

2021年度 JPECフォーラム

RDS/RFCC全体最適化技術開発

2021年5月12日

ペトロリオミクス技術研究室

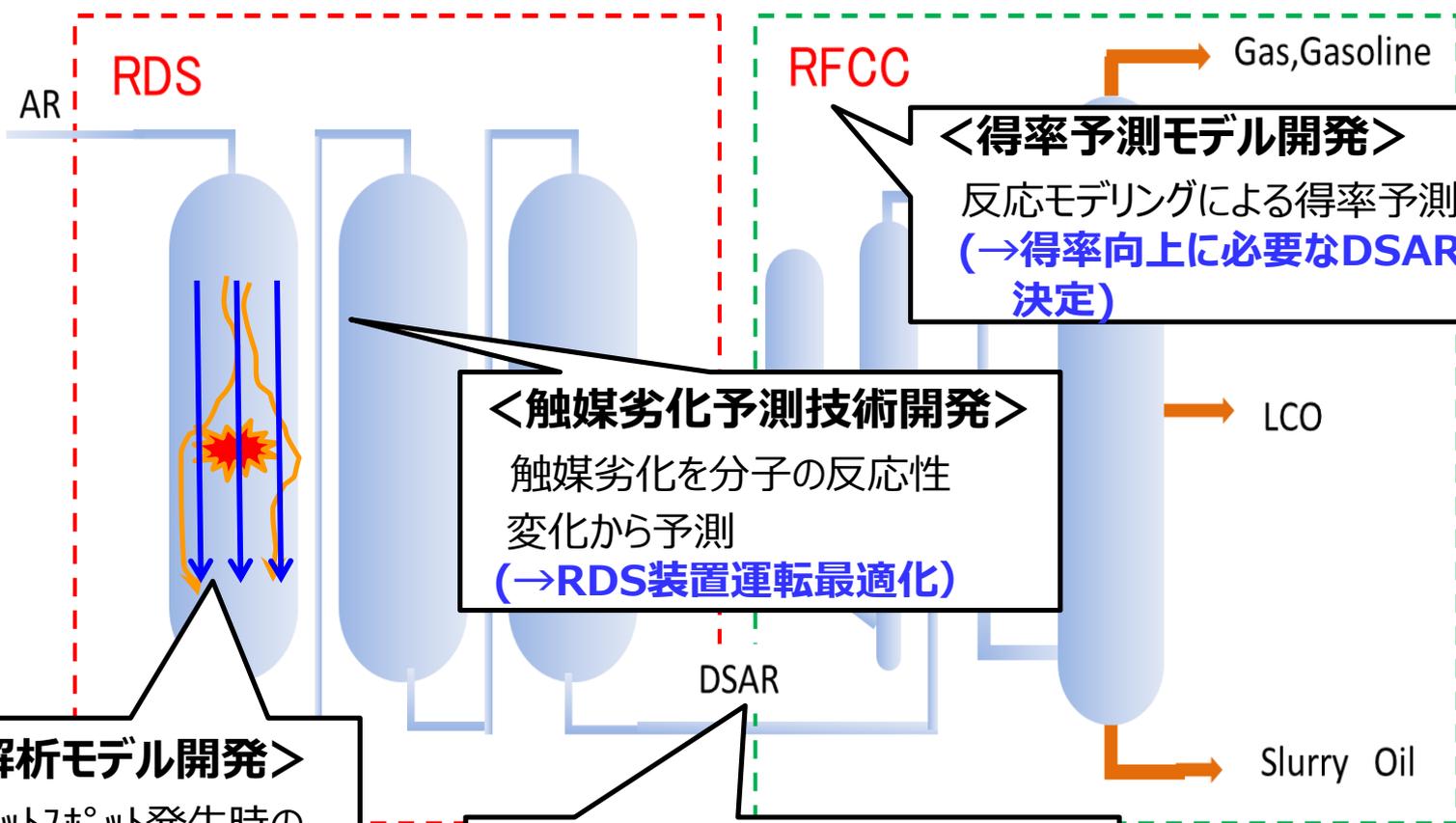
—禁無断転載・複製 ©社名またはJPEC 2021—

1. 技術開発の狙い
2. 技術開発成果の概要
 - ①RFCC得率予測モデル開発
 - ②RDS触媒設計技術開発
 - ③偏流解析モデル開発
 - ④RDS触媒劣化予測技術開発
3. RFCC得率予測とRDS触媒設計技術によるRDS/RFCC全体最適化

1. 技術開発の狙い
2. 技術開発成果の概要
 - ①RFCC得率予測モデル開発
 - ②RDS触媒設計技術開発
 - ③偏流解析モデル開発
 - ④RDS触媒劣化予測技術開発
3. RFCC得率予測とRDS触媒設計技術によるRDS/RFCC全体最適化

1. 技術開発の狙い

RDS/RFCCプロセスにより生み出される価値の最大化に
資する技術を構築・提供する



<偏流解析モデル開発>
偏流やホットスポット発生時の
現象を見える化
(→RDS装置運転安定化)

<触媒劣化予測技術開発>
触媒劣化を分子の反応性
変化から予測
(→RDS装置運転最適化)

<得率予測モデル開発>
反応モデリングによる得率予測
(→得率向上に必要なDSAR組成の
決定)

<RDS触媒設計技術開発>
分子レベルでの触媒設計手法構築
(→良好なDSAR組成の実現)

1. 技術開発の狙い

2. 技術成果開発の概要

①RFCC得率予測モデル開発

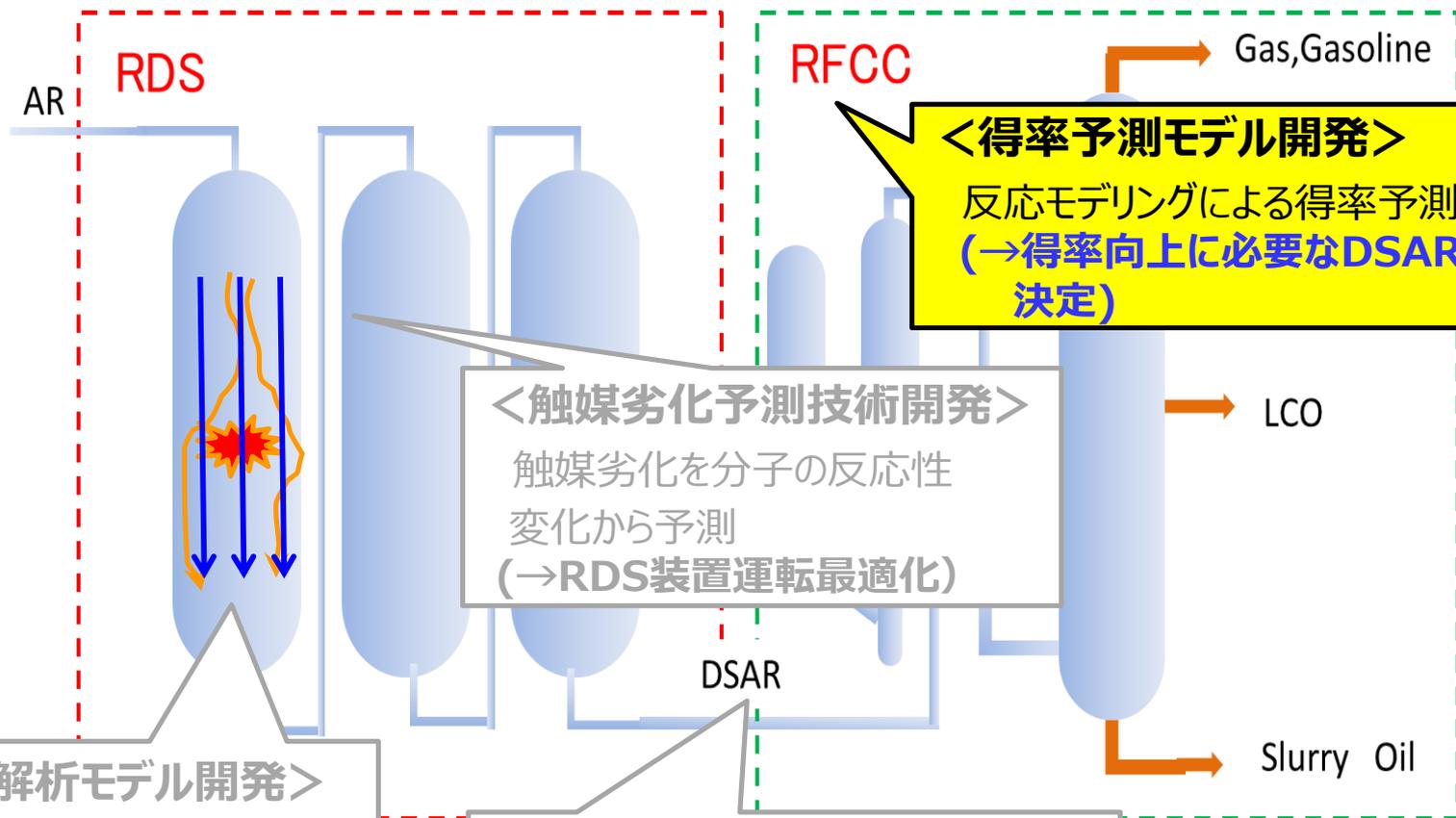
②RDS触媒設計技術開発

③偏流解析モデル開発

④RDS触媒劣化予測技術開発

3. RFCC得率予測とRDS触媒設計技術による RDS/RFCC全体最適化

2. 技術開発成果の概要 ①RFCC得率予測モデル開発



<得率予測モデル開発>
反応モデリングによる得率予測
(→得率向上に必要なDSAR組成の決定)

<触媒劣化予測技術開発>
触媒劣化を分子の反応性
変化から予測
(→RDS装置運転最適化)

<偏流解析モデル開発>
偏流やホットスポット発生時の
現象を見える化
(→RDS装置運転安定化)

<RDS触媒設計技術開発>
分子レベルでの触媒設計手法構築
(→良好なDSAR組成の実現)

(1)目標と5年間の成果

目標：RFCC得率予測モデルを開発し、得率向上に必要なDSAR組成の条件を求める。

5年間の成果：

(1)ペトロリオミクス技術を用いて、従来解析困難とされてきたRFCC反応の全体を解析し各種条件（原料油、反応温度、触媒／オイル、触媒性状、Ni量）に対応したRFCC得率予測モデルを開発した。

⇒Gas～HCO留分：±2.5wt%以内

生成油コーク量：±1wt%以内 で予測することが可能となった。

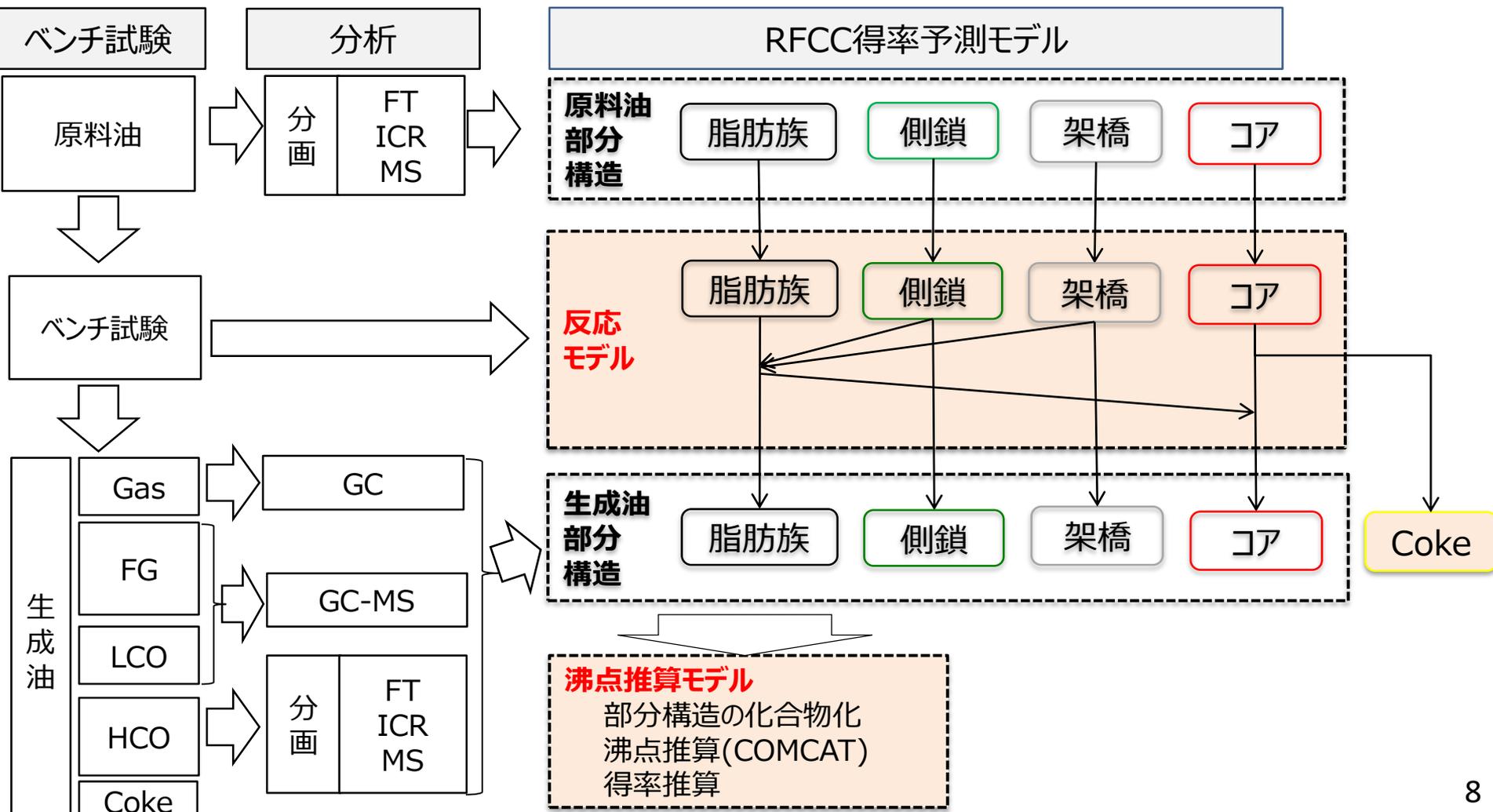
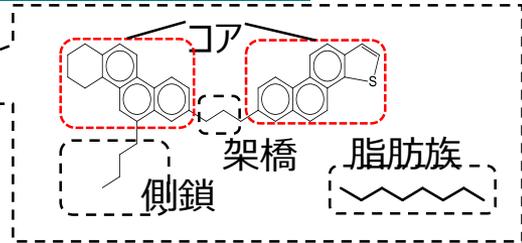
(2)得率予測モデルを用いてDSARに求める組成をRFCC側から考察し、得率向上のためのDSAR組成条件を得た。

⇒原料油中の多環コアを最大限低減・側鎖構造を可能な限り切断しない

2. 技術開発成果の概要 ①RFCC得率予測モデル開発

(2)RFCC得率予測モデル開発の概要

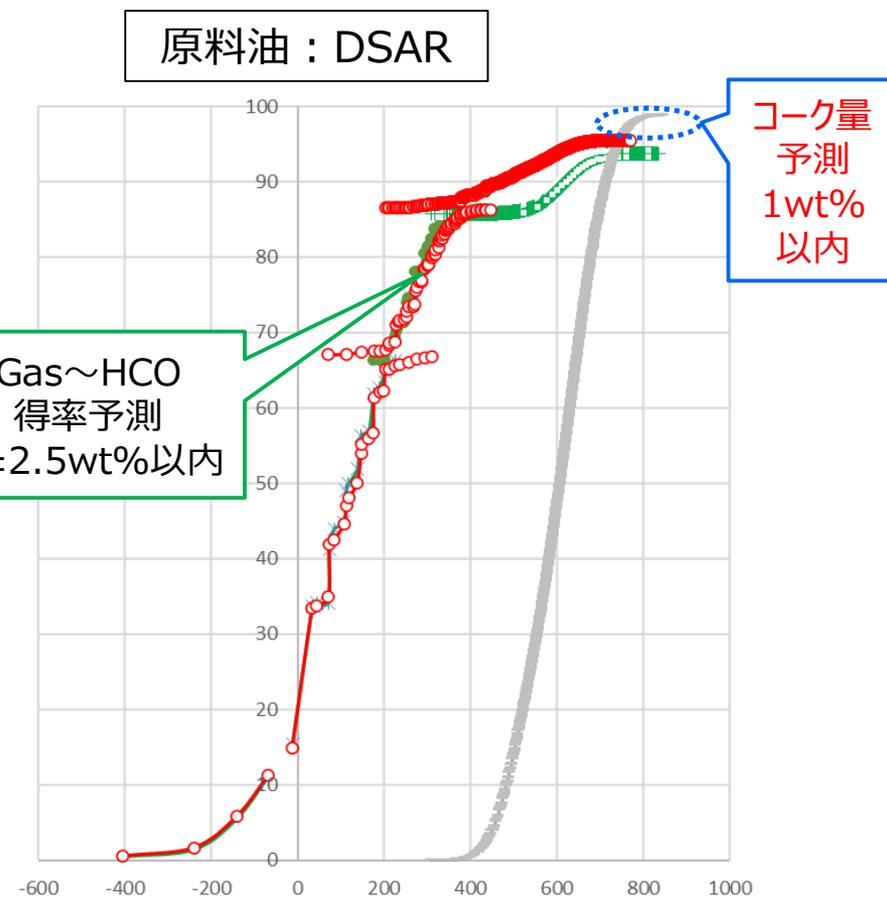
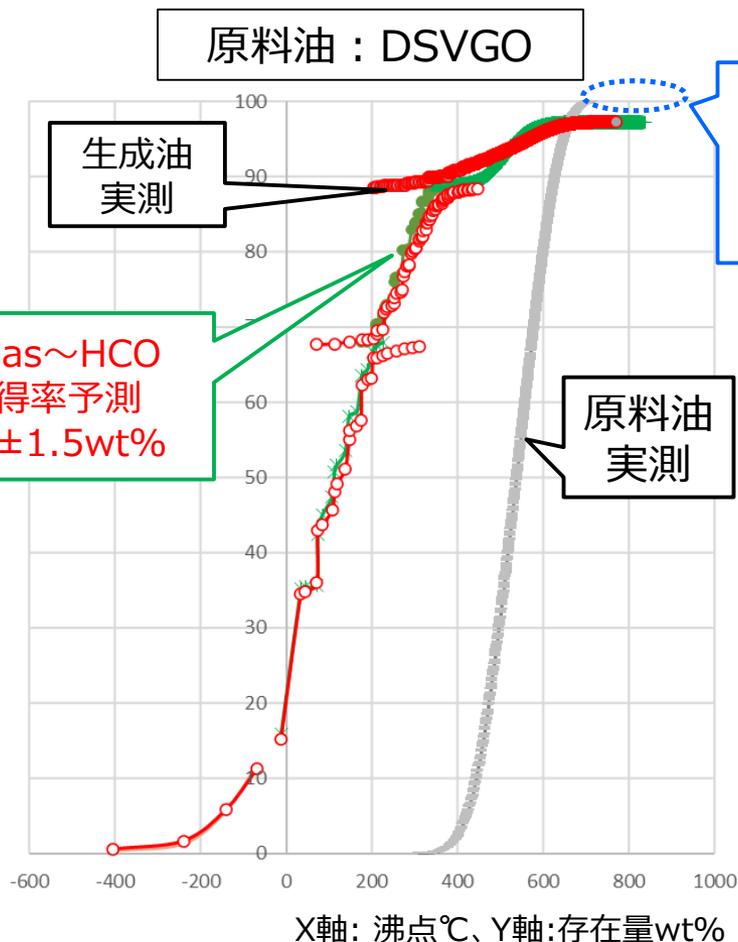
- 反応モデル：各種条件に対応した部分構造ごとの存在量を推算
- 沸点推算モデル：任意温度で得率予測可能な蒸留曲線を作成



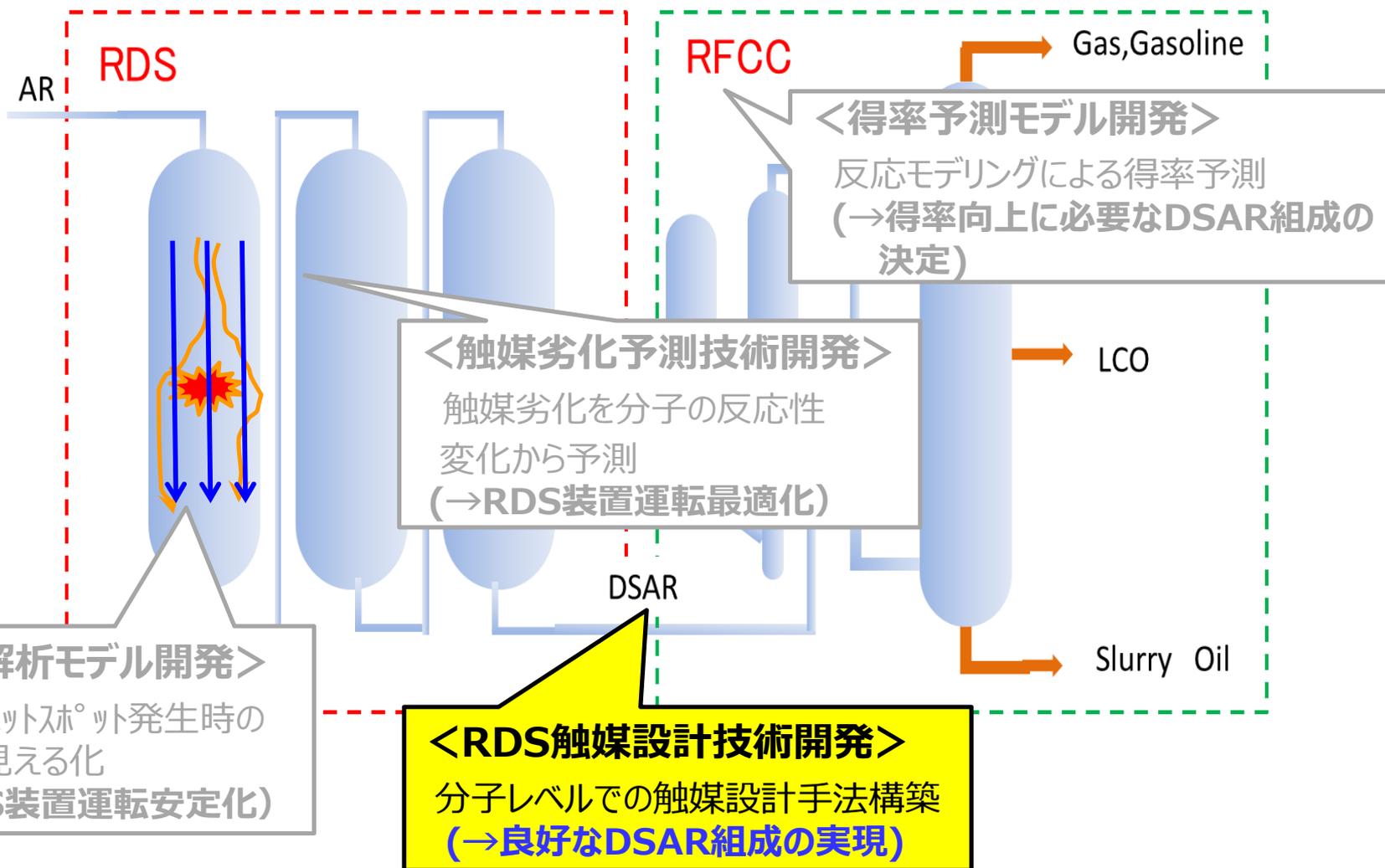
2. 技術開発成果の概要 ①RFCC得率予測モデル開発

(3) 沸点推算モデルの開発

- 反応モデルで推定した各留分の部分構造を合成し、各化合物にJPEC物性システムから推測した沸点を割り付けることで、留分得率を精度良く予測する沸点推算モデルを開発した。



2. 技術開発成果の概要 ②RDS触媒設計技術開発



(1)目標と5年間の成果

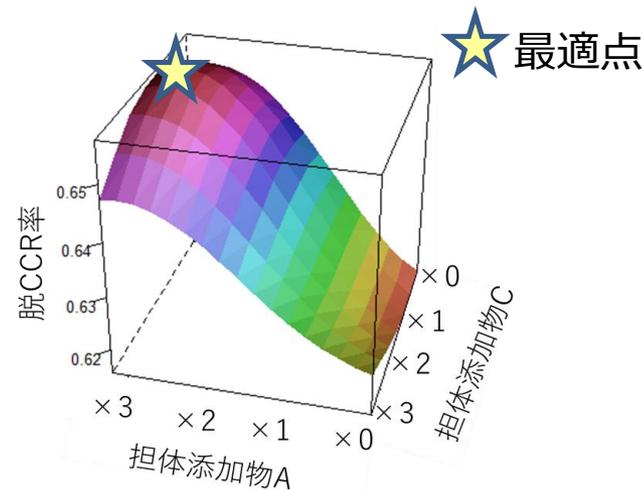
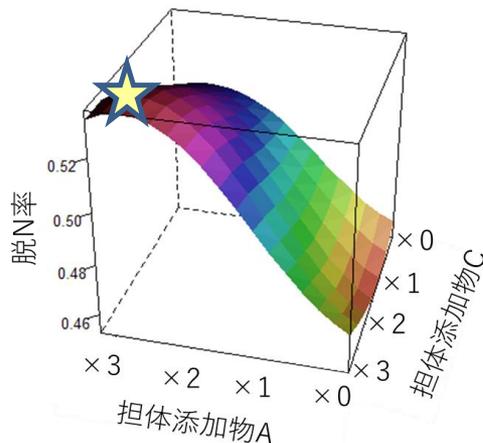
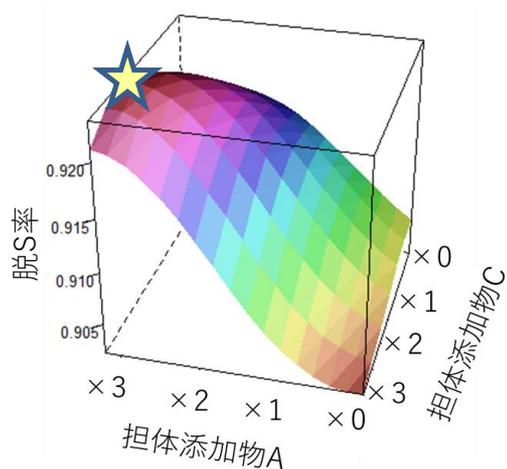
目標：RDS反応(脱S・脱N・脱CCR)に対し、触媒システムの「どの反応パフォーマンス」は「どうやれば」向上させられるかを具体化し、RFCC得率を向上させるDSAR組成を実現する触媒の設計技術を開発する。

5年間の成果：

- (a)ペトリオミクス技術と統計的解析手法(サポートベクターマシン、SVM)を組み合わせることにより、脱S・脱N・脱CCR性能の各々を最大化できる触媒設計技術を開発した。
- (b)(a)で開発した技術を用いて、RFCC得率予測モデル開発の検討で見出されたRFCC得率向上に適したDSARを得られる触媒条件を見出し、その設計技術を開発した。

(2)触媒設計技術の開発

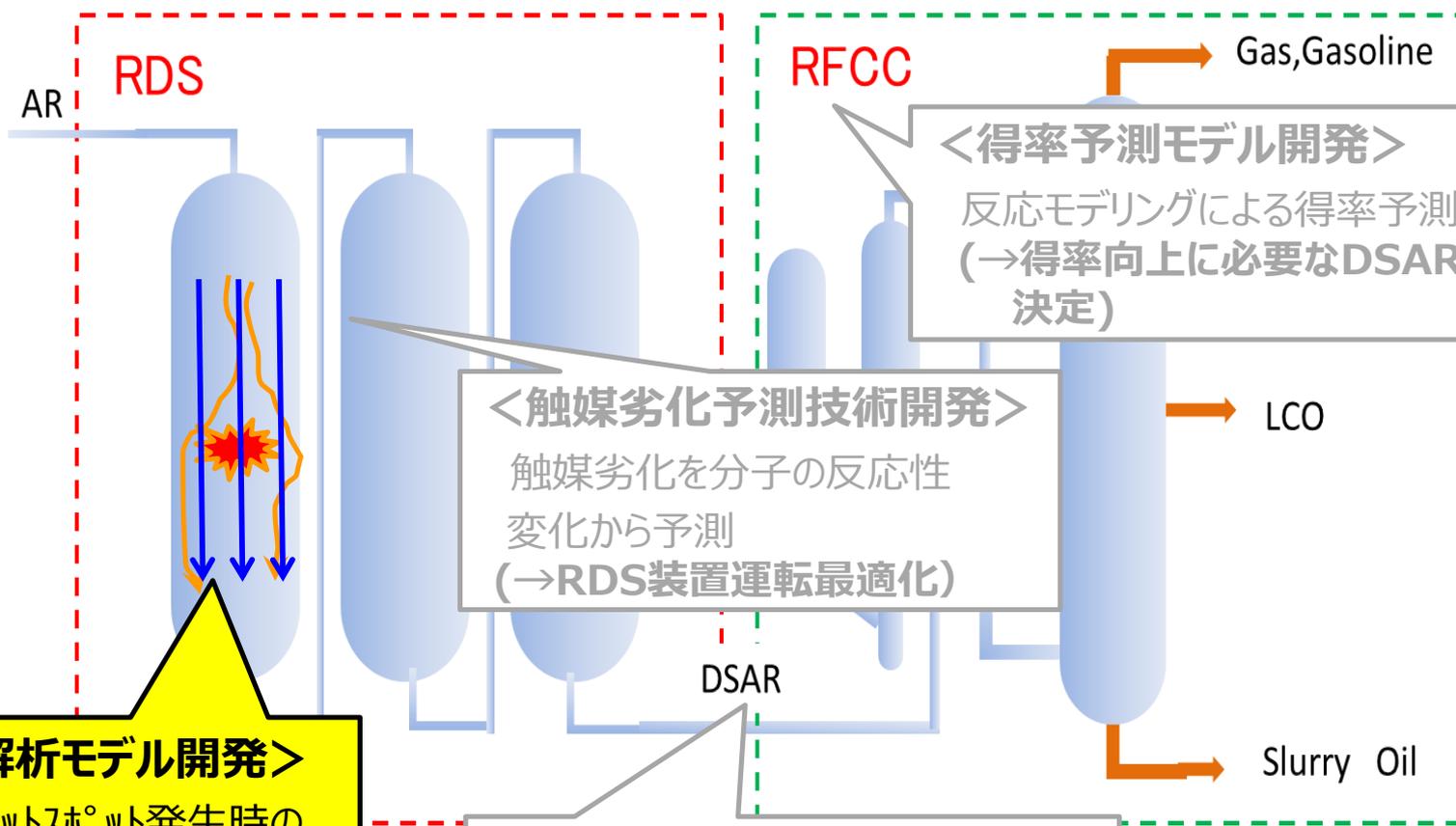
➤ 詳細構造解析とSVMを組み合わせることにより、求める脱S・脱N・脱CCR性能を実現する触媒設計技術を開発した。



脱S・脱N・脱CCR性能が最大となる触媒組成

	担体添加物A	担体添加物B	担体添加物C	Co/(Ni+Co)
脱S率最大	Base×3	0	Base×2	0.66
脱N率最大	Base×2.8	Base×2.75	Base×3	0.14
脱CCR率最大	Base×2.8	Base×1.25	Base×1	0.78

➤ RFCC得率向上に適したDSARを得るために、多環コアを低減しかつ側鎖構造を可能な限り切断しないRDS触媒設計できる技術を開発した。(後述)



<偏流解析モデル開発>
偏流やホットスポット発生時の現象を見える化
(→RDS装置運転安定化)

<触媒劣化予測技術開発>
触媒劣化を分子の反応性変化から予測
(→RDS装置運転最適化)

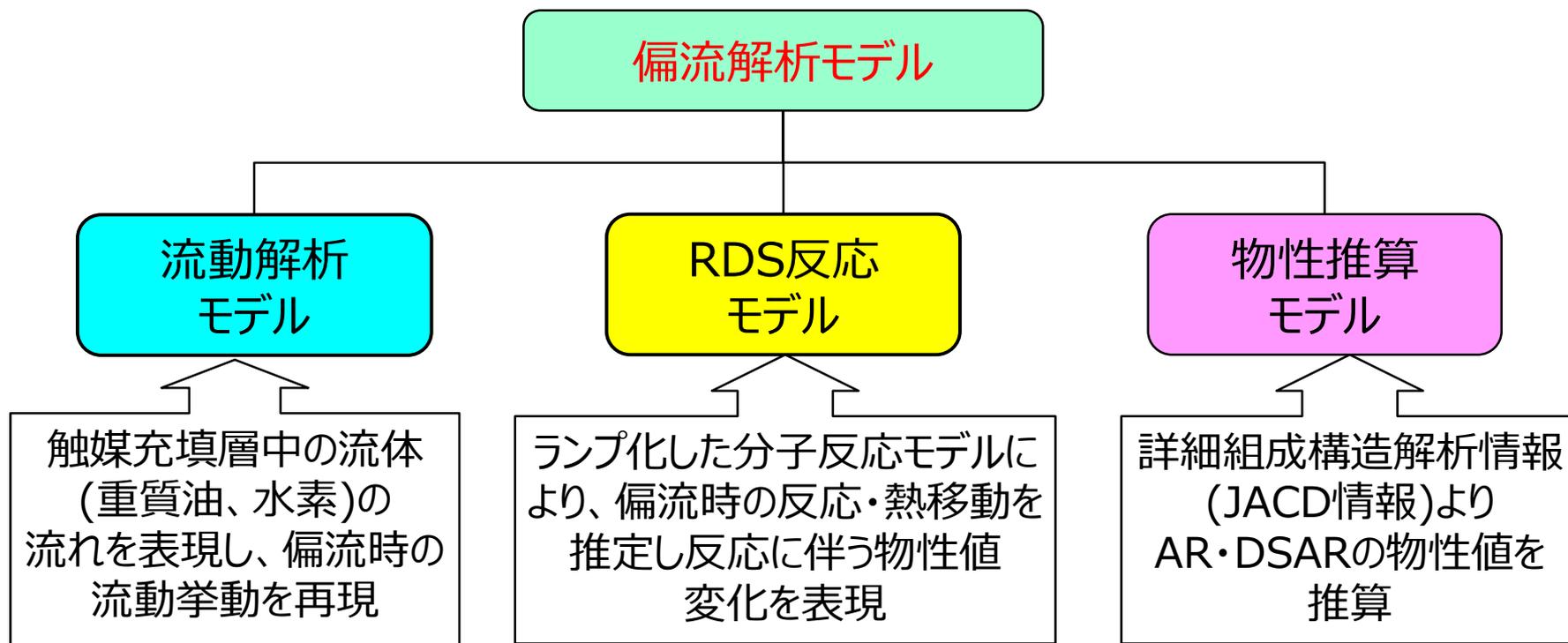
<得率予測モデル開発>
反応モデリングによる得率予測
(→得率向上に必要なDSAR組成の決定)

<RDS触媒設計技術開発>
分子レベルでの触媒設計手法構築
(→良好なDSAR組成の実現)

(1)目標と5年間の成果

目標 : 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。

5年間の成果 : 流動解析・RDS反応・物性推算の3モデルから成る偏流解析モデルを開発し、実装置における偏流発生時の挙動を再現することが可能となった。

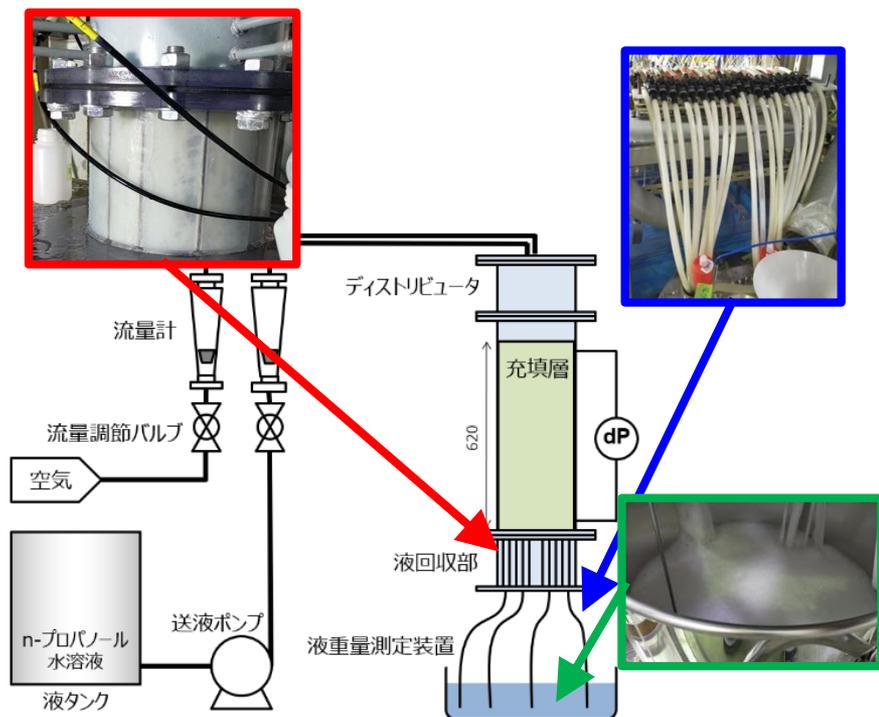


(2) 偏流解析モデルの成果

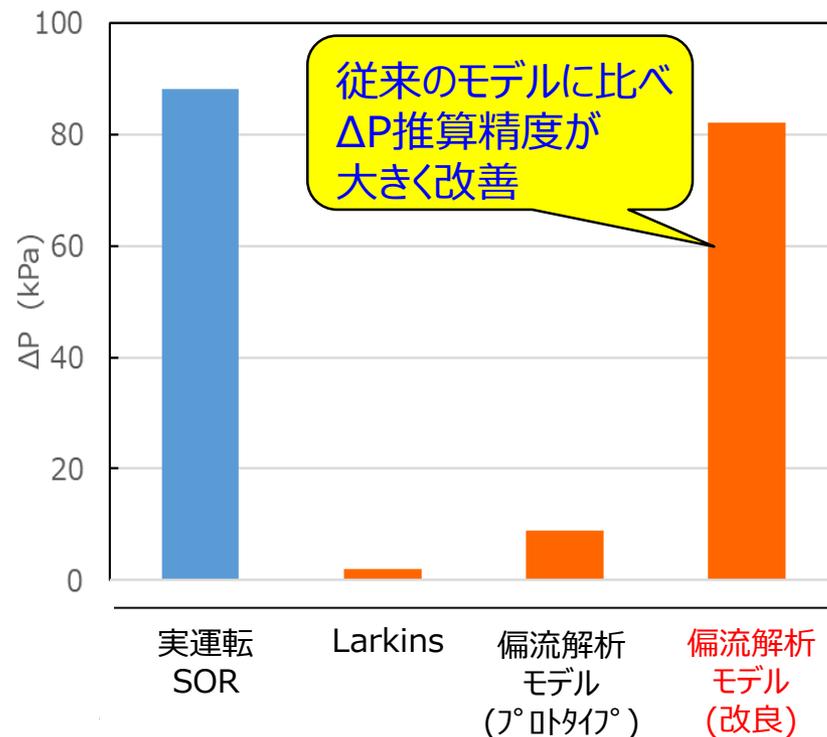
- フォーミング発生やソフトコーク生成といった新しい概念を導入することにより、これまでのシミュレーション技術では再現できなかった偏流時の挙動を精度良く表現することが可能となった

⇒装置の偏流現象を解析可能なモデルを開発できた。

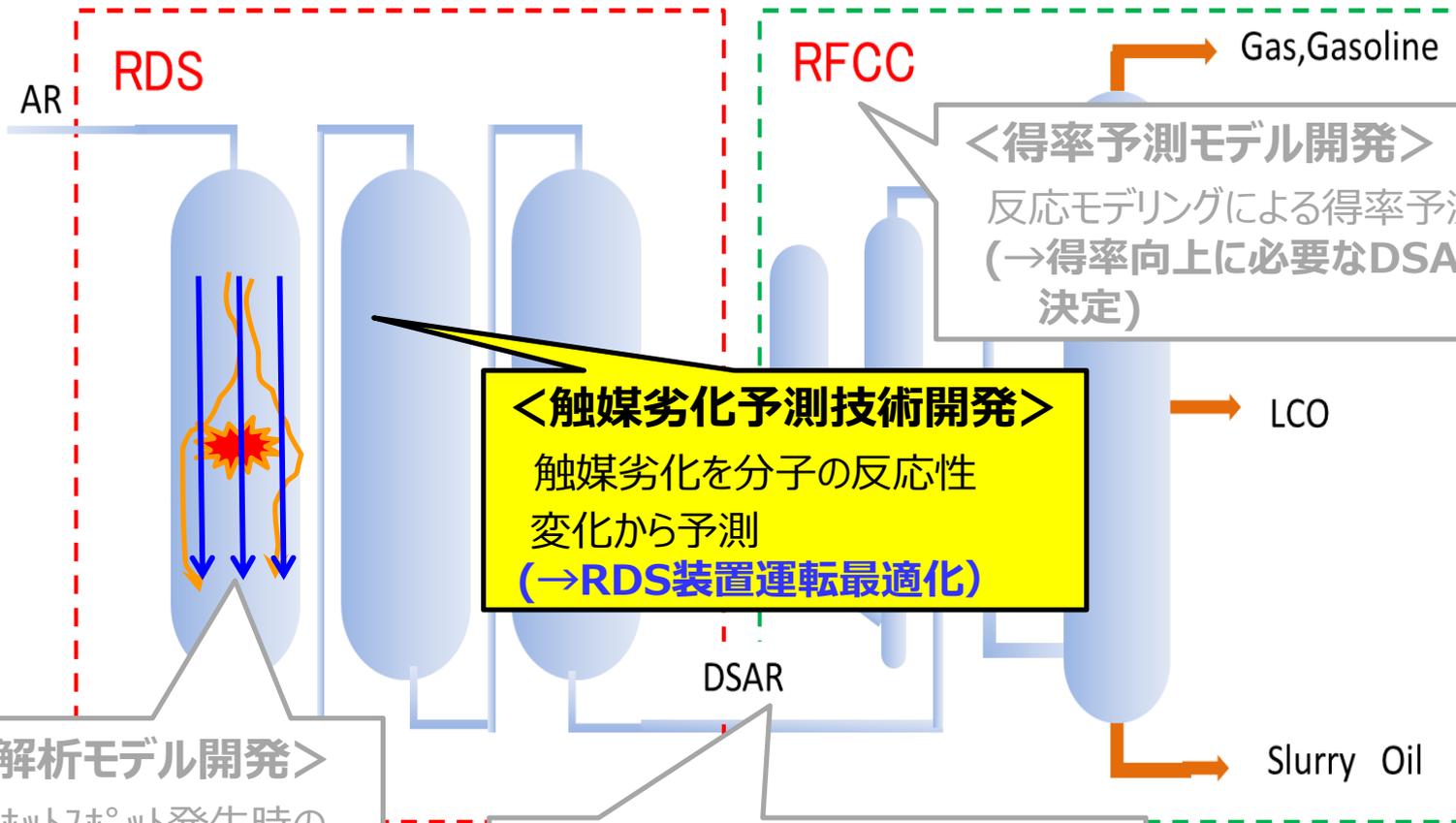
【フォーミングを導入した解析例】



コールド試験装置におけるフォーミング



ΔPの実運転と推算値の比較



<偏流解析モデル開発>
偏流やホットスポット発生時の現象を見える化
(→RDS装置運転安定化)

<触媒劣化予測技術開発>
触媒劣化を分子の反応性変化から予測
(→RDS装置運転最適化)

<得率予測モデル開発>
反応モデリングによる得率予測
(→得率向上に必要なDSAR組成の決定)

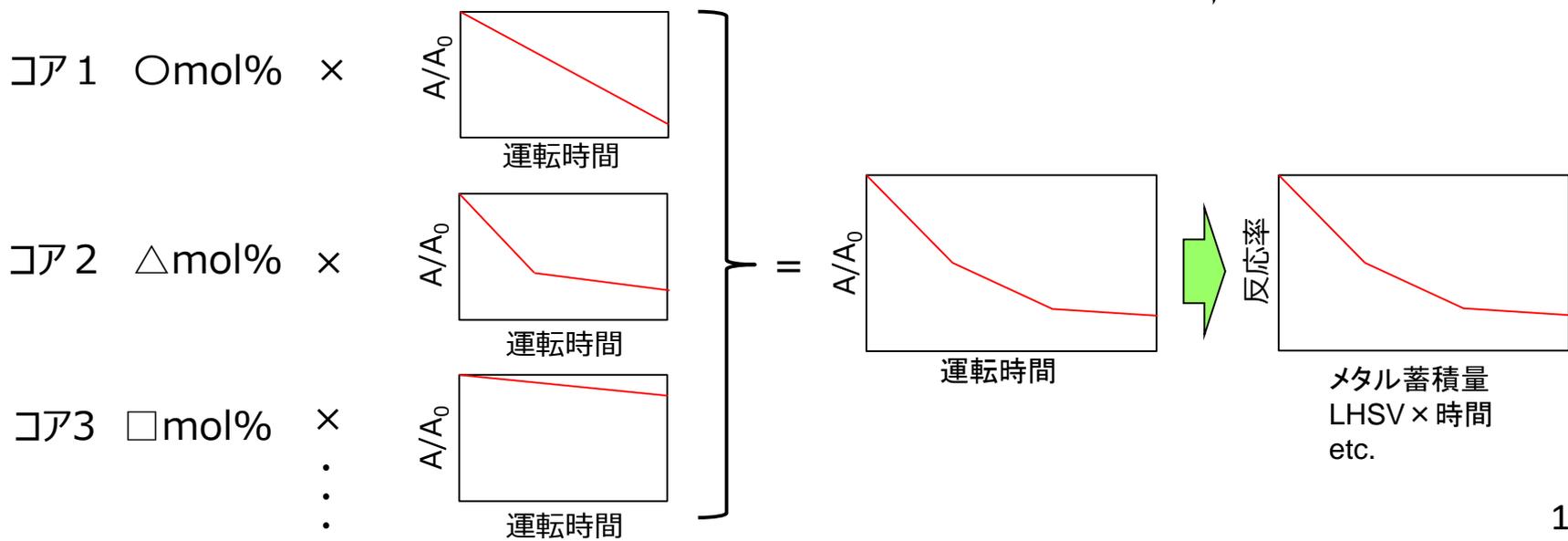
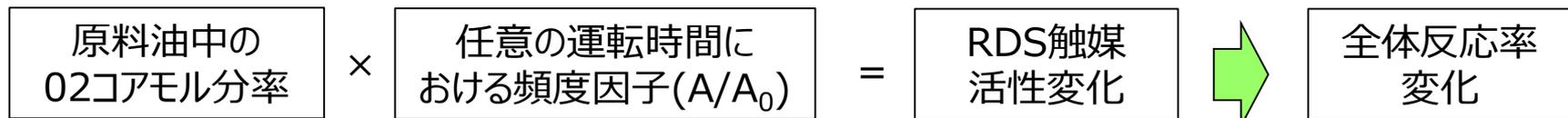
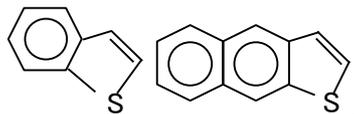
<RDS触媒設計技術開発>
分子レベルでの触媒設計手法構築
(→良好なDSAR組成の実現)

(1)目標と5年間の成果

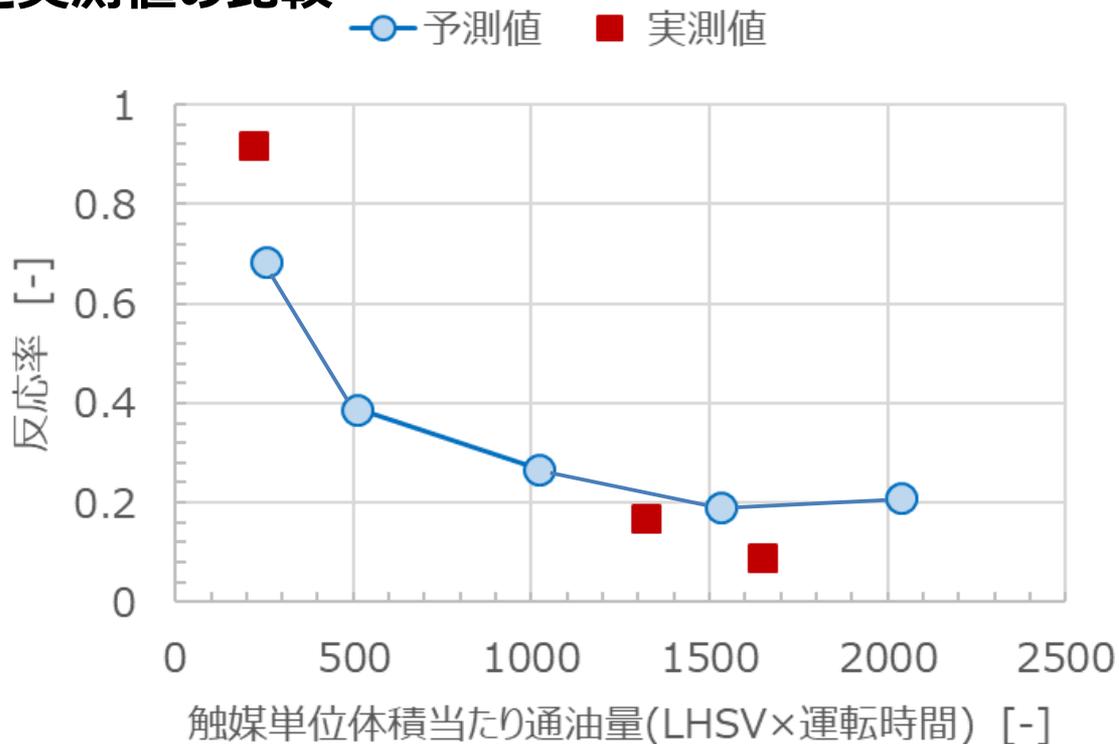
目標 : ペトリオミクス技術を用い、触媒劣化を分子の反応性変化から予測する技術を開発する。

5年間の成果 : ・触媒劣化度を最もよく表す化合物として硫黄化合物(O2コア)を抽出。
 ・各コアのモル分率と反応性変化から、RDS触媒の劣化度(硫黄化合物全体の反応率の変化)を予測できる技術を開発できた。

【O2コアの例】



(2) 予測結果と実測値の比較



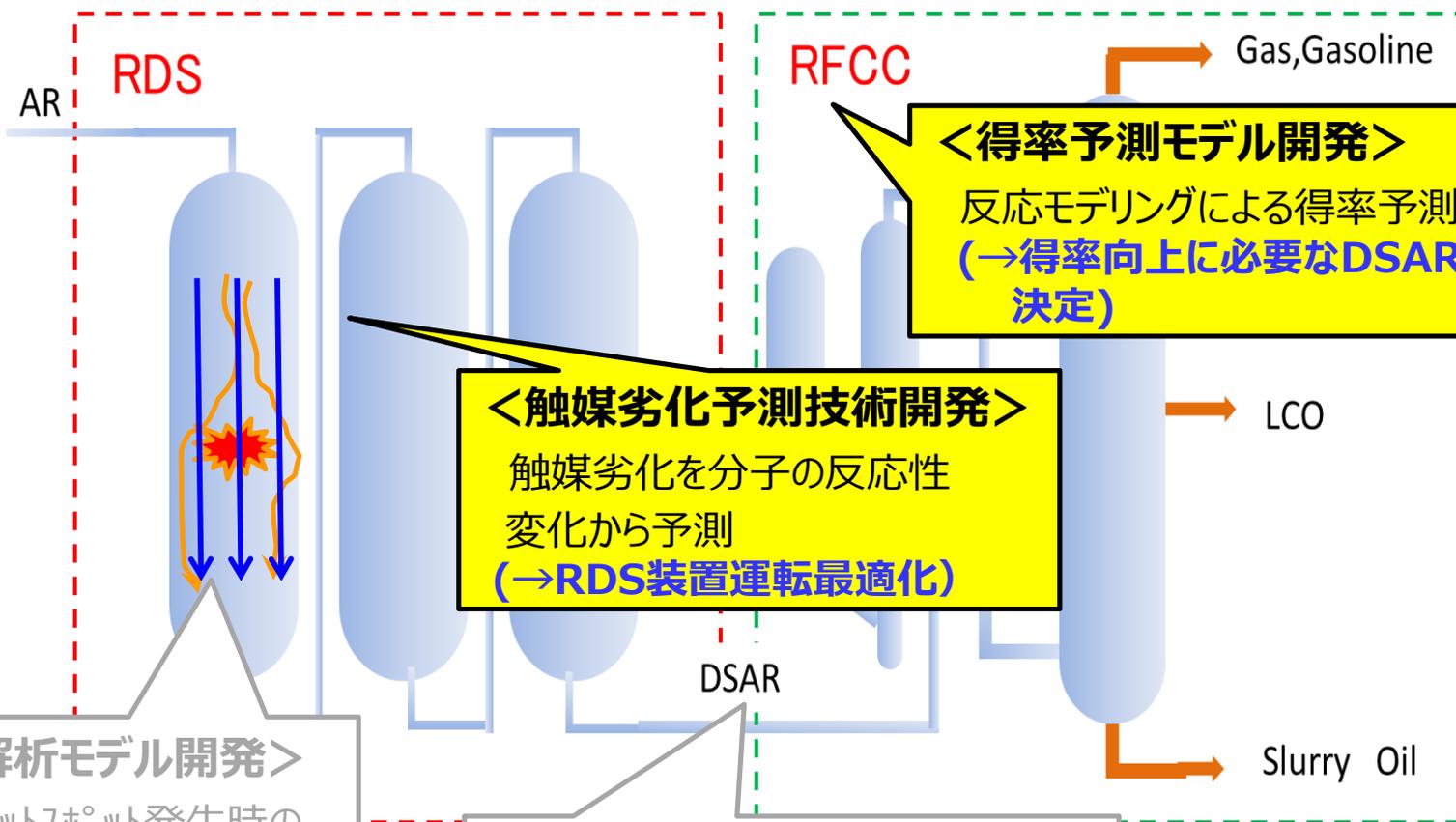
- 反応試験を行うことなく原料油の詳細構造から触媒の劣化度を予測できる技術を開発できた。
- 時間軸の代わりに触媒単位体積当たりの通油量を用いることで、異なるRDS装置にも適用できることが確認できた。
- 本技術は硫黄化合物以外にも適用可能であり、同じアプローチを他の化合物にも適用して劣化に伴うRFCC原料油の組成変化を予測する技術を開発することによって、RDS装置運転最適化に貢献出来ると考える。

1. 技術開発の狙い
2. 技術開発成果の概要
 - ①RFCC得率予測モデル開発
 - ②RDS触媒設計技術開発
 - ③偏流解析モデル開発
 - ④RDS触媒劣化予測技術開発
3. RFCC得率予測とRDS触媒設計技術によるRDS/RFCC全体最適化

3. RDS/RFCC全体最適化

➤ RFCC得率予測モデルより最適なDSARの条件を求め、それを得るための触媒設計技術を開発した。

⇒RDS/RFCC全体最適化に資する技術を開発できた。



<偏流解析モデル開発>
偏流やホットスポット発生時の現象を見える化
(→RDS装置運転安定化)

<触媒劣化予測技術開発>
触媒劣化を分子の反応性変化から予測
(→RDS装置運転最適化)

<得率予測モデル開発>
反応モデリングによる得率予測
(→得率向上に必要なDSAR組成の決定)

<RDS触媒設計技術開発>
分子レベルでの触媒設計手法構築
(→良好なDSAR組成の実現)

① RFCC反応機構のイメージ

- 従来解析困難とされてきた側鎖分解反応(←) 、重質コアの挙動(←)をモデル化した。
- コアのうちアロマ環は反応せず、ナフテン環が開環し各留分が生成することが分かった。
- 側鎖を分解するとGas～FG留分 (オレフィン) が生成し、付加価値が向上することが分かった。

原料油DSARの例 (反応温度520℃、C/O=5)

		生成油					原料
		Gas LPG	FG	LCO	HCO	Coke	
部分構造	脂肪族	5	4	0~1	0~1		10
		10	30	0~1	0~1		
	側鎖		5	3	2		60
	架橋				0~1		0~1
	コア (1-5~7環)		10	10	5		30
	コア (5~7環+)					5	

※ 数字は存在量,wt%

早い分解反応

境界コア環数
数が変化

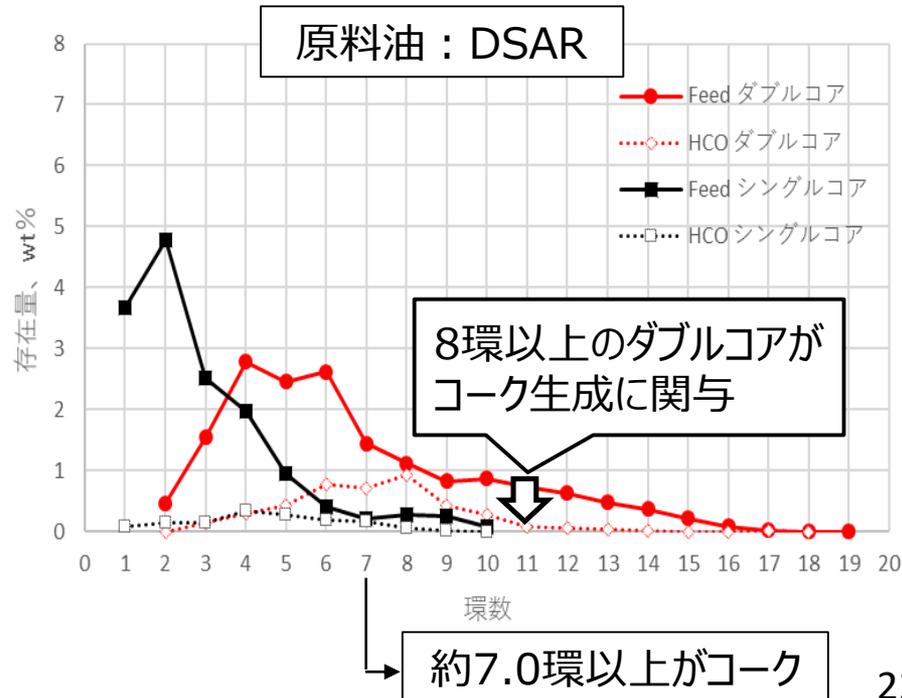
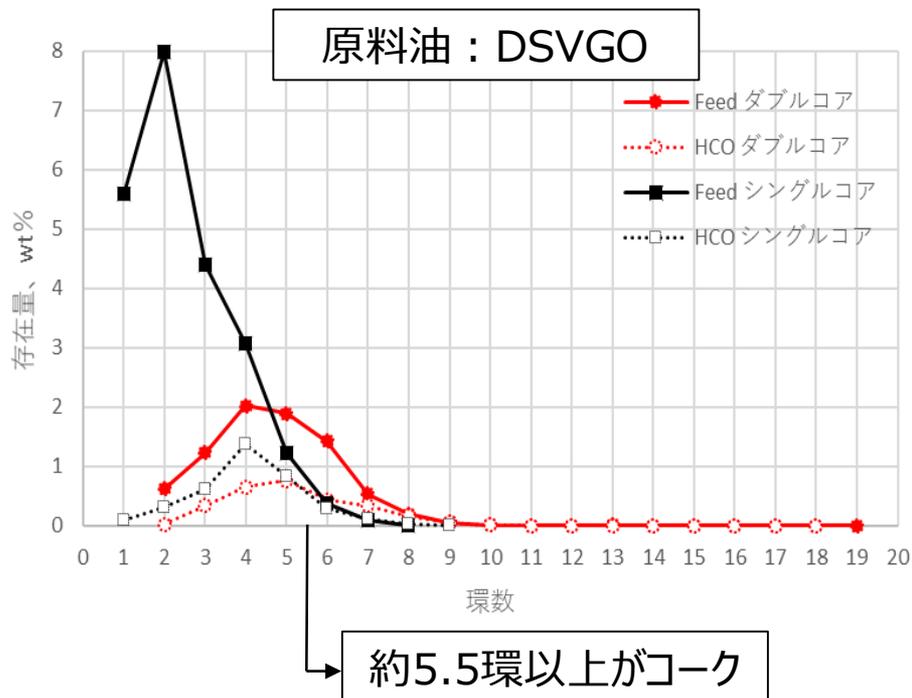
3. RDS/RFCC全体最適化

② シングル／ダブルコアの各環数挙動とコーク生成の解析

➤ ペトリオミクス技術により、部分構造を用いてコーク移行反応を解析した結果、原料油などの各種条件で挙動が変化することが分かった。

原料影響(反応温度520℃、C/O=5)

	DSVGO	DSAR
密度(g/cm ³)	0.905	0.930
残留炭素分(wt%)	0.4	5.3
生成油コーク量 (wt%)	2.2	5.7



③ 良好なDSAR組成の検討

- 開発したRFCC得率予測モデルを用いて、得率向上に必要なDSAR組成の条件を得た。

各部分構造のRFCC反応機構解明

(→ : 得率向上のためにDSARに求める組成)

➤ コア :

アロマ環は未反応、ナフテン環が開環

→ RDS装置側では、可能な限りアロマ環を水素化させることでRFCC生成油得率が向上

ダブル+シングルコアでは、5～7環がコーク生成に寄与

→ 多環コアを低減することでコーク生成量を抑制

➤ 側鎖 :

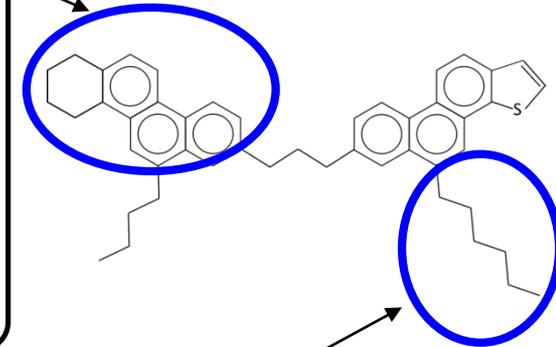
原料油中の存在量は約60%

ほぼ切断され、Gas~FG留分に移行

→ 側鎖切断しないことでRFCC生成油得率を向上

➤ 脂肪族 :

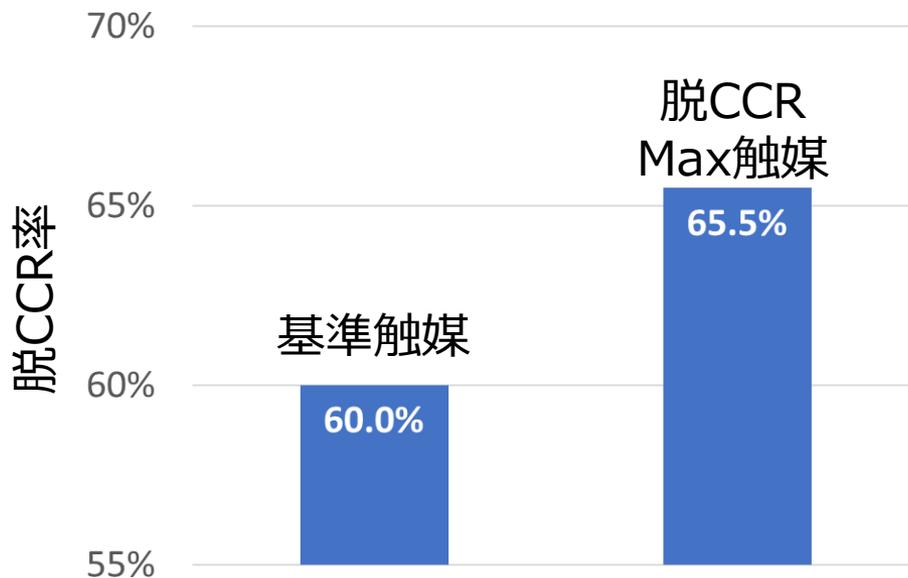
原料油の存在量は少ないものの、切断され、Gas~FG留分に移行



- これらの条件を満たすことができる低CCRのDASRを実現する触媒設計について検討を行った。

④ 高脱CCR能を示す触媒組成の推定(反応試験)

- 反応試験により、基準触媒（添加物A, B, C=0かつ助触媒はCoのみ）に対し最も脱CCR性能に優れた触媒の大まかな組成を得た。



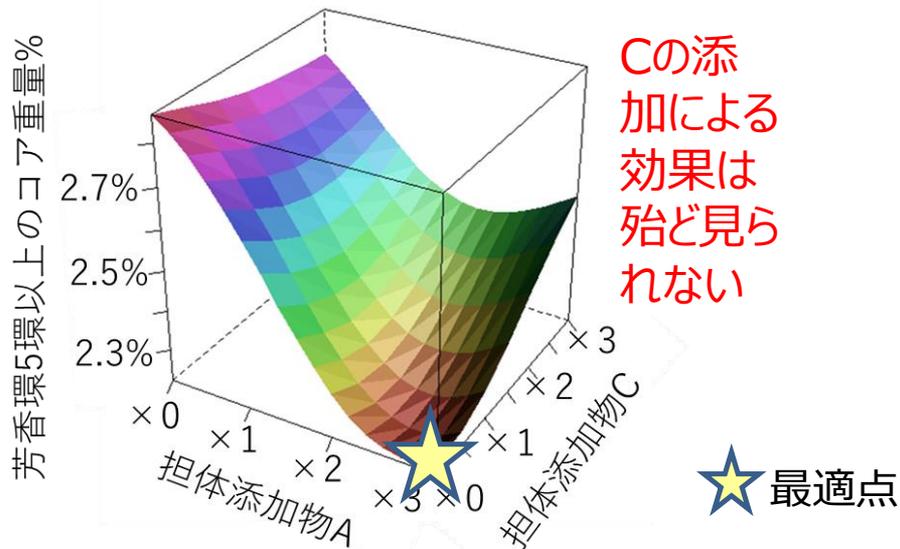
Cat. No.	担体添加物量			助触媒比
	A	B	C	Co/(Ni+Co) (mol比)
JC-071(基準触媒)	0	0	0	1
JC-084	Base×3	Base×2	Base	1

- RFCC原料としては多環芳香族低減による脱CCRが望ましいことから、最適な触媒条件を得るための解析を行った。

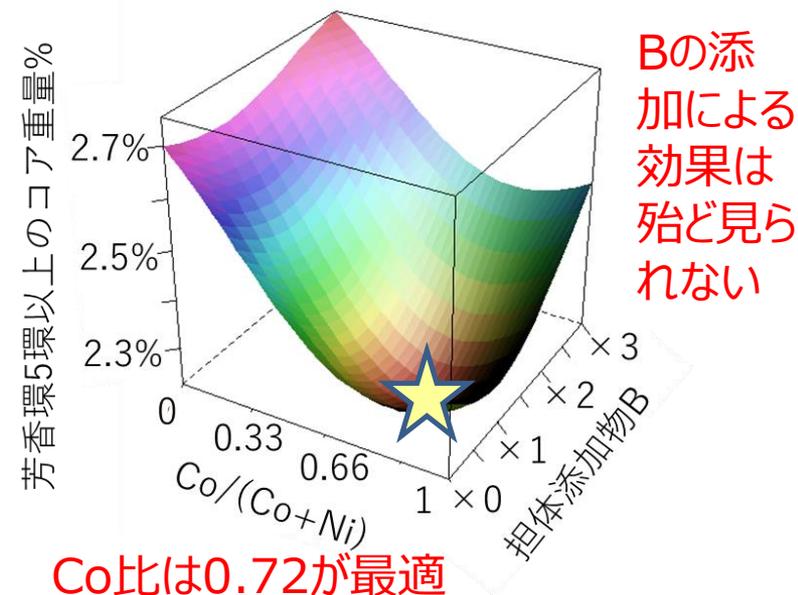
⑤多環芳香族(5環以上)低減触媒の組成推定

- 詳細組成構造解析結果に基づき、SVMを用いて多環芳香族を最も低減できる触媒の組成を検討した結果、下表の組成の時に最小となると推定された。

担体添加物A	担体添加物B	担体添加物C	Co/(Ni+Co)
Base×2.6	Base×1	Base×0.5	0.72



Aは多環芳香族低減に効果大



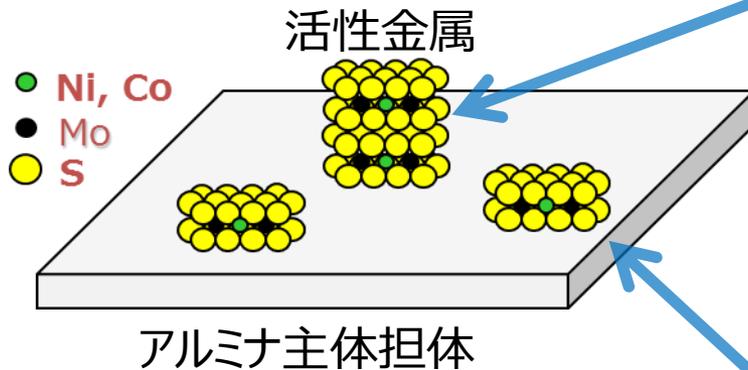
Co比は0.72が最適

- 担体添加物は、Aの増量が多環芳香族低減に効果大
- 助触媒は、Co比が高い方が多環芳香族コア量を低減

⑥多環芳香族低減理由の推定

- 多環芳香族低減に効果のある触媒の組成とその組み合わせについて、低減の理由を以下のように考察した。

【多環芳香族低減触媒のイメージ】



②助触媒

Niは強い水素化能を示し、水素化しやすい低環数コアを減少させる一方、逆反応である脱水素も促進して多環芳香族を生成させる

⇒水素化能がマイルドなCoを主体とすることで、多環芳香族量を低減できる
また、水素化による側鎖切断も抑制される

①担体添加物

活性金属の分散性が向上するAを用いた触媒で、水素化能が高まりコア量と多環芳香族の両方が大きく低減

- 担体添加物Aと、Co主体の助触媒比とした活性金属を組み合わせることで、多環芳香族が低減し、側鎖切断も抑制されると考察

RFCC原料として好適な低CCRのDSARを実現する触媒設計技術を確立した

⑦RFCC得率向上への寄与

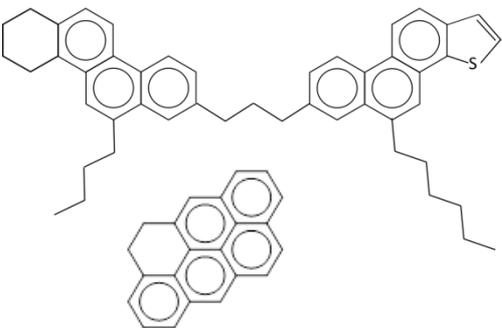
- 本技術により設計した多環芳香族減少タイプの触媒を用いることにより、RFCC側から求められるDSAR組成を実現し、RFCC得率の向上が期待できる。

RDS側で可能な限りアロマ環を水素化させることでRFCC生成油得率が向上

側鎖切断しないことでRFCC生成油得率を向上

基準触媒

生成油イメージ



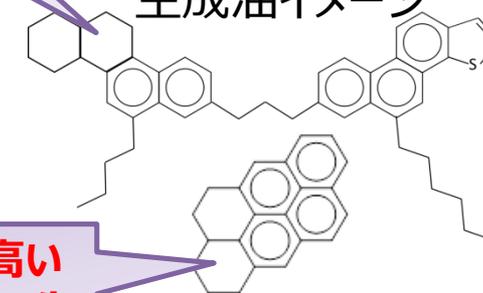
芳香環水素化能が高く、芳香環数が低減

助触媒Co

担体添加物A

②多環芳香族減少タイプ

生成油イメージ



ナフテン環の開環や側鎖切断などの水素化分解能は低い

多環コアへの水素化能が高い or 脱水素による多環コアの生成が進行しにくい

多環コアを低減することでコーク生成量を抑制

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。