

接触分解プロセスにおける
ゼオライトの反応性の評価と制御

植田 靖宏

目次

1 章 従来 FCC 技術のまとめと本研究の目的	1
1-1 これまでの FCC の流れ	1
1-2 触媒について	1
1-3 FCC 反応について	2
1-4 課題	2
1-5 本研究の目的	4
1-6 本論文の組み立て	5
1-6-1 2 章 従来触媒を用いた生成物組成の把握と各種ゼオライトの反応性の評価	5
1-6-2 3 章 ガソリン生成段階の新規反応場に向けた低温反応の活用	5
1-6-3 4 章 新規触媒開発に向けた傾斜組成ゼオライトの検討	5
1-6-4 5 章 反応初期から反応後期を含めた、反応条件と触媒の検討	6
1-6-5 6 章 新規 FCC プロセスの提案	6
2 章 従来触媒を用いた生成物組成の把握と各種ゼオライトの反応性の評価	8
2-1 はじめに	8
2-2 実験方法	9
2-3 実験条件-1	13
2-4 従来型 FCC-E 触媒の反応性	13
2-5 各種ゼオライトの反応性評価	16
2-6 各種ゼオライトによる生成物組成	18
2-7 ゼオライトの評価手法	25
2-8 ガソリン収率とオクタン価	30
2-9 まとめ	32
3 章 ガソリン生成段階の新規反応場に向けた低温反応の活用	33
3-1 はじめに	33
3-2 実験装置および実験条件	35
3-3 Silcailite-1 の調製	35
3-4 オレフィン原料に対する I 型、II 型ゼオライトの低温反応性	36
3-5 パラフィン原料に対する I 型、II 型ゼオライトの低温反応性	42
3-6 低温反応のまとめ	49
4 章 新規触媒開発に向けた傾斜組成ゼオライトの検討	50
4-1 はじめに	50
4-2 オレフィン・パラフィン混合原料の低温分解に対する I 型、II 型混合	52

4-3	2,4-ジメチルキノリンを用いた S/Z の評価	57
4-4	まとめ	59
5	反応初期から反応後期を含めた、反応条件と触媒の検討	60
5-1	はじめに	60
5-2	実験方法	61
5-3	VGO 原料を用いた、傾斜組成ゼオライト S/Z の低温反応における反応性	63
5-4	反応初期に高温を用いた温度傾斜反応の検討	65
5-5	温度傾斜反応の効果	66
5-6	低温反応域を含む温度傾斜と傾斜組成ゼオライトを組み合わせた反応性の検討	69
5-7	反応初期(上段)温度の影響	73
5-8	接触時間の影響	76
5-9	過度な芳香族生成量の問題に関して	78
5-10	従来プロセスと新規プロセスの反応メカニズム	80
5-11	まとめ	82
6	新規 FCC プロセスの提案	83
6-1	はじめに	83
6-2	温度傾斜利用に向けた新規 FCC プロセス	84
6-3	まとめ	87
7	まとめ	88
	謝辞	92
	引用文献	93

図索引

図 1-1 オクタン価と炭素数と化合物タイプの関係。P: パフィン, O: オレフィン, N: ナフテン, A: 芳香族, NL: ナフタレンおよび I, II, III はそれぞれ単分岐、2分岐、3分岐体を示す。	3
図 1-2 論文の構成	7
図 2-1 反応装置概略図	10
図 2-2 オクタン価推算方法	12
図 2-3 異なる評価法によるオクタン価 (RON) の相関	12
図 2-4 FCC 平衡触媒を用いた C ₁₂ 混合原料に対する炭素数別生成物組成分布	15
図 2-5 FCC 平衡触媒を用いた C ₁₂ 混合原料に対する留分別組成分布	15
図 2-6 SAPO-11 による生成物組成	19
図 2-7 Silicalite-1-1057 による生成物組成	19
図 2-8 FER-11.7 による生成物組成	19
図 2-9 MOR-9 による生成物組成	20
図 2-10 MOR-15 による生成物組成	20
図 2-11 MOR-120 による生成物組成	20
図 2-12 MCM-68 による生成物組成	21
図 2-13 MFI-27 による生成物組成	22
図 2-14 MFI-140 による生成物組成	22
図 2-15 Y-2.8 による生成物組成	23
図 2-16 USY-40 による生成物組成	23
図 2-17 FCC-E による生成物組成	24
図 2-18 BEA-18 による生成物組成	24
図 2-19 BEA-250 による生成物組成	24
図 2-20 分解 vs. 水素移行	27
図 2-21 分解 vs. 骨格異性化	27
図 2-22 ゼオライトの反応性評価	28
図 2-23 各ゼオライトの酸強度・酸量について (NH ₃ -TPD)	29
図 2-24 各ゼオライト種におけるオクタン価 (代表成分加算法)	31
図 2-25 各ゼオライト種におけるガソリン収率	31
図 3-1 各素反応の反応速度と温度の関係 ²¹⁾	34
図 3-2 直鎖体と分岐体の熱力学的平衡関係 ²²⁾	34

図 3- 3	1-ドデセンを用いたときの転化率、ゼオライト : ZSM-5、Silicalite-1、SAPO-11、無触媒、反応温度 300°C、350°C、400°C、500°C	36
図 3- 4	各ゼオライトの生成物組成に対する反応温度の影響、ゼオライト : (a)SAPO-11、(b)Silicalite-1、(c)ZSM-5、(d)無触媒.....	38
図 3- 5	反応温度を変化させたときの生成物組成の詳細	39
図 3- 6	反応温度変化によるガソリン組成への影響、ゼオライト : (a)SAPO-11、(b)Silicalite-1、(c)ZSM-5、(d)無触媒	41
図 3- 7	<i>n</i> -ドデカン原料を用いたときの転化率、ゼオライト : ZSM-5、Silicalite-1、SAPO-11、反応温度 300°C、350°C、400°C、500°C、接触時間 0.9s、Cat/Oil 2.7g/g	42
図 3- 8	<i>n</i> -ドデカン原料の反応温度変化による留分別組成への影響.....	44
図 3- 9	炭素数別組成分布、触媒 : Silicalite-1、原料 : <i>n</i> -ドデカン、反応温度 : 300°C、350°C、400°C、500°C (未転化原料除く)	46
図 3- 10	炭素数別組成分布、触媒 : ZSM-5、原料 : <i>n</i> -ドデカン、反応温度 : 300°C、350°C、400°C、500°C (未転化原料除く)	47
図 3- 11	<i>n</i> -ドデカン原料の反応温度によるガソリン組成への影響	48
図 4- 1	傾斜組成単結晶ゼオライト (左上より TEM, 回折像、EDX、組成)	51
図 4- 2	各ゼオライトの転化率、原料 : <i>n</i> -ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒 : S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒 (反応温度 350°C)、FCC-E (反応温度 500°C)	52
図 4- 3	生成物組成、原料 : <i>n</i> -ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒 : S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒 (反応温度 350°C)、FCC-E (反応温度 500°C) .	54
図 4- 4	ガソリン組成、原料 : <i>n</i> -ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒 : S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒 (反応温度 350°C)、FCC-E (反応温度 500°C)	54
図 4- 5	ZSM-5、Silicalite-1、S+Z、S/Z を用いた低温反応の反応メカニズム	56
図 4- 6	留分別組成 (2,4-DMQ の検討)	58
図 4- 7	ガソリン組成 (2,4-DMQ の検討)	58
図 5- 1	2 段反応実験装置 (左)、温度傾斜用反応管 (右)	62
図 5- 2	2 段反応装置概略図	62
図 5- 3	生成物組成、原料 : VGO、触媒 : S/Z、反応温度 400°C	64
図 5- 4	各留分と化合物タイプによる組成、原料 : VGO、触媒 : S/Z、反応温度 400°C	64
図 5- 5	反応初期の高温反応による反応性への影響、原料 VGO、触媒 S/Z、反応温度 400°C (左) および上段 500°C、下段 350°C (右)	65

図 5-6 留分別組成の比較、原料 VGO、触媒 FCC-E、反応温度 500°C および上段 500°C、 下段 350°C	68
図 5-7 ガソリン組成の比較、原料 VGO、触媒 FCC-E、反応温度 500°C および上 段 500°C、下段 350°C	68
図 5-8 各ゼオライトの転化率、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z +Alumina、FCC-E：上段 530°C、下段 500°C、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z +Alumina：上段 530°C、下段 350°C	70
図 5-9 留分別組成の比較、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina、 FCC-E：上段 530°C、下段 500°C、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina： 上段 530°C、下段 350°C	72
図 5-10 ガソリン組成、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina、 FCC-E：上段 530°C、下段 500°C、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina： 上段 530°C、下段 350°C	72
図 5-11 転化率、S/Z+アルミナ、原料 VGO、高温部：500°C、530°C、550°C、低 温部：350°C、FCC-E、高温部 530°C、低温部 500°C	74
図 5-12 留分別組成への影響、原料 VGO、S/Z+アルミナ：高温部：500°C、530°C、 550°C、低温部：350°C、FCC-E：高温部 530°C、低温部 500°C	74
図 5-13 ガソリン組成への影響、原料 VGO、S/Z+アルミナ：高温部：500°C、530°C、 550°C、低温部：350°C、FCC-E：高温部 530°C、低温部 500°C	75
図 5-14 接触時間の留分別組成への影響	76
図 5-15 接触時間のガソリン組成への影響	77
図 5-16 留分別組成（高温部の S/Z の影響）	79
図 5-17 ガソリン組成（高温部の S/Z の影響）	79
図 5-18 従来型触媒と反応温度による FCC 反応	81
図 5-19 傾斜組成ゼオライトと温度傾斜反応による FCC 反応	81
図 6-1 新規 FCC プロセス（タイプ I）	85
図 6-2 新規 FCC プロセス（タイプ II）	85
図 6-3 現実的なプロセス（タイプ II a）	86

表索引

表 2-1	<i>n</i> -トデカン、1-トデセン混合物をモデル原料とした FCC-E による主な結果.....	14
表 2-2	使用触媒.....	17
表 2-3	実験条件.....	17
表 5-1	実験条件:各ゼオライトにおける反応性評価.....	69
表 6-1	従来の FCC プロセス (Cat/Oil 7.2)	84
表 6-2	低温部を含む温度傾斜 FCC (Cat/Oil=7.2+3.6)	86

1 章 従来 FCC 技術のまとめと本研究の目的

1-1 これまでの FCC の流れ

FCC（流動接触分解）プロセスは重質油を分解し、灯油・軽油・ガソリン・化学原料などを精製する技術の1つであり、現在の社会において重要な役割を担っている。

重質油からガソリンを生成する手法は1913年にはじめて行われ¹⁾、1936年にはフーディーによって固定床による酸処理を施したモンモリロナイトを用いた触媒によるガソリンの製造が行われた²⁾。その後、第二次世界大戦による航空機用燃料の需要の増加を背景に、触媒の変化を伴い、流動床から移動床へと精製プロセスが変化した³⁾。触媒は当初のモンモリロナイトから非晶質のシリカ-アルミナが使用されるようになり、高いガソリン収率が得られるようになった。

1950年代には、UCCがホージャサイト型ゼオライトの合成を工業的に開始し、1960年にMobilの研究者によって希土類で置換したFCC触媒が製造されるようになった。ゼオライトを含む触媒の活用により、短時間での反応が可能になり、それまでの流動層から数秒で反応が完結する現在のライザー型反応器へと形態が変化された。現在も状況の変化とともに改良が行われており、Xデザイン型やプロピレン精製に特化したダウンナー型のFCC装置⁴⁾などが開発されている。

1-2 触媒について

当初、シリカアルミナなどの非晶質な触媒を用いガソリンは生成されていた。1960年代に入り、X型やY型などのゼオライトが発見され、次第にFCCの触媒はゼオライトをベースにしたものへと変化を遂げた。ガソリン精製では触媒にコークが堆積する。コークは再生塔でエアーを用いて680℃程度の高温で除去されている。この際、ゼオライト構造が破壊されないようにFCC触媒で使用されるゼオライトには水熱安定性の高いものを用いる必要がある。また、近年の原料の重質化にともないその必要性は高まるものと予想される。現在は、Y型ゼオライトに処理を施し水熱安定性を高めたUSY型ゼオライトが使用されている。

ゼオライトとしては、近年200種類以上のゼオライトが報告されており、骨格異性化反応を促進させるための手法などが低温反応で数多く行われている。

しかし、それらのゼオライトをFCCプロセスに対し検討している報告は少ない。

1-3 FCC 反応について

FCC 反応は、分解反応⁵⁾を主体とし、骨格異性化反応⁶⁾、水素移行反応⁷⁾などの併発反応をともなう逐次併発反応であることが知られている⁸⁾。これらの素反応から、芳香族、ナフテン、パラフィン、オレフィンなどが生成される。ここで、芳香族は FCC 反応においては分解されない成分であり、本研究において FCC 反応を制御していくためには、固体酸触媒上で反応性を示す、パラフィンやオレフィンの反応性を理解しておく必要がある。FCC 反応におけるオレフィンやパラフィンの反応性については、様々な炭素数の炭化水素で検討がなされている。

一般に、オレフィンについては、固体酸触媒上のプロトンがオレフィンの二重結合部分に付加し、カルベニウムイオンを形成し、反応が進行することが知られている⁸⁾⁹⁾。

一方、パラフィンは、ヒドリドが付加し、5 配位のカルボニウムイオンを形成後、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 などとカルベニウムイオンが生成されることが報告されている¹⁰⁻¹³⁾。

ゆえに、オレフィンのカルベニウムイオン化に対し、パラフィンはカルボニウムイオン化後にカルベニウムイオンを生成するため、オレフィンに比べ反応性が低いことが予想される。

1-4 課題

近年、石油製品の需要として、重油の需要が減少しており、ガソリンや特に、化学原料など軽質な成分の需要が増大している。

一方、化石資源の需給状況から、原料の重質化や未利用資源の活用が求められており、FCC プロセスにおいても、重質な原料から、これまで以上に軽質な成分を生成する必要がある。したがって、反応物や目的生成物の変化にともない、従来の FCC プロセスにおいても反応条件や触媒、反応装置などの見直しが必要になってくると予想される。

ガソリン成分となる炭化水素のオクタン価は、図 1-1 に示すように、芳香族、オレフィン、ナフテンが高く、パラフィンが低い。また、分岐が多いほど、炭素数が少ないほどオクタン価が高くなる。これらの中で、直鎖のパラフィンが最もオクタン価が低い。

現在生成されるガソリンのオクタン価はレギュラーガソリンとして必要な値より低く、そのギャップを埋めるために、重質ナフサの接触改質によるリフォメート¹⁴⁾や C_4 ガスを原料としたアルキレート¹⁵⁾などにより生成される高オクタン価の基材を FCC ガソリンにブレンドするなどの方策がとられている。

一般に、FCC プロセス内でオクタン価を高める反応技術としては、FCC 触媒に ZSM-5 などの Additive 触媒を添加し、オクタン価の低い直鎖パラフィンを分解除去することでオクタン価を高める方法¹⁶⁻¹⁸⁾がとられており、同様の目的のために、ベータゼ

オライト¹⁹⁾やモルデナイト²⁰⁾を添加した検討などが報告されている。しかし、この方法は低オクタン価成分を分解除去するものであり、ガソリン収率の低下を伴う。すなわち、ガソリンのオクタン価と収率はその一方を高めれば他方が低下するというトレードオフの関係にあり、今後の石油の需給を考慮すると経済的とは言えない。

ガソリン生成段階で、過度の分解をとまわずに骨格異性化や環化反応を進めて、高オクタン価の炭化水素構造に変えることができれば、このようなトレードオフの制約を越えて、ガソリン収率の増大、オクタン価の増大が可能になり、化合物の形態制御といったその時代のニーズに見合う製品を製造することが可能となると考えられる。それにはFCC反応の見直しが不可欠であり、FCC触媒の設計やFCC反応場の考え方のイノベーションが必要となると考えられる。しかし、そのようなアプローチの研究はほとんどなされていない。

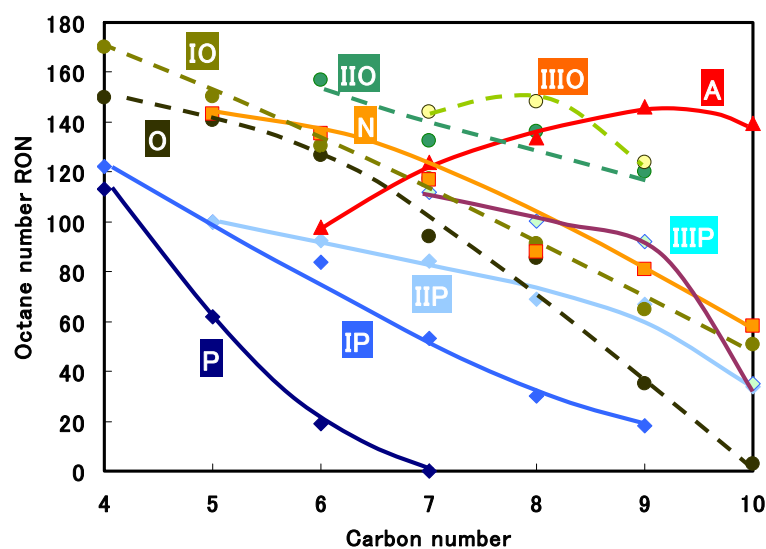


図 1-1 オクタン価と炭素数と化合物タイプの関係。P：パフィン，O：オレフィン，N：ナフテン，A：芳香族，NL：ナフタレンおよび I, II, III はそれぞれ単分岐、2分岐、3分岐体を示す。

1-5 本研究の目的

上記に述べたように、現在の FCC プロセスの課題や将来の FCC プロセスに対し、本研究では、ガソリン収率やオクタン価を高める手法のみではなく、生成する成分の化合物形態の制御に重点をおいた。

原料の重質化にともないオクタン価の高いオレフィンは、脱硫過程で低オクタン価のパラフィンへと転化する。芳香族は環境負荷の問題から低減が求められている。そこで本研究では、高オクタン価基材である多分岐体の濃度増大に着目し、そのために、骨格異性を促進させ、分解、水素移行を抑制するために、新規触媒設計としてのゼオライトの検討と新規反応場としての反応条件（特に反応温度）についての検討を行い、新規 FCC プロセスの開発を行うことを目的とした。

1-6 本論文の組み立て

本論文は、7つの章によって構成した。図 1-2 に本研究の構成を示す。1 章には研究背景および研究目的、7 章には本論文のまとめを示した。2 章から 6 章までの概要を以下に示す。

1-6-1 2 章 従来触媒を用いた生成物組成の把握と各種ゼオライトの反応性の評価

オクタン価やガソリン収率を増大させるためには、まず、これまでに生成されているガソリンの組成や反応を把握する必要がある。そのため、反応経路を明確にするため、モデル原料に LC0 留分の 1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料を用い、工業触媒の FCC 平衡触媒を用いて、反応性の検討を行った。

さらに、新規触媒の設計のため、従来より知られている種々のゼオライトを 450°C、原料に 1-ドデセンを用いて同一条件で比較し、各ゼオライトが有する酸量、酸強度、細孔径が生成物組成に与える影響を検討し、分解反応、水素移行反応、骨格異性化反応などの素反応の強さを比較した。

1-6-2 3 章 ガソリン生成段階の新規反応場に向けた低温反応の活用

ガソリン収率とオクタン価を増大と今後求められる環境適合化ガソリンを考慮すると、多分岐体に富むガソリンを生成することが望ましい。

多分岐体の濃度を増大させるためには、各素反応の反応速度²¹⁾や熱力学的平衡関係²²⁾を考慮すると低温反応場の活用が不可欠であると推察された。

そこで、前節より分岐体の生成に効果のあった弱酸や酸量（特に強酸点）の極めて少ない Silicalite-1 や SAPO-11 と芳香族生成量が多かった強酸かつ酸量の多い ZSM-5 の 2 タイプのゼオライトを使用し、低温でオレフィン、パラフィン原料に対して適切な反応性を示すゼオライトや反応条件について検討した。

1-6-3 4 章 新規触媒開発に向けた傾斜組成ゼオライトの検討

低温で、オレフィンとパラフィン原料に対し、オレフィンの多分岐化、パラフィンの転化促進を同時進めるためには、酸量の違う（特に強酸点の量）2 種のゼオライトを効果的に組み合わせ使用することが必要であると考えられた。

当研究室で調製された、傾斜組成ゼオライトは、内層に ZSM-5、外層を Silicalite-1 が覆った構造をしており、内層と外層で異なる酸量を有する構造となっている。

そこで、この傾斜組成ゼオライトと Silicalite-1 と ZSM-5 を混合したゼオライトを用い、低温場でのオレフィンとパラフィンの混合原料に対して、検討を行った。

1-6-4 5章 反応初期から反応後期を含めた、反応条件と触媒の検討

前節までは、反応の経路を明確にするためと同時に FCC の反応後期に着目していたことから、LCO 留分のドデカンやドデセンをモデル原料として用い検討を行ってきた。しかし、FCC プロセスを総合的に見直すためには、実原料である VGO などの重油を用いる必要がある。

VGO を原料に用いる際、これまでの検討のように反応初期を 350℃程度の低温ではじめるには、VGO の沸点や分解性を考慮すると適切ではないと思われる。ゆえに、1次分解として高温、ガソリン生成段階として従来技術よりも低温を用いた温度傾斜反応プロセスの提案を行い、その新規反応場の有用性についてまず FCC-E を用いて検討を行った。

さらに、傾斜組成ゼオライトと温度傾斜反応場を組み合わせ反応性の検討を反応温度や接触時間またマトリックスとしてアルミナやシリカアルミナ等を用い行った。

1-6-5 6章 新規 FCC プロセスの提案

工業プロセスにおける FCC 反応の温度分布は、ライザー入り口から出口にかけ分解による吸熱反応と原料の蒸発熱により 540℃から 500℃前後へと温度が低下しながら進行することが知られている。本研究では 400℃程度のさらに低温反応場の活用を目指しているが、従来のプロセスではライザー中間以降を低温化することは困難であると予想される。

そこで、反応初期を高温、反応後期を従来より低温にすることが可能となる新規 FCC プロセスの提案を行った。装置としては従来プロセスを基本として、触媒クーラーを設置することで温度分布を広くとる仕組みを提案し、本節では、その熱収支等について検討を行った。

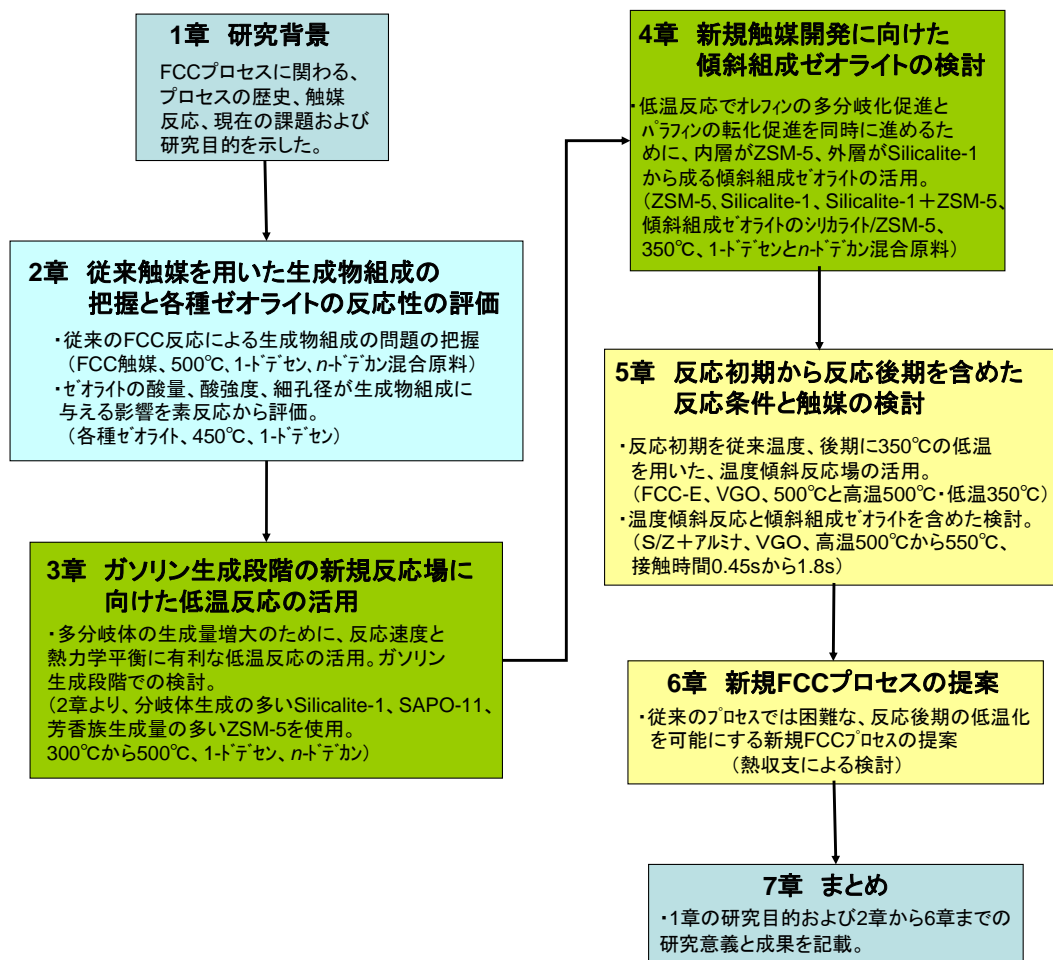


図 1-2 論文の構成

2 章 従来触媒を用いた生成物組成の把握と各種ゼオライトの反応性の

評価

2-1 はじめに

FCC プロセスで生成されるガソリンのオクタン価や収率を増大させるためには、まず現在、実プロセスで使用されている FCC 平衡触媒 (FCC-E) を用い、そこから得られるガソリン組成を把握し、オクタン価やガソリン収率を向上させるために何が不足しているのかを明らかにする必要がある。さらに、FCC ガソリンの組成に大きく影響を与える、分解反応、水素移行反応、骨格異性化反応などの素反応がどの程度生じているかなど生成物組成に及ぼす影響を明確にする必要がある。

そこで本章では、まず、従来型触媒の FCC 平衡触媒 (FCC-E) を用いて、原料に *n*-ドデカンと 1-ドデセンの混合原料 (重量比 1 : 1) を使用し、生成物の把握を行った。

ここで、*n*-ドデカンと 1-ドデセンをモデル原料に用いた理由を以下に挙げる。実原料である減圧軽油 (VGO) は様々な化合物を含んでいるため、反応の経路を明確に理解するためには取り扱いが困難であると考えられる。そこで、FCC 反応における中間生成物に相当する C₁₂ 成分のオレフィンとパラフィンを用いることで、反応の経路を明確に判断できると考えられた。

FCC 触媒による反応性を理解することで、オクタン価とガソリン収率を増大させるためにどの素反応を促進させ、また制御すればよいのかを把握した。

次に、新規触媒の開発を行うためには、生成物組成に大きく影響を与えるゼオライトの選定が必要不可欠である。ゼオライトは 200 種類以上知られており、例えば、ZSM-5、フェリエライト、SAPO-11、ベータ、モルデナイト、MCM-68 などが挙げられる。近年ではゼオライトをモディファイした階層構造ゼオライトなどの研究も進められている。ゼオライトの反応性は多様であり、ZSM-5 の MTG 反応、フェリエライトや SAPO などの低温異性化など様々な用途や研究報告が挙げられている。しかし、これらのゼオライトを FCC 反応に活用した報告例は非常に少なく、また、FCC 条件で統一して比較した例はない。

ゆえに、ゼオライトの選定を行うためには、従来より知られている種々のゼオライトが有する細孔径、酸強度、酸量などが FCC の素反応に与える影響を同一条件下 (FCC 条件) で比較する必要があると考えられた。

本研究では、FCC に使用可能と考えられる 9 種類のゼオライトと FCC 触媒を用いて、1-ドデセンを原料に、450℃で検討を行った。

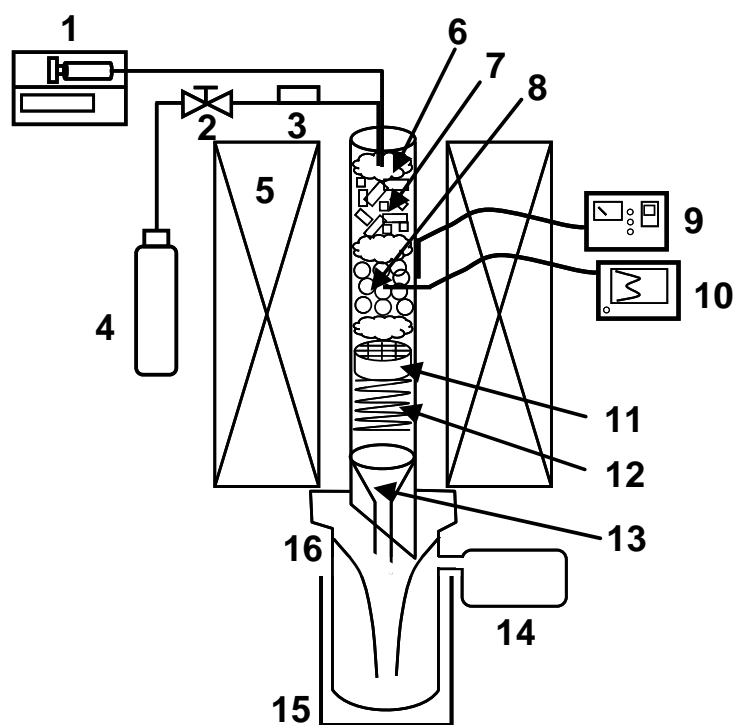
2-2 実験方法

FCC プロセスは循環流動層ライザーにより行われるが、触媒試験などには、一般に固定層を用いた Micro activity test (MAT) が行われている。流動層と固定層の反応性の違いとしては、触媒内の温度分布やコーク劣化による影響が考えられるが、今回はゼオライトが反応性に与える基本的な性質を知るために固定層を用いて検討を行った。図 2-1 に反応装置概略図を示す。反応器として、内径 14 mm、長さ 360 mm の SUS-316 製の固定層反応器を用いた。反応管上部は原料液とキャリアガスをそれぞれ導入する構造となっている。また、反応管下部には生成物を冷却し回収するガラスレシーバが接続されている。

反応管の中央部に触媒を 1.5 g 充填し、その上部には石英ウールと石英砂をつめ、この石英ウール部分に原料液を導入して蒸発させる。また、触媒層の下部には石英ウール、多孔板の順に設置し、触媒の落下を防いでいる。多孔板の下部は、付着物の回収を容易にするため、内挿管を設置した 2 重管構造としている。この反応管を赤外線加熱炉（赤外線ゴールドイメージ炉：アルバック理工製 RHL-P610N）内に設置し、反応管外壁に取り付けた熱電対により温度のコントロールを行った。また、触媒層の温度を記録するために触媒層内にも熱電対を取り付けた。

実験操作として、触媒を充填した反応管を赤外線炉に設置後、まず 350℃ でキャリアガス（窒素）を 35.5 ml/min で 20 分間通じ、触媒に吸着している水分を除去した。その後、キャリアガスの供給を止め、反応管を所定の温度まで昇温し、シリンジポンプ（HARVARD 製 MODEL44）を用いて原料供給を開始した。所定時間後、原料供給を停止し、再度、反応温度を保ったままキャリアガスを 35.5 ml/min で流し 20 分間パージを行った。反応生成物は、反応管下部の氷水で冷却したガラスレシーバにより液状生成物を回収し、凝縮しなかったガス成分はガスバッグにより回収した。反応管内に設置した内挿管への付着成分は、重量を測定後、二硫化炭素を用いて回収し、ガラスレシーバにより回収した液状生成物と混合して分析した。

液状生成物の分析は、GC-FID（カラム：DB-1，60 m）で定量分析を行い、GC-MS（カラム：DB-1，60 m）で定性分析を行った。ガス状生成物の分析は、GC-FID（カラム：SM-6）とカラムとして Molecular Sieve 13X、Porapak-Q、VZ-10 をそれぞれ取り付けた GC-TCD を用いて行った。



1.syringe pump, 2.valve, 3.gas flow meter, 4.N₂ cylinder, 5.infrared furnace, 6.quartz wool, 7.quartz sand, 8.catalyst, 9.temperature controller, 10.temperature recorder, 11.porous plate, 12.spring, 13.intubation, 14.gas bag, 15.ice/water bath, 16.glass receiver

图 2-1 反应装置概略图

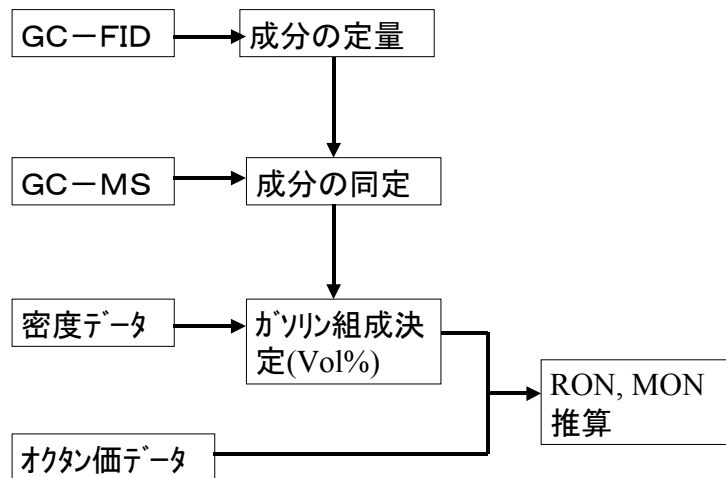
オクタン価の算出は、GC-FID と GC-MS で測定したガソリン組成にもとづき、全成分加算法と代表成分法の 2 つの方法でオクタン価の推定を行った。

全成分加算法では、各化合物のオクタン価は ASTM に準拠したデータを用い、化合物の密度については種々のデータベースを参照し、混合物の RON と MON を推算した。この一連の分析法・オクタン価推算法の流れを図 2-2 に示す。

この全成分加算法によるオクタン価推算は、反応実験で得られる生成物中の高オクタン価成分の増加や減少を評価する上できわめて有効であるが、サンプルが少量であるためエンジンテストによるオクタン価試験法に供することができないため定性的な評価となる。

一方、代表成分加算法では、ガソリンに通常含まれる主要成分（15～18成分）については個別化合物としてのオクタン価を適用するが、それ以外の成分のオクタン価相当値はアジャスティングパラメータであり、混合物全体の実測オクタン価にベストフィットするよう便宜的に値を与えている経験的推算法である。しかし、この代表成分加算法ではイソオレフィンや、多分岐のイソパラフィン、イソオレフィンなどは主要成分に含まれていない。このため、これらの高オクタン価成分が増加しても、ガソリンとしてのオクタン価推算に反映させることが全くできない問題がある。また、代表成分加算法は FCC、リフォーミング、アルキレーションなど反応方法によって異なるアジャスティングパラメータを採用しているため、新しい触媒を用いたり新たな反応方式を適用して反応機構や生成物組成が大きく変化する場合には、この代表成分加算法によるオクタン価推算は不適切となる可能性が高い。

したがって、本研究では反応実験によって生成したガソリンのオクタン価については、全成分加算による「RON」と「MON」、および従来の FCC ガソリンを対象とした「代表成分加算法 RON」の 3 つを表示することにした。「RON」と「MON」は生成物中の高オクタン価成分の量の大小を定性的に表すものとして、また「代表成分加算法 RON」はオクタン価としての定量的な値の目安として取り扱う。なお、全成分法「RON」と「代表成分加算法 RON」について本研究の実験結果から得られた相関は図 2-3 のとおりである。



オクタン価 = Σ (各成分のオクタン価 x Vol 組成)

図 2-2 オクタン価推算方法

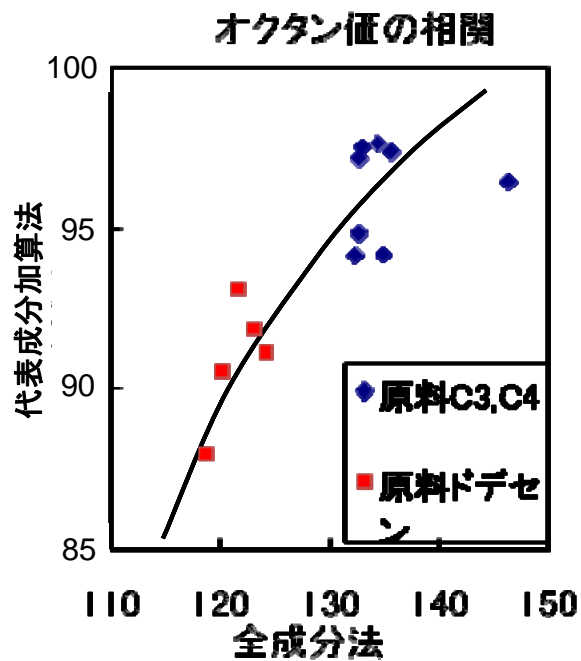


図 2-3 異なる評価法によるオクタン価 (RON) の相関

2-3 実験条件-1

触媒として、FCC 平衡触媒 (FCC-E) を用いた。原料には、1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料 (重量比 1 : 1) を用い、反応条件として反応温度 500°C、接触時間 0.9 s、Cat(zeolite)/Oil = 8.1(2.7) g/g で評価を行った。

2-4 従来型 FCC-E 触媒の反応性

1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料に対し、FCC-E を用いたときの主な反応結果を表 2-1 に、炭素数別生成物組成分布を図 2-4、留分別組成分布を図 2-5 に示す。

結果として、C₃, C₄ 成分の過分解ガスが 50.7C%、未反応物や重合物から成る重質分 (LCO) が 9.0C% と多く、ガソリン収率は 37.94C% と決して高いとはいえない。次にガソリン組成に着目すると、芳香族が 23.7C%、単分岐パラフィンが 41.7C%、単分岐オレフィンが 20.7C% 生成しており、この 3 種類でガソリン組成の約 8 割を担っている。オクタン価に関しては全生成物加算法 RON で 118.24 を示している。

上記から、現在の FCC 触媒による問題点は、過分解ガスが多い (C₁₂ 成分を原料に用いているため、実際の組成に比べやや C₃, C₄ は多い傾向になると考えられる。通常、減圧軽油 (VGO) による過分解ガスは約 23% 程度である²⁴⁾ ことによるガソリン収率の不足やガソリン組成中の単分岐成分、特に単分岐パラフィンの生成量の多く、多分岐体が少ないためオクタン価が不足していると考えられる。

以上のことを考慮すると、ガソリン収率とオクタン価を高めるためには、高オクタン価成分である芳香族や多分岐成分を選択的に生成させる必要があると考えられる。そのためには、多分岐化の促進、生成した多分岐成分の過分解の抑制、芳香族化の促進等が必要である。芳香族は FCC 反応によって分解されにくい成分であるため、これらの収率を増大させることは同時にガソリン収率の増大かつオクタン価の向上に効果があると考えられる。

表 2-1 n-トデカン、1-トデセン混合物をモデル原料とした FCC-E による主な結果

転化率 [%]	92.82	ガソリン組成 [C%]	
留分別組成 [C%]	2.35	単分岐パラフィン	41.72
Gas(C1,C2)	50.73	単分岐オレフィン	20.67
C3,C4	37.94	多分岐パラフィン	2.46
Gasoline	8.98	多分岐オレフィン	1.19
LCO		直鎖パラフィン	5.42
		直鎖オレフィン	3.74
		ナフテン	1.07
		芳香族	23.65
全成分組成 [C%]			
単分岐パラフィン	35.51		
単分岐オレフィン	10.80		
多分岐パラフィン	0.93		
多分岐オレフィン	0.63		
直鎖パラフィン	22.04		
直鎖オレフィン	19.35		
ナフテン	0.41		
芳香族	9.04		
ナフタレン	1.29		
オクタン価			
全生成物加算法RON	118.24		
代表成分法RON	91.5		

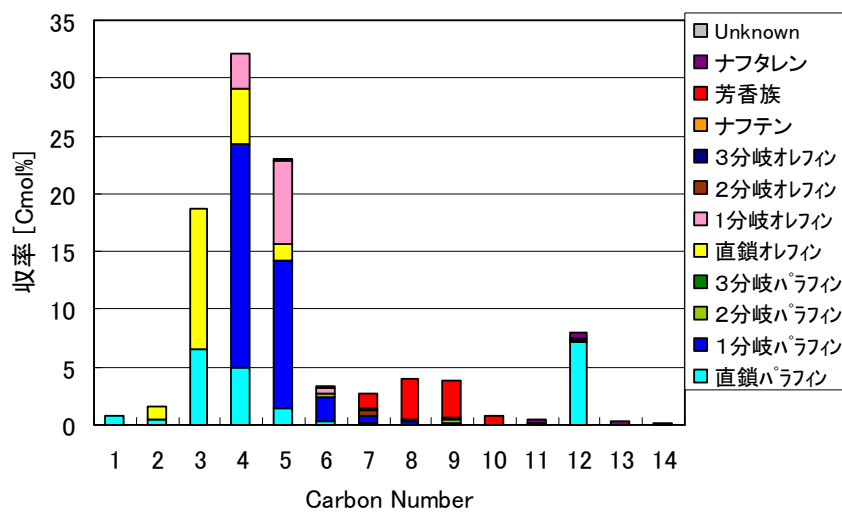


図 2-4 FCC 平衡触媒を用いた C₁₂ 混合原料に対する炭素数別生成物組成分布

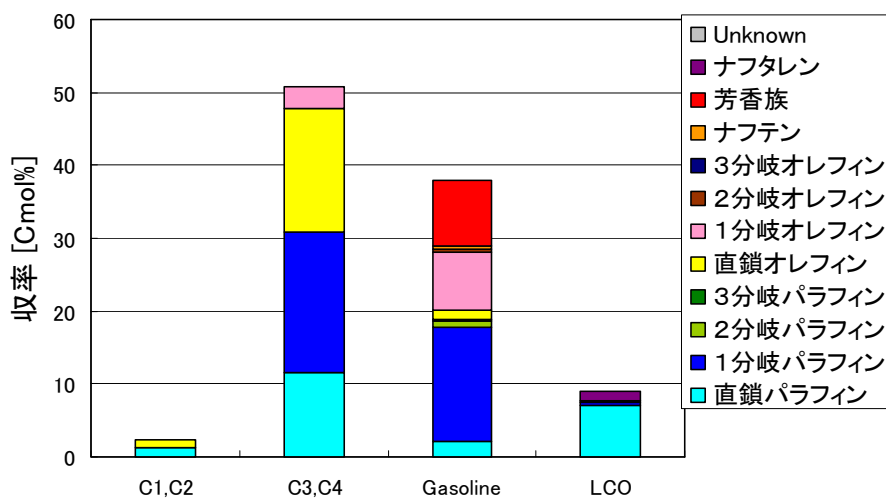


図 2-5 FCC 平衡触媒を用いた C₁₂ 混合原料に対する留分別組成分布

2-5 各種ゼオライトの反応性評価

前節より、オクタン価向上とガソリン収率増大をともに実現する FCC 反応技術を開発するために、FCC 反応に使用可能な従来より知られている種々のゼオライトを用い、それらが反応性に与える影響について検討を行った。

特に、生成物組成に大きく影響を与えると考えられる分解反応、水素移行反応、骨格異性化反応の素反応に着目し、各種ゼオライトが FCC 反応場でこれらの素反応をいかに進行させて、どのような組成と収率のガソリン留分を与えるか、すなわち、ゼオライトが示す FCC 反応性について検討を行った。また、FCC 触媒としてのゼオライトの反応特性を評価する手法の確立も試みた。

原料としては、これらの素反応の評価が明確に行えるオレフィン (1-ドデセン) を用いた。使用触媒を表 2-2 に示す。実験条件を表 2-3 に示す。

表 2-2 使用触媒

触媒名		略表記	Si/Al(原子比)
ZSM-5	Zeolyst	MFI	27, 140
Y 型	東ソー(株)	Y	2.8
USY 型	東ソー(株)	USY	40
FCC 平衡触媒	—	FCC-E	—
ベータ	東ソー(株)	BEA	18, 250
モルデナイト	日揮触媒化成(株)	MOR	9, 15, 120
SAPO-11	日揮触媒化成(株)	AEL	Si:P:Al=0.13:0.89:1
フェリエライト	日揮触媒化成(株)	FER	11.7
Silicalite-1	当研究室	SL	1057
MCM-68	横浜国立大学	MCM-68	47.3

表 2-3 実験条件

原料	1-ドデセン
反応温度 [°C]	450
接触時間 [s]	0.9
Zeolite/Oil [g/g]	2.7

2-6 各種ゼオライトによる生成物組成

図 2-6～図 2-19 に、各種ゼオライトを用いたときの炭素数別生成物組成分布を示す。組成は炭素数ごとに化合物のタイプ別分布で示した。タイプの表示は、P:パラフィン、O:オレフィン、N:ナフテン、A:単環芳香族、NL:2環芳香族とし、I、II、III はそれぞれ1分岐、2分岐、3分岐体を表す。

いずれのゼオライトでも原料(1-ドデセン)転化率は99%前後と同程度の高い値を示した。しかし、生成物組成はゼオライトの種類により大きく異なり、大別して3種類に分類された。

図 2-6 に示すように、AEL (SAPO-11) は C_4 を最大とする単峰性分布を示し、オレフィンが主体で芳香族の生成量はきわめて少なかった。これと同様な分布、組成を示すゼオライトは、FER、SL (Silicalite-1)、MOR、MCM-68 であり、これらを I 型とした。

図 2-13 の MFI-27 (ZSM-5) では、 C_3 (プロパン) と C_4 (イソブタンやブタン) の低分子パラフィンと、 C_6 から C_9 の芳香族が多い二峰性分布を示した。Y や USY もこれに準じる傾向を示し、これらを II 型とした。

図 2-17 の FCC-E (FCC 平衡触媒) の生成物組成は C_4 から C_8 にかけてのイソパラフィンが多く、また C_3 、 C_4 のオレフィンと、 C_8 、 C_9 の芳香族が比較的多かった。炭素数分布、タイプ別組成は I 型と II 型の間で、BEA も類似の傾向を示した。これらを III 型とした。

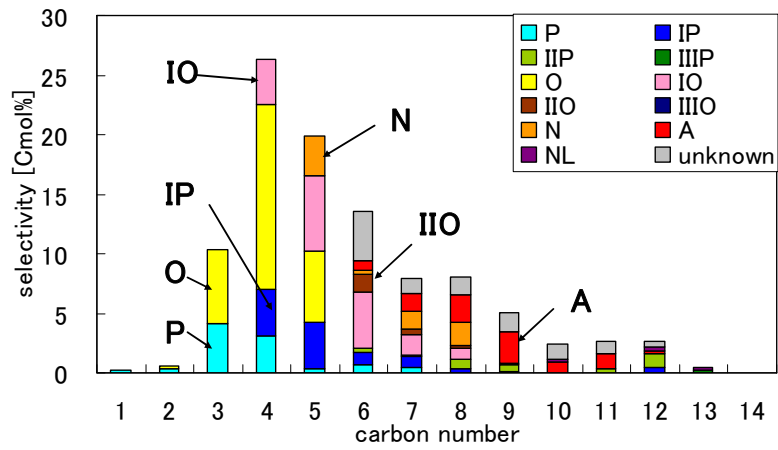


図 2-6 SAPO-11 による生成物組成

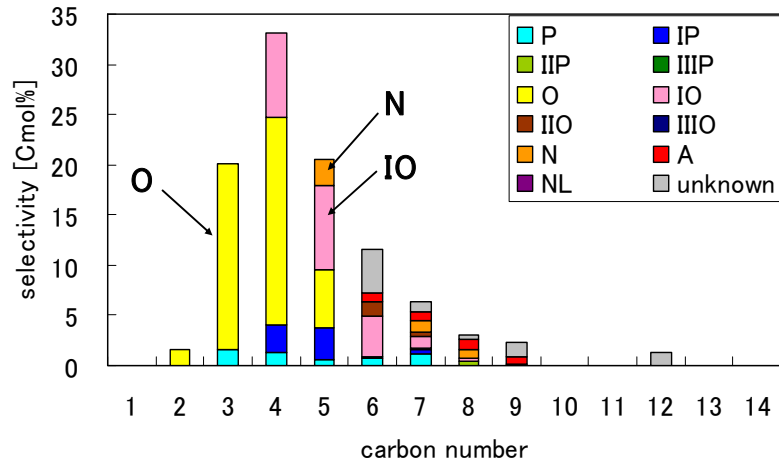


図 2-7 Silicalite-1-1057 による生成物組成

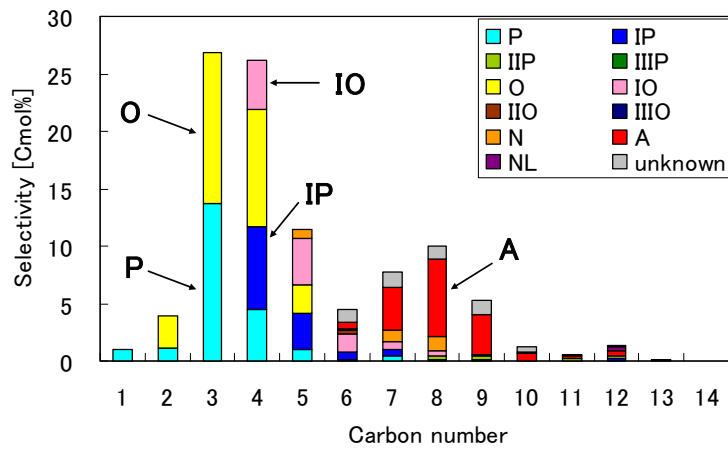


図 2-8 FER-11.7 による生成物組成

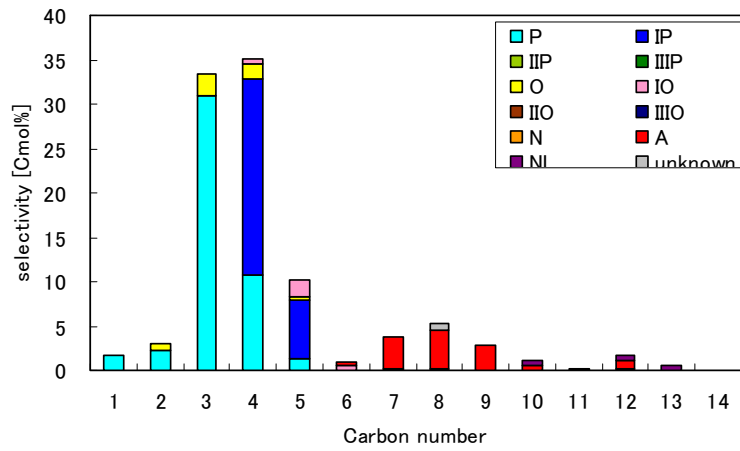


図 2-9 MOR-9 による生成物組成

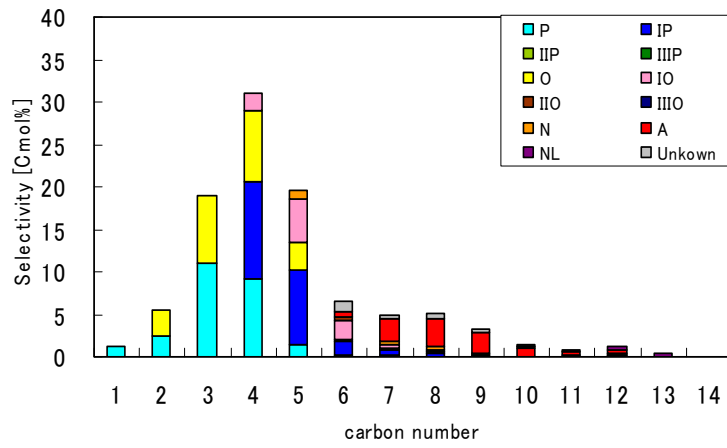


図 2-10 MOR-15 による生成物組成

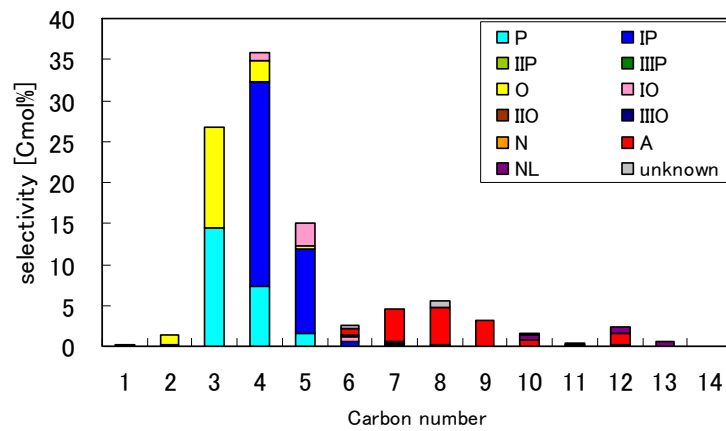


図 2-11 MOR-120 による生成物組成

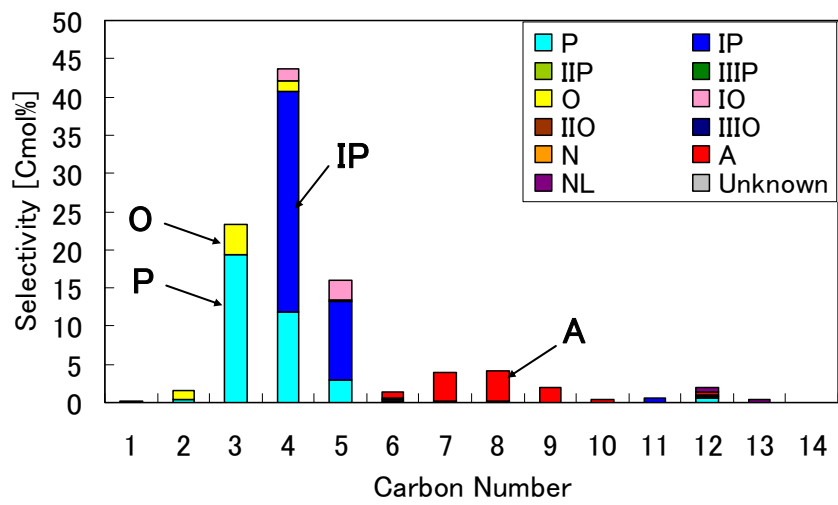


図 2- 12 MCM-68 による生成物組成

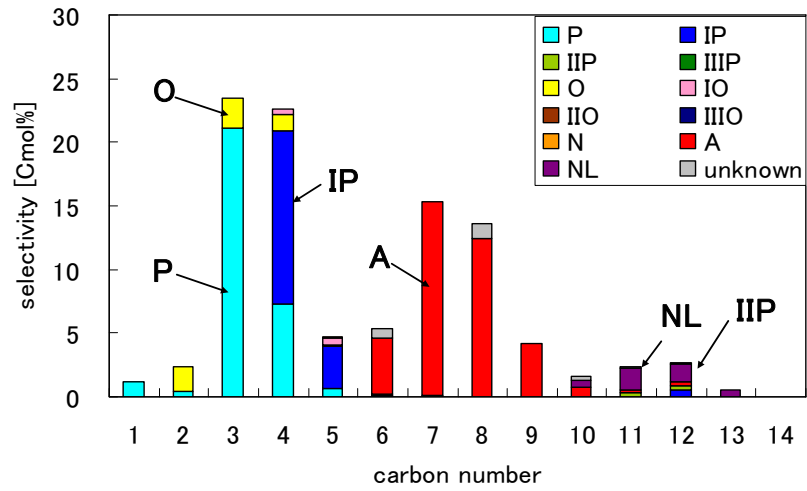


図 2-13 MFI-27 による生成物組成

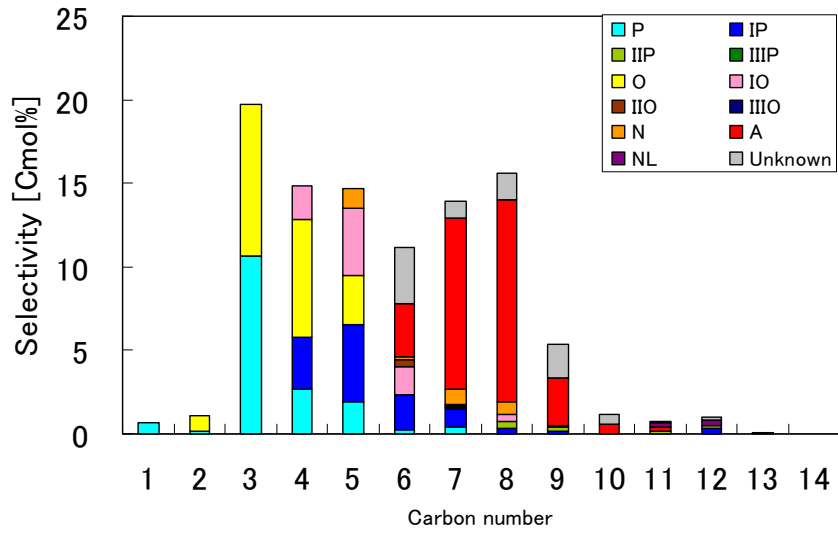


図 2-14 MFI-140 による生成物組成

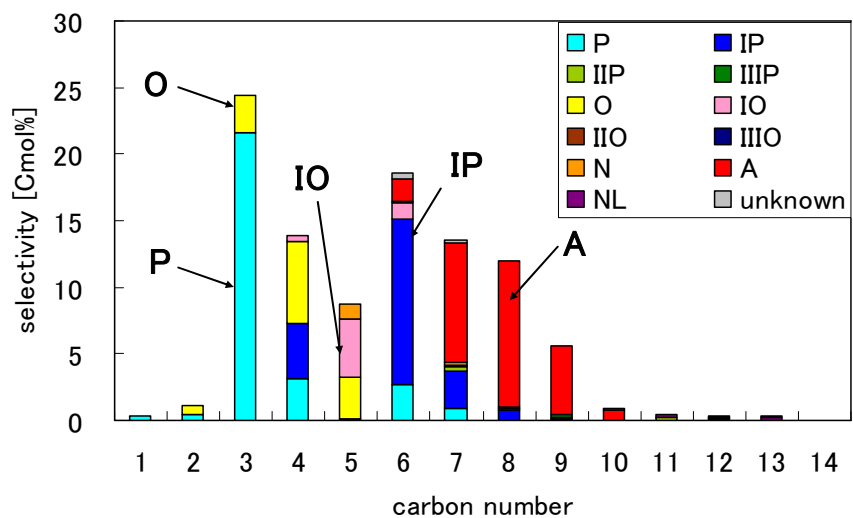


図 2-15 Y-2.8 による生成物組成

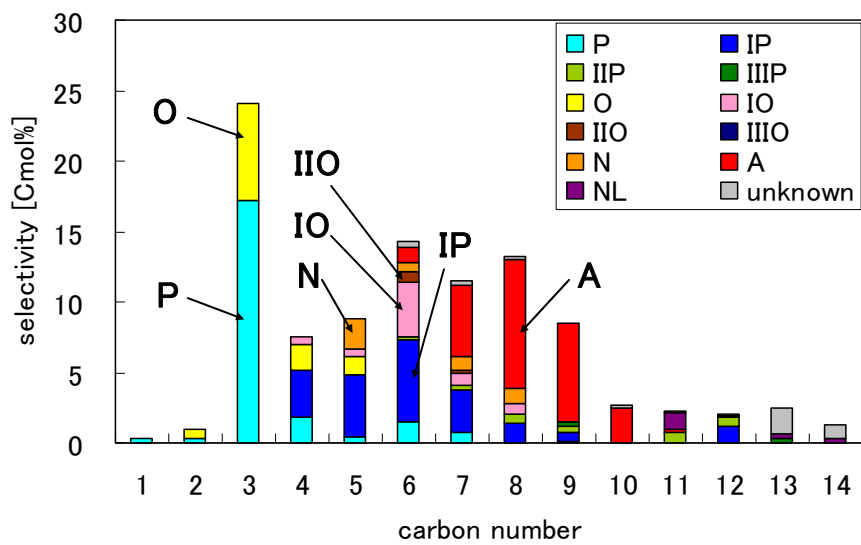


図 2-16 USY-40 による生成物組成

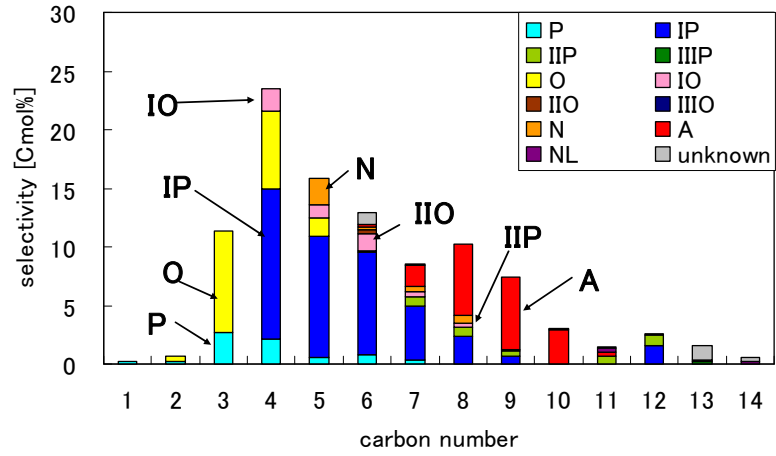


図 2-17 FCC-E による生成物組成

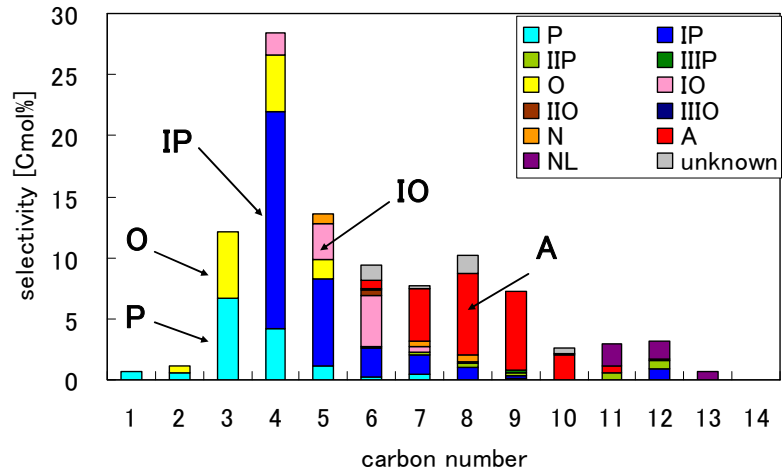


図 2-18 BEA-18 による生成物組成

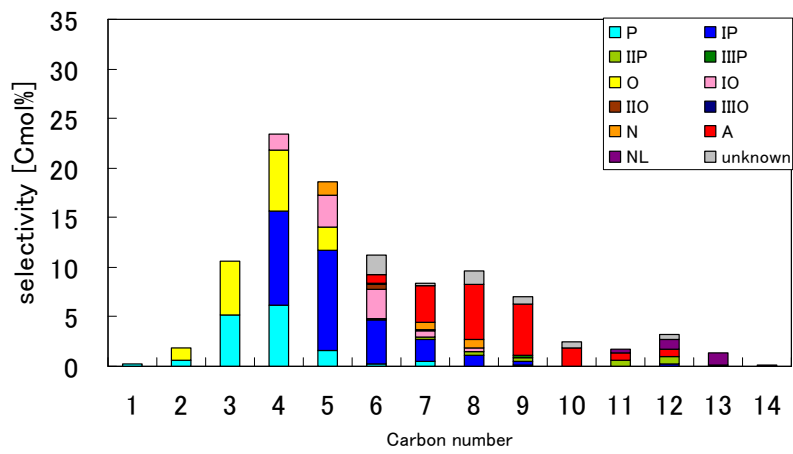


図 2-19 BEA-250 による生成物組成

2-7 ゼオライトの評価手法

FCC 反応では分解反応・骨格異性化反応・水素移行反応が重要な役割を担っていると考えられるため、それらの相対的な寄与を調べた。分解性の強さを C_3, C_4 収率で、骨格異性化性を分岐オレフィン・パラフィン収率の和で、水素移行性を芳香族収率で表した。

まず、分解と水素移行の関係を図 2-20 に示し、次に分解と骨格異性化の関係を図 2-21 示す。SAPO-11、BEA-250、USY-40、MFI-140 は同程度の分解性 (C_3, C_4 収率) を示しているが、芳香族収率および分岐体収率は大きく異なっている。このことから水素移行性や骨格異性化性は分解性の強さ、すなわち、反応の進行度に依存するのではなくゼオライトの種類 (酸強度、酸量、細孔径等) に大きく依存していることが分かる。

次に、図 2-22 のように各ゼオライトによる分岐オレフィン+パラフィン/ C_3+C_4 (異性化と分解の比) と芳香族/ C_3+C_4 (水素移行と分解の比) をプロットした。I 型、II 型、III 型のゼオライトの領域は図 2-22 のように示された。このプロットで、原点を通る直線の傾きが小さくなるほど水素移行性が強く、傾きが大きいものは水素移行性が弱い。また、原点に近くなるほど分解が強く、 C_3, C_4 成分が多くなることを示している。

このプロットから、水素移行性の強さは以下のように示された。

$$\text{MFI} > \text{Y} > \text{BEA}, \text{FER} > \text{MOR}, \text{SAPO-11}, \text{MCM-68} > \text{SL}$$

水素移行反応はナフテンとオレフィンの 2 分子反応であり、一般に酸量が多いほど (Si/Al 比が小さいほど) 活性が高いといわれている²⁵⁾。本研究では、同じゼオライトで Si/Al を変えて酸量を増加させると水素移行性が増大する傾向は見られたが、むしろ、ゼオライト種別による酸強度の違いの方が水素移行性に大きく寄与している結果となった。上記の水素移行性の強さを、各ゼオライトが有する酸強度から考察すると、水素移行性の強さは、 NH_3 -TPD の H-Peak (強酸点) の脱離温度が高い順となっていることが分かった (図 2-23)。ただし、MOR は NH_3 -TPD による酸強度は強いが芳香族の生成は少なかった。これは酸強度の高いゼオライトとして、MFI が 3 次元構造であるのに対し、MOR はサイズの小さい 8 員環の細孔が機能しないとすると 1 次元構造であるため、細孔の閉塞や立体規制のため 2 分子反応が進みにくいことが考えられる。FER も実質 1 次元であり、AEL は 1 次元である上に強酸がほとんどないことから水素移行がほとんど生じないと考えられる。また、ZSM-5 と Silicalite-1 は同様の構造を有しているが、その反応性は I 型と II 型に大きく大別された。これは、酸量の大きな減少とともに、特に強酸点の酸量が大きく変化したことによるものだと考えられる。

ゆえに、芳香族を生成する水素移行活性は酸強度、酸量、細孔径、細孔構造に大きく依存していることを示した。つまり、酸強度が強く、酸量 (強酸点) が多く、かつ ZSM-5 程度の細孔径を有しているとき水素移行反応が強く生じ、酸強度が弱い

SAPO-11 や強酸点の量が少ない Silicalite-1 などでは生じにくいことを示した。

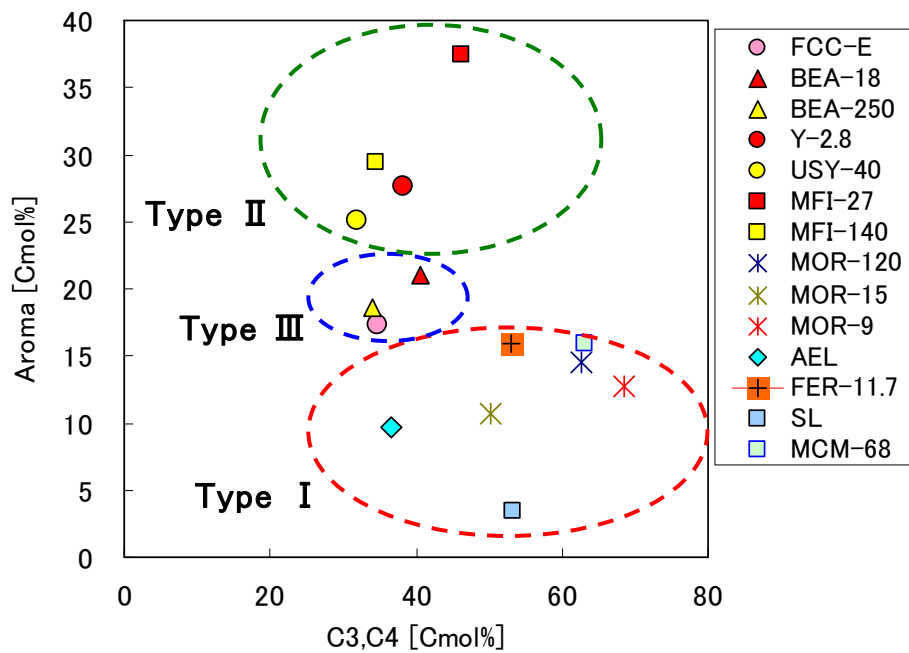


图 2-20 分解 vs. 水素移行

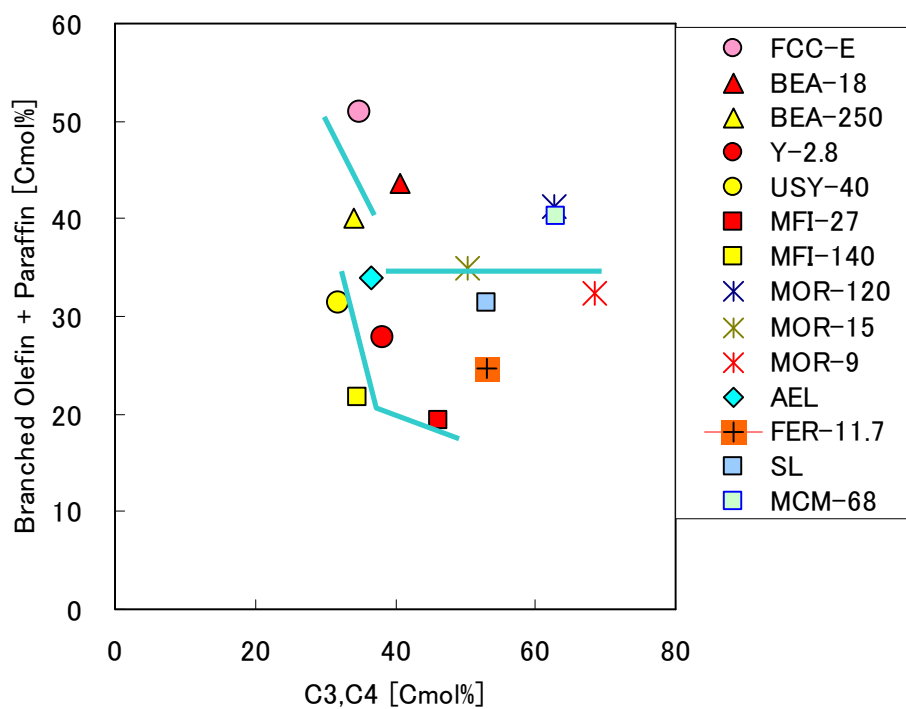


图 2-21 分解 vs. 骨格異性化

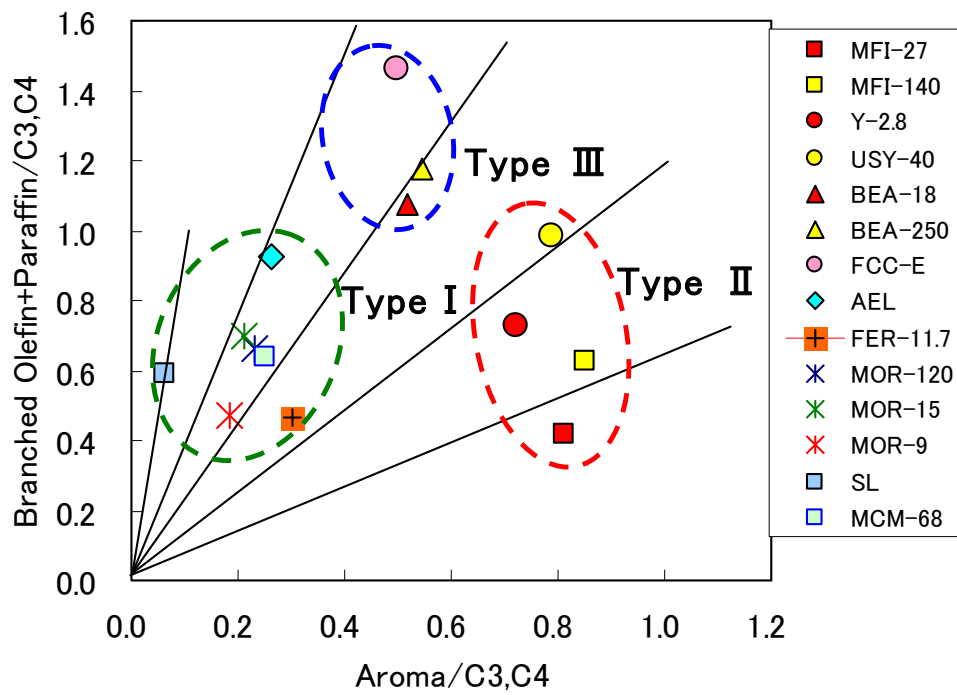


図 2- 22 ゼオライトの反応性評価

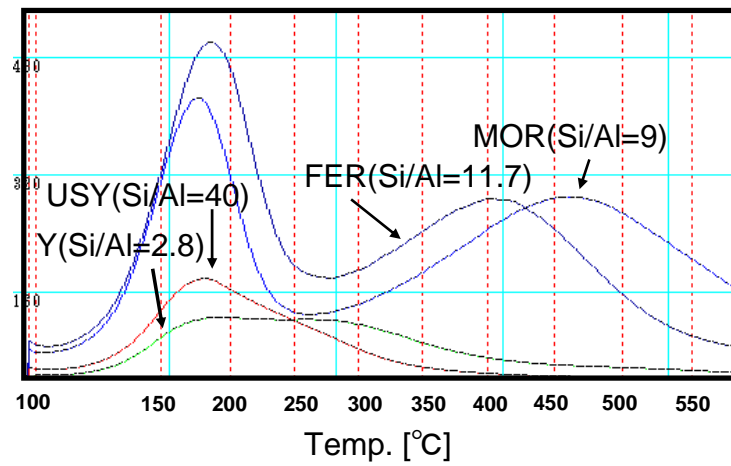
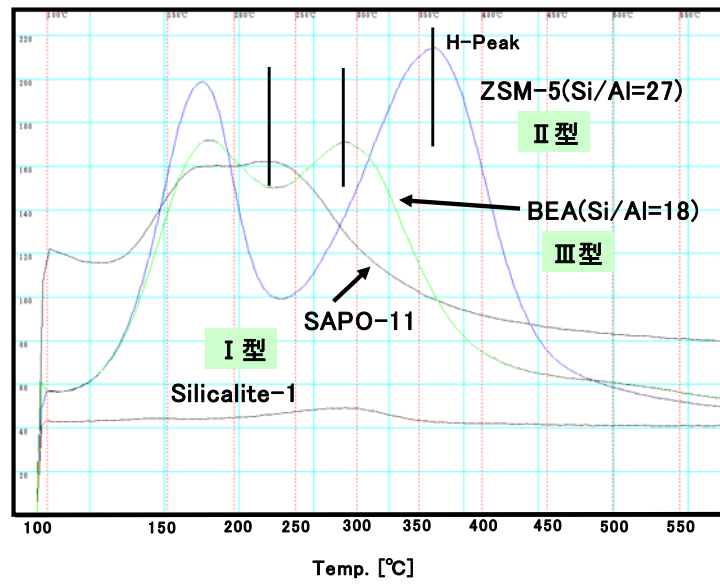


図 2-23 各ゼオライトの酸強度・酸量について (NH₃-TPD)

2-8 ガソリン収率とオクタン価

I、II、III型の各ゼオライトを用いたときのガソリン生成物のオクタン価（RON）と収率を図 2-24、図 2-25 に示す。オクタン価（RON）は FCC-E などの III型に比べ I型と II型のゼオライトを用いると増大した。一方、ガソリン収率は I型では FCC-E より減少したが、II型では増大した。I型のゼオライトでは C₅、C₆のイソオレフィンが多く、全体に炭素数の低い組成分布であるためオクタン価が高くなった。しかし分解主体のため、過分解によってガソリン収率が減少したと考えられる。

II型のゼオライトでは、高オクタン価の芳香族成分が多くなり RONが増大した。またガソリン収率は、芳香族化した分、過分解が抑制されてガソリン留分にとどまることから、収率が増大したと考えられる。このことから、ガソリン収率とオクタン価をともに増加させる方法の1つとして、II型のゼオライトを最大活用することが有効であることを見出した。

しかし、ガソリンの芳香族濃度が高くなるため環境負荷の問題を考慮すると、今後は芳香族に代わる高オクタン価成分である多分岐体を中心とするガソリン基材の生成が必要であると考えられる。そのためには、水素移行性が弱く芳香族生成量が少なかった SAPO-11 や Silicalite-1 などの I型のゼオライトをメインに取り扱い、骨格異性化の促進が重要である。特に、I型は芳香族化しにくい代わりに分解が強く生じる傾向にあるため、過分解の抑制が重要になると推察される。

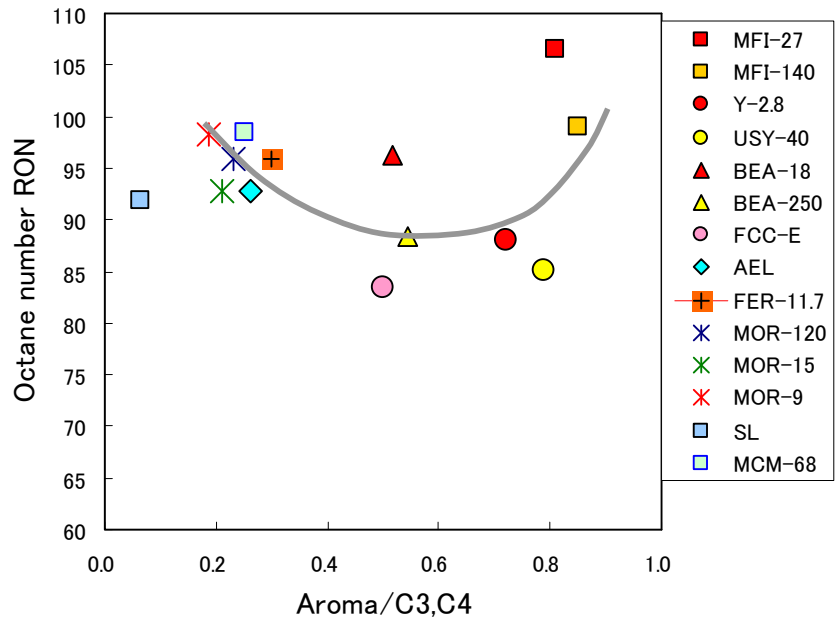


図 2- 24 各ゼオライト種におけるオクタン価 (代表成分加算法)

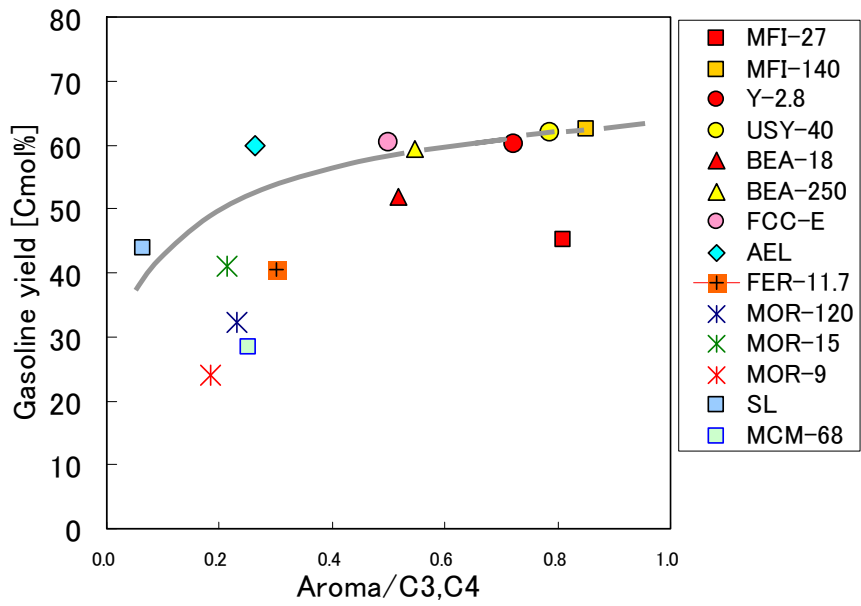


図 2- 25 各ゼオライト種におけるガソリン収率

2-9 まとめ

本章では、従来触媒と反応条件によって生じる FCC 反応生成物とそれともなう従来の問題点を把握するために FCC 触媒を用いて検討を行った。さらに、そこから得られた課題を解決するために、新規触媒の開発を目的に数種類のゼオライトを用いて、FCC 条件下でそれらが生成物組成に与える影響を分解反応、骨格異性化反応、水素移行反応に着目し、1-ドデセンを原料に用い評価・分類を行うことで以下の結論を得た。

- ・従来生成される FCC ガソリンは単分岐パラフィンと芳香族が主体であり、ガソリン中の直鎖分を分解除去するため、過分解ガスの収率が高くなり、その結果、オクタン価は向上するがガソリン収率が低くなるといったトレードオフの問題があることを示した。
- ・FCC 条件下において各種ゼオライトの反応性について、芳香族の生成量は分解の程度によるものではなくゼオライトの酸強度(強酸点の量)に依存しており、芳香族、分解生成物(C₃, C₄成分)、分岐体の生成量の違いから、分岐体と分解生成物主体のⅠ型(SAPO-11、Silicalite-1 など)、水素移行性が強く芳香族が主体のⅡ型(ZSM-5 など)、それらの中間の生成物組成を与えるⅢ型(BEA、FCC-E など)に分類されることを示した。
- ・Ⅰ型またはⅡ型のゼオライトによりオクタン価は向上するが、ガソリン収率はⅡ型を用いることで増大することを明らかにした。
- ・FCC 条件における、骨格異性化性、水素移行性、分解性に関するゼオライトの反応特性評価法を示した。

3 章 ガソリン生成段階の新規反応場に向けた低温反応の活用

3-1 はじめに

前節より、高オクタン価なガソリンを高収率で得るためには、水素移行性が強く芳香族の生成量が多かった、ZSM-5 などのⅡ型のゼオライトを使用することが望ましいことを示した。しかし、今後、石油製品の環境適合化などを考慮すると、芳香族を主体とするガソリンではなく、高オクタン価な多分岐体を多く含むガソリンを生成することが求められている。

I 型 (SAPO-11、Silicalite-1 など) のゼオライトは、前節のゼオライト評価において高い異性化活性を示し、分岐体の生成量も多かった。この結果は C₄、C₅ オレフィンの異性化に関するこれまでの報告²⁶⁾²⁷⁾とよく一致した。しかし、多分岐体の生成が非常に多いとは言えず、分解性も強いことから、単分岐体からいかに骨格異性化反応を促進させ、さらに分岐体の過分解を抑制し、目的とする多分岐体を生成させるかが課題である。

炭化水素の骨格異性化速度に対し、分解や環化・水素移行速度は反応温度が低くなるほど相対的に小さくなること²¹⁾(図 3-1)、また分岐体とくに多分岐体の熱力学的平衡濃度は低温ほど高いこと²²⁾(図 3-2)を考慮すると、従来の FCC に比べ低温での異性化、多分岐化を行う考え方が不可欠であると推察した。実際に、骨格異性化による分岐体生成の研究は、様々なゼオライトを用いて多く行われている²⁸⁻³⁰⁾ことから、低温反応の活用が不可欠であるといえる。

そこで本章では、このような新たなコンセプトに立って、従来の FCC よりも低温、すなわち 500℃よりも低温条件で、多分岐体収率の高い FCC 反応を可能とするための触媒と反応条件を明確にするために、2 章で大別した骨格異性化生成物の多い I 型のゼオライトと水素移行性の強いⅡ型のゼオライトを用い検討を行った。

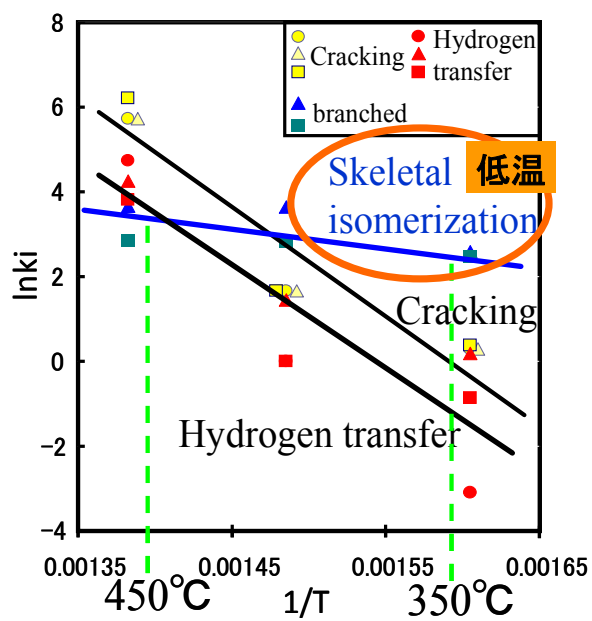


図 3-1 各素反応の反応速度と温度の関係 ²¹⁾

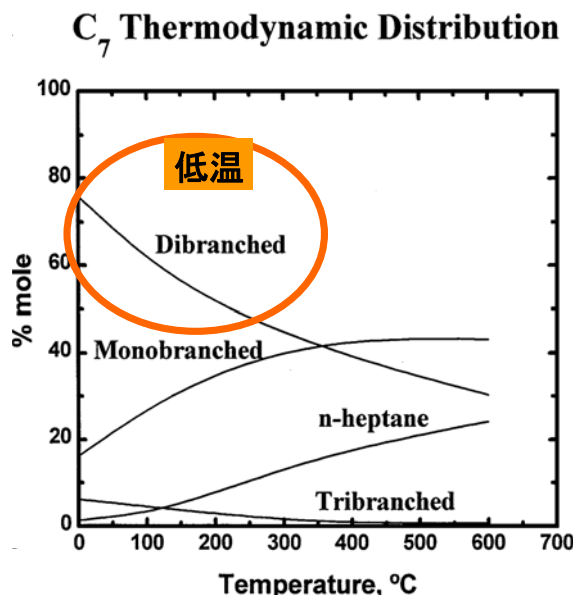


図 3-2 直鎖体と分岐体の熱力学的平衡関係 ²²⁾

3-2 実験装置および実験条件

実験装置は2-2と同様の装置を用いた。実験条件として、触媒にI型のSAPO-11(日揮触媒化成(株))とSilicalite-1(Si/Al=1057)(当研究室で調製³²⁾)、II型のZSM-5(Si/Al=27)を使用した。また、熱のみによる素反応への影響を調べるために、無触媒での結果を比較に用いた。反応温度は300°Cから500°Cとし、接触時間0.9 s、Zeolite/Oil=2.7 g/gとした。原料には、*n*-ドデカン(パラフィン)と1-ドデセン(オレフィン)を用いた。

3-3 Silicalite-1の調製

本研究で用いたSilicalite-1の合成は水熱合成法により調製を行った³¹⁾。調製はInui³²⁾の手法に準拠し、以下のように行った。

溶液の調製には、A液、B液、C液を用意した。まず、硫酸(特級、和光純薬工業(株))と純水を混合したA液を調製し、次に、シリカ源としてのケイ酸ナトリウム溶液(3号)(キシダ化学(株))と純水を混合したB液、テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPAB)(特級、和光純薬工業(株))、塩化ナトリウム(特級、和光純薬工業(株))、硫酸、水酸化ナトリウム(特級、和光純薬工業(株))、純水を混合したC液を調製した。各成分のモル比は、0.5 SiO₂:0.045 TPAB:1.186 Na₂O:26.06 H₂O:1.35 NaCl:0.076 NaOH:0.072 H₂SO₄である。

C液を激しく攪拌し、pH=9.5を維持するようにA液とB液を滴下した。生成したゲル混合物をテフロン製容器に入れ、オートクレーブ内で水熱合成を行った。水熱合成の温度と時間は、常温から210°Cまで390分間かけて昇温し、210°Cで25分間保持した。

水熱合成後、生成したSilicalite-1を洗浄、遠心分離し、540°Cで210分間焼成した。次いで、1N硝酸アンモニウム水溶液を用いて、イオン交換を行い540°Cで210分間焼成しプロトン型とした。

調製したSilicalite-1のSi/Alは、ICP分析を行い1057の値を得た。

3-4 オレフィン原料に対する I 型、II 型ゼオライトの低温反応性

多分岐体に富むガソリンを得るために低温反応に着目し、その条件でオレフィンの多分岐化と直鎖パラフィンの高オクタン価成分への転化を進めるのに適したゼオライトについて検討した。まず、ゼオライトとして、I 型の SAPO-11 と Silicalite-1、II 型の ZSM-5 を用い、さらに無触媒で、オレフィン原料に対する反応性を 300~500°C の範囲で調べた。

原料のオレフィンに 1-ドデセンを使用したときの、転化率に対するゼオライトの種類と反応温度の影響を図 3-3 に示す。300°Cにおいて I 型は SAPO-11 で約 60%、Silicalite-1 で約 80%、II 型の ZSM-5 は 99%以上の転化率を示した。I 型のゼオライトは 300°Cではやや転化率が低いことが分かった。オレフィン原料に対しては、転化率の観点から考慮すると 350°C以上の温度であれば十分に高い反応活性を有していると考えられる。無触媒の場合、500°Cでも転化率は 20%程度と低く、反応性に富むオレフィン原料に対してでも熱反応のみでは高い活性が得られないことを示した。

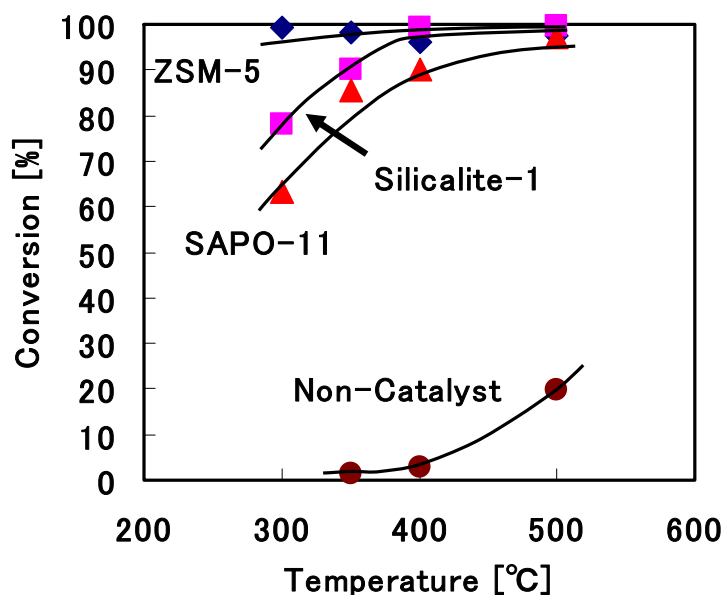


図 3-3 1-ドデセンを用いたときの転化率、ゼオライト：ZSM-5、Silicalite-1、SAPO-11、無触媒、反応温度 300°C、350°C、400°C、500°C

図 3-4 に各ゼオライトを用いたときの全生成物組成に対する反応温度の影響を示す。I 型の SAPO-11 と Silicalite-1 は類似の傾向を示した。通常の FCC 温度より低温にすることで、過分解ガスの C_3 , C_4 成分の収率が低下し、ガソリン収率は 500°C に比べ 400°C で増大し、350°C で最大値を示した。300°C まで反応温度を下げると転化率の減少による未転化分の増大によってガソリン収率は低下した。ゆえに、I 型の SAPO-11 や Silicalite-1 を用いてオレフィンの分解を行うとき、ガソリン収率は 350°C で最大となることを示した。

一方、II 型の ZSM-5 も I 型と同様に、低温でガソリン収率が増大した。しかし、500°C と 300°C で C_3 , C_4 の収率に大きな違いは見られなかった。通常、高温では分解性が増大するため、 C_3 , C_4 収率が増大するが、ZSM-5 の場合、300°C と 500°C において収率の差はわずかであったのは、ZSM-5 は 500°C の高温では水素移行性が強く、FCC 反応で分解されない芳香族が多く生成したためと考えられる。低温でも C_3 , C_4 収率が I 型のように減少しないことから、低温にすることで水素移行反応は抑制されたが、分解能力は低温でも非常に強いといえる (図 3-5)。

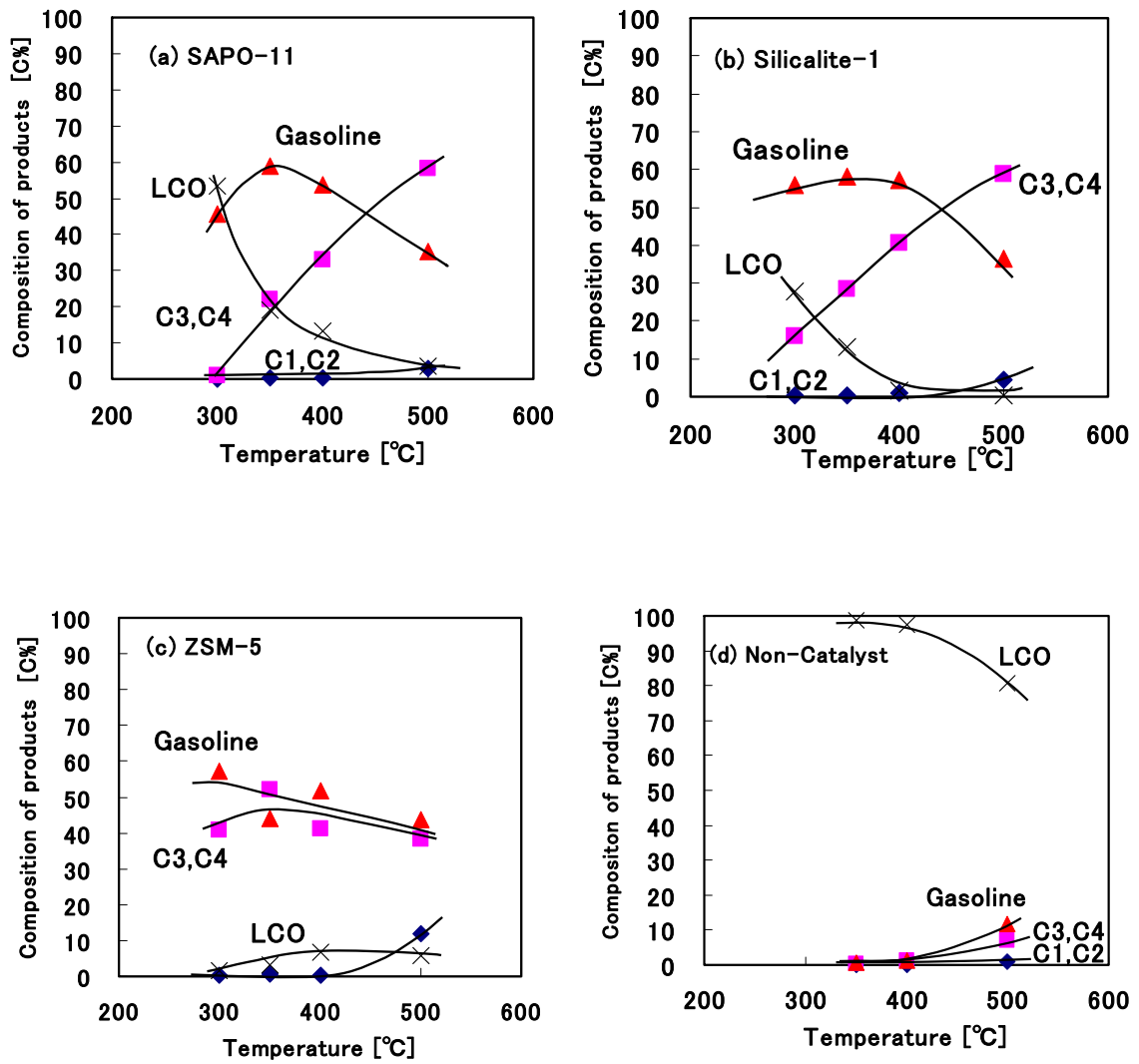


図 3- 4 各ゼオライトの生成物組成に対する反応温度の影響、ゼオライト：(a)SAPO-11、(b)Silicalite-1、(c)ZSM-5、(d)無触媒

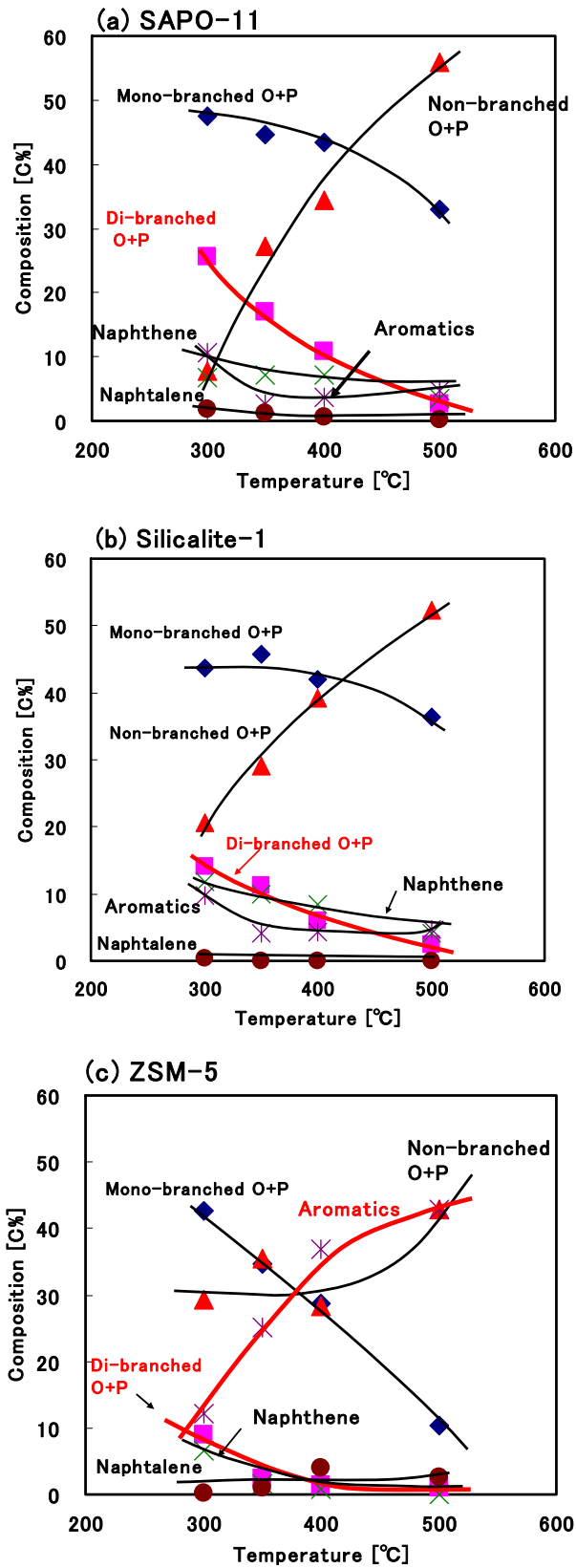


図 3-5 反応温度を変化させたときの生成物組成の詳細

次に、各ゼオライトを用いたときのガソリン生成物の組成と、それに対する反応温度の影響について図 3-6 に示す。I 型、II 型ともに反応温度を下げることで多分岐体濃度が顕著に増大し、とくに I 型のゼオライトでその傾向が強いことを見出した。II 型の ZSM-5 も多分岐体の濃度は 300℃では増大したが I 型に比べると少なく、400℃以上では水素移行反応が強くなり生じて芳香族に転化するため多分岐体はほとんど生成しなかった。多分岐体が増える条件では高オクタン価成分であるナフテンの生成量も増大した。無触媒では、多分岐体濃度が低く、低温にしても傾向に変化は見られなかった。骨格異性化は活性を落とすことに加え、固体酸の機能を用いなければ促進しないことを明確にした。

以上より、オレフィン原料に対しては、I 型の SAPO-11、Silicalite-1 は低温の 350℃以上で高い転化率を示し、350℃で最大のガソリン収率が得られることを示した。さらに、骨格異性化による多分岐体の生成を促進し、水素移行反応や C₃、C₄ 成分への過分解を抑制するのに適していることが明らかとなった。これに対して II 型の ZSM-5 は、分解・水素移行性が I 型より強く多分岐体濃度が低下するため、オレフィン原料から多分岐体を生成させるには必ずしも望ましいゼオライトではないと考えられる。

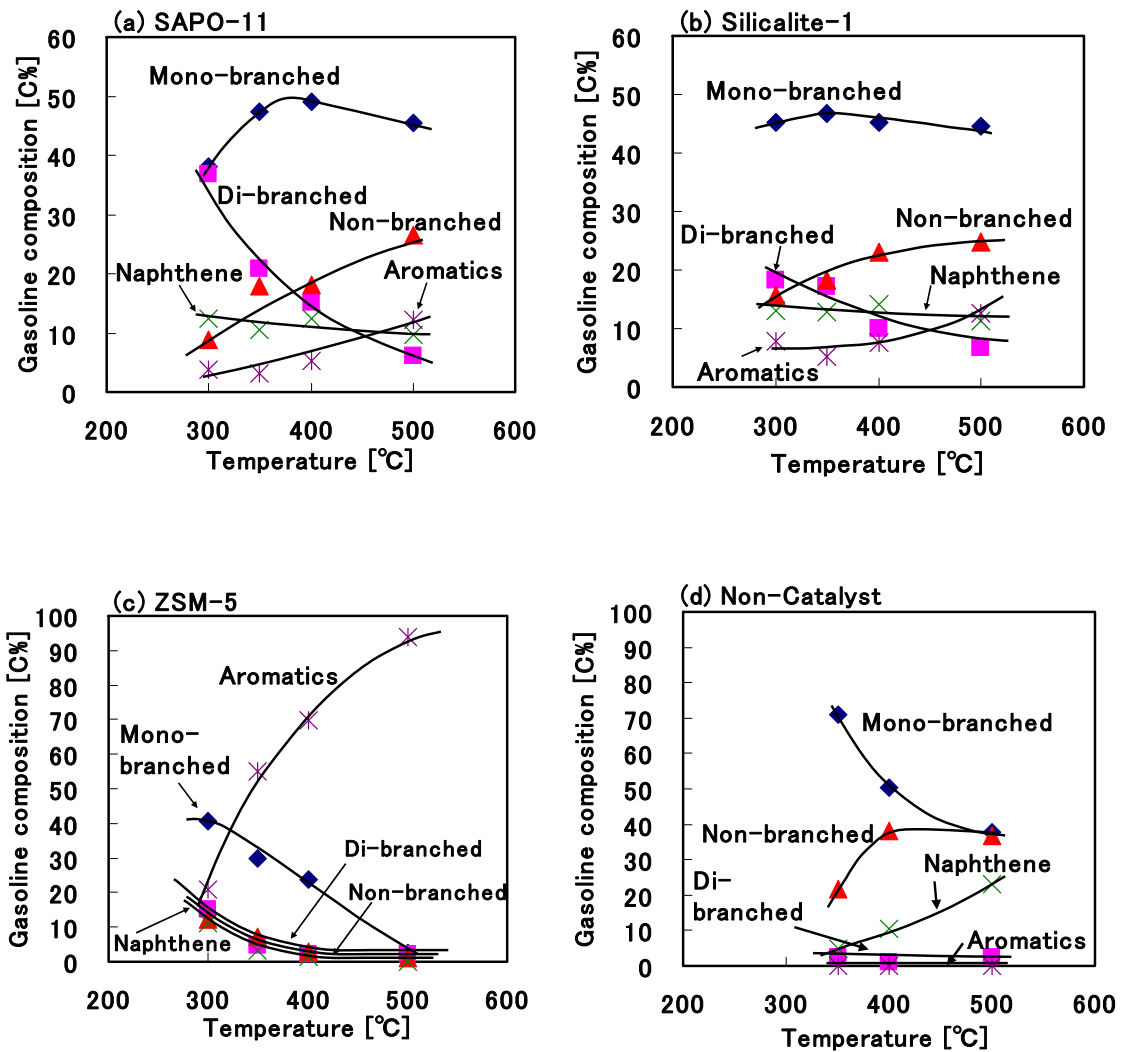


図 3- 6 反応温度変化によるガソリン組成への影響、ゼオライト：(a)SAPO-11、(b)Silicalite-1、(c)ZSM-5、(d)無触媒

3-5 パラフィン原料に対する I 型、II 型ゼオライトの低温反応性

オレフィン原料の検討と同じゼオライトを用い、同様な反応条件でパラフィン原料として *n*-ドデカンを使用し、その反応性を調べた。

図 3-7 に転化率を示す。オレフィン原料の場合と異なり、I 型の SAPO-11 と Silicalite-1 は、パラフィン原料では高い転化率が得られなかった。300°C で 3% 前後と非常に低く、400°C においても SAPO-11 で 19%、Silicalite-1 で 37% と、不十分な転化率であった。

すなわち、パラフィン原料に対して低温で高い転化率を得ることは、SAPO-11 や Silicalite-1 のような強酸点の酸量が少ないゼオライトでは困難であると考えられる。

一方、ZSM-5 は低温において、300°C で 87.2%、350°C で 98% 以上の非常に高い転化率を示した。ゆえに、パラフィン原料に対して高い反応活性を得るためには、ZSM-5 のような強酸点量の多いゼオライトを使用する必要があると考えられる。

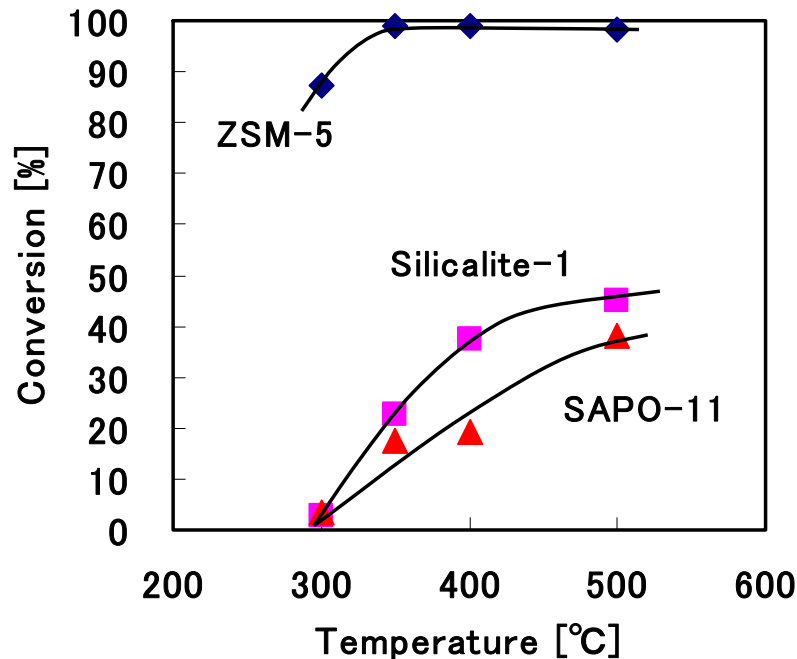


図 3-7 *n*-ドデカン原料を用いたときの転化率、ゼオライト: ZSM-5、Silicalite-1、SAPO-11、反応温度 300°C、350°C、400°C、500°C、接触時間 0.9 s、Cat/Oil 2.7 g/g

次に、図 3-8 に留分別組成を示す。I 型の SAPO-11 と Silicalite-1 は 300℃～400℃の低温反応では未転化原料の *n*-ドデカンが非常に多かった。反応温度を 500℃まで高めると未転化分が減少し、ガソリン収率と C₃, C₄ 成分収率が增大する傾向が得られた。低温の 400℃でのガソリン収率は 10%前後と非常に低かった。この結果より、I 型のゼオライトをパラフィン原料に対し低温反応で用いることは、転化率が低い問題やそれともなう低いガソリン収率より困難であると考えられる。

一方、II 型の ZSM-5 では、高い転化率が得られた 350℃において、十分に高いガソリン収率を示した。

ゆえに、低温でパラフィン原料に対して、転化を進め適度なガソリン収率を得るためには、強酸点の量が少ない I 型のゼオライトでは困難であり、強酸点量の多い II 型の ZSM-5 を用いることが適していることを明らかにした。

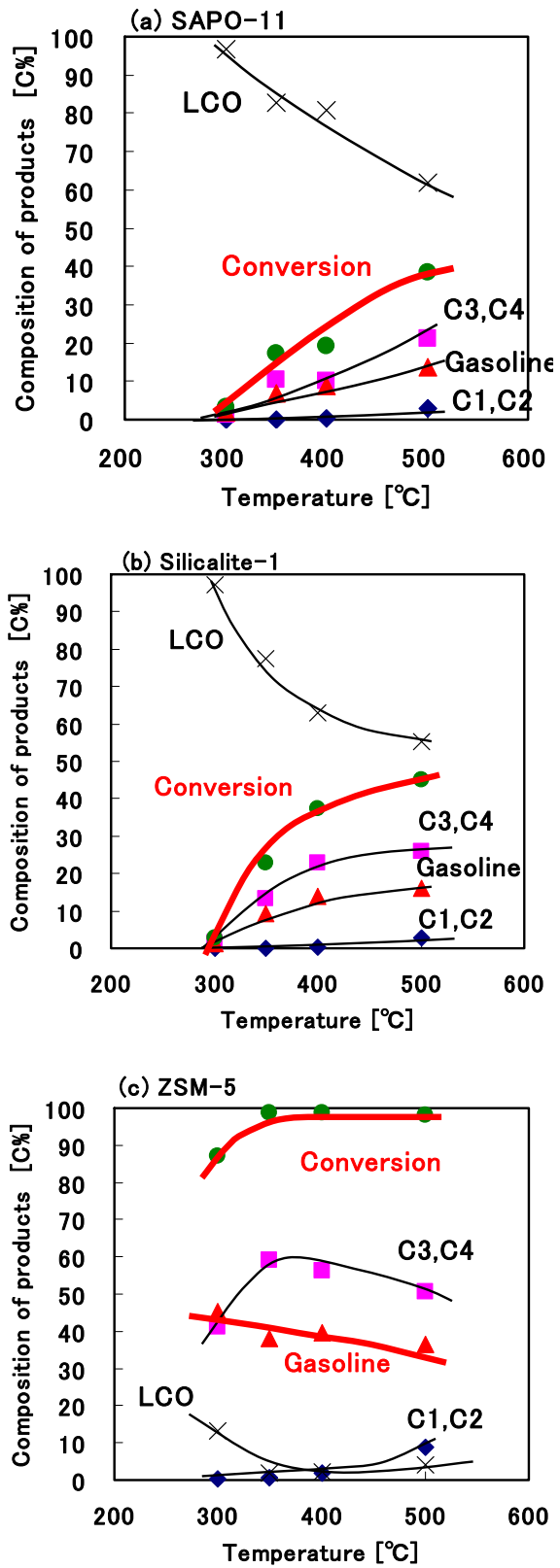


図 3-8 *n*-ドデカン原料の反応温度変化による留分別組成への影響

次に、I型のSilicalite-1、II型のZSM-5の生成物組成（未転化原料を除く）をそれぞれ図3-9、図3-10に示す。

どの温度においても、Silicalite-1は、 C_3 、 C_4 成分の過分解ガスが多く生成した。 C_3 、 C_4 の割合を比較すると、温度を高くすると C_4 に比べ C_3 の生成量が増大しているため、分解反応が強まっていると考えられる。

全生成物の化合物タイプ別では、単分岐オレフィンや直鎖オレフィンが主体であった。オレフィン原料を用いたときには、低温にすることで多分岐体の生成量が増大したが、パラフィン原料を用いると、多分岐体の生成量は非常に少ないことがわかる。I型のSAPO-11を用いた場合もこれと同様の傾向を示した。

一方、ZSM-5を用いた場合、 350°C 以上では芳香族と低級パラフィンが多く生成しており、水素移行反応が強く生じていることが分かる。 300°C では芳香族の生成が抑制され、単分岐オレフィン、単分岐パラフィン、直鎖パラフィンが多く生成した。多分岐成分は、 300°C の低温においても生成量はわずかであった。

ガソリン成分も同様に、どのタイプのゼオライトを用いても、低温で多分岐体濃度の増大はわずかであり、単分岐体、直鎖体、芳香族が主体であった（図3-11）。

以上より、パラフィン原料に対して、Silicalite-1やZSM-5を低温で用いた場合に得られる生成物は、オレフィン原料のときとは異なり、単分岐体や芳香族が主体であることが分かった。オレフィン原料を用いたときのような、多分岐体の濃度が増大する傾向はわずかにしか見られなかった。

1-ドデセン、*n*-ドデカンを用いた低温反応の検討より、1-ドデセンは、酸量の少ないI型のゼオライトでも容易に転化が進み高い転化率が得られることが分かった。さらに、I型を用いたとき 350°C において高いガソリン収率と多分岐体濃度を得ることが可能であることを見出した。一方、*n*-ドデカン原料を用いたとき、強酸点量の多いII型のZSM-5を用いなければ、低温で高い転化率を得ることは困難であることが分かった。しかし、オレフィン原料を用いたとき多分岐体濃度はI型に比べ低くなる問題が挙げられた。

以上より、低温反応で*n*-ドデカンと1-ドデセンの混合原料に対し、従来のゼオライトを用いて、高い転化率と高い多分岐体濃度を同時に与えることは困難であると考えられる。そのためには、新規ゼオライトの適用が必要であることが示唆された。新規ゼオライトについては次章で検討を行う。

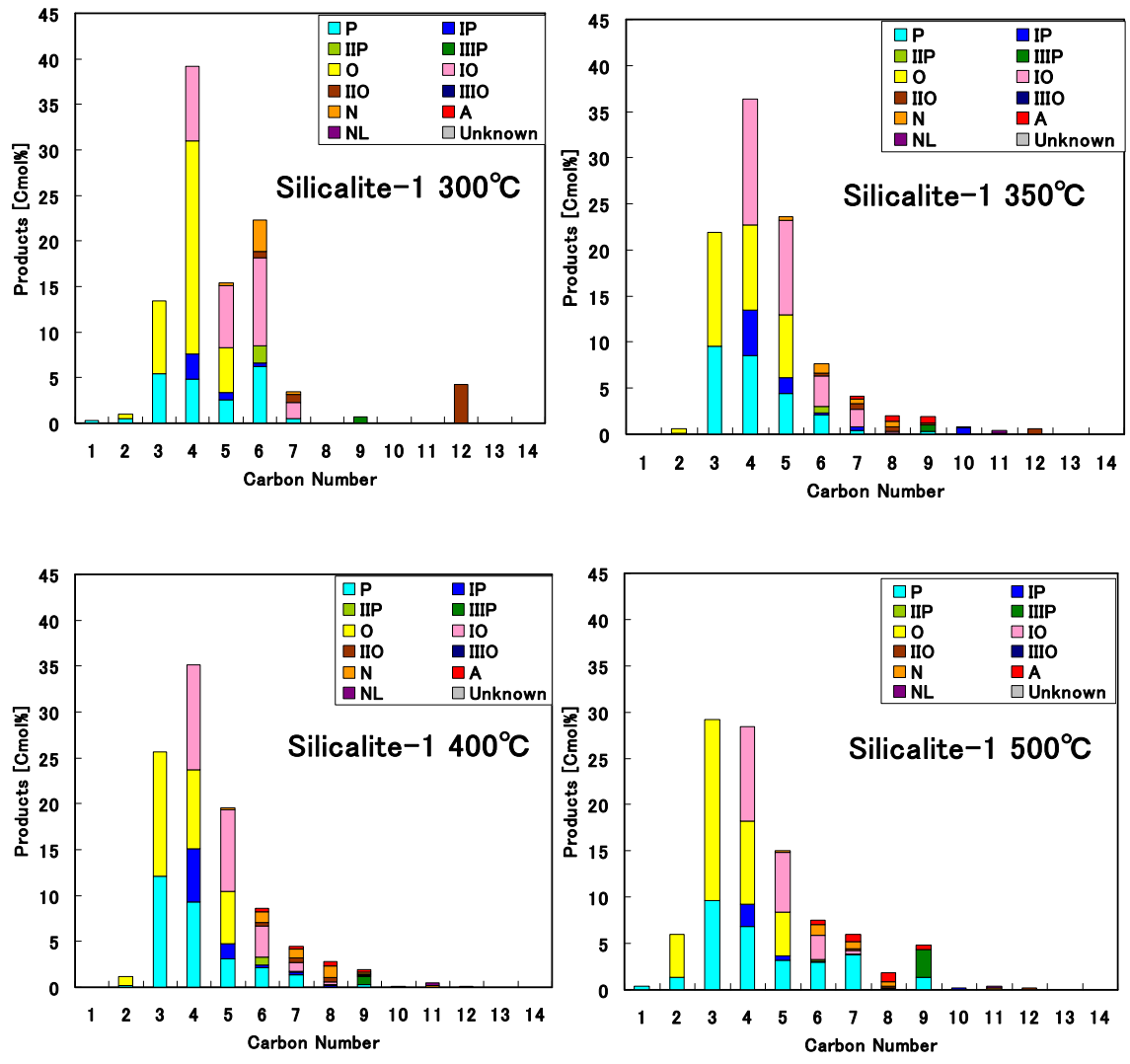


図 3-9 炭素数別組成分布、触媒: Silicalite-1、原料: *n*-ドデカン、反応温度: 300°C、350°C、400°C、500°C (未転化原料除く)

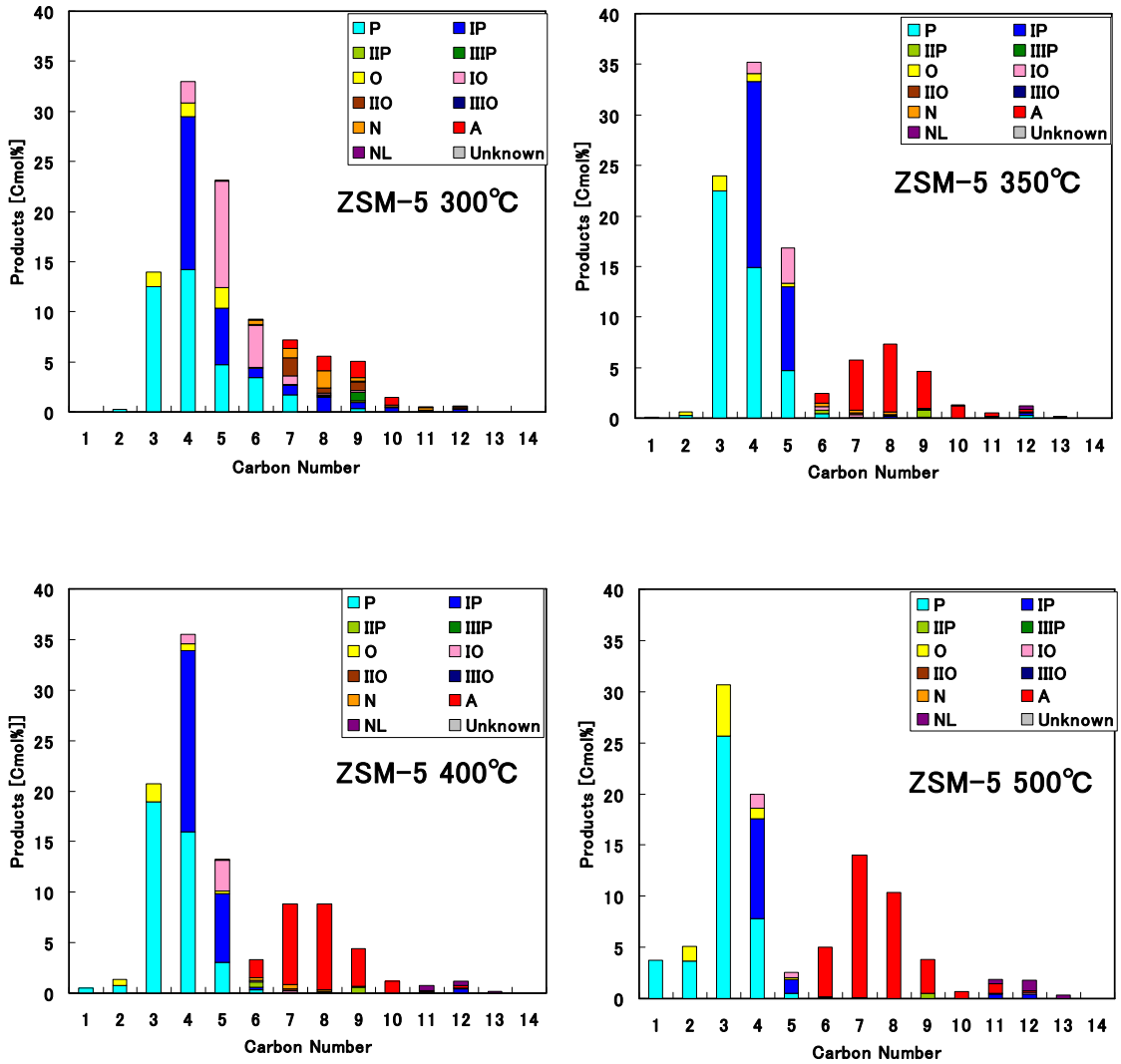


図 3-10 炭素数別組成分布、触媒：ZSM-5、原料：*n*-ドデカン、反応温度：300°C、350°C、400°C、500°C（未転化原料除く）

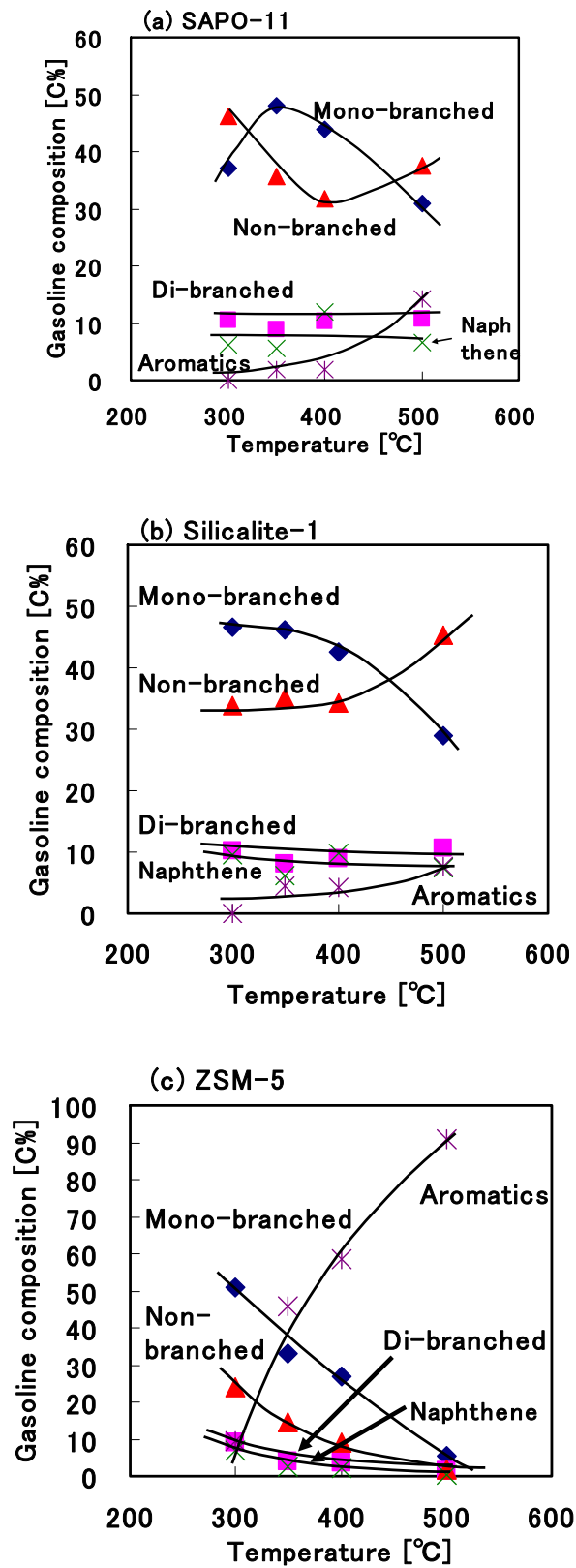


図 3- 11 *n*-ドデカン原料の反応温度によるガソリン組成への影響

3-6 低温反応のまとめ

FCC 反応において、多分岐体成分に富む高オクタン価ガソリン生成物を高収率に得るために、骨格異性化反応により生成する多分岐体の反応速度論的制御と熱力学的平衡関係から生成に有利な低温反応を活用することに着目した。低温でオレフィン、パラフィンに適した反応性を与えるゼオライトを明確にするために、2章で明らかにした、反応性の異なる、分岐生成物の多いI型の SAPO-11 と Silicalite-1、芳香族の多いII型の ZSM-5 を用い、*n*-ドデカンと 1-ドデセン原料に対して評価を行い、以下の結論を得た。

- ・多分岐体ガソリン成分の収率を高めるためには、骨格異性化を進めるとともに、分解や環化・水素移行による分岐体の消失を抑制することが必要であり、そのためにはガソリンを生成する FCC の反応段階で、反応速度面および熱力学的平衡組成面から従来よりも低温の反応条件とすることが望ましいと推察した。
- ・オレフィン原料として 1-ドデセンを用いた検討から、骨格異性化活性の高いI型の SAPO-11 や Silicalite-1 が、350℃程度の低温で高い転化率と、最大のガソリン収率を示し、また、高い多分岐体収率が得られることを示した。水素移行反応性の強いII型の ZSM-5 では、転化率とガソリン収率は高かったが、多分岐体収率は低いことが明らかとなった。
- ・パラフィン原料として *n*-ドデカンを用いた検討から、SAPO-11 や Silicalite-1 はパラフィンに対し活性が低く、500℃でも 40%程度の転化率しか得られないことが明確になった。これに対し、II型の ZSM-5 を用いた場合 300℃の低温でも 90%近い高い転化率を示し、主として単分岐体が生成した。ZSM-5 で 350℃以上になると水素移行反応により、芳香族とイソパラフィンが主生成物であった。
- ・1つのゼオライトを用い、パラフィン原料の *n*-ドデカンの転化を促進させ、オレフィン原料の 1-ドデセンに対し、高い多分岐体濃度を同時に与えることは困難であることを示した。

4 章 新規触媒開発に向けた傾斜組成ゼオライトの検討

4-1 はじめに

前節の結果から、ガソリン中の多分岐体濃度を高めるには従来の FCC 反応温度よりも低温で、オレフィン成分の多分岐化を進めることが有効であり、そのためには骨格異性化選択性の高い I 型のゼオライトが有用であることが示された。

しかし、実原料を用いた FCC プロセスにおいては中間生成物としてオレフィン以外の成分も存在し、とくに反応性の低いパラフィン分の高オクタン価成分への転化を同時に進める必要がある。すなわち、低温条件でオレフィンの多分岐化とパラフィンの転化をともに進める必要があるが、前者には Silicalite-1 や SAPO-11、後者には ZSM-5 が適しており、同一のゼオライトでその両方の反応を進めることはできない。このため、この 2 つの反応性を示すゼオライトとして、Silicalite-1 と ZSM-5 の混合物 (S+Z) と、内層が ZSM-5 で外層が Silicalite-1 から成る傾斜組成ゼオライトが有用ではないかと考えられた。

この傾斜組成ゼオライトは、ZSM-5 を種に用い、その外表面上に Silicalite-1 層をエピタキシャルに成長させる液相水熱成長法³¹⁾³³⁾により当研究室で合成したもので、Si/Al 比が内層で 27、外層で 1000 程度の単結晶傾斜組成 MFI である (図 4-1)。Nishiyama らのグループも類似の手法を報告している^{34)~36)}。

傾斜組成ゼオライト (Silicalite-1/ZSM-5) の調製は、Zeolyst 社製 ZSM-5 (Si/Al = 27) のパウダーを 540°C で 210 分間焼成しプロトン型にした後、3.3 節で記述した C 液に加え、以降 Silicalite-1 と同様の合成方法及び後処理方法を適用した。

原料として 1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合物 (重量比 1 : 1) を用い、ゼオライトに Silicalite-1 と ZSM-5 の混合触媒 S+Z、傾斜組成ゼオライト S/Z、比較として Silicalite-1、ZSM-5 を単独で使用した。さらに、熱による反応性への影響を調べるために、無触媒での検討も行った。反応温度は前節の結果からオレフィン原料を用いた際の転化率、ガソリン収率と多分岐体濃度が最適であった 350°C を選択した。また、従来法としてのレファランズとして FCC-E を用いた 500°C の実験も行った。

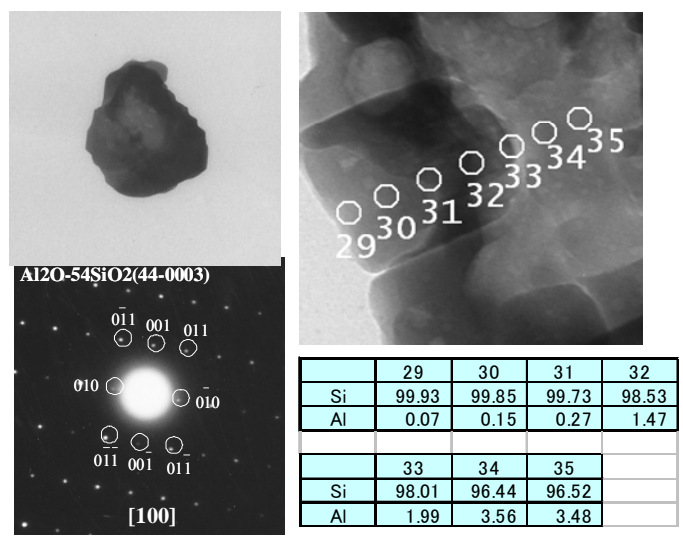


図 4-1 傾斜組成単結晶ゼオライト (左上より TEM, 回折像、EDX、組成)

4-2 オレフィン・パラフィン混合原料の低温分解に対する I 型、II 型混合ゼオライトと傾斜組成ゼオライトの効果

図 4-2 にこれらの反応の転化率を示す。1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料に対し 350°C の低温条件では、Silicalite-1 単独では転化率が低かったが、S+Z や S/Z は 500°C の FCC-E と同程度の高い転化率を示した。Silicalite-1 では、混合原料中のパラフィンの分解が進まなかったが、S+Z や S/Z はパラフィンの分解性に富む ZSM-5 を含んでいるため高い転化率を示したと考えられる。また、内層に ZSM-5 を有する S/Z でも転化率が高いことからパラフィンが内層へ拡散していると考えられた。無触媒下では、オレフィン原料のときと同様に非常に低い転化率であった。このことから、パラフィンも無触媒では活性が低いと考えられる。

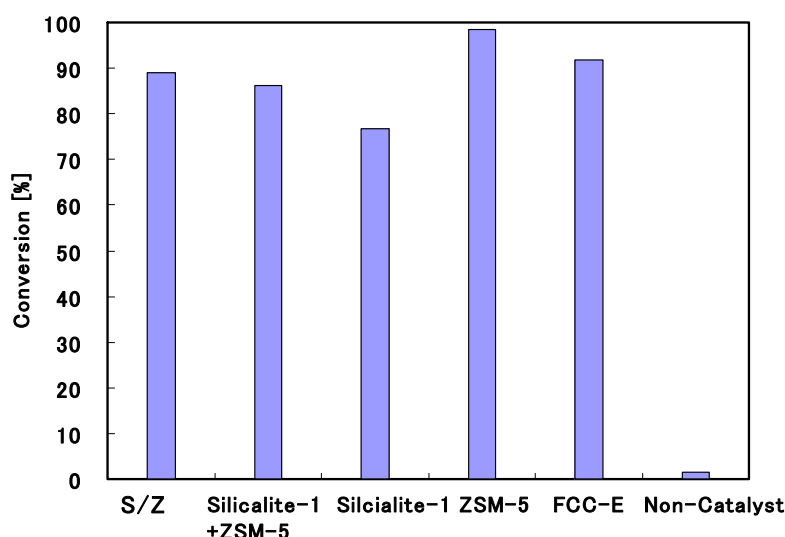


図 4-2 各ゼオライトの転化率、原料：*n*-ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒：S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒（反応温度 350°C）、FCC-E（反応温度 500°C）

留分別組成を図 4-3 に示す。低温反応によりいずれのゼオライトでも従来触媒の FCC-E を従来温度 500°C で用いた場合よりもガソリン収率が増大した。とくに、S+Z では 45.3 C%、さらに S/Z では 50.9 C% の高いガソリン収率が得られた。このとき、C3+C4 収率が減少し、低温条件で過分解を抑制しオレフィンの多分岐化が促進されたと考えられる。Silicalite-1 単独でも過分解の抑制効果は認められたが、LCO 収率が高く、パラフィン原料の転化は進まなかったと考えられる。

図 4-4 に生成したガソリンの組成を示す。低温反応で Silicalite-1、S+Z、S/Z を用いたとき、ガソリン中の多分岐体濃度は従来の FCC に比べ著しく増大した。多分岐体濃度は、S+Z で 10.1 C%、S/Z で 11.8 C% と、500°C での FCC-E (3.7 C%)、低温での ZSM-5 (1.0 C%) に比べ著しく高い値を示した。また、多分岐体の生成が増大する場合には、芳香族が減少し、ナフテンが増大した。このことから低温での多分岐体生成を増加する上で、過分解を抑制するだけでなく、水素移行反応の抑制も重要であることが理解される。

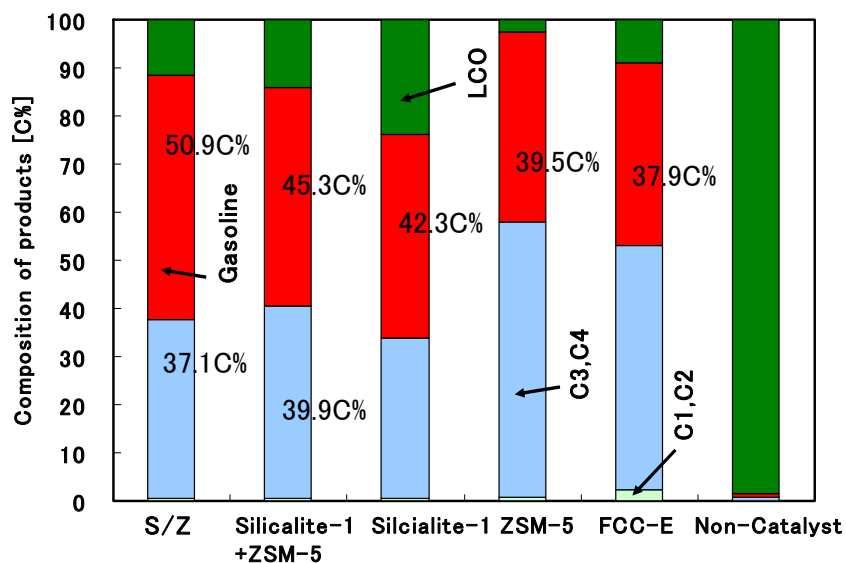


図 4-3 生成物組成、原料：*n*-ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒：S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒（反応温度 350℃）、FCC-E（反応温度 500℃）

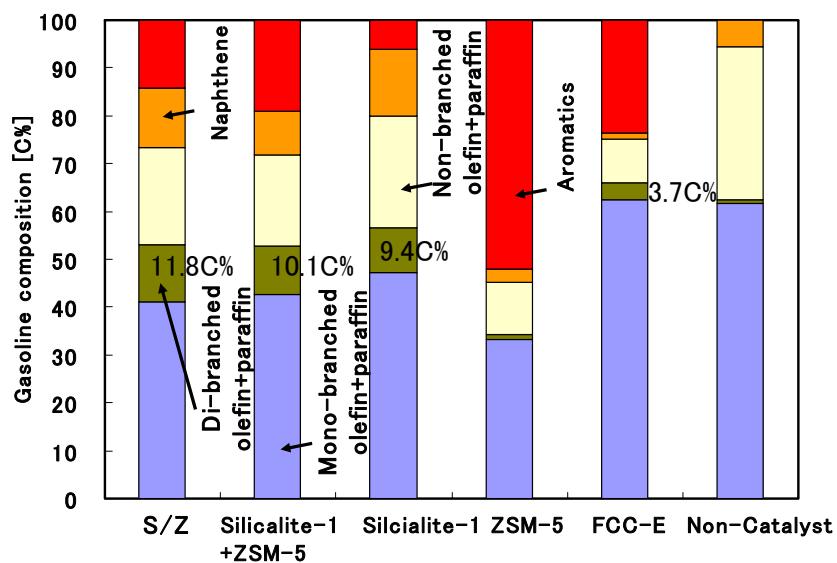


図 4-4 ガソリン組成、原料：*n*-ドデカン、1-ドデセン混合原料、触媒：S/Z、S+Z、ZSM-5、Silicalite-1、無触媒（反応温度 350℃）、FCC-E（反応温度 500℃）

以上の結果から、オレフィンの骨格異性化、多分岐化活性の高い Silicalite-1 と、パラフィンの転化活性が高く単分岐パラフィンや芳香族などの高オクタン価成分を生成させる ZSM-5 を組み合わせ、従来より低温で反応させることにより、ガソリン収率と多分岐体濃度を顕著に増大させる効果を得ることができた。また、このときガソリンのオクタン価 (RON) は全成分加算法で 500°Cでの FCC-E での 118.2 に対し、117 前後の高い値を保持することができた。

Silicalite-1 単独や ZSM-5 単独、混合ゼオライト S+Z、および傾斜組成ゼオライト S/Z を用いたときのオレフィン、パラフィン混合物の低温反応は図 4-5 に示すように進行すると考えられる。

Silicalite-1 単独の場合、オレフィンは多分岐化するがパラフィンの転化活性は低いため、転化率やガソリン収率は高くない。また、ZSM-5 単独の場合、オレフィンが骨格異性化により分岐体に転化しても、ZSM-5 の強酸点の量が多いことから多分岐体の分解や環化・水素移行反応が進み、多分岐体収率を高めることはできない。

混合ゼオライト S+Z の場合は、オレフィンは Silicalite-1 で骨格異性化により多分岐体を生成し、また、パラフィンは ZSM-5 で転化し、さらに水素移行反応によってイソパラフィンや芳香族を生成するため、多分岐体収率と原料転化率が增大する。しかし、Silicalite-1 で生成した多分岐体が ZSM-5 の強酸点に接触することが可能であるため、一部の多分岐体は分解または環化・芳香族化して消失する。

傾斜組成ゼオライト S/Z では外層の Silicalite-1 でオレフィンの多分岐化が進むが、生成した多分岐体は 10 員環の Silicalite-1 細孔内での拡散が抑制されるため内層の ZSM-5 に到達しにくく、その結果、最も高い多分岐体収率が得られる。また直鎖のパラフィンは Silicalite-1 細孔内を通り内層の ZSM-5 層まで拡散するため、混合原料の高い転化率と高いガソリン収率を同時に得ることができる。この細孔内拡散については、Csicsery によって ZSM-5 に対するヘキサンとメチルペンタンなどの分岐体を用いた、直鎖体と分岐体の拡散速度の違いからも報告されている³⁷⁾。

このように、オレフィンの多分岐化とパラフィンの転化をそれぞれに適した酸特性で行い、副反応を抑制するため低温条件による反応速度の制御と多分岐体の細孔内への拡散制御を行うことで、多分岐体に富む高オクタン価のガソリン生成物を高収率に得られることが明らかになった。また、この効果は、強酸点量の少ない Silicalite-1 を外層に、強酸点量の多い ZSM-5 を内層にもつ階層構造を有する傾斜組成ゼオライトと、低温反応条件での反応速度論的制御によって可能となることを示した。

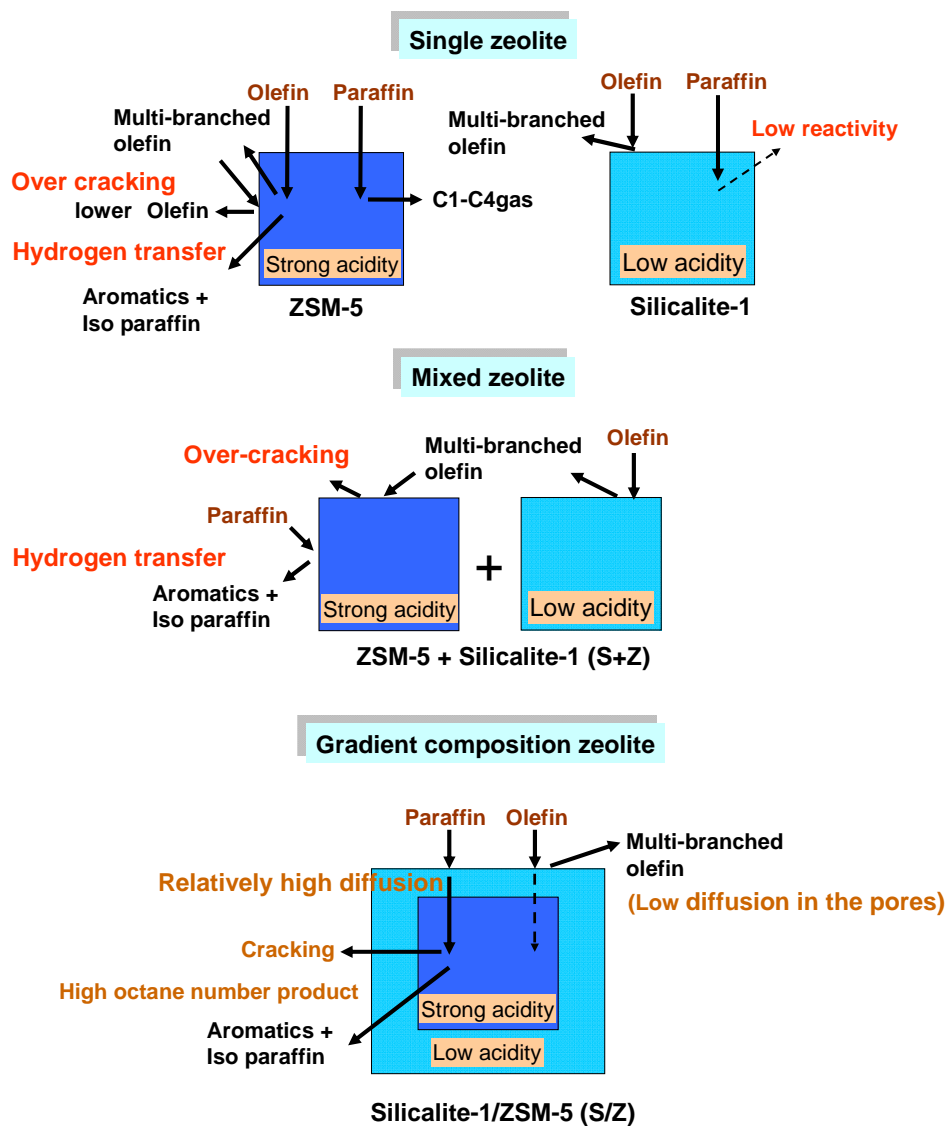


図 4-5 ZSM-5、Silicalite-1、S+Z、S/Z を用いた低温反応の反応メカニズム

4-3 2,4-ジメチルキノリンを用いた S/Z の評価

2,4-ジメチルキノリンを用い ZSM-5 の外表面酸点の活性を無くし、ジメチルナフタレンから 2,6-ジメチルナフタレンを選択的に生成する手法が多く報告されている³⁸⁻⁴⁰。2,4-ジメチルキノリンの分子サイズは ZSM-5 の細孔径より大きく内層へ拡散できないため、外表面酸点のみに選択的に吸着することから、外表面での副反応を抑制することを目的に使用されている。

本研究で用いた S/Z はその調製手法が未だ確立されておらず、内層の ZSM-5 が Silicalite-1 に完全に覆われていない。外表面が完全に Silicalite-1 で被覆されていない場合、生成した多分岐成分が被覆されていない ZSM-5 層に接触し、分解・環化・水素移行が促進され、多分岐体濃度が減少することが予想される。現在調製されている S/Z でも従来にくらべ十分に高い多分岐体濃度を有するガソリンが高収率で得られることを前節までに示したが、より完全な S/Z ではどの程度まで多分岐体濃度の増大が可能になるのかについては把握しておく必要があると考えた。

そこで、本節では、ZSM-5 に 2,4-ジメチルキノリンを *n*-ドデカンとともに反応温度 400°C で供給し、外表面酸点活性を無くした ZSM-5 を調製し、それに Silicalite-1 を混合することで、S/Z が本来有する性能を調べた。

結果として、2,4-ジメチルキノリンを用いて外表面酸点を無くした S+Z を用いたときこれまでの S+Z や S/Z に比べ多分岐体収率が増大した。しかし、転化率やガソリン収率が減少することがわかった (図 4-6、図 4-7)。

この結果より、より完全な S/Z の調製が可能になれば、今回の検討以上に多分岐体の収率が増大できる可能性があると考えられる。

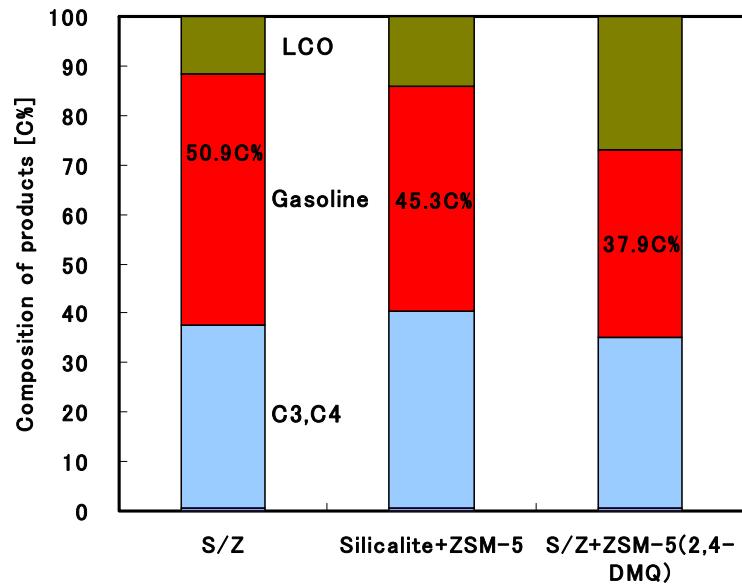


図 4-6 留分別組成 (2,4-DMQ の検討)

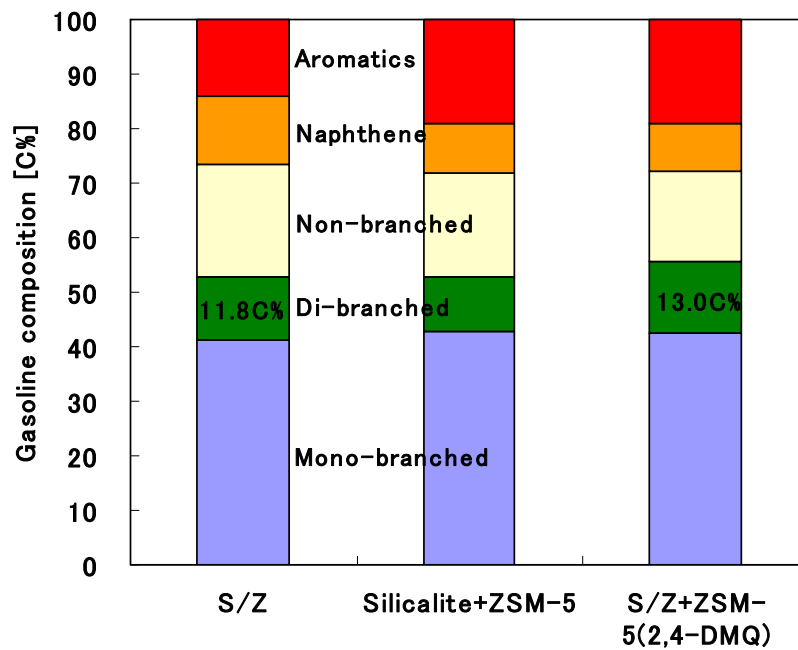


図 4-7 ガソリン組成 (2,4-DMQ の検討)

4-4 まとめ

FCC 反応において、多分岐体成分に富む高オクタン価ガソリン生成物を高収率に得ることを可能にするために多分岐体の生成に有利な低温反応に着目し、オレフィンの多分岐化とパラフィンの転化を同時に促進させるために、強酸点量の多い ZSM-5 と強酸点量の非常に少ない Silicalite-1 を組み合わせ用いることが有効と考え、内層が ZSM-5 で外層が Silicalite-1 の傾斜組成ゼオライトを用い、1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料に対し、その反応性を 350℃で Silicalite-1 単独、ZSM-5 単独、Silicalite-1 と ZSM-5 の混合触媒と比較し、以下の結論を得た。

- Silicalite-1 と ZSM-5 の混合触媒と傾斜組成ゼオライトを用いることにより、低温で高い転化率と高い多分岐体濃度のガソリンを高収率で得ることが可能になった。特に、傾斜組成ゼオライトを用いたとき、その効果は増大した。
- この効果は、外表面で生成した多分岐成分の内層への拡散の抑制と直鎖パラフィンの強酸点を多く有する内層への拡散による転化促進によるものであり、すなわち、この傾斜組成ゼオライトは、複雑な FCC 反応を異なる酸点で行うとともに分子の細孔内拡散を制御する新しい機能を持つゼオライト触媒であることが示された。

5 章 反応初期から反応後期を含めた、反応条件と触媒の検討

5-1 はじめに

前章までは、ガソリン生成段階の FCC 反応後期に着目し、多分岐体濃度を増大させるために、骨格異性化反応を促進させ、過分解や環化・水素移行を抑制することに重点を置き、それに有用と考えられた低温反応で 1-ドデセンや *n*-ドデカンで LCO 留分の代表として用い、反応条件と触媒の検討を行った。しかし、FCC プロセスを総合的に見直すためには、反応初期、つまり原料に重質な VGO を用いたときの反応性を検討することが必要不可欠である。

先の検討では、原料が軽質なため、350°C の低温でゼオライトのみを用いることで傾斜組成ゼオライトの活用により望ましい反応性が得られた。しかし、VGO は分子サイズが大きく沸点も高い、さらに様々な化合物を含むため、それに適した反応条件を与える必要がある。そこで、反応温度、接触時間、VGO 分解用の細孔径の広いマトリックスについて検討を行った。

特に、反応温度について、VGO の 1 次分解に従来プロセス温度の高温を用い、反応後期を従来より低温にした温度傾斜反応を活用した。その効果についても検討を行った。

5-2 実験方法

原料として、実原料である脱硫後の減圧軽油（VGO）を用いた。触媒に工業触媒である FCC 平衡触媒を用いて、固定層反応において従来の温度に相当すると考えられる 530°Cでの反応（1 段反応）と固定層を 2 つ連結させ上段 530°C（反応初期を想定）、下段 350°C（反応後期を想定）とした温度傾斜反応（2 段反応）を比較し、温度傾斜の活用が多分岐体収率、ガソリン収率、オクタン価に与える影響について評価を行った。

1 段反応の実験装置は 2-2 と同様である。2 段反応について実験装置、反応管および 2 段反応装置概略図を図 5-1、図 5-2 にそれぞれ示す。

2 段反応装置は、2-2 で示した 1 段の固定層反応装置の反応管を 2 本連結させ上段、下段にそれぞれ電気炉および温度コントローラを取り付け、温度を独立して制御できるようにした。

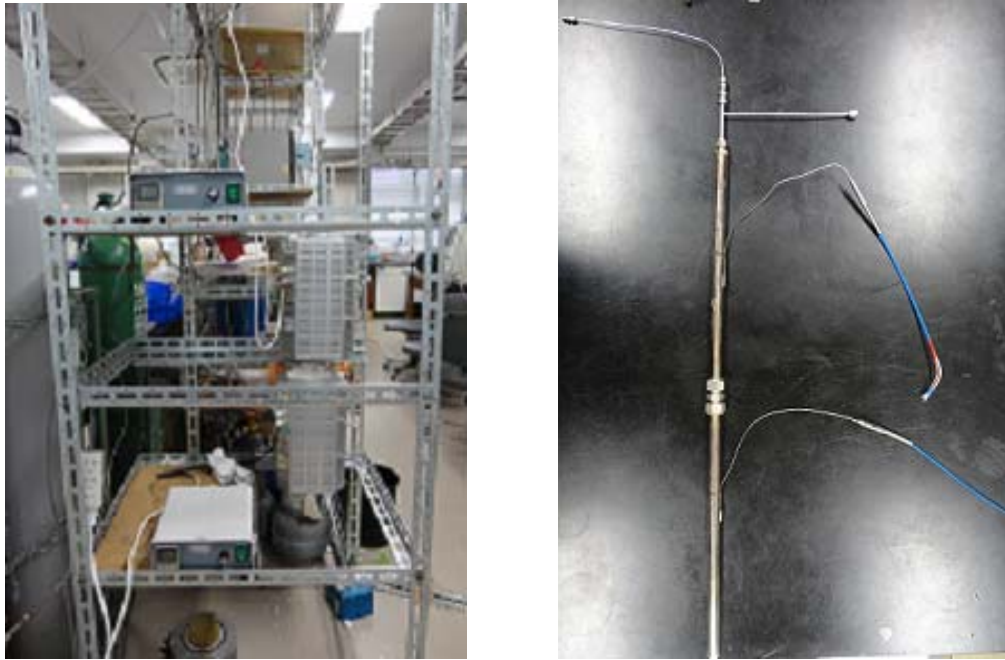


図 5-1 2段反応実験装置(左)、温度傾斜用反応管(右)

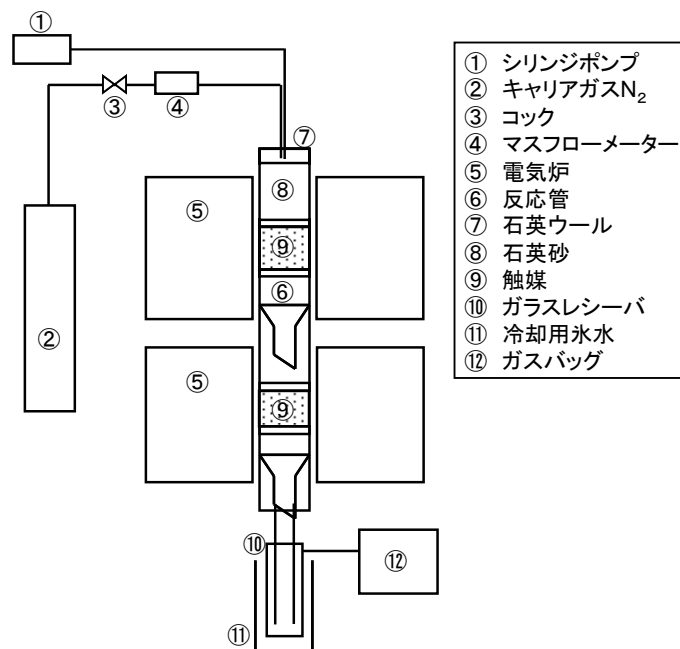


図 5-2 2段反応装置概略図

5-3 VGO 原料を用いた、傾斜組成ゼオライト S/Z の低温反応における反応性

傾斜組成ゼオライトに対し、VGO の転化が低温反応で十分に得られるかを明らかにするために、400°C で検討を行った。

実験条件は、原料 VGO、ゼオライト S/Z、反応温度 400°C、接触時間 0.9 s、Cat/Oil 2.5 g/g とした。装置は、2-2 と同様である。

生成物組成を図 5-3、図 5-4 に示す。400°C の低温では、転化率が 28.1% と非常に低く、*n*-ドデカンと 1-ドデセンの混合原料を用いたときに得られた低温での高転化率は得られなかった。VGO は化合物の分子サイズが S/Z の細孔径に比べ大きく、反応物規制により内層への分子の拡散がわずかにしか生じなかったためと考えられる。

生成物としては、ガソリンや C₃, C₄ 成分が合わせて 24 C% ほど生成し、ガソリンに比べ C₃, C₄ 成分が多かった。

以上のことから、VGO 原料は、傾斜組成ゼオライト S/Z を *n*-ドデカンと 1-ドデセンの混合原料を用いたときと同様な低温反応で取り扱うことは、転化率の面から困難であると考えられる。つまり、重質な VGO を LCO 留分へと一度分解し低分子化させる必要があり、そのためには、反応の初期の温度に高温を用いる必要があると考えられた。

また、ゼオライト内部への拡散の問題も考慮する必要がある。FCC 平衡触媒も USY や ZSM-5 などのゼオライトにアルミナなどの細孔径の広い成分をマトリックスとして用いており、マトリックスの種類や細孔径の違いなどが生成物組成に与える影響についても報告している⁴¹⁻⁴³⁾。本研究でも S/Z に VGO の 1 次分解用のマトリックスを混合し使用する必要がある。

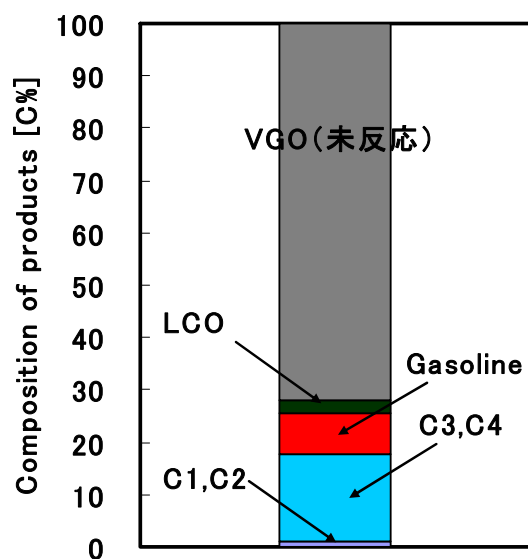


図 5-3 生成物組成、原料：VGO、触媒：S/Z、反応温度 400°C

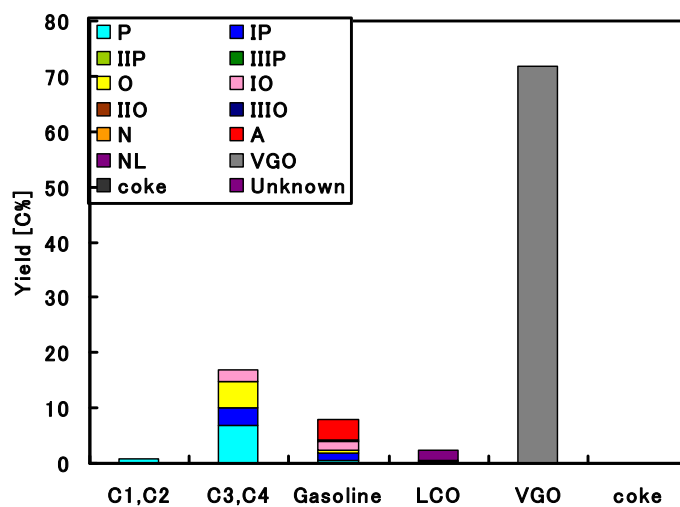


図 5-4 各留分と化合物タイプによる組成、原料：VGO、触媒：S/Z、反応温度 400°C

5-4 反応初期に高温を用いた温度傾斜反応の検討

5-3 の検討から、転化率向上のために、VGO 分解には高温場や細孔径の広いマトリックスの活用が必要であることが示唆された。それには、1 次分解用として反応初期に高温を用い、化合物形態の制御として反応後期を低温にした温度傾斜反応を活用が有用と考えられた。そこで、S/Z を用い検討した。本節では、反応温度の影響のみを検討するため、マトリックスの混合は行わなかった。

装置には、1 段反応用固定層と 2 段反応用固定層を用いた。原料には VGO、触媒に S/Z、反応温度 400°C および高温部 500°C、低温部 350°C、接触時間 0.9 s、Cat/Oil 2.5 g/g とした。

結果として、反応初期の反応温度を 500°C と高温にすることにより、転化率が 28.1% から 56.0% へと増大した (図 5-5)。しかし、温度傾斜反応を用いても転化率が 56.0% と低いことから、温度の問題と同時に、S/Z の細孔径が狭いことによる VGO の細孔内への拡散の問題が考えられた。この問題については、5-6 で検討を行った。

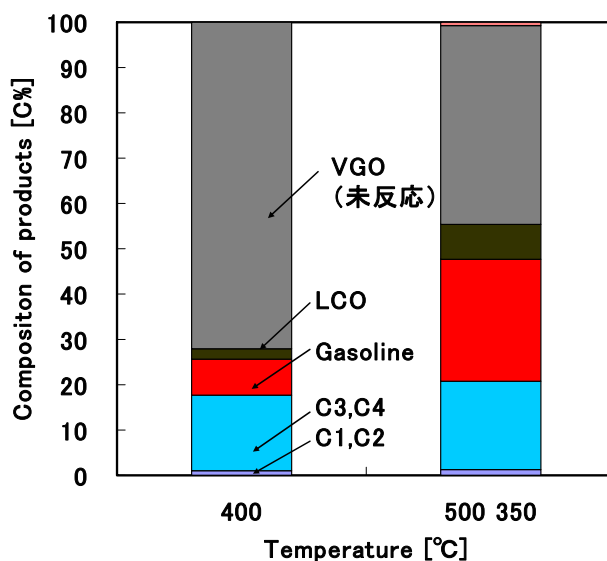


図 5-5 反応初期の高温反応による反応性への影響、原料 VGO、触媒 S/Z、反応温度 400°C (左) および上段 500°C、下段 350°C (右)

5-5 温度傾斜反応の効果

従来の FCC プロセスは反応初期約 540°C で反応が開始し、反応後期約 500°C で反応が終了する。しかし、4 章までの検討で、FCC 反応の反応後期に対し、FCC 分解における中間生成物である炭素数 12 の混合原料を用い低温反応を活用した結果、ガソリン収率と多分岐体収率を向上させるためには、反応後期を従来より低温で用いることが望ましく、しかし、前節より、VGO の転化を進めるには、反応初期を高温にする必要があることを示した。すなわち、反応初期に高温、反応後期に従来より低温を用いた温度傾斜反応が有用であると考えられた。

そこで本節では、温度傾斜反応の効果を明確にするために、触媒に FCC-E を用いて、500°C での反応と固定層を 2 つ連結させ上段 500°C (反応初期を想定)、下段 350°C (反応後期を想定) とした温度傾斜反応 (2 段反応) を比較し、多分岐体収率、ガソリン収率、オクタン価に与える影響について評価を行った。

装置には、5-2 で示した 2 段反応装置を用いた。原料に VGO、接触時間 0.9 s、Cat/Oil 2.5 g/g とした。

まず、転化率は、1 段反応で 91.9%、2 段反応で 88.2% となった。温度傾斜反応を用いるとき、低温反応場を用いているため 1 次分解過程の時間が短くなるため転化率はやや減少する結果となったが、十分に高い値を示しているため反応において支障はないと考えられる。

次に、図 5-6、図 5-7 に留分別組成およびガソリン組成の比較を示す。低温反応の活用により、ガソリン収率は 42.7 C% から 43.9 C% へと 1.2C% 増加し、過分解ガスが 26.6 C% から 19.5 C% へと 7.1 C% 減少した。反応後期を分解反応に不利な低温にしたことにより、生成したガソリン留分の過分解が抑制されたと考えられる。

ガソリン中の組成は、多分岐体が 4.3 C% から 5.0 C% に、ナフテンが 6.4 C% から 10.3 C% へと増大した。一方、芳香族は 40.0 C% から 38.3 C% へと減少する傾向が見られた。低温にすることで、多分岐化が促進し生成した多分岐体の分解が抑制され、また水素移行反応が抑制されることで多分岐体とナフテンが増加したと考えられる。

オクタン価 RON に関しては、1 段反応で 113.5 に対し温度傾斜活用で 120.8 に増大した。

以上の結果より、温度傾斜を用いることで、多分岐体の増大を可能にし、ガソリン収率およびオクタン価を向上させることに効果があることを見出した。

しかし、FCC-E の温度傾斜反応の活用における効果は、多分岐体濃度の増大に比べ、ナフテンの増大や芳香族の減少する効果のほうが大きく、従来の触媒では、骨格異性化反応の促進よりも、むしろ水素移行反応による芳香族化の抑制に効果が高かったと考えられる。これは、低温化により、各素反応の反応速度論的制御は可能になったが、FCC 触媒中に含まれる USY 型ゼオライトは傾斜構造をとっていないため、生成した多分岐体が強酸点へ接触し分解されたと考えられる。ゆえに、温度傾斜の活用と同時に、生成物の拡散を考慮した、傾斜組成ゼオライトの活用によりさらに効果は増大するものと考えられる。そのことについては、次節で検討を行う。

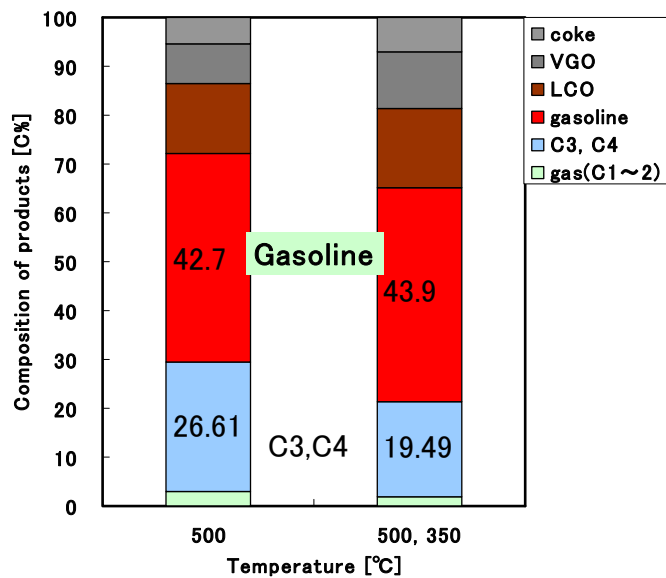


図 5- 6 留分別組成の比較、原料 VGO、触媒 FCC-E、反応温度 500°Cおよび上段 500°C、下段 350°C

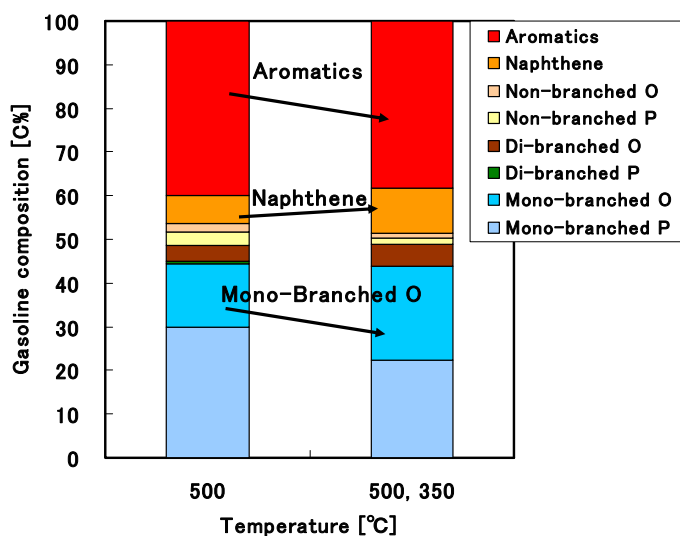


図 5- 7 ガソリン組成の比較、原料 VGO、触媒 FCC-E、反応温度 500°Cおよび上段 500°C、下段 350°C

5-6 低温反応域を含む温度傾斜と傾斜組成ゼオライトを組み合わせた反応性の検討

これまでに、1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料を用いた低温反応での傾斜組成ゼオライトでの検討と VGO 原料を用いた FCC 触媒による温度傾斜反応場の検討により、多分岐体の増大およびガソリン収率の向上について望ましい効果が得られることを示した。

そこで本節では、傾斜組成ゼオライトと低温反応域を含む温度傾斜反応を組み合わせて FCC 反応初期・後期を含め総合的に検討を行った。ここで、5-4 節の検討から VGO の転化を進めるには、マトリックスの混合が有用であると考えられたため、S/Z に混合しその効果についても検討した。

実験装置は前節で用いた二段反応装置を用いた。実験条件を表 5-1 に示す。ここで用いた S/Z とマトリックスとの混合比は重量比で 1 : 1 とした。

表 5-1 実験条件:各ゼオライトにおける反応性評価

触媒	FCC-E	S/Z	S/Z+シリカアルミナ	S/Z+アルミナ
原料	VGO			
反応温度 [°C]	530, 500	530, 350		
接触時間 [s]	0.9			
Zeolite/Oil [g/g]	2.5			

図 5-8 に各触媒における転化率を示す。S/Z のみを用いた場合、5-4 節で示したように、転化率は 61.5% と非常に低く分解性に問題があった。C₁₂ 混合原料におけるパラフィンの分解は、S/Z の内層にある ZSM-5 が役割を担っていたが、VG0 の成分は S/Z の細孔径に比べ非常に分子サイズが大きいため、内層の ZSM-5 層まで拡散しきれなかったため未転化分が多く残ったと考えられる。

そこで、S/Z に比べ細孔径の大きなシリカアルミナやアルミナをマトリックスとして、S/Z に混合し用いた結果、シリカアルミナ混合で 84.9%、アルミナ混合で 81.1% と大幅に転化率が向上した。特に、シリカアルミナ混合において転化率が高く、このシリカアルミナは従来 FCC 触媒としても用いられており、非常に強い分解活性を有していると考えられる。

以上のことから、新規触媒として S/Z を活用する際には、VG0 原料に対し、高い転化率を得るためには、反応温度を高温にするだけでは不十分であり、VG0 が触媒細孔内の活性点に接触できるような広い細孔径の触媒をマトリックスとして併用する必要があることが明確になった。

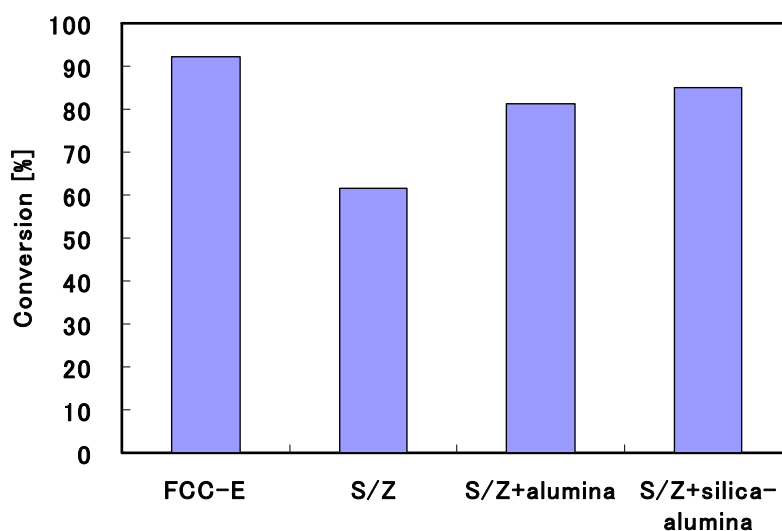


図 5-8 各ゼオライトの転化率、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina、FCC-E：上段 530℃、下段 500℃、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina：上段 530℃、下段 350℃

次に留分別組成について比較を行った(図5-9)。先ほども述べたように、S/Zのみを用いたときと比較し、マトリックス混合を用いるとVGOが減少していることから反応性が向上したことが分かる。ガソリン収率は、シリカアルミナ混合で27.7C%、アルミナ混合で36.4C%であり、C₃、C₄の過分解ガスはそれぞれ26.1C%、26.1C%であった。シリカアルミナ混合に比べ、アルミナ混合は高いガソリン収率を示した。シリカアルミナはコーク生成量やC₁、C₂成分が多く、多分岐体が少ないことから、分解性や水素移行性が強いと考えられる。従来触媒のFCC-Eを用いたときのガソリン収率は38.9C%となり、今回用いた触媒より高い値を示した。しかし、S/Zとアルミナ混合触媒のガソリン選択性はFCC-Eと同等の結果であったため、未反応原料のリサイクルを活用することで、同程度のガソリン収率が得られると考えられる。

図5-10にガソリン組成を示す。多分岐体について、FCC-Eは3.8C%に対し、シリカアルミナ混合は5.5C%と増大し、アルミナ混合では11.7C%と非常に高い結果が得られた。また、FCC-Eの結果に比べ大きく異なるのは芳香族生成量が非常に多いことがあげられる。低温場での検討でS/Zは芳香族をあまり生成しなかったが、高温場では内層のZSM-5が芳香族を生成しているものと考えられ、芳香族の生成は、生成した多分岐体を消費してしまうため、S/Zの混合比等についても最適な条件選択が必要である。しかし、芳香族を7割近く生成しているにも関わらず、多分岐体の生成量がFCC-Eに比べ3倍以上も多いため、低温かつS/Zの使用の効果が出ているものと考えられる。オクタン価については、FCC-Eで115.6に対し、アルミナ混合では芳香族、多分岐体が増加したことが要因となり118.2と従来触媒を上回る結果が得られた。

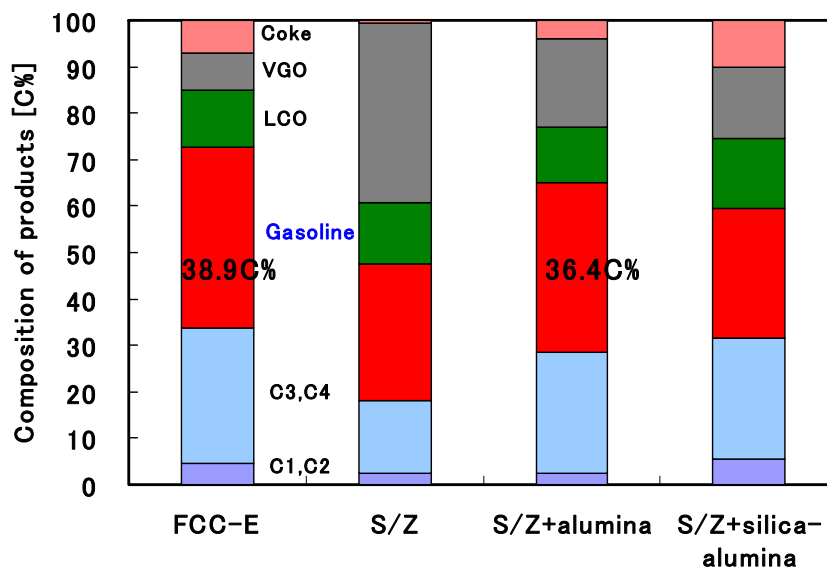


図 5- 9 留分別組成の比較、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina、FCC-E：上段 530℃、下段 500℃、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina：上段 530℃、下段 350℃

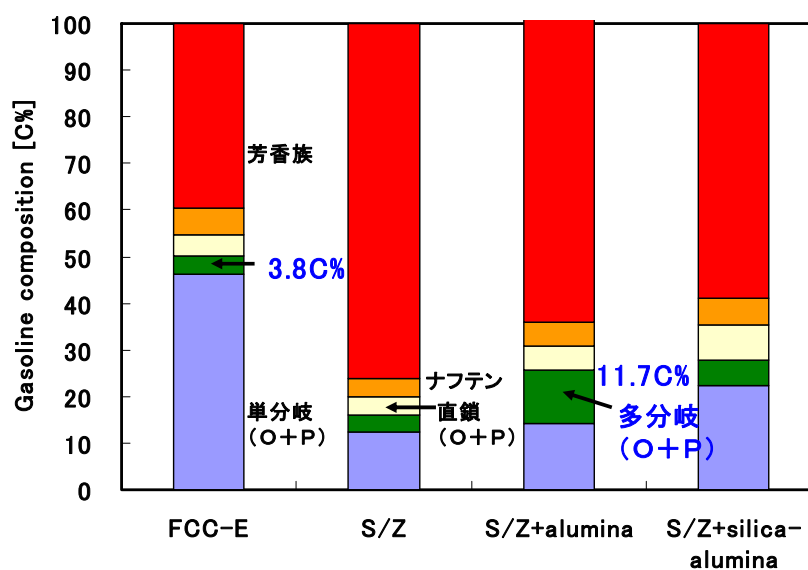


図 5- 10 ガソリン組成、触媒：FCC-E、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina、FCC-E：上段 530℃、下段 500℃、S/Z、S/Z+Silica-alumina、S/Z+Alumina：上段 530℃、下段 350℃

5-7 反応初期(上段)温度の影響

前節より、VGO 原料を用いたとき、S/Z とアルミナ混合触媒において転化率、ガソリン収率および多分岐体濃度について望ましい結果が得られたため、最適条件を明らかにするために、反応初期(上段)の温度を変え、生成物組成に与える影響について検討を行った。

実験条件は、上段温度 500, 530, 550℃、下段温度 350℃、接触時間 0.45 s、Zeolite/Oil=2.7 g/g とした。比較として、FCC-E の上段 530℃、下段 500℃の結果を用いた。

転化率、留分別組成、ガソリン組成を図 5-11、図 5-12、図 5-13 にそれぞれ示す。まず、上段温度を高くすると、転化率が増大した。ガソリン収率は上段温度 530℃で最大となり、550℃では減少し、過分解ガスの C₃, C₄ 成分が増大する傾向を示した。

ガソリン組成としては、ガソリン収率が最大となる 530℃で芳香族が最大値を示し、単分岐体は極小をとった。多分岐体は上段温度を上げるに伴いやや減少する傾向を示した。FCC-E のガソリン収率と比較すると、どの温度においても上回ることはできなかった。

以上の結果より、VGO 原料に対し、高い転化率を得るためには、アルミナを用いても高温部で 530℃以上の温度が必要であることが分かった。しかし、550℃では、過分解ガスが増え、ガソリン収率や多分岐体濃度が減少するため、高温場としては、530℃前後が望ましい反応温度だと考えられる。

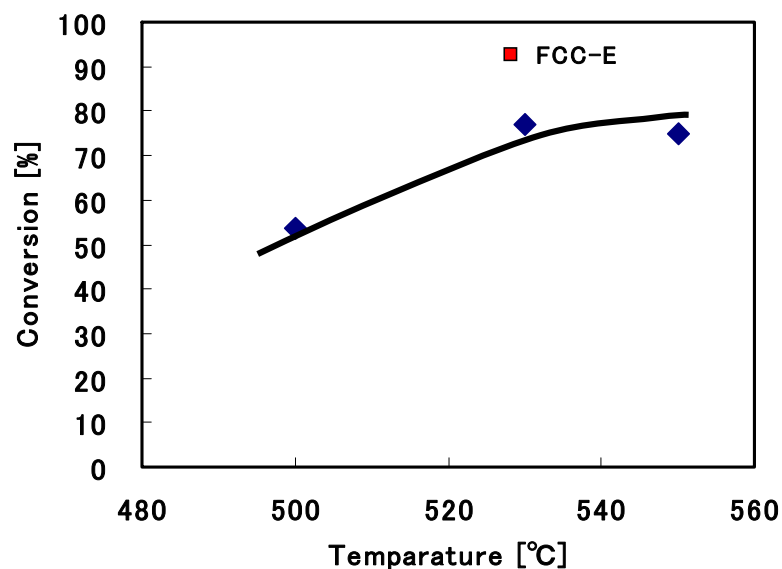


図 5- 11 転化率、S/Z+アルミナ、原料 VGO、高温部：500℃、530℃、550℃、低温部：350℃、FCC-E、高温部 530℃、低温部 500℃

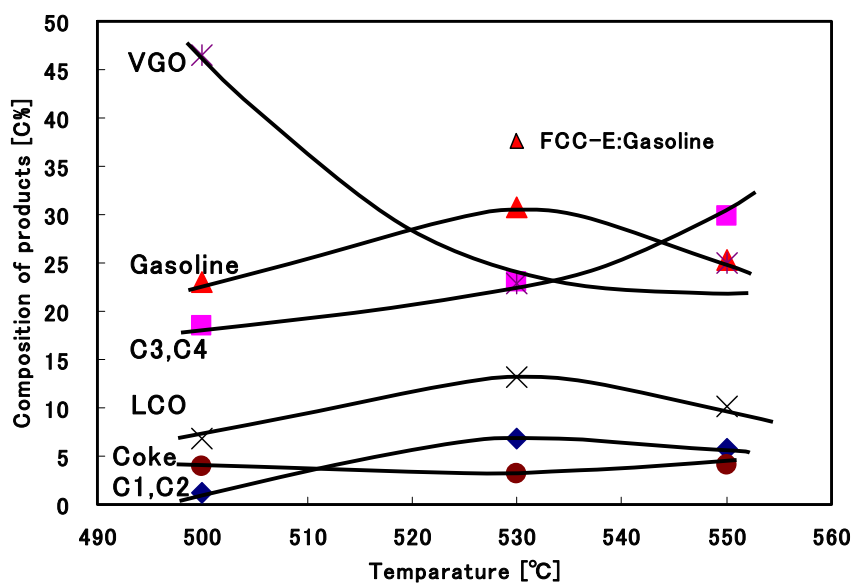


図 5- 12 留分別組成への影響、原料 VGO、S/Z+アルミナ：高温部：500℃、530℃、550℃、低温部：350℃、FCC-E：高温部 530℃、低温部 500℃

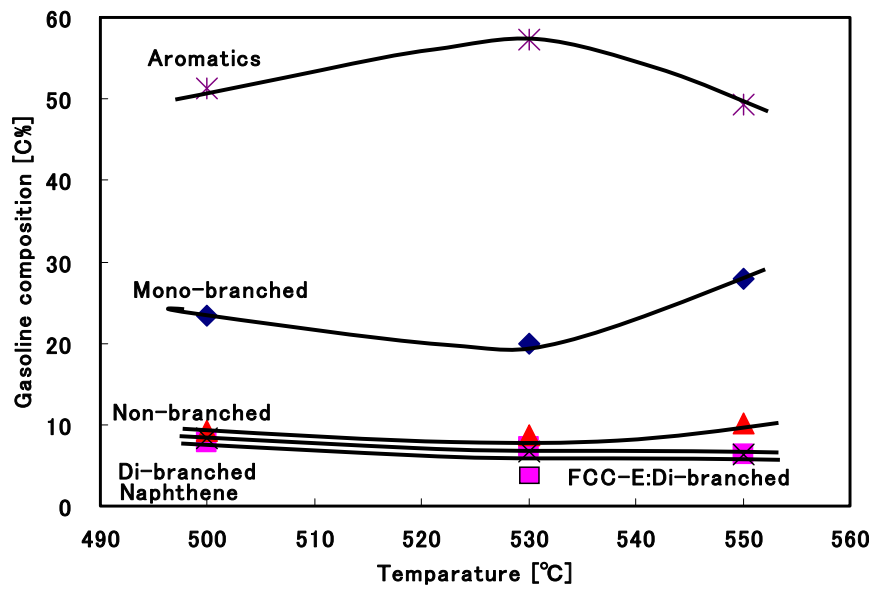


図 5-13 ガソリン組成への影響、原料 VGO、S/Z+アルミナ：高温部：500℃、530℃、550℃、低温部：350℃、FCC-E：高温部 530℃、低温部 500℃

5-8 接触時間の影響

接触時間を変化させ生成物組成への影響を検討した。

原料にVGO、触媒にS/Zとアルミナの混合触媒、反応温度上段530℃、下段350℃、Cat/Oil 2.7 g/g、接触時間0.9 s、1.8 sとした。

結果を図5-14に示す。転化率は接触時間1s以上で急激に増加し、1.8 s では93.5%を示した。0.9 sから1.8 sにおいてガソリン収率が增大し、C₃,C₄成分が減少した。1.8sにおいてガソリン収率はFCC-Eを用いたときと同等の値を示した。ガソリン収率の増大は水素移行反応による芳香族の成分が増えたこととVGOのガソリン留分への分解が促進されたためと考えられる。

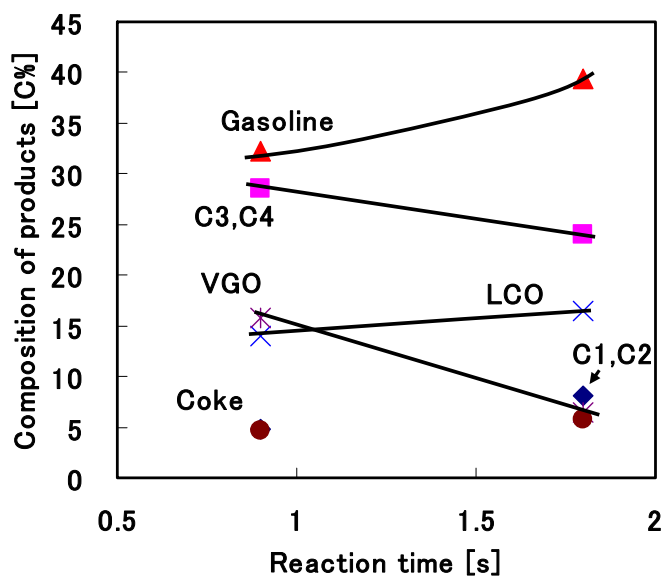


図 5-14 接触時間の留分別組成への影響

ガソリン組成について図5-15に示す。接触時間を長くすると、芳香族の生成量が増大した。多分岐体や単分岐体の生成量は減少する傾向が見られた。接触時間を長くすることで、生成した多分岐体が環化・水素移行反応によって芳香族に転化されたと考えられる。

オクタン価は、0.9 s、1.8 sにおいて、それぞれ124.2、121.4と変化は見られなかったが、いずれも従来触媒によるオクタン価の115.6より高い値を示した。

課題として、芳香族が非常に多いことがあげられる。芳香族の生成量が多いと多分岐成分の生成量が減少するため好ましくない。S/Zを用いたC₁₂混合原料の低温反応では芳香族は14.2%しか生成しておらず、原因として、高温部でのS/Zまたはアルミナが影響を与えていると考えられる。そこで次節でこの問題について検討を行った。

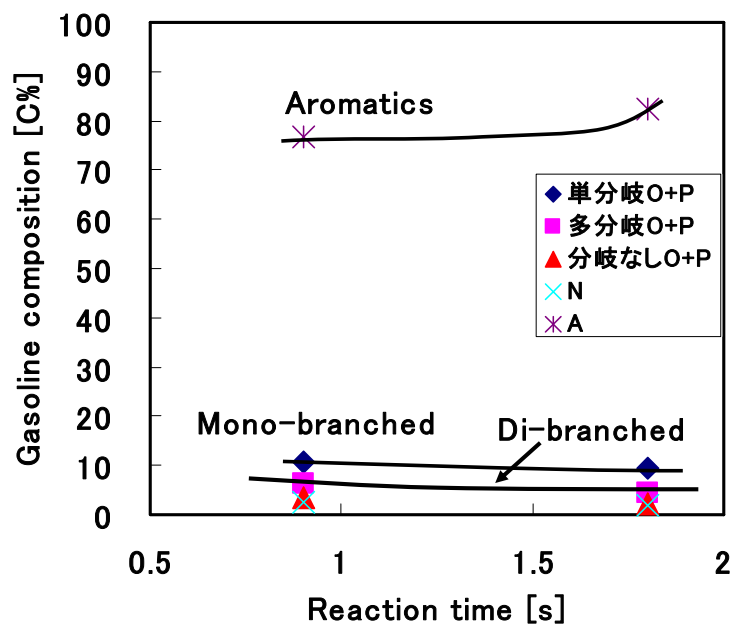


図 5- 15 接触時間のガソリン組成への影響

5-9 過度な芳香族生成量の問題に関して

まず、反応高温部からS/Zを除き、上段アルミナ反応温度530℃、下段S/Z反応温度350℃で実験を行い、S/Zが上段で生成する芳香族の影響を調べた。

結果として、上段からS/Zを除いても転化率に変化は見られず、課題となっていたガソリン中の芳香族の選択率は76.7 C%から49.5 C%へと減少した。一方、多分岐体濃度が6.4 C%から10.2 C%に増大した（図5-16、図5-17）。

このことより、上段のS/Zが芳香族を過度に生成していると考えられる。4章で述べたように、S/Zの調製手法は未だ確立されておらず、水素移行性の強い内層のZSM-5が外表面に一部露出していると考えられる。完全にSilicalite-1で被覆されたS/Zが調製できれば、高温部にS/Zを含んでいても、芳香族の生成が抑制でき、多分岐体濃度をさらに増大することが可能になると考えられる。

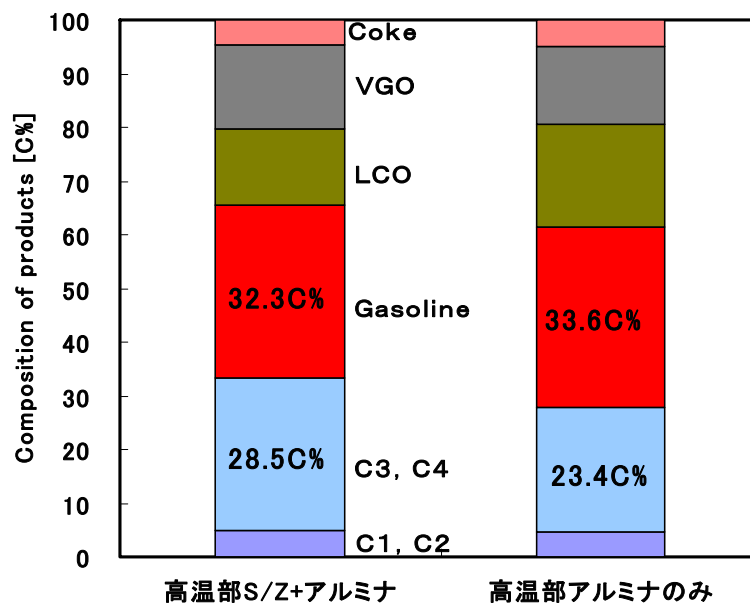


図 5-16 留分別組成 (高温部の S/Z の影響)

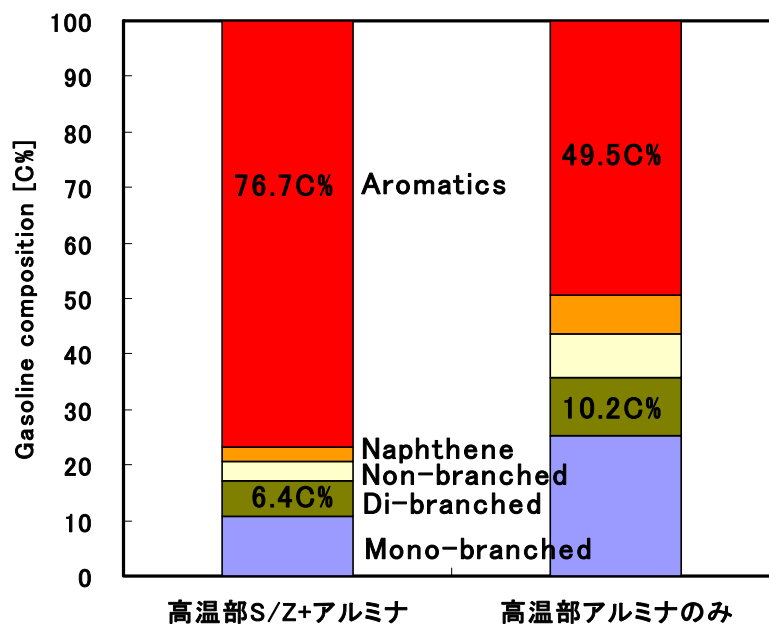


図 5-17 ガソリン組成 (高温部の S/Z の影響)

5-10 従来プロセスと新規プロセスの反応メカニズム

従来の触媒と反応温度分布による反応機構と本研究で行った新規触媒である傾斜組成ゼオライトと新規反応温度分布の温度傾斜反応における反応機構をそれぞれ図5-18、図5-19に示す。

従来の反応機構は、まず、VGO原料が高温部でアルミナ等のマトリックスによって分解され、芳香族やナフタレン、LCO留分のパラフィンやオレフィンに転化する。その後、吸熱反応により反応温度が500°C程度まで低温化した反応場において、FCC触媒に含まれるUSYやZSM-5のゼオライトによって分解・水素移行・骨格異性化反応が進行しガソリンへと転化される。

ここで、ガソリン生成段階の反応温度が500°Cと高温であるため、骨格異性化反応により多分岐体が生成しても、瞬時に、分解や水素移行反応により単分岐体や芳香族に転化される。また、オクタン価を高めるために、ZSM-5が含まれているため、これにより、生成したガソリン中の直鎖パラフィンは過分解ガスのC₃,C₄成分へと分解除去される。ゆえに、ガソリン収率の低下が生じ、最終ガソリン生成物は、単分岐パラフィンや芳香族が主体となる。

一方、本研究のコンセプトである、傾斜組成ゼオライトと温度傾斜反応による反応機構は、以下のように進行すると考えられる。まず、従来同様、高温部でアルミナにより、VGOが分解され、ナフタレンや芳香族、LCO留分のパラフィンやオレフィンを与える。生成したパラフィンは内層のZSM-5層へ拡散し、分解・水素移行反応により分岐体や芳香族に転化される。生成したオレフィンは通常の温度では外層で分解・水素移行により低級成分や芳香族へと転化するが、温度傾斜反応により、反応後期は350°Cと低温であるため、分解等は生じにくい。そのため、外層のSilicalite-1層で骨格異性化反応が選択的に生じ多分岐化され、多分岐体濃度が増大する。また、生成した多分岐体は、分子サイズとSilicalite-1の細孔径の関係から、内層のZSM-5層への拡散性が低く、分解・環化・水素移行が生じにくいと考えられる。ゆえに、最終生成物は、多分岐オレフィンや芳香族、芳香族前駆体のナフテンなどが主体となる。

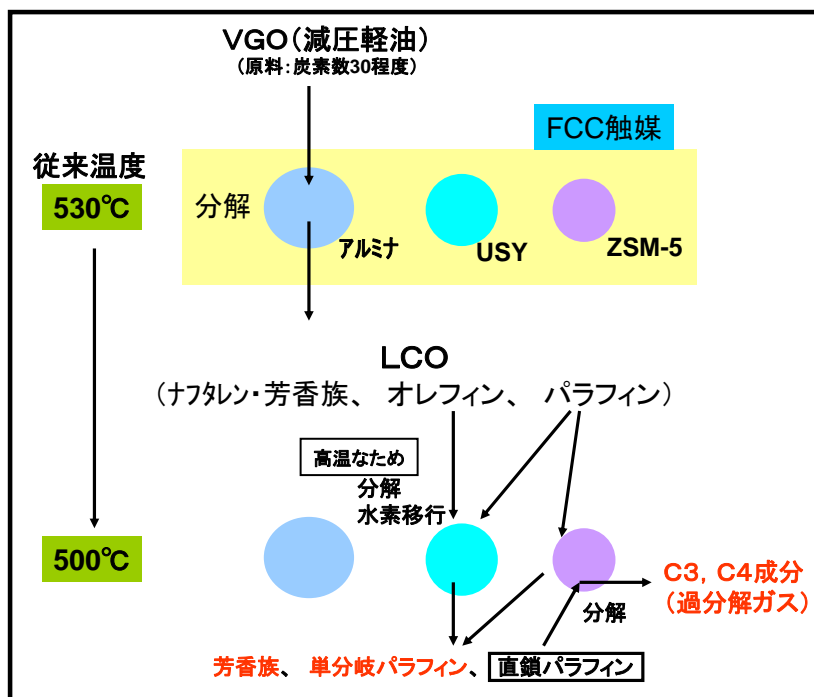


図 5-18 従来型触媒と反応温度による FCC 反応

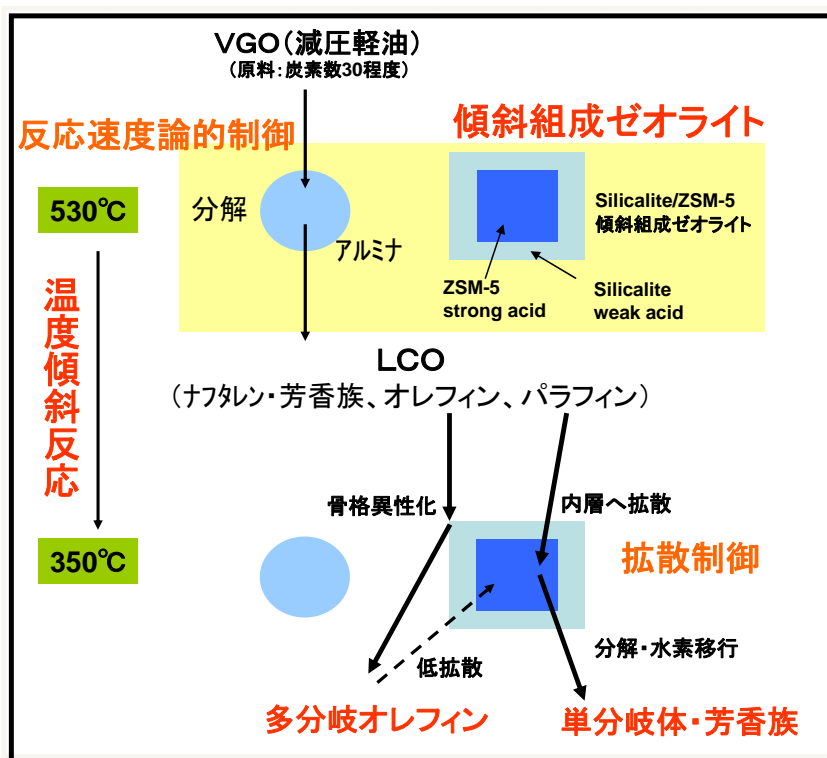


図 5-19 傾斜組成ゼオライトと温度傾斜反応による FCC 反応

5-11 まとめ

VG0 原料に対して、低温反応と傾斜組成ゼオライトを適用するために、反応温度、接触時間、マトリックスについて検討を行い、以下の結論を得た。

- VG0 原料に対して、十分に高い転化率を得るためには、反応初期を高温にする必要があり、したがって、反応初期を 530℃、反応後期に 350℃の低温反応を用いた温度傾斜反応を用いることが望ましいことを示した。また、マトリックスとしてアルミナやシリカアルミナなどを S/Z に混合して用いなければ、十分な転化率が得られないことを示した。
- 温度傾斜反応と傾斜組成ゼオライト S/Z とアルミナの混合触媒を活用することで、VG0 原料に対し、高い転化率で従来より高い多分岐体濃度のガソリンを同程度得られることを可能にし、かつオクタン価が向上することを示した。

6 章 新規 FCC プロセスの提案

6-1 はじめに

工業プロセスにおける FCC 反応の温度分布は、ライザー入り口から出口にかけて分解による吸熱反応と原料の蒸発熱により 540℃から 500℃前後へと温度が低下しながら進行することが知られている。本研究では 400℃程度のさらに低温反応場の活用を目指しており、従来のプロセスではライザー中間以降を低温化することは困難であると予想される。

そこで、反応初期を高温、反応後期を従来より低温にすることが可能となる新規 FCC プロセスの提案を行った。装置としては従来プロセスを基本として、触媒クーラーを設置することで温度分布を広くとる仕組みを提案し、本節では、その熱収支等について検討を行った。

6-2 温度傾斜利用に向けた新規 FCC プロセス

従来の FCC プロセスに関して原料供給温度、触媒再生温度、触媒循環量等を実プロセスに近い値に仮定し熱収支をとった結果を表 6-1 に示す。結果より、ライザー入り口温度 542.4°C、出口温度 500.2°C と求まり、温度傾斜を活用することは現状のプロセスでは困難である。そこで、本研究では図 6-1、図 6-2 に示すような触媒クーラーを設置した 2 タイプのプロセスを提案する。

まず、タイプ I 再生塔から触媒を一部抜き出し触媒クーラーで冷却後、反応塔へ送り出す仕組みを取っている。

次に、タイプ II はストリッパーから再生塔を経由せず、直接触媒クーラーに流し冷却後反応塔に送り出す仕組みを考えた。

プロセスに温度傾斜を設けるには上記に述べた 2 タイプのプロセスが考えられるが、現実的なプロセスを考慮するとタイプ I に関しては 680°C (再生塔温度) の触媒を冷却することは非効率的であると考えられるため、タイプ II が妥当であると考えられる。そこでタイプ II を現実的なプロセスにさらに改良したタイプ II a を提案する (図 6-3)。

表 6-1 従来の FCC プロセス (Cat/Oil 7.2)

Feed Rate	200	t/h
Feed Temp	193	°C
RG Temp	680	°C
CCR1	1440	t/h
Cat/Oil	7.2	-
Cp (Cat)	1	kJ/kgK
Cp (Feed)	2.72	kJ/kgK
Heat of Vap	40	kJ/kg
Heat of React	419	kJ/kg
Inlet Temp	542.4	°C
Outlet Temp	500.2	°C

CCR: 触媒循環量

Type I

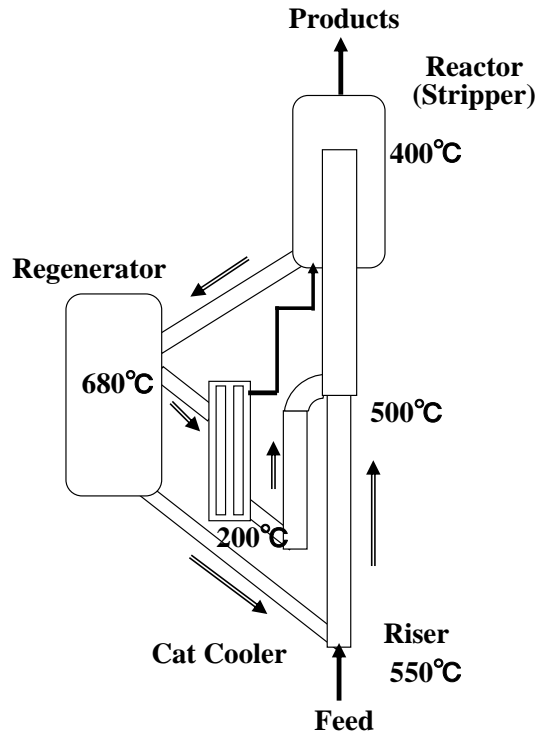


図 6-1 新規 FCC プロセス (タイプ I)

Type II

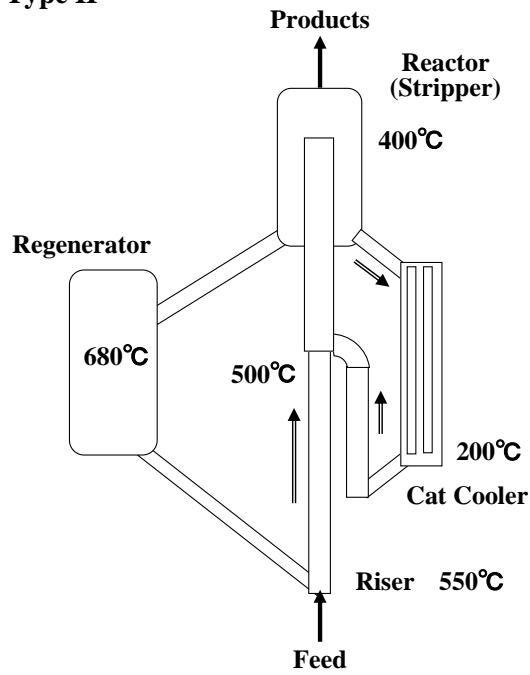


図 6-2 新規 FCC プロセス (タイプ II)

表 6-2 低温部を含む温度傾斜 FCC (Cat/Oil=7.2+3.6)

Outlet Temp	0.0	°C
Feed Rate	200	t/h
Feed Temp	193	°C
RG Temp	680	°C
CCR1	1440	t/h
CCR2	720	t/h
Total CCR	2160	t/h
Cat/Oil	10.8	-
Cp (Cat)	1	kJ/kgK
Cp (Feed)	2.72	kJ/kgK
Heat of Vap	40	kJ/kg
Heat of React	419	kJ/kg
Inlet Temp	542.4	°C
Interm Temp	500.2	°C
Outlet Temp	420.3	°C

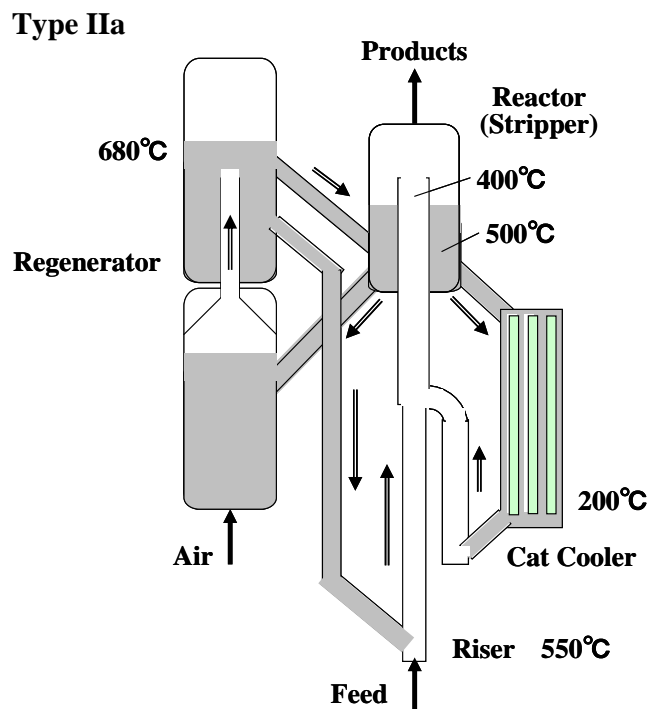


図 6-3 現実的なプロセス (タイプ II a)

6-3 まとめ

低温域を含む温度傾斜反応を活用するあたり、反応後期を低温化可能な新規 FCC プロセスの提案を行った。

- ・新規プロセスとして、ライザー中段以降を低温にするために、触媒クーラーを設置したプロセスを提案した。仕組みとしては、ストリッパーから触媒を一部抜き出し、触媒クーラーで冷却を行い、低温化された触媒をライザー中段から送り出す形式をとった。これにより、ライザー入口温度 542.4℃、中段温度 500.2℃、出口温度 420.3℃となり、従来プロセスに比べ反応後期をより低温にすることが可能になった。
- ・反応後期の低温化により、未反応 VGO 成分のストリッピングが困難になるため、その対策として、再生塔から一部ストリッパーへ触媒を送り込み温度を高める仕組みをとった。
- ・以上の検討より、多分岐体の選択性向上のための低温反応場の活用に対し、この手法を FCC プロセスに適用させることは、触媒クーラーの設置を行うことで熱収支の観点からも十分に可能であることを示した。

7章 まとめ

本論文の1章から6章までの研究成果を以下に示す。

1章 従来 FCC 技術のまとめと本研究の目的

FCC 反応の背景と FCC ガソリンの問題点および今後求められる FCC プロセス (重質油対応、環境適合化、化学原料化) について記載した。さらに化合物形態の制御から、FCC 触媒の設計や FCC 反応場の考え方を見直すといった本研究の目的について記した。

2章 従来触媒を用いた生成物組成の把握と各種ゼオライトの反応性評価⁴⁴⁾⁴⁵⁾

本章では、従来反応による生成物組成の把握を FCC 触媒を用いて行った。また、新規触媒の開発に対して、数種類のゼオライトを用いて、FCC 条件下でそれらが生成物組成に与える影響を分解反応、骨格異性化反応、水素移行反応に着目し、1-ドデセンを原料に用い評価・分類を行い以下の結論を得た。

- ・従来生成される FCC ガソリンは単分岐パラフィンと芳香族が主体であり、ガソリン中の直鎖分を分解除去する仕様から過分解ガスの収率が多くなり、その結果、ガソリン収率が低くなる問題があることを示した。
- ・FCC 条件下において各種ゼオライトは、芳香族の生成量は分解の程度によるものではなくゼオライトの酸強度に依存しており、炭素数別組成分布より分岐体と分解生成物主体のⅠ型 (SAPO-11、Silicalite-1 など)、水素移行性が高く芳香族が主体のⅡ型 (ZSM-5 など)、それらの中間の生成物組成を与えるⅢ型 (BEA、FCC-E など) に分類されることを示した。
- ・Ⅰ型またはⅡ型のゼオライトによりオクタン価は向上するが、ガソリン収率はⅡ型を用いることで増大することがわかった。
- ・FCC 条件における、骨格異性化性、水素移行性、分解性に関するゼオライトの反応特性評価法を示した。

3章 ガソリン生成段階の新規反応場に向けた低温反応の活用⁴⁶⁾

FCC 反応において、多分岐体成分に富む高オクタン価ガソリン生成物を高収率に得るために、骨格異性化反応により生成する多分岐体の反応速度論的制御と熱力学的平衡関係から生成に有利な低温反応を活用することに着目した。低温でオレフィン、パラフィンに適した反応性を与えるゼオライトを明確にするために、2章で明らかにした、反応性の異なる、分岐生成物の多いI型の SAPO-11 と Silicalite-1、芳香族の多いII型の ZSM-5 を用い、*n*-ドデカンと 1-ドデセン原料に対して評価を行い、以下の結論を得た。

- ・多分岐体ガソリン成分の収率を高めるためには、骨格異性化を進めるとともに、分解や環化・水素移行による分岐体の消失を抑制することが必要であり、そのためにはガソリンを生成する FCC の反応段階で、反応速度面および熱力学的平衡組成面から従来よりも低温の反応条件とすることが望ましいと推察した。
- ・オレフィン原料として 1-ドデセンを用いた検討から、骨格異性化活性の高いI型の SAPO-11 や Silicalite-1 が、350~400°C程度の低温で高い転化率と、最大のガソリン収率を示し、また、高い多分岐体収率を与えることがわかった。水素移行反応性の高いII型の ZSM-5 では、転化率とガソリン収率は高かったが、多分岐体収率は低かった。
- ・パラフィン原料として *n*-ドデカンを用いた検討から、SAPO-11 や Silicalite-1 はパラフィンに対し活性が低く、500°Cでも 40%程度の転化率しか得られなかった。これに対し、II型の ZSM-5 では 300°Cでも 90%近い高い転化率を示し、主として単分岐体が生成した。ZSM-5 で 350°C以上になると水素移行反応により、芳香族とイソパラフィンが主生成物であった。
- ・1つのゼオライトを用い、パラフィン原料の *n*-ドデカンの転化を促進させ、オレフィン原料の 1-ドデセンに対し、高い多分岐体濃度を同時に与えることは困難であることを示した。

4章 新規触媒開発に向けた傾斜組成ゼオライトの検討⁴⁶⁾

FCC 反応において、多分岐体成分に富む高オクタン価ガソリン生成物を高収率に得ることを可能にするために多分岐体の生成に有利な低温反応に着目し、オレフィンの多分岐化とパラフィンの転化を同時に促進させるために、強酸点量の多い ZSM-5 と強酸点量の少ない Silicalite-1 を組み合わせ用いることが有効と考え、内層が ZSM-5 で外層が Silicalite-1 の傾斜組成ゼオライトを用い、1-ドデセンと *n*-ドデカンの混合原料に対し、その反応性を Silicalite-1 単独、ZSM-5 単独、Silicalite-1 と ZSM-5 の混合触媒と比較し、以下の結論を得た。

- Silicalite-1 と ZSM-5 の混合触媒と傾斜組成ゼオライトを用いることにより、低温で高い転化率と高い多分岐体濃度のガソリンを高収率で得ることが可能になった。特に、傾斜組成ゼオライトを用いたとき、その効果は増大した。
- この効果は、外表面で生成した多分岐成分の内層への拡散の抑制と直鎖パラフィンの強酸点を有する内層への拡散による転化促進によるものであり、すなわち、この傾斜組成ゼオライトは、複雑な FCC 反応を強酸量の異なるゼオライト層で行うとともに分子の細孔内拡散を制御する新しい機能を持つゼオライト触媒であることが示された。

5章 反応初期から反応後期を含めた、反応条件と触媒の検討

VG0 原料に対して、低温反応と傾斜組成ゼオライトを適用するために、反応温度、接触時間、マトリックスについて検討を行い、以下の結論を得た。

- VG0 原料に対して、十分に高い転化率を得るためには、反応初期を高温にする必要があり、したがって、反応初期を 530℃、反応後期に 350℃の低温反応を用いた温度傾斜反応を用いることが望ましいことを示した。また、マトリックスとしてアルミナやシリカアルミナなどを S/Z に混合して用いなければ、十分な転化率が得られないことを示した。
- 温度傾斜反応と傾斜組成ゼオライト S/Z とアルミナの混合触媒を活用することで、VG0 原料に対し、高い転化率で従来より高い多分岐体濃度のガソリンを同程度得られることを可能にし、かつオクタン価が向上することを示した。

6章 新規 FCC プロセスの提案

低温域を含む温度傾斜反応を活用するあたり、反応後期を低温化可能な新規 FCC プロセスの提案を行った。

- ・新規プロセスとして、ライザー中段以降を低温にするために、触媒クーラーを設置したプロセスを提案した。仕組みとしては、ストリッパーから触媒を一部抜き出し、触媒クーラーで冷却を行い、低温化された触媒をライザー中段から送り出す形式をとった。これにより、ライザー入口温度 542.4℃、中段温度 500.2℃、出口温度 420.3℃となり、従来プロセスに比べ反応後期をより低温にすることが可能になった。
- ・反応後期の低温化により、未反応 VGO 成分のストリッピングが困難になるため、その対策として、再生塔から一部ストリッパーへ触媒を送り込み温度を高める仕組みをとった。
- ・以上の検討より、多分岐体の選択性向上のための低温反応場の活用に対し、この手法を FCC プロセスに適用させることは、触媒クーラーの設置を行うことで熱収支の観点からも十分に可能であることを示した。

謝辞

本論文は筆者が鹿児島大学大学院理工学研究科物質生産科学専攻博士後期課程に在籍中の研究成果をまとめたものである。同研究科教授 筒井俊雄先生には主指導教官として本研究をまとめるにあたり、終始ご指導を戴いた。ここに深謝の意を表す。同研究科の教授 甲斐敬美先生、准教授 中里勉先生には副査として数々のご助言を戴いた。深謝の意を表す。

また、本研究の実行にあたっては経済産業省、一般財団法人石油エネルギー技術センターから経済的支援をいただいた。感謝の意を表す。

引用文献

- 1) ジョン・ローレンス・エノス; “石油産業と技術革新” 幸書房 (1981)
- 2) H. Heinemann, Catalysis, ed. By J. R. Anderson, M. Boudart, 1, 1 Springer-Verlag, Berlin (1981)
- 3) 社団法人 石油学会, “新石油精製プロセス石油学会編” 幸書房 (1984)
- 4) Fujiyama, Y., “Development of High-Severity FCC Process for Maximizing Propylene Production,” doctoral thesis, Kagoshima University (2011)
- 5) Corma, A., B. W. Wojciechowski; “The Chemistry of Catalytic Cracking,” *CATAL.REV.-SCI.ENG.*, **27**, 29-150 (1985)
- 6) “Recent Advances and Future Aspects in the Selective Isomerization of High n-Alkanes,” *Catalysis Reviews*, 33-139 (2007)
- 7) Cumming, K. A., B. W. Wojciechowski; “Hydrogen Transfer, Coke Formation, and Catalyst Decay and Their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking,” *CATAL.REV.-SCI.ENG.*, **38**, 101-157 (1996)
- 8) Gates, B. C., J. R. Katzer, G. C. A. Schuit; “触媒プロセス化学” 東京化学同人 (1984)
- 9) James, G. S.; “THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF PETROLEUM,” CRC press (2007)
- 10) Olah, G.; “The General Concept and Structure of Carbocations Based on Differentiation of Trivalent ("Classical") Carbenium Ions from Three-Center Bound Penta- or Tetracoordinated ("Nonclassical") Carbonium Ions. The Role of Carbocations in Electrophilic Reactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 808-820 (1972)
- 11) Olah, G. A., Y. Halpern, J. Shen; “Electrophilic reactions at single bonds. III. H-D exchange and protolysis (deuterolysis) of alkanes with superacids. The mechanism of acid-catalyzed hydrocarbon transformation reactions involving the sigma electron pair donor ability of single bonds via three-center bond formation,” *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1251-1256 (1971)
- 12) Olah, G. A., Y. Halpern, J. Shen, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4960 (1973)
- 13) Haag, W. C., R. M. Dessau, *Proc. 8th Congr. Catal.*, 1984, **2**, 305 (1984)
- 14) Peer, R. L., R. W. Bennett, D. E. Felch, E. von Schmidt; “UOP Platforming leading octane technology into the 1990's,” *Catalysis Today*, **18**, 473-486 (1993)
- 15) Okamoto, N., Y. Koga; “Alkylation Processes for the Production of Gasolines,” *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **36**, 519-527 (1978)
- 16) Buchanan, J. S.; “Gasoline selective ZSM-5 FCC additives: Model reactions of C₆-C₁₀ olefins over steamed 55:1 and 450:1 ZSM-5,” *Applied Catalysis A: General*, **171**, 57-64 (1998)

- 17) Buchanan, J. S., D. H. Olson, S. E. Schramm; "Gasoline selective ZSM-5 FCC additives: effects of crystal size, SiO₂/Al₂O₃, steaming, and other treatments on ZSM-5 diffusivity and selectivity in cracking of hexene/octene feed," *Applied Catalysis A: General*, **220**, 223-234 (2001)
- 18) Degnan, T. F., G. K. Chitnis, P. H. Schipper; "History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil," *Microporous and Mesoporous Materials*, **35-36**, 245-252 (2000)
- 19) Sun, X., C. Huang, Y. Song, J. Zhang, B. Chen; "Synthesis of Zeolite β and Its Catalytic Performance in Catalytic Cracking," *Journal of chemical engineering of Japan*, **42**, 760-766, (2009)
- 20) Costa, A. F., H. S. Cerqueira, J. M. Ferreira, N. M. S. Ruiz, S. M. C. Menezes; "BEA and MOR as additives for light olefins production," *Applied Catalysis A: General*, **319**, 137-143 (2007)
- 21) Umeo, K., T. Nakazato, T. Kai, T. Tsutsui, 24th International Symposium on Chemical Engineering, Gyeongju, Korea (2011)
- 22) Chica, A., A. Corma; "Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline," *Journal of Catalysis*, **187**, 167-176 (1999)
- 23) Tsutsui, T., T. Nakazato; "Kakushinteki seisei shokubai gijutsu syouiinkai houkokusyo," *JPEC*, PEC-2007T-07, 183-272 (2008)
- 24) Venuto, B., E. T. Habib; "Fluid catalytic cracking with zeolite catalysts," Marcel Dekker, Inc., New York, NY (1979)
- 25) Pine, L. A.; "Prediction of Cracking Catalyst Behavior By a Zeolite Unit Cell Size Model," *Journal of Catalysis*, **85**, 466-476 (1984)
- 26) Houzvicka, J., V. Ponec; "Skeletal isomerisation of n-butene on phosphorus containing catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **145**, 95-109 (1996)
- 27) Höchtl, M., A. Jentys, H. Vinek; "Isomerization of 1-pentene over SAPO, CoAPO(AEL, AFI)molecular sieves and HZSM-5," *Applied Catalysis A: General*, **207**, 397-405 (2001)
- 28) Föttinger, K., G. Kinger, H. Vinek; "1-Pentene isomerization over FER and BEA," *Applied Catalysis A: General*, **249**, 205-212 (2003)
- 29) Walendziewski, J., B. Pniak; "Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **250**, 39-47 (2003)
- 30) Finelli, Z. R., C. A. Querini, R. A. Comelli; "Skeletal isomerization of linear butenes on tungsten promoted ferrierite," *Applied Catalysis A: General*, **247**, 143-156 (2003)
- 31) Morimoto, S.; "Preparation of gradient composition ZSM-5 by liquid phase crystal growth method," Master degree Thesis, Kagoshima University (2008)

- 32) Inui, T.; "Mechanism of Rapid Zeolite Crystallizations and Its Applications to Catalyst Synthesis," *American Chemical Society*, **398**, 479-492 (1989)
- 33) Takahashi, S.; "Preparation of ZSM-5 with elimination of acid sites on the external surface," Interim Report of Thesis, Kagoshima University (2004)
- 34) Miyamoto, M., T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama; "Single crystals of ZSM-5/Silicalite Composites," *Advanced Materials*, **17**, 1985-1988 (2005)
- 35) van Vu, D., M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama; "Selective formation of *para*-xylene over H-ZSM-5 coated with polycrystalline silicalite crystals," *Journal of Catalysis*, **243**, 389–394 (2006)
- 36) van Vu, D., M. Miyamoto, N. Nishiyama, S. Ichikawa, Y. Egashira, K. Ueyama; "Catalytic activities and structures of silicalite-1/H-ZSM-5 zeolite composites," *Microporous and Mesoporous Materials*, **115**, 106–112 (2008)
- 37) Csicsery, S.M.; "Shape-selective catalysis in zeolites," *Zeolites*, **4**, 202-213 (1984)
- 38) Komatsu, T., Araki, Y., Namba, S., Yashima, T.; "Selective formation of 2,6-dimethylnaphthalene from 2-methylnaphthalene on ZSM-5 and metallosilicates with MFI structure," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1821-1828 (1994)
- 39) Tsutsui, T., K. Ijichi, T. Inomata, Setiadi, T. Kojima, K. Sato; "Enhancement of conversion and selectivity by temperature-swing unsteady-state reaction method in shape-selective methylation of methylnaphthalene with ZSM-5," *Chemical Engineering Science*, **59**, 3993 – 3999 (2004)
- 40) Namba, S., S. Nakanishi, T. Yashima; "Behavior of quinoline derivatives as poisons in isomerization of *p*-xylene on HZSM-5 zeolite," *Journal of Catalysis*, **88**, 505–508 (1984)
- 41) Ishihara, A., K. Kimura, A. Owaki, K. Inui, T. Hashimoto, H. Nasu; "Catalytic Cracking of VGO by Hierarchical ZSM-5 Zeolite Containing Mesoporous Silica-Aluminas Using a Curie Point Pyrolyzer," *Catalysis Communications*, **28**, 163-167 (2012)
- 42) Al-Khattafa, S., J. A. Atiasb, K. Jaroschc, H. de Lasac; "Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5-tri-*iso*-propyl-benzene in FCC catalysts," *Chemical Engineering Science*, **57**, 4909 – 4920 (2002)
- 43) Falco, M., E. Morgado, N. Amadeo, U. Sedran; "Accessibility in alumina matrices of FCC catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **315**, 29–34 (2006)
- 44) Tsutsui, T., Y. Ueda, K. Ijichi, K. Mizuta, Y. Uemura; "Evaluation of Catalytic Cracking Reactivity of Zeolites Using 1-Dodecene as a Model Feedstock –Classification of Zeolites Based on Hydrogen Transfer Reactivity," *Journal of Applied Science*, **10**, No.24, pp.3215-3221 (2010.10)
- 45) Tsutsui, T., Y. Ueda, K. Ijichi, K. Mizuta, Y. Uemura; "Evaluation of Catalytic Cracking Reactivity of Zeolites Using 1-Dodecene As a Model Feedstock - Effect of Hydrogen

Transfer Reactivity,” Proceedings of the 1st International Conference on Process Engineering and Advanced Materials (ICPEAM2010), PEA01_AMD_2, pp.1-5, Kuala Lumpur, Malaysia (2010. 6. 15-17)

- 46) 植田靖宏, 筒井俊雄, 水田敬, “FCC反応における多分岐成分の選択性向上に関する研究,” 化学工学論文集, Accepted (2013.2)