

2021年度 JPECフォーラム

非在来型原油成分分析技術開発

2021年5月12日

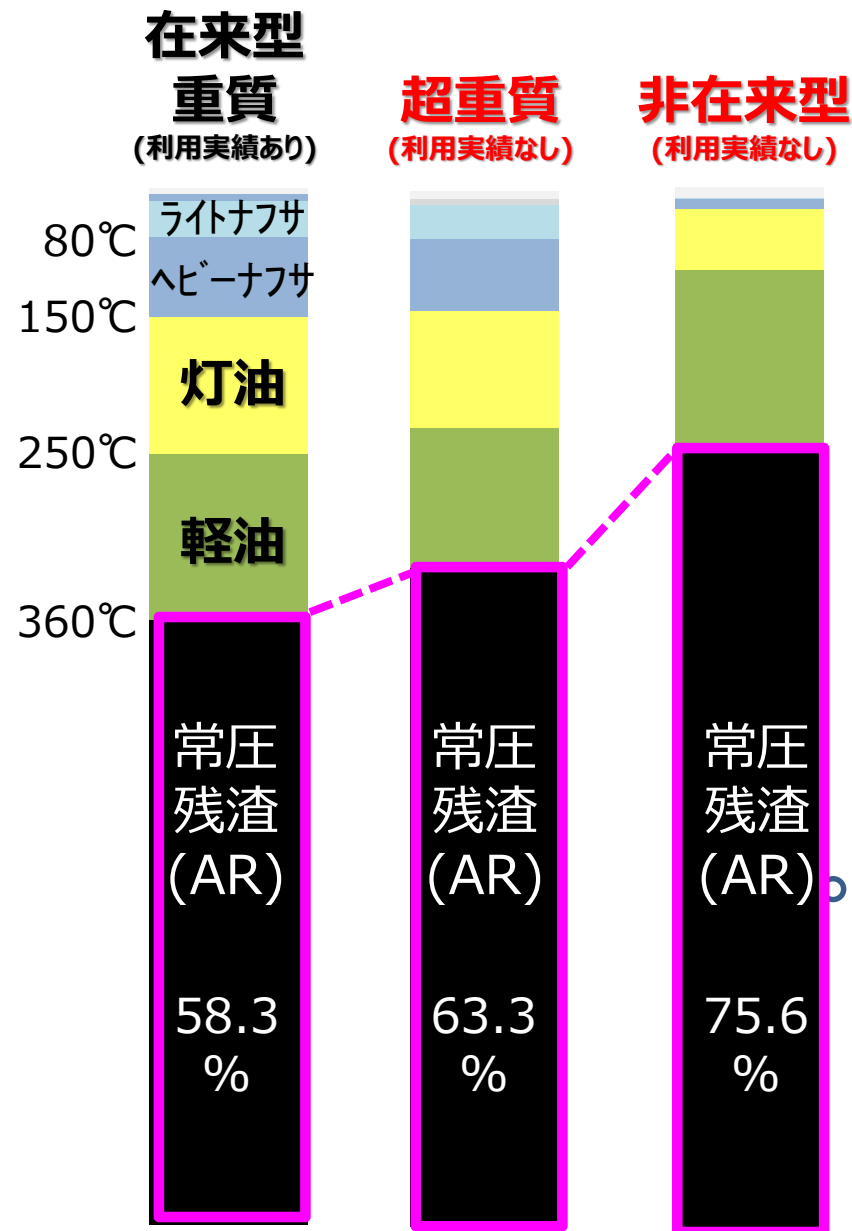
ペトロリオミクス技術研究室

1. 背景および目的

2. 技術開発の成果

2-1 原油混合特性予測技術

2-2 常圧残渣(AR)の反応性予測技術



<目的>

重質留分の特性（構造、量、凝集状態）を分子レベルで予測し、原油の価値を評価する

<手段>

- ・ より高沸点な留分の採取・精密な蒸留
- ・ 高沸点留分の詳細組成構造解析（分子組成データの取得）
- ・ **分子組成データの活用による重質留分の反応性・原油混合特性の予測**

未利用原油を活用するには
重質留分の二次装置での反応性や
他原油との組み合わせの考察に
資する情報が不可欠

1. 背景および目的

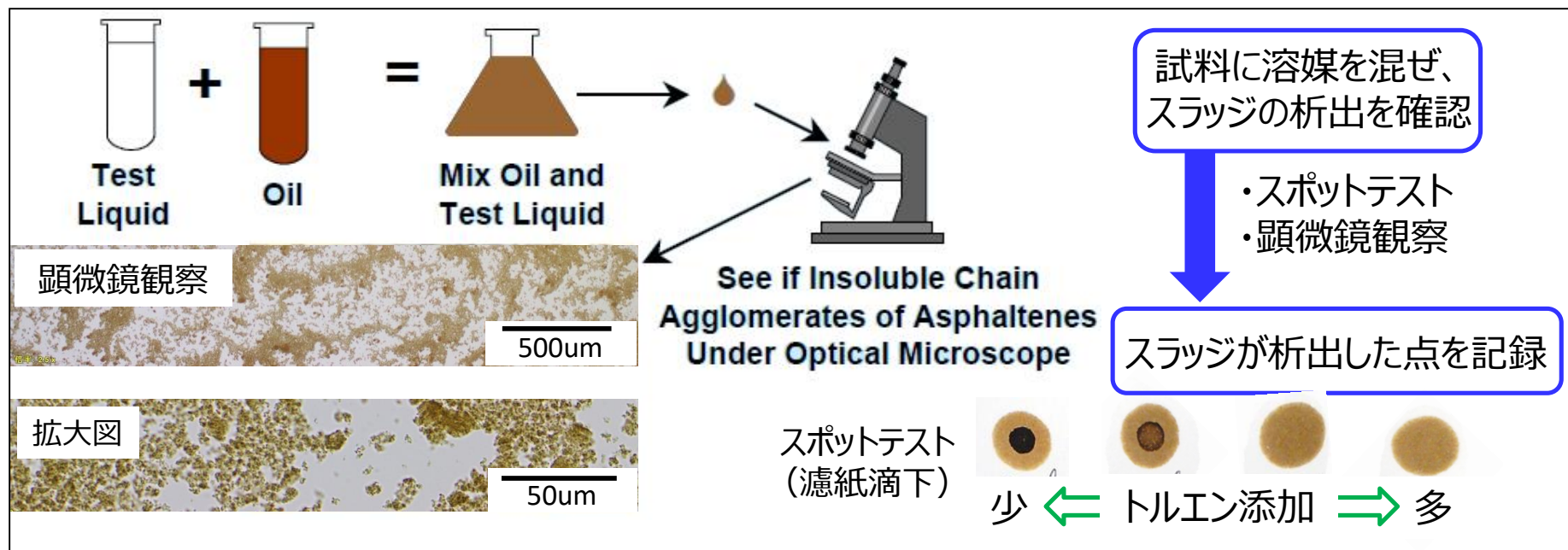
2. 技術開発の成果

2-1 原油混合特性予測技術

2-2 常圧残渣(AR)の反応性予測技術

テーマ名	原油混合特性予測技術開発
本事業開始前	・原油混合時に析出するスラッジ量は実測のみで、予測はできない ・析出スラッジの分子組成や凝集性に関する情報は得られない
技術開発目標	多成分系凝集モデル（MCAM：Multi-Component Aggregation Model）を活用して、非在来型原油等を他の原油と混合する際の相性(相溶性)を予測する技術を確立すること
5年間の成果 （概要）	・原油の組合せによりスラッジ析出挙動が異なるのは、混合原油中のAs量とAsの溶解性の関係が原油組合せにより変化することが原因と判明 ・非在来型原油等と軽質原油を混合した際に発生するスラッジ量についてMCAMを用いて、組合せ毎の大小関係を予測出来る技術を開発
本事業終了時	・混合原油の分子組成データから析出するスラッジ量を予測することが可能 ・析出スラッジの分子組成や凝集性に関する情報が得られる

Wiehe法の概要¹⁾

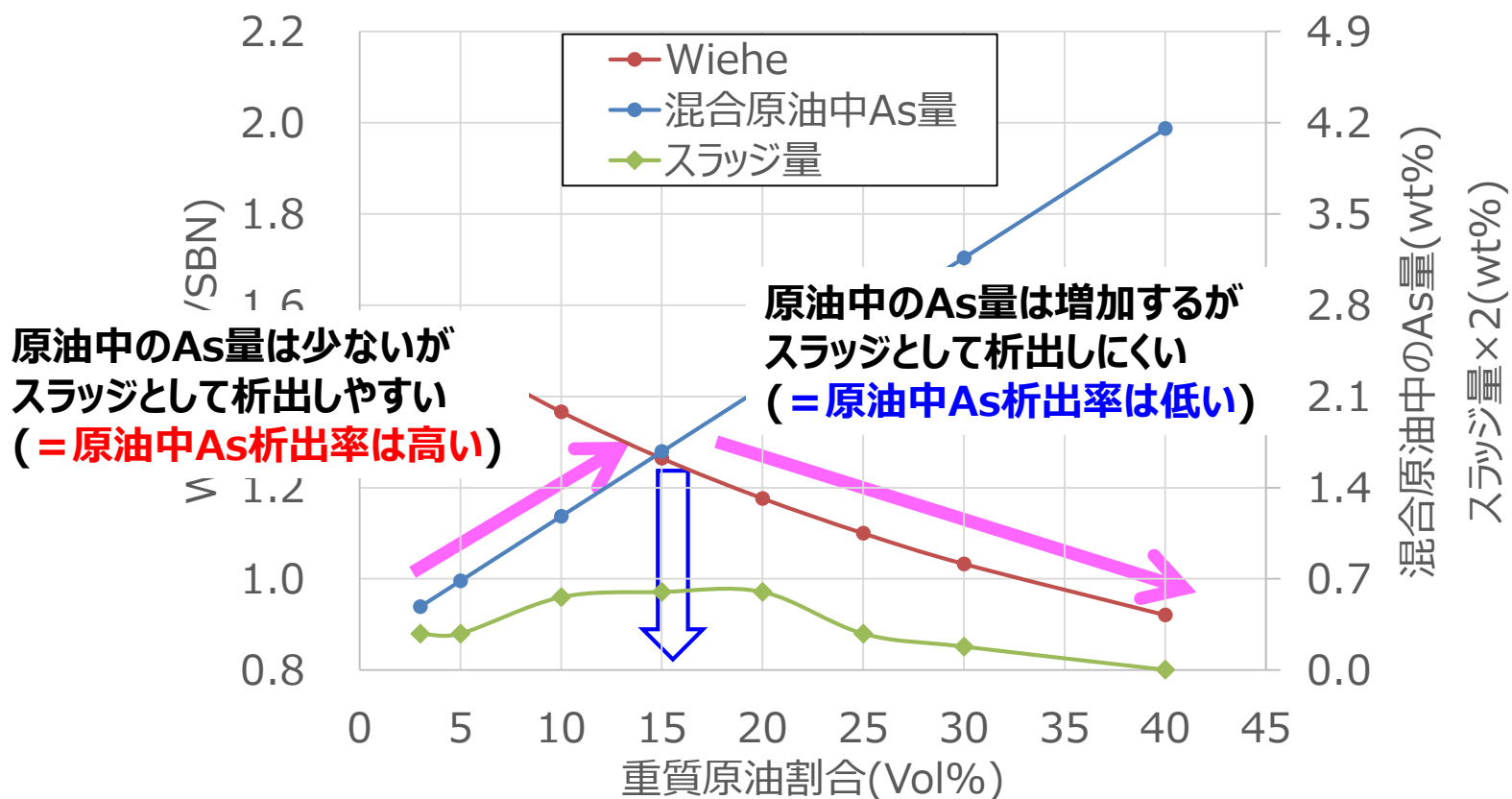


Wiehe (I_N / S_{BN}) = アスファルテンの不溶解性(I_N) / 原油のアスファルテンに対する溶媒力(S_{BN})

上記の値が1を超えるとスラッジ析出の恐れがある

注- 原油種の違いや試験条件等で、閾値は1から多少前後する場合あり

＜軽質原油aと重質原油Aとの混合時＞

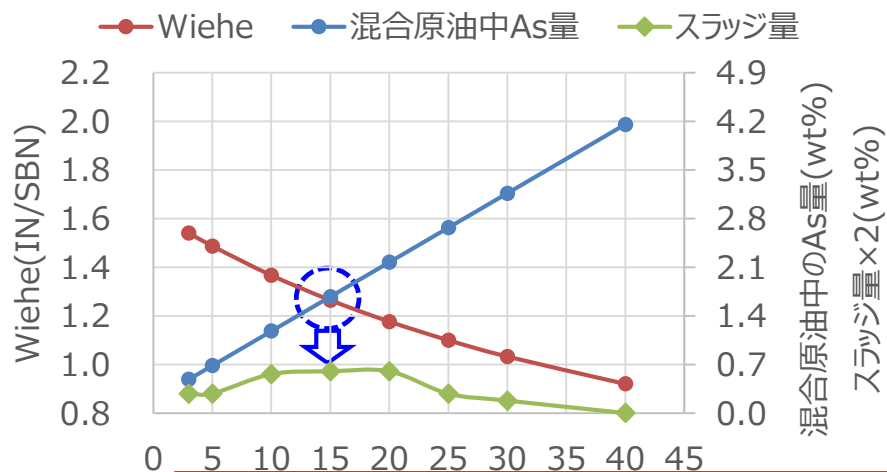


混合原油中のAs量とAsの溶解性の間に相反関係が見られ
両者が交わる混合割合(15%)において、スラッジ量が最大

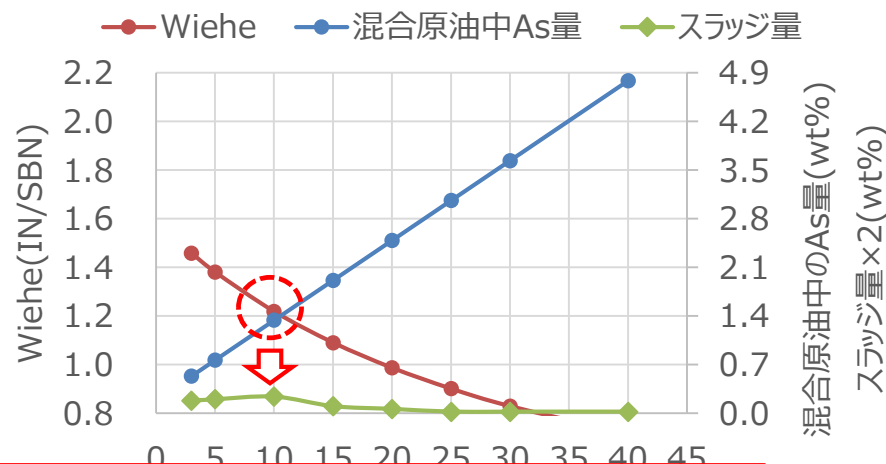
重質原油および軽質原油の組合せを変えた場合に、同様の傾向が見られるかを確認

スラッジ析出挙動の違いについての考察

軽質原油αと重質原油Aとの混合

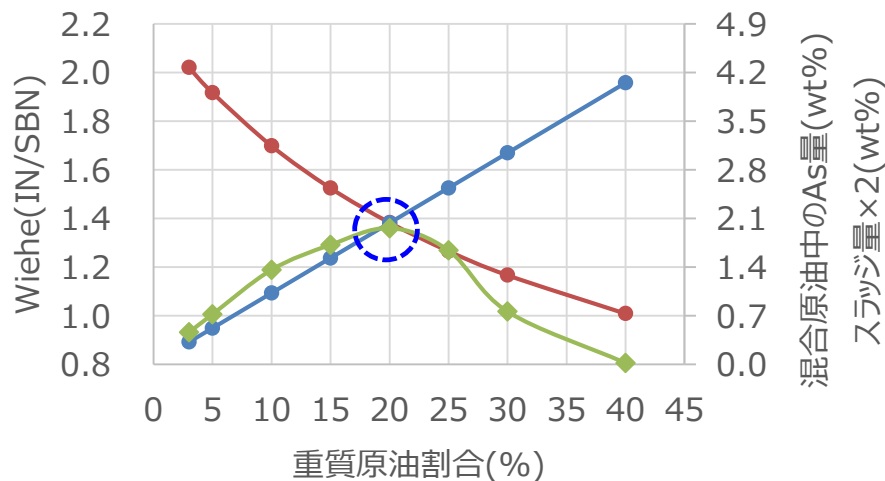


軽質原油αと重質原油Eとの混合

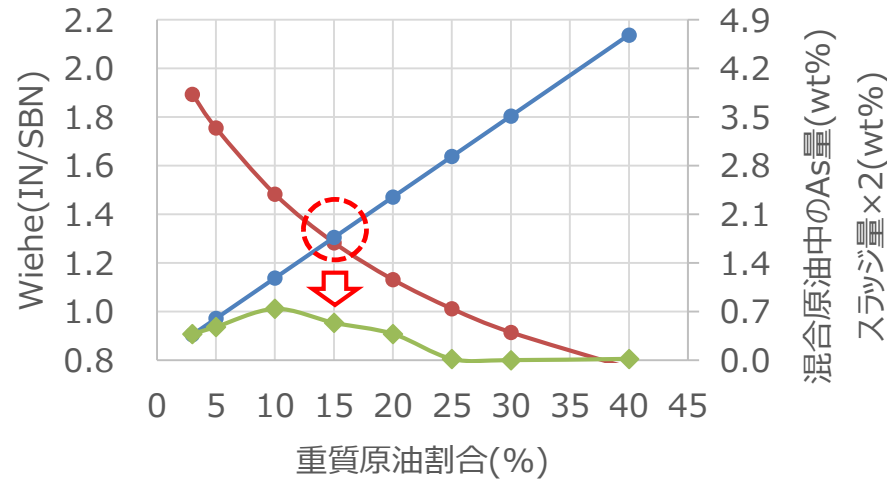


スラッジ析出挙動の違いは、原油組合せにより
As量とAs溶解性との関係が変化することで生じる

軽質原油αと重質原油Aとの混合



軽質原油αと重質原油Eとの混合



ハンセン溶解度パラメータ(HSP)を用いた
分子レベルで溶解、凝集、析出挙動が評価可能なモデル

多成分系凝集モデル (MCAM^{*}) *Multi-Component Aggregation Model

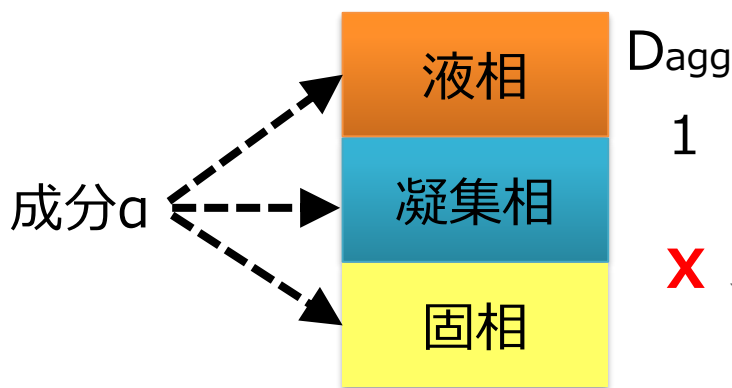
インプット

- i. 対象 (+溶剤) の分子組成
- ii. 全分子の融点、HSP
- iii. 場の温度

MCAM

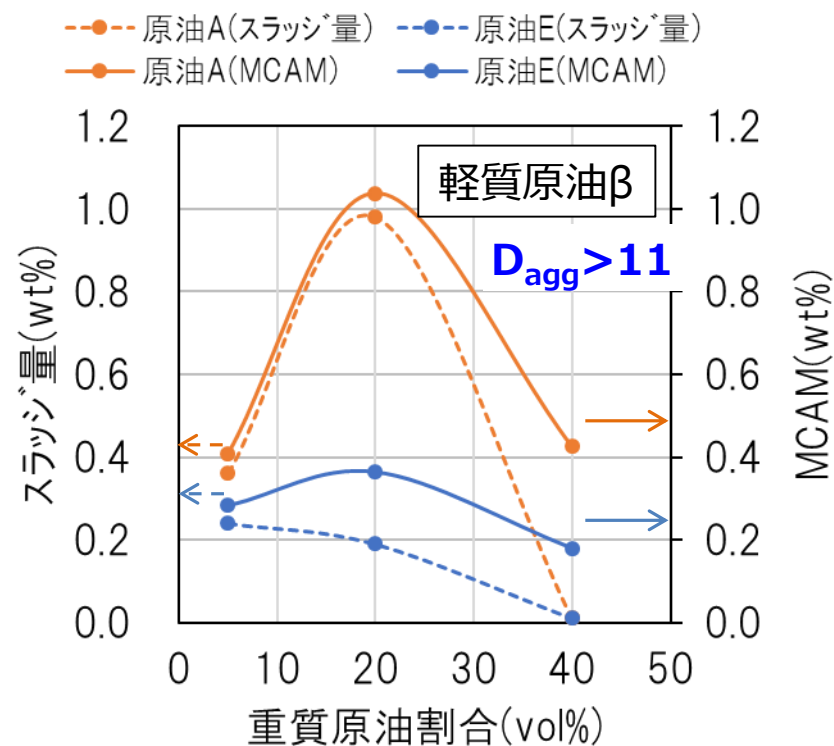
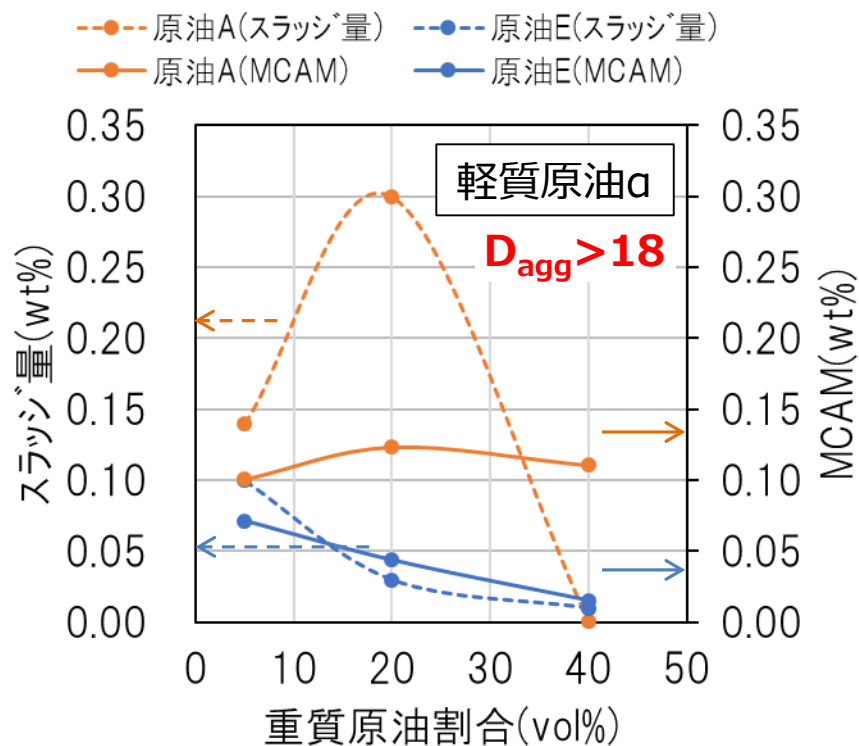
アウトプット

- i. 液相(溶解)の量、分子組成
 - ii. 凝集相の量、分子組成、
 - iii. 固相(析出)の量、分子組成
- ⇒ 相状態を凝集度 (D_{agg}) で設定



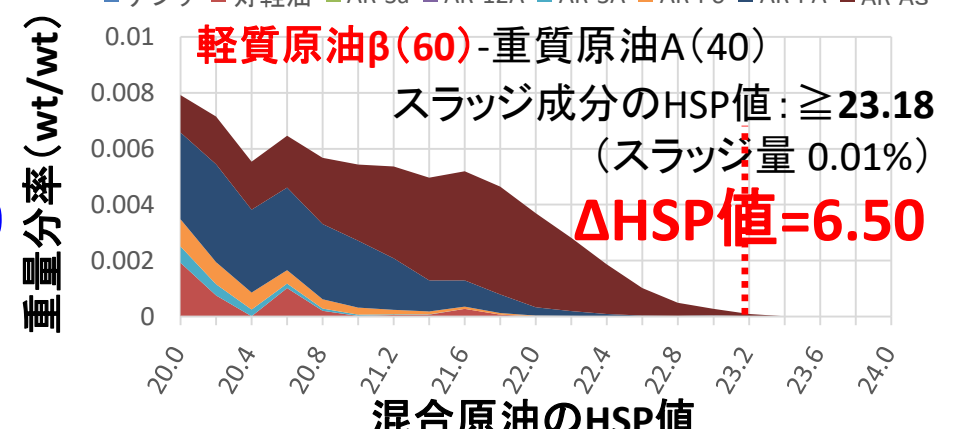
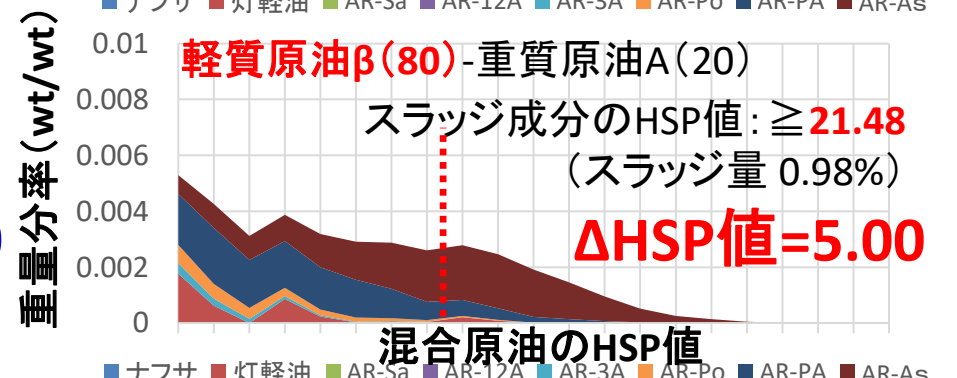
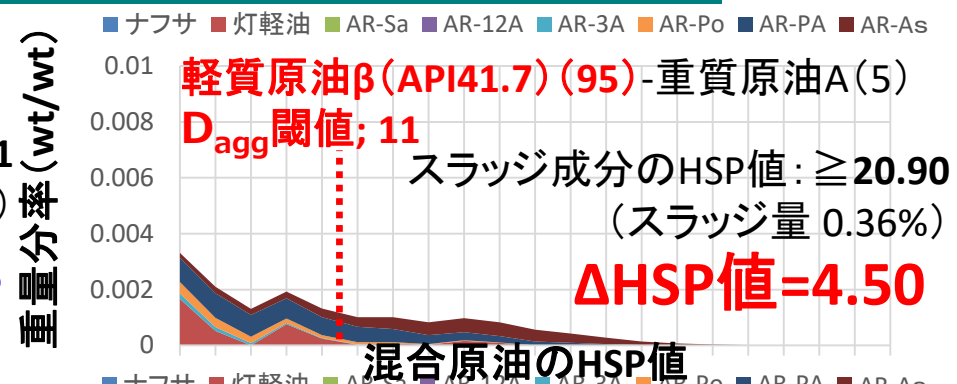
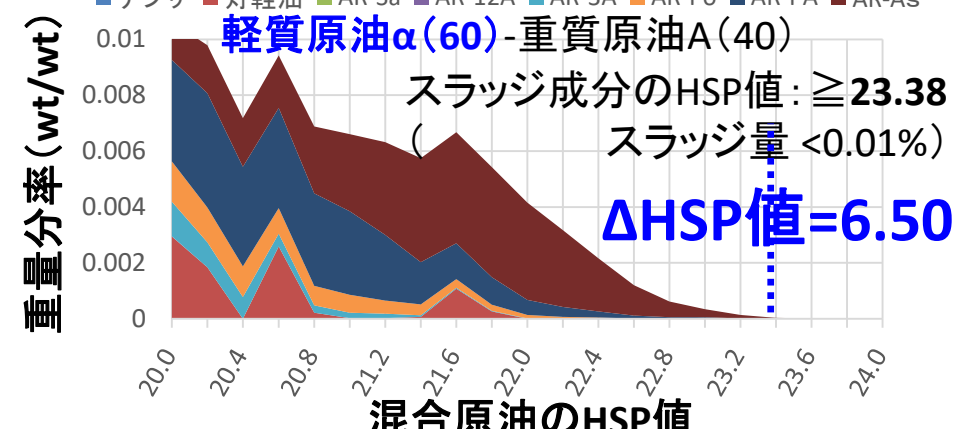
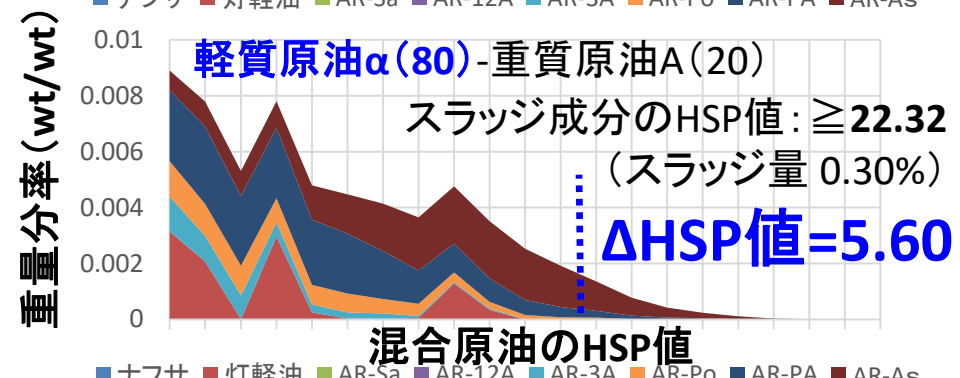
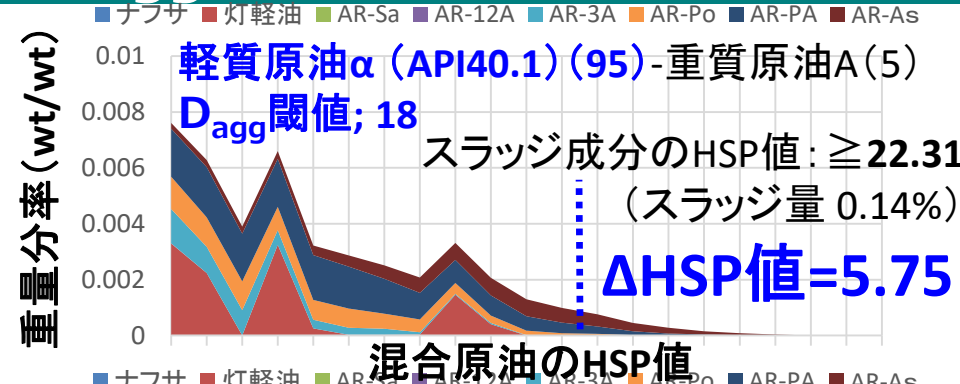
X

スラッジ量に合致するように
 D_{agg} 閾値を最適化



D_{agg} 閾値を軽質原油毎に最適化することで、原油混合時に析出するスラッジ量の大小関係を予測出来る技術を開発

D_{agg} 閾値が変わる理由についての考察



ベース原油が軽質になるほど、混合原油のHSP閾値が低くなりスラッジが析出しやすい
→ D_{agg} 閾値の違いは、混合原油とスラッジ析出成分との ΔHSP 値が異なる為

用いる手法	MCAM
スラッジ量 適用範囲	0.1～1wt%
予測精度	±0.2wt%程度
長所	スラッジ成分の分子構造や凝集度に関する情報が得られる
短所	現時点では、 D_{agg} 閾値の推算方法は確立できていない → D_{agg} 閾値の設定にはスラッジ量が必要

1. 背景および目的

2. 技術開発の成果

2-1 原油混合特性予測技術

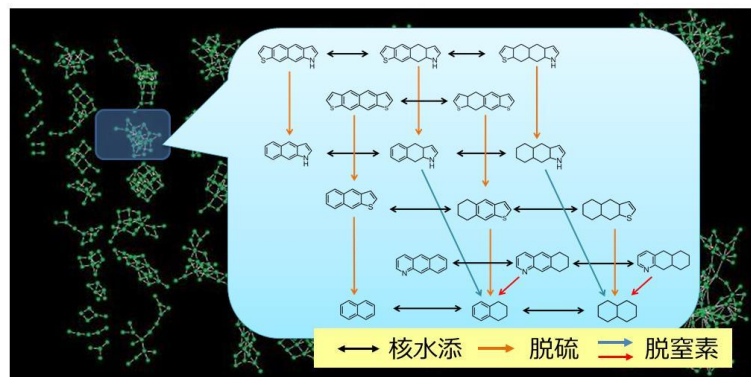
2-2 常圧残渣(AR)の反応性予測技術

テーマ名	AR反応性予測技術開発
本事業開始前	・由来原油の違い、すなわちARに含まれる分子の組成の違いにより、脱硫・脱窒素反応性が変化 → 由来原油毎にAR反応試験を実施し、脱硫・脱窒素率を算出
技術開発目標	ARの脱硫・脱窒素反応性をARに含まれる分子の組成データから予測する手法の構築
5年間の成果 (概要)	・RDS分子反応モデリング技術を用いて、非在来型原油や(超)重質原油由来ARの分子組成データから脱硫率、脱窒素率を予測する手法を構築 ・検証用試料7試料(21点)における予測値と実測値の平均絶対誤差は脱硫率は9.8%、脱窒素率で8.8%であり、ともに10%未満を達成 (→原油調達の可否判断に資するレベル)
本事業終了時	・AR反応試験を行わずに、ARに含まれる分子の組成データを基に、各種ARの脱硫・脱窒素率を予測・評価することが可能

RDS分子反応モデル（JPEC開発）

構造属性ベースのRDS分子反応モデルを開発

使用するコア数：1,233 反応パス：2,107（脱硫、脱窒素、芳香環核水添）



$$k = A \times \exp(-E/RT)$$

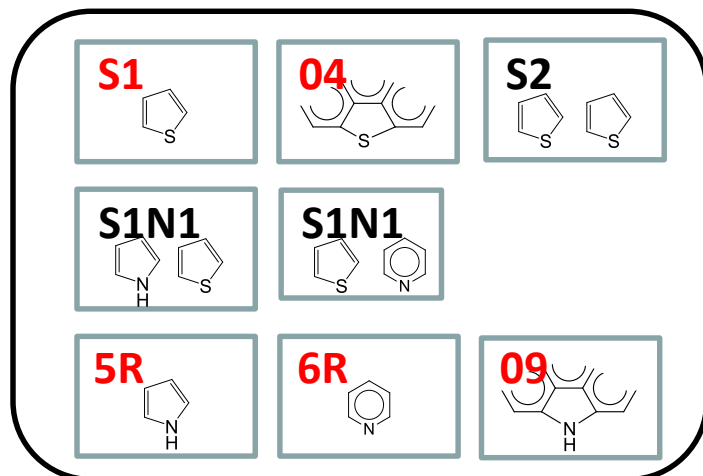
k; 反応速度定数 A; 頻度因子
E; 活性化エネルギー R; 気体定数
T; 温度

頻度因子を原油種ごとの構造因子(平均総環数や凝集度)で補正

(例)チオフェン系化合物脱硫反応

$$\log(A) = a + b * \text{平均総環数} + c * \text{平均凝集度}$$

表. 頻度因子Aの分類（全部で10種類）

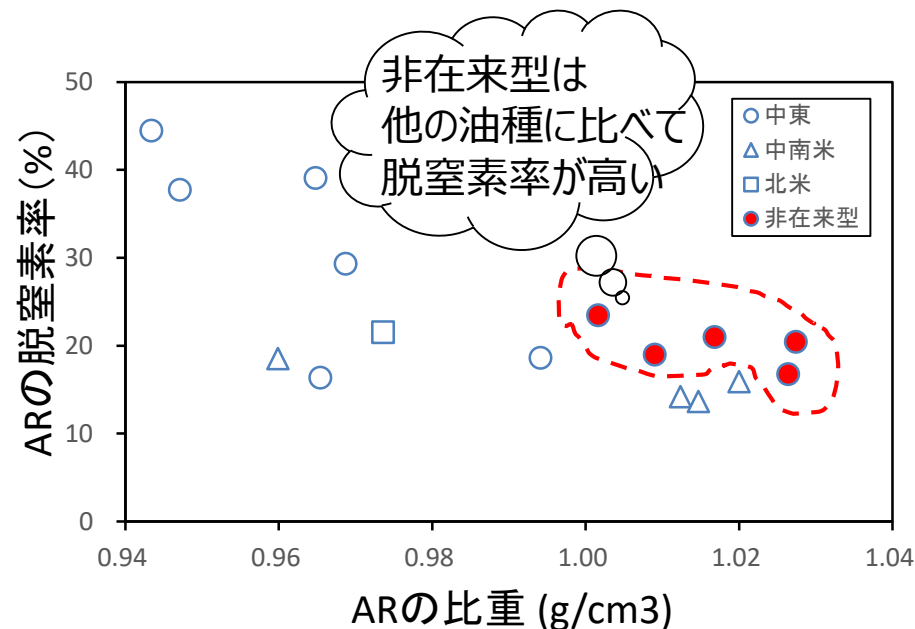
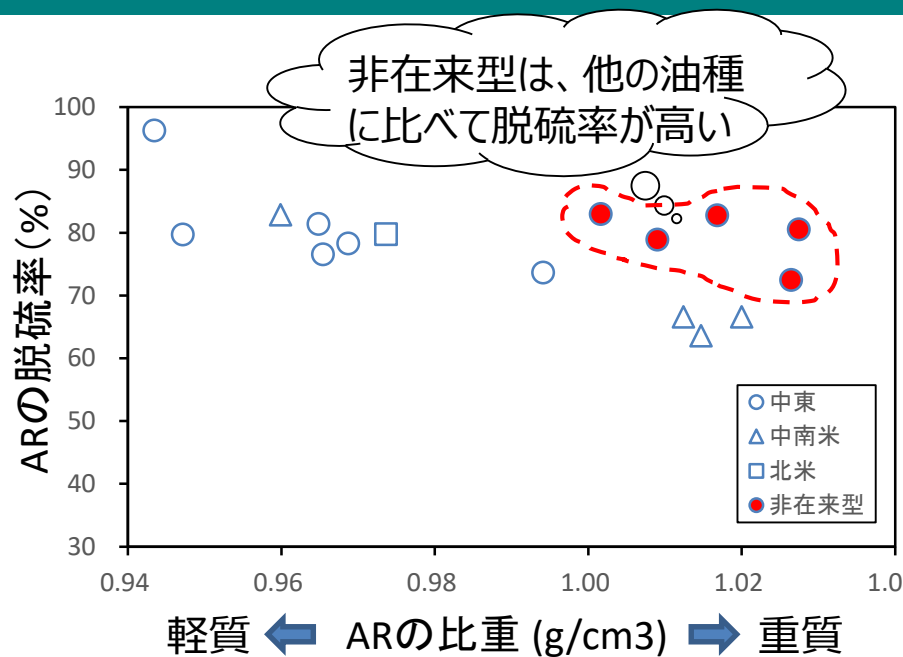


5種類の反応グループ(赤字)について、油種間のlog(A)の補正について検討

残り5種類の反応グループ(黒字)は、logAが油種間で変わらなかった為、16油種の平均値を使用

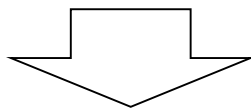
核水添反応の頻度因子は、付加する水素分子の数に応じてSAT-2H, -4H, -6Hの3種類

ARの脱硫・脱窒素率と一般性状との関係

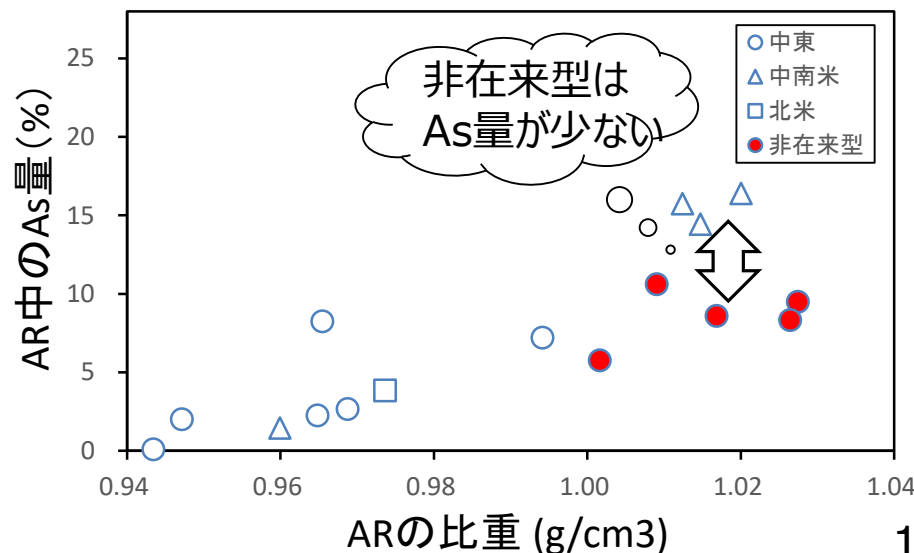


ARの脱硫・脱窒素率とARの比重は概ね相関

アスファルテン(As)量の違いがAR脱硫・脱窒素率の違いに影響すると推測

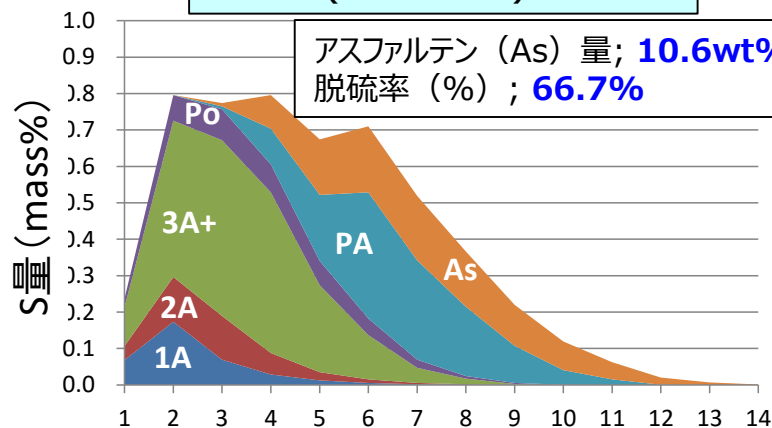


AR中、特にAs分に含まれる分子の構造が脱硫・脱窒素反応性に及ぼす影響について考察



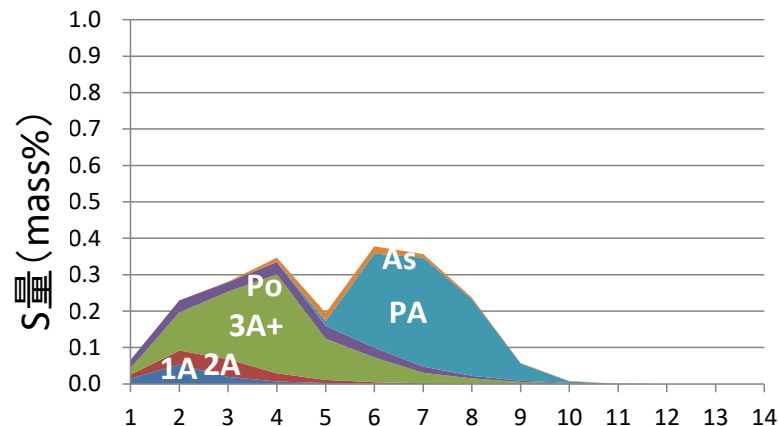
S化合物の環数分布

原油C(非在来型)由来AR



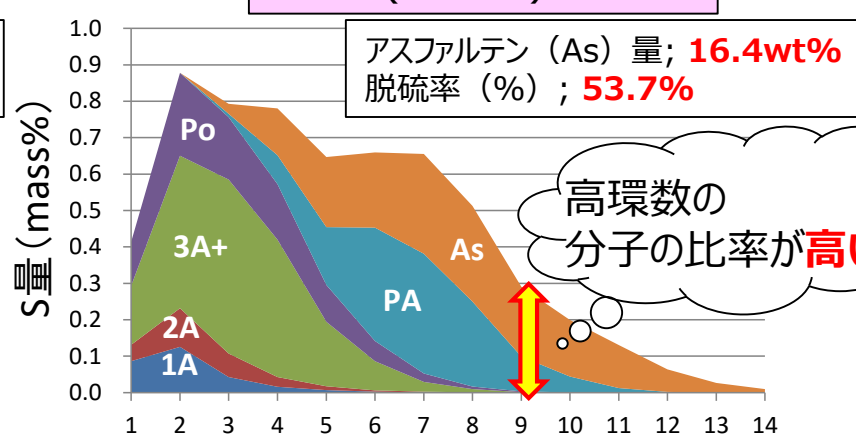
総環数 (= 芳香環数 + ナフテン環数)

原油C由来DSAR(生成油)



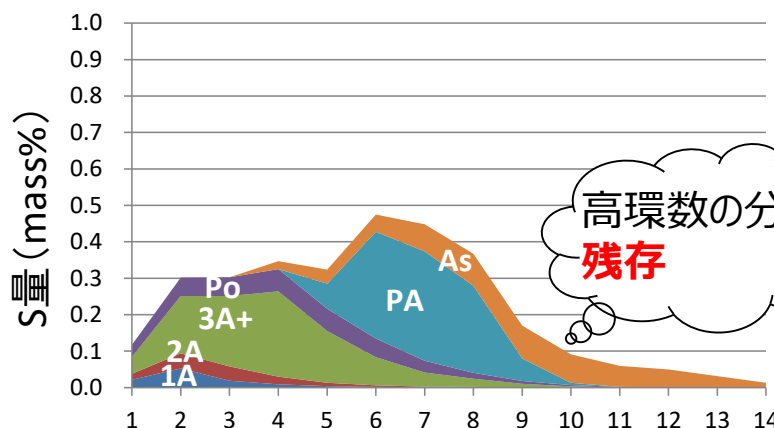
総環数

原油B(中南米)由来AR



総環数

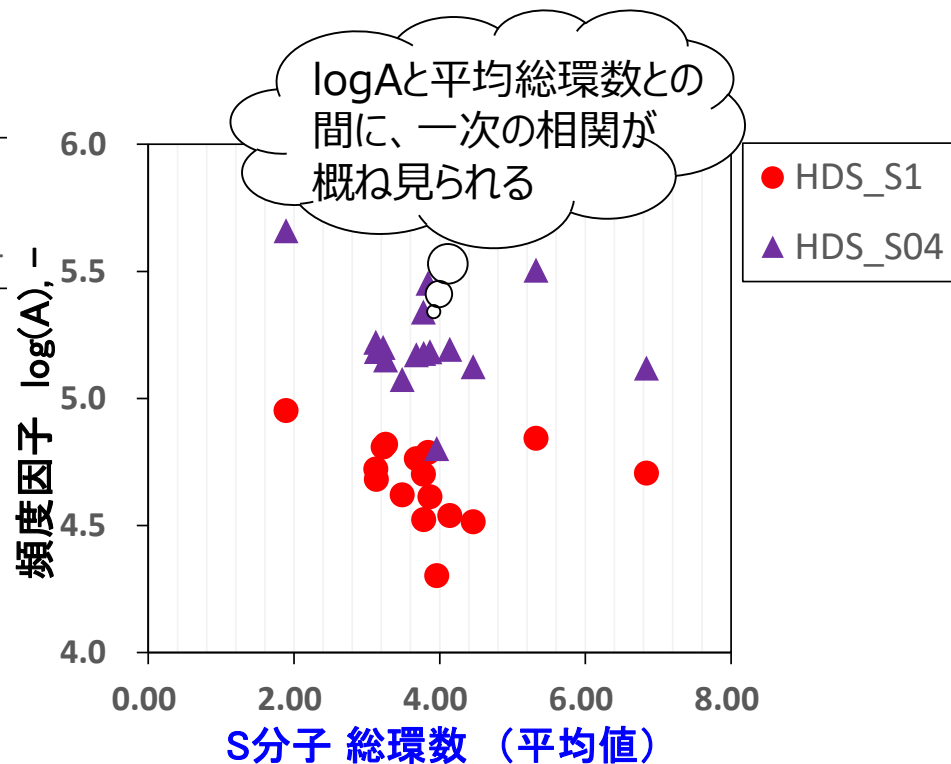
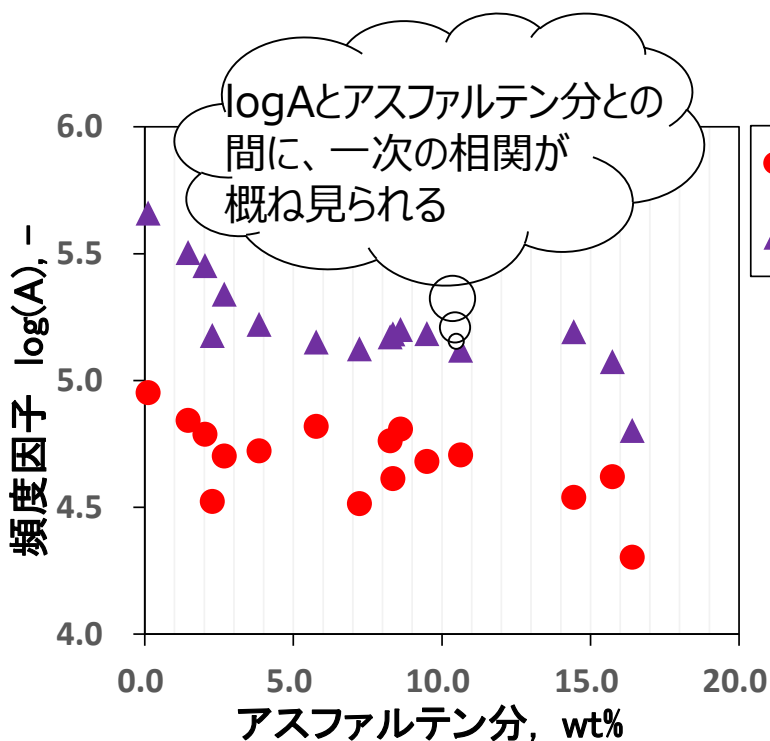
原油B由来DSAR(生成油)



総環数

As量が増加すると、難脱の高環数を有するS化合物の存在比率が増加
⇒ $\log(A)$ の補正因子に、①As量および②S化合物の平均総環数を選択

log(A)の補正式（脱硫反応）

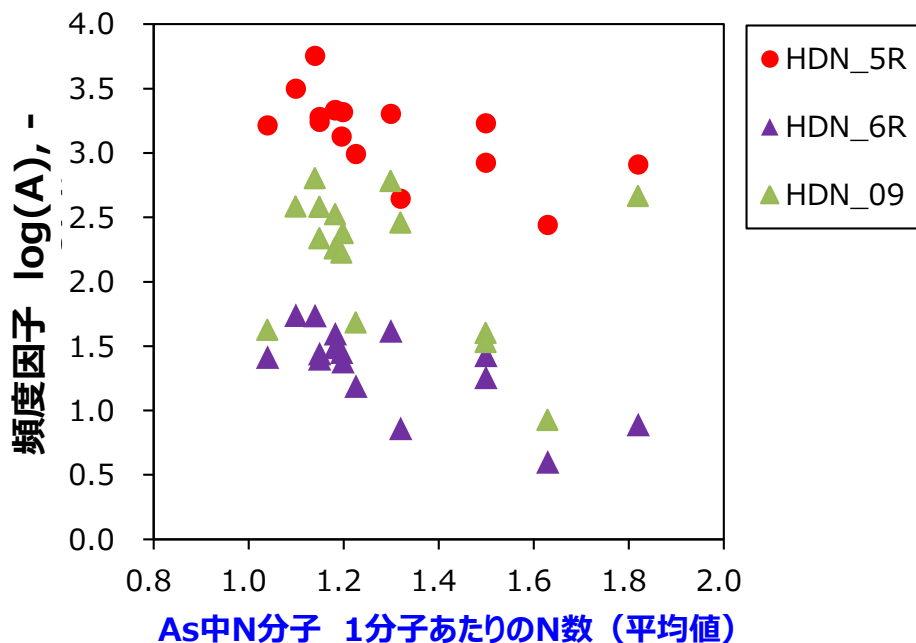
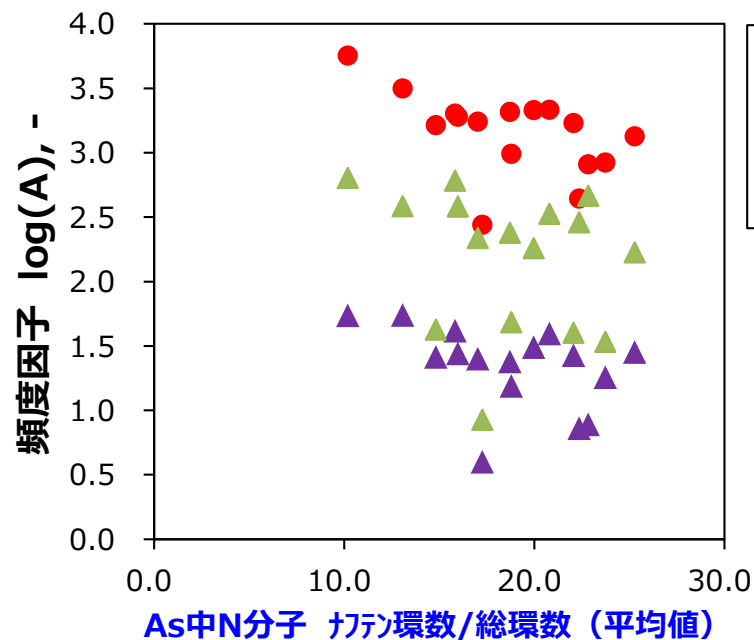


As量と平均総環数を因子とした、線形回帰を実施
→ 回帰係数（a, b, c）を算出し、補正式を作成

$$\text{S1 } \log(A) = a1 + b1 \times (\text{As量}) + c1 \times (\text{平均総環数})$$

$$\text{S04 } \log(A) = a2 + b2 \times (\text{As量}) + c2 \times (\text{平均総環数})$$

頻度因子 $\log(A)$ の補正式 (脱窒素反応)



①As中に含まれるN化合物の①ナフテン環/総環数と②1分子あたりのN数を因子として選択し、 $\log(A)$ の補正式を作成

上記の2つの因子を用いて、線形回帰を実施

→ 回帰係数 (a, b, c) を算出し、補正式を作成

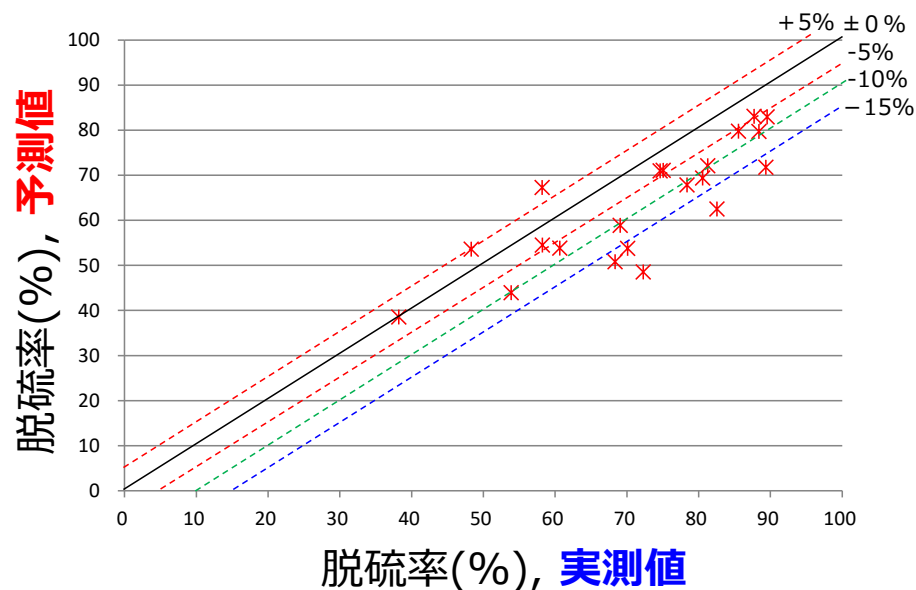
$$5R \log(A) = a1 + b1 \times (\text{ナフテン環/総環数}) + c1 \times (\text{1分子あたりのN数})$$

$$6R \log(A) = a2 + b2 \times (\text{ナフテン環/総環数}) + c2 \times (\text{1分子あたりのN数})$$

$$09 \log(A) = a2 + b2 \times (\text{ナフテン環/総環数}) + c2 \times (\text{1分子あたりのN数})$$

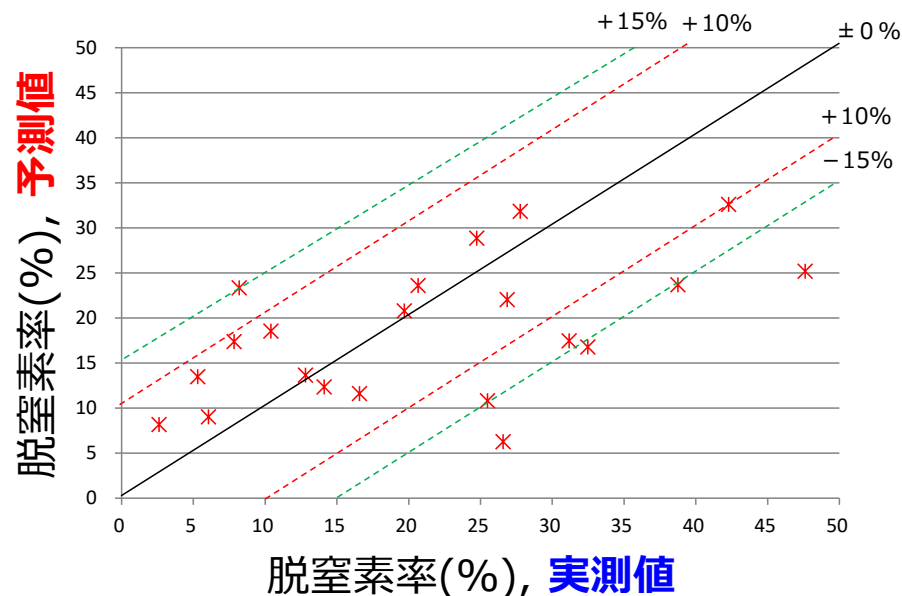
＜脱硫率＞

絶対誤差； **9.8%**（全21点平均）



＜脱窒素率＞

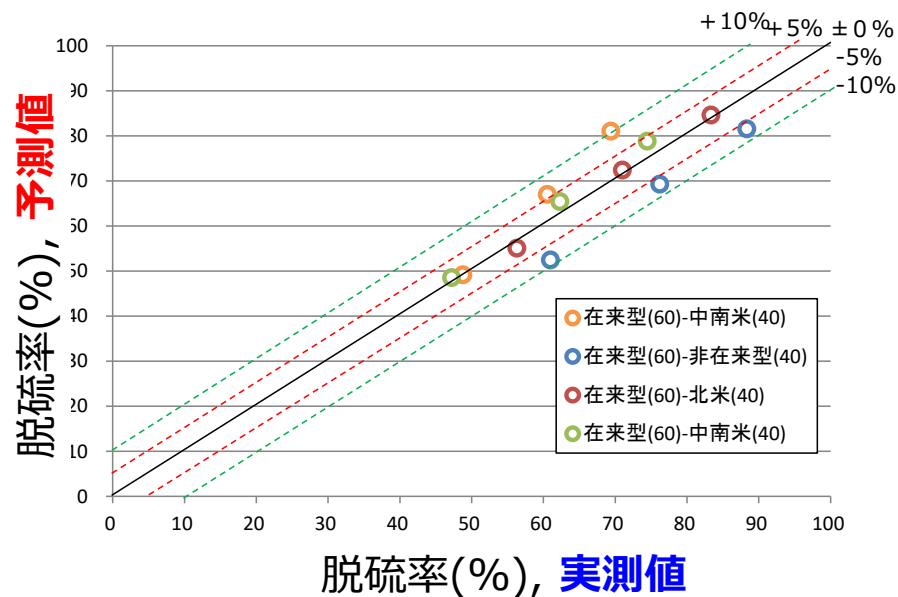
絶対誤差； **8.8%**（全21点平均）



予測値と実測値との平均絶対誤差は、脱硫率・脱窒素率ともに10%未満
(→ 超重質系ARでこの精度であれば、原油調達の可否判断に資するレベル)

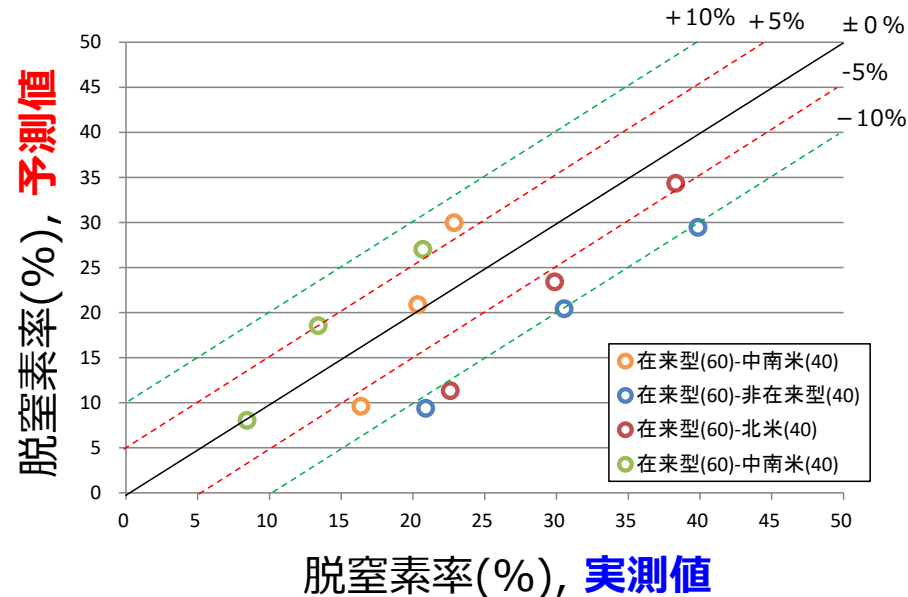
＜脱硫率＞

絶対誤差； **4.1%**（全12点平均）



＜脱窒素率＞

絶対誤差； **6.7%**（全12点平均）



在来型原油ARに、未利用原油ARを混合させた場合の反応性を予測
 ⇒ 単独ARと同様に10%未満の予測精度を確認
 ⇒ 混合ARに対しても、AR反応性予測が適用可能

	脱硫率	脱窒素率
原料AR 由来原油	オイルサンド、超重質～軽質 (API; 10未満～35程度)	
反応条件	RDS反応、350,370,390℃、13.5Mpa	
実測値との 絶対誤差	9～10% (7試料,21点の平均値)	

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。

以上