

2021年度JPECフォーラム

重質残渣油のRFCC原料化のための
RDS触媒システム開発
(高効率JXTG1306)

2021年5月12日

ENEOS株式会社

報告内容

- ・事業概要

背景、研究内容、目標
計画変更について

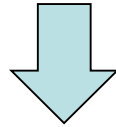
- ・今年度の成果

- ①脱メタル触媒システムの実証化検討・効果確認
- ②脱硫触媒システムの実証化検討・効果確認
- ③高抽出率DAOの評価・反応性把握

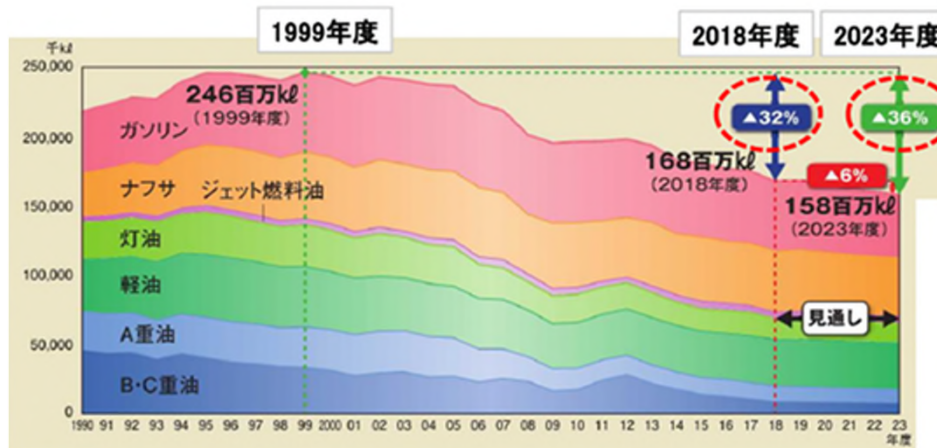
- ・まとめ

研究開発内容(背景)

- ・石油製品(特に、重油留分)の需要減退
- ・非在来型(超重質原油)の処理ニーズ



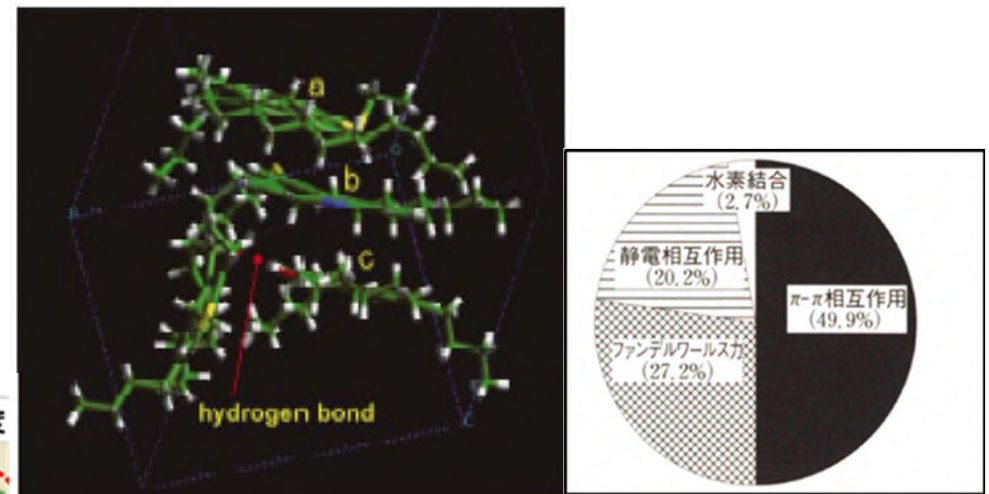
重質留分の高付加価値化
(ノーブルユース化)
技術開発が急務



国内石油製品の需要(出典:石油連盟)

ペトロリオミクス事業での成果

アスファルテン凝集緩和技術により、
重油脱硫(RDS)触媒の劣化抑制



アスファルテンモデル構造と結合寄与率 (鷹觜他, J.Jpn. Ptol., 56, 61(2013))

直接アスファルテンを取り除く



本質的に有効かつ効率的な技術

溶剤脱れき(SDA)に着目

研究開発内容(研究概要)

従来の重質留分処理

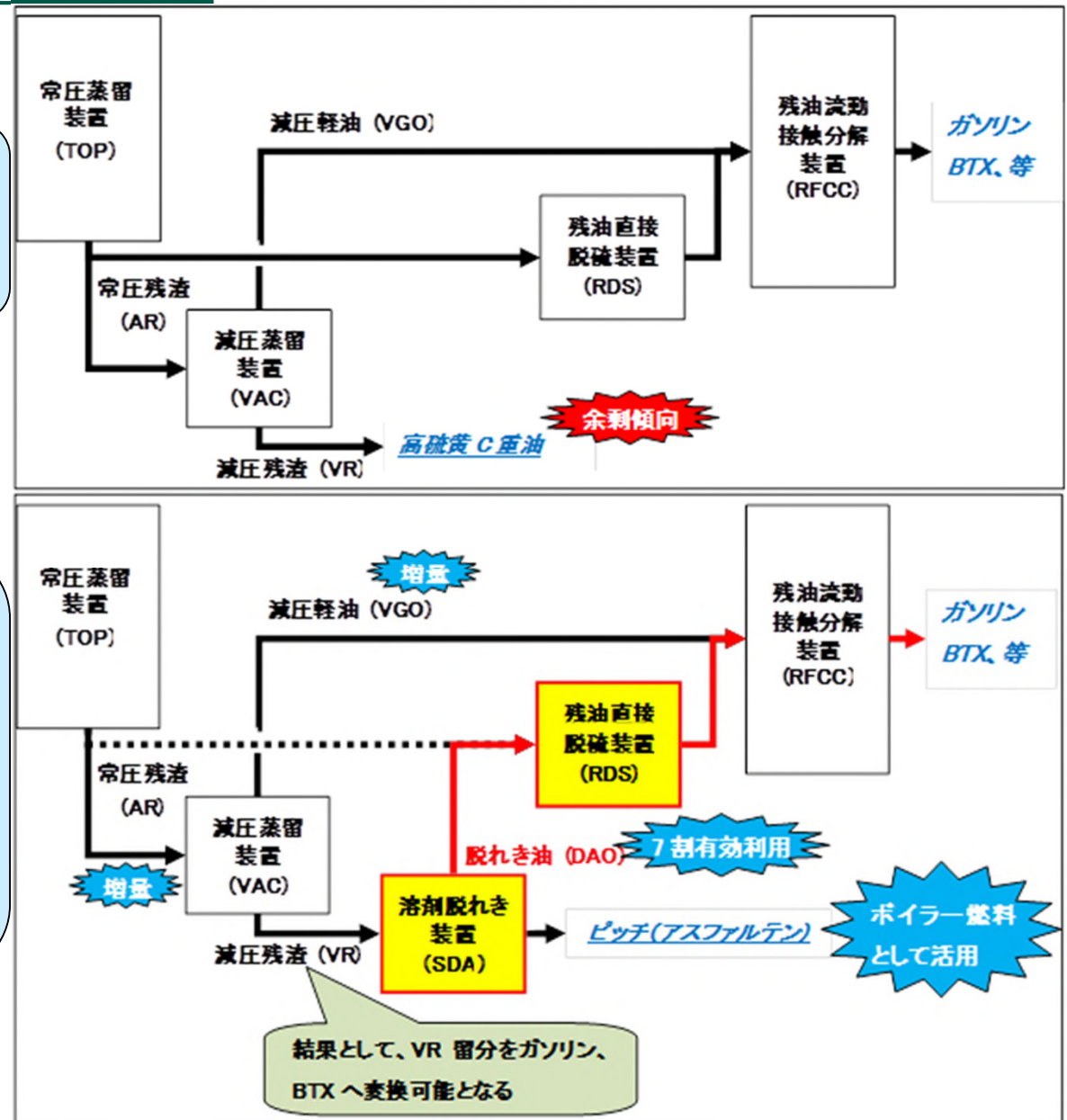
減圧残渣(VR): 将来余剰感のある
高硫黄C重油になっていた

本技術開発

技術開発後

減圧残渣(VR): SDA処理により、
7割がRDS装置を経て、RFCCの原料に
変換され、ガソリンや石化原料を
製造できる。

超重質油原油の処理も可能となる。
原油選択の多様化が図れる。



計画変更後の技術目標(赤字部分追加)

【最終目標】

DAOをRDS装置で処理する際、SDA抽出率を50から70%に高めた場合においても、1年間の継続処理が可能となる新たなDAO処理用RDS触媒システムを構築する。加えて、RDS生成油中窒素分を300ppm低減^{*)}する。

さらにSDA抽出率を80%まで高めることに対応可能な新たなDAO処理用触媒システムを開発する。

^{*)} RFCC転化率+1%向上に相当

【単年度ごとの技術目標】

年度	目標
平成31年度 (令和元年)	・最適脱メタル触媒システムの実機適用により、SDA抽出率70%時、1年間の継続処理が可能となる新たなDAO処理用触媒システムを構築する。 ・DAO処理に適した脱硫触媒層の性能向上により、机上にてRDS生成油中窒素分を300ppm低減する。 ・SDAの抽出率を更に80%まで上げた時、原料油となるDAOの詳細解析を行い、それに対応する触媒システム上の課題を明らかにする。
平成32年度 (令和2年)	・最適触媒システムの実機適用により、RDS生成油中窒素分を300ppm低減する。 ・SDAの抽出率を更に80%まで上げても処理可能な新たなDAO処理用触媒システムを開発する。

技術開発計画(事業全体)

	平成28年度	平成29年度	平成30年度	平成31年度 (令和元年)	平成32年度 (令和2年)
1. 脱メタル性能の向上					
(1)メタル詳細分析					
(2)劣化機構解明					
(3)触媒機能明確化					
(4)システム評価・多塔反応装置建設					
(5)実証化検討					
2. 脱硫性能の向上					
(1)残炭・窒素分の詳細分析					
(2)劣化機構解明					
(3)触媒機能明確化					
(4)多塔反応装置による触媒評価					
(5)システム評価					
(6)ACE-MAT評価					
(7)実証化検討					
3. 80%抽出率DAOの処理技術の確立					
(1)少量DAOの評価技術の確立					
(2)SDA抽出率80%時の課題明確化					
(3)80%抽出率DAOを用いた迅速評価					

今年度の計画

令和2年(2020年度)	4～6	7～9	10～12	1～3
1. 脱メタル触媒の性能の向上				
(5) 実証化検討	実証化	廃触媒分析		
2. 脱硫触媒の性能の向上				
(4) 多塔反応装置による触媒評価	触媒ごとの反応特性・劣化速度の定量化			
(6) ACE-MAT評価	開発システムから得た生成油を用いたFCC反応性の効果確認			
(7) 実証化検討	実機RDS装置での脱硫触媒システムの検証			
3. 80%抽出率DAOの処理技術の確立				
(3) 80%抽出率DAOを用いた迅速評価	HTE装置を用いた抽出率の異なるDAOの反応性比較			

- 1.(5) 実機検証したDAO処理用脱メタルを抜き出し、メタル堆積状況を確認する。**
- 2.(4) 触媒ごとの反応性および劣化速度を把握して、シミュレーターへ反映させる。
- 2.(6) 当事業で開発した触媒システムの効果を確認するため、FCC反応性を検証する。
- 2.(7) 改良したDAO処理用脱硫触媒システムの実機検証を行う。**
- 3.(3) 導入したHTE装置を用いて、高抽出率DAOの反応性を把握する。**

報告内容

- ・事業概要

背景、研究内容、目標
計画変更について

- ・今年度の成果

①脱メタル触媒システムの実証化検討・効果確認

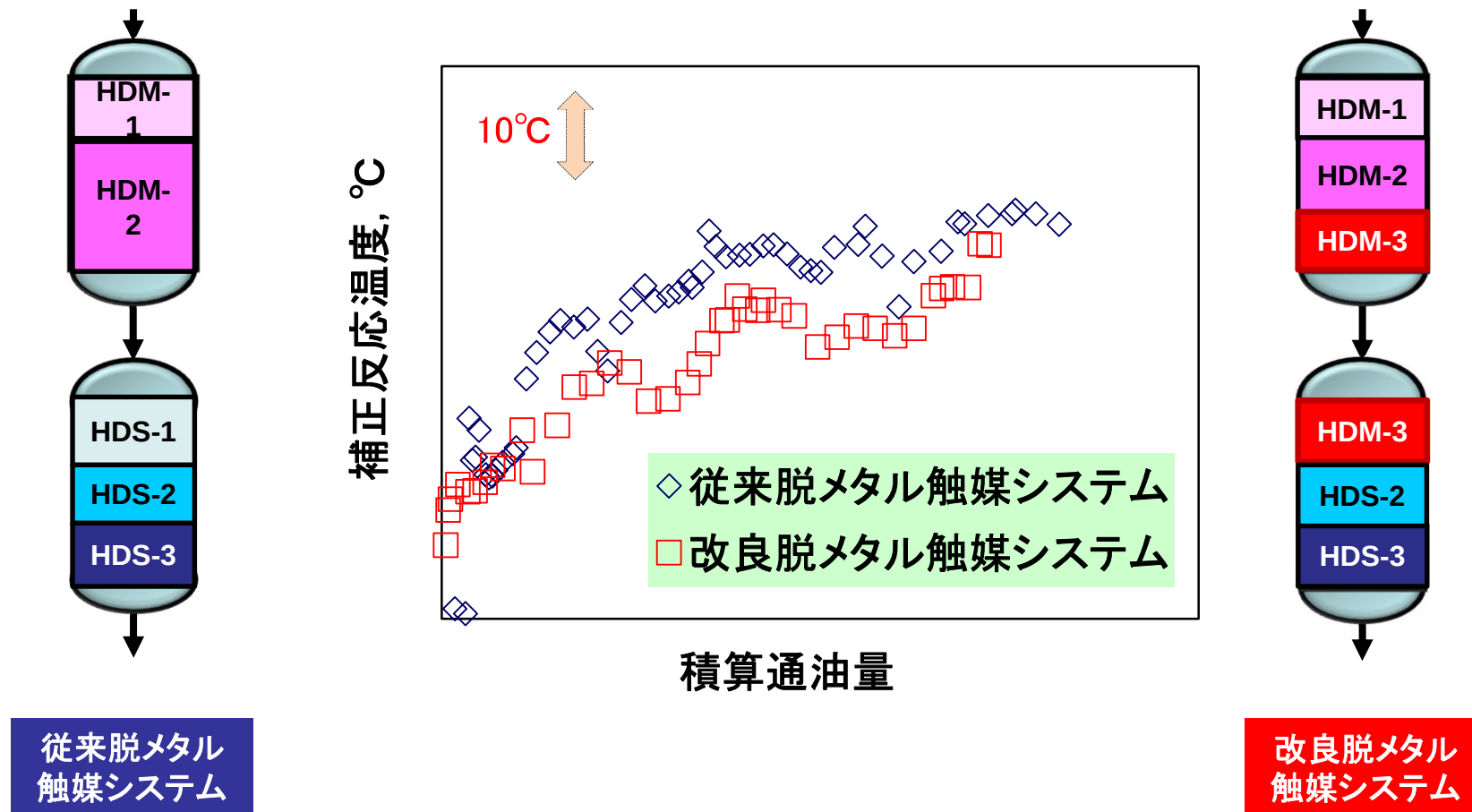
②脱硫触媒システムの実証化検討・効果確認

③高抽出率DAOの評価・反応性把握

- ・まとめ

今年度の研究進捗①～脱メタル触媒の実証化運転結果

- ・1、2年目の検討から、HDM-1/HDM-2充填比の確定、HDM-3の採用を実施した。
 - ・事業開始前の触媒システムと実機RDS装置の積算通油量で比較した。
 - ・従来脱メタル触媒システムより低温で1年間運転できた。
- 脱硫性能の向上と安定した触媒寿命を示している。



今年度の研究進捗①～脱メタル触媒システムの効果

- ・事業開始前の触媒システムと比較し、新脱メタル触媒システムの適用により、DAO処理量30%UP、原油重質化、および高severity運転が可能となっている。

【実機RDS運転まとめ】

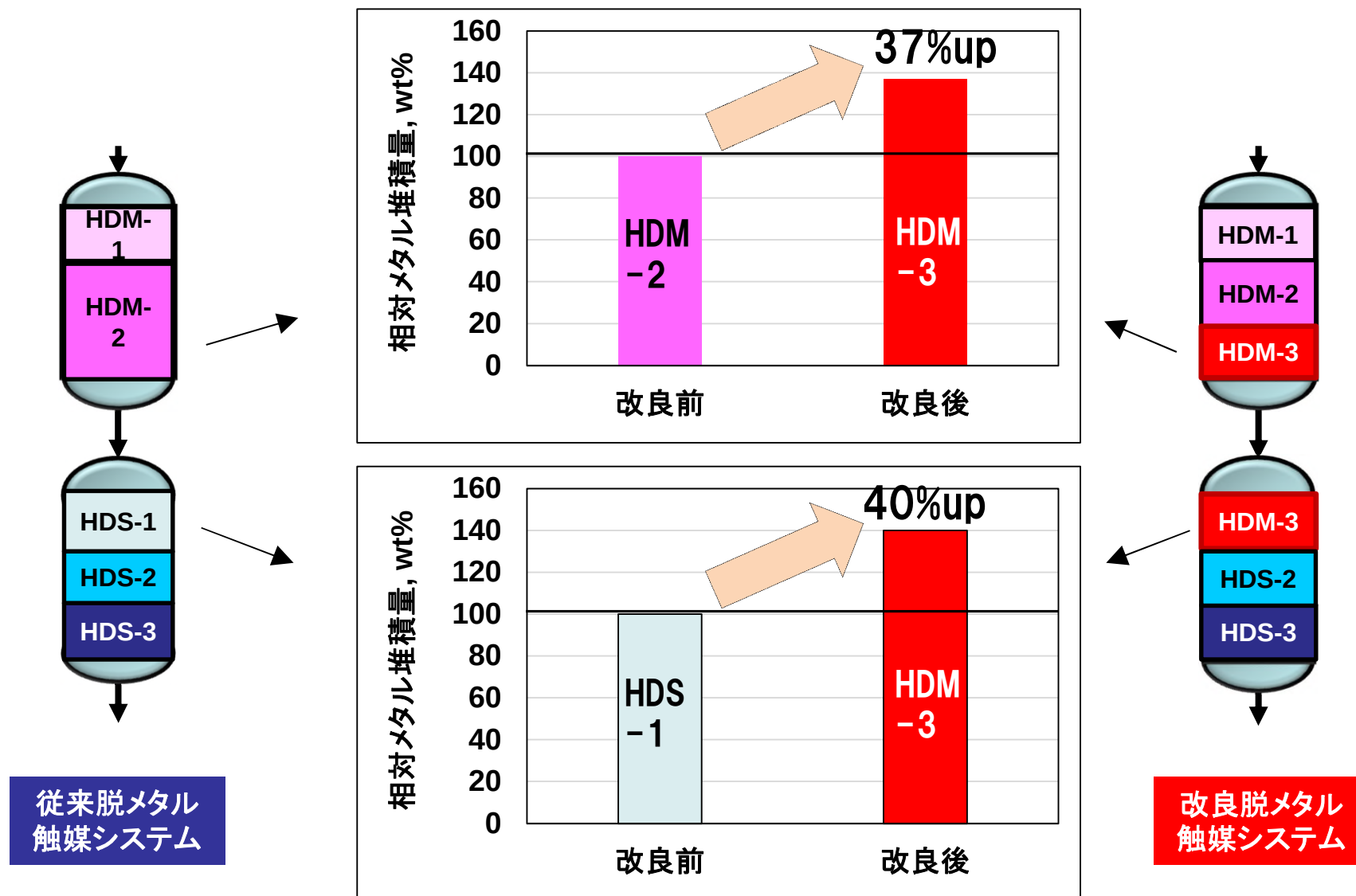
Feed性状(相対値)	事業開始前	改良触媒システム
DAO処理量	100	131
密度	100	101
Sulfur	100	122
V+Ni	100	115

ΔAPI (AR) として、-1.7程度

反応結果	事業開始前	改良触媒システム
脱硫率	83.0 %	84.9 %
脱メタル率	67.9 %	77.2 %

今年度の研究進捗①～拔出脱メタル触媒の効果確認

- ・1年運転終了後の触媒を分析した結果、メタル捕捉量増加。
→脱硫触媒の保護に効果を発揮した。



報告内容

- ・事業概要

背景、研究内容、目標
計画変更について

- ・今年度の成果

①脱メタル触媒システムの実証化検討・効果確認

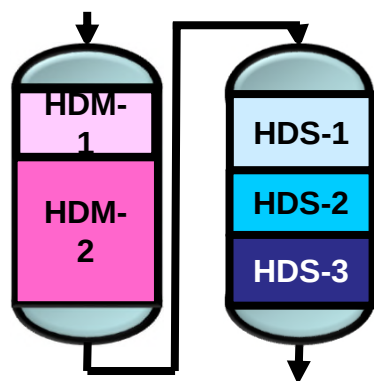
②脱硫触媒システムの実証化検討・効果確認

③高抽出率DAOの評価・反応性把握

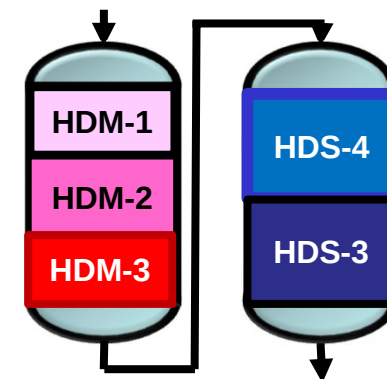
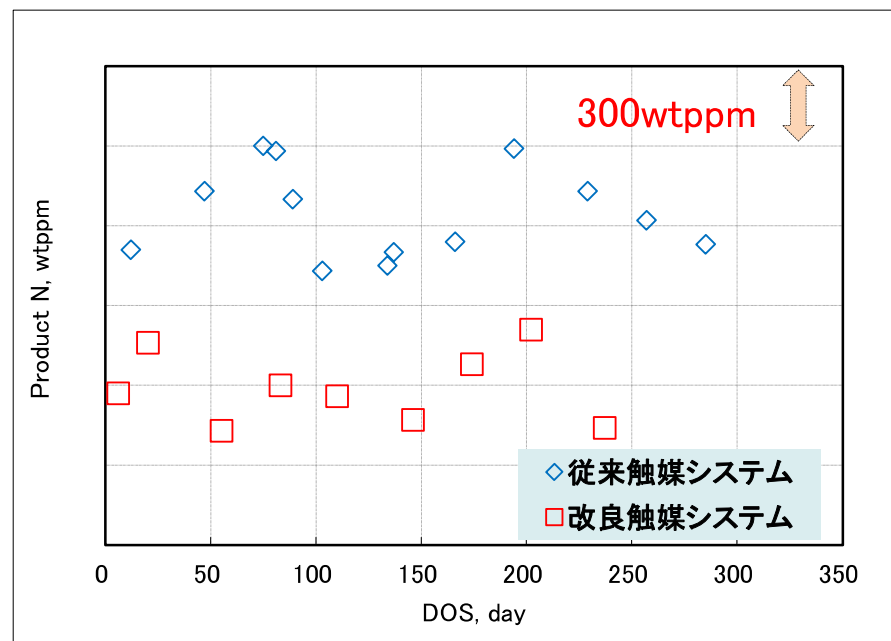
- ・まとめ

今年度の研究進捗②～実機検証(脱窒素性能)

- ・前年度選定した触媒システムで、6月より**実機検証**を開始した。
- ・250日現在、1年運転計画に従い、安定運転中(生成油硫黄分一定運転)。



従来触媒システム



改良触媒システム

生成油**窒素濃度**は、約400～800ppm程度低減できた(目標300ppm)。

今年度の研究進捗②～実機検証まとめ

- ・開発成果確認のため、RDSとRFCCの運転条件に近い運転結果を比較した。
- ・目標(RDS生成油中窒素分300ppm低減)を大幅に超える、660ppmの改善を達成した。
- ・RFCCの転化率としても、1.9%の改善となった。

【技術開発前後のRDS生成油性状およびRFCC反応性比較】

		技術開発前 (2015年代表値)	技術開発後 (2020年代表値)
RDS生成油			
脱硫率	%	83	87
脱メタル率	%	78	81
窒素濃度変化分	wtppm	Base	▼660
RFCC反応性			
転化率	%	Base	+1.9
ガソリン収率	%	Base	+1.6

報告内容

- ・事業概要

背景、研究内容、目標
計画変更について

- ・今年度の成果

- ①脱メタル触媒システムの実証化検討・効果確認
- ②脱硫触媒システムの実証化検討・効果確認
- ③高抽出率DAOの評価・反応性把握

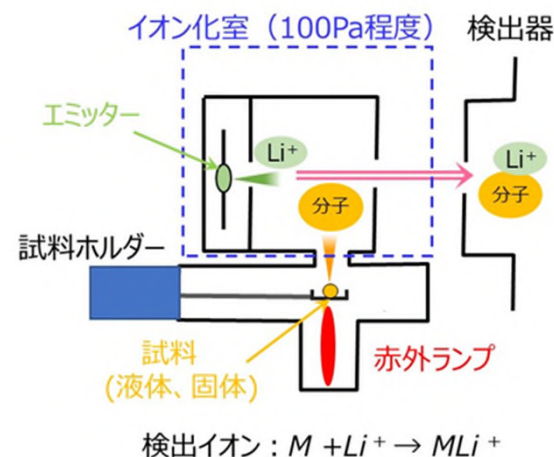
- ・まとめ

今年度の研究進捗③～少量DAOの迅速組成解析法

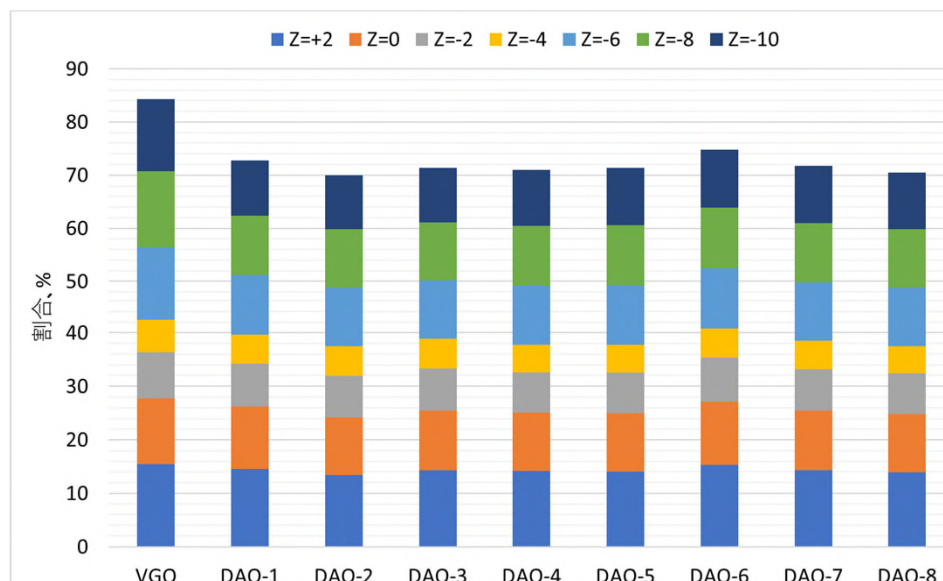
- ・イオンアタッチメント質量分析装置により、脱硫VGO、脱硫DAOを解析した。



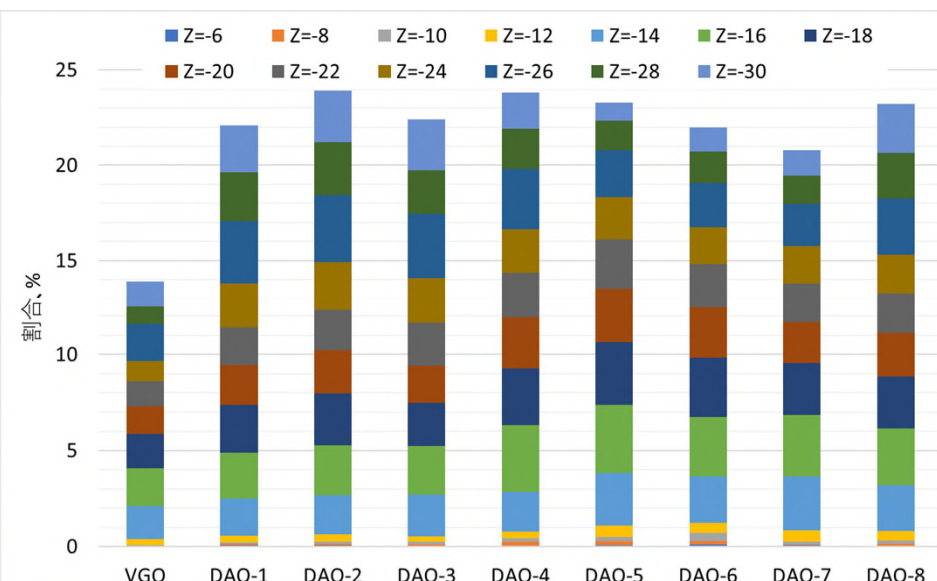
装置外観



装置の原理



飽和炭化水素の解析結果



芳香族炭化水素の解析結果

今年度の研究進捗③～高抽出率DAOの性状

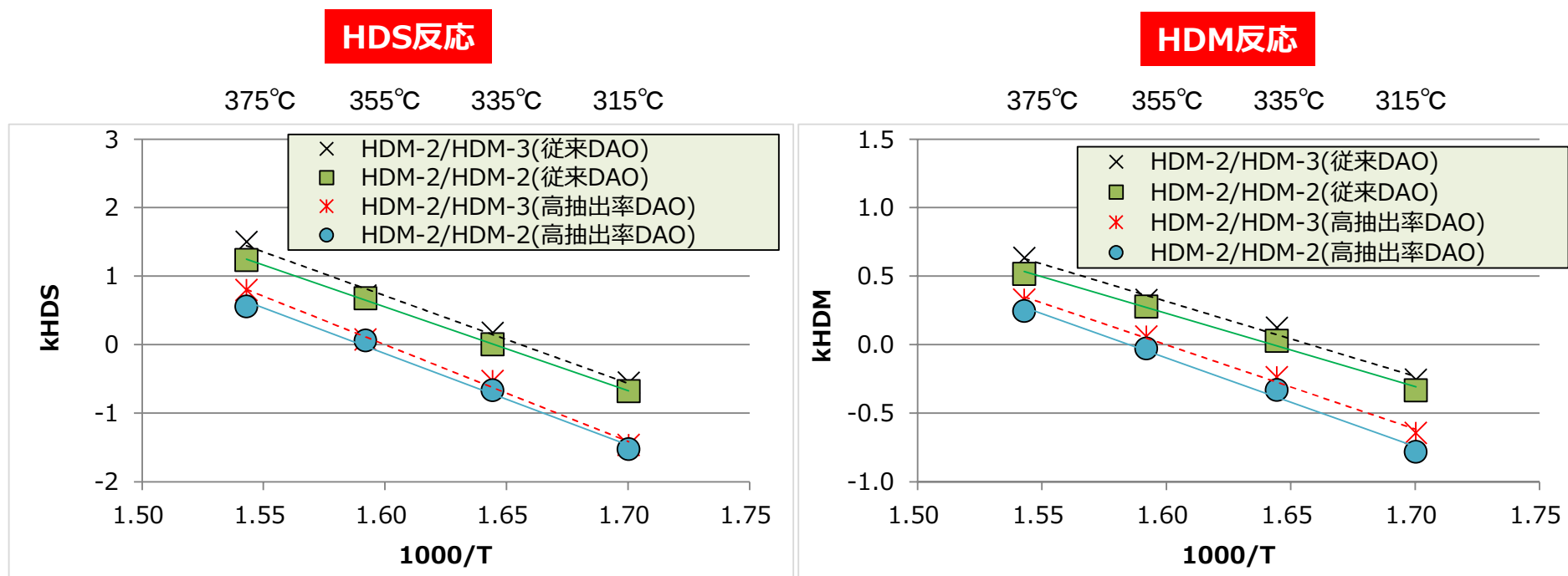
- ・高効率1305で採取した高抽出率DAOを分析し、性状を比較した。
→金属分(V,Ni)の増加が顕著だった。

DAO性状(相対値)	従来DAO (抽出率70%台)	高抽出率DAO (抽出率80%台)
Sulfur	100	116
Nitrogen	100	120
Vanadium	100	186
Nickel	100	214
CCR	100	137
Asphaltene	100	158

高抽出率DAOを処理する場合、これまで構築してきた脱メタル触媒システムを更に強化する必要がある。
→HTE装置を用いて、反応性評価を行う。

今年度の研究進捗③～高抽出率DAOのHTE評価

- ・HTE装置を用い、SDA抽出率の異なるDAOの反応性評価を行った。
- ・脱メタル触媒2種を用いて、Kinetic試験を実施し、シミュレーター用 ファクターを取得した。



- ・抽出率76%DAOに対し、86%DAOは約20°C分の反応温度差に相当する。
- ・高活性なHDM-3を使用すると、4°C程度の改善(HDM活性)。

今年度の研究進捗③～高抽出率DAO処理策の影響予測

シミュレーターによる予測

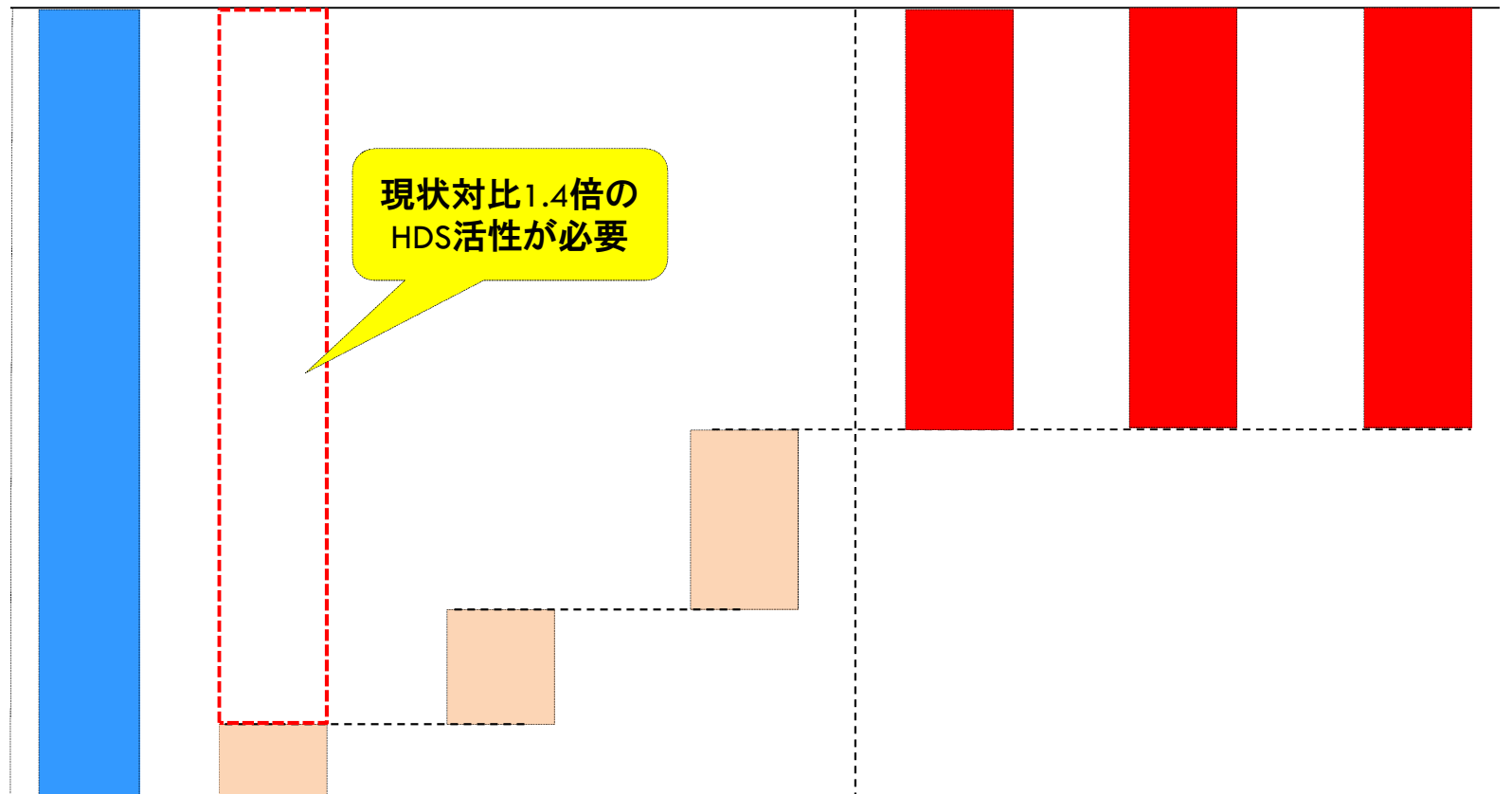
相対処理量

100%

89%

86%

82%



現状対比1.4倍の
HDS活性が必要

従来
DAO

高抽出率
DAO

触媒システム
見直し

水素
クエンチ

ΔT
5→20°C

原油
軽質化

API
+0.3

運転期間
短縮化

330→
250日

装置増設

15%UP

7. 今年度まとめ

事業目標(当初案)を達成し、計画変更後目標に対しても対処案提案ができた

当初目標	結果	判定
・最適脱メタル触媒システムの 実機 適用により、SDA抽出率70%時、 1年間の継続処理 が可能となる新たなDAO処理用触媒システムを構築する。	実機RDS装置 にて、計画よりも低温(高性能)で、 1年間の継続処理が可能 となった。	達成
・DAO処理に適した脱硫触媒層の性能向上により、 実機 にてRDS生成油中 窒素分を300ppm低減 する。	RDS生成油中窒素分の低減量は 660ppm に達する。 これにより、RFCC転化率も 1.9% の向上となった。	達成
追加目標(計画変更後)	結果	判定
SDA抽出率を 80% まで高めることに対応可能な新たなDAO処理用触媒システムを開発する。 ・迅速な詳細組成解析法確立 ・必要機能の提案	・分析技術を確立した。 ・触媒システム見直しに加え、Rx温度差調整、原油軽質化対応($\Delta API:0.3$)または運転期間短縮(250日)またはRx増設(15%分)で運転可能の見込み。	達成