

2019年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適化  
(RFCC得率モデル)

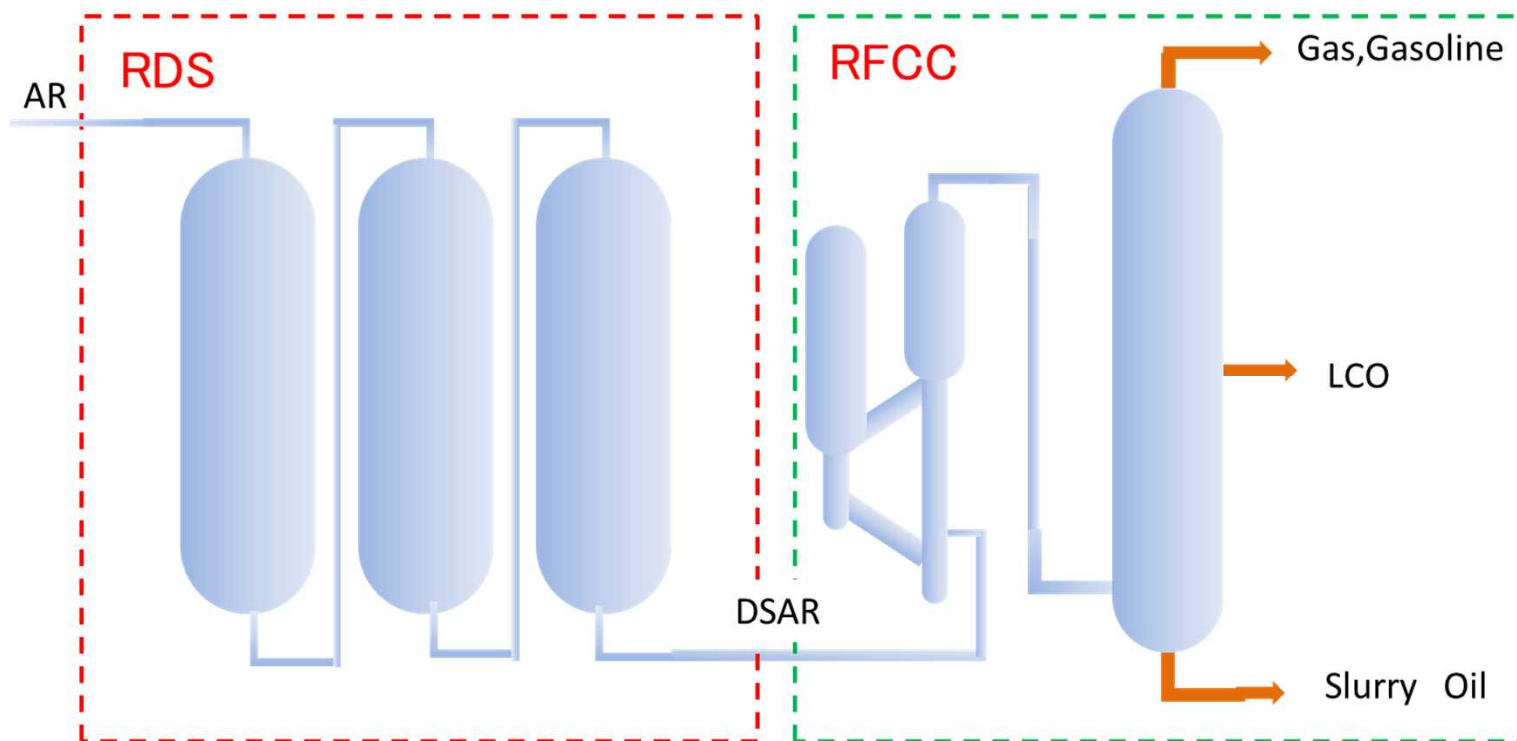
2019年5月8日

ペトロリオミクス研究室

—禁無断転載・複製 ©JPEC 2019—

- 1 . 背景・目的
- 2 . RFCCベンチ試験
- 3 . 平成30年度の成果
- 4 . まとめ

RFCCの更なる活用のため、RDS/RFCCを一体の装置と考え、各装置のパフォーマンス維持・向上に繋がる技術開発を実施



RDS劣化モデル  
RDS触媒設計技術

RFCC得率モデル(本発表)  
RFCC原料油組成、運転条件等から  
得率を推定

ペトロリオミクス技術でRFCC反応をどのように解析出来るのか

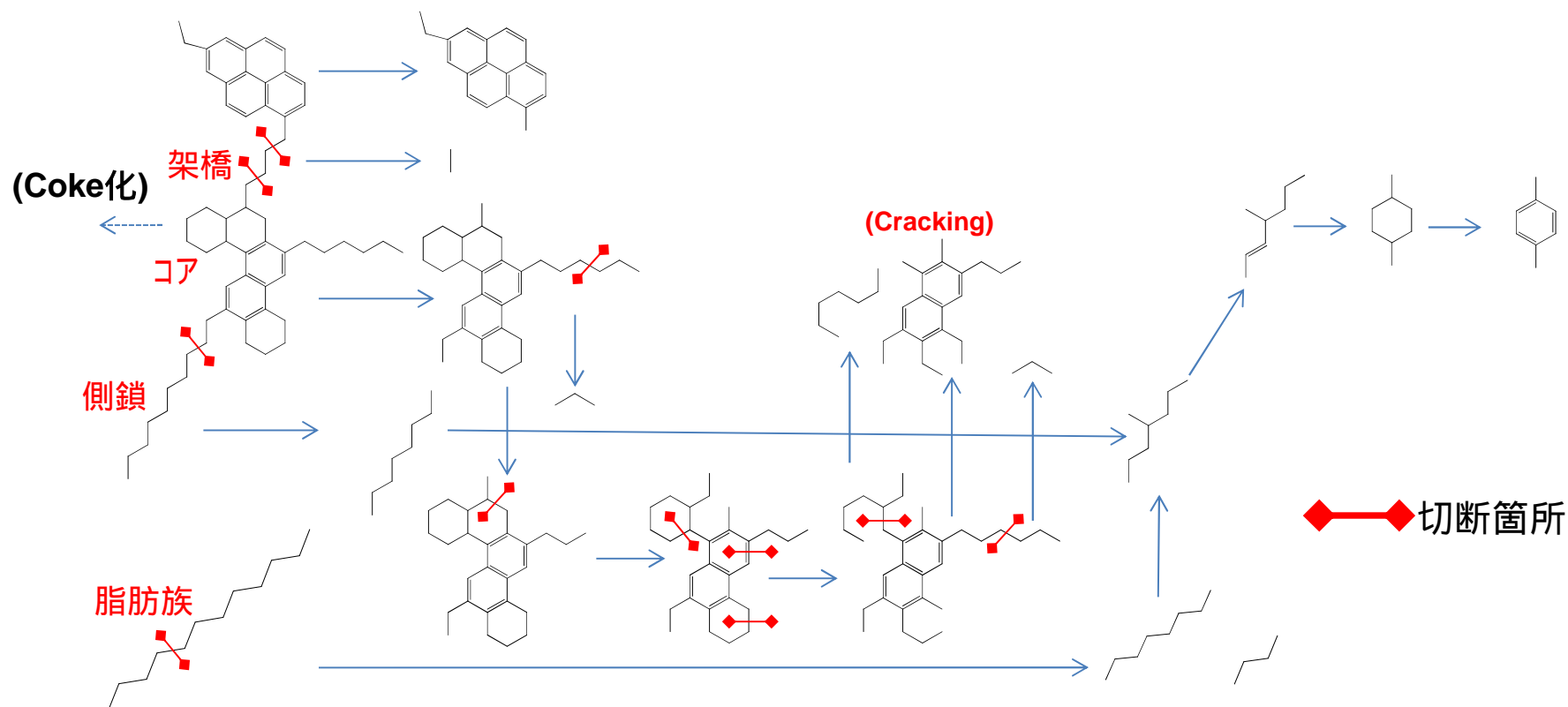
< RFCC反応機構(イメージ図) >

側鎖・脂肪族の分解

ナフテン環の開環

異性化

ナフテン環の脱水素



側鎖・脂肪族の分解、 ナフテン環の開環、 芳香環生成  
について推論出来る可能性

RFCCベンチ試験を実施し、上記3点に着目して反応を解析

原料油、触媒及び運転条件の異なる種々の条件でベンチ試験を実施

## 原料油及び触媒性状

## 反応条件

	case1	case2	Case3
目的	標準	原料油(芳香族性)の影響	触媒(金属量)の影響
触媒 (Ni/V[wt.ppm])	A (0/0)	A (0/0)	A (10,000/0)
原料油 [wt.比]	DSAR/DSVGO (7/3)	DSVGO	DSAR/DSVGO (7/3)
密度[g/ml]	0.923	0.907	0.923
S分[wt.%]	0.47	0.35	0.47
N分[wt.ppm]	1,185	855	1,185
Ni分[wt.ppm]	(4.9)	-	(4.9)
V分[wt.ppm]	(9.1)	-	(9.1)
As分[wt.%]	1.8	-	1.8
MCR[wt.%]	3.9	0.4	3.9

温度[ ]	520
C/O[g/g]	5、7

解析はC/O = 5について実施

( )内の数値はDSARの分析値×0.7

## 各caseの生成油得率

case1 (wt.%)

	得率	部分構造別				Coke	
		コア	架橋	側鎖	脂肪族		
原料油	100.0	32.0	1.9	58.5	7.6		
生成油	H2・Gas	11.4	0.0	0.0	0.0	11.4	
	FG	54.8	15.5	0.0	5.3	34.0	
	LCO	20.0	14.8	0.0	3.1	2.1	
	HCO	9.2	6.8	0.4	2.0	0.0	
	Coke	4.6					4.6
	合計	100.0	37.1	0.4	10.4	47.6	4.6

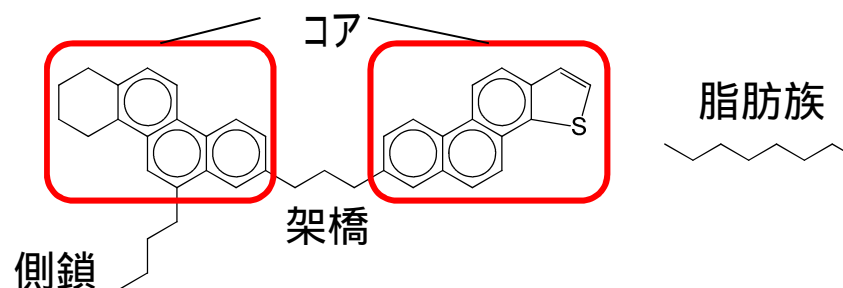
case2

	得率	部分構造別				Coke	
		コア	架橋	側鎖	脂肪族		
原料油	100.0	30.8	1.4	59.2	8.6		
生成油	H2・Gas	11.8	0.0	0.0	0.0	11.8	
	FG	56.2	15.1	0.0	5.1	36.0	
	LCO	21.0	15.6	0.0	3.3	2.2	
	HCO	8.8	6.5	0.2	2.0	0.1	
	Coke	2.2					2.2
	合計	100.0	37.1	0.3	10.4	50.0	2.2

case3

	得率	部分構造別				Coke	
		コア	架橋	側鎖	脂肪族		
原料油	100.0	32.0	1.9	58.5	7.6		
生成油	H2・Gas	10.7	0.0	0.0	0.0	10.7	
	FG	49.4	14.3	0.0	5.0	30.2	
	LCO	21.8	15.7	0.0	3.5	2.6	
	HCO	11.1	7.6	0.5	2.9	0.1	
	Coke	7.0					7.0
	合計	100.0	37.6	0.5	11.4	43.6	7.0

### 部分構造の定義



## RFCCベンチ試験データの解析

着目する反応	側鎖・脂肪族の分解	ナフテン環の開環	ナフテン環の脱水素 (芳香環の生成)
部分構造	側鎖・脂肪族	コア	
case1		報告内容	
case2			
case3			

### ナフテン環の反応

- ・開環による低環数化  
高付加価値留分(FG、LCO)の生成につながる可能性
- ・脱水素による芳香族化  
多環芳香族によるCoke生成の可能性

## ナフテン環の反応の解析方針

- 原料油及び生成油に存在する各コアについて、総環数(芳香環 + ナフテン環)が同じコアを1つのグループとし、総環数毎の原料油/生成油の差分解析より、反応を推論

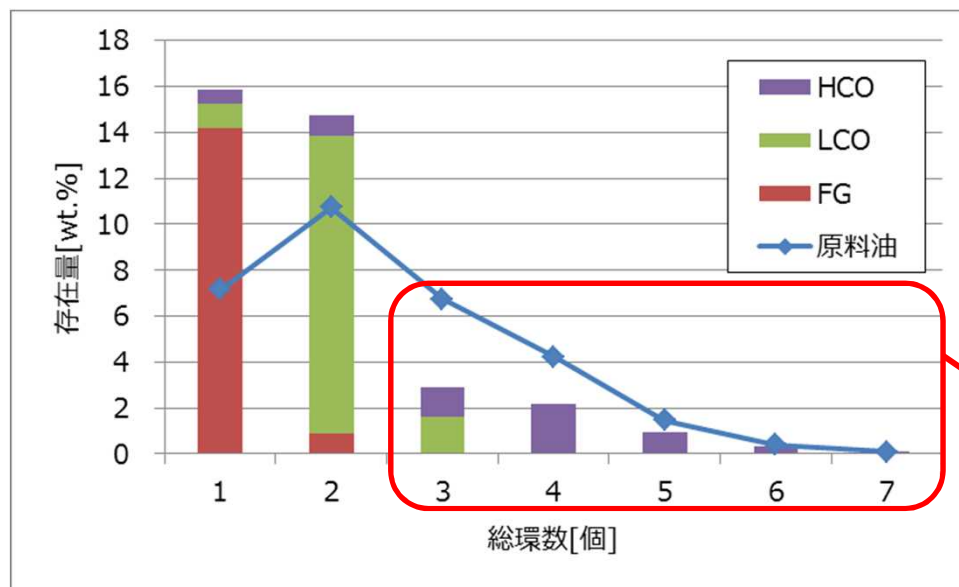
## 解析の流れ

	case	内容
ナフテン環の反応の推論	case2	総環数毎にナフテン環の開環/脱水素の反応比率を推定
原料油芳香族性による反応への影響	case2/case1	で推定した反応比率をcase1に適用し、原料油芳香族性が反応へ及ぼす影響を考察
触媒による反応への影響	case1/case3	で推定した反応比率をcase3に適用し、触媒が反応へ及ぼす影響を考察



## ナフテン環の反応の推論(case2)

総環数分布



コア及びCokeの存在量 [wt. %]

	コア	Coke
原料油	30.8	
生成油	37.1	2.2

生成油で存在量が減少

### 【総環数3環以上のコアの減少要因】

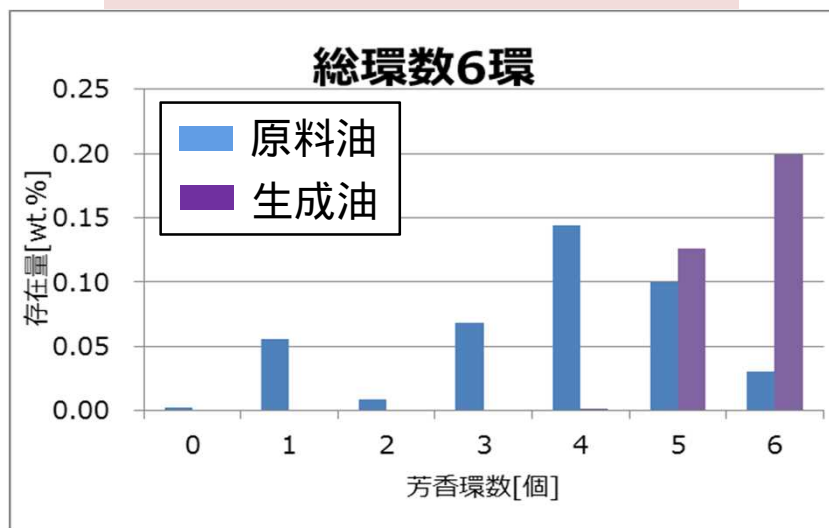
- ・ナフテン環の開環による低環数化
- ・ナフテン環の脱水素による芳香族化 芳香族性の高いコアのCokeへの移行



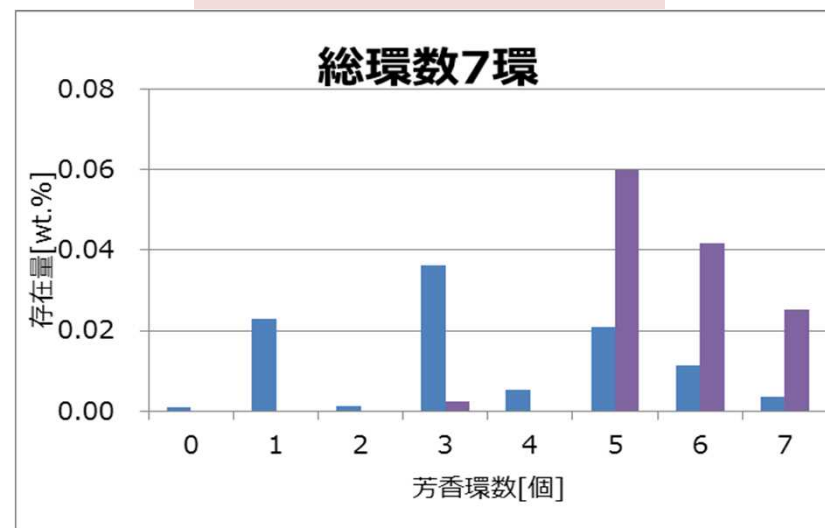
総環数3～7環のナフテン環の反応を調査

ナフテン環の反応の推論(case2) ; 総環数 3、4、5、6、7環

原料油;0.4、生成油;0.3 [wt.%]



原料油;0.1、生成油;0.1



総環数6、7環ともに  
 ・コアの総量は原料油 生成油  
 同総環数内で反応が完結  
 ・原料油に対し生成油では芳香族性の高いコアが多く存在  
 ナフテン環の脱水素反応により芳香環が生成

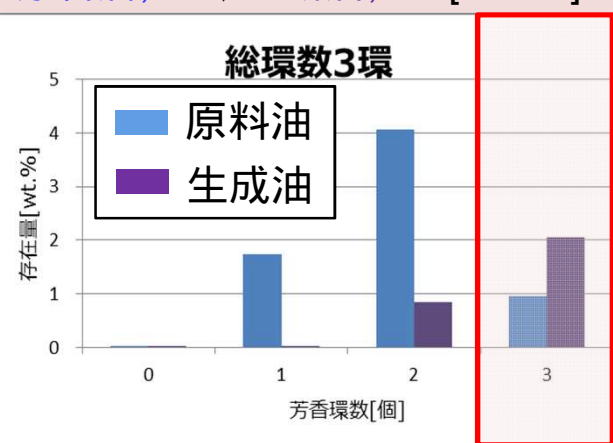


総環数6、7環コアのナフテン環は脱水素が主

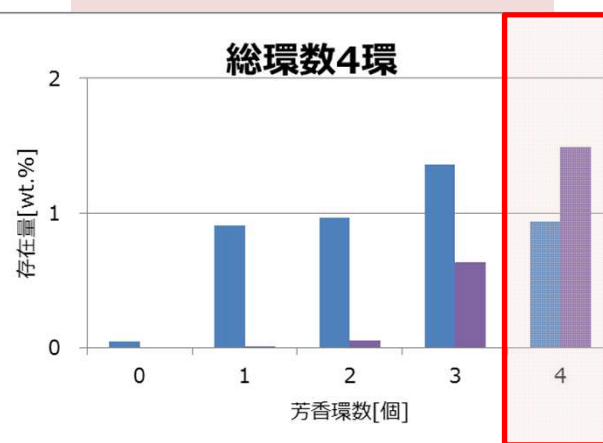
# 平成30年度の成果

ナフテン環の反応の推論(case2) ; 総環数 3、4、5、6、7環

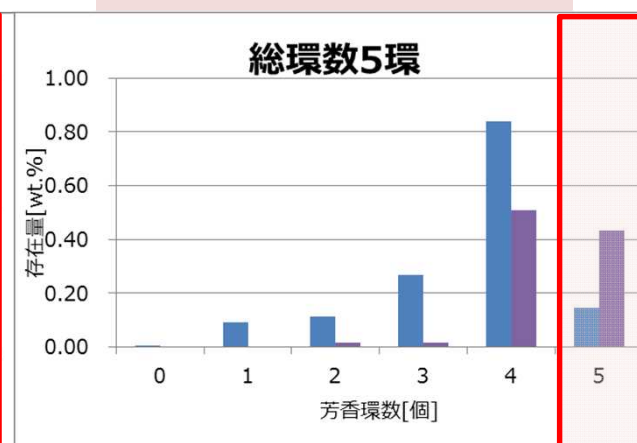
原料油;6.8、生成油;2.9[wt.%]



原料油;4.2、生成油;2.2



原料油;1.5、生成油;1.0



総環数3～5環ともに

・コアの総量は**原料油** > 生成油

ナフテン環の開環により総量が減少

・芳香環のみのコアの存在量は原料油 < **生成油**

ナフテン環の脱水素反応により芳香環が生成

芳香環のみのコア



総環数3～5環コアのナフテン環は開環と脱水素が競合

次に、ナフテン環の開環/脱水素の反応比率を推定

ナフテン環の反応の推論(case2) ; 総環数 3、4、5、6、7環

下記前提より、総環数3～5環コアのナフテン環の開環/脱水素の反応比率を推定

生成油における総量の減少(同総環数からの消失)  
ナフテン環の開環

ナフテン環の開環比 ; ( 原料油の総量 - 生成油の総量 ) / 原料油の総量  
ナフテン環の脱水素比 ; 1 - ナフテン環の開環比

推定した開環/脱水素比率[-]

総環数	3	4	5
開環	0.57	0.48	0.33
脱水素	0.43	0.52	0.67

総環数の増加に伴い、ナフテン環の反応は開環から脱水素にシフト

ナフテン環の反応の推論(case2) ; 総環数 3、4、5、6、7環

## 総環数別のナフテン環の反応

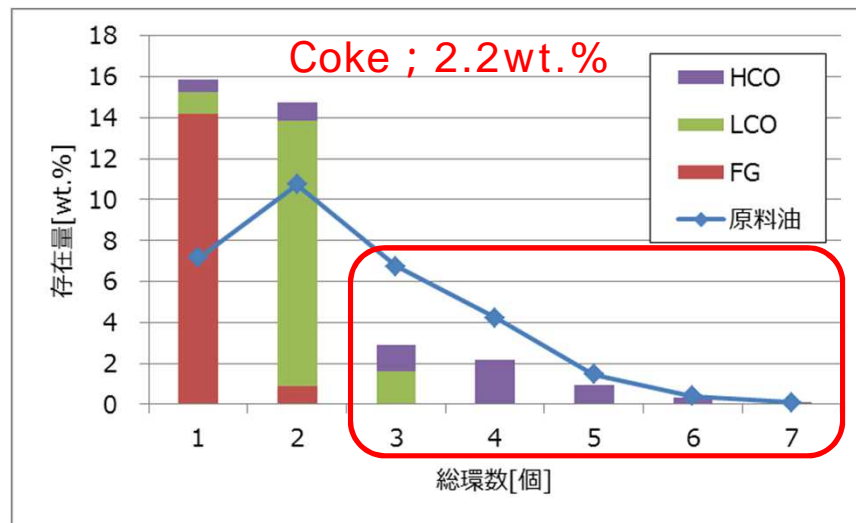
総環数[個]	ナフテン環の反応比率[-]	
	開環	脱水素
3	0.57	0.43
4	0.48	0.52
5	0.34	0.66
6	0.00	1.00
7	0.00	1.00

総環数の増加に伴い、ナフテン環の反応は開環から脱水素にシフト  
総環数6、7環は脱水素が主

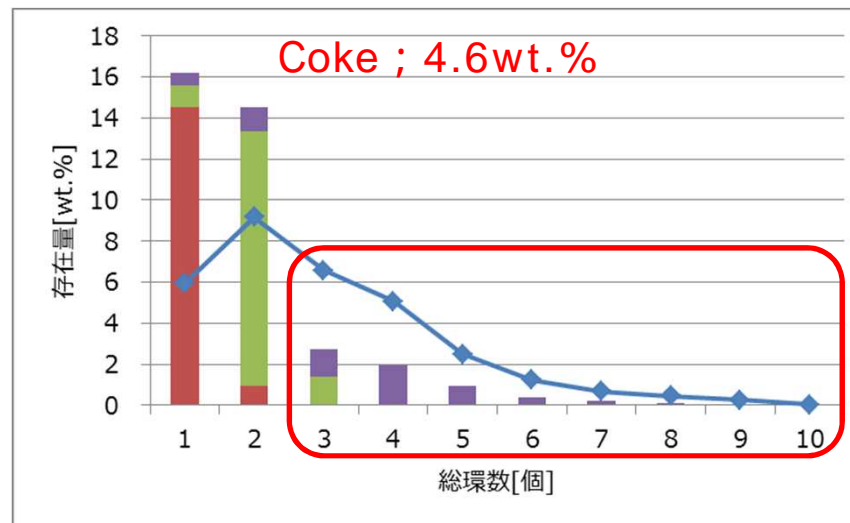
次に、推定した反応比率をcase1に適用し、  
原料油芳香族性の違いによる反応への影響を考察

## 原料油芳香族性の影響(case2/case1)

【case2】総環数分布



【case1】総環数分布



case1もcase2と同様に、生成油にて総環数3環以上のコアが減少



case2で推定したナフテン環の開環/脱水素比率をcase1に適用し、原料油芳香族性の違いによる反応への影響を考察

# 平成30年度の成果

原料油芳香族性の影響(case2/case1) ; 総環数 3、4、5、6、7、8、9、10環

反応比率より推定したcase1のナフテン環の反応及び実測値

総環数 [個]	原料油 (実測) [wt. %]	ナフテン環の反応比率 [-]		開環(推定) [wt. %] (同総環数から 消失) 1	脱水素(推定) [wt. %] (同総環数内に 残存) 2	生成油 (実測) [wt. %]
		開環	脱水素			
3	6.57	0.57	0.43	3.76	2.83	2.71
4	5.07	0.48	0.52	2.45	2.62	1.98
5	2.51	0.34	0.66	0.82	1.67	0.92
6	1.25	0.00	1.00	0.00	1.25	0.39
7	0.68	0.00	1.00	0.00	0.68	0.22
8	0.45					0.10
9	0.26					0.01
10	0.04					0.00

1 開環(推定) = 原料油(実測) × ナフテン環の開環比率

2 脱水素(推定) = 原料油(実測) × ナフテン環の脱水素比率

脱水素による生成量と、生成油(実測)の差分がCokeへ移行したと推定

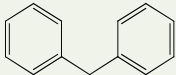
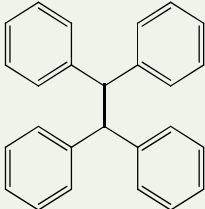
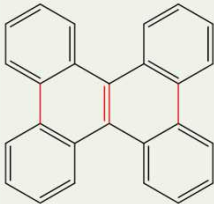
case1はcase2と比較し、何故Cokeが生成しやすいのか？  
総環数8環以上のナフテン環の開環/脱水素比率は？

# 平成30年度の成果

原料油芳香族性の影響(case2/case1) ; 総環数 3、4、5、6、7、8、9、10環  
case1はcase2と比較し、何故Cokeが生成しやすいのか？

## 【Coke生成についての考察】

コアの架橋及び芳香環から水素が抜けて結合し、縮合多環芳香族を形成  
縮合多環芳香族がCokeへ移行

	原料	生成油 ; HCO	Coke(推定)
化合物名	ジフェニルメタン	1,1,2,2- テトラフェニルエタン	ジベンゾクリセン
構造式			

石油エネルギー技術センター「平成29年度 高効率石油精製研究開発事業報告書」

case1及びcase2のナフテン環/芳香環の存在比率[-]

原料油	ナフテン環	芳香環	生成油	ナフテン環	芳香環
case1	0.32	0.68	case1	0.16	0.84
case2	0.36	0.64	case2	0.15	0.85

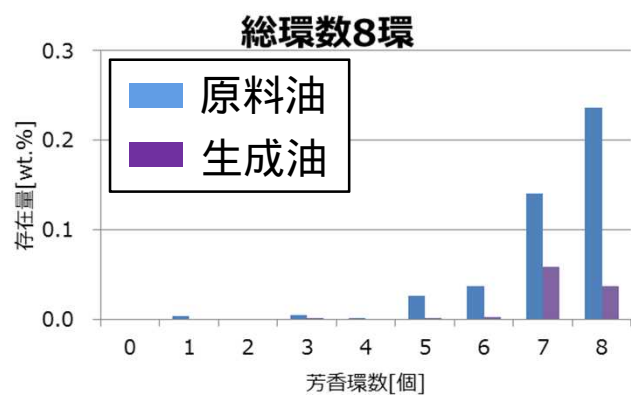
ナフテン環が水素を供給し、縮合多環芳香族の形成を抑制している可能性  
ナフテン環比率とCoke生成量に関連



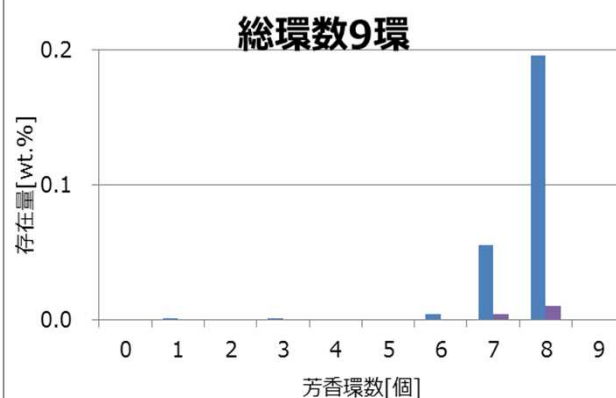
# 平成30年度の成果

原料油芳香族性の影響(case2/case1) ; 総環数 3、4、5、6、7、8、9、10環  
総環数8環以上のナフテン環の開環/脱水素比率は？

原料油;0.4、生成油;0.1 [wt.%]



原料油;0.3、生成油;0.0



原料油;0.0、生成油;0.0



総環数8 ~ 10環ともに  
・コアの総量は原料油 > 生成油  
・原料油には芳香環の多いコアが存在



総環数8環以上コアはCokeに移行

原料油芳香族性の影響(case2/case1) ; 総環数 3、4、5、6、7、8、9、10環

## 総環数別のナフテン環の反応

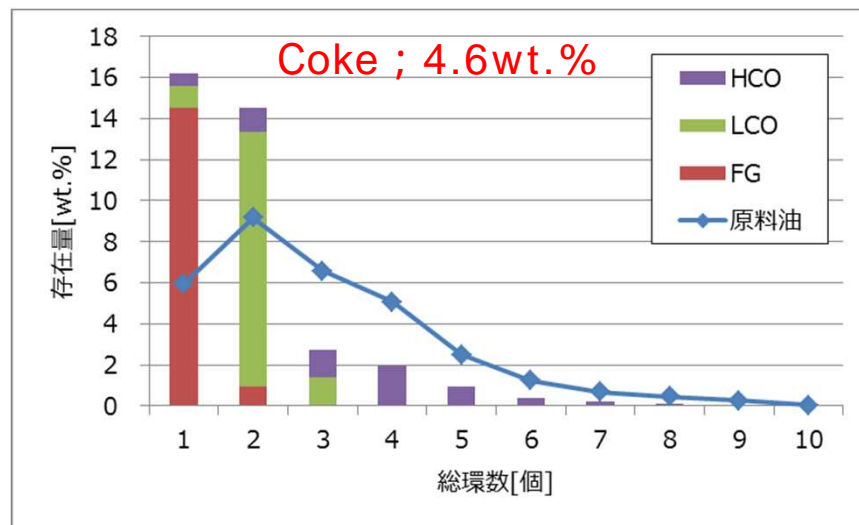
総環数[個]	ナフテン環の反応比率[-]		原料油の芳香族性の影響
	開環	脱水素	
3	0.57	0.43	【今後の課題】 原料油中のナフテン環 比率とCoke生成量の関 連を調査
4	0.48	0.52	
5	0.34	0.66	
6	0.00	1.00	
7	0.00	1.00	
8	FEEDの全量がCokeへ移行		
9	FEEDの全量がCokeへ移行		
10	FEEDの全量がCokeへ移行		

- ・原料油中のナフテン環の存在量とCoke生成量に関連
- ・総環数8以上はCokeに移行

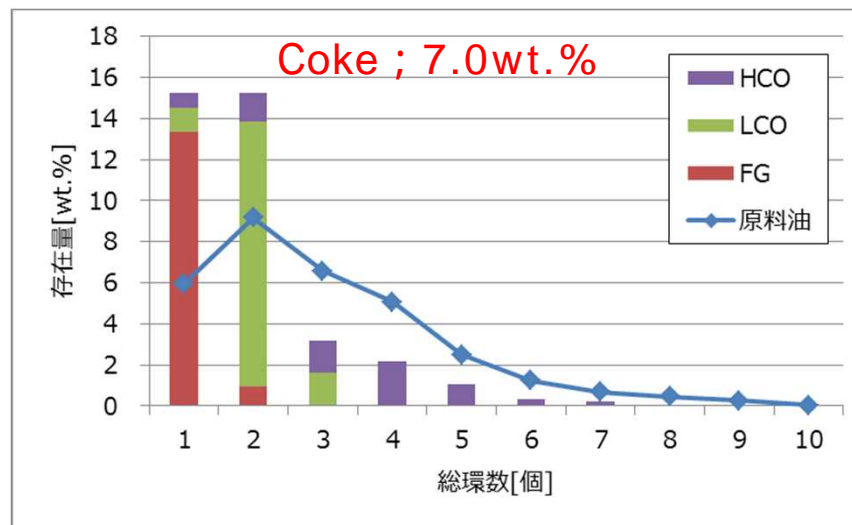
次に、case1とcase3の比較により、触媒の違いによる反応への影響を考察

## 触媒の影響(case1/case3)

【case1】総環数分布



【case3】総環数分布



生成油のコアの分布は類似しているが、Coke得率は異なる  
 case3はナフテン環の脱水素比率が高く、生成した芳香族性の高いコア  
 がCokeに移行している可能性

## 触媒の影響(case1/case3)

### 総環数別のナフテン環の反応

総環数[個]	ナフテン環の反応比率[-]		触媒の影響
	開環	脱水素	
3	0.57	0.43	【今後の課題】 触媒によるナフテン環の 開環/脱水素の比率を調査
4	0.48	0.52	
5	0.34	0.66	
6	0.00	1.00	
7	0.00	1.00	
8	FEEDの全量がCokeへ移行		
9	FEEDの全量がCokeへ移行		
10	FEEDの全量がCokeへ移行		

ナフテン環の開環と脱水素が競合している総環数3～5環について、触媒によって反応比率が異なる可能性

原料油の芳香族性及び触媒の異なる条件でRFCCベンチ試験を実施し、ナフテン環の反応を調査した結果、以下のことが分かった

## 総環数毎のナフテン環の反応

総環数[個]	ナフテン環の反応比率[-]		原料油の芳香族性の影響	触媒の影響
	開環	脱水素		
3	0.57	0.43	【今後の課題】 原料油中のナフテン環 比率とCoke生成量の関 連を調査	【今後の課題】 触媒によるナフテン環の 開環/脱水素の比率を調査
4	0.48	0.52		
5	0.34	0.66		
6	0.00	1.00		
7	0.00	1.00		
8			FEEDの全量がCokeへ移行	
9			FEEDの全量がCokeへ移行	
10			FEEDの全量がCokeへ移行	

今後は以下について調査を行い、RFCC得率予測モデルを構築する

- ・原料油中のナフテン環比率とCoke生成量の関連
- ・触媒によるナフテン環の開環/脱水素の比率
- ・総環数1、2環コアの反応
- ・側鎖・脂肪族の反応

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の  
委託事業として実施されました。

ここに記して、謝意を表します。