

2019年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適化 (RDS劣化モデル)

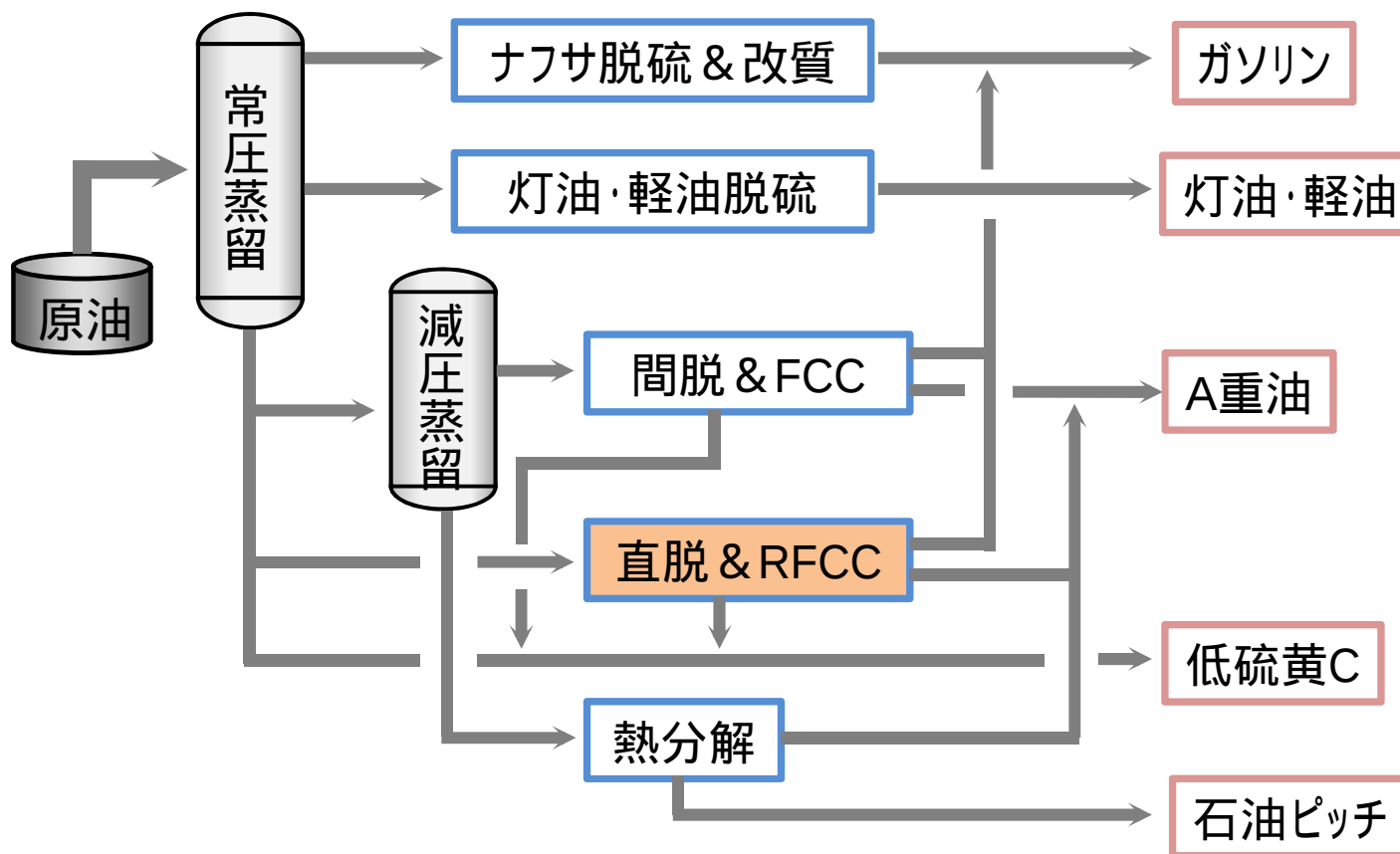
2019年5月8日

ペトロリオミクス研究室

- 禁無断転載・複製 ©JPEC 2019 -

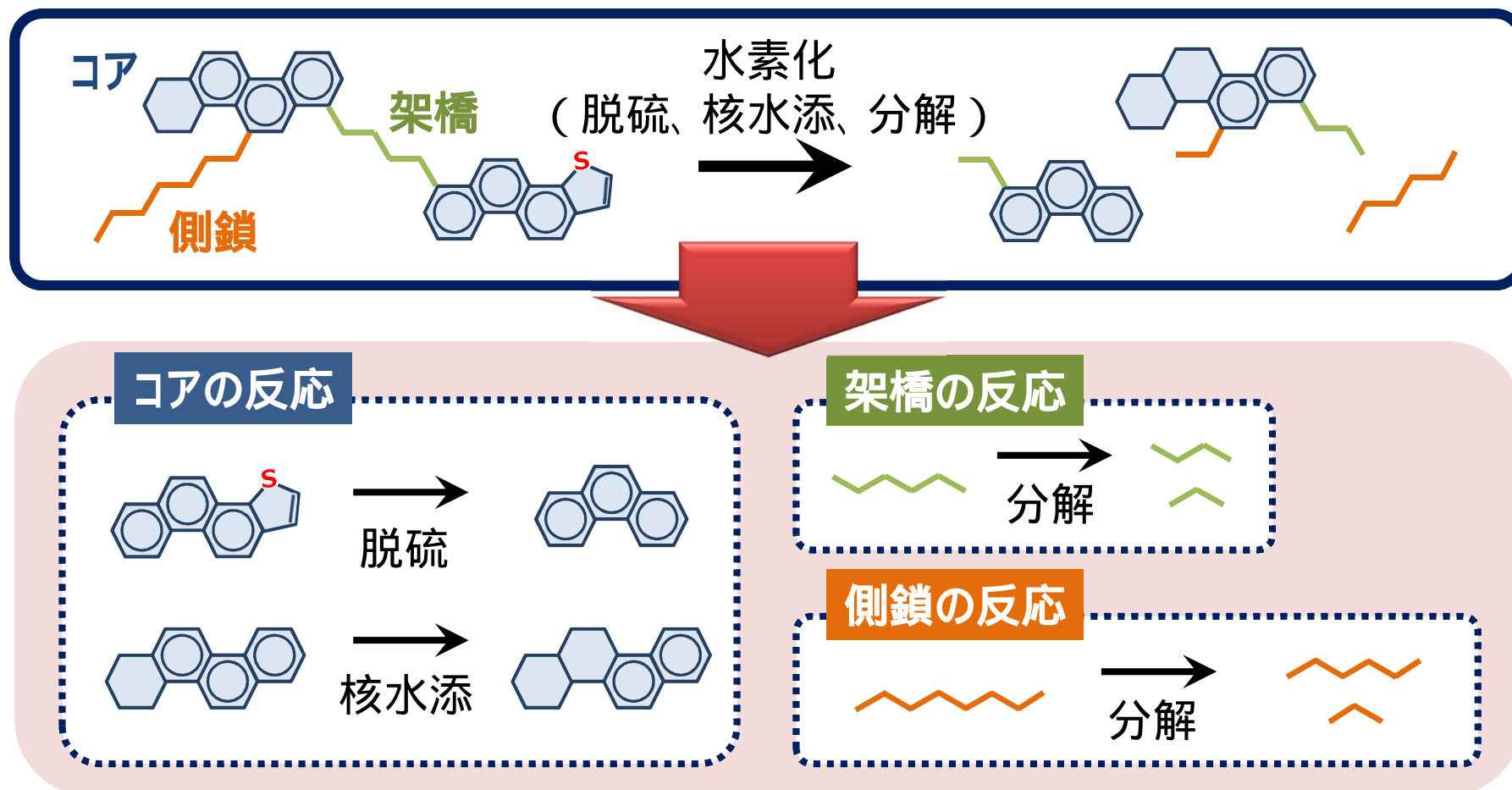
- 1．背景と目的
- 2．平成30年度の成果
- 3．まとめと今後の予定

- ◆ 残渣油得率の低減及び軽質留分得率の向上のために重質油処理装置のプロセスの最適化が必要
- ◆ 特に重油直接脱硫装置(RDS)は重質油処理の基幹装置であり、プロセスの最適化にはリアクター内における反応挙動の把握が不可欠



構造属性反応モデリング (Attribute Reaction Modeling, ARM)

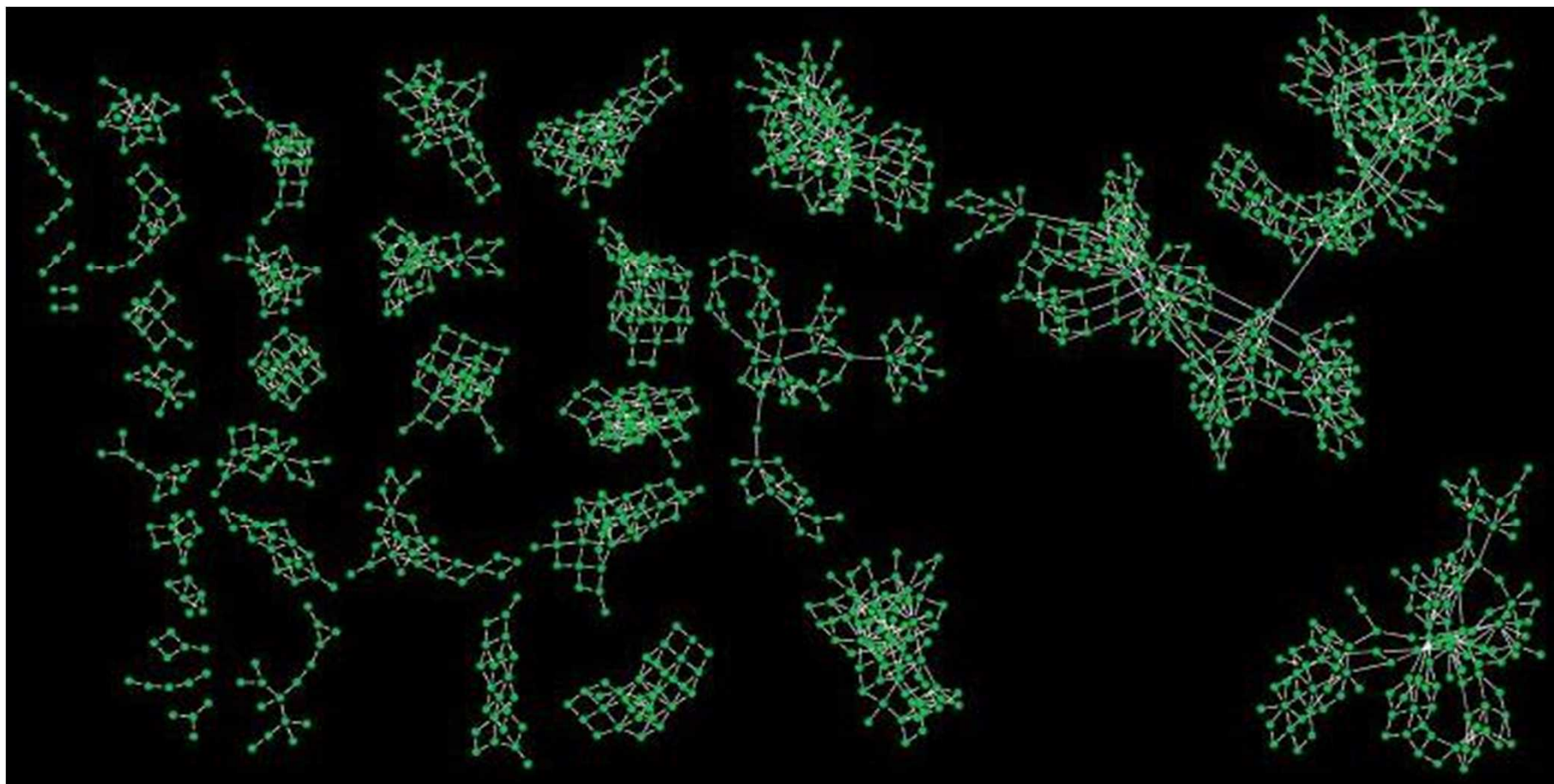
構造属性 (コア、側鎖、架橋) 単位でのモデリング



膨大な分子情報を極力損なわずに、モデルの成分数を大幅に削減可能
(数万～数十万分子 数千のコア)

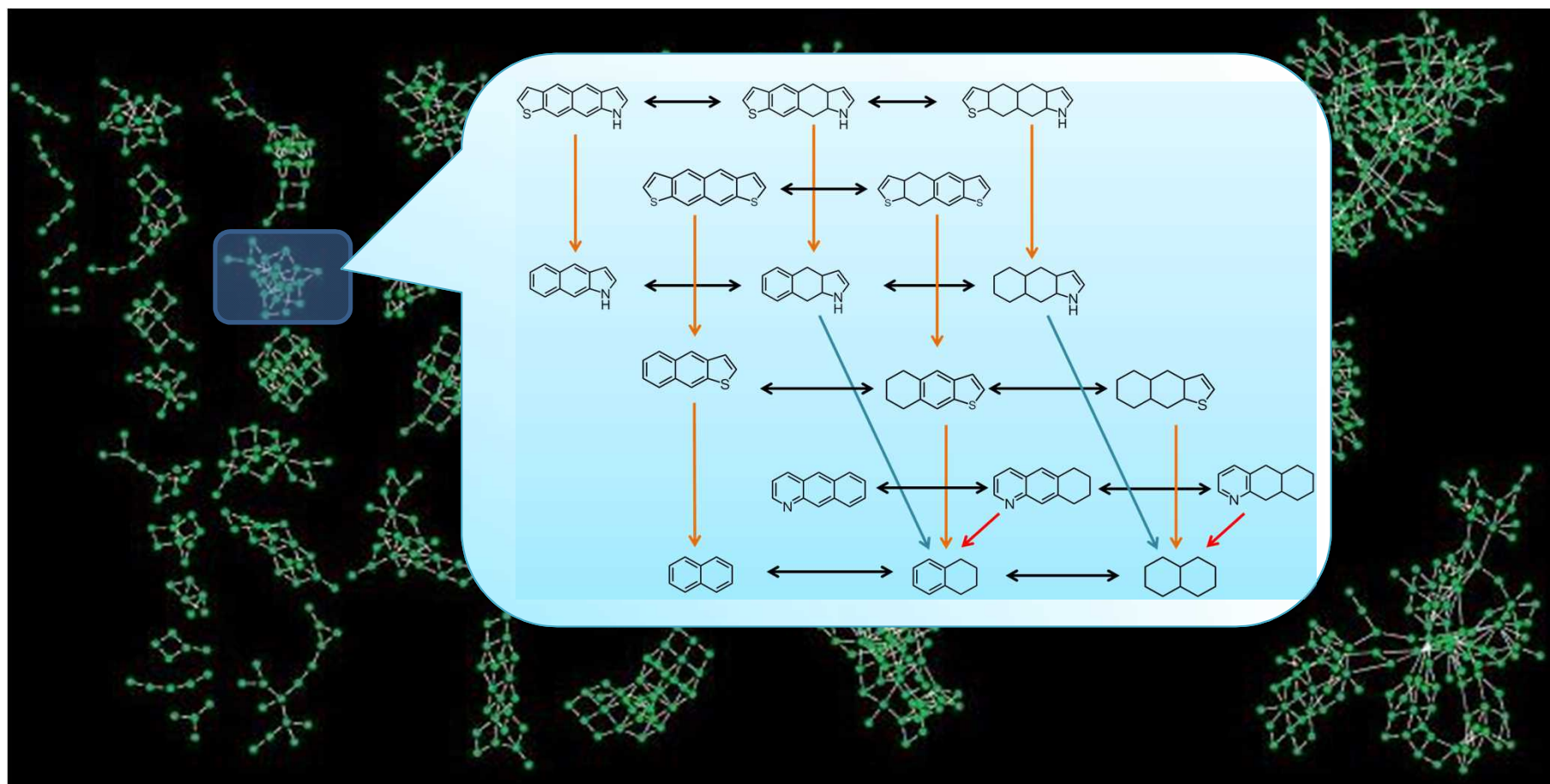
構築したコアの反応ネットワーク

- ・芳香族環数とナフテン環数の和が同数のコアでネットワークを形成
- ・コア数 ; 1,233 / 反応パス数 ; 2,107 (脱硫、脱窒素、核水添反応)



構築したコアの反応ネットワーク

- ・芳香族環数とナフテン環数の和が同数のコアでネットワークを形成
- ・コア数 ; 1,233 / 反応パス数 ; 2,107 (脱硫、脱窒素、核水添反応)



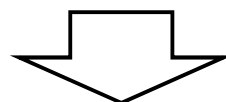
目標

現状の分子反応モデリング技術に触媒使用履歴(劣化)の影響を組み込む
運転初期から終期の任意の地点で、RDS生成油の分子組成を推定
反応性変化を触媒の使用期間でなく、劣化指標と相関

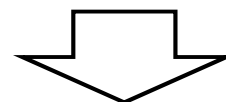
ステップ1 - 触媒寿命試験データの取得（2回） @ベンチ試験



ステップ2 - SOR～EORにおける反応パスの反応性変化に基づいて
タイプ分けを決定（@RDS分子反応モデル）



ステップ3 - タイプ別に反応性変化と劣化指標（メタル、コークの累積量 等）
との相関式を作成



ステップ4 - 現状のRDS分子反応モデルに相関式を組み込む

触媒劣化による反応性低下の数値化

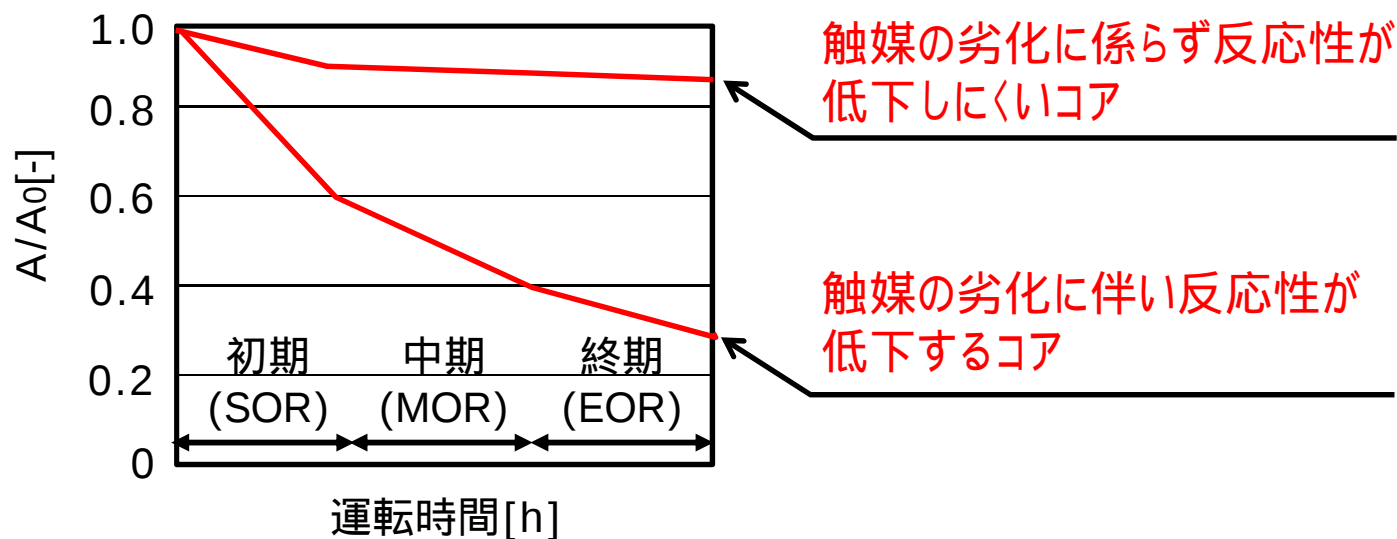
触媒の劣化に伴う反応性低下を触媒の**活性点数の減少**と仮定し、 A/A_0 で数値化

$$\frac{k}{k_0} = \frac{\text{活性点数}_{(t=x)}}{\text{活性点数}_{(t=0)}} = \frac{A_{(t=x)}}{A_{0(t=0)}}$$

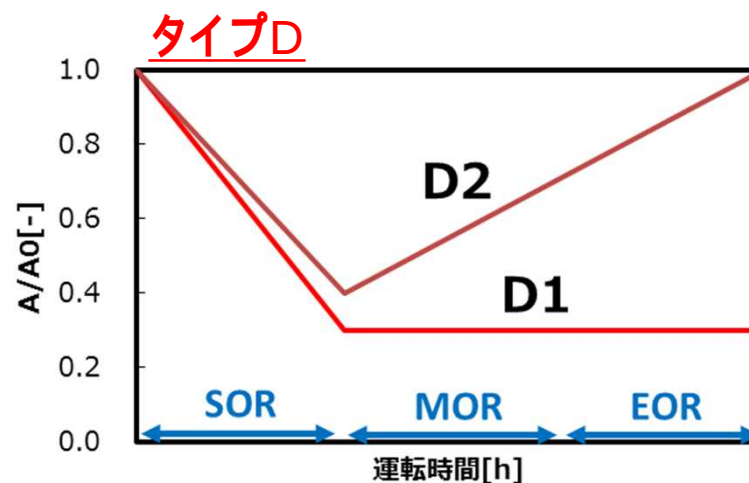
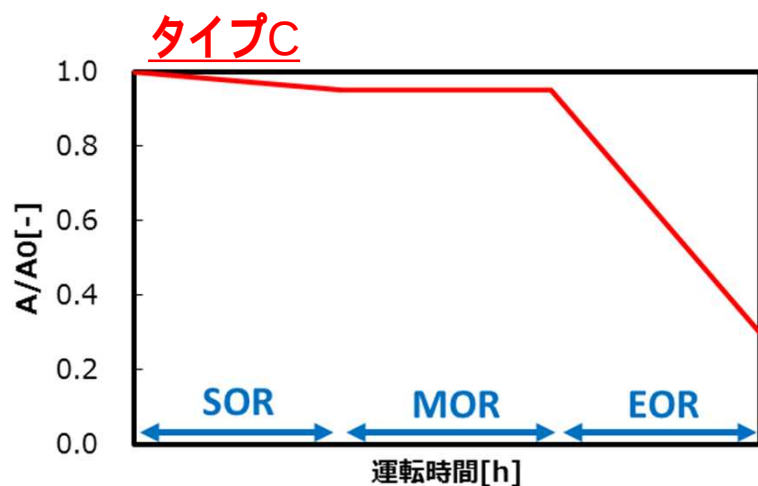
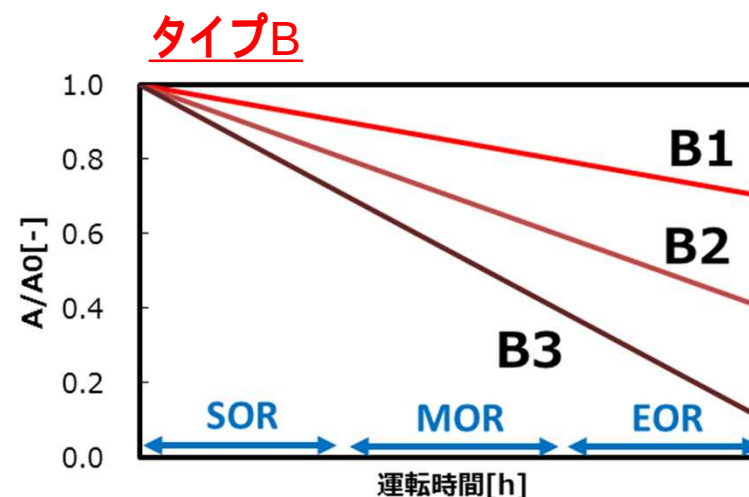
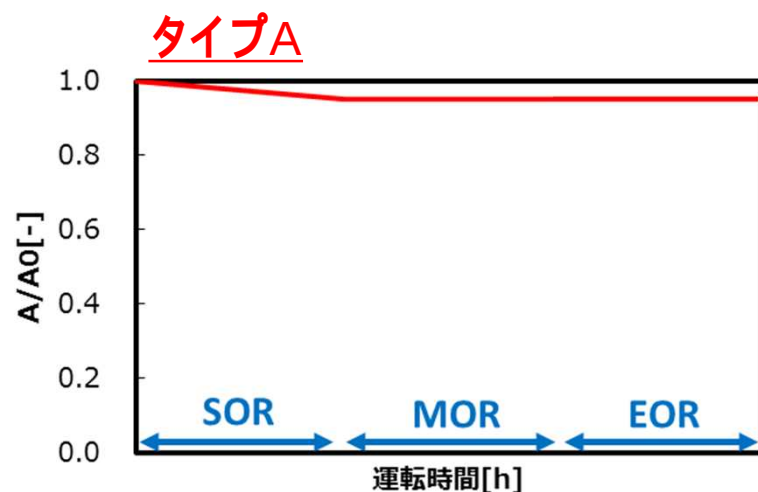
$$k = A \times \exp(-E/RT)$$

k; 反応速度定数
A; 頻度因子 E; 活性化エネルギー
R; 気体定数 T; 温度

SOR ~ EORにかけての A/A_0 値を算出し、各反応パスの反応性変化を数値化

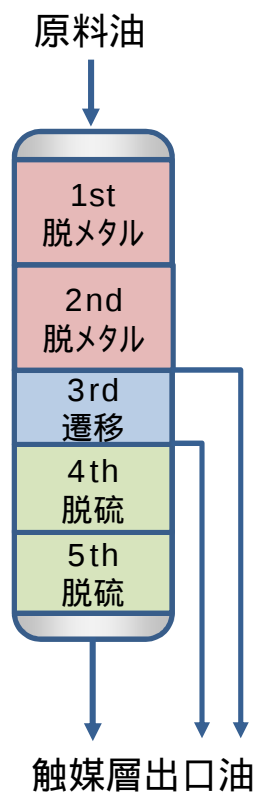


SOR ~ EORにかけての A/A_0 値の変化を基に、以下の7つにタイプ分け



- 1．背景と目的
- 2．平成30年度の成果
- 3．まとめと今後の予定

- ・RDSに使用される脱メタル、遷移、脱硫触媒を積層充填し、中東系常圧残渣を通油
- ・原料油及び所定時間における各触媒層出口油を採取し、触媒劣化に伴う反応性変化挙動を解析



2回の寿命評価試験の比較

	H28	H29～30
運転条件	触媒加速劣化	目標硫黄濃度設定
触媒層	脱メタル触媒層 遷移触媒層 脱硫触媒層	脱メタル触媒層 脱硫触媒層
LHSV h ⁻¹	0.47	0.30

- ・H28年度試験では、SOR～MOR～EOR
- ・H29～30年度試験では、SOR～MOR

寿命評価試験結果の解析方法（分類）

H28およびH29～30年度に実施したベンチ触媒寿命試験結果について、触媒劣化に伴う反応性低下挙動が各素反応(脱硫・脱窒素・核水添反応)やコア構造とどのような関係性を有するかに着目した。

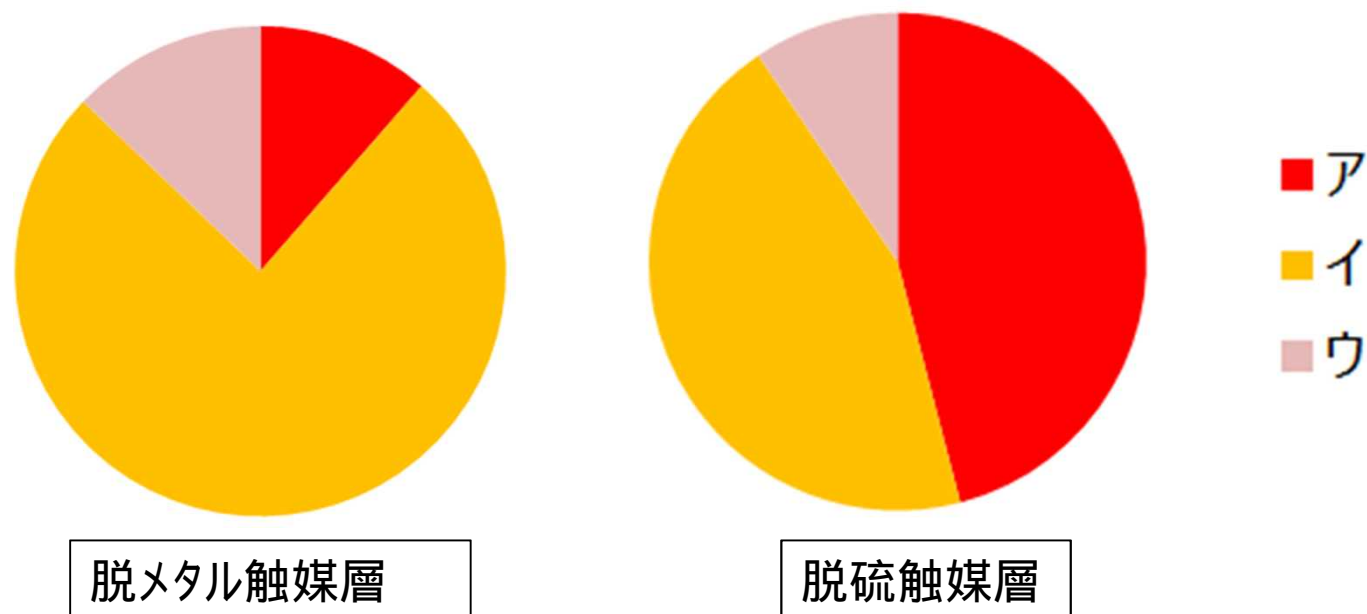
2回の寿命試験結果で同様な傾向を示した反応パスを抽出するため、7つのタイプ分けした結果を下表の分類に仕分けて解析した。

	H29～30試験結果							
		D1	D2	B3	B2	B1	C	A
H28試験結果	D1		ア					
	D2			イ				
	B3							
	B2							
	B1					ウ		
	C							
	A							

反応性低下：（速） ア > イ > ウ （遅）

反応性低下の傾向（触媒層毎）

触媒層によって、反応性低下の傾向に違いがあるか、分類ア～ウの存在比の割合を比較した。



脱硫触媒層の方が脱メタル触媒層よりも反応性低下が速い
→ より細孔径の小さい脱硫触媒の方が細孔閉塞による
初期劣化の影響が大きいと推察

反応性低下の傾向（素反応毎）



p.15



p.17

	核水添反応	脱硫反応	脱窒素反応
脱メタル触媒層			
脱硫触媒層			

■ ア
■ イ
■ ウ

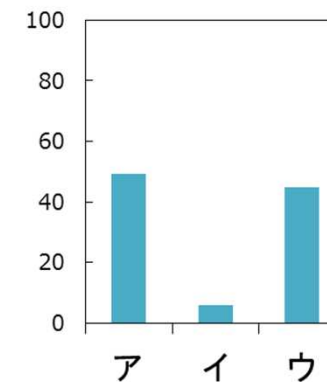
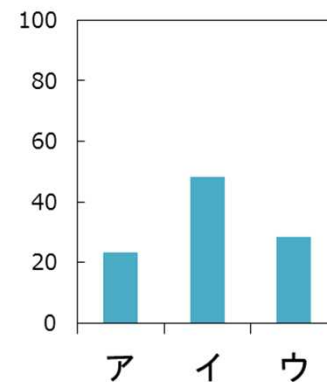
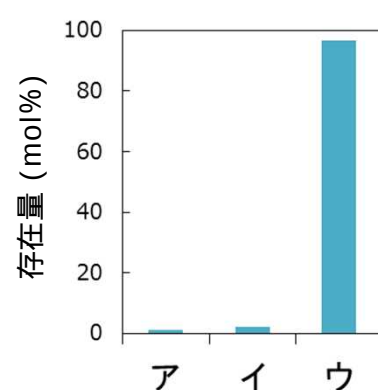
- ・核水添反応、脱窒素反応の方が脱硫反応より反応性低下が速い。
- ・核水添反応において、脱硫触媒層の方が脱メタル触媒層より反応性低下が速い。
- コークによる初期劣化の影響が大きいと推察



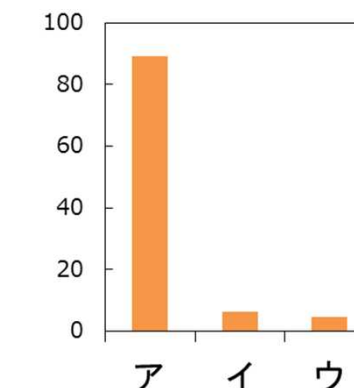
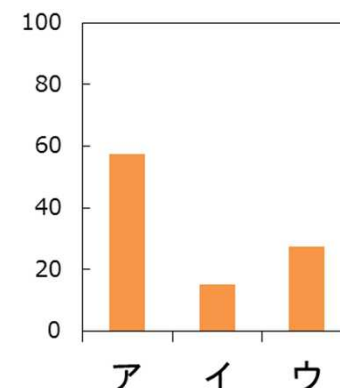
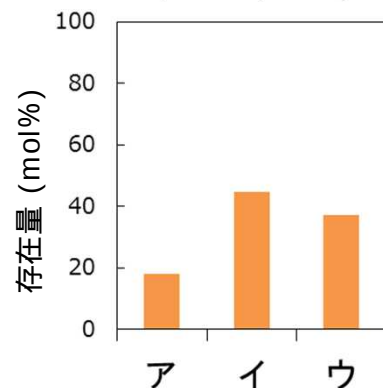
核水添反応における反応性低下の傾向（付加する水素分子数）

核水添反応において、コア構造（コアに付加する水素分子数）によって、反応性低下の傾向に違いがあるか、比較した。

脱メタル
触媒層



脱硫触媒層



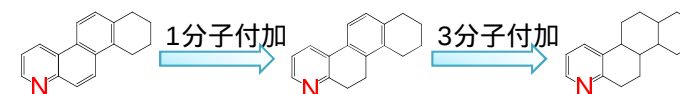
水素1分子付加

水素2分子付加

水素3分子付加

水素が3分子付加するコアの反応性低下は
水素が1, 2分子付加するコアの反応性低下
よりも速い

核水添反応におけるH₂分子付加数：付加できる水素量論数

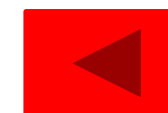


核水添反応において、コア構造（コア中の窒素の有無）によって、反応性低下の傾向に違いがあるか、比較した。

	コア中の窒素	分類Aになる比率（分類A / （分類A + イ + ウ））		
		水素1分子付加	水素2分子付加	水素3分子付加
脱メタル触媒層	なし	0.0	20.0	47.6
	あり	5.4	40.1	97.9
脱硫触媒層	なし	16.4	60.3	89.2
	あり	26.8	29.7	99.3

（mol%）

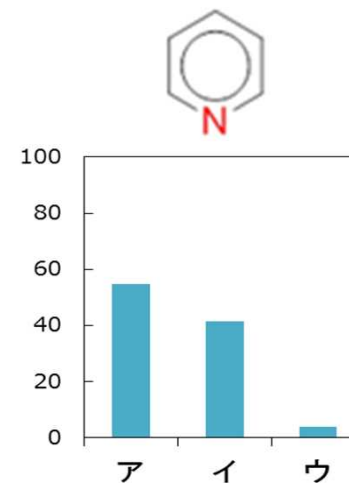
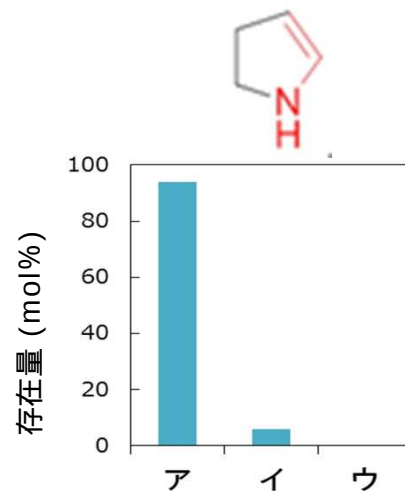
窒素を有するコアの反応性低下は窒素を含まないコアの反応性低下よりも速い



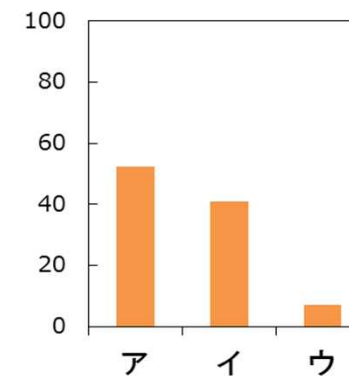
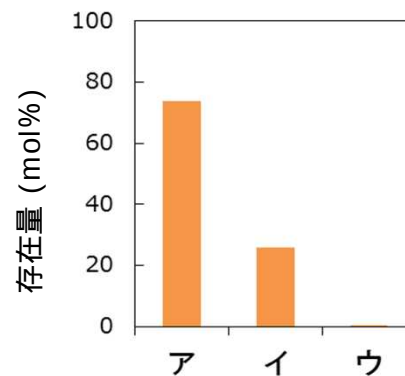
p.14

コア構造（窒素化合物）によって、反応性低下に違いがあるか、比較した。

脱メタル
触媒層



脱硫触媒層



ピロール環を含むコア

ピリジン環を含むコア

ピリジン環を有するコアの反応性低下はピロール環を有するコアの反応性低下よりも遅い

→ コアの塩基性が反応性低下に影響している可能性があるとの推察



p.14

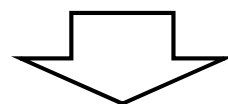
- 1．背景と目的
- 2．平成30年度の成果
- 3．まとめと今後の予定

まとめ

H28およびH29～30年度に実施したベンチ試験結果について、触媒劣化に伴う反応性低下挙動が各素反応(脱硫・脱窒素・核水添反応)やコア構造とどのような関係性を有するかを解析し、以下の結果を得た。

	核水添反応	脱窒素反応	脱硫反応
全般	反応性低下が速い	核水添反応と同様に反応性低下が速い	核水添、脱窒素反応に比べて反応性低下は緩やか
触媒層	脱硫触媒層の方が脱メタル触媒層に比べて反応性低下は速い	脱メタル触媒層と脱硫触媒層の反応性低下は同等	脱メタル触媒層と脱硫触媒層の反応性低下は同等
コア構造	水素3分子付加は、水素2分子付加、水素1分子付加に比べて反応性低下が速い コアに窒素を含む場合、反応性低下は速い	ピリジン環を有するコアの反応性低下は、ピロール環を有するコアよりも遅い	コア構造の影響が小さい

- ・核水添反応、脱窒素反応においては、初期の反応性低下が速い
 - 反応初期のソフトコーク堆積の影響が大きいと推察
- ・脱硫反応においては、反応性低下は緩やか
 - 逐次的なメタルの堆積の影響が大きいと推察
- ・コアの塩基性も反応性低下に影響すると考えられる



今後、素反応毎の反応性低下の傾向について、コークやメタルによる触媒活性の低下との関連付けを行い、触媒劣化指標のモデルへの組み込みを行う予定

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。