

# 「高効率石油精製研究開発事業(\*)の研究成果について」

#### (\*) 正式な事業名は「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業」

- ◇ JPEC では、我が国のエネルギー安定供給及び製油所の競争力強化を目的として、「非在来型原油・超重質原油処理の拡大」、「石油のノーブルユースの実現」、「設備の稼働信頼性の向上」という我が国の製油所が抱える主要課題の解決に資する技術開発(ペトロリオミクス技術開発)事業を経済産業省から受託し、実施してきた。
- ◇ 本技術開発により、詳細組成構造解析結果を基にした技術体系を構築し、重質油処理 プロセスで起きていることに対して石油会社のニーズも満たすようなレベルで解析 データを提供出来るようになった。
- ◇ 開発技術は既に石油会社における研究課題の解決のために活用されており、具体的な成果も出始めている。今後、石油以外の分野への展開も積極的に進めていく。

### 1. はじめに

国内の石油需要は、需要構造の変化や 世界的な脱炭素化の流れ等により長期 減少傾向にあります。また、アジア新興 国における大型・輸出型製油所の台頭に より国内製油所の競争力は優位にある とは言えません。

製油所の国際競争力を強化するためには、コストの安い原油等から高付加価値製品を生産すること(石油のノーブルユース)や精製設備の稼働を長期間安定させること(稼働信頼性の向上)など石油製品を効率的に生産する能力を高めることが重要です。

そこで、JPEC は 2016 年度から経済産業省より「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業(以下、高効率石油精製

- 1. はじめに
- 2. 非在来型原油成分分析技術開発
- (1)新規減圧蒸留法
- (2) AR 反応性予測技術
- (3)各種原油の混合特性評価技術
- 3. RDS/RFCC 全体最適化技術開発
  - (1) RFCC 得率予測モデル
  - (2) RDS 触媒設計技術
  - (3) RDS 偏流解析技術
  - (4) RDS 触媒劣化予測技術
- 4. アスファルテン凝集制御技術開発
  - (1) 減圧残油水素化分解装置のセジメント 析出量予測
  - (2) 減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測
- 5. 詳細組成構造解析技術開発
- 6. まとめ

研究開発事業と略します)」を受託し、石油のノーブルユースや稼働信頼性に資する基盤的な技術(ペトロリオミクス技術)の開発に取り組んできました(図1)。

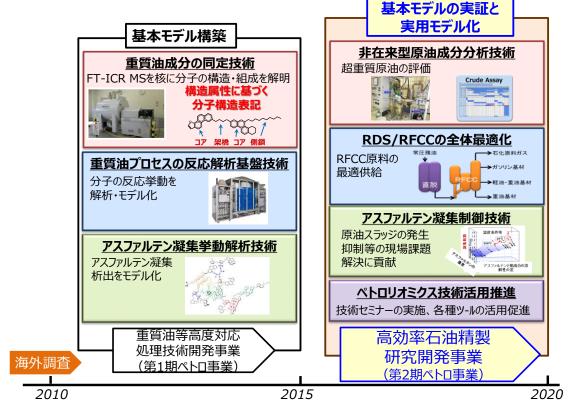


図1. ペトロリオミクス技術開発発展の歴史

本稿では、本事業で取り組んできた主要技術開発テーマ(非在来型原油成分分析技術、RDS/RFCC 全体最適化技術、アスファルテン凝集制御技術)、並びにペトロリオミクス技術体系(図 2)の入口で最も重要な基盤技術である詳細組成構造解析技術の開発成果を紹介します。



図2.ペトロリオミクス技術体系

## 2. 非在来型原油成分分析技術開発

本テーマでは重質成分を多く含む非在来型原油の反応性や混合特性等を分子構造情報から評価・解析し、稼働信頼性向上や石油のノーブルユースに資する評価指標を構築、提供することを目指しています(図3)。

具体的には、①既存技術より高沸点な留分の採取が可能な新規減圧蒸留技術の開発、②分子構造情報から重質留分である常圧残渣油(AR)の反応性や原油の混合特性を予測する技術の開発、③未利用原油の一般性状分析(原油データベース構築)を進めてきました。本稿ではこの中から①及び②の技術開発成果を紹介します。



図3. 非在来型原油成分分析技術開発のテーマ概要

## (1) 新規減圧蒸留法

高真空・内部還流型の減圧蒸留装置を新たに開発・導入しました(図 4)。蒸留時の系内の真空度を従来の約 0.1kPa から一桁引き上げたことにより、最高留出温度を従来困難とされてきた 570~580℃まで上げ、実機減圧蒸留装置相当の高沸点まで深絞りができるようになりました。さらに、沸点範囲の重複が少ない蒸留条件を合わせて決定し、従来分留できなかった重質留分の構造組成解析や反応性を評価するための基盤技術を確立することが出来ました。



図 4. 高真空・内部還流型減圧蒸留装置の外観

## (2) AR 反応性予測技術

RDS 分子反応モデルを用いて、反応速度論的に AR の脱硫率および脱窒素率を予測する手法を開発しました。頻度因子の補正式に用いる因子として、脱硫率は「As 量」と「硫黄化合物の平均総環数」、脱窒素率は AR 中のアスファルテン (As) 分に含まれる「窒素化合物の総環数に占めるナフテン環数の割合(平均値)」と「1 分子あたりの平均 N 数」を用いた上で反応温度別に補正式を設定した結果、平均絶対誤差は脱硫率・脱窒素率とも 10%未満となり、原油調達の可否判断に資するレベルを達成することができました(図 5)。

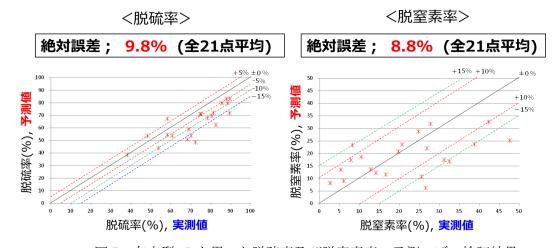


図 5. 在来型 AR を用いた脱硫率及び脱窒素率の予測モデル検証結果

また、実際の石油精製プロセスを想定して、輸入量が最も多い在来型原油由来のARに輸入実績が(殆ど)ない未利用原油由来のARを混合した4種類の混合ARについて予測値と実測値の平均絶対誤差算出した結果、混合ARに対してもAR反応性予測モデルが適用可能であることが分かりました(図6)。

## <脱硫率>

## <脱窒素率>

# 絶対誤差; 4.1% (全12点平均)

# 絶対誤差; 6.7% (全12点平均)

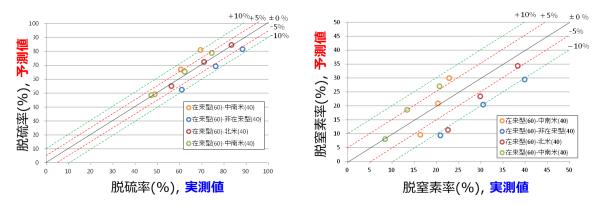


図 6. 混合 AR を用いた脱硫率及び脱窒素率の予測モデル検証結果

## (3) 各種原油の混合特性評価技術

重質原油と軽質原油を混合した際の相溶性 (スラッジ析出の有無) を実験的に評価する手法を確立したうえで、多成分系凝集モデル (MCAM) により得られるスラッジ量の予測値との比較・検討を行った結果、MCAM でスラッジ量の大小関係を概ね予測出来る見通しを得ました。

この検討において、析出するスラッジの量は軽質原油の種類や混合量に応じ多様な挙動を示すことが確認されたため(図 7)、この原因について考察した結果、混合原油中の主に重質原油由来の As 量と As 分の溶解性指標である Wiehe パラメータの関係が原油の組み合わせにより変化することが原因と判明しました。

また、MCAM では 0.1wt%未満のスラッジ予測精度が低いことから、この領域でも適用可能なスラッジ予測方法について検討し、API 比重と As 量からスラッジ量を予測する方法を新たに開発しました。本法の予測精度について検証した結果、スラッジ量が 0~1wt%の全域で絶対誤差 0.2wt%以内で予測可能であることが確認出来ました。

## 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





## 軽質原油βと重質原油Aとの混合

## 軽質原油βと重質原油Eとの混合



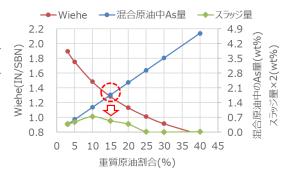


図 7. 軽質原油と重質原油の組合せの違いによるスラッジ析出挙動の変化

#### 3. RDS/RFCC 全体最適化技術開発

本テーマでは重油直接脱硫装置 (RDS) / 残油流動接触分解装置 (RFCC) により生み出される製品の価値を分子レベルで最適化・予測する技術の開発に取り組んできました。

具体的には、①RFCC プロセスで生産される製品収率を分子反応モデルを用いて予測する技術、②RFCC に適した原料 (RDS 生成油)を実現するための RDS 触媒設計技術、③RDS 反応塔内で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ための偏流解析モデル、④RDS における触媒劣化度を分子反応モデルを用いて予測する技術の開発に取り組んできました(図 8)。本稿ではこれらの技術の開発成果を紹介します。

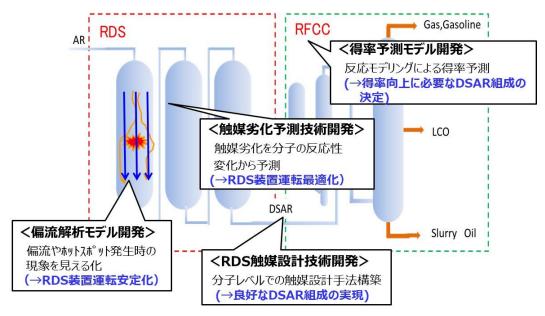


図 8. RDS/RFCC 全体最適化技術開発のテーマ概要

## (1) RFCC 得率予測モデル

原料油 3 種(DSVGO~DSAR)、反応温度 500~540  $^{\circ}$   $^{\circ}$  、触媒/オイル比 5~8 の範囲でベンチ 試験を行い、原料油と生成油(Gas~HCO 留分)に含まれる分子の部分構造(脂肪族/側鎖/コア/架橋)の関係を詳細に解析することにより反応パスを解明するとともに、生成油の成分を予測するモデルを開発しました。また、実機運転において重要な因子であるコーク生成に関しては、原料油と生成油のシングル/ダブルコア及び環数の挙動を整理することで従来とは異なるコーク生成機構を提唱するとともに、コーク生成量を精度良く予測するモデルを開発しました(図 9)。

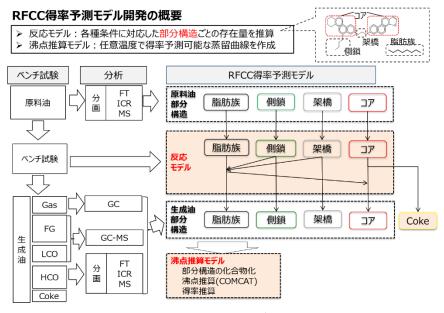


図 9. RFCC 得率予測モデル開発の概要

更に、Gas~コークまでの成分予測結果から生成油の留分得率を予測した結果、予測値と実測値は良く一致していたことから、汎用性のある RFCC 得率予測モデルを開発することが出来ました(図 10)。

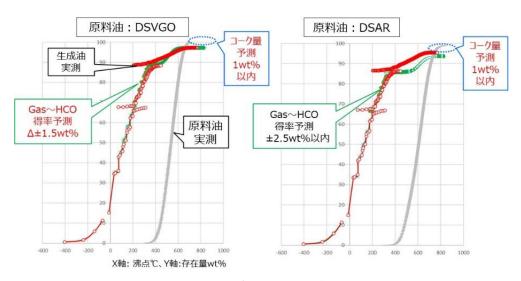


図 10. RFCC 得率予測モデルと実測の蒸留性状比較

#### (2) RDS 触媒設計技術

RDS 装置における各化合物の反応機構は、重質油の分析が困難であったことや対象分子種が極めて多種多様であることから、これまで明確に解明されていませんでした。このため、RDS 反応の鍵となる RDS 触媒の設計は、経験と大まかな触媒設計理論に基づいて触媒を調製することが多く、試行錯誤的な触媒開発や最適運転条件検討が行われてきました。そこで、本技術開発では、ペトロリオミクス技術を用いた反応解析とサポートベクターマシン(SVM)を用いて触媒設計パラメータ(担体添加物、助触媒量)を変化させた時の脱硫率・脱窒素率・脱 CCR 率を推定する手法を開発しました。本手法による推定値と脱硫率等の実測値は概ね一致したことから、複数の RDS 触媒設計パラメータの最適組み合わせを迅速に推定する方法として本手法が有効であることが確認出来ました。

次に、RDS/RFCC の全体最適を実現するため、RFCC 運転で重要な Coke 生成の抑制に繋がる脱 CCR 能の高い RDS 触媒のコンセプトについて検討しました。その結果、多環芳香族低減による CCR 低減を狙った触媒が RFCC にとって好適な RDS 生成油の条件(「芳香環の水素化」と「側鎖切断の抑制」)も実現出来ることが分かりました(図 11)。そこで、多環芳香族低減による CCR 低減触媒について、ペトロリオミクス技術による反応解析結果と SVM により最適パラメータを推定した結果、活性金属の分散性を向上させることで水素化能を高める担体添加物 A、及び助触媒として水素化能がマイルドな Co を主体とした触媒を設計することが必要であることを明らかにするとともに、その最適比率を決定することが出来ました(図 12)。

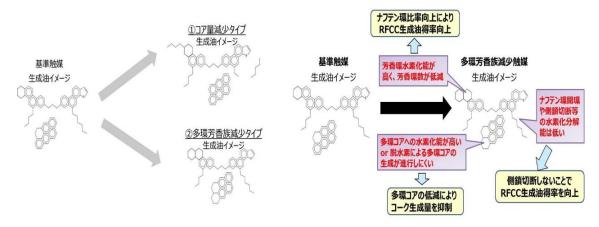


図 11. RFCC に好適な RDS 触媒のコンセプト

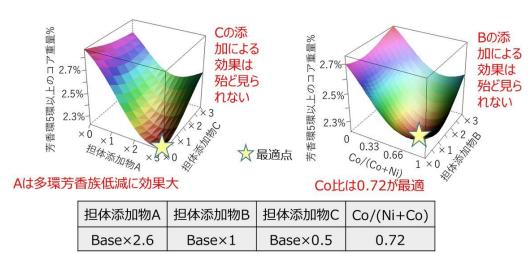


図 12. 詳細構造解析結果・SVM による触媒パラメータの最適化

## (3) RDS 偏流解析技術

RDS は触媒層に重質油と水素を供給し、高温高圧下で重質油を処理する装置ですが、高粘度・高密度の重質油を触媒層に流通させるため、偏流やホットスポットといった流動に関連するトラブルが発生しやすい装置です。そこで、JPEC ではこれらの現象をより正確に把握するため偏流解析モデルの開発に取り組んできました。

本技術は、①RDS 反応モデル、②流動解析モデル、③重質油物性値推算モデルの3 つの要素技術から構成されていますが、ペトロリオミクス技術により反応の進行に伴う物性値の変化や発熱挙動を考慮して流動状態をシミュレーション出来るため、内部の流体の物性が不明な場合や局所的な発熱の場合にも適用できる点に特徴があります。

開発した偏流解析モデルを用いて実機における①触媒グレーディングの影響、②反応器内の固化進展が流動挙動に及ぼす影響を再現できるか検証した結果、流動解析モデルに RDS 触媒層におけるフォーミングの発生や、装置内での比較的緩い結合 (ソフトコーク) の発生といった新しい概念を導入することによって、従来のシミュレーションでは再現できなかった実機の現象 (例:装置内差圧 (ΔP) の急上昇) を再現できるようになり、開発技術の

有用性を検証することが出来ました(図13)。

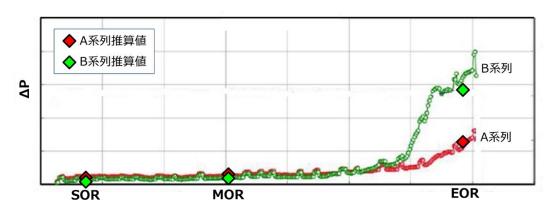


図 13. 偏流解析モデルによる AP 推算値と実測値の比較

#### (4) RDS 触媒劣化予測技術

JPEC では「重質油等高度対応処理技術開発事業 (2011~15 年度)」において RDS 分子反応モデルを開発しました。通常はこのモデルにより RDS の反応を予測できますが、実機では通油量や装置の反応温度等に影響を受け、徐々に反応性が低下していくことから、ペトロリオミクス技術により触媒劣化度合いが最も良く現れる化合物 (コア)を抽出し、その化合物の反応性変化から RDS 触媒の劣化状態を予測する方法の開発を行いました。

RDS 触媒の寿命評価試験結果を解析したところ、硫黄化合物のコアの反応率と脱硫率がほぼ一致していたことから、硫黄化合物のコアの反応率を予測することで脱硫率が予測できることが示唆されました。そこで、分子反応モデリングを用いて求めた硫黄を含む各コアの活性変化(頻度因子: A/A0)と詳細構造解析より求めた原料油中の硫黄を含む各コアのモル分率を掛け合わせ、それらを合計することにより RDS 触媒の劣化度(硫黄化合物全体の反応率の変化)を予測する手法を開発しました。本手法についてベンチ試験結果を用いて検証した結果、実測値と予測値がほぼ一致したことから(図 14)、本手法のコンセプトが妥当であることが確認出来ました。

これまで触媒劣化度を評価するためには、条件(原油種・運転条件)の変更毎に反応試験を行って反応速度定数を求める必要がありましたが、本手法により反応試験を行うことなく原料油の詳細構造解析結果から触媒劣化度が予測出来ることが分かりました。

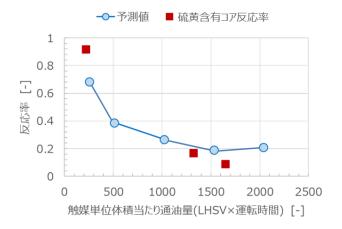


図 14. 触媒劣化に伴う硫黄含有物質の反応性低下予測

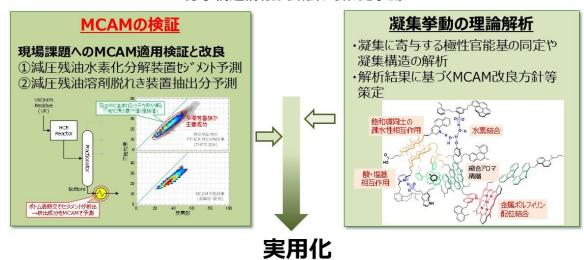
## 4. アスファルテン凝集制御技術開発

本テーマでは、重質油に含まれる分子の凝集・析出挙動を構造面から体系的に整理するとともに、「重質油等高度対応処理技術開発事業」において開発した多成分系凝集モデル(MCAM: Multi-Component Aggregation Model)を石油精製分野でアスファルテン凝集に起因する諸課題の解析に活用し、MCAMを実装置の多様な条件下で活用できる実用技術に仕上げることを目指して取組んできました。図15に本テーマの概要を示します。

本稿では、MCAMの石油精製プロセスに多い高温・高圧装置における技術課題の解決・考察への適用について検証した結果について紹介します。

# 多成分系の凝集モデル(MCAM\*)

分子構造情報から凝集・析出を予測



\* MCAM: Multi-Component Aggregation Model

図15. アスファルテン凝集制御技術のテーマ概要

#### (1) 減圧残油水素化分解装置のセジメント析出量予測

MCAM の減圧残油水素化分解装置のセジメント析出予測への適用について検討しました。その結果、セジメントに多く含まれているトルエン不溶解分は FT-ICR MS では分子イオンの検出が難しく、MCAM に取り込めない成分の存在量が多いことから MCAM 単独でセジメント析出量を精度良く予測することは困難であることが分かりました。そこで、MCAM 計算結果に3つの補正因子(①セジメントとして析出する成分量の補正因子、②セジメントの相溶性に関する補正因子、③セジメント凝集に影響する構造因子だが FT-ICR MS で十分検出出来ていない成分を補う因子)を導入し、セジメント析出予測式を作成した結果、ASTM 法によるセジメント試験の室間再現精度の範囲内で減圧残油水素化分解装置のセジメント析出量を予測出来ることが分かりました(図 16)。

この結果から、MCAM は FT-ICR MS の不検出成分が少ない試料の解析に適していますが、 不検出成分が多い試料に対しても不検出成分の特徴(例:成分量、相溶性、凝集性)を踏まえた適切な補正因子の導入することにより適用出来ることが分かりました。

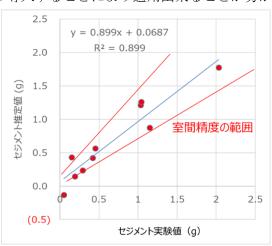


図 16. セジメント試験結果とセジメント析出予測の関係

#### (2) 減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測

MCAMの減圧残油溶剤脱れき装置抽出物予測への適用について検討しました。MCAMはレイリー散乱実験による凝集度の実験値を基に試料の液相/凝集相/固相割合を推定する技術ですが、レイリー散乱強度では液相と凝集相に含まれる分子、および分子集合体の大きさで区分していることから、液相と凝集相の割合を実験的な裏付けをもって計算することが出来ていませんでした。

そこで、分子の運動性を評価できるNMRに着目し、NMRによる緩和時間をもとに試料の液相/凝集相/固相の割合を推定出来るようMCAMにおける計算パラメータの見直し行いました。改良後のMCAMを用いて減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物の各相の割合を計算した結果を図17に示します。これにより、実測により求めることが出来ない液相と凝集相の割合を実験的な裏付けをもって算出出来るようになっただけでなく、固相の割合が実測値と概ね一致していることから、減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物の予測にMCAMが適用出来ることが分かりました。

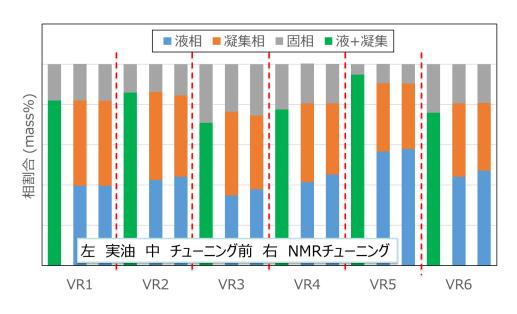


図17. MCAMによる減圧残油溶剤脱れき装置抽出物予測結果

## 5. 詳細組成構造解析技術開発

重質油に含まれる成分の分析結果を基にその物性や反応性を予測するペトロリオミクス技術においては、検出成分の網羅性拡大や定量精度向上が重要な課題であることから、これらの改善に取り組んできました。図18は重質油の分離方法と分画物のFT-ICR MS分析におけるイオン化法の組合せです。

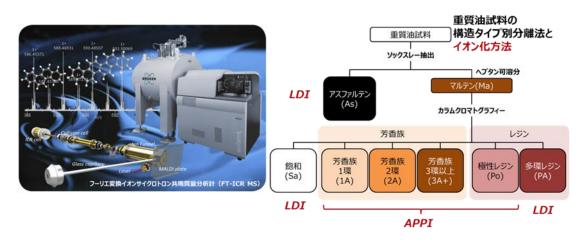


図18. FT-ICR MS (左) と分離法 (右)

検出成分の網羅性拡大については、7分画法で得た分画物のうち、含有成分が多い 3A+、Po、PA、Asで測定したFT-ICR MSデータが元素分析結果と乖離が生じる原因、及び乖離の解消に向けて取り組みました。乖離については、検出感度が異なる成分が試料に混在するためFT-ICR MSのイオン化効率が低いことが原因と考えられたことから、新たなイオン化方法(Agカチオン化ESI法)やFT-ICR MS分析前にGPCを用いた分離前処理を導入するとともに、分子量範囲に応じてFT-ICR MSの検出感度を補

正する方法を開発しました。これらの取り組みにより、FT-ICR MSで検出される成分の網羅性は大幅に改善し、定量精度を向上することが出来ました(図19)。

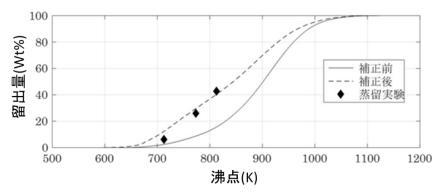


図19. 分子式から推定した補正前後の蒸留性状と蒸留実験の比較

## 6. まとめ

ペトロリオミクス技術は、重質油留分の詳細組成構造解析技術を始めとした「基盤技術」、 及び基盤技術で得られた結果を活用して現場課題解決に繋げるための「適応技術」からなっ ていますが、ペトロリオミクス技術を石油精製の実装置に展開していくためには、既存技術 体系にうまく適用させるための技術が重要です。

そこで、2016 年度から開始した「高効率石油精製研究開発事業」では、分子レベルの情報を実装置に適用するための技術の開発に重点を置いて取組み、詳細組成構造解析結果を基にした技術体系を構築し、重質油処理プロセスで起きていることに対して石油会社のニーズも満たすようなレベルで解析データを提供出来るようになりました。また、開発した技術は既に石油会社における研究課題の解決のために活用されており、具体的な成果も出始めています。

今後は、石油会社等が、各社の保有技術とペトロリオミクス技術を組合せ、技術課題の解決を行っていく段階に移行していきます。JPECとしては、このような取り組みを支援していくとともに、製油所のグリーン化といった今後石油産業が取り組んでいかなければならない課題に対して、ペトロリオミクス技術により得られる分子成分情報とデジタル技術の組合わせ等により、その解決に資する新たな基盤技術の創出に取り組んで参ります。

また、ペトロリオミクス技術は、石油精製分野に限らず、石油資源開発分野から始まるサプライチェーンの各工程や重質炭化水素を取り扱う素材分野等でも活用出来る技術であることから、石油以外の分野への展開も積極的に進めていく予定です。

#### (問い合わせ先)

一般財団法人石油エネルギー技術センター 技術企画部 jrepo-2@pecj.or.jp

本事業は、一般財団法人石油エネルギー技術センター(JPEC)が資源エネルギー庁からの委託により実施しているものです。無断転載、複製を禁止します。

Copyright 2022 Japan Petroleum Energy Center all rights reserved