

2021年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適処理技術開発

2021年5月12日

出光興産株式会社

目次

1. 背景・目的

2. 開発計画

2.1 全体（5年間）

2.2 令和2年度

3. 結果

3.1 触媒グレーディング技術の開発

3.2 RDSシステム技術の開発

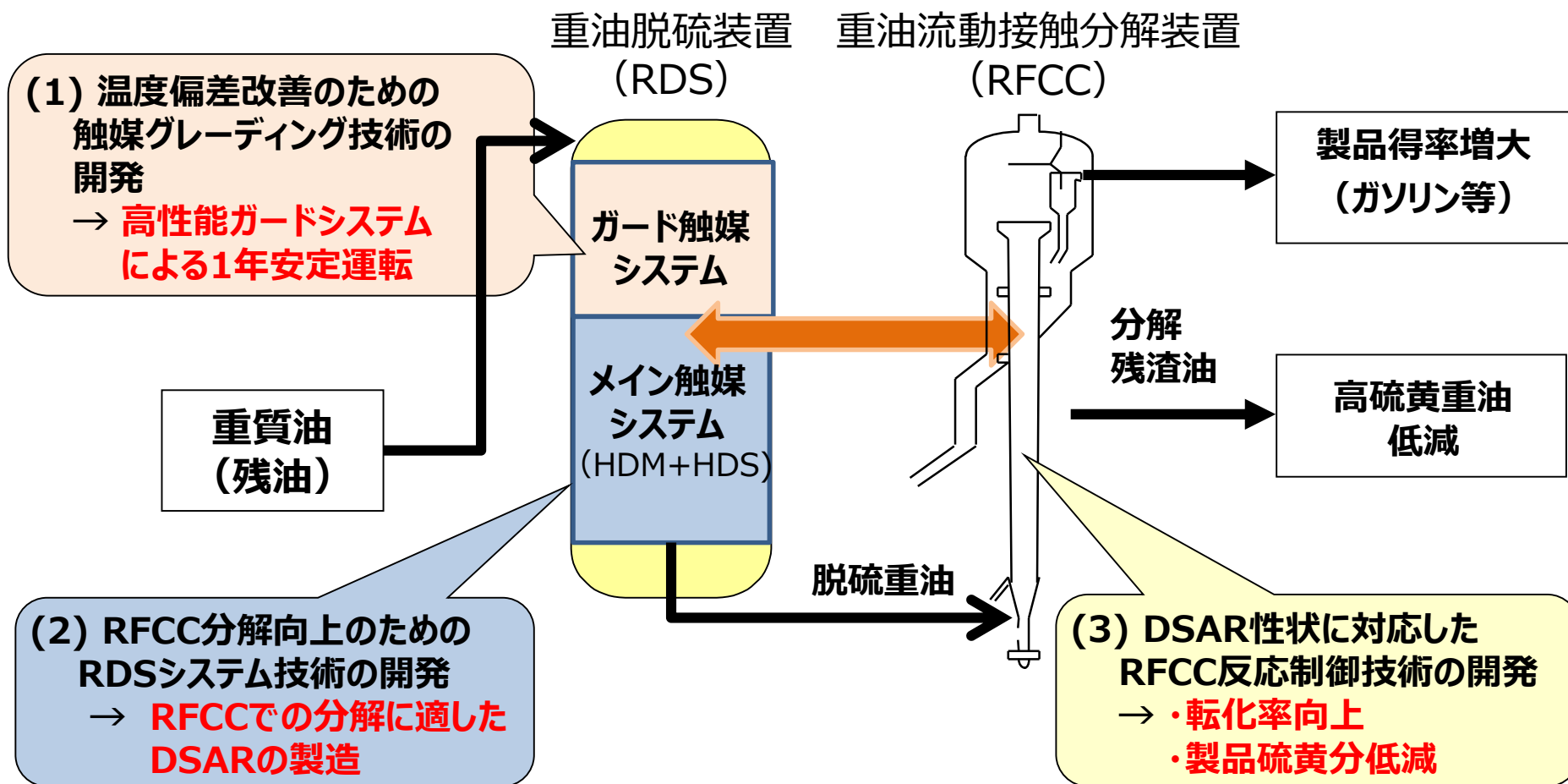
3.3 RFCC反応制御技術の開発

3.4 全体最適処理の評価

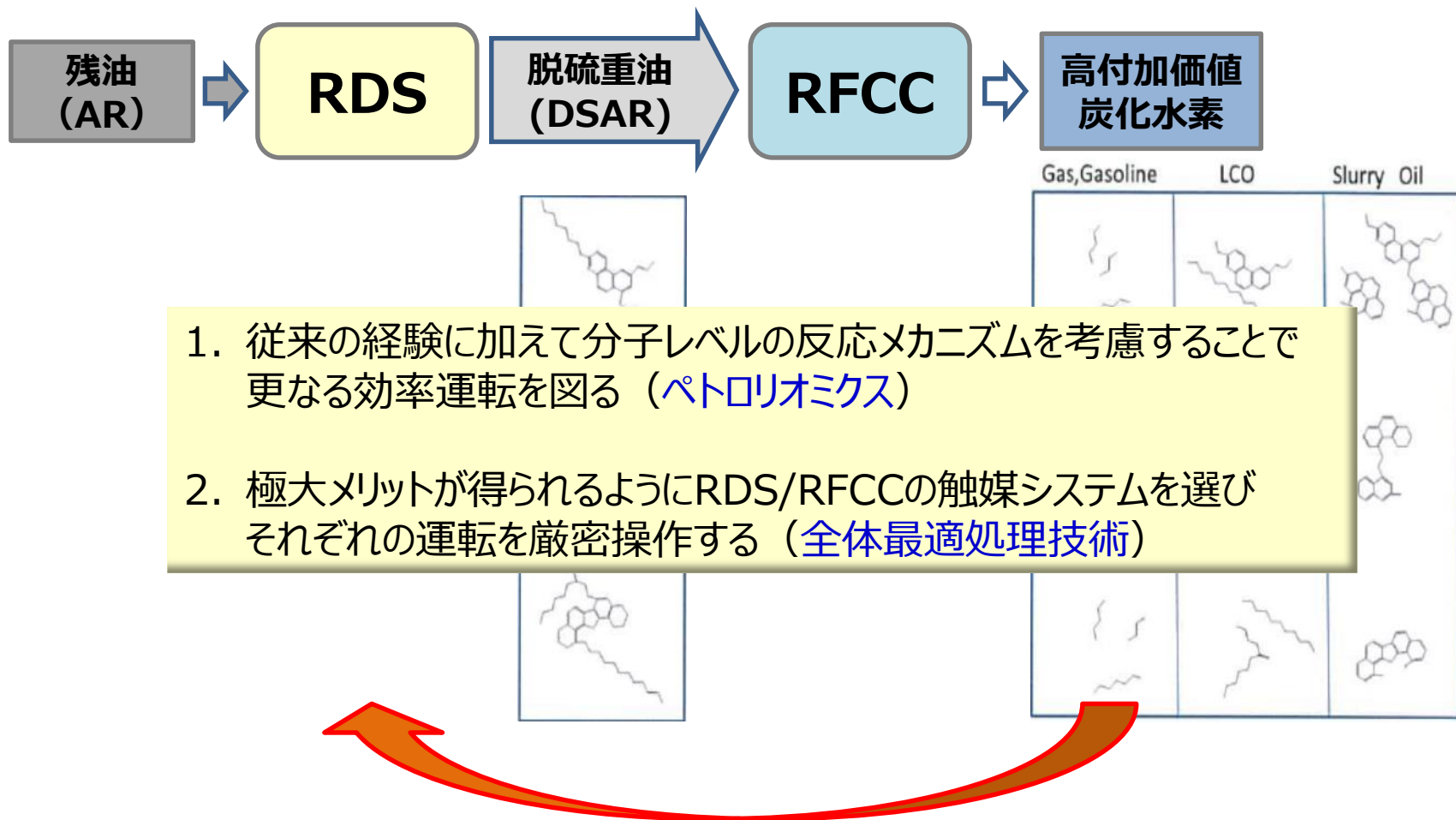
4. まとめ

1. 背景・目的

RDS/RFCC装置の最大活用・最大効率運転により 石油の更なるノーブルユースを実現する



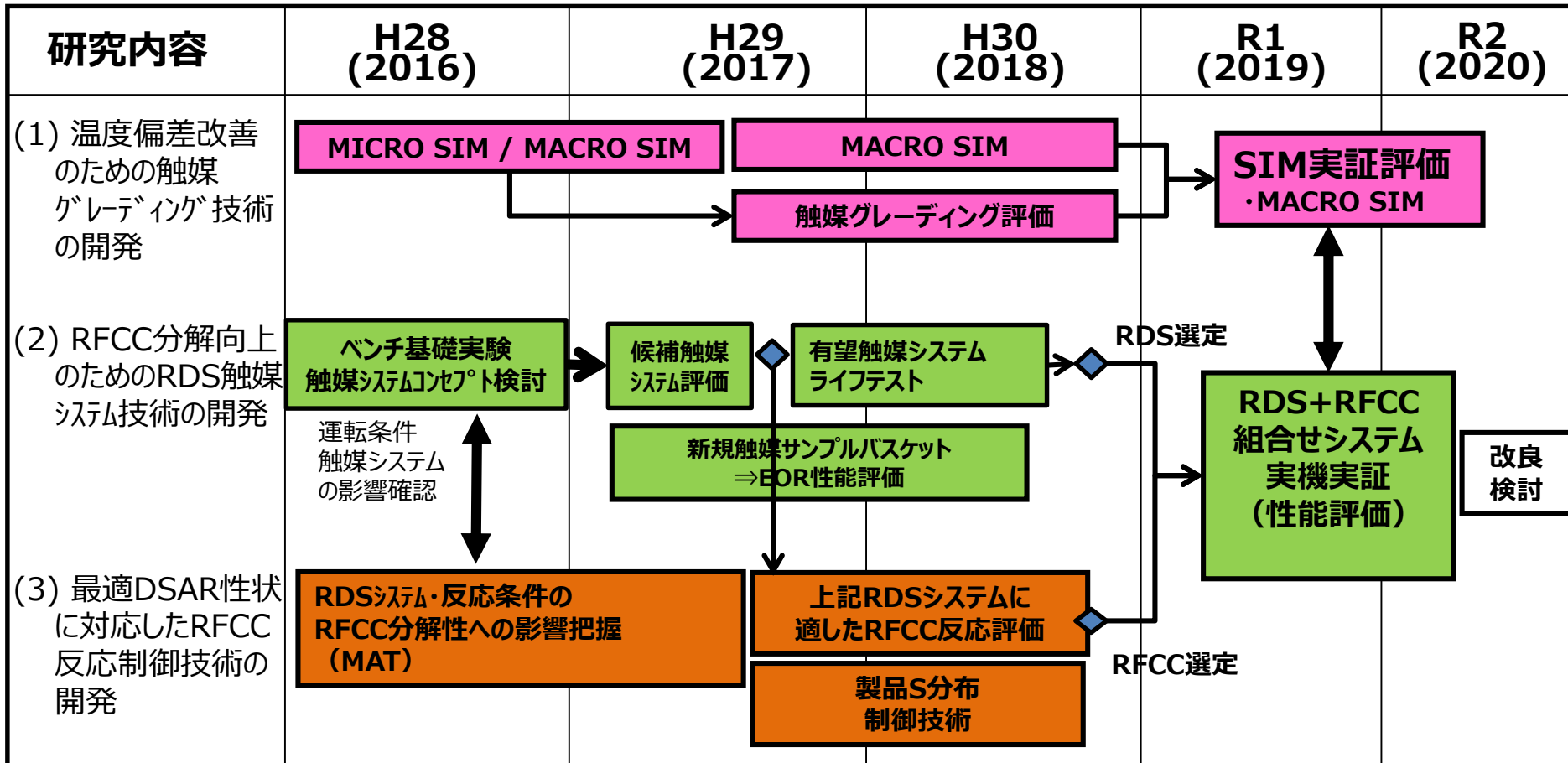
DSARの分子組成でRDSとRFCCを連成し全体最適を実現する



目標

- ① RDSガード触媒層水平 ΔT 20℃以下維持
- ② 実機RFCCにて有効成分液収率 (ゲイン) 0.3vol%以上向上

2. 開発計画 2.1 全体（5年間）



2.2 開発計画 令和2年度

年 月 項 目	2020年									2021年		
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月	12月	1月	2月	3月
① 反応温度偏差改善のための触媒グレーディング技術の開発												
・検証運転の実績評価 ・結果の整理と成果の纏め	検証運転データとシミュレーション結果の比較による詳細パフォーマンス解析									結果の整理と成果の纏め		
② RFCC分解向上のためのRDS触媒システム技術の開発												
・検証運転の実績評価 ・結果の整理と成果の纏め	原料油と生成油の詳細組成構造解析による反応活性と劣化挙動の見極め									結果の整理と成果の纏め		
③ DSAR性状に対応したRFCC反応制御技術の開発												
・改良システムの装置導入 ・結果の整理と成果の纏め	触媒メイクアップ・平準化						実機パフォーマンス評価			結果の整理と成果の纏め		

今年度は、全体最適処理結果を評価すると共に、
更にRFCC触媒システムを改良しそれを実機実証する

3. 結果 3.1 触媒グレーディング技術の開発

開発方針

目的に応じた2種類の流動解析モデルを開発し、両方を活用する

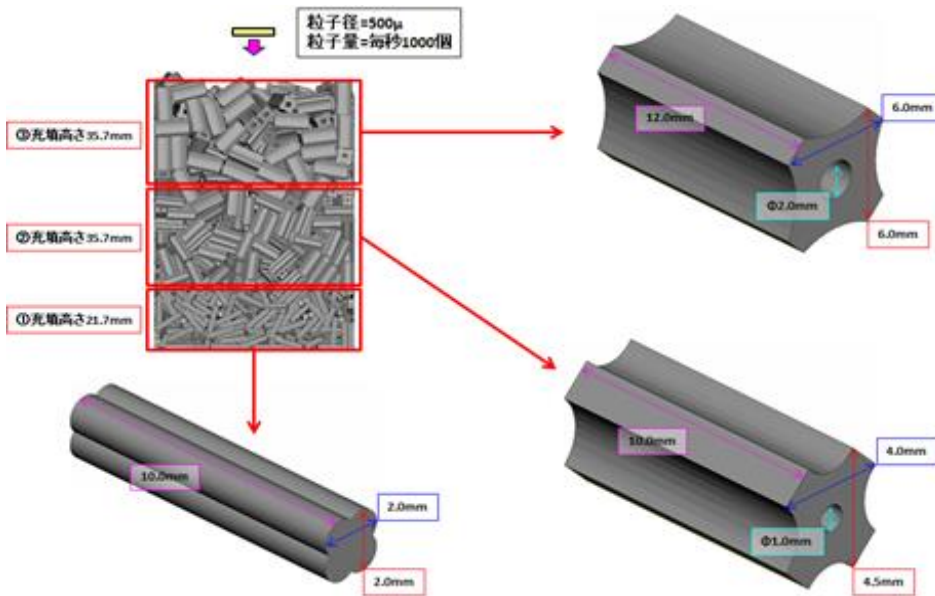
ミクロSIM	マクロSIM
触媒形状と流動の関係解明 (触媒グレーディング評価) → 運転前の対応	偏流時の反応状態予測 (時間的な進展評価) → 運転時の対応

3.1 触媒グレーディング技術の開発

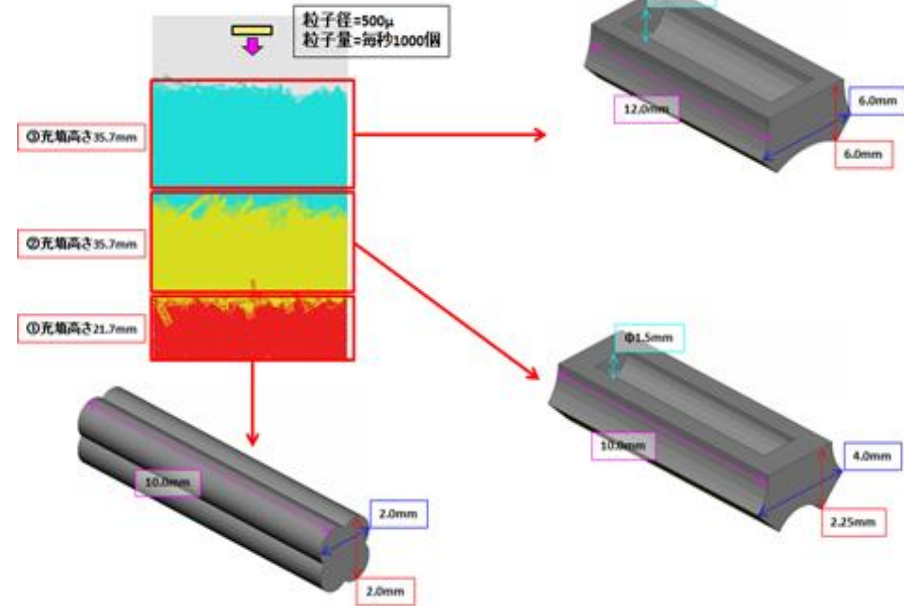
昨年度までの結果	① 粒子法（MPS）と離散要素法（DEM）を組み合わせ、触媒形状まで精緻に表現できるモデル（マイクロSIM）を開発した。（2016～18年） ② マイクロSIMを活用して選定したガード触媒システムを含むRDS実装置を、ΔT、ΔPとも問題無く1年間安定運転できた。（2019年） ③ 流体体積法（VOF）とDEMのカップリングにより、触媒層全体の流動状態・温度分布・圧力分布を表現できるモデル（マクロSIM）を開発した。（2017～19年）
今年度の結果	① マイクロSIMを用いた解析により、流動やスケール補足に対する触媒形状（キャビティー型等）の影響が調べられることを確認した。 ② ミズーリ工科大学にてγ線CT実験を行い、微粒子補足挙動を実験的に明らかにし、マイクロSIMの健全性を検証した。 ③ マクロSIMを用いた解析により、触媒層内の固化・偏流・ホットスポットの状況と運転パフォーマンスを対応付けた。

現行型およびキャビティー型グレーディングモデル

現行型



キャビティー型



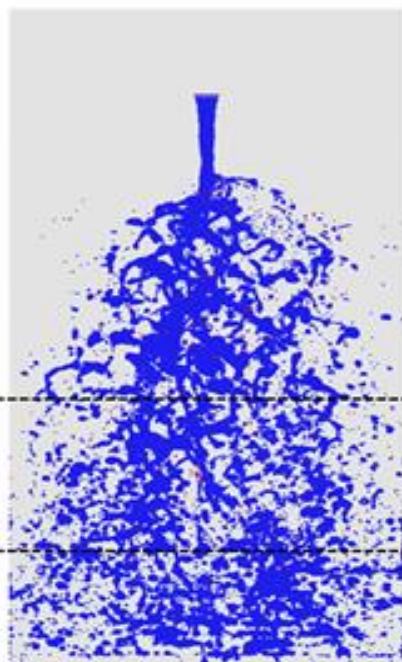
どのような形状でも自在にモデル化可能

現行型およびキャビティー型グレーディングモデル

現行型

1.4s

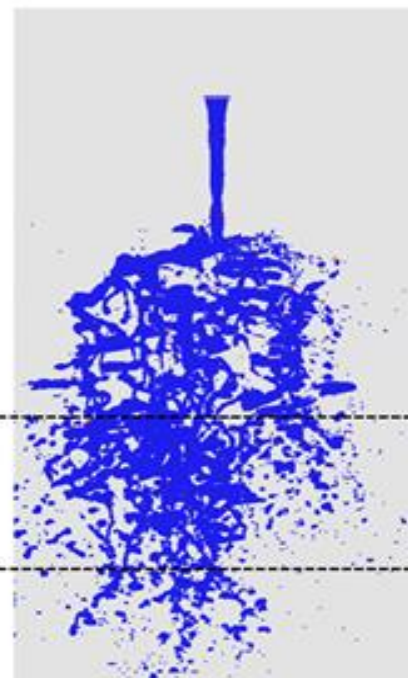
触媒形状001



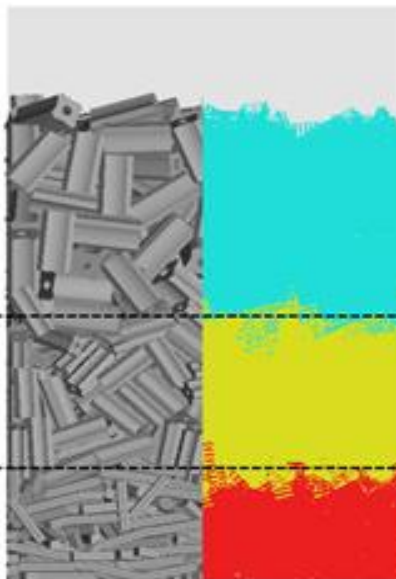
キャビティー型

1.4s

触媒形状002

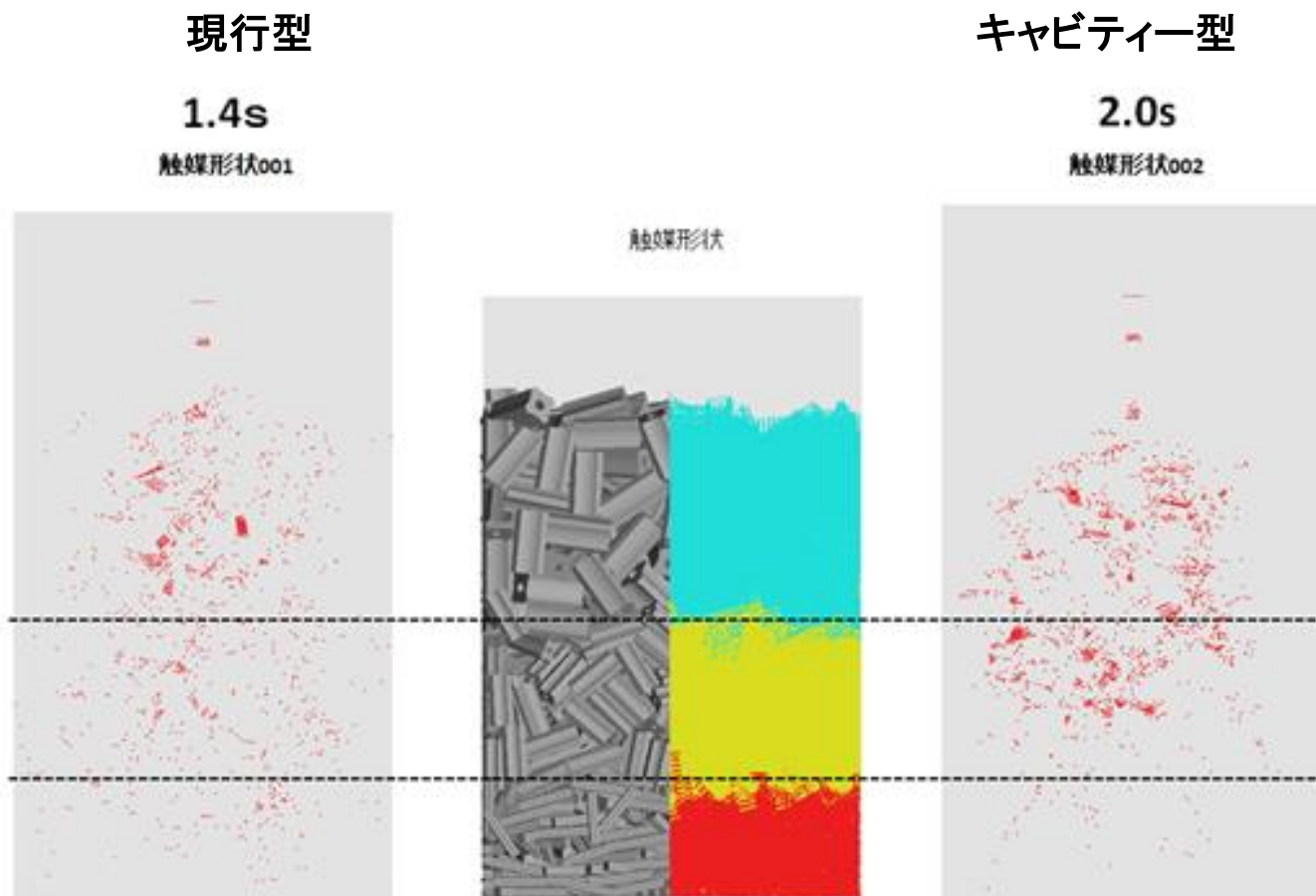


触媒形状001



キャビティー型の方が液の下部への到達が遅くなっており、触媒が小さくなったことによる空隙率の低下で、液ホールドアップは増加

現行型およびキャビティー型グレーディングモデル



キャビティー型では中段までで微粒子をほぼ補足できている。

3.2 RDSシステム技術の開発

昨年度までの結果	① ベンチ実験によりシビアに水添したDSARがRFCCの分解性に優れていることを見出した。（2016年） ② 分解に寄与する軽質分を深脱し、シビアな反応で触媒劣化を促進するボトムはスルーする新たな触媒コンセプトを考案した。（2017年） ③ コンセプトに基づき、RFCCの分解性とRDSの劣化抑制を両立できる触媒システムを構築した。（2017～18年） ④ その触媒システムを実装置に充填して運転し、全期間を通じて運転データは良好なパフォーマンスを示すことを確認した。（2019年）
昨年度から今年度の結果	① 実機運転データと併せて、ベンチ原料油・生成油のペトリオミクス解析により、開発コンセプトの実現性と優位性を確認した。

3.2 RDSシステム技術の開発

RDS触媒システムの開発方針

- これまでの結果から、RDSでシビアに反応した深脱DSARがRFCCの分解反応性に優れ、1・2環アロマがFG収率の向上に寄与していることが分った
- しかし、単純にRDSを高過酷度運転すると、コークによる触媒の劣化が促進されて急速に活性が低下し、1年間の安定運転が達成できなくなる



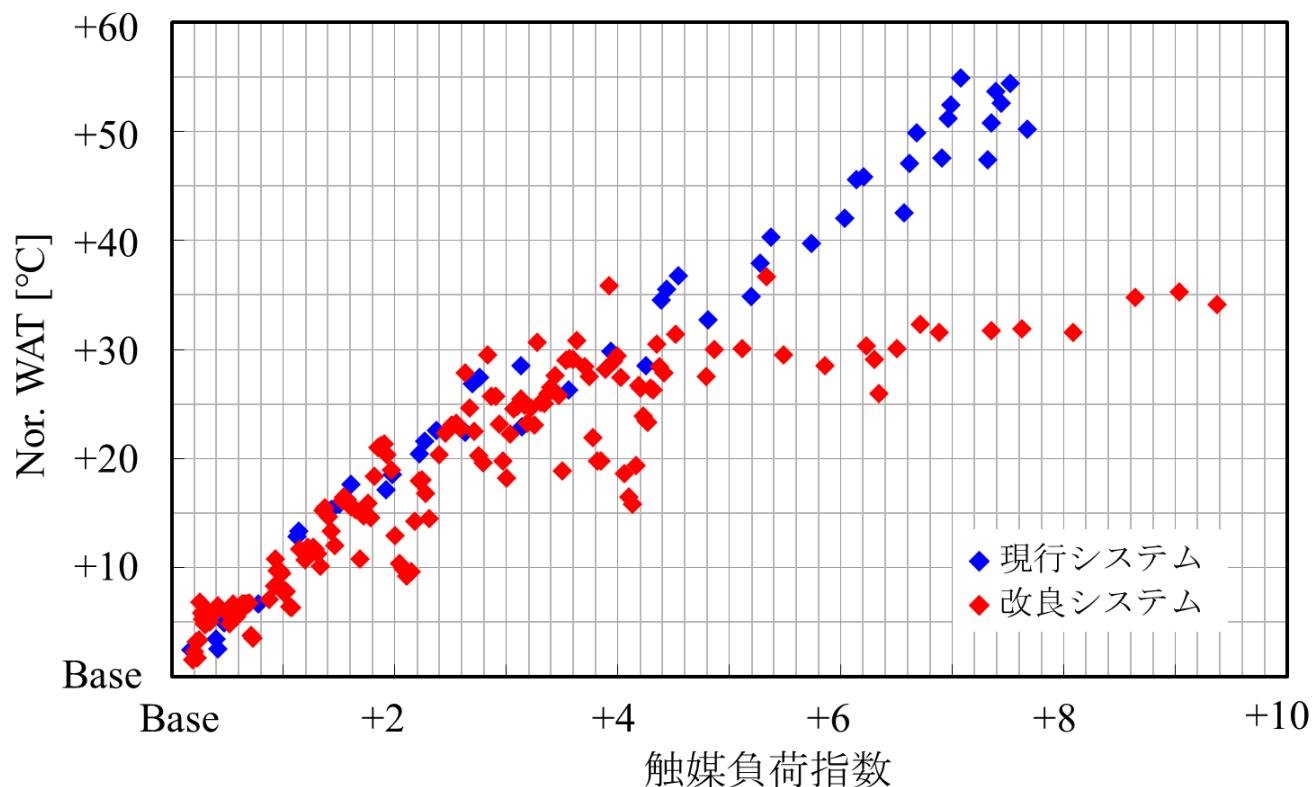
RFCC反応化学を踏まえた新規な開発コンセプト

- RFCCで分解反応に大きく寄与する軽質成分（1A、2A）は、RDSでシビアに水素化・脱硫を行う
- RFCCでコークとなり燃焼される重質成分（PA、As）は、RDSではできるだけ反応させずにスルーして、RDS触媒のコーク劣化を回避する

ペトロリオミクスを活用し分子レベルで反応を制御する！

選定した触媒システムの実装置運転パフォーマンス

触媒劣化が進行すると同じ性状のDSARを製造するために平均反応温度（WAT）を上げる必要がある

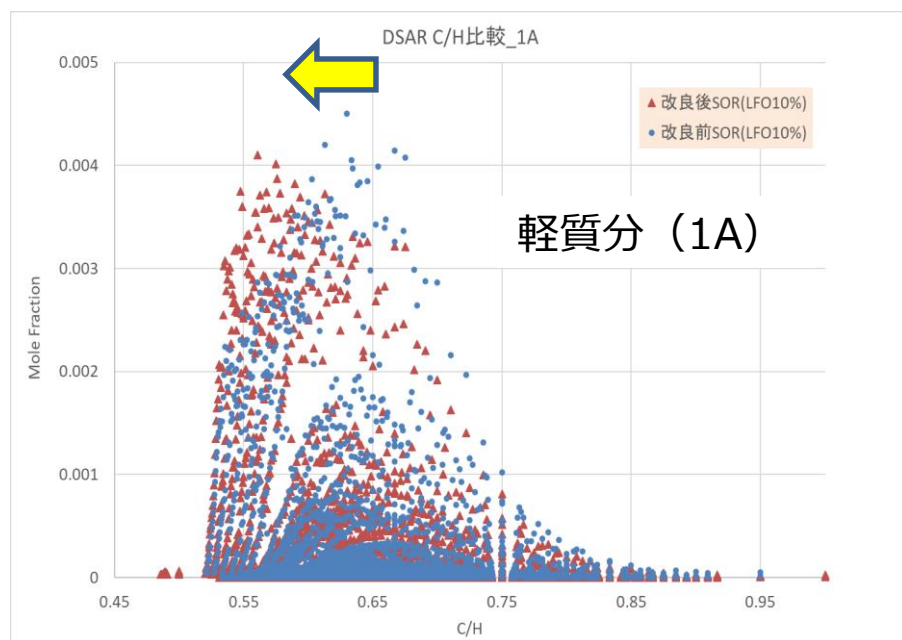


全ての運転期間を通じて従来以上に触媒劣化を抑制できた

ペトロリオミクスを活用した成分レベルの水素化度合把握

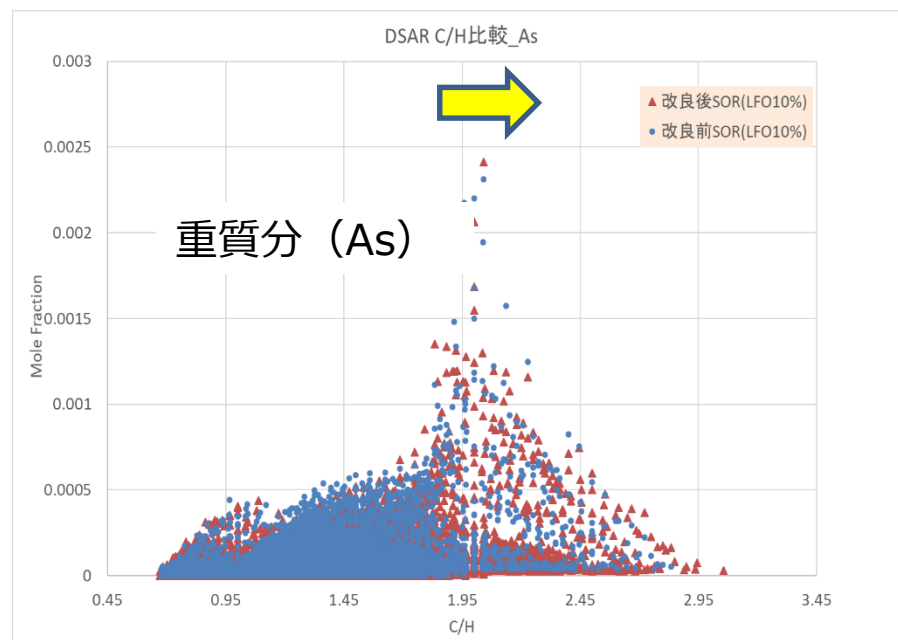
FCCでの分解に大きく寄与する軽質分（1環芳香族：1A）は成分のC/H（炭素/水素比）が低い方にシフトしており、RDSでより水素化されている。

平均C/H：0.60（従来）→0.59（改良）



FCCではコークにしかない重質分（アスファルテン：As）は成分のC/H（炭素/水素比）が高い方にシフトしており、RDSでの水素化が抑制されている。

平均C/H：1.34（従来）→1.40（改良）



触媒システムの開発コンセプトが実現されていることを、成分レベルでも確認できた

3.3 RFCC反応制御技術の開発

昨年度までの結果	① DSAR分子の構造タイプとRFCC反応性の関係を調べ、RDS触媒コンセプトに反映した。（2017年） ② ペトリオミクス解析に基づき、実測したDSARの分子サイズ分布に細孔分布をフィットさせるRFCC触媒コンセプトを考案した。（2018年） ③ そのコンセプトに合致し、RDSボトムスルーに対応できる（耐メタル性、コーク選択性）RFCC触媒を選択し、実機運転によりパフォーマンスを確認して、その優位性を検証した。（2019年）
今年度の結果	① 更なる全体最適を目指して、RFCC触媒の活性点制御を行い、実装置運転得率において過分解を抑えてガソリンの選択性を向上した。

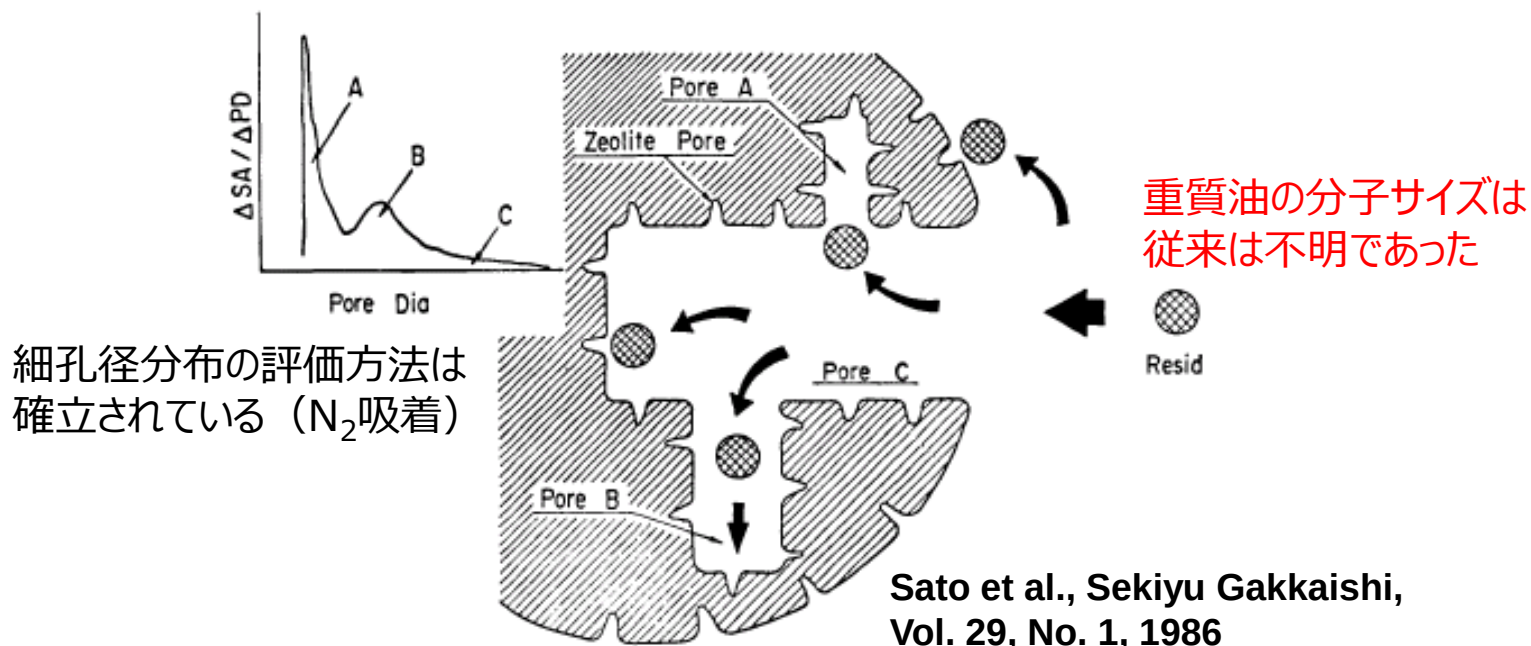
3.3 RFCC反応制御技術の開発

RFCC触媒システムの開発方針

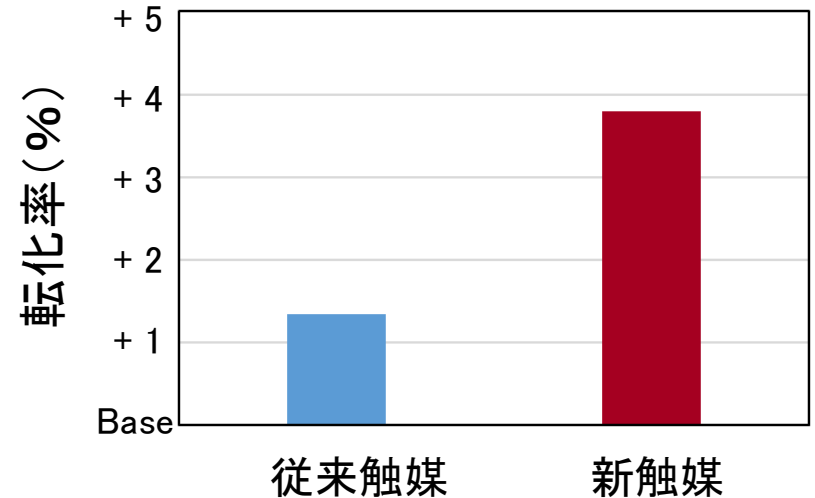
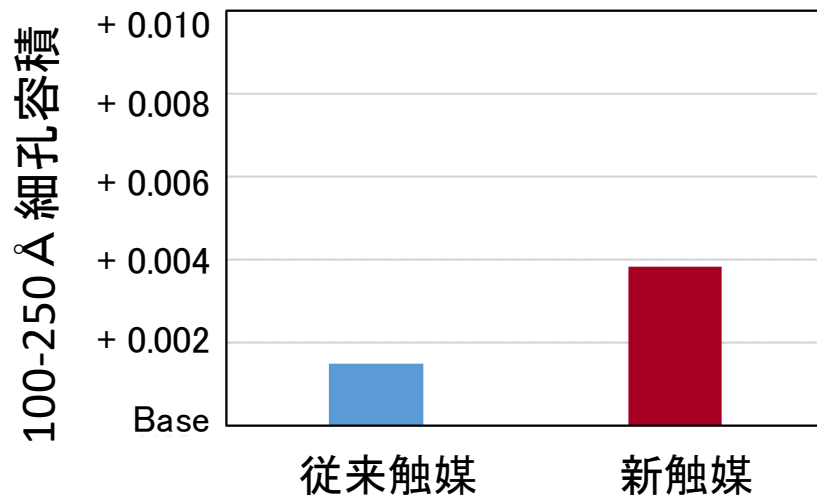
- 従来不明であったDSARの分子サイズを詳細組成構造解析の結果から推定できる可能性がある。



- DSARの分子サイズ分布にマッチした細孔径分布を有する触媒を選定する
ペトロリオミクスを活用し分子レベルで反応を制御する！



分解活性の向上



RFCC触媒の細孔分布を、DSRCの主要な分子サイズ（100-250 Å）に合わせることで、分解活性を向上した

活性点制御による更なる最適化

		実証触媒1	実証触媒2
分解ガス	vol.%	Base	±0.0
C3	vol.%	Base	-0.1
C4	vol.%	Base	-0.2
分解ガソリン(~195℃)	vol.%	Base	+0.3
分解軽油(195~360℃)	vol.%	Base	±0.0
分解残油(360~℃)	vol.%	Base	±0.0
コーク	wt.%	Base	±0.0
トータルゲイン	vol.%	Base	±0.0

過分解を抑制しガソリン選択性を向上した

3.4 全体最適処理結果の評価

実装置での全体パフォーマンス確認

		RDS/RFCC 従来システム※1	RDS実証システム※2 RFCC実証触媒2
分解ガス	vol.%	Base	-0.1
C3	vol.%	Base	-1.0
C4	vol.%	Base	+0.1
分解ガソリン(~195℃)	vol.%	Base	+3.3
分解軽油(195~360℃)	vol.%	Base	-0.5
分解残油(360~℃)	vol.%	Base	-1.5
コーク	wt.%	Base	-0.2
トータルゲイン	vol.%	Base	+0.3

※1 研究開発開始時の触媒システム

※2 RDSの余寿命を使ってS0.05%分シビアに水素化

- RDS、RFCC両システムの優位性を引き出す運転により、トータルゲインの向上と中間留分選択性の向上を実現した。
- ガードシステムによる安定運転と併せて開発目標の達成を確認した。

4. まとめ

#	項目	目標
1	反応温度偏差改善のための触媒グレーディング技術の開発	2種類のCFDモデル（マイクロSIM、マクロSIM）を開発した。 - マイクロSIMを使って最適なガード触媒システムを選択し、1年間安定運転を達成した。 - マクロSIMにより触媒層内の流動状態を解析可能とした。
2	RFCC分解向上のためのRDS触媒システム技術の開発	- 新規コンセプト（軽質分深脱・ボトムスルー）に基づくRDS触媒システムによる装置実運転を行い、RFCCでの分解に適したDSAR製造と触媒劣化抑制を両立した。 - 原料油・生成油のペトロリオミクス解析により、開発コンセプトの実現性を確認した。
3	最適DSAR性状に対応したRFCC反応制御技術の開発	- ペトロリオミクス解析に基づいてDSARの分子サイズ分布にフィットした細孔分布を有するRFCC触媒を選定し、実装置運転において良好なパフォーマンスを得た。 - 活性点制御による更なる最適化により選択性を改善した。
4	全体最適処理結果の評価	- RDS、RFCC両システムの優位性を引き出す運転により、トータルゲインの向上と中間留分選択性の向上を実現した。 - ガードシステムによる安定運転と併せて、開発目標を達成した。

ご清聴ありがとうございました