

(鹿大院 理工) ○(正)筒井俊雄*(学)植田靖宏*(学)梶島治樹*(正)伊地知和也

1. 緒言

今後のエネルギー問題への対策として、石油資源のノーブルユース、効率的活用が挙げられ、従来よりオクタン価の高いガソリン基材を高収率、高選択率に製造できる新たな反応技術の開発が必要である。

本研究では、オクタン価向上とガソリン収率増大をともに実現する FCC 反応技術を開発するために、種々のゼオライトの反応性を調べることを目的とする。特に、高オクタン価成分を生成させる分解反応、水素移行反応、骨格異性化反応の素反応に着目し、各種ゼオライトが FCC 反応場でこれらの素反応をいかに進行させて、どのような組成と収率のガソリン留分を与えるか、すなわち、ゼオライトが示す FCC 反応性について検討を行う。また、FCC 触媒としてのゼオライトの反応特性を評価する手法の確立も試みる。

2. 実験

反応装置は、内径14mm、長さ360mmのステンレス管からなる固定層流通式反応装置を用いた。原料は触媒を充填させた反応管上部から供給し、生成物は反応管下部に取り付けたガラスレシーバ(液状成分)とテドラバッグ(ガス状成分)を用いて回収した。

実験条件は、反応温度 450°C、原料ペーパーの接触時間 0.9s、cat/oil 2.6~2.9g/g、触媒量 5g で行った。Table 1 に使用したゼオライトを示す。ただし、FCC 平衡触媒はゼオライト含量を考慮して3倍量使用した。以下、触媒名の表記は(触媒略表記)-(Si/Al 比)とする。

Table 1 Zeolites used for reaction

触媒名	略表記	Si/Al (原子比)
ZSM-5	MFI	27, 140
Y型	Y	2.8
USY型	USY	40
FCC平衡触媒	FCC-E	—
ベータ	BEA	18, 250
モルデナイト	MOR	9, 15, 120
SAPO-11	AEL	Si:P:Al=0.13:0.89:1
フェリエライト	FER	11.7
シリカ	SL	-

生成物分析は、ガス状生成物は GC-TCD、GC-FID、液状生成物は GC-FID を用いて分析した。生成物の同定は GC-MS を用いた。

オクタン価はガソリン組成に基づき、ASTM による純物質のオクタン価と体積割合の積の総和で求めた(全成分加算法と、代表成分のみ純物質オクタン価を用いる簡便法を使用)。

3. 結果と考察

3.1 各種ゼオライトの反応性

各ゼオライトは、それらの分解性と水素移行性に着目し、反応性から大別して I 型(分解性大)、II 型(中間)、III 型(水素移行性大)の3種類に分類された。

III 型(MFI-140)の反応温度を 300~450°Cとして芳

香族の収率変化を調べた結果、次に示す反応経路が考えられた。原料はオレフィンであるため、まず、原料または分解オレフィンの環化によりナフテンが生成し、次にナフテンとオレフィンによる水素移行反応が生じ、その結果パラフィンと芳香族が生成したものと考えられる。ここで芳香族生成にはナフテンの脱水素も考えられるが、水素バランスをとると生成水素量は芳香族生成に必要な量の 1/3 から 1/10 と微量であるため、本反応では水素移行によって芳香族が生成していると考えられる。

FCC 反応では分解反応・異性化反応・水素移行反応が重要な役割を担っていると考えられるので、それらの相対的な寄与を調べた。分解活性の強さを C3,C4 収率で、異性化活性を分岐オレフィン・パラフィン収率の和で、水素移行活性を芳香族収率で表し、Fig.1 のように各ゼオライトによる分岐オレフィン・パラフィン/C3+C4(異性化と分解の比)と芳香族/C3+C4(水素移行と分解の比)をプロットした。このプロットで、原点を通る直線の傾きが小さくなるほど水素移行性が高く、傾きが大きいものは水素移行性が低い。また、原点に近くなるほど分解が強く、C3、C4 成分が多くなることを示している。

今後、さらに Fig.1 に各ゼオライトの酸強度、酸量、細孔径、細孔構造などの影響を加えることで、FCC 触媒としてのゼオライトの反応特性を総合的に評価する手法が確立できると思われる。

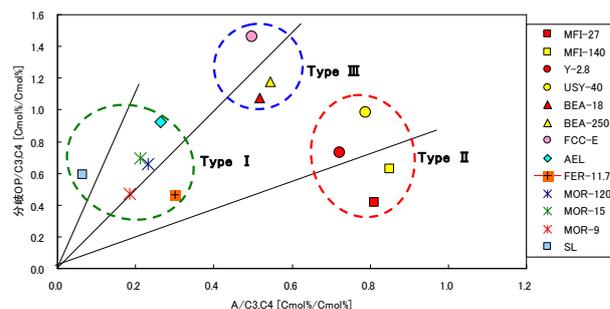


Fig.1 Evaluation of Catalytic Cracking Reactivity of Zeolites

3.2 オクタン価とガソリン収率

オクタン価(RON)は I 型と II 型で高く、III 型は低い傾向を示した。ガソリン収率は I 型が最も低く、次いで III 型であり II 型が高収率を示した。

4. 結言

ゼオライトの反応性を 1-ドデセンの接触分解で検討し、水素移行性の強さから I 型、II 型、III 型に分類できた。FCC 触媒に比べ I 型と III 型はオクタン価が増大したが、ガソリン収率は III 型を用いたとき増大した。

(本研究は経済産業省の補助金による財団法人石油産業活性化センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。)

* tsutsui@cen.kagoshima-u.ac.jp