

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6030231号

(P6030231)

(45) 発行日 平成28年11月24日(2016.11.24)

(24) 登録日 平成28年10月28日(2016.10.28)

(51) Int.Cl. F I
C 1 O G 35/24 (2006.01) C 1 O G 35/24
C 1 O G 99/00 (2006.01) C 1 O G 99/00

請求項の数 21 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2015-515078 (P2015-515078)	(73) 特許権者	390023630
(86) (22) 出願日	平成25年5月24日(2013.5.24)		エクソンモービル リサーチ アンド エ
(65) 公表番号	特表2015-518082 (P2015-518082A)		ンジニアリング カンパニー
(43) 公表日	平成27年6月25日(2015.6.25)		EXXON RESEARCH AND
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/042570		ENGINEERING COMPANY
(87) 国際公開番号	W02013/181079		アメリカ合衆国, ニュージャージー州 O
(87) 国際公開日	平成25年12月5日(2013.12.5)		8801-0900, アナンデイル, ルー
審査請求日	平成28年5月23日(2016.5.23)		ト 22 イースト, 1545, ピー. オ
(31) 優先権主張番号	61/653, 023		ー, ボックス 900
(32) 優先日	平成24年5月30日(2012.5.30)	(74) 代理人	100100158
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 鮫島 睦
早期審査対象出願		(74) 代理人	100138863
			弁理士 言上 恵一
		(74) 代理人	100132252
			弁理士 吉田 環

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 詳細な炭化水素組成物の分析を利用する精製装置改質ユニットの監視方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

精製装置ユニットに供給される原料と、前記精製装置ユニットから引き出される少なくとも1つの生産物流とを有する前記精製装置ユニットを監視する方法であって、

前記原料および前記生産物流の少なくとも1つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流の少なくとも1つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、

前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じる工程とを含む、方法であり、

前記一次元アウトプットを調節する工程が、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じるために、前記一次元アウトプットに相関行列を適用することを含み、前記相関行列が、前記特定の精製装置ユニットおよび前記原料の特徴に基づき、前記相関行列が、さらに、前記特定の精製装置ユニットの前記原料における一次元の単一のカラムガスクロマトグラフィおよび多次元のガスクロマトグラフィの両方に基づく、方法。

【請求項 2】

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を最適化する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

10

20

【請求項 3】

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットが、前記精製装置ユニットの操作を最適化するためのユニット性能モデルにおけるインプットである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 5】

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、
前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、請求項 4 に記載の方法。 10

【請求項 6】

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記精製装置ユニットからの生産物アウトプットを調節するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程をさらに含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、請求項 7 に記載の方法。 20

【請求項 9】

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットが、前記精製装置ユニットからの前記生産物流を変更するために前記精製装置ユニットの操作を変更するためのユニット性能モデルにおけるインプットである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、
前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、請求項 9 に記載の方法。 30

【請求項 11】

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 13】

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、請求項 12 に記載の方法。 40

【請求項 14】

改質装置ユニットに供給されるナフサ原料と、前記改質装置ユニットから引き出される少なくとも 1 つの生産物流とを有する前記改質装置ユニットの操作を最適化する方法であって、

前記原料および前記生産物流の少なくとも 1 つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流の少なくとも 1 つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、

前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のア 50

ウトプットを生じる工程と、

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を最適化する工程と

を含む、方法であり、

前記一次元アウトプットを調節する工程が、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じるために、前記一次元アウトプットに相関行列を適用することを含み、前記相関行列が、前記特定の改質装置ユニットおよび前記ナフサ原料の特徴に基づき、前記相関行列が、さらに、前記特定の改質装置ユニットの前記ナフサ原料における一次元の単一のカラムガスクロマトグラフィおよび多次元ガスクロマトグラフィの両方に基づく、方法。

10

【請求項 15】

前記改質装置ユニットの操作を最適化する工程が、前記改質装置ユニットの操作を最適化するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットをユニット性能モデルに入力する工程を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、

前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を調節する工程と

をさらに含む、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

20

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 18】

改質装置ユニットから生じる生産物流を調節するために、前記改質装置ユニットに供給されるナフサ原料と、前記改質装置ユニットから引き出される少なくとも 1 つの生産物流とを有する前記改質装置ユニットの操作を変更する方法であって、

前記ナフサ原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

30

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、

前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じる工程と、

前記改質装置ユニットからの前記生産物流を変更するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を変更する工程と

を含む、方法であり、

前記一次元アウトプットを調節する工程が、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じるために、前記一次元アウトプットに相関行列を適用することを含み、前記相関行列が、前記特定の改質装置ユニットおよび前記ナフサ原料の特徴に基づき、前記相関行列が、さらに、前記特定の改質装置ユニットの前記ナフサ原料における一次元の単一のカラムガスクロマトグラフィおよび多次元ガスクロマトグラフィの両方に基づく、方法。

40

【請求項 19】

前記操作を変更する工程が、前記改質装置ユニットからの前記生産物流を変更するために前記改質装置ユニットの操作を変更するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットをユニット性能モデルに入力する工程を含む、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、

前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を調節する工程と

50

をさらに含む、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、請求項 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(分野)

本発明は、詳細炭化水素組成物分析を利用する精製装置改質ユニットの監視に関する。特に本発明は、精製装置改質ユニットの監視および最適化を改善するための炭化水素分析の変更に関する。

10

【背景技術】

【0002】

(背景)

現在の精製環境において、精製装置ユニット（又はリファイナリーユニット）（例えば、改質装置（又はリフォーマー））を操作することの経済的な側面は、原料の適当な選択、および変化する市況に応じた精製装置ユニットアウトプットプロファイルのリアルタイム最適化次第である。原料の選択およびアウトプットプロファイルの最適化は両方とも、原料組成物および生産物アウトプットの適時の分析次第である。そのような監視には、処理ユニットの性能を監視するための数学的モデルに組成物データをインプットすることが関与し得る。

20

【0003】

精製装置は、原料および生産物の詳細分析を実行することによって、周期的に改質装置ユニットを監視する。そのような分析を実行する最も正確な方法は、マルチカラム（すなわち、多次元）アプローチを使用する複合ガスクロマトグラフィ分析器を使用することである。そのような分析は、PIONA 分析とも呼ばれている。PIONA 分析を実行する分析器はより高価である可能性があり、キャピラリーカラム単一沸点型およびフレームイオン化検出による検出をベースとするより単純な一次元ガスクロマトグラフィ分析よりも高い維持費を必要とする。一次元分析は、詳細な炭化水素分析（detailed hydrocarbon analysis）（DHA）と呼ばれる。したがって、実験室では単純化された DHA を用いることに利点がある（費用がより低く、維持および操作がより容易であり、より低い炭素数炭化水素種に詳細データを提供するなど）。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

同一試料上で別々に PIONA および DHA によって行われた試験報告の比較によって、原料に含有される特定の化合物の量における相違が明らかとなる。例えば、PIONA 分析と DHA 分析との間には、おおよそ、ナフテン含有量において > 5 % までの差異、パラフィン含有量において > 3 % までの差異、および芳香族化合物含有量において > 2 % までの差異があり得る。これらの相違は、PIONA 分析の使用と比較して、改質装置ユニット操作を監視するために DHA 分析が使用される改質装置にとって、1 年あたり数百万ドルの-margin 改善の損失へと変換される可能性がある。費用がより低い DHA 分析を使用する改質装置ユニットの正確さを改善することの必要性がある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

(要旨)

本出願の目的および利点は、以下の説明から明白であり、開示された対象の実行によって理解されるであろう。開示された対象のさらなる利点は、明細書および請求の範囲において特に記載される方法およびシステムによって実現および達成されるであろう。

【0006】

50

これらおよび他の利点を達成するために、そして出願の目的に従って、具体化され、概括的に記載されるように、開示された対象は以下を含む。

【0007】

本出願の一態様に従って、本開示の対象は、単一毛細管ガスクロマトグラフィ分析によって得られた、より正確ではない詳細な炭化水素分析(DHA)試験結果と、多次元ガスクロマトグラフィ分析(PIONA)によって得られた、それらの相当する、より複雑であるが、より正確な試験結果との間の相関行列の展開に関する。変化する原料および改質生産物の日々のDHA試験データ分析に対する確立された相関行列の展開は、次いで、ほとんどの精製装置で広範囲に利用可能である、より正確ではないDHA試験結果を、より正確なPIONA対照組成物分析の形態で再現することを可能にし、すなわち、相関行列は、多次元の補正係数として機能し、DHAデータをPIONAデータに「変換する」。

10

【0008】

本開示の対象は精製装置ユニット(又はリファイナリーユニット)を監視(又はモニタリング)する方法に関する。精製装置(又はリファイナリー)は、炭化水素の処理のための様々な精製装置ユニットを含む。このような精製装置ユニットの1つは、より低オクタン分子を、より高オクタン分子へと変換させために用いられる改質装置ユニット(又はリフォーマーユニット)である。精製装置ユニットは、それに供給される原料(又はフィードストック)と、それから引き出される少なくとも1つの生産物流(又はプロダクトストリーム)とを有する。原料は、精製装置ユニットに同時に供給される様々な流れ(又はストリーム)を含んでもよい。この流れには、精製装置内で製造される処理過程(又はインプロセス(in-process))の炭化水素流、および購入した流れ(例えば、購入したナフサ流(又はナフサストリーム))が含まれる。処理過程の流れ(又はインプロセスストリーム(in-process streams))および購入した流れは、集合的に原料(又はフィードストック)(単数または複数)と呼ばれる。本発明の態様によれば、精製装置ユニットは、好ましくは改質装置ユニットである。本発明の態様によれば、原料は、好ましくはナフサ原料(又はナフサフィードストック)である。本方法は、原料および生産物流のうち少なくとも1つを分析することを含む。分析には、原料および生産物流のうち少なくとも1つの詳細な炭化水素の分析を実行することが含まれる。好ましくは、原料を分析する。この方法は、詳細な炭化水素分析から一次元アウトプット(one-dimensional output)を得る工程と、一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元相当アウトプット(又は多次元の等価のアウトプット)(multi-dimensional equivalent output)を生じる工程とをさらに含む。一次元アウトプットを調節する工程には、適切な相関行列(又は相関マトリクス)を一次元アウトプットに適用する工程であって、多次元相当アウトプットを生じる工程が含まれる。適切な相関行列は、原料および特定の精製装置ユニットの特徴に基づいて選択される。改質装置ユニットに誘導されるパイピング細部を含む精製装置内の改質装置ユニットの位置も、適切な相関行列の選択に影響を与える。

20

30

【0009】

本開示の対象は、さらに、多次元相当アウトプットに基づく精製装置ユニットの操作(又は作動)を最適化する方法に関する。多次元相当アウトプットは、精製装置ユニットの操作を最適化するためのユニット性能モデル(又はユニットパフォーマンスモデル)におけるインプット(又は入力)である。最適化は、ユニット性能モデルから、アウトプット(又は出力)を得ること、およびユニット性能モデルからのアウトプットに基づき、精製装置ユニットの操作を調節することに基づく。

40

【0010】

本開示の対象は、さらに、精製装置ユニットからの生産物アウトプット(又はプロダクトアウトプット)を調節するために、多次元相当アウトプットに基づき、精製装置ユニットの操作を調節する方法に関する。多次元相当アウトプットは、精製装置ユニットからの生産物流れを変更するために精製装置ユニットの操作を変更するためのユニット性能モデルにおけるインプット(又は入力)である。操作の変更は、ユニット性能モデルからアウトプットを得ること、およびユニット性能モデルからのアウトプットに基づき、精製装置

50

ユニットの操作を調節することに基づく。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(詳細な説明)

開示された対象は多くの異なる形態において具体化されてもよいが、本開示の対象の具体的な実施形態が詳細に参照される。この説明は開示された対象の原理の例示であって、本発明を例示された特定の実施形態に限定されるようには意図されない。

【0012】

本開示の対象は、精製装置において改質装置ユニットと関連して記載される。改質装置ユニットは精製装置の一部であり、そして炭化水素を処理する精製装置内に含まれる複数のユニットの1つである。本発明は、そのように限定されるように意図されないが、精製装置内で原料および生産物アウトプットを有する他の処理ユニットは、適切に本発明の範囲内であると考えられる。さらに、開示された対象は、処理ユニットの操作を監視するために原料または生産物流のいずれかを監視することが望ましい非精製環境においても利用されてもよいことが意図される。

10

【0013】

開示された対象は、ナフサ原料を利用して記載される。本発明は、そのように限定されるように意図されないが、他の炭化水素原料は、適切に本発明の範囲内であると考えられ、そして本明細書に開示される相関行列は、本明細書に記載されるものと実質的に同一の方法で使用方法が可能である。原料は、精製装置で製造される処理過程の流れ、および処理過程の流れとナフサ流との様々な組み合わせも含有するだろう。

20

【0014】

開示された対象は、改質装置ユニットに供給される原料の分析と関連して、さらに記載される。原料の分析が最も好ましいが、原料および/または生産物アウトプット(例えば、改質油)が分析されてもよいと考えられる。

【0015】

相関行列(M_{CM})の展開について、以下より詳細に記載する。所与の原料のための原料試料を分析する。同一原料試料は、詳細な炭化水素分析(DHA)および多次元ガスクロマトグラフィ分析(PIONA)を使って分析される。詳細な炭化水素分析は、好ましくは、単一のカラムガスクロマトグラフの分析器を使って、そして以下のASTM方法論の1つ: D6729、D6730、D6733およびD5134を利用して実行される。精製装置ユニットが改質装置である場合、ASTM D5134は好ましい方法論であるが、150メートルまでの長さを有する、さらに高解像度のガスクロマトグラフィ分離カラムが使われ得る他の非公開の方法論が使用されてもよい。多次元ガスクロマトグラフィ分析(PIONA)は、好ましくは、複合多次元ガスクロマトグラフ分析器を使用し、そして以下のASTM方法論の1つ: D6839およびD5443を利用して実行される。精製装置ユニットが改質装置である場合、ASTM D5443は好ましい方法論である。しかしながら、本発明は、上記のASTM方法論のいずれかの使用に限定されるようには意図されず、原料の組成物を特定することが可能な他の方法論は、適切に本発明の範囲内である。

30

40

【0016】

DHA分析およびPIONA分析は両方とも、原料中の個々の化合物を特定する。化合物は、炭素数および種類によって分類されることができ(例えば、パラフィン(P)、オレフィン(O)、ナフテン(N)および芳香族化合物(A))。PIONAは、1種のみが存在する炭素数を除いて、炭素数によって全ての成分を特定する(例えば、ベンゼン(C7芳香族化合物)、トルエン(C7芳香族化合物)、シクロペンタン(C5ナフテン)など)。変換行列は、同一試料に対するPIONA分析からの相当するアウトプットに関して、所与の炭素数および種類に対するDHA分析からのアウトプットを比較することによって展開することができる。

【0017】

50

変換行列の測定について、以下、いくつかの例と関連して記載する。所与の改質装置ユニットのためのナフサ原料は、DHA分析およびPIONA分析によって分析された。表1は、改質装置ユニット1における試料原料Aに関するDHA分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、原料中の成分の濃度ベクトル C_{DHA} を表す。例えば、C-3領域におけるパラフィンに対する C_{DHA} は0.57である。C-7領域における芳香族化合物に対する C_{DHA} は4.25である。

【0018】

【表1】

正規化体積%					
	P	O	N	A	合計
C-3	0.57	0.00	0.00	0.00	0.57
C-4	0.84	0.00	0.00	0.00	0.84
C-5	1.92	0.01	0.15	0.00	2.07
C-6	8.87	0.00	3.95	1.02	13.84
C-7	15.16	0.00	8.50	4.25	27.91
C-8	16.36	0.09	5.75	6.71	28.91
C-9	13.35	0.04	5.30	3.41	22.10
C-10	3.03	0.00	0.48	0.06	3.56
C-11+	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20
合計	60.30	0.13	24.13	15.45	100.00

10

20

表1:改質装置ユニット1のナフサ原料AのDHA分析

【0019】

表2は、改質装置ユニット1における試料原料Aに関するPIONA分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、原料中の成分の濃度ベクトル C_{PIONA} を表す。例えば、C-3領域におけるパラフィンに対する C_{PIONA} は0.00である。C-7領域における芳香族化合物に対する C_{PIONA} は4.21である。

【0020】

【表2】

正規化体積%					
	P	O	N	A	合計
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	0.93	0.00	0.00	0.00	0.93
C-5	1.84	0.00	0.14	0.00	1.98
C-6	8.68	0.06	3.97	1.00	13.71
C-7	15.06	0.00	8.49	4.21	27.76
C-8	15.79	0.00	7.66	5.81	29.26
C-9	12.48	0.04	5.89	2.84	21.25
C-10	3.71	0.00	1.31	0.00	5.02
C-11+	0.09	0.00	0.00	0.00	0.09
合計	58.58	0.10	27.46	13.86	100.00

30

40

表2:改質装置ユニット1のナフサ原料AのPIONA分析

【0021】

表1および表2は、より費用が低く、より正確でないDHA分析によって生じたアウトプットと、より費用が高いが、より正確なPIONA分析によって生じた相当するアウトプットとの間に相違が存在することを示す。アウトプットの比較によって、およそ、ナフテン含有量において5%までの差異、パラフィン含有量において3%までの差異、およ

50

び芳香族化合物含有量において2%までの差異があり得ることが明らかとなる。これらの差異は、改質装置にとって、1年あたり数百万ドルのマージン改善へと変換されるため、大きい。通常使用される原料に関して本発明に従って展開される相関行列によって、精製装置操作者が、PIONA分析に関連したマージンゲインのいくらかを獲得するために、より正確な結果によってより費用が低いDHA分析を利用することが可能となる。

【0022】

DHA分析およびPIONA分析が生産物アウトプット（例えば改質油）上で実行される場合に生じる相違は有意なものではないことに注意すべきである。そのようなものとして、相関における M_{CM} ファクターによる調製も有意ではない。

【0023】

各濃度ベクトルに関する M_{CM} ファクターは、DHA分析およびPIONA-RZA分析から得られる濃度ベクトルとの以下の関係を使用して得られる。

$$M_{CM} = C_{PIONA} \div C_{DHA}$$

【0024】

表1および2からのアウトプットに関して、C-8パラフィンのための M_{CM} ファクターは、以下の通りに算出される。

$$M_{CM} = 15.79 \div 16.36 = 0.96$$

【0025】

表1および2からのアウトプットに関して、C-9芳香族化合物のための M_{CM} ファクターは、以下の通りに算出される。

$$M_{CM} = 2.84 \div 3.41 = 0.83$$

【0026】

表3は、改質装置ユニット1における試料原料Aと関連する M_{CM} ファクターの相関行列を例示する。

【0027】

【表3】

	P	O	N	A
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	1.11	0.00	0.00	0.00
C-5	0.96	0.00	0.97	0.00
C-6	0.98	0.06	1.00	0.98
C-7	0.99	0.00	1.00	0.99
C-8	0.96	0.00	1.33	0.87
C-9	0.93	1.00	1.11	0.83
C-10	1.23	0.00	2.75	0.00
C-11+	0.45	0.00	0.00	0.00

表3:改質装置ユニット1のナフサ原料Aに関する M_{CM} 相関

【0028】

表4は、改質装置ユニット1と平行して動作する別の改質装置ユニット、改質装置ユニット2における試料原料Aに関するDHA分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、改質装置ユニット2に関する原料中の成分の濃度ベクトル C_{DHA} を表す。

【0029】

10

20

30

40

【表 4】

					正規化体積%
	P	O	N	A	合計
C-3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C-4	0.251	0.000	0.000	0.000	0.251
C-5	3.417	0.006	0.262	0.000	3.685
C-6	11.905	0.000	3.904	0.955	16.764
C-7	16.497	0.000	8.034	3.412	27.943
C-8	15.833	0.000	5.821	5.601	27.255
C-9	11.127	0.035	3.649	3.273	18.084
C-10	3.994	0.045	1.029	0.414	5.482
C-11+	0.486	0.034	0.000	0.014	0.534
合計	63.510	0.120	22.699	13.669	99.998

10

表4:改質装置ユニット2のナフサ原料AのDHA分析

【 0 0 3 0 】

表 5 は、改質装置ユニット 2 における試料原料 A に関する P I O N A 分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、原料中の成分の濃度ベクトル $C_{P I O N A}$ を表す。

【 0 0 3 1 】

20

【表 5】

					正規化体積%
	P	O	N	A	合計
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	0.24	0.00	0.00	0.00	0.24
C-5	3.33	0.00	0.25	0.00	3.58
C-6	11.43	0.09	3.99	1.01	16.52
C-7	16.20	0.00	8.23	3.52	27.95
C-8	15.42	0.00	7.04	4.77	27.23
C-9	10.75	0.06	4.80	2.62	18.23
C-10	4.02	0.00	1.53	0.07	5.62
C-11+	0.60	0.00	0.04	0.00	0.64
合計	61.99	0.15	25.88	11.99	100.01

30

表5:改質装置ユニット2のナフサ原料AのPIONA分析

【 0 0 3 2 】

表 1 および 4、ならびに表 2 および 5 の比較によって、D H A および P I O N A 分析のアウトプットは、精製装置ユニットに特定であることが明らかである。改質装置ユニット 1 に関する分析のアウトプットは、改質装置ユニット 2 に関する同一原料の分析のアウトプットとは異なる。結果として、原料が別々の改質装置ユニットに供給される場合、原料に関して別々の相関行列が必要とされる。第 2 の改質装置ユニットのための第 2 の相関行列の提供は、より費用が低い D H A 分析方法論を使用する両ユニットの監視を可能にする。

40

【 0 0 3 3 】

表 6 は、改質装置ユニット 2 における試料原料 A に関連する $M_{C M}$ ファクターの相関行列を表す。

【 0 0 3 4 】

【表 6】

	P	O	N	A
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	0.96	0.00	0.00	0.00
C-5	0.97	0.00	0.95	0.00
C-6	0.96	0.09	1.02	1.06
C-7	0.98	0.00	1.02	1.03
C-8	0.97	0.00	1.21	0.85
C-9	0.97	0.06	1.32	0.80
C-10	1.01	0.00	1.49	0.17
C-11+	1.23	0.00	0.04	0.00

10

表6:改質装置ユニット2のナフサ原料Aに関する M_{CM} 相関

【 0 0 3 5 】

表 7 は、改質装置ユニット 1 における試料原料 B（原料 A とは異なる）に関する D H A 分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、改質装置ユニット 1 に関する原料 B の成分の濃度ベクトル C_{DHA} を表す。

【 0 0 3 6 】

20

【表 7】

	P	O	N	A	正規化体積%
					合計
C-3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C-4	0.199	0.000	0.000	0.000	0.199
C-5	2.255	0.000	0.181	0.000	2.436
C-6	10.389	0.000	2.771	0.649	13.809
C-7	14.658	0.000	5.267	2.762	22.687
C-8	16.257	0.000	4.066	5.995	26.318
C-9	13.922	0.051	3.959	5.397	23.329
C-10	7.794	0.110	1.592	0.915	10.411
C-11+	0.805	0.005	0.000	0.000	0.810
合計	66.279	0.166	17.836	15.718	99.999

30

表7:改質装置ユニット1のナフサ原料BのDHA分析

【 0 0 3 7 】

表 8 は、改質装置ユニット 2 における試料原料 A に関する P I O N A 分析のアウトプットを表す。下記の表中に記載されたそれぞれのアウトプットは、原料中の成分の濃度ベクトル C_{PIONA} を表す。

【 0 0 3 8 】

40

【表 8】

正規化体積%

	P	O	N	A	合計
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	0.19	0.00	0.00	0.00	0.19
C-5	2.25	0.00	0.18	0.00	2.43
C-6	10.20	0.09	2.79	0.65	13.73
C-7	14.45	0.00	5.24	2.82	22.51
C-8	15.47	0.04	5.15	5.04	25.70
C-9	13.34	0.07	4.50	4.87	22.78
C-10	8.84	0.00	2.28	0.18	11.30
C-11+	1.37	0.00	0.00	0.00	1.37
合計	66.11	0.20	20.14	13.56	100.01

10

表8:改質装置ユニット1のナフサ原料BのPIONA分析

【0039】

表1および7、ならびに表2および8の比較によって、DHAおよびPIONA分析のアウトプットは、原料に特定であることが明らかである。原料Aに関する分析のアウトプットは、原料Bに関する同一原料の分析のアウトプットとは異なる。結果として、原料のそれぞれの種類に関して別々の相関行列が必要とされる。第2の原料のための第2の相関行列の提供は、より費用が低いDHA分析方法論を使用して、異なる種類の原料が使用される場合のユニットの監視を可能にする。

20

【0040】

表9は、改質装置ユニット1における試料原料Bに関連する M_{CM} ファクターの相関行列を表す。

【0041】

【表9】

	P	O	N	A
C-3	0.00	0.00	0.00	0.00
C-4	0.95	0.00	0.00	0.00
C-5	1.00	0.00	0.99	0.00
C-6	0.98	0.09	1.01	1.00
C-7	0.99	0.00	0.99	1.02
C-8	0.95	0.04	1.27	0.84
C-9	0.96	1.37	1.14	0.90
C-10	1.13	0.00	1.43	0.20
C-11+	1.70	0.00	0.00	0.00

30

表9:改質装置ユニット1のナフサ原料Bに関する M_{CM} 相関

40

【0042】

上記の通り、本発明の態様に従って生じる相関行列は、精製装置、原料および改質装置ユニットに特定である。改質装置ユニットに誘導されるパイピング細部を含む精製装置の特性は、改質装置ユニットの操作に影響を与え、また適切な相関行列の選択に影響を与え得る。それぞれの改質装置ユニットは、改質装置ユニットを通る原料の種類に相当する重相関行列を有すると考えられる。さらに、それぞれの原料は、原料が供給される異なる改質装置ユニットに相当する重相関行列を有すると考えられる。それぞれの精製装置は、改質装置ユニットの操作の監視および最適化に係る使用のための重相関行列を含有するデータベースを有すると考えられる。精製装置操作経験は、所与の精製装置に関して、有

50

限の種類の原料および有限の種類の改質アウトプット実行可能性のみがあることを指示する。これによって、数学的に / 計算的に対処可能な相関行列アプローチが可能になる。

【 0 0 4 3 】

適当な相関行列 $M_{C M}$ の選択は、より正確でない $C_{D H A}$ 分析をより正確な $C_{P I O N A}$ 分析に変換する機能に役に立つ。適当な相関行列は、同一または同様の原料の既知の分析炭化水素組成物データ、異なるナフサ原料間の構成差異の因数分解、そして改質ユニットに誘導されるパイピングなどを含む改質設備の制限に基づいて選択される。そのようなものとして、より費用が低い $D H A$ 分析を、より費用が高い $P I O N A$ 分析のアウトプットを予測するために、定期的（例えば、毎日、毎週、毎月）に使用することができる。変化する原料および改質生産物の日々の $D H A$ 試験データ分析は、次いで、ほとんどの精製装置で広範囲に利用可能である、より正確ではない $D H A$ 試験結果を、より正確な $P I O N A$ 相対物の形態で再現することを可能にする。相関行列は多次元補正係数として機能し、単一次元の $D H A$ データを多次元 $P I O N A$ データに変換する。

【 0 0 4 4 】

本開示された対象による相関行列は、 $P I O N A$ 多次元ガスクロマトグラフィ分析装置を備えていない精製装置、またはより費用が低い $P I O N A$ 分析に代わるもので使われるために意図される。そのような相関行列を展開することの利点は、精製装置によって、 $D H A$ アウトプットを、相当する $P I O N A$ アウトプットに変換することが可能となることである。したがって、通常、 $P I O N A$ 分析と関連したマージン改善に到達する能力を有する精製装置を提供する。

【 0 0 4 5 】

相関行列の使用について、以下に詳細に記載する。原料の試料は、行列を生じるために使用される同一 $D H A$ 分析方法論を使用して分析される。原料の個々の化合物は、表 1、2、4、5、7 および 8 中で記載されるものと同様の形態で、炭素数および種類によってグループ化される。表 10 は、原料に関する $D H A$ 分析アウトプットの一般的表示である。

【 0 0 4 6 】

【表 10】

					正規化体積%
	P	O	N	A	合計
C-3	P3	O3	N3	A3	--,--
C-4	P4	O4	N4	A4	--,--
C-5	P5	O5	N5	A5	--,--
C-6	P6	O6	N6	A6	--,--
C-7	P7	O7	N7	A7	--,--
C-8	P8	O8	N8	A8	--,--
C-9	P9	O9	N9	A9	--,--
C-10	P10	O10	N10	A10	--,--
C-11+	P10	O11	N11	A11	--,--
合計	--,--	--,--	--,--	--,--	100.00

表10:改質装置ユニットのナフサ原料のDHA分析の一般的表示

【 0 0 4 7 】

適切な相関行列は、原料特徴および特定の改質ユニットに基づいて選択される。表 11 は、特定の種類の原料および改質装置ユニットと関連した相関行列の代表的な試料である。

【 0 0 4 8 】

【表 1 1】

	P	O	N	A
C-3	B3	C3	D3	E3
C-4	B4	C4	D4	E4
C-5	B5	C5	D5	E5
C-6	B6	C6	D6	E6
C-7	B7	C7	D7	E7
C-8	B8	C8	D8	E8
C-9	B9	C9	D9	E9
C-10	B10	C10	D10	E10
C-11+	B11	C11	D11	E11

10

表11:改質装置ユニットのナフサ原料に関する M_{CM} 相関の一般的表示

【0049】

次いで、それぞれの炭素数および種類の組合せに関して適切な M_{CM} ファクターは、以下の関係に当てはめられる。

$$C_{DHA} \times M_{CM} = C_{PIONA-EQUIVALENT} \text{ (相当又は等価)}$$

20

【0050】

相関行列の使用によって、PIONA相当 (equivalent) アウトプットが生じる。上記の関係を使用する相当アウトプットの試料は、表 1 2 で明かにされる。

【0051】

【表 1 2】

正規化体積%

	P	O	N	A	合計
C-3	P3xB3	O3xC3	N3xD3	A3xE3	--,--
C-4	P4xB4	O4xC4	N4xD4	A4xE4	--,--
C-5	P5xB5	O5xC5	N5xD5	A5xE5	--,--
C-6	P6xB6	O6xC6	N6xD6	A6xE6	--,--
C-7	P7xB7	O7xC7	N7xD7	A7xE7	--,--
C-8	P8xB8	O8xC8	N8xD8	A8xE8	--,--
C-9	P9xB9	O9xC9	N9xD9	A9xE9	--,--
C-10	P10xB10	O10xC10	N10xD10	A11xE10	--,--
C-11+	P11xB11	O11xC11	N11xD11	A11xE11	--,--
合計	--,--	--,--	--,--	--,--	100.00

30

表12:改質装置ユニットのナフサ原料のPIONA相当分析の一般的表示

40

【0052】

次いで、PIONA相当アウトプットは、生産物収率、水素製造などを予測するために使用される適切な改質モデルへインプットされてもよい。次いで、モデルは、もしあれば、原料の所与の種類に基づく所望の生産物アウトプットを生じるために、(i) 改質ユニット操作を変更または再適格化するため、あるいは(ii) 改質ユニット操作を変更するために必要とされる変更を決定するために動作される。そのようなものとして、所与の生産物の市況に応じて生産物アウトプットを変更または変化させるためにリアルタイムに改質装置ユニットの操作を調節することが可能である(すなわち、需要に基づき、より多く、またはより少ない所与の生産物を製造するようにアウトプットを変更する)。上記の通

50

り、P I O N A 分析は、より費用が低いD H A 分析より正確であると考えられる。適切なモデルにおけるP I O N A 分析法の使用は、所望の生産物アウトプットを有する改質装置ユニットのより高い最適化をもたらす。P I O N A 相当分析の使用による本開示の対象の相関行列によって、より費用が高いP I O N A 分析の結果を有する、より費用が低いD H A 分析法の使用を可能にする。P I O N A 相当分析に基づく改質ユニットの操作の改善は、精製装置に数百万ドルの節減をもたらし得ることが予期される。

【 0 0 5 3 】

原料試料に関するD H A 分析のアウトプットが制御ユニットまたはコンピュータシステムに供給され则认为られる。次いで、操作者は、適切な相関行列が次いで選択され得るように、原料および特定の改質ユニットの種類に関する適切な情報を入れてもよい。適切な行列の選択およびその後のP I O N A 相当アウトプットへの相関変換の操作が制御ユニットで実行されると考えられる。次いで、この情報は適切なモデルに自動的に供給されて、生産物アウトプットを再適格化または変更するために改質装置ユニットへの調節が必要であるかどうか決定される。

【 0 0 5 4 】

本発明は、本明細書に記載される特定の実施形態による範囲に限定されない。実際に、本明細書に記載されるそれらに加えて、本発明の様々な変更は、上記の説明から当業者に明白になる。そのような変更は、添付された請求の範囲内に含まれることが意図される。相関ファクター M_{CM} は本発明において単純な比率で表されるが、計量化学の使用など、より洗練されたアプローチを使用することによって、D H A 対P I O N A の相関の概念を展開するか、または延長することが可能である。そのようなものとして、所与の反応器に関する所与の精製装置における原料に関して、全D H A (異性体鑑定)およびP I O N A (炭素数分布)をより詳細に使用するより大きいデータベースを作成することができる。次いで、データベースは、より複雑な相関モデルを展開するために使用することができる。

本明細書の開示内容は、以下の態様を含み得る。

(態 様 1)

精製装置ユニットに供給される原料と、前記精製装置ユニットから引き出される少なくとも1つの生産物流とを有する前記精製装置ユニットを監視する方法であって、

前記原料および前記生産物流の少なくとも1つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流の少なくとも1つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、

前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じる工程と

を含む、方法。

(態 様 2)

前記一次元アウトプットを調節する工程が、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じるために、前記一次元アウトプットに相関行列を適用することを含み、前記相関行列が、前記特定の精製装置ユニットおよび前記原料の特徴に基づき、前記相関行列が、さらに、前記特定の精製装置ユニットの前記原料における一次元の単一のカラムガスクロマトグラフィおよび多次元のガスクロマトグラフィの両方に基づく、態様1に記載の方法。

(態 様 3)

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を最適化する工程をさらに含む、態様1に記載の方法。

(態 様 4)

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも1つを含む、態様3に記載の方法。

(態 様 5)

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットが、前記精製装置ユニットの操作を最適化するためのユニット性能モデルにおけるインプットである、態様 3 に記載の方法。

(態 様 6)

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、
前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、態様 5 に記載の方法。

(態 様 7)

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、態様 6 に記載の方法。

10

(態 様 8)

前記精製装置ユニットからの生産物アウトプットを調節するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程をさらに含む、態様 1 に記載の方法。

(態 様 9)

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、態様 8 に記載の方法。

(態 様 1 0)

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットが、前記精製装置ユニットからの前記生産物流を変更するために前記精製装置ユニットの操作を変更するためのユニット性能モデルにおけるインプットである、態様 8 に記載の方法。

20

(態 様 1 1)

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、
前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記精製装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、態様 1 0 に記載の方法。

(態 様 1 2)

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、態様 1 1 に記載の方法。

30

(態 様 1 3)

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、態様 1 に記載の方法。

(態 様 1 4)

前記精製装置ユニットが改質装置ユニットであり、前記原料が、処理過程の流れおよびナフサ原料の少なくとも 1 つを含む、態様 1 3 に記載の方法。

(態 様 1 5)

改質装置ユニットに供給されるナフサ原料と、前記改質装置ユニットから引き出される少なくとも 1 つの生産物流とを有する前記改質装置ユニットの操作を最適化する方法であって、

40

前記原料および前記生産物流の少なくとも 1 つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流の少なくとも 1 つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、
前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じる工程と、

前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を最適化する工程と
を含む、方法。

50

(態様 1 6)

前記一次元アウトプットを調節する工程が、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じるために、前記一次元アウトプットに相関行列を適用することを含み、前記相関行列が、前記特定の改質装置ユニットおよび前記ナフサ原料の特徴に基づき、前記相関行列が、さらに、前記特定の改質装置ユニットの前記ナフサ原料における一次元の単一のカラムガスクロマトグラフィおよび多次元ガスクロマトグラフィの両方に基づく、態様 1 5 に記載の方法。

(態様 1 7)

前記改質装置ユニットの操作を最適化する工程が、前記改質装置ユニットの操作を最適化するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットをユニット性能モデルに入力する工程を含む、態様 1 5 に記載の方法。

10

(態様 1 8)

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、
前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、態様 1 7 に記載の方法。

(態様 1 9)

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、態様 1 5 に記載の方法。

(態様 2 0)

20

改質装置ユニットから生じる生産物流を調節するために、前記改質装置ユニットに供給されるナフサ原料と、前記改質装置ユニットから引き出される少なくとも 1 つの生産物流とを有する前記改質装置ユニットの操作を変更する方法であって、

前記ナフサ原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つの詳細な炭化水素分析を実行する工程を含む、前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程であって、前記詳細な炭化水素分析を実行する工程が、一次元の単一のカラムガスクロマトグラフを利用することを含む、工程と、

前記詳細な炭化水素分析から一次元アウトプットを得る工程と、

前記一次元アウトプットを調節する工程であって、多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットを生じる工程と、

30

前記改質装置ユニットからの前記生産物流を変更するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を変更する工程とを含む、方法。

(態様 2 1)

前記操作を変更する工程が、前記改質装置ユニットからの前記生産物流を変更するために前記改質装置ユニットの操作を変更するために、前記多次元ガスクロマトグラフ相当のアウトプットをユニット性能モデルに入力する工程を含む、態様 2 0 に記載の方法。

(態様 2 2)

前記ユニット性能モデルからアウトプットを得る工程と、

前記ユニット性能モデルからの前記アウトプットに基づき、前記改質装置ユニットの操作を調節する工程と
をさらに含む、態様 2 1 に記載の方法。

40

(態様 2 3)

前記原料および前記生産物流のうち少なくとも 1 つを分析する工程が、前記原料を分析する工程を含む、態様 2 0 に記載の方法。

フロントページの続き

- (72)発明者 フランク・ディサンゾ
アメリカ合衆国 0 8 0 0 3 ニュージャージー州チェリー・ヒル、インディペンデンス・レイン 1 7
0 8 番
- (72)発明者 エリック・シュール
シンガポール 6 5 9 2 4 8 シンガポール、ガイリン・ビュー、ブキット・パトック・ストリート 5
2、2 8 番、ナンバー 1 1 - 0 2
- (72)発明者 ゲオック・リン・タン
シンガポール 6 5 9 2 4 8 シンガポール、ジュロン・イースト・ストリート 2 1・ブロック 2 1 6
、ユニット・ナンバー 0 6 - 5 1 3
- (72)発明者 サノ・ワイ・ヨウイチ
和歌山県有田市初島町浜 1 0 0 0 東燃ゼネラル石油 和歌山工場

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開平 0 7 - 0 5 3 9 7 1 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 3 0 4 7 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 1 0 G 1 / 0 0 - 9 9 / 0 0