

2019年度 JPECフォーラム

**RDS/RFCC全体最適化
(触媒設計技術)**

2019年5月8日

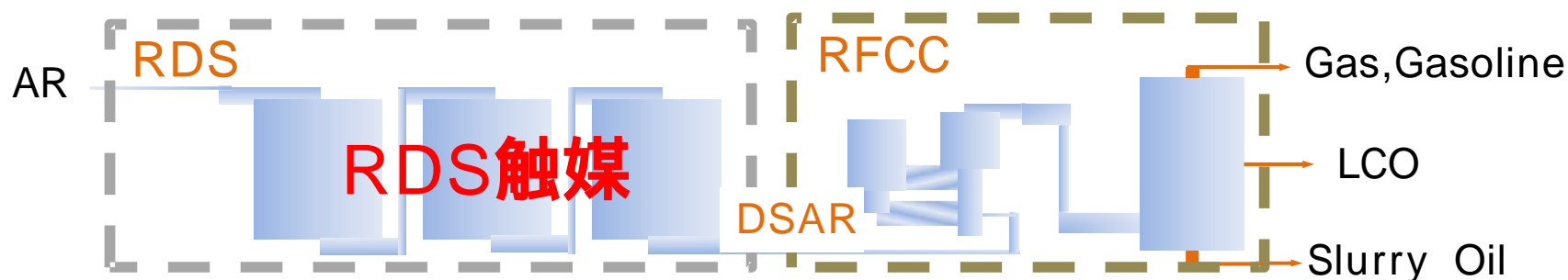
ペトロリオミクス研究室

— 禁無断転載・複製 ©JPEC 2019 —



1. RDS触媒設計技術開発の目標
2. H30年度技術開発成果
 - 2.1 多変量解析によるRDS触媒の設計
 - 2.2 RDS触媒の組成による反応性変化
3. まとめと今後の予定

1. RDS触媒設計技術開発の目標

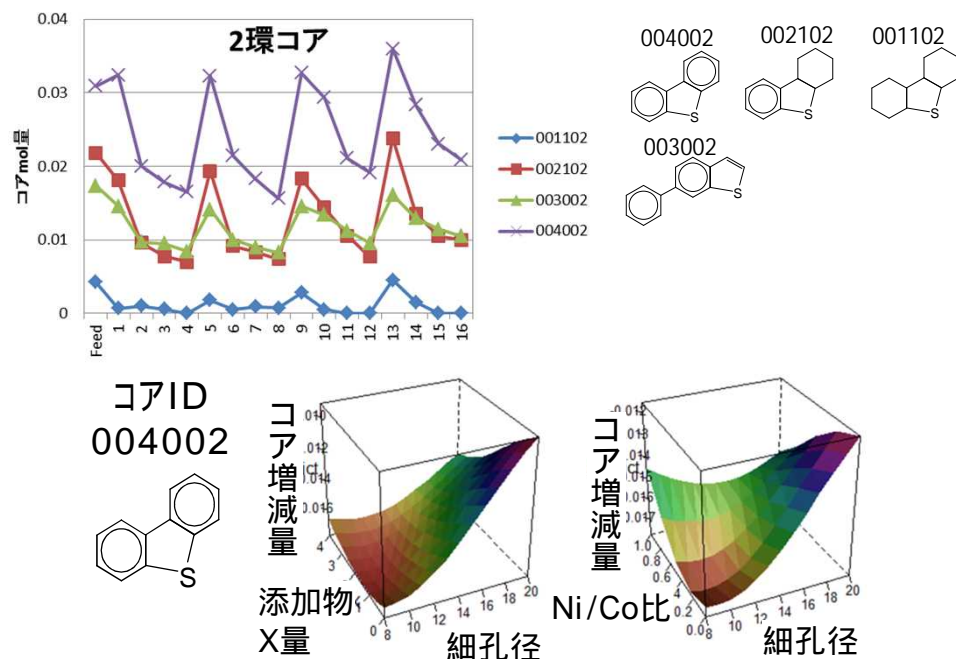


- 「石油のノーブルユース」を高度な次元で達成し国際競争力を確保することが必要
- 利益確保に重要となるRDS・RFCCに対して反応解析・制御を組み合わせ、全体最適化に向け技術開発
- RDS/RFCCプロセスにより生み出される価値を分子レベルで最適化する技術の一つとして、RDS触媒設計技術を構築する。

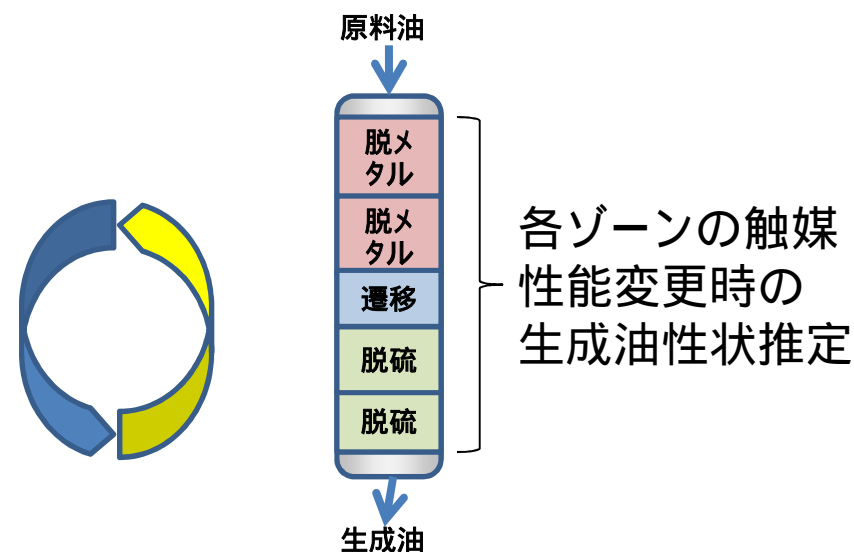
1. 触媒設計技術開発目標の概要

RDS反応(脱S,脱N,脱CCR)に対し、触媒システムの「どのゾーン」の「どの反応パフォーマンス」を「どうやって」向上させれば良いかを具体化する技術を構築する。

試作触媒の多変量解析による触媒設計最適化



分子反応モデリングによる触媒システムの性能推定



・特定の分子構造の反応挙動と触媒特性の相関解析が可能

・触媒積層システムの設計が可能

2.1 RDS触媒の設計技術開発 検討方策

RDS反応(脱S, 脱N, 脱CCR)に対し「どの反応パフォーマンス」を「どうやって」向上させれば良いかを具体化する技術

脱S、脱N、脱CCRに優れた触媒を設計・調製した

触媒	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
PD (nm)	8	8	8	8	11	11	11	11	16	16	16	16	20	20	20	20
Mo量 (%)	1	3	7	12	1	3	7	12	1	3	7	12	1	3	7	12
添加物 X量	×4	×2	Base	0	×2	×4	0	Base	Base	0	×4	×2	0	Base	×2	×4
金属種	Ni Mo	Co Mo	Ni Co Mo	Ni Mo P	Ni Mo P	Ni Co Mo	Co Mo	Ni Mo	Co Mo	Ni Mo	Ni Mo P	Ni Co Mo	Ni Co Mo	Ni Mo P	Ni Mo	Co Mo

設計検証

L 16実験計画に基づいた触媒試作

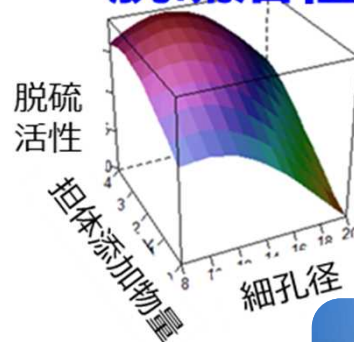


触媒反応試験と生成油解析

触媒反応試験と生成油解析



脱硫活性



多変量解析による触媒設計法構築

多変量解析に基づいた触媒調製

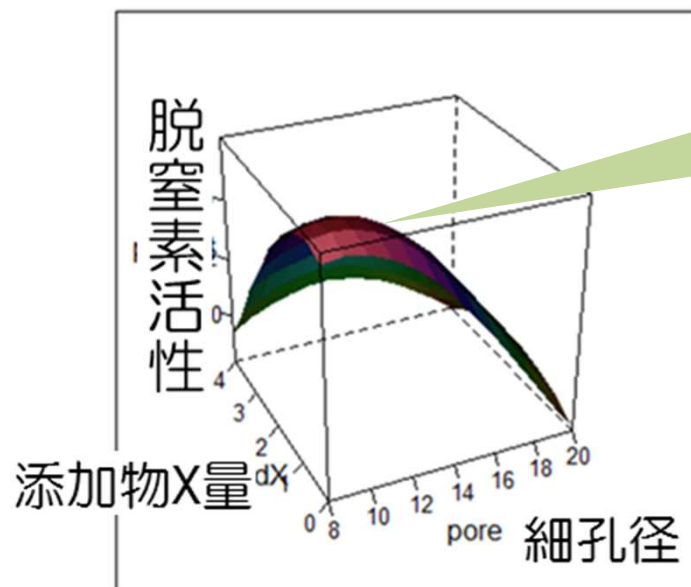


2.1 多変量解析例 脱窒素触媒の設計

多変量解析で求めた脱窒素触媒の性状

平均担体細孔径	10 nm	細孔やや小さく高比表面積 活性点数多い
担体添加物量	1 wt%	担体酸性度をやや高める設計
MoO ₃ 量	17 wt%	既存品よりやや多く、水素化能が高まる傾向
助触媒(Ni/Co)比率	Ni = 100%	水素化に有利な組成
含浸液P ₂ O ₅ 量	1.5 wt%	活性金属の高分散化に寄与する可能性

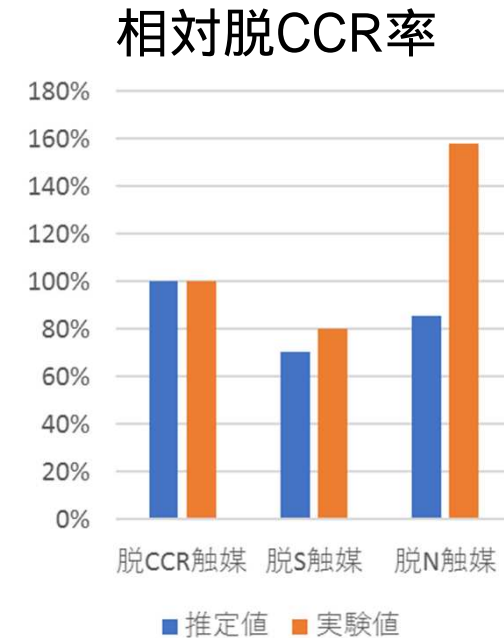
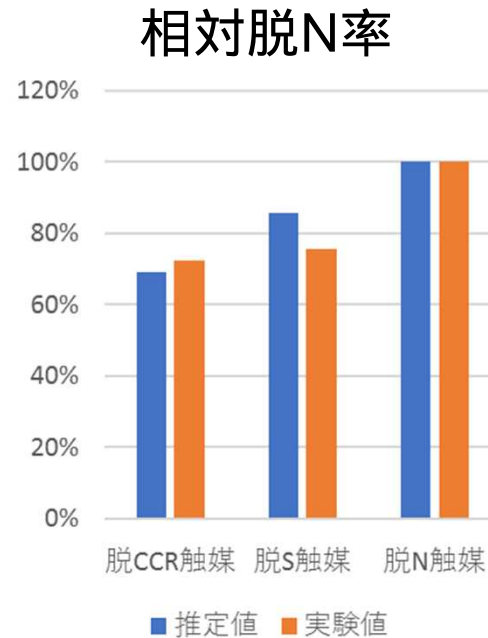
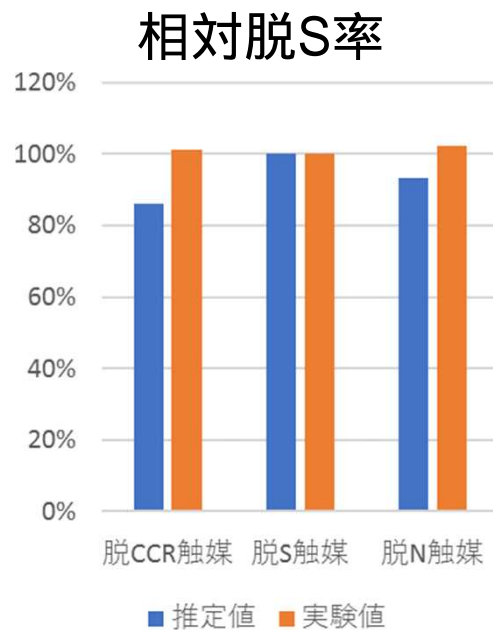
MoO₃ = 14wt%,
Ni = 100%, P₂O₅ = 1wt% で固定



設計した脱窒素
触媒の推定性能

脱硫、脱CCR触媒についても、
同様に多変量解析により設計
した。

2.1 多変量解析による触媒設計の検証



- 多変量解析の有効性確認のため、脱S・脱N・脱CCR触媒の推定性能を、実験値と比較した。
- 脱N率は、推定活性と実測値の序列と差が誤差少なく推定できている。
- 脱S率は、推定活性の序列差が小さかったが、実験値も活性序列差が小さい結果となった。
- 脱CCR率は多変量解析からの推定値と実験値が異なっていた。差異が生じた原因を検討中。

2.2 触媒組成パラメータの検討 概要

- 各触媒の活性はどのように異なるのか？
- 多変量解析による触媒設計の補強として、触媒組成によって生成油詳細構造がどう変化しているか解析を行った。

原料油

検討触媒部への充填触媒一覧

触媒番号	Blank	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054
内容	遷移部出口生成油	脱CCR触媒	助触媒 Ni100%	担体添加物 (担体酸性up)	含浸液 P添加
触媒の特徴 期待性能	検討触媒部分の入り口油	検討ベース	Niによる水素化活性の向上	担体酸点の増加による水素化促進	活性金属の構造変化で活性向上
触媒仕様	細孔径 / nm	-	8	8	8
	担体添加物 / wt%	-	0	0	2
	MoO3 / wt%	-	14	14	14
	助触媒種	-	Co	Ni	Co
	含浸液P wt%	-	0	0	0

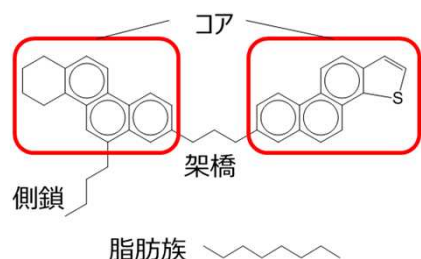
生成油

2.2 触媒組成パラメータの検討 生成油性状

触媒番号	Blank	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054	
内容	遷移部出口 生成油	脱CCR 触媒	助触媒 Ni100%	担体添加物 (担体酸性up)	含浸液 P添加	
触媒の特徴 期待性能	検討触媒 部分の 入り口油	検討ベース	Niによる 水素化活性の 向上	担体酸点の 増加による 水素化促進	活性金属の 構造変化で 活性向上	
触媒仕様	担体添加物 / wt%	-	0	0	2	0
	助触媒種	-	Co	Ni	Co	Co
	含浸液P wt%	-	0	0	0	2
生成油性状	S濃度 / wt%	1.453	0.448	0.520	0.410	0.406
	N濃度 / wt%	0.202	0.154	0.159	0.146	0.141

- S濃度、N濃度ともに各触媒で性能差が出ている。特にJC-053,054が性能向上している。
- 触媒の性能差がどのようにして発現しているのか、詳細構造解析から解析を試みた。

2.2 生成油の詳細構造解析結果



	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054
担体添加物 (wt%)	0	0	2	0
助触媒種	Co	Ni	Co	Co
含浸液P(wt%)	0	0	0	2
コア / wt%	34.1	34.5	33.3	34.3
架橋 / wt%	2.5	2.5	2.4	2.4
側鎖 / wt%	55.7	54.4	54.7	55.5
脂肪族 / wt%	7.8	8.6	9.6	7.8

- JC-053でコア（芳香環+ナフテン環）が減少。
コアの水素化や開環反応が促進されている可能性。
- JC052とJC053で側鎖の減少と脂肪族の増加
= **開環反応や側鎖切断がJC-052、053で進行している可能性。**

2.2 生成油中の芳香環とナフテン環の相対量

生成油全成分の
内訳

側鎖
ヘテロ成分
芳香環
ナフテン環
脂肪族

	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054
担体添加物 (wt%)	0	0	2	0
助触媒種	Co	Ni	Co	Co
含浸液P(wt%)	0	0	0	2
芳香環 相対量 / %	100.0%	98.9%	95.0%	97.5%
ナフテン環 相対量 / %	100.0%	110.9%	112.2%	109.5%
コアなし分子 (脂肪族) 相対量 %	100.0%	110.8%	123.9%	100.7%

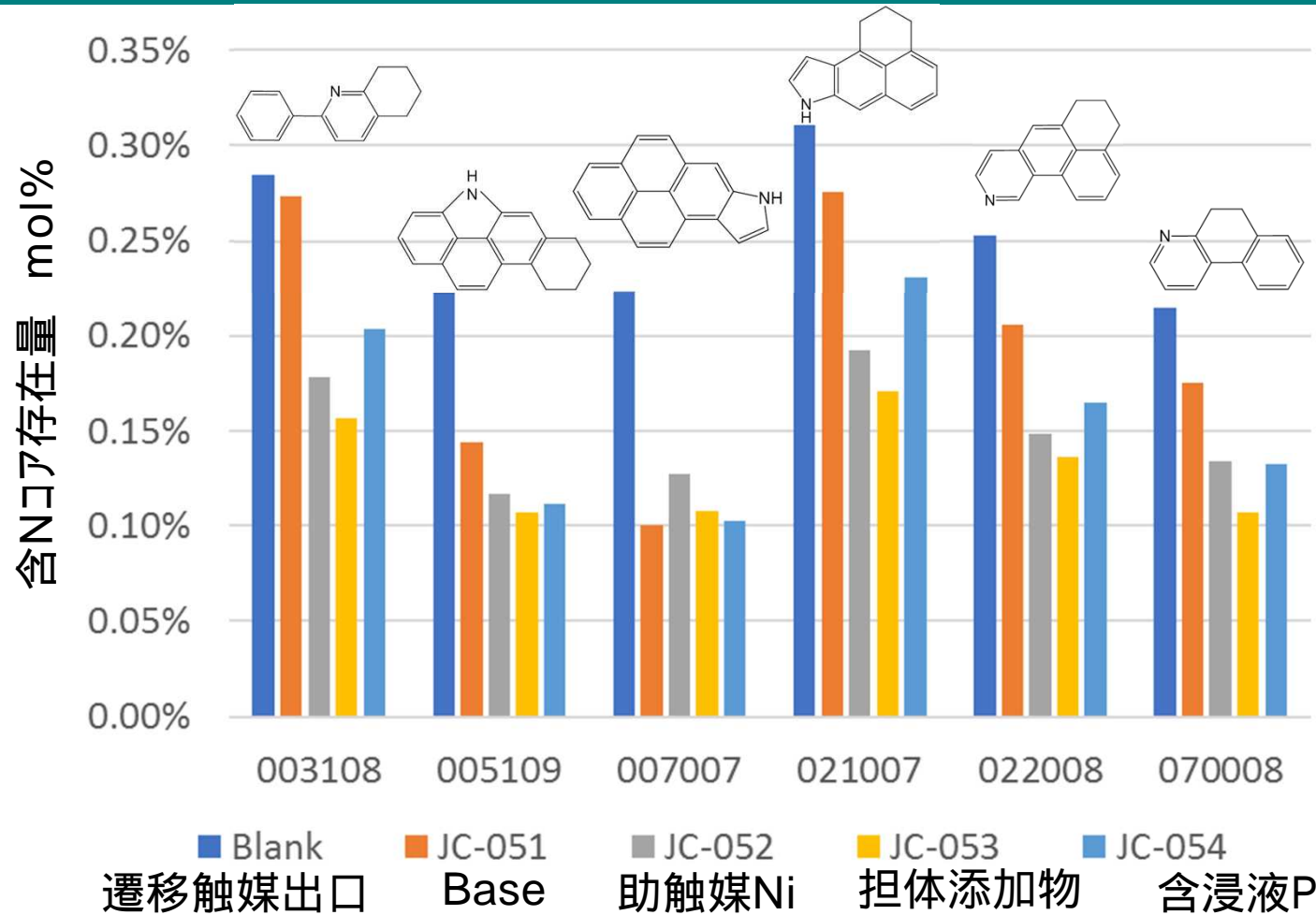
- JC-052 ~ 054で芳香環数が減り、ナフテン環が増えている。
助触媒Niや添加物で芳香環の水添が進んでいる。
- 脂肪族の増加 = **開環反応または側鎖切断はJC-052、053で進行。**

2.2 生成油中の芳香環数ごとのコア量の相対比較

	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054	
担体添加物(wt%)	0	0	2	0	
助触媒種	Co	Ni	Co	Co	
含浸液P(wt%)	0	0	0	2	
芳香環コアの増減 %	芳香環を含まないコア (ナフテン環のみのコア)	-0.5%	2.9%	4.0%	1.2%
	芳香環を1つ含むコア	7.0%	4.9%	5.9%	6.7%
	芳香環を2つ含むコア	-0.7%	-2.5%	-3.3%	-1.5%
	芳香環を3つ含むコア	-2.3%	-2.4%	-2.8%	-2.5%
	芳香環を4つ含むコア	-2.0%	-2.2%	-2.4%	-2.4%
	芳香環を5つ含むコア	-0.9%	-0.7%	-0.8%	-0.9%
	芳香環を6つ含むコア	-0.5%	-0.3%	-0.4%	-0.5%
	芳香環を7つ含むコア	-0.4%	-0.1%	-0.3%	-0.3%
	芳香環を8つ含むコア	0.1%	0.3%	0.2%	0.1%

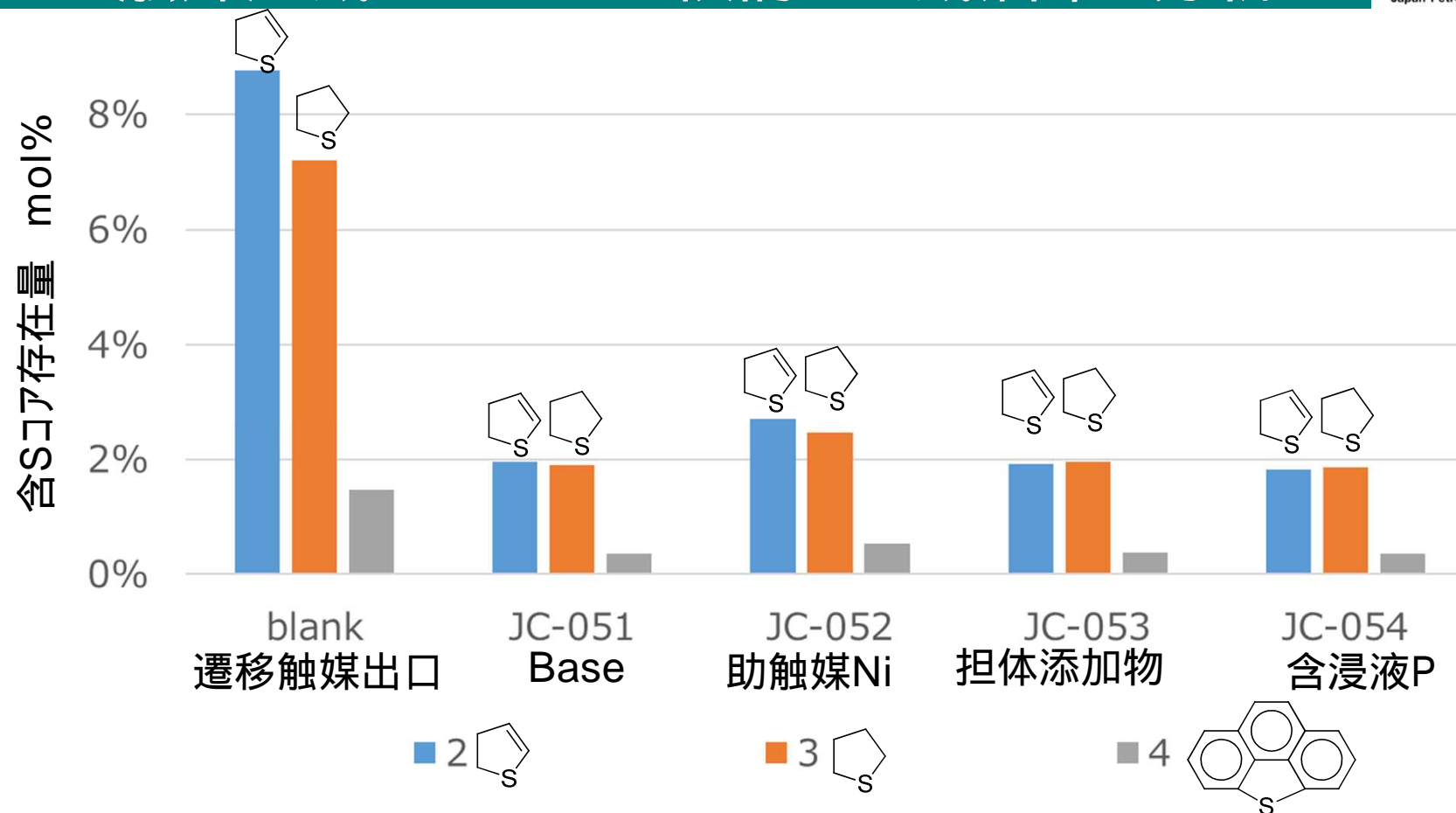
- JC-052 ~ 054で「ナフテン環のみのコア」と「芳香環を1つ含むコア」が増えている。芳香環水添能が高まり、多環芳香族が水素化されている。
- JC-053で「ナフテン環のみのコア」が特に増加しているのは、**JC-053の1環芳香族水添能が高い**ことを示している可能性がある。
- JC-052では「芳香環を7, 8つ含むコア」が多い。助触媒Niの脱水素活性により、多環芳香族の縮合生成も同時進行している可能性を示している。

2.2 触媒組成パラメータの検討 含Nコアの存在量解析



- 脱N能に影響する触媒パラメーターを検討するため、存在量上位6コアについて、生成油中の存在量を比較した。
- N減少量の序列は、P11の水素化性能の序列とほぼ一致。**脱窒素反応に対する水素化活性の寄与がコア解析でも確認できた。**

2.2 触媒組成パラメータの検討 生成油中S分析



- 助触媒Niでより C1=CC=C(S)1 が C1=CC=C(S)1 より多くなっているが、Coと比較して直接脱硫ルートが進みにくいため C1=CC=C(S)1 が残っていると考えられる。
- C1=CC=C(S)1 と C1=CC=C(S)1 の量はどのケースでもほぼ同等で、特定のコアに対して高い反応性を示す組成パラメータは見いだせなかった。

2.2 触媒組成パラメータの検討 まとめ

	JC-051	JC-052	JC-053	JC-054
担体添加物(wt%)	0	0	2	0
助触媒種	Co	Ni	Co	Co
含浸液P(wt%)	0	0	0	2
芳香環水素化能				
1環芳香族水素化能	×			
水素化分解能				
脱S能				
脱N能				
多環芳香族生成能	-			

- 触媒組成パラメータの影響を、詳細構造解析から検討した。多変量解析と併用可能な触媒設計指針を得ることが出来た。
- 特に、助触媒や添加物によって、水素化能向上の選択性に違いがあることが確認できたことは興味深い。
- コア構造に着目した更なる解析で、より深い知見が得られることが期待される。

3. まとめと今後の予定

1. 多変量解析による触媒設計

- L16実験計画に基づいた多変量解析により、RDS触媒の物性設計を行った。
- 反応試験での検証の結果、脱N、脱S触媒の設計では一定の精度を有した触媒設計が可能であった。
- 脱CCR触媒は推定性能と反応試験結果に差が生じていた。

CCR量の再評価・再解析により、多変量解析設計技術の精度向上に取り組む。

2. RDS触媒の組成による反応性変化

触媒組成パラメータの影響を、詳細構造解析から検討し、多変量解析と併用可能な触媒設計指針を得ることが出来た。

- 助触媒や添加物によって、水素化能向上の選択性に違いがあることが確認できた。
- 脱硫反応のコア構造毎の反応選択性については違いは見られなかった。

コアの反応性に着目した更なる解析から、特に脱硫・脱窒素などの反応選択性をコントロールできる因子が存在しないか探索する。

CCR原因物質と考えられる多環芳香族について、その減少に關与する触媒物性因子が存在しないか探索し、脱CCR触媒の設計へのフィードバックを試みる。

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。