

## [M1. 1. 2] 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

幸手第401研究室

○木村孝夫、篠田清二、川上敬士、萩原和彦  
渡辺克哉、馬場浩二

### 1. 研究開発の目的

環境負荷低減の社会的要請が高まる中、自動車ガソリン燃料では、芳香族分、オレフィン分を含まないイソパラフィン組成を主体とする異性化ガソリンが注目されている。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。

本技術開発は、既存の工業プロセスよりもより経済的な異性化ガソリン製造技術に関するものであり、従来のライトナフサ異性化工業触媒よりも硫黄分および水分に対する被毒耐性の高い触媒の開発とその触媒を用いた新規異性化プロセスの開発を目標とする。

### 2. 研究開発の内容

既存のナフサ異性化工業プロセスで用いられている触媒は全て、原料油中の硫黄分に対して大きな活性劣化を示す。この中で、 $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ 系触媒は低反応温度における異性化活性が比較的高く、かつ原料油中の水分に対する被毒耐性がある。そこで、この触媒系をベースに、特に有機硫黄への被毒耐性が高い触媒の開発を進めた。

また、開発触媒の反応特性を明確にし、その特徴を活かした新規プロセスについて概念設計を行い、さらに新規異性化プロセスの経済性を既存の異性化プロセスと比較することにより開発プロセスの経済性評価を実施した。

具体的な開発目標値を表1-1に示す。

表1-1 開発目標値

	中間目標	最終目標
原料油硫黄分	150massppm以下	150~700massppm
原料油水分	飽和量(常温)	飽和量(常温)
反応温度	200°C以下	140~180°C
製品油オクタン価	78以上	79以上

#### 2. 1 触媒開発

触媒組成および調製方法について種々試作し、その触媒性能を評価しながらその最適化を進めた。試作触媒は、その初期活性についてマイクロリアクターで触媒スクリーニングを行い、次いで触媒寿命および生成油のガソリン適合性についてベンチプラントによる長期連続運転により評価した。さらに、工業触媒としての機械強度を有する触媒成型方法および工業的触媒製造方法の確立を進めた。

また、長期反応により活性劣化が進んだ触媒について、空気燃焼による活性再生性についても評価を行った。

## 2. 2 プロセス化検討

開発した触媒の反応特性を明確にするため、液空間速度 (LHSV)、温度、圧力などの反応条件が異性化触媒活性に及ぼす影響について検討し、これらの反応条件を変数とする異性化反応速度式を構築した。また、原料性状、特に硫黄含有量、 $C_7^+$ 含有量が触媒の異性化活性に及ぼす影響を明確にした。

工業触媒では、ナフサ中の有機硫黄化合物が触媒披毒となることから原料油中の前脱硫工程が必要となるが、硫化水素での影響は少ないことを確認している。そこで前段に市販脱硫触媒、後段に開発触媒を用いた触媒組み合わせシステム (2塔式) における効果の検討も行った。

また、触媒開発におけるベンチ連続運転データを基に開発触媒を用いた新規異性化プロセスの概念設計を行い、さらにその経済性について既存の工業プロセスと比較検討を行った。

## 3. 研究開発の結果

### 3. 1 触媒開発

#### 3. 1. 1 耐硫黄性触媒の開発

種々の触媒試作評価を進めた結果、従来触媒よりも硫黄に対する耐披毒性の高い **CAT-A** 触媒を見出した。次いで、この触媒をベースに触媒組成の最適化とアルミナを用いた成型方法の探索から **ISA-14** 触媒を開発した。これらの触媒では、原料油の簡易前処理としてマロックス処理が必要ではあるが、従来の工業触媒に比べて大幅な耐硫黄性の向上が見られた。さらに、これらの触媒を基に、触媒組成および調製方法の最適化を進め、最終的に高硫黄濃度を含む直留ナフサの原料油の処理が可能となる **ISA-30** 触媒の開発に至った。

これら開発触媒の耐硫黄性向上の推移を図3-1に示す。

**ISA-30** 触媒の活性性能について、2種類のライトナフサ原料を用いたベンチプラントによる評価を行った。2種類の原料油の硫黄分はそれぞれ **160massppm** と **490massppm** で、反応温度 **180~200°C** で評価を行った。原料ライトナフサの性状分析結果および反応結果をそれぞれ表3-1、図3-2に示す。

これらの結果から、**ISA-30** 触媒は **180°C** の低温においてもオクタン価 **79** 以上を示しており、ほぼ目標とする触媒活性を有していることが分かった。

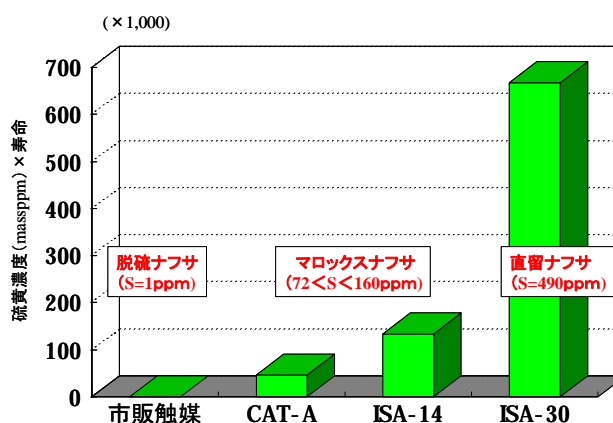
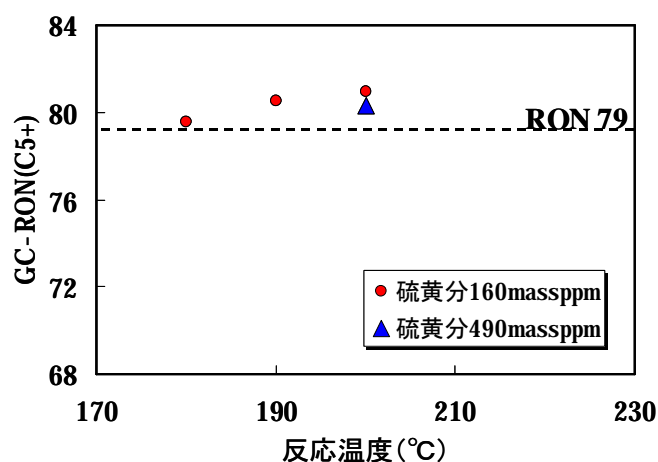


図3-1 触媒開発の推移

表 3 - 1 原料ライトナフサの性状分析結果

		マロックス処理ナフサ	直留ナフサ
Density(@ 15C)	(g/cm <sup>3</sup> )	0.6523	0.6528
Sulfur	(massppm)	160	490
Nitrogen	(massppm)	< 1	< 1
Water	(massppm)	Saturate	Saturate
C4	(mass%)	1.2	1.3
C5	(mass%)	54.4	54.0
C6	(mass%)	43.5	43.7
C7+	(mass%)	0.9	1.0
(benzene in C6)	(mass%)	1.7	1.7
(iC5/C5 ratio)	(%)	40.2	40.1
GC-RON(C5+)		67.9	67.8

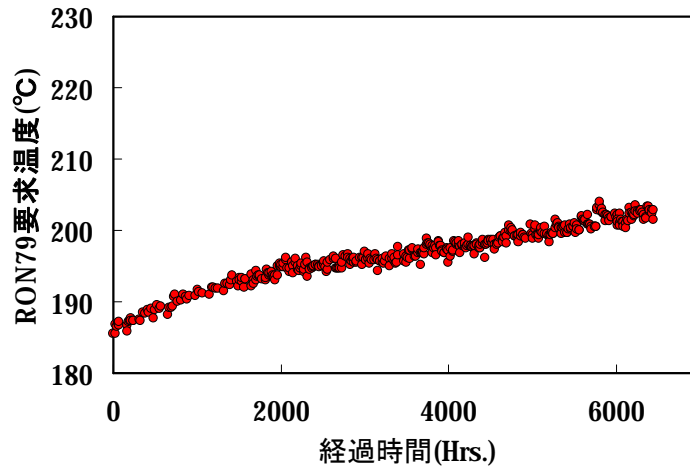


触媒: ISA-30、生成油サンプリング 約100h~500h  
 反応圧力: 3.0MPa、LHSV: 1.5/h、H<sub>2</sub>/Oil: 2mol/mol

図 3 - 2 ISA-30 開発触媒の異性化活性評価試験結果

### 3. 1. 2 ベンチプラントによる ISA-30 触媒の寿命評価

ISA-30 触媒の寿命評価を行うために、ベンチプラントによる長期連続反応実験を行った。実験に用いた原料油は、硫黄分 490massppm の直留ライトナフサで、反応生成油のオクタン価が 79.0 を維持するように、触媒活性の低下による異性化反応性の低下を反応温度で補償しながら運転を行った。その結果を図 3 - 3 に示すが、約 6500 時間の長期連続運転においてオクタン価 79.0 以上、液収率 97% を維持していることを確認した。また、本開発触媒では約 2000 時間後に安定な活性領域になり、その後触媒の劣化は 0.04°C/day であることが分かった。このことから触媒寿命は約 900 日 (2.7 年) であると推定される。



触媒：ISA-30、原料油：直留ナフサ (S=490massppm)  
 反応圧力：3.0MPa、LHSV：1.5/h、H<sub>2</sub>/Oil：2mol/mol

図3-3 ISA-30 触媒の長期連続反応実験結果

### 3. 1. 3 触媒再生評価検討

上記したように、ISA-30 触媒では一般の固定床触媒反応と同様に活性劣化に伴って反応温度上げて活性を補償する必要がある。この活性劣化原因は、抜き出し触媒のこれまでの分析結果から、触媒固体酸上に堆積したコークであると推定している。そこで、前記した6500 時間連続運転後に抜き出した ISA-30 触媒について、空気燃焼による再生性を検討した。触媒再生は、流通式の触媒焼成装置を用いて常圧下、450°C、3 時間の空気燃焼処理を行った。再生触媒の活性評価結果を図3-4に示す。その結果、再生触媒の異性化活性は、反応初期と較べて若干の活性低下があり、今回検討した再生方法では完全に活性が回復することはなかった。しかし、フレッシュ触媒と比べると約8~9割の活性を維持していることから十分使用可能と判断されるが、さらなる再生方法の最適化の検討が必要である。

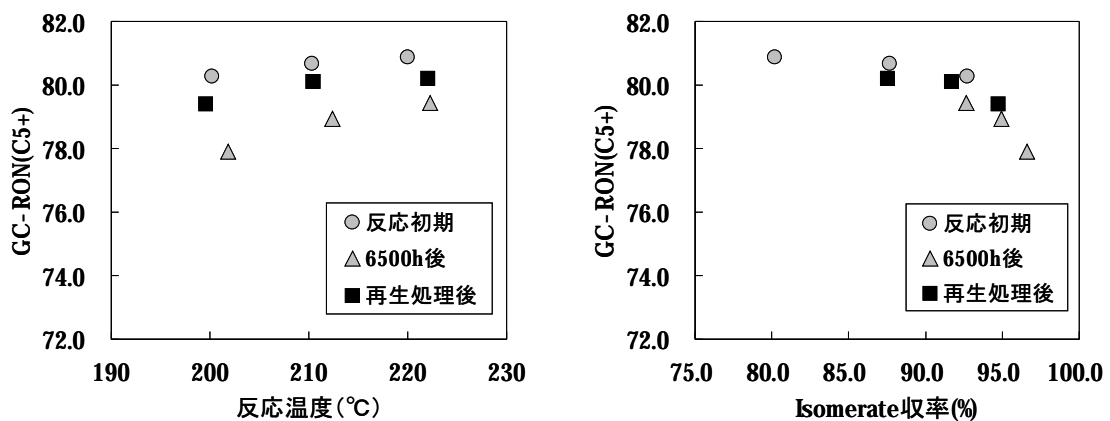


図3-4 ISA-30 再生触媒の活性評価結果

### 3. 1. 4 生成油のガソリン基材適合性

上述したベンチプラント長期連続運転で回収した生成油について、ガソリン基材として適応可能かどうかをJIS規格に準拠して試験分析した。なお、オクタン価測定（JIS K 2280）についてはCFRエンジンをを用いて実測した。原料油と生成油の分析結果を表3-2に示す。

表3-2 異性化生成油の性状分析結果

油種		原料	生成物
<b>運転条件</b>			
通油時間	(時間)		<b>3161~3496</b>
触媒層平均温度	(°C)		<b>201.9</b>
化学水素消費量	(NL/L)		<b>16.7</b>
生成油収率	(mass%)	<b>100.0</b>	<b>97.0</b>
<b>生成油性状</b>			
密度	(15°C/cm <sup>3</sup> )	<b>0.6538</b>	<b>0.6482</b>
蒸気圧(リード法)	(kPa)	<b>86.0</b>	<b>105.0</b>
硫黄分	(massppm)	<b>490</b>	<b>&lt;0.01</b>
窒素分	(massppm)	<b>&lt;1</b>	<b>&lt;1</b>
RON(JIS K2280)		<b>68.4</b>	<b>81.0</b>
MON(JIS K2280)		<b>66.0</b>	<b>78.9</b>

この結果から、生成油の実測RONは**81.0**を示したほか、その他の性状分析結果についてもJIS規格を満しており、ガソリン基材として十分適合性があることを確認した。

なお、生成油の硫黄分は**1ppm**以下（数十 massppb 程度）となり、将来のガソリン低硫黄化に対する水素化脱硫技術の1つとして、貴重な波及効果も得られたと考えている。

### 3. 1. 5 開発触媒の工業製造方法検討

実験室における触媒調製手順に従って、実際の工業製造を想定した大量製造方法を検討進めた。この中で特に、実験室ではマッフル炉を用い触媒焼成しているのに対して、実際の工業製造では燃焼ガス流通法で焼成しているのが一般的であることから、これによるISA-30触媒の10kg工業製造試作を行った。工業製造試作品の触媒物性測定結果を実験室品と比較して表3-3に示す。また、ベンチプラントによる直留ライトナフサ（硫黄分**490massppm**）を用いた反応評価結果を反応温度に対する、C5異性体率および液収率の相関で整理した結果を図3-5に示す。

これら、触媒の物性および反応活性ともラボ品とほぼ同等の性状性能を得られていることから、ISA-30触媒の工業製造が十分可能であると考えている。

表 3-3 ISA-30 工業製造触媒の物性値

	ラボ品	工業試作 ISA-30
活性金属 (mass%)	BASE	±0
硫黄分 (mass%)	BASE	±0
細孔容積 (ml/g)	BASE	+0.07
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	BASE	-15
強度 (kg/2mm)	BASE	±0

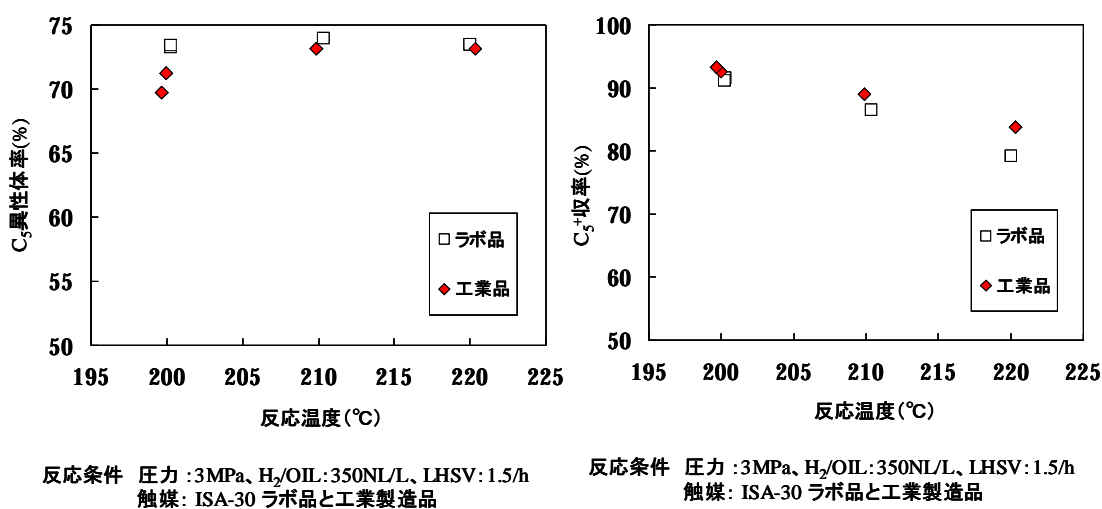


図 3-5 ISA-30 工業製造触媒の異性化活性評価結果

### 3. 2 プロセス化検討

開発触媒を用いた反応装置のプロセス化に当たっては、以下のような種々の検討を行った。

- ・ 反応条件の影響 (反応温度、反応圧力、SV および水素/油比等)
- ・ 原料油の性状が触媒活性劣化に及ぼす影響
- ・ オクタン価の簡便推定方法の開発
- ・ 反応活性シミュレーション方法の開発
- ・ 触媒劣化シミュレーション方法の開発
- ・ 反応器スケールアップの検討 (L/Dの影響)
- ・ 水素ガス供給方式の検討 (ガスワンスルー、ガスリサイクル比較)
- ・ 反応システムの検討 (脱硫触媒と開発触媒との組み合わせ触媒系の効果)
- ・ プロセス設計
- ・ 開発触媒を用いた新規プロセスの経済性

これらの検討結果から、開発触媒を用いた工業プロセスの設計および実装置の運転に必要な基本的な知見、情報を明確にしたと考えている。以下に検討結果の一部を示す。

#### 3. 2. 1 反応システムの検討

工業的に用いられている Pt/SO<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub> 系触媒では、原料油中の有機硫黄により急激に活

性劣化が起こるが、硫化水素に変換することにより触媒活性へのダメージが少ない結果が得られている。そこで脱硫触媒と開発触媒との組み合わせ触媒系（2塔式）による効果について検討を行った。2塔式プロセスフローの概略を図3-6に示す。

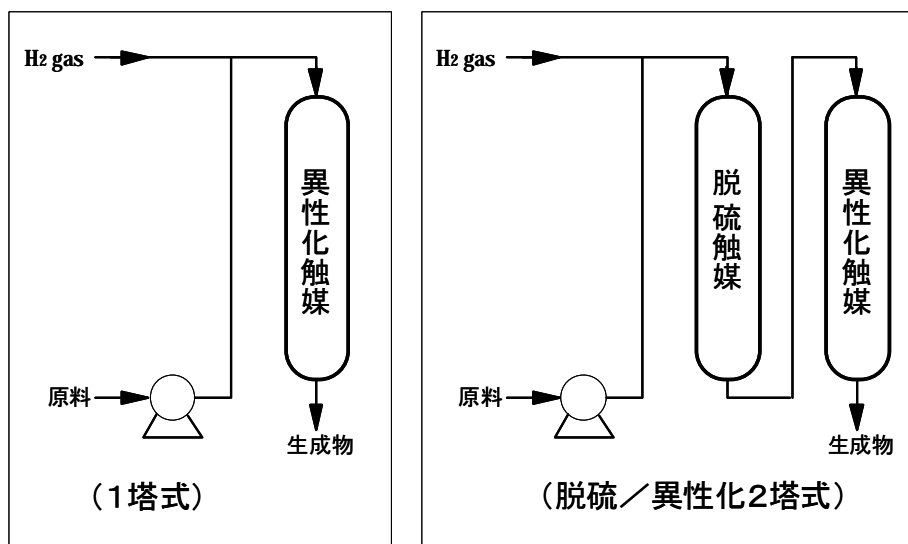


図3-6 組み合わせ触媒の反応評価装置フロー

実験は、ISA-30 触媒のベンチプラントによる長期連続反応実験と同様に行った。その結果を前項で示した1塔式と比較して図3-7に示す。これらの結果から、組み合わせ触媒系ではISA-30 触媒単独と同等のオクタン価79以上、液収率97%を示し、劣化勾配から算出される触媒寿命は約2倍（5年以上）と大幅に向上することが判明した。

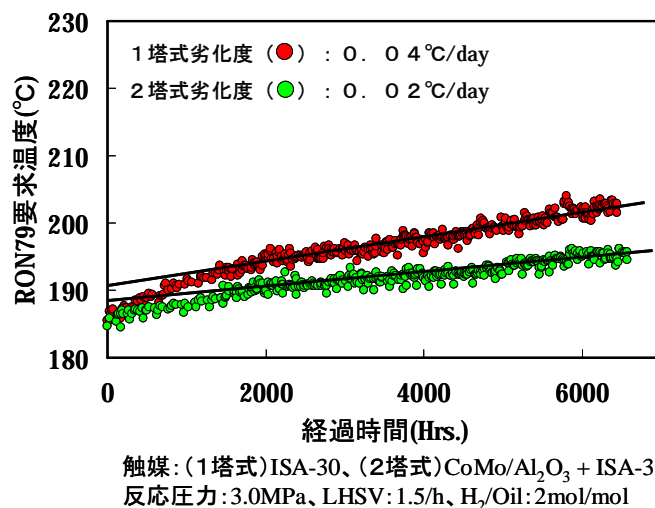


図3-7 ISA-30 触媒の脱硫触媒との組み合わせにおける長寿命化効果

### 3. 2. 2 プロセス設計

ISA-30 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、新規異性化プロセスの設計を行った。ここでは、反応実験で得られた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、プロセス設計は以下の前提及び表 3-4 に示す物質収支データを用いて行った。

#### <前提条件>

- ・稼働日数：8,000時間（333日）
- ・原料処理量：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 $\leq 1$  massppm、RVP $\leq 110$  kPa
- ・水素ガスのワンスルーケース
- ・市販脱硫触媒と開発触媒を組み合わせた2塔式プロセス

表 3-4 プロセス設計における反応塔出入口の物質収支

	原料	第1リアクター 出口組成	第2リアクター 出口組成
Temp.(°C)	—	220	200
H <sub>2</sub> Press.(MPa)	—	3.0	3.0
LHSV(/h)	—	1.5	1.5
H <sub>2</sub> /Oil比(NL/L)	—	350	350
組成比(mass%)			
C1 total	0.00	0.00	0.03
C2 total	0.00	0.02	0.07
C3 total	0.00	0.01	0.98
C4 total	1.28	1.17	5.53
C5 total	54.02	53.20	53.00
C6 total	43.65	44.47	38.59
C7+ total	1.04	1.12	1.80
ベンゼン(mass%)	1.66	1.55	0.00
硫黄分(mass.ppm)	490	1以下	1以下
窒素分(massppm)	1以下	1以下	1以下
密度 15°C g/cm <sup>3</sup>	0.6528	-	0.6451
水分(massppm)	30	-	飽和水分量
GC-RON(C5+)	67.77	67.55	79.71
GC-RON(C4+)	68.14	67.89	80.95
水素消費量(計算値)(NL/L)	-	0.35	21.76
水素消費率(計算値)(%)	-	0.10	6.22

本開発触媒を用いた新規異性化プロセスの概略フローを図3-8に示す。

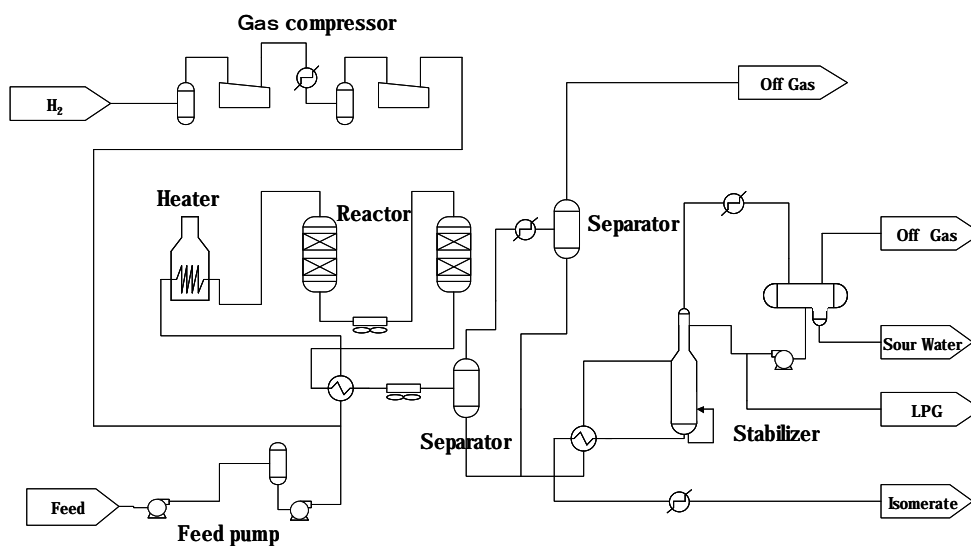


図3-8 開発触媒を用いた新規異性化プロセス

### 3. 2. 3 開発触媒を用いた新規プロセスの経済性

現行の異性化工業プロセス（低温型、中温型、高温型）との経済性を比較するために、開発触媒プロセスでは1塔式プロセスで試算した。本開発プロセスは、現行の工業プロセスと比べて原料前処理設備としての脱水設備および水素化脱硫装置が不要となることから、固定費が大幅に低く、変動費は中温、高温型とほぼ同じレベルであることが分かった。また、最終的な異性化ガソリンの製造コストは、本開発プロセスが最も安価になると推算され（表3-5）、さらに、2塔式プロセスを採用した場合には前段リアクターの増設等により建設コスト等がアップするものの、触媒寿命が約2倍に延びることによって触媒交換にかかる費用等のメリットを考慮するとさらに有利となると考えられる。

表3-5 開発プロセスの経済性比較（推定）

		BASIS 10,000BPD				
		低温型	中温型	高温型	開発プロセス 脱硫型	
設備費	異性化装置	[億円]	base	-6.2	-5.4	-5.7
	脱硫装置	[億円]	base	base	base	-11.7
	合計	[億円]	base	-6.2	-5.4	-17.4
異性化装置	固定費	[円/kL]	base	-223	-194	-205
	変動費	[円/kL]	base	164	200	164
	触媒費	[円/kL]	base	-44	-111	65
脱硫装置	固定費	[円/kL]	base	base	base	-423
	変動費	[円/kL]	base	base	base	-200
処理コスト総額						
（固定費+変動費+触媒費）		[円/kL]	base	-104	-105	-600
アイソメレート製造コスト						
（処理コスト総額/ΔRON/ガソリン収率）		[円/kL・RON]	base	10	67	-28

## 4. まとめ

### 4. 1 平成10年度～14年度の研究開発

本研究開発は、ライトナフサ異性化触媒及びプロセス開発に関するものであり、現在の工業触媒プロセスで不可欠であった原料油の水素化脱硫による前処理が不要な触媒開発及び、これを用いたプロセス化検討に主眼を置いて研究を進めた。

その結果、水素化脱硫反応とパラフィン異性化反応が同一開発触媒上で進行する極めてユニークな触媒の開発に至り、直留ライトナフサから直接、高オクタン価でかつ低硫黄のガソリン基材が得られる事が判明した。その触媒性能は、オクタン価**68**、硫黄分**490 massppm**の直留ライトナフサからオクタン価**80**以上、硫黄濃度**1 massppm**以下のアイソメレート生成油が得られ、長期に渡って安定活性を示した（触媒寿命は推定2年以上）。さらに、本開発触媒と脱硫触媒とを組み合わせた触媒システム（2塔式反応）により、開発触媒のさらなる活性向上、生成液収率向上および触媒劣化抑制の改善効果を見出した。

開発した触媒を用いたプロセスの概念設計および経済性の検討結果から、現行の工業プロセスと比べて原料前処理設備としての脱水設備および水素化脱硫装置が不要となることから、異性化ガソリン製造コストは最も安価となることが推算された。

また、本技術開発の波及効果として、ライトナフサのオクタン価向上ばかりでなく数十**massppb**程度まで水素化脱硫されることから、将来のガソリン低硫黄化に対する社会的要請に大きく貢献するものと考えられる。

### 4. 2 今後の課題

工業的な触媒反応プロセスでは、長期連続運転性と共に劣化触媒の再生が重要である。開発触媒の再生については一部検討も進めたが、今後さらに明確にする必要がある。実用化については、機会があれば実行につなげたい。