

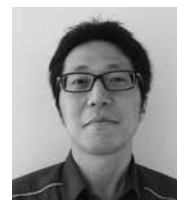
報 文 2

ブタンの脱水素化によるブタジエン製造技術の開発

中央技術研究所
燃料研究所 プロセス・触媒グループ
いわさ やすゆき
岩佐 泰之



中央技術研究所
燃料研究所 パイロット試験グループ
きむら のぶひろ
木村 信啓



1. はじめに

現在、ブタジエンは主にエチレン製造装置から副産されているが、中長期的なブタジエン需要増に対応するために、新たな製造技術を開発している。ブタジエン目的の製造方法としては、ブテンを原料とする酸化脱水素法が知られているが、ブテンは原料として十分に確保することが難しく、原料コストが高い。そこで、製油所や石化工場において燃料用途で使用されている、より安価なブタンを主とする留分から脱水素することによりブタジエンを目的に製造する技術を開発している(図1)。

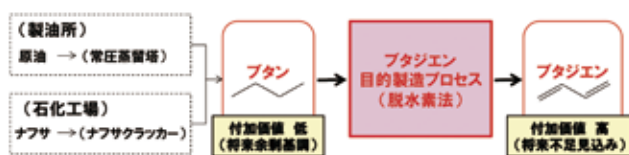


図1 技術開発スキーム

2. 背景

ブタジエンの用途は、主に合成ゴムであり、特に自動車タイヤに使われるスチレン・ブタジエンゴム等は、世界的な自動車需要の伸びに伴い、今後も需要増加が見込まれる。

ブタジエンは、現状ほぼすべてがナフサを原料とするエチレン製造装置(ナフサクラッカー)の副生物として製造されている。そのためブタジエン供給は、エチレン製造装置の動向に大きく左右されるが、近年新設されるエチレン製造装置は、世界的にナフサに対し安価な天然ガスやシェールガス中のエタンを原料とするエチレン製造装置(エタンクラッカー)にシフトされつつある。

エチレン製造装置の原料はエタン等にシフトするなど多様化しており、相対的にナフサを原料とするエチレン製造装置の比率が減少傾向にあることから、ブタジエンの需要に比べて供給能力の伸びは相対的に低下し、一時的な市況価格の変動はあるものの、将来的なトレンドにおいて、ブタジエンの需給ギャップは拡大するものと見込まれる。

そのため、中長期的なブタジエン需要を満たすためには、エチレン製造装置からの副生とは異なる、ブタジエン目的

の製造が必要となることを見込まれており、そうした技術開発が世界的にも要求されている。

ブタジエンの目的製造に用いる原料としては、ブタジエンと同じ炭素数4の留分(C4留分)を用いることが最も効率的である。このうちノルマルブタンは蒸気圧調整を目的としたガソリンへのブレンドや、燃料用途としての利用に限定されている。製油所において、副産物であるブタンなどのガス燃料が余剰となると、製油所運転に制約が生じ、原油処理や分解装置の稼働を低下させなければならない環境となる可能性がある。そこで、将来余剰が見込まれるブタンを原料にブタジエンを目的に製造することにより、ブタンの高付加価値化が実現でき、石油のノーブル・ユースを推進することが可能となる。

3. 技術開発の課題

ブタンの脱水素法によりブタジエンを製造する場合、ブタン1分子から2分子の水素を引き抜くため、熱力学的平衡の影響でブタジエン収率が低くなる。そのため、高温、低圧の反応条件として平衡上、ブタジエンを生成しやすくする必要がある。ノルマルブタンを原料とした時の温度および圧力とブタジエンの平衡収率(理論的に最大となるブタジエン収率)との関係を示す(図2)。平衡上、ノルマルブタン100%の原料で20wt%以上のブタジエン収率を得るためには、反応温度を550℃以上とし、かつ圧力を減圧とする必要があることが分かる。特に550℃以上の反応温度で重合しやすいブタジエンを製造する場合、触媒上のコーク生成が顕著となり短時間で触媒活性が低下していくことが想定される。触媒の再生には一定の時間を要するため、工業的な製造を想定すると、1再生サイクルあたり24時間以上の耐久性が必要となる。また、ブタジエン収率が低いと未反応のブタンや一部脱水素されたブテンを高温の反応器へ大量に循環させることとなり、多量のエネルギーを消費する。

従来技術では、1再生サイクルあたりの反応時間は30分程度と短く、またブタジエン収率が15wt%程度であることを考慮し、当社ではブタジエン収率が20wt%以上得られる高活性な脱水素触媒を開発し、反応器の交互再生により長期連続運転可能なプロセスとすることを目標とした。

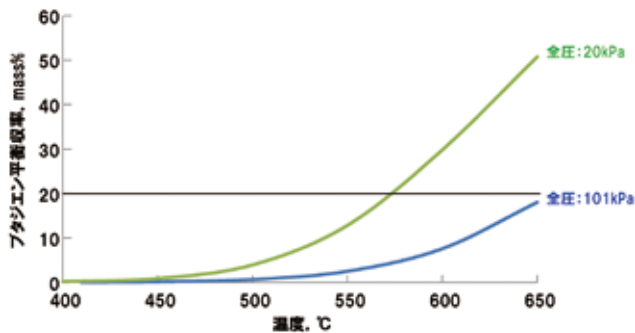


図2 圧力とブタジエン平衡収率の関係

4. ブタジエン製造技術の開発

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 脱水素触媒の開発

パラフィンの脱水素用触媒としては、アルミナベースの担体にクロムを担持したクロム系触媒とアルミナベースの担体に白金 (Pt) とスズ (Sn) を担持した白金 - スズ系触媒が知られている。クロム系触媒は活性低下が早く、短時間で反応器を再生しなければならず、その負荷をプロセス面でカバーしているため、プロセスが複雑になっている。一方、白金 - スズ系触媒では、スチームを共存可能なためクロム系触媒と比べ、活性低下はやや遅い。反応器の交互再生により長期連続運転可能なプロセスとするためには、白金 - スズ系触媒が好適であると考え、白金 - スズ系触媒をベース触媒として改良することとした。

脱水素触媒の反応評価には、ブタジエン製造ベンチ装置 (図3) や、小スケールの固定床流通式反応装置を用いて行った。



図3 ブタジエン製造ベンチ装置の外観

脱水素触媒の活性を高めるために、触媒上の白金量を固定し、スズの担持量を変えた触媒を試作し、評価を実施した。その結果、特定のスズ担持量の時にブタンの脱水素活性が高いことが分かった。一方で、スズ担持量が

多くなりすぎると、活性が低くなることが分かった (図4)。ところが、スズ担持量の多い触媒にブテンを反応させたところ、反応開始から6時間が経過してもほとんど劣化がないことが分かった。また、ブテンを原料とした場合には、スズ担持量が少ないほど劣化が早かった (図5)。このように、スズ担持量を変えることで、ブタン脱水素、ブテン脱水素への反応性が変わることを見出した。

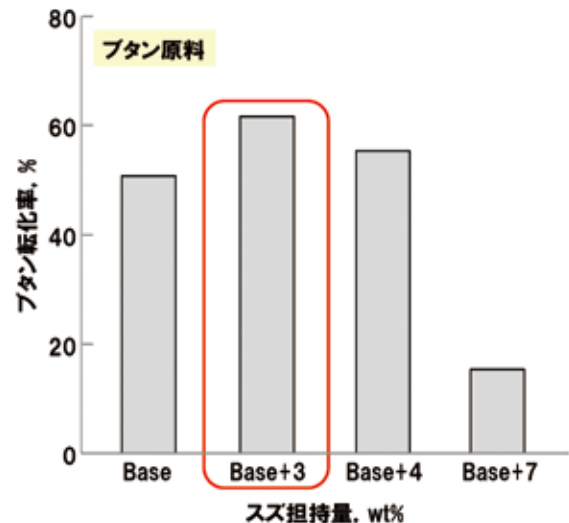


図4 スズ担持量とブタン転化率の関係 (ブタン原料)

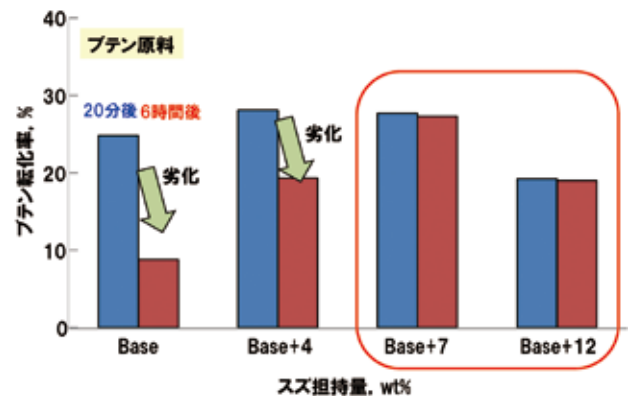


図5 スズ担持量とブテン転化率の関係 (ブテン原料)

ブタンからブタジエンを1段で得るためにはより高温が必要となるが、触媒の劣化が早くなる。ブタジエンを高収率で得るためには、平衡上、高温が必要となるが、スズ担持量を多くすることでブタン脱水素の耐久性が高い触媒を見出すことができた。一方、ブタンを脱水素する触媒はスズ担持量が少ないため劣化は大きいですが、ブタンからブテンを生成させるだけであれば、平衡上、より低温とすることができる。すなわち、ブタンからブテンを生成させる触媒 (ブタン脱水素用触媒) と、ブテンからブタジエンを生成させる触媒 (ブテン脱水素用触媒) に分け、ブタン脱水素用触媒はより低温として劣化を緩和し、ブテン脱水素触媒の耐久性は高いため、より高温とすることでブタジエンを高収率で得られるのではないかと考えた。具体的には、

ブタン脱水素用、ブテン脱水素用とスズ担持量の異なる2種類の触媒を使用し、2段に分ける反応システムとすることで、ブタジエン収率の向上と劣化抑制を両立できるコンセプトである(図6)。

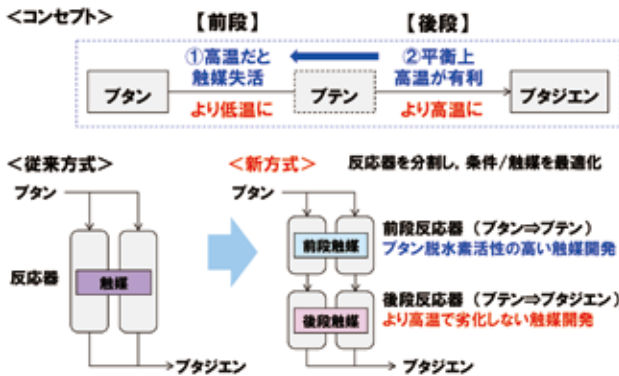


図6 ブタジエン収率向上と劣化抑制を両立可能なコンセプト

ブタンならびにブテン脱水素反応の活性点は触媒に担持された白金とスズの粒子であるため、触媒上に高分散させることができれば、触媒活性の向上、すなわち、ブタジエンの出口収率の向上を期待できる。まず現行触媒の白金とスズの分散状態を確認するために、触媒の断面分析(EPMA:Electron Probe Micro Analyzer)を用いた。図8に示す通り、白金は触媒内部まで均一に(uniform)担持しているが、スズは触媒外表面に偏在(eggshell)していることが分かった。そこで、白金だけではなく、スズも触媒内部までに均一に担持されるように、触媒調製法(白金やスズの前駆体の種類や溶液の条件調整等)を改良することとした。改良触媒では狙い通り、白金、スズともに、触媒内部まで均一に担持されていることが分かった(図7)。

*断面分析結果において、青色は白金、スズ濃度が相対的に低く、緑色は白金、スズ濃度が相対的に高いことを示す。

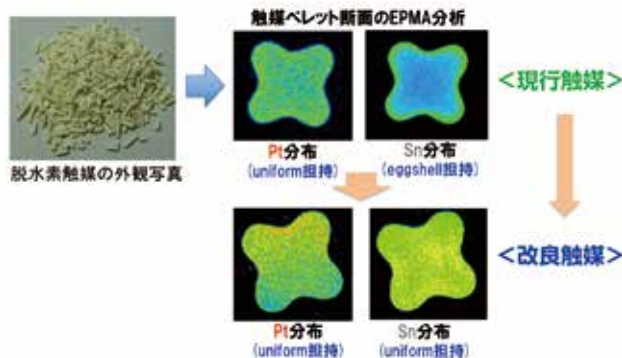


図7 現行と改良触媒の断面分析結果

また、反応工程にリサイクルされるブタン・ブテンを考慮した原料がブタジエン収率に与える影響を検討した結果、リサイクルされるブタン・ブテンとフレッシュフィードのブタンが合流した際の組成は、おおよそブタン70%、ブテン30%と試算されたため、この組成での2段反応評価を実施した(図8)。その結果、高活性かつ劣化抑制が可能な改良触媒を用いることで、現行触媒に対して、ブタジエン収率が2~3%向上し、ブタジエン収率20%を達成した。

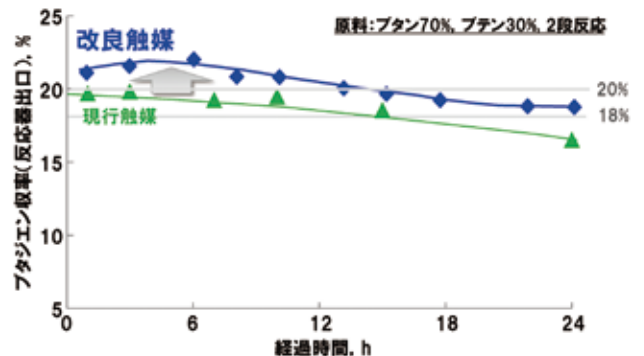


図8 ブタジエン収率の推移(現行と改良触媒の比較)

4.2 脱水素触媒の繰り返し再生検討

本技術で開発した前段(ブタン→ブテン)並びに後段(ブテン→ブタジエン)触媒を反応器の交互切り替え再生により、長期の運転が見込めるかどうか確認した。高温で空気焼成すると、活性成分である白金が凝集し、触媒活性が低下することが分かっているため、再生時の触媒層温度が高温にならないよう、再生条件を最適化したうえで検討した。前段、後段触媒の各々において、脱水素反応を行い、触媒上にコークを付着させた後、空気焼成、水素還元を行った。繰り返し再生試験では、この一連の操作を繰り返した。前段、後段触媒の各々において、新品と繰り返し再生品の活性を比較した結果、活性の低下は見られず、長期の運転が見込まれることが分かった(図9)。

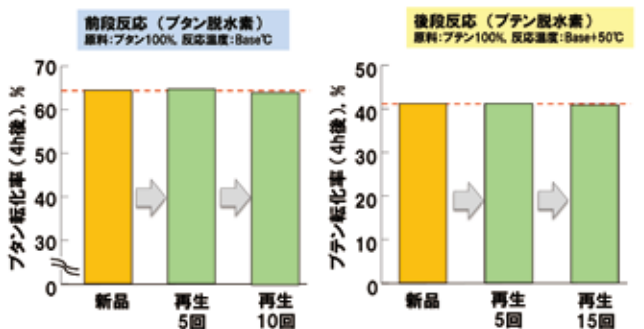


図9 前段、後段触媒の繰り返し再生試験の結果

4.3 プロセス開発

本プロセスでは、反応圧力を低くするほどブタジエンの平衡収率が高くなる。すなわち、脱水素反応の圧力を低

くするほど、よりブタジエン収率を高くできるため、反応圧力は減圧とする必要がある。表1に商業機に適用可能な反応器形式を示す。円筒型反応器はコストが安いものの、触媒層の差圧(ΔP)が数10kPaとなり、反応圧力が高くなってしまふという欠点があった。連続触媒再生型反応器(Continuous Catalyst Replacement:CCR)も同様に、触媒層のΔPが数10kPaとなるため採用は難しいと考えられた。そこで、低圧損タイプの反応器として実績も多いラジアルフロー型反応器を選択した。ラジアルフロー型反応器は低圧損という利点がある一方で、反応器内の触媒層を薄くしているため、触媒量に対する反応器のサイズは円筒型反応器と比べ、3倍程度になると見込まれている。

表1 反応器形式の候補

反応器形式	可否	考察
円筒型	△	・触媒層ΔPが数10kPaとなり反応圧力が高くなる
ラジアルフロー型	○	・低圧損を実現可能。反応器としての実績も多い ・反応器サイズが大きくなる
連続触媒再生(CCR)型	×	・再生の熱を反応に利用することで熱的に有利 ・触媒層ΔPが数10kPaとなり反応圧力が高くなる

本開発プロセスと他の商業プロセスとの相違点は、24時間毎の反応・再生サイクル、かつ減圧反応であることである。反応時は減圧のためガスボリュームが多いのに対し、再生時は微加圧であり、ガスボリュームが少なくなる。現在、想定のプロセスでは、再生時の反応器のΔPは反応時と比べ、約1/10程度となる。そのため、再生時に偏流が生じ、触媒の再生が十分に行われなく懸念があり、後段反応器の偏流の懸念に対し検討を行った。

そこで、後段の触媒層の偏流懸念に対し、触媒層の差圧測定と反応器内の流動解析(CFD: Computational Fluid Dynamics)を行うことで偏流を検証し、商用機の反応器廻りのプロセスデザイン作成に繋げることとした。本検討のイメージを図10に示す。

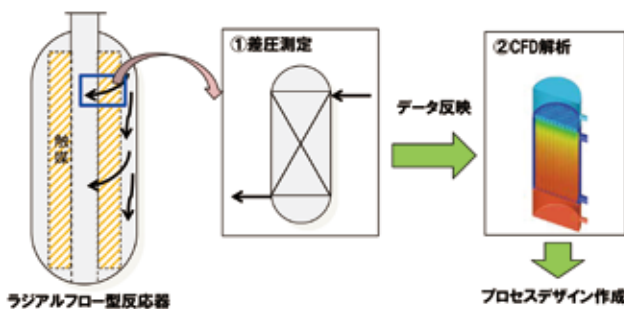


図10 後段反応器の偏流懸念に対する検討のイメージ図

触媒層の差圧測定装置(図11)の反応器内に触媒を充填し、ガス量(空気)を変えた際に生じる差圧を測定した結果を図12に示す。ここで、触媒層の差圧に関する計

算式(エルガンの式)について説明する。触媒の物理性状(粒径、密度、空隙率)と流体の粘度・流速、触媒層の厚さから算出するものであり、図12では計算式と示す結果が該当する。差圧測定装置を用いて得られた実験値とエルガンの式で用いた計算値はほぼ同様な挙動を示すことが分かった。そこで、反応器内の偏流懸念を検証する際に、反応器内の流動解析では実験値を用いて検討することとした。



図11 触媒層の差圧測定装置の外観

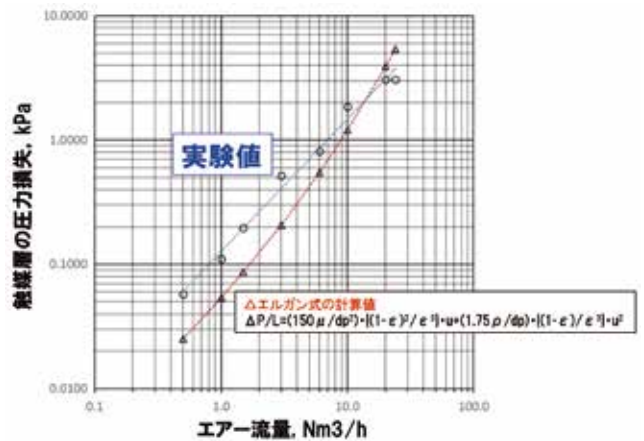


図12 触媒層の差圧測定結果

商用機において、反応時並びに再生時の反応条件における流動解析の結果を図13に示す。反応時並びに再生時ともに、触媒層内では偏流が生じないことが分かった。触媒層の差圧測定結果より、十分な差圧が確保されているため、商用機においても偏流が生じる可能性が低いと考えられる。

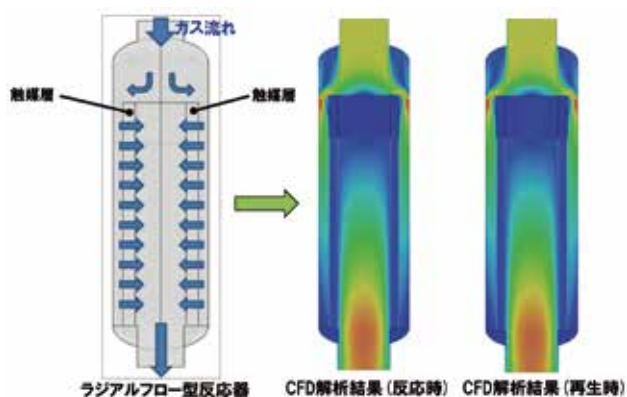


図 13 反応器内の流動解析 (CFD) の結果

当社で開発した改良触媒の反応収率を用いて、詳細プロセスフローの作成を行った。プロセス全体のブロックフローを図 14 に示す。まず、原料の C₄LPG 中に含まれるイソブタンを脱イソブタン工程で除去した後、ノルマルブタンを反応工程にフィードする。反応工程で得られた生成ガスは圧縮・分離工程に送られ、水素、メタン、二酸化炭素などの軽質ガスを除去した後、精製工程で製品ブタジエンとなる純度まで精製する。精製工程で分離されたブタンやブテンは反応工程にリサイクルする。

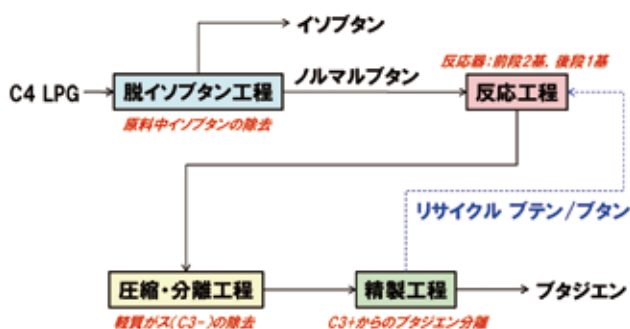


図 14 ブタジエン製造プロセス全体のブロックフロー

反応時並びに再生時の流動解析の結果を用いて、商用機における反応器廻りのプロセスデザインを作成し、詳細プロセスフローへ反映した結果を図 15 に示す。

5. おわりに

高活性な脱水素触媒を開発することで、目標とするブタジエン収率 20wt% を達成するとともに、反応器の交互切り替えによる繰り返し再生を行い、長期の運転が見込めることを確認した。また、プロセス検討においては、反応器内の流動解析を行い、反応 / 再生時の偏流がないことを確認のうえ、商用機における反応器廻りのプロセスデザインを作成し詳細プロセスフローを構築した。本稿で紹介したブタンの脱水素化によるブタジエン製造技術は完成したため、今後、ブタジエン市況等の事業環境を踏まえて、本技術の事業化を実施するかどうか判断していく。

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「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」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。

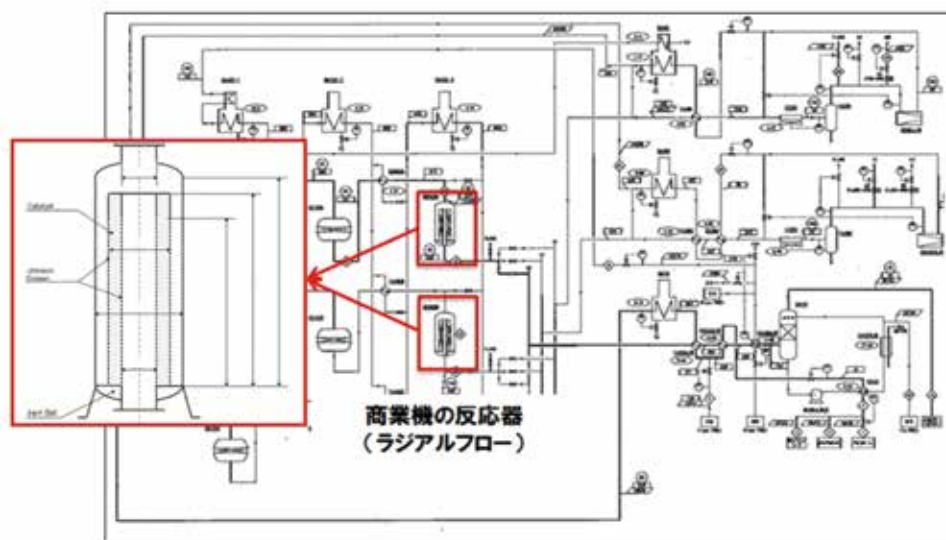


図 15 商用機における詳細プロセスフロー