

2020年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適化技術開発
(RDS触媒設計技術)

2020年5月8日

ペトロリオミクス研究室

—禁無断転載・複製 ©社名またはJPEC 2020—

1. RDS触媒設計技術開発の目標

2. 2019年度技術開発成果

2.1 CCR量と油詳細構造の相関解析

CCR量と油詳細構造の相関解析

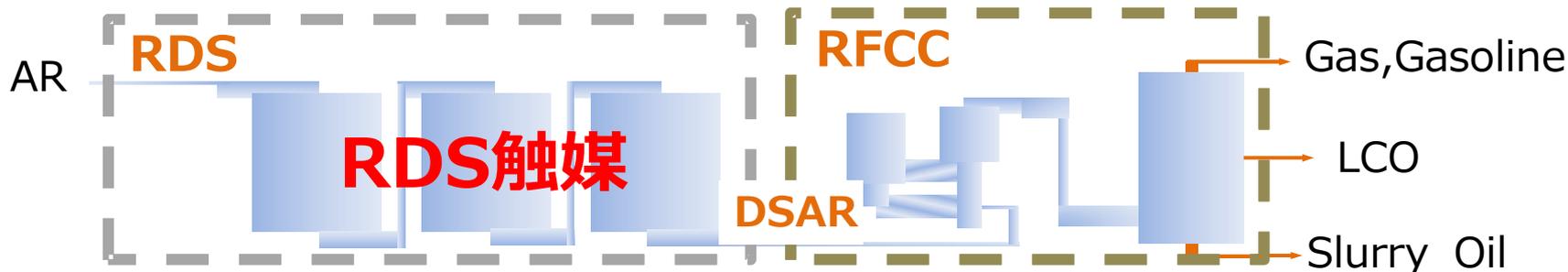
2.2 RDS触媒の反応選択性制御技術開発

脱硫触媒の反応選択性について

試作触媒の特性および性能評価

3. まとめと今後の予定

1. RDS触媒設計技術開発の目標

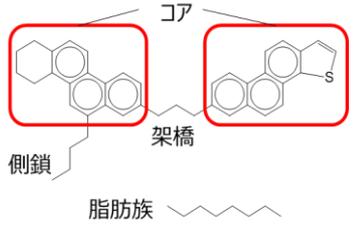
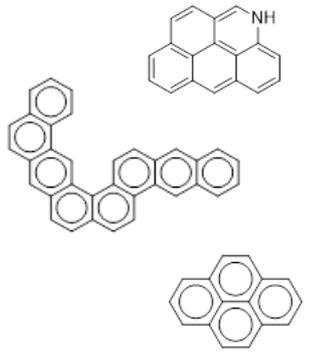
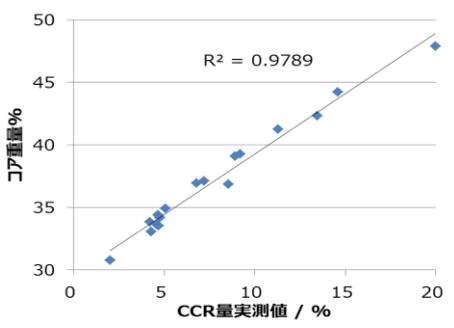


- 「石油のノーブルユース」を高度な次元で達成し国際競争力を確保することが必要
- RDS/RFCCプロセスにより生み出される価値を分子レベルで最適化する技術の一つとして、RDS触媒設計技術を構築する。
- RDS反応(脱S,脱N,脱CCR等)に対し、触媒システムの「どの反応パフォーマンス」は「どうやれば」向上させられるかを具体化する技術を構築する。

1. 2019年度RDS触媒設計技術の取り組み内容

RDS反応(脱S,脱N,脱CCR等)に対し、触媒システムの「どの反応パフォーマンス」は「どうやれば」向上させられるかを具体化する技術構築を目指す

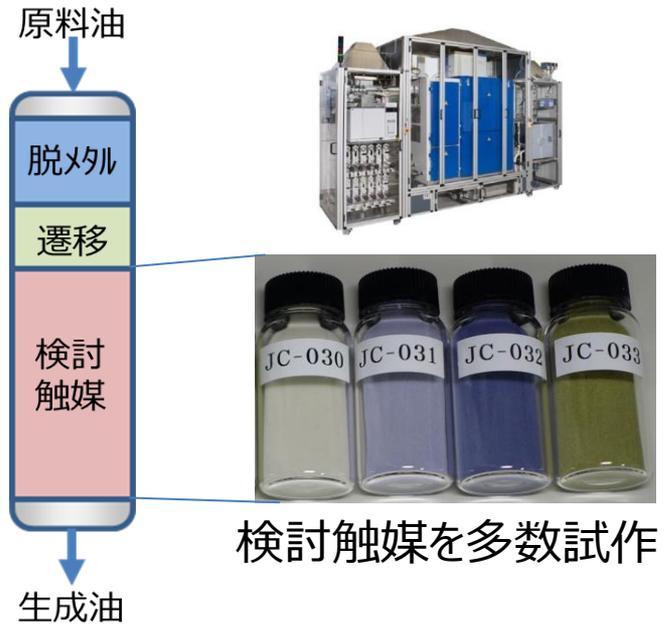
CCRに関する知見獲得と推定法確立



含窒素コアや
内部炭素数の寄与は？

- RDS/RFCCプロセスに重要なCCRについて、ペトロリオミクス解析技術を活用することで、油分子構造から検討

RDS触媒の反応特性解析



検討触媒を多数試作

- 複合酸化物担体等を活用し、13種のRDS触媒を調製、HTE評価を実施
- 触媒物性と反応特性の解析により、反応選択性の異なるRDS触媒の設計技術の開発を試みた

2.1 CCR量と油詳細構造の相関解析 検討方針

- CCR量低減はRFCC装置でのコーク生成の低減につながると考えられ、RDS/RFCC全体最適化でも特に重要、国内製油所においても課題
- 油分子構造に基づいたCCRの生成に関する知見の獲得から、CCR量の低減にアプローチし、CCR低減触媒の開発に繋げる

CCR量の異なる
油の詳細構造解析



HTE装置による
多様な原料油の反応処理



FT-ICR MSによる
詳細構造解析

CCR量と相関する
生成油性状の特定

- CCRの原因物質は何か？
- CCR量はどのようにして決まるのか？
- 多様な原料油間でも共通してCCR量と相関する性状は？

CCR量推定法の
確立

- 油分子構造を基盤としたCCR量推定法の確立

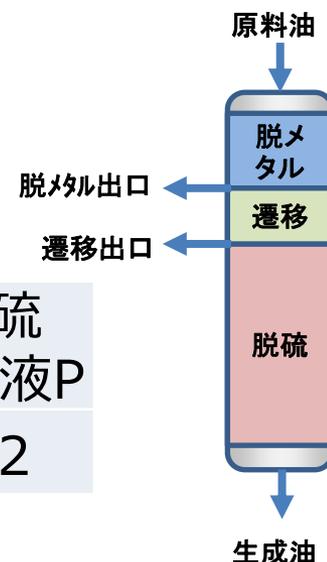
2.1 CCR量相関解析に用いた油種

CCR量と相関する油性状について、汎用性の高い解析が出来るよう以下の様々な油種の構造データを元に解析を行った。

① 触媒積層検討で用いた原料ARや生成油

(原料は同じ中東ARで、触媒や積層の違いでCCR量が異なるシリーズ)

	原料油	脱メタル 出口	遷移 出口	脱硫 CoMo	脱硫 NiMo	脱硫 担体X	脱硫 含浸液P
CCR量実測	11.3	8.9	6.8	4.6	4.8	4.3	4.2



② 非在来型原油関連の原料AR及び生成油

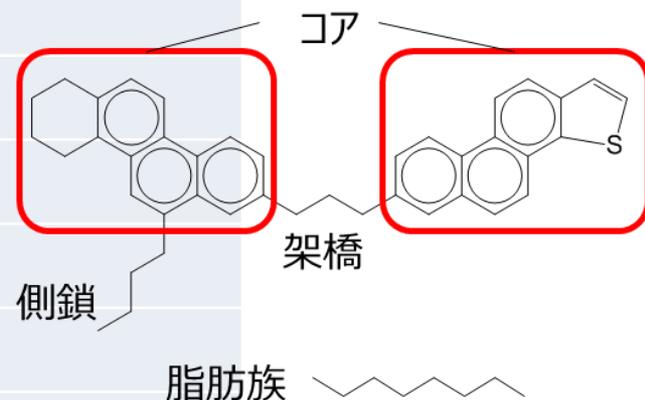
(幅広いCCR量、様々な特徴を持った油種のシリーズ)

	原料油					生成油				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
CCR量実測	14.6	9.2	4.7	20.0	7.2	8.5	4.7	2.0	13.5	5.1

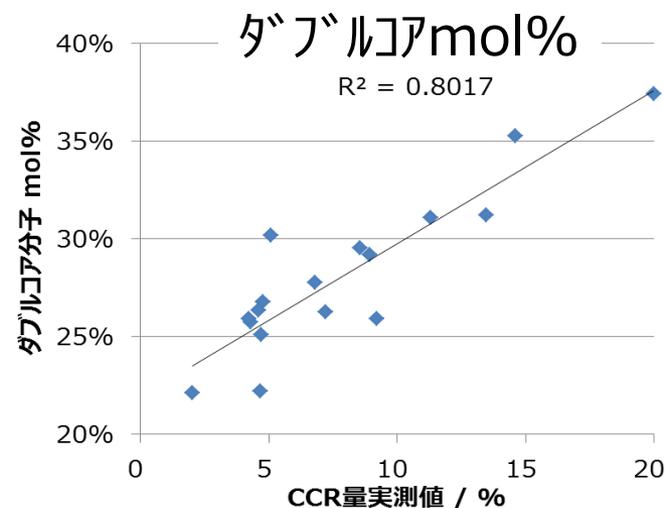
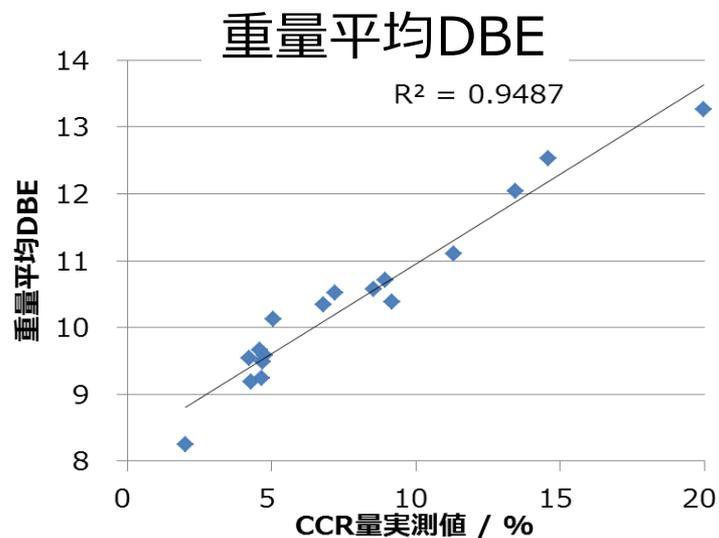
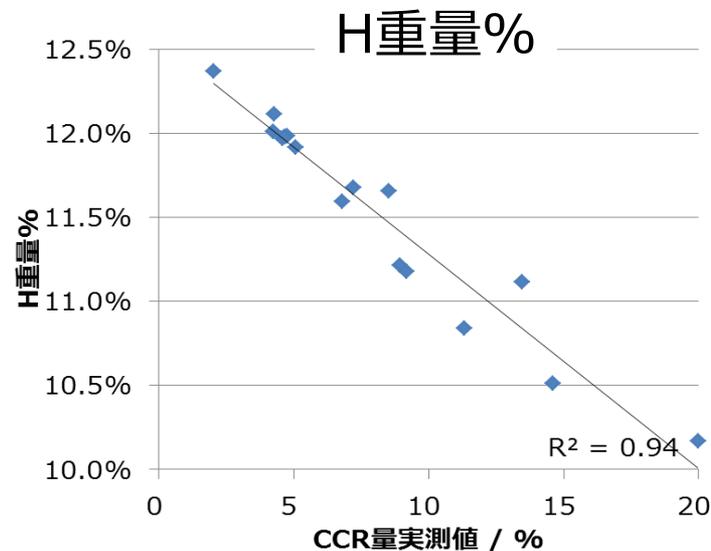
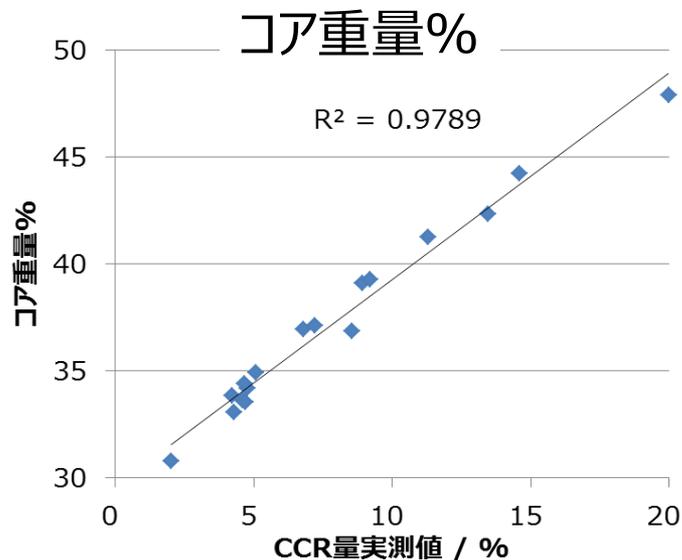
2.1 CCR量相関解析に用いた油性状

以下の各項目について、CCR量との相関解析を実施

重量平均DBE	各分子のDBEを、重量%から平均を算出
C重量%	JACDデータのmol%から計算
H重量%	同上
N重量%	同上
O重量%	同上
S重量%	同上
コア重量%	コア成分の合計重量%
側鎖重量%	側鎖成分の合計重量%
架橋重量%	架橋成分の合計重量%
脂肪族重量%	飽和分の合計重量%
シングルコア分子 mol%	一つでもコアを有する分子のmol%の合計
ダブルコア分子 mol%	ダブルコアである分子のmol%の合計

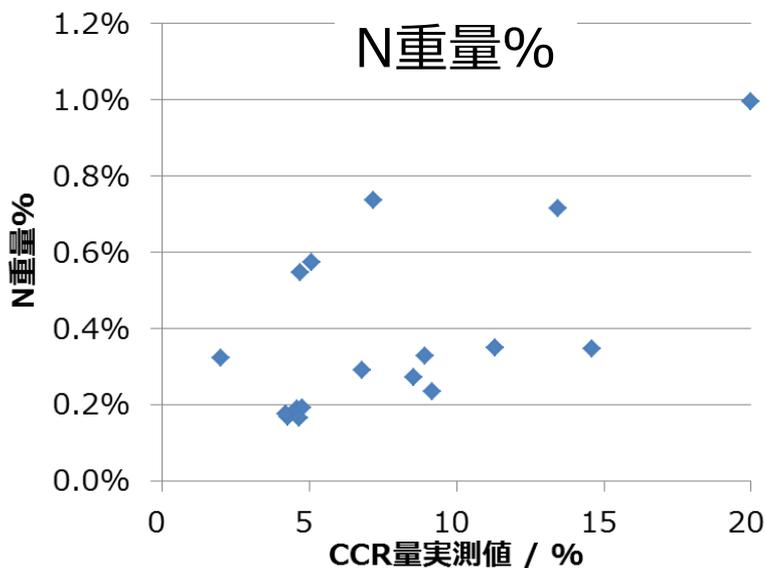
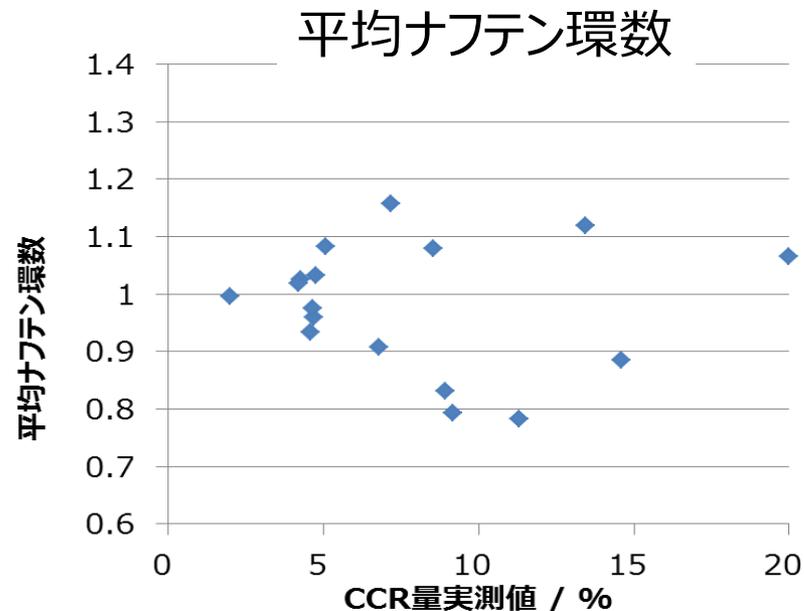
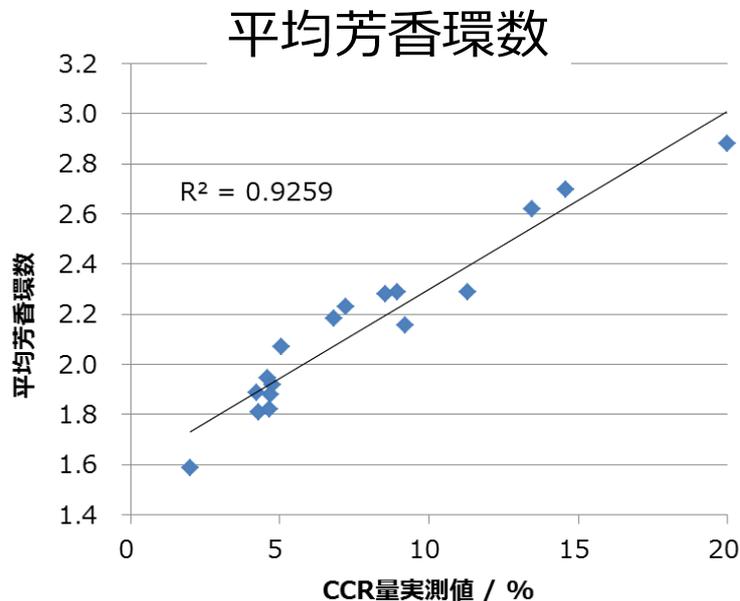


2.1 CCR量と油性状の相関解析結果①



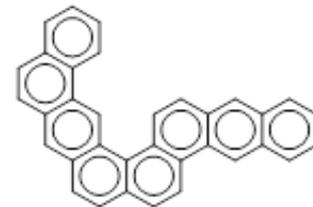
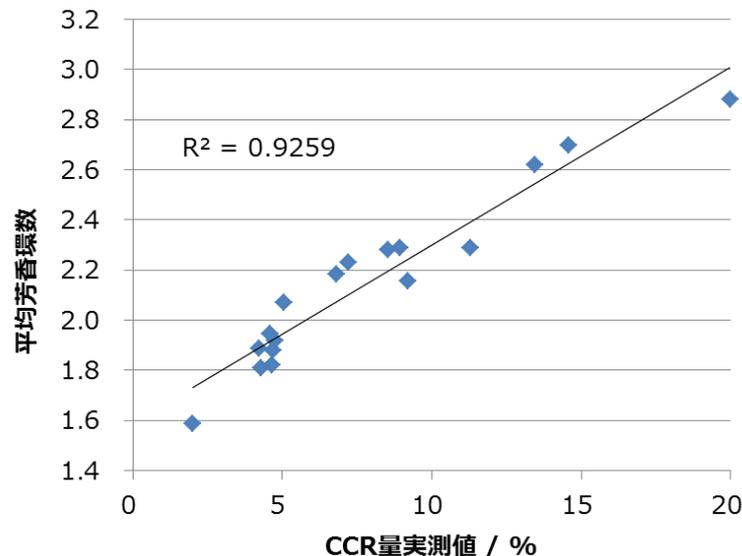
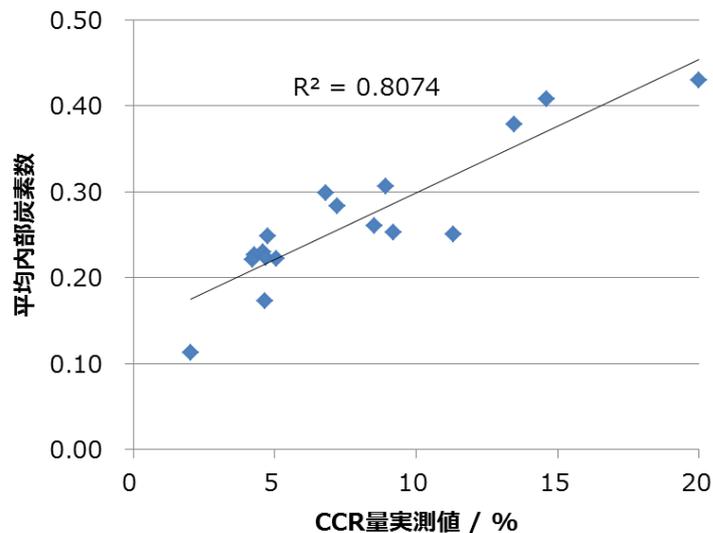
- 水素化の進行 (DBE, H重量%) とCCR量に明確な相関関係
- 特にコア重量とCCR量の高い相関が見られる

2.1 CCR量と油性状の相関解析結果②

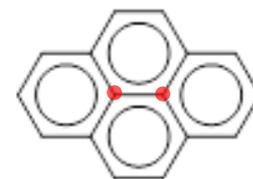


- N重量%とCCR量の相関はほぼ見られず、含窒素コアのCCR生成への寄与は少ない可能性
- 平均ナフテン環数とCCR量に直接的な相関はなく、芳香環数とは高い相関を示している。

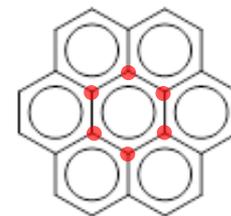
2.1 CCR量と内部炭素数の相関解析結果



内部炭素数:0



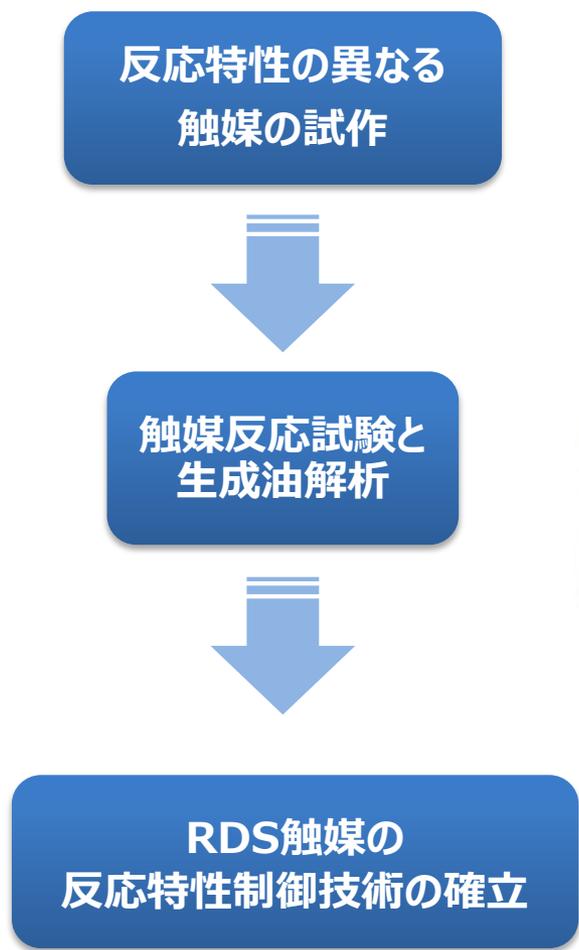
内部炭素数:2



内部炭素数:6

- 芳香環縮合の目安として、内部炭素数を計算し、CCR量との相関関係を確認した。
- 内部炭素数とCCR量にも相関は見られるが、平均芳香環数のほうが高い相関を示している
→芳香環については縮重合の程度よりも環数がCCR量と相関する可能性が考えられた。

RDS触媒の反応特性を制御可能な触媒設計技術開発を目標に検討を実施



- 特異な反応選択性を示す因子の探索を行う
 - ・担体表面酸特性
 - ・活性金属分散性
 - ・担体細孔分布

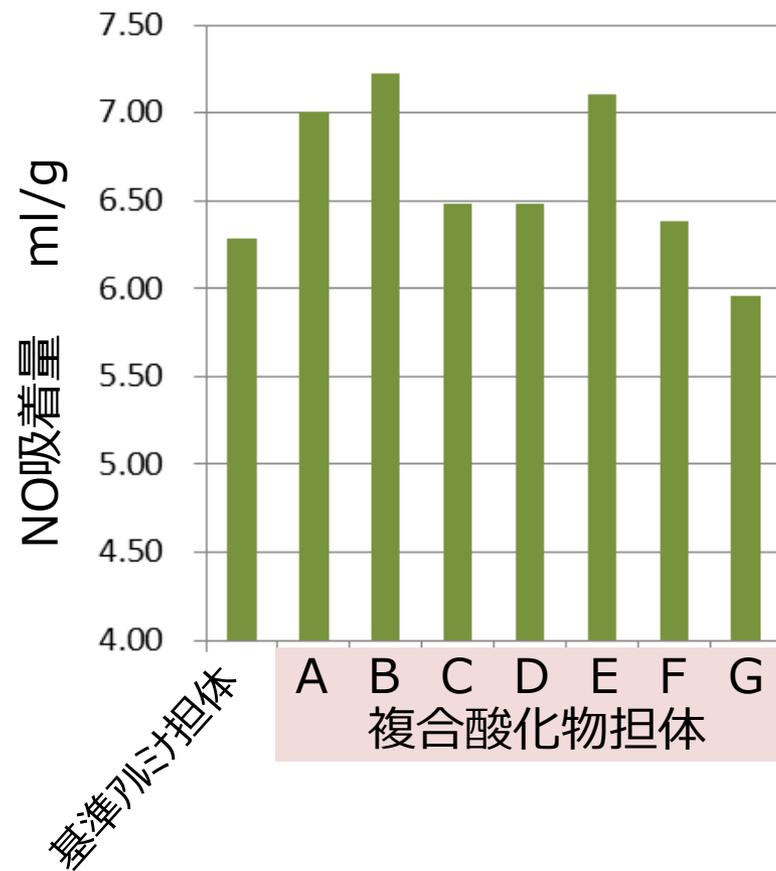
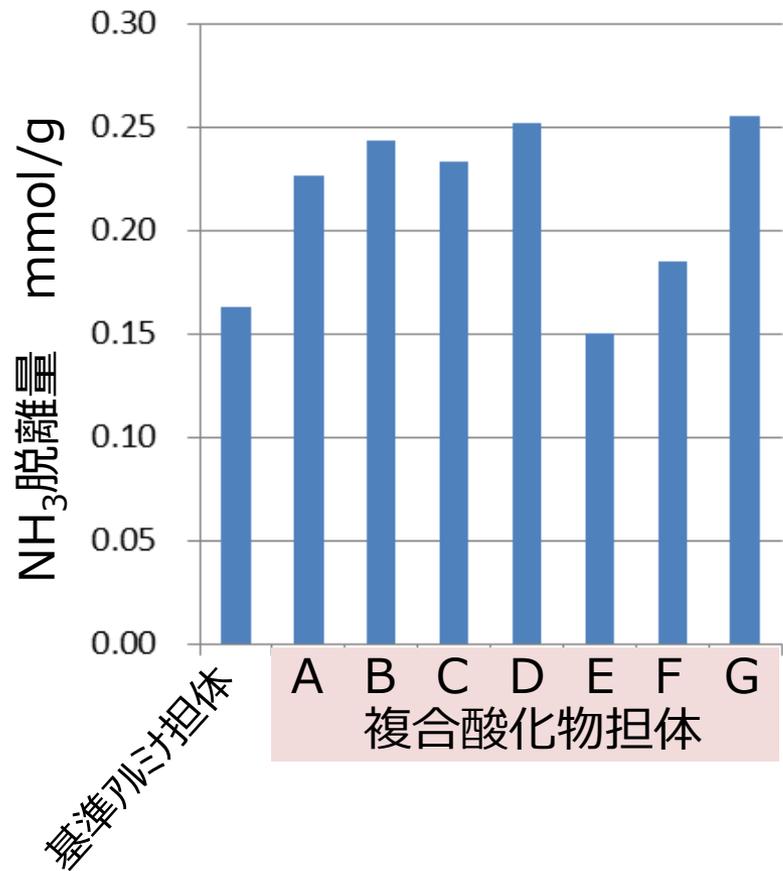


- ・積層系で評価
- ・エージング有

RDS触媒の
反応特性制御技術の確立

- ・触媒の物性値との相関解析
- ・ペトロリオミクスを活用した触媒反応特性の解析

2.2 試作触媒の性状 (担体変更品)

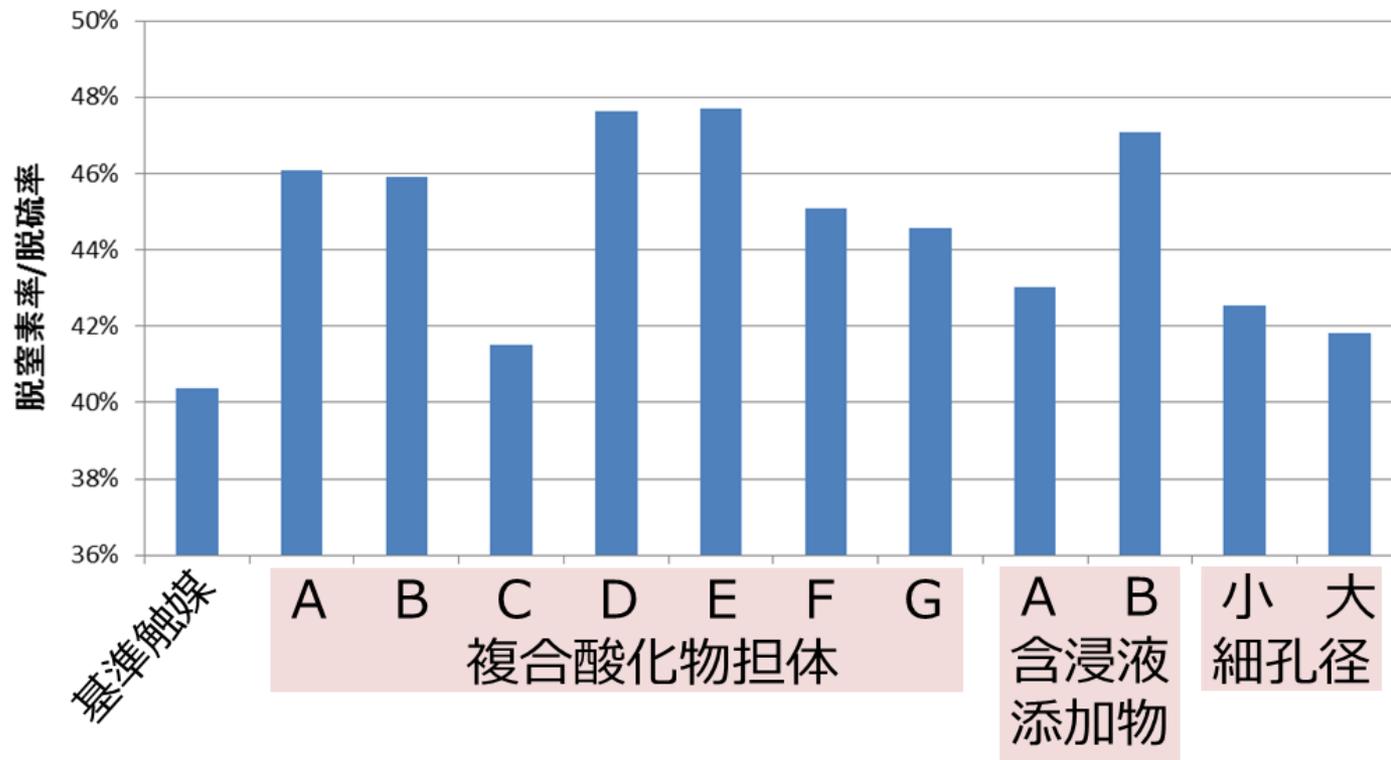


複合酸化物を用いた触媒は、

- ・担体の酸量が増加
- ・活性金属分散性を示すNO吸着量が増加

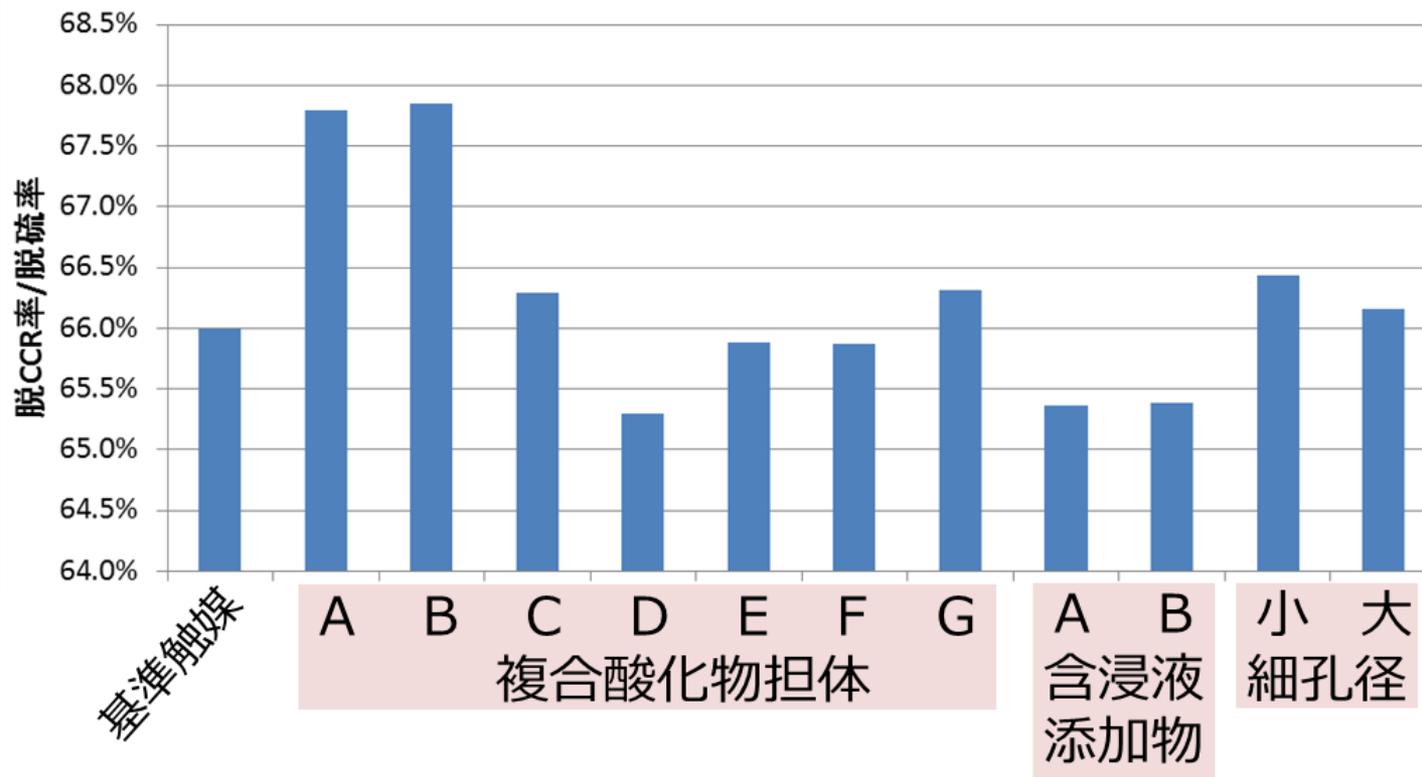
→ 検討の基準となるアルミナ担体とは異なる反応性を示すことが期待できる。

2.2 HTE評価結果 脱窒素反応選択率



- 脱窒素反応の選択性を、脱窒素率/脱硫率から検討した。
- 複合酸化物担体や含浸液添加物により、脱窒素反応が進行していることが分かる。

2.2 HTE評価結果 脱CCR反応選択率



- 脱CCR反応の選択性を、脱CCR率/脱硫率から検討した。
- 複合酸化物担体A, Bを用いたケースで、脱CCRの選択性が向上していることが分かる。
- 今後、コア構造からの解析を行う予定。

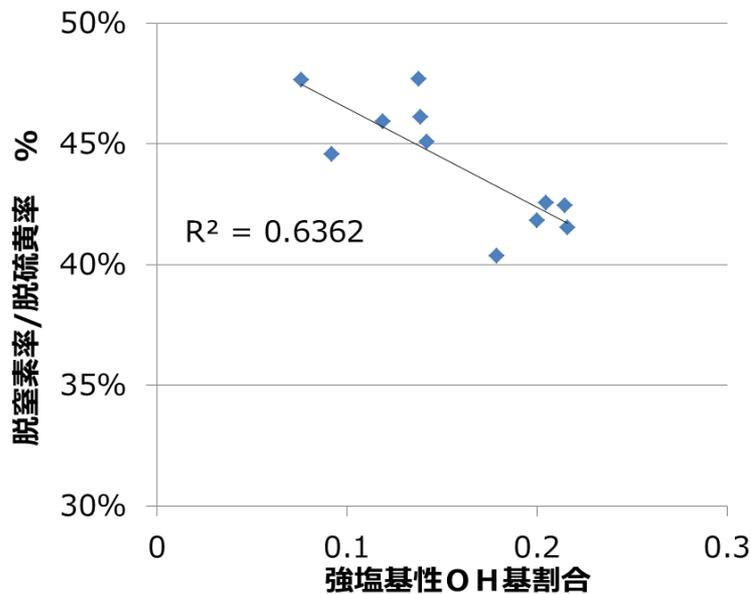
2.2 触媒物性と脱窒素率の相関解析

脱窒素促進に寄与する触媒物性を、脱窒素率と触媒物性の相関解析から探索

脱窒素率

相関解析

- 比表面積
- 表面OH基
- 酸特性
- 細孔容積
- 細孔径
- NO吸着量



- 強塩基性OH基割合が低い担体を用いたケースで、脱窒素率が向上する傾向を見出した。

3. まとめと今後の予定

CCR量と油詳細構造の相関解析

14油種を対象に分子構造とCCR量との相関解析を行った結果、新たに以下の知見を得た。

- CCR量はおおむね油の水素化進行と相関、コア量とCCR量には高い相関がみられる。
- CCR量を低減するためには芳香環の水素化が重要。
- 含窒素コアの量とCCR量の相関は低く、脱ヘテロ反応は直接はCCR量低減には寄与しない。
- 内部炭素数はCCR量と相関するが例外も存在し、内部炭素数だけでは油のCCR分への変化のしやすさは決定されない。

RDS触媒の反応選択性制御技術開発

複合酸化物担体等を用いて13種のRDS触媒を調製し、その反応特性を解析した結果、担体や含浸液の添加物により、脱窒素・脱CCR等の選択性が異なることを確認した。

今後の予定

CCR量に影響する構造因子を抽出し、CCR低減触媒の開発の方向性が定まったことから、2020年度はRDS触媒を実際に開発し、その検証を行う予定。

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。