

Thu. Nov 12, 2020

Room C

Petroleomics

[1C07-09] Petroleomics 1

Chair: Tsutomu Nakamura (ENEOS Corp.)

1:00 PM - 1:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C07] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM)

○ Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Yachi Hiroshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C08] Asphaltene aggregation analysis for twenty years

○ Ryuzo Tanaka^{1,2}, Haruo Kumagai³, Toshimasa Takanohashi⁴, Masato Morimoto⁴, Eri Fumoto⁴, Shinya Sato⁴, Koji Harano⁵, Takeshi Morita⁶, Hideki Yamamoto⁷, Teruo Suzuki² (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Hokkaido University, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 5. The University of Tokyo, 6. Chiba University, 7. Kansai University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Asphaltene aggregation/disaggregation in mesoscopic length scale using small-angle X-ray scattering

○ Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Suzuki Teruo⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)

1:30 PM - 1:45 PM

Petroleomics

[1C10-12] Petroleomics 2

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

2:00 PM - 2:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C10] ¹H-NMR Relaxation Study on The Dissociation Behavior of Asphaltene Aggregates.

○ Haruo Kumagai¹ (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1C11] Asphaltene molecular polarity compared with pure compounds using alumina column fractionation

○ Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Eri Fumoto¹, Hideki

Yamamoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1.

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Kansai University, 3. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C12] Asphaltene molecular aggregate modeled by Petroleomics

○ Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Ryuzo Tanaka^{2,3}, Teruo Suzuki³ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 3. Japan Petroleum Energy Center)

2:30 PM - 2:45 PM

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

○ Hiroshi Shintaku¹, Kiyoshi Sase¹, Hiroshi Kato¹, Mitsunori Watabe² (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 Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹, OYuki Miura¹, Shingo Harada¹ (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 Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Yoshiyuki Nagayasu¹, Chikanori Nakaoka¹ (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 Nakaoka¹, Masahide Kobayashi¹, Masaya Kani¹, Yoshiyuki Nagayasu¹, Koichi Matsushita¹ (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 Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, ○Kei Sakakura¹, Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (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)

○Matsumoto Kotaro¹, Takahashi Yuki¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (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 Tsuji¹, Masumi Hashimoto¹, Hiroshi kato¹ (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 Iwama¹, Yuichi Shibata¹, Koji Shjmada¹, Koichi Matsushita¹ (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

○Keita Katano¹, Teruo Suzuki¹, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)

4:15 PM - 4:30 PM

[2C17] Ring Opening of Decalin in Highly Pressurized Hydrogen Catalyzed by Ir/Al₂O₃

○Hiroki Kanaji¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹,

Naonobu Katada¹ (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 Goma¹, Fumiya Nakano¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

4:45 PM - 5:00 PM

Petroleomics

[1C07-09] Petroleomics 1

Chair: Tsutomu Nakamura (ENEOS Corp.)

Thu. Nov 12, 2020 1:00 PM - 1:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C07] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM)

○ Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Yachi Hiroshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:00 PM - 1:15 PM

[1C08] Asphaltene aggregation analysis for twenty years

○ Ryuzo Tanaka^{1,2}, Haruo Kumagai³, Toshimasa Takanohashi⁴, Masato Morimoto⁴, Eri Fumoto⁴, Shinya Sato⁴, Koji Harano⁵, Takeshi Morita⁶, Hideki Yamamoto⁷, Teruo Suzuki² (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Hokkaido University, 4. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 5. The University of Tokyo, 6. Chiba University, 7. Kansai University)

1:15 PM - 1:30 PM

[1C09] Asphaltene aggregation/disaggregation in mesoscopic length scale using small-angle X-ray scattering

○ Takeshi Morita¹, Masato Morimoto², Hideki Yamamoto³, Ryuzo Tanaka^{4,5}, Suzuki Teruo⁵ (1. Chiba University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kansai University, 4. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 5. Japan Petroleum Energy Center)

1:30 PM - 1:45 PM

多成分系凝集モデル (MCAM) による原油の混合特性評価手法の検討

(JPEC) ○橋本益美、辻浩二、谷地弘志、加藤洋

1. 緒言

非在来型原油や超重質原油を用いる様々な場面で原油の相溶性やアスファテン(As)の凝集性に起因するスラッジ(析出物)生成が問題になると予想される。

前報告¹⁾では、Wiehe らの手法²⁾に着目して原油(API12.4~33.0)の相溶性評価を行い、原油混合時の析出予測と析出物の有無について検討したが、原油種によって析出物が認められる相溶性(I_{Nmax}/S_{BNmix})の閾値が異なる結果であった。

一方、JPEC が開発した多成分系凝集モデル(MCAM: Multi Components Aggregation Model)で析出挙動について解析した結果、原油の組合せに関係なく混合原油の平均凝集度(Dagg)と析出物生成の間に相関があることが分かった。

本報告では、超軽質原油(API40.1~41.7)を評価原油に加え、原油混合時のスラッジ析出を定量的に予測することを目的として、ドライスラッジ試験法による原油混合時のスラッジの実測値と、各原油の分子組成データを基にした MCAM 解析により得られるスラッジ量の予測値との相関性について検討したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

ドライスラッジ試験は、ISO10307-1 に従い試験を行った。

また、原油の分子組成から原子団寄与法による推算法(JKU-HSP)を用いてハンセン溶解度パラメータ(HSP)を求め³⁾、MCAM 解析により原油中の各分子の Dagg を算出し、Dagg の大きさにより原油中のスラッジ量を求めた。

3. 結果及び考察

3.1 ドライスラッジ試験の評価結果

原油 A (API 12.4)、原油 B (API 13.5)、原油 E (API 20.1)、原油 H (API 21.7)、原油 I (API 24.1)、原油 K (API 26.7)らの重質原油に対して、軽質な原油 α (API 40.1)或いは原油 β (API 41.7)を 95~60Vol%混合した時のスラッジ生成量を図 1 に示す。

原油 α より軽質な原油 β を混合するとスラッジ量が多くなる傾向は相溶性評価結果と合致するが、重質原油の混合比の増加によりスラッジ量が単純減少するケースや極大値を示すケースなど、様相が異なることが分かった。

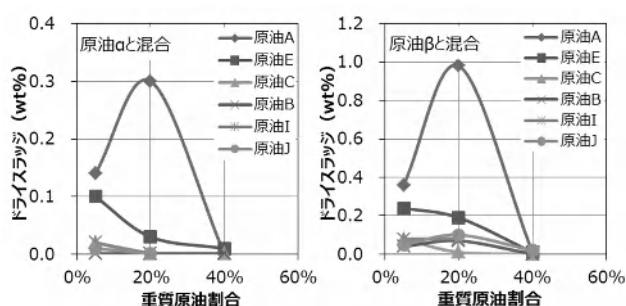
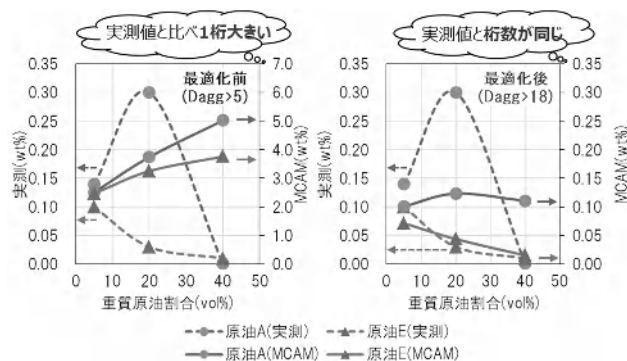


図 1 混合原油のドライスラッジ試験結果

3.2 MCAM による混合原油の評価結果

3.1 でスラッジ量が単純減少した原油 E と極大値を示した原油 A を軽質原油 α 、 β と混合した時のスラッジ析出挙動について MCAM を用いて解析した結果、MCAM における一般的な固相の設定値($Dagg > 5$)を選択してもスラッジ量とは相関せず、軽質原油毎に異なる Dagg の閾値を設定することにより実測値と MCAM 予測値が概ね相関する結果になった(図 2)。

今後は、各原油の成分分布等について詳細な検討を行い、原油種によってスラッジ量と相関する Dagg の閾値が異なる理由や、MCAM による予測精度の改善に関する検討を進めていく予定である。

図 2 MCAM による原油 α と原油 A 或は原油 E とのスラッジ析出予測

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) 橋本益美, 第 49 回石油・石油化学討論会 2C02, 2019
- 2) Irwin A. Wiehe, Raymond J. Kennedy, G. Dickakian, Energy Fuels, 2001, 15, 5, 1057- 1058
- 3) 山本秀樹, 他, 平成 28 年度 JPEC フォーラム, ポスター No.8, 東京, 2016.5.11

アスファルテン凝集挙動解析の 20 年

(出光*・JPEC**・北大***・産総研****・東大*****・千葉大*****・関西大*****)
 ○田中隆三^{たなか りゅうぞう}**, 熊谷治夫^{くまがいはるお}**, 鷹 賀利公^{たかの はしとしまさ}****, 森本正人^{もりもと まさと}****, 麓 恵理^{ふもと えり}****, 佐藤信也^{さとう しんや}****, 原野幸治^{はらの こうじ}****, 森田 剛^{もり たけし}****, 山本秀樹^{やまもと ひでき}****,
 鈴木昭雄^{すずき てるお}**

1. 緒言

アスファルテンの凝集は、石油産業の様々な場面で生産効率に大きな影響を与えている。原油生産に係る上流部門では、原油貯留層内でアスファルテンが析出して原油の流出が阻害される、油井パイプ内にアスファルテンが凝集・堆積してパイプが閉塞する、といった問題が起きる場合がある。原油等の貯蔵・輸送に係る中流部門では、凝集したアスファルテンがスラッジ化してタンク底に堆積して貯蔵容量が減少する、パイプライン中に析出して圧力損失を生じる、といった問題が起きる場合がある。製油所を中心とした下流部門では、コークによる触媒失活、熱交換器のファウリング、スラッジによる装置や配管の詰まり、製品品質に係るセジメントの増加といった問題にもアスファルテンの凝集が関係している。こういった問題事象とは逆に、溶剤脱瀝装置においては積極的にアスファルテンを凝集させ分離することで、アスファルテンを含まない脱瀝油とアスファルテンが濃縮されたピッチを製造している。何れにしても、アスファルテンの凝集制御は石油産業にとって極めて重要である。

アスファルテン凝集に関する研究は、学術的にも大変興味深い。アスファルテンを含む原油や重質油は、様々な種類の炭化水素化合物を含む超多成分複雑系である。また、アスファルテンの凝集には、縮合芳香環同士の π - π スタッキングの他に、飽和環同士の疎水性相互作用、水素結合、酸塩基相互作用、金属ポルフィリンの配位結合等、様々な相互作用が関与していると言われており、その挙動は極めて複雑である(図1)。そのため、放射光を用いた散乱測定等、先端的な実験や機器分析によりアスファルテンの凝集挙動を科学的に解明しようとする研究や、分子組成や化学構造に基づく厳密なモデル化を目指す研究も、世界規模で進められている。

本発表では、2000年頃から現在まで、NEDO、JPEC事業等で実施されてきたアスファルテン凝集挙動解析研究について、その概要を振り返る。

2. アスファルテンの組成と構造

アスファルテンの分子構造は、大別して2種類のタイプがある。一つの縮合環コアに側鎖が置換した単島(island)型(図1)と、複数の縮合環コアが架橋された多島(archipelago)型である。実試料はそれらの混合物であり、質量分析等の分析技術の進展と、データ解析技術の高度化により、組成・構造分布が明らかになってきた。

3. 凝集挙動の解析とモデリング

凝集は、高温・良溶媒条件であるほど緩和される傾向にあるが、分子組成と凝集挙動の複雑さゆえに、その定量解析とモデリングは容易ではなかった。今般、多くの実験・解析データの蓄積と新たな発想により、分子組成に基づく凝集モデルが提案された。

4. 謝辞

本稿に記載した研究の一部は、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ものである。

1) R. Tanaka, Gordon Research Conferences, Ventura (2007)

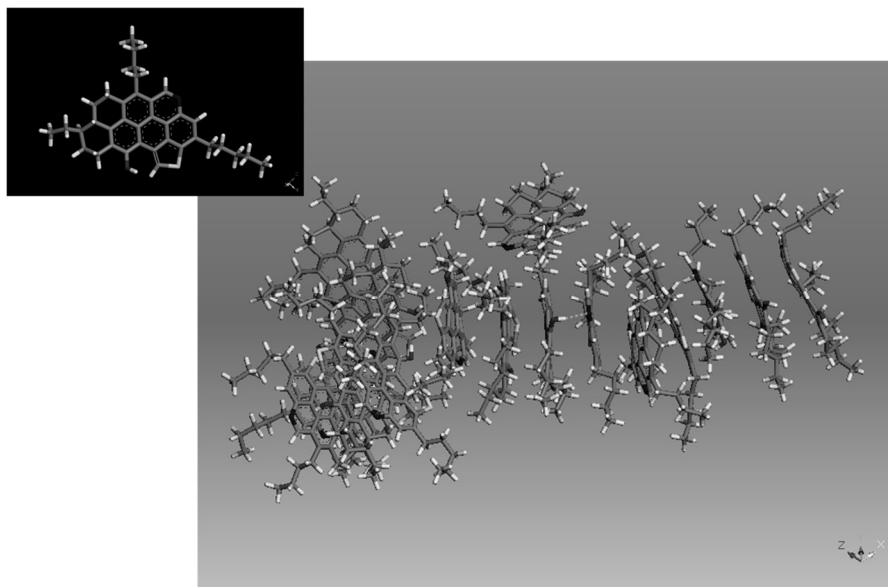


図1 アスファルテン分子と凝集体の構造イメージリ

小角 X 線散乱法によるアスファルテン 凝集緩和挙動のメゾスケール評価

(千葉大*・産総研**・関西大***・出光興産****・JPEC*****)

○森田 剛*・森本 正人**・山本 秀樹***・田中 隆三****,*****・鈴木 昭雄****

1. 緒言

メゾスケールとは、熱力学的巨視と原子間距離程度の微視との中間領域を指す。アスファルテンは、複雑な相互作用に基づき、メゾスケールの分子間凝集体を形成している[1]。さらに、この分子間凝集体は、高次階層的な凝結を起こしている。石油化学の上流下流において、凝集や凝結から派生する閉塞や触媒能低下が大きな問題となっており、解決に向け多大な努力がはらわれている。

メゾスケール域の構造解析には、小角散乱法が有効な手法の一つであり[2]、昨年度本会での森本の講演のとおり[3]、小角散乱測定によるアスファルテン凝集体構造やその凝集緩和挙動の解析が精力的に行われてきた。本講演では、近年発表者らが得た実験的・装置的進展について発表する。

2. 実験

アスファルテンは中東系原油とカナダ産オイルサンドピチュメンより抽出した。また、アスファルテン構成分子を模し化学合成された7種のモデル化合物を用いた。高温高压条件でのアスファルテン濃度は $50,000 \text{ mg L}^{-1}$ とし、溶媒には主にトルエンを用いた。溶媒種依存性は、ハンセン溶解度パラメータ(HSP)の $\Delta\delta$ 値(三種相互作用の寄与を分割して算出)[4]の整合性より選定された。高温高压実験では、内部洗浄が簡便に行えるよう設計されたチタン合金製の試料ホルダーを用いた[2]。小角X線散乱測定は、SPRING-8のBL19B2、および、Photon FactoryのBL-6Aにて行った。

3. 結果および考察

HSP の $\Delta\delta$ 値で最も整合する純溶媒であるブロモベンゼンでは、昇温なく室温下でも分子レベルまで凝集緩和が進み[5]、さらに温度効果を与えると、 150°C 程度で小角散乱が消失するほどの凝集緩和が観測された。これは、トルエン溶媒中では観測されない程の効果であった。様々な $\Delta\delta$ 値を持つ溶媒中での凝集状態を比較すると、 $\Delta\delta$ 値が増加すると、一次凝集が顕著に促進された。ヘテロ系溶媒が緩和に効果的である可能性も示唆された。溶媒種効果と温度効果では、溶媒種効果がより顕著であると思われ、HSP の $\Delta\delta$ 値との対応が最も重要であり、さらに、昇温処理が効果を増進させると考えられた。一方で、トルエン溶媒中にて X 線散乱で観測を行った場合、コーキング温度以下 200°C 前後での昇温で、見かけ上逆に一次凝集が増幅されてしまう結果が得られた。図 1 に、凝集体サイズ R_g への寄与として、一次凝集と階層構造変化の温度依存性を概念的に示す。溶媒種依存性で、HSP の $\Delta\delta$ 値の重要性が示されており、 $\Delta\delta$ 値への溶媒密度減少と温度の影響、 200°C 付近で観測されるアスファルテンの相転移、溶媒分子の臨界

点近傍での溶質周り局所密度増加等の観点から、精査される必要があることも分かった。中性子散乱での測定結果では、図 1 のような 200°C からの一次凝集増進は確認されていない[6]。サブミクロンの無機微粒子の凝集緩和への阻害効果も検討する必要があることも分かった[7,8]。

モデル化合物での検討では、硫黄元素、島状スタック部分、および、大きな大陸型分子でメゾスケールの凝集体成長が観測された。類似の化学構造でも、これらを含まない場合、分子長程度との解析値を与える散乱シグナルが観測され、分子レベルで孤立した溶解状態と評価された。

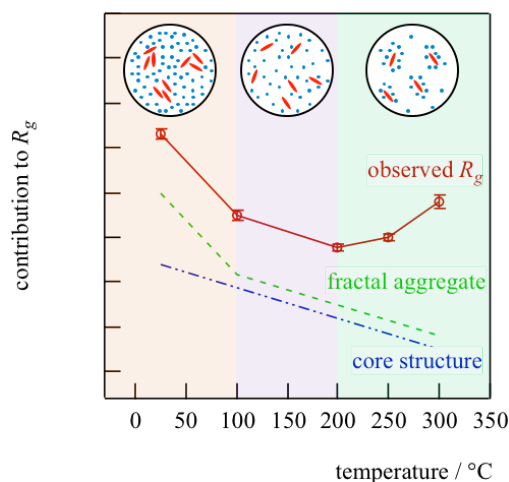


図 1 昇温によるトルエン中アスファルテン凝集緩和挙動の小角 X 線散乱を用いたメゾスケール評価に対する概念図

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の委託事業「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業（委託）」の一環として実施された。ここに記し、謝意を表す。

- Gray, M. R.; Tykwinski, R. R.; Stryker, J. M.; Tan, X. *Energy Fuels* **2011**, 25, 3125.
- 森田 剛, えねるみくす, **98**, 659–664 (2019).
- 森本 正人, 第49回石油・石油化学討論会(山形大会).
- Sato, T.; Araki, S.; Morimoto, M.; Tanaka, R.; Yamamoto, H. *Energy Fuels* **2014**, 28 891.
- Morimoto, M.; Imamura, H.; Shibuta, S.; Morita, T.; Nishikawa, K.; Yamamoto, H.; Tanaka, R.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2015**, 29, 5737.
- Tanaka, R.; Hunt, J. E.; Winans, R. E.; Thiagarajan, P.; Sato, S.; Takanohashi, T. *Energy Fuels* **2003**, 17, 127.
- Kong, W.; Martineau, J. M.; Yang, Y.; Zhang, J.; Knapper, B. J.; Samson, N.; Hoepfner, M. P. *PetroPhase* 2019, Kanazawa.
- 森田 剛, 森本 正人, 田中 隆三, SPRING-8 産業利用課題実施報告書 (BL19B2, 課題番号 2019B1892).

Petroleomics

[1C10-12] Petroleomics 2

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

Thu. Nov 12, 2020 2:00 PM - 2:45 PM Room C (3F/Conf. Room C1-2)

[1C10] ¹H-NMR Relaxation Study on The Dissociation Behavior of Asphaltene Aggregates.

○ Haruo Kumagai¹ (1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

2:00 PM - 2:15 PM

[1C11] Asphaltene molecular polarity compared with pure compounds using alumina column fractionation

○ Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Eri Fumoto¹, Hideki Yamamoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴

(1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Kansai University, 3. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 4. Japan Petroleum Energy Center)

2:15 PM - 2:30 PM

[1C12] Asphaltene molecular aggregate modeled by Petroleomics

○ Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Ryuzo Tanaka^{2,3}, Teruo Suzuki³ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 3. Japan Petroleum Energy Center)

2:30 PM - 2:45 PM

¹H-NMR緩和時間測定法を用いたアスファルテン凝集構造緩和挙動の評価

(北大院工) ○熊谷治夫^{くまがいはるお}

1. 緒言

アスファルテンは複雑な分子構造を有し原油中では分子同士が会合・凝集した超分子構造を形成していると考えられている。ペトロリオミクス技術を広く実証開発に活用するためには、このアスファルテンの凝集挙動を理解し緩和挙動をコントロールするための技術開発が必須となる。本研究では¹H-NMR緩和時間測定法より得られる分子運動性に関する情報を基にアスファルテンの凝集構造とその緩和挙動に関し検討した。

2. 実験

本試験ではカナダ産オイルサンドビチューメンから抽出したアスファルテン、CaAs, を試料として用いた。溶媒は一環芳香族系溶媒としてトルエン、To, エチルベンゼン, EB, 含ヘテロ系溶媒としてブロモベンゼン, BB, キノリン, Qi, の重水素化物をそれぞれ用いた。各溶媒中のCaAs濃度は0.02, 0.05, 0.10, 0.20g-CaAs/ml-Solventとし、それぞれ2, 5, 10, 20%と表記する。スピン-スピン緩和時間, T₂, の測定はTecmag社製Apollo Pulse NMR spectrometer 38MHzを用い, CPMG法により行った。CPMG法により得られたシグナルはCONTIN法を用いて逆ラプラス変換を行い, T₂緩和時間分布を求めた。

3. 結果と考察

図1にToおよびBB溶媒中のCaAs 10%のCPMGシグナルを示す。Toはアスファルテンの溶解に用いられる標準溶媒であり, BBはハンセン溶解度パラメータの計算結果より選出された良溶媒である。ここでは比較を容易にするため各シグナルの初期強度を1として規格化した。図に示すようにアスファルテンは溶媒により異なった減衰, 即ち磁気緩和挙動を示しており, 良溶媒であるBBのシグナルはToに比べ緩やかに減衰する。これはBB中でのCaAsの凝集構造緩和の進行を示唆しており, ハンセン溶解度パラメータの計算結果と対応する。

次に, ToおよびBB中CaAsのCPMGシグナルをCONTIN法により逆ラプラス変換しT₂の分布を求めた。結果を図2に示す。各溶媒中のアスファルテンは緩和時間, T₂, の異なる6成分に分離される。ToではT₂<10msに大きな分布のピークを示すが,

それ以上の領域では分布のピークは減少している。これに対しBBではT₂>5msの領域で分布は大きなピークを示した。T₂は測定対象核であるプロトンが結合した分子の並進, 回転, 拡散等の運動, 即ちMobilityを表す時定数である。超分子構造を形成するアスファルテン等の場合は, その会合・凝集の強さを表し, T₂値が小さいほど会合・凝集が強い。従って, T₂値の大きな領域に大きな分布ピークを示すBBでは, CaAsの凝集構造の緩和がToに比べ進行していると考えられる。

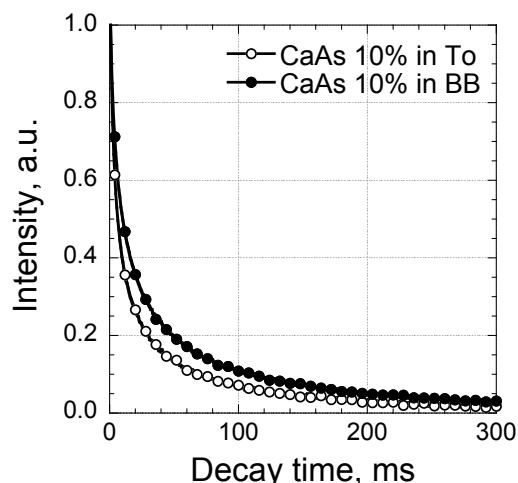


図1 溶媒中CaAsのCPMGシグナル。

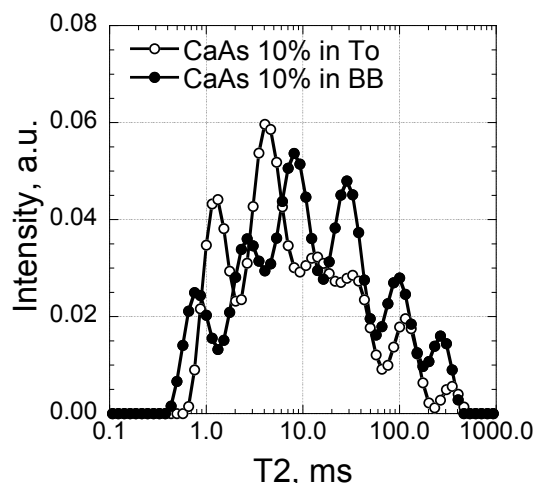


図2 溶媒中CaAsのT₂分布。

更に種々の溶媒中CaAsのT₂分布曲線を適当なT₂値で分画し, 固相, 凝集相, 溶解相の存在量を求め, それぞれの濃度依存性について検討した。これらの結果に関しては当日報告する。

アスファルテンのアルミナカラム溶出挙動と極性分布

(産総研*・関大**・出光***・JPEC****) ○佐藤 信也*・森本 正人*・麓 恵里*・

山本 秀樹**・田中 隆三***・鈴木 昭雄****

1. 緒言

ペトロリオミクスの技術開発の一環として、減圧残油やアスファルテンを極性の違いに基づいてアルミナカラムを用いて液体クロマトグラフィーで分画し、超高分解能質量分析装置 (FT-ICR MS) で詳細解析を行う方法が開発されている¹⁾。しかし、この方法で N、S、O などのヘテロ元素を含む極性分子のタイプと分画との関係はまだ報告されていない。

そこでアスファルテン極性分離における分画と官能基の関係を明らかにするため、アルミナを用いたカラム分画においてモデル物質の流出挙動と構造・官能基の形態を明らかにした。

2. 実験

2.1. 試料 吸着カラムは酸性アルミナ (Merk 社製、63-200 μm) 1g を真空中、室温で 1 時間乾燥させた後、内径 4mm のガラス管に充填したものを用いた。また、モデル物質として約 60 種類の純物質をガスクロマトグラフィーで保持時間が重ならないようグループ分けし、溶質の総量で 2wt% のトルエン (Tol) として調製した。さらにカナダ産オイルサンドから回収したアスファルテン (CaAs) の 2wt% Tol 溶液を調製した。

2.2. 装置 液体クロマトグラフは溶媒切り替え機の付いた 2 液高压グラジエントポンプ、自動六方バルブ、2 波長紫外検出器 (275nm、320nm) およびフラクションコレクタで構成される。溶媒の切り替え、グラジエントのタイミング、分画のタイミング、六方バルブの操作はタイムプログラムで制御することとした。

2.3. 分析 最初にヘキサン (Hex) を満たしたカラム上端に 2wt% の試料溶液 0.1mL を仕込み、カラムをラインにつなぐと同時にグラジエントを開始した。グラジエントパターンは以下のとおり。

(1) Hex 100% から Tol 100% まで、(2) Tol 100% からジクロロメタン (DCM) 100% まで、(3) DCM 100% からメ

タノール (MeOH) 100% まで、(4) MeOH 100% となった時点で Tol 100% に切り替え。

溶媒流量は 0.6mL/min で一定としたが、グラジエント速度は分離状況に合わせて変化させた。流出液は 2 分間隔で分取し、純物質の場合は分取試料を GC-FID で分析し、純物質の流出パターンを解析した。各分画の溶媒組成は $^1\text{H-NMR}$ で定量した。

3. 結果と考察

図 1 に CaAs のクロマトグラム、純物質の溶出挙動 (矢印) と溶媒組成 (背景) を示す。純物質の溶出挙動は概ね以下のように分類できた。

(1) Hex/Tol で流出：多環芳香族、芳香族エーテル、チオフェン類、3 級ピロール型窒素化合物。(2) Tol/DCM で溶出：ピロール型窒素化合物、脂肪族エーテル、ケトン、エステル。(3) DCM/MeOH で溶出：ピリジン型窒素化合物、フェノール・アルコール類。

ポルフィリンは側鎖の立体障害があるものは Tol で流出したが、ないものは DCM または DCM/MeOH が必要であった。CaAs はどの区分でも流出したが、DCM 100% で流出するものと MeOH 存在下で流出するものが多いと予想された。

これらの結果より、CaAs の分画により、FT-ICR MS におけるヘテロ元素のタイプを絞り込むことが可能となった。

謝辞

本研究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。

1) 鈴木ら、第 45 回石油学会 年会・秋季大会講演要旨集 p48 (2015)。

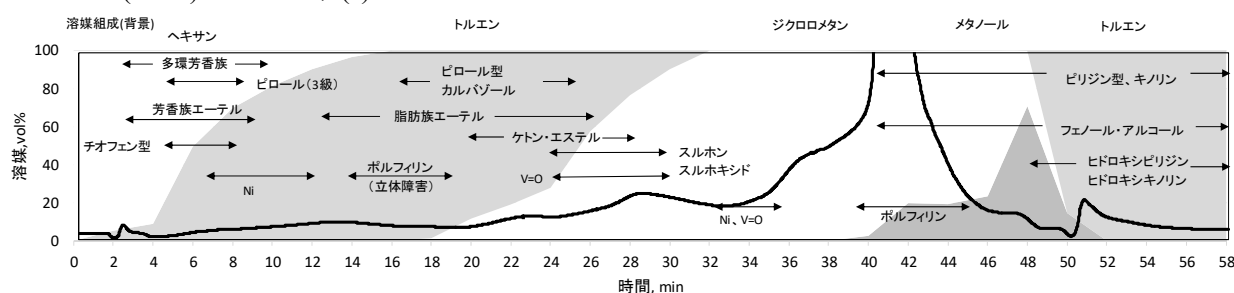


図 1. 酸性アルミナカラムによるアスファルテンの溶出挙動と純物質の極性分布

ペトロリオミクスで同定したアスファルテン分子の凝集体モデル

(産総研*・出光**・JPEC***) ○森本 正人*・佐藤 信也*・麓 恵里*・

田中 隆三***・鈴木 昭雄***

1. 緒言

石油に含まれるアスファルテンは分子凝集に起因する問題を引き起こすため、分子構造と凝集体構造を明らかにすることが求められている。本研究では、平均分子構造解析とペトロリオミクス解析（超高分解能質量分析）によって2種のアスファルテン分子凝集体モデルを作成した。

2. 実験

カナダのアサバスカビチュメンに含まれるアスファルテン（CaAs）を用い、酸性および塩基性アルミナを用いて5成分（Frac.1～5）に分画した^{1,2)}。

Frac.1～5の元素組成、¹H-NMR、GPC 平均分子量を元に佐藤の方法³⁾によって各平均分子構造を決定した。

Frac.1～5をフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析装置（FT-ICR MS）で分析して得られたMSピークから、元素組成タイプ分布、炭素数と不飽和度（DBE）分布を満足するように179個を選択した。選択したピークの精密分子量を元素組成に変換し、DBEから環構造を推定することで各ピークの化学構造を決定した。このとき、官能基タイプはアルミナカラム溶出条件を考慮し、ヘテロクラスの使用量を勘案して分布を持たせた。

作成した分子を入力とし、分子動力学（MD）シミュレーションによって凝集体を描画した。平均分子構造モデル（MD1）では、各フラクションの存在比が実測と対応するよう、8種類217分子を計算に用いた。FT-ICR MS解析モデル（MD2）では179種179分子を使用した。

3. 結果と考察

作成したモデル分子の例として、高極性成分として分画されたFrac.4と5の分子構造を図1に示す。平均分子構造モデルは、10環のコアが1～3個連結され炭素数2～8の側鎖を複数持つ分子として描かれた。一方FT-ICR MS解析モデルでは、5～6環のシングルコアか3～5環のダブルコアで、ほとんど側鎖を持たない構造となった。

図2にMD計算で作成したアスファルテン分子凝集体モデルを示す。MD1とMD2の密度はそれぞれ

1.18 と 1.19 g/cm³ であり、ほぼ同じであった。この値はアスファルテンの実測値⁴⁾とよく一致している。作成した凝集体モデルによって、分子構造分布と凝集構造の関係を議論できるようになった。凝集体モデルの妥当性は、X線散乱のシミュレーションと実測を比較することで検討できる⁵⁾。

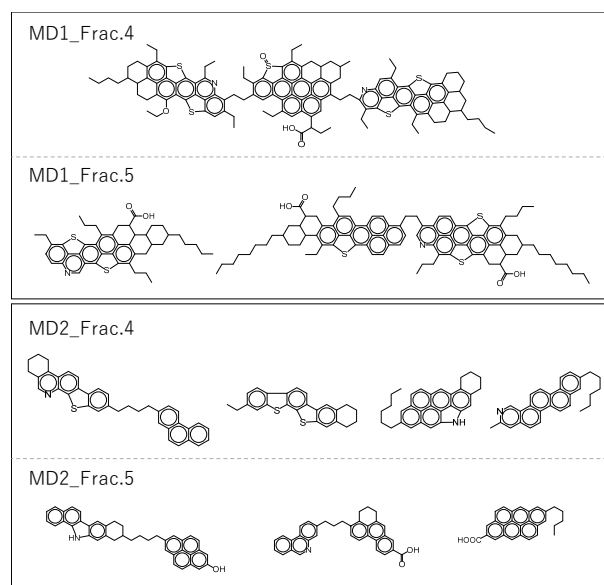


図1 Frac.4、5のモデル分子

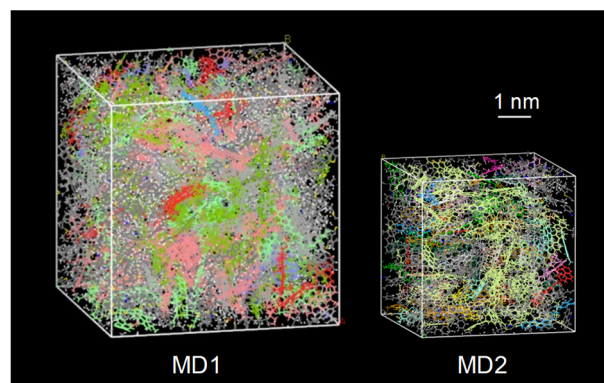


図2 アスファルテン分子凝集体モデル

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。

- 1) 鈴木ら，第45回石油・石油化学討論会，2A02 (2015)
- 2) 森本ら，第48回石油・石油化学討論会，2G17 (2018)
- 3) 佐藤ら，石油学会誌 40, 46 (1997)
- 4) Akbarzadeh, K., et al., Fluid Phase Equil. 232, 159 (2005)
- 5) 森本ら，第57回石炭科学会議，2-18 (2020)

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 Shintaku¹, Kiyoshi Sase¹, Hiroshi Kato¹, Mitsunori Watabe² (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 Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹, ○ Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (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 Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Yoshiyuki Nagayasu¹, Chikanori Nakaoka¹ (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 Nakaoka¹, Masahide Kobayashi¹, Masaya Kani¹, Yoshiyuki Nagayasu¹, Koichi Matsushita¹ (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 Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, ○ Kei Sakakura¹, Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (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 ^{しんたく} 泰*・佐瀬 ^{ひろし} 潔*・加藤 ^{きよし} 洋*・渡部 ^{かとう} 光徳** ^{ひろし} ^{わたべ} ^{みつのり}

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。

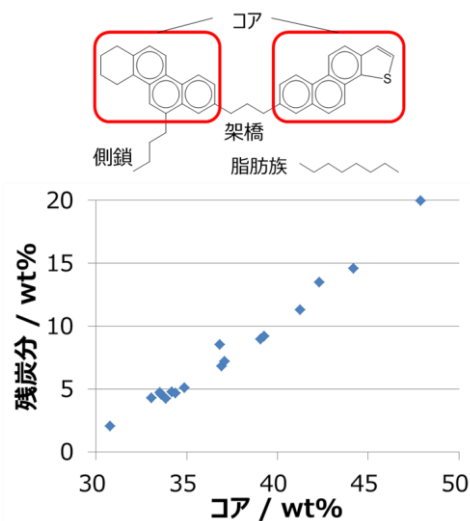


図 1. 残炭分とコア重量%の関係

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¹⁾、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。

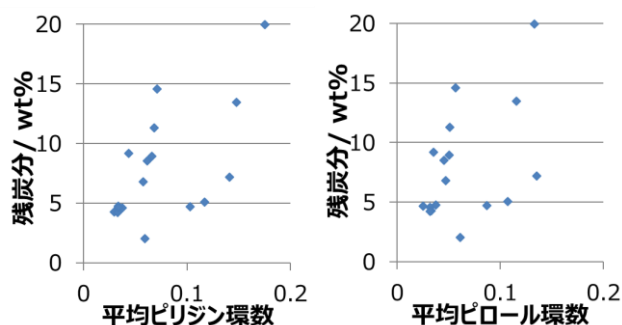


図 2. 残炭分と含窒素環数の関係

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) ^{た な か り ゆ う ぞ う} 田中隆三, ^{ひ ら ま つ よ し ふ み} 平松義文, ^{さ か く ら け い} 坂倉圭, ^{み う ら ゆ う き} ○三浦裕紀, ^{は ら だ し ん ご} 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。

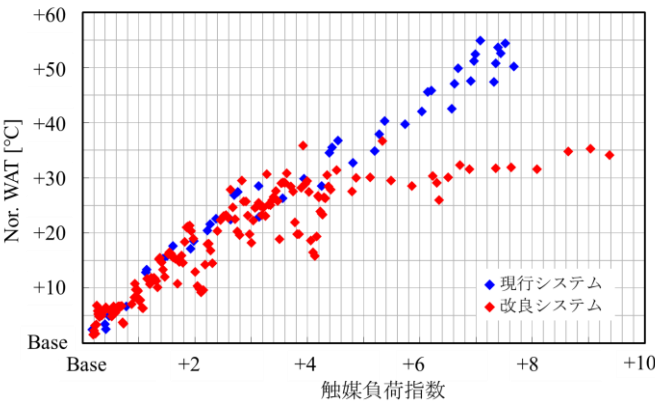


図1. RDS 触媒システムの寿命評価結果

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) ○^{まつしたこういち}松下康一・^{ひがしまさひろ}東正浩・^{ながやすよしゆき}永易圭行・^{なかおかちかのり}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¹⁾。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、御礼申し上げる。

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

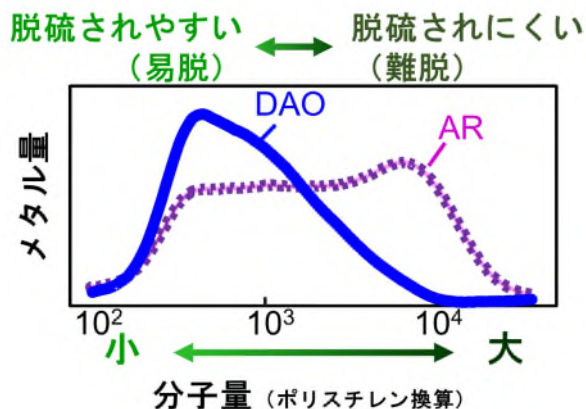


図 1 メタル化合物の分子量の違い

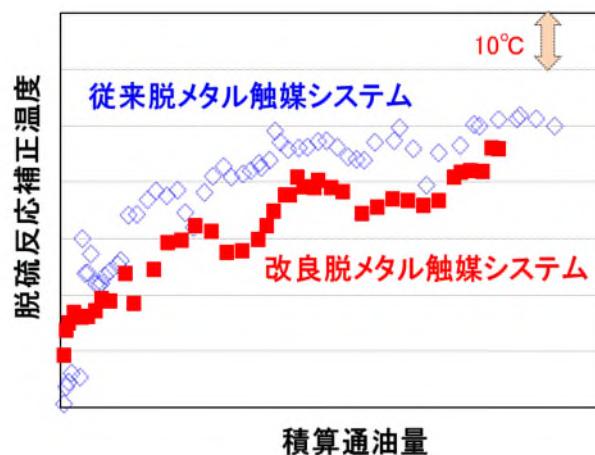


図 2 実機 RDS 装置での性能検証

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^{1,2)}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³⁾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)

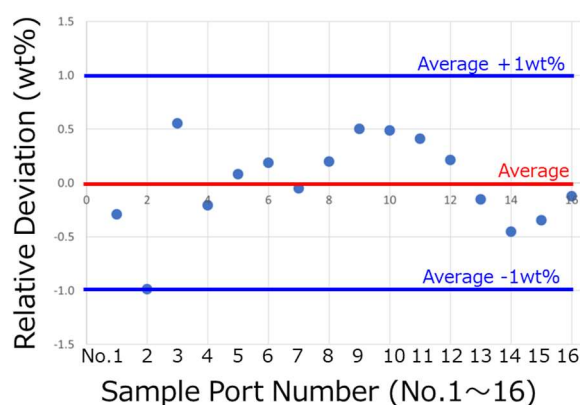


図 1 反応器毎の液流量誤差

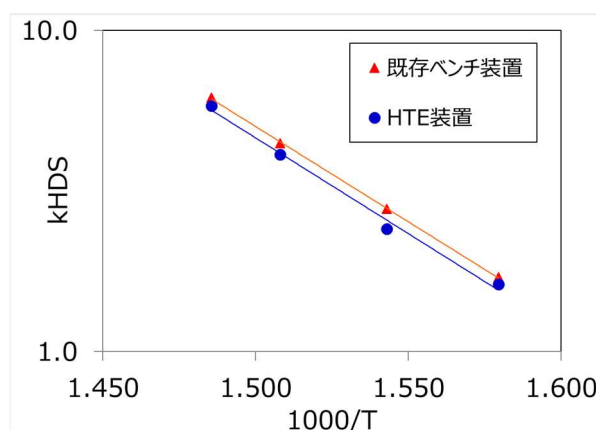


図 2 HTE 装置と既存ベンチ装置との反応結果比較

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) ^{た な か り ゆ う ぞ う} 田中隆三, ^{ひ ら ま つ よ し ふ み} 平松義文, ^{さ か く ら け い} ○坂倉圭, ^{み う ら ゆ う き} 三浦裕紀, ^{は ら だ し ん ご} 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。

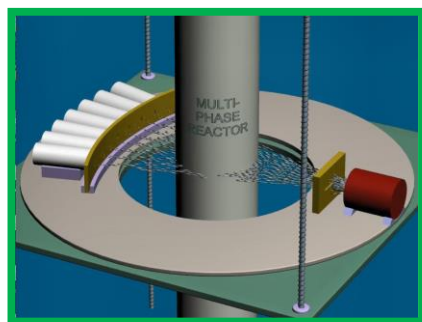


図 1. γ線 CT 法計測装置

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 τ : 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 σ : 表面張力係数 α : モデル係数

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

ϕ_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。

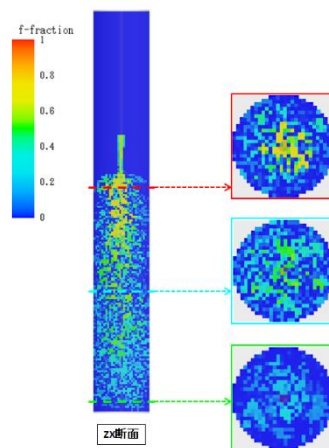


図 2. CFD 結果：液体積率分布

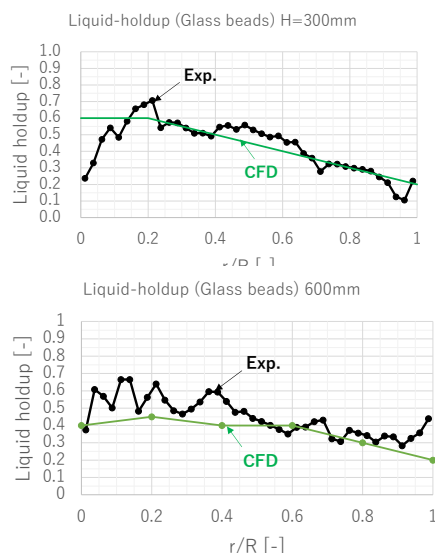


図 3. 計測結果と CFD の比較

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 Kotaro¹, Takahashi Yuki¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (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 Tsuji¹, Masumi Hashimoto¹, Hiroshi kato¹ (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 Iwama¹, Yuichi Shibata¹, Koji Shjmada¹, Koichi Matsushita¹ (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) ○^{まつもとこうたろう}松本幸太郎、^{たかはしゆうき}高橋祐樹、^{さきせきよし}佐瀬 潔、^{かとうひろし}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。¹⁾²⁾ 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）。

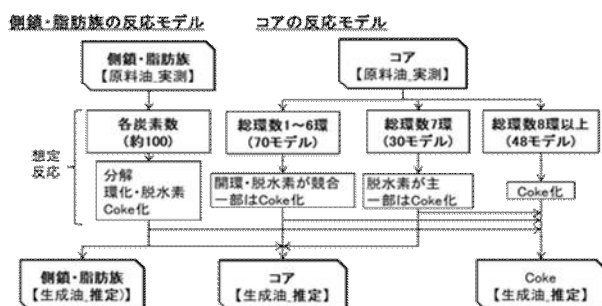


図1 反応モデルの基本的考え方

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。

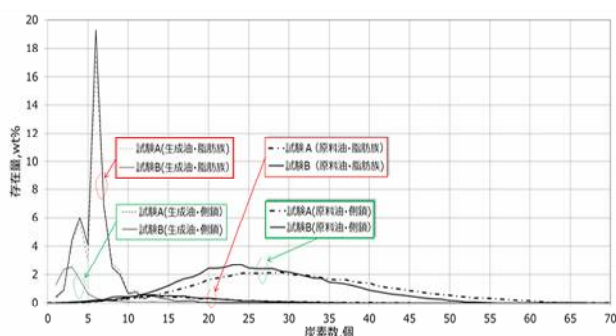


図2 原料油、生成油の側鎖・脂肪族分布

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。

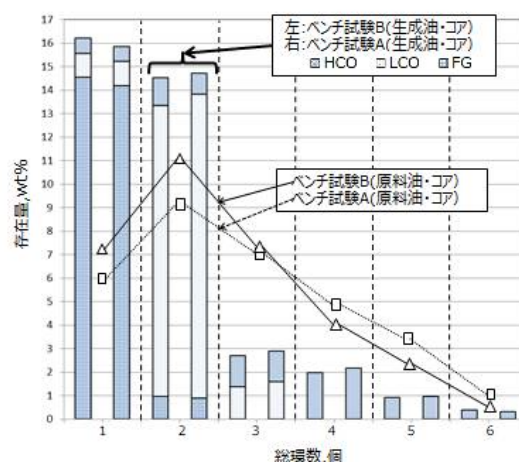


図3 原料油、生成油のコア分布

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 ₂ 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^{つじこうじ}、橋本益美^{はしもとますみ}、加藤洋^{かとうひろし}

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¹⁾。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²⁾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⁻¹、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 log₁₀A (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^{3,4)}。

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。

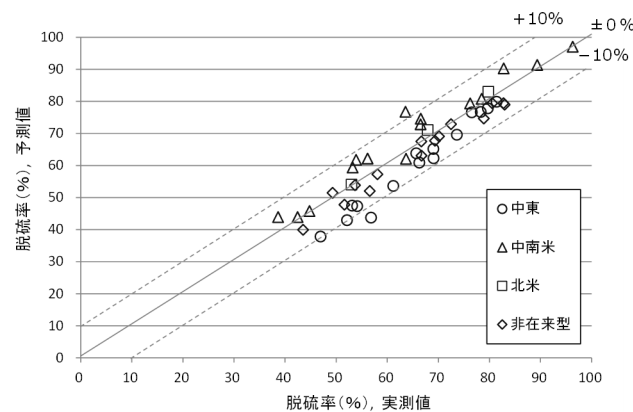


図 1. AR 脱硫率の予測結果

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(Δ 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 Δ 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。

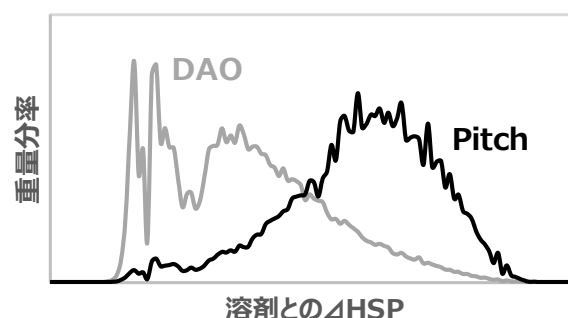


図 1 DAO・Pitch の Δ HSP 重量分布

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。

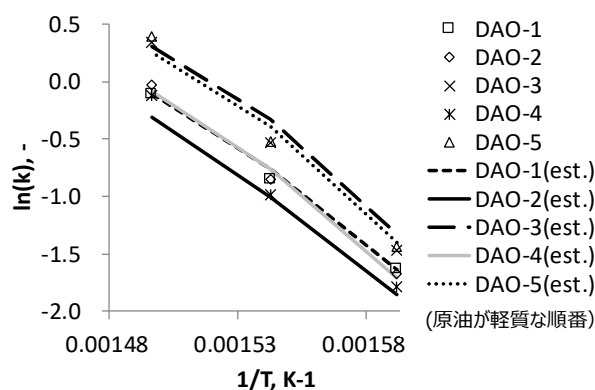


図 2 DAO の脱硫反応のアレニウスプロット

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 Katano¹, Teruo Suzuki¹, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)

4:15 PM - 4:30 PM

[2C17] Ring Opening of Decalin in Highly Pressurized Hydrogen Catalyzed by Ir/Al₂O₃

○Hiroki Kanaji¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (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 Goma¹, Fumiya Nakano¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (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¹⁾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

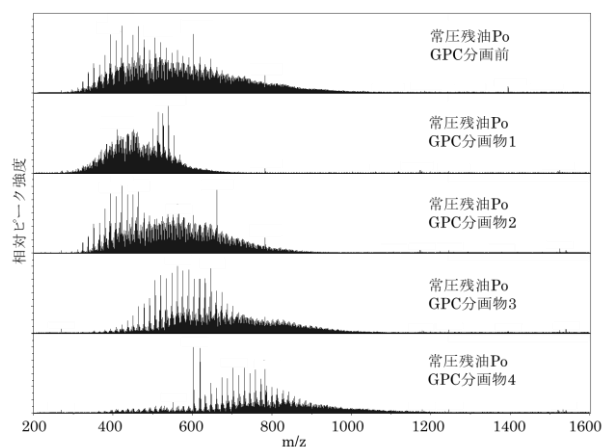


図 1 常圧残油 Po と GPC 分画物の MS スペクトル

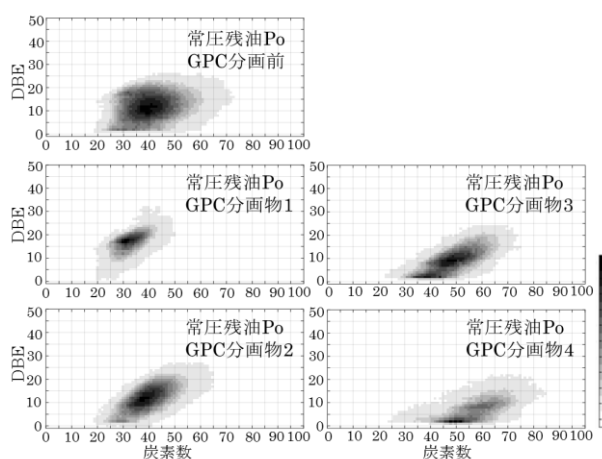


図 2 常圧残油 Po と GPC 分画物の DBE プロット

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。

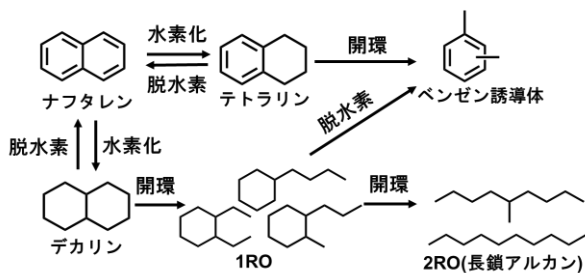
1) Purcell, M. et al., *Anal. Chem.*, 78, 5906–5912 (2006)

Ir/Al₂O₃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¹⁾. 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/Al₂O₃ が最も高い 1RO+2RO収率を示すことを報告した²⁾. 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.



Scheme 1. デカリンの開環

2. 実験

70 °Cで1 gのAl₂O₃ (触媒学会参照触媒ALO-6)上にIr担持量1.8 wt%に相当するH₂IrCl₆を含む0.91 cm³の水溶液を滴下し、110 °Cで一晩乾燥し、2% O₂/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、H₂ 0.442 mol h⁻¹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⁻¹をH₂ 0.442 mol h⁻¹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.

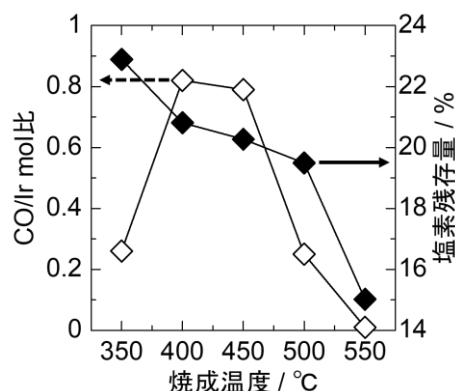


図1. 焼成温度がCO/Ir mol比 (CO化学吸着量)、塩素残存量に与える影響.

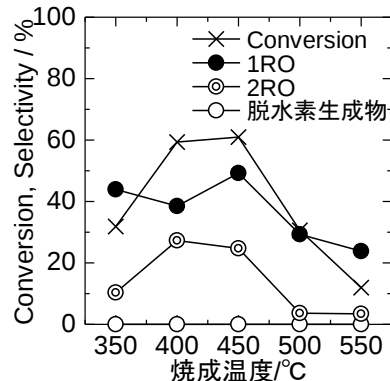


図2. 焼成温度がデカリン開環活性 (流通時間3~5 hの平均転化率と選択率) に与える影響.

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・片田 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¹⁾。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 γ -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 nm² の Si を化学蒸着して調製した¹⁾。細孔特性は 77 K での N₂ 吸着、酸性質は NH₃ IRMS-TPD 法²⁾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^{1,3)}。固定床流通式装置に触媒 0.11 g を詰め、723 K で H₂ 50 mL min⁻¹ および反応溶液 1.2 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 N₂ 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 $\geq$ C10 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、 $\geq$ C10 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 nm の SMA では 2-4 環アルキル芳香族減少量、 $\geq$ C10 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、< C10 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 $\geq$ C5 の長いアルキル基を有する 2 環芳香族が少なく、 $\leq$ C4 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 C4 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。

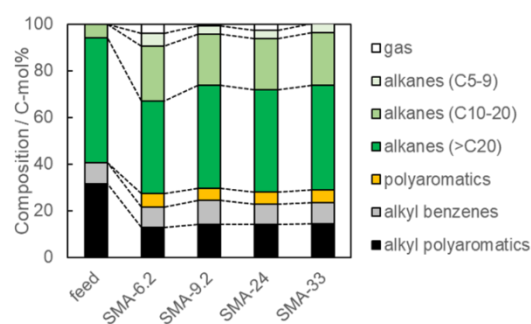


図 1 反応前後における各生成物回収量の組成変化。反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均。

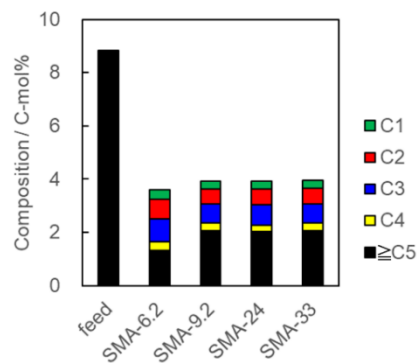


図 2 反応後に残存するアルキル 2 環芳香族のアルキル基の炭素数の組成。反応後の組成は流通時間 2-8 h の平均。

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).