2020年度 JPECフォーラム

非在来型原油成分分析技術開発

2020年5月8日

ペトロリオミクス研究室



-禁無断転載·複製 ©JPEC 2020-





1. 目的

2. 2019年度の検討結果

(1) 重質留分の反応性予測

(2) 原油の混合特性(相溶性)予測

3. まとめ

技術開発の目的





本技術開発の全体像(活用イメージ)



分子組成から物性や反応性、原油の混合特性を予測



(JACDデータを基にした物性推算)

1. 目的

2.2019年度の検討結果

(1) 重質留分の反応性予測

(2) 原油の混合特性(相溶性)予測

3. まとめ

常圧残渣(AR)反応性評価試験結果

由来原油の異なる16種類のAR間で脱硫率、脱窒素率が異なる →含まれる分子の構造や凝集度から、各種ARの脱硫・脱窒素が予測できないか検討

脱硫率・脱窒素率の予測には、JPECが開発したRDS分子反応モデリング技術を使用

RDS分子反応モデリング技術

● RDS原料油~生成油の分子:数万~数十万種類

分子数、反応経路数が余りに多く、そのままでは分子反応モデリングは実質不可能

●RDS原料油~生成油のコア:4,076種類

構造属性に基づいたRDSの分子反応モデリング技術を開発

コア・・・・ 脱硫、脱窒素、核水添の各反応

- 架橋・・・ 反応せず
- 側鎖 ・・・ アルキル基の切断

RDS分子反応モデリング技術を用いて、RDS反応に伴う コアの構造変化をシミュレーション

コアのRDS分子反応シミュレーション

核水添反応の頻度因子は、付加する水素分子の数に 応じてSAT-2H, -4H, -6Hの3種類

RDS生成油のコア組成(実測値)に整合するように、log₁₀A(以下、logA)をチューニング → 由来原油の違い、すなわち含まれる分子の組成の違いによりlogAの値が異なる

原油ごとにlogAが異なるので、分子組成からlogAが推定できないかについて検討

頻度因子 logAの推定式(脱硫反応)

頻度因子 logAの推定式

3.5

3.0

上田 1.5 1.0

0.5

0.0

4

3

1

0

0

l**ogA, 予**測値 5 1.0

(脱窒素反応)

10種類の頻度因子のうち、5種類の頻度因子 logAが推定可能

HDN 6R log(A) = a2 + b2 × (凝集度)

HDN 09 log(A) = $a3 + b3 \times ($ **凝集度** $) + c3 \times$

+ c2 ×

(総環数)

(総環数)

+ d2 × (側鎖C数)

+ d3 × (側鎖C数)

ARの脱硫・脱窒素率の予測結果

RDS分子反応モデリング技術を用いて16油種の脱硫・脱窒素率を予測 (推定式が設定できなかった5種類の頻度因子 logAについては、今回は16油種の平均値を使用)

予測値と実測値との差異は、脱硫率で±10%、脱窒素率で±15%の範囲内

今後の課題として、脱窒素率の予測精度の向上が挙げられる

1. 目的

2. 2019年度の検討結果

(1) 重質留分の反応性予測

(2) 原油の混合特性(相溶性)予測

3. まとめ

スラッジ析出が予測される原油組み合わせについて、MCAM解析に より予測できるようにする

(イメージ例)

混合原油の相溶性評価試験(実測法)

I_{Nmix} / S_{BNmix} 値が高いほど、原油混合時の相溶性が悪くなり この値が1を超えるとスラッジ析出の恐れがある

注- 原油種の違いや試験条件等で、閾値は1から多少前後する場合あり

参考文献1) Irwin A. Wiehe, Energy Fuels, 2001, 15, 5, 1057.

混合原油の相溶性評価試験結果(実測法)

基油と混合する重質原油

上段:混合時のWieheの値(I_N/S_{BN}比) 下段:実在ドライスラッジ試験値(wt%)

Γ	原油L	原油A	原油E	原油C	原油H	原油B	原油	原油J	原油M	原油P
基油 ~ (軽質 原油)	(Vol%)	(API 20.1)	(API 13.5)	(API 12.4)	(API 17.2)	(API 26.7)	(API 21.7)	(API 24.1)	(API 29.5)	(API 18.5)
	95%	1.32	1.23	0.99	1.03	0.93	0.98	1.08	1.01	1.17
		< 0.01	< 0.01		< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	80%	1.08	0.92	0.77	0.81	0.82	0.80	0.90	0.89	0.92
							< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
	60%	0.88	0.69	0.59	0.64	0.72	0.64	0.73	0.76	0.71
						<0.01				
	原油α	原油A	原油E	原油C	原油H	原油B	原油	原油J	原油M	原油P
	(Vol%)	(API 20.1)	(API 13.5)	(API 12.4)	(API 17.2)	(API 26.7)	(API 21.7)	(API 24.1)	(API 29.5)	(API 18.5)
	95%	1.64	1.52	1.23	1.28	1.17	1.22	1.35	1.27	1.45
		0.14	0.10	0.02	0.03	< 0.01	0.02	0.01	< 0.01	0.03
	80%	1.26	1.04	0.88	0.94	0.97	0.92	1.05	1.04	1.05
		0.30	0.03	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.02
	60%	0.96	0.74	0.64	0.69	0.80	0.69	0.80	0.84	0.77
		<0.01	0.01	<0.01	<0.01	< 0.01				
	百:110	百计Δ	百治口	百治〇	百治日	百 治 D	百洲	百治一	百分之	百 治 D
	(VOI%)	(AFIZU.1)	(AFI 13.5)	(AFITZ.4)	(AFIT7.2)	(AFI 20.7)	(AFIZI.7)	(AFIZ4.1)	(AFI 29.0)	(AFI 18.5)
	95%			1.27	1.33	1.21	1.27	1.40	1.32	
		0.30	0.24	0.08	0.00	0.04	0.08	0.05	0.02	0.12
	80%	1.29	1.06	0.90	0.96		0.94			1.08
		0.98	0.19	0.01		0.07	0.08	0.10	0.02	0.26
	60%	0.97	0.74	0.65	0.70	0.81	0.70	0.81	0.85	0.78
	(備考)原	東油LのAPIは		のAPIは40.	1、原油βのAl	原油βのAPIは41.7				

混合原油の相溶性評価試験結果(実測法)の解析

スラッジ析出量予測結果(軽質原油aをベース)

スラッジ析出量予測結果 (軽質原油βをベース)

1. 重質留分の反応性予測

- ・RDS反応性に影響を与える因子として、凝集度、総環数、側鎖C数を抽出
- ・上記因子を用いて、RDS分子反応シミュレーション時の反応速度パラメーター(logA) を補正することで含まれる分子の組成変化に応じて脱硫率・脱窒素率の予測が可能
- ・予測値と実測値との差異は、脱硫率で±10%、脱窒素率で±15%
- ・本年度は、脱窒素率の予測精度の向上について重点的に検討を行い、重質留分の
 反応性予測技術を完成させる

2. 原油の混合特性(相溶性)予測

- ・2種の原油を混合した際に生成するスラッジ量について、実測量とMCAM解析により 分子レベルで予測した量とを比較・検証
- ・基油となる軽質原油毎に、異なるDagg値の閾値を設定することで、MCAM解析で 予測したスラッジ析出量や析出挙動が概ね実測結果と相関(但し、乖離がある原油 の組み合わせも見られた)
- ・本年度、各原油に含まれる成分の詳細解析などを行い、原油の組み合わせの違いに よるスラッジ析出挙動や析出量の変化に対応可能な予測手法を完成させる

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。

硫黄化合物の環数分布

脱硫反応性には、硫黄化合物の環数分布や凝集度が影響すると推察

窒素化合物の環数分布

脱窒素反応性は、側鎖のC数が影響していると推察

MCAMについて

多成分系の凝集モデル(MCAM*)

*Multi-Component Aggregation Model

基本コンセプト

- 全組成・構造から、融点とハンセン溶解度パラメーター(HSP値)を推算して計算に使用
- 各成分の溶解/凝集/析出の判定は、凝集度(DAgg)に従い決定
 DAgg=f(液相のHSP値と対象分子のHSP値の差、濃度、温度)

①温度≧融点 の場合、溶媒とし、液相として存在するものとする

②温度 <融点 の場合、溶質とし、HSP値から溶解と判断されたものを液相に追加

③凝集相は凝集体として液相中に分散、固相は析出・沈殿と判定

