

2020年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適化技術開発
(RFCC得率予測モデル)

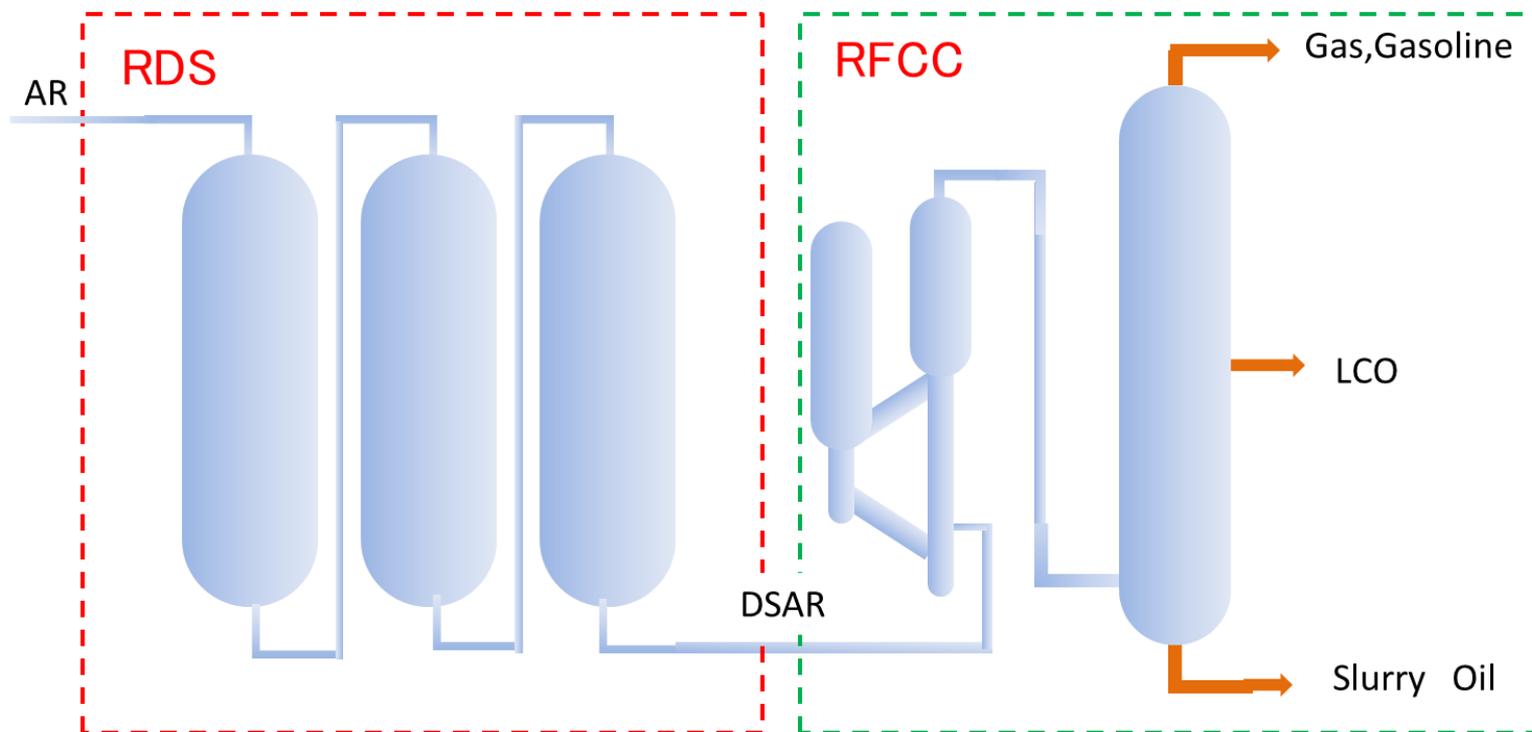
2020年5月8日

ペトロリオミクス研究室

—禁無断転載・複製 ©JPEC 2020—

1. 背景・目的
2. RFCCベンチ試験
3. 2019年度の成果
4. まとめと今後の予定

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

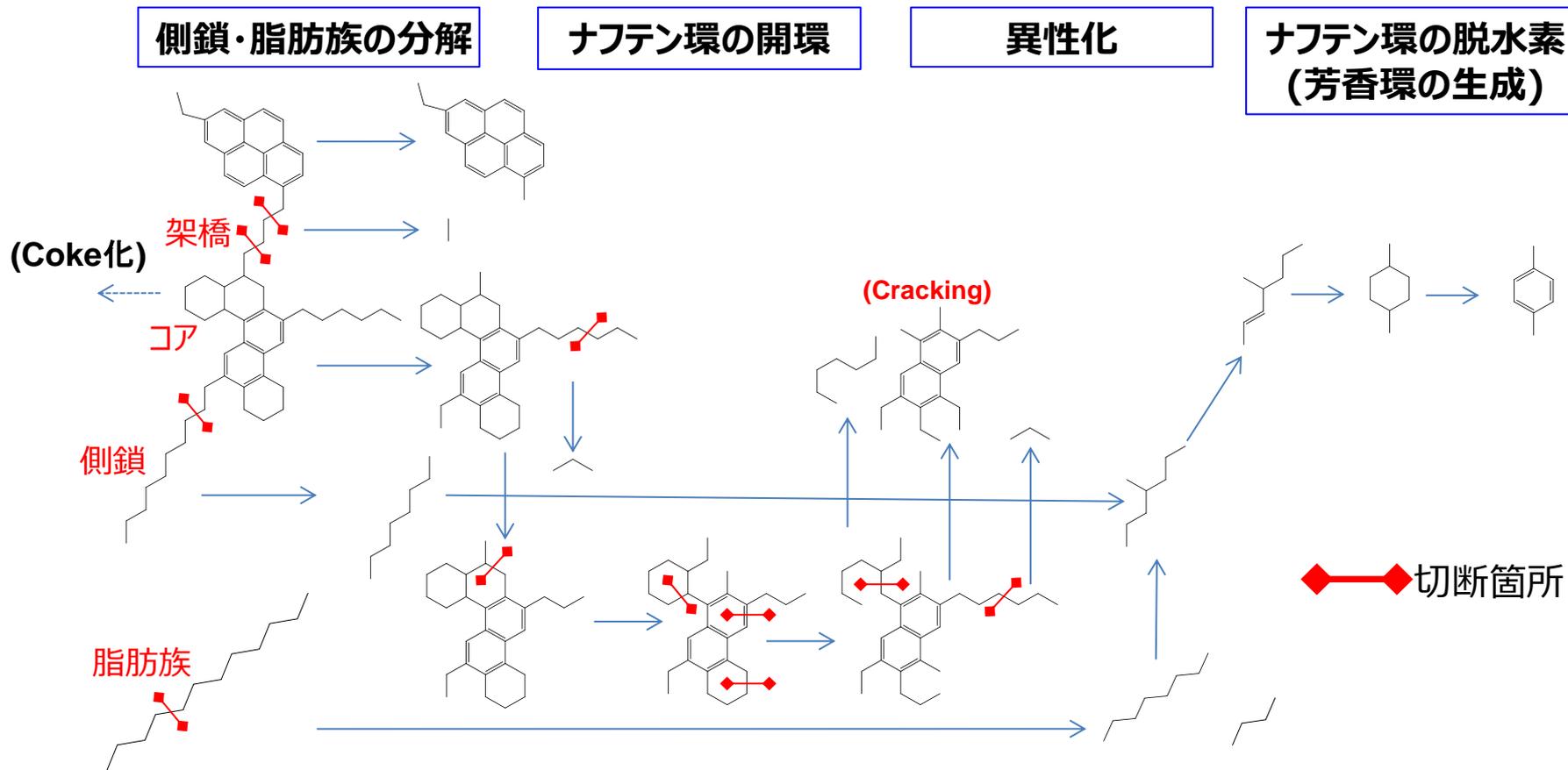


RFCC得率モデル(本発表)
RFCC原料油組成、運転条件等から
得率を推定

背景・目的

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) >



①側鎖・脂肪族の分解、②ナフテン環の開環、③芳香環の生成
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

RFCCベンチ試験(条件及び結果)

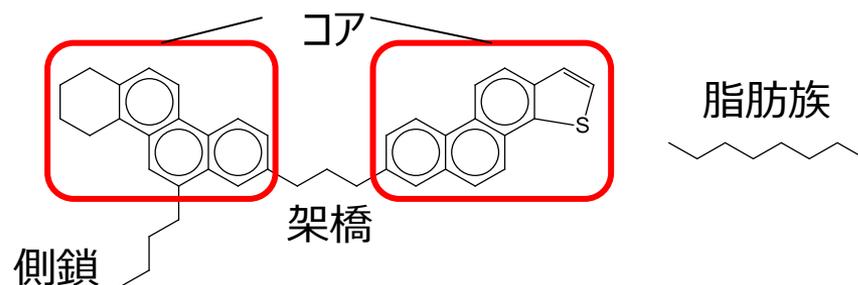
ベンチ試験条件

ベンチ試験A		
触媒	担体 (Ni/V[wt.ppm])	A (0/0)
原料油		DSVGO
	密度[g/ml]	0.907
	S分[wt.%]	0.35
	N分[wt.ppm]	855
	Ni分[wt.ppm]	—
	V分[wt.ppm]	—
	As分[wt.%]	—
	MCR[wt.%]	0.4
反応条件	温度[°C]	520
	C/O[g/g]	5

生成油得率 (wt.%)

	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				
合計	100.0	37.1	0.3	10.4	50.0	2.2

部分構造の定義

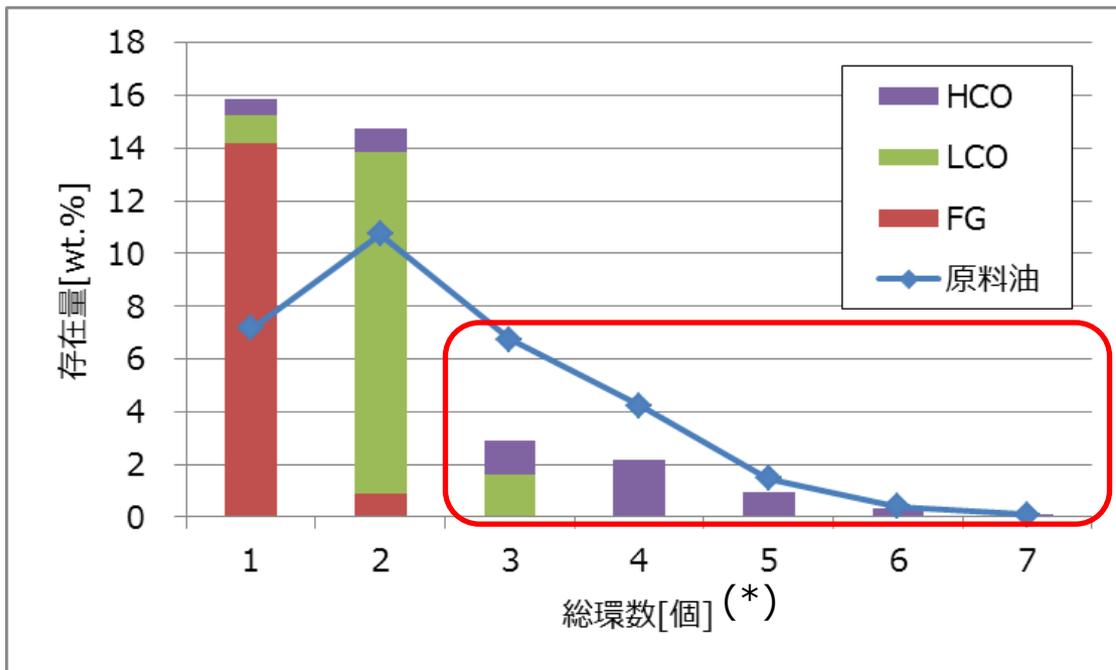


芳香環 + ナフテン環 = 総環数

令和元年度の成果 — 報告の概要 —

- ベンチ試験データを用い、原料油組成から生成油組成を推定する反応モデル (プロトタイプ) を構築

ベンチ試験データ (原料油と生成油の総環数分布の比較)



(*) 総環数：芳香環とナフテン環の総数

・総環数1、2環：増加

分解した側鎖や脂肪族炭化水素の環化反応

・総環数3～7環：減少

ナフテンの脱水素反応と開環反応の競合



部分構造毎 (コア & 側鎖・脂肪族) に反応モデルを構築

2019年度の成果 –作成したRFCCモデル(1/2)–

「コアの反応モデル」及び「側鎖・脂肪族の反応モデル」の2つの反応モデルを作成

コアの反応モデル

側鎖・脂肪族の反応モデル

コア
【原料油組成】

側鎖・脂肪族
【原料油組成】

- 前提とする反応
- ・ナフテン環の開環
 - ・ナフテン環の脱水素
 - ・Coke化

- 前提とする反応
- ・分解
 - ・環化・脱水素
 - ・Coke化

RFCCベンチ試験データより、コアの総環数
(芳香環+ナフテン環数)毎に反応性を調査

RFCCベンチ試験データより、反応パスを検討

開環・脱水素が競合
一部はCoke化

脱水素が主
一部はCoke化

Coke化

**総環数1～6環
コアのモデル
(70コア)**

**総環数7環
コアのモデル
(30コア)**

**総環数8環以上
のコアのモデル
(48コア)**

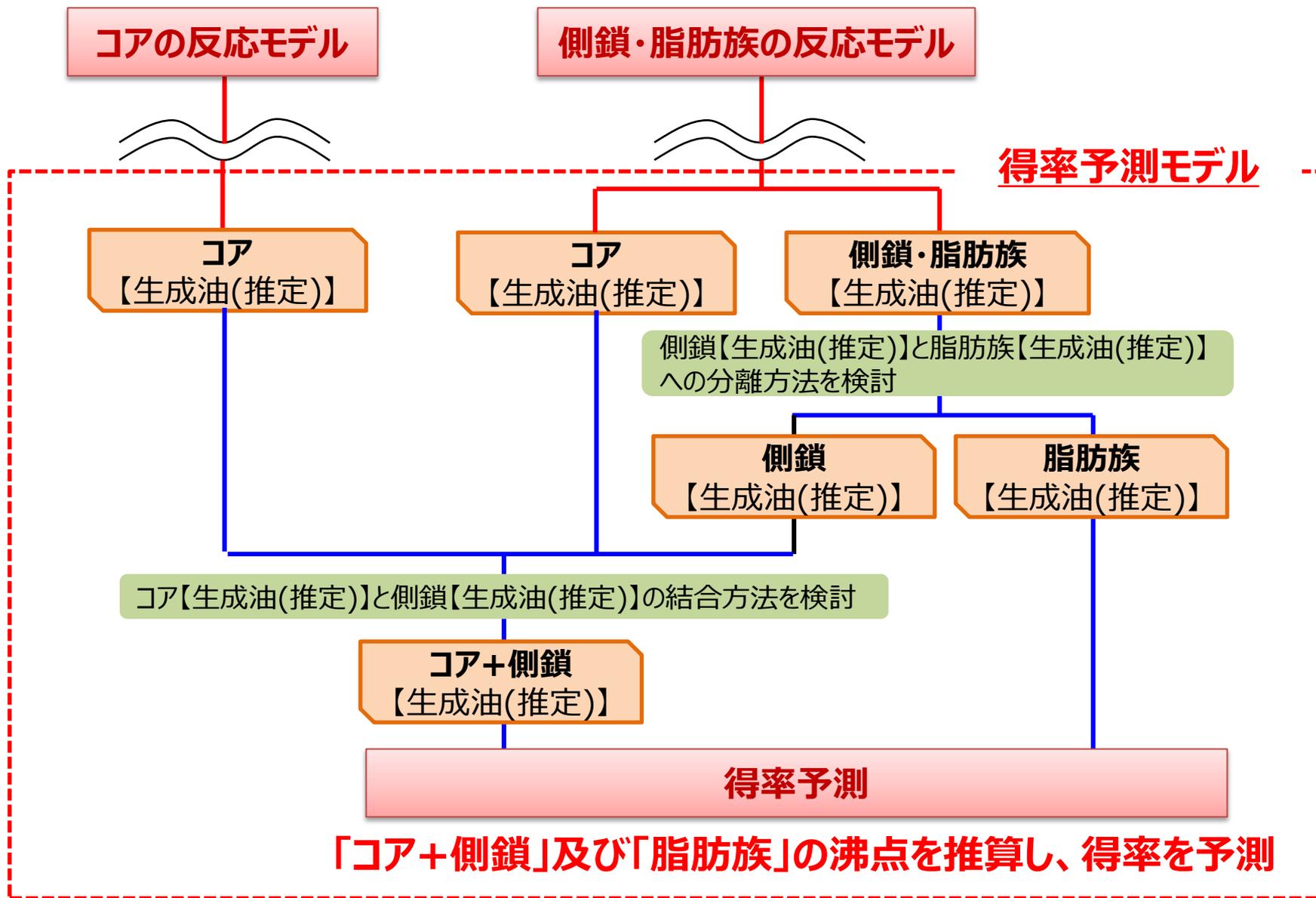
コア
【生成油組成(推定)】

コア
【生成油組成(推定)】

側鎖・脂肪族
【生成油組成(推定)】

2019年度の成果 —作成したRFCCモデル(2/2)—

「コアの反応モデル」と「側鎖・脂肪族の反応モデル」を基に、「得率予測モデル」を作成



2019年度の成果 —作成したRFCCモデル(1/2) —

「コアの反応モデル」及び「側鎖・脂肪族の反応モデル」の2つの反応モデルを作成

コアの反応モデル

側鎖・脂肪族の反応モデル

コア
【原料油組成】

側鎖・脂肪族
【原料油組成】

- 前提とする反応
- ・ナフテン環の開環
 - ・ナフテン環の脱水素
 - ・Coke化

- 前提とする反応
- ・分解
 - ・環化・脱水素
 - ・Coke化

RFCCベンチ試験データより、コアの総環数
(芳香環+ナフテン環数)毎に反応性を調査

RFCCベンチ試験データより、反応パスを検討

開環・脱水素が競合
一部はCoke化

脱水素が主
一部はCoke化

Coke化

総環数1～6環
コアのモデル
(70コア)

総環数7環
コアのモデル
(30コア)

総環数8環以上
のコアのモデル
(48コア)

報告内容①

コア
【生成油組成(推定)】

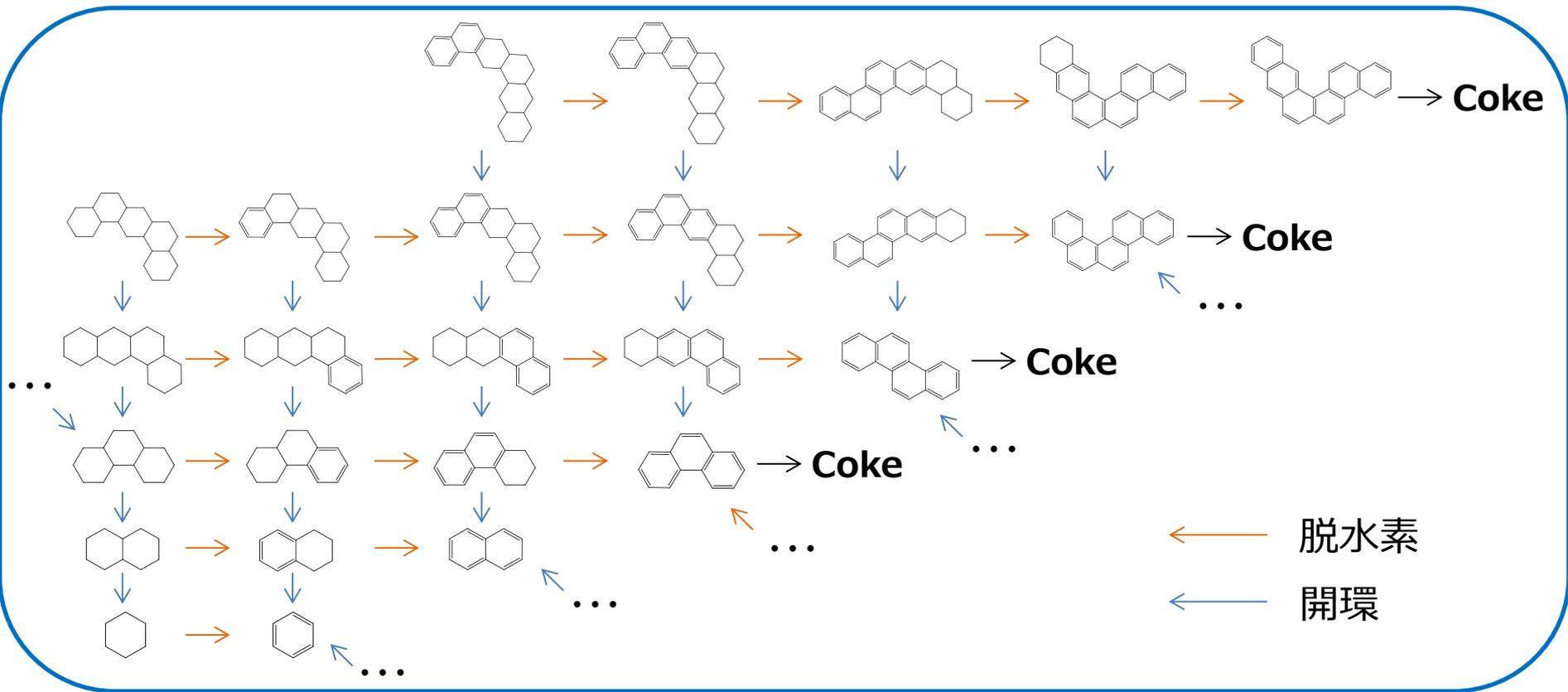
コア
【生成油組成(推定)】

側鎖・脂肪族
【生成油組成(推定)】

2019年度の成果 –総環数1～6環コアのモデル–

- ・ナフテン環が逐次的に反応するパスを作成
- ・反応パス末端かつ総環数3～6環のコアからCokeが生成すると仮定
- ・総環数1、2環のコアからはCokeは生成しないと仮定

総環数1～6環コアの開環/脱水素パス

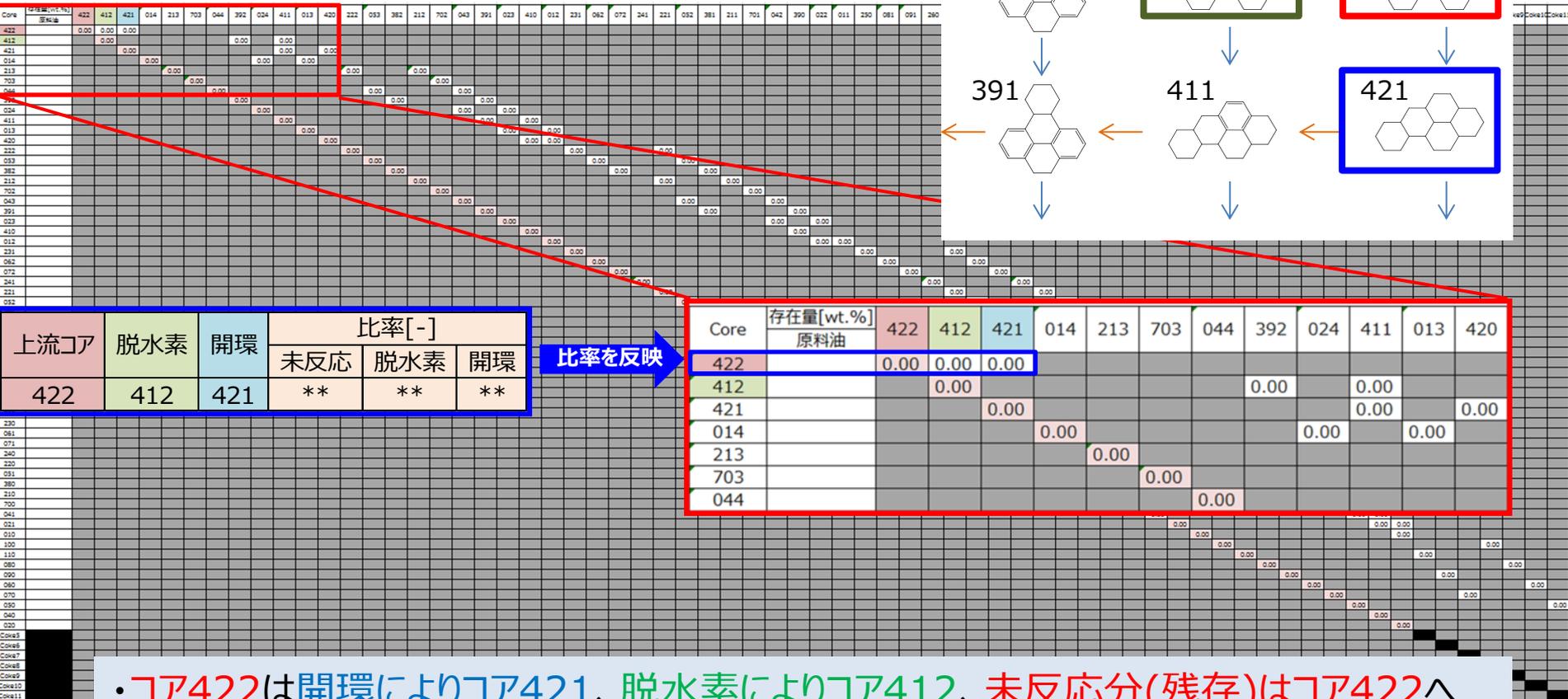


この反応パスに基づいて、各コアの開環/脱水素比率及びCoke移行比率を推定する手法を検討

2019年度の成果 – 総環数1～6環コアのモデル –

各コアのナフテン環の開環/脱水素比率及びCoke移行比率を推定するエクセルシートを作成

ナフテン環の開環/脱水素比率の推定シート

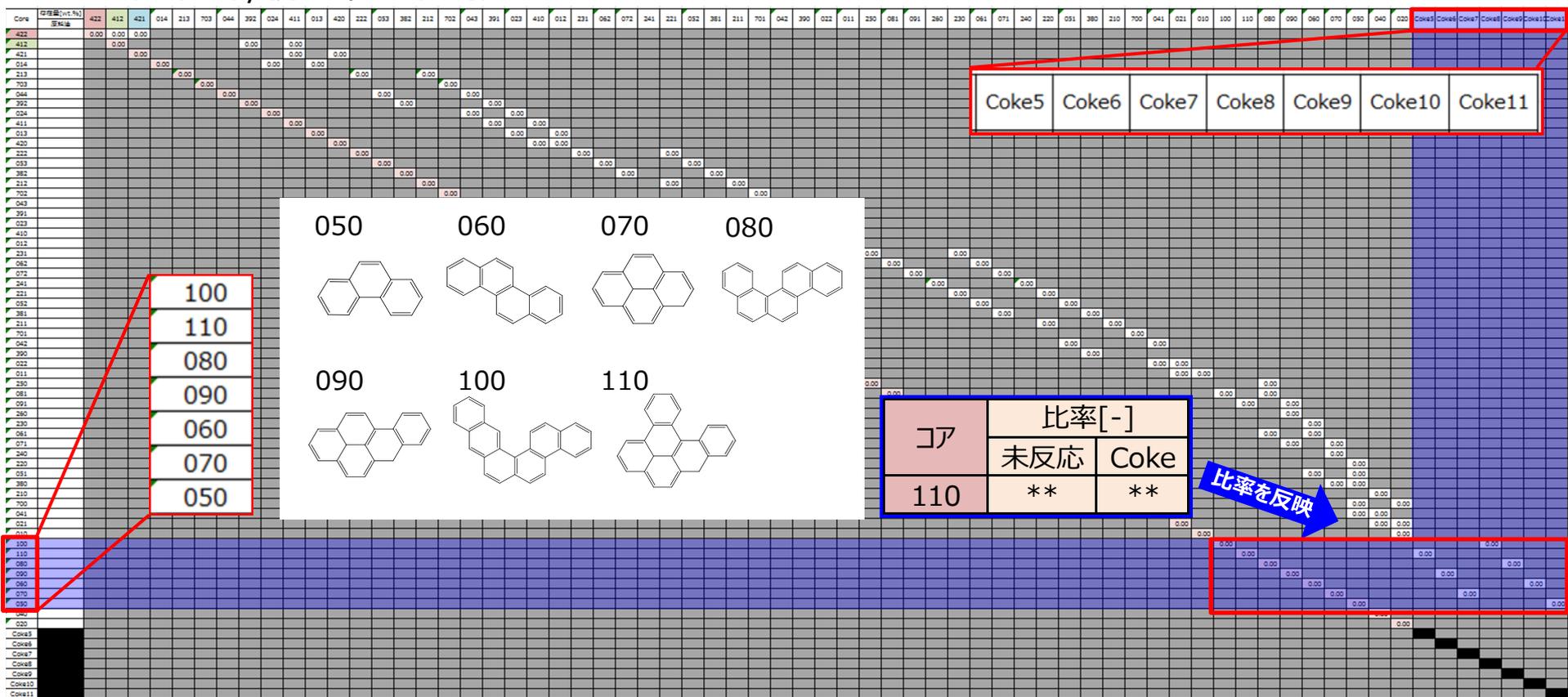


- コア422は開環によりコア421、脱水素によりコア412、未反応分(残存)はコア422へ
未反応 + 開環 + 脱水素比率 = 1[-]
- 総環数3～6環の各コアに開環/脱水素/未反応比率を与え、原料油存在量との乗算により、コア間の逐次的な反応を表現

2019年度の成果 —総環数1～6環コアのモデル—

各コアのナフテン環の開環/脱水素比率及びCoke移行比率を推定するエクセルシートを作成

ナフテン環の開環/脱水素比率の推定シート



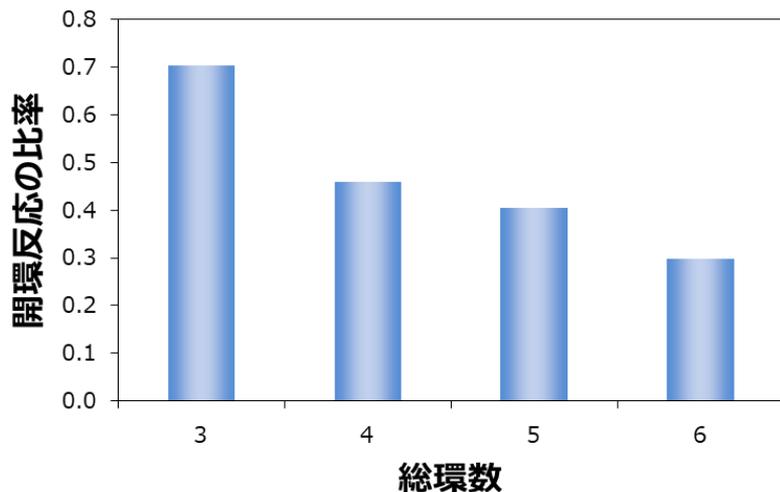
- ・パス末端かつ総環数3～6環のコアからCokeが生成すると仮定
未反応 + Coke移行比率 = 1[-]

2019年度の成果 — 総環数1～6環コアのモデル —

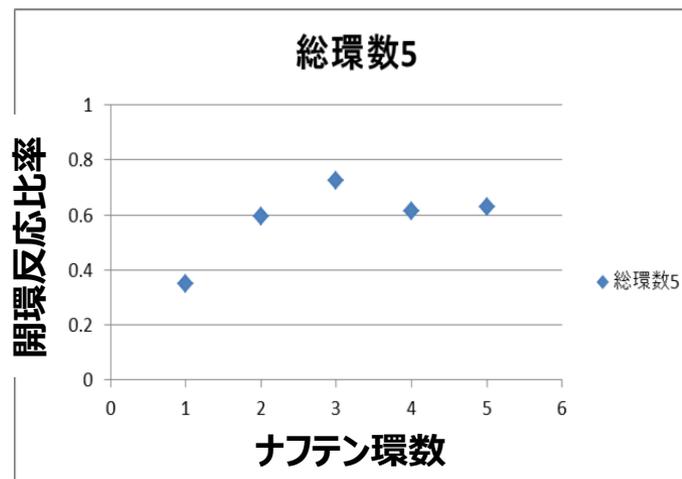
RFCCベンチ試験の生成油組成を推定

- 各コアに開環、脱水素及びCoke化比率を付与（実測値に整合するように比率を調整）

総環数毎の開環反応比率



ナフテン環数と開環反応比率(例:総環数5)



- 総環数の小さいコアほど開環比率が高い
- 同総環数のコアにおいて、ナフテン環の多いコアほど開環比率が高い傾向にある

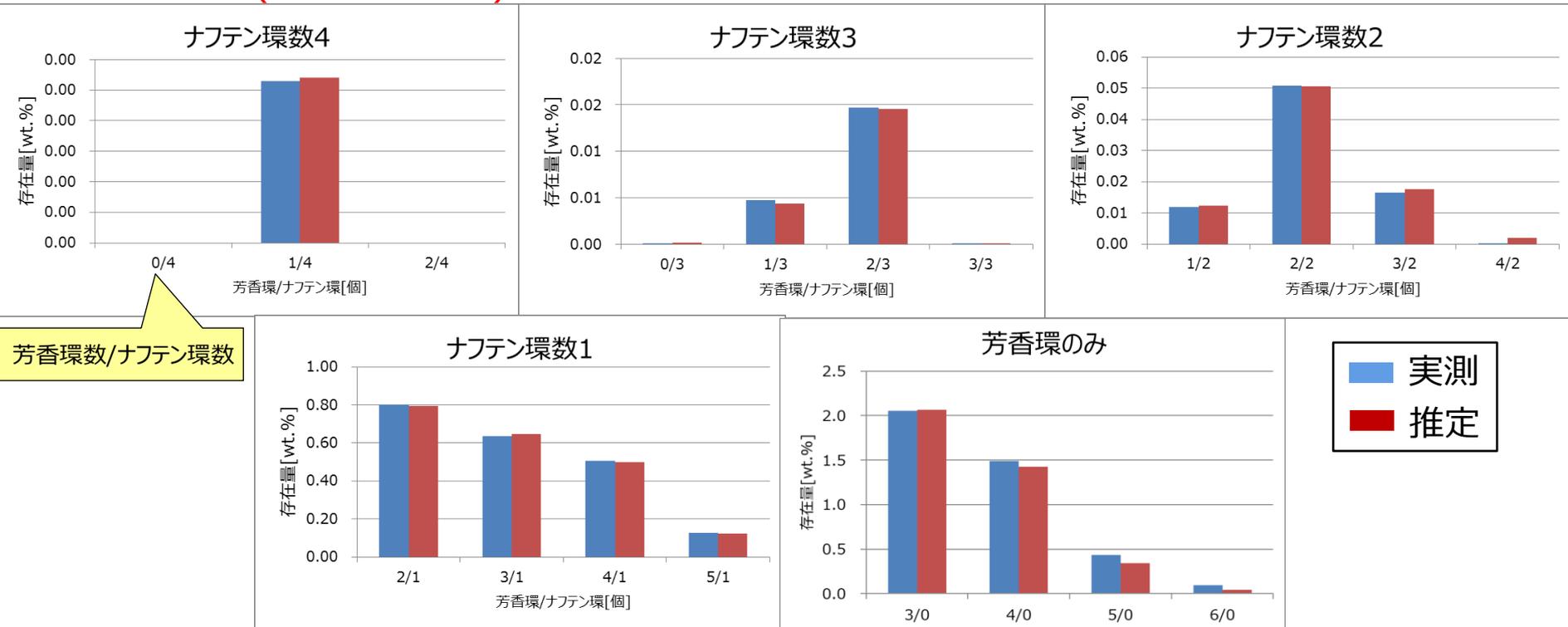
生成油の「実測値」と「推定値」を比較

2019年度の成果 – 総環数1～6環コアのモデル –

RFCCベンチ試験の生成油組成を推定

・生成油の「実測値」と「推定値」を比較

生成油のコア組成 (総環数3～6環)



総環数3～6環について、生成油の「実測値」と「推定値」が一致

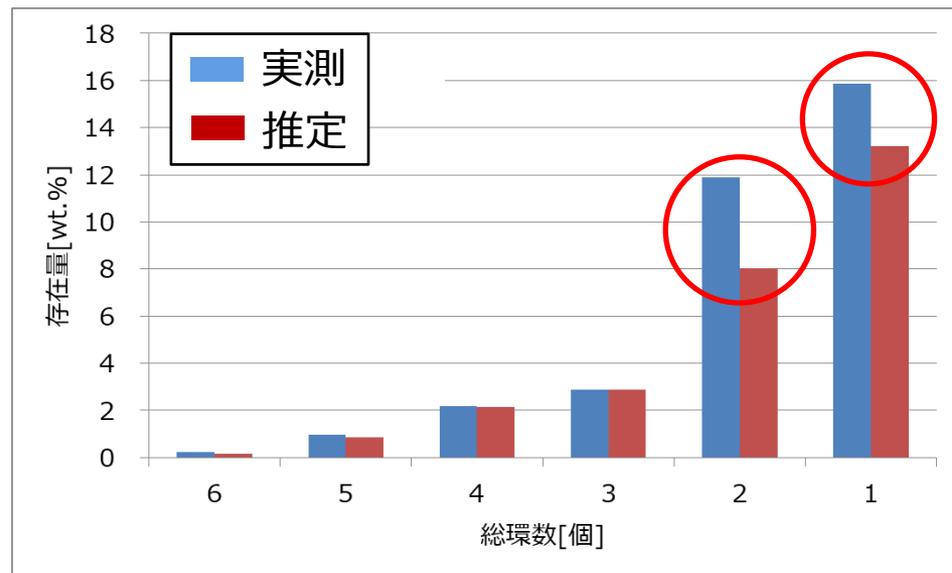
総環数1、2環の「推定値」は？

2019年度の成果 — 総環数1～6環コアのモデル—

RFCCベンチ試験の生成油組成を推定

・生成油の「実測値」と「推定値」を比較

生成油の総環数分布



実測値/推定値の存在量[wt.%]

		原料油	生成油
コア	実測値	30.8	37.1
	推定値	30.8	30.8

生成油：実測値 > 推定値

		原料油	生成油
架橋・側鎖	実測値	69.1	60.8

実反応では、側鎖・脂肪族の環化(・脱水素)によりコアが生成
モデルは原料油存在量 = 生成油存在量

総環数1、2環コアの「推定値」の不足分

= 側鎖・脂肪族の環化(・脱水素)によるコアの生成量



側鎖・脂肪族のモデルにて表現 (後述)

2019年度の成果 —総環数1～6環コアモデルの汎用性検証—

ベンチ試験Aと原料油の異なるベンチ試験Bを用いて、モデルの汎用性を検証

ベンチ試験条件

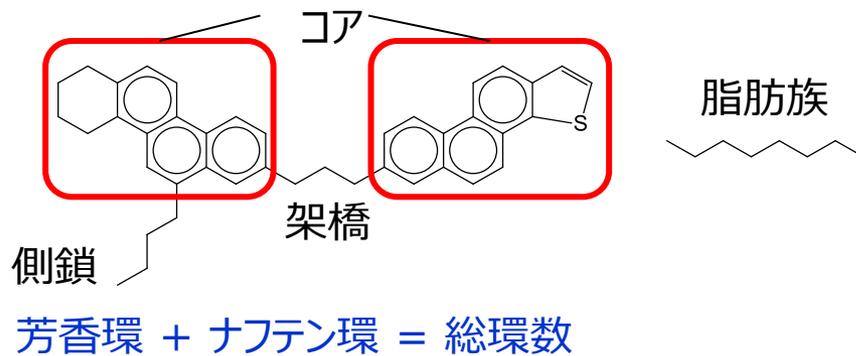
ベンチ試験B		
触媒	疑似平衡化触媒 (Ni/V[wt.ppm])	A (0/0)
DSAR/DSVGO (7/3 wt.比)		
原料油	密度[g/ml]	0.923
	S分[wt.%]	0.47
	N分[wt.ppm]	1,185
	Ni分[wt.ppm]	(4.9)
	V分[wt.ppm]	(9.1)
	As分[wt.%]	1.8
	MCR[wt.%]	3.9
反応条件	温度[°C]	520
	C/O[g/g]	5

生成油得率

(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				
合計	100.0	37.1	0.4	10.4	47.6	4.6

部分構造の定義

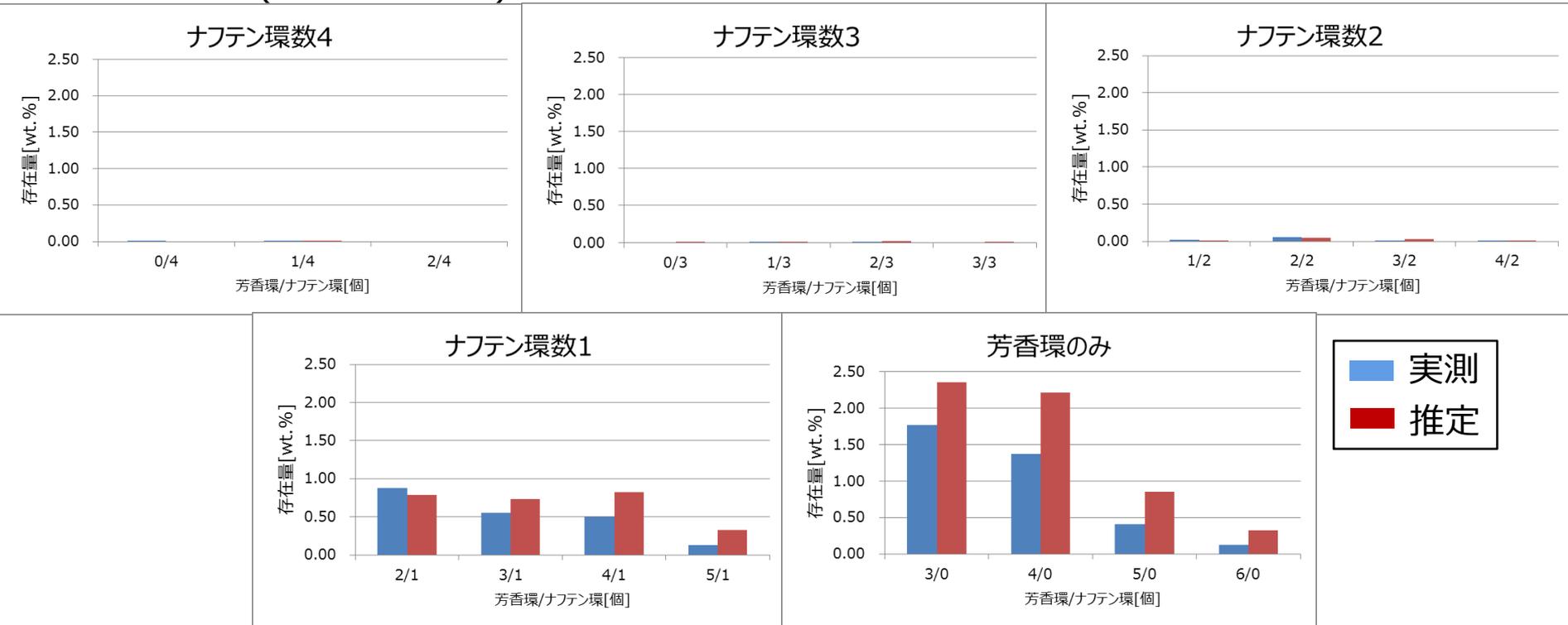


()内の数値はDSARの分析値×0.7

モデルの汎用性検証

- ベンチ試験Aで設定した反応比率を用いて、原料油の異なるベンチ試験Bの反応を推定

生成油のコア組成(総環数3～6環)



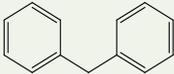
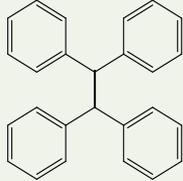
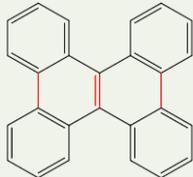
- 存在量及び序列は「実測値」と「推定値」でほぼ一致
 - ベンチ試験AとB程度の原料油組成の違いであれば、同じ反応比率が適用可能
- しかし、芳香環のみのコアは「実測値」と「推定値」が大きく異なる
 - Coke移行比率は原料油組成によって異なる
 - ベンチ試験AとBでは、何故Coke移行比率が異なるのか

モデルの汎用性検証

・ベンチ試験AとBでは、何故Coke移行比率が異なるのか

【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

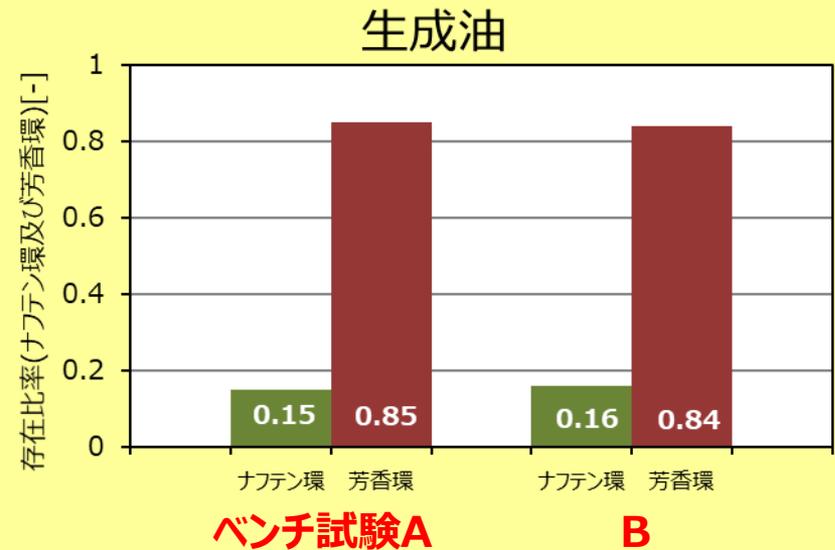
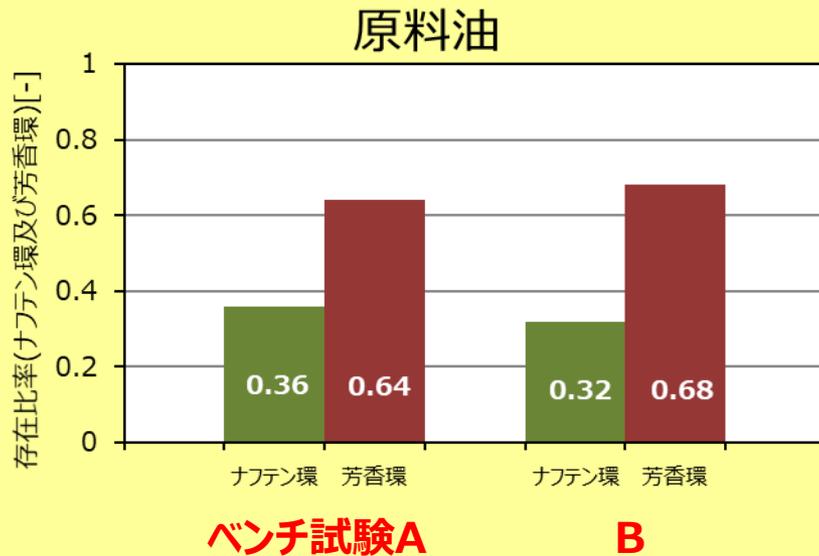
	原料	生成油 ; HCO	Coke(推定)
化合物名	ジフェニルメタン	1,1,2,2- テトラフェニルエタン	ジベンゾクリセン
構造式			

※ 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」

モデルの汎用性検証

- ベンチ試験AとBでは、何故Coke移行比率が異なるのか

ベンチ試験A及びBのナフテン環/芳香環の存在比率[-]



**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
→原料油のナフテン環比率とCoke生成量に関連がある可能性**

2019年度の成果 –作成したRFCCモデル（再掲）–

「コアの反応モデル」及び「側鎖・脂肪族の反応モデル」の2つの反応モデルを作成

コアの反応モデル

側鎖・脂肪族の反応モデル

コア
【原料油組成】

側鎖・脂肪族
【原料油組成】

- 前提とする反応
- ・ナフテン環の開環
 - ・ナフテン環の脱水素
 - ・Coke化

- 前提とする反応
- ・分解
 - ・環化・脱水素
 - ・Coke化

RFCCベンチ試験データより、コアの総環数（芳香環+ナフテン環数）毎に反応性を調査

RFCCベンチ試験データより、反応パスを検討

報告内容②

開環・脱水素が競合
一部はCoke化

脱水素が主
一部はCoke化

Coke化

総環数1～6環
コアのモデル
(70コア)

総環数7環
コアのモデル
(30コア)

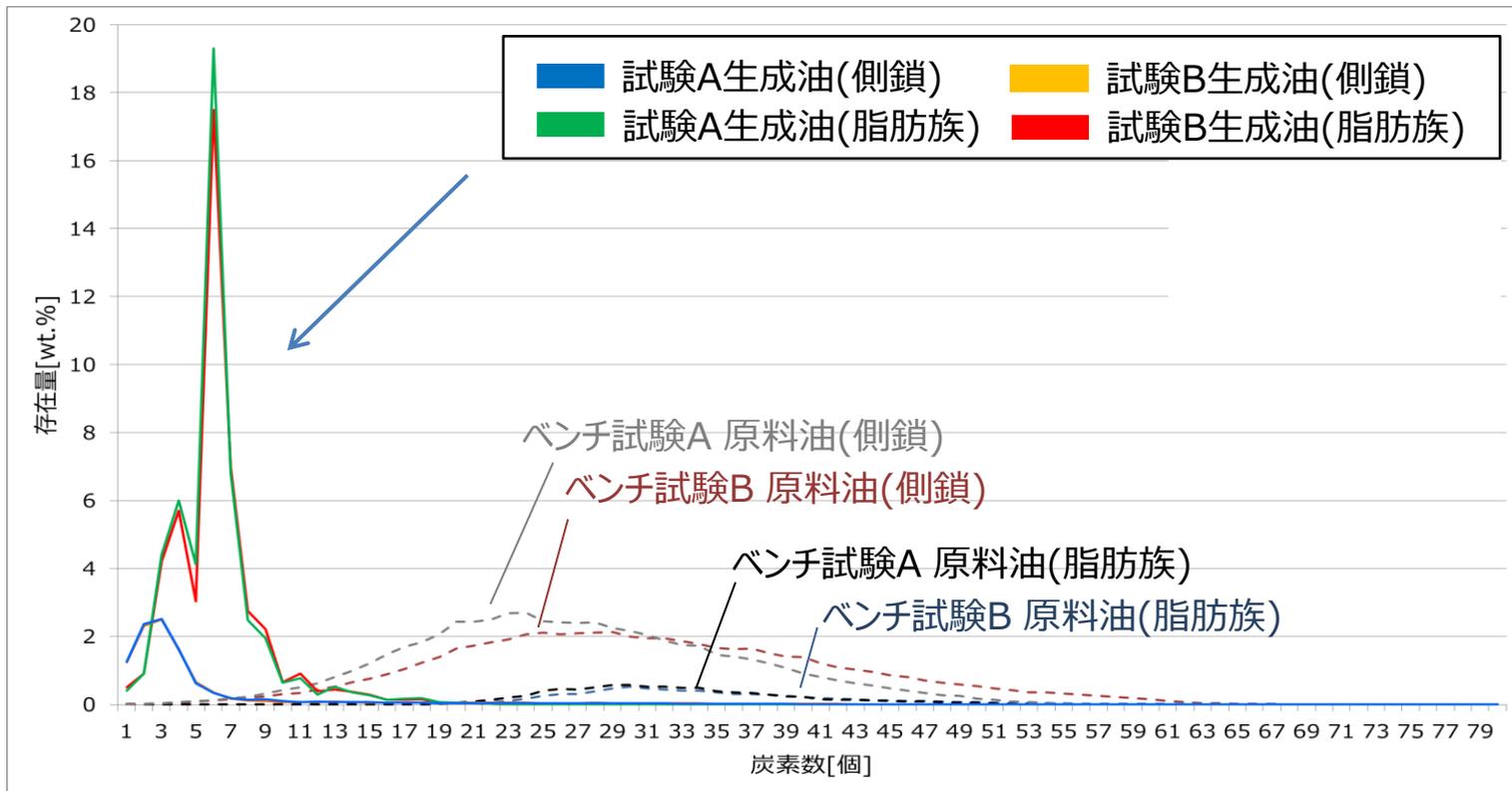
総環数8環以上
のコアのモデル
(48コア)

コア
【生成油組成(推定)】

コア
【生成油組成(推定)】

側鎖・脂肪族
【生成油組成(推定)】

原料油及び生成油の側鎖・脂肪族の炭素数分布



<生成油の炭素数分布>

側鎖 ; ベンチ試験A、Bともに主に炭素数2～3個に分布
 →側鎖は殆どがβ位で切断(⇒脂肪族の生成)

脂肪族 ; 平均炭素数はベンチ試験A : 6.2、ベンチ試験B : 6.3
 →原料油中の側鎖・脂肪族 (平均炭素 約30) が逐次的に分解

反応パス設定の考え方（側鎖・脂肪族の炭素数毎）

炭素数	反応パス	反応比率の設定
11～80	炭素鎖の中心で分解するパスを作成	炭素数毎に分解比率を入力
4～10	ベンチ試験生成油の組成を基に当該炭素数のパラフィンをおレフィンとパラフィンに分配 <ul style="list-style-type: none"> ・おレフィンとパラフィンの分解パスを設定 ・おレフィンの環化によるナフテン環生成のパスを設定 	炭素数毎、おレフィン/パラフィン毎に分解比率、環化比率を入力
2～3	ベンチ試験生成油の組成を基に当該炭素数のパラフィンをおレフィンとパラフィンに分配 炭素鎖の中心で分解するパスを作成	炭素数毎、おレフィン/パラフィン毎に分解比率を入力
その他 (コア&Coke)	ナフテン環の脱水素による芳香環の生成、及びCoke化のパスを設定	ナフテン環の芳香族化比率、Coke化比率を入力

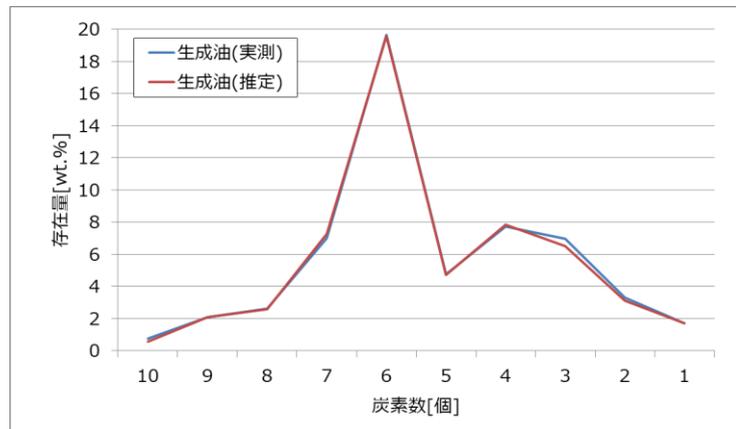
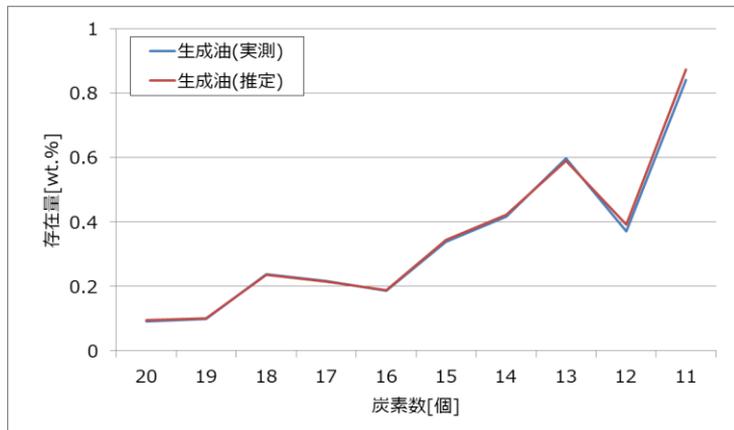
2019年度の成果 –側鎖・脂肪族のモデル–

ベンチ試験Aの反応を推定

生成油(実測)と生成油(推定)の組成を比較

①側鎖・脂肪族の組成比較

側鎖・脂肪族の炭素数分布



・生成油(実測)と生成油(推定)の炭素数分布がほぼ一致

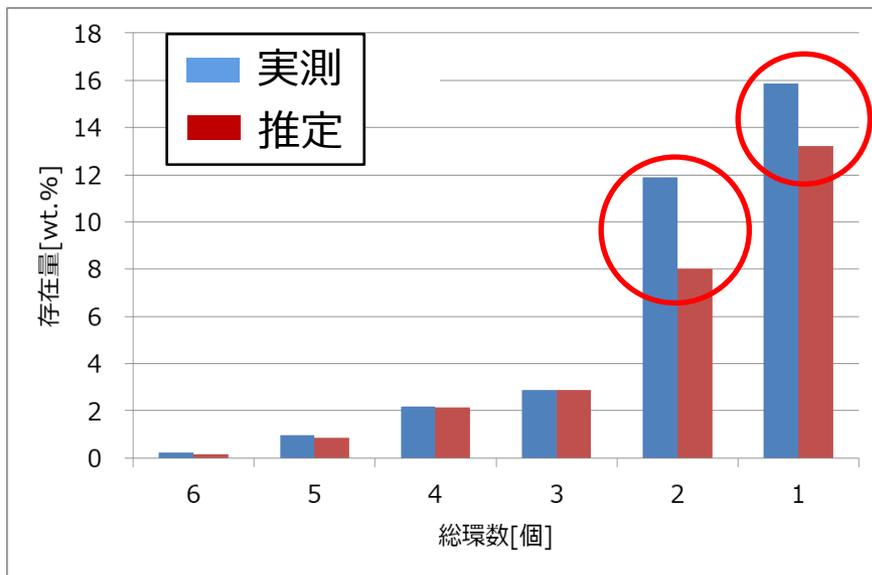
2019年度の成果 —側鎖・脂肪族のモデル—

ベンチ試験Aの反応を推定

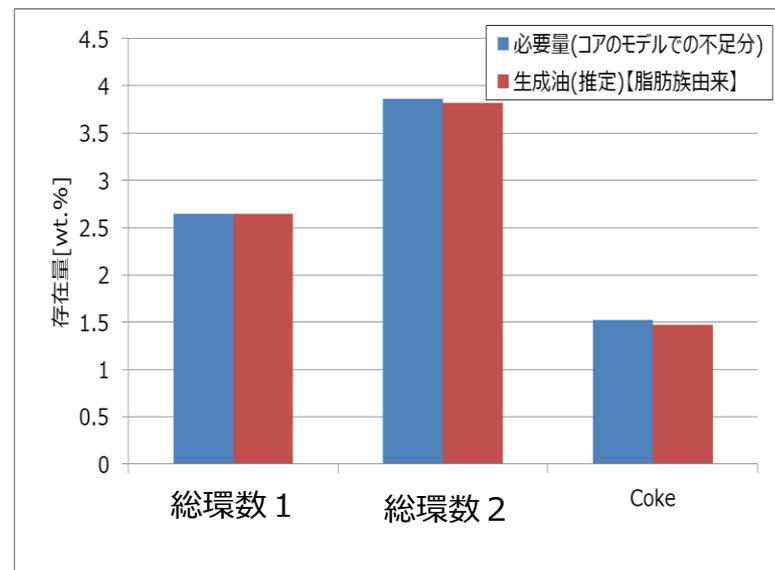
生成油(実測)と生成油(推定)の組成を比較

②総環数分布の比較

コアの反応モデルにおける生成油の総環数分布(再掲)



側鎖・脂肪族の反応モデルによるコア生成量

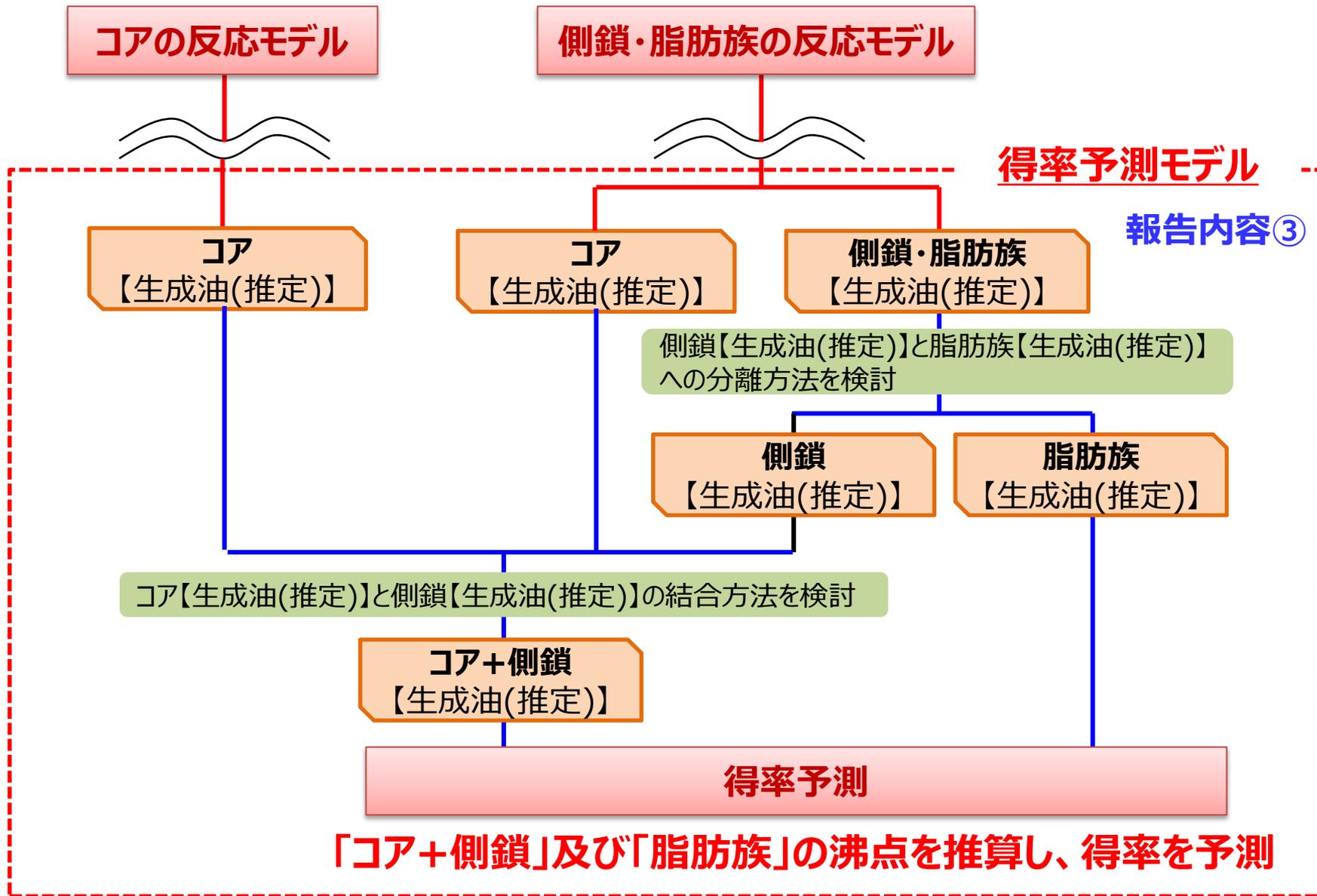


・コアの反応モデルにおける総環数1、2環コアの「推定値」での不足分を側鎖・脂肪族のモデルで調整

※側鎖・脂肪族からのコア生成量 収率: $6.5/69.2 \times 100 = 9\text{wt}\%$

2019年度の成果 —作成したRFCCモデル（再掲）—

「コアの反応モデル」と「側鎖・脂肪族の反応モデル」を基に、「得率予測モデル」を作成



生成油(推定)の「コア+側鎖」及び「脂肪族」の存在量と JPECが保有する新物性推算システムで算出した沸点リストから、生成油得率を予測

生成油(推定)の「コア+側鎖」及び「脂肪族」の存在量

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
-	-	0.40	0.90	4.40	6.00	4.13	19.30	6.81	2.48	1.94	0.63
010	0.66	0.43	0.80	0.86	0.55	0.21	0.11	0.06	0.04	0.05	0.04
011	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
012	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
013											
014											
020	2.51	1.64	3.07	3.28	2.11	0.82	0.43	0.24	0.17	0.20	0.14
021	0.70	0.45	0.85	0.91	0.59	0.23	0.12	0.07	0.05	0.05	0.04
022	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
023	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

↑コア

沸点リスト(新物性推算システムより算出)

側鎖	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
コア	-	-404	-240	-141	-69	-12	34.2	73.6	108	138	165
-	-	44.7	84.1	118	148	175	199	221	242	261	278
010	185	209	230	251	269	286	303	318	332	346	359
011	278	295	311	326	340	353	366	378	390	401	411
012	347	361	373	385	396	407	418	428	437	447	456
013	403	414	424	434	444	453	462	470	478	486	494
014	71.8	113	147	177	203	227	248	268	286	303	319
020	212	235	257	276	294	311	326	341	355	368	380
021	302	319	334	349	362	375	387	399	410	421	431
022	370	382	394	406	417	427	437	447	456	465	473
023											

←側鎖の炭素数

各留分 (FG、LCO等) の沸点範囲に該当する「コア+側鎖」、「脂肪族」の存在量を合計し、留分得率を推定

生成油得率の実測値と推定値の比較

生成油(実測)と生成油(推定)の得率比較結果(ベンチ試験A)
(wt.%)

	生成油(実測)	生成油(推定)
H2・Gas	11.8	11.8
FG	56.2	52.3
LCO	21.0	20.9
HCO	8.8	12.8
Coke	2.2	2.2

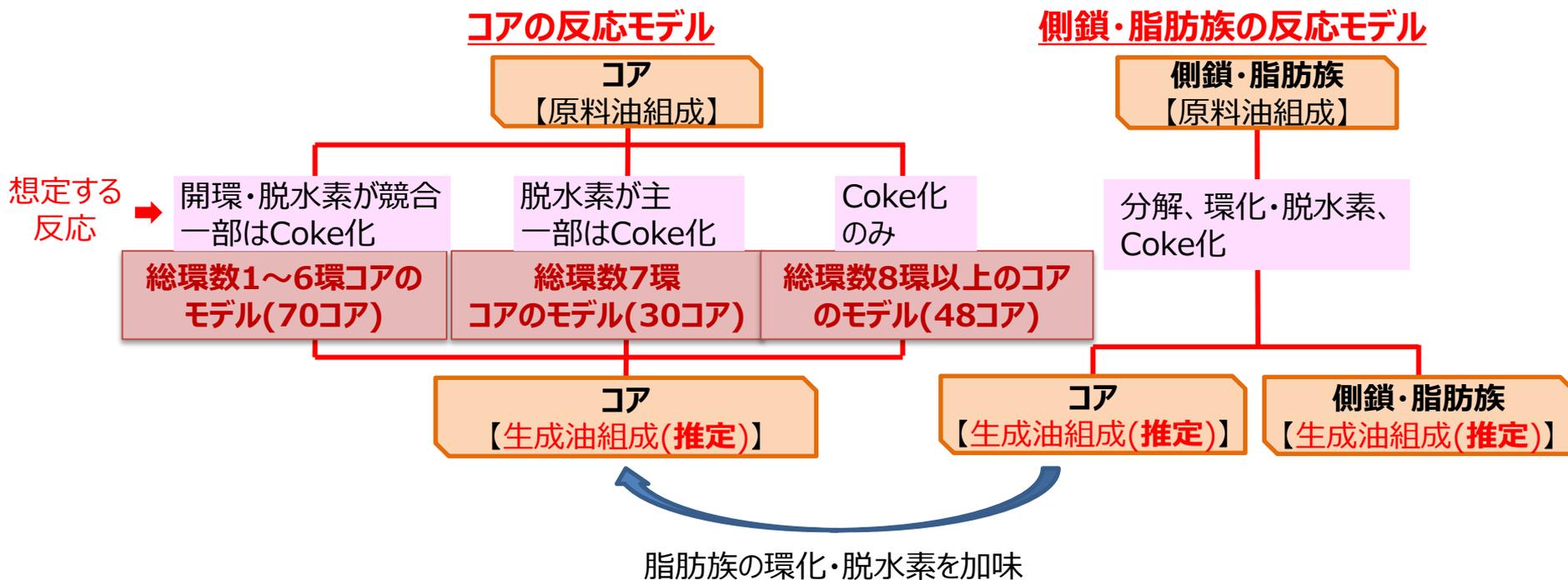


生成油の得率をある程度推定可能
2020年度は、更なる精度向上に向けた検討を行う予定

まとめと今後の予定

コアの反応モデルと側鎖・脂肪族の反応モデルのプロトタイプを作成し、ベンチ試験結果に適用して反応を推定した。その結果、生成油組成の実測値と推定値がほぼ一致した。
また、得率を予測可能なモデルを作成した。

反応モデルの基本的考え方



2020年度は、RFCC得率予測モデルの技術完成に向け、精度改善と汎用性の更なる向上に向け取り組む。

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。