

Fri. Nov 13, 2020

## Room C

### Petroleomics

#### [2C08-12] Petroleomics 3

Chair:Shigetaka Fujii(Chiyoda Corp.)

2:00 PM - 3:15 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[2C08] Correlation analysis between molecular structure of heavy oil and carbon residue content by using petroleomics technology

OHiroshi Shintaku<sup>1</sup>, Kiyoshi Sase<sup>1</sup>, Hiroshi Kato<sup>1</sup>, Mitsunori Watabe<sup>2</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center, 2. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

2:00 PM - 2:15 PM

[2C09] RDS-RFCC Total Optimization: Catalyst System for Total Reaction Control (2)

Ryuzo Tanaka<sup>1</sup>, Yoshifumi Hiramatsu<sup>1</sup>, Kei Sakakura<sup>1</sup>, OYuki Miura<sup>1</sup>, Shingo Harada<sup>1</sup> (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

[2C10] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (5) -Verification of developed catalyst system in commercial RDS unit-

OKoichi Matsushita<sup>1</sup>, Masahiro Higashi<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nagayasu<sup>1</sup>, Chikanori Nakaoka<sup>1</sup> (1. ENEOS Corporation, Central Technical Research Laboratory)

2:30 PM - 2:45 PM

[2C11] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (6) -Improvement of high-throughput experimentation technology for RDS reaction evaluation-

OChikanori Nakaoka<sup>1</sup>, Masahide Kobayashi<sup>1</sup>, Masaya Kani<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nagayasu<sup>1</sup>, Koichi Matsushita<sup>1</sup> (1. ENEOS Corporation)

2:45 PM - 3:00 PM

[2C12] RDS-RFCC Total Optimization: CFD Modeling of Gas-Liquid Flow in Trickle-Bed (2)

Ryuzo Tanaka<sup>1</sup>, Yoshifumi Hiramatsu<sup>1</sup>, OKei Sakakura<sup>1</sup>, Yuki Miura<sup>1</sup>, Shingo Harada<sup>1</sup> (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

3:00 PM - 3:15 PM

### Petroleomics

#### [2C13-15] Petroleomics 4

Chair:Naonobu Katada(Tottori University)

3:30 PM - 4:15 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[2C13] Development of RFCC reaction model by using molecular structure information (Part2)

OMatsumoto Kotaro<sup>1</sup>, Takahashi Yuki<sup>1</sup>, Sase Kiyoshi<sup>1</sup>, Kato Hiroshi<sup>1</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:30 PM - 3:45 PM

[2C14] Examination of the reactive estimation technique of atmospheric residues derived from crude oils by using petroleomics technology

OKoji Tsuji<sup>1</sup>, Masumi Hashimoto<sup>1</sup>, Hiroshi kato<sup>1</sup> (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER)

3:45 PM - 4:00 PM

[2C15] Residual oil upgrading process analysis using molecular structure attribute -Evaluation of crude oil type-

OMarie Iwama<sup>1</sup>, Yuichi Shibata<sup>1</sup>, Koji Shjmada<sup>1</sup>, Koichi Matsushita<sup>1</sup> (1. ENEOS Corp.)

4:00 PM - 4:15 PM

### Petroleomics

#### [2C16-18] Petroleomics 5

Chair:Koji Nakano(JGG Catalysts and Chemicals Ltd.)

4:15 PM - 5:00 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[2C16] Improving comprehensiveness of FT-ICR MS measurement of polar resins by gel permeation chromatography

OKeita Katano<sup>1</sup>, Teruo Suzuki<sup>1</sup>, Hiroshi Kato<sup>1</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center)

4:15 PM - 4:30 PM

[2C17] Ring Opening of Decalin in Highly Pressurized Hydrogen Catalyzed by Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

OHiroki Kanaji<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:30 PM - 4:45 PM

[2C18] Influence of alumina support on catalytic activity of silica monolayer for dealkylation of alkyl

polycyclic aromatics in practical vacuum gas oil

OTomohide Goma<sup>1</sup>, Fumiya Nakano<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

---

Petroleomics

## [2C08-12] Petroleomics 3

Chair: Shigetaka Fujii (Chiyoda Corp.)

Fri. Nov 13, 2020 2:00 PM - 3:15 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

---

### [2C08] Correlation analysis between molecular structure of heavy oil and carbon residue content by using petroleomics technology

○ Hiroshi Shintaku<sup>1</sup>, Kiyoshi Sase<sup>1</sup>, Hiroshi Kato<sup>1</sup>, Mitsunori Watabe<sup>2</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center, 2. JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

2:00 PM - 2:15 PM

### [2C09] RDS-RFCC Total Optimization: Catalyst System for Total Reaction Control (2)

Ryuzo Tanaka<sup>1</sup>, Yoshifumi Hiramatsu<sup>1</sup>, Kei Sakakura<sup>1</sup>, ○ Yuki Miura<sup>1</sup>, Shingo Harada<sup>1</sup> (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

2:15 PM - 2:30 PM

### [2C10] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (5) -Verification of developed catalyst system in commercial RDS unit-

○ Koichi Matsushita<sup>1</sup>, Masahiro Higashi<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nagayasu<sup>1</sup>, Chikanori Nakaoka<sup>1</sup> (1. ENEOS Corporation, Central Technical Research Laboratory)

2:30 PM - 2:45 PM

### [2C11] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (6) -Improvement of high-throughput experimentation technology for RDS reaction evaluation-

○ Chikanori Nakaoka<sup>1</sup>, Masahide Kobayashi<sup>1</sup>, Masaya Kani<sup>1</sup>, Yoshiyuki Nagayasu<sup>1</sup>, Koichi Matsushita<sup>1</sup> (1. ENEOS Corporation)

2:45 PM - 3:00 PM

### [2C12] RDS-RFCC Total Optimization: CFD Modeling of Gas-Liquid Flow in Trickle-Bed (2)

Ryuzo Tanaka<sup>1</sup>, Yoshifumi Hiramatsu<sup>1</sup>, ○ Kei Sakakura<sup>1</sup>, Yuki Miura<sup>1</sup>, Shingo Harada<sup>1</sup> (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

3:00 PM - 3:15 PM

# ペトロリオミクス技術を活用した重質油の分子構造と残炭分の相関解析

(JPEC\*・日揮触媒化成\*\*) ○新宅 <sup>しんたく</sup> 泰\*・佐瀬 <sup>ひろし</sup> 潔\*・加藤 <sup>きよし</sup> 洋\*・渡部 <sup>かとう</sup> 光徳\*\* <sup>ひろし</sup> <sup>わたべ</sup> <sup>みつのり</sup>

## 1. 緒言

RDS-RFCC システムは、RFCC の前処理及び低硫黄重油製造の役割を担っている残油水素化脱硫装置（RDS）と、低付加価値な重質残油を高付加価値な石油製品に転換できる残油流動接触分解装置（RFCC）から構成され、製油所の収益向上に重要な役割を担っている。我々は、ペトロリオミクス技術による RDS 及び RFCC の分子反応モデリングや多変量解析から、RDS-RFCC 全体最適化技術開発に取り組んできた。

本報告では、RFCC 装置でのコーク生成量と相関することが知られ、その低減方法が模索されてきた残炭分に着目した。RDS 生成油中の残炭分低減に繋がるような油分子構造の知見を得るため、残炭分と油詳細分子構造との相関を検討した結果を報告する。

## 2. 実験

重質油の分子構造と残炭分の相関解析は、中東系常圧残油と、6 種類の重質油脱硫触媒を用いて得た生成油の計 7 サンプルと、非在来型原油由来常圧残油 5 種及び同一の脱硫触媒を用いて得たその脱硫反応生成油 5 種の計 10 サンプル、合計 17 サンプルを対象に行った。サンプルは残炭分が 2.0～20.0wt% の幅広い範囲となるよう選定した。

脱硫反応実験は 16 本の反応器からなる高速反応評価装置で行った。

各重質油サンプルの残炭分は JIS K 2270-2 : 2009 に準拠して測定した。重質油の分子構造については、フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置を用いて分析した。

## 3. 実験結果および考察

残炭分と相関する油分子構造を探索したところ、図 1 に示す通り、芳香環とナフテン環からなるコア重量%が特に高い相関を示していることを見出した。また、生成油中の水素重量%など、水素化の進行を示す指標も残炭分と高い相関を示した。

特に高い相関を示したコア重量%について、コアの構成成分である芳香環及びナフテン環と残炭分の相関を検討するため、平均芳香環数、及び平均ナフテン数と残炭分の相関係数を求めた。残炭分との相関係数は平均ナフテン環数が  $r = -0.05$  であったが、平均芳香環数は  $r = 0.96$  と高い相関を示したことから、コア構成成分の中でも、特に平均芳香環数を減少させるような RDS システムが、RDS 生成油の残炭分低減に重要であると推測される。

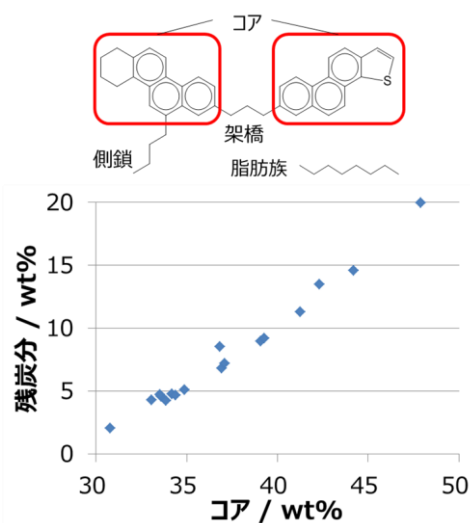


図 1. 残炭分とコア重量%の関係

次に、重質油中のヘテロ成分である窒素分と残炭分の相関を検討した。含窒素分子はコーク生成を促進する報告があること<sup>1)</sup>、また窒素分は多環芳香族分からなる極性レジン分・多環レジン分に多く含まれることから、残炭分と含窒素分子に関連がある可能性が考えられる。

図 2 に、残油中の含窒素環として代表的なピリジン環及びピロール環の平均環数と残炭分の関係を示すが、含窒素環数と残炭分にはほぼ相関が見られないことから、含窒素分子がコーク生成を促進する可能性はあるが、残炭分生成に対して支配的な影響を与えることは無いものと推察された。

以上より、RDS 生成油の残炭分低減には、窒素分の低減よりも、芳香環水素化を促進する反応システムや触媒の開発が有効であると考えられた。

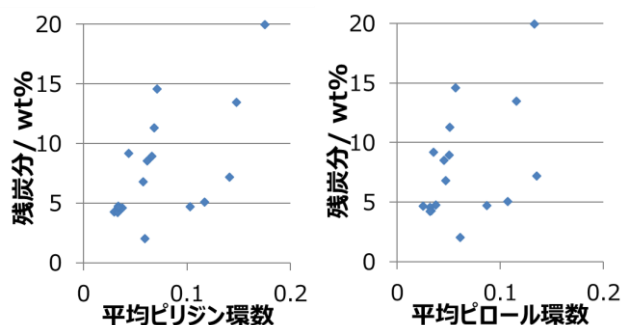


図 2. 残炭分と含窒素環数の関係

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ました。ここに記して、謝意を表します。

1) X. Chen et al. Catal. Commun. 74 (2016) 95

RDS/RFCC 全体最適処理技術開発  
—触媒システムによる全体反応制御(第2報)—

(出光) <sup>た な か り ゆ う ぞ う</sup> 田中隆三, <sup>ひ ら ま つ よ し ふ み</sup> 平松義文, <sup>さ か く ら け い</sup> 坂倉圭, <sup>み う ら ゆ う き</sup> ○三浦裕紀, <sup>は ら だ し ん ご</sup> 原田真吾

1. 緒言

本テーマでは超多成分+巨大分子から構成される重油を、重油直接脱硫（RDS）装置を経て重油流動接触分解（RFCC）装置にて分解し有用な軽油、ガソリンや化成品原料に変換する過程を分子レベルで解明し、日本の既存製油所の多くが装備するRDS/RFCCが生み出す価値を最大化することを目指している。

本研究ではこれまで RDS のパイロット試験を活用して異なる性状の脱硫重油（DSAR）を作成し、ペトロリオミクス技術に基づく反応解析を進め、RFCC での分解性を評価した。それらの評価に基づき、①RDS 反応におけるボトムスルーと軽質留分の深脱により RDS 触媒の寿命維持と RFCC での分解性向上を両立した RDS 触媒システム、②細孔分布を DSAR の分子サイズ分布に整合させることでボトム分解率を向上させた RFCC 触媒システム、を開発した。今回、上記触媒システムを組み合わせた RDS/RFCC 全体最適処理技術について、実機運転により実証した。

2. 評価

RDSおよびRFCC改良システムの実機実証について、実装置より採取したサンプル及び運転データを用いて評価した。評価条件がベース条件と異なっている場合は適切な補正を実施した。

3. 結果と考察

所定の脱硫レベルのDSARを得るために必要であった RDS 装置運転温度の推移である寿命評価結果を図1に示す。横軸は触媒負荷に相当し、縦軸は基準条件で補正した重量平均温度(Nor. WAT)である。

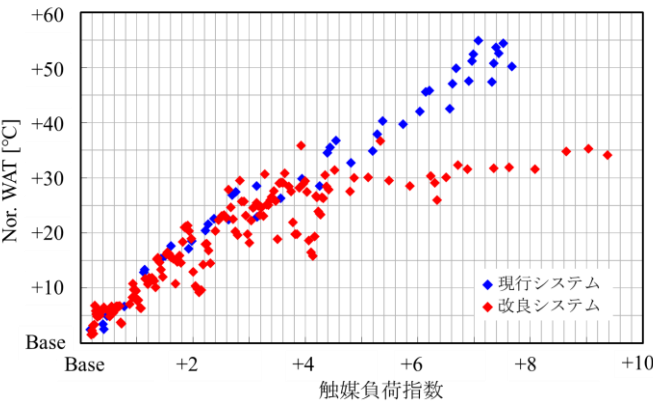


図1. RDS 触媒システムの寿命評価結果

触媒負荷が増加しても、改良システムは温度上昇が抑制、すなわち触媒劣化が抑制され、性能向上がみられた。

上述したように、同一 DSAR 硫黄分ターゲットで運転した場合、RDS 改良システムは現行システムより触媒劣化が抑制される。WAT に余裕ができた分、より水素化脱硫された DSAR を生成することが可能となった。これまでの検討から DSAR をより水素化することによりガソリン等の高付加価値製品の選択性を上昇させることができるので、今回、RDS 実機実証システムを用い、前システムと触媒寿命が同等となるよう硫黄分ターゲットを低下させ、分解率の向上度合いを実機 RFCC にて評価した(表 1-Case①)。想定通り、硫黄分ターゲットを低下させたシステムの方が、トータルゲインは 0.3 vol%増加し、分解ガソリン選択性が高い結果となった。

表 1-Case②には、RFCC 触媒改良の実機実証における得率変化を示した(運転、蒸留性状補正)。改良触媒は現行触媒と比べて、分解ガス、LPG (C3、C4)、分解残油得率は減少し、分解ガソリン、分解軽油得率は上昇した。ボトム分解がアップし、分解ガソリンの過分解を抑えることができ、より有用な中間留分選択性がアップした。

以上より、原料油・生成油のペトロリオミクス解析により、開発コンセプトの実現性と優位性を実機により確認することができた。

表 1. システム改良による RFCC 得率への効果

| Case    |      | ①     |      | ②    |      |
|---------|------|-------|------|------|------|
| 改良システム  |      | RDS※1 |      | RFCC |      |
| 分解ガス    | vol% | Base  | -0.1 | Base | ±0.0 |
| C3      | vol% | Base  | -0.3 | Base | -0.6 |
| C4      | vol% | Base  | +0.7 | Base | -0.4 |
| 分解ガソリン  | vol% | Base  | +1.1 | Base | +1.9 |
| 分解軽油    | vol% | Base  | -0.7 | Base | +0.2 |
| 分解残油    | vol% | Base  | -0.4 | Base | -1.1 |
| コーク     | wt%  | Base  | -0.1 | Base | -0.1 |
| トータルゲイン | vol% | Base  | +0.3 | Base | ±0.0 |

※1 寿命に余裕が出た分、ターゲット硫黄分 0.05 wt%低下

4. 謝辞

本研究は、経済産業省が実施する「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」事業の一環として行われたものである。

## 重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発 (5)

— 実機 RDS 装置による触媒システムの検証 —

(ENEOS) ○<sup>まつしたこういち</sup>松下康一・<sup>ひがしまさひろ</sup>東正浩・<sup>ながやすよしゆき</sup>永易圭行・<sup>なかおかちかのり</sup>中岡哉徳

## 1. 緒言

溶剤脱れき(SDA)装置は、減圧残渣分(VR)から残渣流動接触分解(RFCC)装置の原料となる留分を抽出することが可能であり、今後の重油余剰対策の有効なプロセスと期待されている。その際、従来 C 重油基材であった VR 留分を SDA 装置で溶剤脱れき抽出油(DAO)に変換し、さらに RFCC の原料として使用できるよう、残油脱硫(RDS)装置において十分に水素化及び脱硫する必要がある。

これまでの研究から、DAO の詳細性状とその反応性の関係を把握した。これを元に、1 年間所望の活性を維持できるような DAO 処理に特化した触媒システムの構築が必要である。

本報では、パイロット装置での寿命試験結果に基づき、DAO 処理に特化した触媒システムを構築し、実機 RDS 装置でその性能を検証した結果について報告する。

## 2. 検討方法

パイロット試験の原料油として、実機 RDS 装置の原料油である常圧残渣分 (AR) と DAO を用いた。試験後に触媒を抜き出し元素分析を行い、反応器内のメタル堆積分布を求めた。

実機 RDS 装置を用いた触媒システムの検証試験では、パイロット試験で得た知見をもとに設計した触媒システムを使用した。

## 3. 結果・考察

これまでに、従来型 AR 用の RDS 触媒システムを用いた AR と DAO の寿命試験において、原料が AR であれば 1 年運転できる触媒シ

ステムであっても、DAO では 1 年運転できないことを確認している<sup>1)</sup>。DAO はアスファレンが少ないにもかかわらず、メタル化合物の分子サイズが AR よりも小さく、反応性の高いメタル化合物の比率が高い(図 1) ことにより、触媒ペレット表面でのメタル偏析が起るため、触媒劣化が促進したと推察している。

この知見をもとに新たに DAO 処理に特化した触媒システムを構築した。具体的には、脱メタル触媒層の活性とメタル耐性のバランスを調整した複数の触媒を選定して組み合わせたものである。その結果、パイロット試験において、期待通りの触媒寿命が確認できた。

さらに、寿命試験後の抜き出し触媒のメタル堆積分布結果をもとに再度触媒量を微調整し、実機 RDS での検証を行った。これにより、脱メタル能を向上させた触媒システムでは、従来よりも重質な原料を処理することができ、1 年間の安定運転が可能であることを確認した(図 2)。これは、反応性の高い DAO 中のメタル化合物を脱メタル触媒層で適正に除去することができたことで、その後段の脱硫触媒が有効に働くようになったためと推察する。なお、1 年間の運転終了後に抜き出した触媒の分析からも、その有効性を検証することができた。

## 4. 謝辞

本研究は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成により行われたものであり、御礼申し上げます。

1) 松下、高村、森、早坂、第 47 回石油・石油化学討論会 (2017) 2C07

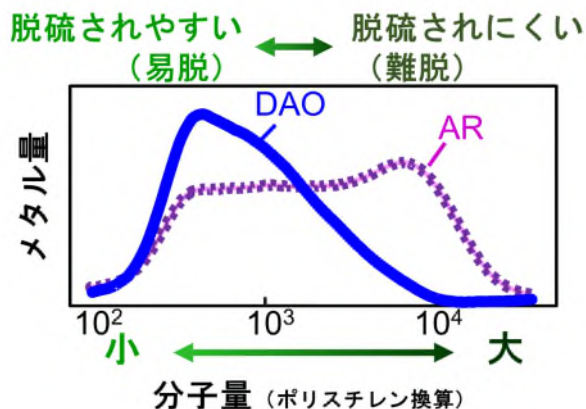


図 1 メタル化合物の分子量の違い

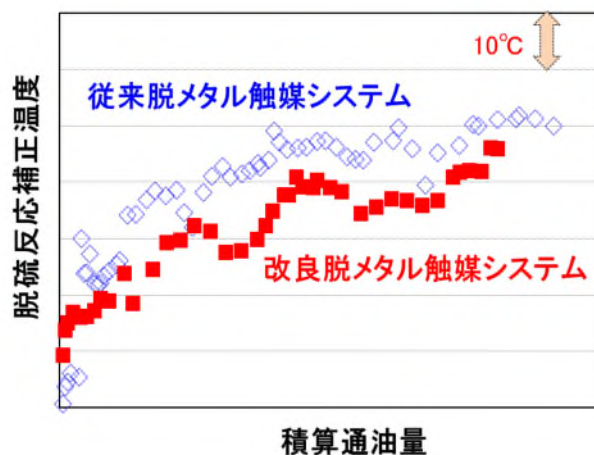


図 2 実機 RDS 装置での性能検証

## 重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発 (6)

— 残油水素化精製評価の効率化を目指した高速反応評価(HTE)技術の開発 —

(ENEOS) ○中岡哉徳・小林正英・可児正也・永易圭行・松下康一

## 1. 緒言

溶剤脱れき(SDA)装置にて減圧残渣(VR)から脱歴油(DAO)を抽出し、残油脱硫(RDS)装置で精製し、残渣流動接触分解(RFCC)装置の原料化によって重油生産量削減に貢献できる。SDA装置の深絞りにより削減効果は更に改善する。

SDA 深絞りの実効性を判定するには、各種原油の深絞り原料を得て RDS 反応性を評価する必要がある。そのような原料は貴重であり、極少量で RDS 反応性を評価する必要がある。

極少量原料で RDS 反応性を評価できる技術として、(一財)石油エネルギー技術センター(JPEC)保有の HTE 装置<sup>1,2)</sup>がある。筆者らはその適用範囲の拡大と精度向上・効率化を目的として、装置並びに評価技術の改良を行った。

## 2. 検討方法

反応評価には hte 社製高速反応評価(HTE)装置を用いた。導入装置は、市販仕様に対して残油評価性能を引上げるべく改良を加えたものである。主な改良点は、成形触媒を直接評価できるように触媒充填量を 5ml(均熱帯容積: 8ml)に増大し、16 本の等温型反応器について 1 塔 x 16 連、2 塔 x 8 連、又は 4 塔 x 4 連として自動運転評価できることである。あわせて、微小反応器の本質的課題である接触効率改善<sup>3)</sup>を目的として触媒の充填・希釈方法等を検討した。

## 3. 結果・考察

HTE 装置は極少量の触媒・原料油・ガスでの評価を可能とすることから、環境・安全の観点から、世界的に普及の兆しがある。しかし、

反応評価装置の本質である評価精度・迅速性・効率性を損なってはならない。

極少量の触媒を扱う場合、触媒を粉碎して評価することが一般的だが、残油水素化触媒の場合は触媒粒子表面の反応寄与が大きく、粒子内部への拡散/浸透が活性劣化/寿命性能に大きく影響する。そこで極少量の触媒であっても粉碎することなく性能評価できる方法として、反応管径を適切に拡大し、成形触媒を均一充填できるように設計した。また、触媒粒子長さ分布を管理し、触媒充填の際に触媒粒子が互いに干渉して局所的空洞を生じさせないようにした。触媒充填の際には均一に充填できるよう工夫し、隙間を微粒子の希釈材(空隙充填材)にて適切に埋めることで、残油評価で起こりがちな閉塞トラブルを回避しつつ、接触効率の改善を図った。

図 1 に反応器毎の液流量誤差を確認した結果を示す。毛管と圧損を用いた流量制御は、正確で安定性が高いことが確認できた。

結果、HTE 装置は既存ベンチ装置と同等の反応評価結果(図 2)となり、反応速度定数の標準誤差も 2.7%程で高い再現性を示した。

## 4. 謝辞

本研究は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成により行われたものであり、御礼申し上げる。

- 1) 佐藤、高田、杉本、鈴木、三谷、中村、  
第 46 回石油・石油化学討論会 (2016) 2E03
- 2) 辻、橋本、谷地、中村、  
第 49 回石油・石油化学討論会 (2019) 2C01
- 3) 藤井、加次、触媒 61(1)、39(2019)

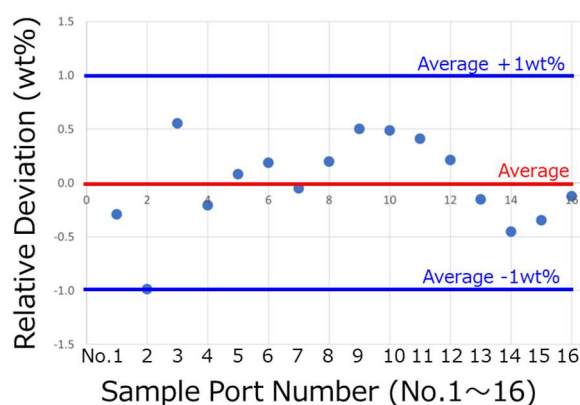


図 1 反応器毎の液流量誤差

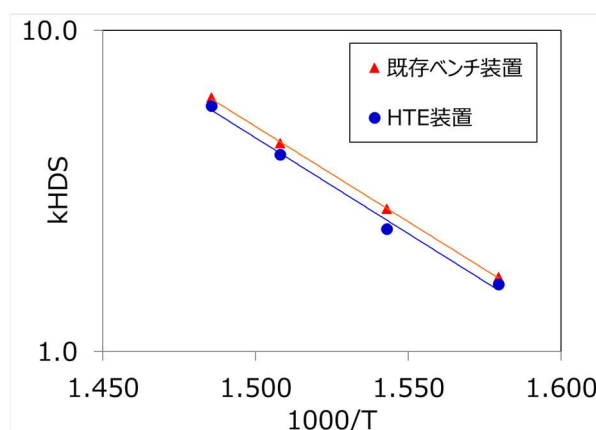


図 2 HTE 装置と既存ベンチ装置との反応結果比較

# RDS/RFCC 全体最適処理技術開発 —トリクルベッド内気液流体の CFD モデリング(第2報)—

(出光) <sup>た な か り ゆ う ぞ う</sup> 田中隆三, <sup>ひ ら ま つ よ し ふ み</sup> 平松義文, <sup>さ か く ら け い</sup> ○坂倉圭, <sup>み う ら ゆ う き</sup> 三浦裕紀, <sup>は ら だ し ん ご</sup> 原田真吾

## 1. 緒言

本研究の目的は、重油直接脱硫（RDS）装置のガードリアクターを対象として、装置運転上の制約となる偏流に伴うヒートスポットや圧力損失上昇を解消することである。リアクター内部で想定される流動、伝熱および反応の物質移動現象を数値流体力学（CFD）解析で再現することが有効なアプローチと考える。数多くのトリクルベッドに関する論文が報告されているが、偏流に伴うヒートスポットに着目した研究はほとんど見られない。本検討では、ヒートスポットの解析を目的として、コールド実験にて液ホールド量分布を計測し、CFD の妥当性を検証し、固化部解析に関する考察を行った。

## 2. 実験

触媒を充填した円筒容器の上部から水-空気を供給し、充填層の通過距離と水の分散状態の関係を計測した。図.1 はγ線 CT 法を用いた実験装置を示し、γ線源と検出器が円筒周囲を回転することで瞬時に内部の液ホールド量を計測する。実験はミズーリー大で実施した。

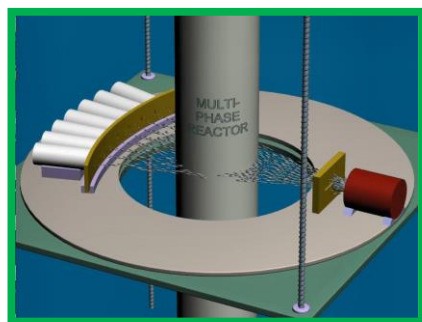


図 1. γ線 CT 法計測装置

## 3. 計算モデル

式①、②に基礎式として運動量保存則と液体積率の保存則を示した。粒子は離散要素法（DEM）を用い、気液は流体体積（VOF）法にて3次元で解析した。液の分散を表現するため、毛管力項を追加し、

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \nabla u = -\frac{1}{\rho_f} \nabla p + \tau \nabla^2 u / \rho_f + g + F_p / \rho_f + F_c / \rho_f \quad (1)$$

$u$ : 速度ベクトル  $p$ : 圧力  $g$ : 重力加速度  $\tau$ : 動粘性係数

$F_p$ : 粒子流体間抗力モデル

$F_c = \pi \cdot d \cdot \alpha \cdot \sigma$  毛管力モデル

$d$ : 粒子径  $\sigma$ : 表面張力係数  $\alpha$ : モデル係数

$$\phi_v \frac{\partial F}{\partial t} + \nabla \cdot \phi_v F u = 0 \quad (2)$$

$\phi_v$ : 粒子を除く空間率

$F$ : 気液流体率

毛管力係数を調整して、実験とのフィッティングを行った。

## 4. 結果

図.2 は CFD モデルによる塔上、中、下段断面の液相体積率分布である。上部から下部に下降しながら、半径方向に液が分散している様子が分かる。本計算結果と実験結果の比較を図.3 に示した。それぞれ、上段、下段の位置に相当する。この結果より、本解析モデルにて、トリクルベッド内の液の挙動を解析できると判断した。このモデルを用いて、固化部を低空隙率領域として、熱流動場の解析を行い、液による徐熱の重要性を示した。

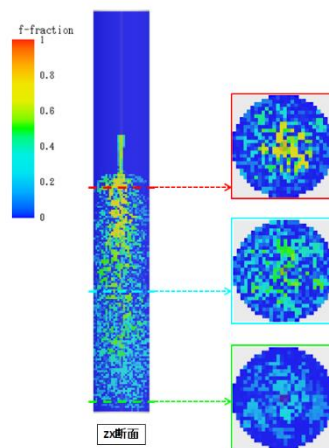


図 2. CFD 結果：液体積率分布

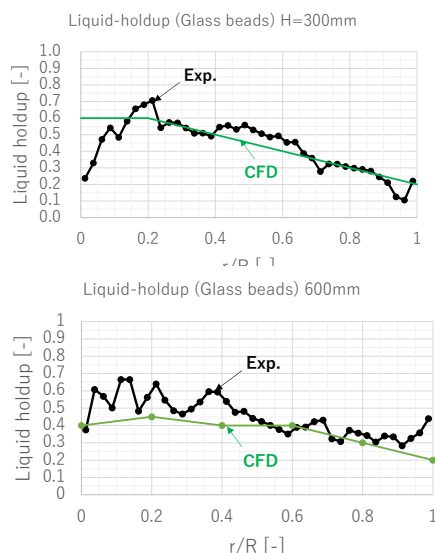


図 3. 計測結果と CFD の比較

## 5. 謝辞

本研究は、経済産業省が実施する「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」事業の一環として行われたものである。

Petroleomics

## [2C13-15] Petroleomics 4

Chair: Naonobu Katada (Tottori University)

Fri. Nov 13, 2020 3:30 PM - 4:15 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

---

### [2C13] Development of RFCC reaction model by using molecular structure information (Part2)

○Matsumoto Kotaro<sup>1</sup>, Takahashi Yuki<sup>1</sup>, Sase Kiyoshi<sup>1</sup>, Kato Hiroshi<sup>1</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center)

3:30 PM - 3:45 PM

### [2C14] Examination of the reactive estimation technique of atmospheric residues derived from crude oils by using petroleomics technology

○Koji Tsuji<sup>1</sup>, Masumi Hashimoto<sup>1</sup>, Hiroshi kato<sup>1</sup> (1. JAPAN PETROLEUM ENERGY CENTER)

3:45 PM - 4:00 PM

### [2C15] Residual oil upgrading process analysis using molecular structure attribute - Evaluation of crude oil type-

○Marie Iwama<sup>1</sup>, Yuichi Shibata<sup>1</sup>, Koji Shjmada<sup>1</sup>, Koichi Matsushita<sup>1</sup> (1. ENEOS Corp.)

4:00 PM - 4:15 PM

## 分子構造情報を活用した RFCC 反応モデルの構築（第2報）

(JPEC) ○<sup>まつもとこうたろう</sup>松本幸太郎、<sup>たかはしゆうき</sup>高橋祐樹、<sup>さきせきよし</sup>佐瀬 潔、<sup>かとうひろし</sup>加藤 洋

## 1. 緒言

JPEC では、ペトロリオミクス技術の活用により RFCC 装置内で生じている全体反応を分子レベルで明らかにし、高付加価値留分の得率増産に繋がる基礎技術の確立に取り組んでおり、これまでに Coke 生成機構解析、コアの反応モデル作成を行ってきた。<sup>1)2)</sup> 本報告では、原料油から生成油組成を推定する反応モデル、および反応モデルを用いた得率予測について報告する。

## 2. 反応モデル

## 2-1. 実験

2 種類の原料油（試験 A：DSVGO、試験 B：DSAR+DSVGO）を用いて行ったベンチ試験結果について、ペトロリオミクス技術を用いて解析し、コア、側鎖・脂肪族存在量を評価することで、反応モデルを作成した（図 1）。

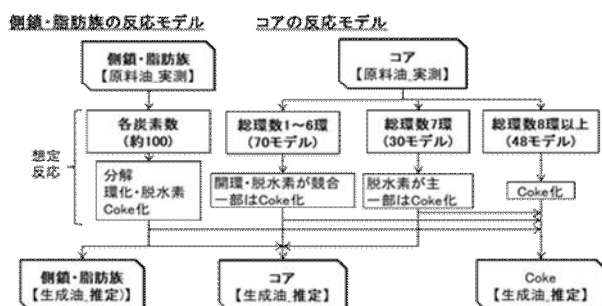


図1 反応モデルの基本的考え方

## 2-2. 側鎖・脂肪族の反応

側鎖・脂肪族の炭素数分布を図2に示す。原料油中の側鎖は殆どがβ位で切断されて脂肪族を生成した。一方、原料油中の脂肪族（含む側鎖の分解物）は逐次的に分解されて炭素数6前後になると考えられ、炭素数6前後の存在量に試験A、Bの原料影響が見られた。

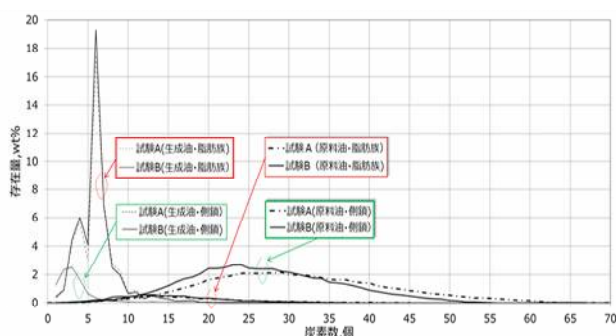


図2 原料油、生成油の側鎖・脂肪族分布

## 2-3. コアの反応

総環数1〜6環コア分布を図2に示す。総環数3〜6環コアは開環反応により総環数が低下するコア

と脱水素反応により総環数が変化しないコアの両方が存在すると考えられ、1・2環コアは開環反応による低環数化以外に側鎖・脂肪族炭化水素の環化によるコア生成も考えられた。また、生成油の高付加価値留分得率に原料影響が見られた。

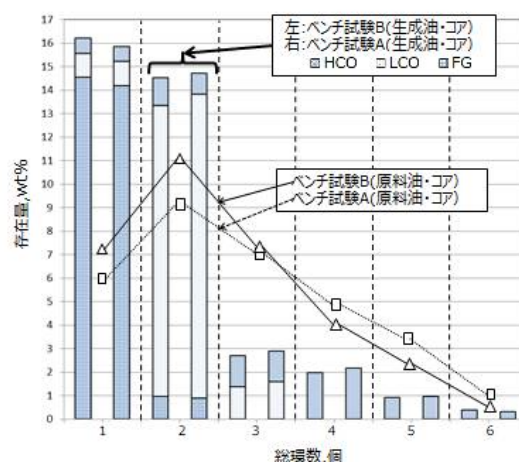


図3 原料油、生成油のコア分布

## 3. 反応モデルを用いた得率予測

作成した反応モデルから推定した生成油の分子組成と存在量、およびJPECが保有する物性推算システムで算出した沸点リストから生成油各留分の得率を推定したところ、実測と推定値はほぼ一致した（表1）。

表1 生成油の得率予測

| 留分                 | 生成油, wt% |      |
|--------------------|----------|------|
|                    | 実測値      | 推定値  |
| H <sub>2</sub> Gas | 11.6     | 11.8 |
| FG                 | 56.2     | 52.3 |
| LCO                | 21.0     | 20.9 |
| HCO                | 8.8      | 12.8 |
| Coke               | 2.2      | 2.2  |

## 4. まとめ

ペトロリオミクス技術を用いて RFCC 反応の生成油得率を推定できるプロトタイプモデルを構築した。今後は、RFCC 装置で重要な FG 留分の得率予測精度とモデルの汎用性を更に向上させる予定である。

## 謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

## 参考文献

- 1) 高橋ら，第 48 回石油・石油化学討論会，2G13(2018)。
- 2) 高橋ら，第 49 回石油・石油化学討論会，2C13(2019)。

## 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<sup>つじこうじ</sup>、橋本益美<sup>はしもとますみ</sup>、加藤洋<sup>かとうひろし</sup>

## 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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>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<sup>-1</sup>、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 log<sub>10</sub>A (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<sup>3,4)</sup>。

## 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。

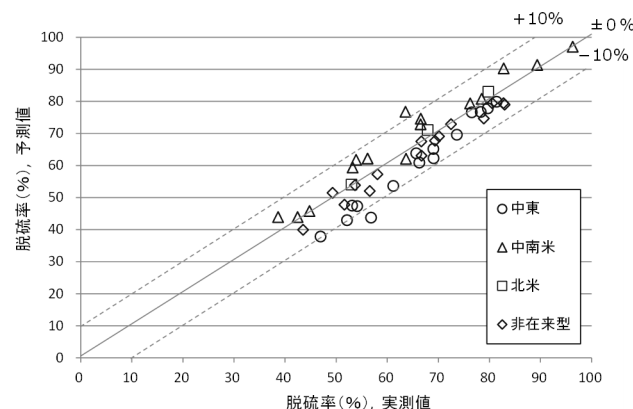


図 1. AR 脱硫率の予測結果

## 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)

## 分子構造属性を用いた重油処理解析 —原油の重質度の影響評価—

(ENEOS 株式会社) ○岩間 真理絵、柴田 悠一、島田 孝司、松下 康一

### 1. 緒言

原油の常圧蒸留残渣油(AR)・減圧蒸留残渣油(VR)を処理する溶剤脱れき装置(SDA)、重油脱硫装置(RDS)、重油接触分解装置(FCC)では、原料油の重質度によってプロセスの反応性が異なることが知られている。原料油が各プロセスの挙動に与える影響を分子構造面から理解することで、各プロセスのさらなる安定運転に繋がれると期待される。

我々は、複数の試験油を SDA・RDS・FCC ベンチ評価し、原料油・生成油を詳細組成構造解析することで、油の分子構造に由来する因子が各プロセスの挙動に与える影響について考察している。本検討では、5 種類の原油を用いた SDA・RDS ベンチ評価結果について報告する。

### 2. 実験方法

試験油として、5 種類の原油を蒸留して得られた VR を用いた。SDA 実験装置により、標準条件にて VR からアスファルテン分(Pitch)を分離除去した脱れき油(DAO)を採取した。次に、5 種類の DAO を原料油とし、固定床流通式反応器を用いて RDS 反応させ、脱硫 DAO を採取した。

詳細組成構造解析は、石油エネルギー技術センター(JPEC)の FT-ICR-MS(フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計)を用いて実施した。これにより、油に含まれる分子の分子式、側鎖・架橋・コア構造、および溶解性の指標となるハンセン溶解度パラメータ(HSP)を算出した。

### 3. 結果および考察

5 種類の VR を SDA にて処理して得られた DAO の収率と性状を比較した。同一運転条件では、原油の重質度が高くなるほど、DAO 収率が低下する一方、VR に対する DAO の性状は相対的に良化することが分かった。

ここで、HSP を用いて解析を行ったところ、図 1 に示すとおり、溶剤との HSP の差( $\Delta$ HSP)が大きい分子ほど、Pitch に移行することが分かった。すなわち、重質原油ほど  $\Delta$ HSP の大きい分子が多く凝集が進行し、Pitch 収率が増加して反対に DAO 収率が低下することが示唆された。

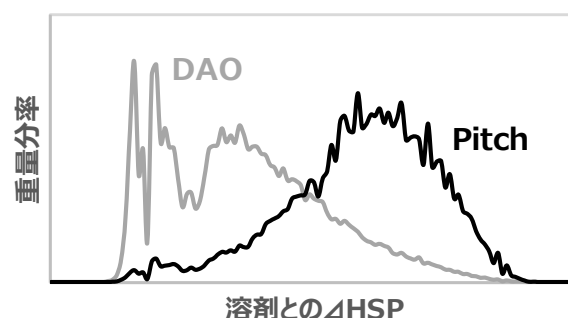


図 1 DAO・Pitch の  $\Delta$ HSP 重量分布

次に、5 種類の DAO を RDS で処理したときのアレニウスプロットを図 2(点)に示す。原油の重質度と RDS 反応性には、単純な相関関係は見られなかった。そこで、図 1 で数値化した凝集性を考慮することで、DAO の脱硫反応性を予測するモデルを開発した。図 2(線)に示す通り、開発モデルによって DAO の脱硫反応性を予測できていることが分かった。

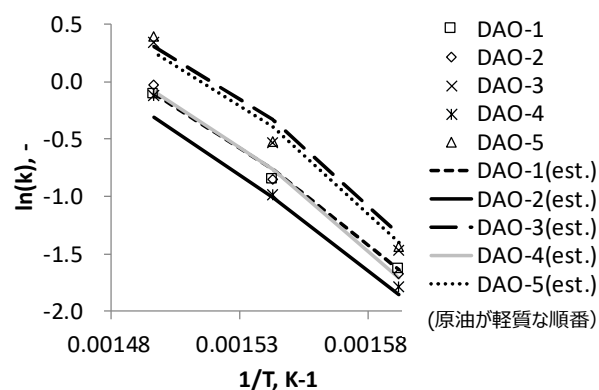


図 2 DAO の脱硫反応のアレニウスプロット

### 4. 謝辞

本研究は、経済産業省の「高効率な石油精製技術に係る研究開発支援事業費補助金」の助成をいただき実施した。また、分析結果の一部は一般財団法人石油エネルギー技術センターからご提供いただいた。両者に御礼申し上げます。

Petroleomics

## [2C16-18] Petroleomics 5

Chair: Koji Nakano (JGG Catalysts and Chemicals Ltd.)

Fri. Nov 13, 2020 4:15 PM - 5:00 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

---

### [2C16] Improving comprehensiveness of FT-ICR MS measurement of polar resins by gel permeation chromatography

○Keita Katano<sup>1</sup>, Teruo Suzuki<sup>1</sup>, Hiroshi Kato<sup>1</sup> (1. Japan Petroleum Energy Center)

4:15 PM - 4:30 PM

### [2C17] Ring Opening of Decalin in Highly Pressurized Hydrogen Catalyzed by Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

○Hiroki Kanaji<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:30 PM - 4:45 PM

### [2C18] Influence of alumina support on catalytic activity of silica monolayer for dealkylation of alkyl polycyclic aromatics in practical vacuum gas oil

○Tomohide Goma<sup>1</sup>, Fumiya Nakano<sup>1</sup>, Satoshi Suganuma<sup>1</sup>, Etsushi Tsuji<sup>1</sup>, Naonobu Katada<sup>1</sup> (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

## 極性レジンの FT-ICR MS 測定における GPC による包括性向上

(JPEC\*) ○片野 恵太\*・鈴木 昭雄\*・加藤 洋\*

## 1. 緒言

重質油中には極性の低い芳香族成分や硫黄化合物が主成分として含まれており、大気圧光イオン化(APPI)法<sup>1)</sup>はこれらの成分を効率的にイオン化することができる。従って、APPI 法を高極性成分が多く含まれるレジンやアスファルテンの分析に適用した場合、イオン化効率の高い低極性芳香族成分が優先して検出されると予想されるが、定量的に検討した報告はこれまで無かった。そこで、本検討では、常圧残油の分画物の1つである極性レジン(Po)について GPC 分離することにより、APPI 法を用いた FT-ICR MS 測定で検出される成分数に与える影響について検討を行った。

## 2. 実験

常圧残油を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで分離して得た Po を GPC で分画した。得られた4つの分画物は分子量の小さい方から順に GPC 分画物 1~4 とし、APPI 法でイオン化して FT-ICR MS 測定を行った(solariX 12T, ブルカー・ジャパン社製)。分子式の帰属は Composer (Sierra Analytics 社製) を用いた。

## 3. 結果及び考察

各試料の MS スペクトルを図 1 に示す。GPC 分画前の常圧残油 Po では  $m/z$  600 付近に中心を持つ分子量分布が観測されたが、GPC 分画物では  $m/z$  480、590、730、850 に分布の中心が観測された。GPC 分画前は 12447 個の分子式が同定されたが、GPC 分画物 1~4 では 6402、10471、7154、3942 個の分子式を同定できた。さらに、GPC 分画物 1~4 の重複分子を除いたところ、GPC 分画物全体で 19953 個の独立した分子式が同定でき、APPI 法を用いた FT-ICR MS 測定において包括性の向上が確認された。

GPC 分画前の Po と GPC 分画物で観測された分子分布を図 2 に示す。図 2 の横軸は分子の炭素数、縦軸は分子の不飽和度 (Double Bond Equivalence : DBE) である。GPC 分画前は炭素数 30~55、不飽和度 5~20 の範囲に多くの分子が分布しているが、GPC 分画物の分子分布はいずれも低 DBE 低炭素数から高 DBE 高炭素数の範囲に分布している。また、GPC 分画物の分子量が大きくなるに従い、分子分布は高炭素数側にシフトしている。GPC 分画前の分子分布は分画物 2・3 を合せた分布に近く、分画物 4 の領域が GPC 分画により APPI 法にて検出しやすくなった。また、GPC 分画物 3・4 では、高極性化合物によく見られるプロトン

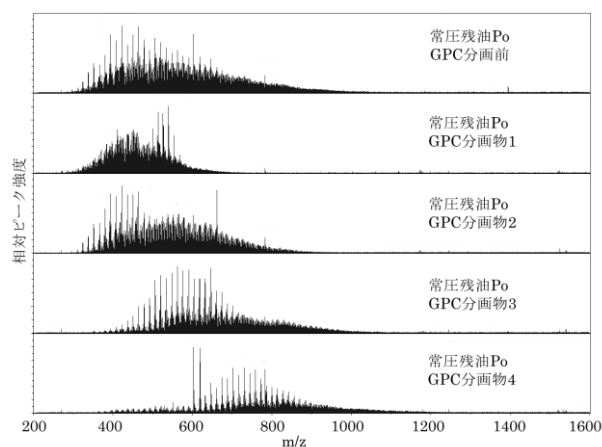


図 1 常圧残油 Po と GPC 分画物の MS スペクトル

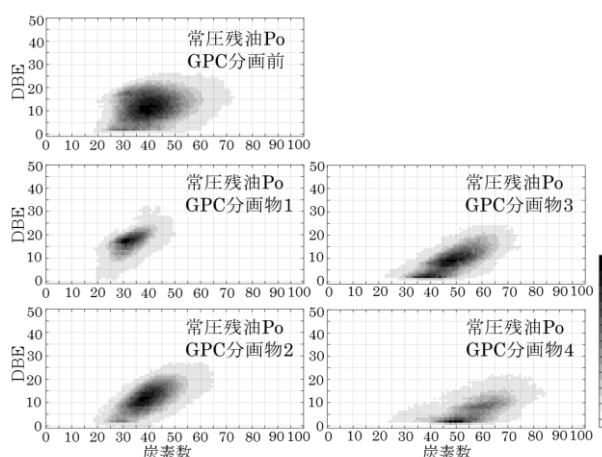


図 2 常圧残油 Po と GPC 分画物の DBE プロット

付加したイオンが GPC 分画前や GPC 分画物 1・2 と比較して多く観測された。プロトン付加した分子としては含酸素分子が多く検出された。これより、Po 分画の GPC 分離により、GPC 分画 4 に代表される高分子量側領域と高極性分子の包括性向上が確認できた。今後は多環レジンやアスファルテンに関しても包括性向上の効果がみられるかを検討する。

## 4. 謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業「石油精製高付加価値化等技術開発事業」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表する。

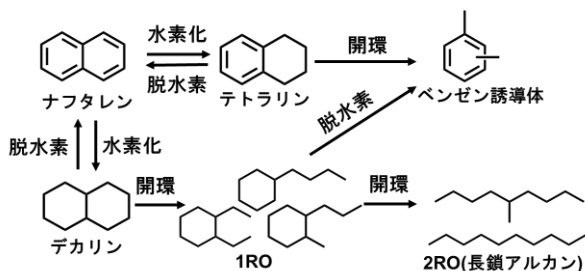
1) Purcell, M. et al., *Anal. Chem.*, 78, 5906–5912 (2006)

# Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を触媒とする高圧水素中でのデカリン開環反応

かなじひろき    すがぬまさとし    つじえつし    かただなおのぶ  
(鳥取大) ○金治弘樹, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

## 1. 緒言

減圧軽油の流動接触分解ではガソリンが生産されるが、多量のLCO(分解軽油)が併産される<sup>1)</sup>. LCOからディーゼル燃料や潤滑油を製造できれば石油の有効利用率が向上する. LCOに多く含まれる多環芳香族のナフタレンは部分水素化でデカリンへ転換できる. デカリンが一度開環 (Ring Opening: RO) するとナフテン系炭化水素 (1RO) が生成し、二度開環すると長鎖アルカン (2RO) が生成する. 1ROはナフテン環を脱水素してベンゼン誘導体へ変換し化成品原料として、2ROの長鎖アルカンはディーゼル燃料として利用できる (Scheme 1). 我々はデカリン開環に対してアルミナに各種貴金属の中で Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が最も高い 1RO+2RO 収率を示すことを報告した<sup>2)</sup>. 今回は触媒調製や反応の条件が触媒活性に与える影響を明らかにした.



## 2. 実験

70 °Cで1 gのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (触媒学会参照触媒ALO-6)上にIr担持量1.8 wt%に相当するH<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>を含む0.91 cm<sup>3</sup>の水溶液を滴下し、110 °Cで一晩乾燥し、2% O<sub>2</sub>/He流中350-550 °Cで3 h焼成した. BEL-SORP max (マイクロトラック・ベル)で300 °Cで還元処理した後に50 °CでCOの化学吸着量を測定した. デカリン変換反応では固定床流通式ステンレス反応管に触媒0.2 gを詰め、H<sub>2</sub> 0.442 mol h<sup>-1</sup>中350 °Cで1 h前処理後、水素圧5 MPa, 300 °Cで13 wt%デカリン/ヘプタン混合溶液1.2 g h<sup>-1</sup>をH<sub>2</sub> 0.442 mol h<sup>-1</sup>と共に供給した. 回収した液体生成物はキャピラリーカラム (InertCap 1)と水素炎イオン化型検出器を備えたガスクロマトグラフで分析した.

## 3. 結果および考察

図1に示すように、塩素残存量は焼成温度と共に減少した. CO化学吸着量 (CO/Ir mol比)はIr露出表面積を示すと考えられるため、400-450 °Cで焼

成した触媒は高い表面積を持つIrを有すると推測される. 図2に示すように、デカリン転化率は焼成温度400-450 °Cで最大を示し、それより高温では低下した. 350 °Cの焼成では残存した塩素が活性点を被覆しているが、焼成温度を上げると取り除かれるため活性が向上する. しかし、500 °C以上ではIr粒子のシンタリングにより活性が低下したと考えられる. 1ROと2ROの合計選択率は350-450 °Cで高かったが、高温では低下した. 凝集したIr種は水素化分解活性が高く、気体が生成したためだと考えられる.

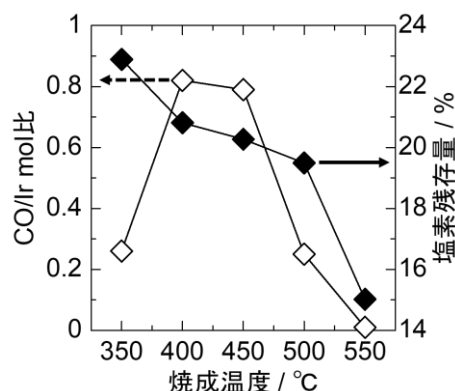


図1. 焼成温度がCO/Ir mol比 (CO化学吸着量)、塩素残存量に与える影響.

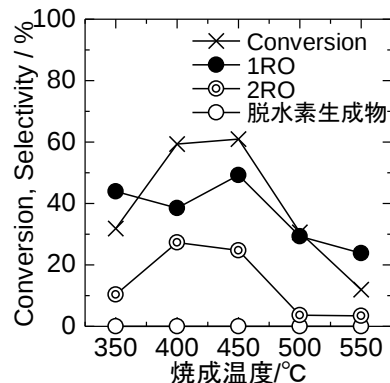


図2. 焼成温度がデカリン開環活性 (流通時間3~5 hの平均転化率と選択率) に与える影響.

**謝辞** 本研究の一部は経済産業省の委託により一般財団法人石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われた. また別の一部はJSPS科研費16H04568の助成を受けた.

- 1) 石油学会, 石油精製プロセス, 講談社, 134 (2014).
- 2) 金治ら, 第49回石油・石油化学討論会, 1C04 (2019).

# 実減圧軽油中のアルキル多環芳香族の脱アルキル化活性に対する アルミナ担持シリカモノレイヤー触媒の担体の影響

(鳥取大) ○胡摩 智英・中野 史哉・菅沼 学史・辻 悦司・片 直伸

## 1. 緒言

重質油中に含まれるアルキル多環芳香族を脱アルキル化し、側鎖のない多環芳香族および鎖長を保ったアルカンを得ることができれば、前者は部分水素化・開環を経てベンゼン誘導体へ変換し化成品原料やガソリンに、後者はディーゼル燃料や潤滑油基剤として用いることができる。

アルキル多環芳香族の脱アルキル化はアルミナ担持シリカモノレイヤー触媒上で高収率・高選択率で進行することがわかっている<sup>1)</sup>。その理由はシリカモノレイヤーの大きな細孔径が弱い酸強度のいずれかまたはその両方と考えられる。本研究では細孔径の異なるシリカモノレイヤー（以後 SMA と表記）を調製し、脱アルキル化活性および長鎖アルカン選択性に対する細孔特性の影響を調査した。

## 2. 実験

SMA は細孔径の異なる  $\gamma$ -アルミナ（触媒学会 JRC-ALO-6, ALO-7, ALO-9 と富士フィルム和光純薬製）を担体として 8 原子  $\text{nm}^2$  の Si を化学蒸着して調製した<sup>1)</sup>。細孔特性は 77 K での  $\text{N}_2$  吸着、酸性質は  $\text{NH}_3$  IRMS-TPD 法<sup>2)</sup>によって解析した。脱アルキル化の原料には中東産原油を 1008 K まで減圧蒸留した減圧軽油 (VGO) を用い、既報に従う処理をした<sup>1,3)</sup>。固定床流通式装置に触媒 0.11 g を詰め、723 K で  $\text{H}_2$  50  $\text{mL min}^{-1}$  および反応溶液 1.2  $\text{g h}^{-1}$  を供給し、背圧弁で系内を 1 MPa に保ち、氷温で液体生成物を捕集し、2 次元ガスクロマトグラフで分析した。

## 3. 結果と考察

担体とほぼ同じ 6.2-33 nm の細孔直径最頻値を持つ SMA が得られ、酸性質はあまり差がなかった。

図 1 に反応前後における炭化水素の組成変化を示す。SMA は  $\text{N}_2$  吸着測定から得られた細孔直径最頻値の値を用いて、以後図中のように表記する。原料の大部分は 2-4 環アルキル芳香族 (32%) (炭素の物質量を基準とする) と  $\geq \text{C}_{10}$  アルカン (59%) だった。脱アルキル化によって 2-4 環アルキル芳香族が減少し、 $\geq \text{C}_{10}$  アルカンと多環芳香族が増加した。アルキルベンゼンは増減しなかった。細孔直径最頻値  $> 9 \text{ nm}$  の SMA では 2-4 環アルキル芳香族減少量、 $\geq \text{C}_{10}$  の長鎖アルカン増加量ともに細孔径によらず同程度であった。一方 6.2 nm では他の SMA と比較して 2-4 環アルキル芳香族がわずかに減少したが、長鎖アルkanは減少し、 $< \text{C}_{10}$  短鎖アルkan (気体生成物含む) が増えた。

図 2 に反応後に残存するアルキル 2 環芳香族のアルキル基中の炭素原子数の組成を示す。SMA-6.2 では他の SMA と比較して  $\geq \text{C}_5$  の長いアルキル基を有する 2 環芳香族が少なく、 $\leq \text{C}_4$  が多く残っていた。

6.2 nm の細孔内ではアルキル多環芳香族のアルキル鎖やいったん生成した長鎖アルkanが分解 (過分解) されるため、短鎖アルkanや  $\text{C}_4$  以下のアルキル基を有する多環芳香族が増えたと考えられる。以上から SMA の高い選択性は大きな細孔径に由来し、細孔直径 9 nm 程度以上ならばアルキル鎖やアルkanの過分解が抑制され、アルキル多環芳香族の脱アルキル化が選択的に進行することがわかった。

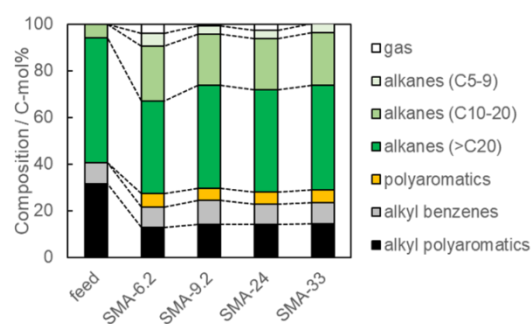


図 1 反応前後における各生成物回収量の組成変化。反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均。

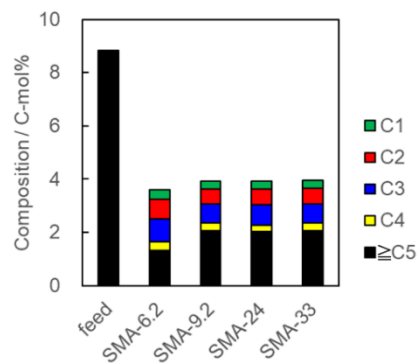


図 2 反応後に残存するアルキル 2 環芳香族のアルキル基の炭素数の組成。反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均。

**謝辞** 本研究の一部は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業の一環として実施された。また別の一部は JSPS 科研費 16H04568 の助成を受けた。

1) K. Kinugasa et al., *J. Jpn Petrol. Inst.*, **61**, 294 (2018).

2) N. Katada, *Mol. Catal.*, **458**, 116 (2018).

3) S. Suganuma et al., *Fuel.*, **266**, 117055 (2020).