

2024年度 JPECフォーラム

# 石化成分製造最適化技術開発

2024年5月14日

**ENEOS株式会社**

# 研究の背景と目的 (2023年度JPECフォーラム資料再掲)

## 【背景】

- ✓ 製油所脱炭素化の方策の一つとして、2次装置を利用した石油系燃料・低炭素原料のCo-processingがあり、バイオマス由来油を中心に欧米で導入が進んでいる。

### 海外におけるCo-Processing導入状況

運転中			運転予定		
国	石油会社	製油所数	国	石油会社	製油所数
スウェーデン	Preem	1	スウェーデン	Preem, Neste	2
スペイン	Cepsa, Repsol	3	オーストリア	OMV	1
ポルトガル	Galp	1	ギリシャ	Hellenic Petroleum	1
アイルランド	Irving Oil	1	ポーランド	PKN ORLEN	-
英国	Phillips 66	1	米国	PBF Energy, BP, Chevron	3
米国	Marathon, Petroleum	1	カナダ	Parkland Fuel	1

- ✓ 現状、Co-processingは燃料油製造に用いられることが多いが、今後も需要が堅調な石化製品製造への適用ニーズが高まると予想される。
- ✓ 使用する低炭素原料の種類は多様化していくと考えられるが、燃料性状により触媒劣化や装置腐食の発生が懸念され、これらを解決するための技術開発が求められている。



【目的】 Co-processingによる石化成分の最適製造技術を開発する

# 研究概要(2023年度JPECフォーラム資料から一部改編引用)

## 【ミッション】

製油所脱炭素化の一方策として、2次装置を利用した石油系原料油と低炭素原料油のCo-processingを検討し石化成分の最適製造技術を開発する

## 水素化分解(HDC:Hydro-Cracking)装置での

## Co-processingを検討

利点

- ✓ 製油所の既存設備を活用できる
- ✓ 固定床触媒システムの前段に水素化前処理触媒を有する  
⇒ 酸素,窒素等の要除去物質を含む広範な低炭素原料油への適用

**石油系原料油**：減圧軽油(VGO: Vacuum Gas Oil)・・・沸点350℃~600℃程度の重質油)

**低炭素原料油**：バイオマス由来油、廃プラ再生油



低炭素基材	✓ 含酸素・塩素：腐食要因 ✓ 窒素：触媒被毒要因	バイオマス由来油				熱分解油	✓ オレフィン：閉塞(重合)要因 ※vol%			
		✓ 脂肪酸：腐食・閉塞(重合)要因 ※単位：g/100g		不飽和脂肪酸			飽和分	オレフィン分	芳香族分	
		総脂肪酸	飽和脂肪酸	一価	多価					
① パーム油	酸素分(13%)					⑤ CPO	45.6	44.5	10.0	
② 廃食油	酸素分(12%), 塩素分(30ppm)					⑥ PE+PP	36.6	59.3	4.1	
③ FAME(脂肪酸メチルエステル)	酸素分(11%)	① パーム油	92.7	47.2	36.4	9.1	⑦ 3P	29.8	46.0	24.3
④ HVO(Hydrotreated Vegetable Oil)	-	② 廃食油	89.9	11.6	51.9	26.4	⑧ EP	47.5	48.8	3.7
⑤ CPO(Crude Palm Oil)熱分解油分留油	塩素分(180ppm), 酸素分(数%)	③ FAME	91.0	12.7	46.0	32.3	⑨ コンビニゴミ分離プラ	28.9	41.1	30.1
⑥ PE(*リフィン)+PP(*リアリシ)熱分解油	-					⑩ ABS+PE	37.3	29.7	33.0	
⑦ PE+PP+PS(*リフィン)熱分解油 ※3P	-					⑪ PVC+3P	38.2	44.9	16.9	
⑧ EP(Ecology Plastic)油(PE+PP未精製油)	塩素分(30ppm)									
⑨ コンビニゴミ分離プラスチック熱分解油	塩素分(160ppm), 窒素分(470ppm)									
⑩ ABS(アクリロニトリル-ブタジ-1,3-ジエン)+PE熱分解油	窒素分(16,000ppm)									
⑪ PVC(ポリ塩化ビニル)+3P熱分解油	塩素分(250ppm)									
⑫ GTL(合成燃料)	-									

### 【検討項目】

- ✓ VGOとの相溶性
- ✓ 塩素吸着除去
- ✓ 水素化前処理
- ✓ システム最適化
- ✓ 収率予測

要除去物質・一覧  
(2021年度報告)

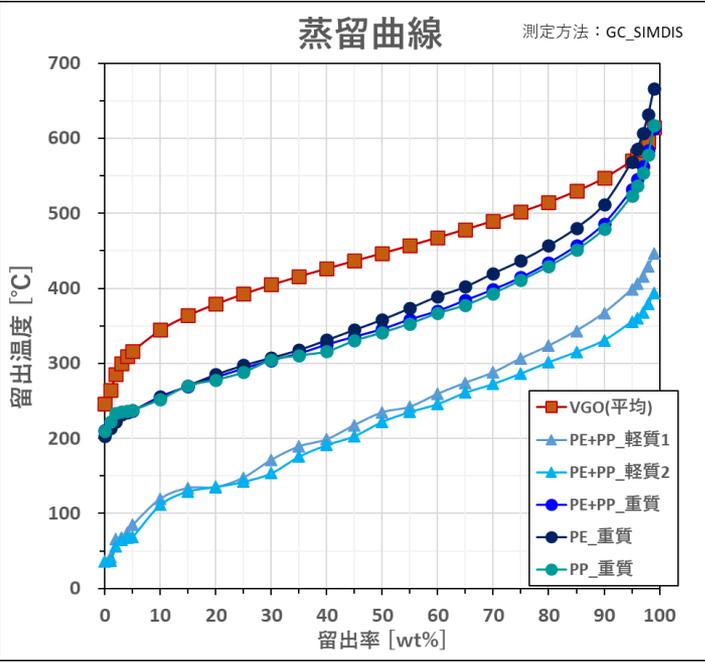
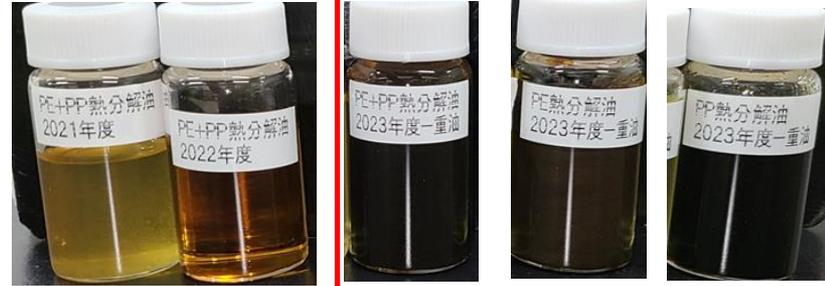
### 【最終目標】

- ✓ 低炭素原料油40%を含むHDC-Co-processingシステムの構築
- ✓ 触媒反応および劣化の機構解明
- ✓ 原料・製品需給環境の変化に対応可能な生成油予測技術の確立

# 評価原料の性状

【評価原料】 PE+PP熱分解油, PE熱分解油, PP熱分解油 ※いずれも300℃より軽質留分カット

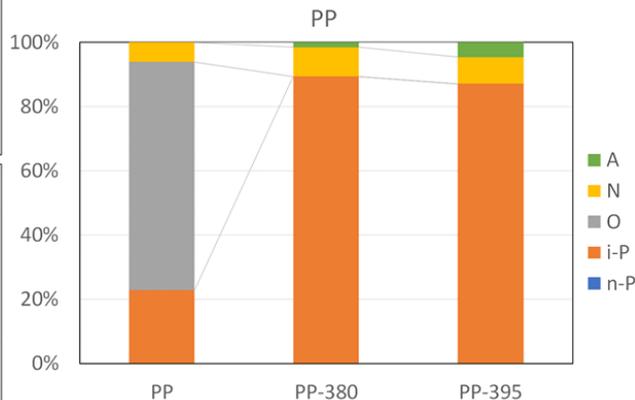
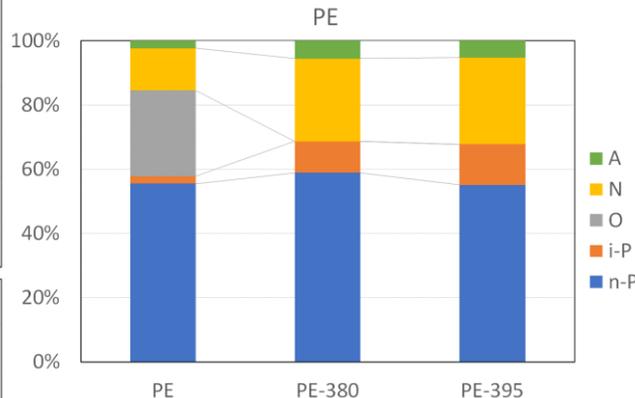
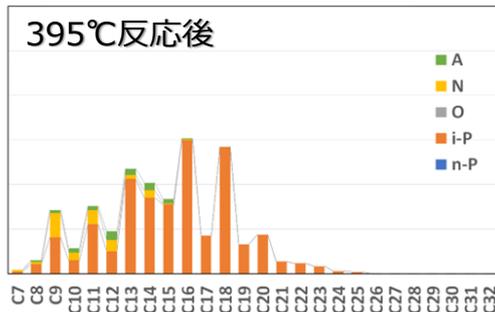
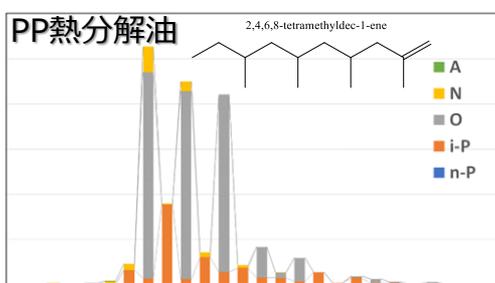
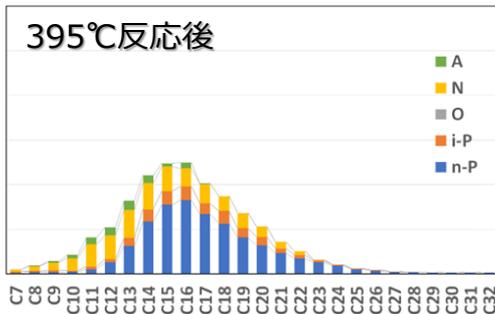
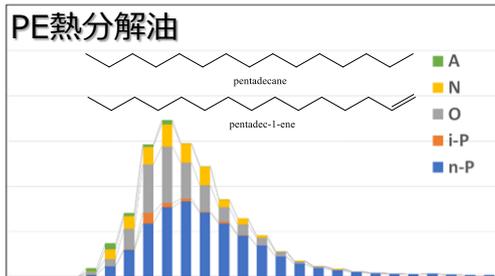
- ✓ 過分解を抑制するため、重質な廃プラ熱分解油を調達
- ✓ 反応理解のためPEとPP単独の熱分解油を調達
- ✓ 残留炭素分が多いため、触媒劣化が懸念される



	原料プラ	PE+PP		PE+PP	PE	PP
		これまでの評価油		今回の評価油		
	蒸留条件	whole	whole	300℃+	300℃+	300℃+
15° C密度	g/cm <sup>3</sup>	0.7785	0.7785	0.8312	0.8316	0.8260
Cl	質量ppm	2.7	1.1	0.5	0.0	2.6
無機塩素	質量ppm	< 1	< 1	0	0	0
O	質量%	0.1	0.4	0.0	0.1	0.1
酸価	mgKOH/g	0.02	0.88	0.05	0.06	0.05
水分 (KF気化法)	質量ppm	52	202	24	39	80
N	質量ppm	28	13	84	33	26
残留炭素分	質量%	-	0	0.32	0.39	0.33
ヨウ素価	gI <sub>2</sub> /100g	-	118.0	79.3	70.1	80.0
T10	℃	120	112	256	255	252
T50	℃	235	222	346	358	341
T90	℃	367	331	486	512	479
潜在セジメント (40%低炭素原料 /60%VGO)	wt%	-	< 0.01	0.01	0.01	0.01

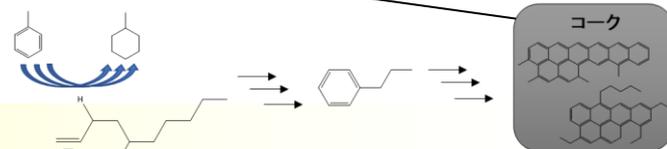
# 反応機構の解明

水素化前処理触媒反応前後の比較(2次元GC,GC蒸留性状), 金属硫化物系触媒, 380/395℃, 10MPa, 0.4h<sup>-1</sup>, 6,000scfb



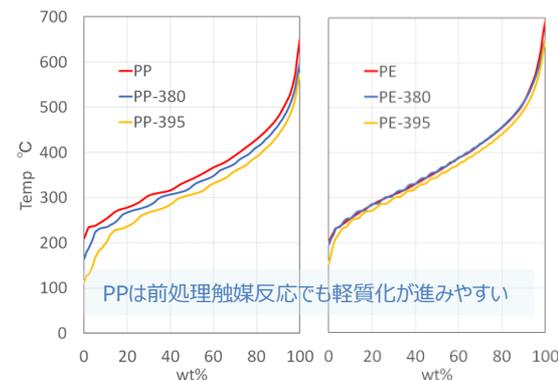
【FT-ICR-MS測定】@JPECペトロリオミクス研  
PE+PP熱分解油+VGOの共処理反応生成油

VGOおよびVGO水素化分解生成油には存在しない  
多環芳香族化合物コア構造



## 【要点】

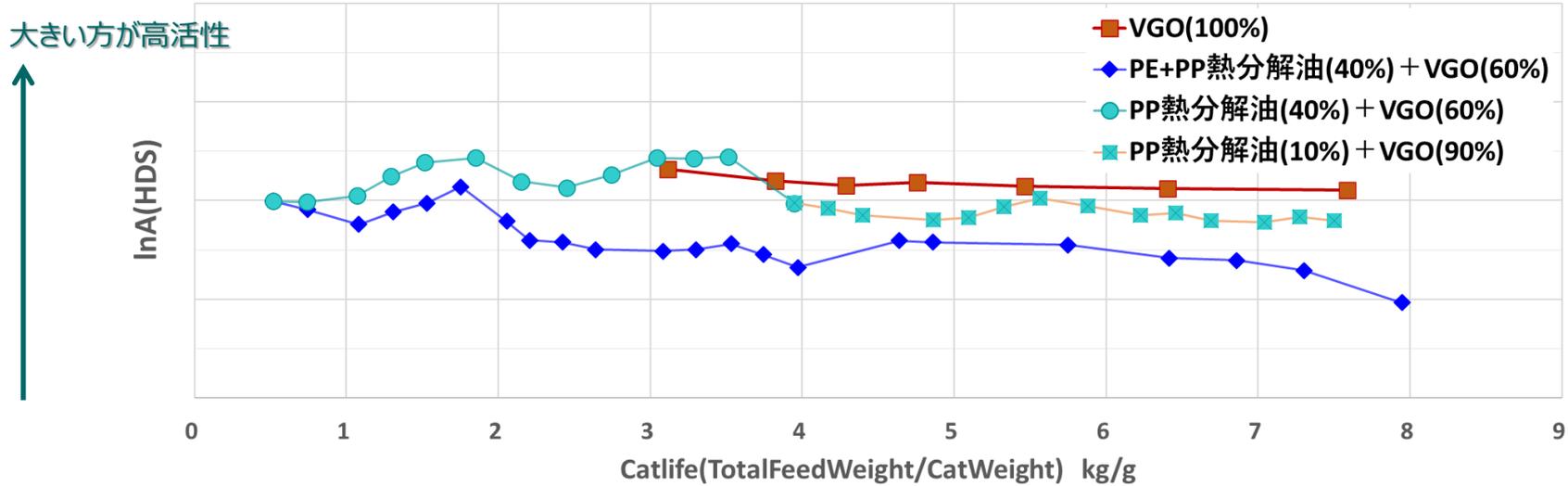
- ✓ どちらも水素化前処理でオレフィンがほぼ消失。
- ✓ PE熱分解油は原料中にアロマ・ナフテンが含まれ、さらに、前処理反応により増える。  
⇒ PE熱分解油はプロセス条件で環化反応が進行し、コーク前駆体を生成する。
- ✓ 分解反応性(一般論)：イソパラ > ナフテン(開環・側鎖分解) > ノルパラ >> アロマ  
⇒ 後述のPE由来の熱分解油成分における触媒劣化と一部関係ありか。



# 重質原料の触媒への影響

## 【例】前処理触媒の脱硫(HDS, Hydrodesulfurization)反応

前処理触媒 脱硫活性頻度因子の推移



- ✓ 100%VGO処理時と比較し、**重質PE+PP共処理時は触媒劣化が早い**傾向を確認。
- ✓ 逆に、PPのみではVGO単独処理時より高活性。これはVGO中の硫黄や窒素といった触媒被毒物質の希釈効果が優位になったものと推察。  
混合比率：40% から 10%に下げると、VGO単独処理時の変化率に漸近する（中間的な性質を示す）。
- ✓ 共処理時は反応条件(変数)を変更した場合の頻度因子のブレが大きい。

- 従来の石油系HDC反応にはない、オレフィンや酸素原子を出発とする重合を考慮する必要
- 具体的なスペックが決まっていないことから運転条件・原料条件ともに高いロバスト性が必要
- 現象としては膨大な数の微分方程式が絡んだ複雑系

### 物理モデル(従来型のアプローチ) :

積分反応速度式, Arrhenius式, ...  
+ 劣化関数, (原料油種毎)寿命関数  
+ 多成分系, 逐次反応

$$\frac{1}{(n-1)} \times ([C]^n(1-n) - [C_0]^n(1-n)) = \frac{k}{LHSV}$$

$$k = A \cdot \alpha \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

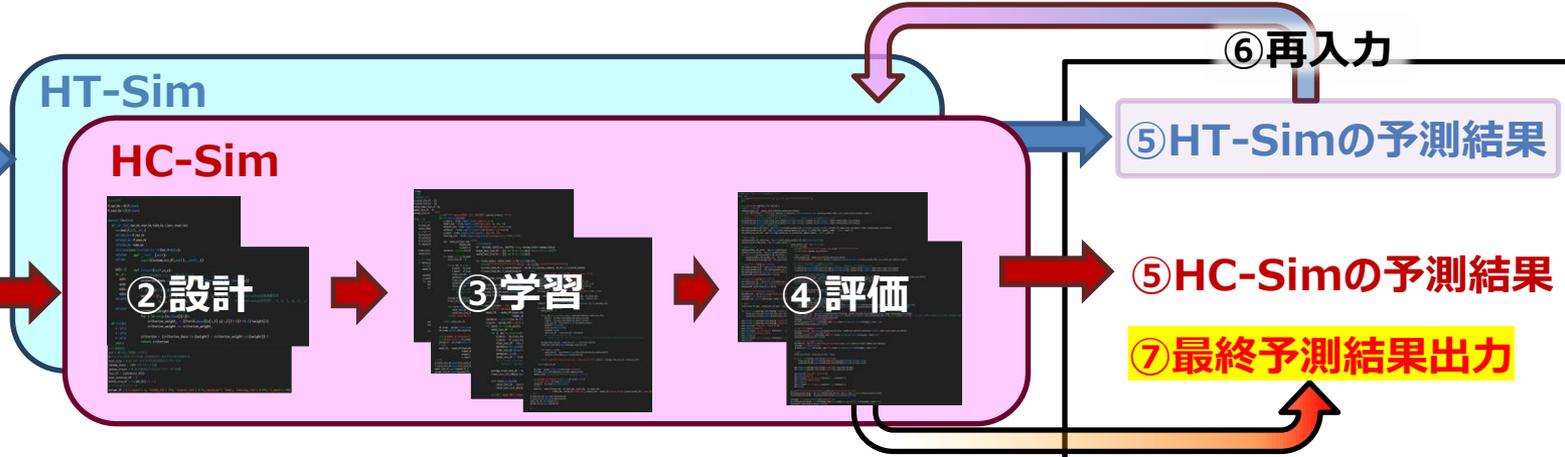
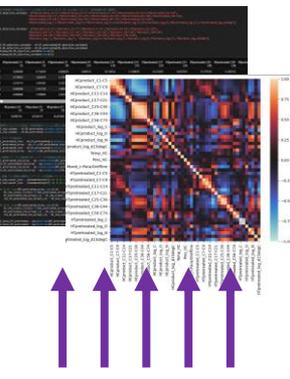
**物理モデル単独では困難 ⇒ 機械学習モデルの組み込みを検討**

# 反応シミュレータの作成 ~物理モデルと機械学習のハイブリッド~

①データ収集：広範囲な実験データを500件取得 ※当社パイロット装置にて

条件：原料油20種、圧力<sub>ave</sub>5~15MPaG、温度<sub>ave</sub>300~430℃、LHSV<sub>total</sub>0.5~4.0h<sup>-1</sup>、水素油比2000~7000scfb

①データ前処理

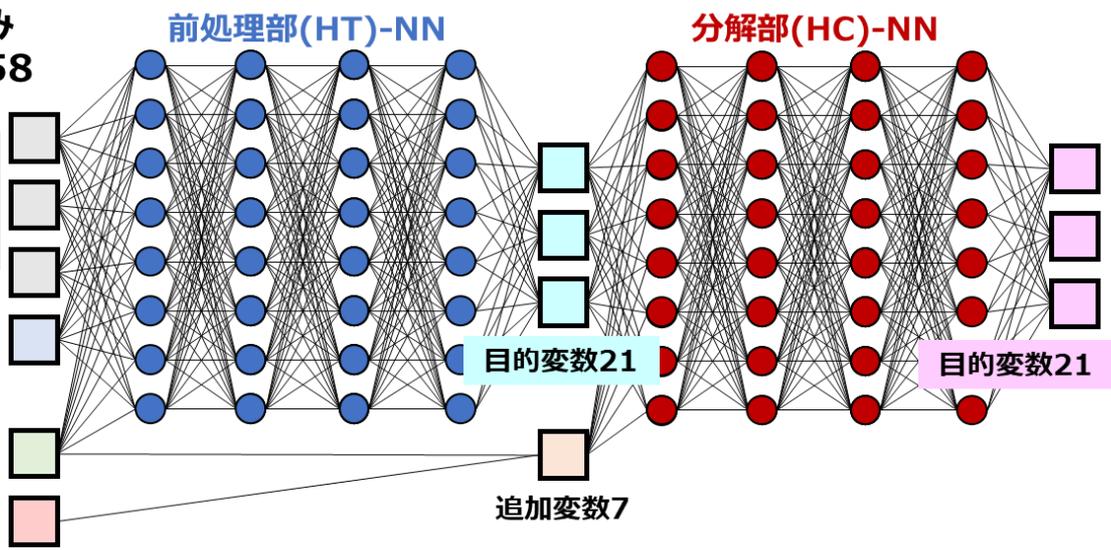


物理モデルに基づく特徴量エンジニアリングと学習データ生成

目的変数：  
収率・密度・元素組成

前処理済み  
説明変数58

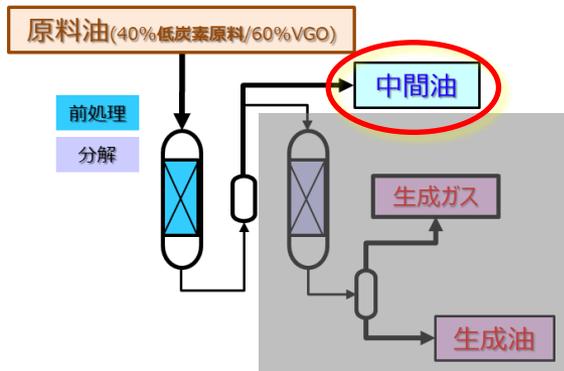
- 原料データ  
・蒸留  
・含有元素  
・その他
- HT運転条件
- 構造情報  
時間変数
- HC運転条件



一つのNNに集約しない理由

- 反応時系列に関する関係が保存される (過学習を起こしにくい)
- 誤差関数の最適化が容易
- 実験データを分けて取得可能 (前処理部だけのデータや分解部だけのデータを利用できるだけでなく、それぞれのLHSV比が自由に選択できる)
- チューニングも分離可能

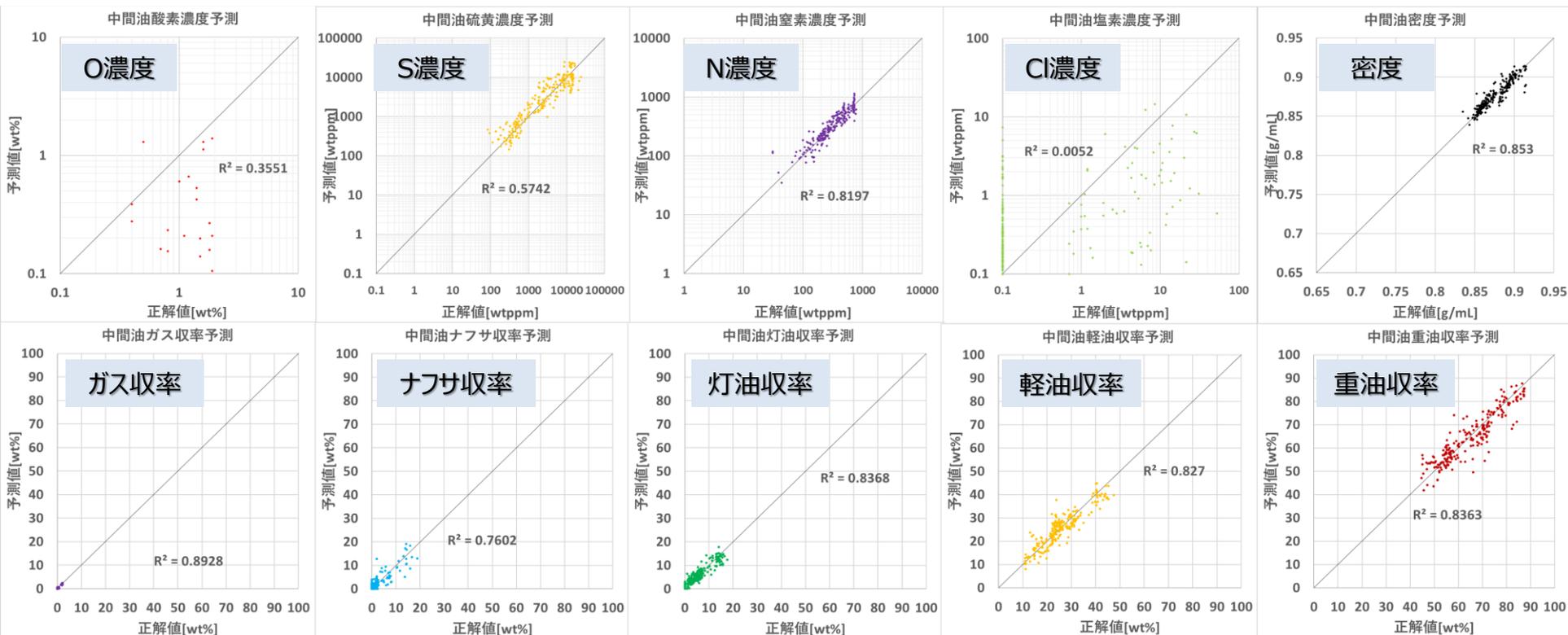
# 反応シミュレータの予測精度



## 【前処理触媒反応の予測精度】

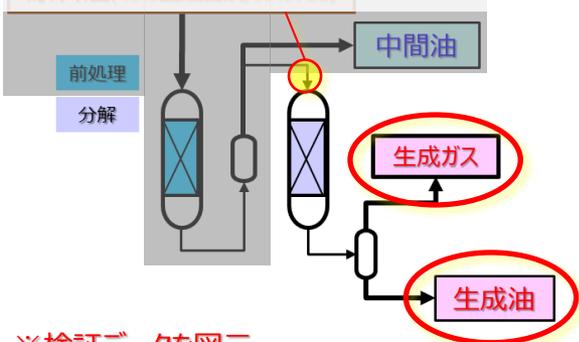
- ✓ 各ヘテロ元素濃度も各留分収率も、予測精度は全体的に概ね良好。
- ✓ 酸素や塩素は前処理触媒反応により除去され、中間油では分析検出下限未満のデータが殆どのため、決定係数 $R^2$ が低い点は問題ではない。

※検証データを図示  
(訓練データは含まれない)



# 反応シミュレータの予測精度

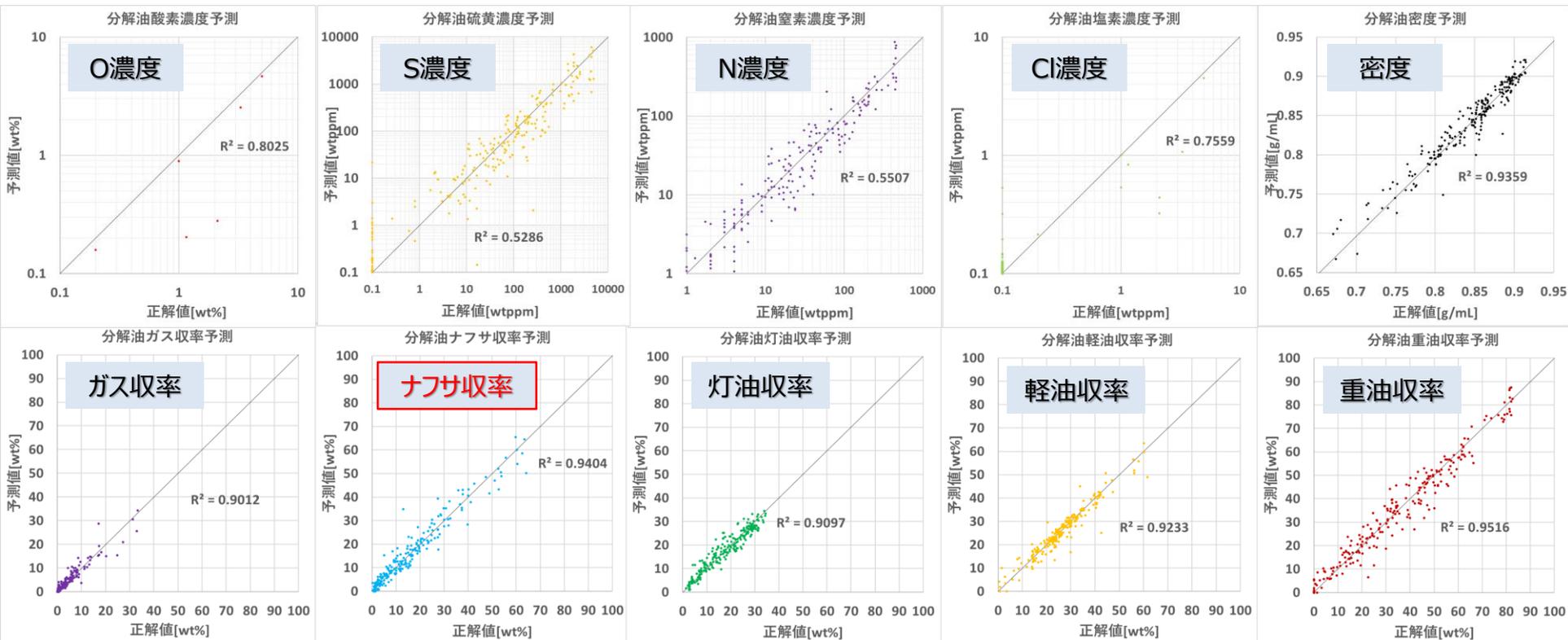
原料情報：前処理触媒反応生成油の実データを使用



## 【分解触媒反応の予測精度】

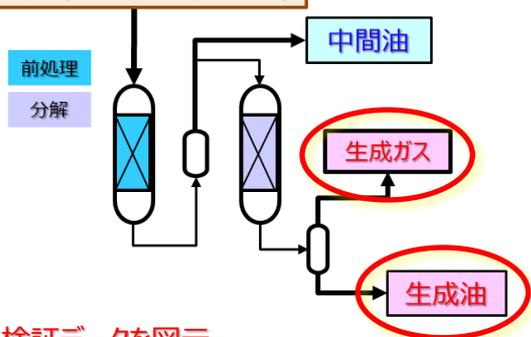
- ✓ いずれの指標も精度は良好である
- ✓ 各留分の収率の絶対平均誤差(MAE)は4%未満

※検証データを図示  
(訓練データは含まれない)



# 反応シミュレータの予測精度

原料油(40%低炭素原料/60%VGO)

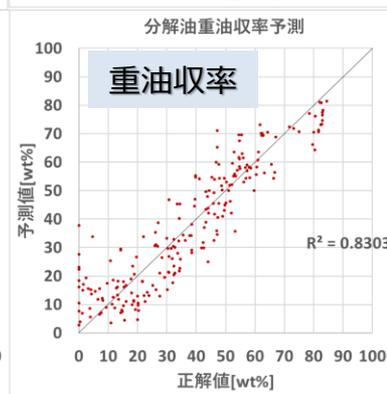
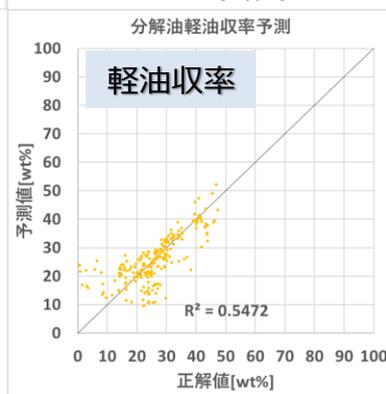
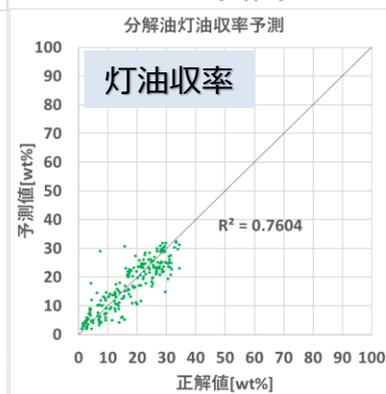
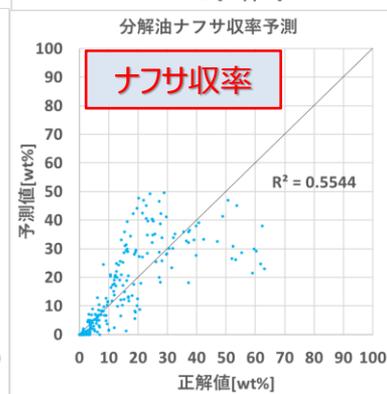
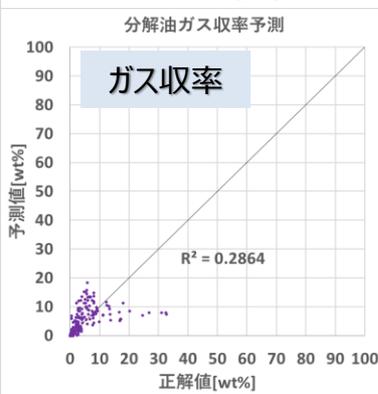
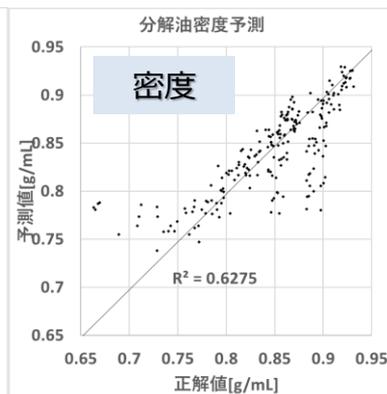
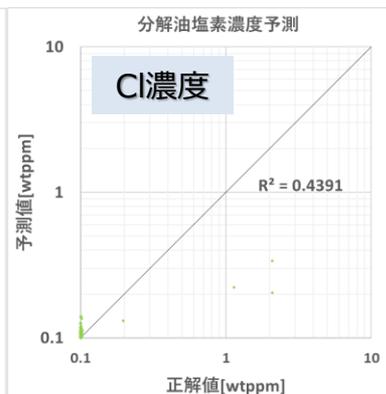
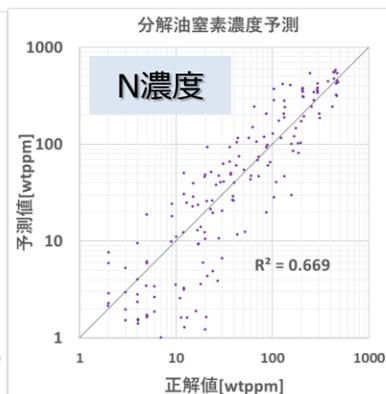
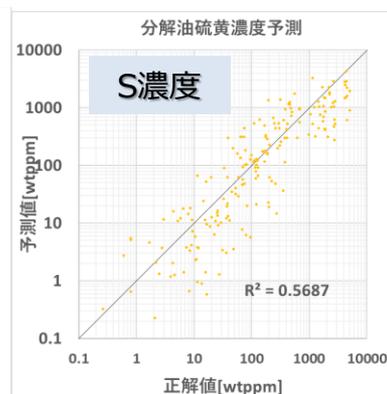
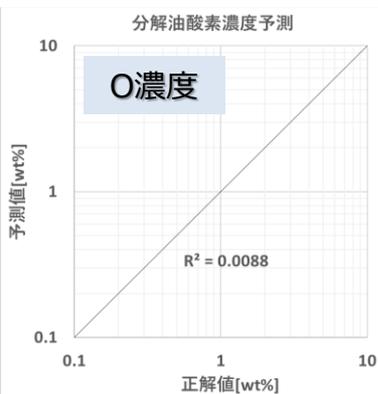


## 【前処理触媒反応～分解反応(ワンスルー)の予測精度】

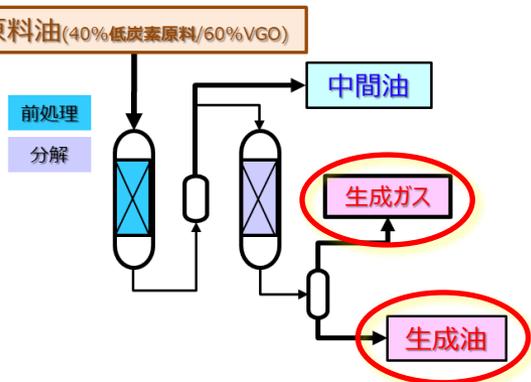
- ✓ いずれの指標も連続計算では誤差が拡大する
- ✓ 最大の目的であるナフサ留分の収率のMAEは8%程度 (< 10%達成)
- ✓ 各入力変数の応答性は良好であることを確認 (過学習はなさそう)

⇒ ◎ 高温・低LHSV・高水素量ほど、反応が進行しやすい事実を学習

※検証データを図示  
(訓練データは含まれない)



# 反応予測シミュレータでの触媒被毒劣化の予測

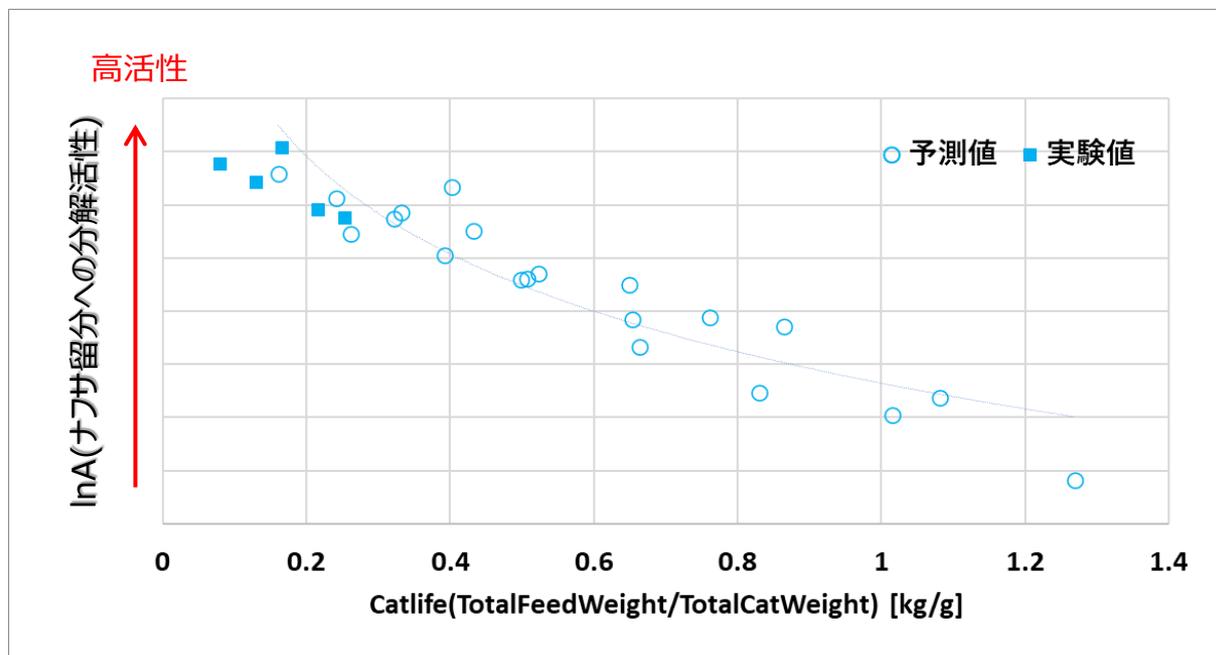


## 【前処理触媒反応～分解反応(ワンスルー)の予測精度】

- ✓ 触媒被毒・劣化の影響を組み込んだ
  - ✓ 時間応答性も良好であることを確認 (過学習はなさそう)
- ⇒ ◎ 通油量が多いほど、反応が進行しにくくなる事実を学習

## 【劣化予測モデル検討例】

- ✓ 原料：40%PE+PP熱分解油/60%VGO混合油
- ✓ 反応条件：金属硫化物系触媒, 398~419℃, 10MPaG, 0.75h<sup>-1</sup>



# 総括

事業期間全体	2021FY(令和3年度)	2022FY(令和4年度)	2023FY(令和5年度)
反応評価システム構築	HTE(High-Throughput Experimentation)装置導入	HTE材質(腐食)対応	多用途ベンチ装置起用
低炭素原料の特徴把握	調達・一般性状分析(11種), 要除去物質特定	相溶性確認(混合比率検討)	
前処理システム検討	除去方法検討	塩素吸着除去検討	
触媒被毒・劣化機構解明		反応条件の影響評価	触媒劣化要因把握, VGO反応性への影響評価
反応ルート解明			触媒劣化の定量的把握, 劣化機構検討
HDC触媒システム最適化		HDC-Co-processingに適した基材品質の把握・選定, 触媒システム検討・最適化	生成油評価, 反応ルート検討
生成油予測技術確立			反応予測技術検討(プロトタイプ設計・検証)

最終目標	検討項目	成果(事業期間全体)
<h2 style="color: blue;">達成</h2> <p>① 低炭素原料油40%を含むHDC-Co-processingシステムの構築</p> <p>② 触媒反応および劣化の機構解明</p> <p>③ 原料・製品需給環境の変化に対応可能な生成油予測技術の確立</p>	<u>原料の品質把握および選定</u>	✓ 要除去物質の濃度(装置の腐食・閉塞懸念)やVGOとの相溶性等から最適な原料としてPEとPPを選定した。
	<u>塩素除去方法</u>	✓ 吸着塔高や破過時間の計算による予測手法について検討した。
	<u>前処理システム</u>	✓ 前処理触媒の高LHSV条件下で、VGOの脱硫・脱窒素活性を著しく損なうことなく、塩素・酸素を除去可能であることを確認した。
	<u>触媒被毒・劣化機構</u>	✓ 触媒被毒・劣化を表現できるよう反応モデルに組み込んだ。
	<u>反応ルート</u>	✓ PEおよびPP熱分解油の水素化反応機構・被毒劣化機構について、分析結果等から解明した。
	<u>触媒システムおよび予測技術</u>	✓ 生成油の各留分の収率・性状を予測できるSimを作成した。 ✓ 収率・ヘテロ元素濃度について予測可能なモデルを完成させた。

