

分子組成データの活用による原油 AR の反応性予測方法の検討

(JPEC) ○辻浩二^{つじこうじ}、橋本益美^{はしもとますみ}、加藤洋^{かとうひろし}

1. 緒言

製油所の国際競争力を高めるため、非在来型原油や超重質原油などの安価な原油の活用が望まれる。

JPEC では、取扱い実績がなくかつ重質な原油由来の常圧残渣 (AR) の直脱 (RDS) 反応性を予測する技術の開発を実施している。

昨年度、AR に含まれる分子の芳香環数別反応性や分子の凝集度等により重質原油由来 AR の脱硫率が予測出来ることを報告した¹⁾。但し、一部の油種では予測値と実測値との間に乖離が見られた。

今回、予測精度の向上を目的に、JPEC が開発した RDS 分子反応モデリング技術²⁾を用いて、反応速度論的に AR の脱硫率を予測したので、その結果を報告する。また、脱窒素率の予測結果についても報告する。

2. 実験方法

AR の分子組成データは、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (FT-ICR MS) を用いた詳細組成構造解析技術により取得した。

AR の反応性は、高速反応評価装置 (HTE) を用いて水素分圧 13.5MPa、反応温度 350, 370, 390℃、LHSV 1.2 h⁻¹、水素オイル比 800NL/L で評価した。

3. 結果及び考察

3.1 反応速度パラメータの設定

RDS 分子反応モデリング技術により RDS 反応の速度解析を実施するには、1,233 個のコアの脱硫・脱窒素・核水添反応の合計 2,107 反応パスについて、反応速度パラメータ (頻度因子、活性化エネルギー) を求める必要がある。

頻度因子 log₁₀A (以下、logA) については、本検討では反応パス毎に求めるのではなく、10 種類の反応グループに分け、それぞれについて求めた。

反応性評価結果に整合するように、16 油種の AR について logA を求めた結果、5 種類の反応グループで由来原油の違い、即ち AR に含まれる分子の組成の違いにより logA が異なっていた。

そこで、AR の分子組成から logA を推定する方法を検討した結果、AR に含まれる分子の総環数、側鎖の C 数、全分子の平均凝集度を用いて logA を推算出来ることが分かった。

残り 5 種類の反応グループについては、logA の値が油種間で殆ど変わらなかったことから、16 油種の

平均値を用いた。

活性化エネルギー (ΔE) については、モデル反応実験の結果に、同じ反応グループにおいては ΔE と分子の標準生成熱 ΔH に一次の相関があるとする構造反応性相関式を適用し、半経験的分子軌道法にて計算した ΔH から ΔE を推算した^{3,4)}。

3.2 AR 脱硫率の予測結果

3.1 で推算した反応速度パラメータを用いて反応シミュレーションを行い、反応温度 350, 370, 390℃における RDS 生成油の分子組成データを取得した。

得られた RDS 生成油および原料 AR の分子組成データを基に算出した脱硫率の予測値を縦軸、横軸に実測値をプロットした (図 1)。

16 種類の AR における脱硫率 (反応温度 350, 370, 390℃) の予測値 (16×3=48 点) は、由来原油の産地や重質度に依らず、実測値に対して ±10% の範囲内に収まることが分かった。

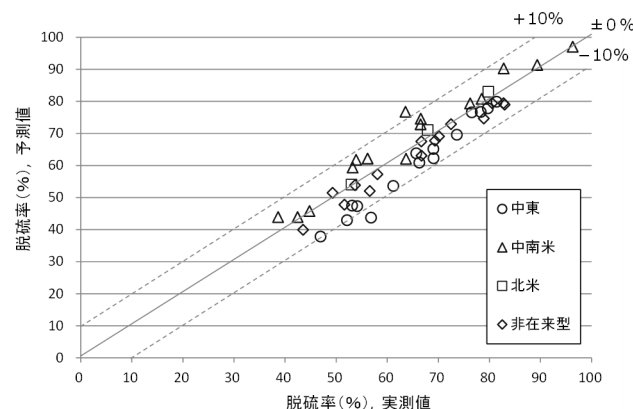


図 1. AR 脱硫率の予測結果

謝辞

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た。ここに記し、謝意を表する。

参考文献

- 1) 辻, 第 49 回石油・石油化学討論会 2C01, 2019.
- 2) Hagiwara, K. et al., Journal of the Petroleum Institute, 59(5), 219(2016).
- 3) Korre, S.C et al., Catal Today, 31, 79(1996).
- 4) Iwama, M., PETROTECH., 42(1), 29(2019)