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

OYasuki 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 OMasaya 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-
 - OKoichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. ENEOS Corporation)

1:30 PM - 1:45 PM

[1E12] RDS-RFCC total optimization

ORyuzo 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)
OMatsumoto 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

> Olori Shimada¹, Mitsumasa Osada¹, Hiroshi Fukunaga¹, Michihisa Koyama¹ (1. Shinshu University) 2:15 PM - 2:30 PM

[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)
 OHashimoto 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

OMasato 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

OEri 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
OKeita 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
OSayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Suganuma¹, Etsushi Tsuji¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)
3:45 PM - 4:00 PM

Petroleomics

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 OYasuki 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 OMasaya 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-OKoichi Matsushita¹, Masahiro Higashi¹, Masaya Kani¹, Ryo Kishida¹, Chikanori Nakaoka¹ (1. **ENEOS** Corporation) 1:30 PM - 1:45 PM [1E12] RDS-RFCC total optimization ORyuzo 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) OMatsumoto 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 Olori 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**)〇苷蔗 寂樹*・加藤 匠馬*・ 辻 浩二**

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ロ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。

- 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。 y = Ax (4) このとき、x は原料、y は生成油の各成分の組成を表

すベクトルである。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みることが見て取れる。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) \bigcirc の \neg 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¹⁾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。



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℃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℃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 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に由 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、謝意を表する。

図2 原料油中バナジウム化合物の分子量分布

 中岡、小林、可児、永易、松下、第 50 回石 油・石油化学討論会、2C11 (2020) 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) 〇松下康一・東正浩・可児正也・岸田遼・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。



表1 RDS および RFCC の実機反応性比較

		技術開発 <mark>前</mark> 代表値	技術開発 <u>後</u> 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	wtppm	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、御礼申し上げる。

1)松下、東、永易、中岡、第 50 回石油・石油化 学討論会(2020) 2C10

RDS/RFCC 全体最適処理技術開発(第5報)

(出光) \bigcirc 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)の組合セ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ミクロ 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。

ミクロ 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ミクロ 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。



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



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/RFCC 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/RFCC	RDS実証システム
		従来システム	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℃)	vol.%	Base	+3.3
分解軽油(195~360℃)	vol.%	Base	-0.5
分解残油(360~℃)	vol.%	Base	-1.5
コーク	wt.%	Base	-0.2
<u>トータルゲイン</u>	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)

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 族・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、脂肪族・ 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

(JPEC) ○松本幸太郎、佐瀬潔、加藤洋

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料由来の残炭素分、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 を表する。

参考文献

- 高橋ら,第 49 回石油・石油化学討論会, 2C13(2019).
- 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) 〇嶋田 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_(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	Т			
Contact time	t			
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 5)$			
Additional descriptors (Physics-I	based feature engineering)			
Concentration interaction	$X_i \cdot X_i (i, j = 1 - 5)$			
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$			
Reaction rate	$exp(-E_a/RT)\cdot X_i$			
	$exp(-E_a/RT)\cdot X_i\cdot X_j$			
Concentration change	$exp(-E_a/RT)\cdot X_i\cdot t$			
C C	$\exp(-E_a/RT)\cdot X_i\cdot X_j\cdot t$			
Table 2 RMSE and R^2 (mean \pm SD) with different models				
36.11	5) (an 5)			

RMSE	R^2
0.796 ± 0.316	0.849 ± 0.497
0.477 ± 0.283	0.956 ± 0.064
0.581 ± 0.260	0.930 ± 0.106
0.448 ± 0.260	0.955 ± 0.183
0.421 ± 0.217	0.966 ± 0.048
	$\begin{array}{c} \text{RMSE} \\ 0.796 \pm 0.316 \\ 0.477 \pm 0.283 \\ 0.581 \pm 0.260 \\ 0.448 \pm 0.260 \\ 0.421 \pm 0.217 \end{array}$

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 R²を Table 2 に示 す。非線形回帰手法や Exhaustive model よりも Physicsbased 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).
- 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)
\bigcirc Hashimoto Masumi 1 , Tsuji Koji 1 , Kato Hiroshi 1 (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
OMasato Morimoto ¹ , Shinya Sato ¹ , Eri Fumoto ¹ , Takeshi Morita ² , Ryosuke Sekine ³ , Koji Harano ³ , Eiichi Nakamura ³ , Hideki Yamamoto ⁴ , Haruo Kumagai ⁵ , Ryuzo Tanaka ^{6,7} , Teruo Suzuki ⁷ (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
OEri Fumoto ¹ , Toshihiro Kakinuma ¹ , Shinya Sato ¹ , Masato Morimoto ¹ , Toshimasa Takanohashi ¹ (1 AIST)
3:15 PM - 3:30 PM
[1E18] Improving quantitativity of FT-ICR MS measurement using standard reagents OKeita Katano ¹ , Teruo Suzuki ¹ , HIroshi Kato ¹ (1. Japan Petroleum Energy Center)
3:30 PM - 3:45 PM
[1F19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst

[1E19] Conversion of tetralin into benzene derivatives over bifunctional catalyst
OSayaka Sekino¹, Kazuki Nakajima¹, Satoshi Suganuma¹, 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

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 曲線が交わるところでスラッジ 析出量が極大となることが分かった(図 1)。



(その2)

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 \geq 22.31、 β では HSP \geq 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。





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)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

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¹⁾、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 Mw を導 出した ⁵⁻⁸)。各 D_{agg} (2、3、4、5)における Mw 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 (Mn)、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、Mw、Mn、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、Mw、Mn、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
Mw		2542	8002	26763	51462	84147
Mn	1280	490	1143	1115	1119	1153
Elemental composition		C ₃₀₈ H ₁₆₅ N ₅ S	$\substack{C_{538}H_{564}\\N_8S_{22}O_{10}}$	$\begin{array}{c} C_{1813}H_{1869} \\ N_{25}S_{71}O_{31} \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{3469}H_{3599} \\ N_{47}O_{63}S_{140}V \end{array}$	$\begin{array}{c} C_{5649}H_{5907} \\ N_{79}O_{103}S_{237}V \end{array}$
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	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 Rg 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 Rg 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

谢竏

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 觜 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)。

1 1		1			
	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%]					
С	24.2	6.3			
Н	2.5	1.2			
Ν	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			

Table 1 Composition of Deposits and Atomic Composition of TI



C₆H₁₃



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).
- 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

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/z100~1200 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²⁰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³⁰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/z425 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。 (JPEC) 〇片野恵太、鈴木昭雄、加藤洋

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

る。

- Katano, K. et al., *Energy Fuels*, 35, 13687– 13699 (2021)
- 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 っじえっし かただなおのぶ (鳥取大) 〇関野紗矢香, 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 環によりブ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, $W_{\text{cat}}/F_{\text{tetralin}} = 12 \text{ g h mol}^{-1}$ 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(Si/Al₂=28, HSZ-930NHA, 東 ソー)にMo担持量が1-20wt%となるように (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O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4h空気焼 成した. ミクロ細孔容積はN₂吸着測定から算出 し,酸性質はNH₃ IRMS-TPD法で測定した. 固定 床流通反応装置に触媒0.2gを詰め, H₂134 mmol h⁻¹気流中で550°Cで1h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 $W_{cat}/F_{tetralin}=12 g h mol⁻¹で供給した. 液体生成物を$ 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ゼオライトのミクロ 細孔容積とBrønsted酸量を示す.ミクロ細孔容積 はMo担持量とともに減少した.Brønsted酸量は01 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5-10wt%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ゼオライトのミクロ 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2-5h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.

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