[Regular Paper]

Molecule-based Kinetic Modeling of Residue Desulfurization

Kazuhiko HAGIWARA*, Takayuki GONDAI, Hiroyuki FUJINAGA, and Ryuzo TANAKA

Japan Petroleum Energy Center (JPEC), 4-10 Onodai 1-chome, Midori-ku, Chiba 267-0056, JAPAN

(Received April 26, 2016)

A molecule-based kinetic model simulating main reaction behavior in residue desulfurization (RDS) was developed based on detailed composition data of heavy oils obtained from Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS). In this study, a kinetic modeling approach was applied to quantitatively demonstrate the reaction pathways of heavy oils based on the structural attributes (cores, side chains and bridges) of heavy oils. Reaction behavior of cores, an important factor for RDS, was analyzed using the structure/composition data of cores during RDS as obtained from FT-ICR-MS. From the analysis, 1233 types of cores were selected as main reaction species, and a reaction network of the cores is proposed consisting of 2107 reaction pathways (hydrosulfurization/hydrodenitrogenation/aromatic-ring saturation). Activation energies of the reaction pathways of the cores were estimated from both the standard enthalpy of reaction in the cores and the quantitative structure-reactivity relationship (QSRR). The side chains and bridges of heavy oils were also modeled, and a molecule-based kinetic model was developed for RDS reaction simulation. In addition, the relationship between catalyst activities and physical properties was investigated by comparison of the kinetic models constructed for two types of catalysts.

Keywords

Residue desulfurization, FT-ICR-MS, Attribute reaction modeling,
Quantitative structure-reactivity relationship, Heavy oil

1. 緒 言

重油直接脱硫 (Residue Desulfurization, RDS) 装置は、石油精製における代表的な重質油処理プロセスの一つである。RDS 装置は2016年1月現在、日本国内で11基稼働しており、その処理能力は合計で約474千 BPD である。重油直接脱硫装置の主な役割は、産業用燃料としての重油の製造と後段の流動接触分解装置 (Fluid Catalytic Cracking Unit, FCC) / 残油流動接触分解装置 (Residue Fluid Catalytic Cracking Unit, RFCC) のための原料前処理の二つである。特に、FCC/RFCC 原料前処理は、重質油の高付加価値化に大きく寄与することから、RDS 装置は重質油処理の基幹設備として位置付けられている。RDS 装置では原料油として常圧残油 (Atmospheric Residue, AR) が通常処理されているが、近年の重油削減志向に伴い減圧残油 (Vacuum Residue, VR) 混合処理も行われるようになっている。また、今後国内で処理される原油の重質化により、AR が重質化していくことも予想される。このような状況において、製油所では RDS 装置を所定の目的を達成しつつ、1年間安定して連続運転することが求められている。

RDS 装置の安定・効率運転のためには、リアクター内での原料油の反応挙動を精確に推定することが重要である。従来、この点については、原料油の一般性状 (密度、元素組成・蒸留性状など) に基づいて原料油の反応性を推定することが一般的であった。しかし、AR 中には数万の成分が含まれており、その組成・反応性は原料油種によって大きく異なる。このため、様々な AR の反応挙動を一般性状のみから精確に推定することは本質的に難しい。この課題を解決するには、RDS における AR の反応挙動を一般性状だけでなく、分子の組成・反応性に基づいて推定することが必要となる。この点について近年、FT-ICR-MS の進歩により、AR の組成を軽油と同等レベルで分析できるようになり、これまでブラックボックスであった AR の反応挙動を成分レベルで推定できる可能性が出てきた。

このような背景から、一般財団法人石油エネルギー技術センター (Japan Petroleum Energy Center, JPEC) ではペトロリオミクス技術開発 (経済産業省「重質油等高度対応処理技術開発事業」, 2011~2015年度) の一環として、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計 (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, FT-ICR-MS) による重質油の詳細組成データを活用した RDS の分子反応モデルの開発に取り組んだ。一般に重質油に含まれる分子は、芳香環・ナフテン環・ヘテロ環で形成されるコアに、アルキル基で形成される側鎖・架橋が結合した複雑な構造を有している。このコア、側鎖、架橋は構造属性 (Attribute) と呼ばれており、JPEC では FT-ICR-MS より Attribute 単位で構造と組成を解析する技術を近年開

This paper was presented at the Nagoya Convention of JPI (45th Petroleum-Petrochemical Symposium of Jpn. Petrol. Inst.), Nagoya, Japan, Nov. 5-6, 2015.

DOI: dx.doi.org/10.1627/jpi.59.219

* To whom correspondence should be addressed.

発した^{1),2)}。この解析技術を活用することで、RDSの反応挙動をAttribute単位で詳細に解析することが可能となった。そこで我々は、FT-ICR-MSより実測された詳細組成データをインプットとし、実際に反応シミュレーションが可能なRDSの分子反応モデルの開発を行った。本研究では、Kleinらが開発した重質油の構造属性で反応経路とその反応速度を記述するモデリング法ARM (Attribute Reaction Modeling)^{3)~5)}を活用して、脱メタル (Hydrometallation, HDM) 型および脱硫 (Hydrodesulfurization, HDS) 型のRDS触媒2種の分子反応モデルを開発した。

2. 検討方法

本研究の目的は、RDS原料油の分子組成をインプットデータとしてRDSの反応速度解析を行うための定量的な反応モデルを開発することである。Fig. 1に、この反応モデルの概要を示す。反応経路が約1000の軽油水素化系では、分子組成をそのまま用いた反応モデリングは可能である^{6),7)}。しかし、反応経路が数万~数10万に及ぶ重質油反応系では、分子組成をそのまま用いると最適化すべきパラメーターがばう大になり、その検討は実質不可能である。そこで、我々はRDSの反応モデリングにARMを採用した。Fig. 2にARMによるRDSの反応

記述の一例を示す。ARMでは、各々の反応の中心が十分離れていると仮定して、コア、側鎖、架橋の反応モデルを個別に作成し、最後に連成させて速度解析を行う。これにより、反応モデルで取り扱う成分数や反応経路数を大幅に削減することができる。

反応モデリングを行うためのRDS反応実験は、中東系常圧残油を原料油とし、HDM型もしくはHDS型のRDS触媒とマイクロリアクター16基を備えた高速反応評価装置 (等温反応器)⁸⁾を用いて行った。反応条件は、12.7 MPa, 360~390 °C, LHSV 0.73 h⁻¹, 水素オイル比 700 NL/L, 触媒充填量 0.74 mLとした。この反応条件は、RDS実機と比較するとLHSVはやや大きく、温度・圧力・水素オイル比は近い条件である。反応実験で得たRDS原料油/生成油7種の密度、元素分析値、液体クロマトグラフによる分画結果をTable 1に示す。本検討では各分画物ごとにFT-ICR-MS測定を行う際、CID (Collision Induced Dissociation) 法を併用し、RDS原料油/生成油のコアを分析した^{1),2)}。本研究で用いたCID法は、FT-ICR-MS測定時にアルゴンイオンを親イオンに衝突させる方法であり、重質油の側鎖・架橋を切断してコアを選択的に分析することを目的としている⁹⁾。

Fig. 1 Outline of Kinetic Modeling for Residue Desulfurization (RDS)

(a) Molecule-based reaction of heavy oil; (b) attribute reaction modeling of heavy oil.

Fig. 2 Typical Examples of Attribute Reaction Modeling of RDS

Table 1 Properties of the Feedstock (atmospheric residue, AR) and Products

Feed (AR)		Product						
		HDM type catalyst				HDS type catalyst		
Reaction temperature	[°C]	-	360	375	390	360	375	390
Density	[g/mL]	0.9359	0.9097	0.9038	0.8958	0.9035	0.8957	0.8869
Sulfur	[massppm]	37000	13743	11086	7847	10469	7056	4262
Nitrogen	[massppm]	2250	1693	1699	1532	1567	1435	1175
Composition	[mass%]							
Saturates		26.0	35.9	42.0	43.5	38.2	43.8	47.7
1-ring aromatics		13.7	16.3	15.8	18.5	18.1	18.5	20.2
2-ring aromatics		7.4	7.5	7.1	7.1	8.1	7.5	7.0
3-ring aromatics		26.7	19.2	17.6	17.0	17.7	16.2	14.0
Polar resins		8.8	7.7	6.9	6.2	7.1	5.5	5.2
Polycyclic aromatic resins		12.2	11.4	8.5	7.2	9.4	7.4	3.6
Asphaltenes		5.2	2.0	2.1	0.5	1.4	1.1	2.3

Fig. 3に、本研究で行ったRDSの反応モデリングフローを示す。まず、FT-ICR-MS測定結果より得られたコアの組成変化を解析し、RDSにおけるコアの反応経路を推定した。そして、コアの反応経路についての反応速度式を記述し、反応モデリングツールJKMT (Kinetic Modeler's Toolbox, JPEC)¹⁰⁾上で数値解析モデルを作成した。各反応速度式の活性化エネルギーは、別途作成したQSRR (Quantitative Structure-Reactivity Relationship, 定量的構造反応性相関)式より推算した^{11,12)}。ここまでのフローで、RDSにおけるコアの反応モデルを構築した。

側鎖・架橋の反応モデリングもFT-ICR-MS結果を活用した。このモデリングでは、JPECで開発したFT-ICR-MSによる分子組成推定法¹¹⁾を活用して、RDS反応前後における側鎖・架橋の組成変化を炭素数ごとに解析し、側鎖・架橋の反応経路・速度論パラメーターを求めた。

Fig. 3 Schematic Diagram of the Kinetic Modeling Flow for RDS

3. 結果と考察

3.1. RDSにおけるコアの反応解析

JPECで開発した重質油の構造解析法^{11,12)}では、液体クロマトグラフで飽和分 (Saturates, Sa), 1環芳香族分 (1-ring aromatics, 1A), 2環芳香族分 (2-ring aromatics, 2A), 3環芳香族分 (3-ring aromatics, 3A), 極性レジン分 (Polar resin, Po), 多環レジン分 (Polyaromatic resin, PA) およびアスファルテン分 (Asphaltene, As) に分画し、各分画物ごとにCID法で分子中の側鎖・架橋を切断した後にFT-ICR-MSを測定して、得られた精密分子量よりコアの構造を帰属する。この手法では、(1) 芳香環の構造で規定した基本コア70種類, (2) ナフテン環 (C_4H_6) の数0~4個, (3) ヘテロ環構造15種類の組合せでコア構造を帰属している^{11,12)}。この手法により、原料油で3434種、生成油6種で1997~3658種のコアを帰属した。実際に反応モデリングを行うには、この分析結果を定量的に取り扱う必要がある。ここでは各分画物 (Sa~As) ごとに測定したFT-ICR-MSピークの感度が等しいと仮定して、分画率からコアのモル分率を算出した。この計算では、帰属されたコアと未帰属のコアを合計して100 mol%とみなした。

帰属されたコアを、ヘテロ原子を含まないコア (CH), 硫黄原子を含むコア (S), 窒素原子を含むコア (N), 硫黄原子および窒素原子を含むコア (NS), 酸素原子を含むコア (O) に分類し、それぞれのモル分率をTable 2に示す。帰属されたコアの総量は、原料油・生成油によらず約87 mol% でほぼ一定であり、反応前後でバランスしていることが分かった。また、反応温度の上昇に伴い、S, Nが減少しCHが増加した。Table 3に、Sコア, Nコアの転化率を元素分析値 (Table 1) と比較した結果を示す。Sコアの転化率は元素分析値による結果とよく一致しており、Nコアも375℃以上ではおおむね一致していた。分析法が全く異なることを考慮すれば、帰属されたコアの組成変化を詳細に解析することで、RDSにおけるコアの反応挙動を定量的に取り扱うことが可能と考えた。

Fig. 4に、原料油およびHDS型触媒で得られた生成油の主要なコアの分布 (1 mol% 以上) を示す。Fig. 4の下部に示したコアの構造は、横軸の番号に対応している。原料油・生成油の主要なコアは、芳香環数1~4であり、これにナフテン環0~4個、ヘテロ環を付加した構造で存在していることが分かった。反応前後で比較すると、特に芳香環1, 2個のコア (No. 2, 4, 21, 40, 41) が増加し、芳香環3, 4個のコア (No. 5, 6, 7,

Table 2 Molar Fractions of Assigned Cores before and after Reaction

	Feed (AR)	Product					
		HDM type catalyst			HDS type catalyst		
Reaction temperature [°C]		360	375	390	360	375	390
Molar fraction [%]							
CH	43.2	60.4	65.1	71.0	65.0	71.7	77.4
S	28.4	11.2	9.7	6.6	8.7	5.6	2.7
N	13.3	12.3	11.2	9.0	10.7	9.4	6.2
NS	2.2	0.5	0.1	0.1	0.3	0.0	0.0
O	1.7	2.0	1.6	1.2	2.2	1.4	1.1
Total	88.8	86.4	87.7	87.8	86.8	88.1	87.5

Table 3 Comparison of Conversions between Elemental Analysis and Core Composition

	Conversion [%]					
	HDM type catalyst			HDS type catalyst		
Reaction temperature [°C]	360	375	390	360	375	390
Sulfur						
Elemental	62.9	70.0	78.8	71.7	80.9	88.5
Core	60.5	66.0	76.8	69.5	80.3	90.4
Nitrogen						
Elemental	24.8	24.5	31.9	30.4	36.2	47.8
Core	7.8	15.7	32.7	19.5	29.4	53.4

Fig. 4 Distribution of Major Cores (more than 1 mol%) before and after RDS over HDS Type Catalyst

22, 38) が減少していた。これは芳香環からナフテン環に核水添されたためと考えられる。この傾向は他の生成油でも同様であった。

Fig. 5 および **Fig. 6** に、原料油、生成油 (HDS 型触媒) のヘテロ原子を含むコアの分布をそれぞれ示す。原料油には、S を 1 個含むコア (S1), N を 1 個含むコア (N1), S を 2 個含むコア (S2), N を 2 個含むコア (N2), および S と N をそれぞれ 1 個含むコア (NIS1) が含まれていた。そして、S1 はチオフェン環、ジヒドロチオフェン環もしくは環状チオフェンとして、N1 はピロール環もしくはピリジン環として存在していた。また、ヘテロ原子を 2 個含むコア (S2, N2, NIS1) は、S1 と N1 を組み合わせた構造で存在していた。生成油では、ヘテロ原子を 2 個含むコア (S2, N2, NIS1) が大幅に減少し、S1, N1 が残存する傾向であった。特に、390 °C 生成油では S1, N1 のみが存在していた。この傾向は HDM 型触媒でも同様であった。この結果より、コアの脱硫、脱窒素が反応温度の上昇とともに進行していることが考えられる。

3.2. コアの反応経路の推定

前節で述べた反応解析の結果および軽油水素化系で得られている従来の知見¹²⁾に基づいて、RDS におけるコアの反応経路につき以下の仮説を立案した。なお、生成油の軽油留分を GC 蒸留で分析したところ、5 vol% 以下とかなり少なかったことから、ナフテン開環反応は顕著でないと推定した。

Fig. 5 Distribution of Structural Types of Cores Including Heteroatoms in the Feedstock

- (a) 脱硫: 直接脱硫ルートもしくは水素化脱硫ルートで進行
- (b) 脱窒素: 水素化脱窒素ルートで進行
- (c) 核水添: 芳香環が全て水素化され、ナフテン環が生成
- (d) ナフテン開環: 芳香環数とナフテン環数の合計値は反応前後で維持

上記仮説に基づくと、反応によりチオフェン環、ピロール環、ピリジン環は消失し、芳香環は核水添によりナフテン環に変化するものの、「芳香環数+ナフテン環数」は変化しないことが考えられる。すなわち、ヘテロ環を除く「芳香環数+ナフテン環数」が同一となるコアの反応ネットワークは閉じていると推測される。そこで、芳香環数+ナフテン環数=4, 5 (ヘテロ環数は除く) に該当するコアを抽出して反応前後の物質収支を調べた。その結果を **Fig. 7** および **Fig. 8** にそれぞれ示す。芳香環数+ナフテン環数=4, 5 に該当するコアはそれぞれ 322 種類、92 種類であった。そして、それらの合計値は反応前後でそれぞれ約 12 mol%, 約 14 mol% でほぼバランスしていることが分かった。このことから、芳香環+ナフテン環数=4, 5 のコアの反応ネットワークは閉じていると考えられ、上述した反応

Fig. 6 Distribution of Structural Types of Cores Including Heteroatoms in the Product from the HDS Type Catalyst

Fig. 7 Material Balance of Cores (number of aromatic rings + number of naphthenic rings = 4) between the Feedstock and the Products

Fig. 8 Material Balance of Cores (number of aromatic rings + number of naphthenic rings = 5) between the Feedstock and the Products

経路の仮説に大きな矛盾はないと考えた。

そこで、まず原料油／生成油7種で検出された他のコア（合計3987種類）から主要なコア1233種類を下記（1）～（4）のルールにより選択した。

- (1) O を含むコアを除外
- (2) 微量なコアを除外 (CH, S1, N1: 0.02 mol% 未満, S2, N2, N1S1: 0.005 mol% 未満)
- (3) フルオレン環をナフテン環に置換
- (4) ヒドロチオフェン環をチオフェン環に置換

選択したコア1233種類は原料油／生成油7種で95 mol%以上に相当しており、主要な反応のモデリングには十分と判断した。この結果を Table 4に示す。そして選択したコア1233の脱

硫、脱窒素、核水添の反応経路を上述のルール（a）～（d）で推定した。その結果、コアの反応経路2107を導出した。一例として芳香環数＋ナフテン環数＝2（ヘテロ環除く）となる反応ネットワークの一部を抜粋した結果を Fig. 9に示す。実際に計算可能な反応モデルを作成するには、推定した反応経路2107の速度式を記述し、必要な速度論パラメーター（頻度因子、活性化エネルギー、反応熱、反応エントロピー）を推算し導入する必要がある。その点は次節にて述べる。

3.3. コアの反応経路の速度論パラメーター推算

本研究のように反応経路が非常に多いモデルの場合、全ての速度論パラメーターをチューニングのみで精確に求めることは困難である。この点につき Klein らは定量的構造反応性関

(Quantitative Structure-Reactivity Relationship, QSRR)に基づいて、反応前後の分子構造の変化から反応ファミリーの頻度因子および活性化エネルギーを推算する手法を報告している^{13),14)}。本研究も同様に QSRR に基づき、FT-ICR-MS で分析

Table 4 Cores for Kinetic Modeling of RDS

Type	Number
CH	247
S1 (Thiophene-type)	145
S1 (Phenanthro [4,5-bcd] thiophene-type)	31
S2	83
N1 (Pyrrole-type)	189
N1 (Pyridine-type)	217
N1 (4H-Benzo [def] carbazole-type)	44
N2	101
N1S1 (Pyrrole-N)	74
N1S1 (Pyridine-N)	102
Total	1233

した1233種類のコア構造から、コアの反応経路2107の速度論パラメーターを推算した。具体的な推算フローを下記(a)~(c)に示す。

- 1233種類のコア構造の半経験的分子軌道計算(MOPAC-PM6)より、コアの生成熱 ΔH_f 、生成エントロピー ΔS_f を計算
- コアの反応経路2107の反応熱 ΔH_r 、反応エントロピー ΔS_r を、(a)で求めた ΔH_f 、 ΔS_f より計算し可逆反応における平衡定数 K_{eq} を推算
- モデル反応実験等で別途導出した脱硫、脱窒素、核水添のQSRR式を用いて、 ΔH_r よりコアの反応経路の活性化エネルギー E を推算

Table 5に、コアの反応経路の速度式と活性化エネルギー推算に用いたQSRR式を示す。コアの反応経路2107の速度式は全てべき乗則で記述した。脱窒素のQSRRに関しては、別途実施したモデル反応実験の結果^{1),11)}、5員環N、6員環NによらずC-N結合が切断された後、アミノ基が芳香環から脱離す

Fig. 9 Partial Scheme of the Reaction Network of the Cores (number of aromatic rings + number of naphthenic rings = 2)

Table 5 Reactions of Cores for Kinetic Modeling of RDS

Reaction type	Number	Rate laws	QSRR equations [kcal/mol]
Hydrodesulfurization	431	$-dC_F/dt = kC_F$	$-0.337 \times \Delta H_r^0 + 30.778$
Hydrodenitrogenation (Pyrrole-type)	346	$-dC_F/dt = kC_F \cdot C_{H_2}^3$	$-0.381 \times \Delta H_r^0 + 48.172$
Hydrodenitrogenation (Pyridine-type)	219		
Aromatic-ring saturation (1H ₂ -addition)	302	$-dC_F/dt = k(C_F \cdot C_{H_2} - C_P/K_{eq})$	$-0.238 \times \Delta H_r^0 + 19.717$
Aromatic-ring saturation (2H ₂ -addition)	599	$-dC_F/dt = k(C_F \cdot C_{H_2}^2 - C_P/K_{eq})$	$-0.238 \times \Delta H_r^0 + 31.829$
Aromatic-ring saturation (3H ₂ -addition)	210	$-dC_F/dt = k(C_F \cdot C_{H_2}^3 - C_P/K_{eq})$	$-0.238 \times \Delta H_r^0 + 28.661$
Total	2107		

k : rate constant, K_{eq} : equilibrium constant, C_F : concentration of reactant core, C_{H_2} : concentration of hydrogen, C_P : concentration of product core.

る経路が律速段階であることが示唆された。そこで、脱窒素の活性化エネルギーは、芳香環からのアミノ基脱離の反応速度を解析した結果より QSRR 式を導出した。水素の反応次数も別途実施したモデル反応実験結果に基づいて定めた。なお、このモデル反応実験解析から QSRR 式導出までのフローは、既報^{1),11)}で詳述しているため本報では割愛する。

3.4. 側鎖、架橋の反応モデリング

Fig. 10に FT-ICR-MS により解析した原料油／生成油（HDM 型）の側鎖の炭素数分布を示す。側鎖の分布は、反応温度の上昇に伴い炭素数の小さくなる方向にシフトしていた。この結果より側鎖の分解が考えられた。**Table 6**に原料油、生成油の架橋の存在比をそれぞれ示す。ここで架橋の存在比とは、試料中の分子の数に対する架橋の数の比率に相当する。たとえば、試料中の分子が全てコア1個の分子（以降、シングルコア分子）である場合は0%，全て2個以上のコアを有する分子（マルチコア分子）である場合は100%となる¹¹⁾。この結果より、原料油ではシングルコア分子が主成分であることが分かった。生成油では架橋の存在比が減少していることから、架橋の分解も示唆された。ただし、**3.2. 節**で述べたように生成油の軽油留分が5 vol%と少なかったため、側鎖、架橋の分解自体は顕著でないと考えられる。

そこで本研究では簡略化のため、側鎖の反応経路として分解

Fig. 10 Carbon Number Distribution of the Side Chains before and after RDS over HDM Type Catalyst

と脱硫を、架橋に関しては反応しないとみなした。具体的には FT-ICR-MS 結果に基づいて、側鎖は炭素と硫黄（0または1個）を合計した原子数1～80の成分、架橋は炭素数4の成分とした。側鎖の分解（C5以上）、脱硫は1次の不可逆反応とし、分解では炭素数の半分が脱離し、残りはそのまま側鎖として存在すると考えた。たとえば側鎖 C65の分解により、C32の分解生成物と C33の側鎖が生成する。さらに過去の文献^{15),16)}によれば、側鎖の炭素数により分解の反応速度が異なることが報告されている。この結果に基づき、本研究では側鎖の分解・脱硫の活性化エネルギー、頻度因子を炭素数ごと（C5～C19, C20～C29, C30以上）にそれぞれ求めた。具体的には、各反応温度における側鎖の組成分布から速度解析を行い、アレニウスプロットにより側鎖の分解、脱硫の活性化エネルギーを求めた（**Table 7**）。

3.5. 反応モデルを用いたシミュレーション

本研究では、上記フローにより RDS 触媒2種（HDM 型、HDS 型）の反応モデリングを行った。これらはともに NiMo 系触媒で金属量は等しく、表面積は HDS 型触媒の方が約 40 m²/g 大きい。

そこで本研究では、コアの反応経路の活性化エネルギー、反応熱、反応エントロピーは両触媒で同一とみなして上述の手法で求め、頻度因子のみ異なると考えた。各反応の頻度因子 log₁₀A は、触媒単一系で得られた生成油（360, 375, 390 °C）のコアおよび側鎖の組成へのパラメーターフィッティングにより求めた（**Table 8**）。具体的には、コアの脱硫・脱窒素の場合、生成油のコアの実測値を **Table 4**に示す分類で集計し、その値と反応モデル推定値との差が最小となるように log₁₀A を最適化した。コアの核水添の場合は、**Fig. 4**に示した生成油の主要なコアの実測値と推定値との差が最小となるように log₁₀A を求めた。また、側鎖の分解に関しては側鎖の炭素数分布の実測値、側鎖の脱硫に関しては生成油硫黄分の実測値を指標として、推定値との差が最小となるように log₁₀A を求めた。

Fig. 11に、触媒2種の反応モデルで推定した脱硫率、脱窒素率の温度依存性と反応実験結果との比較を示す。HDM 型触媒の脱窒素率で実験結果と若干差異が見られるものの、モデル推定値は実測値とほぼ一致した。この結果より、**3.3. 節**で述べた

Table 6 Ratio of Bridges to Molecules before and after Reaction

	Feed (AR)	Product					
		HDM type catalyst			HDS type catalyst		
Reaction temperature [°C]		360	375	390	360	375	390
Ratio of bridges to molecules [%]	26.8	24.1	18.9	18.2	18.7	19.0	16.0

Table 7 Activation Energies for the Reactions of Side Chains

	Number of pathways	Activation energy [kcal/mol]	
		HDM type catalyst	HDS type catalyst
Cracking			
C5-C19	15	35.0	35.0
C20-C29	10	35.4	30.0
C30-	51	30.0	30.0
Hydrodesulfurization	77	5.3	13.6

Table 8 Frequency Factors for Kinetic Modeling of RDS

Attribute	Reaction type		Frequency factor ($\log_{10}A$)	
			HDM type catalyst	HDS type catalyst
Core	Hydrodesulfurization	S1 (Thiophene type)	4.33	4.47
		S1 (Phenanthro[4,5-bcd]thiophene type)	5.36	5.50
		S2	4.80	5.08
		N1S1	4.83	5.02
	Hydrodenitrogenation	N1 (Pyrrole type)	2.50	2.86
		N1 (Pyridine type)	1.40	1.85
		N1 (4H-Benzo[def]carbazole type)	2.55	3.10
	Aromatic ring saturation	1H ₂ -addition	0.00	0.00
		2H ₂ -addition	-1.00	-1.00
		3H ₂ -addition	-8.00	-8.00
Side chain	Cracking	C5-C19	2.00	-0.50
		C20-C29	4.57	2.90
		C30-	3.63	3.60
	Hydrodesulfurization		-2.47	0.50

Lines and plots in the figure indicate the estimated results and the experimental values, respectively.

Fig. 11 Comparison of the Estimated Results from the Kinetic Model to the Experimental Values in Hydrodesulfurization (HDS)/Hydrodenitrogenation (HDN) over (a) HDM Type Catalyst and (b) HDS Type Catalyst

QSRRにより活性化エネルギーを推算するフローはおおむね妥当であると考えた。

触媒間で比較すると、HDS型触媒ではHDM型触媒と比べ脱硫・脱窒素の頻度因子がやや高くなった。この点については、両触媒で金属量が等しいことから、脱硫・脱窒素の反応機構と各触媒の表面積が関連しているとみなして、以下のように考察した。脱硫の場合、MoS₂の配位不飽和サイトが活性点であることがよく知られており、表面積の増大によりMoS₂の分散性が向上したことが推測される。また脱窒素の場合は、(1)含窒素複素環の水素化、(2)C-N開裂によるアミン生成、(3)アミンからのアンモニア脱離で進行し、律速である(2)の過程はH⁺付加により進行すると考えられている¹⁷⁾。これによれば、表面積の増大により表面OH基が増加し、その結果として脱窒素の頻度因子が増加したと推測している。以上の推論についてはさらなる精査が必要だが、開発した反応モデルを活用することで、触媒の反応特性を物性と相関させて定量的に解析することができる。この活用法は、今後の触媒設計のさらなる精緻(せいじ)化・効率化に大きく寄与すると考える。

4. まとめ

本研究では、フーリエ変換イオンサイクロトン共鳴質量分析計(FT-ICR-MS)により解析した重質油の詳細組成データを用いて、重油直接脱硫(RDS)の主要な反応を模擬する分子反応モデルを開発した。この開発では、重質油の構造属性(コア、側鎖、架橋)で反応経路とその反応速度を取り扱うモデリング法を採用した。RDSで主要となる重質油のコアの反応挙動は、RDS前後でのコアの構造と組成変化を詳細に解析した。この反応解析に基づいて、RDS原料油～生成油で95 mol%以上を網羅するコア1233種類を選択し、コアの反応として脱硫、脱窒素、核水添の経路2107からなる反応ネットワークを提案した。コアの反応経路の活性化エネルギーは、別途行ったモデル反応実験より作成した定量的構造反応性相関(QSRR)式と分子軌道計算を用いて、反応前後のコアの構造変化から推算した。側鎖、架橋の反応モデリングもFT-ICR-MS結果に基づいて行い、最終的にRDSの反応シミュレーションが可能な分子

反応モデルを開発した。そして、開発した触媒2種の分子反応モデルの頻度因子を比較し、触媒の反応特性と物理性状との相関を考察した。

References

- 1) Japan Petroleum Energy Center, "Jushitsuyutou kodo taiou shori gijutsu hyouka sho-iinnkai oyobi gijutsu kennkyukai houkokusho," 2015, March.
一般財団法人石油エネルギー技術センター, "重質油等高度対応処理技術評価小委員会及び技術研究会報告書," 平成27年3月.
- 2) Katano, K., Suzuki, T., Tanaka, R., *Prep. ACS Div. Energy Fuels*, **60**, 532 (2015).
- 3) Campbell, D. M., Bennett, C., Hou, Z., Klein, M. T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 1683 (2009).
- 4) Hou, Z., Bennett, C., Klein, M. T., Virk, P. S., *Energy & Fuels*, **24**, 58 (2010).
- 5) Horton, S. R., Zhang, L., Hou, Z., Bennett, C., Klein, M. T., Zhao, S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 4226 (2015).
- 6) Teratani, S., Hagiwara, K., Tanaka, R., Hou, Z., Bennet, C., Klein, M. T., *Prep. ACS Div. Energy Fuels*, **58**, 537 (2013).
- 7) Fujinaga, H., Teratani, S., Tanaka, R., Yanagawa, S., Ida, R., *Prep. ACS Div. Energy Fuels*, **60**, 67 (2015).
- 8) Hagiwara, K., Tanaka, R., Iwamoto, R., Berg, J., *Prep. ACS Div. Energy Fuels*, **58**, 534 (2013).
- 9) Qian, K., Edwards, K. E., Mennito, A. S., Freund, H., Saeger, R. B., Hickey, K. J., Francisco, M. A., Yung, C., Chawla, B., Wu, C., Kushnerick, J. D., Olmstead, W. N., *Anal. Chem.*, **84**, 4544 (2012).
- 10) Wei, W., Bennett, C., Tanaka, R., Hou, G., Klein Jr., M. T., Klein, M. T., *Fuel Process. Tech.*, **89**, 350 (2008).
- 11) Japan Petroleum Energy Center, "Jushitsuyutou kodo taiou shori gijutsu hyouka sho-iinnkai oyobi gijutsu kennkyukai houkokusho," 2016, March.
一般財団法人石油エネルギー技術センター, "重質油等高度対応処理技術評価小委員会及び技術研究会報告書," 平成28年3月.
- 12) Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., "Hydrodesulfurization and Hydronitrogenation," Kodansha-Wiley-VCH, Tokyo (1998), p. 37.
- 13) Korre, S. C., Neurock, M., Klein, M. T., Quann, R. J., *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 4191 (1994).
- 14) Korre, S. C., Klein, M. T., *Catal. Today*, **31**, 79 (1996).
- 15) Calemme, V., Peratello, S., Pergo, C., *Appl. Catal. A: General*, **190**, 207 (2000).
- 16) Calemme, V., Peratello, S., Stroppa, F., Giardino, R., Pergo, C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 934 (2004).
- 17) Kabe, T., "Hydrotreating —Science & Technology—," IPC, Tokyo (2000), pp. 68-77.
加部利明監修, "水素化精製— Science & Technology —," アイピーシー, 東京 (2000), pp. 68-77.

要 旨

重油直接脱硫の分子反応モデルの開発

萩原 和彦, 権代 隆行, 藤長 寛之, 田中 隆三

(一財)石油エネルギー技術センター, 267-0056 千葉市緑区大野台1丁目4番10号

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) による重質油の詳細組成データを用いて、重油直接脱硫 (RDS) の主要な反応を模擬する分子反応モデルを開発した。この研究では、重質油の反応を構造属性 (コア, 側鎖, 架橋) により定量的に表す反応モデリング法を採用した。RDS において特に重要となる重質油のコアの反応挙動は、RDS 前後でのコアの構造と組成を FT-ICR-MS により詳細に解析した。この結果に基づいて、RDS における主要なコア 1233 種類を選択

し、その脱硫、脱窒素、核水添の反応経路 2107 からなるコアの反応ネットワークを提案した。コアの反応経路の活性化エネルギーは、コアの標準反応熱と定量的構造反応性相関 (QSRR) 式により推算した。さらに、重質油の側鎖、架橋の反応モデリングも行い、最終的に RDS の反応シミュレーションが可能な分子反応モデルを開発した。そして、開発した触媒2種類の反応モデルを比較し、触媒の反応特性と物理性状との相関を考察した。