

## 1-2 接触改質触媒

接触改質触媒プロセスは重要な石油精製プロセスの一つであり、主に原油の蒸留から得られた直留ナフサ (IBP 80~100°C、EP 160~180°Cの重質ナフサ) を原料として、触媒を使用し高オクタン価の芳香族を多量に含むガソリンを製造する技術である。得られる改質ガソリン (C5~C10 留分) は自動車燃料としての利用のほか、石油化学原料としての芳香族留分 (BTX) を製造するための技術としても利用される。また、多量に副生する水素は水素化脱硫や水素化分解用などの安価な水素源としても利用されている。

接触改質触媒は、1930年代半ばスタンダードオイルのハイドロフォーミング・プロセスに利用したモリブデン・アルミナ系触媒が最初に商業化されたが、触媒寿命が短いなどの問題で普及するには至らなかった。1949年 UOP 社によって多孔質アルミナ担体に Pt を高分散担持させ優れた性能を有するプラットフォーム触媒が開発され急速な普及を遂げた。その後、1967年に Pt/Re バイメタル触媒が開発されて以降、更に長寿命、高選択性を追求した Re の他に Sn、Ge、Ir などの第2成分或いはこれらを組み合わせたマルチメタリック触媒が開発された。

改質触媒反応は、Pt の有する金属活性機能と塩素を付与した多孔質アルミナによる酸活性機能の複合によるいわゆる二元機能触媒反応として知られている。ナフサ留分に含まれるナフテンは容易に脱水素され芳香族となり、パラフィンも脱水素、異性化、環化脱水素などを経て芳香族に転移される。この際副反応としての水素化分解により C4 マイナス留分の生成によるガソリン収率の低下を引き起こす。

商業用改質反応条件は、一般に温度およそ 500°C で、90~105 リサーチ・オクタン価 (RON) の ガソリンを得るよう運転される。高オクタン価の芳香族を高収率で得る為には、熱力学的に低圧、高温条件が好ましいが、触媒上でのコーク生成により急速な触媒性能劣化を助長する。この為反応条件として、脱水素には不利であるが水素加圧下で運転される。

接触改質技術の進歩の過程には、触媒技術の進歩とプロセスの技術革新という歴史的発展があった。商業用プロセスには前述の高性能バイメタリック触媒を利用し、触媒の主要劣化原因であるコーキングした触媒を連続的に再生する連続触媒再生式 (CCR) プラットフォーム・プロセスが 1971 年に登場し飛躍的な発展を遂げた。触媒は反応塔から再生塔を頻りに移動しながら循環するため耐摩耗性の高い球状触媒であり、また再生による性能の回復性と表面積の安定性などの物理性状が要求さ

れる。なお、他のプロセスとして触媒の活性劣化の許容限度まで運転し、その後反応塔内で触媒の再生を行う従来の固定床半再生式リフォーミング・プロセス、或いはスウイング・リアクターを利用し常時再生を行う固定床サイクリック再生式リフォーミング・プロセスなどがある。

(日揮ユニバーサル株式会社)