

# FCA (流動接触芳香族製造) プロセスの開発 第2報

中央技術研究所 先進エネルギー研究所 新規プロセスグループ 伊田 領二



## 1. はじめに

FCA (Fluid Catalytic Aromaforming: 流動接触芳香族製造) プロセスは、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) を原料とし、高付加価値な基礎化学品である BTX (Benzene, Toluene, Xylene: ベンゼン、トルエン、キシレン類) を製造するプロセスであり、当社と千代田化工建設株式会社が共同で開発を行っている。

FCA プロセス開発の取り組みについて、以前本誌で概要を紹介しているが<sup>1)</sup>、本報では、前報の内容を一部振り返りながら、研究開発の進捗状況を紹介する。

## 2. 研究開発の背景・目的

我が国の石油産業においては、省エネ・省燃費技術の進歩や、人口減少等を理由に石油需要が減少しており、中でも重油の需要減少は著しい。一方、エネルギー供給構造高度化法などを背景とし、残油処理装置は今後も高稼働を維持すると予想される。したがって、残油処理装置から併産される重油留分の有効利用が喫緊の課題である。

残油処理装置には様々な種類があるが、代表例として FCC 装置が挙げられる。FCC 装置は、減圧軽油などの重油留分からガソリンを生産する装置であり、現在国内外にて数多くの装置が稼働している。FCC 装置により、原料油に対し約 40% のガソリンを製造することが可能であるが、この際 LCO が 25% 程度副生する。

LCO の沸点範囲は軽油相当であるものの、FCC での反応で残存する多環芳香族を多く含むため、軽油としては低品位である。そのため、直留軽油との混合により軽油として製品化する場合、LCO の混合量増加に伴い製品性状が悪化することから、混合量に限界がある。LCO は、現在主に重油基材に使用されており(図 1)、更なる重油の需要減少が見込まれる将来、余剰が懸念されている。

一方、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石油化学品は、アジアを中心に今後も需要が伸びることが予想されている。

したがって、今後余剰が見込まれる LCO から石油化学品を製造し、重油の余剰解消・低品位留分の高付加価値

化に資することを目的とし、本プロセスの開発を進めている。

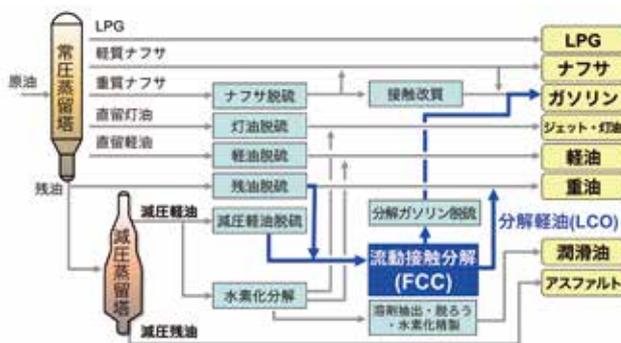


図 1 代表的な石油精製フロー

## 3. LCO の詳細組成分析

LCO を効率的に BTX へ変換する反応を設計するためには、LCO の詳細組成の把握が必要である。従来の石油留分の分析は、一般性状分析やタイプ別分析が主な分析手法であり、原料油を分子レベルで把握することはできない。また、一般的なガスクロマトグラフ法 (GC) を用いて LCO 中の化合物を同定・定量しようとしても、LCO を構成する分子種が多くピーク同士が重なってしまうため、正確な分析が困難であった。

そこで、2 次元 GC を用いた LCO 詳細組成分析法を確立し、LCO の組成を分子レベルで把握することを可能とした<sup>2)</sup>。LCO の 2 次元 GC 分析結果を図 2 に示す。

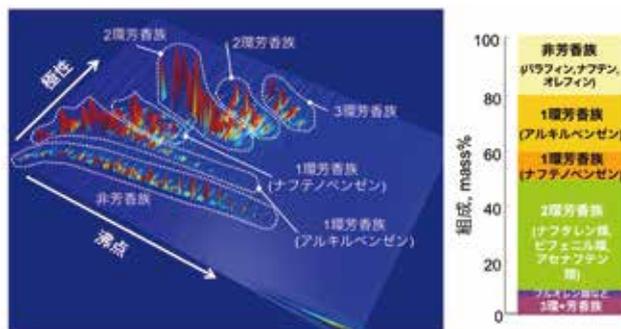


図 2 LCO の 2 次元 GC スペクトルと詳細組成分析結果

一般的な GC 分析では、沸点もしくは極性のいずれか一方を利用して化合物を分離するが、2次元 GC においては、沸点と極性の両方を利用して化合物を分離することが可能である。分析の結果、LCO には、多環芳香族の中でもナフタレン骨格やビフェニル骨格などを有する 2 環芳香族の含有量が特に多いことが明らかとなった。

#### 4. FCA プロセスのコンセプト

##### 4.1 反応設計

LCO から BTX を製造する技術は従来から知られている。すなわち、LCO を水素化分解した後に、得られた重質ナフサ留分を接触改質装置へ供することで BTX へ変換することが可能である。しかし、BTX 収率は 2 段階で約 20% と必ずしも高い収率ではない。水素化分解の工程で重質ナフサ留分以外にも様々な留分が生成することが主な理由である。そこで、FCA プロセスの開発にあたっては、より高収率で BTX を製造することを目指している (図 3)。

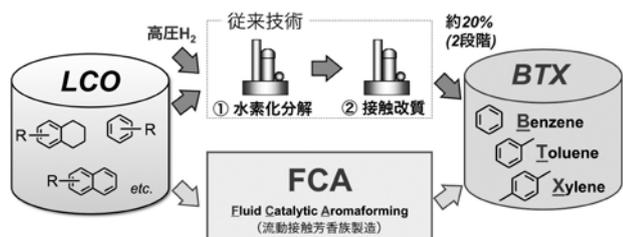


図 3 従来技術と FCA プロセスの比較

高効率な BTX 製造を達成するため、詳細組成分析より明らかになった LCO 中の各化合物を効率的に BTX へ転換できるような反応を設計した (図 4)。具体的には、アルキルベンゼンは側鎖の分解により、ナフテノベンゼンはナフテン環の開環とそれに続く分解により、ナフタレン類はナフテンからの水素移行反応の後に開環・分解することにより、化合物が持つ芳香環を活用しながら BTX へ転換できると考えた。また、芳香環を持たない飽和炭化水素や反応の過程で生じる軽質ナフサ、LPG についても、脱水素環化を駆使して BTX への転換を狙った。なお、BTX への転換反応時に外部から水素を供給しないこととした。

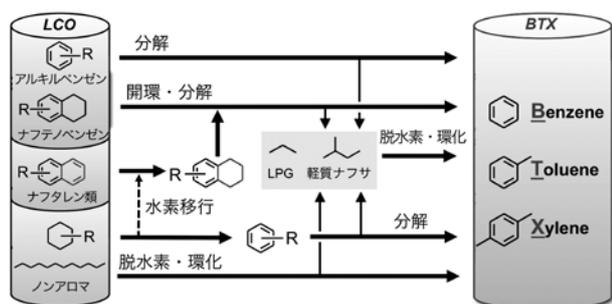


図 4 FCA プロセスの反応設計

図 4 に示した狙いの反応を行うために重要な要素となるのが触媒である。活性成分として、我々はゼオライトに着目した。ただし、FCA においては、反応時に水素を共存させないことから、わずか数十分で触媒上にコークが堆積してしまうため、触媒のコーク劣化抑制が課題となる。

##### 4.2 反応形式

触媒のコーク劣化への対応策として、触媒上のコークを燃焼除去し触媒活性を回復する方法が知られている。そこで、触媒を連続的に再生するため、FCC にも使われる循環流動床プロセスを FCA の反応形式に採用した (図 5)。反応後の触媒を再生塔へ移送し、コークを燃焼除去し、反応塔へ戻す操作を連続させることで、活性を保ちながら運転することが可能になる。同時に、再生時に生じる燃焼熱は反応に必要な熱として利用することができる。

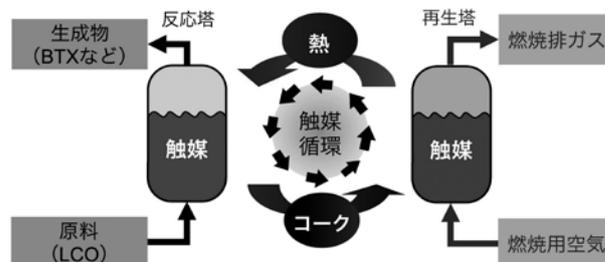


図 5 循環流動床プロセスの概要

ただし、FCA は FCC と全く同様のプロセスとはならない。FCC では一般に高速流動層と呼ばれる流動状態で反応を行っており、触媒と気化した原料の接触時間は 2 ~ 3 秒程度である。一方、FCA では、FCC の分解生成物である LCO をさらに分解させるため、より長い接触時間が必要になる。図 6 に示すように、FCC の反応器を太くしていくと、原料が反応器を通過する速度が遅くなるため、触媒との接触時間が長くなっていく。その際、流動した触媒の中を気泡となった原料が通過する状態となり、この状態を気泡流動層という。我々は、FCA の流動状態を気泡流動層とすることで、反応に必要な接触時間を確保することとした。

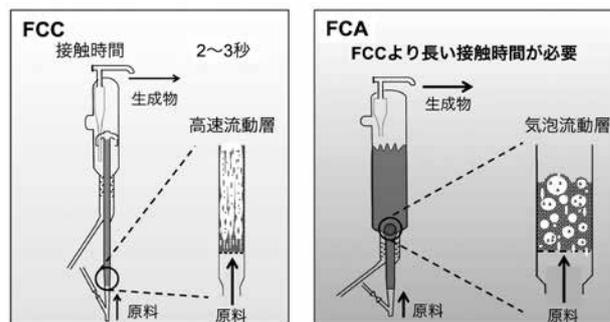


図 6 FCC と FCA の流動状態の違い

## 5. BTX 収率向上に向けた検討

### 5.1 設計した反応の確認

図4に示した通りの反応が、各化合物から進行することを確認するため、化合物の構造ごとにモデル原料を設定し、試薬を用いて反応評価を行った。なお、本評価においては固定床反応装置を用いた。結果の一部を図7に示す。

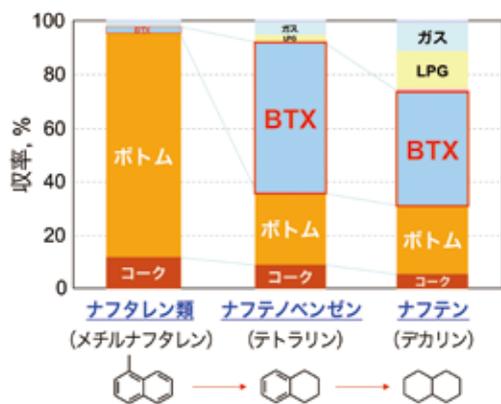


図7 モデル原料の反応評価結果

ナフタレン類の反応では、予想通り、単独ではほとんどBTXへ転換せず、かつコーク生成量が多いことが明らかになった。一方で、ナフタレン類を部分水素化したナフテノベンゼンではBTX収率が飛躍的に向上した。一方、更に水素化を進めたナフテンではナフテノベンゼンよりもBTX収率が低下し、ガス・LPG収率が高くなるという知見が得られた。

この結果から、BTX収率を向上させるには、LCO中に特に多く含まれる多環芳香族を減らし、ナフテノベンゼンを増やすことが効果的であることが明らかになった。そして、その手段として、LCOの蒸留性状の調整や、LCOの水素化前処理が考えられた(図8)。これらの操作は必須ではないが、本報では水素化前処理の検討について紹介する。



図8 FCAにとって好ましい原料組成への調整

### 5.2 LCOの水素化前処理検討

ナフタレン類の水素化では、一段階目の水素化反応(図9中、1stと表記)に反応平衡が存在する。一般的な水素化脱硫触媒を用いる際には、二段階目の水素化反応(図9中、2ndと表記)の間の反応平衡は無視することができる<sup>3)</sup>。

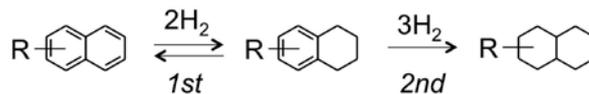


図9 ナフタレン類の水素化反応

ナフタレン水素化の平衡計算によれば、低温ほど平衡状態が生成物側に偏るため、その平衡状態に到達する速度を確保すれば、反応温度の低温化によりナフタレンを低減でき、同時に競合する二段階目の水素化反応の進行を抑えることも可能であると想定した。

反応温度、反応圧力を最適化した結果を図10に示す。図10は、LCOおよび水素化LCOのHPLC分析の結果であり、ナフテンは飽和分に、ナフテノベンゼンは1環芳香族に、ナフタレン類は2環芳香族に帰属される。

反応前後の組成を比較すると、2環芳香族、3環以上の芳香環を持つ化合物(図10中、>3環芳香族と表記)が減少し、1環芳香族が大きく増加していることが分かる。このことは、水素化により多環芳香族が減少し、ナフテノベンゼンが生成していることを示している。

また、水素化後の飽和分の値は水素化前に比べ増加しているが、水素化前の組成における飽和分とオレフィンの合計値が、水素化後の飽和分の値とほぼ一致していることから、水素化によって増加した飽和分のほとんどは、オレフィンが水素化された化合物であり、ナフテノベンゼンの水素化によるナフテン生成は進行していないことが分かる。

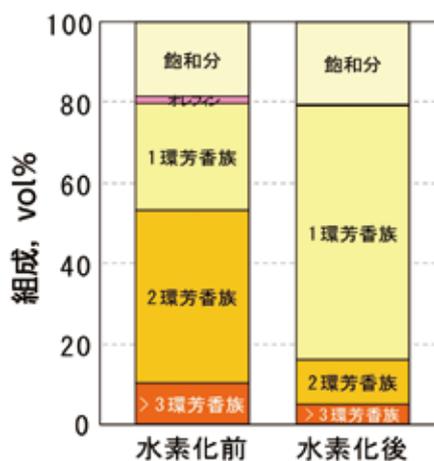


図10 LCO水素化前後の組成変化

### 5.3 循環流動床特有の反応条件の最適化

製作した循環流動床評価装置の簡易フローを図11に示す。反応器に気化させた原料をフィードし、触媒と反応させ、生成物を回収し、各種分析を実施する。反応後の触媒は、ストリッパで油分を除去して再生塔へ移送し、再生した触媒を反応塔へ戻し、再び原料と反応させる装置構成とした。

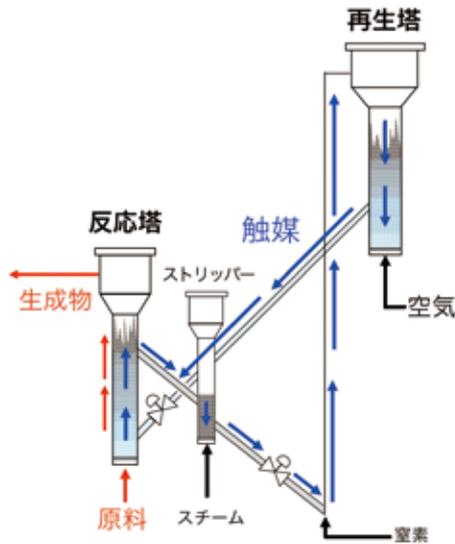


図 11 循環流動床評価装置の簡易フロー

循環流動床においては、触媒と原料の接触時間や、反応塔と再生塔間の触媒循環量を任意で選択することが可能である。これらは、循環流動床特有の操作因子であると言える。本項では、接触時間、触媒循環量の検討結果について紹介する。

原料と触媒の接触時間を長くするほど、各反応は進行していくため、生成物の収率も変化していく。BTX 生成に寄与する反応が進めば、BTX 収率は向上するが、重質化やコーク化などの副反応も進行していくため、適切な接触時間を選定する必要がある。

検討開始時の反応評価結果を図 12 に示す。接触時間比 =1(ベース)では、BTX 収率は 27vol%であったが、コーク収率が非常に高く、実用化に近付けるためにはコーク収率の低減が必須であることが分かった。そこで、接触時間を短くして最適化を図ったところ、狙い通りコーク収率を大幅に減少させることができた。その際、BTX 収率は減少しないことも明らかになった。ベースの接触時間では、過度な重質化・コーク化が進行してしまったと考えられた。



図 12 接触時間が収率に与える影響

続いて、触媒循環量を変化させた際の収率変化を図 13 に示す。触媒循環量を多くしていくと、反応塔内の再生触媒の割合が増えていくため、触媒活性が高くなり生成物収率も変化する。図 13 の結果から、BTX 収率を最大化するためには適切な触媒循環量が存在することが実験的に確かめられた。一方、コーク収率は触媒循環量が多いほど高い結果となった。触媒循環量が多いほど BTX 生成に寄与する反応の速度も向上するが、副反応の速度も向上するため、結果として重質化反応が促進した結果と考察している。

前述の循環流動床特有の反応条件の最適化や、5.2 で述べた LCO 水素化前処理などの手法を組み合わせ、現時点で、BTX 収率を検討開始時の 27vol% から 32vol% にまで大きく向上させるに至っている (図 14)。



図 13 触媒循環量が収率に与える影響

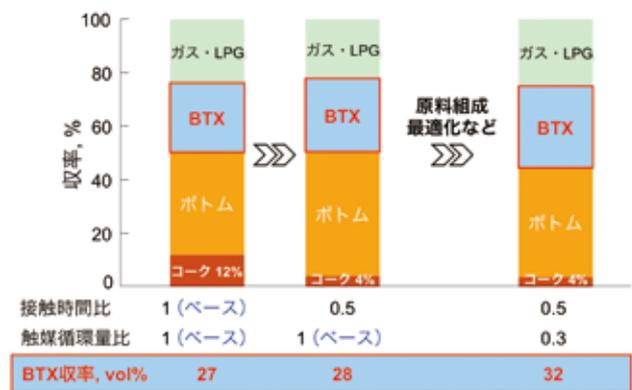


図 14 BTX 収率向上検討の進捗状況

## 6. 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。今後

はBTX収率の向上、スケールアップ検討等を実施し、早期の技術完成を目指していく。

#### 謝辞

本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ます。

#### － 参考文献 －

- 1) 岩佐泰之, 柳川真一郎; ENEOS Technical Review, 57巻1号 (2015)
- 2) 柳川真一郎; 石油学会第63回研究発表会予稿集 (2014)
- 3) Shinya Ishigaki, Shigeo Goto; *J. Chem. Eng. Jpn.*, 27, 309 (1994)