

Tue. May 25, 2021

Room-C

General presentations Room-C

C01 Award lecture

Chair:Teruoki Tago(Tokyo Inst. Tech.)

10:15 AM - 10:45 AM Room-C (online-c)

[C01] Core structure analysis of heavy oil components

with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

○Shogo Teratani¹, Keita Katano², Ryuzo Tanaka³, Tsutomu Nakamura⁴, Hiroshi Inomata⁵ (1. JGC Holdings Corp., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. ENEOS Corp., 5. Tohoku University)

10:15 AM - 10:45 AM

General presentations Room-C

C02-C05

Chair:Koichi Matsushita(ENEOS Corp.)

11:00 AM - 12:00 PM Room-C (online-c)

[C02] Catalytic cracking of VGO by multi-layered hierarchical catalysts using the CPP method

○Naoki Matsuda¹, Shinya Matsuura^{1,2}, Hung Nguyen¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

11:00 AM - 11:15 AM

[C03] Catalytic cracking of LDPE by ZSM-5 formed in GSR-silica using the CPP method

○Koudai Mizuno¹, Hung Nguyen¹, Shinya Matsuura^{1,2}, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

11:15 AM - 11:30 AM

[C04] Enhancement of toluene yield in methylation of benzene with methane catalyzed by Co/MFI zeolite

○Akiho Otsuka¹, Hitoshi Matsubara¹, Keigo Kanehara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:30 AM - 11:45 AM

[C05] Construction of estimation model for pressure drop in the naphtha hydrotreating reactor and application for commercial operation

○Teruyo Namba¹, Kazuo Idei¹, Daisuke Usui¹, Kazuhito Sato¹, Nobumasa Nakajima¹ (1. petroleum refining

process group research & development center, cosmo oil Co., Ltd.)

11:45 AM - 12:00 PM

General presentations Room-C

C06-C07 Award lecture

Chair:Kotohiro Nomura(Tokyo Metropolitan University)

3:00 PM - 4:00 PM Room-C (online-c)

[C06] Toward the establishment of sustainable separation and recycling technology for asphalt mixtures -

Rejuvenating aging bitumen by hydropyrolysis-

○Kengo Akatsu¹, Kanou Yousuke¹, Akiba Shouichi¹ (1.

Dept. of Civil Eng., Faculty of Production Eng., Nihon University)

3:00 PM - 3:30 PM

[C07] Development of produced water treatment

technology and oily waste reduction technology to meet local needs

○Keisuke Kojima¹ (1. Institute of Technology, Shimizu Corp.)

3:30 PM - 4:00 PM

General presentations Room-C

C08-C11

Chair:Kazuyuki Komori(Cosmo Oil Co., Ltd.)

4:15 PM - 5:15 PM Room-C (online-c)

[C08] Selection system of removal chemical by HSP for fouling derived from heavy oil

○Tomokazu Sekine¹, Manabu Sakurai¹ (1. EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd.)

4:15 PM - 4:30 PM

[C09] A review on oil price, break-even cost, oil

production, and remained recoverable reserves in the 21st century

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC Administration & Training Dept.)

4:30 PM - 4:45 PM

[C10] Creating a system for new business creation -

Utilizing the technological assets in major energy companies-

○Yasuaki Iwata¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd)

4:45 PM - 5:00 PM

[C11] Business portfolio transition strategy

○Tomoya Kurihara¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

5:00 PM - 5:15 PM

General presentations Room-C

C01 Award lecture

Chair: Teruoki Tago (Tokyo Inst. Tech.)

Tue. May 25, 2021 10:15 AM - 10:45 AM Room-C (online-c)

[C01] Core structure analysis of heavy oil components with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry

○Shogo Teratani¹, Keita Katano², Ryuzo Tanaka³, Tsutomu Nakamura⁴, Hiroshi Inomata⁵ (1. JGC Holdings Corp., 2. Japan Petroleum Energy Center, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. ENEOS Corp., 5. Tohoku University)

10:15 AM - 10:45 AM

フーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析による
重質油成分のコア構造解析

(日揮 HD^{*}・JPEC^{**}・出光興産[†]・ENEOS^{††}・東北大[§])

○寺谷彰悟^{*}・片野恵太^{**}・田中隆三[†]・中村 勉^{††}・猪股 宏[§]

1. 緒言

我が国におけるエネルギーセキュリティの観点や、途上国において今後さらに伸びていくと予想されるエネルギー消費を賄うため、引き続き石油は重要なポジションを担うと予想される。加えて、石油産業にはこれまで以上に効率的かつ無駄なく石油を使っていくことが求められているが、残油（常圧残油・減圧残油）や重質油に関しては、未だに含まれている成分を十分に把握できておらず、プロセスおよび運転方法の改善に向けて、これらの情報を獲得することは必須である。残油・重質油の特徴を正確に捉え、より効率的な精製を実現することは、結果的に炭素負荷の低い石油製品の生産に繋がり、SDGsの実現や地球温暖化対策にも繋がる。

近年の分析技術の進歩に伴い、重質油中に含まれる分子の組成・構造に関して理解が進みつつあり、重質油を含む原油の物性・反応性を分子レベルで把握するペトロリオミクス(Petroleomics)という技術体系が提唱され、確立されてきた¹⁾。Fig. 1 に代表的な重質油分子の分子構造を示す。構造情報の中でも、物性や反応性に大きく影響するのがコア構造である。既往の研究において、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)に代表される超高分解能質量分析装置と分子を構造ブロック単位に分解するフラグメンテーション法^{2),3)}とを組み合わせ、コア構造情報を取得する試みが進められているが、重質油中の成分に対し、包括的に構造情報を取得する手法は無い。

そこで本研究では、FT-ICR MS と CID を組み合わせた分析により得られた情報から、重質油サンプル中に存在するコア構造を包括的に帰属する方法を開発し、既往の研究にて確認されている断片的な構造情報と比較することで、本法の妥当性を検証した。

2. 分析および解析

2. 1 重質油試料および試料の前処理

本研究では重質油試料として中東系減圧残油(VR)を使用した。本サンプルを鳥居ら⁴⁾のカラムクロマトグラフィー法により 7 つの留分(飽和分(Sa)、1 環芳香族(1A)、2 環芳香族(2A)、3 環以上芳香族(3A+)、極性レジン(Po)、多環レジン(PA)、アスファルテン(As))に分画した。Table 1 に各留分の収率を示す。本サンプルにはトルエン不溶分(TI)は含まれていなかった。

2. 2 FT-ICR MS による重質油サンプルの分析

分析には 12T FT-ICR MS(ブルカー・ジャパン(株)製)を使用した。イオン化法として、1A、2A、3A+および Po

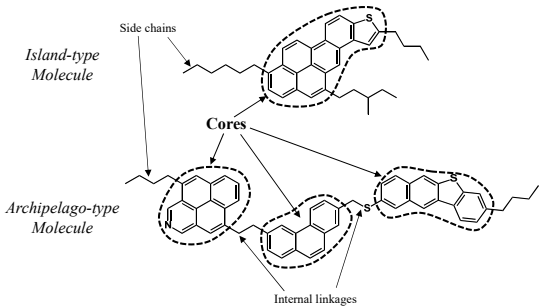


Fig. 1 Typical molecular structures of heavy oil components and their structural attributes.

Table 1 Yield of each fraction in column chromatography.

Fraction	Yield [wt%]
Saturate (Sa)	15.1
1-ring aromatic (1A)	11.2
2-rings aromatic (2A)	7.5
3+-rings aromatic (3A+)	32.5
Polar resin (Po)	11.1
Polyaromatic resin (PA)	15.5
Asphaltene (As)	6.5
Toluene insoluble	-
Loss	0.5
Total	100.0

には大気圧光イオン化法(APPI 法)、Sa、PA および As にはレーザー脱離イオン化法(LDI 法)をそれぞれ採用した。Sa はイオン化ポテンシャルが高く、LDI 法でも十分にイオン化できないため、サンプル中に硝酸銀を添加して、イオン化を促進する方法⁵⁾を採用した。さらに、フラグメンテーション法として CID 法を採用した CID FT-ICR MS 分析を、各分画サンプルについて実施し、コア構造の質量分析を実施した。

2. 3 コア構造推定方法

本研究では、CID FT-ICR MS により得られた MS スペクトル中の各ピークに対してコア構造を帰属するため、あらかじめ想定されるコア構造とその質量を計算した上で、リスト化し、各ピークをリストに照合することで、コア構造の帰属を行った。コア構造リストの作成手順を Fig. 2 に示す。まず主に芳香環から構成される基本コア構造を作成し、そこにナフテン環やヘテロ原子(硫黄および窒素)を含む環構造を追加することでコア構造を網羅的に構築し、それをリスト化した。

3. 結果と考察

3. 1 FT-ICR MS 分析結果

Fig. 3 に 3A+および As について FT-ICR MS 分析に

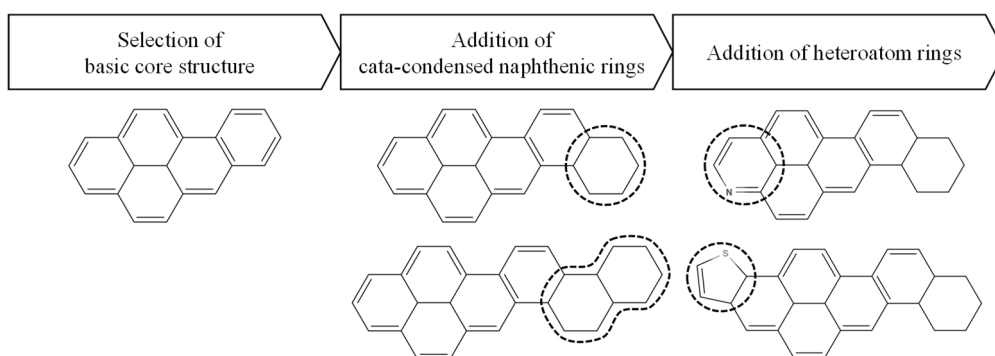


Fig. 2 Outline of core structure estimation method developed in this study.

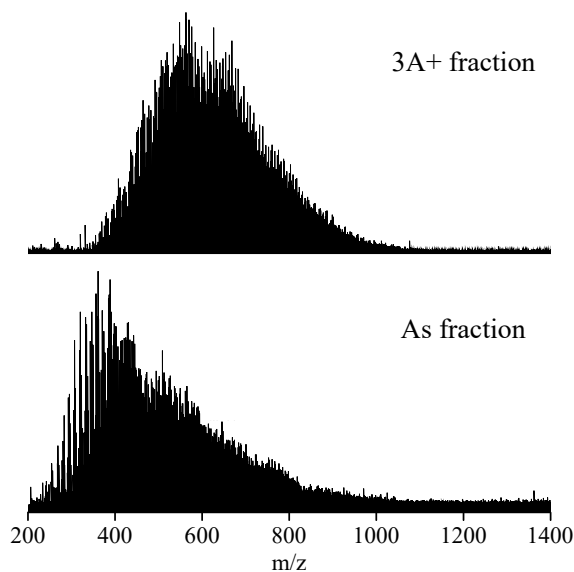


Fig. 3 FT-ICR MS mass spectra of 3A+ Fraction (top) and As fraction (bottom).

より得られた MS スペクトルを示す。図より、 m/z (分子量) の分布範囲を比較すると、3A+ に比べて As の方が低 m/z 側に分布していることが確認された。これは As 分子の縮合度の方が高いことと、イオン化法の違いが影響していると考えられる⁹⁾。

3. 2 コア構造推定結果

Fig. 4 に As のコア構造推定結果を示す。図には、帰属されたコア構造のうち、上位 10 種のコア構造を示した。図より、As 分子を構成するコア構造は 3 環および 4 環芳香族が主であり、また、窒素を含むコア構造が多く帰属された。As に関しては、既往の研究にて多くの分子モデルが提案されている⁷⁻⁹⁾。多くは 4 環芳香族のコア構造が複数結合した構造となっており、本法から得られたコア構造推定結果はこれらモデルの妥当性を裏付けるとともに、本法を用いることで、各コア構造の存在割合に関する情報も付与できることを確認した。

4. 結言

本研究では中東系 VR サンプルを FT-ICR MS および CID FT-ICR MS により分析するとともに、CID FT-ICR MS 分析により得られた MS スペクトルから、サンプル中に含まれる分子のコア構造を推定した。コア構造解析の結果、As 分子を構成する主要なコア構造は 3 環

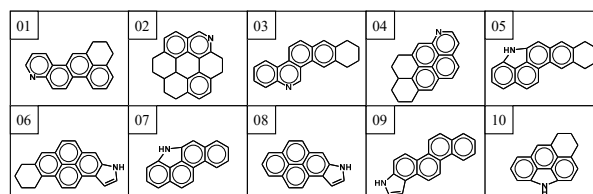
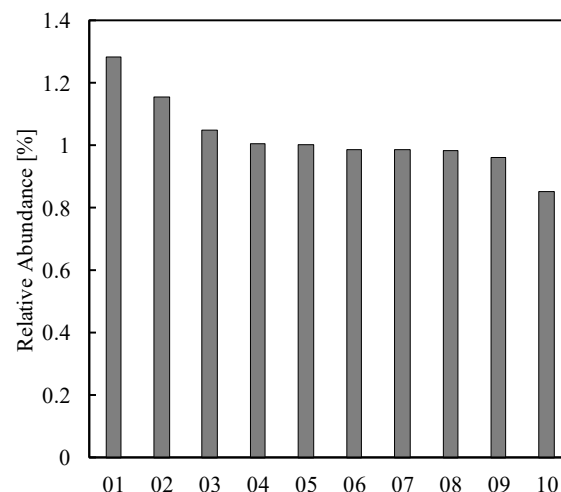


Fig. 4 Top 10 most abundant cores of assigned cores in As fraction.

および 4 環芳香族であることが確認され、既往の研究において提案されていた分子モデルと同様の結論が得られた。また、本研究にて提案したコア構造推定法を使用することにより、各コア構造の存在割合に関する情報も付与できることを示した。

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) A.G. Marshall and R.P. Rodgers, *Acc. Chem. Res.*, **37**, 53 (2004).
- 2) D.C. Podgorski, *et al.*, *Energy and Fuels*, **27**, 1268 (2013).
- 3) K. Quan, *et al.*, *Anal. Chem.*, **84**, 4544 (2012).
- 4) T. Torii, *et al.*, 40th Petroleum-Petrochemicals Symposium of Japan Petroleum Institute, Kobe, Japan, November 2010, 1C02.
- 5) A.S. Mennito and K. Qian, *Energy and Fuels*, **27**, 7348 (2013).
- 6) Y. Cho *et al.*, *Energy and Fuels*, **27**, 1830 (2013).
- 7) J.M. Sheremata, *et al.*, *Energy and Fuels*, **18**, 1377 (2004).
- 8) M.R. Gray, *et al.*, *Energy and Fuels*, **25**, 3125 (2011).
- 9) A. Karimi, *et al.*, *Energy and Fuels*, **25**, 3581 (2011).

teratani.shogo@jgc.com

General presentations Room-C

C02-C05

Chair: Koichi Matsushita (ENEOS Corp.)

Tue. May 25, 2021 11:00 AM - 12:00 PM Room-C (online-c)

[C02] Catalytic cracking of VGO by multi-layered hierarchical catalysts using the CPP method

○ Naoki Matsuda¹, Shinya Matsuura^{1,2}, Hung Nguyen¹, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

11:00 AM - 11:15 AM

[C03] Catalytic cracking of LDPE by ZSM-5 formed in GSR-silica using the CPP method

○ Koudai Mizuno¹, Hung Nguyen¹, Shinya Matsuura^{1,2}, Tadanori Hashimoto¹, Atsushi Ishihara¹ (1. Graduate School of Engineering, Mie University, 2. Mie Prefecture Industrial Research Institute)

11:15 AM - 11:30 AM

[C04] Enhancement of toluene yield in methylation of benzene with methane catalyzed by Co/MFI zeolite

○ Akiho Otsuka¹, Hitoshi Matsubara¹, Keigo Kanehara¹, Etsushi Tsuji¹, Satoshi Suganuma¹, Naonobu Katada¹ (1. Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

11:30 AM - 11:45 AM

[C05] Construction of estimation model for pressure drop in the naphtha hydrotreating reactor and application for commercial operation

○ Teruyo Namba¹, Kazuo Idei¹, Daisuke Usui¹, Kazuhito Sato¹, Nobumasa Nakajima¹ (1. petroleum refining process group research & development center, cosmo oil Co., Ltd.)

11:45 AM - 12:00 PM

CPP 法を用いた多層階層構造触媒による VGO の接触分解

(三重大院工*・三重県工研**) ○^{まつだなおき}松田直樹*・^{まつうらしんや}松浦真也*,**・^{Nguyen Hung*}Nguyen Hung*・^{はしもとただのり}橋本忠範*・^{いしはら}石原 篤*^{あつし}

1. 緒言

近年、重質留分の軽質留分への接触分解は重要性が増しており、高活性で高選択的な触媒の開発が求められている。接触分解で用いられる触媒はゼオライトとマトリックスから構成されるが、高性能な触媒にはゼオライトだけでなく、マトリックスの開発が必要である¹⁻³⁾。

本研究では、酸機能をもつゼオライトによる高い分解能とメソ細孔をもつマトリックスによる拡散が期待できる多層の階層構造触媒を、ゾル-ゲル法を用いて調製した。キュリー・ポイント・パイロライザー(CPP)法を用いて、これらの触媒による VGO の接触分解を行い、触媒の構造および酸性質が転化率および生成物選択性に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

ゼオライト含有二層構造触媒の調製は、 β ゼオライト($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$)の存在下で有機テンプレートとしてリンゴ酸、シリカ源にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)を用いてゾル-ゲル法で作製した。ゼオライト含有三層構造触媒の調製は、二層構造触媒存在下、三層目となるゲル骨格補強シリカをゲル化させる方法で作製した³⁾。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、3L- β -zeolite (Z25)を例にすると、層の数を 3L、ゼオライトの含有量の wt%を(Z25)と表記した。また、工業的な接触分解触媒のモデル触媒として、ゼオライトを 25wt%含むカオリン混合触媒を混錬法で作製した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD、窒素吸脱着、 NH_3 -TPD、TEM および TG-DTA 測定を行った。

反応装置には、CPP 法を用いた。触媒を 1.0 mg、VGO を 0.2 mg 用い、キャリアガスに He (0.6MPa)、反応温度 500 °C、反応時間 5 s の条件で行った。生成物は GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

窒素吸脱着測定より、BJH 法でのメソ細孔の細孔径分布を比較すると、細孔直径が 2L で 6.2 nm、3L で 5.4 nm に最も大きなピークがみられ、3L ではさらに 10.6 nm にもピークがみられた。この結果から、二層にすることでメソ細孔が多く形成され、

三層にすることで、さらに大きなメソ細孔が形成されたことがわかった。また、表面積と細孔容積も β -ゼオライト単独と比べて 2L、3L でそれぞれ大きくなった。特に 3L では、表面積が 437 m^2/g 、細孔容積が 0.86 cm^3/g と調製した触媒で最も高い値をとった。 NH_3 -TPD 測定の結果から、酸点の量はゼオライト含有量の減少にともない少なくなることが確認できた。

CPP 法による VGO の接触分解における触媒活性の結果は、3L(42%)>2L(33%)> β ゼオライト単独(29%)>カオリン混合触媒(24%)の順番になり、三層構造触媒で最も高い値をとった。生成物を構造別に分類したとき、 β ゼオライト単独と比べて今回作製した触媒はいずれもパラフィンの生成物が減少し、オレフィンの生成物が増加したため、水素移行能力が抑制されたと考えられる。生成物の炭素数分布は、3L でガソリン留分である C5-C11 の割合が 64%と最も高い選択率を示した。 β -ゼオライト単独では、ガソリン留分の割合が 51%と他の触媒と比べて低くなったことから、ゼオライトによるガソリン留分の過剰な分解が起こったと考えられる。さらに、 β -ゼオライト単独と比べて今回作製した触媒では、オレフィン/パラフィン比、多分枝/単分枝比が増加し、RON 値が向上した。また、VGO の転化率と触媒の BJH 法での細孔容積との間には、決定係数が約 0.8 と強い正の相関がみられた。このメソ細孔容積の増加が転化率の向上に起因していると考えられる。

4. まとめ

窒素吸脱着測定より、二層、三層と層を増やすことで、表面積、細孔容積、細孔直径の値が大きくなり、メソ細孔が形成されていることが確認できた。今回作製した触媒の中で 3L は転化率、ガソリン留分において最も高い値をとった。また転化率とメソ細孔容積との間に正の相関がみられた。この結果から、活性は酸点量だけではなく、細孔の大きさにも関連していることが示唆された。

1) Matsuura et al., Appl. Catal. A, Gen.: 610 (2021) 117959. 2) Ninomiya et al., J. Anal. Appl. Pyrolysis 150 (2020) 104876. 3) Hayashi et al., Energy Fuels 2020, 34, 7448–7454.

CPP 法を用いたゲル骨格補強シリカ中に発生させた ZSM-5 による LDPE の接触分解

(三重大院工*・三重県工研**) ○水野皓太*・^{みずのこうだい}Nguyen Hung*・^{まつうらしんや}松浦真也*,**・

^{はしもとただのり}橋本忠範*・^{いしはら}石原 篤*^{あつし}

1. 緒言

低密度ポリエチレン LDPE は、日常生活の梱包材として広く使用されており、プラスチック廃棄物の 2 番目に大きな発生源となっている。LDPE は分子量が非常に大きく処理が困難となっているため接触分解による原料への転換が求められている。接触分解触媒として強い酸点とマイクロ孔を持つゼオライトと弱い酸点とメソ孔を持つマトリックスを混合した混合触媒が用いられる¹⁻³⁾。

本研究では、ゼオライト調製時にゲル骨格補強法を適用することにより、メソ孔を有するシリカ中に均一に ZSM-5 ゼオライトを分散させた階層構造触媒を作製した。これらを用いた LDPE の接触分解をキューリー・ポイント・パイロライザー (CPP) 法により解析した。

2. 実験

ゼオライト含有階層構造触媒は、コロイドシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、H₂O、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)を用いて水熱合成法で作製した。また、補強溶液として HMDS と無水酢酸溶液を用いた⁴⁾。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、GSR-10HS-H-ZSM-5 (10HS)の場合、ゲル骨格補強法を表す GSR (Gel Skeletal Reinforcement)、SiO₂ に対する補強溶液の HMDS のモル比 HMDS/Si=0.1 に 100 をかけた値として 10、HMDS の省略 HS、カチオンを表す H を ZSM-5 の前に表記する。触媒のキャラクタリゼーションは、XRD、XRF、窒素吸脱着および NH₃-TPD および TGA 測定を行った。

反応は CPP 法を用い、触媒 1.0mg、LDPE 0.2mg、反応温度 500℃、He 0.6MPa、反応時間 5 秒の条件で行い、生成物を直接 GC-FID で分析した。

3. 結果および考察

10HS 触媒はメソ細孔がほとんど観察されずマイクロ孔の ZSM-5 のみからなり、転化率は最大の 37%を示した。ガソリン留分中の iso/n-比は 4.45、multi/single branch 比は 0.76 と高い値を示した。12HS 触媒では、ガス生成率が増加し、

高い芳香族収率を示したことから、ガス状オレフィンの ZSM-5 中での環化反応が促進されたと考えられる。RON 値も 101 と最も高い値を示し、高い芳香族収率を反映している。一方、14HS 触媒ではメソ細孔だけが観察され、ZSM-5 の結晶シグナルは XRD では観察されなかったが、転化率は 16%と LDPE の分解活性を示した。このことから、XRD で観察できない ZSM-5 の微結晶が存在している可能性がある。この触媒では、ガソリン選択率は 54%と最も高く、O/P 比 4.57 と高い値を示し、RON 値が向上した。

LDPE の接触分解において、ZSM-5 結晶量が転化率に関係したが、ZSM-5 含有量に対する相対的な活性を評価するため、ZSM-5 の XRD シグナルの積分強度に対する転化率を評価した。10HS 触媒の XRD 積分強度を 1 として転化率が 37%とすると、12HS および 13HS 触媒では 71% および 77%となり、より高い値を示した。このことから階層構造とすることで、比較的大きな分解生成物の拡散が促進され、ゼオライト当たりの活性が向上したと考えられる。これらの触媒では、10HS 触媒と比較して、高いガス選択率、高い O/P 比、低い iso/n-比、低い multi/single branch 比が観察されることから、水素移行反応が抑制され、分枝生成物のさらなる分解が促進されたと考えられる。

4. まとめ

ゼオライト含有階層構造触媒による LDPE の接触分解を検討した結果、ZSM-5 結晶量が多いほど転化率が高い値を示すことが分かった。しかし、ZSM-5 当たりの活性を評価した結果、メソ孔をもつ階層構造触媒でより高い活性を示すことが分かった。これらの触媒では、オレフィンや芳香族が増加し、RON 値が向上した。

1) Matsuura et al., Applied Catalysis A, General 610 (2021) 117959. 2) Ninomiya et al., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 150 (2020) 104876. 3) Hayashi et al., Energy Fuels 2020, 34, 7448–7454. 4) Mori et al., Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614–3618.

Co/MFIゼオライトを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化におけるトルエン収率の向上

おおつか あきほ まつばら ひとし かねはら けいご つじ えつし すがぬま さとし かただ なおのぶ
(鳥取大) ○大塚 明歩, 松原 仁志, 金原 慶吾, 辻 悦司, 菅沼 学史, 片田 直伸

1. 緒言

当研究室ではCo/MFIゼオライトを触媒としてメタンによるベンゼンのメチル化($C_6H_6 + CH_4 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + H_2$)が500~540 °Cで進行し、ベンゼン供給量を分母とするトルエン収率が3 %程度に達することを見出した¹⁾。量子化学計算から吸着ベンゼンがメタンの活性化に要するエネルギーを引き下げる機構が提案され、これまで用いてきたメタン気流中での前処理よりベンゼンを先に導入する前処理の方が高い活性をもたらすことが予想された。続いてCo/高[Al] MFI (Si/Al₂=22, [Al]=1.35 mol kg⁻¹)では副反応であるメタンの脱水素($CH_4 \rightarrow C + 2H_2$)も進むため選択性が低く劣化も速いが、Co/低[Al] MFI (Si/Al₂=52, [Al]=0.61 mol kg⁻¹)では初期活性は低いものの選択性と安定性が高いことがわかった。Co/低[Al] MFIでは脱水素が抑制されるので高温でも用いることが可能と予想される。そこで本研究では、Co/低[Al] MFIを触媒とし、前処理方法の変更による活性向上を試み、高W/Fでの反応のために触媒粉末の圧縮成型の影響を調べ、高温・高W/Fで高い選択性を保って高い収率でトルエンを生成できることを見出した。

2. 実験

Co/Al=0.6となるように硝酸コバルト水溶液をNH₄型MFIゼオライト(Si/Al₂=52, [Al]=0.61 mol kg⁻¹)に含浸させ、70 °Cで攪拌、蒸発乾固、乾燥し調製した。得られたCo/MFI粉末をペレット状に圧縮成型、粉碎し、0.3-0.5 mmの大きさに整粒した。上記の粉末と整粒したものを反応に用いた。反応は内径10 mmの石英ガラス管に気体を上から下に流す固定床流通式で行った。触媒0.3または0.6 g [それぞれW/F = 4.08または8.15 g h mol_{total gas}⁻¹に相当]を窒素流中650 °Cで処理後反応温度まで降温しメタンを30 min流してからベンゼンを導入 (前処理方式1), または、酸素流中650 °Cで処理後400 °Cまで一旦下げ、メタンとベンゼンを30 min流してから10 °C min⁻¹で反応温度まで昇温(前処理方式2)という2通りの前処理の後、反応を開始した。反応温度は540-650 °Cで、P_{CH₄} = 98.4 kPa, P_{C₆H₆} = 2.6 kPaで行った。生成物の定量は水素炎イオン化検出器を備えたガスクロマトグラフで行った。以下、前処理・反応条件を (前処理方式1 or 2)-(触媒形状)-(反応温度/ °C)-(触媒量/ g) のように表記する。

3. 結果および考察

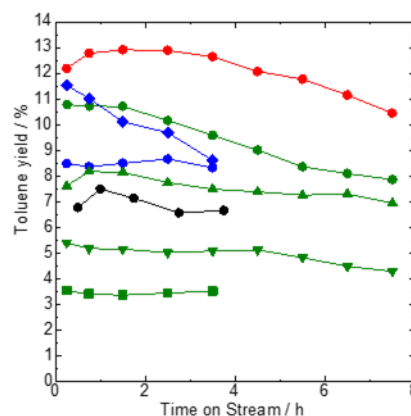
Fig. 1にさまざまな条件におけるベンゼン供給量を分母とするトルエン収率の経時変化を示す。

前処理方式の異なる1-粉末-600-0.3と2-粉末-600-0.3を比べると、後者の方が高い活性を示した。前者の前処理方式1では600 °Cの高温でメタンのみを流通するため、この時点でメタンの脱水素により炭素

質が生成し、触媒が失活していたと考えられる。後者の前処理方式2では低温でメタン・ベンゼンを流通してから昇温するため、まず活性点にベンゼンが吸着し、メタンの活性化に要するエネルギーを下げ、そのためメタンが目的反応に使われ、副反応による炭素質生成が抑制され活性が高く保たれたと考えられる。

つぎに、高W/Fで粉末状の触媒では反応管が詰まってしまうため整粒が必要となり、その影響を調べた。2-粉末-600-0.3と2-整粒-600-0.3を比べると、整粒によって収率が上昇したことがわかる。整粒によって触媒層内の粒子に均一に反応物が接触するようになったためと考えられる。

前処理方式2、整粒の条件で反応条件の影響を調べた。2-整粒-540~600-0.3の比較からわかるように、収率は反応温度とともに向上した。ただし650 °C (2-粉末-650-0.3)では劣化が見られた。そこで反応温度600 °Cにおいて高W/Fで反応を行ったところ(2-整粒-600-0.6), ゆるやかに劣化が見られるものの13%の収率を達成した。このときベンゼン環収率はほぼ100%で、生成物中の有機化合物は目的生成物(トルエンおよび微量のキシレン)と少量のエチルベンゼンのみであった。このように高い選択性を保って高い収率でトルエンが生成した。



● 1-粉末-600-0.3 ● 2-粉末-600-0.3
◆ 2-粉末-650-0.3(前処理の時100 °Cからの昇温)
■ 2-整粒-540-0.3 ▼ 2-整粒-560-0.3
▲ 2-整粒-580-0.3 ● 2-整粒-600-0.3
● 2-整粒-600-0.6

Fig. 1 さまざまな条件でのCo/MFI触媒上でのトルエン収率の経時変化。

謝辞 本研究の一部はJST, CREST (課題番号 : JPMJCR17P1)の支援を受けた。

1) Nakamura, K. et al., *ChemCatChem*, **10**, 3806 (2018).

ナフサ水素化精製装置における

圧力損失推定モデルの構築と運転への活用

(コスモ石油) ○難波 照代・出井 一夫・薄井 大輔・佐藤 一仁・中嶋 伸昌

1. 緒言

ナフサ水素化精製装置の反応器では、運転変動以外の要因により、圧力損失(ΔP)の上昇による計画外の装置停止および触媒部分交換に至るケースが多い。我々は、既報にて ΔP 上昇要因を触媒層の空隙に蓄積する堆積物(スケール)と考え、 ΔP の経時的な変化を推定するモデルを構築した¹⁾。そこで、そのモデルを本反応器の ΔP 推定にも適用し、実運用に活用したため、結果を報告する。

2. 圧力損失推定モデル

水素化反応は触媒層(粒子層)に水素と原料油を流して行う二相流の反応である。粒子層における二相流での圧力損失推算には、Ergun式²⁾、Larkins式³⁾等が提案されており、Ergun-Larkinsの圧力損失推算式をベースに構築した ΔP の経時変化を取り扱う圧力損失推定モデルを用いた。

本検討ではナフサ水素化精製装置反応器の ΔP 上昇は、スケールが n 層の充填物粒子間の空隙を減少させるために起こると仮定して導いた式(1)の空隙率減少モデルを適用した。圧力損失推定モデルにおいて、運転日数に対する ΔP の推定値(ΔP_{sim})は、式(1)の個々の充填物層(n 層)における空隙率減少モデルをErgun式の空隙率に適用し、Ergun-Larkins式で得られる計算値($\Delta P_{cal(n)}$)と機差補正係数(σ)から式(2)より求められる。尚、 ε が空隙率、 S_{IN} は流入スケール化成分、 S_{OUT} は流出スケール化成分、 R はスケール堆積比率、 α は係数、 t は運転日数である。

$$\varepsilon_{t(n)} = \varepsilon_{t-l(n)} - \alpha_{(n)} R_{(n)} (S_{IN} - S_{OUT})_t \quad (1)$$

$$\Delta P_{sim} = \sum_n \Delta P_{cal(n)} + \sigma \quad (2)$$

そして、この圧力損失推定モデルをベースにナフサ水素化精製装置の運転条件における ΔP の経時変化を推定するシミュレーター(以後、DP-SIMと略記)を構築した。

3. DP-SIMの実運用結果

以下の図では、運転日数に対する ΔP 実測値とDP-SIMで算出した ΔP 推定値(ΔP_{sim})を左軸に、一方、右軸に処理量を示す。まず図1では、スケールの持込みが無いと仮定のうえ、 ΔP の推移(ΔP_{sim})を推定した。その結果、 ΔP 実測値と ΔP 推定値は45日頃ま

では推移がよく一致しているものの、45日以降は ΔP 実測値が急上昇し、大きく乖離する結果となった。

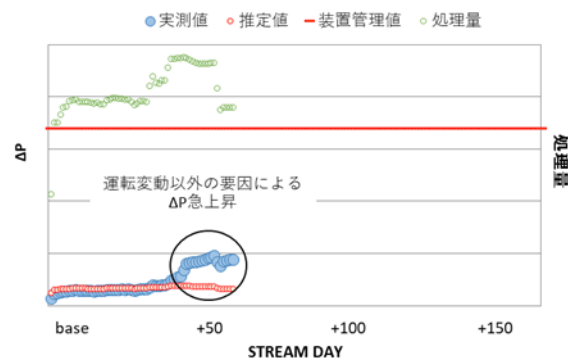


図1. 運転変動以外の要因で急上昇した ΔP のDP-SIMによる解析結果

そこで乖離要因は、当該反応器の上流側の設備から持ち込まれたスケールが反応器の上部充填物層に堆積したと仮定し、 ΔP 実測値と ΔP 推定値が一致するスケール量を特定のうえ、各種パラメータを決定した。そのDP-SIMを用い、図2に示す通り、運転停止日までに ΔP 上限値に到達するような最大処理量を推定のうえ、推定通りの運用を行った結果、 ΔP 推定値と実測値が高精度で一致し、このDP-SIMが ΔP を管理するうえで、有用なツールであること確認した。

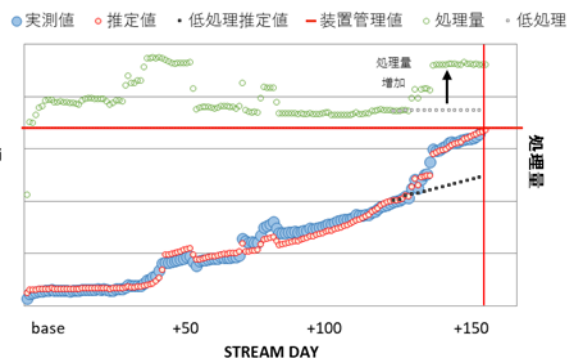


図2. DP-SIMによる ΔP 推定値と実測値との比較

- 1) 飯塚千絵ら、直接脱硫装置リアクターの圧力損失推定モデル構築に向けた検討、第48回石油・石油化学討論会(東京)要旨集、2018、129。
- 2) Ergun, S., FLUID FLOW THROUGH PACKED COLUMNS, *Chem. Eng. Prog.*, 1952, 48(2), 89-94.
- 3) R. P. LARKINS et al., Two-Phase Concurrent Flow in Packed Beds, *A. I. Ch. E. Journal*, 1961, 7(2), 231-239.

General presentations Room-C

C06-C07 Award lecture

Chair: Kotohiro Nomura (Tokyo Metropolitan University)

Tue. May 25, 2021 3:00 PM - 4:00 PM Room-C (online-c)

[C06] Toward the establishment of sustainable separation and recycling technology for asphalt mixtures -Rejuvenating aging bitumen by hydropyrolysis-

○Kengo Akatsu¹, Kanou Yousuke¹, Akiba Shouichi¹ (1. Dept. of Civil Eng., Faculty of Production Eng., Nihon University)

3:00 PM - 3:30 PM

[C07] Development of produced water treatment technology and oily waste reduction technology to meet local needs

○Keisuke Kojima¹ (1. Institute of Technology, Shimizu Corp.)

3:30 PM - 4:00 PM

アスファルト混合物の持続可能な分別再資源化技術の確立に向けて
ー水熱分解法による老化アスファルトの若返りー

(日本大学生産工学部土木工学科) ○^{あかつ けん ごと}赤津 憲 吾・^{かの う ようすけ}加納 陽 輔・^{あきば しょういち}秋葉 正 一

1. はじめに

1970 年代より、わが国では加熱アスファルト混合物（以下、混合物）の再資源化技術の開発が本格的に進められている¹⁾。現在、舗装工事により発生する既設舗装材（以下、発生材）の再資源化率は 99%を上回っており、約 6 割がアスファルト・コンクリート再生骨材（以下、再生骨材）として、再生用添加剤と新規素材を混合した再生加熱アスファルト混合物（以下、再生混合物）へと再利用されている²⁾。一方で、再生混合物の需要の増加と原油の需要の軟質化に伴い、新規アスファルトの供給量は低下している。また、2015 年 9 月の国際サミットにより採択された「持続可能な開発目標 (SDGs) 12 持続可能な生産消費形態を確保する」の観点からも再生骨材の繰返し利用の需要はますます増加すると考えられる³⁾。しかしながら、わが国の劣化と再生を複数回繰返した再生骨材は、今後も増加が予測される一方で、品質の維持再生が課題である。既に室内試験により劣化と再生を 3 回以上繰返した旧アスファルトは経年劣化を蓄積し、再生混合物はひび割れ抵抗性が低下する可能性が指摘されている^{4),5)}。以上から、今後、混合物の持続的利用を目指した新たな再資源化技術の開発が急務となっている。

筆者らは、常圧の熱水（80～90℃）と攪拌によるすりもみ作用を用いることで、発生材から旧アスファルトの被膜を除去した 1mm 以上骨材を回収する技術を開発した。この技術により回収した 1mm 以上の骨材は、新規骨材と同等の取り扱いができることを確認している⁶⁾。しかしながら、1mm 未満の微粒分を含有する旧アスファルトには前述のとおり劣化が蓄積されており、持続的な循環利用に課題を残している。

そこで、アスファルトの軽質化と軟化の可能性が期待でき、超臨界水に比べて取り扱いが容易な 200℃～350℃の高温高压水を溶媒として、“水を用いた老化アスファルトの若返り”を検討した⁷⁾。その結果、劣化アスファルトの性状は反応温度 350℃・反応時間 15 分後において、新規アスファルトの規格に近づくことを確認した。しかしながら、この条件が、劣化したアスファルトを元の性状に回復させる最適な反応条件であるのか。ストレートアスファルトは原油の産地、採取時期や蒸留方法が異なれば、基本物理性状が同程度のストレートアスファルトでも化学的性状が異なることが知られており^{8),9)}、そのようなストレートアスファルトでも元の性状に回復させることが可能であるのか。さらに現在、再生混合物に用いている再生用添加剤による劣化したアスファルトの回復方法と比較して、高温高压水による回復の優位性はどのようなものなのか。そして、高温高压水により回復させたアスファルトを混合物に適用した場合、混合物の評価として最も重要な疲労ひび割れ抵抗性や耐流動性については問題がないのか。という学術的問いが未解明であった。本研究では、これらを課題としてそれぞれ焦点化し、実験結果による究明を試みた。

2. 試験概要

2.1. 水熱分解法

水の比誘電率とイオン積¹⁰⁾を Fig. 1 に示す。本研究に用いる 350℃近辺の高温高压水は、有機物に対して、比誘電率が有機溶媒に匹敵する値まで低下することによる溶媒としての性能、高温による分解反応（熱分解）の性能¹¹⁾、水素イオン・水酸化イオン濃度が增大する（イオン積の増大）ことによる加水分解の性能¹²⁾といった 3 つの相互作用が期待できる。現在、この性能を用い、食品およびプラスチック廃材から固形燃料を生成する技術など

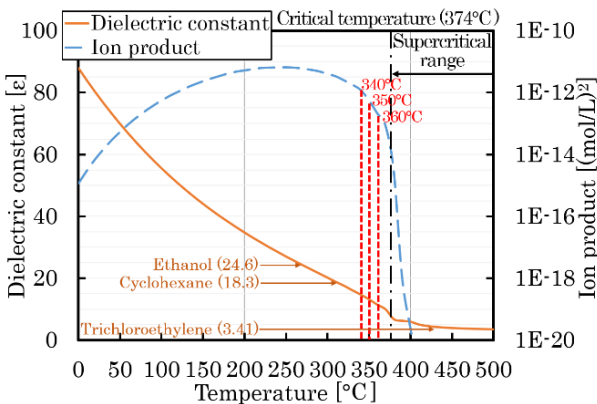


Fig. 1 Relationship between Temperature and Water Properties

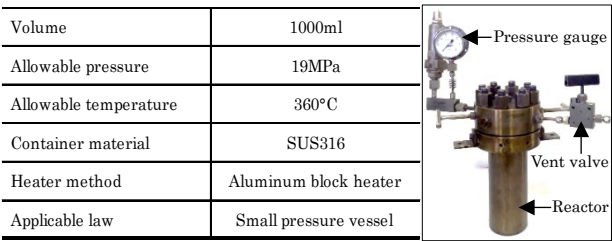


Fig. 2 Overview of Equipment

の研究が進められている¹³⁾。なお、本研究では高温高压水による劣化アスファルトの再生技術を「水熱分解法」と定義する。

本研究で使用する装置の概要を Fig. 2 に示す。水熱分解法はまず、1000ml の密閉容器内に試料（50g）と各反応温度下で飽和水蒸気圧となる水量（水道水）を仕込み、密閉する。密閉容器側面にアルミブロックヒーターを設置し、昇温速度 3.5℃/分で各反応温度まで加熱する。各反応温度に到達後を反応時間とし、反応時間まで保温する。試料の回収は高温で空気に触れることを避けるために、自然放冷（70～90 分）により常温まで冷却した後、密閉容器から取り出す。なお、冷却後の試料は水分を含んでいるため、過熱水蒸気下（250℃・5 分）での脱水・乾燥により試料を回収した。

2.2. 試料条件

本研究で使用するストレートアスファルト（以下、ORG）の性状を Table 1 に示す。また、劣化アスファルト（以下、AGI）は均質な試料とするため、既報研究と同様、舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）を参考に、ORG を回転式薄膜加熱試験（TFOT）で 5 時間、加圧劣化試験（PAV）で 29 時間反応させることより、針入度が目標値の 20 になるよう促進劣化した。なお、参考として、Table 1 に既報研究によるストレートアスファルトの性状を併記した。これより、ORG は既報研究のストレートアスファルトと比較して、アスファルテン分、レジン分が多く、芳香族分が少ない特徴を有しており、物理的性状においても多少異なるアスファルトであることを確認した。

本研究の水熱分解法の条件は既報研究を参考とし、反応温度 350℃を基本に、その近傍においてイオン積が低い比誘電率が低く有機物への溶媒性能が高い 360℃、比誘電率が高いイオン積が高く加水分解の性能が高い 340℃とした。

また、各反応温度下での最適な反応速度を確認するために、反

Table 1 Properties of Straight Asphalt (60-80) (ORG)

		Main research (ORG)	Previous report ⁷⁾
Penetration at 25°C	(1/10mm)	70	68
Softening point	(°C)	46.0	47.0
Ductility at 15°C	(cm)	100(+)	100(+)
Toluene solubles	(%)	99.92	99.98
Flash point	(°C)	356	362
Mass change rate after thin film oven test	(%)	(-)0.02	(+)0.10
Penetration ratio after thin film oven test	(%)	63.2	70.0
Penetration ratio after loss on heating	(%)	92	93
Density	g/cm ³	1.037	1.035
Composition	Saturates	(%)	3.4
	Aromatics	(%)	64.6
	Resin	(%)	17.2
	Asphaltenes	(%)	14.7

Table 2 Properties of Additives

Dynamic viscosity at 60°C		(mm ² /s)	1870
Flash point		(°C)	254
Dynamic viscosity ratio after thin oven test at 60°C			1.3
Mass change rate after thin oven test		(%)	-0.4
Density at 15°C		(g/cm ³)	1.0
Composition	Saturates	(%)	46.6
	Aromatics	(%)	48.2
	Resins	(%)	5.2
	Asphaltenes	(%)	0.0

応時間は 10・15・20 分とした。比較試料として ORG, AGI, AGI に再生用添加剤を加熱混合し、針入度を 60 まで回復した再生アスファルト（以下、Pen60）、ポリマー剤（熱可塑性エラストマー）をストレートアスファルトに加熱混合し、軟化点や粘度を向上させた市販品のポリマー改質Ⅱ型アスファルト（以下、Type 2）およびポリマー改質Ⅲ型アスファルト（以下、Type 3）を用いた。再生用添加剤の性状は Table 2 に示すとおりである。

2. 3. 試験条件

各試料の物理的性状、化学的性状、動的粘弾性状を評価することにより、水熱分解後の試料の特性を確認した。

(1) 物理的性状

各試料の物理的性状に及ぼす影響を針入度、軟化点、伸度（15°C）により確認した。なお、各試験は舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）に準拠した。

(2) 化学的性状

各試料の化学的性状に及ぼす影響を赤外吸光度、組成分析、分子量分布により確認した。

赤外吸光度は、フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）を用いた全反射測定法（以下、ATR 法）により測定した。ここでは、酸化劣化に伴う酸素含有官能基（カルボニル基）の増加に着目し¹⁴⁾、カルボニル・インデックス（以下、CI）を用いて評価した。

組成分析は、薄膜クロマトグラフ法（以下、TLC/FID 法）（JPI-5S-70-2010）により測定し、構成成分比率を用いて評価した。

分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィー（以下、GPC 法）により相対的な分布の変化を評価した。

ここで、Type 2 および Type 3 は、含有するポリマー剤が試験機のロットに詰まる恐れがあるため、組成分析および分子量分布の測定は行っていない。

(3) 動的粘弾性状

各試料の動的粘弾性状に及ぼす影響をダイナミックシアレオメータ試験（以下、DSR 法）により確認した。なお、試験は舗装調査・試験法便覧（JIS K2207）に準拠した。測定する試験温度範囲は 0～70°C とし、角速度を 0.1～100rad/sec、ひずみを 10～70°C で 5%、0°C で 2%に設定し実施した。測定後、各条件における複素弾性率 G*、位相角 δ、疲労ひび割れ抵抗性の参考として |G*|・sinδ、耐流動性の参考として |G*|/sinδ を評価した¹⁵⁾。

Table 3 Physical Properties

		Penetration (1/10mm)	Softening point (°C)	Ductility (cm)
340°C	(10)	47.4	53.7	50
	(15)	47.1	53.8	72
	(20)	48.8	53.0	100
350°C	(10)	45.0	53.7	47
	(15)	51.5	53.2	87
	(20)	50.6	52.6	96
360°C	(10)	51.4	53.0	89
	(15)	53.6	53.4	92
	(20)	50.9	53.0	90
ORG		70.1	47.9	100
AGI		21.5	59.5	6
Pen60		60.0	49.5	73
Type 2		54.0	63.5	100
Type 3		52.0	86.5	100

Table 4 Carbonyl Index(CI) and Composition

		Carbonyl Index (CI)	Composition(%)			
			Small molecule→High molecular			
			Saturates	Aromatics	Resins	Asphaltenes
340°C	(10)	0.37	3.7	56.8	22.1	17.4
	(15)	0.32	3.7	56.3	22.5	17.6
	(20)	0.27	4.2	59.3	20.4	16.2
350°C	(10)	0.32	4.2	56.8	22.3	16.7
	(15)	0.31	4.0	56.6	21.4	18.0
	(20)	0.28	4.0	56.2	22.1	17.7
360°C	(10)	0.24	3.9	56.3	22.4	17.5
	(15)	0.24	4.1	57.6	21.3	17.0
	(20)	0.25	3.7	55.7	22.8	17.7
ORG		0.06	3.4	64.6	17.2	14.7
AGI		0.60	3.8	55.5	26.0	14.8
Pen60		0.51	4.2	57.9	24.2	13.6
Type 2		0.26				
Type 3		0.28				

3. 試験結果

3. 1. 物理的性状

物理的性状の結果を Table 3 に示す。以降、各図表における反応後の試料の凡例は、反応温度に括弧書きで反応時間を付す（例えば、350°C・15 分を 350(15)）。

水熱分解後のアスファルトの針入度は、ORG, Pen60 に及ばないものの、全ての反応条件において劣化に伴い硬化した AGI と比較して大幅に増加し、Type 2 および Type 3 と同程度までの回復効果を確認できた。

水熱分解後のアスファルトの軟化点は、全ての反応条件において AGI と比較して低下し、回復効果を確認できた。なお、各反応条件における改質効果は、反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となった。

水熱分解後のアスファルトの伸度は、全ての反応条件において AGI と比較して大幅に増加し、回復効果を確認できた。一方、Pen60 に用いた再生用添加剤は 73cm となり、AGI から大幅に増加したものの、ストレートアスファルトの規格値（100cm 以上）を満足する結果とはならなかった。

以上から、水熱分解後のアスファルトの物理的性状は、既報研究⁷⁾と異なるアスファルトを劣化させても大幅な回復傾向を示し、特に、針入度および伸度は改質アスファルトに近い性状が得られる可能性を確認した。

3. 2. 化学的性状

CI と、構成成分比率を Table 4 に示す。CI はその値が高いほど酸化度合が高いことを表しており、水熱分解後のアスファルトの CI は、全ての反応条件において AGI と比較して大幅に低下し、Type 2, Type 3 と同程度となった。これは、水熱分解法により、酸化還元反応が起こったために、アスファルトの酸化度合いが減少したものと考えられる。一方、Pen60 の CI は、AGI と大きな差異はない。この結果より、再生用添加剤は、AGI を軟質化させる効果があるが、アスファルトの劣化の原因の一つとされる酸化物の蓄積を減少させる効果がほとんどないことを示している。このことは、現行の繰返し再生を行った場合に酸化生成物が

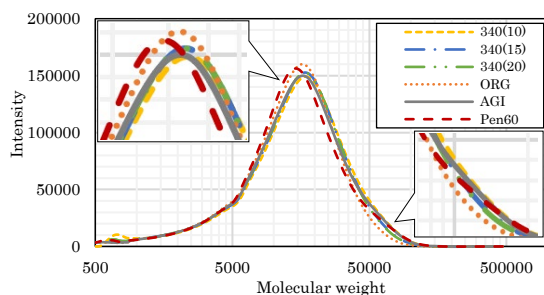


Fig. 3 Molecular Weight Distribution (340°C)

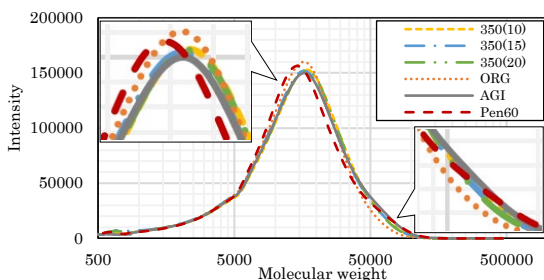


Fig. 4 Molecular Weight Distribution (350°C)

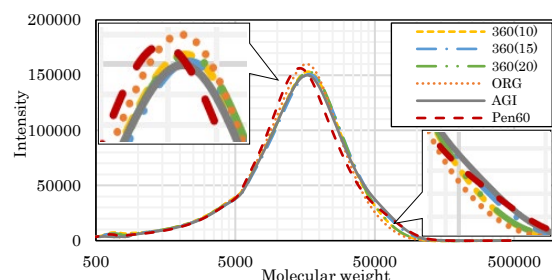
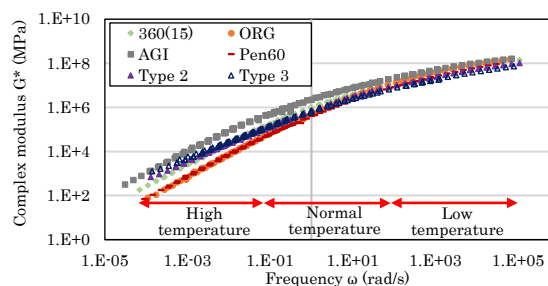
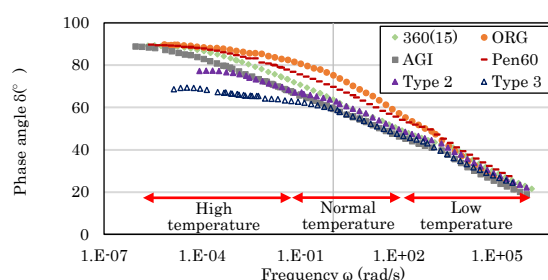
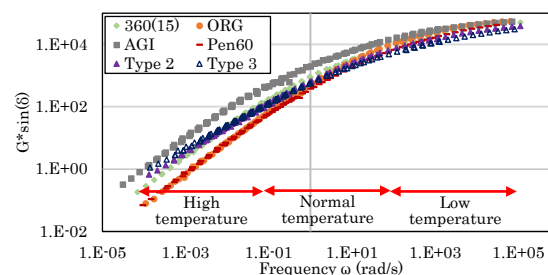
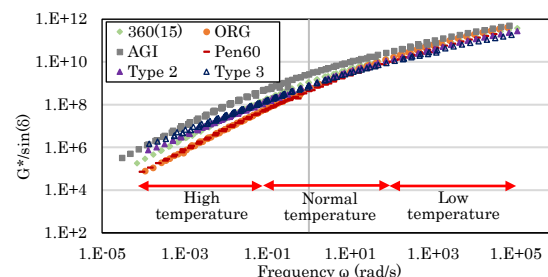


Fig. 5 Molecular Weight Distribution (360°C)

蓄積されていることを示唆している。また、Type 2, Type 3 は、ORG と比較して CI が高いが、これは製造過程においてストレートアスファルトとポリマー剤を加熱混合する際に酸化劣化が生じ¹⁶⁾、CI が増加したものと考えられる。

構成成分比率において、AGI は ORG と比較して、芳香族分が 8.8% 減少し、レジン分が 8.7% 増加した。これは、劣化に伴う酸化物などの高分子成分が増加したことを示している。これに対して、水熱分解後のアスファルトの構成成分比率は、全ての条件において芳香族分が増加し、レジン分が減少する回復傾向を示した。これは、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる。一方、Pen60 の構成成分比率も回復する傾向を示している。これは飽和分、芳香族分を多く含む再生用添加剤を用いているため、AGI の芳香族分を相対的に増加させ、レジン分を減少させているものと考えられる。また、各反応条件において、アスファルテン分の増加が見られる。これは、AGI の水熱分解中に、低分子成分が水に溶解、または気化したため、比率的にアスファルテン分が増加した可能性が考えられる。これより、各反応条件における水熱分解の回復効果は、反応条件が異なってもあまり大きな差異が認められない結果となった。

各反応時間による分子量分布 (MWD) の変化を Fig. 3~5 に示す。まず、AGI は ORG と比較して、ピークが低い。また、45000~100000 の分子量が多く、その範囲における膨らみが認められ、これは劣化により高分子成分が増加したことを示している。これに対し、水熱分解後のアスファルトの分子量分布のほとんどは、AGI と比較してピークが高くなり、45000~100000 の膨らみが減少して回復傾向を示した。これは、水熱分解法の有する溶

Fig. 6 Master Curve of Complex Modulus (G^*)Fig. 7 Master Curve of Phase Angle (δ)Fig. 8 Master Curve of $|G^*| \cdot \sin\delta$ Fig. 9 Master Curve of $|G^*|/\sin\delta$

媒、熱分解、加水分解の相互作用により、高分子成分が低分子成分に分解したためと考えられる。一方、Pen60 の分子量分布は、ピークが高いが ORG と比較して右側にある。また、45000~100000 の膨らみは AGI に近いことを確認した。これは、AGI に再生用添加剤を混合すると、低分子成分が増加する一方で、劣化により蓄積した酸化物などの高分子成分を減少させる効果がないことを示している。

以上から、水熱分解後の化学的性状は、劣化アスファルトに蓄積された酸化物などの高分子成分が低分子化することを示し、現行の再生用添加剤による劣化アスファルトの性状回復技術と比較して優位であることを確認した。

3.3. 動的粘弾性状

時間温度変換則による複素弾性率 (G^*) のマスターカーブを Fig. 6 に、位相角 δ のマスターカーブを Fig. 7 に、 $|G^*| \cdot \sin\delta$ のマスターカーブを Fig. 8 に、 $|G^*|/\sin\delta$ のマスターカーブを Fig. 9 に示す。なお、それぞれの図において、水熱分解後のアスファ

ルトは、各反応条件の中で、最も針入度の回復した 360(15)を代表試料とした。マスターカーブは 20°C を基準として、一つの曲線上とするために、各試験温度による周波数の結果を左右にシフトさせることで作製した。0.1~100rad/sec より低周波数側は、基準となる温度条件 (20°C) より、比較的に高温域 (40°C 以上) の結果から得られた値、高周波数側は、基準となる温度条件より、比較的に低温域 (20°C 未満) の結果から得られた値となっている。そのため、本検討においては、図に示すように低周波数域を高温域 (およそ 40~70°C)、中間周波数域を常温域 (およそ 20~40°C)、高周波数域を低温域 (およそ 0~20°C) として考察を試みた。

Fig. 6 の複素弾性率の結果から、水熱分解後のアスファルト 360(15)の剛性は、全ての温度領域で Type 2, Type 3 と同程度であることを確認した。

Fig. 7 の位相角の結果から、水熱分解後のアスファルト 360(15)の粘弾性状は、全ての温度領域で概ね Pen60 と AGI の間を示している。これより、水熱分解法後のアスファルトは ORG や Pen60 と比較して、弾性的性質の強いアスファルトであることを確認した。

$|G^*| \cdot \sin \delta$ は混合物の疲労ひび割れ抵抗性と関連が深いものとして、Strategic Highway Research Program (SHRP, 米国戦略的高速道路プログラム) で提案している値である¹⁵⁾。規格 (SUPERPAVE) では、PAV による劣化後のアスファルトを対象に、 $|G^*| \cdot \sin \delta$ が大きいほど疲労ひび割れ抵抗性が低く、小さいほど疲労ひび割れ抵抗性が高いとしている¹⁷⁾。Fig. 8 において、まず、AGI は全ての温度領域で $|G^*| \cdot \sin \delta$ が高く、疲労ひび割れ抵抗性が他の試料と比較して低い結果となった。これは劣化により増加した酸化物などの高分子成分が位相角を低下させたことから、延性が低下し、結果として AGI の疲労ひび割れ抵抗性を低下させたものと考えられる。ORG は高温域から常温域途中まで最も高い疲労ひび割れ抵抗性を有しており、低温域になるにつれ AGI と同程度の結果となっている。次に、Pen60 は、高温域から常温域で ORG と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており、低温域では AGI や ORG より疲労ひび割れ抵抗性の高い結果となっている。また、Type 2 および Type 3 は、常温域で ORG と Pen60 と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており、低温域になるほど疲労ひび割れ抵抗性が他の試料と比較してやや高くなる結果となっている。一方、水熱分解後のアスファルト 360(15)は、高温域から常温域で Type 2, Type 3 と同程度の疲労ひび割れ抵抗性を有しており、低温域では Pen60 と同程度の結果であった。

$|G^*|/\sin \delta$ は $|G^*| \cdot \sin \delta$ と同様に、SHRP の規格に用いられ、混合物の耐流動性との関連が深いとされている¹⁵⁾。規格では、 $|G^*|/\sin \delta$ が大きいほど耐流動性が高く、小さいほど耐流動性が低いとしている¹⁸⁾。Fig. 9 において、 $|G^*|/\sin \delta$ は耐流動性に影響する高音域における傾向を確認した。まず、AGI は、全ての温度領域で $|G^*|/\sin \delta$ が高く、耐流動性が他の試料と比較して高い結果となった。これは劣化により増加した酸化物が位相角を低下させ、結果として AGI の耐流動性を向上させたと考えられる。ORG および Pen60 は高温域において耐流動性がほぼ等しく、耐流動性は他の試料と比較して低い結果となっている。また、Type 2 および Type 3 は高温域で ORG と AGI の間の耐流動性を有する結果となっている。一方、水熱分解後のアスファルト 360(15)は、高温域で Type 2, Type 3 と同程度の耐流動性状を有する結果であった。

4. まとめ

本研究では、劣化アスファルトに対する水熱分解の回復効果に関して、物理的性状、化学的性状、動的粘弾性状により各課題の究明を試みた。以下に各見当から得られた知見をとりまとめる。

- ・劣化アスファルトに対して水熱分解を行うことにより、既往の研究と化学的性状が異なるアスファルトにおいても物理的性状が回復することを示し、反応温度 350~360°C・反応時間 15 分程度で各性状とも大幅に回復することを確認した。
- ・劣化アスファルトに対して水熱分解を行うことにより、水熱分解法の有する溶媒、熱分解、加水分解の相互作用により、劣化により蓄積した高分子成分が低分子化し、劣化アスファルトに含有した酸化物が酸化還元により減少することを確認した。一方、現行の劣化したアスファルトの再生利用技術である、再生用添加剤を混合した劣化したアスファルトの再生は、低分子成分を増やすことで劣化したアスファルトのしなやかさを取り戻しているが、劣化により蓄積した酸化物などの高分子成分の分解ができない。したがって、水熱分解後の劣化したアスファルトの利用は、現行の再生利用技術と比較して、劣化と再生の繰返し利用に対して優位である可能性を示唆した。
- ・水熱分解後の劣化したアスファルトは、疲労ひび割れ抵抗性の参考となる $|G^*| \cdot \sin \delta$ の低温域において、ORG より低く、再生用添加剤を用いて回復したアスファルトと同程度の性状回復効果が認められた。また、耐流動性の参考となる $|G^*|/\sin \delta$ の高温域において、ORG より高く、改質アスファルトと同程度の性状回復効果が認められ、再生混合物へ利用できる可能性があることを示唆した。

今後、水熱分解法の実用化を目標とした試験機の改良や試験方法の改善を行う必要がある。また、現状のアスファルト混合物の課題である、劣化と再生を複数回繰返した劣化アスファルトに対する水熱分解法の適用を明らかにする必要があると考えている。

謝辞

なお、本研究をすすめるにあたり懇切なご指導を賜った国立研究開発法人土木研究所の新田弘之氏、川島陽子氏に感謝の意を表する。

References

- 1) Ministry of Land, Infrastructure, “Transport and Tourism, Road statistics annual report 2018,” (2018).
- 2) Japan Asphalt Mixture Association, “Asphalt mixture material statistics annual report 2017,” (2017).
- 3) The Environment Govrenment of Japan, “SDGs Utilization Guide,” (2019).
- 4) Kanou, T., Akiba, S., Kanou, Y., Yuzawa, S., Tayu, F., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **71**, (3), 1_73 (2015).
- 5) Kawakami, A., Kawashima, Y., Nitta, H., Terada, M., Yabu, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **73**, (3), 1_155 (2017).
- 6) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **72**, (3), 1_61 (2016).
- 7) Kanou, Y., Akatsu, K., Akiba, S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **74**, (3), 1_53 (2018).
- 8) Japan Asphalt Association, “ASPHALT 191,” Japan Asphalt Association, Tokyo, (1997), p.1-33.
- 9) Nakajima, S., Deguchi, T., Saitou, A., *Society Rubber Sci. Technol. J.*, **72**, (1), 10 (1999).
- 10) The Japan Society of Mechanical Engineers, “JSME Steam Tables 1999,” Maruzen Co., Tokyo (1999), p. 22, p. 25.
- 11) Sato, N., Daimon, H., Fujie, K., *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*, **13**, (1), 1 (2002).
- 12) Goto, M., *J. Jpn. Soc. Food Eng.*, **19**, (1), 1 (2018).
- 13) Okajima, I., Kawase, N., Shimizu, T., Tamura, K., Kanno, N., Kawajiri, S., Sako, T., *J. Jpn. Institute Energy*, **91**, (10), 998 (2012).
- 14) Kawashima, Y., Nitta, H., Nishizaki, I., Hosou, 51, (6), p.29-33 (2016).
- 15) Japan Asphalt Association, “ASPHALT 190,” Japan Asphalt Association, Tokyo, (1997), p.3-18.
- 16) Uesaka, K., Sugiura, M., Yamanokuchi, H., Maruyama, T., S., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **11**, 155 (2006).
- 17) Maehara, H., Takahashi, O., Akutagawa, N., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **12**, 73 (2007).
- 18) Nitta, H., Nishizaki, I., Konagai, A., Ito, M., *J. Jpn. Soc. Civil Eng.*, **10**, 233 (2005).

現地ニーズに則した石油随伴水処理技術と 油性廃棄物の減量化処理技術の開発

こじま けいすけ
(清水建設(株) 技術研究所) ○小島 啓輔

1. はじめに

産油国の石油産業由来の大きな環境問題には、原油生産に伴う石油随伴水（Produced Water ; PW）と、油井及び製油過程で発生する油性廃棄物の2つが挙げられる。

オマーンにおいては、原油1に対してPWが8～10と膨大であるため、製油所等の工業廃水処理のような既存の施設の適用は困難である。つまり一般的な工場廃水の処理技術よりも格段に簡易で低コストの処理技術が必要とされている。また中東諸国ではその過酷な気象条件から、熱や埃に弱い精密機器等の使用が制限される。さらに、プラントの運転管理を行うのは近隣諸国からの外国人労働者（ワーカー）であるため、その作業能力にも制約が生じている。これらの状況を踏まえ、現地のニーズとして「高度な技術を用いた複雑な装置」よりも「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」が求められている。このようなオマーン側のニーズを背景に、我々はPWの処理技術について検討を行い、「簡易で高効率な処理システム」を開発し、その有効性を示してきた¹⁾。さらにPWを高度処理し灌漑利用することで、水不足問題の解決に貢献できることを示してきた²⁾。しかしながら、汎用性のあるシステムであるためには、様々な水質のPWに対応できることが求められている。本報では、石油増進回収技術が適用された「ポリマーを含有する石油随伴水（Polymer Flood Produced Water ; PFPW）」に対する処理の事例を示すとともに、PWの高度処理の際に発生するRO装置からの濃縮水の有効利用についても検討を行った。

一方、原油貯蔵タンクのスラッジや油田掘削時に排出される油系掘削泥水等を代表とする油性廃棄物の発生量は増加傾向にある。これらの処理については、これまでに熱脱着処理や生物浄化による処理を行って来ているが、技術的な制約から十分な量の処理が行えず、未処理の油性廃棄物が大量に蓄積しているのが現状である。ここでは、油性廃棄物の確実な処理が可能な方法として過熱水蒸気を用いた炭化処理技術の適用に関して紹介する。

2. ポリマーを含有する石油随伴水の処理³⁾

オマーンにおいて、ケミカル圧入法、特に増粘剤であるポリマーを溶解させた随伴水の再注入法が適用され始めたことにより、生産されるPWの水質に変化が出て来ている。このポリマーを含有する石油随伴水(PFPW)は、随伴水中の油滴のエマルジョン安定性が進んでいることが報告されている。また、PFPWの粘度が高いことが処理の妨げとなっており、従来の処理方法での対応が困難となっている。ポリマーが混入していないPWでは、ポリ塩化アルミニ

ウム（Aluminum polychloride ; PAC）による凝集処理が有効であったが、PFPWにおいてはPACよりも硫酸バンド（aluminum sulfate ; AS）が効果的であった。図1はPFPWに対して、PACとASによる凝集比較を行った様子を示したものである。この図から解るようにポリマーがPWに混入することにより、PACの効果が低減している。AS及びPACの凝集効果に影響を与えると考えられる要因を「増粘剤」「油分」「アルカリ度（＝無機炭酸）」と推定し、これらをパラメータとして凝集試験を行った結果、ポリマーと無機炭酸が共存していた場合にのみPACよりもASの凝集効果が高いことが示された。これは、同じアルミニウム濃度を添加した場合に、ASの方がPACより多くの無機炭酸を消費することに起因する。その結果、液中に多くのH⁺が存在し、ポリマーの解離基間静電反発エネルギーを抑制したことでPFPWの粘性を低下させ、少量での凝集効果が発揮していると考えられる。

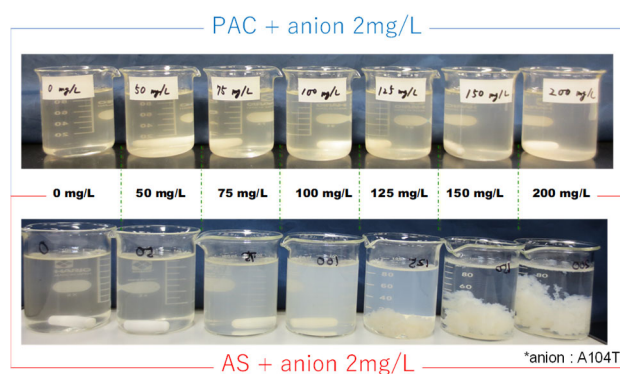


図1 PFPWにおけるPACおよびASの凝集効果の比較

これらの知見を元に、パイロットプラントによるPFPWの処理試験を行った。図2は、我々がこれまでの技術開発の結果提案してきた「簡易で高効率な処理システム」の基本フローである。なお、今回対象としたPFPWは、実サイトのトラブルによりCorrugated Plate Interceptor (CPI) を通っていないPFPWであったために非常に油分濃度が高く、本パイロットプラントの設計スペックをオーバーしていた。通常、凝集浮上処理で未除去の油分は、次段階のアンスラサイト濾過処理により除去することは可能であるが、濾過処理への負担を軽減するため、二次凝集処理を行う仕様に変更し、一連の処理フローを原水(RW) ⇒ 凝集浮上分離処理(NF) ⇒ 二次凝集処理(2F) ⇒ アンスラサイト濾過処理(AF) ⇒ 活性炭吸着処理(AC)とした。試験結果を図3に示す。原水中の油分は、凝集浮上分離処理および二次凝集処理によりほぼ全て除去された。また粘度成分である

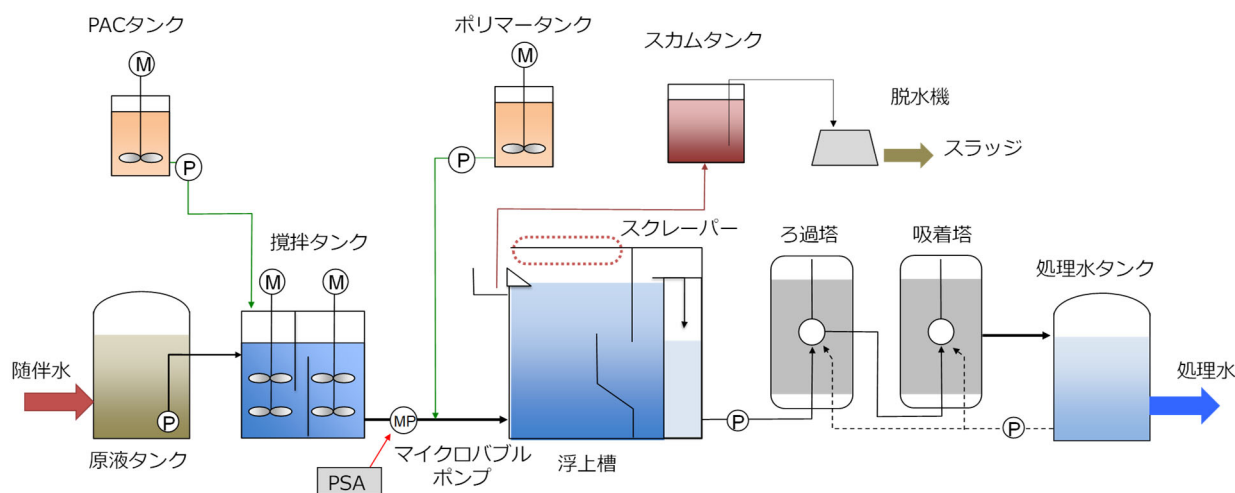


図2 パイロットプラントの基本処理フロー

ポリマーがこの最初の凝集処理により除去され 1 cP まで低下している。CPI を通っていない未処理 PFPW のため、溶解性 COD 成分が高かったと推測され、最初の凝集浮上分離処理および濾過処理では 40%だけが除去され、残りの溶解性 COD 成分は活性炭吸着処理により除去された。このように、凝集剤として AS を適用し、また二段階の凝集処理を実施することによって良好な処理がされていることが示された。したがって、PW にポリマーが含まれていたとしても、基本フローを大幅に変更することなく、「簡易で高効率な処理システム」を維持することができ、汎用性のあるシステムであることを示した。

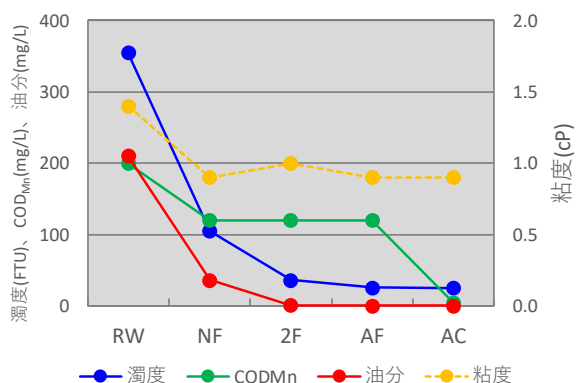


図3 PFPW のパイロットプラントを用いた処理工程における各水質項目の推移

3. 濃縮水の有効利用に関する検討⁴⁾

PW を RO 膜を用いて高度処理することで、処理水を灌漑利用など様々な用途に利用することが可能となる。経済的・技術的な観点から RO 膜を用いて高度処理するためには、できる限り塩濃度が低い PW がよいと考えられる。オマーンにおける PW の塩濃度は地域によって異なり、0.42~23.4%と大きな幅を示す。したがって、PW を RO 膜で処理することによって、少なくとも約 1%以上の塩を含む濃縮水が発生する。ここでは、濃縮水が有する塩を利用した塩析について検討した。

図4は、A 重油を含む模擬 PW に塩化ナトリウム

(NaCl)を加え、塩濃度を変更したものである。この図より NaCl を添加しなかった模擬 PW は、油分がエマルジョン状になっているため白濁している。一方、NaCl 添加後は塩析が生じ、視覚的にも明らかに塩濃度の増加に伴い白濁具合が減少しており、液面に油分が浮上しているのを確認できた。液面に浮上した油分は回収除去できるものとし、液中に残る油分濃度から油分回収率を計算すると、塩濃度が増加するに伴い液中の残存油分濃度が減少し、油分回収除去率が増加した。油分回収除去率はある一定値に漸近する傾向がみられ、本実験の場合、塩濃度が 4%で回収除去率が 91.9%であり、塩濃度が 4%以上で 90.1~95.6%の回収除去率を示した。この傾向は、初期油分濃度が異なっても確認することができた。すなわち、処理対象の PW よりも高い塩濃度を示す濃縮水を PW に混合することで、塩析により油分を回収除去でき、凝集処理の対象油分濃度を低減することが可能であることが示された。

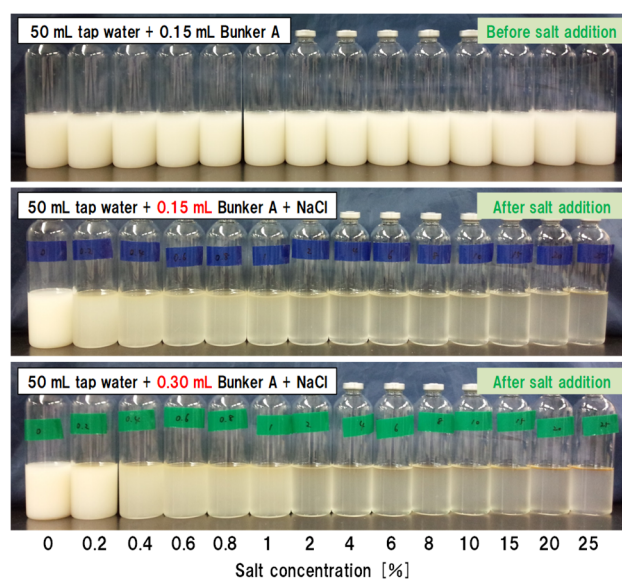


図4 塩濃度の違いによる模擬 PW の懸濁状況の違い (上:A 重油 0.15 mL 添加+塩の添加無し、中:A 重油 0.15 mL 添加+塩の添加有り、下:A 重油 0.30 mL 添加+塩の添加有り)

塩析により油分が分離し、凝集処理前に油分除去できることが示された一方で、塩濃度が上昇したことによる、凝集処理への影響が懸念されるため、塩濃度を1~20%とした場合の模擬PWに対するPACの必要添加濃度を検証した。図5は一例として、塩濃度0%と1%の模擬PWに対する凝集処理結果である。塩を添加していない系では、PACを30 mg/Lとなるように添加することによって油分濃度が未検出になった。一方、塩を添加した系ではPACを10 mg/Lとなるように添加することによって良好な凝集処理が確認され、油分濃度は未検出となった。濁度については、塩を添加していない系ではPACの添加濃度を50 mg/Lとしても8.8 FTUであったが、塩を添加した系では、PACを20 mg/Lとなるように添加すると0.03~0.86 FTUと大幅な減少傾向が見られた。油分と同様、少ないPAC添加量で良好な凝集処理が得られているのが示された。全有機炭素(TOC)については、塩を添加していない系でPAC添加濃度を50 mg/Lにしたときに最小値10 mg/Lを示した。一方、塩を添加した系では、PAC添加濃度が20 mg/Lの時点で7.8~10 mg/Lの範囲を示し、良好な凝集処理が得られることが示された。以上より、塩としてNaCl濃度が高くなったとしても、PACによる凝集処理には悪影響を及ぼさないことが示された。したがって、濃縮水をPWと混合することで、塩析により凝集処理対象の油分濃度を低下させることができ、さらに凝集処理に必要なPACの添加量をも低減させることが可能であると考えられた。この結果は、NaCl以外の塩についても同様の結果が得られている。

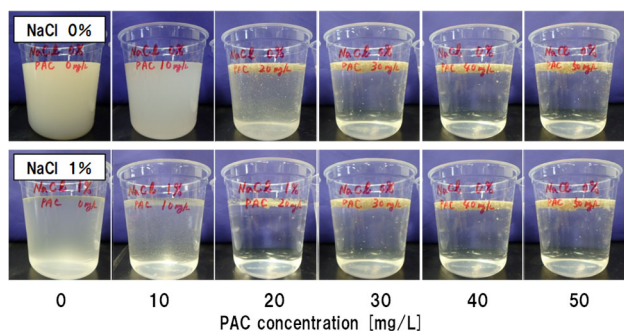


図5 塩濃度0%と1%の模擬PWに対するPACの凝集処理結果

4. 過熱水蒸気を用いた炭化処理^{5),6)}

図6は、炭化処理装置の概念図である。処理開始時は、補助燃料として灯油を用い、加熱を行った。過熱水蒸気は、水道水を排気ダクト内に供給して作成し、3 mL/minで加熱処理部に導入させた。加熱により油性廃棄物から発生したガスおよび水蒸気はオイルコンデンサーで冷却し、油分と水を回収した。一方、残留したオフガスは、加熱用燃焼室に導入し燃焼に利用した。燃焼ブロウ風量と補助燃料燃焼とオフガス燃焼の切り替えは、制御回路で自動運転とした。排気ダクトには、排ガス中に存在すると考え

られる亜硫酸ガスを除去するため乾式脱硫装置を設置した。加熱の制御は、加熱用燃焼室、加熱処理部、試料ボックス内を温度モニタリングし自動制御とした。試料ボックスの温度が所定の温度になったときに、加熱を停止した。過熱水蒸気とは、操作圧力下で沸騰した水蒸気(常圧下では100℃の水蒸気)をさらに加熱して沸点以上の温度とした無色透明の気体のことである。この過熱水蒸気は、空気を介さずに熱を対象物に直接与えられるため概ね無酸素で加熱が可能である。空気加熱が対流伝熱のみであるのに対して、過熱水蒸気は凝縮伝熱、対流伝熱、輻射伝熱といった複合の伝熱特性により非常に高い熱エネルギーを有しているため、空気加熱よりも熱効率が優れているといった特性を示す。以上より、過熱水蒸気を炭化処理に併用することで、効率的に多量の熱を与えることが可能となり、これまで炭化処理に適さなかった湿潤な廃棄物に対しても処理が可能となると考えられる。過熱水蒸気の利用は配管の汚れや閉塞を防止する効果もあるため、効率的な油資源の回収という観点でも有効である。

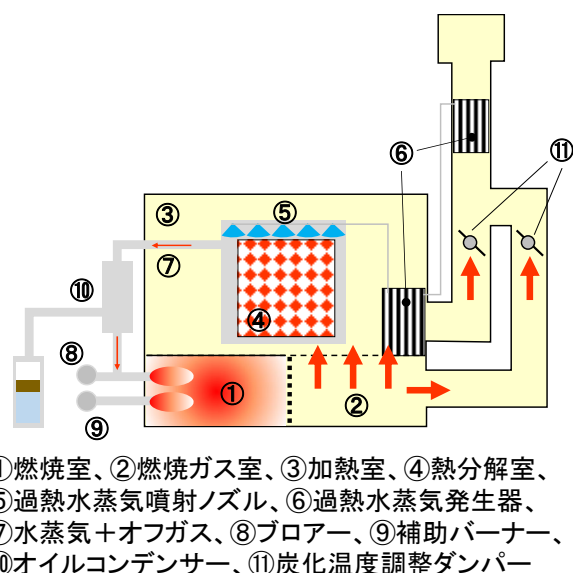


図6 炭化処理装置の概要

図7は、油田サイトにある油性廃棄物処理場のオイルピットに堆積しているオイルスラッジ32 kgを炭化処理した結果である。オイルスラッジの油分濃度として全石油系炭化水素(Total Petroleum Hydrocarbon; TPH)で881,000 mg/kg-dryであったものが、炭化処理によって6 mg/kg-dryまで減少させることができ、ほぼ100%の油分除去を達成している。この時、油分の回収率は52.2%であった。強熱減量は、94.7%から42.3%へと減少している。炭化処理後の残渣に残存している強熱減量は、炭化処理によって炭となった成分である。最終的に、残渣は1.6 kgとなり、95.0%の減量となった。なお、他の油性廃棄物に対して実施した炭化処理でも同様の結果が得られている。

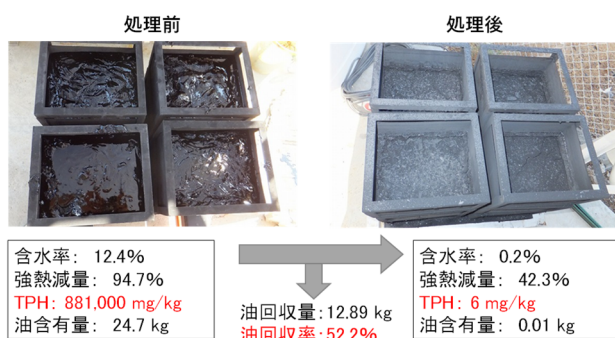


図 7 オイルピットに堆積しているオイルスラッジの炭化処理前後の状況

図 8 は、原油貯蔵タンクスラッジの油田サイト内での処理フローの一例である。オイルタンクスラッジを集積するためのコンクリート製ピット(オイルピット)を設置しており、オイルスラッジから浮上してくる油を回収している。浮上油回収後に堆積しているオイルスラッジは、乾燥後にミックスピットで周辺の砂と混合され見かけ上の油分濃度を減少させ、砂混合スラッジとして再度乾燥させる。最終的に砂混合スラッジは汚染土壌集積場に油汚染土壌として移されている。この処理フローと、炭化処理の結果を考えると、浮上油回収後に堆積しているオイルスラッジに対して炭化処理を実施することで、確実な油分除去と廃棄物の減量化が可能であり、且つ後段の処理工程を省略することができるという利点が生まる。

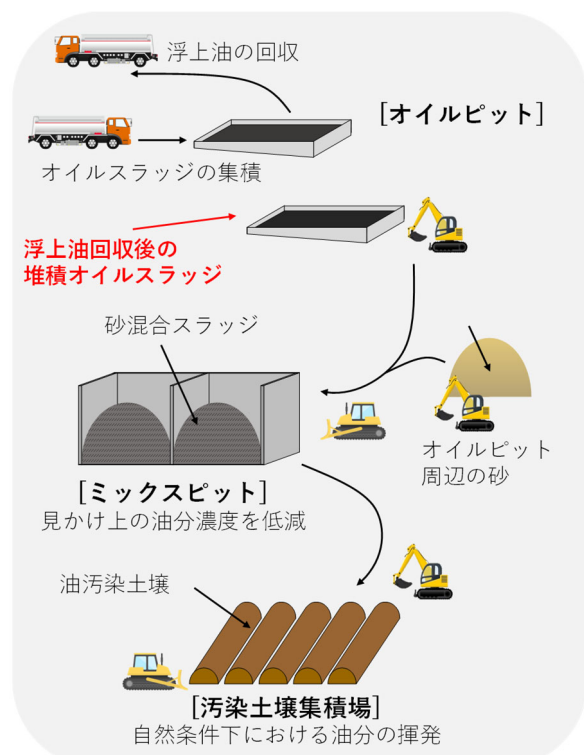


図 8 原油貯蔵タンクスラッジの油田サイト内処理フロー

本炭化処理装置は、試料室に油性廃棄物をいれて、

稼働スイッチを押すだけという取り扱いが非常に容易のものとなっている。油性廃棄物の減量化処理においても「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」を提案することができた。

5. まとめ

これまでの蓄積してきた技術開発成果をもとに、新たに生じる課題に対しても、既存のシステムを基本とした処理方法を提案することで、現地ニーズである「簡易でかつ汎用性と効率の高い処理システム」を提供することが可能であることを示した。

我々は、処理技術の開発と並行し「石油随伴水処理水を利用した栽培産業の可能性検討」も行っている。これは、PWの処理水を水資源としてとらえ、水不足の解消と同時に新規産業の創出を狙ったものである。現在、栽培産業（灌漑/藻類培養技術）と、PW処理技術、油性廃棄物処理技術を組み合わせることにより、油田サイトのような隔離されたインフラ設備の不十分な地域でも独立した事業性を確立できる「グリーンファーム構想」(図9)の提案活動を実施している。

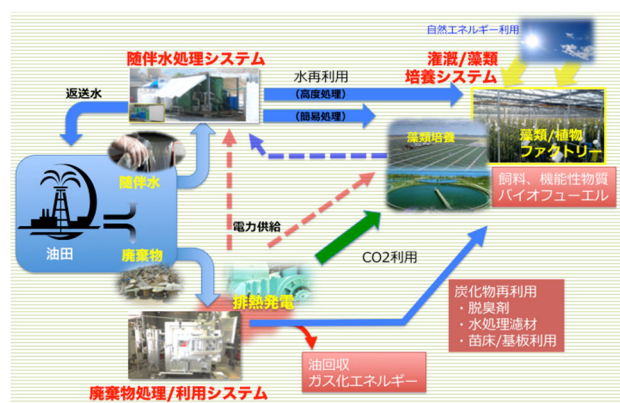


図 9 グリーンファーム構想の概要

謝辞

本研究の一部は、(一財)JCCP 国際石油・ガス協力機関が実施した産油国石油産業基盤整備事業「油田随伴水の処理とその利用に関する技術開発（オマーン）フェーズⅡ」、「製油所廃棄物の処理に関する共同事業（オマーン）」の一環として実施された。

参考文献

- 1) Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **56** (6), 406 (2013).
- 2) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *JSCE(G)*, **71** (2), 62 (2015).
- 3) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **57** (6), 276 (2014).
- 4) Kojima, K., Tasaki, M., Okamura, K., Sueyoshi, M. N., *JSCE(G)*, **73** (7), 429 (2017).
- 5) Kojima, K., Okamura, K., Tasaki, M., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *JSCE(G)*, **73** (3), 121 (2017).
- 6) Kojima, K., Okamura, K., Tasaki, M., Sueyoshi, M. N., Al-Maamari, R. S., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, *Accept* (2021).

General presentations Room-C

C08-C11

Chair: Kazuyuki Komori (Cosmo Oil Co., Ltd.)

Tue. May 25, 2021 4:15 PM - 5:15 PM Room-C (online-c)

[C08] Selection system of removal chemical by HSP for fouling derived from heavy oil

○Tomokazu Sekine¹, Manabu Sakurai¹ (1. EBARA Industrial Cleaning Co., Ltd.)

4:15 PM - 4:30 PM

[C09] A review on oil price, break-even cost, oil production, and remained recoverable reserves in the 21st century

○Masaru Ihara¹ (1. JOGMEC Administration & Training Dept.)

4:30 PM - 4:45 PM

[C10] Creating a system for new business creation -Utilizing the technological assets in major energy companies-

○Yasuaki Iwata¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

4:45 PM - 5:00 PM

[C11] Business portfolio transition strategy

○Tomoya Kurihara¹ (1. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

5:00 PM - 5:15 PM

HSP を使用した重質油汚れ除去薬剤の選定システム

（荏原工業洗浄） ○^{せきね}関根 ^{ともかず}智一・^{さくらい}桜井 ^{まなぶ}学

1. 緒言

HSP（Hansen Solubility Parameter）は、ハンセン溶解度パラメータと言われ、3成分（分散項 D、極性項 P、水素結合項 H）の値から、溶媒と溶質の親和性を評価できる¹⁾。ここでは、実際の重質油を汚れの指標として HSP を求め、またその除去薬剤の HSP との相関から、最適な除去薬剤の選定方法を紹介する。

2. HSP を導くまでの手順

HSP の計算方法は様々あるが、ここではハンセン溶解球法を紹介する。本法は化学構造が不明な物質の HSP を算出するのに使われる。ここで使用する重質油の1つ SDA は、溶剤脱れき（Solvent De-Asphalting）と呼ばれ、減圧残油（VR：Vacuum Residue）をペンタンなどの溶剤を使って、軽質留分（DAO：De-Asphalted Oil）と残渣油である SDA ピッチに分解するもの²⁾であり、SDA ピッチはその残渣、つまり原油の最終残渣物である。（常温で黒色光沢をもつ固体）

3. 試験内容

（1）溶解試験用溶剤の選定

本法の目的は、除去対象物のハンセン溶解球の中心座標と大きさ（半径）を決定することである。使用する溶剤の一部を紹介すると、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等が挙げられる。

（2）除去対象物（汚れ）の HSP 計算

上記溶解試験で 1(溶解)および 0(未溶解)の結果が複数得られれば、除去対象物（汚れ）の HSP 計算が可能である。専用ソフト「HSPiP」に試験で使った溶剤の欄に、1 または 0 の全結果を入力すれば、ハンセン溶解球の座標（球の中心）および半径が得られる。表 1 にその結果を示す。

表 1 重質油（汚れ指標）の HSP

重質油	分散 D	極性 P	水素結合 H	R ₀
VR	19.1	3.40	4.96	2.00
SDA ピッチ	18.7	3.75	2.81	3.00

表 1 の R₀ は、ハンセン溶解球の半径を表し、相互作用半径と呼ばれている。

（3）汚れ除去薬剤の選定

汚れ除去に有機溶剤が使用できれば検討はここまでであるが、当社は最も好適な薬剤を「非危険物」に選定した。これは消防への届出や指定数量管理などが不要であり、工程上のメリットが大きいためである。

（4）汚れ除去薬剤の HSP の計算

次に汚れ除去薬剤の HSP 計算を行う。別途選定した溶剤を使用し、3(1)項と同様に溶解試験を行う。ここでは液体と液体の混和を観ることになる。判定としては、混合液が均一になれば 1、層分離や乳化が起こった場合は 0 とする。そして同様に除去薬剤のハンセン溶解球の中心と半径を同様に取得する。表 2 にその結果を示す。

表 2 汚れ除去薬剤の HSP（一例）

汚れ除去薬剤	分散 D	極性 P	水素結合 H	R ₀
EBAFOSE-9500	18.2	2.30	4.96	2.60
EBAFOSE-9900E	11.9	4.29	10.0	15.6

4. 重質油汚れの溶解性判定

本項が汚れ除去薬剤の選定に必要な不可欠なものとなる。まず、重質油汚れの HSP と除去薬剤の HSP の距離 Ra を次式により計算する。

$$Ra = [4(D_1 - D_2)^2 + (P_1 - P_2)^2 + (H_1 - H_2)^2]^{1/2}$$
 式 1

ここで、D₁ は汚れの D 値、D₂ は薬剤の D 値をそれぞれ示し、P、H についても同様である。

次に、汚れと除去薬剤両者の相対エネルギー差である RED（Relative Energy Difference）を次式により求める。 RED = Ra/R₀ 式 2

ここで、Ra は式 1 における計算値、R₀ は薬剤の相互作用半径を示す。RED の値が 1 以下であれば溶解可能と判定し、1 を超える場合は溶解不可と判定する。HSP の考え方は両者の差が小さいほど溶解するという理論に基づいているため、RED が 0 に近いほど溶解性も大きくなることになる。

5. 結果と考察

表 1、表 2 の値を式 1 および式 2 を用いて RED を算出した。その結果を表 3 に示す。表 3 の RED の結果から、SDA ピッチは-9900E が溶解可能と判定された。溶解可否結果は数値に一致した。

表 3 重質油（汚れ指標）と除去薬剤の RED

重質油	除去薬剤	Ra	R ₀	RED
SDA ピッチ	EBAFOSE-9500	2.78	2.60	1.07
	EBAFOSE-9900E	15.4	15.6	0.99

その後の評価でも、RED が小さいほど汚れの最大溶解濃度も高くなる確認ができた。理論通りの結果であり、本目的に HSP 法は好適であった。

引用文献

- 1) 豊増孝之, The TRC News, 201810-01
- 2) 田中鉄也, 三菱重工技報, 48, (3), 34 (2011)

C09 21 世紀に入ってからのお価、採算コスト、産油量、残存可採埋蔵量を考える

A review on oil price, break-even cost, oil production, and remained recoverable reserves in the 21st century

（石油天然ガス・金属鉱物資源機構）○伊原 賢（いはら まさる）

90 年代は 20 ドル/バレル前後と安定推移していた油価は、2003 年に入ると 30 ドル/バレル近辺から上向きに変化を見せ始めた。21 世紀に入ってから油価が上がったことによって、大水深からの油や重質油ほかの中東以外でも採れるようになった。人類が利用可能な化石燃料のうち、天然ガスと石油における「資源量の革命」ともいえる、米国発のシェール革命も含まれる。

2010 年から 2014 年の半ばにかけて、油価は 100 ドル/バレル近辺で推移した。2014 年の半ばから、その半分ほどに下落したが、中東原油の採算コストは 10～20 ドル/バレルが主体である。

その中で、200 万 BPD ともいわれる世界的な供給過剰が指摘されるようになってきた。シェイク（首長）とシェールの対決とも言われ、湾岸諸国が減産をしない立場に立つても（石油輸出機構 OPEC の生産上限維持）、供給過剰の主要因であるシェールオイルが伸び続けることが、2014 年下期からの油価下落要因となったのである。

採算コストが安い湾岸諸国であるが、市場シェアは当然失いたくない。油価の下落にどこまで耐えられるのかを、サウジアラビア、イラク、イラン、アラブ首長国連邦（UAE）、クウェートは生産調整により考えた。

エネルギー経済から見れば、彼らの生産調整により、需要曲線と交差する均衡価格は高くなり、国際石油市場には超過利潤（正常な水準を上回る受け取り）が生まれる。多くの産油国経済にとって、この超過利潤の利用と配分が国家運営を成り立たせている。

しかし、2014 年半ばより下落した原油価格は産油国のほとんどで政府予算の均衡点を大幅に下回った。特に大水深や重質油開発が主力のナイジェリアやベネズエラといった原油輸出歳入に大きく依存する国は、国家債務が増大し、世界銀行等に緊急融資を要請した。中東諸国の傷口はそこまで大きくない。石油供給問題を考えるうえでは、産油国グループ、とりわけ OPEC グループが保有している余剰産油

能力が非常に重要だ。国際エネルギー機関 IEA によれば、OPEC 全体で約 320 万 BPD の余剰能力があり、サウジアラビアは最低 150 万 BPD の余剰生産能力維持を公約し、実際の増強も進展している。国際石油市場には、常に需要を上回る生産能力、すなわち余剰生産能力が存在し続けてきた。

ところが、OPEC は 2014 年 11 月、大幅な供給余剰の中で減産を見送る決定を行った。サウジアラビアは原油需給を調整するスイングプロデューサーの役割を放棄した。サウジアラビアは市場シェア確保を優先し、価格崩壊を容認し、高採算コストとされた非 OPEC、特にシェールオイルを市場から駆逐することを狙ったと理解されている。生産余力の確保に巨額の投資を行うサウジアラビアは、「原油価格の安定」を望む消費国にとっても貴重かつ希少な存在といえる。ただし、原油安が投資に及ぼす影響、シェールオイルの生産動向など、その後の展開を予想するうえで不透明な要素があった。

一般的に原油価格が上昇すると、原油の可採埋蔵量は増加する。その変化は、原油供給量の増減に影響を及ぼす。例えば供給過多が続くと、油価や可採埋蔵量に下向きの圧力を加える。余剰生産能力を誰が、どう管理するのが、国際石油市場における超過利潤の維持と確保にとって重要な役割を果たしてきた。その担い手は、1970 年代終わりより石油メジャー、サウジアラビア、OPEC プラス（含むロシア）と変遷している。

21 世紀に入ってから、残存可採埋蔵量や産油量は徐々ながら共に増加基調（1 兆～1.7 兆バレル、年 260 億～350 億バレル）にあり、石油の寿命（残存可採埋蔵量/年供給量）は、あと 40 年～50 年といった状況が少なくとも過去 30 年ほどは続いている。

今から 20 数年前、中東の巨大油田で油層管理の仕事をしていた際、毎月、油層毎の残存可採埋蔵量の計算・調整に産油国の意向を受け、細心の注意を払っていたことが思い出される。

了

新事業創出のための仕組みづくり
～エネルギー大手企業の技術資産の活用～

(出光興産株式会社) ○岩田恭彰

1. 目的と背景

本研究の目的は、出光興産はじめ、石油元売企業において新事業を継続的に創出する仕組みを提言することにある。

1990 年代半ば以降、国内の石油需要は減少基調で推移している。今後も人口減少に加え、EV・FCV の普及、エネルギーの多角化などから需要は減少していくと考えられ、国内の石油元売企業を取り巻く事業環境は厳しい。こうした中で、事業戦略を見直し変革することが求められている。元売企業の多くは歴史があり多くの資産を抱えており、そうした企業こそ新事業を創出しなければいけない。

新事業創出に関する先行研究は数多いものの、エネルギー企業の環境を想定しているものはない。そこで本研究では、エネルギー企業において技術資産を活用して新事業を創出するための仕組みについて分析する。特有の課題と成功の仕組みについて考察することで、エネルギー企業以外にも示唆を与えたい。

2. ケース分析による新事業創出プロセスの解明

エネルギー企業が新事業を継続的に創出できる仕組みを提言するために、これまで事業化に成功したケースを分析する。

分析するケースについては、国内燃料油以外の領域で事業化されたものであり、かつ技術資産が活用されているケースの中から選択する。事業化したケースは、インタビューを中心として資料や文献からの情報も参考にする。具体的には有機 EL 材料や液晶材料の電子材料事業、アグリバイオ事業、そしてソーラー事業である。これらはどのような経緯で事業化まで至ったのか。プロセスをつぶさに観察することで、共通するメカニズムを解明したい。言い換えれば、それは無意識のうちに再現される強みともいえる。

3. 技術資産マッピングによる整理と仕組み化

事業化したケースを調べた結果、技術資産を図のようにまとめた。横軸を技術資産の保有者、縦軸を知識のタイプとしてマッピングを作成した。技術の保有者だけではなく、知識タイプの傾向を把握することで、活用方法とその効果がより明確になる。

重要かつ利用している技術資産は第 3 象限に多く、新事業創出プロセスにおいて個人の暗黙知がよく活用されていることが分かった。次に、重要だが利用できていない技術資産は第 4 象限に多いことが分かる。つまり、新事業創出プロセスにおいて、組織がもつ暗黙知を十分に活用できていなかった。自主性を重んじ、チャレンジすることを推奨して失敗を許容する文

化はあったようだが、顧客志向で技術の見極めを早期に行うことはできていなかった。

一方、マスダール・シティの事例から、明確なビジョンを打ち立て、それをメンバーが共有することの重要性と、バックキャストとフォアキャストの融合が重要であることが分かった。

そこで新事業を創出する際においても、まずは長期の目標やありたい姿を明確にする事が必要である。バックキャストイングして組織的に研究開発・事業開発を進める事は図の第 4 象限(組織が持つ暗黙知)を積極的に活用することにつながる。バックキャストイングに加え、研究者や技術者に裁量を与えて彼らにフォアキャストイングで進めてもらうことも必要である。これは図の第 3 象限(個人の暗黙知)の活用につながる。

4. 結論

技術資産に光を当てて新事業を継続的に創出する仕組みを明らかにすることを目的とした。エネルギー企業の新事業創出に成功した事例について分析を行い、以下の成果を得た。

- ① 出光興産が有する技術資産マッピングを整理し、活用する方法を明らかにした。
- ② 技術資産マッピングの偏りを活かし、新事業創出の仕組みを提案した。

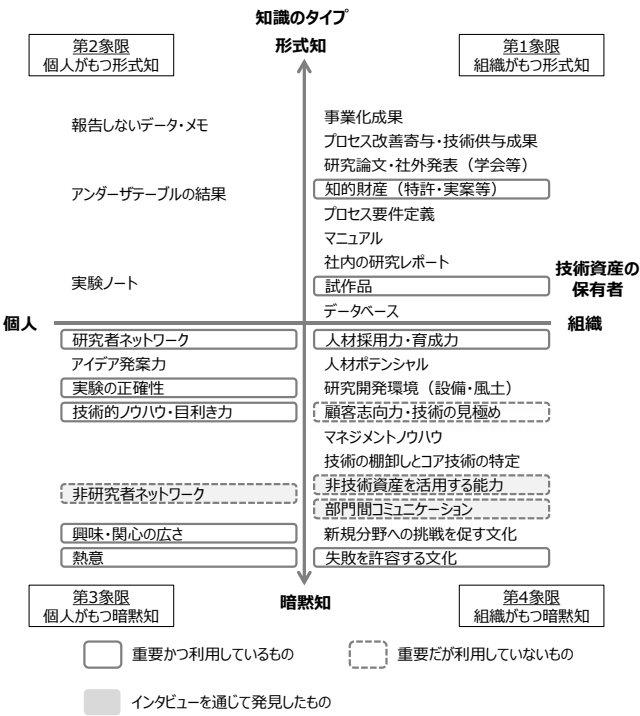


図. 保有者と知識のタイプによる技術資産マッピング

事業ポートフォリオ転換の移行期戦略

（出光興産）^{くりはら} 栗原 知哉

1. はじめに（研究目的と背景）

筆者が所属している出光興産は、石油製品販売に売上を多くを依存している。一方で、地球環境問題に端を発す脱化石燃料の大きな流れ、また、主な生業である国内石油製品需要の減少に直面している。このような状況下で出光興産は、どの様に対処をしていく必要があるのだろうか。

筆者は長年石油製品販売に携わり、系列特約販売店との卸価格折衝、競争力強化の活動に取り組んできた。そこには、同様に需要減少とマージン低下に苦しむ特約販売店との軋轢もあったが、歯を食いしばり取り組んできた。その背景には、「石油製品販売で生まれるキャッシュが新たな事業への投資財源となり、事業ポートフォリオ転換ができる」と思っていたからである。

しかしながら、必ずしもすべての企業がポートフォリオ転換を達成できているわけではない。むしろ上手く行っていない事例の方が多い。では、ポートフォリオ転換に成功している企業は、なぜそれができているのであろうか。

本論文では、出光興産は、ポートフォリオ転換の「移行期」の状態にあり、この「移行期の事業ポートフォリオの転換には、何が必要であるか」を論じていく。

2. 分析・調査方法

本論文においては、エネルギーのようにビジネスサイクルが長い企業で事業ポートフォリオを転換してきた世界的企業であるシーメンス、ロイヤル・ダッチ・シェル、出光興産と同様に創業者が作った特徴的な企業理念を大切に守り続けてきたオムロンと出光興産を事例として比較・分析を試みた。調査は、書籍や各社発行資料、あるいは、インタビューを行い、各社がどのように事業ポートフォリオを転換するに至ったかの要因を特定した。また、特に実際にその企業で働く社員の生の声をインタビューという形で受け止め、書籍での調査だけでなく、分析に厚みを持たせることができた。その上で、共通項を整理し、事業ポートフォリオを転換に行き詰っている企業や出光興産への示唆を得た。

3. 結論

（1）導き出される示唆

シーメンスやロイヤル・ダッチ・シェルは、30～50年の超長期の未来予測やシナリオを基に新たな事業を展開し、事業ポートフォリオを移行することに成功をしてきた。オムロンは、SINIC理論と言われる創業者が唱えた超長期の未来予測を前提に新たな事業開発と、社会課題解決に繋がる事業しかやらない

という大義を判断軸とする企業理念として持つことで、世の中に必要とされる企業として事業ポートフォリオの転換を図ってきた。

（2）移行期に必要なこと

筆者が所属する出光興産を含めた「事業ポートフォリオの移行期戦略」を必要とする企業に対する示唆と提案を述べたい。

移行期を乗り越え事業ポートフォリオ転換をしてきた企業は、何らかの方法で超長期の将来を予測することやシナリオを描くことによって未来の社会を展望している。作成には、経営陣も主体的に参加する。その未来社会の予測は、1枚の「絵」にするなど、社員とも共通認識とすることが重要である。それにより既存事業の規模がいかに大きくとも抵抗勢力を最小限とし、漸進的なポートフォリオ転換に動き出すことができる。その蓄積が、事業ポートフォリオ転換の実現である。

その上で、自らの強みや技術資産を棚卸し、未来に答えられる技術は何か、自社で実現が可能か、実現するためには何が必要かをバックキャスティングするのである。その結果に基づき、新たな技術開発やM&A、事業買収・売却などを含む移行期戦略が展開される。

取り上げた3社から得られる示唆から出光興産にとって重要なことは、以下の通りである。

第1は、超長期の未来社会予測を行い、バックキャスティングで戦略を立て、企業理念や判断軸で優先順位をつけながら実行に移すことである。第2は、そのための未来社会の予測を作成しうる機能を確立することである。第3に曖昧になりつつある企業理念や判断軸を確立することである。

その結果、出光興産は、移行期を乗り越えてゆく環境貢献企業となれるはずである。（図1）

以上

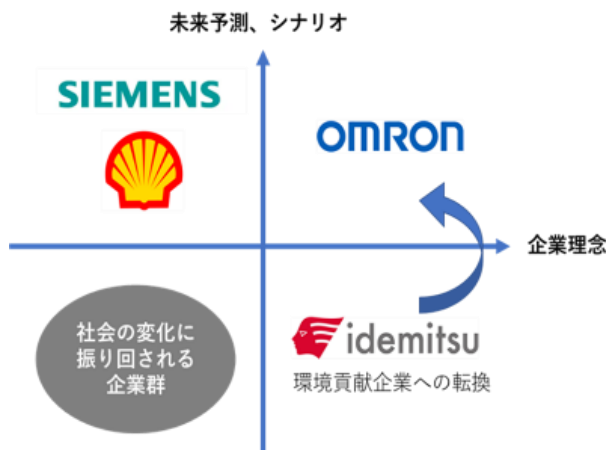


図1 出光興産が目指すべき領域