

新規低温ライトナフサ異性化触媒及びプロセスの研究開発

(低温異性化触媒技術グループ) 木村孝夫、堂田正彦、萩原和彦、大塩敦保、馬場浩二

1. 試験研究の内容

自動車ガソリン燃料の世界的な環境規制強化の中、特にリード蒸気圧、芳香族、オレフィン規制による従来のガソリン基材の代替候補としては、軽質なイソパラフィン組成を主体とする異性化ガソリンが有望と考えられる。しかし、既存のナフサ異性化工業プロセスでは原料油ナフサの水素化脱硫による前処理を行う必要がある他、一部のプロセスでは原料油とガスの脱水が不可欠であることから新規の設備投資には多額の資本が必要となる。

本研究は、従来のライトナフサ異性化工業触媒よりも水分、硫黄分に対する被毒耐性の高い触媒とそのプロセス化開発を目標としている。具体的には、ライトナフサ原料油中の水分含有量が飽和であり、マロックス処理程度の硫黄分量を含有する原料油ナフサに対して被毒耐性が高く、低温活性を有する新規異性化触媒の開発と、これを用いた原料ライトナフサ前処理条件を緩和する簡易前処理システムの組み合わせ等による新規異性化プロセスの開発である。

具体的な開発目標値は以下の通りである。

	中間目標	最終目標
原料油硫黄分	1 5 0 massPPM 以下	1 5 0 ~ 7 0 0 massPPM
原料油水分	飽和量 (常温)	飽和量 (常温)
反応温度	2 0 0 以下	1 4 0 ~ 1 8 0
製品油オクタン価	7 8 以上	7 9 以上

表 1 - 1 の全体計画に沿って、平成 1 1 年度は引き続き「触媒開発」および「プロセス開発」を中心に研究を進めた。なお、昨年度の研究開発の結果、従来の触媒の耐硫黄性を大幅に上回る高活性な新規触媒系を見い出したが、更なる高活性な触媒の探索継続するとともに、新たに触媒再生を含めた経済的なプロセス開発が必要な事から、当初 4 年間の研究計画から 5 年間に 1 年延長する。

表 1-1 全体計画

項 目	計 画 年 度				
	H 1 0	H 1 1	H 1 2	H 1 3	H 1 4
触 媒 開 発	←	←	←	←	←
プ ロ セ ス 開 発	←	←	←	←	←
工 業 化 研 究				←	←

2 . 試験研究の結果と解析

2 . 1 触媒開発

(1) C A T - A 触媒によるマロックスナフサの異性化反応低温活性

昨年度見出した原料油中の有機硫黄への被毒耐性が高い触媒(C A T - A 触媒)を用いてマロックスナフサ原料油の低温異性化反応性を調べた。反応実験に用いたライトナフサ原料油の硫黄分は 220massPPM、水分は飽和量であった。反応温度を 200 から 180 まで下げると C5 異性化率は 10 ~ 15%低下するが、経時活性劣化勾配はほぼ同等を示している(図 2 - 1)。このことから、最終目標としている反応温度 180 以下では L H S V 等の反応条件の最適化とともに、より低温活性の高い触媒探索が必要である。

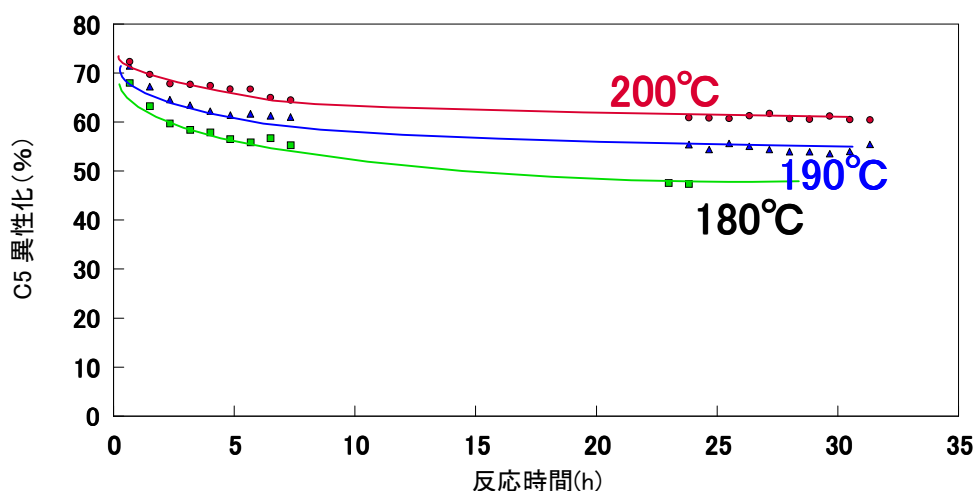


図 2-1 CAT-A触媒によるマロックスナフサの異性化反応低温活性

反応条件: 圧力 3MPa, LHSV 2.9/h, H₂/Oil 2mol/mol
反応原料: マロックスナフサ(硫黄分220massPPM)

(2) 低温反応性の高い触媒探索

C A T - A 触媒をベースに、バイメタル金属担持効果と担持金属量の増加効果について検討した。有機硫黄化合物 ((n-C₃)₂S₂) を添加して硫黄量が 300massPPM となる n-ペンタンモデル原料による異性化反応結果(図 2 - 2) から、反応温度 180 における C A T - A 触媒の異性化活性を上回るいくつかのバイメタル組成候補を抽出した。また、担持金属量の増加効果について検討した結果 Pt/SO₄/ZrO₂ 触媒で効果は見られたが、C A T - A 触媒ではほぼ同等の異性化活性であった(図 2 - 3)。前者の触媒系では原料油中の硫黄、特に有機硫黄に対して大きな活性劣化を示したが、活性金属量の増加により硫黄被毒耐性が大幅に向上した。一方、後者の触媒系ではこれまでの報告のように、元来、硫黄被毒耐性が高いことから今回の反応条件では特に効果は見られなかったが、触媒劣化に伴う長期寿命については担持金属量が高い方が好ましいと考えられる。これらの触媒について、さらにマロックスナフサ原料油(硫黄分: 260massPPM)を用いてスクリーニングを行った結果、C A T - A 触媒をベースとしたバイメタル C 触媒がより高い低温活性を示した。

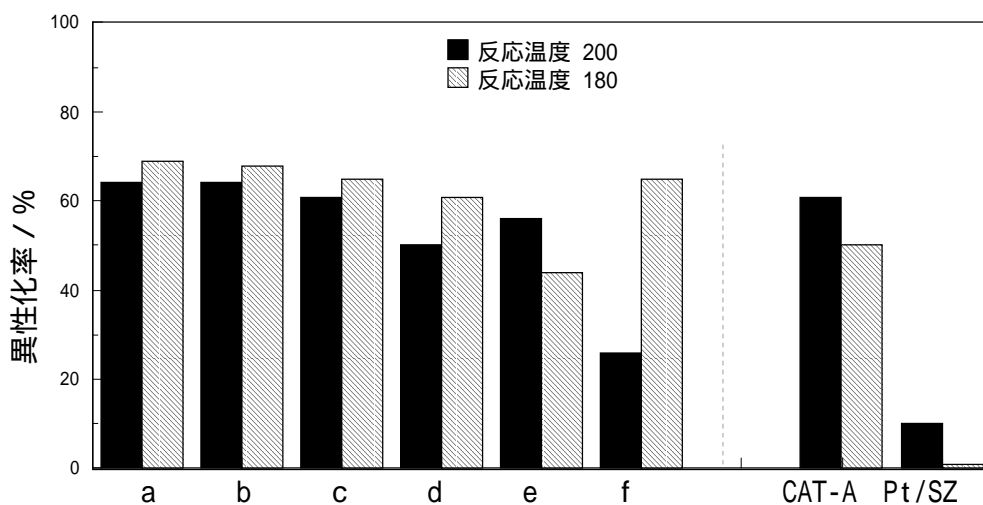


図 2 - 2 CAT-A触媒のバイメタル担持効果

反応条件： 温度 180 or 200 , LHSV 5/h , 圧力 1.47MPa , H₂/Oil比 2mol/mol
 反応原料： n-C₅ + (n-C₃)₂S₂ (S=300massPPM)
 異性化率： 反応時間4hから8hまでの平均値

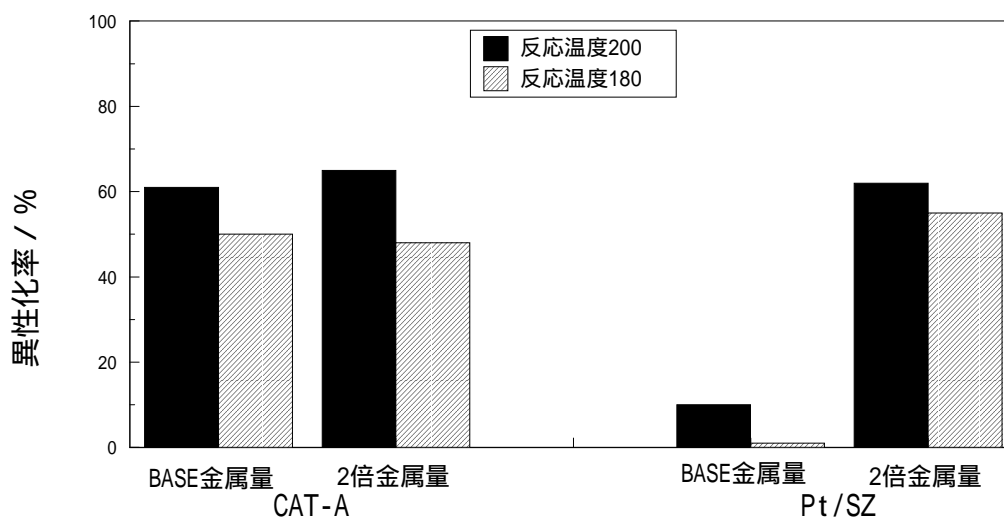


図 2 - 3 触媒上の金属担持量増加効果

反応条件： 温度 180 , LHSV 5/h , 圧力 1.47MPa , H₂/Oil比 2mol/mol
 反応原料： n-C₅ + (n-C₃)₂S₂ (S=300massPPM)
 異性化率： 反応時間4hから8hまでの平均値

2.2 プロセス化検討

(1) CAT-A触媒における原料油ライトナフサ中の硫黄分の影響

CAT-A触媒による原料油ライトナフサ中の硫黄含有量が異性化活性に及ぼす影響について検討した結果を図2-4、図2-5に示す。これらの結果から、本触媒では原料油中の硫黄分に対して被毒耐性は高いものの硫黄含有量の増加とともに触媒活性は低下し、且つ経時活性劣化が急激に大きくなることから、現時点では長期連続反応運転には原料油中の硫黄分は 100massPPM 以下が好ましいと考えられる。

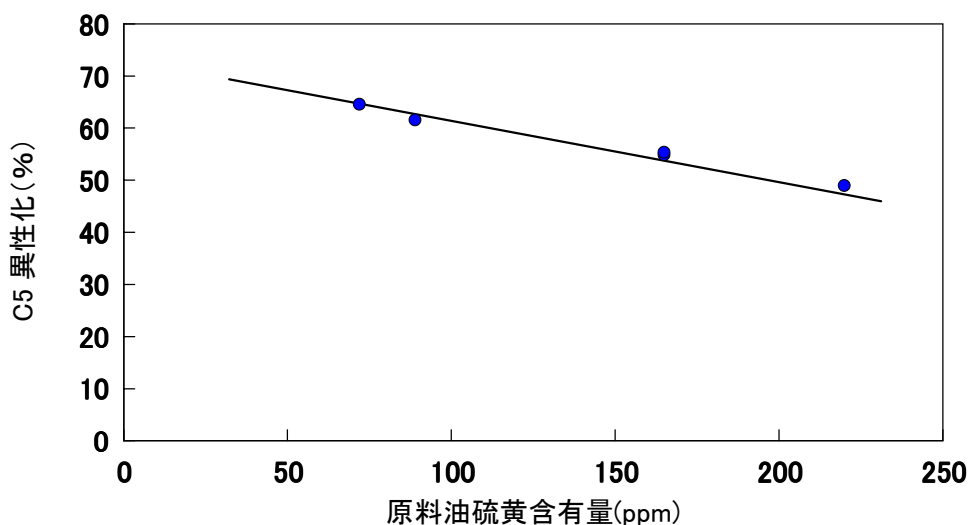


図 2-4 CAT-A触媒におけるナフサ原料の硫黄含有量と異性化反応性との相関

反応条件： 温度 190°C, 圧力 3MPa, LHSV 2.9/h, H₂/Oil 2mol/mol
 反応原料： マロックスナフサ+脱硫ナフサ混合油

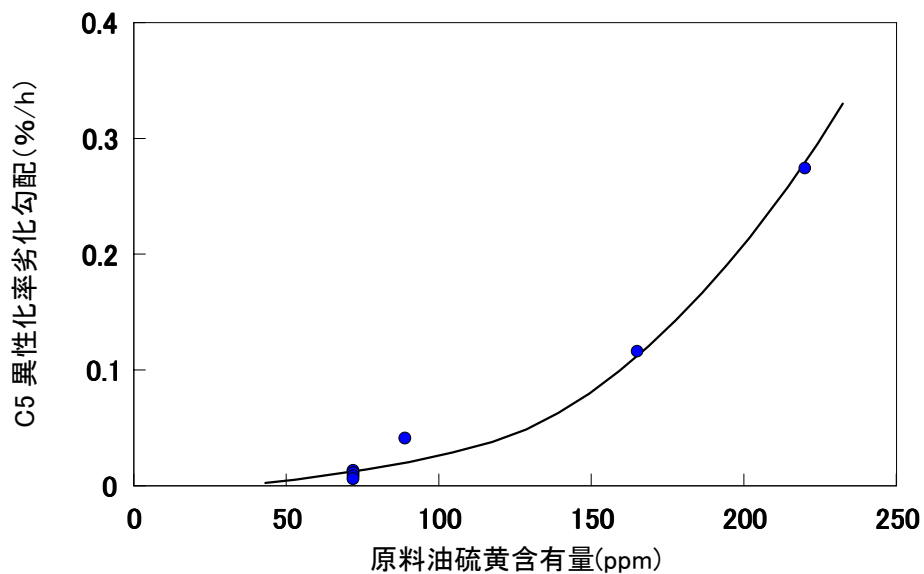


図2-5 CAT-A触媒の活性劣化に及ぼすナフサ原料の硫黄含有量の影響

反応条件： 温度 190°C, 圧力 3MPa, LHSV 2.9/h, H₂/Oil 2mol/mol
 反応原料： マロックスナフサ+脱硫ナフサ混合油

(2) CAT-A触媒によるベンチプラント連続反応実験

CAT-A触媒 40ml を用いて、製油所から調達した硫黄分 72massPPM と 241massPPM の2種類のマロックスライトナフサを原料油としたベンチプラントによる長期連続異性化反応実験を行った。実験に用いたライトナフサ原料油の分析結果を表2-1に示す。実験は、反応生成物中のC5+

生成油オクタン価(RON)が 78 以上を保持するように、反応温度を運転変数として触媒活性劣化に伴う反応率の低下を反応温度で補償して行った。

図 2 - 6 に運転経過時間に伴う反応温度及び C5 異性率の推移を示すが、反応開始温度 185 から温度 215 までの 4089 時間は硫黄分が 72massPPM の原料油中で運転し、その後、硫黄分 241massPPM の原料油に切り替えて反応終了温度 270 まで 5600 時間の連続運転を行った。

連続反応運転経過に伴う生成液量、ガス生成量の変化推移を図 2 - 7 に、触媒寿命推定結果を図 2 - 8 にそれぞれ示す。また、触媒寿命推定については硫黄分 72massPPM の原料油を用いた反応実験データをベースに、連続反応実験中の緊急停止、スタートアップに伴う触媒活性低下及び、高濃度硫黄含有原料油の切り替えに伴う活性低下のデータは除外して補正した。その結果、反応開始温度 185 から 240 までの生成物収率選択性はほぼ一定で推移し、また最終温度 240 までの触媒寿命は約 330 日程度と推定される。これらの結果から、本開発触媒を用いることによりマロックス前処理によるライトナフサを原料(硫黄分 72massPPM 程度)とする新規な異性化プロセスの工業化が十分可能であると考えられる。

表2-1 ベンチプラント連続運転用原料ナフサ

	マロックスナフサ CR-M/X	マロックスナフサ YR-M/X
GC-RON	69.1	70.1
硫黄(massPPM)	72	241
水分(massPPM)	飽和	32(飽和)
密度(g/cm ³)	0.6523	0.6548
C1-C4	3.6	1.8
C5+	96.4	98.2
内 Bz(mass%)	1.8	1.9
内 C7+(mass%)	3.1	4.6

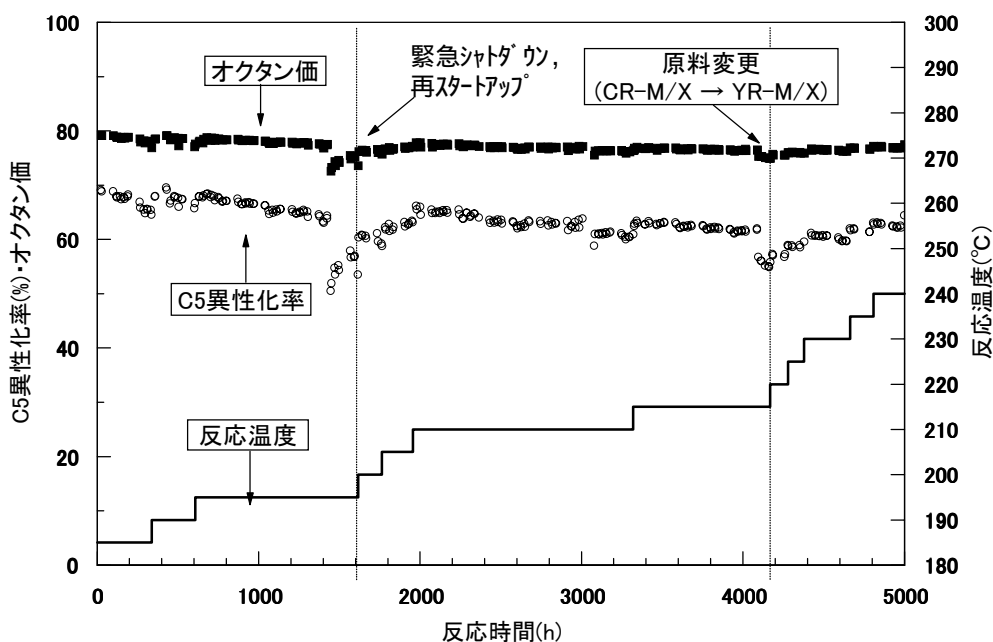


図2-6 CAT-A触媒によるベンチプラント連続運転結果

原料油: マロックスナフサ(硫黄量 CR-Mx:72ppm, YR-MX:241ppm)
 反応条件: 圧力 3.1MPa, LHSV 2.9/h, H₂/Oil 360NL/L

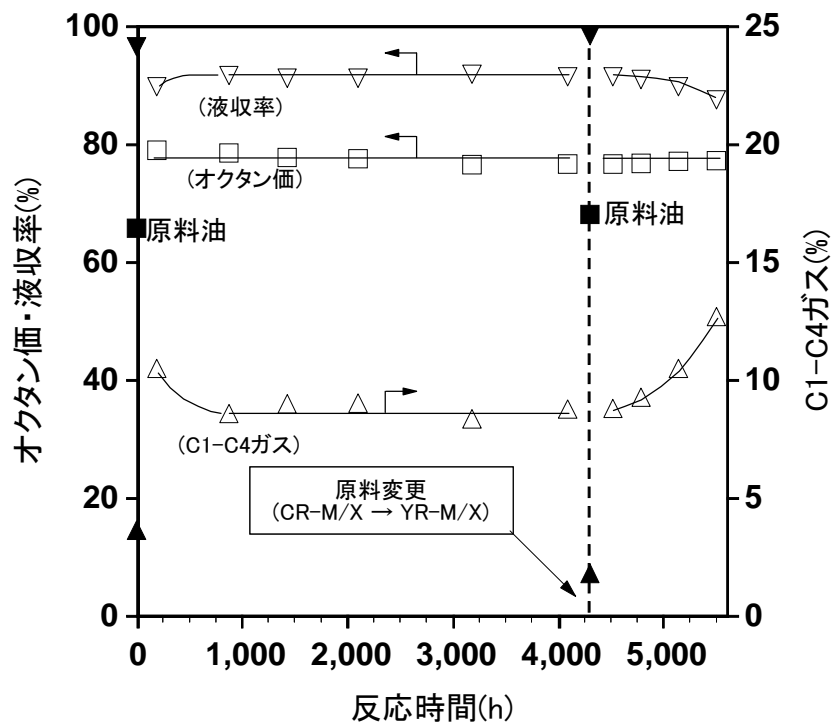


図2-7 CAT-A触媒による反応収率の推移

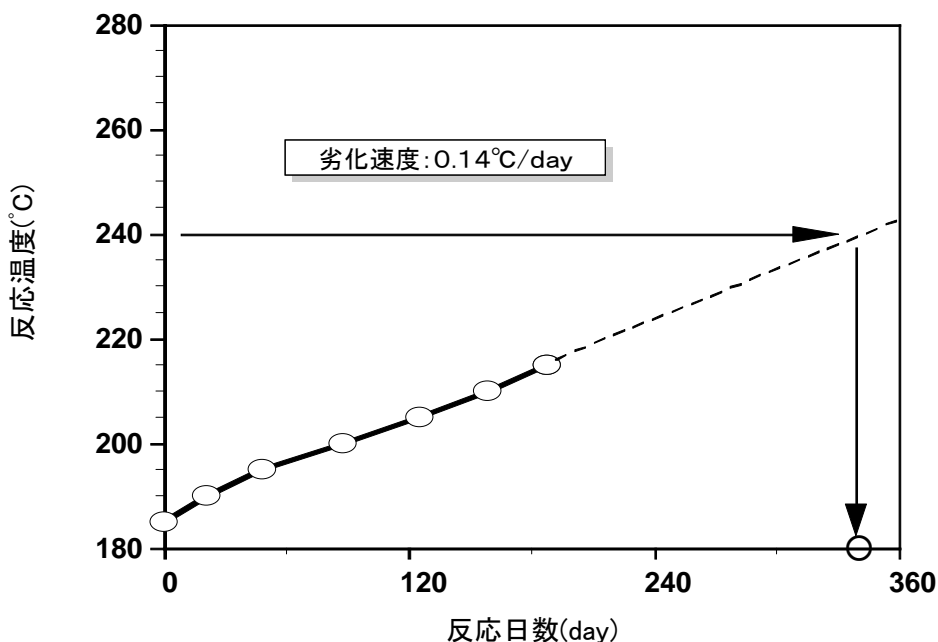


図2-8 CAT-A触媒の推定寿命

前提: CR-M/X(硫黄分72massPPM)を原料として反応開始温度185°Cから最終温度240°Cまでと仮定(反応生成油オクタン価は78point維持)

(3) 新規プロセスの概念設計

上記のCAT-A触媒を用いたベンチプラント連続反応実験データをベースに、新規プロセスの概

念設計を行った。ここでは、反応実験で得られたSOR（スタート193h後）及びMOR（3180h後）の物質収支データに基づき、各プロセスフローの各装置機器における物質収支及び熱収支のバランスシート作成し、各機器における用役使用量、機器仕様及び設備費用を推算した。なお、プロセスの概念設計は以下の前提で行った。

- ・ 稼働日数：8,000時間（333日）
- ・ ガソリン生産量：5,000BPSD
- ・ ガソリン製品スペック：ガソリン基材適合性状として
 硫化水素含有量 1massPPM、RVP 110kPa
- ・ 水素ガスのワンスルー及びリサイクル各ケース

プロセスのフロー図と推算結果を図2-8に示す。これらの結果から、プロセス建設費では水素ガスのワンスルーよりもオフガスリサイクルの方が低く、水素ガス費用等を加味すると更に後者が有利である。また、開発した新規プロセスは従来不可欠であった原料油の前処理として水素化脱硫装置の設備費用を軽減できることから、これまでのライトナフサ異性化工業プロセスに比べて極めて経済的なプロセスとなると考えられる。

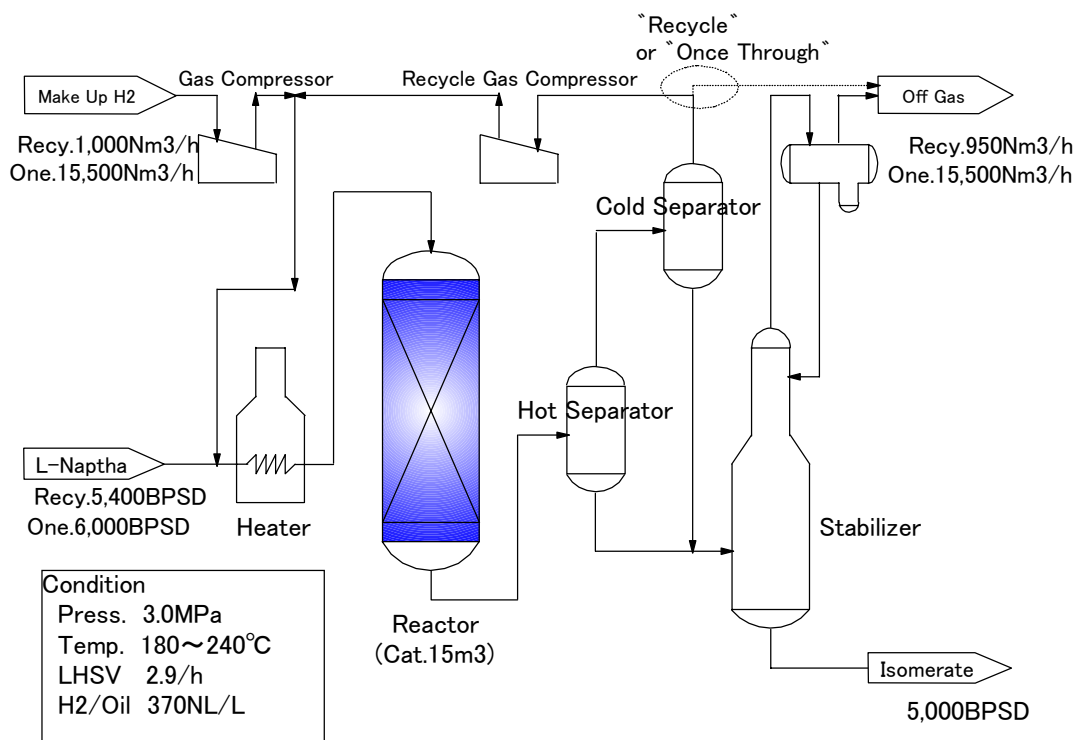


図2-9 概念設計プロセスフロー

2.3 抜き出し触媒の分析

CAT-A 触媒及び Pt/ SO₄/ZrO₂ 触媒の長期使用済み触媒の分析により原料油中の硫黄、特に有機硫黄等による触媒劣化原因について検討した。それぞれの試料は、硫黄含有量 220 massPPM のマロックスライトナフサ原料による 989h 運転後、硫黄含有量 2 massPPM の脱硫ライトナフサ原料 による

表2-2 ライトナフサ異性化反応後の抜き出し触媒分析結果						
触媒	Pt/SZ			CAT-A		
原料ライトナフサ	水素化脱硫			マロックス		
硫黄量 /massPPM	2			220		
通油時間 /h	2843			989		
iC5異性化率 /%	65			55		
抜き出し触媒分析						
触媒床位置	上段	中段	下段	上段	中段	下段
炭素量/mass%	1.48	0.76	0.74	1.60	0.90	0.93
硫黄量/対Fresh	0.85	0.83	0.83	0.87	0.87	0.83
表面積/対Fresh	0.96	1.01	0.99	0.91	0.91	1.05
細孔容積/対Fresh	0.90	0.96	0.96	0.80	0.80	0.90

反応温度185~210°C, LHSV 2.9/h, 圧力 3.1MPa, H₂/Oil 2mol/mol

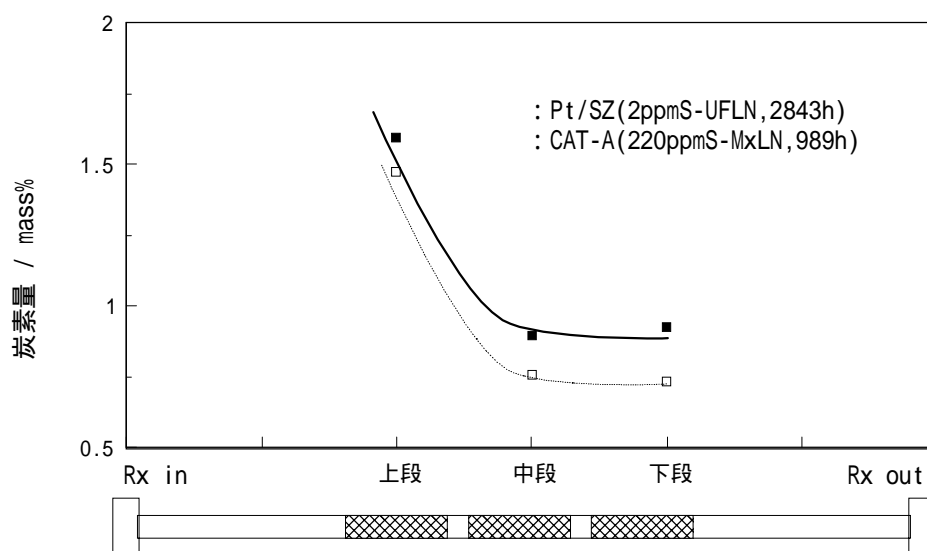
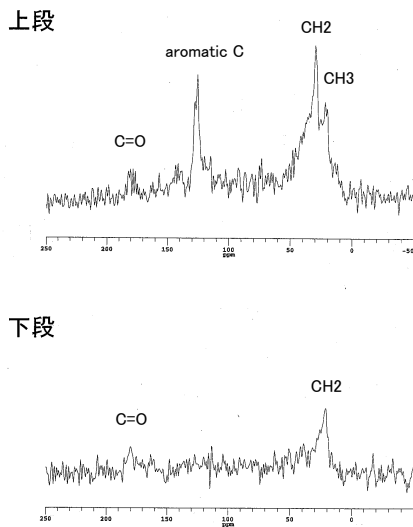


図 2 - 10 ライトナフサ異性化反応後の抜き出し触媒上の炭素量分布

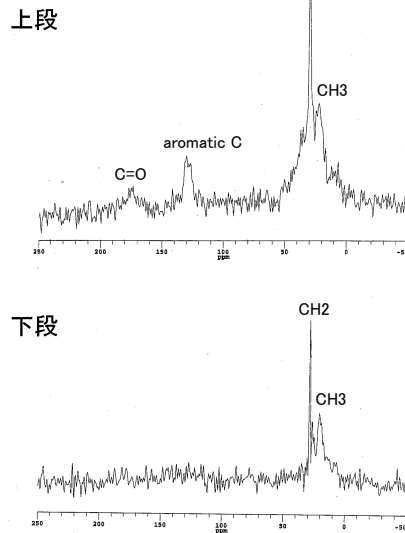
反応条件：温度 185 ~ 210 °C, LHSV 2.9/h, 圧力3.1MPa, H₂/Oil比 2mol/mol

2843h の各運転後の抜き出し触媒で、前者は後者に較べて活性劣化が著しい試料である。各触媒の分析は、アセトン溶媒による洗浄・乾燥した試料を用いた。抜き出し触媒の上層、中層および下層の分析結果（表 2 - 2）から、両触媒とも上層に 1.5 mass% 程度の炭素蓄積量が観察されたが、中層から下層は 1 mass% 以下で Pt/ SO₄/ZrO₂ 触媒の方がやや少ない炭素量であった（図 2 - 10）。この触媒上に生成した炭素分の ¹³C-CP/MAS-NMR スペクトルを図 2 - 11 に示すが、両触媒とも上層試料は下層試料に見られない芳香族性の炭素が生成しているのが観察された。これは、触媒の活性劣化が触媒床上層から下層へ徐々に進行すると考えると、触媒劣化に大きく関与しているものと考えられる。しかし、硫黄含有量は両触媒とも全層で新触媒硫黄含有量の 80 ~ 90% 程度を保持していることから、両者の触媒活性差の原因は不明である。

(a) Pt/SZ抜き出し触媒



(b) CAT-A抜き出し触媒

図2-11 抜き出し触媒の炭素分¹³C-CP/MAS-NMRスペクトル

測定条件: MAS速度, 3.5kHz; TOSSパルス法使用

2.4 反応生成油のガソリン評価試験

ベンチプラントによる長期連続反応実験で得られた生成油についてガソリン性状評価試験を行った。分析に用いた試料は2,100hから2,300h(平均2,200h)までに回収した反応生成混合油で、その分析結果を表2-3に示す。これらの分析結果から、目標とするオクタン価等の性状はガソリン基材として十分適合することが判った。

表2-3 反応実験生成油の性状分析結果

	マロックスナフサ 原料油 (M/X-A)	マロックスナフサ 異性化生成油 (2200h)
RON(JIS K 2280)	-	79.0
MON(JIS K 2280)	-	77.2
RON(GC計算値)	69.1	77.9
MON(GC計算値)	66.7	76.0
密度(g/cm ³)	0.6523	0.6487
RVP(kPa)	92.5	112
DIST(°C)		
IBP	29	26
50%	49	46.5
97%	75	76.5
EP	86	99
GC組成分析(vol%)		
アロマ	1.3	0
オレフィン	0.01	0
ナフテン	6.3	7.1
パラフィン	92.4	92.9
iC5	17.2	29.6
nC5	28.3	16.9
iC6	17.8	32.6
硫黄分(電量滴定法)	72 ppm	1 ppm 以下

3 . 試験研究の成果

平成 1 1 年度の研究開発により以下の成果が得られた。

(1) 昨年度見出した硫黄被毒耐性の高い有望触媒を上回る低温活性の高い触媒組成候補を見出した。

(2) 実装置ナフサ原料油 (硫黄分 72massPPM マロックスライトナフサ) を用いたベンチプラント異性化反応実験により連続反応運転 5600 時間を達成した。

(3) 連続反応実験で得られた生成油のガソリン評価試験を行った結果、目標とする製品油オクタン価が 78 以上であるほか、その他の性状についてもガソリン基材に十分適合することが判った。

(4) 連続反応実験データに基づいたプロセス概念設計を行い、当該プロセスの経済性を検討した。

(5) 反応実験に使用した抜き出し触媒の分析結果から、触媒劣化因子について知見を得た。

4 . まとめ

本研究開発で見出した触媒を用いた長期連続反応実験結果より、硫黄分 150massPPM 以下、水分が常温飽和量であるライトナフサ原料油を用いて製品油オクタン価 78 以上と設定した中間目標をほぼ満たす触媒性能を確認した。

今後さらに、最終目標に向けた触媒開発、プロセス開発及び工業化研究を進める予定である。