

接触分解プロセスおよび触媒の進歩（1）

西村陽一（元触媒化成工業株式会社）

1. はじめに

19 世紀における石油の主要な用途はランプ用の灯油であった。20 世紀に入り、電灯の発達により、それまで石油会社の主要な製品であった灯油の生産は衰退した。一方、1900 年代の初頭より米国では自動車が増加し、石油会社は灯油に変わり、自動車用燃料（ガソリン）の増産に迫られ、軽質石油留分の分解によるガソリン増産の技術開発が進められた。分解によるガソリン増産は、その後多くの技術開発により、その時々々の社会のニーズに対応した進歩を現在まで続けてきている。熱分解プロセス（1913 年～）の開発・実用化から、Houdry による固定床式接触分解法（1936 年～1941 年）の工業化、さらに、流動触媒を使用した流動接触分解（Fluid Catalytic Cracking, FCC 1942 年～現在）と革新的な技術開発が進められてきた。

20 世紀は石油の時代といっても過言ではないように、石油産業は掘削、精製を含めて開発が進められてきた。

このような状況下で、1990 年代以降、接触分解もこれまでのガソリン、灯油、軽油製造プロセスであることには変わりないが、同時に、石油化学製品の原料製造プロセス

としての新しい道を歩みだしている。

熱分解から初期の接触分解までの進歩は、J.L.Enos の名著“Petroleum Progress and Profits”¹⁾に詳しく記載されている。また、1950 年代までの石油精製技術の発達に関しては、平川芳蔵氏により、詳しく報告されている²⁾。ここでは、初期の接触分解およびゼオライトが触媒に利用されて以降の接触分解プロセスおよび触媒の進歩について記す。McAfee が触媒を用いる重質油分解を試みて以来、接触分解は 100 年近く経過している。この間、膨大な研究、技術開発が進められ、技術革新が行われて現在にいたっている。その全てをまとめるのは不可能であるので、技術革新の一端を本稿で記す。

また、1960 年代以降、ゼオライトは接触分解のみならず、炭化水素の多く触媒反応の革新的な発達に寄与してきたので、ゼオライト触媒の進歩についても付記する。

本稿では、①初期の接触分解法（Houdry 法）、②流動接触分解（FCC）の商業化及びゼオライト触媒の導入、③重質油分解を含めた最近の進歩、の三部に分けて接触分解プロセスおよび触媒の進歩について記す。なお、本稿は触媒化成技報に記した拙稿“接

触分解触媒の歴史(1),(2),(3)”³⁾をもとに訂正・加筆して記した。

2. 接触分解における技術革新

自動車の爆発的増加に伴うガソリン需要の増加は、多くの点で技術革新を進めてきた。19世紀後半以降のガソリン増産に対応する技術進歩は、(1) 19世紀末から1930年までの熱分解装置の開発とその商業化、(2) 1930年代におけるHoudry法の商業化以降の接触分解の進歩、(3) 石油製品の需要構造の変化に伴う重質油分解技術の進歩および石油化学製品の需要増加への対応としての精製技術の変化、に分けられる。接触分解は、プロセス・触媒の両面で各時代における社会の要求への技術革新を進めてきた。

2.1 初期の接触分解触媒の探索

ガソリンの需要増加に対しては、軽質原料油の増産、さらに、重質油の熱分解により対応することが検討され、開放式のコーキングプロセスが採用されたが、コーキングは、重質油がコークとなり、缶の底に蓄積し、また分解生成油の一部大気中に拡散する欠点があった。この欠点を改良したプロセスとして、1913年に最初の熱分解装置(Burton Process)が稼働した。当初、ガソリン品質の中で、カラーが最大の問題であり、分解ガソリンは着色していたため、1920年ころまで、評判はあまり芳しいものではなかったが、自動エンジンのアンチノッキング性が高いことから見直され、Dubbs法(UOP)に代表される多くの改良が進められ、石油産業におけるガソリン増産の主要プロセスとなった。

20世紀初頭の石油産業は蒸留を主としてきた工業なので、触媒を使用するプロセ

スは極めて少なかった。しかし、接触分解により生成するガソリンは熱分解ガソリンよりオクタン価が高いことは知られていた。一方、化学工業においては、アンモニア合成や合成染料などに代表される多くの触媒が使用されていた。このため、これらの触媒を接触分解に利用する検討は1900年代の初めから行われてきた。1930年代にHoudryが接触分解プロセスを商業化するまでの代表的な接触分解触媒の研究を表1に示す。

表1 代表的な接触分解触媒の足跡*1

1915年	MacAfeeによる AlCl_3 を触媒とする研究
1920年	ThieleのFullar's Earthによる原油の分解 ⁴⁾
1920年	小林による酸性白土触媒の研究 ⁵⁾
1934年	Stratfordによる懸濁白土触媒の研究

*1: 文献6)より要約

McAfeeは1870年代に発見されたFriedel-Crafts触媒である AlCl_3 が重質油の分解に有効であることを見出し、接触分解の商業化を試みた。この方法で、20~30%のガソリン増産は可能であったが、コーク生成による失活が激しく、また、泥状の油と触媒の分離が困難なため、実用化はできなかった。

一方、炭化水素の脱色など、品質改善に天然の粘土鉱物が有効なことは古くから知られていた。1920年にC.F.ThieleはFullar's earth(酸性白土の一種)を、種々の原油と過熱処理し、蒸留の場合よりガソリン収率が高くなることを報告している⁴⁾。しかし、分解生成物の触媒への付着により

活性が短時間で低下するため、実用化されなかった。1925年に Pumice（軽石）を重質油と接触させ、ガソリン留分を得るとの特許が出されているが、実用化はされていない。

1900年代の初めから、酸性白土（蒲原粘土、モンモリロナイトの一種）による炭化水素類の脱色、精製などの研究を進めていた小林久七先生は、原油の白土処理によりガソリンが得られることを報告している。小林先生は酸性白土による接触分解に関して特許化の準備を進めていたが、残念なことに前述の Thieleによりすでに同様の特許が出されていることを知り特許を断念された⁵⁾。

これらの研究は、次項に述べる回分式の触媒再生の概念が Houdry によって導入されるまでは、いずれも多量のコークが触媒に付着し、活性劣化が起こるため、触媒作用による石油の接触分解は実用化されなかった。

2.2 Houdry 法による接触分解プロセスの商業化^{6)、7)}

接触分解は現在でも革新的な技術開発が進められ、石油精製における最重要プロセスの一つである。この革新的プロセスは1936年に Houdry 法が運転・商業化されたことから始まる。技術者・企業家としての Houdry の仕事およびその石油産業の発展への寄与に関する詳細は、文献に示されているので簡単に要約する。

フランスの機械技術者であり、大の自動車狂であり、かつ愛国者であった Eugene J.Houdry は、内燃機関の高度化には、ガソリン品質の向上がないと不可能であると考えていた。1920年代の初めに、フランスに

大量に埋蔵されている褐炭(lignite)を熱分解し、触媒を用いて精製することで良質なガソリンを製造することができることをしり、Houdry はこのプロジェクトに興味を持ったが、このプロセスは、非常に高価なため、企業化を断念した。しかし、この間 Houdry は触媒および触媒化学に関する知識、触媒再生を含めたプロセスのノウハウを得て、褐炭の液化は失敗したが、接触分解プロセス開発を成功に導くための大きな経験であったと A.G.Oblad は ACS Symposium Series⁷⁾ に記している。この経験をもとに、Houdry は触媒による原油の接触分解は、ガソリン増産に役立つことを信じ、種々の物質による原油の分解実験を続けた。鉄、コバルト、ニッケルなどそれまで知られていた金属触媒は全て良い結果が得られず、むしろそのキャリアーの方が良いことを見出し、ケイ酸塩鉱物を主体とする研究を始めた。これが Houdry の最初の大きな Breakthrough であった。粘土を中心とした多くの物質の中で、酸性白土（San Diego Clay）触媒を使用した場合、最もきれいなガソリンが留出することが分かった。Houdry は自分の競争用自動車で生成ガソリンと市販品との走行特性、品質(anti-knock, color stability, gum-formation など)比較を行い、アルミノケイ酸塩触媒による分解ガソリンの品質が良いことを確信した（オクタン価によるガソリンの評価は1930年代に入ってから確立された）。また、この触媒は付着コークを燃焼することにより、再生可能であることも見出した。さらに、触媒再生により生成した熱は、吸熱反応である分解に使用できる利点があることを見出し、プロセスとし

て成り立つことを確信した。無機の酸化物（酸性白土）を触媒とすることを第一の革新とすれば、多くの困難を乗り越えて、反応—再生を繰り返すことができるプロセスを開発したことは、分解によるガソリン製造の第二の革新であり、現在の接触分解プロセスの基礎が築かれていた。

Houdry はこれらの事実を公にし、走行特性が高く、品質が良くかつ収率の高い新しいガソリン製造方法を提案した（Oil & Gas Jour. Oct. 1932年に反応再生を繰り返す Switch reactor が紹介されている⁸⁾）。これに対して、多くの石油会社が興味を持ったが、特に、Vacuum Oil Co. (後の Mobil Oil Corp, 現 ExxonMobil Corp.) は Houdry と 1931年に Houdry Process Corp.(HPC) を設立（1933年に Sun Oil Co.も参加）しパイロットプラントを建設し、1936年に初の固定床接触分解装置（2,000BLL/D）を稼働させた。その詳細は API で 1938年に報告されている⁹⁾。Houdry Process による製品の特徴は

- 1) 生成ガソリンの表2に示すように分解ガソリンに比べてオクタン価が高い。
- 2) 未反応残油が熱分解では重油であるのに対し、Houdry 法では重油より高価な No.2 ファーネスオイルとして販売できる。

Houdry の接触分解法と熱分解法によるガソリンの性能比較を表2に示す。

表2 分解ガソリンの性能特性*1

原料油の リサーチ法 輸送特性*2

プロセス名	沸点範囲 (F°)	オクタン価	マイル/ガロン
連続熱分解 (1946年)	430-1000	73	29.2
Houdry 法	430-750	87	39.5

(1940年)			
流動法 (FCC、1942年)*3	430-750	95	49.5

*1: 文献 1) p-294 表 A より抜粋

*2: 1 トンの車が時速 40 マイルでガソリン 1 ガロン当たりで走行できるマイル数

*3: 参考値（詳細は次稿で示す）

上記のように、高オクタン価ガソリンが製造できる Houdry 法は 1944 年には 24 基、33 万 BBL/D が運転されるに至り、高オクタン価ガソリンを要求される自動車・航空機燃料供給に大きく寄与した。この間、Houdry Process は Socony-Vacuum Oil Co.(Vacuum oil と Standard Oil の合併会社)を中心に改良が進められ、移動床式分解 (Thermofor Catalytic Cracking, TCC)、改良型 Houdry Process と進歩してきた。

3. Houdry 法の革新性

長年にわたる Houdry の良質なガソリン製造に対する執念が新プロセスを生み出してきた。さらに、上記の Vacuum 社、Sun Oil 社の技術者との共同により商業化されたものである。Houdry 法の技術革新性を要約すると、

1. 接触分解装置を初めて工業化したこと。
2. それまで触媒としては使用されていなかった天然の酸性白土を、さらに合成シリカ/アルミナ触媒を使用し、コーク劣化したこれらの触媒はコークを加熱することにより再生できることを見出した。
3. Cycle Timer の工業規模での使用、大型 Turbine, Compressor などの使用。
4. 再生時の発熱の制御およびスチーム洗浄により触媒再生を可能にした。

Houdry および Vacuum 社、Sun Oil 社の技術者により、Houdry Process は多くの改良がくわえられた。パイロットプラント運転開始当初はガソリン収率が 25%前後であり、当時の最新の熱分解装置による収率より低く、経済性があまり高くなかった。しかし、運転条件（主として、反応—再生の時間、反応温度の制御、触媒/原料油の比など）の検討によりガソリン収率は 45%前後に上がっている。

HPC 社は固定床式接触分解に関し、ガソリン製造法、触媒、単機器など広い範囲で 98 (1938 年まで) の米国特許を取得している。その一つに触媒組成および形状を規定する重要な特許である USP2,078,945 がある。その要約を表 3 に示す¹⁰⁾。

表 3 USP2,078,945(Filed March 23,1932, Patented May 4,1937)の要約

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none">1) SiO₂ が 70~80%、Al₂O₃ が 20 から 10% であること。2) SiO₂ と Al₂O₃ の合計が 90%以上であること、また SiO₂:Al₂O₃ が 4:1 であることが好ましい。3) Fe₂O₃, CaO, MgO の合計が 10%以下であること。4) 再生が容易な (たとえば円筒形) 成型物であること。 |
|--|

1930 年代後半から 40 年代にかけて、シリカーアルミナヒドロゲルからの純粋な合成シリカーアルミナ触媒および円筒形成型物の製造特許や¹¹⁾、ゼオライト触媒の使用を示した特許¹²⁾ も出されている。

4. 1945 年までの日本における接触分解触媒の研究

よく知られているように、日本には蒲原

粘土に代表される含水アルミノシリケート (酸性白土) が産出し、石油製品の精製や化学品の合成などに古くから使用されている。このため、戦前の日本における接触分解について若干紹介する。

酸性白土の化学的特性や応用に関する研究は、故小林久平先生 (早稲田大学教授) による“酸性白土による重質油の分解(1927 年)¹³⁾” さらに故桑田勉先生 (東京大学) による“テレピン類に対する酸性白土の接触作用 (1928 年)¹⁴⁾” など、多くの報告があり、吸着剤・充填剤など広く利用されている。

前述のように、接触分解に関する小林先生の研究は Thiele に先を越されたため、実用化されなかったが、第二次世界大戦中の陸・海軍研究所で、活性白土および膠質土 (栃木県鹿沼産) を触媒としたガソリン製造開発が進められた。陸軍燃料廠では触媒の成型プラント、220kl/d の分解装置が建設され、灯油や松根油の分解を行ったが、終戦により開発は中止となったとの報告がある。終戦直前の何も手に入らない時代に文献を頼りに、多くの石油技術者により、実用化されなかったとは言え、分解装置が建設されたことは大変な努力と、熱意によるもので、日本の触媒技術史に記録すべきことと思う。なお、この報告は尾崎萃先生よりお借りした陸軍燃料廠史から抜粋した¹⁵⁾。

5. まとめ

以上、初期の接触分解の開発について概説したが、Houdry をはじめとする多くの石油関係者により革新的な技術開発が進められてきた。Houdry 法以降、接触分解プ

ロセスは、触媒を含めた進歩により、時代の要求に対応する装置として、現在にいたっている。

次稿では、流動接触分解プロセスの商業化、ゼオライトの導入および分解触媒の基本となる固体酸についても概説する。

文献

- 1) John Laurence Enos, *Petroleum Progress and Profits*, M.I.T. Press, Cambridge, MA,(1961), 日本語訳「石油産業と技術革新」幸書房 昭和 47 年発行（加藤房之助、北村美都穂 訳）。
- 2) 平川芳蔵、「化学と工業」 Vol.12, p-852 (1959)
- 3) 西村陽一、触媒化成技報、Vol.12 No.1 p-3 (1995) , 同、Vol.12 No.2 p-3 (1995)、同、Vol.13 No.1 p-3 (1996)
- 4) C.F.Thiele, *Petroleum Age*,Vol.7,No.9 p-45 (1920)
- 5) 小林久平、“酸性白土” 丸善 昭和 15 年 6 月
- 6) A.A.Avidan, M.Edwards and H.Owen, *Review in Chemical Engineering*, Jan.-March 1990
- 7) A.G.Oblad, *ACS Symposium Series 222, Hetrogeneous Catalysis 1983*, p-61
- 8) “New Catalytic Process for Production of Motor Fuels Having High Octane Value” *The Oil and Gas Journal*, Oct.19,p-12(1933)
- 9) E.Houdry, W.F.Burt, A.E.Pew,Jr. and W.A.Peter, Jr., *Refiner & Natural Gasoline Manufacturer*, Vol.17, No.11 p-574 (1938)
- 10) E.Houdry, USP 2,078,945 (1937)
- 11) G.R.Bonds, Jr., USP 2,146,718 (1939)
- 12) J.R.Bates, USP 2,283,172 (1942)
- 13) 小林久平、山本研一、工業化学雑誌、30、昭和 2 年 1 月
- 14) 桑田勉、工業化学雑誌、32、昭和 3 年 12 月
- 15) 大和田健治、陸軍燃料廠史 昭和 54 年 12 月発行