

2023年10月27日(金)

B会場

重質油処理

[2B01-2B04] 重質油処理

座長:松下 康一(ENEOS(株))

09:00 ~ 10:00 B会場 (4F-404号室)

[2B01] 高性能な新規 VGO脱硫触媒の開発

○中島 一樹¹、松元 雄介¹ (1. 日揮触媒化成株式会社)

09:00 ~ 09:15

[2B02] プロピレン増産型 FCC触媒の開発

○高宮 優介¹、田中 千鈴¹、長谷川 博紀¹、水野 隆喜¹ (1. 日揮触媒化成株式会社)

09:15 ~ 09:30

[2B03] 需要構造変化を見越した FCC装置の活用

○大野 琢也¹、鈴木 遼¹、山田 晃¹、宮成 節子¹ (1. コスモ石油株式会社)

09:30 ~ 09:45

[2B04] Pt-Mg担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化・分解反応の制御

○土屋 匠¹、雑賀 隆志¹、木村 健太郎¹、藤墳 大裕²、多湖 輝興¹ (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

09:45 ~ 10:00

重質油処理

[2B01-2B04] 重質油処理

座長:松下 康一(ENEOS(株))

2023年10月27日(金) 09:00 ~ 10:00 B会場 (4F-404号室)

[2B01] 高性能な新規 VGO脱硫触媒の開発

○中島 一樹¹、松元 雄介¹ (1. 日揮触媒化成株式会社)

09:00 ~ 09:15

[2B02] プロピレン増産型 FCC触媒の開発

○高宮 優介¹、田中 千鈴¹、長谷川 博紀¹、水野 隆喜¹ (1. 日揮触媒化成株式会社)

09:15 ~ 09:30

[2B03] 需要構造変化を見越した FCC装置の活用

○大野 琢也¹、鈴木 遼¹、山田 晃¹、宮成 節子¹ (1. コスモ石油株式会社)

09:30 ~ 09:45

[2B04] Pt-Mg担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化・分解反応の制御

○土屋 匠¹、雑賀 隆志¹、木村 健太郎¹、藤墳 大裕²、多湖 輝興¹ (1. 東京工業大学、2. 京都大学)

09:45 ~ 10:00

高性能な新規 VGO 脱硫触媒の開発

(日揮触媒化成株式会社) ○中島 ^{なかじま} かずき ^{まつもと} 雄介 ^{ゆうすけ} 雄介

1. 緒言

減圧軽油(VGO)脱硫装置は、FCC 装置の前処理としての位置付けであり、製油所の収益向上にとって重要である。特に近年、シビアリティ低下での長期運転化や重質原料の混合比率増加に対応すべく、より一層高活性・高寿命な水素化脱硫触媒の開発が求められている。一般的に水素化脱硫触媒はアルミナを主体とした金属酸化物と Mo が主成分の活性金属で構成される。高機能な触媒の設計例として、担体の表面特性を調節し、担体-活性金属間の相互作用を最適化することによる担持金属の高分散化が挙げられる。

今回、弊社では担体表面特性の制御によって、従来品を凌駕する高性能な新規 VGO 脱硫触媒(以下、CDS-VP5)を工業化した。CDS-VP5 は担体-活性金属間の相互作用調節により担持金属の分散性を向上させ、脱硫能・水素化能の底上げに成功している。

本発表では触媒設計と解析、各種性能について報告する。

2. 実験

押出成形した焼成済みペレット担体に活性金属溶液をポアフィリング法で含浸し、空気中で焼成することで触媒を調製した。担体表面 OH 基は担体粉碎品をディスク成形し 500°C で真空加熱処理後、日本分光製 FT/IR-6100 装置により評価を行った。

活性金属分散性の指標となる NO 吸着測定は大倉理研製全自動触媒ガス吸着量測定装置にて、H₂S/H₂ 混合ガス流通下、360°C にて 1 時間硫化処理した後、He/NO 混合ガスをパルスで導入して実施した。触媒性能評価は、前処理として予備硫化を行い、弊社ベンチ評価装置を用いて主に VGO 原料油を通し所定の運転条件にて反応を実施した。

3. 結果および考察

Table 1 には既存触媒 CDS-VP4 と新触媒 CDS-VP5 の各種キャラクターゼーション結果と触媒性能を示す。VP5 担体は VP4 対比で比表面積と表面塩基性 OH 基比率が高い。さらに、VP5 触媒の方が高い NO 吸着量を示した。活性金属種の 1 つである Mo はアルミナ表面の塩基性 OH 基と強く相互作用し、一方酸性 OH 基との相互作用は弱いとされている。塩基性 OH 基

の割合が高い VP5 担体は活性金属との相互作用でシタリングを防ぎ、活性金属の分散性が向上したと考えられる。加えて、活性金属の担持場としての担体表面の増加も、担持金属の高分散化に対して相乗的な効果が現れたと推測している。

次に触媒性能について説明する。Table 1 中の初期脱硫活性と Figure 1 に示した安定性試験の結果から、VP5 は高脱硫活性・高安定な脱硫触媒であることが示唆された。これは、活性金属の高分散化によって水素化能が向上したためと考えている。硫化処理した脱硫触媒中の MoS₂ 表面上の活性点は、直接脱硫反応よりも水素化脱硫反応を促進することが提唱されている¹⁾。つまり、VP5 は活性金属の高分散化により高い水素化能を有する活性点数が増加し、触媒性能の向上に繋がったと考察した。これは、初期脱窒素活性が高いこと、また重質成分である生成油中のレジジンやアスファルテン含有量が低いことから、VP5 が高い水素化能を有していると裏付けられる。加えて、各種重質成分の低減によって触媒のコーク劣化を抑制し、高い性能安定性を発揮したことが推察される。さらに、本脱硫試験での生成油を原料油とした FCC の反応性を ACE-MAT にて評価したところ、VP5 脱硫生成油において高い分解率やガソリン収率を示す結果が得られている。本発表では、その結果についても併せて報告する。

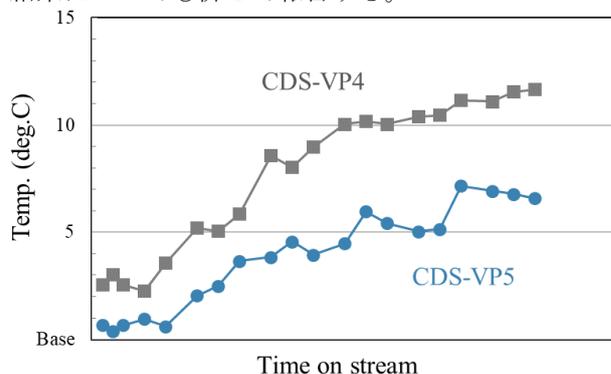


Figure 1 CDS-VP4 と CDS-VP5 の脱硫安定性試験 (Target S=0.15%, 1008 時間運転)

1) H.Topsoe, et al., *Catal. Today*. **2005**, 107, 12

Table 1 CDS-VP4 と CDS-VP5 の各種キャラクターゼーション結果と触媒性能

触媒	担体比表面積 相対値(%)*1	担体表面塩基性 OH 基比率*2	触媒 NO 吸着量 相対値(%)	初期脱硫活性 相対値(%)*3	初期脱窒素活性 相対値(%)*3	生成油中レジジン 含有量(%)*4	生成油中アスファルテン 含有量(%)*4
CDS-VP4	100	0.67	100	100	100	1.99	0.20
CDS-VP5	118	1.08	110	122	106	1.71	0.15

*1 BET法にて算出

*3 Feed:VGO+CGO, LHSV:1.77 h⁻¹, P_{H₂}:4.2 MPa, H₂/Oil:285 Nm³/kL

*2 [OH_{base}(3772 cm⁻¹)]/[OH_{acid}(3676 cm⁻¹)]

*4 硫黄濃度が同等になる反応温度で得られた生成油中の値

プロピレン増産型 FCC 触媒の開発

(日揮触媒化成) ○高宮 優介^{たかみや ゆうすけ}・田中 千鈴^{たなか ちすず}・長谷川 博紀^{はせがわ ひろき}・水野 隆喜^{みずの たかき}

1. 緒言

石油精製において流動接触分解(FCC: Fluid Catalytic Cracking)装置は、重質油からより軽質な高付加価値製品を生産する重要なプロセスである。近年、FCC プロセスの役割はガソリン製造からプロピレン等の軽質オレフィン製造にシフトしており、生成物の選択性を市況に応じて制御できる触媒が求められている。FCC 触媒の主たる活性成分は Y 型(USY)ゼオライトであり、その酸性質によって異なる反応特性を示す。これまでに、我々は Al イオン交換 USY ゼオライトを有する FCC 触媒が La をイオン交換した一般的な FCC 触媒に比べて高いプロピレン収率を示すことを報告してきた^{1),2)}

今回、Al イオン交換量を変更した触媒の性能を評価することで、Al イオン交換 USY ゼオライトが減圧軽油(VGO)の分解に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

USY ゼオライトと活性アルミナを含む調合スラリーを噴霧乾燥した後、硫酸アンモニウム水溶液とイオン交換水を用い残存 Na 塩を除去した。その後、洗浄品を La または Al イオンを含む水溶液で処理し、La 処理品 Cat (La)と Al 処理品 Cat (Al)の FCC 触媒を得た。触媒のイオン交換率は、La または Al イオン処理前後の NH₃ 量の変化から算出した。

得られた FCC 触媒を 780°C にて 13h スチーム処理により擬平衡化した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、VGO の分解活性試験を行った。

3. 結果と考察

図 1 に VGO 分解反応における各イオン交換率に対するプロピレン、ガソリン収率の関係を示す。Cat (La)はイオン交換率の増加に伴いプロピレン収率が減少したのに対し、Cat (Al)ではプロピレン収率が増加した。また、Cat (Al)は Cat (La)と異なり、イオン交換率の増加と共にガソリン収率が低下傾向を示した。これらの結果から、Cat (Al)はガソリン留分をより軽質なプロピレン等の留分に分解する反応を促進したと考えられる。

図 2 にイオン交換率の異なる二つの Cat (La)及び Cat (Al)について、ACE-MAT 評価で得られたガソリン留分の内訳を示す。いずれの交換率においても Cat (Al)は Cat (La)に比べて高いオレフィン選択性を示した。これは、Al

イオンが交換されたことで USY ゼオライトでの水素移行反応が抑制されたことを示唆する。一般に、FCC プロセスでプロピレンを増産する場合、ZSM-5 を含む添加剤を併用することで、主にガソリン中のオレフィン留分を軽質オレフィン(C₃=, C₄=)留分へと分解する。つまり、Cat (Al)はプロピレン生成能に優れるだけでなく、ZSM-5 を含む添加材と併用した時にも Cat (La)よりプロピレン生成に効果的だと考えられる。発表では、Al イオン交換 USY ゼオライトを有する FCC 触媒の反応特性を詳細に報告する。

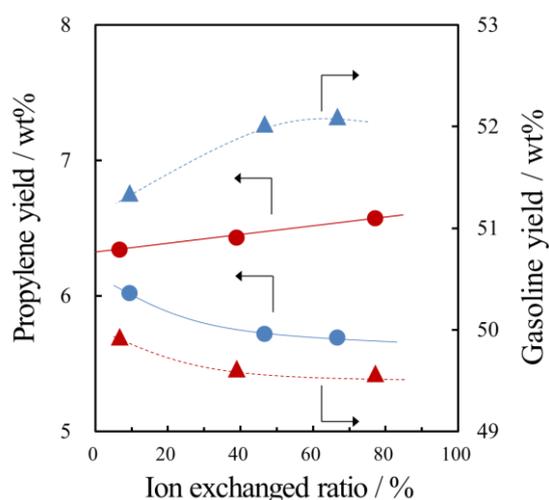


図 1 イオン交換率に対するプロピレン、ガソリン収率
Propylene yield: Cat (Al) (●), Cat (La) (●)
Gasoline yield: Cat (Al) (▲), Cat (La) (▲)

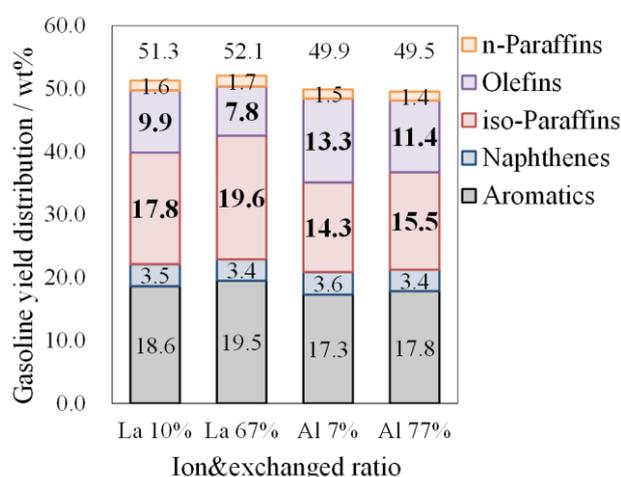


図 2 ACE-MAT 評価で得られたガソリン留分の内訳

- 山崎、長谷川、三津井、水野
第 50 回石油・石油化学討論会、熊本 2C01
- Yamazaki et al., Catal. Comm. **159** (2021) 106354

需要構造変化を見越した FCC 装置の活用

(コスモ石油) ○大野 琢也・鈴木 遼・山田 晃・宮成 節子

1. 緒言

ガソリン車からハイブリッド車をはじめとする次世代車への乗り換え等によって、ガソリンの国内需要は減少する見通しとなっている¹⁾。ガソリンはその品質規格を遵守するために、石油精製装置群から得られる種々の基材を調合して生産されている。なかでも流動接触分解装置（Fluid Catalytic Cracking；FCC）は、ガソリン生産の主装置のひとつを担っており、ゼオライト触媒を用いて重質油からより付加価値の高いガソリン基材へ転化するプロセスである。そのため、需要変化に対応した装置運転が求められる。

また、FCC装置ではガソリン基材だけでなく、プロピレンやブテンなども得られ、石油化学製品の原料に広く活用されている。FCC装置においてこれら基材を多く得る手法としては、触媒面ではZSM-5アディティブが運用されており²⁾、プロセス面では既存FCC装置の改良や運転条件変更などが図られている³⁾。

われわれは、プロセス面におけるFCC装置の改良法のひとつとして、FCC装置へガソリン基材を導入してプロピレンやブテンへ変換する方法に着目した。本報では、ガソリン基材種による反応性を検討した結果について紹介する。

2. 試験

代表的なガソリン基材である分解ガソリン、直留ナフサ、改質ガソリンを原料油に用い、それぞれ接触分解反応を促した。分解試験によって生成したガス留分はガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果および考察

分解ガソリン、直留ナフサ、改質ガソリンを原料油に用いたときのプロピレンおよびブテンの得率結果を図1に示す。プロピレンおよびブテンは、改質ガソリン、直留ナフサ、分解ガソリンの順に多く得られた。分解ガソリンでは、約30%含

有するオレフィンによって分解反応が最も進行したと考えられる。

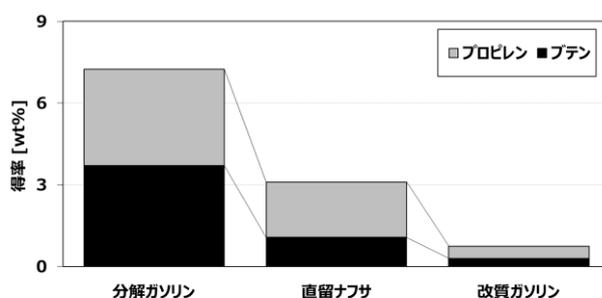


図1 各種ガソリン基材におけるプロピレンおよびブテンの得率

本結果より、高いオレフィン濃度を有する原料油ほど、プロピレンやブテンを効率よく得られる可能性が示唆された。一方で、接触分解反応においては、オレフィンが他のオレフィンまたはナフテンと2分子で反応して、パラフィンおよび芳香族を形成する水素移行反応も進行することが知られている⁴⁾。すなわち、水素移行反応が進行すると、原料油のオレフィンを活用できずにプロピレンやブテンの生成が抑制されることになる。本発表では、この検討状況や他原料油の評価についても報告する。

引用文献

- 1) 石油製品需要想定検討会 燃料油ワーキンググループ, 2023~2027 年度石油製品需要見通し(案)燃料油編, 経済産業省, 2023年.
https://www.meti.go.jp/shingikai/enecho/shigen_nenryo/sekiryu_gas/sekiryu_shijo/009.html
- 2) A. AL-MARJIBI etc., HYDROCARBON PROCESSING, vol.101, no.10, 51-57 (2022).
- 3) R. S. Parthasarathi etc., Appl Petrochem Res, 4, 441-444(2014).
- 4) 鈴木哲 他, 新版 石油精製プロセス, 講談社, 2014年.

Pt-Mg 担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化・分解反応の制御

(東工大*・京都大**) ○土屋 匠*・雑賀 隆志*・木村健太郎*・藤埜大裕**・多湖輝興*

1. 緒言

気候変動問題の解決に向けて、航空業界では持続可能な航空燃料(SAF)が注目を集めている。動植物油脂から得られる直鎖炭化水素(炭素数 15~18)を、航空燃料として利用するためには、分岐鎖を有した炭化水素(炭素数 10~15)に変換する必要がある。これには、水素化・脱水素能と固体酸触媒能を併せ持つ Pt 担持ゼオライト触媒による水素化異性化・分解反応が有効とされる。本反応では、過分解反応(炭素数 9 以下の炭化水素生成)、あるいは直鎖の分解生成物の生成による目的生成物選択性の低下が課題となる。したがって、直鎖炭化水素から炭素数を 3~5 個程度減少させ、かつ分岐鎖を形成する反応を、同一触媒上で行う必要がある。

当研究室では、原料に長鎖アルカンである n -C₁₂ を用い、目的生成物を iso -C₇₋₉ としたモデル反応において、Pt 担持ゼオライトに Mg を担持することで、過分解反応の抑制に成功しており¹⁾、またゼオライトの細孔構造の違いにより得られる炭化水素の分布が異なることを明らかにした²⁾。本研究では異なる細孔構造(MFI, Beta)の Pt-Mg 担持ゼオライト触媒を用いた際の、長鎖アルカンの異性化・分解反応の経路を反応速度解析により明らかにし、活性や選択性を制御する方策について検討した。

2. 実験

MFI, Beta 型の各ゼオライトを担体として、H₂PtCl₆水溶液を含浸担持したのち焼成を経て Pt 担持ゼオライトを調製した。さらに、Mg(NO₃)₂水溶液を用いて同様の手順により Pt-Mg 担持ゼオライト触媒(Pt-Mg/MFI, Pt-Mg/Beta)を調製した。反応試験では固定床流通式反応器を使用し、250 °Cの常圧のもと水素流通下で n -C₁₂ を供給し1時間の異性化・分解反応を実施した。触媒接触時間は W/F が0.1~1.6 h の範囲で触媒量を変化させた。生成した液体と気体はそれぞれ全量を回収し、GC により定量分析した。本反応系では n -C₁₂ から炭素数を3~5 個のみ減少させ、かつ分岐鎖を形成した iso -C₇₋₉ を目的生成物に設定した。

3. 結果および考察

本反応で得られた目的生成物収率は Pt-Mg/Beta の場合で45%と Pt-Mg/MFI の36%よりも高かった。このときの分解生成物の炭素数分布(Fig. 1)は C₆を軸に対称であり、一度の分解反応に留められたことを示している。さらに、Pt-Mg/Beta では分岐鎖を形成した分解生成物の選択性が高かった。また C₃, C₉の収率は Pt-Mg/MFI と比べて Pt-Mg/Beta で顕著に少なく、C₁₂→C₃+C₉の分解が起きにくいと予想される。反応機構の影響を把握するために、軽質成分(C₃₋₆)に着目し、その生成経路の影響を速度解析により確認した。

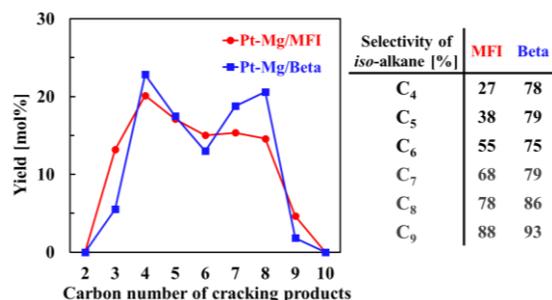


Fig. 1 Distributions of cracking products

速度解析では C₃₋₆の生成経路として、分岐鎖が1つの C₁₂異性体(MonoB-C₁₂)の分解(Path 1)、分岐鎖が複数の C₁₂異性体(MultiB-C₁₂)の分解(Path 2)、 iso -C₇₋₉の過分解(overcracking)の3経路に区分した。C₃₋₆の収率を経路ごとに計算した結果(Fig. 2)、Pt-Mg/MFI では Path 1の割合が多い一方、Pt-Mg/Beta では Path 2の割合が多い。また、両触媒で過分解の抑制が確認された。

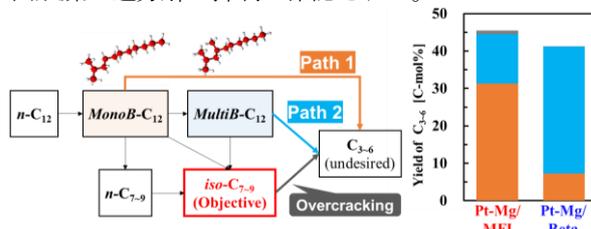


Fig. 2 Calculated yields of C₃₋₆ for each pathway

既報の反応機構³⁾(Fig. 3)を踏まえると、Path 2は分岐鎖を有した iso -C₄₋₈のみが生成する Type A の分解反応経路(C₃, C₉や n -C₄₋₈は生成しない)に相当する。したがって Pt-Mg/Beta を用いた場合、C₁₂異性化反応により複数の分岐鎖が形成したのちに、MultiB-C₁₂の分解反応が起こるため、 iso -C_{7,8}を選択的に生成し、収率が向上したと示唆される。

また、分解反応で生成する炭化水素の分布は Fig. 3に示した反応機構の Type によって制御される。Pt-Mg/Beta により生成された C₃成分が C₄₋₆成分と比較して少ない傾向(Fig. 1)は、細孔特性と酸特性(Si/Al 比や Mg 担持量の変更による酸強度と酸量)が異なる触媒を用いた際にも観察された。速度解析と反応機構から考えると、複数の分岐鎖の形成(MultiB-C₁₂)が可能な触媒が本反応系に有効であると考えられる。

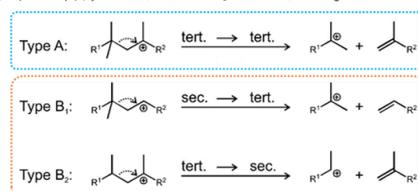


Fig. 3 Reaction mechanism of hydrocracking³⁾

- 1) H. Fujitsuka *et al.*, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **63**, 297-307 (2020)
- 2) 木村健太郎ら, 第38回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B9 (2022)
- 3) J. Weitkamp, *ChemCatChem*, **4**(3), 292-306 (2012)