

高効率石油精製研究開発事業

技術企画部

石油基盤技術研究所ペトロリオミクス研究室

1.はじめに

国内の石油需要は省エネ等の進展により長期低落傾向にあるとともに、アジア新興国における大型・輸出型製油所の台頭により国内製油所の競争力は優位にあるとは言えません。製油所の国際競争力を強化するためには、コストの安い原油等から高付加価値製品を生産すること（石油のノーブルユース）や精製設備の稼働を長期間安定させること（稼働信頼性の向上）など石油製品を効率的に生産する能力を高めることが重要です。このような環境の中、JPEC では 2016 年度から経済産業省より「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業（以下、高効率石油精製研究開発事業と略します）」を受託し、石油のノーブルユースや稼働信頼性に資する基盤的な技術開発に取り組んでいます。この事業では非在来型原油の評価、重質油処理プロセスの反応解析、アスファルテンの凝集制御などの製油所の技術課題に「ペトロリオミクス技術」を活用しております（図 1）。本稿では、本事業で取り組んでいる主要テーマ（AR 反応性予測技術、原油混合特性予測技術、RFCC 得率予測技術）並びにこれらの技術開発を支える基盤技術（詳細組成構造解析技術）について最新の技術開発状況を説明します。

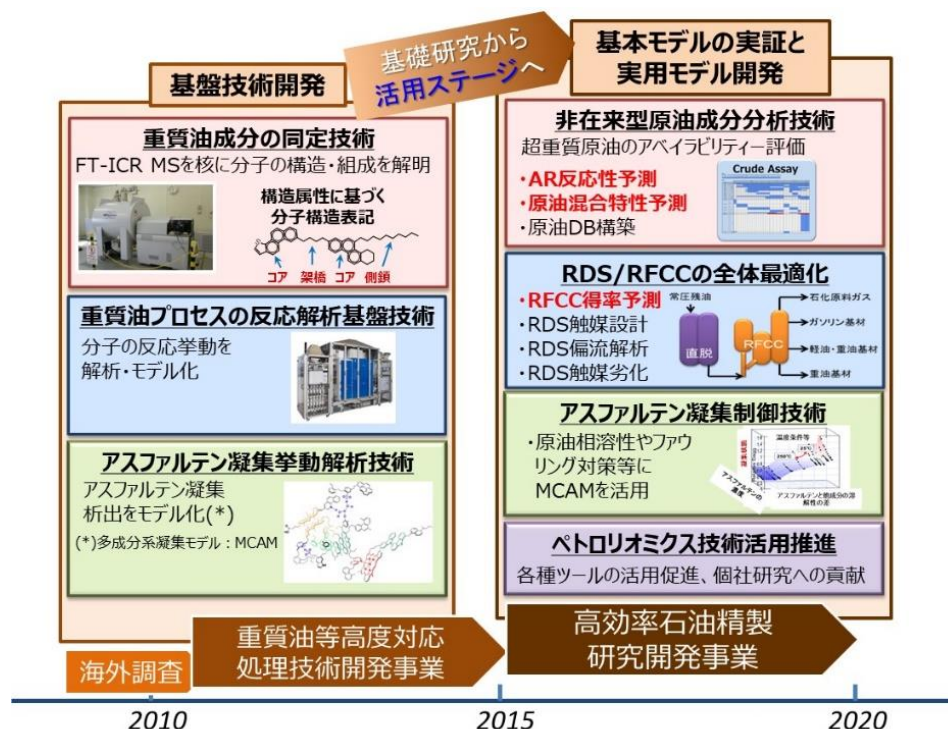


図 1 ペトロリオミクス技術開発発展の歴史

2.非在来型原油成分分析技術

本テーマでは重質成分を多く含む非在来型原油の反応性や混合特性等を分子構造情報から評価、解析し、稼働信頼性向上や石油のノーブルユースに資する評価指標を構築、提供することを目指しています(図2)。これまでに、より高沸点な留分の採取が可能な高真空・内部還流型減圧蒸留法を確立するとともに、様々な原油を入手し、詳細構造組成解析を行うことで得られる分子構造情報から重質留分である常圧残渣油(AR)の反応性や原油の混合特性を予測するための技術開発を進めています。以下、これら技術の開発状況を紹介します。

未利用原油(非在来型原油、在来型超重質油原油)の重質成分を詳細に解析し、稼働信頼性向上および石油のノーブルユースに資するアベイリリティの評価指標を構築・提供する

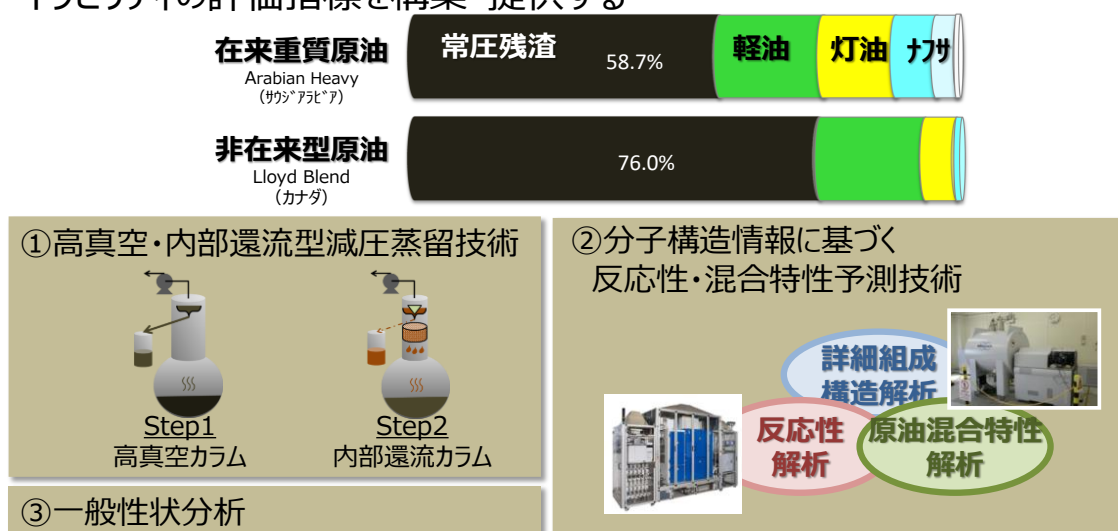


図2 非在来型成分分析技術開発のテーマ概要

2-1.各種原油の常圧残渣油(AR)反応性予測

昨年度までの検討から、ARに含まれる分子の芳香環数別反応性や分子の凝集度等により重質原油由来ARの脱硫率を概ね予測出来るようになりましたが、一部の油種では予測値と実測値との間に乖離が見られました¹⁾。

今年度は、脱硫率の予測精度の向上および脱窒素率の予測を目的に、JPECが開発したRDS分子反応モデリング技術²⁾を用いて、反応速度論的にARの脱硫率および脱窒素率を予測する手法の開発に取り組んでいます。

RDS分子反応モデリング技術によりRDS反応の速度解析を実施するには、1,233個のコアの脱硫・脱窒素・核水添反応の合計2,107反応パスについて、反応速度パラメータ(頻度因子、活性化エネルギー)を求める必要があります。

頻度因子 $\log_{10}A$ (以下、 $\log A$)については、本検討では反応パス毎に求めるのではなく、10種類の反応グループに分け、それぞれについて求めました。

高速反応評価装置(HTE)を用いて実施した反応性評価結果に整合するように、16油種

の AR について $\log A$ を求めた結果、5 種類の反応グループで由来原油の違い、即ち AR に含まれる分子の組成の違いにより $\log A$ が異なっていました。そこで、AR の分子組成から $\log A$ を推定する方法を検討した結果、AR に含まれる分子の総環数、側鎖の C 数、全分子の平均凝集度を用いて $\log A$ を推算出来ることが分かりました。残り 5 種類の反応グループについては、 $\log A$ の値が油種間で殆ど変わらなかったことから、16 油種の平均値を用いました。

活性化エネルギー (ΔE) については、モデル反応実験の結果に、同じ反応グループにおいては ΔE と分子の標準生成熱 ΔH に一次の相関があるとする構造反応性相関式を適用し、半経験的分子軌道法にて計算した ΔH から ΔE を推算しました^{2),3)}。

推算した反応速度パラメータを用いて反応シミュレーションを行い、反応温度 350、370、390℃における RDS 生成油の分子組成データを取得しました。

得られた RDS 生成油および原料 AR の分子組成データを基に算出した脱硫率および脱窒素率の予測値を縦軸、横軸に実測値をプロットしました (図 3)。

その結果、16 種類の AR における脱硫率および脱窒素率の予測値 (反応温度 350、370、390℃、16 油種×3 温度=48 点) は、由来原油の産地や重質度に依らず、脱硫率は実測値に対して $\pm 10\%$ 、脱窒素率は $\pm 15\%$ の範囲内に収まることが分かりました。

今後、脱硫率および脱窒素率 (特に、脱窒素率) の予測向上に向けた検討を進めてゆく予定です。

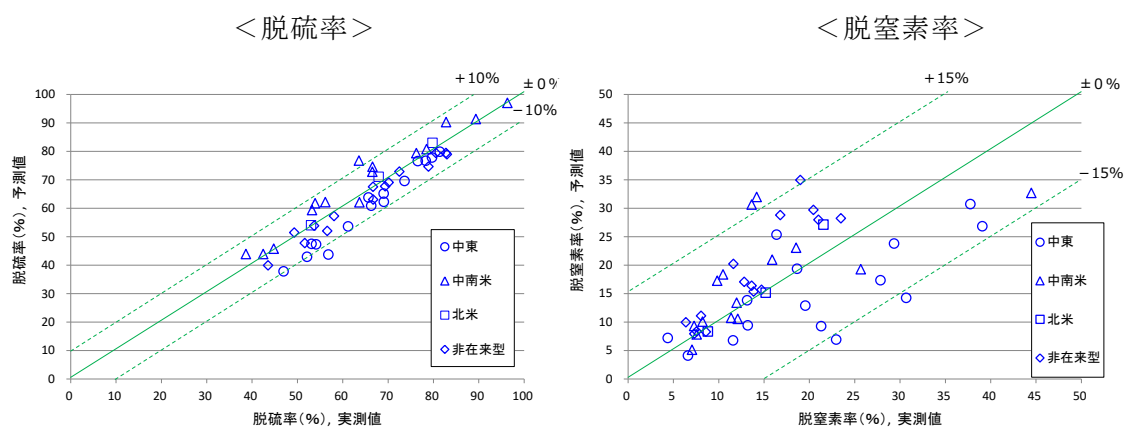


図 3 AR の脱硫率および脱窒素率の予測結果

<参考文献>

- 1) 辻, 第 49 回石油・石油化学討論会 2C01, 2019.
- 2) Hagiwara., K. et al., Journal of the Petroleum Institute, 59(5), 219(2016).
- 3) Korre, S.C et al., Catal Today, 31, 79(1996).
Iwama, M., PETROTECH., 42(1), 29(2019)

2-2.各種原油の混合特性評価

国内の製油所においては、精製装置の運転条件制約を回避するため、あるいは高効率運転を行うため、一般的に複数の原油を混合して使用しています。この際、混合する原油種

の組合せによっては、タンクでのスラッジ析出や精製工程での詰まり等の現象が起こる事も知られています。しかし、現状は、原油を混合する際の挙動は経験知に基づいて判断する場合が多く、原油に含まれる分子構造情報から混合特性を予測する技術は確立できていません。本テーマでは、非在来型原油等を他の原油と混合する際の相性（相溶性）に関する情報を得るための技術開発を行い、原油中に含まれる分子構造の情報から原油種間の相溶性を予測できる技術確立を目指しています。

今年度は原油混合時のスラッジ析出を定量的に予測することを目的として、原油中の分子構造からハンセン溶解度パラメータ(HSP)を求め¹⁾、多成分系凝集モデル(MCAM: Multi Components Aggregation Model)解析によりスラッジ析出量を予測する手法について検討を行いました。

軽質原油 α(API:40)、β(API:42)対して重質原油 A(API:20)及び E(API:14)を割合を変えながら混合した時のスラッジ析出量（実測値）と MCAM による予測結果を比較した結果を示します（図 4）。MCAM における凝集相と固相の閾値（D_{agg} 値）を軽質原油の種類に応じて適切に設定することにより、MCAM で実際のスラッジ析出挙動を概ね再現可能であることが分かりました。今後は、軽質原油の種類によって最適な凝集相と固相の閾値が異なる理由について検討を進めていく予定です²⁾。

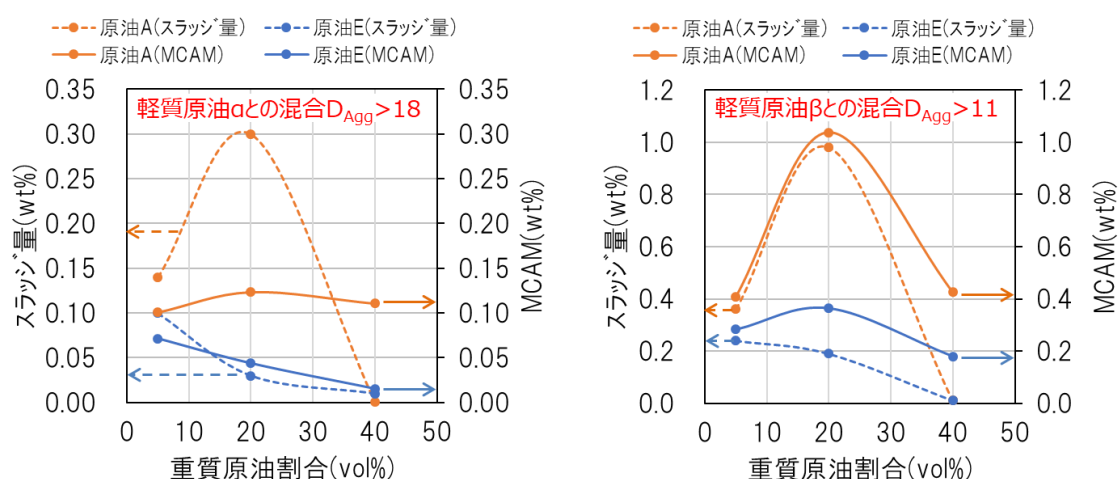


図 4 軽質原油 α、β と重質原油 A 及び E との混合時のスラッジ量と MCAM 予測

<参考文献>

- 1) 山本秀樹,他,平成 28 年度 JPEC フォーラム,ポスターNo.8,東京,2016.5.11
- 2) 橋本, 第 50 回石油・石油化学討論会 1C07, 2020.

3.RDS/RFCC 全体最適化技術

本テーマでは重油直接脱硫装置（RDS）/残油流動接触分解装置（RFCC）により生み出される製品の価値を分子レベルで最適化・予測する技術を目指しています。具体的には、RDS/RFCC プロセスで生産される製品収率を分子反応モデルを用いて予測する技術、RDS の触媒設計技術、RDS 反応塔内で偏流やホットスポットが発生した際の現象を見える化するための偏流解析モデルの開発に取り組んでいます。

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を構築・提供する。

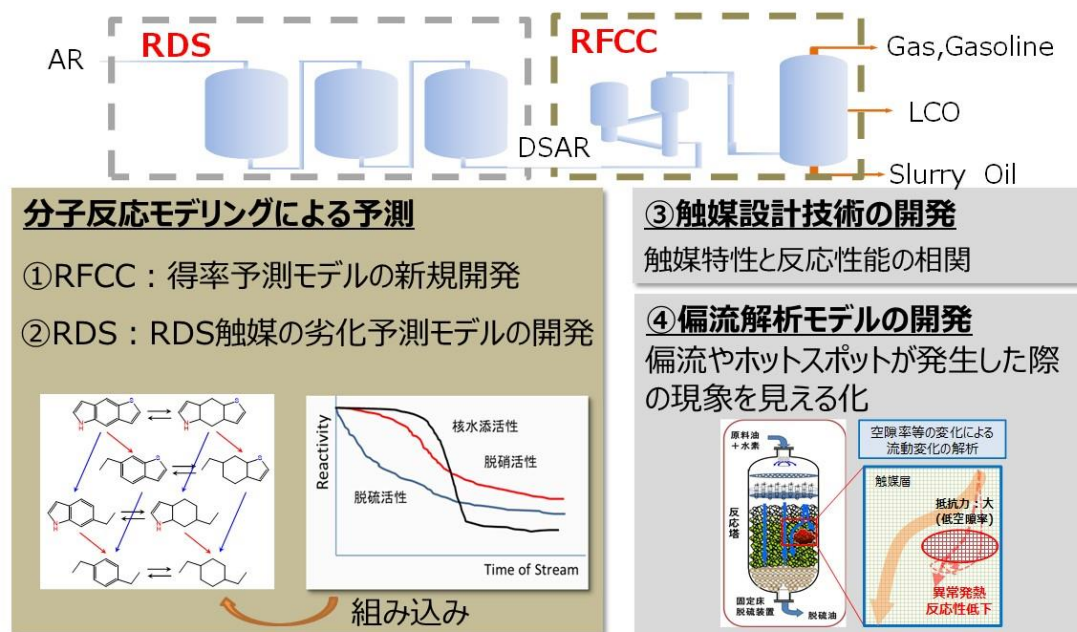


図 5 RDS/RFCC 全体最適化技術開発のテーマ概要

本稿では RFCC 得率モデルに関する検討状況を紹介いたします。

3-1.RFCC 得率予測モデル

RFCC で得られる製品の得率を予測するモデルを開発するために、原料と反応生成物の分子組成の相関関係を、ペトロリオミクス技術を活用して詳細に解析しています。表 1 に示す各種原料油（DSVGO～DSAR）を用いて、RFCC ベンチ試験に用いて、各種原料と生成油（FG～HCO 留分）に含まれる分子中の部分構造（脂肪族／側鎖／コア）のコアの存在量を比較したところ、図 6 の通り、以下の事が判りました¹⁾。

- ① 側鎖：原料油中の側鎖は殆どが B 位で切断され、脂肪族を生成した。
- ② 脂肪族：原料油中の脂肪族（含む側鎖の分解物）は逐次的に分解され、原料油に依らず全体の 9 割以上が、炭素数 8 以下の Gas～FG 留分に分解されていた。一方、炭素数分布については、原料油により若干異なっており、原料油の組成による影響があることが確認された。
- ③ コア：環数ごとに複雑な反応機構を持つ。総環数 3～6 環コアは、ナフテン環の開環反応による総環数低下が主反応であり、そのごく一部は重合して Coke 生成に参与していると推測している。また、1・2 環コアは 3 環以上のコアからの開環反応による生成が主反応であるが、一部は側鎖・脂肪族炭化水素の環化・脱水素反応により生成していると考えられた。

これら解析結果を織り込んだ RFCC 得率予測モデル中の分子反応モデリングを図 7 に示します。今後はコークの生成機構を中心に解析し、当該モデルを構築する予定です。

表 1 ベンチ試験に用いた原料油性状

原料油名		DSVGO	DSAR+DSVGO =7+3	DSAR
密度	g/cm3	0.907	0.923	0.930
硫黄	mass %	0.35	0.47	0.52
残留炭素	mass%	0.4	3.9	5.3
留出温度(50%)	℃	444	479	498

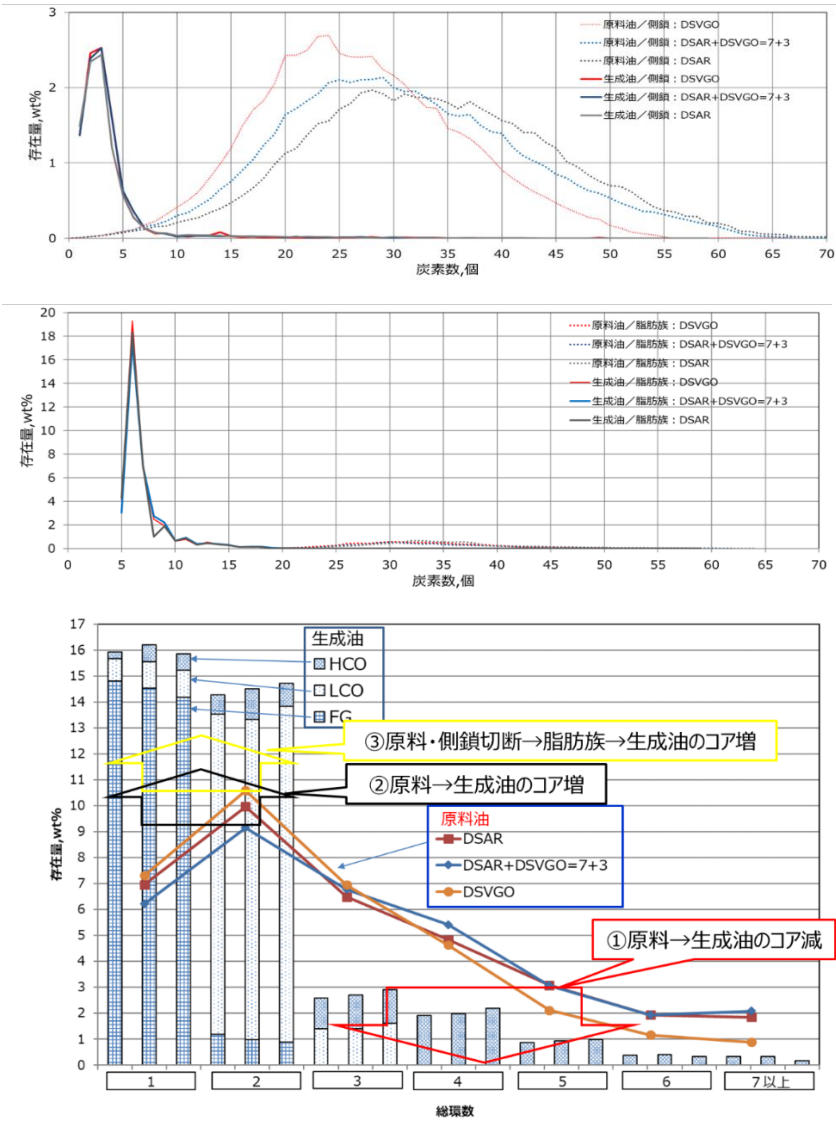


図 6 原料、生成油の存在量比較（上：側鎖、中：脂肪酸、下：コア）

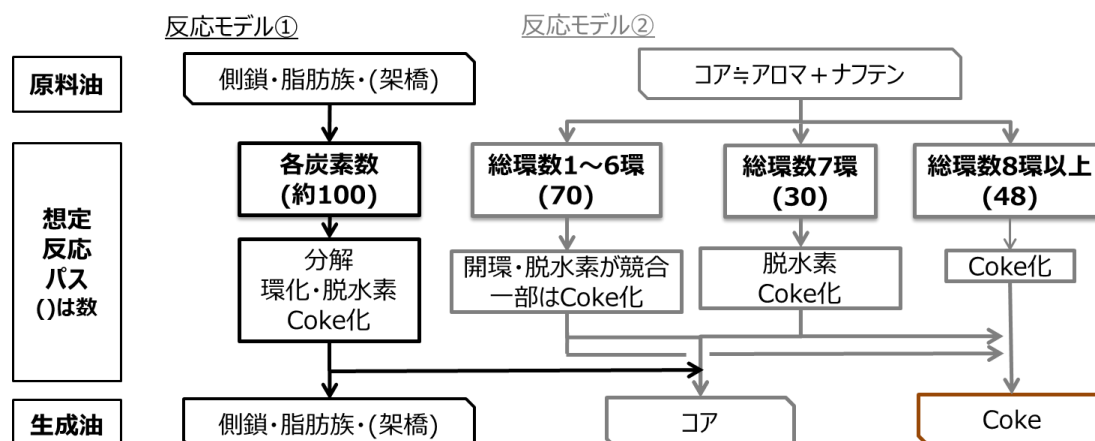


図 7 RFCC 分子反応モデリング

<参考文献>

- 1) 松本, 第 50 回石油・石油化学討論会 2C13, 2020.

4. 詳細組成構造解析技術

詳細組成構造解析技術は、分子を構造タイプ別に分離した試料を超高分解能質量分析計（FT-ICR MS）で分析し、重質油の分子構造を帰属するペトロリオミクス技術の最も重要な基盤技術の 1 つです。FT-ICR MS 分析では、図 8 のように分画物に含まれる成分に適したイオン化方法を選択して分析を実施しておりますが、これは、構造タイプおよび分子量により FT-ICR MS 測定時の分子の検出感度が大きく異なるためであり、これにより特定の成分を過大／過小評価することなく分析することが出来ます。

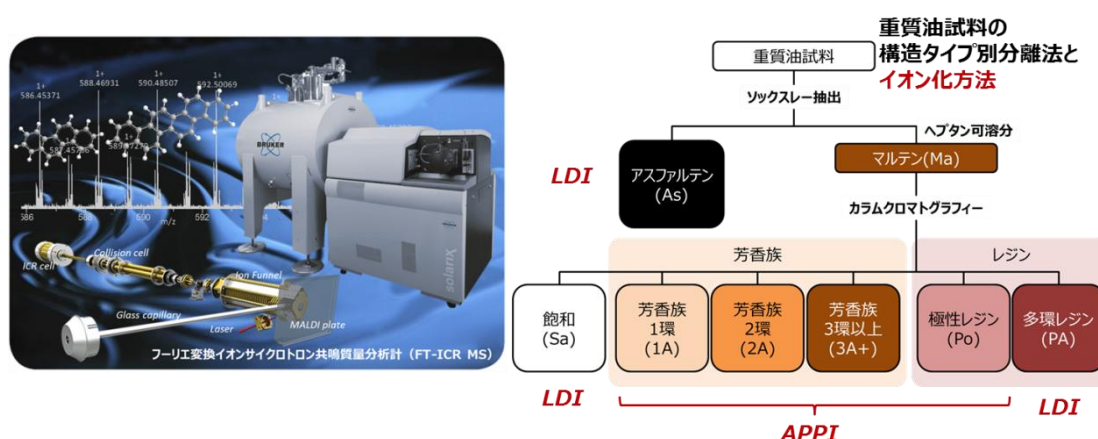


図 8 FT-ICR MS (左) と試料前処理 (分画) 法 (右)

現在、含有分子数が多い分画物（芳香族 3 環以上、極性レジン、多環レジン、アスファルテン）について、定量精度の改善に向け取り組んでおります。含有分子数が多い分画物は、FT-ICR MS の検出感度が大きく異なる分子が混在しているため、低感度の分子が十分検出出来ておらず、定量性改善に向けては検出分子の網羅性改善が必要となります。そこで、

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で前処理することにより網羅性を改善する手法について検討しました。図 9 は極性レジンを GPC 分画し FT-ICR MS 測定した結果です。また、図 10（右）は図 9 に示されるデータを 1 つに統合し、GPC 分画前（図 9 左）の結果と比較したものです。GPC 分画前（図 9 左）の結果は図 9 の分子量 500～1000、1000～1500 の結果を足し合わせたものに近く、GPC の適用によって低・高分子量側（分子量 < 500、1500～3000）の検出感度が向上しております。GPC 分画前後で検出分子数を比較すると、GPC 分画によって検出分子数が 12,447 から 19,915 へと増加したことから網羅性が向上しております。同様の傾向は芳香族 3 環以上でも確認されました。今後は芳香族 3 環以上や極性レジンの定量性を改善するとともに、多環レジン、アスファルテンの網羅性に関する検討も進めていく予定です。

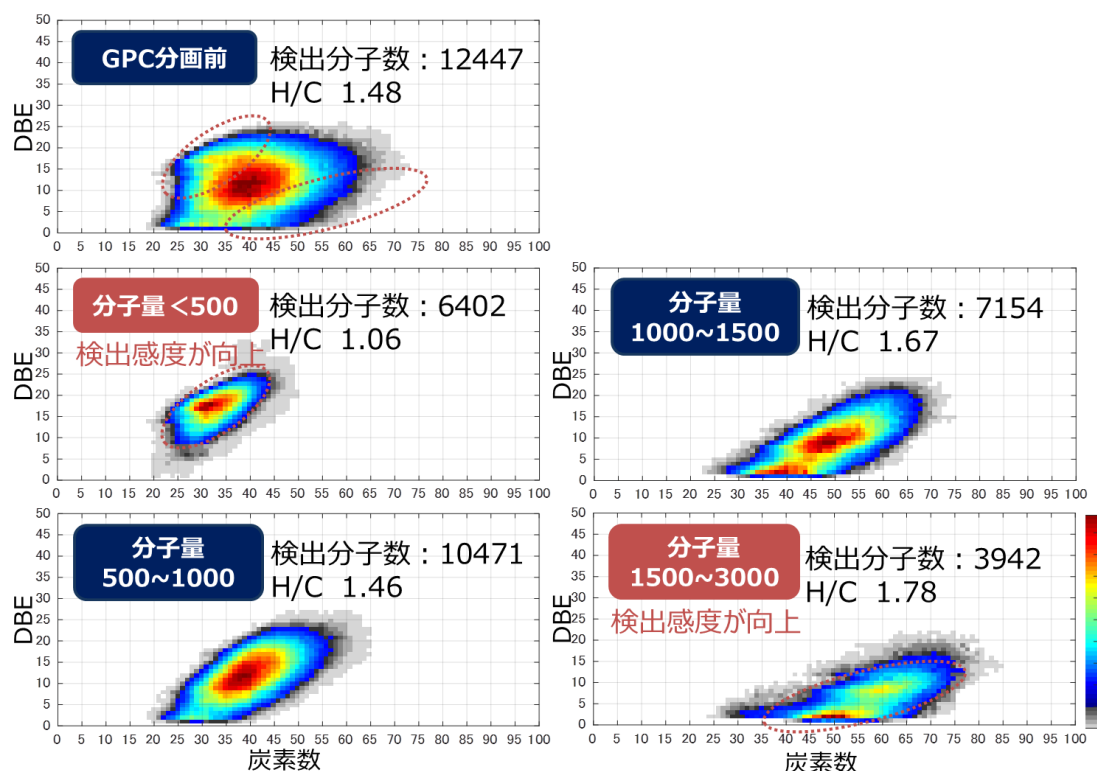


図 9 極性レジンの GPC 分画物の分子分布

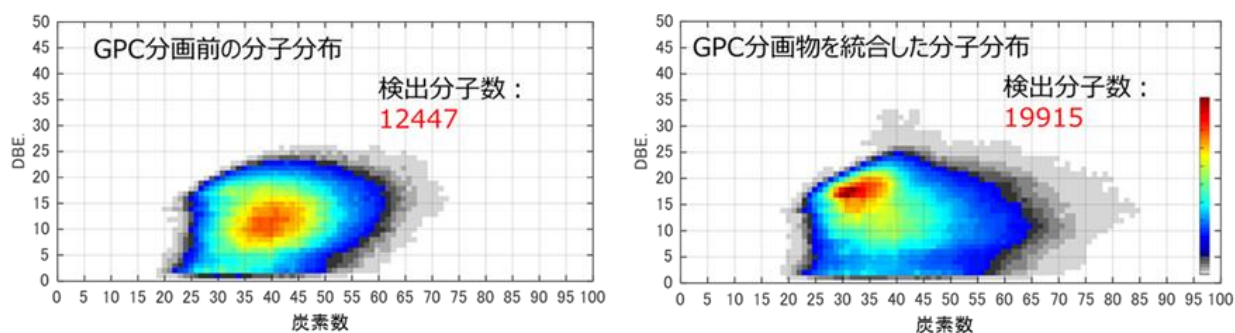


図 10 GPC による検出分子の網羅性の比較

(問い合わせ先) 一般財団法人石油エネルギー技術センター 技術企画部
石油基盤技術研究所ペトロリオミクス研究室
jrepo-2@pecj.or.jp

本研究開発は、一般財団法人石油エネルギー技術センター（JPEC）が資源エネルギー庁からの委託により実施しているものです。無断転載、複製を禁止します。

Copyright 2021 Japan Petroleum Energy Center all rights reserved