreacy and J. M. Newsam, *Nature*, **332**, 17, 249 (1988).

### Review: Advance of Zeolite Catalysis for Industrial Use

Yoichi NISHIMURA

3016-1-911 Nagatsutamachi, Midori-ku, Yokohama

Since the catalytic activities of cation exchanged X and Y zeolites were discovered in 1960's, synthetic zeolites are widely used as the industrial catalysts and the advances of zeolite catalysts led many technical innovations in oil refining and petrochemical processes. Recently, there has been strong interest in catalytic application of newly synthesized large pore zeolites or meso porous materials those are such as MCM-41, CIT-1 or MCM-22. In this paper, the progresses of zeolite catalysts commercially used are reviewed and recent topics of zeolite catalysts are also discussed.

Key words: Zeolite, Industrial catalysts.