

10. ディーゼル機関排出物の低減のための軽油品質改善技術に関する研究

担当機関 経済産業省 独立行政法人 産業技術総合研究所 葭村雄二

重点強化事項 大気

研究期間 平成 11 年度～14 年度

研究予算総額 76,813 千円

研究の背景と目的

ディーゼル排ガスの都市・沿道域大気環境に及ぼす影響は益々深刻化しており、特にディーゼル排気微粒子(PM)の健康影響は強く懸念されている。平成 14 年 4 月 16 日の中央環境審議会「今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について」(第五次答申)でも、粒子状物質に重点を置いて対策を強化すべきとうたわれており、新長期目標達成のために、軽油の品質改善(硫黄分を 50ppm 以下へ低減等)の重要性が指摘されている。この硫黄量低減に加え、芳香族(特に多環芳香族)量の低減や 90%留出温度の低減がディーゼル微粒子除去装置(DPF)未装着車からの PM 低減に有効であることは世界的に認識されている。90%留出温度の低減では、石油製品(灯油～重油)の需給バランスの面から供給量が制約される。このため、本研究では、DPF の装着の有無を問わず、すべてのディーゼル車からの排ガス(特に PM)の大幅低減を目的とし、その低減に繋がる軽油の品質改善を経済的に可能にするとともに、我が国の石油精製連産の需給バランスを壊さない本質的な軽油品質改善(軽油の超低硫黄・低芳香族化)技術を目指した(図 1)。

研究の成果

軽油の品質改善用新規貴金属触媒の開発

現行軽油(硫黄量=440ppm、芳香族総量 = 27.5%、単環芳香族量 = 22.1%、2 環以上の多環芳香族量 = 5.4%)から低硫黄・低芳香族の品質改善軽油を製造できる新規貴金属触媒、Pd-Pt/Yb-超安定化 Y 型(USY)ゼオライト触媒(Pd+Pt=1.2wt%、Pd/Pt 原子比 4/1、Yb=5wt%、USY ゼオライトの SiO₂/Al₂O₃ 比=13.9)を開発した。本開発触媒を用いて、パイロットプラントによる現行軽油の品質改善試験(触媒の長期寿命試験)を行った結果、工業的な水素化精製反応条件下(反応圧力=4.9MPa、LHSV=2h⁻¹)で処理した場合、反応温度<310 という温和な条件下(通油開始 2300 時間後)でも、クリーンな軽油(硫黄量<20-25ppm、芳香族総量<5-10%、2 環以上の多環芳香族量< 1%)を安定に製造できることがわかった(表 1)。尚、本長期寿命試験は共同研究を通し触媒化成工業株式会社若松工場で実施された。

品質改善軽油のディーゼル排ガス特性(簡易測定)

長期寿命試験で得られた品質改善軽油(硫黄量=25ppm、総芳香族量=4.8%(内、多環芳香族量 = 0.7wt%)、セタン指数=63、T90=350)を用いて DPF 未装着の RV ディーゼル車による簡易排ガス

試験を行った結果、本品質改善が PM の大幅低減に有用であることが確認された(図 2)。

軽油品質改善触媒の高性能化

開発した Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒中の貴金属の高分散化及び安定化を図ることにより、脱硫機能と芳香族低減機能を強化できた。本触媒を用いれば、反応圧力=4.9MPa、LHSV=2h⁻¹、反応温度 = 300 という温和な条件下でも、超クリーンなサルファーフリー軽油(硫黄量<10ppm、芳香族総量<5%、2環以上の多環芳香族量<1%)を安定に製造できることがわかった(図 3 (c))。原料軽油中の 4,6-DMDBT より右側に位置しているアルキルジベンゾチオフェン類(C3-DBT、C4-DBT、C5-DBT、C6+-DBT)は難脱硫性硫黄化合物と考えられているが(図 3(a))、本開発触媒から得られ品質改善軽油中にはこれらの難脱硫性硫黄化合物の濃度が大幅に低減していることが確認された(図 3(b)、(c))。これは、モデル化合物である 4,6-ジメチルジベンゾチオフェン(4,6-DMDBT)を用いた脱硫反応と同様に、アルキルジベンゾチオフェン類中の芳香環の水素化が進行し、その結果、C-S 結合の開裂を伴う脱離反応が起こりやすくなったためと考えた。

Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒を用いた深脱軽油の低硫黄化・低芳香族化に伴い、セタン指数(軽油の自己着火性の指標)が 5~10 程度増加することが確認された。このことにより、品質改善軽油のセタン指数向上には、芳香族の開環は必ずしも必要でないことがわかった。開環反応では軽油収率の低下が避けられないのに対し、本触媒を用いた低硫黄化・低芳香族化反応では軽油収率の低下は見られず、むしろ体積収率が向上した。このことより、開発した Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒のみで軽油の品質改善(低硫黄化・低芳香族化・高セタン価化)が可能であることが確認された。

超クリーンなサルファーフリー軽油(硫黄量<10ppm、芳香族総量<5%、2環以上の多環芳香族量<1%)を用いた場合、DPF 未装着車からは、図 1 で示した以上の PM 低減が期待できるが、DPF 等後処理装置の耐久性向上や適用可能性の拡大も大いに期待できる。

Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒の特徴

通油開始 2,700 時間後に反応器から抜き出された使用済み触媒の走査透過電子顕微鏡写真(Z-コントラスト像、白いスポットが Pd-Pt 合金ナノ粒子)から、Pd-Pt 貴金属相の凝集(粒子成長)が Yb の存在により著しく抑制されること、また、Yb の示す凝集抑制効果は、原料軽油通油開始 2700 時間後でも安定に継続されることがわかった(図 4)。また、固体酸性を有する USY ゼオライトを弱塩基性の Yb で修飾することにより強酸点量が減少し、コーキングや塩基性窒素化合物による被毒等が大幅に改善されたこともわかった。

Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒における Pd-Pt 相の耐久性(耐硫黄性)及び Yb の役割等を解明するため、放射光を用いた in situ XAFS 測定を行った。この結果、ゼオライト上に高分散担持された Pd-Pt ナノ粒子(粒子径: 1~2nm)の硫化挙動が担体種により異なること、また、Yb の添加により Pd-Pt 相の合金化や Pt の安定化(Yb と Pt との相互作用)が促進され、耐硫黄性が向上(金属状態の維持)することがわかった。また、脱硫活性は、Pd-Pt ナノ粒子上に形成される PdS_x 上の硫黄配位不飽和サイト

上で進行すると推察した。

超低硫黄・低芳香族軽油の製造の経済性評価

本研究で開発された Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒を用いて、現行軽油から超低硫黄・低芳香族軽油(硫黄量 < 10ppm、芳香族総量 < 5wt%、多環芳香族量 < 1wt%)を製造する場合のコスト評価を行った結果、現行の製油所内に 25,000 バレル/日処理規模の反応器(開発触媒を充填)を増設した場合(前提条件を表 2)、クリーン軽油の製造に係るコストアップは約 1.7~2.1 円/リットル程度であることが明らかとなった(表 3)。このコストアップの約半分が水素消費量の増加によるものであり、貴金属触媒分のコストアップは全体の 1/10 以下であった。以上、高価な水素の消費は避けられないものの、軽油の二段階処理プロセス(第一段目に従来型の硫化物触媒、第二段目に本研究で開発した貴金属触媒)が、環境に優しいサルファーフリー・低芳香族軽油の製造に経済性を有することが判明した。新旧を問わずすべてのディーゼル機関から排出される PM の即効的かつ経済的な低減技術として期待できる。

研究のまとめ

軽油中の芳香族(アロマ)成分及び硫黄量を温和な反応条件下で同時に低減可能であり、しかもセタン指数(軽油の着火性の指標)の向上も併せて可能な新規貴金属触媒(Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒)を開発した。現行の商業脱硫反応条件より約 40~50 も低温の条件下(T = 約 300、P = 4.9Mpa、LHSV = 2.0h⁻¹、H₂/oil = 500Nl/l)で、サルファーフリー(S<10ppm)・低芳香族(多環芳香族<1%)軽油を製造できた。開発触媒を用いたサルファーフリー・低芳香族軽油の製造の Feasibility Study(FS)を行った結果、現行の製油所内に 25,000 バレル/日処理規模の反応器(開発触媒を充填)を新設した場合、サルファーフリー・低芳香族軽油の精製にかかるコストアップは約 1.7 円~2.1 円/リットル程度であることが明らかとなった。

中央環境審議会「今後の自動車排出ガス低減対策のあり方について」(第五次答申)では、2004 年末から軽油中の硫黄量を 50ppm 以下に低減し、その後も硫黄量の一層の低減が求められている。世界自動車工業会が提言している World-wide Fuel Charter では、硫黄量 10ppm 以下のサルファーフリー軽油が提案されており、世界の規制動向と同様に我が国も早晩サルファーフリー軽油が求められると確信できる。本研究で新規に開発した精製触媒を用いた軽油の品質改善技術は、将来のサルファーフリー化規制や芳香族規制の強化にも柔軟に対応可能な技術的根拠を与えた。

今後、企業との共同研究を通して、本開発触媒の実用化に向けた検討を実施し、大気環境保全に貢献していく所存である。

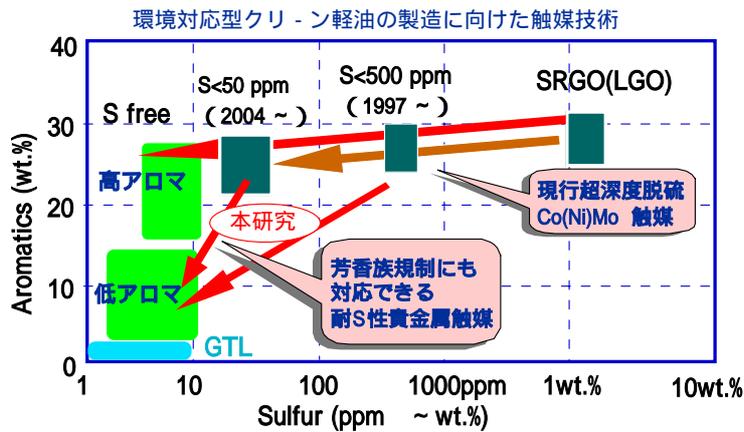


図1 軽油の品質改善(軽油の低硫黄・低芳香族化)

原料：直留軽油(SRGO)中の軽質軽油(LGO) 超クリーンな
合成軽油(GTL)は高製造コスト

表1 原料軽油(深脱軽油)及び品質改善軽油

Properties	Feedstock	Product oil t = 2300h
Boiling point ()		
IBP	211	184
10%	244	231
50%	286	280
90%	354	350
EP	387	385
Sulfur (ppm)		
	440	25
Total aromatics (wt%)		
	27.5	4.8
mono-ring aromatics (wt%)		
	22.1	4.1
2+-rings aromatics (wt%)		
	5.4	0.7
HDS (%)		
	-	94.3
HDA ^a (%)		
	-	82.5

^aReduction of total aromatics

Reaction conditions: P=4.9MPa, LHSV=2.0h⁻¹,
H₂/Oil=500 NI/l; Catalyst: Pd-Pt/Yb-USY zeolite

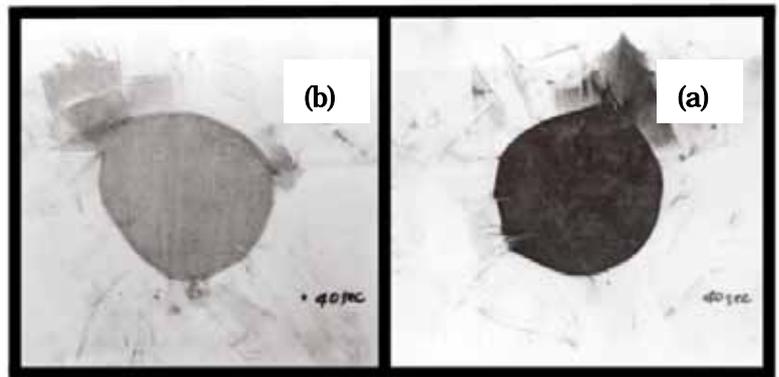


図2 ディーゼル排ガス排出口に取り付けた布の汚染
状況(採集時間 = 40 秒) : (a)市販軽油を使用、 (b)低硫
黄・低芳香族軽油(表1、2300h 後)を使用；
車種：RV 乗用車 H12 登録(排気量=3000cc、水冷直
列4気筒、直噴式 DOHC ターボエンジン搭載)

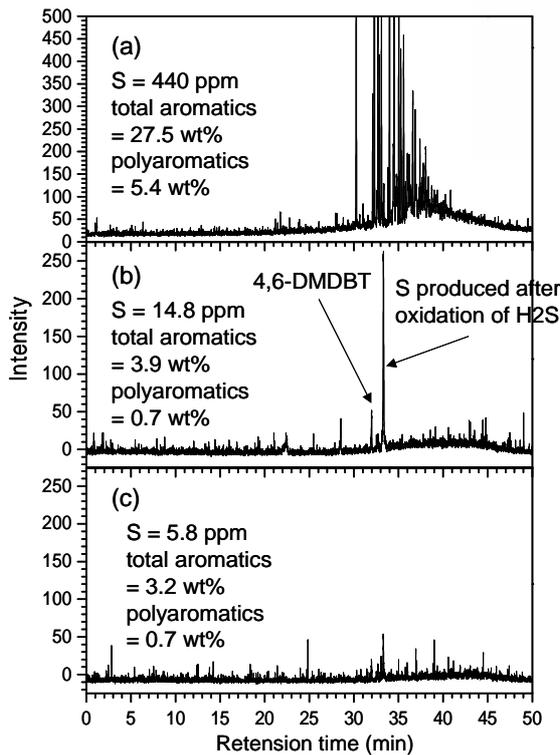


図3 原料軽油及び精製軽油中の硫黄化合物の GC-SCD
クロマトグラム : (a)原料軽油(深脱軽油) ; Pd-Pt/Yb-USY
ゼオライト触媒を用いて得られる(b)超低硫黄・低芳香族
軽油(S=15ppm,芳香族=4.6%)、 反応温度=280 ; (c)超
超低硫黄・低芳香族軽油(S=6ppm,芳香族=3.9%)、 反応温
度 = 300 ; P=4.9MPa , LHSV=2.0h⁻¹ は共通。

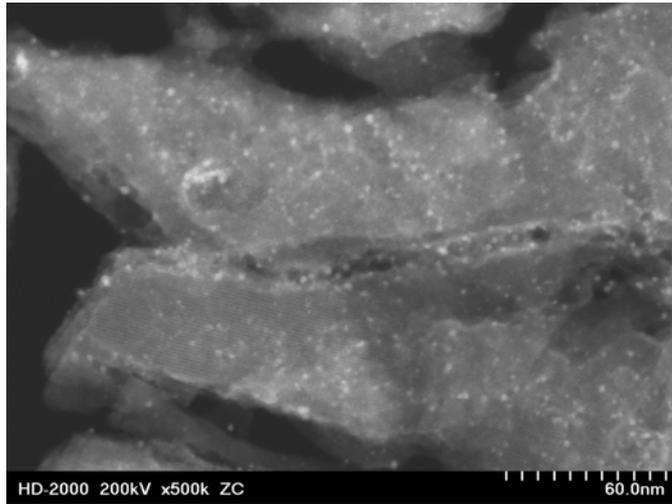


図 4 原料軽油(深脱軽油)の品質改善に使用した使用済み Pd-Pt/Yb-USY ゼオライト触媒(開発触媒)の電子顕微鏡写真：

反応条件(パイロットプラント)：P=4.9MPa, LHSV=2.0h⁻¹, H₂/Oil=500Nl/l,

表 2 直留軽油を超低硫黄・低芳香族軽油 (S=10ppm, 芳香族=5%)に精製する場合の経済性評価 - 試算にあたっての前提条件-

<ul style="list-style-type: none"> ・規模：25,000バレル/通油日 ・反応器：現行精製設備（500ppmあるいは50ppm対応1段反応器）に第2段反応器（貴金属触媒充填）を新設 ・H₂Sスクラバ - ：第1段反応器下流に新設 ・付帯設備：回転機器を増強、配管等を新設 ・プラント稼働率：75% ・原価償却：8年 ・金利：8% ・貴金属は回収するものとして触媒の価格設定
--

表 3 既設設備の改造（反応器新設等）による超低硫黄・低芳香族軽油の精製コスト

ケ - スタディ (単位：円/ kL)	欧米で商業実績のあるSynSatプロセス* (二段反応)	開発触媒を後段に利用する二段反応		
		第1段出口 S=500ppm	第1段出口 S=50ppm	第1段出口 S=50ppm
建設費 (既設水素製造装置)	-	250	250	-
建設費 (水素製造装置新設)	612	-	-	600
水素費	1,176	1,000	900	900
用役費 (運転・保守費等)	408	400	400	400
触媒費	240	154	154	154
合計	2,436	1,804	1,704	2,054

*SynSat: licenced by ABB Lummus/Criterion Catalyst
 高品質ディーゼル燃料製造技術・生産方法及び経済性に関する調査、PEC-2000T-16
 (2001年3月) 120円/\$で換算

研究発表

発表題名	掲載法/学会等	発表年月	発表者
(誌上発表) ・ Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation	Catalysis Today, vol.50	H11.10	安田、佐藤、葭村
・ Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils	Applied Catalysis A:General, vol.207	H13.3	葭村、安田、佐藤、木嶋、亀岡
・ 環境に優しいクリーンな軽油の製造に向けた触媒技術	AIST Today, vol.1	H13.5	葭村、
・ In situ XAFS analysis of Pd-Pt bimetallic nano-particles on silica and alumina supports	Analytical Science, vol.17	H14.5	阪東、Le Bihan、安田、佐藤、田中、今村、松林、葭村
・ Control of pore structures of titanias and titania/aluminas using complexing agents	Studies in Surface Science and Catalysis, vol.143	H14.11	鳥羽、丹羽、木嶋、葭村
・ Control of hydrodesulfurization and hydrodearomatization properties over bimetallic Pd-Pt catalysts supported on Yb-modified USY zeolite	Fuel, vol.81	H14.9	Le Bihan、葭村
他 5件			
(口頭発表) 耐硫黄性貴金属触媒を用いた芳香族化合物の水素化	第10回日本エネルギー学会大会	H13.7	佐藤、鳥羽、阪東、亀岡、葭村
他 22件			

工業所有権

特許等の名称	願書年月日	広告番号	広告期日	登録番号
・ 水素化触媒、水素化方法及び軽油の水素化処理法	H10.4	特開H11-309372		
・ 芳香族炭化水素の水素化触媒組成物	H11.9	特開2001-79416		
・ 水素化触媒、水素化方法及び軽油の水素化処理法	H11.11	特開2001-29792		
・ 芳香族炭化水素の水素化触媒組成物	H11.12	特開2001-170489		
・ 芳香族炭化水素の水素化触媒組成物	H12.3	特開2001-246253		
・ 軽油の水素化処理方法	H12.7	特開2002-20766		
・ 炭化水素の水素化処理触媒組成物の製造方法	H14.3			
・ 芳香環水素化用触媒及び軽油の水素化処理方法	H9.8			3275015
・ 水素化触媒、水素化方法及び軽油の水素化処理法	H12.3			米国特許6498279