

《 解 説 》

最新の活性白土技術

— 石油精製に用いられる活性白土 —

笹川和則, 室井高城

エヌ・イー ケムキャット株式会社 化学触媒事業部

活性白土は固体酸を持つことから固体酸の触媒特性であるアルキル化を利用した脱オレフィン反応や多孔質であることにより着色成分の吸着剤として従来から石油精製プロセスで用いられてきた。しかし、従来の活性白土の寿命は必ずしも満足するものではなく長寿命の活性白土が望まれてきた。最近、原料の精選、酸処理の条件の検討などにより長寿命の活性白土が開発されるようになった。BTX 製造プロセスでは酸量の多い活性白土が長寿命であり、またキシレンプロセスにおいては、トランスアルキル化反応によりキシレン損失が生じるので酸量の調整された活性白土が有効である。それらの開発された活性白土を加速寿命試験により比較した。

1. はじめに

活性白土は石油精製や石油化学の基礎原料の精製について極めて重要な役割を果している。また、古くは白ワインなどの精製にも用いられてきたし、現在でも食油の精製などに大量に用いられている。活性白土が用いられている理由は、活性白土が固体酸としての触媒機能と吸着機能を持つからである。石油精製では主にBTX、キシレン、クメンプロセスなどで用いられている。ここでは、これらのプロセスにおいて開発された最新の活性白土について述べる。

2. 活性白土の固体酸触媒としての機能¹⁾

活性白土はモンモリロナイトなどのスメクタイト系粘土を硫酸や塩酸などの鉱酸で処理することによって製造されている。スメクタイト系粘土はいわゆる層状化合物で内部の層はAlイオンを中心とした酸素八面体、上下の層はケイ素イオンを中心とした酸素四面体構造となっている。実際には内部のAlやMg原子の一部は低原子価のMgやCa、Liなどのアルカリ金属に置換されたりSi原子の一部がAlに置換されている。これらの成分は酸処理により系外に溶出されブレンステッド酸が形成される。これが固体酸触媒として機能するのである。またさらにAlなどが溶出されると多孔質な活性白土となる。ゼオライトと違って分子径の大きい細孔径をもつものが得られる。原料中のアルカリ金属の種類や微量不純物、

酸処理の条件などにより、違った特性を持つ活性白土が開発され市販されるようになった。

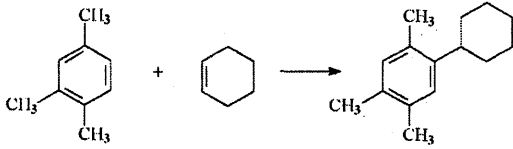
3. 活性白土塔の役割^{2,3)}

リフォーメートや分解ガソリンからBTXを製造するには、まず溶媒抽出工程でパラフィン類が分離されるがオレフィン成分は抽出されず芳香族中に残留する。オレフィン留分は着色などの問題を生じるため蒸留塔の前工程で活性白土塔により処理されている。活性白土塔は高压ガス保安法に基づいて4年に一度の保安検査が行なわれている。通常2基設置され臭素価や硫酸着色規格で管理され規格値がオーバーすれば切り替えられるが、通常2年以上の寿命がない、また活性白土の交換に伴う作業コストや産業廃棄物としての処理コストが活性白土の購入コストをはるかに上回るのでコスト的にも長寿命の活性白土が望まれている。

4. 活性白土による反応と寿命

酸処理により発現した酸点によりアルキル化や重合反応が生じる。オレフィンの除去は主としてこのアルキル化反応によるものである。アルキル化生成物はBTXやキシレンに溶解し白土塔から流出され、その後の蒸留工程で除去される。副反応として異性化やトランスアルキル化も生じる。p-キシレンの製造プロセスではキシレンロスとなるので問題となる。

Alkylation



Polymerization

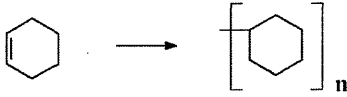


図1 活性白土による触媒反応

表1 活性白土の物性

Clay	Residual Acidity (mg KOH/gm)	Surface Area m ² /g	Bulk Density gm/cc	Hg Pore Vol. cc/gm
A	0.3	207	0.80	0.38
B	11.5	400	0.74	0.46
C	0.8	274	0.69	0.54
D	0.5	223	0.67	0.57

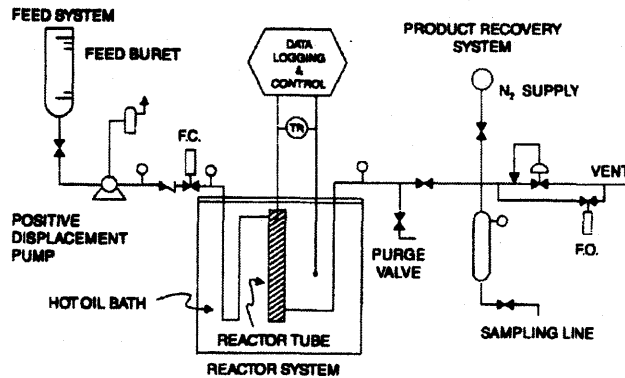


図2 加速寿命試験装置

活性白土は固体酸であるからゼオライトなどと同じように活性白土の寿命は原料中の塩基性N化合物、硫黄化合物、重質分(C₉+アロマ)の量によって決まる。また、原料中のオレフィン濃度が高いと重合反応が促進されカーボン質が生成され活性白土の細孔を閉塞し劣化現象を示す。通常の失活時でのカーボン付着量は6~10 wt%である。図1に反応式を示す。

5. 最新の活性白土

目的により最適な活性白土が開発されている。ここで比較された活性白土の物性を表1に示す。これらの活性白土は原料の選定と酸処理条件の最適化により開発されたものである。酸量、表面積、嵩比重がそれぞれ異なっている。

6. 加速寿命試験⁴⁾

ここで述べる加速寿命試験は図2のように行なわれた。用いた活性白土の量は5 mlである。液流はDown Flowで実際のLHSVよりも高LHSVで反応さ

せている。常圧で所定の温度まで昇温し、脱湿後原料を流してから所定の圧まで加圧して行なわれた。反応温度はオイルバスの温度で制御された。

7. BTXプロセス⁵⁾

原料として用いられるのは改質油からのリフォーマートまたはエチレンの熱分解副生油、コークス炉からの粗ベンゼンまたはそれらの混合物である。活性白土の寿命は改質油からのリフォーマートで0.5~1年、熱分解副生油で1~2年である。BTX製造プロセスのフローを図3に示す。活性白土塔は蒸留塔の前段に設置されている。表2の原料を用いた加速寿命試験結果を図4に示す。反応温度は182℃、圧は200 psig、LHSVは20 h⁻¹である。原料の臭素価は72である。Activated Clay Bは従来のActivated Clay Aと比較して約2倍の寿命があると推定される。Activated Clay Bは酸量が多くまた細孔容積も表面積も大きいためと考えられる。

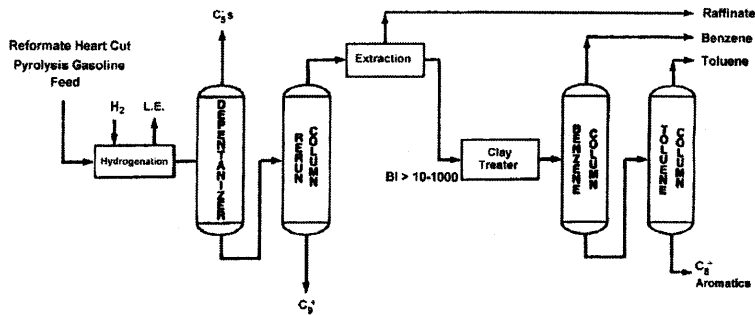


図3 BTX 製造プロセスフロー

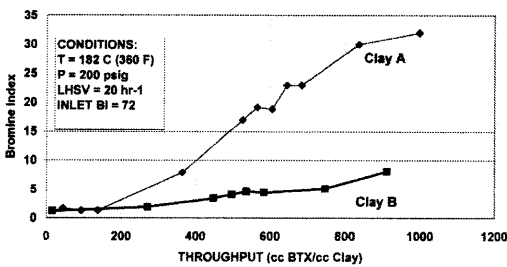


図4 加速寿命試験結果 (BTX)

表2 原料組成 (BTX)

Component	Weight %
Light Ends	0.08
Benzene	57.5
Toluene	22.4
Ethylbenzene	3.2
<i>p</i> -Xylene	3.3
<i>m</i> -Xylene	7.5
<i>o</i> -Xylene	3.7
Cumene	0.1
N-Propylbenzene	0.03
Other C9's	0.06
Heavies (> C9)	2.2
Bromine Index	72

8. *p*-キシレンプロセス⁵⁾

キシレンプロセスにおいてはキシレン前蒸留系およびキシレン異性化系の2箇所で行われている。フローを図5に示す。原料には*p*-キシレンリッチの混合キシレン (表3) を用いた。活性白土処理後の臭素価の経時変化の結果を図6に示す。反応条件は

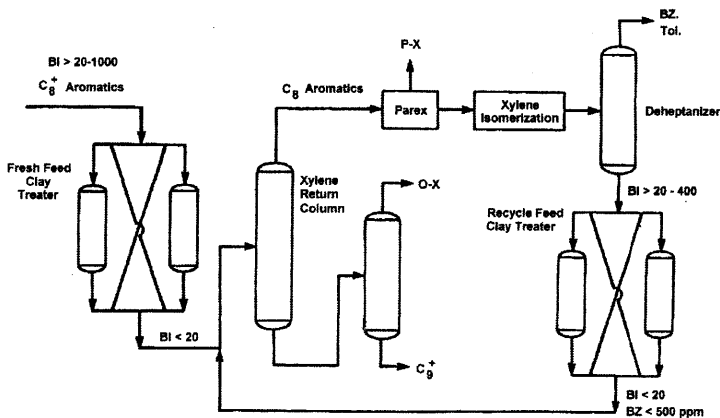


図5 キシレン製造プロセスフロー

表3 原料組成 (混合キシレンA)

Component	Weight %
Ethylbenzene	0.99
<i>p</i> -Xylene	81.64
<i>m</i> -Xylene	3.73
<i>o</i> -Xylene	2.37
Trimethylbenzenes	3.93
Methylbenzenes	2.47
Heavy Aromatics	4.87
Bromine Index	130

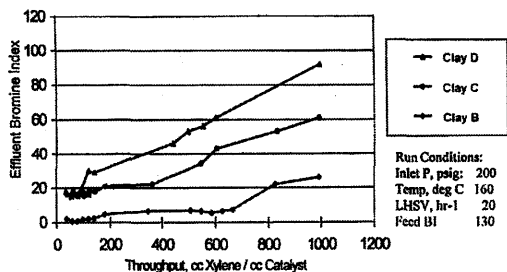


図6 加速寿命試験結果 (混合キシレンA)

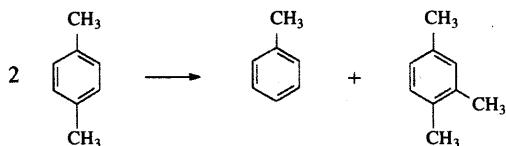


図7 トランスアルキル化反応

温度160℃, 圧力200 psig, LHSV 20 h⁻¹, 臭素価は130である。図からキシレンプロセスではキシレンのトランスアルキル化によるキシレンロスが問題となる。特に使用開始直後の初期においてトランスアルキル化が生じ易くキシレンからトルエンが生成してしまいキシレンロスとなってしまう。初期のキシレンロスを抑制する活性白土が望まれていた。抑制されなければならない副反応は図7のようなトランスアルキル化反応である。反応温度を低温から徐々に昇温することによりトランスアルキル化を抑制することもできるが、熱交換器の容量によっては十分対応できない場合がある。図8にトルエンを含

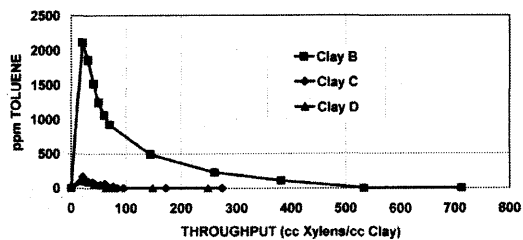


図8 加速寿命試験におけるトルエン生成量 (混合キシレンB)

表4 原料組成 (混合キシレンB)

Component	Weight %
Light Ends	0.39
Benzene	Nil
Toluene	Nil
Ethylbenzene	4.5
<i>p</i> -Xylene	8.2
<i>m</i> -Xylene	18.7
<i>o</i> -Xylene	11.9
1,3,5-Trimethylbenzene	3.2
1,2,4-Trimethylbenzene	12.7
1,2,3-Trimethylbenzene	3.7
1-Methyl-4-ethylbenzene	6.7
1-Methyl-2-ethylbenzene	3.1
1-Methyl-2-ethylbenzene	2.5
Bromine Index	697

まない混合キシレンによる試験結果を示す。原料組成を表4に示す。酸量の多い順で寿命が長いことは前述の通りである。しかし、脱アルキル化(トルエンの生成)という点では図8のように Activated Clay Bは酸量が多すぎトルエンが生成し使用できない。この場合、酸量が少なくトルエンの生成の少ない Activated Clay Cが最良である。酸量が多くて寿命が長くかつトランスアルキル化の抑えられた活性白土が本来最適であり、このような製品の開発が望まれている。

9. クメンプロセス⁵⁾

クメンはベンゼンのプロピレンによるアルキル化により製造される。クメンはクメン法フェノール製

造の重要な原料である。クメンは活性白土塔で不均化反応を生じクメンロスが生じる。この場合もキシレン同様酸量の少ない活性白土が不均化が少なく適切である。酸量の多い順で寿命が長いことは、BTX、キシレンの場合と同様である。

10. 水分

通常活性白土には10%前後の水分を含有する。表面積や酸点が多く寿命の長い活性白土ほど水分を含みやすい。水分は細孔に取り込まれており、脱水することで活性点が現れる。活性白土を塔に充填した後、実運転前に脱水運転をする。

活性白土の含有水分量が多いと、特にキシレンの精製に用いる場合に問題となる。脱水運転の際に多量の水分が系内に流れると、油分の白濁や蒸留塔での圧変動により運転が困難となる。そこでこの水分値を5%程度に抑えた活性白土が新たに開発されている。低水分の活性白土には保管中の水分吸収を防ぐ特別の包装仕様が適用される。

11. おわりに

目的に応じた活性白土が開発され用いられるようになった。活性白土は天然物が原料であるが、処理方法に触媒設計の概念が取り入れられ酸強度、細孔径などの制御が行われるようになった。さらなる長寿命活性白土の開発と応用技術の向上を期待したい。

文 献

- 1) 佐藤悌治, 田中正範, 高橋範行, ゼオライト **13**, 11 (1996).
- 2) 灰尾明仁, 内野一人, 高岡 康, 日本芳香族工業会, 日本芳香族工業会大会, 95 (1998).
- 3) 伸田照年, 高橋春美, 白木安司, 岡井孝明, 細川 圭, 日本芳香族工業会, 日本芳香族工業会大会, 132 (1998).
- 4) L. T. Novak, K. F. Petraitis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, No.10 (1989).
- 5) Engelhard 社内部資料.

Advanced Activated Clay Technology

— Application for Refinery —

Kazunori Sasagawa and Takashiro Muroi

N. E. CHEMCAT Corp., Chemical Catalyst Business Group

Activated clay has been used for de-olefin in BTX process and xylene process and others in petroleum and petrochemical plants. The life of conventional activated clay were not satisfied and expected to develop long life of activated clay. Strong acid and high surface area of activated clay shows long catalyst life for BTX production. For *p*-xylene production, moderate acidity is necessary to prevent xylene loss happened by trans-alkylation. These activated clays are tested by accelerated aging test.

Key Words: Activated clay, long life, strong acid, moderate acid, xylene loss