

外94-65

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

A STUDY ON DEACTIVATION OF
PETROLEUM REFINING CATALYSTS

石油精製触媒の劣化の研究

申 請 者

深 瀬 聡

SATOSHI FUKASE

1995 年 3 月

石油精製及び石油化学の多くのプロセスは触媒反応プロセスであり、触媒性能がプロセスの成否を握る重要な鍵となっている。触媒に求められる性能には数多くの重要な因子があり、活性、選択性、寿命などが代表的であるが、それ以外にも強度や価格などが工業的には非常に重要である。この中で寿命に関しては、多くの場合評価に長時間を要するので、研究そのものが容易ではないという側面がある。また触媒劣化の原因は多岐にわたり、且つ個々の触媒毎に内容が異なるため、研究の手法そのものも自ずと対象によって異なってくる。このような理由のために、触媒劣化に関する研究は活性や選択性に関する研究に比べると著しく少ないのが現状である。いっぽう工業的には触媒の劣化を如何に抑制するかということは極めて重要であり、多くの分野で地道な努力が続けられている。

本論文は石油精製プロセスに使用される触媒の劣化、劣化の防止方法、及び触媒の劣化を考慮して長期的にその性能を最大限引き出すための運転法について研究した成果をまとめたものである。また同時に劣化現象の速度論的解析結果の具体例について述べた。本論文は10章から構成されており、その概要は以下の通りである。

第1章は本論文内容に関連する主要な石油精製プロセス、及び触媒活性の劣化に関するこれまでの研究例についての概説である。重質油分解プロセスについては、熱分解、接触分解、及び水素化分解について代表的なプロセスの運転例を比較すると共に、筆者らが開発した新プロセスの特徴について簡略に説明した。この新プロセスでは酸化鉄とスチームの反応によって水素を製造することに大きな特徴があるので、関連する反応の熱力学的な考察と、類似のスチーム・鉄反応プロセスについても紹介した。

ライトナフサの芳香族化プロセスについては、類似のプロセスの特徴と筆者らが開発した新プロセスの特徴を比較検討すると共に、新規プロセスの開発が必要な背景について述べた。

流動接触分解(FCC)の前処理プロセスについては、前処理の必要性を述べると共に代表的な前処理法とその特徴を述べて比較した。

いっぽう触媒劣化の原因に関しては、その現象をコーキング、シンタリング、被毒に分類し、石油精製触媒の分野におけるこれまでの代表的な研究例を紹介した。特にキュメンの分解反応に関しては、これまでの研究と筆者らの研究の最も異なる点であるデルタメカニズムについて紹介し、次いで劣化の定量的な取り扱いの特徴であるTime-on-Stream理論について説明した。

第2章から6章までは、新規に開発した石油精製プロセスに関する研究内容を具体的に論じた。そのうち第2章と3章では、水素発生を伴う重質油分解プロセス(HOTプロセス)で使われる酸化鉄触媒の劣化に関する研究成果について述べた。鉄は複数の酸化状態をとり得るので、一酸化炭素による還元とスチームによる酸化を繰り返すことによって、水素を発生させることができる。しかし反応条件によっては、還

元と酸化の繰り返しにともない酸化鉄の構造が変化し、水素発生能が低下することが見いだされた。その原因は還元反応に比べて酸化反応の速度が遅いために、還元状態の酸化鉄が残存すると酸化鉄の結晶が成長し、ガスが拡散しにくくなるためであることを明らかにした。(第2章)

次いでこの水素発生能の低下を抑制するため、還元反応と酸化反応の進行度を測定する方法を開発し、両者をバランスさせる方法について検討した。その結果酸化カルシウムを添加させることにより還元反応が促進され、酸化クロムを添加すると酸化反応が促進されることを見だし、両者を適量添加することによって両反応のバランスがとれて酸化鉄の結晶成長が抑制できることを明らかにした。このようにして得られた触媒を使用することにより継続して水素発生が可能となることは、250 バレル/日(BPSD)の重質油分解パイロットプラントによって確認された。(第3章)

第4章から6章では、新しいライトナフサの芳香族化プロセス(LNAプロセス)の開発について述べた。本反応における触媒のコーク析出による劣化を抑制するために、触媒の構造、物性と劣化の関係を検討した。白金でイオン交換した亜鉛アルミノシリケート触媒を用い、白金の電子状態、分散度及びアンモニア昇温脱離法で測定した強酸量と、コーク生成速度との関係を調べた。その結果、亜鉛アルミノシリケートの強酸量の増加と共に白金はより正に帯電し、白金と亜鉛アルミノシリケートの相互作用がより強くなること、そのため凝集し難くコーク前駆体を水素化する能力が高いことが推定された。このように白金の状態を制御することが、コーク生成を抑制する鍵であることを示した。(第4章)

次に、プロセスのスケールアップに必要な速度論的な解析を行なうため、反応のシミュレーションモデルを開発した。ライトナフサの芳香族化は極めて複雑な反応の組み合わせであるが、それらをグループ化しネットワークを組み立てた。実験結果を基に、非線形最小二乗法にて速度定数を決定し、断熱型反応器のデモンストレーションプラントへスケールアップした場合の反応結果を予測することが可能であることを示した。(第5章)

以上に述べた基礎研究の成果を基に、LNAプロセスを開発した。このプロセスの特徴は、用いる触媒のコーク劣化が非常に少なく、また反応と再生の繰り返しにおいても大変安定であるため、通常の固定層反応器を用いて反応と再生を繰り返すことができることである。(第6章)

第7章と8章では、触媒の劣化を考慮して既存の石油精製プロセスを効率的に運転する方法を研究した例として、FCCの前処理方法について述べた。FCCの原料である減圧軽油(VGO)は、通常水素化精製によって前処理が行なわれる。この水素化精製は、できるだけ分解を抑制し、水素添加を目指して運転されてきた。最近多くの製油所で、この前処理段階において水素化分解率を高めることを目的とした、Mild

Hydrocracking(MHC)運転が行なわれるようになっている。但しこれは本格的な水素化分解とは異なり、既存の間接脱硫装置を転用して従来の水素化脱硫よりは高温で反応を行なうことによって、中間留分を副生させると共に、FCC原料の前処理としての水素化も併せて行なうことを目的としたものである。

著者らは、市販の水素化精製用触媒を用いてMHC 運転を行なったときに、高温での触媒の劣化が生成油の性状に及ぼす影響、及び生成油中のVGO留分の接触分解率に対する影響を調べた。その結果からこれらの相関性が反応圧力及び通油速度に大きく依存することを明らかにした。(第7章)

次いで長期間運転を行なう場合の、前処理方法の違いが生成油の性状とVGO留分の接触分解率に及ぼす影響について調べた。高い分解率を達成するためのMHC型運転と、脱硫を主目的とする Hydrotreating(HT)型運転の比較を行なった。水素化精製とFCCの両者から生成する、ガソリン及び灯軽油留分それぞれの総収率を長期的に比較すると、HT型の方がガソリン収率が高くまたMHC型の方が灯軽油収率が高いことが明かとなった。しかしMHC型運転では触媒の劣化がより速く、先に述べた灯軽油留分増産の優位性は、反応時間と共に急速に低下することが判明した。(第8章)

第9章と10章ではキュメンの分解反応に関して、反応機構と劣化機構を基礎的に解明した例を述べた。最初にHZSM-5上での反応と、LaY上での反応生成物を比較した。その結果前者においては不均化反応のような二分子反応生成物が観察されないことから、その小さな細孔径に起因する立体的な規制が働き、後者とは異なる生成物を与えると結論した。即ち両者では活性点の性質そのものは同じであるが、細孔構造の違いが反応選択性を決定している(形状選択性)と結論した。(第9章)

この結果を基に、デルタメカニズムをこの反応に当てはめ解析した。この解析法の特徴は、反応物と共に主生成物の吸着平衡をも考慮することである。同時にTime-on-Stream理論をその劣化速度に当てはめて解析を行なった。その結果HZSM-5においても、他のLaY、HYあるいはシリカアルミナ同様、デルタメカニズムが適用できることを示した。また吸着のパラメーターを解析することにより、キュメンはベンゼンと同様な吸着形態をとることを明らかにした。さらに劣化のパラメーターを解析することにより、HZSM-5ではボアマウスブロッキング型の劣化が進行することを示した。(第10章)

以上本論文の対象となる触媒プロセスは多岐にわたるが、一貫して石油精製の触媒反応プロセスにおいて如何に触媒活性の劣化現象を理解し、劣化原因を解明し、同時にそれを抑制するかについて研究している。活性劣化の原因は個々の触媒によって異なるが、劣化に伴う生成物の変化及び触媒構造の変化を詳細に解析することにより劣化原因を明らかにすると共に、劣化の抑制も可能となる。そのような知見を積み上げることによってこそ、新規な触媒開発の指針が得られることを示した。