

2023年度 JPECフォーラム

石化成分製造最適化技術開発

2023年5月10日

ENEOS株式会社

— 禁無断転載・複製 ©ENEOS 2023 —

【背景】

- ✓ 製油所脱炭素化の方策の一つとして、2次装置を利用した石油系燃料・低炭素基材のCo-processingがあり、バイオマス由来油を中心に欧米で導入が進んでいる。

海外におけるCo-Processing導入状況

運転中			運転予定		
国	石油会社	製油所数	国	石油会社	製油所数
スウェーデン	Preem	1	スウェーデン	Preem, Neste	2
スペイン	Cepsa, Repsol	3	オーストリア	OMV	1
ポルトガル	Galp	1	ギリシャ	Hellenic Petroleum	1
アイルランド	Irving Oil	1	ポーランド	PKN ORLEN	-
英国	Phillips 66	1	米国	PBF Energy, BP, Chevron	3
米国	Marathon, Petroleum	1	カナダ	Parkland Fuel	1

- ✓ 現状、Co-processingは燃料油製造に用いられることが多いが、今後も需要が堅調な石化製品製造への適用ニーズが高まると予想される。
- ✓ 使用する低炭素基材の種類は多様化していくと考えられるが、燃料性状により触媒劣化や装置腐食の発生が懸念され、これらを解決するための技術開発が求められている。



【目的】 Co-processingによる石化成分の最適製造技術を開発する

研究概要

【ミッション】

製油所脱炭素化の一方策として、2次装置を利用した石油系燃料・低炭素基材のCo-processingを検討し石化成分の最適製造技術を開発する



HDC(水素化分解)でのCo-processingを検討

利点

- ✓ 製油所の既存アセット活用できる
- ✓ 固定床触媒システムの前段に水素化前処理触媒を有する(酸素, 窒素等ヘテロ元素を含む広範な低炭素基材への適用可能性)

H₂ ↓
 低炭素基材(バイオマス由来油, 廃プラ再生油) + VGO

<補足>

- HDC: Hydro-Cracker
- VGO: Vacuum Gas Oil (減圧軽油: 沸点350℃~600℃程度の重質油)

要除去物質・一覧
(2021年度報告)



低炭素基材	✓ 含酸素・塩素: 腐食要因 ✓ 窒素: 触媒被毒要因	バイオマス由来油				熱分解油	✓ オレフィン: 閉塞(重合)要因 ※vol%		
		✓ 脂肪酸: 腐食・閉塞(重合)要因 ※単位: g/100g		不飽和脂肪酸			飽和分	オレフィン分	芳香族分
		総脂肪酸	飽和脂肪酸	一価	多価				
① パーム油	酸素分(13%)					⑤ CPO	45.6	44.5	10.0
② 廃食油	酸素分(12%), 塩素分(30ppm)	① パーム油	92.7	47.2	36.4	⑥ PE+PP	36.6	59.3	4.1
③ FAME(脂肪酸メチルエステル)	酸素分(11%)	② 廃食油	89.9	11.6	51.9	⑦ 3P	29.8	46.0	24.3
④ HVO(Hydrotreated Vegetable Oil)	-	③ FAME	91.0	12.7	46.0	⑧ EP	47.5	48.8	3.7
⑤ CPO(Crude Palm Oil)熱分解油分留油	塩素分(180ppm), 酸素分(数%)					⑨ コンビニゴミ分離プラ	28.9	41.1	30.1
⑥ PE(※リフィル)+PP(※リアリシ)熱分解油	-					⑩ ABS+PE	37.3	29.7	33.0
⑦ PE+PP+PS(※リフィル)熱分解油 ※3P	-					⑪ PVC+3P	38.2	44.9	16.9
⑧ EP(Ecology Plastic)油(PE+PP未精製油)	塩素分(30ppm)								
⑨ コンビニゴミ分離プラスチック熱分解油	塩素分(160ppm), 窒素分(470ppm)								
⑩ ABS(アクリロニトリル-ブタジエン)熱分解油	窒素分(16,000ppm)								
⑪ PVC(ポリ塩化ビニル)+3P熱分解油	塩素分(250ppm)								
⑫ GTL(合成燃料)	-								

【検討項目】

- ✓ VGOとの相溶性
- ✓ 塩素吸着除去
- ✓ 水素化前処理(酸素, 窒素, オレフィンの水素化除去)
- ✓ HDC-Co-processingシステム最適化
- ✓ ナフサ収率予測

【最終目標】

- ✓ 低炭素基材や残油留分からのケミカル増産に資する水素化分解(HDC)触媒システムの構築
- ✓ 低炭素基材混合比率: 40%
- ✓ 原料・製品需給環境の変化に対応可能な生成油(ナフサ収率)予測技術の確立

検討項目 1 : 各低炭素基材とVGOの相溶性の確認

【ポイント】

HDCは固定床触媒プロセスのため、**既存プロセス原料であるVGOとの相性が重要**
(安定通油, プロセス管理, 生成油性状安定性)

【実験】

各低炭素基材をVGOと混合し、セジメントを測定

✓ 試験法 : ISO-10307-2(100℃×24h保温 ⇒ 吸引圧40kPa, 100℃で濾過された析出物を洗浄溶媒で洗浄・乾燥)

※ 但、試験法対象外油種のため参考値。

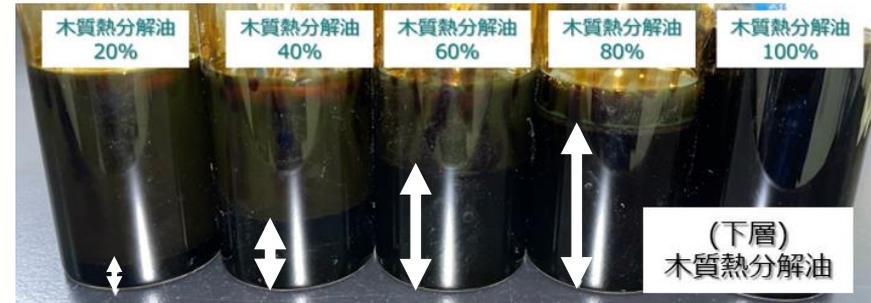
※セジメント単位 : 質量%

低炭素基材の 混合比率	② 廃食油	③ FAME	④ HVO (21年度調達)	⑤ CPO熱分 解油分留油	⑥ PE+PP	⑦ 3P	⑧ EP	⑨ ⑩ポリコ ミ 分離ア ラ	⑩ ABS+PE	⑪ PVC+3P	⑬ 木質 熱分解油
0%	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
20%	< 0.01	< 0.01	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01	測定不能
40%	< 0.01	< 0.01	0.03	0.01	< 0.01	0.02	0.02	0.02	< 0.01	0.02	測定不能
60%	< 0.01	< 0.01	0.03	0.02	< 0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.03	測定不能
80%	< 0.01	< 0.01	0.02	0.01	< 0.01	0.02	0.02	< 0.01	< 0.01	0.02	測定不能
100%	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	測定不能

※混合単位 : 容積%

【結果】

- ✓ 木質熱分解油は、VGOと混合した時点で
明らかな層分離を確認したため、固定床には適さない。
- ✓ 他の基材は全体的に検出値が小さいため、短期間の
混合・貯蔵安定性においては問題ないレベルと言える。
- ✓ 貯蔵安定性, プロセス履歴等による影響については、
流通式反応評価と併せて、今後も観察していく予定。



検討項目 2 - 1 : 塩素の吸着除去

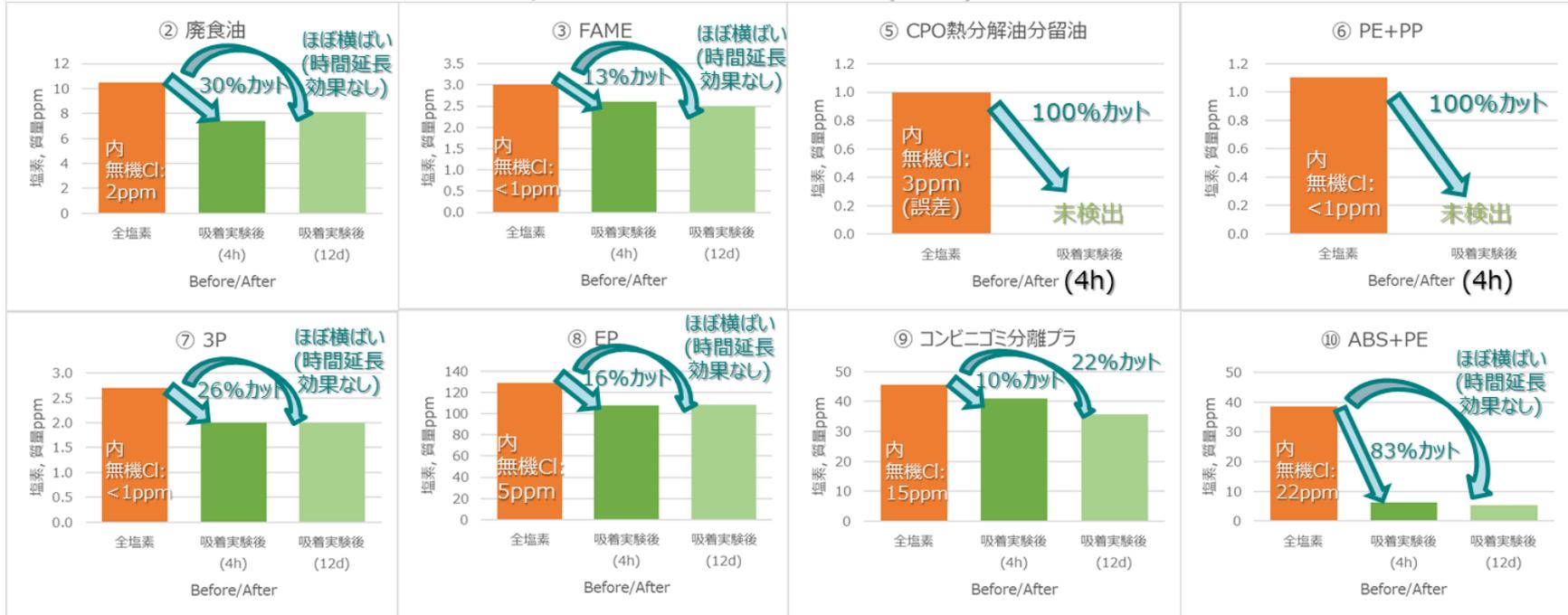
【ポイント】

全ての候補基材に塩素が含まれる, 基材種によってはその濃度がかかなり高いことから、吸着剤による事前の除去を検討

【実験】 ※バッチ試験の一例

✓ 基材重量比 : 低炭素基材-30g/塩素吸着剤(市販品, ZnO系)-1g

✓ 処理条件 : 室温×4時間/12日間, 攪拌 ⇒ 塩素濃度測定(XRF)



【結果】

- ✓ 全ての基材に含まれる塩素種に対して、液相でも一定程度の吸着効果を示す。
- ✓ 低濃度塩素含有基材(CPO熱分解油分留油やPE+PP熱分解油)には、特に有効である。
- ✓ 難しいと想定された有機塩素に対しても、多少の効果を示す。
- ✓ 基材(塩素種)によって、吸着能が異なる。⇒ 塩素除去システム確立のためには、どの留分にどのような形態の塩素が存在するかの把握も課題。

検討項目 2-2 : 塩素の吸着除去(吸着塔ケーススタディ)

【ポイント】

バッチ試験結果から、吸着塔の高さや破過時間の計算による**予測手法**を検討

【検討方法】

- ✓ 前提 : Langmuir式が適用可能(吸着サイトは均質, 競合吸着なし)
- ✓ 差分法により解を算出

流体側 : $\frac{\partial C_A}{\partial t} + u \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_z \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} - \frac{1 - \epsilon_b}{\epsilon_b} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ 吸着剤側 : $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k a_v (K C_A - \bar{q})$

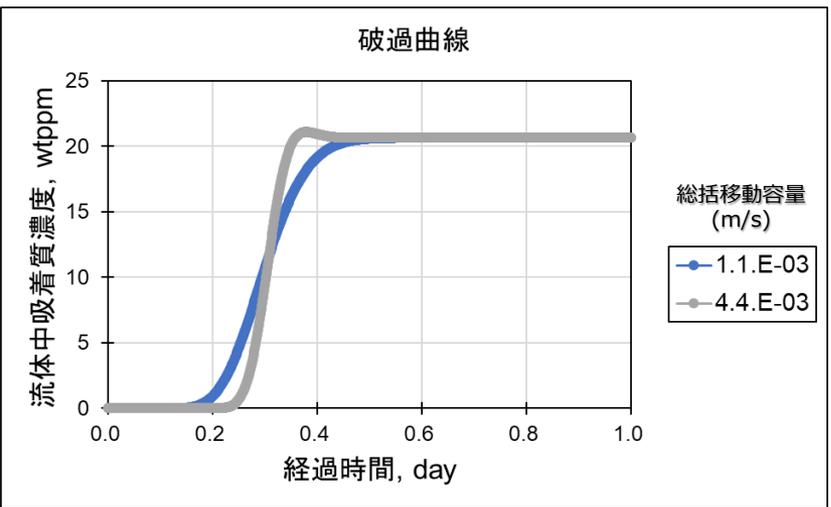
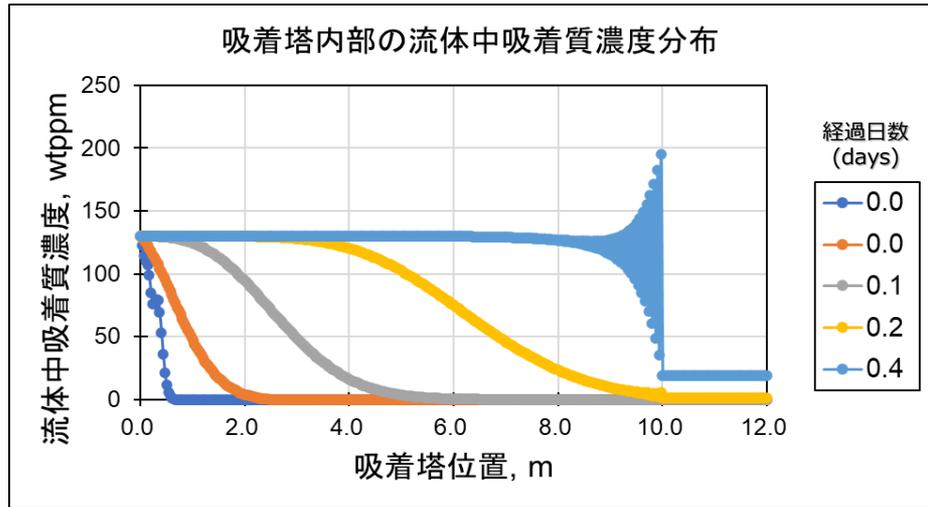
C	: 流体中吸着質濃度
V	: 吸着された吸着質量
V_{max}	: 吸着できるAの最大量
C_A	: 流体中吸着質濃度
D_z	: 混合拡散係数
ϵ_b	: 吸着剤空隙率
\bar{q}	: 吸着剤中吸着質濃度
$k a_v$: 物質移動容量係数
K	: 平衡定数
t	: 時間
z	: 入口からの距離

$$\frac{C}{V} = \frac{1}{V_{max}} C + \frac{1}{K V_{max}}$$

-----バッチ実験結果より算出

【ケーススタディ前提条件】 ※一例(EP油)

低炭素基材 : **EP油(130ppm-Cl)**, 混合油処理量 : **10kBD**(EP油は4kBD), LHSV : **0.5h⁻¹**, **目標塩素濃度(吸着塔出口) : 1ppm**, 平衡定数K : 10, 混合拡散係数 : 1E-6m/s, 総括物質移動容量 : 1.1E-3m/s, 吸着塔サイズ : **径5.5m×高さ10m**, 吸着剤 : **40ton**



【結果】

- ✓ 前提条件にもよるが、**40tonの吸着剤がおよそ0.3日で破過**してしまう**厳しい結果**.
⇒ 今後、吸着塔数等の想定プロセスを検討予定.
- ✓ 既存技術(JPEC様調査技術)が活用できるとして、**塩素除去検討は2022年度で完了**.

検討項目3：水素化前処理触媒反応

【ポイント】

VGO-HDC向け水素化前処理触媒で低炭素基材の要除去物質は水素化除去可能か

【検討内容】

HTE装置(本検討のため2021年度導入)で、前処理触媒反応評価を実施

✓ 原料：PE+PP ⇒ 3P ※いずれも低炭素基材単独

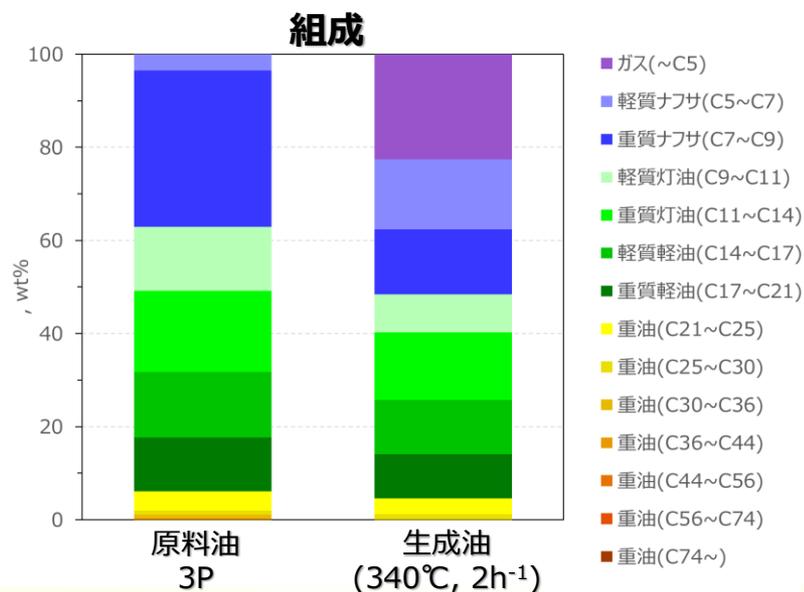
✓ 条件：圧力10MPa, 触媒層温度340~400℃, LHSV0.75~4h⁻¹, 水素油比5,000scf/b

		原料油	生成油
PE + PP			
塩素	質量ppm	1.1	0.0
酸素	質量%	0.4 参考値	0.0
3P			
塩素	質量ppm	2.7	0.0
酸素	質量%	0.3 参考値	0.0

PE+PP
熱分解油



水素化
前処理後



【結果】

✓ PE+PP熱分解油, 3P熱分解油に含まれる塩素, 酸素(比較的低濃度)については、既存のVGO-HDC向け前処理触媒で容易に水素化除去可能。

また、反応初期において、触媒被毒等、著しい触媒能の低下は見られない。

✓ 一方、熱分解油に多くの軽質分が含まれることから、前処理触媒反応(右上の例：通常のVGO前処理条件よりマイルド)でさらに軽質化(ガス化)が進行してしまう。

⇒ HDC装置でのCo-Processingを想定する場合、VGOの蒸留性状に近い基材の選定が重要なポイント。

検討項目 4 : HDC-Co-processing触媒反応(2023年度検討項目)

【ポイント】

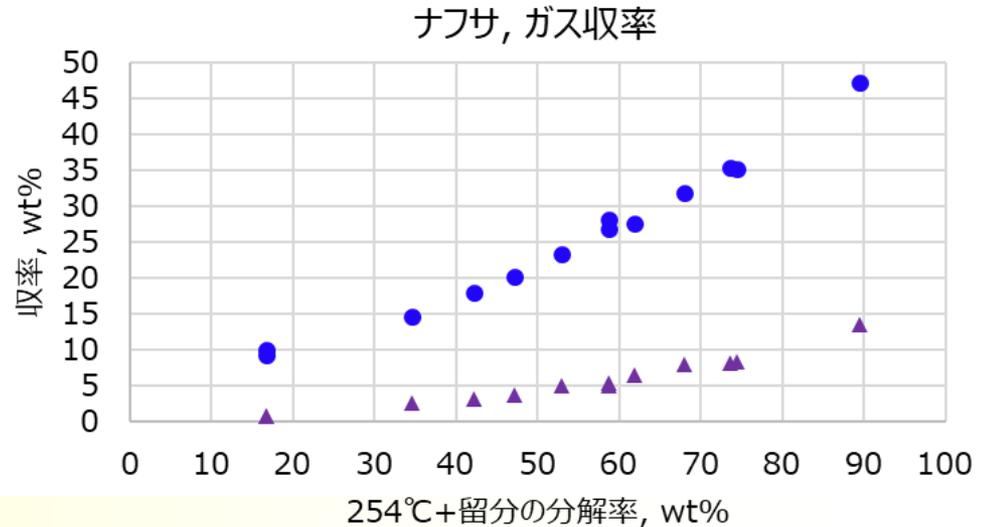
VGOと低炭素基材のHDC-Co-processing反応は可能か(触媒への影響, VGO反応性, ナフサ収率)

【検討内容】

ベンチ装置(弊社既存装置)で、HDC-Co-processing反応評価を実施

- ✓ 原料 : 40%CPO熱分解油分留油/60%VGO
- ✓ 触媒比率 : 前処理触媒/分解触媒 = 1/5
- ✓ 条件 : 圧力10MPa, 触媒層温度(WABT)370~410℃, LHSV(触媒層Total)0.3~1.5h⁻¹, 水素油比6,000scf/b

	初期活性	共処理の影響 (VGO単独対比)
前処理部	(VGOの)脱硫活性	影響なし
	(VGOの)脱窒素活性	影響なし
	脱酸素活性	生成油酸素 < 0.1質量%
	脱塩素活性	生成油塩素 : 0
分解部	分解活性	影響なし (※油水分離工程あり)



【結果】

- ✓ CPO熱分解油分留油をVGOとHDC-Co-processing処理しても、主プロセスであるVGOの脱硫・脱窒素反応は(少なくとも反応初期段階では)阻害されない。
- ✓ VGOとのCo-processing反応環境下でも、CPO熱分解油分留油の脱酸素や脱塩素は、水素化前処理触媒で問題なく進行。
- ✓ また、反応初期において、触媒被毒等、著しい触媒能の低下は見られない。
- ✓ 温度やLHSVのコントロールにより、分解率を上げる(≒反応シビアリティを上げる)程、ナフサ収率は増えることを確認。ナフサ収率は最大時で50wt%近く見込めそう。
- ✓ 一方、**ガス収率も増えるため注意が必要**。

✓ ナフサ : C5-C9
 ✓ 灯油 : C9-C14
 ※C14(ノルマル体)の沸点 : 254℃

2022年度の成果と2023年度の重点検討項目

2022年度目標	検討項目	成果	判定
VGOと共処理可能な良相溶性基材の選定	<u>VGOとの相溶性</u>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 低炭素基材11種+熱分解条件・蒸留カット検討サンプル2種のVGOとの相溶性確認試験を実施した。 ✓ 木質熱分解油と3P熱分解油の熱分解条件検討サンプルを除き、短期間の混合および貯蔵安定性については問題ないレベルであることを確認した。 	達成
前処理システムの検討	<u>塩素の吸着除去</u> <u>要除去物質(塩素, 酸素等)の水素化除去</u>	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 市販の塩素吸着剤による液相吸着バッチ試験を実施、吸着塔高や破過時間の計算による予測手法について検討した。 ✓ PE+PP熱分解油および3P熱分解油、CPO熱分解油分留油については、前処理触媒により幅広い条件下において塩素、酸素等不純物が水素化除去可能であることを確認した。 ✓ CPO熱分解油分留油とVGOのHDC-Co-processingの場合、VGOの反応は阻害されることなく進行することを確認した。 ✓ 上記基材3種については、反応初期における著しい触媒劣化は見られないことを確認した。 	達成

開発目標 (事業期間全体)	2023年度 重点検討項目	内容詳細
<ul style="list-style-type: none"> ✓ HDC(水素化分解)-Co-processing触媒システムの構築 ✓ 低炭素基材混合比率：40% ✓ 生成油(ナフサ収率)予測技術の確立 	<u>触媒被毒・劣化機構解明</u>	低炭素基材中の不純物の触媒への影響把握 触媒劣化の定量的把握 VGO反応性への影響評価
	<u>反応ルートの解明</u>	反応条件の影響評価
	<u>触媒システムおよび予測技術の確立</u>	HDC-Co-processingに適した基材品質の把握(相溶性, 腐食性, 触媒反応性)および選定 HDC-Co-processing触媒システム最適化 Co-processing原料組成からのナフサ収率予測技術の確立