

[S 3. 1. 1] 超重質油（オイルサンド油）等の分解有用化技術開発

(超重質油分解有用化グループ)

袖ヶ浦第603研究室 ○鹿嶋一浩、久保田裕詠、梶谷智史

1. 研究開発の目的

本技術開発は、国内で活用できる原油の幅を広げ、供給源の多様化を図ることで、広くエネルギー・セキュリティ向上に貢献することを目的とする。カナダのオイルサンド油は、埋蔵量はサウジアラビアに次ぐ第2位、輸送距離は中東よりも短く、地政学的リスクも少なく、今後活用が期待される原油種である。しかし、その性状は重質油分の分解から持ち

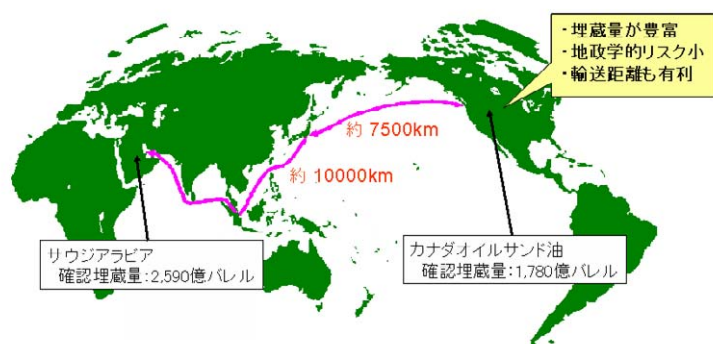


図1. 1 カナダオイルサンド油の優位性

上がった成分、すなわち、多環芳香族由来の成分を多く含み、劣質である。よって、国内の品質規格を満足させるには多環芳香族の処理技術を開発することが必須である。

本技術開発はこの多環芳香族の処理技術として、過去の技術調査報告等から考察し、次の2つを技術課題とした。第一に、オイル

サンド合成原油の軽油留分はセタン指数が40前後と低いため、国内規格を満足させるためにセタン指数向上技術を開発する。第二に、オイルサンド合成原油の重質軽油をFCC原料とした場合、FCCでのガソリン収率減、LCO収率増から、製品得率と需要にギャップが生じる。よって、LCOを分解してガソリンないし石化原料（キシレン分）に転換するLCO分解技術を開発する。研究目標は、セタン指数向上技術は国内規格の50以上、LCO分解技術はガソリン70%以上、石化原料として重質ナフサ中のキシレン分20%以上とする。本技術開発が完成した際のフローを図1. 2に示す。

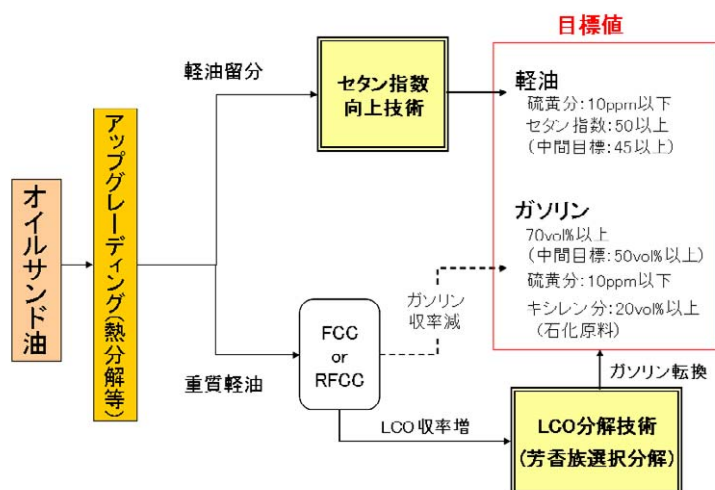


図1. 2 技術完成時のフロー

2. 研究開発の内容

オイルサンド油はビチューメンと呼ばれる重質分を約70%以上含む重質な原油である。このオイルサンド油は、熱分解装置及び水素化処理装置によって、アップグレーディングされて用いられる。これを合成原油またはシンクルードと呼ぶ。表2. 1に合成原油の軽油留分性状を既存の中東系原油のそれと比較して示す。表よりわかるように、合成原油の

表2. 1 合成原油軽油留分の性状

	軽油留分	
	既存原油	オイルサンド 合成原油
密度(g/cc)	0.85	0.90
硫黄分(wtppm)	10000	500
窒素分(wtppm)	60	500
飽和分(wt%)	76	55
芳香族分(wt%)	24	45

軽油留分は、水素化処理されているにもかかわらず、既存の中東系原油の軽油留分に比べ窒素分が高い。また同様に飽和分も少なく、芳香族分が多い。このため、既存技術では窒素化合物により反応を阻害され、セタン指数向上が困難である。よって、耐窒素被毒性を有する芳香環水添触媒及び水添された芳香環（ナフテン環）を開環する触

媒からなる組合せシステムによるセタン指数向上技術を開発することが必要である。

合成原油の重質軽油も同様に芳香族分が多く、FCCから生成したLCOは多環芳香族が非常に多い。そのため、LCOを分解してガソリンないし石化原料へ転換、すなわち1環芳香族に転換するためには、多環芳香環の部分水添後、水添部分（ナフテン環）のみの開環・分解という分子レベルの反応制御を可能とする触媒開発が必要である。

本技術開発の課題である窒素化合物の反応阻害抑制、芳香環への選択的水添といった分子レベルの反応を解析するためには、これまでの留分としての分析技術では対応できない。よって、本技術開発では石油留分を各成分レベルで定量分析できる2次元ガスクロ装置（GC×GC）を駆使し、さらに本

技術開発で、この2次元ガスクロ装置に高速液体クロマトグラフィー装置を組合せて、高度化を図っていく。また、その成分レベルのデータを用いた分子モデル反応シミュレーション解析を行う。これらの取組みによって、分子レベルでの反応制御を可能とする革新的な技術開発を実施する。

図2. 1に2次元ガスクロ装置の原理を示す。2次元ガスクロ装置は、軽油留分の詳細組成を把握する最先端の分析技術である。一般のガスクロ装置（GC）では1つのカラムで溶出成分を分離・定量するが、2次元ガスクロ装置では1次元目のカラムで溶出した成分を、モジュレータを用いて、一定間隔毎にトラップした後、極性の異なる2次元目のカラムに導入し分離することで、炭素数×極性で2次元に展開した結果が得られる。

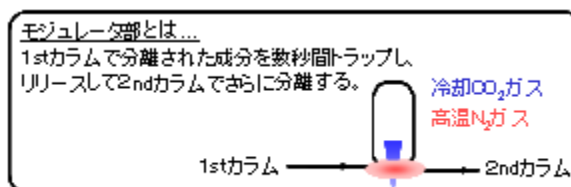


図2. 1 2次元ガスクロ装置の原理

3. 研究開発の結果

3. 1 セタン指数向上技術

図3. 1に反応評価に用いたベンチリアクターの概略図を示す。ベンチリアクターを2系直列に連結し、前段のリアクターにアルミナ担体にCoとMoを担持した軽油超深度脱硫触媒を38cc充填し、後段のリアクターに開発したナフテン開環触媒を50cc充填した。反応評価は国内既存の軽油超深度脱硫装置の水素分圧の幅(5~7MPa)で行い、水素/油比はナフテン開環触媒の分解反応を確認するために既存装置に比べて過剰の水素/油比で行った。

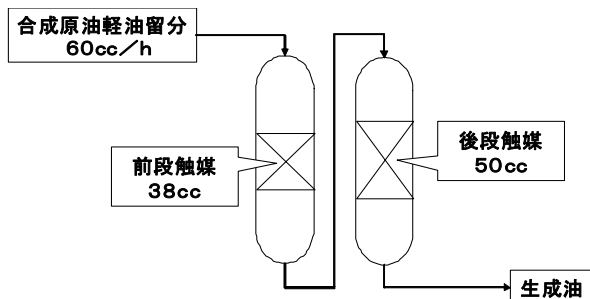


図3. 1 2系直列ベンチリアクター

油比で行った。

オイルサンド合成原油の軽油留分の詳細性状把握のために高度2次元ガスクロ装置(LC-GC×GC)で測定を行った。LC-GC×GCとは、飽和分・オレフィン分・1環芳香族分・2環芳香族分・3環芳香族分を高速液体クロマト装置(LC)で分離し、それ

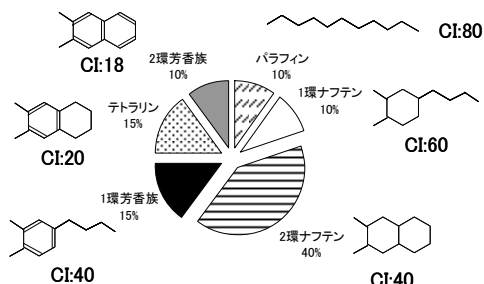


図3. 2 オイルサンド合成原油の軽油留分

合成原油1の軽油留分を原料とし、セタン指数を47から53へ向上させたときの生成した各留分の得率と組成を図3. 3に示す。図3. 3より、生成した軽油の組成はパラフィンと1環ナフテンが6割以上を占め、狙い通りに2環ナフテンを開環させ、1環ナフテン、パラフィンを生成させる反応スキームが進行していることが確認できた。

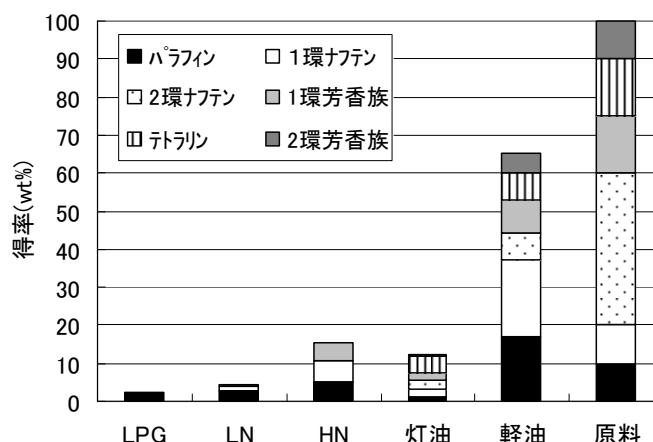


図3. 3 セタン指数向上のための反応スキーム検証

組成毎の反応経路を考察すると図3. 4のような経路であることがわかった。2環ナフテンの開環によって1環ナフテンが生成しており、一部脱アルキルによってパラフィンが生成している。これらを総合すると目的反応スキームである2環ナフテンの開環により軽油留分中の1環ナフテン、パラフィン組成比率が増加したためセタン指数が向上したこと

が検証できた。

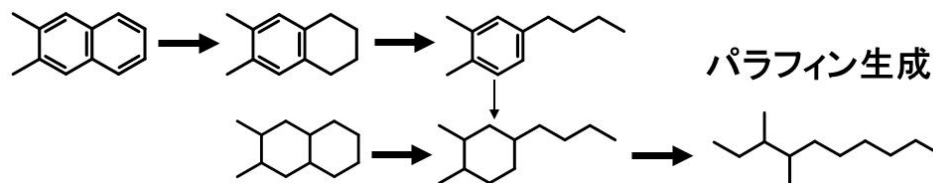


図3.4 セタン指数向上のための反応スキーム検証

次に各種合成原油において本技術が有効であるかを確認した。評価した二種の合成原油の軽油留分は、合成原油2の方が密度、硫黄分、窒素分とも高く重質であること、組成分析結果では合成原油2の飽和分が多めであることがわかった。同時にセタン指数はほぼ同等であるが、若干合成原油2の方が高い分析結果であった。

図3.5にセタン指数向上技術の評価結果を示す。合成原油1と同様に合成原油2も軽油留分得率を減少させる、すなわち分解率を上げていくことでセタン指数が向上した。これは分解反応に伴い、軽油留分中の2環ナフテンが1環ナフテン、パラフィンに転換されるためと考察した。また軽油得率63wt%（セタン指数53）の時の硫黄分は、9ppmとなり、目標値10ppm以下であることを確認した。合成原油における原料及び生成油においてセタン価とセタン指数の乖離は6～7であることが測定で把握された。よって、セタン指数50以上を得るためには軽油留分得率を90wt%とするように分解条件を設定した処理を行えばよいことがわかった。

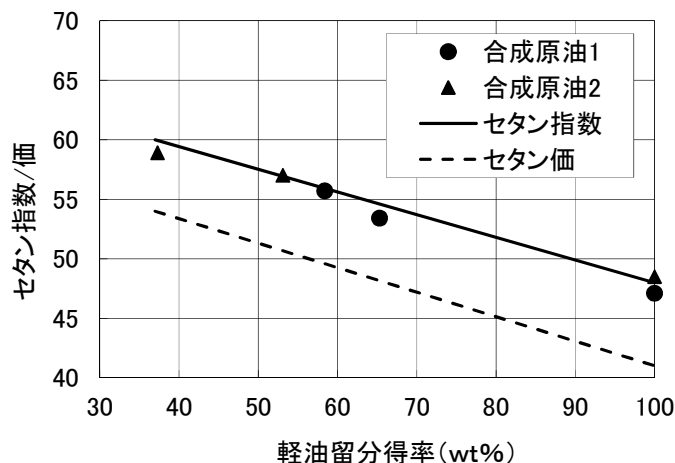


図3.5 セタン指数向上のための分解条件

以上よりセタン指数向上技術として、触媒はUSYゼオライトとアルミナを混合して成型した担体に活性金属としてCo及びMoを担持したものを用い、USYゼオライト触媒の性能を維持するために前段において脱窒素活性を有する軽油超深度脱硫触媒で前処理を行い、分解条件を運転パラメータとしてセタン指数の数値を確認しながら固定床触媒反応装置で処理する技術を開発した。

3.2 LCO分解技術

(1) LCO分解反応スキーム解析

2次元ガスクロ装置の分析結果から、LCO中には2環芳香族>テトラリン>1環芳香

族の順に多く含まれ、特に2環芳香族が多く含まれていることがわかっている。1環芳香族については側鎖の長さについての情報が得られていないが、側鎖の炭素数が12個程度までであることから、固体酸機能をもつ触媒に接触させ長い側鎖を切断し、ガソリンの主成分であるC7、C8、C9芳香族にまで低分子化することにより、高オクタンガソリン留分に転換することが可能である。テトラリンについては、固体酸機能をもつ触媒に接触させアルキルベンゼンの分解反応と同様にナフテン環部分を開環し、ナフテン環が開環して生成したアルキル側鎖を切断し、C7～C9芳香族にまで低分子化することにより、同様に高オクタンガソリンに転換することが可能である。ところがLCOの主成分である2環芳香族については、このまま固体酸機能をもつ触媒に接触させ長い側鎖を切断してもナフタレン本体が残るため、ガソリン留分に転換することができない。したがって、水素化触媒により片方の芳香環のみを選択的に水素化し、生成したテトラリンを、固体酸機能を持つ触媒に接触させて初めて高オクタンガソリンに転換することが可能になる。3環芳香族についても2環芳香族の場合と同様であり、3環芳香族1分子から1環芳香族1分子が生成する(図3.6)。

以上をまとめると、1環芳香族やテトラリンについては固体酸機能をもつ触媒に接触させるだけで、高オクタンガソリンに転換することが可能であるが、2環芳香族や3環芳香族については、部分的に芳香環を水素化後、生成したナフテン環の開環および生成したアルキル側鎖の切断、という逐次的な反応経路が必要である。そしてこれらの反応経路を選択的に起こさせるためには、水素化触媒によりLCO中の1環芳香族とテトラリンを水素化させずに、2環、3環芳香族の芳香環を必要なだけ水素化し、ナフテン環に転換し、ゼオライト系分解触媒によりナフテン開環とアルキル側鎖切断のみを起こさせるという、水素化触媒と分解触媒の最適設計と最適組合せ及び運転条件の選択が鍵となる。

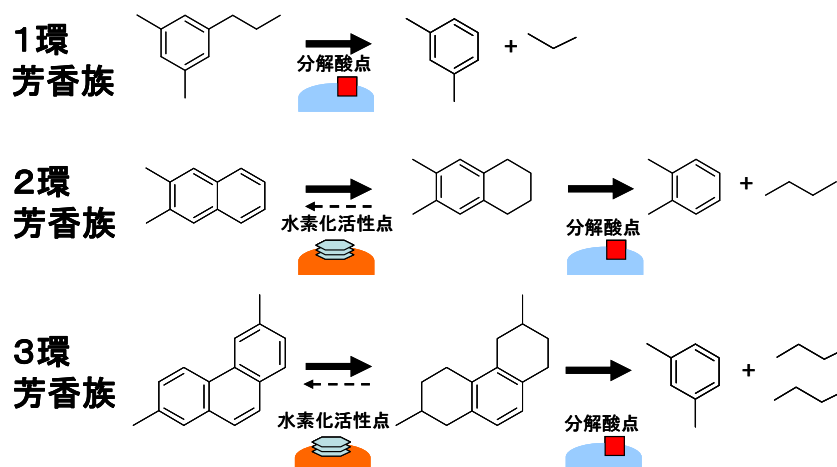


図3.6 LCO分解反応スキーム

(2) 高分解活性触媒の開発

USYゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の影響を検討した。結果、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比がLCO分解活性に影響を与えることがわかり、最も高いLCO分解活性を示すUSYゼオライトとしてZeo4を選定した。

また、ゼオライトの物性とLCO分解活性との相関を検証した。その結果、高分解活性を示すゼオライトの触媒設計因子として、骨格外アルミが寄与する強酸点およびゼオライ

ト骨格外維持されている割合（マイクロ細孔容積）の2点を抽出した。

上記結果を元に、高分解活性触媒のラボスケールでの製造条件確立のため検討を行った。そこで、スチーミング条件（スチーミング時の Na_2O 量およびスチーミング温度）をZeo4と同じ条件で調製したZeo7の評価を行った。

ゼオライトの酸特性を調べるためにOH-IRを測定した。Zeo4およびZeo7のOH-IRスペクトルを図3.7に示す。

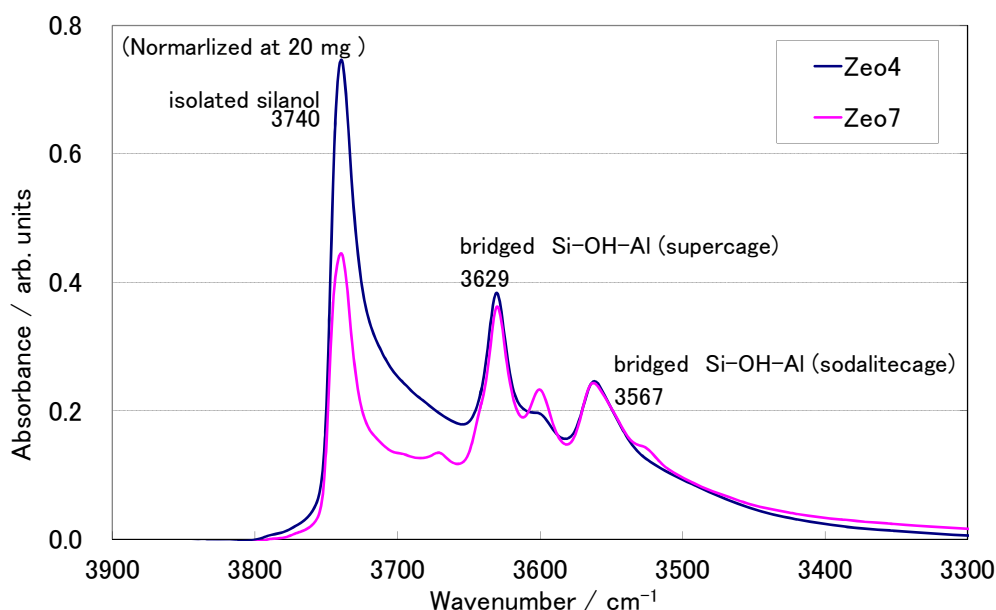


図3.7 各ゼオライトのOH-IRスペクトル

図3.7より、Zeo7は、Zeo4に比べて、強酸点に帰属されるピーク（ 3600 cm^{-1} ）が顕著に出現していた。OH-IRスペクトルは定量的ではないが、Zeo7は、比較的強酸点量が多いことが示唆された。なお、Zeo7は、Zeo4と比べて $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いために、孤立シラノール基由来のピーク（ 3740 cm^{-1} ）の強度が小さくなっている。また、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いために骨格外アルミに起因するピークも一部見られていることから、骨格外アルミの一部が酸処理によって除去されなかったと考えられる。

次に調製した触媒のLCO分解評価を実施した。ここで、LCO分解評価は、事前に他の反応器で水素化したLCO水素化油を原料油として通油し、 10 cc マイクロリアクターにて評価を行った。

図3.8にLCO分解評価結果を示す。

結果、Zeo7は、Zeo4と同程度のLCO分解活性を示した。よって、スチーミング条件を制御することで、ラボスケールにおいて高分解活性を示すゼオライト触媒を製造できることを確認することができた。

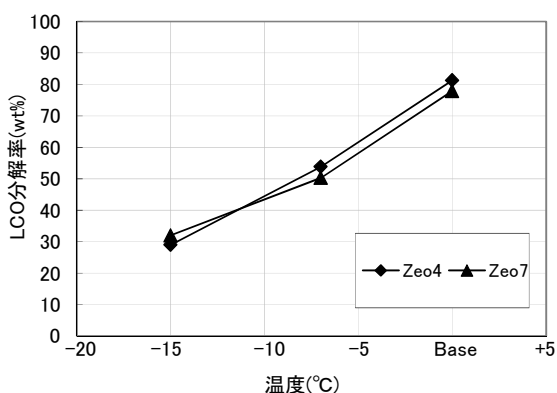


図3.8 高分解活性触媒でのLCO分解評価

次に、ゼオライト物性とLCO分解活性の相関について検証を行った。OH-IRスペクトルの 3600 cm^{-1} のピークをピーク分離した強酸点のピーク面積比およびマイクロ細孔容積と、LCO分解活性の相関をプロットした結果を図3. 9および図3. 10にそれぞれ記す。ここで、スチーミング時の Na_2O 量を検討したゼオライトを Na_2O 量検討ゼオライト、それ以前に検討したゼオライトをH21年度検討ゼオライトと表記し、合わせてプロットした。

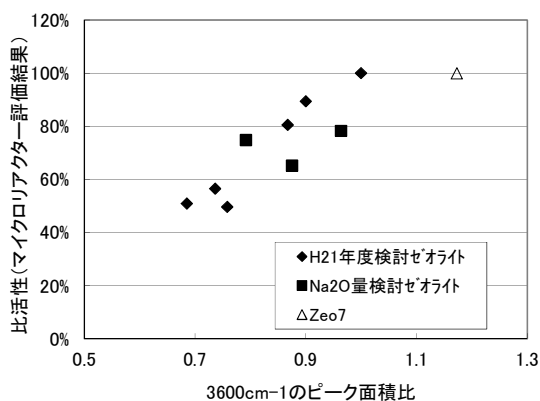


図3. 9 強酸点のピーク面積比との相関

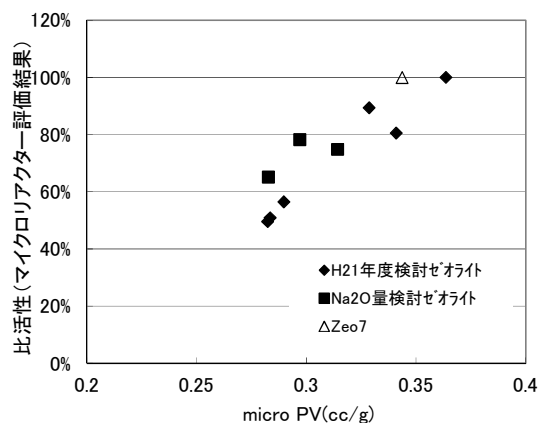


図3. 10 ミクロ細孔容積との相関

Zeo7も強酸点の量およびゼオライト結晶構造が維持されている割合と、LCO分解活性との相関性が高いことから、改めて触媒設計因子を確認することができた。

以上より、スチーミング条件を制御することで、高分解活性を示すゼオライト触媒を調製できることがわかり、製造条件の確立について目処を立てることができた。ただし、Zeo7は、自社での調製を一部含んでいることから、スケールアップしたときの影響を把握することとした。

スケールアップの影響を把握するために、抽出したゼオライト製造条件で触媒メーカーに試作を依頼した。試作触媒(Zeo8)の100ccベンチでのLCO分解評価結果を図3. 11に示す。

結果、スケールアップして調製したZeo8はZeo4と同等の分解活性を示した。よって、高分解活性を示すゼオライトのセミコマーシャルスケールでの製造条件を確立することができた。

(3) 高分解活性触媒のパフォーマンス評価

開発したZeo4を用い、パフォーマンス評価を行った。触媒層温度の上限は図3. 12の $+50^{\circ}\text{C}$ と考えている。よって、自社シーズ触媒であるZeo1は、720日の通油

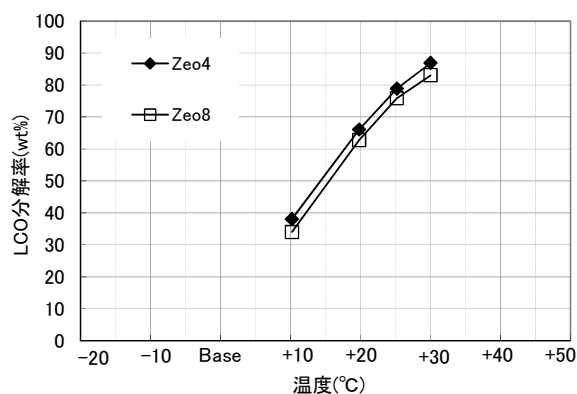


図3. 11 試作触媒のLCO分解評価

後でも+40℃であることから、十分な触媒寿命を有していることがわかった。また、初期の劣化挙動はZeolとZeol4では、同程度であることがわかった。よって、Zeol4においても、十分な触媒寿命を有していることが示唆された。

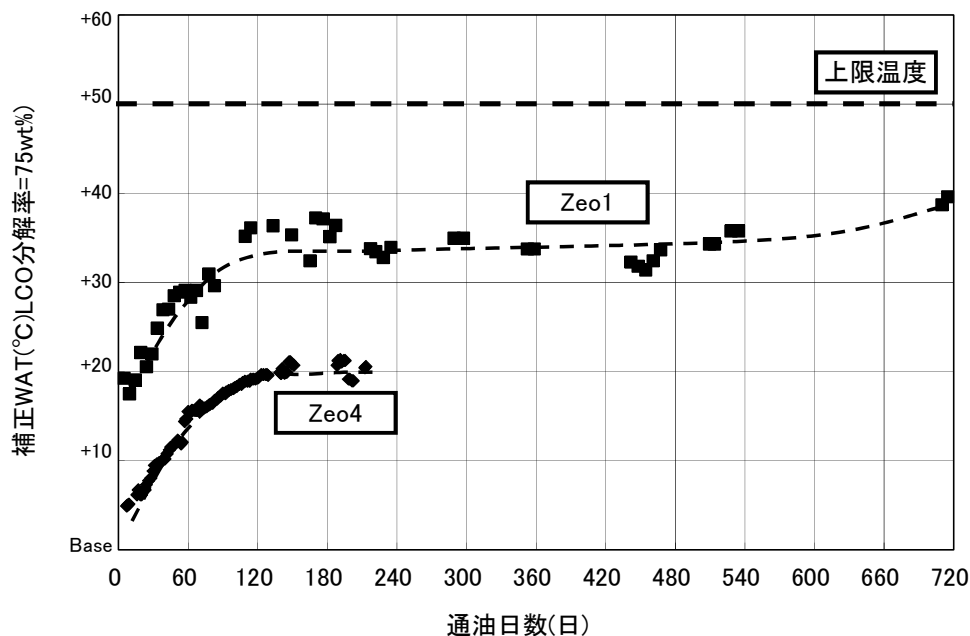


図3. 12 Zeol4のパフォーマンス評価

(4) キシレン分の選択性評価

Zeol4を用いた場合の重質ナフサ中のキシレン分得率の解析を行った。図3. 12における通油後128日目の重質ナフサ中の炭素数別のアロマとナフテンの結果を図3. 13に、うち炭素数8の内訳を図3. 14に記す。ここで、この時のガソリン得率は83 vol%であり、硫黄分は1 ppm以下であった。

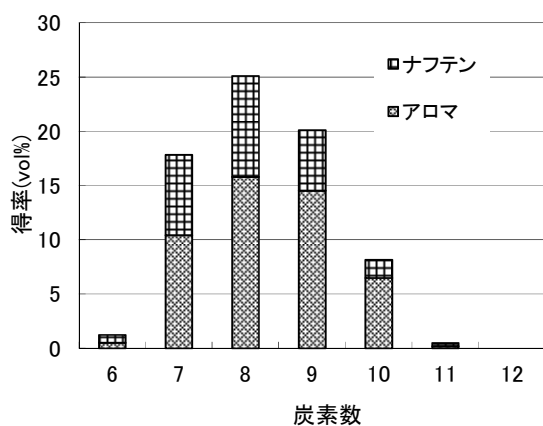


図3. 13 重質ナフサ中の炭素数別組成分析

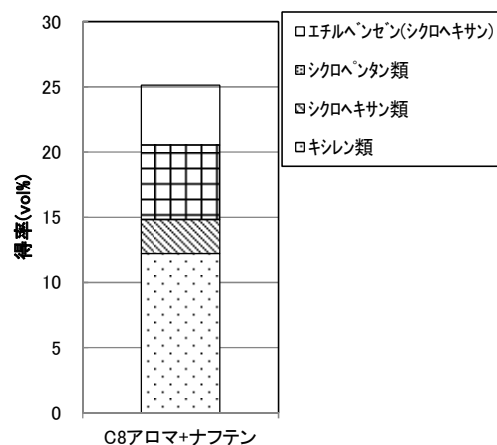


図3. 14 重質ナフサ中の組成分析 (炭素数8)

シクロヘキサンおよびメチルシクロペンタンは異性化脱水素反応によってベンゼンに転換できることが一般的に知られている。よって、生成油中のジメチルシクロヘキサンおよび

びトリメチルシクロペンタンは、異性化脱水素反応によってキシレン分に転換されると仮定した。よって、異性化脱水素反応を加味した場合、キシレン類およびシクロヘキサン類、シクロペンタン類がキシレン分として考えることができるため、キシレン分の得率は21 vol%となった。以上の結果より、ガソリン得率、ガソリン中の硫黄分、キシレン分は、それぞれ目標値以上であることを確認できた。

また、エチルベンゼンは脱水素反応によってスチレンになり、スチレンはスチレンモノマーの原料であることから有用な石化原料と言える。よって、エチルベンゼンおよびエチルシクロヘキサンを異性化脱水素することで、石化原料であるスチレンを製造できると考えられる。

以上の異性化脱水素反応によって得られた水素は、分解反応へリサイクルすることができる。また、ガソリンのRONも90弱から100以上に上げることができるので付加価値アップにつながる。よって異性化脱水素反応の工程は増えるが、経済性は充分あると考えられる。

(5) パフォーマンス向上案の提示

一般に、分解触媒中のゼオライトの酸点は、塩基性化合物の窒素化合物によって被毒されることが知られている。LCO中には、700 ppm程度の窒素化合物が含まれる。本技術においては、分解触媒の被毒を抑制するために、窒素化合物を前段の水素化触媒で脱窒素させ、その後、分解触媒に通油するプロセスを考えている。よって、前段の脱窒素化率が後段の分解触媒の活性に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、水素化触媒出口油の窒素濃度を変えたLCO水素化油を分解活性触媒に通油することで、LCO分解活性への影響について検証を行った。

評価方法としては、分解機能の活性低下傾向を正確に把握するために、あらかじめLCO-2を水素化処理し、得られたLCO水素化油-1を原料油として用い、また窒素分の影響を把握するため、窒素分をLCO水素化油-1よりも減少させたLCO水素化油-2を別途調製した。各LCO水素化油の一般性状を表3.1に示す。LCO水素化油-1は窒素分が109 wt ppmと高いのに対し、LCO水素化油-2は窒素分が41 wt ppmと低く、密度も低下していることがわかる。

表3.1 原料油の一般性状

原料油	-	LCO-2	LCO水素化油-1	LCO水素化油-2
密度	g/cm ³	0.9258	0.9061	0.9019
硫黄分	重量%	0.05	0.0069	0.0100
窒素分	重量ppm	713	109	41
動粘度(30°C)	mm ² /s	2.17	3.81	3.78
飽和分	vol%	17.2	31.7	36.1
オレフィン分	vol%	2.3	0.4	0.0
1環芳香族	vol%	33.0	55.4	54.5
2環芳香族	vol%	44.9	9.2	6.9
3環芳香族	vol%	2.6	3.3	2.5

図3. 15に、表3. 1に記したLCO水素化油-1およびLCO水素化油-2をZe o 4に通油したときのLCO分解評価結果を示す。反応は、Ze o 4を30ccずつ、合計150ccを5連システムリアクターに充填し、5つの反応器を直列に連結し、各種LCO水素化油をLHSV=1.0h⁻¹、水素分圧6.9MPa、水素/油比=2,000Nm³/klの条件で通油し、反応評価を行った。

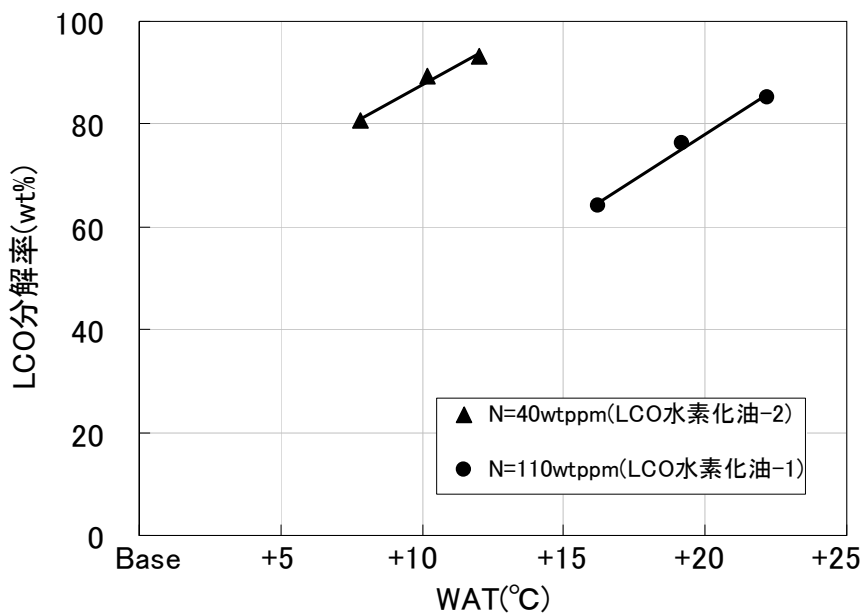


図3. 15 分解活性に及ぼすLCO水素化油の窒素分の影響

図3. 15より、窒素分が110wtppmのLCO水素化油-1から、窒素分が40wtppmに下げたLCO水素化油-2に原料油を変えると、触媒層WAT温度が約10°C低下し、分解触媒における過酷度が著しく低下することがわかった。以上の知見から、窒素分を減らすと分解反応の過酷度を著しく低減できることが確かめられた。これは、塩基性窒素化合物による分解触媒の酸点の被毒を抑制できたためと考えられる。また、分解反応温度の低下は、分解反応時に生成するコーク生成速度の低下につながり、触媒寿命が延びることが期待される。

以上の結果から、パフォーマンス向上案として、分解触媒に通油するLCO水素化油の窒素濃度を低下させる、つまり前段での脱窒素率を向上させることを提示した。しかし、前段での脱窒素率を向上させると、LCO中に多量に含まれる多環芳香族による反応阻害を受けやすくなり、水素化触媒の劣化が増大することが懸念される。そこで、多環芳香族による反応阻害を抑制し、脱窒素活性を向上させた水素化触媒の開発検討を行った。

まず、反応阻害物質の把握を行った。結果、4環芳香族のピレンによって顕著に反応が阻害されることがわかった。そこで、ピレンによって反応が阻害されにくい活性点構造の設計指針を立て触媒を種々調製した。調製した触媒によるLCO水素化脱窒素活性の結果を図3. 16に示す。

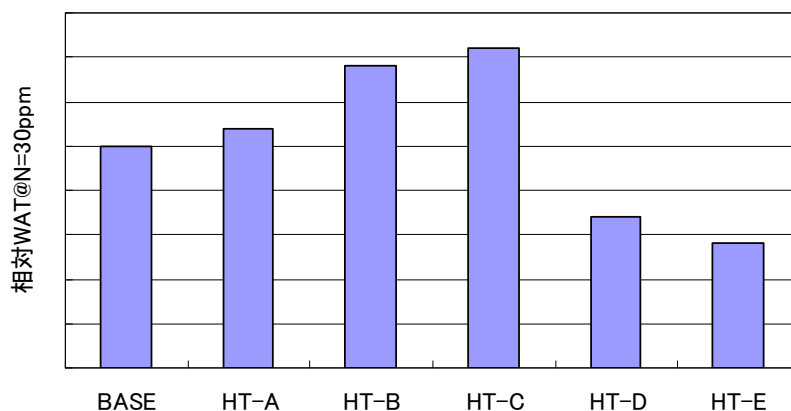


図3. 16 高脱窒素触媒のスクリーニング

図3. 16に示すように、触媒設計因子の検討を行った結果、HT-DおよびHT-EはBASE触媒よりも高脱窒素活性を示した。このことから、高脱窒素活性を示すための触媒因子を把握することができた。

4. まとめ

セタン指数向上技術においては、開発した酸制御USYゼオライト触媒を用いて、合成原油軽油留分中に主に含まれている2環ナフテンを開環することで、セタン指数向上を果たした。反応が目的通りに進行していることを開発解析技術である高度2次元ガスクロ装置で検証した。また、合成原油種の差も無く、開発した技術コンセプトでセタン指数向上が図れることを確認した。

LCO分解技術においては、モデル反応油として、既設のRFCCから生成されたLCOを、既存軽油超深度脱硫触媒を用いて、前処理した原料油を用いて触媒設計指針の検証を行った。その結果、高活性発現の本質究明として、OH-IRスペクトルで求めた強酸点ピーク面積と窒素吸着法から求めたマイクロ細孔容量を抽出した。このことから触媒設計指針としてゼオライト骨格を維持し、強酸点を有するようにスチーミング、酸処理条件を最適化することを提案した。また、触媒調製条件の検討を元に検討した結果、スチーミング時のNa₂O量およびスチーミング温度を制御することで、高分解活性を示す触媒を開発できることがわかった。よって、高分解活性触媒の製造条件については、目処をつけることができた。さらに、実機製造できることを確認するために、触媒メーカーに試作依頼し、LCO分解評価を実施した結果、これまでの小スケール調製触媒と同等の活性を示した。このことから、実機製造できることを確認できた。

また、開発した高分解活性触媒は、十分な触媒寿命を有していることがわかった。さらにガソリン得率、硫黄分が目標値以上であることを確認した。

更なるパフォーマンス向上案として、窒素濃度を減らしたLCO水素化油を分解触媒に通油することを提示した。そこで、水素化触媒の脱窒素活性向上のための触媒設計について検討した結果、BASE触媒よりも高脱窒素活性を示す触媒を開発することができた。

以上