

重油直接脱硫装置における原料/製品情報からの反応性解析

(東京大*・JPEC**) ○ 菅 蔗^{かんしや} 寂 樹^{やすき}・ 加 藤 匠 馬^{かとう しょうま}・ 辻 浩 二^{つじ こうじ}**

1. 緒言

ペトロリオミクス技術の発展に伴い原油や重質油に含まれる成分の組成や分子構造といった情報をフーリエ変換イオンサイクロトン共鳴質量分析装置 (FT-ICR-MS) にて得ることができる。石油エネルギー技術センター (JPEC) では、分子構造を JACD (Juxtaposed Attributes for Chemical-structure Description) という表記法で表しまとめている¹⁾。

本研究では、JPEC にてまとめた重油直接脱硫装置 (RDS) の原料および生成油の組成と JACD で表記された全ての成分の分子構造をさらに整理するとともに、その整理された原料および生成油の情報から RDS で起る主な反応を解析し、分子構造が反応に与える影響を簡易に分析する方法を紹介する。

2. RDS の原料/生成油情報・JACD の整理

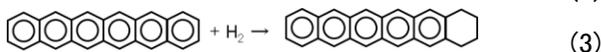
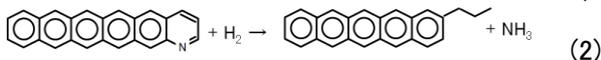
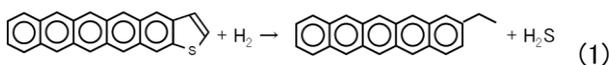
JACD で表記された全ての成分の分子構造を取り扱うのは難しい。そこで、次の仮定を置き簡略化した。

- 1) コア構造としてはベンゼン環、ナフテン環、チオフェン環、ピリジン環のみを環として扱う。硫黄原子 (S) を含む構造はチオフェン環として、窒素原子 (N) を含む構造はピリジン環とみなす。
- 2) コアの上限数は 2 とする。
- 3) 側鎖の配置は考慮しない。
- 4) 各コアの最大のナフテン環数は 3 とする。4 以上の場合は 3 に分類する。
- 5) 各成分の最大のチオフェン環数は 2 とする。3 以上のものは全て 2 に分類する。
- 6) 各成分の最大のピリジン環数は 1 とする。2 以上のものは全て 1 に分類する。
- 7) 各コアのベンゼン環数とナフテン環数の和の最大値は 5 とする。6 以上の場合はベンゼン環数 5 に分類する。

以上の仮定をもとに、各成分の分子構造を分類した。

3. RDS 内の反応

RDS 内で起こる反応は次の 3 反応式 (脱硫反応、脱窒素反応、核水添反応) のみで表されると仮定している。ここでは、ベンゼン環が 5 つで構成される成分を用いて、各反応式を表現している。



これらの反応には反応が起こる優先度を次のように設定する。

- 8) 核水添反応より他の 2 反応が優先的に起こる。

- 9) 窒素分と硫黄分を両方含む成分の場合は、脱硫反応が脱窒素反応よりも優先的に起こる。

以上の反応の優先度と分類した成分のデータより式 (4) のように反応を線形と仮定し、モデル化を行った。

$$\mathbf{y} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (4)$$

このとき、 \mathbf{x} は原料、 \mathbf{y} は生成油の各成分の組成を表すベクトルである。 \mathbf{A} は反応を表す行列である。

4. 反応特性

図 1 はシングルコアでの分子構造に基づく脱硫反応の反応性の違いを示している。縦軸が反応転化率、横軸がコアを構成するベンゼン環とナフテン環の数を表している。Sample 1 と 2 は性状の異なる原油であり、Sample 2 の方が重質で知られる。反応温度は 370°C である。図 1 を見てわかる通り、より重質な Sample 2 の方が Sample 1 と比較して、全体的に反応転化率が低い。また、ベンゼン環とナフテン環の数の和が大きくなるにつれて、反応転化率が低下して見ることが取れる。また、コアを構成する環構造においてナフテン環数が増えることによって反応性が向上していることが確認できる。

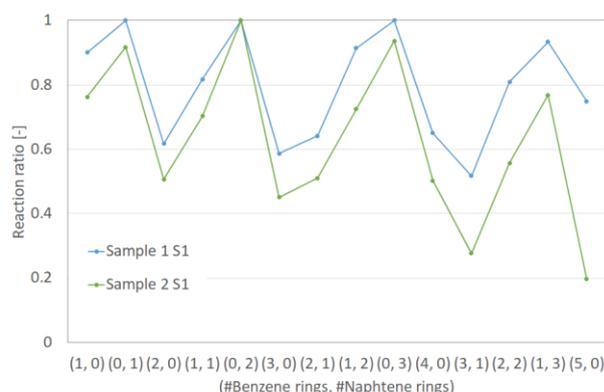


図 1. 分子構造に基づく脱硫反応の反応転化率

5. 結言

本検討では、データ数が膨大で分析が困難であった分子構造に基づいた RDS 内の反応を、装置の原料および生成油データを分類して、反応順序に優先度を設けて線形的に反応すると仮定することで、分子構造に基づく反応性の違いを導出する簡易分析手法の提案を行った。脱硫反応においては、コアを構成する環構造が反応に大きな影響を与えていることが示唆された。

謝辞

本研究は、経済産業省の委託(補助金)により JPEC が実施する技術開発事業の一環として行われました。

1) Nakamura T., えねるみくす, 96, 427 (2017).