

### 3. クリーン燃料製造と利用における技術課題

PEC 技術企画部 鈴木 俊明

#### ① FCC ガソリンの省エネ型脱硫 ～吸着脱硫によるクリーンガソリンの製造～

(株)コスモ総合研究所 技術調査部 林 信夫

##### I 調査の目的と背景

硫黄分フリー（10ppm 以下）の自動車ガソリンを製造するためには、FCC ナフサ中の硫黄分を 20～25ppm 以下程度まで脱硫する必要があるが、通常の水素化脱硫ではオクタン価の高いオレフィンも水素化してしまいオクタン価ロスを生じることから、これを回避するために各種の脱硫技術が欧米で開発されてきた。

現在、商業化されつつある FCC ナフサ脱硫プロセスは、選択的水素化脱硫並びに触媒蒸留水素化脱硫技術によるものであり、欧米における自動車ガソリン硫黄分の規制に対応するために徐々に建設並びに運転開始がなされているが、これらのプロセスでは水素を消費することから、水素消費量が少ない又は全く消費しない省エネ型の脱硫プロセス（吸着脱硫及び抽出蒸留、膜、反応による分離技術を利用した脱硫技術）の開発が推進されている。本調査では、これらの省エネ型脱硫技術の開発動向やわが国における導入可能性を調査し、わが国における今後の技術開発の推進に資することを目的とした。

##### II 調査の内容及び結果

###### 1. 省エネ型脱硫技術の開発動向

FCC ナフサの脱硫技術には、表 1 に示したように水素化脱硫、吸着脱硫及び硫黄化合物の分離を利用したプロセスが開発されている。以下、省エネ型脱硫技術として吸着脱硫及び各種の分離技術によるプロセスの調査結果の概要を報告する。

表 1 FCC ナフサ脱硫技術

脱硫方式	プロセス名	開発会社	技術の概要
非選択的 水素化脱硫	OCTGAIN	Exxon Mobil	水素化脱硫及びオレフィン水素化とその異性化によりオクタン価ロスを低減
	ISAL	UOP	
選択的 水素化脱硫	SCANfining	Exxon Mobil	水素化脱硫及びオレフィン異性化とオレフィン水素化抑制によりオクタン価ロス低減
	PrimeG,G+	IFP/Axens	
触媒蒸留 水素化脱硫	CDHydro, CDHDS	CD Tech	触媒蒸留カラムにより軽質硫黄化合物を重質化して分離し、重質ナフサと共に水素化脱硫
吸着脱硫	S Zorb	Phillips	水素雰囲気での吸着剤との流動床反応により脱硫
	TREND	RTI	非還元雰囲気での吸着剤との移動床反応により脱硫
抽出蒸留脱硫	GT-DeSulf	GTC Tech.	抽出蒸留で分離した硫黄化合物を重質ナフサと共に水素化脱硫
膜分離脱硫	S-Brane	Grace Davison	膜分離した硫黄化合物を重質ナフサと共に水素化脱硫
反応分離脱硫	OATS	BPAmoco/Axens	アルキレーションで重質化した硫黄化合物を蒸留分離して重質ナフサと共に水素化脱硫
	SulphCo	SulphCo.	超音波による酸化脱硫で溶剤抽出により硫黄分を分離する

(1) S Zorb プロセス (流動床式吸着脱硫)

Phillips 石油が開発した流動床式吸着脱硫プロセスであり、自社のボージャー製油所において 6,000BD のデモンストレーションプラントが順調に稼動している。

S Zorb ガソリン脱硫プロセスは、水素存在下の流動状態で吸着水素化脱硫反応させ、吸着剤の硫黄分は再生塔で空気酸化されるプロセス (図 1) である。流動床反応塔の下部からの FCC ガソリン原料及び水素と上部から投入された吸着剤とが流動状態で接触反応し、硫黄分を吸着した吸着剤は再生塔へ搬送され空気酸化され、再生される。吸着剤中の硫黄分は空気酸化され硫黄回収装置で処理される。酸化状態の吸着剤は窒素でパージされ、更に水素で還元状態にされて再び反応塔へ搬送される。この再生プロセス及び吸着反応は流動状態で間歇的且つ連続的に行われる。

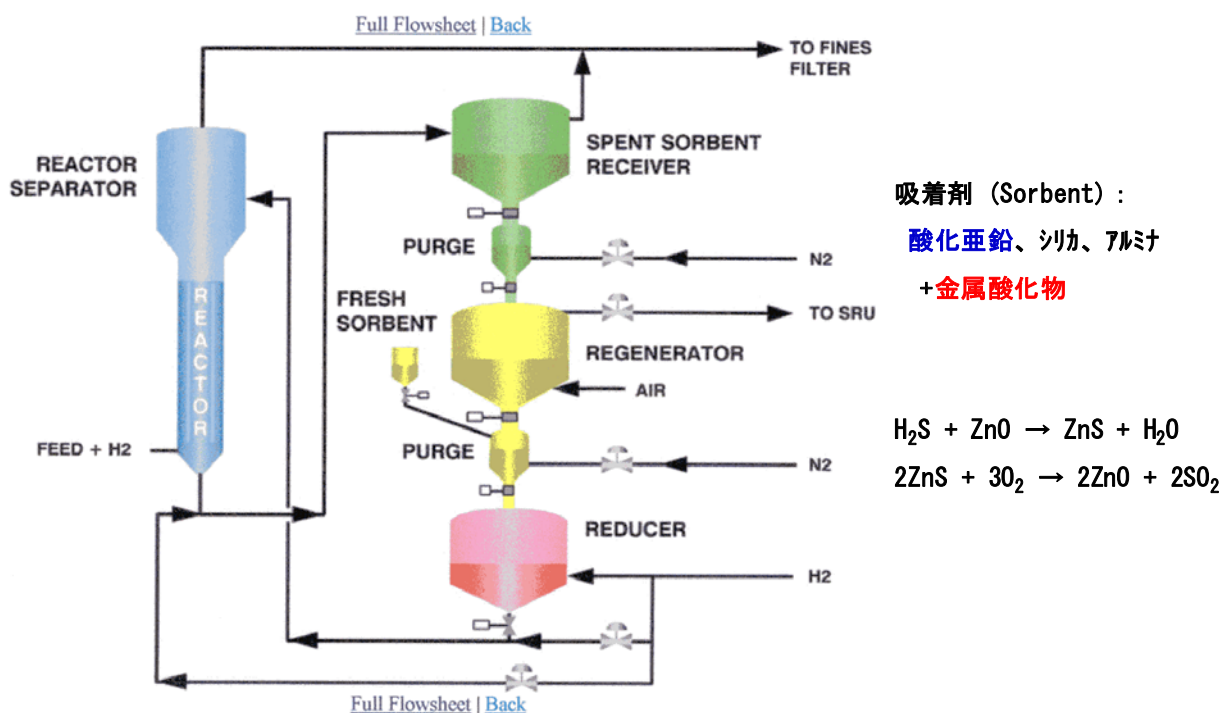


図 1 S Zorb ガソリン脱硫プロセス

吸着剤の性能や耐減耗性等について更なる研究開発が推進されている。表 2 に S Zorb ガソリン脱硫プロセス性能を示した。S Zorb ガソリン脱硫装置の建設コストは US\$800~900/BD であり、選択的水素化脱硫装置とほぼ同じレベルで報告されているが、35,000BD へのスケールアップが実際に可能であるか今後の商業化プラントでの実証を待つ必要がある。スケールアップについては、吸着反応塔の径及び高さを徐々に拡大していくものと考えられ、表 3 に示す商業化ステップで 2004 年以降の硫黄分規制の設備対応を計画しているものと推定される。

表 2 S Zorb ガソリン脱硫プロセスの性能

	ケース 1 : 低硫黄 FCC ナフサ原料	ケース 2 : 高硫黄 FCC ナフサ原料
原料/フルレンジ FCC ナフサ 装置能力(bpd) 硫黄分(ppmw)	35,000 300	35,000 1,500
製品性状 硫黄分(ppmw) 液収率 蒸気圧変化 オクタン価ロス((RON+MON/2))	10 >99.9% なし <0.3	10 >99.9% なし <1.0
ユーティリティー 化学的水素消費量(Nm <sup>3</sup> /kl) 燃料(kcal/kl) 電力(kW/kl) 冷却水(ton/kl)	4.2 52,300 5.0 2.74	11.8 52,300 6.9 2.74
経済性 建設コスト 運転コスト	US \$800/bbl 0.9 cents/gal	US \$900/bbl 1.2 cents/gal

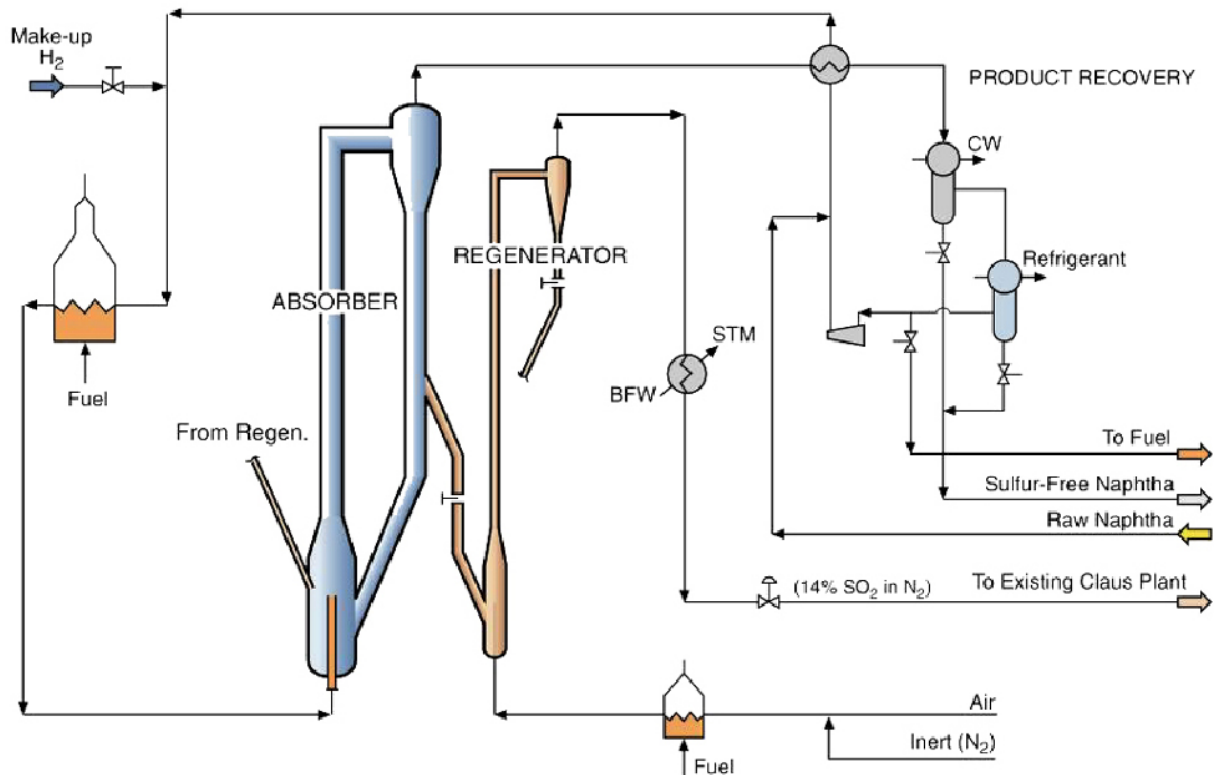
注) 運転コストには年 4%の補修費及び吸着剤コストが含まれている。

表 3 S Zorb ガソリンプロセスの商業化ステップ

S Zorb プロセス	装置規模	設置場所
パイロットプラント	3~10BD 1999年~	フィリップス 研究開発センター
デモンストレーション プラント	6,000BD 2001年4月~稼動	ボージャー製油所
小規模商業化プラント	12,000~18,000BD 2003年第四半期完成予定	フェルンデール製油所
大規模商業化プラント	35,000BD 以上 2004年中(推定)	スウィニー製油所等

## (2) TREND プロセス (移動床式吸着脱硫)

Research Triangle Institute 及び Kellogg Brown & Root 社が米国エネルギー省(DOE)の補助を受けて 2000 年から開発している移動床式吸着脱硫プロセス(Transport Reactor Naphtha Desulfurization)である。S Zorb が水素雰囲気中で吸着するのに対して非還元状態で FCC 装置に似た吸着及び再生方式を採用している(図 2)。吸着剤はチタン酸亜鉛がベースであり、FCC 触媒の 10%程度の触媒/オイル比であることから装置規模が小さく、S Zorb よりも省エネ型であると考えられる。現在、10BD 規模の連続式パイロットプラントが KBR で稼動しており、吸着剤の性能や耐磨耗性等の評価が実施されている。

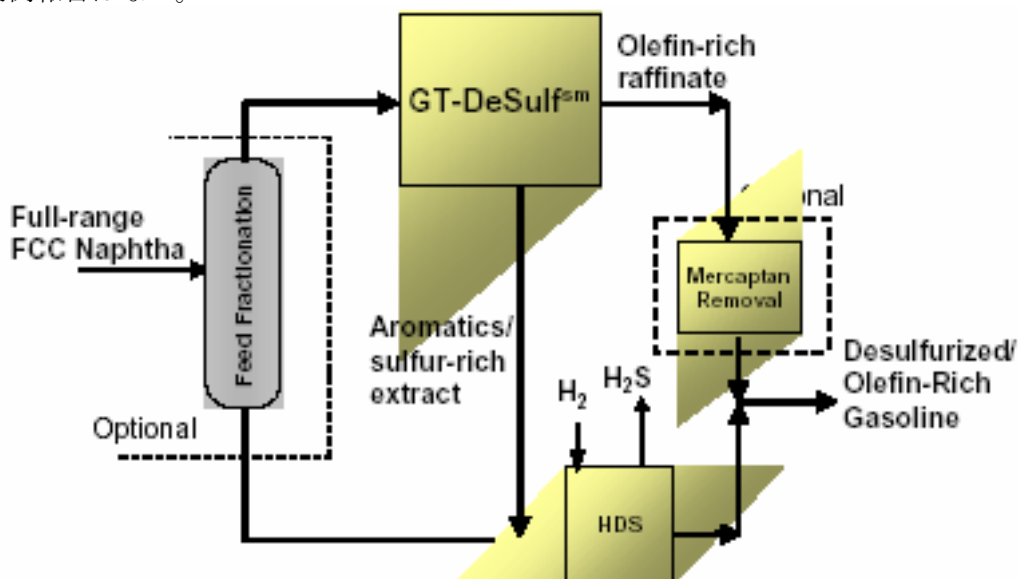


吸着剤 (Sorbent) : 珪酸亜鉛、シリカ、アルミナ + 金属酸化物

図 2 TREND プロセス

(3) GT-DeSulf プロセス (抽出蒸留分離)

GT テクノロジー社が提案している抽出蒸留による脱硫プロセスで、軽質及び中質の FCC ナフサ中の硫黄化合物を極性溶剤により抽出蒸留分離して、重質 FCC ナフサ留分と共に水素化脱硫するものである (図 3)。水素化脱硫装置規模は、このプロセスの導入により 30~50%削減可能 (表 4) である。抽出蒸留される硫黄化合物はチオフェン等の極性の高いものであり、メルカプタンやサルファイド等は若干軽質 FCC ナフサに残存することから、軽質 FCC ナフサのメルカプタン除去が必要となる。ラボスケールでの研究開発が実施されているようであるが、具体的なデモプラントの実例報告はない。



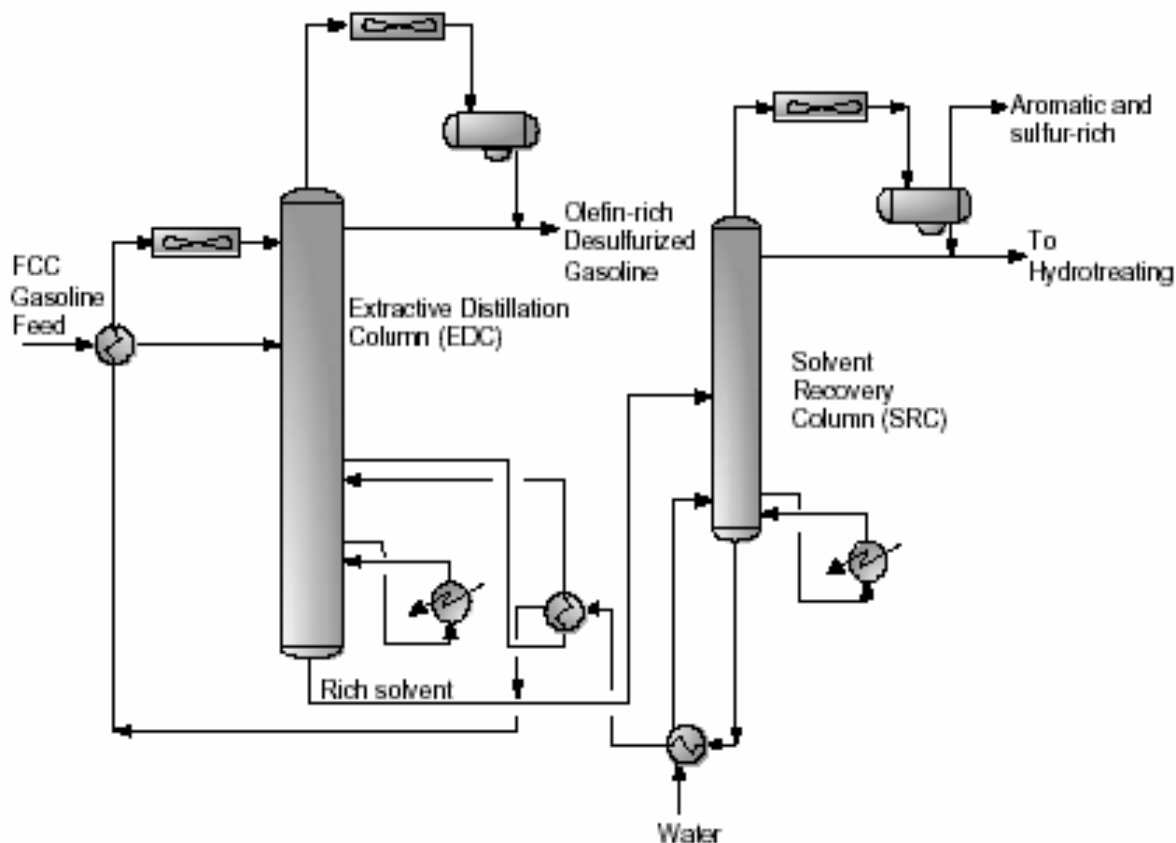


図3 GT-DeSulf プロセス

表4 分離脱硫プロセスの装置構成例

装置能力(BD)	GT-DeSulf		S-Brane	OATS		選択的水素化脱硫	
	FCCフルレンジナフサ	軽中質ナフサ分留	軽中質ナフサ分留	FCCフルレンジナフサ	軽質ナフサ分留	FCCフルレンジナフサ	軽質ナフサ分留
フラクショネーター1	-	30,000	30,000	-	30,000	-	30,000
GT-DeSulf	30,000	24,000	-	-	-	-	-
S-Brane	-	-	18,000	-	-	-	-
OATS	-	-	-	30,000	6,000	-	-
マーロックス	21,000	16,800	-	-	-	-	(6,000)
フラクショネーター2	-	-	-	30,000	6,000	-	-
水素化脱硫装置	9,000	13,200	15,600	24,000	24,000	30,000	24,000
%/30,000BD	30	44	52	80	80	100	80

(4) S-Brane プロセス (膜分離)

Grace Davison 社が開発している膜分離による脱硫プロセス (図4) で軽質及び中質の FCC ナフサ中の硫黄化合物を膜分離して、重質 FCC ナフサ留分と共に水素化脱硫するものである。水素化脱硫装置の規模は、このプロセスの導入により 50%程度削減可能 (表4) である。膜分離では軽質な硫黄化合物程透過し易いことから、軽質及び中質 FCC ナフサのメルカプタン除去の必要がなく、膜分離の設備コストも少ないとされている。2003年1月から100BDのデモンストレーションプラントで研究開発される予定で今後の実証化が期待される場所である。

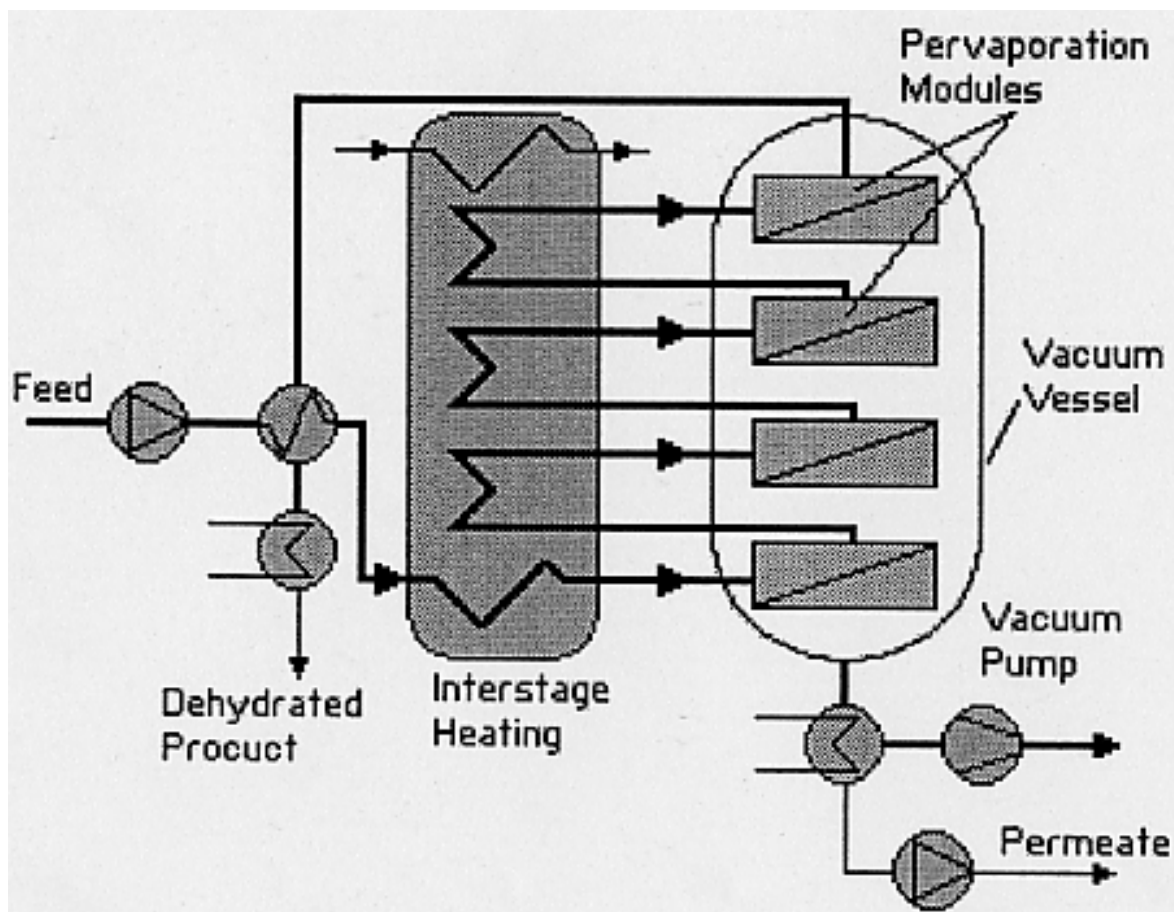
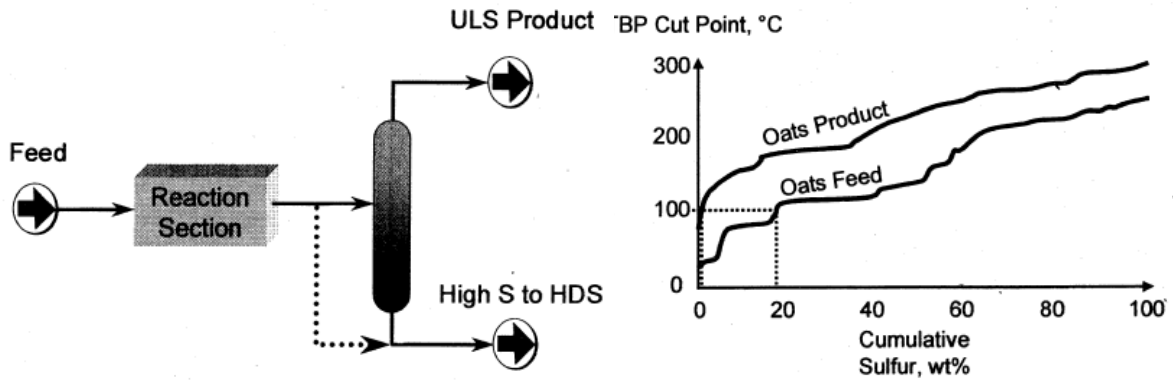


図4 S-Brane プロセス

(5) OATS プロセス (反応分離)

BP アモコ社が開発し、IFP/Axenes 社が現在ライセンス供与している分離プロセスで、アルキレーションにより硫黄化合物を重質化して水素化脱硫 (図 5) するものである。酸触媒によるアルキレーションでメチルチオフェンより重質な硫黄化合物とすることができることから、軽質ナフサのメルカプタン除去の必要はない。本プロセスは商業化レベルにあるが、IFP/Axenes 社の選択的水素化脱硫プロセスである PrimeG+との併用が提案されている。



**OATSプロセスの反応例:**

- チオフェンのアルキレーション、チオフェン+1-ヘキセン→3-ヘキシルチオフェン、
- オレフィンの二量化、ブテン-1+ブテン-1 →オクテン-1、
- 有機硫黄化合物の生成: 1-ヘキセン+メチルメルカプタン →サルファイド

図5 OATS プロセス

(6) SulphCo プロセス

SulphCo 社の研究開発とベクテル社のエンジニアリングにより、パイロットプラント(34BD)まで進展した酸化脱硫プロセスである。原料油と過酸化水素水の混合物に超音波を照射して効率よく酸化し、溶剤抽出してスルフォンを除去するものであるが、共同開発会社間におけるトラブルで実用化が進展していない模様である。

2. 省エネ型脱硫技術の評価検討

表5に省エネ型脱硫プロセスと選択的水素化脱硫の比較を示した。吸着脱硫法である S Zorb プロセスは、選択的水素化脱硫法と比べて化学的水素消費量が少なくより省エネとなっているが、その他のユーティリティーコストは若干高いものになっている。しかしながら、S Zorb の運転コストが 0.9~1.2 セント/ガロンに対して、選択的水素化脱硫プロセスである PrimeG+が 1.5 セント/ガロン程度であることから、S Zorb の運転コストのほうが約 50%程度少ないものとなっており、全体としても省エネ型の脱硫プロセスと評価することが出来る。

同じ吸着脱硫法である TREND プロセスは、吸着反応温度が 350~400°C の範囲で S Zorb とほぼ同じであるが、吸着反応圧力が 2kg/cm<sup>2</sup>程度と S Zorb の 7~18kg/cm<sup>2</sup>より低圧であり、水素を消費しないということから、S Zorb よりも省エネ型のプロセスと考えられる。

抽出蒸留法の GT-DeSulf プロセス及び膜分離法の S-Brane プロセスでは、軽質中質 FCC ナフサ中の硫黄化合物を重質ナフサ留分へ移行させることで水素化脱硫装置の規模を縮小できるものであるが、脱硫率に変わりが無いことから化学的水素消費量は変わらないと考えられる。むしろ水素化脱硫反応塔の過酷度をあげることによるオクタン価ロスが危惧されるものである。その他のユーティリティーについては、水素化脱硫反応塔関連でのユーティリティー削減分の範囲内で抽出蒸留や膜分離関連装置のユーティリティーが充当できれば、全体として省エネであると考えられることができる。

一方、反応分離法の OATS プロセスでは、軽質 FCC ナフサ中の硫黄化合物を中質重質ナフサ留分に移行させるが、水素化脱硫装置規模をあまり削減できないことから、OATS 関連のユーティリティーが全体として増加するのか削減されるのか明確でない。

また、SulphCo プロセスでは、超音波発生に関わる電力や溶剤抽出、回収に関わるユーティリティーが予想され省エネが期待されるものの、実際のデータが公表されていないので明確ではない。

表 5 省エネ型脱硫プロセスと選択的水素化脱硫の比較

	吸着脱硫		抽出蒸留	膜分離	反応分離		選択的 水素化脱硫
	S Zorb	TREND	GT-DeS	S-Brane	OATS	SulphCo	
水素化脱硫(BD)	なし	なし	9,000 (30%)	15,600 (52%)	24,000 (80%)	なし	30,000 (100%)
化学的水素消費量 (Nm <sup>3</sup> /kl)	4.2 (脱硫率 97%) ～11.8 (脱硫率 99.3%)	Negligible	選択的水素化脱硫とほぼ同じであるが、脱硫率は増加する。	選択的水素化脱硫とほぼ同じであるが、脱硫率は増加する。	選択的水素化脱硫とほぼ同じであるが、脱硫率は増加する。	なし	17.1 (脱硫率 93%) ～23.5 (脱硫率 99%)
燃料 (Kcal/kl)	52,300	S Zorb と比較して同程度の吸着温度であるが低圧であることから若干の省エネが期待される。	水素化脱硫反応塔関連ユーティリティーの削減分が抽出蒸留関連のユーティリティーに利用され、全体として省エネが期待される。	水素化脱硫反応塔関連ユーティリティーの削減分が膜分離関連のユーティリティーに利用され、全体として省エネが期待される。	水素化脱硫反応塔関連ユーティリティーの削減分が少なく、OATS 関連のユーティリティーがその範囲内で利用されるか明確でない。	超音波反応器に関わる電力及び溶剤抽出関連のユーティリティーで、省エネが期待される。	30,000
電力 (kW/kl)	5.0～6.9						4.9
高圧スチーム (ton/kl)	34 (中圧)						126
冷却水 (ton/kl)	2.74						2.5
触媒コスト (\$/kl)	1.7						1.4

### 3. まとめ

現在、FCC ナフサの選択的水素化脱硫並びに触媒蒸留水素化脱硫プロセスが商業化レベルにあるが、更なる低コスト化を進めるための省エネ型の脱硫プロセスが開発研究されている。

- (1) 吸着脱硫プロセスは、選択的水素化脱硫プロセスと比べて省エネ型であり、今後商業化されるものと考えられるが、その特殊な設備を新規に建設する必要があることから、既存設備の改造時や増強時には適用できないと考えられる。
- (2) 抽出蒸留、膜及び反応を利用した硫黄化合物の分離プロセスは、後段の水素化脱硫設備規模を削減できるが、水素消費量は全体として削減されないと考えられる。これらのプロセスは既存設備の増強に有効であると考えられる。
- (3) 省エネ型脱硫プロセスは、商業化前の研究開発レベルであることから、わが国製油所への導入については、今後共、注目していく必要がある。