Fri. Nov 12, 2021

Room-E

Heavy oil

[2E05-08] Heavy oil

Chair:Yusuke Matsumoto(JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)
10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[2E05] Analysis of deposit scale on desulfurization catalysts

○Atsuhisa Sekimoto[1], Masaki Abe[1], Chie Iizuka[1], Setsuko Miyanari[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

10:30 AM - 10:45 AM

[2E06] Novel reaction model considering catalyst deactivation for a slurry hydrocracking process using limonite catalyst

○Hideki Sato[1], Eiji Kawai[1], Shigetaka Fujii[1] （1. Chiyoda Corporation; Refinery, Petrochemical &New Energy Process Engineering Department ）

10:45 AM - 11:00 AM

[2E07] Fabrication and catalytic cracking reactivity of novel hierarchical catalysts by simultaneous generation of mesoporous silica and β-zeolite using gel skeleton reinforcement

○Haruna Oshimura[1], Kazuya Mori[1], Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

11:00 AM - 11:15 AM

[2E08] Evaluation of Fouling on the Surface of Heat Exchanger Tube

○Yoshihiro Iitsuka[1], Naoya Fukatsu[1], Kazuyuki Komori[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

Heavy oil

[2E05-08] Heavy oil

Chair:Yusuke Matsumoto(JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

Fri. Nov 12, 2021 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[2E05] Analysis of deposit scale on desulfurization catalysts

○Atsuhisa Sekimoto[1], Masaki Abe[1], Chie Iizuka[1], Setsuko Miyanari[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

10:30 AM - 10:45 AM

[2E06] Novel reaction model considering catalyst deactivation for a slurry hydrocracking process using limonite catalyst

○Hideki Sato[1], Eiji Kawai[1], Shigetaka Fujii[1] （1. Chiyoda Corporation; Refinery, Petrochemical &New Energy Process Engineering Department ）

10:45 AM - 11:00 AM

[2E07] Fabrication and catalytic cracking reactivity of novel hierarchical catalysts by simultaneous generation of mesoporous silica and β-zeolite using gel skeleton reinforcement

○Haruna Oshimura[1], Kazuya Mori[1], Shinya Matsuura[1,2], Tadanori Hashimoto[1], Atsushi Ishihara[1] （1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute）

11:00 AM - 11:15 AM

[2E08] Evaluation of Fouling on the Surface of Heat Exchanger Tube

○Yoshihiro Iitsuka[1], Naoya Fukatsu[1], Kazuyuki Komori[1] （1. Cosmo Oil Co., Ltd.）

11:15 AM - 11:30 AM

©The Japan Petroleum Institute

直接脱硫触媒の堆積スケール分析

（コスモ石油）○関本 敦久・阿部 正樹・飯塚 千絵・宮成 節子

1. 緒言

直接脱硫装置は常圧残渣や減圧残渣中に含まれる硫黄分を除去するプロセスであり、圧力損失(⊿P)の上昇に伴い運転制約が生じることがある。これまでの検討で我々はErgun式[1]とLarkin式[2]をベースに、脱硫触媒間に形成される堆積スケールをコーキング(炭素分)と金属分に分けてパラメータ化した推定式を組み立て、精度良く⊿P を推定することに成功した[3,4]。本報告では⊿P 上昇が観測された際に直接脱硫装置から抜き出した堆積スケールの分析結果を報告する。

2. 実験

直接脱硫装置から抜き出した脱硫触媒と堆積スケールの塊をソックスレー抽出し、油分を除去したものを分析試料とした(Fig. 1)。分析装置はFig. 2 に示した日本電子社製電子プローブマイクロアナライザ(EPMA, JXA-8530F)を用い、Fe・S・C を含む数元素の元素マッピング像を取得した。EPMA 分析では試料表面が平滑である必要があるため、固形物試料をグラインダーで適切な大きさに加工した後、自動研磨機を用いて断面を平滑化した。なお、今回のように空隙率が高く脆い試料を加工する際には樹脂包埋を行うことが一般的であるが、今回はC の分布も確認するため樹脂は利用せずに研磨を行っている。



Fig. 1 分析試料



Fig. 2 分析装置

3. 結果および考察

得られた元素マッピング像をFig. 3 に示した。NiとVは脱硫触媒表面から内部へ浸透している様子が観測された一方、Fe は触媒内に浸透せず触媒間の空隙に堆積していることが確認された。S については、触媒内部だけでなく Fe と同じ箇所にも分布していた。この結果から Fe は硫化鉄の状態であることが示唆された。なお、試料を粉砕、均質化し粉末X 線回折(XRD)により結晶相同定を試みたところ、Fe は主として Fe_7S_8 の状態をとっていることが確認された。ここでC に着目すると、Fe の周囲を取り囲むように分布していた。触媒間に堆積した硫化鉄が触媒として働きコークの生成を促進したことが示唆された。なお、牛尾ら[5]は、直接脱硫プロセスにおける Fe_7S_8 などの鉄系夾雑物には脱水素反応を促進させる触媒作用があることを報告しており、今回の検討結果も同様の結果を示した。

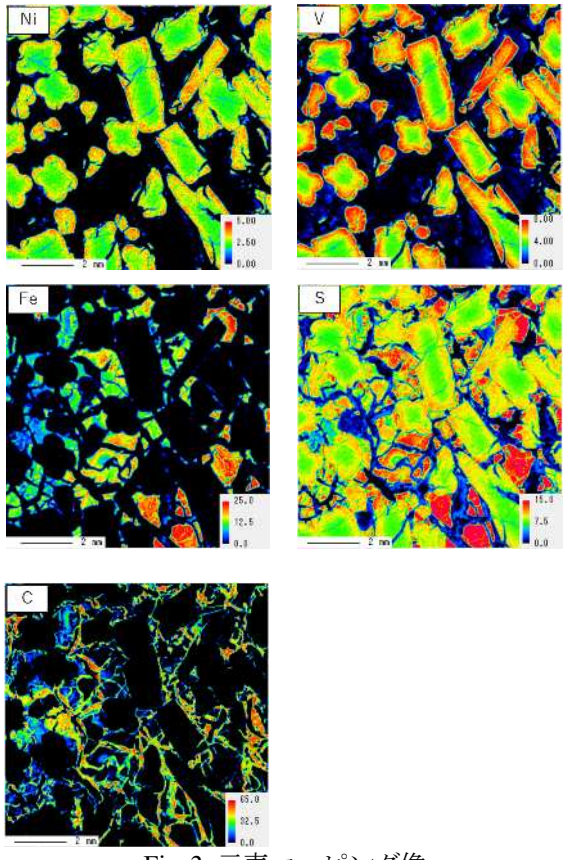


Fig. 3 元素マッピング像

1) Ergun, S., *Chem. Eng. Prog*, **46**, (11), p89(1952).
2) R. P. Larkins, et al., *A. I. Ch. E. Journal*, **7**, 2, p231-239(1961).
3) コスモ石油(株), 飯塚ら, 特開 2020-37096, 2020-3-12.
4) コスモ石油(株), 飯塚ら, 特開 2020-179377, 2020-11-5.
5) 牛尾ら, 石油学会誌, **41**, (1), p59-65(1998).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

リモナイト触媒を用いたスラリー床水素化分解プロセスの触媒活性劣化を考慮した新規反応モデル

（千代田化工建設）○佐藤秀紀（さとうひでき）、川井英司（かわいえいじ）、藤井重孝（ふじいしげたか）

1. はじめに

減圧残渣油（VR）を高効率で分解し、付加価値の高い軽質及び中間留分を得るために開発されたスラリー床水素化分解プロセスであるSPH(Slurry Phase Hydrocracking)の最適なプロセス設計及び運転を行うことを目的とし、反応モデルを開発した。本発表では、触媒活性劣化を考慮した水素化分解反応モデルを提案する。

2. 実験

ガス流通式オートクレーブ装置を用いて水素化分解実験を行った。原料油には中東原油由来のVRを用い、水素化分解触媒にはリモナイト触媒を用いた。[1]

3. 結果・考察

水素化分解反応によって得られた製品収率を基に、図1に示す反応モデルを構築した。本反応モデルでは、分解生成物を沸点や溶剤により C1~C8 の擬成分（ランプ）に分画し、反応パスを定義した。C6,C7及びC8は中間留分及び軽質留分であり、C5 は VGO、重質成分である C1,C2,C3及びC4はVRを溶剤により可溶、不溶かで分画定義した。なお、図1において、各ランプを繋いだ矢印は反応経路を示している。

次に、反応モデルと実験により得られた製品収率が最小誤差となるように、各反応パスの速度定数を決定した。その結果、反応時間22.8分で得られた反応速度定数を反応時間 107.8 分の製品収率予測に適用すると、モデルによる製品収率と実験で得られた製品収率の乖離が大きくなった。同様に、反応時間107.8分でフィッティングした反応速度定数を反応時間 22.8分の製品収率予測に用いると、モデルと実データの予測誤差の乖離が大きくなることが分かった。図2では、反応時間22.8分での製品収率をフィッティングさせた後、その反応速度定数を用いて算出されるC1及びC2の製品収率の予測を例として実線で示した。破線は、モデルを反応時間 107.8 分の製品収率にフィッティングさせた後、その反応速度定数を用いて算出されるC1及びC2の製品収率の予測である。この図が示すように、分解反応において反応速度定数は反応時間と共に変化しており、触媒活性が反応時間の経過と共に低下していることが示唆された。そこで本研究では、反応モデルに触媒活性劣化係数を導入し、反応速度定数の時間変化を表すことができるようにした。これにより、反応前期から後期にかけて触媒活性の変化に対応した製品収率の変化がシミュレーション可能となった。

4. 今後の課題

SPH プロセスでは高分解率達成のために未分解の VR をリサイクルし、原料 VR に混ぜ反応場へ供給するが、本モデルはリサイクル VR を考慮したモデルになっていない。今後リサイクルを考慮した反応モデルへ改良し、プロセスの最適化を行っていく予定である。

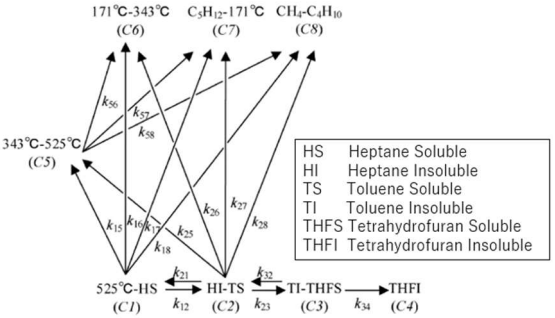


図1 SPH反応モデル

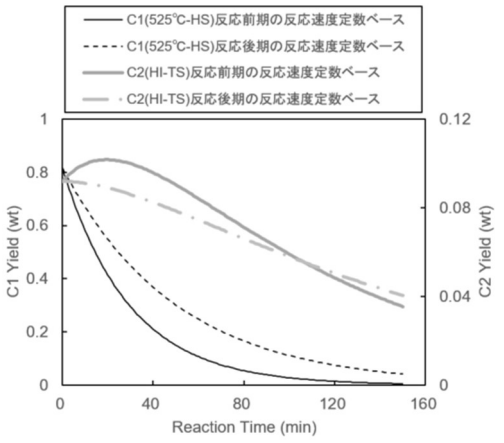


図2 反応前期及び後期における反応速度の違い

(参考文献)

1. E.Kawai, S.Fujii, H.Sato, Y.Wada, and D.Takeda, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, **63**,(4),184-196(2020)

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

ゲル骨格補強法を用いたメソポーラスシリカとβ-ゼオライトの同時発生による新しい階層構造触媒の作製と接触分解反応性

（三大院工[1]・三工研[2]）○押村春菜[1]・森和哉[1]・松浦真也[1,2]・橋本忠範[1]・石原　篤[1]

１．緒言

近年、重質留分の接触分解において、高活性で高選択的な触媒の開発が求められており、様々な試みが行われている[1-7]。我々は、接触分解に用いるためのマトリックス成分に着目し、非常に大きなメソ孔を有するマトリックスを調製するためのゲル骨格補強法を見出した。さらに、このゲル骨格補強法をZSM-5 調製時に用いることにより、外側にメソポーラスシリカ、内側に ZSM-5 を含有する均一な階層構造触媒を一段で合成することができた。本研究では、β-ゼオライト調製時にゲル骨格強化法を適用し、内側にミクロ孔を有するβ-ゼオライト、外側にメソ孔を有するシリカを含有する階層構造触媒を一段で調製した。さらに、*n*-ドデカンの接触分解反応におけるそれらの反応性を検討したので報告する。

２．実験

触媒作製は、シリカ源としてコロイダルシリカ(SiO_2)、アルミナ源としてアルミン酸ナトリウム($NaAlO_2$)、NaOH 水溶液、構造規定剤としてテトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH)を用いて水熱合成法で行った。また、補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン(HMDS)-無水酢酸溶液を用いた。結晶化はステンレス製の密封乾燥容器を用い、135ºC で 20 時間保持し、その後焼成を 550ºC で 4 時間行った。また、硝酸アンモニウム(NH_4NO_3)を用いてカチオン交換を行い H 型のサンプルを作製した。サンプル名は、GSR-4HS-H-β を例にすると、ゲル骨格補強法を表す GSR、SiO_2 に対する補強溶液中の HMDS のモル比 0.04 に 100 をかけた値として 4、HMDS の省略 HS、カチオンの型 H^+を表す H を β の前に表記した。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、窒素吸脱着および NH_3-TPD 測定と TGA によるコーク定量を行った。

反応実験は，固定床流通式反応装置を用い、触媒 1.0 g，500 ℃、*n*-ドデカン (*n*-$C_{12}H_{26}$) 1.3 ml/ min、80 秒間の条件で行った。その後、窒素 (30 mL/ min)を用い、気体および液体生成物を回収し、GC-FID で分析した。

３．結果および考察

HMDS:SiO_2(HS)比が 10 では XRD でゼオライト結晶が見られなかったが、5 でゼオライト結晶が観察され、4.5 (GSR-4.5HS-H-β)で結晶がさらに成長し、4 (GSR-4HS-H-β)では β-ゼオライト単独とほとんど同じ XRD の積分強度を示した。また、HS 比が 4 のサンプルではほとんどメソ孔が成長していなかったが、4.5 および 5 のサンプルではメソ孔が発達し、BJH 細孔容積がそれぞれ 0.34 および 0.76cm^3/g、BJH 表面積がそれぞれ 50 および 76m^2/g を示した。HS 比が 4 および 4.5 の触媒を用いて、*n*-ドデカンの接触分解を行った結果 (Table 1)、HS4.5 では HS4 よりもβ-ゼオライト含有量が減少したが、転化率は 86%から 73%へのわずかな減少に留まった。HS4 と HS4.5 では、ガス生成物とガソリン留分で大きな差はなかった。HS4 では、HS4.5 よりも高い分枝/直鎖比(iso-/n-)、低いオレフィン/パラフィン比(O/P)と多分枝/単分枝比(m/s)を示し、ゼオライト含有量と関係していることが示唆された。また、RON 値は、いずれも 100 を超え高い値を示した。

1) A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 2019, 106116 (pp. 1-37). 2) Mori et al., Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614-3618. 3) Matsuura et al., Appl. Catal., 2021, 610, 117959. 4) Matsuura et al., Energy Fuels, 2020, 34, 7448−7454. 5) Matsuura et al., J. Por. Mater., 2021 in press, 6) Tsukamoto et al., Catal. Today, 2018, 303, 123–129. 7) Tatebe et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 14394−14405.

Table 1 Product distribution and catalytic properties of each catalyst

Catalyst	Product distribution (wt.%)			Conv. (%)	Reco. (%)	Parameters in gasoline fraction			
	C1-C4	Gasoline (C5-C11)	C12-			Olefin / Paraffin	*iso-* / *n-*	multi / single branch	RON
GSR-4HS-H-β	56	43	0.38	86	97	2.4	6.16	0.27	115
GSR-4.5HS-H-β	55	45	0.27	73	98	3.0	3.18	0.34	112

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.

熱交換器チューブ表面の汚れ形成に関する検討

（コスモ石油）○飯塚（いいつか）　喜啓（よしひろ）・深津（ふかつ）　直矢（なおや）・小森（こもり）　一幸（かずゆき）

1. 緒言

貴重な石油資源を有効に活用し、かつ高い競争力を得るためには石油精製装置における効率的な熱エネルギーの使用が重要である。石油精製プロセスをはじめとした化学プラントを構成する機器の中でも、廃熱を回収・利用することのできる熱交換器は必要不可欠な機器であり、プロセスに必要となる熱エネルギーの多くを担っている。一方で、熱交換器はプロセスの連続運転に伴って伝熱効率低下や圧力損失増加といった課題を生じることもあり、装置によっては連続運転のボトルネックとなることさえある。一般に上記のような課題は熱交換器内部の汚れによって引き起こされることが多く、汚れ発生原因の一つとして流体中に溶解した酸素の影響が指摘[1)]されている。そして溶存酸素をはじめとした汚れの原因検討、対策検討を行うためには、メカニズム解明はもちろんのこと、実際の熱交換器に即した形での検証も極めて重要である。

本研究ではプロセス流体が熱交換器伝熱面に形成する汚れの影響について、ラボスケールのプロセス模擬装置を用い、特に原料油組成や溶存酸素に着目した検討を行った。また、本報では既報よりも重質な原料油に関する汚れの形成を評価した。

2. 実験

熱交換器における汚れの形成と伝熱変化を評価するため、溶存酸素量の異なる原料油（内部流体）についてラボスケールの高温流体プロセス模擬装置（Hot Liquid Process Simulator）を用いて検討を行った。

図1に装置の概要を示す。模擬装置は、主に原料油タンク、ヒーターチューブ、ポンプで構成され、ヒーターチューブを加熱することで流通する原料油を昇温する構造である。ヒーターチューブ自体の温度はチューブ内部の熱電対で制御するため常に一定の温度に保たれるが、原料油が受け取る熱量はヒーターチューブー原料油間の熱伝導率に依存する。このため、連続的に原料油を通液すると、時間経過とともにヒーターチューブ管壁に汚れが付着し、汚れ成分の熱抵抗により原料油が受け取る熱量が減少するため出口温度（出口油温）が低下する。本検討では時間経過と出口油温の推移を汚れの指標として用いた。

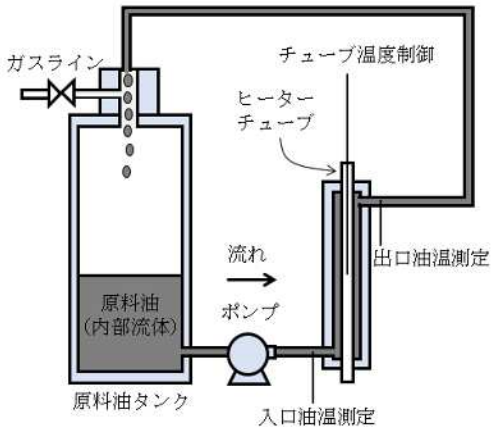


図1　高温流体プロセス模擬装置概要

3. 結果および考察

図2に模擬装置を用いて汚れ評価を実施した結果を示す。時間経過とともに汚れが堆積していき、原料油へ伝わる熱量が減少するため、運転開始時と運転終了時の油温の差が大きいほど汚れの堆積量が多く、小さいほど汚れが少ないと判断できる。

実験の結果、原料油から酸素を極力除去した条件では一定時間連続通液した後も、ほとんど出口油温の低下を生じなかった。一方で原料油に酸素を導入し、溶存酸素量を増加させた条件では著しい温度低下を生じた。また、実験終了後にヒーターチューブおよび出口配管の開放点検を行ったところ、明らかに汚れ物質が付着・堆積していることを目視にて確認した。これらの実験結果から、原料油に酸素が含まれることで熱交換器において汚れ形成が助長されること、および模擬装置を用いることで伝熱に与える影響を評価可能であることを確認した。

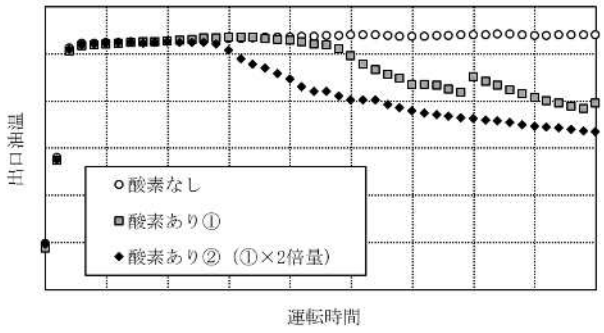


図2　出口油温の推移

1)　Braun, R., *Corrosion 77*, 106(1977).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.