

FCA (流動接触芳香族製造) プロセスの開発

中央技術研究所 先端領域研究所
新規プロセスグループ

いわさ やすゆき
岩佐 泰之



中央技術研究所 技術戦略室
技術戦略総括グループ

やながわ しんいちろう
柳川 真一郎



1. はじめに

FCA (Fluid Catalytic Aromaforming; 流動接触芳香族製造) プロセスとは、FCC (Fluid Catalytic Cracking: 流動接触分解) 装置から副生する LCO (Light Cycle Oil: 分解軽油) を原料に、有用な基礎化学品である BTX (ベンゼン、トルエン、キシレン類) を高効率に製造することを目指したプロセスであり、当社と千代田化工建設株式会社が共同で開発を進めている。

FCA プロセスでは、反応形式に流動床を採用し、ゼオライトを含む独自の流動床触媒を用いて BTX に転換することを目指している^{1), 2)}。本稿では FCA プロセスの開発に対する取り組みについて紹介する。

2. 技術開発の背景

我が国の石油産業を取り巻く環境は、省エネ・省燃費技術の進歩等により石油需要が減少する一方、重質油から軽質油へ需要構造がシフトしている。石油精製における重質油の代表的な処理プロセスとして FCC が挙げられる。FCC は重質油から主にガソリンを製造するプロセスであるが、この際 LCO が 25 % 程度副生する。この LCO は、沸点範囲としては灯軽油留分に相当するが、芳香族含有量が多いためセタン価が低く、品質面から軽油基材としては適さない。そのため、LCO は主に重油基材として利用されており、将来、より一層重油需要が減少した際には余剰となることが懸念され、効率的な利用方法が検討されている。

一方で、ベンゼン、パラキシレンをはじめとする芳香族製品などの基礎化学品は、アジアを中心に今後も需要が伸びることが見込まれている。そのため、重油基材である LCO から、より付加価値の高い基礎化学品である BTX を製造できるプロセスが開発されればその価値は大きい。

LCO から BTX に転換する従来技術としては、水素化分解プロセスで重質ナフサ留分に転換した後に、得られた重質ナフサ留分を接触改質装置にかける方法などが知られている。しかし、このような方法では、高圧の水素を多量に消費する上に、得られる BTX 収率が、必ずしも十分でないなどの課題があった。

これらの課題を解決するために、反応器内に水素を導入せず高効率に BTX を製造できる新たな独自のプロセス開発に取り組むこととした (図 1)。

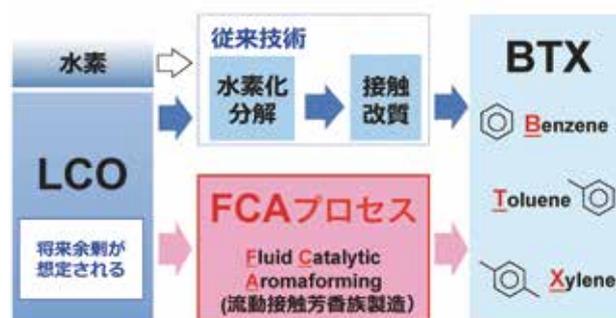


図1 従来技術と FCA プロセス

3. FCA プロセスの概要

FCA プロセスの原料としては、上述のとおり主に LCO を想定している。ただし、LCO 以外の原料でも灯軽油留分 (他装置からの分解軽油を含む) であれば利用可能である。また、必要に応じて、LCO のカット範囲の最適化や、あらかじめ部分的に水素化前処理を実施することが望ましいケースもある。

ここで LCO の特徴を改めて示す。FCC の分解副生物であることから芳香族含有量が非常に高いことが特徴であり、70-80% 程度含まれている。特に 1 環芳香族 (アルキルベンゼン類、ナフテノベンゼン類)、2 環芳香族 (アルキルナフタレン類) が多く含まれる。その他に、飽和炭化水素やオレフィン分などの非芳香族化合物も一定量含まれている。

FCA プロセスでは、LCO 中に含まれる各化合物から図 2 に示すような効率的に BTX に転換することを目指している。

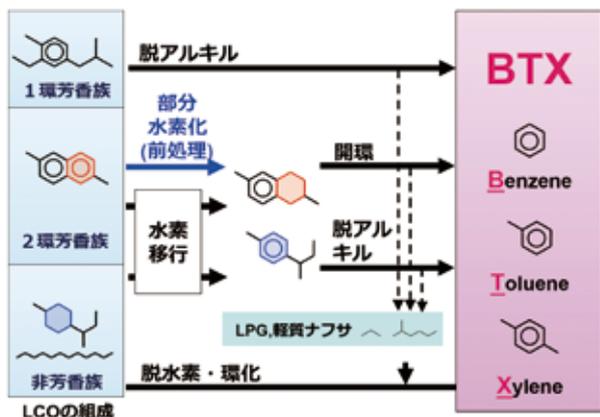


図2 FCAプロセスにおける反応設計

すなわち、原料油と触媒が接触することによって、アルキルベンゼン類の脱アルキル反応、ナフテノベンゼン類の開環反応、飽和炭化水素やオレフィン分など非芳香族(パラフィンやナフテン)の脱水素・環化反応などにより、それぞれの化合物から効率的にBTXに転換させ、さらに上記反応の進行過程で副生するLPG(液化石油ガス)並びに軽質ナフサからも、脱水素・環化反応によりBTXに転換することを目指している。

2環芳香族については、飽和炭化水素との間で進行する水素移行反応を積極的に活用して、2環芳香族からもBTXに転換することを目指している。また、必要に応じて原料をあらかじめ部分的に水素化前処理し、2環芳香族をナフテノベンゼンに転換しておくことも可能である。

このような複数の反応を同時にかつ効率的に行うために、触媒、反応条件をそれぞれ適切に設計・制御する必要がある。触媒としては、ゼオライトを主成分とする活性成分が有効であることを見出したが、FCAで進行する各種反応は、いわゆる水素化分解とは異なり、反応器内に水素を導入せず反応させることから反応中にコークが生成しやすく、それにより触媒がコーク被毒されやすい。

そこで、反応形式を検討し、一般的な固定床反応器ではなく、循環流動床型反応器を採用することとした。反応形式を循環流動床とすることで、触媒を常時再生しながら反応することが可能となり、触媒のコーク被毒の問題を解消することができる。

FCAプロセスで得られる生成物はBTXの他、水素を含むメタンやエタンなどの軽質ガス、LPG、BTXより重質な灯軽油留分およびコークとなる。水素化分解プロセスとは異なり、一定量の水素が生成する点の特徴であるといえる。FCAプロセスにおける想定収率を表1に示す。従来技術では20%前後のBTX収率であるのに対し、FCAプロセスではより高収率にてBTXが製造されることが見込まれる。プロセスの回収系には、これらの各生成物を効率的に回収可能な工程が組み込まれる。

表1 FCAプロセスの想定収率

生成物	収率, mass%
軽質ガス(水素含む)	5~20
LPG	5~20
BTX	30~35
灯軽油留分	30~45
コーク	3~7

4. FCAプロセスの開発

本プロセスは、現在実用化に向けた検討を進めている。技術開発の課題とその解決に向けた取り組みのいくつかを紹介する。

4.1 原料油の詳細組成構造解析

FCAプロセスでは、図2に記載した各種反応を効率的に進行させるために、適切な触媒設計や反応条件選定が必要となるが、そのためには原料油組成を詳細に把握する必要があった。通常、石油精製における各種検討においては、留分ごとの性状等は把握するが、化学構造まで詳細に解析する事例は多くない。

そこで、LCO中の化合物タイプを詳細に分析する手法として、2次元ガスクロマトグラフ分析法を確立した。2次元ガスクロマトグラフ分析装置ではタイプの異なる2つのカラムを用いることで、例えば沸点ごとの分離と極性ごとの分離を同時に行うことが可能となる。その結果、従来のガスクロマトグラフでは重なってしまっていたピーク分離が容易となり、より簡便にかつ詳細に組成の把握が可能となる。

2次元ガスクロマトグラフ分析装置でLCOを分析した結果を図3に示す。図中、下方向に沸点順、右方向に極性順に化合物が分離されており、LCO中の各化合物タイプが、おおむね良好に分離されていることがわかる。これらの検討を重ねることで、LCOの分子組成を定量的に解析する手法を確立し、詳細組成分析結果に基づき、図2に示す反応設計を実現するための触媒開発や反応条件設計に反映させた。

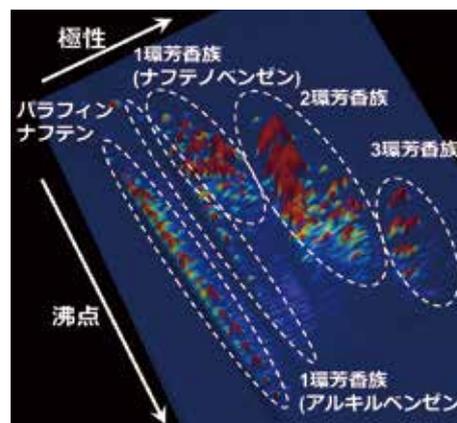


図3 LCOの2次元ガスクロマトグラフ

4.2 流動床技術の開発

流動床とは気化した原料などの流体により触媒粒子を流動化させながら反応させる反応形式である。FCA プロセスで採用する循環流動床の概念図を図4に示す。

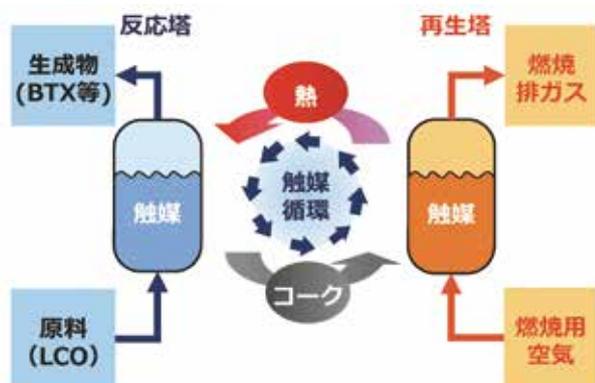


図4 FCAにおける循環流動床概念図

原料であるLCOが反応塔内に導入されると、気化した原料により、触媒は流動化され、同時に原料と触媒が接触することで反応が進行する。反応が進行すると、BTXを含む各生成物が得られるが、一方で触媒上には徐々にコークが堆積し、反応性が低下する。

そこで、コークが堆積した触媒を再生塔に移送し、再生塔内に空気を送り込むことによりコークを燃焼させ、触媒を再生する。再生された触媒は再び反応塔内に供給され、反応に用いられる。こうした触媒循環を繰り返すことで、常に再生された触媒により反応を行うことが可能となる。この際再生塔でのコーク燃焼によって触媒自身が加熱されるため、コーク燃焼は反応塔内への熱源供給という面でも役割を果たす。

次に反応塔の流動状態の模式図を図5に示す。一概に流動床といっても、流動床反応塔内では、流体（ここでは気化した原料並びに生成物）のガス線速度によって、触媒の流動状態は大きく異なる^{3),4)}。ガス線速度の変化に応じて、図5に示すような流動状態に変化する。

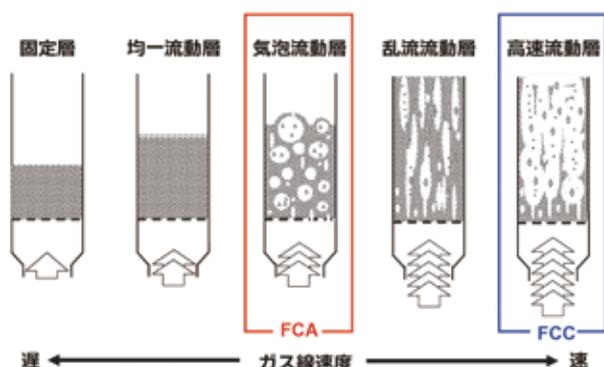


図5 ガス線速度に対する流動状態

石油精製における代表的な流動床プロセスであるFCCでは主に高速流動層(ライザークラッキング)にて反応を行

うが、FCAプロセスの場合はFCCにて副生するLCOが原料であることもあり、FCCに比べ原料油と触媒との接触時間をより長くする必要があり、そのため、反応塔の高さを実用的な高さにするためには、ガス線速度を遅くする必要があり、気泡流動層(ベッドクラッキング)型の反応器を想定している。気泡流動層の流動状態を模式的に観察した結果を図6に示す。



図6 気泡流動層の流動状態観察

流動床で反応を行うためには、触媒においても流動状態で使用可能な性能を有することが要求される。FCAプロセスで用いられる触媒は、図2に示す各種反応を効率的に行うことができるように設計されたゼオライト等の成分を主成分とし、成型に必要な助剤(バインダー等)とともに噴霧乾燥させることで流動床触媒を製作する。ある一定範囲に制御された粒径を持つよう微粉状に加工成型された触媒であり、反応活性と合わせて流動性や耐摩耗性などが考慮されている。開発触媒を用いることで、コーク生成量を熱バランスが取れるレベルに抑えながら、BTX収率を高めることが可能となる。

開発したFCA触媒を用いて、触媒循環に関する検証や、気泡流動層状態で反応評価を行うため、ベンチスケールの評価装置を製作し、各種評価を実施している。評価装置の全景を図7に示す。評価装置の高さは約7m、0.3BD処理相当の評価装置である。



図7 循環流動床評価装置

循環流動床評価装置の概略フローを図8に示す。反応塔、再生塔、ストリッパー等により構成されている。反応塔では酸化した原料油によって触媒を流動させると同時に原料油と触媒が接触し反応が進行する。触媒は反応塔上部からストリッパーに移送され、触媒上の生成油を取り除いた後、再生塔に移送される。再生塔では空気によって触媒を流動化させつつ触媒上のコークを燃焼し、再生された触媒は反応塔へと戻っていく。

装置運転に際しては、各部の圧力バランスをとることが重要であり、装置に設けたスライドバルブの開度を変えると同時に差圧を適切に制御することで、安定的な触媒循環を保つとともに触媒循環量を適正化することができる。

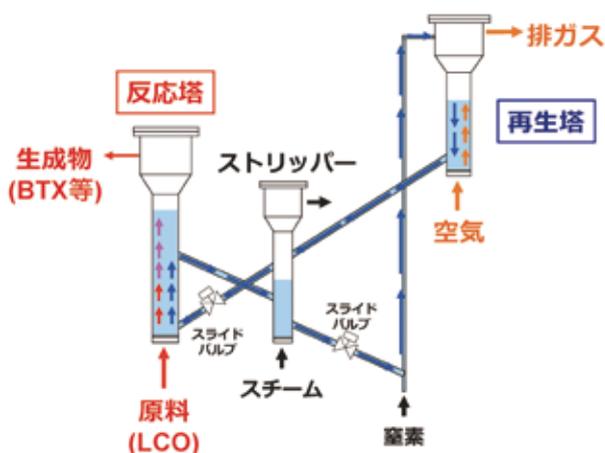


図8 循環流動床評価装置 概略フロー

循環流動床評価装置において、原料を反応塔に通油した状態で、触媒を安定循環させ、各塔の層高が安定した時点での圧力バランスを測定した結果を図9に示す。触媒の流動化によって静圧がかかり、触媒が上から下に流れるに伴って圧力が上昇するとともに、流路が狭い箇所(スライドバルブなど)では差圧が生じることで、系内全体がバランスして、触媒が安定して循環していることが確認された。

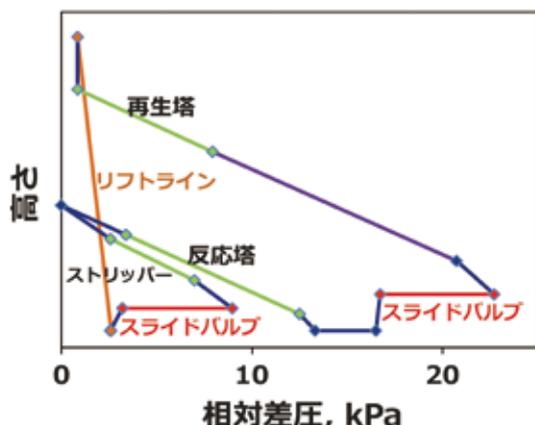


図9 触媒循環時における系内の圧力バランス

これまでに本装置を用いて、触媒の流動性試験、安定した触媒循環の確立を含む反応評価技術の開発、各種反応条件等の検討を実施しており、さらなるBTX取率向上に向けて検討を重ねている。

5. おわりに

本稿で紹介したFCAプロセスは、将来余剰が見込まれるLCOから、独自の触媒と循環流動床技術を活用することで、高効率にBTXを製造するプロセスである。現在は開発過程にあるが、早期の技術完成ならびに商業化を目指して、今後も開発を継続していく。

謝辞

本技術の研究は経済産業省の補助金により、一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している「重質油等高度対応処理技術開発」事業の一環として行われたものである。ここに感謝申し上げる。

— 引用文献 —

- 1) 柳川真一郎, 小林正英, ゼオライト, 31, (2), 52 (2014)
- 2) 柳川真一郎, ペトロテック, 37, (9), (2014)
- 3) 鞭巖, 森滋勝, 堀尾正朝, “流動層の反応工学”, 1 (1984) 培風館.
- 4) 池田米一, “流動層プロセス開発ノート”, 3 (2007) 化学工業社.