

2021年度 JPECフォーラム

成分間での水素授受を考慮した
RFCC反応モデルの構築

2021年5月12日

信州大学
嶋田五百里

重質油転換プロセス

2

重質油

残油水素化脱硫
(RDS)

残油流動接触分解
(RFCC)

飽和環の開環
架橋・側鎖の分解

Gasoline

芳香環水素化

LCO・HCO

多環芳香族炭化水素 (PAH)

架橋

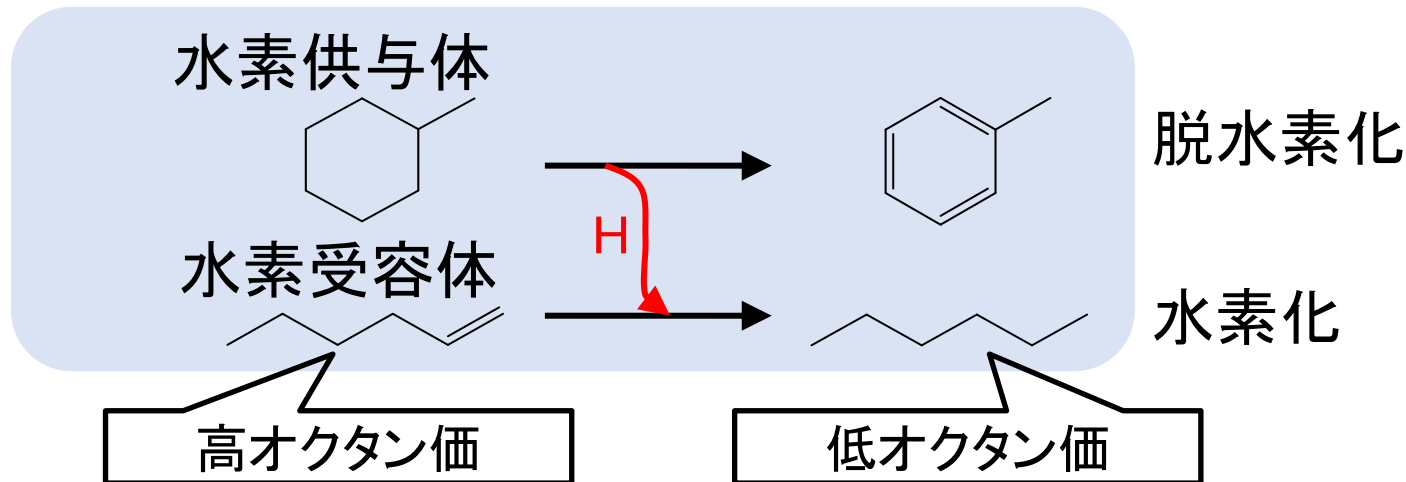
側鎖

- ✓ 多環芳香族の分解には水素化が必要
- ✓ RDSでの多環芳香族水素化は不完全
- ✓ 非水素雰囲気下であるRFCCでの多環芳香族生成 (LCO・HCO)

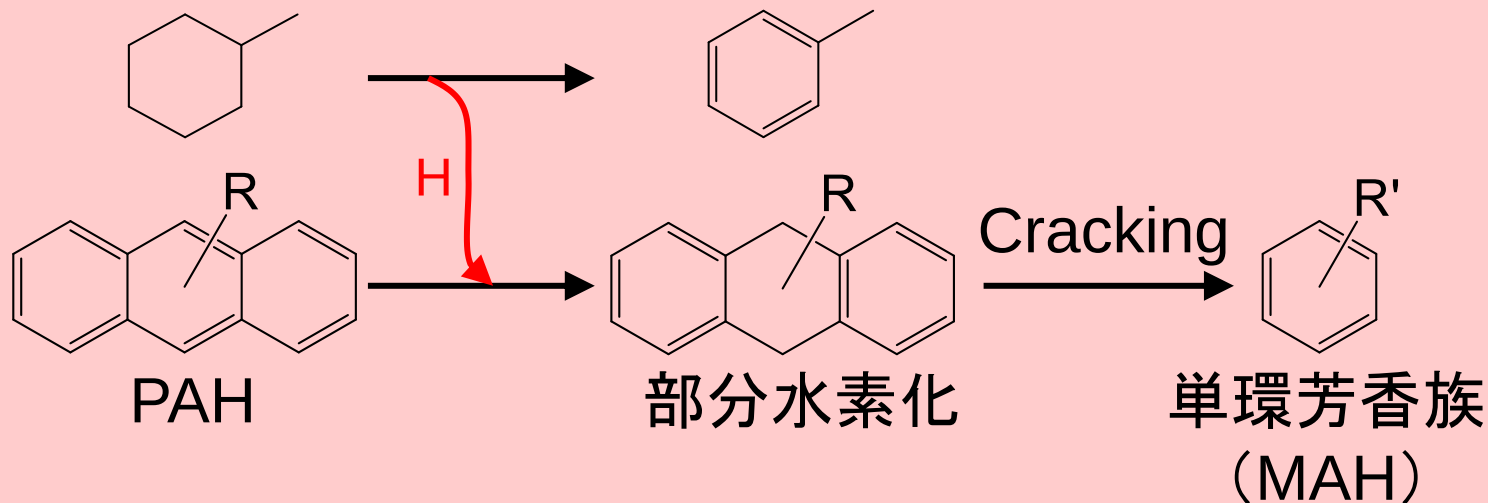
RFCCでの多環芳香族の直接分解 → 重質油の効率的な利用

RFCCプロセスで進行する水素移行反応

3



※従来のFCC触媒設計では水素移行反応を抑制



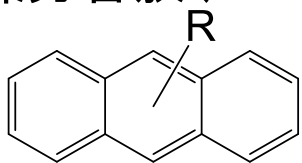
非水素雰囲気下での多環芳香族の接触分解??

多環芳香族と水素供与体の混合接触分解

4

3環芳香族 (3-PAH)

Pujro *et al.*, *Energy Fuels*, **29**, 1543 (2015).

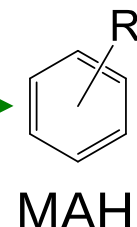
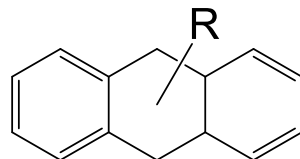


単独反応
FCC平衡触媒

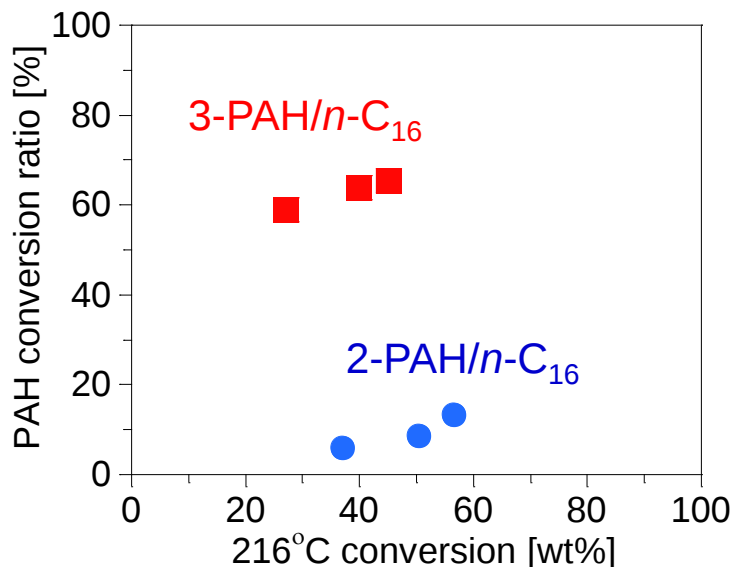
Conversion < 20%

混合接触分解

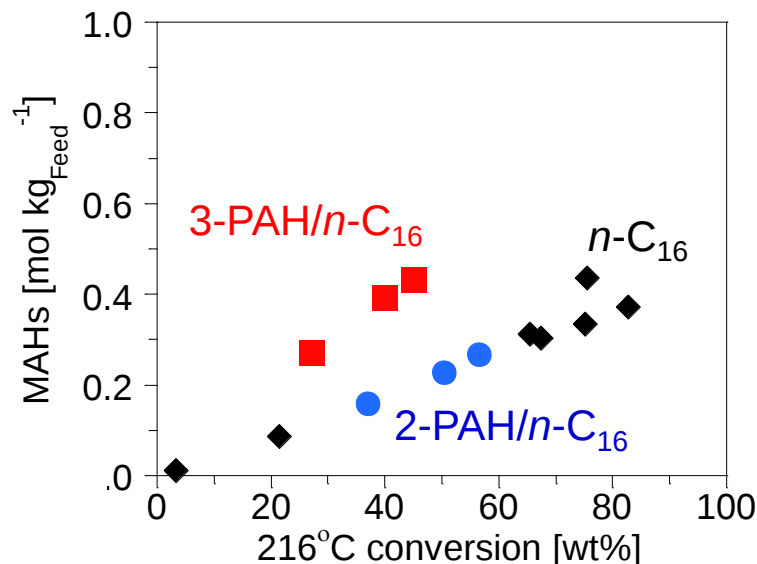
水素移行活性の高い
RFCC触媒



パラフィン ($n\text{-C}_{16}$: 水素供与体)



3-PAH conversion > 60%

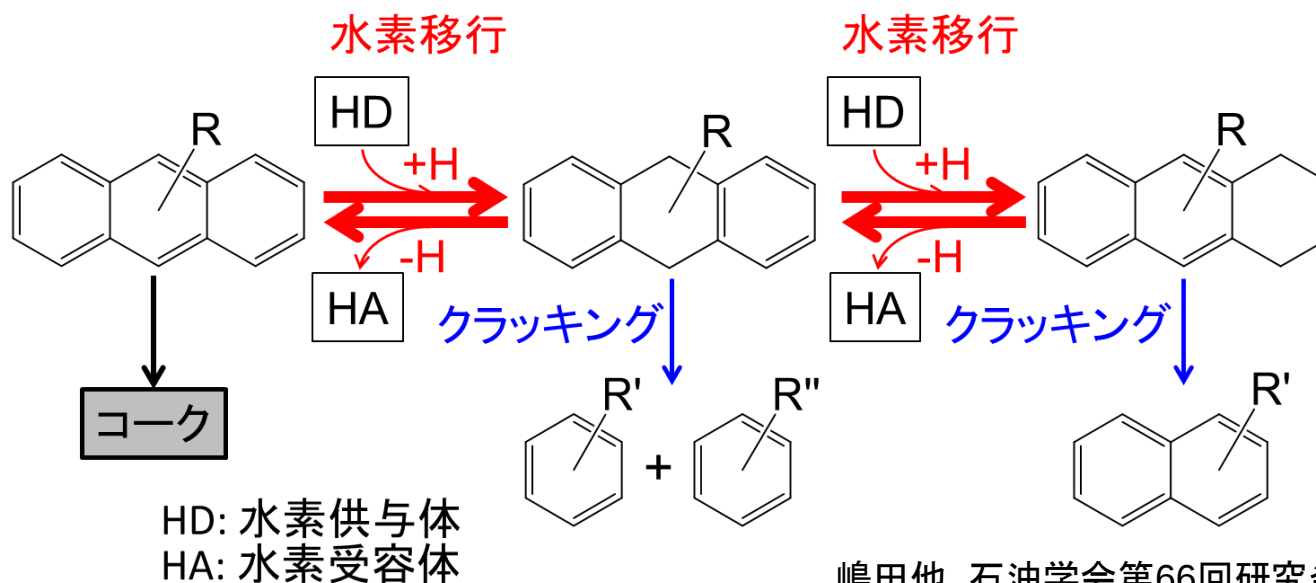
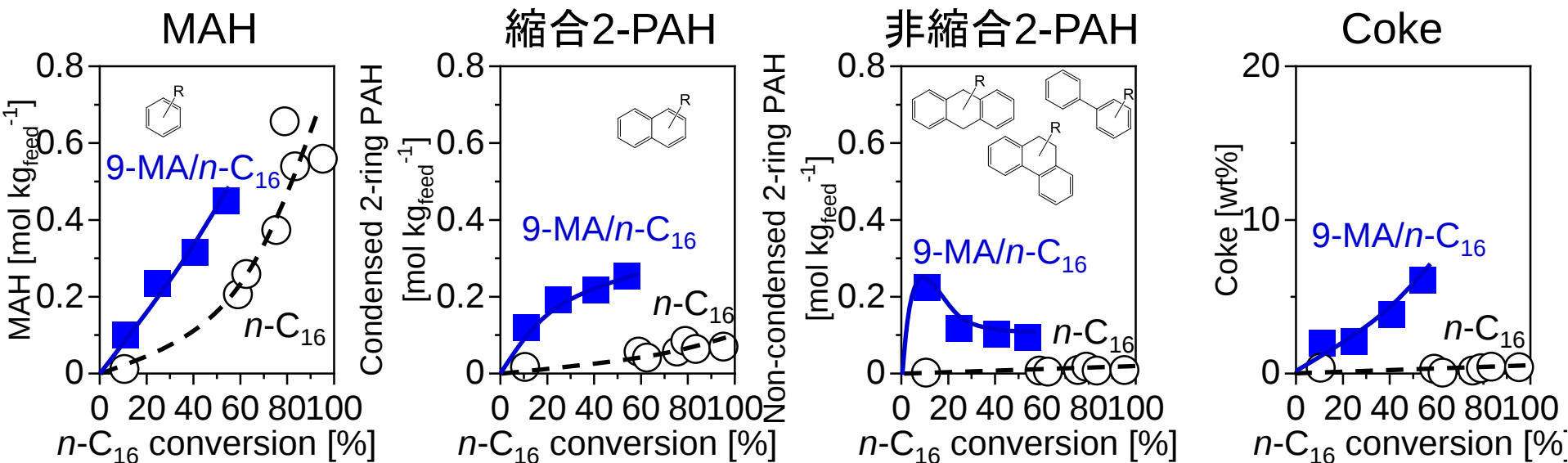


MAH selectivity $\approx$ 25%

Shimada *et al.*, *Fuel*, **161**, 207-214 (2015).

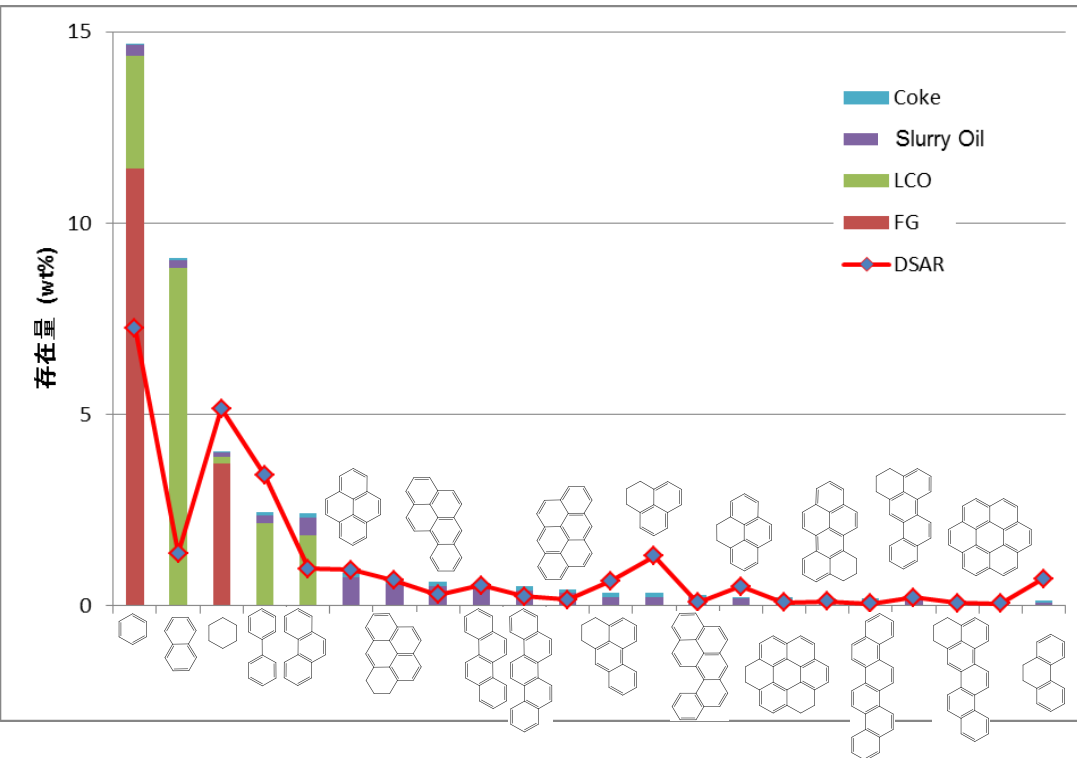
3-PAH/*n*-C₁₆混合接触分解の反応生成物

5



RFCC原料組成

6



ペトロリオミクス研究室, JPECフォーラム (2018)

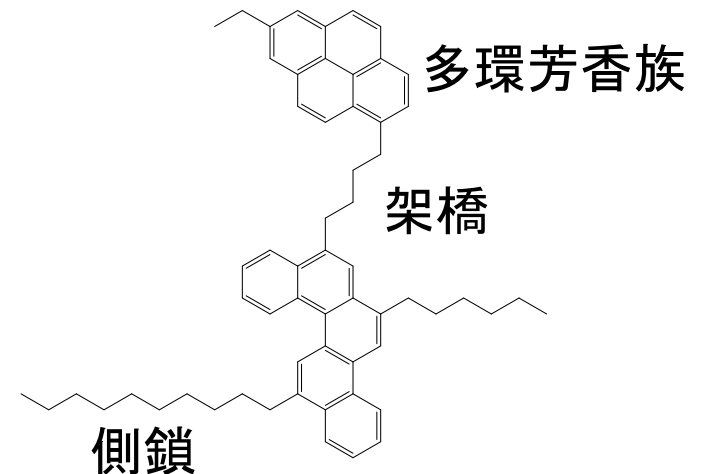
RFCC試験での生成油得率[wt%]

	多環芳香族	架橋	側鎖	脂肪族	コーク
原料油 (DSAR+DSVGO)	32.0	1.9	58.5	7.6	
生成油	37.1	0.4	10.4	47.6	4.6

ペトロリオミクス研究室, JPECフォーラム (2019)

複雑な原料組成

- 多環芳香族
- 水素供与体



研究目的

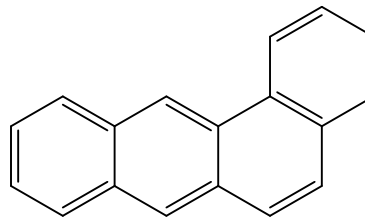
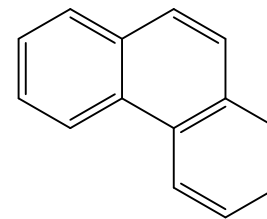
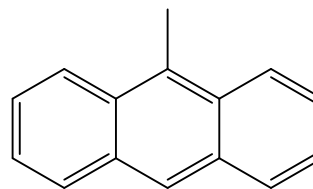
3環芳香族及び4環芳香族の接触分解反応機構の解明と
反応モデルの構築

検討項目

- 3環芳香族の接触分解における水素供与体の種類の効果
- 反応速度論解析
- 4環芳香族と水素供与体の混合接触分解

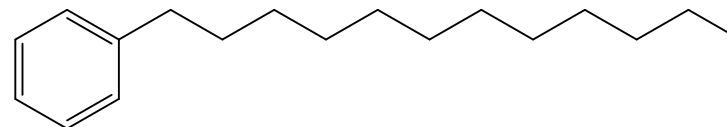
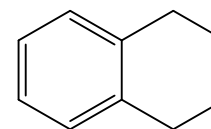
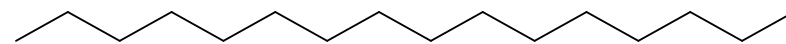
多環芳香族モデル物質

- 9-Methylanthracene (9-MA)
- Phenanthrene (Phe)
- Benz[a]anthracene (BA)



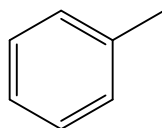
水素供与体モデル物質

- *n*-Hexadecane (*n*-C₁₆, パラフィン)
- Tetralin (Tet, ナフテン)
- Dodecylbenzene (DDB, 芳香環側鎖)



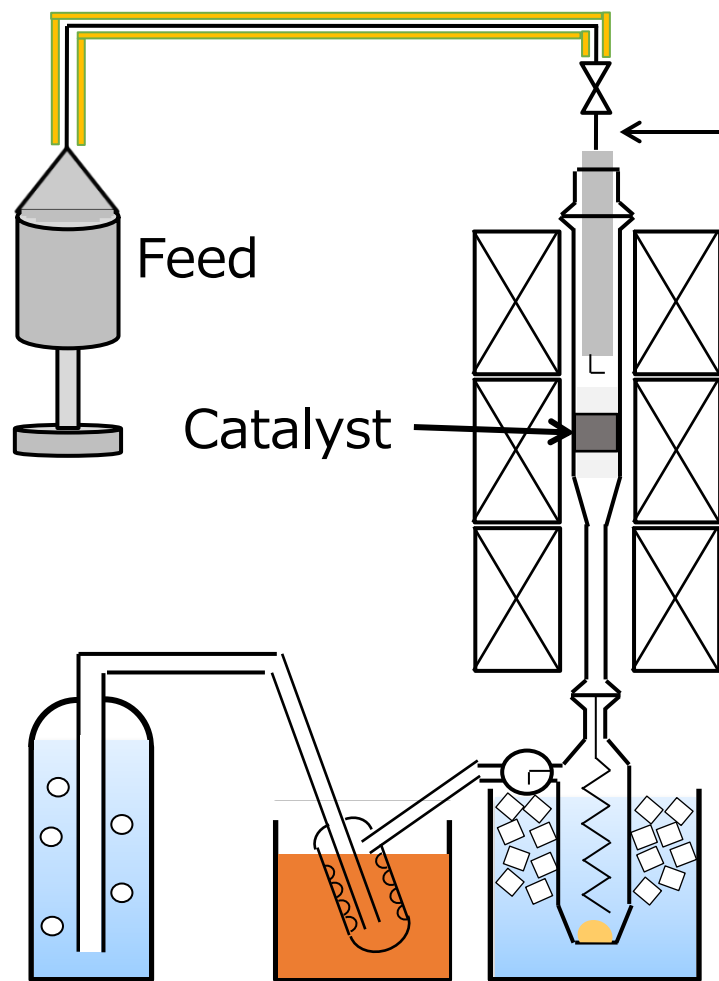
不活性物質

- Toluene



実験方法：触媒・反応装置・反応条件

9



触媒

N_2

工業用RFCC平衡触媒 (E-cat)

反応条件

原料：多環芳香族/水素供与体混合物
(多環芳香族: 5 – 20 mol%)

雰囲気： N_2

反応温度：500 °C

WHSV: 6 – 71 h^{-1}

Cat/oil = 0.6 – 7.5 g/g

生成物分析

GC-TCD & GC-FID

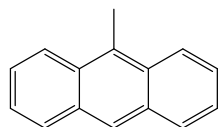
Gas burette

Ice trap

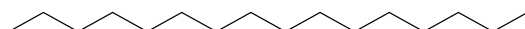
Microactivity test reactor

3環芳香族の分解に対する水素供与体の影響 10

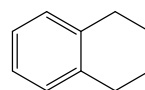
9-Methylanthracene
(9-MA)



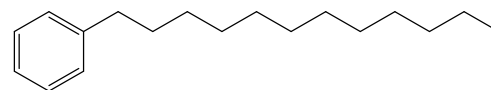
n-Hexadecane
(*n*-C₁₆)



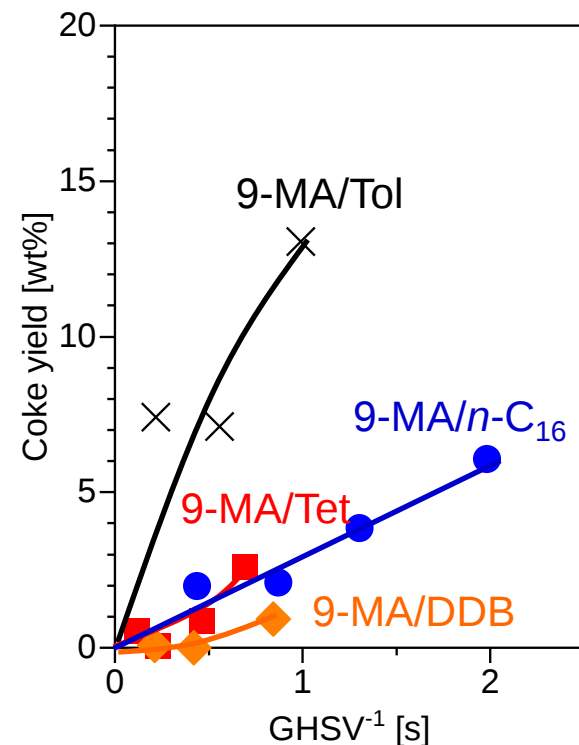
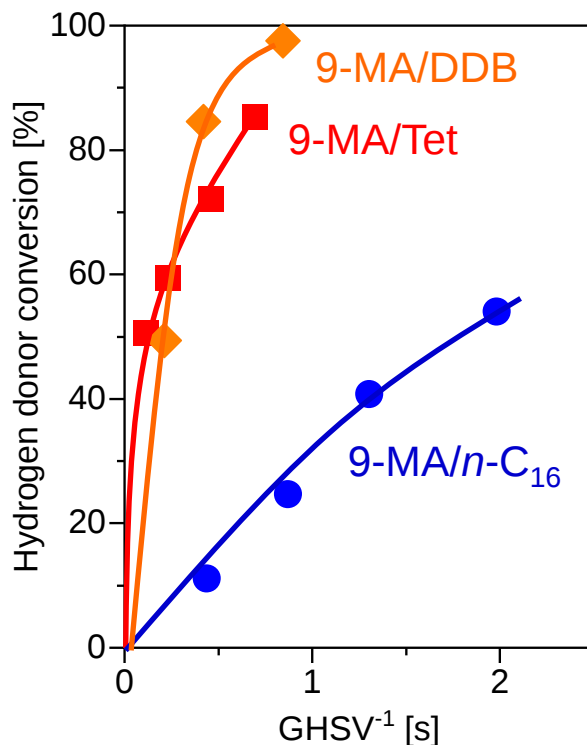
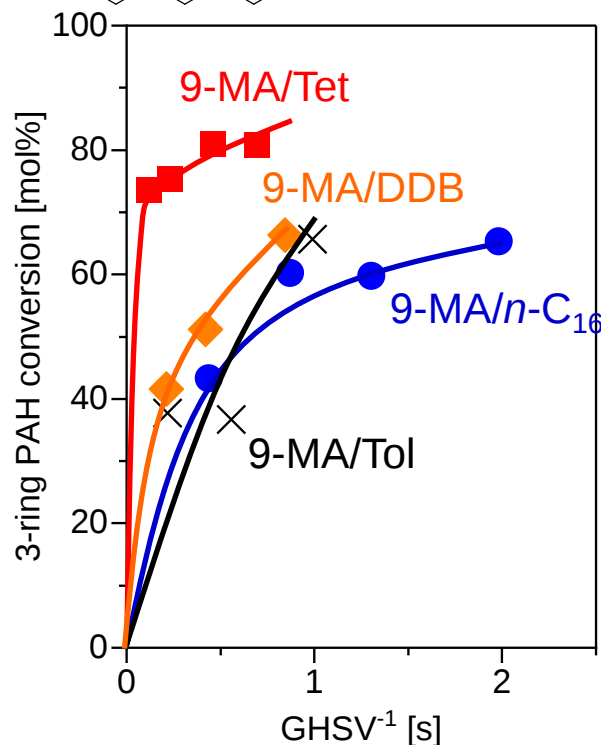
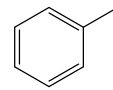
Tetralin
(Tet)



Dodecylbenzene
(DDB)



Toluene
(Tol)



$$3\text{PAH conv. [mol\%]} = \frac{N_{3\text{PAH}} - N_{3\text{PAH},0}}{N_{3\text{PAH},0}} \times 100$$

$N_{3\text{PAH}}$: 生成物中の3環芳香族 [mol/kg_{Feed}]

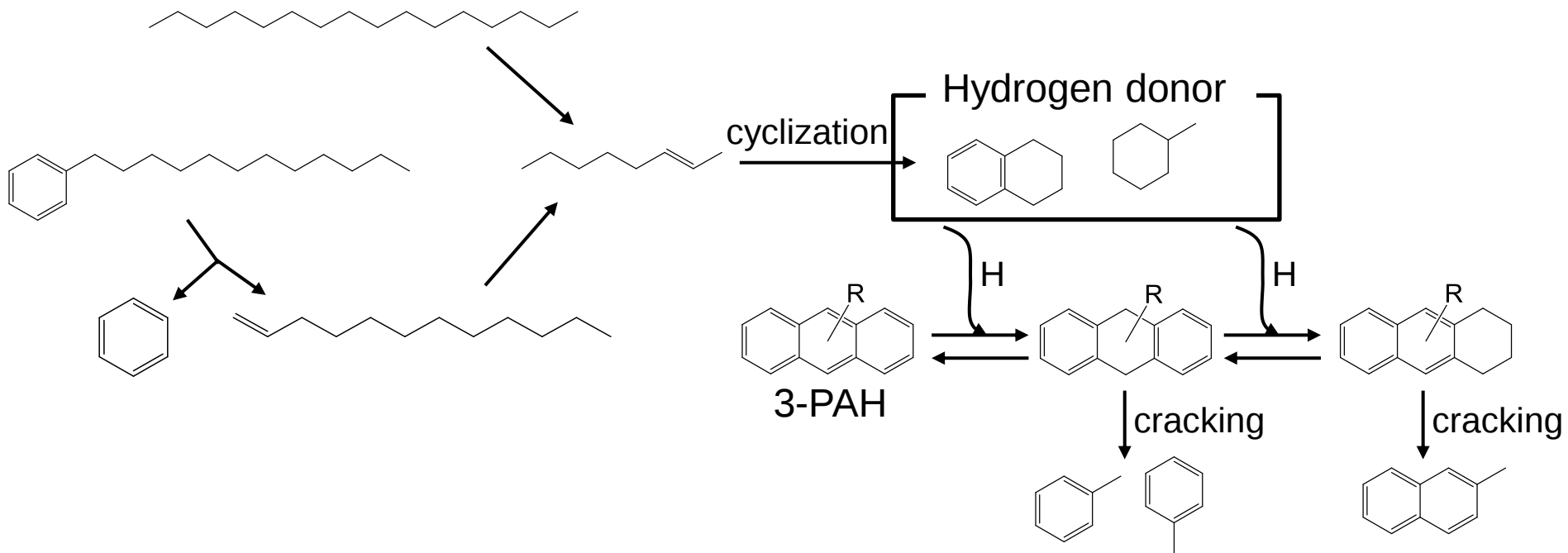
$N_{3\text{PAH},0}$: 反応物中の3環芳香族 [mol/kg_{Feed}]

水素供与体の添加により、

- ・3環芳香族分解促進
- ・コーク生成抑制

3環芳香族の接触分解反応機構

11



重質油

RDS

RFCC

ナフテン環

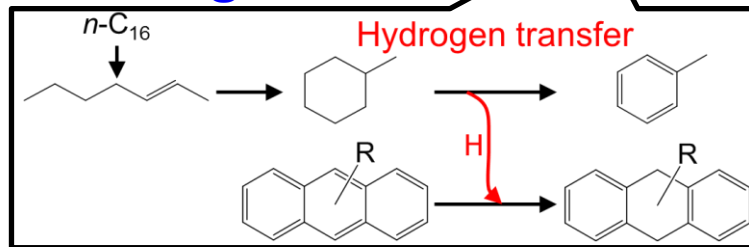
水素移行反応

クラッキング活性点
+
水素キャリア

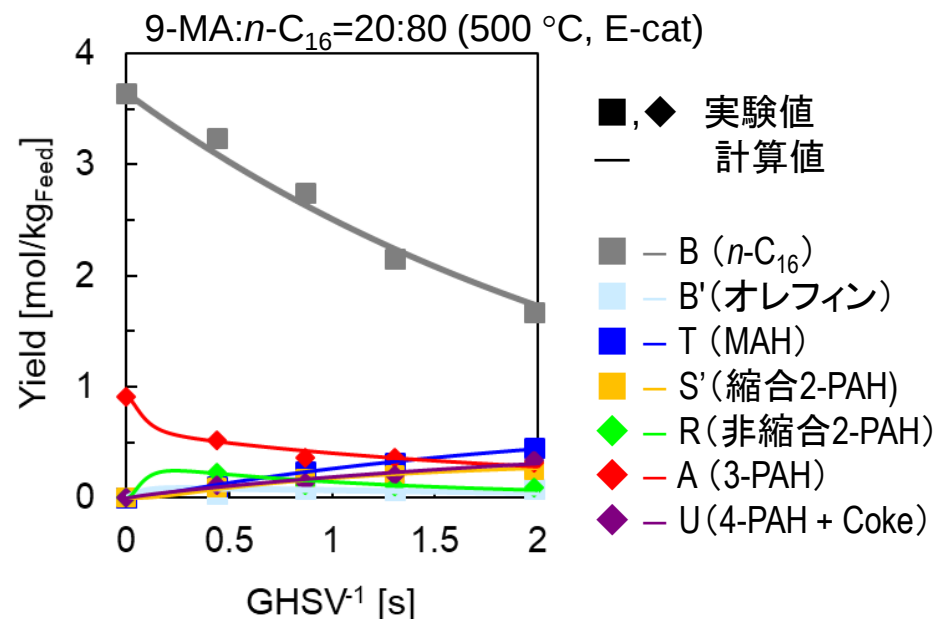
側鎖

脂肪族

12

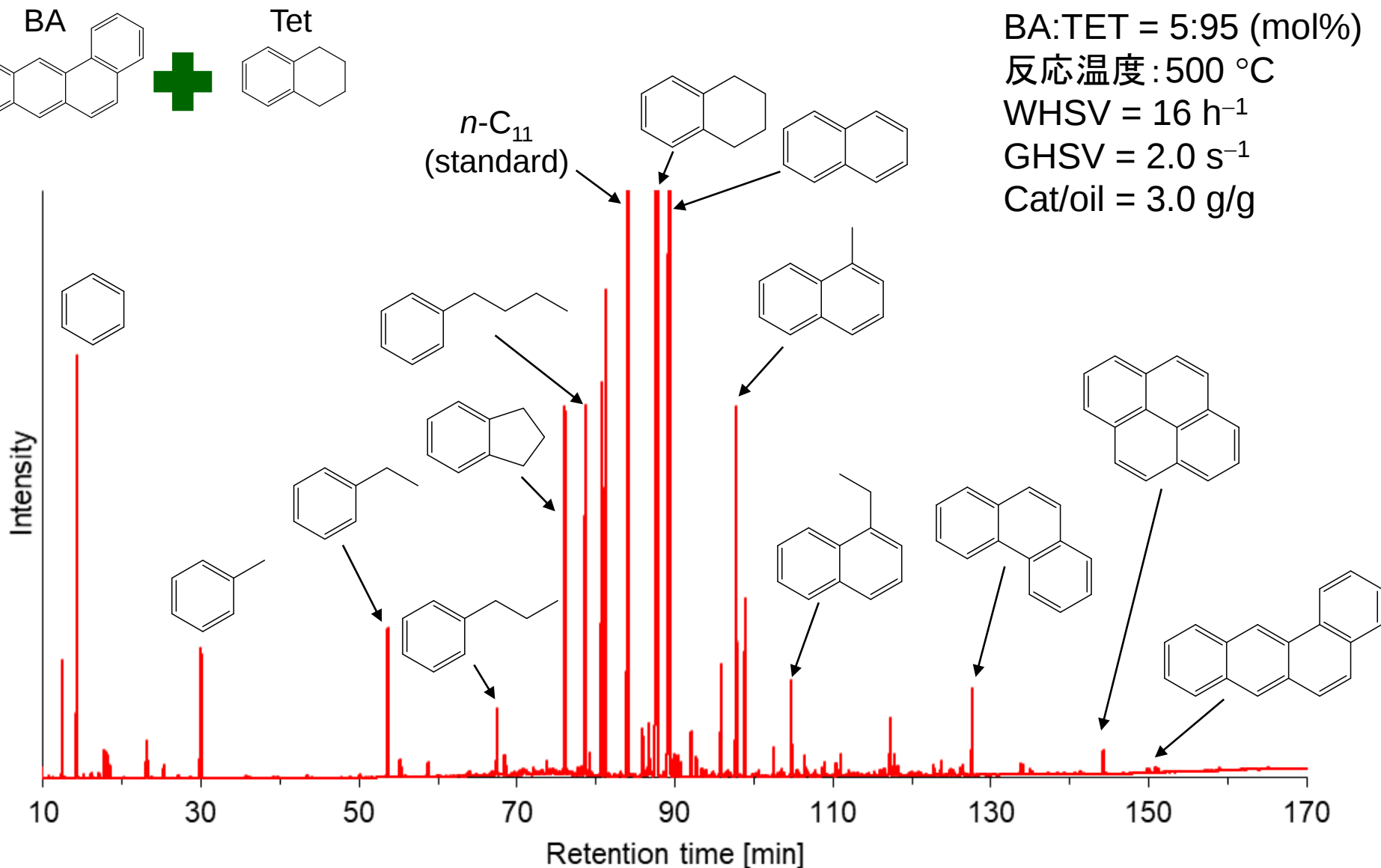


k_1 [kg _{Feed} s ⁻¹ mol ⁻¹]	108
k_{-1} [s ⁻¹]	21
k_2 [kg _{Feed} s ⁻¹ mol ⁻¹]	10
k_{-2} [s ⁻¹]	1.9
k_3 [s ⁻¹]	0.14
k_4 [s ⁻¹]	29
k_5 [s ⁻¹]	0.36
k_6 [s ⁻¹]	0.37
k_7 [kg _{Feed} s ⁻¹ mol ⁻¹]	1.3
k_8 [s ⁻¹]	2.0
k_9 [s ⁻¹]	0.0013
k_{10} [s ⁻¹]	0.48
k_{11} [s ⁻¹]	10



4環芳香族とテトラリンの混合接触分解

13

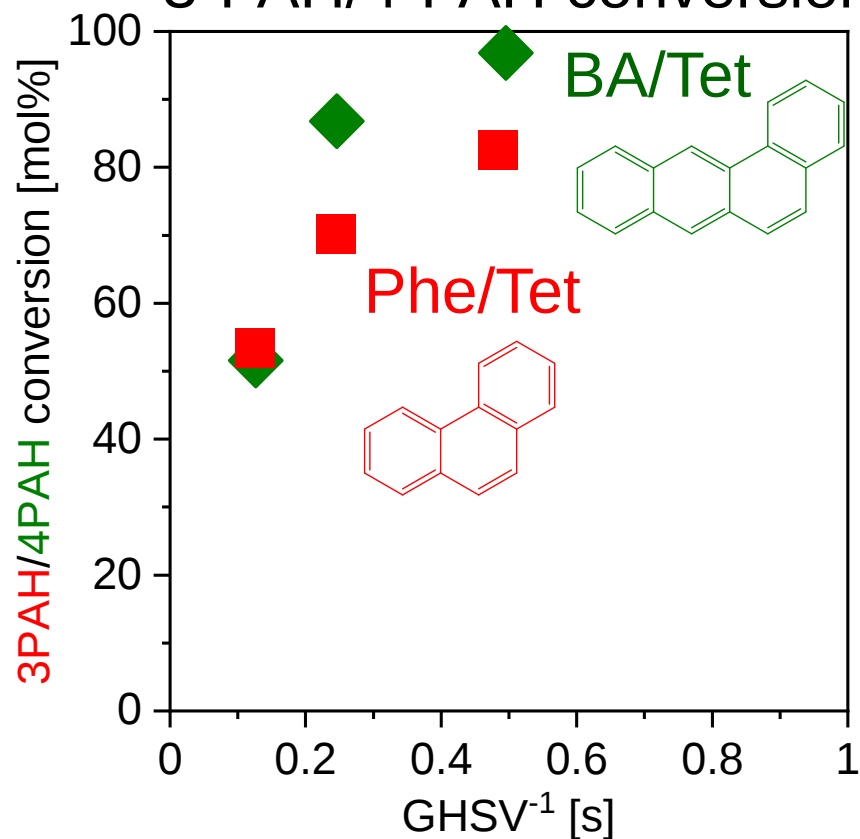


4環芳香族の分解の進行を確認

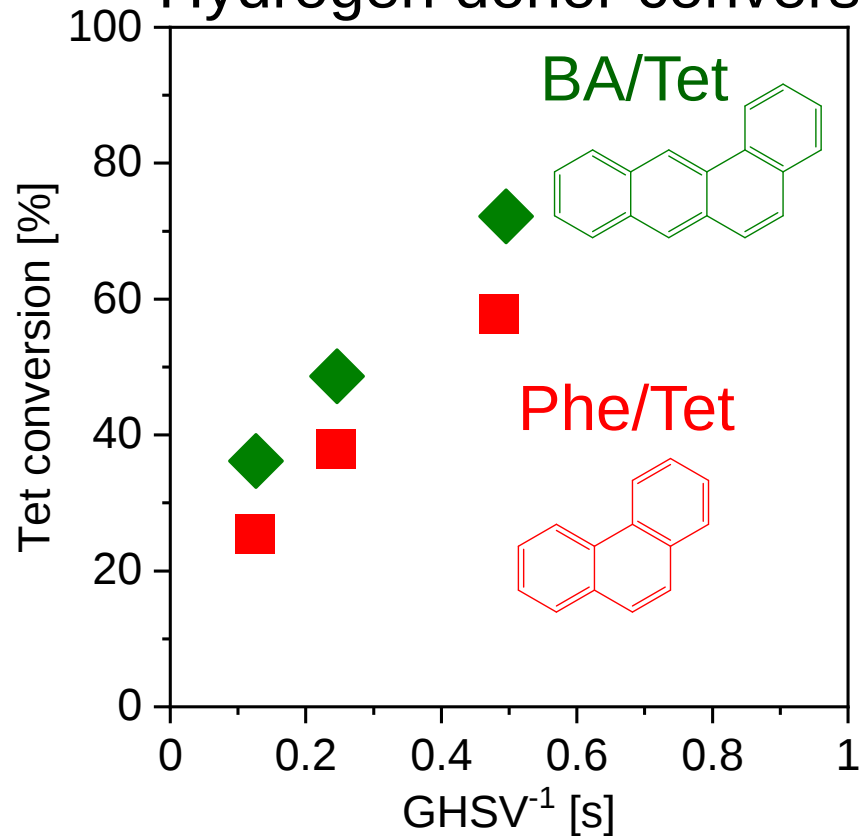
3環芳香族と4環芳香族の分解の比較

14

3-PAH/4-PAH conversion



Hydrogen donor conversion



(BA or PHE):TET = 5:95 (mol%)
反応温度: 500 °C

$$3\text{PAH conv. [mol\%]} = \frac{N_{3\text{PAH}} - N_{3\text{PAH},0}}{N_{3\text{PAH},0}} \times 100$$

$$4\text{PAH conv. [mol\%]} = \frac{N_{4\text{PAH}} - N_{4\text{PAH},0}}{N_{4\text{PAH},0}} \times 100$$

$N_{n\text{PAH}}$: 生成物中の n 環芳香族 [mol/kg_{Feed}]
 $N_{n\text{PAH},0}$: 反応物中の n 環芳香族 [mol/kg_{Feed}]

3環芳香族よりも4環芳香族の方が
速やかに分解

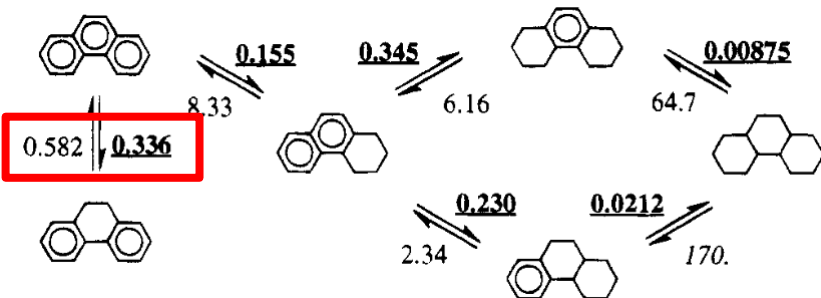
3環芳香族と4環芳香族の分解の比較

15

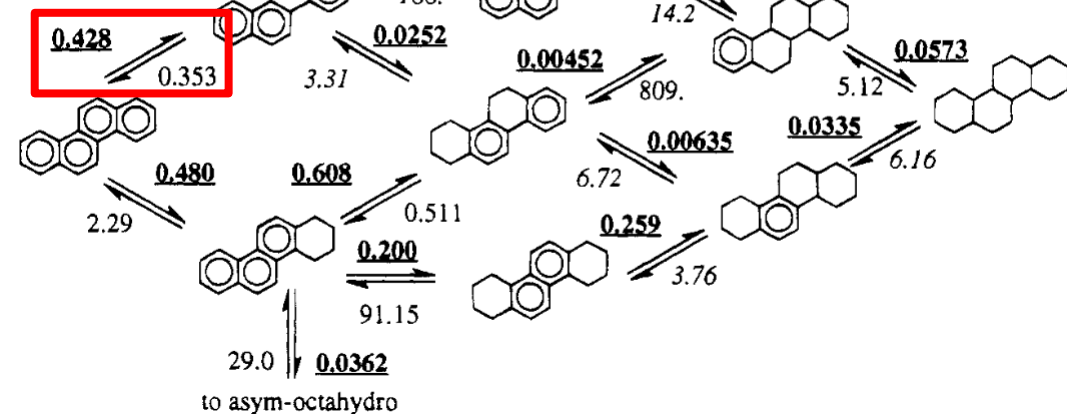
水素化反応に関する既往研究

Korre et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**(1), 101-117 (1995)

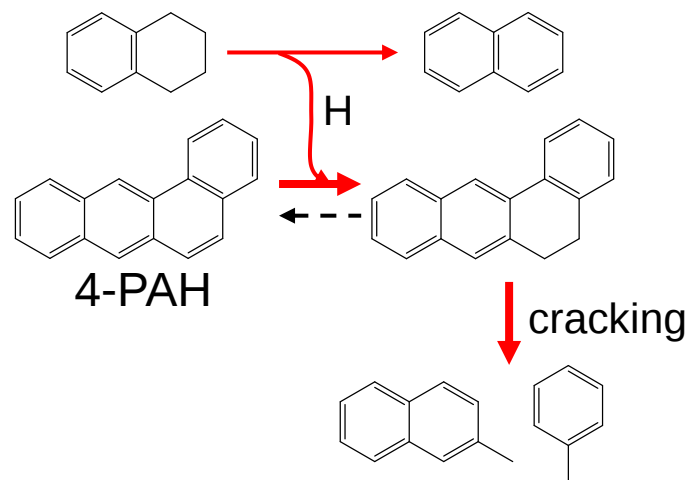
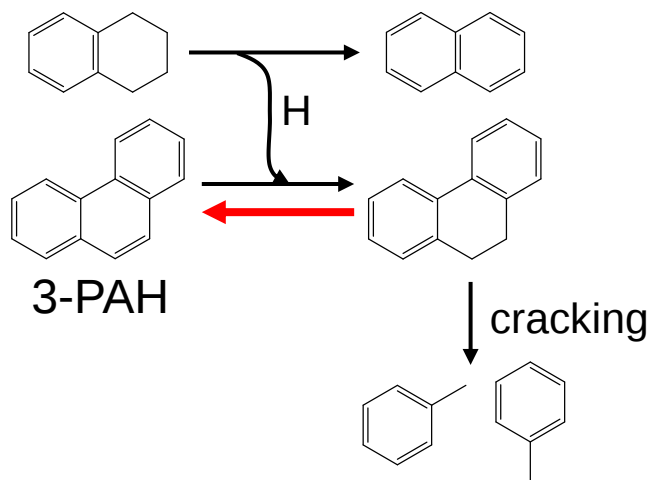
3-PAH



4-PAH

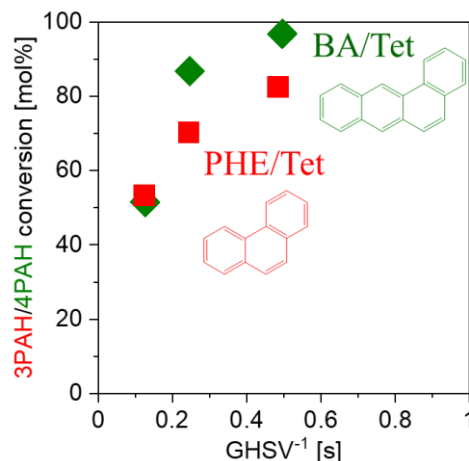
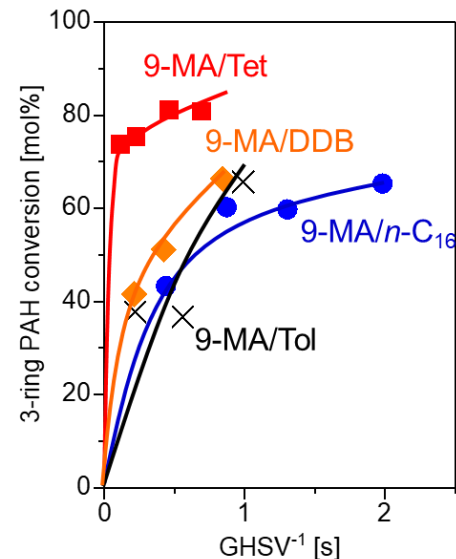


3環芳香族および4環芳香族の接触分解反応機構



本研究では、多環芳香族と水素供与体の混合接触分解について検討した。

- 多環芳香族の接触分解において、共存するナフテン、パラフィン、芳香環側鎖などが水素供与体としてはたらき、多環芳香族の分解を促進することを確かめた。
- 3環芳香族と水素供与体との2分子反応を組み込むことで、3環芳香族の分解反応モデルを構築することができた。
- 水素供与体共存下において4環芳香族も分解可能であり、3環芳香族よりも速やかに分解が進行することを確かめた。



謝辞

本研究は(一財)石油エネルギー技術センター(JPEC)の「革新的石油精製技術のシーズ発掘」事業の支援を受けて行われた。