

Thu. Nov 11, 2021

Room-E

Petroleomics

[1E09-14] Petroleomics(1)

Chair:Mitsunori Watabe(JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

1:00 PM - 2:30 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E09] Statistical Reaction Analysis of Residue

Desulfurization

○Yasuki Kansha¹, Shoma Kato¹, Koji Tsuji² (1. The University of Tokyo, 2. Japan Petroleum Energy Center)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E10] Evaluation of deasphalted oil activity on RDS catalyst with different extraction ratio in SDA unit

○Masaya Kani¹, Koichi Sato¹, Manami Nakagawa¹, Koichi Matsushita¹, Marie Iwama¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

[1E11] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (7) -Verification of RFCC reactivity on commercial unit-

○Koichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E12] RDS-RFCC total optimization

○Ryuzo Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹, Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM

[1E13] Development of RFCC reaction model by using molecular structure information(Final)

○Matsumoto Kotaro¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:00 PM - 2:15 PM

[1E14] Prediction of product composition using machine learning in catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons

○Ori Shimada¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

2:15 PM - 2:30 PM

Petroleomics

[1E15-19] Petroleomics(2)

Chair:Chikanori Nakaoka(ENEOS Corp.)

2:45 PM - 4:00 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E15] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM) (Part2)

○Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Kato Hiroshi¹ (1. JapanEnergy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E16] Petroleomics molecular aggregation model of asphaltene

○Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Takeshi Morita², Ryosuke Sekine³, Koji Harano³, Eiichi Nakamura³, Hideki Yamamoto⁴, Haruo Kumagai⁵, Ryuzo Tanaka^{6,7}, Teruo Suzuki⁷ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chiba University, 3. The University of Tokyo, 4. Kansai University, 5. Hokkaido University, 6. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 7. Japan Petroleum Energy Center)

3:00 PM - 3:15 PM

[1E17] Chemical analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto¹, Toshihiro Kakinuma¹, Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Toshimasa Takanohashi¹ (1. AIST)

3:15 PM - 3:30 PM

[1E18] Improving quantitativity of FT-ICR MS measurement using standard reagents

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

3:30 PM - 3:45 PM

[1E19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst

○Sayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Suga¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:45 PM - 4:00 PM

Petroleomics

[1E09-14] Petroleomics(1)

Chair:Mitsunori Watabe(JGC Catalysts and Chemicals Ltd.)

Thu. Nov 11, 2021 1:00 PM - 2:30 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E09] Statistical Reaction Analysis of Residue Desulfurization

○Yasuki Kansha¹, Shoma Kato¹, Koji Tsuji² (1. The University of Tokyo, 2. Japan Petroleum Energy Center)

1:00 PM - 1:15 PM

[1E10] Evaluation of deasphalted oil activity on RDS catalyst with different extraction ratio in SDA unit

○Masaya Kani¹, Koichi Sato¹, Manami Nakagawa¹, Koichi Matsushita¹, Marie Iwama¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:15 PM - 1:30 PM

[1E11] Development of RDS catalyst system on pretreatment of heavy residue for RFCC feedstock (7) -Verification of RFCC reactivity on commercial unit-

○Koichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E12] RDS-RFCC total optimization

○Ryuzo Tanaka¹, Yoshifumi Hiramatsu¹, Kei Sakakura¹, Yuki Miura¹, Shingo Harada¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

1:45 PM - 2:00 PM

[1E13] Development of RFCC reaction model by using molecular structure information(Final)

○Matsumoto Kotaro¹, Sase Kiyoshi¹, Kato Hiroshi¹ (1. Japan Petroleum Energy Center Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:00 PM - 2:15 PM

[1E14] Prediction of product composition using machine learning in catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons

○Iori Shimada¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University)

2:15 PM - 2:30 PM

重油直接脱硫装置における原料/製品情報からの反応性解析

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

1. 緒言

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

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

2. RDS の原料/生成油情報・JACD の整理

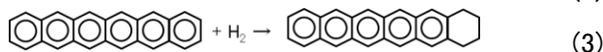
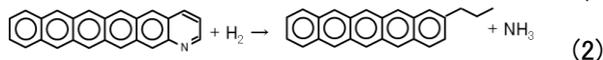
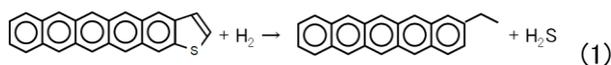
JACD で表記された全ての成分の分子構造を取り扱うのは難しい。そこで、次の仮定を置き簡略化した。

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

以上の仮定をもとに、各成分の分子構造を分類した。

3. RDS 内の反応

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



これらの反応には反応が起こる優先度を次のように設定する。

- 8) 核水添反応より他の 2 反応が優先的に起こる。

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

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

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

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

4. 反応特性

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

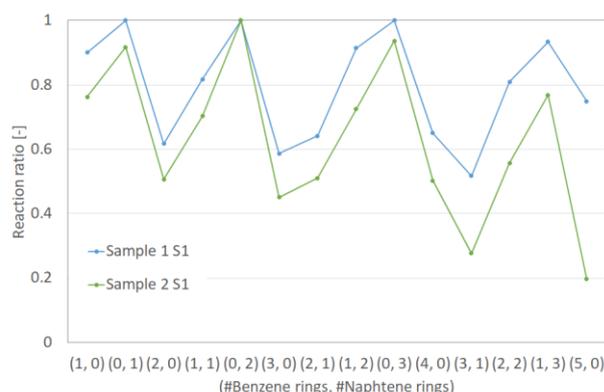


図 1. 分子構造に基づく脱硫反応の反応転化率

5. 結言

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

謝辞

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

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

RDS 触媒における抽出率の異なる DAO 反応性評価

(ENEOS) ○ 可児正也・佐藤浩一・中川真奈巳・松下康一・岩間真理絵・

岸田 遼・中岡哉徳

1. 緒言

高硫黄 C 重油基材であり今後余剰となる減圧残渣 (VR) を有効利用するため、VR 中のアスファルテンを溶剤脱れき (SDA) 装置にて抽出除去した脱れき油 (DAO) を重油脱硫 (RDS) 装置で処理し、重油接触分解 (RFCC) 装置で分解処理するアップグレーディング技術の開発を行っている。

一般的に RDS では脱硫触媒のメタル被毒を防止するために、前段に脱メタル触媒を配置している。新たに導入した hte 社製高速反応評価

(HTE) 装置を用いて抽出率の異なる DAO の脱メタル触媒における反応性評価を行い、原料性状に応じた RDS 触媒システムについて検討した結果を報告する。

2. 実験

通常の RDS 原料である常圧残渣 (AR) と DAO の混合油を原料に用い、DAO は抽出率の違いにより従来 DAO (抽出率 Base%) と高抽出率 DAO (抽出率 Base+10%) の 2 種類を用いた。触媒には従来触媒 HDM-2 と高活性触媒 HDM-3 を HDM-2/HDM-2 と HDM-2/HDM-3 の 2 種類の組み合わせで用いた。温度 4 点の条件で HTE 装置による反応評価を実施し、生成油は XRF にて硫黄濃度および金属濃度 (V, Ni) を分析した。

また、原料油は GC-ICP-MS にて硫黄分および金属分の分子量分布を分析した。

3. 結果および考察

図 1 に HTE 装置での脱メタル反応性評価結果をアレニウスプロットとして示す。

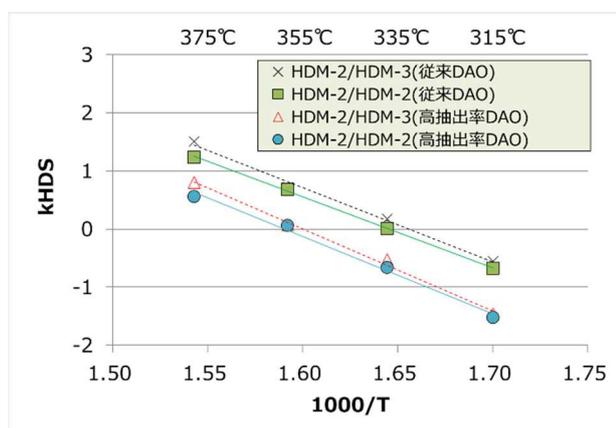


図 1 HTE 装置での脱メタル反応性評価結果

従来 DAO を用いた場合と比べ、高抽出率 DAO を用いると脱メタル反応性は大幅に低下し、その影響度は反応温度として約 20°C 分に相当した。一方、HDM-2 よりも高活性な HDM-3 を用いると、HDM-2 のみを使用した場合と比較し脱メタル反応性で約 4°C 活性が改善することが分かった。

そこで、原料油毎の脱メタル反応性の差異を考察するために、原料油中バナジウム化合物の分子量分布を測定した結果を図 2 に示す。高抽出率 DAO の方がより分子量の大きいバナジウム化合物を含有していることが分かる。これは、SDA での抽出率を上げることにより、従来 DAO には抽出されなかったアスファルテン由来する分子サイズの大きいバナジウム化合物が DAO に抽出されたことを表している。これらの化合物は触媒上の活性点にアクセスしづらいことから、脱メタル反応性が低下したと考えられる。

以上より、高抽出率 DAO を RDS 装置の原料とするためには脱メタル反応性の向上が必要であり、高活性脱メタル触媒 HDM-3 を採用することで、後段の脱硫触媒へのメタルリークを抑制でき、高抽出率 DAO に対応した RDS 触媒システムを構築できることを見出した。

4. 謝辞

本発表の一部は、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る。ここに記し、謝意を表す。

- 1) 中岡、小林、可児、永易、松下、第 50 回石油・石油化学討論会、2C11 (2020)

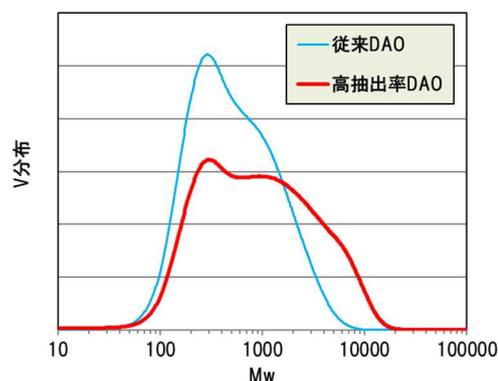


図 2 原料油中バナジウム化合物の分子量分布

重質残渣油の RFCC 原料化のための RDS 触媒システム開発 (7)

—実機装置による RFCC 反応性の検証—

(ENEOS) ○^{まつしたこういち}松下康一・^{ひがしまさひろ}東正浩・^{かにまさや}可児正也・^{きしだりょう}岸田 遼・^{なかおちかのり}中岡哉徳

1. 緒言

溶剤脱れき(SDA)装置は、減圧残渣(VR)から重油流動接触分解(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る。その際、従来高硫黄 C 重油基材であった VR 留分を SDA 装置で脱れき油(DAO)に変換し、さらに RFCC の原料として使用できるよう、重油脱硫(RDS)装置において RFCC で不純物となる硫黄分、窒素分、メタル分を低減する必要がある。

既報¹⁾では、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、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を構築し、実機検証したことを報告した。

本報では、開発した脱硫触媒システムの有効性を確認するため、ラボ装置での RFCC 反応性の比較および実機 RFCC 装置における性能検証を行った結果について報告する。

2. 検討方法

パイロット試験では、同一原料油を用いて、従来触媒システムによる 1 年運転可能な条件 (Base : S=0.7wt%)、1 年運転不可だが目標硫黄濃度採取条件 (Case1 : 同 0.4wt%)、開発触媒システムによる 1 年運転可能で目標硫黄濃度採取条件 (Case2 : 同 0.4wt%) を行い、脱硫油を採取した。これら 3 種の脱硫油を用いて ACE-MAT での RFCC 反応性評価を行った。

さらに、開発した触媒システムを実機 RDS 装置に充填した際の RFCC 装置の運転実績も比較検証した。

3. 結果・考察

既報¹⁾において、DAO は常圧残渣 (AR) と比較して重質であるにもかかわらず、反応性が高いメタル分が多いことから、脱メタル触媒の組合せの工夫により、DAO 処理に特化した触媒システムを報告した。その際、従来では使用できなかった高活性な脱硫触媒の使用が可能になり、高脱硫、高脱窒素が可能となっている。

そこで、後段にあたる RFCC 装置における効果を明確にするため、パイロット装置で脱硫油を調製し ACE-MAT 評価を行った。コーク生成量と転化率の関係を図 1 に示す。従来触媒システムで 1 年運転するため脱硫率を抑制した

際の脱硫油を用いた場合 (Base) に対し、開発触媒システムによる脱硫油 (Case2) では転化率が約 4% 向上した。また、1 年運転できないものの、従来触媒システムで開発触媒システムの時と同一硫黄濃度で運転した場合 (Case1) と比較しても、開発触媒システムの場合、転化率が約 0.5% 上回った。開発触媒システムによる窒素低減効果により RFCC 触媒の窒素被毒が抑制され、転化率が向上したと考察した。

さらに、開発触媒システムを実機 RDS 装置に充填した際の RDS 装置および RFCC 装置における性能を示す (表 1)。高硫黄濃度の原料油を処理したにもかかわらず、開発触媒システムでは脱硫活性・脱メタル活性の向上や窒素濃度の低減が可能となり、RFCC 性能が向上したことを実機においても検証できた。

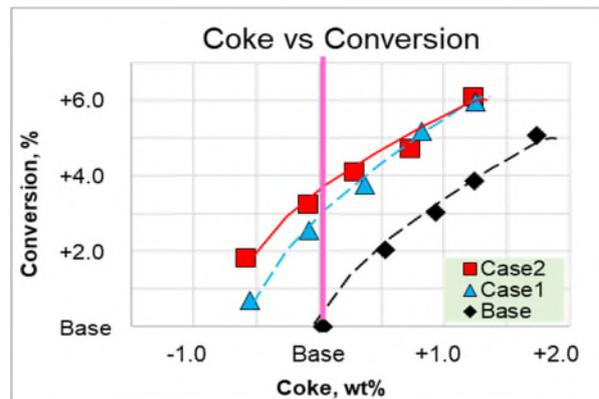


図 1 脱硫油の ACE-MAT 評価結果

表 1 RDS および RFCC の実機反応性比較

		技術開発前 代表値	技術開発後 代表値
RDS原料硫黄の濃度	wt%	Base	+1.0
RDS生成油			
脱硫率	%	83	87
脱メタル率	%	78	81
窒素濃度変化分	wtpm	Base	▼660
RFCC反応性			
転化率	%	Base	+1.9
ガソリン収率	%	Base	+1.6

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、東、永易、中岡、第 50 回石油・石油化学討論会 (2020) 2C10

RDS/R FCC 全体最適処理技術開発(第5報)

(出光) ○田中隆三, 平松義文, 坂倉圭, 三浦裕紀, 原田真吾

1. 緒言

石油の更なるノーブルユースを目的に技術開発を行い、重油直接脱硫装置（RDS）と重油流動接触分解装置（RFCC）の組合せシステムの最大活用・最大効率運転を目指した。具体的な開発項目は、① CFDを活用した固化・偏流回避技術、② RFCC得率を極大にするRDS触媒システム技術（最適なDSARをRFCCに提供）、③ DSARの分子組成に適合したRFCC反応制御技術、である。本発表では、5年間に亘って実施したこれらの技術開発を総括する。

2. 結果

2.1 CFDを活用した固化・偏流回避技術

目的に応じた2種類のCFDモデルを開発した。触媒形状と流動の関係を解明し、触媒グレーディングを評価するためのマイクロSIMと、反応塔全体の流動状態・反応状態を予測し、固化・偏流の時間的な進展を評価するためのマクロSIMである。

マイクロSIMでは、粒子法（MPS）と離散要素法（DEM）を組み合わせ、触媒形状を精緻に表現した。ガード触媒システムの選定においてマイクロSIMも活用し、RDS実装置を△T、△Pとも問題無く1年間安定運転できた。マクロSIMでは、流体体積法（VOF）とDEMのカップリングにより、触媒層全体の流動状態・温度分布・圧力分布を表現した。

2.2 RFCC得率を極大にするRDS触媒システム技術

RFCCでの分解に寄与する軽質分（1A・2A）を深脱し、RDS触媒劣化を促進するボトム（PA・As）はスルーする、新たなRDS触媒コンセプトを考案した。ベンチ原料油・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を確認した。

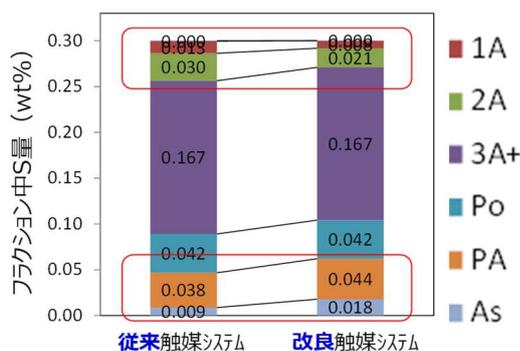


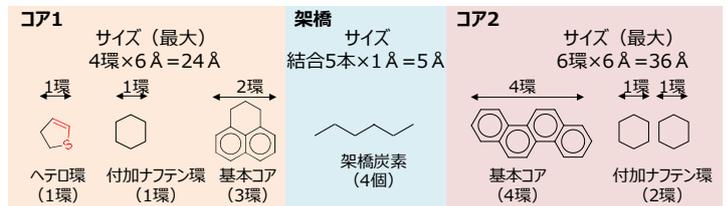
図1. 開発コンセプト実現性の検証
(ベンチ生成油フラクションの硫黄量変化)

このコンセプトに基づいて触媒システムを構築し、実装置運転を行った。その結果、RFCCの分解性とRDSの劣化抑制を両立できることを実証した。

2.3 DSAR分子組成に適合したRFCC反応制御技術

JPECによる詳細組成構造解析結果（JACD情報）に基づき、DSARの分子サイズを実測評価する方法を考案した。DSARに含まれる全ての分子（約10万）について主骨格の大きさを算出し、それにRFCC触媒の細孔分布をフィットさせることで、ボトム分解率に優れた触媒を見出した。

JACD情報



主骨格サイズ

$$\text{コア1}(24 \text{ \AA}) + \text{架橋}(5 \text{ \AA}) + \text{コア2}(36 \text{ \AA}) = 65 \text{ \AA}$$

図2. JACD情報に基づく分子サイズの推算

また、RDSでのボトムスルーに対応するため、耐メタル性の向上を図ると共に、触媒活性点を制御してコーク選択性にも優れた触媒を選定し、実機運転で良好なパフォーマンスを確認した。

2.4 RDS/R FCC 全体最適処理の評価

以上の技術開発により、RDS・RFCC両システムの優位性を引き出す運転を可能とし、RDSの安定運転と共に、RFCCのトータルゲインの向上と中間留分選択性の向上を実現し、開発目標を達成した。

表1. 全体最適処理によるRFCC反応性改善効果

		RDS/R FCC 従来システム	RDS実証システム RFCC実証触媒
分解ガス	vol. %	Base	-0.1
C3	vol. %	Base	-1.0
C4	vol. %	Base	+0.1
分解ガソリン (~195°C)	vol. %	Base	+3.3
分解軽油 (195~360°C)	vol. %	Base	-0.5
分解残油 (360~°C)	vol. %	Base	-1.5
コーク	wt. %	Base	-0.2
トータルゲイン	vol. %	Base	+0.3

3. 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。

分子構造情報を活用した RFCC 反応モデルの構築（最終）

(JPEC) ○松本幸太郎、佐瀬潔、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、高付加価値留分得率増産に繋がる基礎技術の確立に取り組んできた。前報¹⁾²⁾までの反応モデルを改良し、汎用性のある得率予測モデルを開発したので、その結果を報告する。

2. 実験：反応モデルの検討

原料油 3 種、反応温度 500~540℃、触媒/オイル比 5~8 の範囲でベンチ試験結果を行い、反応前後の JACD 部分構造存在量を解析することで、脂肪酸・側鎖・架橋・コア構造の分解反応モデル(反応モデル①)とコーク生成反応モデル(反応モデル②)を作成した。また、反応モデルから推定された生成物に沸点を割り当て、留分得率を計算した(図 1)。

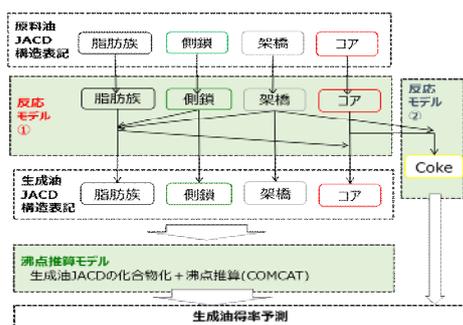


図 1 得率予測モデル全体と各モデル

3. 結果・考察

3-1. 反応モデル①

各条件における反応を解析した結果、脂肪酸・側鎖・架橋では分解反応、コア構造では主にナフテン環の分解・開環反応が起きていたことから、図 2 に示す分解反応パスを作成した。反応パスは反応条件に依らずほぼ同じであったことから、各条件(転嫁率)に応じて反応パス比率が変化する生成油各留分の組成・得率予測モデルを開発した。

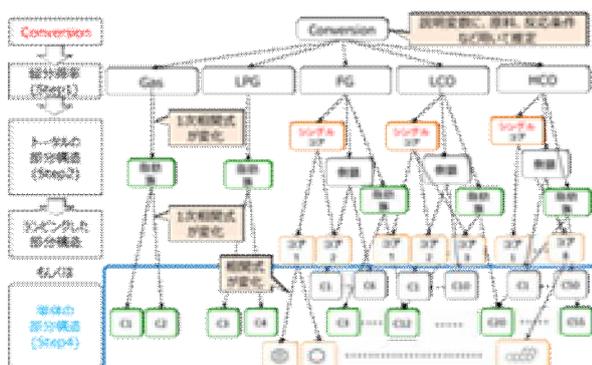


図 2 原料油・生成油の分解反応パス

その結果、得率予測精度は、原料油と反応条件固定のプロトモデル誤差率 5wt%以内から、汎用モデル 3wt%以内となり、誤差は改善された。

3-2. 反応モデル②

コーク生成量は原油由来の残炭素分、金属分などの一般性状と相関があることが知られているが、JPEC では新たなアプローチとしてコークの主成分がコア構造のモデルを検討してきた。本報では更なるモデルの予測精度・汎用性を改善するため、コア構造をシングル/ダブルコアと各環数に分けコアの挙動について詳細に検討した。その結果、RFCC 原料が重質(DSAR)な時は原料油の残炭に相当すると考えられる 8 環以上のダブルコアが主にコーク生成に寄与し、7 環以下は分解反応により HCO 留分より軽質化していること等が分かった(図 3)ことから、コーク生成モデルを改良した結果、誤差率 1wt%以内で予測出来るモデルまで開発することができた。

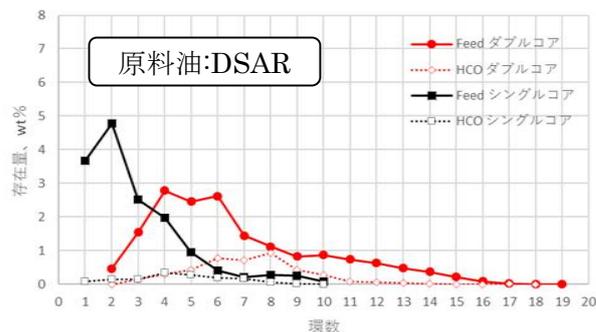


図 3 原料油・生成油のシングル/ダブルコア分布

4. まとめ

各種反応条件における RFCC 原料油/生成油の詳細組成構造解析結果に基づき汎用性のある RFCC 分子反応モデル及び同モデルに基づく得率予測モデルを開発した。特に分子レベルでコークの反応挙動を解析する手法は、今後の重質原料油の処理設計、RFCC 触媒開発等での活用が期待される。

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。

参考文献

- 1) 高橋ら, 第 49 回石油・石油化学討論会, 2C13(2019).
- 2) 松本ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 2C13(2020).

多環芳香族の接触分解反応における 機械学習を用いた生成物組成予測

(信州大) ○嶋田 五百里・長田 光正・福長 博・古山 通久

1. 緒言

近年、機械学習を用いた固体触媒反応の生成物予測や触媒設計が活発に行われている¹⁾。これまでの研究は C1 化学等の比較的単純な反応系への適用例が多いが、重質油精製などの原料組成や反応機構が複雑な反応系への適用も期待される。本研究では、多環芳香族炭化水素の接触分解反応を対象とし、機械学習を用いた生成物組成予測に取り組んだ。この反応系では、多環芳香族は単独では非常に安定であるが、共存物質（パラフィンやナフテン）との相互作用により分解が進行することが示唆されている^{2,3)}。一方で、複雑な反応系の中から重要な相互作用を抽出することは困難であるため、その解決方法として機械学習の活用を検討した。

機械学習を用いた予測の課題として、予測精度と解釈可能性のトレードオフの関係が挙げられる。反応機構の解明や重要な因子の抽出に機械学習モデルを活用するためにはモデルの解釈可能性が高いことが求められるが、一般に解釈可能性の高いモデルは予測精度に劣る。そこで本研究では、解釈可能性の高い線形回帰を用いつつも、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを行うことで予測精度の向上を試みた。

2. 解析

反応温度、接触時間、原料 (9-メチルアントラセン (3 環芳香族)、*n*-ヘキサデカン (パラフィン)、テトラリン (ナフテン)、トルエン (不活性物質)、9,10-ジヒドロアントラセン (反応中間体)) の混合比を変更して行った 62 点の接触分解反応データ^{2,3)}を解析対象とした。反応条件及び原料組成から特徴量を作成し、単環芳香族生成量を目的変数として、線形回帰 (LASSO) を用いた予測モデルを作成した。モデルの検証には 10-fold クロスバリデーションを用い、テストデータの二乗平均平方根誤差 (RMSE) 及び決定係数 (R^2) を比較した。

3. 結果および考察

本研究で考慮した特徴量を Table 1 に示す。基本特徴量 (反応温度、接触時間、各原料の入口濃度) に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み込んだ。さらに、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとして、温度をアレニウス型 ($\exp(-E_a/RT)$) で表現する、反応速度項や微分反応器を仮定した濃度変化項を導入する、などを行い、物理化学的な情報を取り入れた特

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 5)$
Additional descriptors (Physics-based feature engineering)	
Concentration interaction	$X_i X_j (i, j = 1 - 5)$
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j$
Concentration change	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i t$
	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j t$

Table 2 RMSE and R^2 (mean \pm SD) with different models

Model	RMSE	R^2
LASSO	0.796 \pm 0.316	0.849 \pm 0.497
Support vector regression	0.477 \pm 0.283	0.956 \pm 0.064
Random forest	0.581 \pm 0.260	0.930 \pm 0.106
Exhaustive model	0.448 \pm 0.260	0.955 \pm 0.183
Physics-based model	0.421 \pm 0.217	0.966 \pm 0.048

徴量を作成した。これを用いて、LASSO による線形回帰モデル (Physics-based model) を作成した。また、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングとの比較のため、基本特徴量のすべての組み合わせにおける 2 次及び 3 次の項を網羅的に足し合わせた LASSO 回帰モデル (Exhaustive model) も作成した。

作成したモデルの予測精度を、基本特徴量のみを用いた線形回帰 (LASSO) 及び非線形回帰 (サポートベクター回帰及びランダムフォレスト) と比較した。それぞれのモデルにおける RMSE 及び R^2 を Table 2 に示す。非線形回帰手法や Exhaustive model よりも Physics-based model の方が高い予測精度を達成した。さらに、Physics-based model では、影響の大きな特徴量として 3 環芳香族とナフテンとの 2 次反応速度や反応中間体の分解による濃度変化を表す項など、解釈可能な要素が選択される傾向があった。これらの結果より、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングによって解釈可能性と予測精度の高いモデル構築の可能性が示された。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 20K05207 及び (一財) 石油エネルギー技術センターの革新的石油精製技術のシーズ発掘事業の支援を受けた。

- 1) T. Toyao, Z. Maeno, S. Takakusagi, T. Kamachi, I. Takigawa, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **10**, 2260 (2020).
- 2) I. Shimada, K. Takizawa, H. Fukunaga, N. Takahashi, T. Takatsuka, *Fuel*, **161**, 207 (2015).
- 3) 嶋田, ペトロテック, **40**, 81 (2017).

Petroleomics

[1E15-19] Petroleomics(2)

Chair:Chikanori Nakaoka(ENEOS Corp.)

Thu. Nov 11, 2021 2:45 PM - 4:00 PM Room-E (Stadio-A/Hakodate Areana)

[1E15] Examination of compatibility evaluation method about crude oil using Multi Components Aggregation Model (MCAM) (Part2)

○Hashimoto Masumi¹, Tsuji Koji¹, Kato Hiroshi¹ (1. JapanEnergy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory)

2:45 PM - 3:00 PM

[1E16] Petroleomics molecular aggregation model of asphaltene

○Masato Morimoto¹, Shinya Sato¹, Eri Fumoto¹, Takeshi Morita², Ryosuke Sekine³, Koji Harano³, Eiichi Nakamura³, Hideki Yamamoto⁴, Haruo Kumagai⁵, Ryuzo Tanaka^{6,7}, Teruo Suzuki⁷ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Chiba University, 3. The University of Tokyo, 4. Kansai University, 5. Hokkaido University, 6. Idemitsu Kosan Co. Ltd., 7. Japan Petroleum Energy Center)

3:00 PM - 3:15 PM

[1E17] Chemical analysis of fouling deposits in crude oil refineries

○Eri Fumoto¹, Toshihiro Kakinuma¹, Shinya Sato¹, Masato Morimoto¹, Toshimasa Takanohashi¹ (1. AIST)

3:15 PM - 3:30 PM

[1E18] Improving quantitativity of FT-ICR MS measurement using standard reagents

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

3:30 PM - 3:45 PM

[1E19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst

○Sayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Sugauma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

3:45 PM - 4:00 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

(その2)

(JPEC) ○橋本益美、辻江二、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ルテン(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^{1,2)}では、6種類の重質原油に対して、2種類の軽質原油を95~60Vol%混合した時のスラッジ析出挙動を検討し、原油の組合せや混合比率により析出挙動が異なることを報告した。また、JPECが開発した多成分系凝集モデル(MCAM: Multi Components Aggregation Model)で混合原油のスラッジ析出量を予測した結果、軽質原油毎に固相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ことが分かった。

本報告では、原油の組合せによりスラッジ析出挙動や固相閾値が異なる理由を解明したので、その結果を報告する。

2. 実験方法

混合原油のスラッジはドライスラッジ試験(ISO10307-1)に従い測定を行い、相溶性はWieheらの手法³⁾に着目して評価を行った。また、MCAMによる予測については、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⁴⁾、MCAM解析により原油中の各分子の凝集度(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

原油の組合せによりスラッジ析出挙動が異なる原因を検討するため、原油A(API 12.4)及びE(API 20.1)に対して原油 α (API 40.1)と β (API 41.7)を3~30Vol%混合した時のスラッジを測定した。その結果、前報では重質原油比率が増えるにつれスラッジ析出量が減少していた原油Eにも極大値があり、スラッジは油種の組合せに依らず同様の析出挙動を示すが、析出最大となる混合比率やその析出量は原油の組成や相溶性により変わることが示唆された。

3.2 相溶性を用いたスラッジ析出挙動の解明

前報告¹⁾でWieheパラメータ比(I_N / S_{BN})とスラッジ析出について相関は見られなかった。そこで、混合原油中のAs量の関係に着目して考察した。その結果、軽質原油割合が多い時はAs量は少ないが相溶性(I_N / S_{BN})が低いためAsは析出しやすいが、重質原油割合が増えてくるとAs量が増えるが相溶性が高くなるためAs析出量は低下し、WieheパラメータとAs曲線が交わる所でスラッジ析出量が極大となることが分かった(図1)。

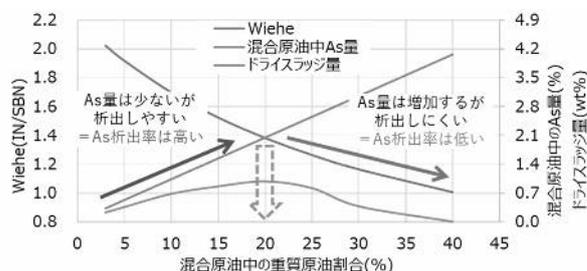


図1 原油混合における Wiehe パラメータと As 量とスラッジ量の関係

3.3 MCAMの閾値が異なる原因の考察

MCAMの最適な閾値が異なる原因についてHSPによる考察を行った。各混合原油のAsとその他成分について、それぞれの分子組成から求めたHSP分布を図2に示す。原油を混合した場合、混合原油の平均HSPとの差が大きい分子からスラッジとして析出することから、HSPの大きい分子からその重量割合を合計し、ドライスラッジの実測値と一致するHSP値を求めた結果、重質原油及びその混合比率は同じであっても軽質原油 α ではHSP ≥ 22.31 、 β ではHSP ≥ 20.90 と一致せず、これが固相となる閾値が違う原因であることが示唆された。

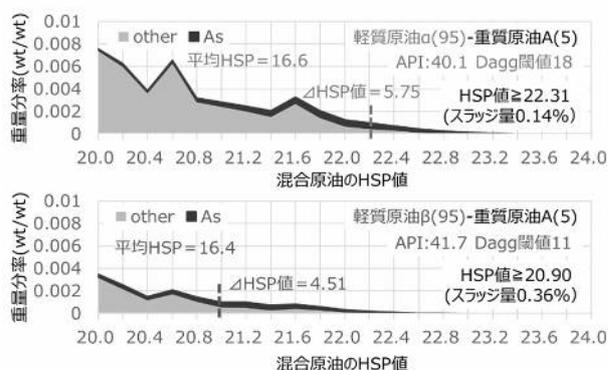


図2 混合原油のHSP値分布

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。

参考文献

- 1)橋本益美,第49回石油・石油化学討論会 2C02,2019
- 2)橋本益美,第50回石油・石油化学討論会 1C07,2020
- 3) Irwin A.Wiehe, Raymond J.Kennedy, G.Dickakian, EnergyFuels, 2001, 15, 5, 1057- 1058
- 4)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

アスファルテンのペトロリオミクス分子凝集体モデル

(産総研*・千葉大**・東京大***・関西大****・北海道大*****・出光*****・JPEC*****)

○もりもと まさと*・さとう しんや*・ふもと えり*・もりた たけし*・せきね りょうすけ*・はらの こうじ***
 ○なかむら えいいち***・やまもと ひでき****・くまがい はるお*****・たなか りゅうぞう*****・すずき てるお*****
 ○森本 正人*・佐藤 信也*・麓 恵里*・森田 剛**・関根 良輔***・原野 幸治***
 中村 栄一***・山本 秀樹****・熊谷 治夫*****・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の分子凝集に起因する問題を解決するため、分子構造と凝集挙動の解明が求められている。本研究では、我々が実施した種々の分析結果と対応するアスファルテン凝集体モデルを構築した。

2. 実験と解析

既往の研究で用いたアスファルテン (CaAs) をカラム分画し、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) による詳細組成分析²⁾と平均分子構造解析³⁾を組み合わせ、分析値を満足するような 180 個のモデル分子を作成した⁴⁾。

レイリー散乱と小角 X 線散乱 (SAXS) 測定により、各種溶媒中 10~100000 mg/L における CaAs 凝集体の凝集度 D_{agg} 、慣性半径 R_g 、分子量 M_w を導出した⁵⁻⁸⁾。各 D_{agg} (2, 3, 4, 5) における M_w と R_g となる分子凝集体を、作成したモデル分子を用いた分子動力学 (MD) 計算を援用して作成した。ここで凝集体モデルに使用するモデル分子は、CaAs の数平均分子量 (M_n)、元素組成、芳香族炭素含有率 (f_a) を満足させるようにモンテカルロ法で抽出した。

CaAs をトルエン中 50 mg/L で分散した液滴を新規アモルファス炭素膜と接触させ、膜上に捕集された凝集体を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。TEM 像と対応する凝集体モデルを、上述の方法で作成した。

各モデル凝集体の R_g は、原子配置から計算した SAXS プロファイルを実験と同じ方法で解析 (Zimm 仮定) して決定した^{4,8)}。

3. 結果と考察

表 1 に各凝集体モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成を示す。モデルの各値は CaAs 分析値と対応しており、妥当なモデル分子を選択したことが確認できる。図 1 に作成した分子凝集体モデルを示す。それぞれの回転楕円体に対して 3 方向からの視点で描画した。図中の色は異なる分子を視認するために着けたもので、同色であっても同一分子ではない。 $D_{agg}=2, 3, 4, 5$ の条件で実験的に決定された R_g はそれぞれ 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 nm であるのに対し、対応す

表 1 CaAs と各モデルの分子数、 M_w 、 M_n 、元素組成

	CaAs	TEM	$D_{agg}=2$	$D_{agg}=3$	$D_{agg}=4$	$D_{agg}=5$
Number of molecules		5	7	24	46	73
M_w		2542	8002	26763	51462	84147
M_n	1280	490	1143	1115	1119	1153
Elemental composition		$C_{308}H_{165}N_5S$	$C_{538}H_{564}N_8S_{22}O_{10}$	$C_{1813}H_{1869}N_{25}S_{71}O_{31}$	$C_{3469}H_{599}N_{47}O_{63}S_{140}V$	$C_{5649}H_{907}N_{79}O_{103}S_{237}V$
C / wt%	81.3	89.1	80.7	81.3	80.9	80.6
H / wt%	7.2	6.8	7.1	7.0	7.0	7.1
N / wt%	1.3	2.9	1.4	1.3	1.3	1.3
S / wt%	8.3	1.3	8.8	8.5	8.7	9.0
O / wt%	1.9	0.0	2.0	1.9	2.0	2.0
V / wt%	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1
f_a	0.52	0.69	0.55	0.56	0.55	0.54

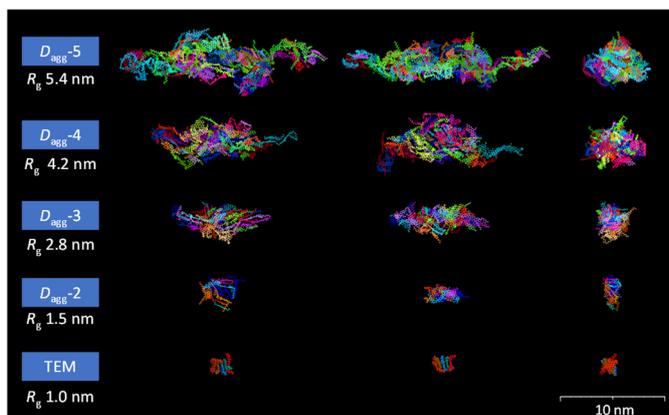


図 1 作成したアスファルテン分子凝集体モデル

る凝集体モデルの R_g はそれぞれ 1.5, 2.8, 4.2, 5.4 nm であった。また TEM で観察された凝集体の大きさは約 2 nm であり、一次凝集体モデルの R_g が 1.0 nm である結果と対応する。実測に基づく凝集度、X 線散乱挙動、凝集体サイズを良く表現するアスファルテン分子凝集体モデルを作成できたと考えられる。

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) 佐藤ら, 第 50 回石油・石油化学討論会, 1C11 (2020)
- 2) 片野ら, えねるみくす 96, 432 (2017)
- 3) 佐藤ら, 石油学会誌 40, 46 (1997)
- 4) 森本ら, 第 30 回日本エネルギー学会大会, P-1-01 (2021)
- 5) 森本ら, 第 50 回石炭科学会議, #11 (2013)
- 6) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 2808 (2015)
- 7) 森本ら, 第 58 回石炭科学会議, 2-08 (2021)
- 8) Morimoto, M., et al., Energy Fuels, 29, 5737 (2015)

石油精製装置付着物の詳細分析

(産総研) ○ 麓 恵里・柿沼 敏弘・佐藤 信也・森本 正人・鷹 賢 利公

1. 緒言

石油精製装置熱交換器の付着物汚れは、熱効率の低下や装置トラブルを引き起こす要因となっている。汚れ予測や洗浄手法の最適化のためには、付着物汚れを把握する必要がある。そこで、本研究では、原油熱交換器の付着物の成分分析を行い、分子構造を解析した。

2. 実験

2.1. 試料 石油精製装置の原油熱交換器内部から回収された付着物 (A-1, B-1) を用いた。付着物は、トルエン不溶分 (TI)、ヘプタン不溶のアスファルテン (As)、ヘプタン可溶のマルテン (Ma) に溶剤分画した。

2.2. 分析および解析 TI の元素組成は、CHNS 元素分析および蛍光エックス線 (XRF) により測定し、無機物の構造は X 線回折 (XRD) により解析した。TI の熱分解試験は熱重量分析 (TG) と熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析 (Py-GC/MS) により実施した。また、As の CHNS 元素分析、¹H 核磁気共鳴 (NMR) 水素分布測定、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 平均分子量測定¹⁾を実施し、Brown-Ladner 法に基づいて平均分子構造解析²⁾を行った。芳香族炭素割合³⁾は推算値を用いた。

3. 結果と考察

2 種類の付着物の溶剤分画の結果、80%以上が TI であった (Table 1)。As/Ma 重量比は原油⁴⁾と同程度であることから、付着物に含まれる As と Ma のほとんどは、残存した原油と考えられる。

付着物の主成分である TI には、有機物と無機物が含まれ、Fe と S が多い (Table 1)。XRD 測定の結果、硫化鉄 (FeS、FeS₂) が含まれることが判明した。また、TI の熱分解で S₈ が検出されたことから、TI に含まれる約 30% の S は、硫化鉄、S₈、および有機硫黄化合物と考えられる。TI の H/C 比は、他の石油精製装置の原油熱交換器付着物⁵⁾よりも高いことから、結合水が含まれると考えられる。

TI の有機物は、溶剤に溶けない成分が多く、分析方法が限られる。そこで、As の平均分子構造解析を実施した。B-1-AS の S は非常に多いので、A-1-AS と同程度の量と仮定して解析した。その結果、As の平均分子構造は、石油 As の平均分子構造²⁾と類似の構造であった (Fig. 1)。

Table 1 Composition of Deposits and Atomic Composition of TI

	A-1	B-1
Composition [wt%]		
Ma	17.7	14.9
As	0.2	0.4
TI	82.1	84.7
As/Ma [g/g]		
	0.011	0.025
Atomic composition of TI [wt%]		
C	24.2	6.3
H	2.5	1.2
N	0.2	0
S	30.8	28.7
O(diff)	6.5	25.1
Fe	34.6	25.5
Other ash	1.2	13.2
H/C of TI [mol/mol]		
	1.22	2.32

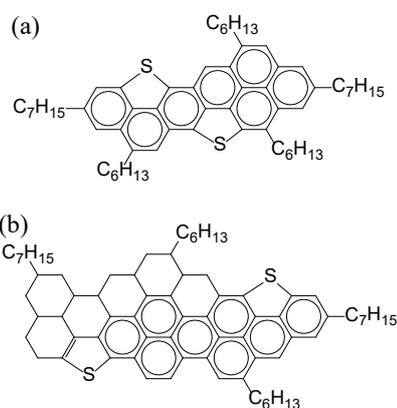


Fig. 1 Average molecular model of (a) A-1-As and (b) B-1-As

謝辞 本研究は公益社団法人化学工学会の高度生産システム検討委員会の支援を受けた。

- 1) Sato, S., *et al.*, *Energy Fuels*, **19**, 1991-1994 (2005).
- 2) 佐藤信也, *ペトロテック*, **33**, 581-588 (2010).
- 3) 松村明光, *et al.*, *日本エネルギー学会誌*, **88**, 586-591 (2009).
- 4) 小口勝也, *et al.*, *石油学会誌*, **24**, 260-264 (1981).
- 5) Chew, J., *et al.*, "Crude Oil Fouling," ed. by Coletti, F., *et al.*, Gulf Professional Publishing, Boston (2015), p. 95-178.

FT-ICR MS の標準試薬による定量性改善の検討

(JPEC) ^{かたのけいた} 〇片野恵太, ^{すずきてるお} 鈴木昭雄, ^{かとうひろし} 加藤 洋

1. 緒言

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) は重質油成分の網羅的な分析を可能とする強力なツールであり、これまでに多くの重質油キャラクタリゼーションへの適用例が報告されている。JPEC は本技術をペトロリオミックスの要素技術とし、分子反応モデリングや物性推算といった応用技術開発に取り組んできた¹⁾。本報告では、常圧残油(AR)の FT-ICR MS データの定量性を向上するため、標準試薬を用いた感度補正検討を行い、得られたデータから推定した蒸留性状を蒸留実験と比較し本手法の効果を確認した。

2. 実験

AR を溶媒抽出とカラムクロマトグラフィーで分離し、飽和分(Sa)、3種の芳香族分(1A, 2A, 3A+)、極性、多環レジン(Po, PA)、アスファルテン(As)に分画した。FT-ICR MS 測定は、 m/z 100~1200 全体を高感度で検出するため、低分子量側と高分子量側の 2 領域に分けて行い、標準試薬で感度補正後に両データを連結してデータを作成した。標準試薬による感度補正は、既報²⁾に従いアルキル置換(C16)して合成した 2~4 環の芳香族分子を GPC で 1~4 置換体に単離した後等 mol 混合し、FT-ICR MS(solariX 12T, ブルカー・ジャパン社製)で確認した。FT-ICR MS 結果の蒸留性状への変換は、対応状態原理に基づき分子式から沸点推算を行う式³⁾を用いて行い、FT-ICR MS から推定した蒸留性状と ASTM 法による蒸留結果の比較を行った。

3. 結果及び考察

図 1 上・中段に分画物 1A の低分子量・高分子量測定結果を示す。従来、高い沸点成分まで検出できるような高分子量成分の検出に適した測定モードで測定を行ってきたが、この測定法では低分子量側の検出感度が著しく低下し、FT-ICR MS の蒸留性状推算値が ASTM 法による蒸留結果よりも低い値を示すことが分かった。

そこで、低分子量・高分子量の各測定モードでサンプルを分析し、両者を統合する方法について検討を行った。その結果、 m/z 425 を閾値として統合することが最適であることが分かった。また、定量性の更なる改善のため、標準試薬を用いて両測定モードにおける感度の適正化を行った。その結果得られた MS スペクトルを図 1 下段に、AR の各分画物で 1A と同様の処理をした時の FT-ICR MS データから推定される蒸留性状を図 2 に示す。

蒸留性状の推定に著しい改善傾向が確認できたことから、本手法の有用性が示された。今後、他の AR でも本手法を検証し、感度設定を最適化することにより更なる定量性の改善が期待される。

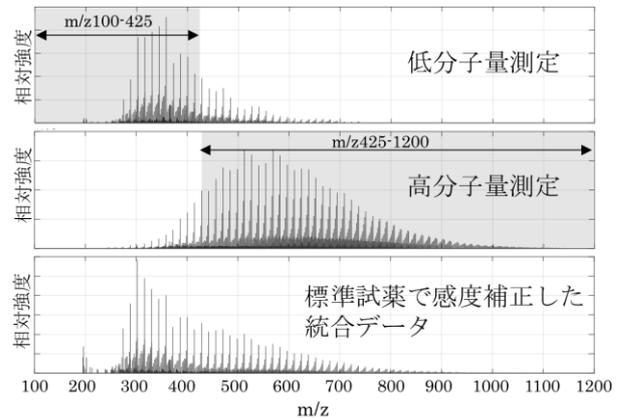


図 1 分画物 1A の低・高分子量測定結果(上、中段)と標準試薬補正後の統合 MS スペクトル(下段)

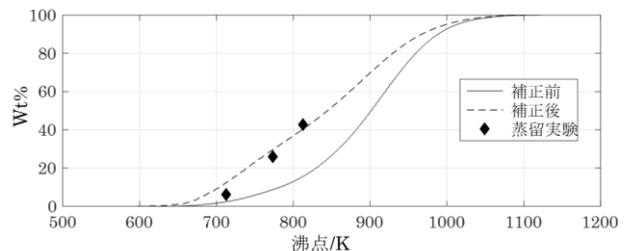


図 2 FT-ICR MS データから推定した蒸留性状(補正前後)と蒸留実験の比較

4. まとめ

AR の FT-ICR MS 測定データの定量性を改善する新規補正手法を考案した。本手法で推定した蒸留性状は蒸留実験結果と良い一致を示し、データの定量性に大幅な改善が見られた。

5. 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。

参考文献

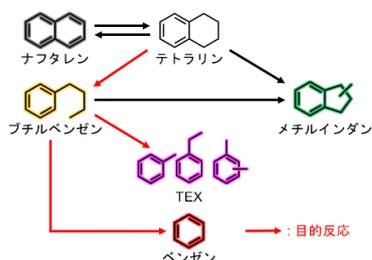
- 1) Katano, K. et al., *Energy Fuels*, 35, 13687–13699 (2021)
- 2) Francisco, M. et al., *Energy Fuels*, 25, 4600–4605 (2011)
- 3) 平成 30 年度 高効率な石油精製技術に係る研究開発事業 (委託事業) 成果報告書 (2018) .

二機能性触媒によるテトラリンのベンゼン誘導体への変換

せきのさやか なかじまかずき すがぬまさとし つじえつし かただなおのぶ
 (鳥取大) ○関野紗矢香, 中島一樹, 菅沼学史, 辻悦司, 片田直伸

1. 緒言

原油は蒸留、分解、改質によって各石油製品へ転換される。減圧軽油の流動接触分解で副生する分解軽油(LCO)をベンゼン誘導体へ変換できれば、化成品原料やガソリンに利用されるので石油の有効利用率が向上する。LCOに多く含まれるナフタレン環は担持Mo触媒による部分水素化でテトラリンに変換できる¹⁾。さらにテトラリンの開環によりプチルベンゼンを経てベンゼンおよびTEX(トルエン, エチルベンゼン, キシレン)が得られる(スキーム1)。これまでに*BEAゼオライトが比較的高い活性を示すことを報告しているが、それでも450°C, $W_{cat}/F_{tetralin} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$ でベンゼン誘導体収率24%と充分ではなく、またメチルインダン選択率が高い²⁾。テトラリン中間体のカルベニウムカチオンに水素を効率よく付加させてベンゼン誘導体収率を向上させるために、*BEAゼオライトに水素化活性をもつ各金属を担持したところMo/*BEAが高いベンゼン誘導体収率を示した。本研究ではMo担持量ならびに物理化学特性の触媒活性に与える影響を調べた。



スキーム1 テトラリン転換反応の反応経路

2. 実験

*BEAゼオライト($\text{Si}/\text{Al}_2 = 28$, HSZ-930NHA, 東ソー)にMo担持量が1-20 wt%となるように $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を水溶液中で含浸した。蒸発乾固後に110°Cで一晩乾燥し、500°Cで4 h空気焼成した。マイクロ細孔容積は N_2 吸着測定から算出し、酸性質は NH_3 IRMS-TPD法で測定した。固定床流通反応装置に触媒0.2 gを詰め、 H_2 134 mmol h^{-1} 気流中で550°Cで1 h前処理後、全圧4 MPa, 450°Cで水素/テトラリン mol比 = 8の混合物を $W_{cat}/F_{tetralin} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$ で供給した。液体生成物を氷温で回収し、FID-GCで分析した。

3. 結果および考察

図1にMoを担持した*BEAゼオライトのマイクロ細孔容積とBrønsted酸量を示す。マイクロ細孔容積はMo担持量とともに減少した。Brønsted酸量は0-

1 wt%の間で著しく減少した後、5 wt%まで増加した。これらのことから、0-1 wt%では分散度の高いMo種がイオン交換サイトを被覆し、その後、細孔を塞ぐサイズで新しいBrønsted酸点を持つMoクラスターが形成されたと推測される。

図2にテトラリン転換反応における2-5 hの平均転化率、生成物収率を示す。転化率は5-10 wt%で、ベンゼン誘導体収率は10 wt%で最も高かった。*BEAゼオライトのBrønsted酸点上でテトラリンからカルベニウムカチオンが形成されるためにMoがなくても反応は進むものの、カルベニウムカチオンからメチルインダンへの異性化やナフタレンへの脱水素も進行するのに対し、酸点近傍にMoクラスターが存在すると、Moクラスター上で水素分子が解離され生じたヒドリドがカルベニウムカチオンへ供与されるため、開環反応の速度が上がり、ベンゼン誘導体収率と選択率が向上すると考えられる。

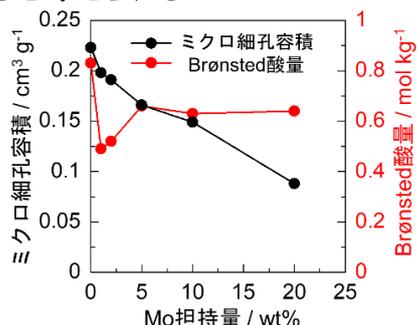


図1 Moを担持した*BEAゼオライトのマイクロ細孔容積とBrønsted酸量

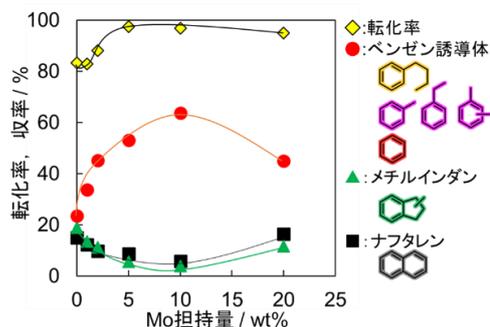


図2 テトラリン転換反応におけるMo担持量の影響(流通時間2-5 hの平均転化率と収率)

謝辞 本研究の一部は石油学会の助成を受けた。

- 1) Pang, M. et al, *Appl. Catal. A: Gen.*, **490**, 146 (2015)
- 2) Nakajima, K. et al, *React. Chem. Eng.*, **5**, 1272 (2020)