

環境に優しいクリーンな軽油の製造に向けた触媒技術

Catalytic technology for producing clean diesel oil

環境調和技術研究部門
Research Institute for Green Technology

概 要

軽油の品質改善がディーゼル排ガス低減、特に粒子状物質(PM)の低減に有効であることは、世界的に認識されつつある。このため、現行の軽油を温和な反応条件下で超低硫黄かつ低多環芳香族の軽油に改質できる耐硫黄性貴金属系触媒の実用化開発を目指し、貴金属触媒の高度化・改良設計、及び工業規模での製造法の検討を行った。この結果、希土類元素であるイッテルビウムで修飾した超安定化Y型(USY)ゼオライトにパラジウムと白金を担持した触媒が、現行の軽油から低硫黄(硫黄量<25ppm)・低多環芳香族(多環芳香族量<1wt%)の品質改善軽油を製造できることを見出した。更に、貴金属触媒の工業化に向けて、これらの開発触媒の成形化試作・改良を行い、Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃触媒等の工業規模製造法を確立した。工業化試作触媒については、ベンチ試験装置を用いて約2700時間の性能を確認した。更に、得られた品質改善軽油及び現行軽油を用いた実車(RV車)による簡易排ガス特性評価実験から、品質改善軽油のPM低減効果を確認できた。

Abstract

The environmental pressures demand high specifications for diesel oil to reduce the emissions of particulate (PM), NO_x and hazardous air pollutants in diesel-exhaust gases. We developed the bimetallic Pd-Pt catalysts supported on ytterbium-modified USY zeolites that showed excellent hydrodesulfurization (HDS) and hydrodearomatization (HDA) activity, and high sulfur and nitrogen tolerance for producing clean diesel oil. We then developed the extrudated form of catalysts available in industrial use, such as Pd-Pt/Yb-USY-Al₂O₃, and confirmed their excellent performances to produce clean diesel oil containing low amounts of sulfur and polyaromatics during the time on stream of 2700 h in a bench-scale high-pressure plant. We further confirmed that the resulting clean diesel oil was effective for the reduction of PM emissions.

1 背景

ディーゼルエンジンは、熱効率が高く(低燃費) 耐久性や信頼性に優れており、トラックやバス等の商用車、最近ではRV車に搭載されている。また、ガソリンエンジンに比べて地球温暖化ガスであるCO₂の排出量が少ないという点も長所である。しかし、この経済的優位性や地球環境保全に対する優位性とは裏腹に、ディーゼル排ガスの都市部や道路沿道域の大気環境に及ぼす影響(特に粒子状物質(PM)、窒素酸化物(NO_x)、有害大気汚染物質(HAP)等)は益々深刻となっている。

ディーゼル排ガス中のPMやNO_xを低減させるため、燃焼制御・エンジン改良(燃料噴射の高圧化、直

噴、ターボ過給等)、排ガス処理(ディーゼル排気微粒子除去フィルター(DPF)、酸化触媒、NO_x除去触媒、冷却排ガス循環(EGR))、及び軽油品質改善の3つの切り口から、精力的に研究開発が行われている(図1)。PMの主成分は、固体炭素、硫酸塩及び多環芳香族等の炭化水素類を含む溶解性有機成分(SOF)等であるため、軽油中に含まれる硫黄成分や多環芳香族等はPM生成に強く影響を及ぼしていると考えられている。軽油中の硫黄に関しては、2004年末までに50ppm以下に低減するよう中央環境審議会の答申が出された(平成12年11月)。硫黄量の規制強化は世界的動向であり、EUでは2005年に50ppm以下に、米国では2006年に15ppm以下に規制される予定である。



図1 ディーゼル排ガスの低減対策

一方、軽油中の多環芳香族類は燃焼触媒等無装着車からのPM排出に影響を及ぼすが、芳香族低減には高価な水素が必要となりコストアップが避けられないため、スウェーデンやカリフォルニア州を除いて芳香族は未規制である。

現在、品質改善軽油として、硫黄量が現行の500ppm以下から50ppm以下へ低減した低硫黄軽油（東京都で一部供給）難脱硫性硫黄化合物や多環芳香族成分が多く含まれる高沸点留分が除かれた軽質軽油（川崎市で一部供給）の供給が開始されている。我が国では、輸入している原油が欧米に比べて重質であるため軽油も重質となっていること、また、冬季に灯油の需要があること等の特殊事情があるため、将来的には需給バランスを変えず（現行の軽油留分から重質留分を除去せず、しかも灯油留分の混合も最小限にする）しかも燃焼触媒等無装着の使用過程車からの排ガス低減も期待できる第3の品質改善軽油（超低硫黄・低多環芳香族軽油）も選択肢の一つになると考えられる。

2 研究内容

2.1 目的

超深度脱硫（S<50ppm）と芳香族低減を同時に可能な触媒反応としては、高温・高水素圧条件が必要となる水素化脱硫／核水素化法や水素化分解法と、熱力学的制約を受けない温和な温度・水素圧力下での水素化脱硫／核水素化法が挙げられる。後者の触媒系としては貴金属系触媒が一部実用化されており、将来のS<10ppmや芳香族低減にも対応可能な軽油品質改善触媒技術として有力視されているが、石油精製用

触媒として貴金属触媒の実績も少なく、耐硫黄性の向上等耐久性面での課題も多い。従来、貴金属触媒は処理原料中の硫黄量や供給ガス中の硫化水素分圧が低い場合に有用とされており、高濃度の硫黄を含む原料軽油を二段階で水素化処理するプロセスの後段触媒（前段に用いられる触媒は従来型の硫化物触媒）として位置付けられることが多い。我々は、蒸留性状が現行軽油に近く、超低硫黄（S<50ppm）かつ低多環芳香族の品質改善軽油を製造できる低温作動型の触媒、しかも、日、米、欧の自動車工業会の提言（Worldwide Fuel Charter）したcategory 4（硫黄<5-10ppm、芳香族<15wt%）にも将来的に対応可能な耐久性の高い新規貴金属触媒（前述の二段法の後段触媒）の開発を目的としている。更に、放射光を用いたin situ XAFS解析により貴金属触媒の硫黄被毒機構を原子・分子レベルで解明し、耐硫黄性貴金属触媒の設計に資する基盤技術の構築も併せて行う。

2.2 成果

開発した新規軽油品質改善触媒 貴金属系触媒は、現行のCo-MoやNi-Mo系硫化物触媒に比べて高価であるものの、温和な条件下でも極めて高い脱硫機能や芳香族低減機能を示す。しかし、貴金属触媒は硫黄に被毒され易い欠点を有しているため、触媒性能・耐久性向上には貴金属の耐硫黄被毒性を飛躍的に向上させる必要がある。貴金属種や貴金属を高分散状態で担持する担体の選定、貴金属の合金化、担体の構造や固体酸性等について詳細に検討した結果、イッテルピウム（Yb）で修飾した超安定化Y型（USY）ゼオライトに担持したパラジウム - 白金（Pd-Pt）二元系貴金属触媒（Pd-Pt/Yb-USYゼオライト）が



図2 軽油の品質改善用触媒の性能評価装置（中央が反応管部）

驚異的な脱硫活性及び芳香族の低減活性を有することを見出した。この触媒を用いて市販軽油(硫黄量 = 263ppm、多環芳香族量 = 約7wt%、全芳香族量 = 約26wt%)を図2に示す高圧反応装置を用いて水素化処理した場合、温和な反応条件下(反応温度=553K、圧力=3.9MPa、WHSV=4h⁻¹)でも超低硫黄・低多環芳香族の品質改善軽油(硫黄量 <20ppm、多環芳香族量 <1wt%、全芳香族量 <5wt%)が得られた。本反応に使用した使用済み触媒の透過電子顕微鏡写真を図3に示す(Zコントラスト像、スケール目盛 = 6nm)。USYゼオライトをYbで修飾することにより、活性劣

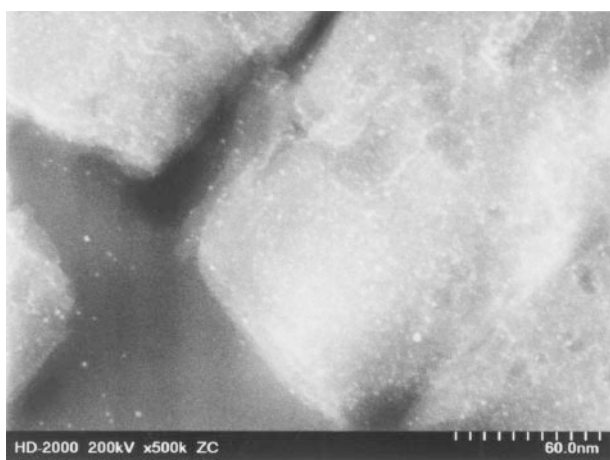


図3 開発したPd-Pt/Yb-USYゼオライト触媒の電子顕微鏡写真(白い点が貴金属相)

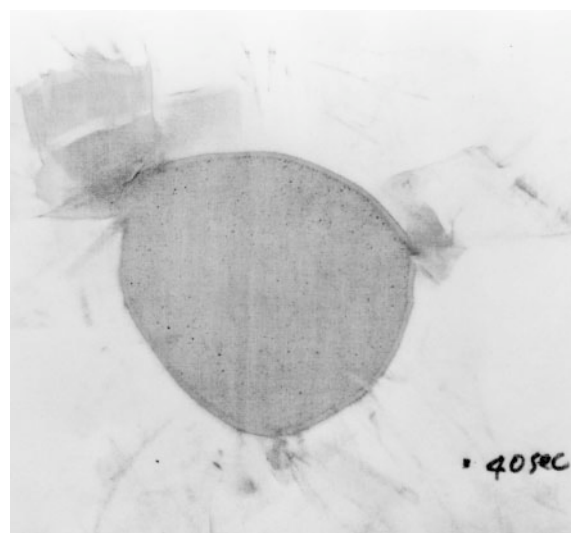
化の要因となる貴金属相の凝集が著しく抑制されていることが確認された。

Pd-Pt/Yb-USYゼオライト触媒の工業触媒化に向け触媒化成工業(株)と共同研究を実施し、本開発触媒の成型化試作・改良を行い、最終的にPd-Pt/Yb-USY zeolite-Al₂O₃触媒等の工業規模製造法を開発した。更に、パイロット反応装置を用いて開発触媒(1/16 inchの押し出し成型物)の性能試験を行い、約2700時間の寿命を確認した。本開発触媒を用いれば、原料深脱硫油(硫黄量 = 429ppm、多環芳香族量 = 約6%、全芳香族量 = 約28wt%、蒸留性状: IBP=211°C、T10=244°C、T50 = 286°C、T90=354°C、EP=387°C)から超低硫黄・低芳香族の品質改善軽油(硫黄量 = 25ppm、多環芳香族量 <1wt%、全芳香族量 <5wt%、蒸留性状: IBP=184°C、T10=231°C、T50 = 280°C、T90=350°C、EP=385°C、通油開始約2300時間後の油)が得られることが確認された(反応温度=579K、圧力=4.9MPa、LHSV=2h⁻¹)。品質改善軽油は軽質化が押さえられており(セタン価の面で有利)、体積基準の回収率は100%以上であった。この品質改善に伴う体積増加(軽油は体積基準で売買)は、高価な水素の消費を伴う芳香族低減の経済性を評価する際に極めて有利となる。

品質改善軽油及び現行軽油を用いた簡易排ガス特性評価 前述の品質改善軽油及び市販軽油を用いた実車(2台のRV車)による簡易排ガス特性試験を行っ



(a)市販軽油を使用



(b)低硫黄・低多環芳香族の品質改善軽油を使用

図4 ディーゼル排ガス排出口に取り付けた布の汚染状況(40秒間採集)

た(平成12年度の旧物質工学工業技術研究所の一般公開で実施)。使用した同一車種のRV車は、共にH12年登録のディーゼル乗用車(排気量 = 3000cc、水冷直列4気筒、直噴式のDOHCターボエンジン搭載)である。図4(a)(b)の写真は、排出口に装着された布上への黒煙等の沈着状況を示しており、定量性には欠けるものの、前述の品質改善軽油を用いればPMを低減できることが確認できた。ただし、年式の古いディーゼル車に対する低減効果は確認していない。

3 .今後の課題

PM除去用の燃焼触媒やDPFの装着を前提(PM除去率 > 90%)とすれば、軽油中の硫黄量を選択的に脱硫する超深度脱硫技術が最も経済的な軽油品質改善法であろう。PM除去用の燃焼触媒やDPFが未装着の場合、前述の軽質軽油や本研究の低硫黄・低多環芳香族軽油等も選択肢の一つとなろうが(PM除去率は20 ~ 35%程度)、コストアップは避けられないため、今後は軽油品質改善の技術面及び経済面での総合評価が必要となろう。技術面では、貴金属量の低減・高機能化技術や貴金属触媒の耐硫黄性向上対策技術等の確立に向けて今後検討を行うと共に、灯油やガソリンの超深度脱硫技術、更には自動車用燃料電池の水素源としても期待されているナフサ等の超深度脱硫技術への展開も図る予定である。

<参考文献>

Y. Yoshimura et al., "Sulfur-tolerant Pd-Pt/Yb-USY zeolite catalysts used to reformulate diesel oils", Applied Catalysis A, General, 207(1-2), 303(2001).

研究課題名

1. 「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(公害特別研究)
2. 「ディーゼル自動車からの排気ガス浄化に関わる触媒技術の基礎研究(競争的特別研究)