

《解説》

高オクタン価FCCガソリン製造におけるゼオライトの役割

触媒化成工業(株)触媒研究部

高野 泉, 井田孝徳

1. はじめに

昨年来、日本では高オクタン価モーターガソリン (Research Octane Number 以下RON 98~100) が急速に普及し、昭和63年1月現在全ガソリン販売量の約20%を占めるにいたっている。モーターガソリンは主にライトナフサ、改質ガソリンおよびFCCガソリンが配合されたものであり、高オクタン価ガソリンが30%を超えた場合、製油体系に少なからぬ影響を与えると言われている。このようなガソリンの高品質化への対応としてリフォーマーではシビアリティーを高めた運転がされ、接触分解ではガソリンのカットポイントを下げることの他Mobil社の開発したZSM-5ゼオライトがオクタン価向上剤として使用されている。又プロセス面ではアルキレーションがS.62年度だけで4基新設され稼動しておりS.63年、S.64年に各1基が稼動の予定である。ここでは接触分解に使用されるゼオライトの特性とFCCガソリンのオクタン価の関連について概説し、次いで昨年後半から使用され始めたZSM-5ゼオライトの実績を紹介し、そのユニークな反応特性を報告する。

2. FCCガソリンのオクタン価向上に対する要因

FCCガソリンのオクタン価を高めることは、高

FCCガソリンの オクタン価	┌ 原料油・運転条件・ガソリンのカットポイント └ 触媒	Δ RON~6	
		┌ ベース触媒 [シリカアルミナ・REY・HY・USY] └ オクタンブスター [ZSM-5]	Δ RON~4
		Δ RON~3	

表1 モーターガソリン混合基材の種類と特性

基材の種類	プロセス : 原料油	リサーチ法オクタン価	主たる炭化水素成分
直留ガソリン	常圧蒸留 : 原油	60~70	飽和脂肪族
改質ガソリン	リフォーマー : ヘビーナフサ	95~100	芳香族
接触分解ガソリン	FCC : 減圧軽油	88~94	オレフィン

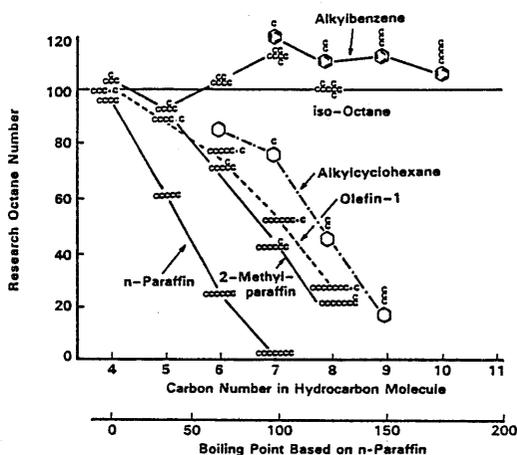


図1 Octane Number of Hydrocarbons

オクタン価モーターガソリンを製造する上で重要であるばかりでなく、付加価値の低いライトナフサのブレンド率を高められる、或いは改質ガソリンのオクタン価を下げることでリフォーマーの負荷を低減できるなどのメリットがある。表1にモーターガソリン混合基材の特性を示した。図1¹⁾にガソリン留分炭化水素のオクタン価を示したが、FCCガソリンのオクタン価を向上させるためには芳香族と軽質のイソパラフィン、オレフィンへの選択性を高めることが必要でその要因を整理すると次のようである。

原料油、運転条件等の変更により約6 RON高めることが可能であり、触媒では REY ゼオライトに比べ Ultra Stable Y (USY) ゼオライトでは3~4 RON 高くなる。又オクタンブースターとして ZSM-5 ゼオライトをベース触媒に対し1~2 wt% 混合使用することにより2~3 RON 高くなる。表2には触媒以外の要因を示した。この中で高オクタン価ガソリンへの対応として最近行なわれている主な方法は、反応温度の上昇とガソリンのカットポイントの変更である。後者では従来の204℃~221℃のカットポイントを150℃~180℃に下げて軽質高オクタン価ガソリンを得、高沸点留分を灯軽油の増産にあてる方法と、オクタン価の低い沸点範囲の留分を除く方法

がある。表3にはパイロットプラントで生成したガソリンを沸点範囲によって4グループに分けた時の各留分の比率、オクタン価および組成を示した。FCCガソリンでは軽質留分(No.1グループ)と高沸点留分(No.4グループ)のオクタン価は高く中間の留分は比較的オクタン価が低い。仮にNo.3グループを除いたとすると約2 RON上昇することになる。

3. ゼオライトの特性とオクタン価

ベース触媒用ゼオライトとしては長く REY が使われていたが、日本では1981年から無鉛ガソリンへの対応から USY が使われ始め、最近では高品質高オクタン価ガソリンへの対応と、残油分解の進展

表2 Octane Performance on FCC Operation Variables

Factors	Variable Range of RON	Remarks
1. Feed Oil	$\Delta 1 \text{ RON}/\nabla 0.2 \text{ UOP K}$ (K=12.8~11.4)	• Naphtene $\xrightarrow{\text{Cracking}}$ Olefin, Aromatics Dehydrogenation
2. Boiling Range of Gasoline Cut	$\Delta \text{RON}/\nabla \text{IBP, EP}$	• Increase of Light Paraffin and Relative Increase of Olefin.
3. Operation Variables		
1) Reaction Temp.	$\Delta 0.6 \sim 1 \text{ RON}/\Delta 10^\circ\text{C}$	• Small Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate $\xrightarrow{\text{Increase of Olefin.}}$
2) Conversion Level	$\Delta 0.6 \sim 2 \text{ RON}/\Delta 10 \text{ vol\%}$ (Conv. = 65~80vol%)	• Cracking of Heavy Fraction. Increase of Aromatic. Increase of Light Gasoline.
3) Contact Time	$\Delta \text{RON}/\nabla \text{Contact Time}$	• Control of Hydrogen Transfer. Increase of Olefin.
4) Oil Partial Pressure	$\nabla \text{About } 2 \text{ RON}/\Delta 5 \text{ psi}$	• Large Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate $\xrightarrow{\text{Decrease of Olefin.}}$
5) Combined Feed Ratio	$\Delta \text{About } 1 \text{ RON}/\Delta 0.5 \text{ CFR}$	• Higher Conversion.
6) Process Steam	$\Delta \text{About } 1 \text{ RON}/\Delta \text{Quantity of Steam}$	• Small Partial Pressure of Oil $\xrightarrow{\text{Small Ratio of Hydrogen Transfer to Cracking Rate}}$ Increase of Olefin.
7) Carbon on Regen Cat. Level	$\Delta 0.5 \text{ RON}/\Delta 0.1 \text{ wt\% CRC}$	• Reducing Hydrogen Transfer Rate $\xrightarrow{\text{Increase of Olefin.}}$

表3 FCCガソリンの沸点範囲とガソリンの性状

	分割前のガソリン ¹⁾	4分割ガソリン				No. 3 留分を除いたガソリン
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	
沸点範囲 (°C)	C ₅ ~204	C ₅ ~64	65~98	99~138	137~204	C ₅ ~98 137~204
比率 (wt%)	100	31.6	25.1	19.3	23.9	80.7
オクタン価 (RON)	92.1	98.6	85.0	82.5	98.9	94.2
組成(S.O.A) ²⁾ (wt%)	S O A 36, 37, 27	S O A 53, 47, 0	S O A 29, 68, 3	S O A 49, 24, 27	S O A 11, 0, 89	S O A 33, 40, 27

1) 反応条件 Rx. Temp. 500℃
Cat./Oil Ratio 8
WHSV 15Hr⁻¹
Catalyst MRZ-206S, Deactivated 760℃-6Hr-100% Steam

2) S: Saturate, O: Olefin, A: Aromatic

に伴う耐水熱性、耐メタル性の必要性から^{2,3)}、殆ど触媒に USY が使用されており、この傾向は欧米でも同様である。

3.1 ゼオライトの格子定数・酸密度

Pine ら⁴⁾は接触分解反応特性がゼオライトの格子定数(以下UCD)に依存し、オクタン価に関してはU.C.Dの低い程高くなり、これを図2のようなモデルで説明している。U.C.Dの高い場合酸密度が高く活性点が隣接して存在するため分子間水素移行反応が起こりパラフィンに富んだガソリンを生成する。一方U.C.Dの低い場合水素移行反応が抑制され分解反応に対する選択性が高くなりオレフィンに富んだガソリンを生成する。この結果U.C.D、酸密度が低い程高オクタン価ガソリンが生成する。

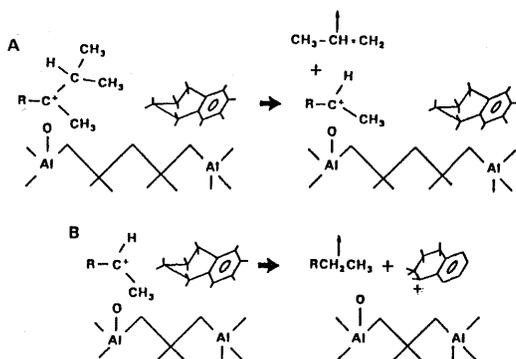


図2 Comparison of reaction products from isolated and congested acid sites.

- (A) Isolated acid sites allow for a more olefinic product.
 (B) Congested acid sites lead to hydrogen transfer and a more paraffinic product.

3.2 ゼオライトの酸強度

U.C.Dの低い場合、酸密度が低だけでなく同時に酸強度も高くなり、オクタン価に対し酸強度を考慮する必要がある。現状では酸強度だけの効果としては明らかにされていないが僅かのナトリウムの存在によってオクタン価が大きく低下することが知られている⁴⁾。一般にナトリウムはより強い酸点を被毒すると考えられていることから、オクタン価に対しゼオライトの強酸点が重要な役割をしているものと考えられる。

3.3 希土類金属イオンの影響

図3には、NH₄Yゼオライトを交換率が0~30%

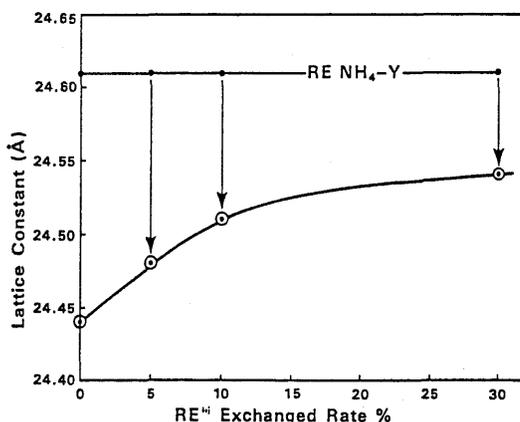


図3 Lattice Constant of Steamed RE-NY₄-Y Zeolite.

の範囲で希土類金属イオン交換し、650℃で水熱処理した時のゼオライトのU.C.Dを示した。交換率ゼロがUSYに相当し、希土類金属イオンの交換率の上昇に伴いU.C.Dが高くなっている。これは希土類金属イオンがゼオライト格子からのアルミニウムの脱離を抑制⁵⁾していることを示すものである。従来REYとUSYのオクタン価の違いは酸強度分布の違いによって説明されていたが、U.C.Dの違いについても考慮されるべきである。

3.4 低U.C.D Y型ゼオライトでの問題点

以上のことから、FCCガソリンのオクタン価を向上させるためにはU.C.Dの低いゼオライトが効果的であると考えられるが、次のような問題点がある。FCCプロセスは触媒のInventoryが100TON~300TONで、反応(反応温度480℃~530℃)および再生(再生温度650℃~840℃、スチーム雰囲気)が繰り返され運転されている。再生時にはゼオライトのU.C.Dの低下とともに結晶破壊による失活が起きるため1日1TON~3TONの新触媒をメイクアップし、ある活性レベル(平衡状態)が維持されている。この状態での触媒(平衡触媒)のゼオライトのU.C.DはUSY触媒で24.25Å~24.33Å、REY触媒で24.30Å~24.35Åであり、USY触媒ではY型ゼオライトの格子中のアルミニウムが完全に脱離した時のU.C.Dに近い(Fichtner-Schmittlerの式 $N_{Al} = (a_0 - 24233) / 0.00889$)。従ってベース触媒よりU.C.Dの低いUSYを使用しても平衡状態でのゼオライトのU.C.Dは変わらずオクタン価を高めることは期待できない。逆に活性が低下し、触媒の使用量の増加あるいは高ゼオライト含有触媒を使用する必要がある。このた

め3.3項で述べた希土類金属イオンの効果を取り入れた触媒, 即ちオクタン価を低下させない範囲の僅かな希土類金属イオン交換したゼオライトを使用し活性を維持することも考えられている⁹⁾。

4. オクタンブーasterとしての ZSM-5

ZSM-5ゼオライトの特異な細孔構造による形状選択性については良く知られており⁷⁾, 実用化されている中では Dewaxing プロセス⁸⁾に用いられている例が代表的である。FCC プロセスでは昨年後半, 日本でも初めて使用され極めて良好な結果が得られている。

4.1 ZSM-5によるオクタン価の向上

REYを使用したベース触媒と, このベース触媒にZSM-5を5wt%添加した触媒により減圧軽油(VGO)分解反応を行なった。生成したガソリンを31のグループに分け炭化水素のタイプ別にZSM-5使用による増減を比較して表4に示した。①芳香族以外の成分は減少, ②n-パラフィンの減少率が高い, ③高沸点留分の減少率が高い, ことがわかる。このことから, ZSM-5によるオクタン価の向上は, 低オクタン価成分であるn-パラフィンの減少と, 相対的に軽質化し, 芳香族が増加することによると言える。

4.2 ZSM-5のSiO₂/Al₂O₃モル比

ZSM-5はFCCの原料油であるVGOを直接分解することはなく, ベース触媒によって生成したガソリンを分解する⁹⁾。ここではパイロットプラントで生成したガソリンを原料油として用い, ZSM-5のSiO₂/Al₂O₃モル比の影響を調べその結果を表5に示した。FCCガソリンに対する分解活性はSiO₂/Al₂O₃モ

表4 Products distribution of VGO cracking by ZSM-5.

n-Paraffine (4.5%)			Cyclo-Paraffine (7.5%)		
GN	Hydrocarbon	Δ%	GN	Hydrocarbon	Δ%
6	n-C ₅	-28	21	C ₇ C ₈	-19
10	n-C ₆	-16	23	C ₈ C ₉	-13
16	n-C ₇	-43	25	C ₉	-17
22	n-C ₈	-50	27	C ₉	-34
Wt. Average		-31	29	C ₉	-38
			Wt. Average		-24

i-Paraffine (37%)			Aromatics (37%)		
GN	Hydrocarbon	Δ%	GN	Hydrocarbon	Δ%
4	i-C ₅	+6	12	C ₆ H ₆	+9
8	i-C ₆	0	18	C ₆ H ₅ CH ₃	+8
14	i-C ₇	-33	24	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	+2
19	i-C ₈	-21	26	p-C ₈ H ₁₀	+5
20	i-C ₉	-32	28	o-C ₈ H ₁₀	+1
Wt. Average		-10	30	C ₉ C ₁₀	-2
			31	C ₉ C ₁₀ C ₁₁	+2
			Wt. Average		+2

Olefin (14%)		
GN	Hydrocarbon	Δ%
21	C ₆	-14
23	C ₆ C ₇	-9
25	C ₆ C ₇ C ₈	-9
27	C ₇ C ₈	-21
29	C ₇ C ₈	-18
Wt. Average		-15

() wt% ratio in gasoline.

表5 ZSM-5によるFCCガソリンの分解
— ZSM-5のSiO₂/Al₂O₃モル比の影響 —

ZSM-5 SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole Ratio	← Low → ← Middle → ← High →				
WHSV (hr ⁻¹)	16				
C/O	3				
Reactor Temp. (°C)	500				
Conversion (wt%)	36.3	29.7	28.9	25.6	24.9
H ₂	0.0	0.01	0.01	0.0	0.0
C ₁	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
C ₂	2.2	1.0	1.1	0.7	0.7
C ₃	0.7	0.3	0.3	0.2	0.2
C ₃ [*]	14.8	13.2	12.5	11.3	11.2
i-C ₄	2.0	1.7	1.4	1.3	1.1
n-C ₄	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3
C ₄ [*]	14.8	11.4	11.1	10.2	10.2
C ₅ [*] Gasoline	63.7	70.3	71.1	74.4	75.1
LCO	0.8	1.3	1.7	1.2	1.0
Coke	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
RON	91.9	93.1	93.3	92.6	92.1
Δ Gasoline / ΔRON × 10 ⁻¹	9.2	2.0	1.8	2.3	4.2

Feed : Gasoline C₅^{*}~204°C, RON 91.5
Catalyst Deactivation : 750°C, 17hr 100% Steam
Conversion : 100-Gasoline Yield

ル比が高くなるにつれて低下している。一方未分解ガソリンのオクタン価は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が中程度の領域で最も高くなっている。FCC プロセスでの ZSM-5 の使用はかかガソリン収率の減少を抑えてオクタン価を向上させるかが最大の課題であり、この点から中程度の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の ZSM-5 が良いと言える。次にコーク収率は極めて低く、分解率あるいは $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比との相関が認められない。これは ZSM-5 の細孔径が小さくコーク前駆体である多環芳香族が生成し得ないためである。

4.3 コマーシャルプラントでの実績

オクタンプラスター ZSM-5 使用時のガソリン収率、オクタン価、プロピレン収率およびブチレン収率の挙動を図 4 に示した。図 4 より、① ZSM-5 投入開始当日あるいは翌日 (ZSM-5 として全触媒中の 0.2 wt%) には変化が始め約 1 週間 (ZSM-5 として全触媒中の 1~1.5 wt%) で一定運転となっている。この点通常の FCC 触媒の場合、触媒の特性が現われるのに期間的に 2~3 ヶ月、置換率にして 20~30% を要するのに比べて極めて即効性があると言える。② 定常状態でのガソリン収率の減少 (Δ Gasoline) とオクタン価の上昇 (Δ RON) の比 Δ Gasoline / Δ RON は 1.5~2 である。経済性の分岐点はこの比が 2~2.5 であるから充分経済性があると言える。③ ZSM-5 の投入を停止した後、ガソリン、プロピレン、ブチレンの各収率は 2 日~3 日で投入前のレベ

ルに戻り、一方上昇したオクタン価は更に持続している。事前には、1 週間~2 週間でオクタン価は元のレベルに低下し、これと対応してガソリン収率は漸増、プロピレン収率、ブチレン収率は漸減すると予測されていたことからするとこのオクタン価だけが持続することは興味深い現象である。この点について Mobil 社¹⁰⁾ は、ZSM-5 投入時は主に分解反応が起きているが、投入停止後は主に異性化反応となりオクタン価の高い分岐オレフィンが生成すると説明している。

ZSM-5 投入時

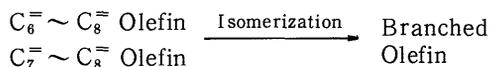
$\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ Paraffine



$\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ Olefin



ZSM-5 投入停止後



ZSM-5 の場合、結晶構造は非常に安定であり、3.4 項で述べた USY と異なり結晶破壊は殆んど起きていないと考えられる。しかし ZSM-5 をスチーミング処理した時骨格からアルミニウムが脱離し、n-ヘキサンの分解活性が特異に変化することが報告されている^{11,12)}。分解反応から異性化反応への変化は再生時にスチーミング処理と類似した ZSM-5 の活性点の変化によるものと推測されるが今後の説明を待ちたい。

5. おわりに

FCC は高オクタン価ガソリンを製造するプロセスとして石油精製の中でも重要な位置づけにあるが、今後の重質油のアップグレーディングに対しても更に重要度を増すものと考えられ、その中でゼオライトの果たす役割は大きい。更にエチレン、プロピレン、ブチレン、アロマティックス等の石油化学用原料を製造する多目的プロセスとしての可能性も予測されており、今回報告した ZSM-5 の結果はその一端を示したものである。今後共新しい機能を有するゼオライトの出現が望まれる。

引用文献

- 1) "Knocking Characteristics of Pure Hydrocarbons" ASTM, STP No. 225 (1958)

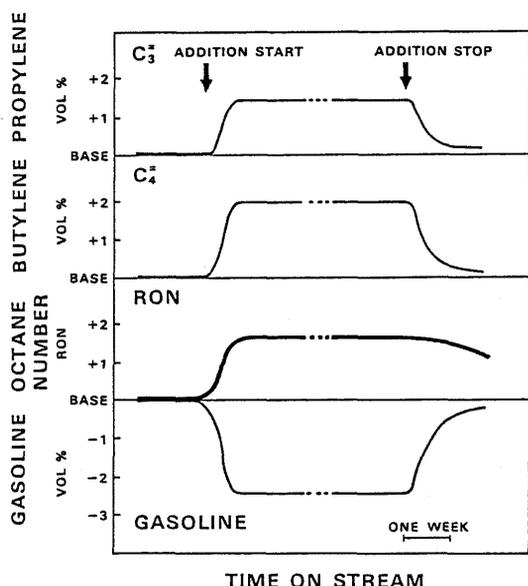


図 4 ZSM-5 COMMERCIAL PERFORMANCE
CCIC'S OCTUP was used as ADDITIVE

- 2) 西村, ゼオライト, **1**(3), 1(1984)
- 3) 増田, ゼオライト, **4**(2), 12(1987)
- 4) L. A. Pine et al., *J. Catal.*, **85**, 466 (1984)
- 5) J. W. Roelofsen et al. in Proc. 7th Int. Conf. Zeolite Tokyo, 337 (1986)
- 6) R. A. Corbett, *Oil Gas J.*, **84**(41) 55 (1986)
- 7) 富永博夫編, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエ
ンティフィック(1987)
- 8) N. Y. Chen et al., *Oil Gas J.*, 6 (1977)
- 9) 松本, 井田, 触媒化成技報, **4**(2), 3(1986)
- 10) Technical Information From Mobil Research and
Development Corp.
- 11) A. G. Ashton et al., *Catalysis by Acids and Bases*,
ed. B. Imelik, p 101, Elsevier, (1985)
- 12) W. O. Haag et al. in Proc. 7th Int. Conf. Zeolite
Tokyo, 677 (1986)