プラットフォーム法の過去、現在および将来

—昭和47年11月2日石油・ガス部門招待講演—

V. Haensel

(U.O.P.)

公害資源研究所 高橋至朗抄訳

1. 緒言

創立記念日は、私たちの過去や現在や将来を評価するのにふさわしいときであるので、プラットフォームプロセス開発の私どもの体験、現況および将来に対する見通しについて述べよう。

私の接触改質への入門は、1935年（昭和10年）の夏であった。ちょうどノースウェスタン大学を卒業し秋にはマサチューセッツ工科大学で化学工学の課程を開始することになっていた私は、父の親友だった V. N. イパチュフ教授の尽力で U. O. P. に就職し、脱水素環化触媒として発見されたばかりのクロミナ-アルミナ触媒で、圧は常圧に近く、無水素雰囲気での研究に従事した。

私の上司が不在のとき、あの有名な「石油のエグロフ」と異名をとるグロスタフエグロフ博士が研究室にやってきて、接触改質の難点はコークスの生成であることを私に指摘した。コークスの生成なしで反応を行なえる方法について約3週間の研究が続けたが、誰も成功しなかった。これが私の接触改質に対する最初の触れあいだった。

1939年（昭和14年）、ノースウェスタン大学のイパチュフ高压研究所でイパチュフの助手として働く機会があり、それからまもなく、U. O. P. に勤めながら博士号を得た。1941年（昭和16年）に U. O. P. リバサイド研究所に復帰し、触媒研究にたずさわりの有意義な5年間を過ごした。

2. プロセス発明の経緯

次の私の接触反応との触れあいは、それから数年後のことである。脱メチルについてのある仕事を終了してクロシンの水素化分解を研究していたが、その一つの試みは、ガソリン製品中の6員環ナフテンを非常に低い空間速度で炭素に付着させた白金触媒を通して、芳香族化することだった。このとき、十分脱硫した全ガソリン留分を白金で処理するアイディアが浮んだ。これは予想どおりナフテンの一部を芳香族化したが、

世間をあつといわせるようなオクタン価の向上はなかった。温度をあげると触媒の活性が失われたので、加圧下の水素雰囲気中での反応を試み、触媒の寿命が若干のびることがわかった。この時期の脱水素運転には原料油を脱硫して用いていたが、ある日、脱硫原料油を使い果したので原料油として生の直溜ガソリンを使用したところ、触媒はびくともしなかった。このときの条件は、温度 450°C、圧力 34kg/cm²、水素対原料モル比 5 で、当時白金触媒に適当な温度と推奨されていたものより 200°C 高かった。当時私たちは硫黄による触媒の被毒という概念がしみこんでおり、原料油の清浄化にかなりの時間を費していたので、硫黄を含む原料油を直接使うことは考えつかなかったのである。この条件では、ほかに 2, 3 の反応が起こり、ナフテンの分解もいくらか起こった。分解は生成物の芳香族を濃縮するのに役立ち、オクタン価を高める結果となった。

次に当時、白金は3%の含有量であったが、研究所の部長ラリーゲルホルドの指摘もあって触媒の白金含有量を少しずつ減らしていく実験を行なった。また、アルミナに白金を添加するについて種々の工夫が試みられた。硝酸アルミから製したアルミナと塩化アルミナから製したアルミナが比較検討され、塩化アルミの洗浄不十分なケーキから製したものがさらによい触媒であることが見いだされた。また、失われやすい塩素よりフッ素を添加したほうがさらに活性が強く安定であることが予測された。このようにして製造された最初のフッ化触媒は今までのうちで最高のオクタン価の製品を生成したのである。

3. 実装置での経験

1949年（昭和24年）4月、西部地区石油精製業者会（Western Petroleum Refiner's Association Meeting）において新プロセスプラットフォーム法が初めて公表された。そして最初の設置希望者はミシガン州ムスケゴンのオールドダッチ製油所長エルマーサンドレ

ッガーであった。同年11月にこの第1号機が建設完了、運転が開始されたが3時間のオンストリーム後、反応塔外殻の異常温度上昇によって運転は停止された。7日後装置は改造され、約9カ月の連続運転を行なうことができた。運転開始以来、運転中の装置をみるために訪問者が列をなし工場の事務所に展示した見本の触媒の量は、お土産として欲しがらる訪問者の数に比例して減っていった。工業規模での装置が成功し、その良好な成績と知名度を得たにもかかわらず2号機の運転は約2年も後になってからであった。ある点では、そのほうがよかった。この間、プロセスについて多くのことを知り、いろいろの改良が行なわれ、最も重要な要素である「時」をかせいだのだから……。

ペルオイル・アンド・ガスカンパニーのプラットフォーミング装置が運転開始されて間もなくトラブルが起きたが、ジャックマウレイとエドビセックの尽力により触媒毒として原料油中の砒素が発見されて解決した。この事件を通じて実験室テストと現場の装置との現像の相違や他の毒物の効果について熟知するとともに、オクタン価の要求がさらに過酷になると、もっと複雑な前処理装置を設置する必要があることを学んだ。

続いてプラットフォーミングの一連の触媒がテストされ、種々の失敗をくりかえしながら最初のR-4からいろいろの実用触媒を経て、最も手のこんだバイメタリック触媒R-30シリーズへと進んだ。これらはアニポリッアーとジョンヘイズおよびそのグループに負うところ大である。また、この仕事を通じて一つの事実が明らかとなった。あらゆる種類の触媒を考え出すことができるが、正しいテストが行なわれないと役に立たない。正しいテストとは、その設計やテスト法の詳細およびその結果の正しい解釈である。同時に触媒は、その接触作用以外の手段でいかにして特徴づけられるかが必要である。ヘルザスカラを首長とするグループの仕事を通じて、金属構成物と基質間の関係の新しい知識を得ることができた。

4. 反応機構の解明

私共が今日まで知り得たプロセスの化学をみてみよう。プラットフォーミングは、脱水素、水素化分解、および異性化反応の三つの基本反応からなっている。最初の反応はナフテンおよびパラフィンから芳香族への転化であり、第2は重い分子量のものが軽い分子量のものへと水素化分解されることであり、最後の反応は分子量の変化なしに分子の再配列が起こってさらにコンパクトな分子形へ転化することである。ある反応

は他に比べて限界的なものもあるが、希望オクタン価で最高の収率が望まれるため、すべての反応が選択的に行なわれなければならないという観点から理論収率を追求するためのモデルがつくりあげられた。この研究では、ナフサの組成は同モルの C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} のパラフィンとナフテンからなっていると仮定し、これに芳香族を添加して最終的にはパラフィン49%, ナフテン44%, 芳香族7%の容量組成の合成留分を調製した。図1にその結果を示す。この図における個々の線

図1 ミッドコンチネント型原料についての理論収率-オクタン価の研究

はおおのこの反応だけでなく、反応の効果も示している。合成留分はオクタン価約31で93~204°C ミッドコンチネントナフサのオクタン価と大差ない。たんにナフテンから平衡組成の芳香族へ転化するだけでは、比較的オクタン価は低い。パラフィンから平衡組成の異性化を行なった場合は、かなり高いオクタン価を与える。両方の反応を組み合わせた場合は、オクタン価約70の C_5^+ プラットフォーメイトが93%容量収率で得られる。これ以上のオクタン価の増加は脱水素環化や水素化分解で達成されるが、水素化分解は収率の低下をとまう。実際の収率は脱水素環化と水素化分解の

線の間に落ちつくことになり、反応は計算された程度選択的ではない。メタンの生成やナフテンの分解のような副反応も生じるので、収率-オクタン価の悪い方向へずれていく。原料中から高沸点パラフィンのかかなりの量が脱水素環化や水素化分解によって除かれ、その結果、水素化分解により生成した脱水素環化の起こりにくい低沸点パラフィンに追加の転化が起こらねばならないことが考えられる。より低沸点のパラフィンの水素化分解は、ブタンやそれ以下の分解分子を容易に生成するが、これは C_5^+ ガソリン収率に含まれていない。

中東系に似せた、ナフテンの含有量の少ない合成原料についての収率-オクタン価関係の研究結果を図 2

図 2 中東型原料についての理論収率-オクタン価の研究

に示した。この原料油について高オクタン価製品を得るためには、もっと選択的にパラフィンを転化させねばならないことがわかる。この理論収率-オクタン価関係の研究は、ナフテンを脱水素しパラフィンを異性化するとき、その平衡濃度の生成物を得ると仮定した。速度論的見地からすれば、きわめて低い空間速度を使わぬ限り平衡濃度へ近づいても十分には到達しな

い。もし、水素化分解反応が非常に速くて脱水素環化がきわめて遅いと、高い収率-オクタン価関係を得ることは期待できない。

ところで、脱水素環化は、(1)式で示すように水素を生成する反応であり、水素化分解は、(2)式で示すように水素を消費する反応である。したがって、同じ触媒成分では、低圧運転は脱水素環化へ片よらせ、水素化分解はあまり強調されない。

次に、触媒成分について私たちは、脱水素-水素化機能に加えて酸性機能を含む二元機能触媒についての研究に最初から興味をもっていた。現在はいきりしているように、二元機能の定義は、水素の奪取および添加は主として触媒の白金成分により触媒化され、C-C結合の生成や切断を含む構造再配列は主として触媒の酸性成分によっていると信じている。

(3)式のように、シクロヘキサンがベンゼンへ転化されるときは、C-C結合の再配列や切断はなく水素の奪取だけであって、白金成分のみがこの反応に必要な。しかし、(4)式のごときメチルシクロペンタンが同じ最終生成物ベンゼンへ転化されるときはC-C結合が切断され、新しく結合があり、水素の奪取も行なわれるから、白金成分とともに酸性機能の存在も必要となる。

塩素およびフッ素は触媒の酸性成分として作用するが、この活性化はいかにして起こるのだろうか。高い表面積を有する γ -アルミナの触媒表面は、ところどころに水酸基をもった重合構造である。かつて、アルミナの酸性活性点は煅焼後もアルミナ表面に残存する水酸基上のプロトン供与体(ブレンステッド酸)と仮定され、酸性度に及ぼすハロゲンの効果は誘電効果に

よるとされていた。しかし、これらに疑いがかけられ、ハルやヒルシュラーらは、アルミナの酸性活性点の大部分はルイス酸であると指摘した。現在承認されているのは、最初ウェラーにより提案され、赤外線解析に基づいてペリーにより完成されたもので、煅焼の際に隣同志の水酸基の脱水により生じた酸素架橋が酸性活性点であるとしている。

これらの酸素架橋は、(5)式に示したように一対の酸と塩基の活性点を生ずるように開環する。また、隣接のハロゲンは、(6)式に示すごとく誘電効果によりその分極性を増大させる。HCl や H₂O の存在でプロトン供与活性点が生成することはありうるけれども、むき出しとなった Al₄⁺ イオンは通常ルイス酸として作用

する。また、反応性分子が実際に近づくまで、酸素架橋は閉じたままで中性を保っている形跡もある。

メチルシクロペンタンからベンゼンへ転化する途中 C-C 結合の切断が行なわれるが、この際の酸性度の変化の影響を調べてみよう。圧力 18 kg/cm²、液空間速度 4、水素対炭化水素モル比 6、温度 500°C の条件で、0.3% 白金担持アルミナ触媒を用いてメチルシクロペンタンを転化した結果を表 1 に示した。アルミナ

表 1

フッ素 (%)	0.05	0.15	0.30	0.50	1.0	1.25
ベンゼン (%)	25	31.5	41	59	71	71.5

本来の酸性と考えられる非常に低い酸性度ではベンゼンは少量しか生成していない。また、フッ素の含有量が増加するにつれて転化量は増大し、フッ素 1% 以上ではベンゼンの生成は平衡値に達するのでもはや増えない。一方、フッ素の量を一定にして白金濃度の効果を調べてみると、表 2 に示したように、白金 0.075%

表 2

白金 (%)	0.012	0.03	0.05	0.075	0.10	0.15	0.20	0.30
ベンゼン (%)	14.5	45	56	63	63.5	63	63.5	63

以上ではベンゼンへの転化は増えていない。フッ素と白金の影響に関するデータは二元機能触媒の著しい共同作用を示しており、反応経路の着想を与えはじめる。反応機構を明らかにするための従来からの方法は、接触時間を変えながら反応生成物の濃度を調べることである。すなわち、反応 A→B+C があって、短時間に生成物 B が生成物 C に比べて増加するとき、B

は C の先駆者であると結論できる。メチルシクロペンタンのベンゼンへの転化について、(7)式に示すような反応を提示し実験結果を表 3 に示した。

 表 3 Pt-Al₂O₃-ハロゲン触媒上による MCP の転化

(反応条件：20 kg/cm²、520°C、6:1 モル比 H₂/原料、原料組成、25:75 モル% MCP:Bz)

液 速	空 間 度	反応した MCP (原料 MCP に 対するモル%)	MCP の生成物への転化 (反応した MCP に対するモル%)					モ ル 比 [MCP*/ΔBz] × 10 ³
			MCP=	Bz	CH	パラフィン	シクロペンタン	
10		62	1.5	56	1.3	40	1.6	2.7
15		52	2.8	55	1.2	39	2.5	5.1
30		33	7.1	53	3.1	36	1.4	13
60		19	12	50	3.6	30	3.3	24
120		14	16	50	3.5	30	—	32
∞(空実験)		0.8	—	—	—	—	—	—

メチルシクロペンテン-ベンゼン比は、空間速度が増すにつれて増大しており、メチルシクロペンテンが

ベンゼンの先駆者であることを示している。しかし、メチルシクロペンテンとベンゼンとの間の中間体とみ

られるシクロヘキセンは生成物中に見い出されない。メチルシクロペンテンが中間体として確認されたので、そのベンゼンへの転化を考えてみて大いにありうる経路は図 3 である。

図 3

生成物中にシクロヘキササンとベンゼンは見い出されたがシクロヘキセンが見い出されていないのは、 K_2 と K_3 が K_1 に比べて非常に大きく、生成すると直ち

に使い果されるので実際的には見い出す機会がなかったという考え方がおこる。かつて、イパチエフは1930年(昭和5年)に、80°C でニッケル-硅藻土触媒上でシクロヘキセンはシクロヘキササンとベンゼンに不均化反応することを示した。が、シクロヘキササンからベンゼンへの転化の場合はシクロヘキセンが中間体かどうか疑わしい。メチルシクロペンテンの反応において空間速度 120 程度では、中間体としてのメチルシクロヘキセンは現われない。空間速度を大きくとり、中間体シクロヘキセンからメチルシクロペンテンへの異性化をひきおこさないような触媒(脱水素触媒)を用いた結果を表 4 に示した。

空間速度を増すにつれて、生成物中のシクロヘキセ

表 4 Pt-Al₂O₃ 触媒による CH の転化

(反応条件: 20kg/cm², 520°C, 6:1 モル比 H₂/原料, 原料組成, 50:50 モル% CH:Bz)

液 空 間 度 速 度	反応した CH (原料 CH に対するモル%)	CH の生成物への転化 (反応した CH に対するモル%)				比 [CH*/ΔBz] × 10 ³
		CH=	Bz	MCP	パラフィン	
1,000	32.0	0.1	99.4	0.5	0.0	1
2,000	27.5	0.7	98.7	0.6	0.0	7
4,000	18.0	1.7	97.3	1.0	0.0	17
8,000	9.1	2.3	96.8	0.9	0.0	24
16,000	5.5	2.7	96.2	1.1	0.0	28
32,000	2.9	2.8	95.8	1.4	0.0	29
∞(空実験)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	—

ンが増大してきた。かくて、全反応機構図が固まってきた、図 4 に示すような反応経路が定められ、シクロヘキセンは種々の生成物を形成するための焦点となったのである。

シクロヘキササンからベンゼンへの脱水素反応は非常に速く、実装置に使用されるより 10,000 倍も大きい空間速度でも識別できるほどである。そこで、硫黄が白金の脱水素・水素化作用に対して強力な触媒毒であることを利用して、全体にわたる反応のある速度定数を変えることができるか否かを検討した。図 4 におい

図 4

て、被毒されないときの相対速度は、 $K_2 \gg K_1 \gg K_3 < K_4$ であるが、被毒された場合の速度は全く異なると

考えられる。原料油中に 50ppm の硫黄をチオフェンの形で添加した場合の実験結果を、表 5 に示した。

シクロヘキサンの転化は、それ自体かなり遅くなり、その生成物中の組成はベンゼンよりもメチルシクロペンタンとメチルシクロペンテンが多くなっている。シクロヘキセンはかなりの濃度で存在し、シクロヘキセン-ベンゼン比は非常に大きな値となり、最大の空間速度ではベンゼンは存在せず、比は無限大となった。最小の空間速度でも大量のメチルシクロペンタンが存在し、パラフィンは少量しか生成していない。すなわち、開環反応は完全に抑制されたのである。メチルシクロペンテンの濃度は、メチルシクロペンタンとの平衡値を越え、反応経路はシクロヘキセンからメチルシクロペンテンへ転化することを示しており、メチルシクロペンテンからメチルシクロペンタンへは速度論的に妨げられている。したがって、この反応におよぼす硫黄の影響は、図 4 において $K_2 < K_1$, $K_3 > K_4$, $K_3 > K_2$ となり、最初速度定数と完全に逆になっていることがわかる。

表 5 Pt-Al₂O₃ 触媒による CH の転化

 (反応条件: 20kg/cm², 520°C, 6:1 モル比 H₂/原料, 原料組成, 50:50 モル% CH:Bz)

液空間 速 度	原料中の重量 (ppm)		反応した CH (原料 CH に対 するモル%)	CH の生成物への転化 (反応した CH に対するモル%)					比 [CH=/ Δ Bz] $\times 10^3$
	S	N		CH=	Bz	MCP	MCP=	パラフィン	
200	50	0	72	0.7	65	32	1.0	1.5	11
800	50	0	47	0.9	57	37	5.0	痕 跡	16
1,600	50	0	19	1.5	48	42	8.7	0	31
4,000	50	0	4.4	4.2	27	45	24	0	155
8,000	50	0	1.0	18	(—)	44	38	0	∞
8,000	0	0	9.1	2.3	97	0.9	0	0	24

メチルシクロヘキサンとシクロヘキサンの転化について少し変わった見方をしてみよう。図 5 における速度定数は $K_3 \gg K_4 \gg K_1 > K_2$ であるが、 K_3 が K_2 より小さくなるまではメチルシクロペンタンの転化は硫黄に影響されないと結論できる。表 6 に示す結果は、このことを確認している。

図 5

表 6 メチルシクロペンタンの転化

 (485°C, 20kg/cm², H₂:HC=4, Pt-Al₂O₃-ハロゲン触媒, 液空間速度20)

硫	黄 (ppm)	6	30	50	100	300	1,000	2,000	3,000
生成物(モル%)	ベンゼン	24.5	24.6	23.9	22.8	24.0	24.5	18.4	13.1
	シクロヘキサン	0.6	0.6	0.6	0.8	0.9	1.1	2.4	4.2

ベンゼンの収率は、メチルシクロペンタンに 1,000 ppm 以上の硫黄が加えられるまで変動していない。メチルシクロペンテンが異性化してシクロヘキセンとなる速度以下にシクロヘキサンの転化速度が下がり、ベンゼンの生成量が減少している。また、シクロヘキセンからシクロヘキサンへの転化速度より大幅に、シクロヘキセンからベンゼンへの転化が被毒により抑制されたので、シクロヘキサンの濃度が増している。

このように仮説を確認できるような結果を得た実験以外に、あらかじめ先に仮説をたてて結果を得た実験もある。シクロヘキサンについての反応では、硫黄の被毒によりとくにシクロヘキセンからベンゼンへの転

化を大きく抑制するので、シクロヘキセンからメチルシクロペンテンやメチルシクロペンタンへの転化のような遅い反応を目立たせることになる。この反応は酸性活性接触反応であって、アルミナ本来の酸性活性と硫黄との協同作用によるものである。もしこの酸性機能を被毒すれば、硫黄が存在してもメチルシクロペンテンとメチルシクロペンタンの生成は観測されないであろう。50ppm の硫黄とピリジンの形で添加した 10 ppm の窒素の存在下で行なった結果は、表 7 に示したように驚くほど顕著にあらわれ、シクロヘキセンの酸性接触化反応は完全に抑制され、そのために正規のベンゼンへの転化が再び卓越した反応となった。

 表 7 Pt-Al₂O₃ 触媒による CH の転化

 (反応条件: 20kg/cm², 520°C, 6:1 モル比 H₂/原料, 原料組成, 50:50 モル% CH:Bz)

液空間 速 度	原料中の重量 (ppm)		反応した CH (原料 CH に対 するモル%)	CH の生成物への転化 (反応した CH に対するモル%)					比 [CH=/ Δ Bz] $\times 10^3$
	S	N		CH=	Bz	MCP	MCP=	パラフィン	
800	50	10	21	6	92	2	0.3	0	65
1,600	50	10	10	12	84	3	0.8	0	143
2,400	50	10	6	17	82	1	0.2	0	207

今までのことから、第1に二元機能についてよりよい知識が得られ、第2にかなり難しい化学反応を征服して意識的にその経路をかえることができた。これらの情報は新しい触媒や反応の開発に大いに役に立つものである。

脱水素環化反応はオクタン価向上に最も効率のよい反応であるが、いかにして脱水素環化の効率を高めうるか。図6で明かなように作業圧を低くすることは脱水素環化に好ましく、水素化分解には不適であるので、両者は競合することになる。オクタン価同一の場合、圧を下げることにより水素化分解の量を減らすことができるが、残りの水素化分解を受けていないパラフィン平衡値まで異性化しているの、脱水素環化によってその足りない分を補足することになる。

図 6 81~204°C ナフサのプラットフォームギングによる98単味リサーチオクタン価製品の製造

C₆~C₈ パラフィンを71容量%含んだ83~146°C クエート軽質ナフサを処理したとき、図7に示すごとく圧力の著しい効果が得られた。98単味リサーチオクタン価の生成物を同じ収率で得るのに、重質の原料油では14kg/cm²で処理したのに対して、軽質原料油では7kg/cm²で行なわねばならなかった。これは、小さな分子は環化しにくく、水素化分解によってC₁~C₄の断片を大量に生ずるからである。

脱水素環化に与える圧力効果についてさらに考えなければならぬのは、表8のn-ノネンを処理して得られた結果から明かなように、原料のパラフィンと同じ炭素数の芳香族収率を減少させることである。

すなわち、圧が高くなるとパラフィンの水素化分解

図 7 クエート軽質ナフサのプラットフォームギングによる98単味リサーチオクタン価製品の製造

表 8 n-ノネンの接触改質
(510°C, 1.5 LHSV)

圧 力 (kg/cm ²)	生成物の分布 (wt%)					
	非芳香族		芳 香 族			
	C ₁ -C ₄	C ₅ +	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
7	10.5	19	1.6	3.1	6.2	54.5
20	21.5	20	2.0	5.8	10.1	36.4

により低分子化合物を生成すると同時にC₉芳香族の脱アルキル化が起こって、全体の収率を減らす結果となる。低圧運転は確かに一つの方法であるが、つい最近までコークスが生成しやすくなるので不可能だった。最近の触媒開発で、コークスの生成なくして望ましい反応条件での運転を可能にしたのは偉大なことである。

次に、効果的、選択的な運転を可能にした素晴らしい触媒(バイメタリック触媒)を紹介する。このうち最も古いものがU. O. P. R-16型レニウム-白金触媒であり、だんだん改良されて近々商業運転に入る予定の最新のものは、U. O. P. R-30型触媒である。パラフィンに富んだクエート系ナフサを単味リサーチオクタン価102で運転したときの製品分布を、とくに反応経路の手がかりを得るためにC₁-C₄の組成(表9)について調べてみる。

すでに十分に実証されているカルボニウムイオン機構からC₃とC₄は水素化分解による通常の生成物であることがわかる。表10は、非常に活性な水素化分解

表 9

生成物(原料に対するwt%)	C ₁ -C ₄ 留分に対する%
CH ₄	1.2
C ₂ H ₆	2.9
C ₃ H ₈	4.0
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	2.5
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	2.6
計	13.2
	31.1%
	68.9%
	100.0

 表10 *n*-ヘプタンの水素化分解

分解した <i>n</i> -ヘプタン%	17.8
生成物の組成 (mol%)	
C ₁	0.2
C ₂	0.2
C ₃	40.5
C ₄	45.2
C ₅	9.6
C ₆	4.3
計	100.0

触媒 (ニッケル-シリカアルミナ) により 低温で得られたものであるが、主反応は、(8)式であり、続いて(9)と(10)式よりかなりの C₅, C₆ を生ずる。

二元機能触媒では図8に示すように、原料の *n*-ヘプタンにカルボニウムイオンを形成し、ベータ開裂したのち再配列および水素化分解が起こる。また、ヘプチルカルボニウムイオンのほかにプロピルおよびブチルカルボニウムイオンも生じ、それらに相当するオレフィンも生ずる。

図 8

(11)および(12)式に示すように、これらのイオンとオレフィンが相互に作用してアルキレーションし、生じた分子量の大きい化合物が触媒上に残って水素化分解す

る。したがって、メタンやエタンが生成することなく、C₅やC₆が生成する機会もあることになる。

水素化分解ではメタンやエタンがそれほど生じないのに、接触改質のときはどうして、表9に示すごとく30%ものメタンやエタンが生成するのか。一つは、過酷な温度での接触改質では、従来の古典的な反応にはない型の生成物を生ずる。次に、脱水素反応中、(13)式に示すように重複分子はメタンを生成する。同様に、(14)や(15)式のような芳香族の脱アルキルが起きるのである。

よい選択性をもった触媒は、無駄な反応を減らすよい触媒である。将来は理論収率に近づくためさらに改良がもたらされるであろうが、同時に、これら副産物、とくに C₃, C₄ は製品の全体構図の中で定まった価値をもっている事実も考えておく必要がある。

5. 接触改質の将来

さて将来をみてみよう。さらに選択的で活性のある触媒が研究開発の途上にあるが、これらの触媒の価値を十分利用するためには運転条件の修正が必要となるであろう。私どもはすでに、移動床プラットフォーマーの実装置を運転している。触媒は積み重ね型の最も低い位置の反応塔から連続的に抜き出され、抜き出された触媒は系外で連続的に再生され、最上段の反応塔へ連続的に返される。2万bbl/日で運転1年半たつが、その性能は満足され認められている。さらに遠い将来、私どもは接触分解、アルキレーションおよび接触改質により無鉛ガソリン製造の製油所運転を目指している。米国における接触改質油の量は、1970年(昭和45年)には全モーターガソリンの主成分である接触分解ガソリンと同等か、それを上まわる量で約35%であった。図9は、世界の接触改質能力をまとめたもので(データの得られないソ連およびそのブロックを除く)、過去10年間に世界の能力は280万から540万bbl/日に倍増している。その増加の大半は、西半球に追いつくべく接触改質の採用が著しい東半球に起因するものであり、東西両半球を総合するとこの10年間7~

図 9 世界の接触改質処理能力

図10 原油処理量の百分率としての接触改質能力

10%の範囲で増加している。接触改質の適用を測るもう一つの方法は、その地域の原油処理量の百分率でその能力を表わすことである。図10に示すごとく、世界では処理原油の約14%が接触改質され、過去10年間の増加は1%以下である。また、西半球では現在、東半球の13%より多く16%が改質されている。米国では現在原油の22%が改質され、これは米国で処理される原油の全 $C_7-204^\circ C$ 留分に相当する。西半球では原油から得られる生ナフサのほとんどが接触改質されるが、東半球では推定改質可能ナフサ19%に対して13%しか処理されていないので、現在改質されないナフサと処理原油の急増(年14%)からみて東半球には、まだかなりの接触改質の潜在能力があるとみている。

6. ガソリン無鉛化への考察

これらと無鉛ガソリン構想との関係を考えると、接触改質と接触分解は二つの主要精製プロセスとして存続し、製油バランスの需要に応じて選択性と効率の改良の開発が続けられるだろう。最近のように非常に過酷な条件での分解が開発されると、オレフィンの生産が増加する。しかし、より多くのオレフィンが生産されると、アルキレーションプロセスに必要なイソブタンが不足してくる。この考え方に 関連して U. O. P.

では「アイクラッキング」と呼ばれる新プロセスを開発した。それは高酸性度の白金を含む触媒上で非常に選択的な低温ナフサ水素化分解をさせるというもので、その結果、パラフィンを選択的に水素化分解して分枝した C_5 や C_6 のほかにイソブタンを生成する。残りの C_7^+ 生成物は非常にナフテンに富んだ、接触改質に適した原料油である。これが私どものアルキレーション用のイソブタンの製造方法である。生ナフサからの C_5 , C_6 留分は、高選択的低温異性化プロセスへ向けられる。高度分枝パラフィンの生成には低温が好ましいし、低オクタン価成分を適当に循環することにより高オクタン価の製品も得られる。かくて、高オクタン価ガソリンを高収率で製造するプロセスの組合せによる総合図が、頭に浮んでくる。表11にミッドコンチネントナフサから生成される成分の組成と性状を示した。

表11 ミッドコンチネントナフサから得られる全アイクラッキング収率 (イソブタンは接触分解からのオレフィンをアルキル化するのに用いられる)

	原料ナフサに対する収率 (液体容量%)	リサーチ 単味オク タン価
n-ブタン	2.7	93.8
アイクラッキングによる C_5	14.2	89.0
異性化による C_6	12.4	84.0
C_5^+ プラットフォーメイト	46.5	105.0
アルキレート	44.7	93.5
全 C_5^+ ガソリン	117.8	96.6

接触分解が自己のイソブタンを供給してアルキレーションをまかなえるときは、代りの運転が利用できる。これは現在開発中であるが、イソブタンのあるものはイソブチレンに脱水素され、混合物はアルキレーションを受け、最終的に全てのイソブタンは高オクタン価 C_8 アルキレートに転化する。脱水素は、改良された白金触媒上で高空間速度と低圧で行なわれ、パスあたりの転化率は25%以上に達する素晴らしい選択性である。このような組合せのプロセスによる全製品分布を、表12に示した。表11では、接触分解からの外部オレフィンを使用したので著しく高い収率を達成できた。これに対して、表12では、外部オレフィン不使用に、ミッドコンチネントナフサのみからつくられた。

最後に、収率-オクタン価関係を得る三つの方法を表13で比較してみる。現在、私どもはパイメタリック

表12 ミッドコンチネントナフサから得られる全
アイクラッキング収率 (イソブタンは脱
水素されてアルキレートに転化される)

	原料ナフサに 対する収率 (液体容量%)	リサーチ 単味オク タン価
n-ブタン	2.7	93.8
アイクラッキングによる C ₅	14.2	89.0
異性化による C ₆	12.4	84.0
C ₅ ⁺ プラットフォーメイト	46.5	105.0
C ₄ アルキレート	19.1	98.4
全 C ₅ ⁺ ガソリン	92.2	98.4

触媒とより低い作業圧を用いての近代プラットフォーミング法により、理論的収率を目指している。もし理論的プラットフォーミング収率を越そうと思うときは、各成分を選択的に処理すると同時に油の資源を賢明に使用するようなプロセスの組合せに進みたい。プロセスの組合せは、疑いもなくより費用がかかるが、同時に収率の利点は非常に大きい。最も肝要なこと

表13 ミッドコンチネントナフサ

プ ロ セ ス	C ₅ ⁺ 収率 (容量%)	リサーチ 単味オク タン価
1. 組合せアイクラッキング, 脱水素, アルキル化, 異性化, プラットフォーミング	92.2	98.4
2. 図1による理論上のプラットフォーミングの収率-オクタン価	88.7	98.4
3. プラットフォーミングによる一般的な到達可能性	84.3	98.4

は、私どもは将来へ進める触媒化学工学のノウハウをもっており、将来はきわめて明るい。

7. 結 語

終りに、研究および開発計画の成功についての所見を述べると、それは、アイデアと人とコミュニケーションを処理するだけということができる。