

Fri. Oct 27, 2023

Room-B

Decarbonizing refineries

[2B05] Decarbonizing refineries (1)

Chair:Jun Akimoto(Japan Petroleum Energy Center)

10:15 AM - 10:45 AM Room-B (4F-room-404)

[2B05] A new technology of direct air capture with LNG coldness

○Koyo Norinaga¹ (1. Nagoya University)

10:15 AM - 10:45 AM

Decarbonizing refineries

[2B06-2B08] Decarbonizing refineries (2)

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

10:45 AM - 11:30 AM Room-B (4F-room-404)

[2B06] Analysis technology for fouling behavior in refinery heat exchangers.

○Teruo Suzuki¹, Kiyoshi Sase¹, Ryuzo Tanaka^{1,2}, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute, Petroleomics Technology Laboratory, 2. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B07] Fouling deposits formation by asphaltene heating

○Eri Fumoto¹, Shinya Sato¹, Toshihiro Kakinuma¹, Masato Morimoto¹, Takeshi Morita², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Chiba University, 3. Idemitsu Kosan Co.,Ltd, 4. Japan Petroleum Energy Center)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B08] Surface aggregation structural analysis of fouling materials using small-angle scattering

○Takeshi Morita¹, Eri Fumoto², Masato Morimoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1. Graduate School of Science, Chiba University, 2. AIST, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. JPEC)

11:15 AM - 11:30 AM

Decarbonizing refineries

[2B09-2B14] Decarbonizing refineries (3)

Chair:Shigeki Nagamatsu(JEPLAN, Inc.)

1:00 PM - 2:30 PM Room-B (4F-room-404)

[2B09] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular composition for

enhancing energy efficiency of CDU (Part2)

○Youta NAKAGAWA¹, Koutarou MATUMOTO¹, Hiromasa ARAI¹, Hiroshi KATOU¹, Junpei YOSHIDUKA², Hiromasa KANEKO² (1. Japan petroleum energy center,Advanced technology and research institute,Petroleomics technology laboratory researcher, 2. Meiji University School of Science and Technology Department of Applied Chemistry) 1:00 PM - 1:15 PM

[2B10] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular composition for enhancing energy efficiency of CDU (Part3)

○Kotaro Matsumoto¹, Youta Nakagawa¹, Masanori Arai¹, Hiroshi Kato¹, Junpei Yoshizuka², Hiromasa Kaneko² (1. Japan Petroleum Energy Center(JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 2. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology) 1:15 PM - 1:30 PM

[2B11] Construction of machine learning model for prediction of reaction product composition in co-processing of biooil and heavy oil in catalytic cracking process

○Iori Shimada¹, Shun Yasuie¹ (1. Shinshu University) 1:30 PM - 1:45 PM

[2B12] Optimization of petrochemical raw material production by co-hydroprocessing unconventional low-carbon materials with petroleum feedstock

○Takahiro Himukai¹, Iwao Anzai¹, Mayumi Yokoi¹, Kiyoshi Sase² (1. ENEOS Corporation, Central Technical Research Laboratory, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC)) 1:45 PM - 2:00 PM

[2B13] Investigation of co-pyrolysis behavior of vacuum residue and bio-oil

○Shogo Kumagai¹, Miranti Budi Kusumawati^{1,2}, Toshiaki Yoshioka¹ (1. Tohoku University, 2. National Research and Innovation Agency of Indonesia) 2:00 PM - 2:15 PM

[2B14] Synthesized asphaltene molecular aggregate

○Masato Morimoto¹, David E. Scott², Robin J. Hamilton², Jeffrey M. Stryker², Rik R. Tykwinski², Murray R. Gray² (1. National Institute of Advanced

Industrial Science and Technology (AIST), 2. University
of Alberta)

2:15 PM - 2:30 PM

Decarbonizing refineries

[2B05] Decarbonizing refineries (1)

Chair: Jun Akimoto (Japan Petroleum Energy Center)

Fri. Oct 27, 2023 10:15 AM - 10:45 AM Room-B (4F-room-404)

[2B05] A new technology of direct air capture with LNG coldness

○Koyo Norinaga¹ (1. Nagoya University)

10:15 AM - 10:45 AM

冷熱を活用する新しい大気中二酸化炭素回収技術の研究開発

（名古屋大学・未来社会創造機構）^{のりなが こうよう} 則永 行庸

1. 2050年我が国の二酸化炭素回収・除去設備の導入状況を想像する

IEA Net Zero by 2050¹⁾に拠れば、2050年に炭素中立を達成するために回収すべき二酸化炭素量は、全世界で76億トンである。大気中からの二酸化炭素直接回収 (Direct Air Capture, DAC) は、そのうちの9.8億トンとされる。

粗い仮定だが、我が国の現在の二酸化炭素排出シェアが、2050年の二酸化炭素回収・除去シェアと同じとすれば、2050年我が国が回収する二酸化炭素の量は、 $76 \times 3.1\%^2) = 2.4$ 億トン、そのうち DAC による二酸化炭素の除去量は、 $9.8 \times 3.1\%^2) = \text{約}3,000$ 万トンと算出できる。

天然ガス生産等で既に商用化されている二酸化炭素回収設備の規模は、多くの場合、100万トン/年程度である³⁾。これを標準的な商用機の規模とすれば、我が国においては、200基程度の二酸化炭素回収設備の設置を想定できる。

DAC は、文字通り大気中に含まれる希薄な二酸化炭素を捕捉し、濃縮するプロセスである。大気中の二酸化炭素の濃度は、約400 ppm(0.04%、40 Pa)であり、商用化実績のある二酸化炭素回収設備が対象としてきた天然ガスや燃焼排ガス中における二酸化炭素濃度より2から3桁も低い。

このことは、DAC の場合、同じ量の二酸化炭素を回収する際に処理するガスの量が、商用化実績のある多くの二酸化炭素回収プロセスと比較して2から3桁大きいことを意味する。

したがって、DAC の商用機の規模に関しては、既に商用化されている二酸化炭素回収設備の標準的な規模をそのまま当てはめるよりも、その処理ガス量の莫大さを考慮して、特段の根拠があるわけではないものの、数万～数十万トン/年というのが着地点としてありうるように思われる。

仮に、DAC 商用機設備の規模を20万トン/年とすれば、2050年我が国にも、150基程度の DAC 設備の存在を想像できる。

2. 冷熱を利用した DAC ～Cryo-DAC®～の開発

当研究室では、人為的かつ工業的な二酸化炭素回収が広く社会に実装される未来を見据え、二酸化炭素を選択的に吸収する液体開発をコア技術とし、化学吸収法による省エネルギー二酸化炭素分離回収プロセスの開発を行っている⁴⁾。

競争力のある DAC プロセス開発という目標に対しては、様々な技術選択肢が考えられる。私たちは、二酸化炭素分離回収技術として最も成熟度の高い「化学吸収法」を選択した。

この意思決定を後押ししたのは、①超希薄な二酸化炭素であっても、化学反応による選択的な捕捉により、高純度の二酸化炭素の回収を期待できる、②大規模での実用化例があり、回収コストに与えるスケールメリットを期待できる、③水分が存在しても吸収性能には大きな影響を及ぼさない、④吸収液開発・二酸化炭素回収プロセス概念設計において当研究室で培ったノウハウがあること等である。

一方、最も懸念される点の一つは、吸収液の再生に必要なエネルギーが大きいことである。これは、化学結合を介して二酸化炭素を吸収する化学吸収法における、いわば固有の課題でもある。

化学吸収式 DAC の省エネ化を模索していた折に、液化天然ガス (LNG) を都市ガス原料として取り扱う都市ガス会社の方から、LNG を気化する際に周囲の熱を奪う冷熱が十分に利用されておらず、この未利用冷熱の活用が、LNG 導入以来の課題であることを知る機会を得た。そこで、LNG 冷熱を活用した化学吸収式 DAC プロセスについて検討を始めた⁵⁾。

大きくは、図1に示す2つのアイデアを検討した。一つは減圧再生式で、LNG 冷熱を二酸化炭素の固化 (ドライアイス化) に利用し、それによる減圧効果を利用して室温で吸収液から二酸化炭素を回収するものである。もう一つは、吸収冷却式で LNG 冷熱を吸収液の冷却に活用し、二酸化炭素の吸収量を増加させ、これを室温で再生し、省エネルギー化を図るものである。

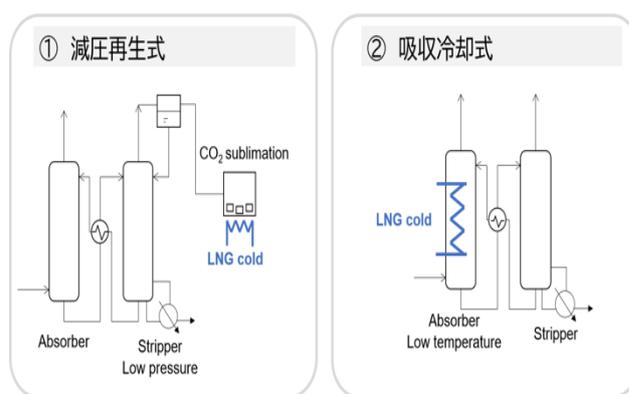


図1 検討した LNG 冷熱を利用する化学吸収法による二酸化炭素分離回収システムの概念⁵⁾

後者は、低温での吸収速度の低下や、大量の大気を冷却するために LNG 冷熱の利用効率が低いという問題があることから、前者に優位性があると判断し、原理検証のための試験等を経て、図2に示すシステム「Cryo-DAC®」の発明に至った⁶⁾。

Cryo-DAC®の仕組みであるが、まず、吸収塔に大気を送り込み、大気と吸収液を接触させ、大気中の二酸化炭素を捕捉する。二酸化炭素を吸収した液は、再生塔に運ばれ二酸化炭素を放出する。このとき、従来のように、吸収液の加熱による再生ではなく、再生塔の下流に設けた昇華槽と呼んでいる熱交換器において、二酸化炭素をLNGの冷熱を使って冷却固化することで再生塔の圧力を下げる。これによって圧カスイングで二酸化炭素を吸収液から放散させることができる。

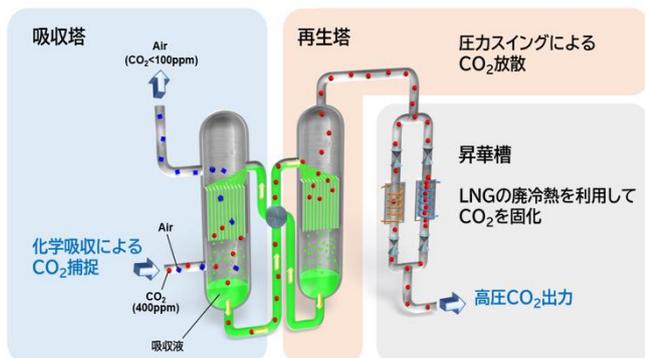


図2 Cryo-DAC® LNG冷熱を利用したクライオジェニックポンピングが駆動する圧カスイング型アンププロセス⁶⁾

昇華槽に蓄積させたドライアイス、昇華槽を密閉して復温し、高圧あるいは液体の二酸化炭素として流体化することにより払い出すことができる。昇華槽は、冷却（固化）と復温（液化、再ガス化）を繰り返すバッチ操作となるが、これを複数個設けて交互運転することにより、プロセスを連続化する。

回収した二酸化炭素を貯留あるいは利用するためには、圧縮操作が必要だが、このプロセスでは、高圧二酸化炭素を、動力なしで製造することができる。

プロセスシミュレーターを用いたCryo-DAC®のエネルギー・コスト評価も実施している。開発中の吸収液の物性をモデル化し、ドライ大気を想定してプロセスフローダイアグラムを作成、回収エネルギーを評価した結果が図3である⁷⁾。

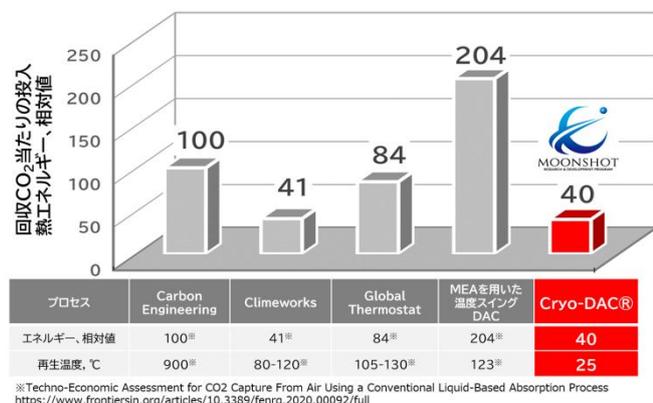


図3 Cryo-DAC®の二酸化炭素回収エネルギーと先行DACとの比較⁷⁾

化学吸収プロセスにおいて、ベンチマーク液体として知られる、モノエタノールアミン (MEA) を用いた温度スイング (加熱再生型) でのDACと比較して、大幅な省エネルギー化を見込むことができる。

また、他の先行DACの所要熱エネルギーよりも大幅に低い消費エネルギーで運用できることも示され、設備コストも含めた回収コストにおいても十分競争できるポテンシャルがあることも示された。吸収液の再生温度が、他と比べて低いことが特徴であり、低レベル廃熱、あるいは環境熱の利用も想定できる。

吸収液開発やプロセス設計と並行して、過酷な環境にさらされる昇華槽装置材料や健全性モニタリング技術の開発やLCA (ライフサイクルアセスメント) も進めている。

様々な課題はあるが、材料、プロセス設計、センシング技術、経済学を専門とする大学や、ガス会社、化学プラントを建設するエンジニアリング企業とのコンソーシアムでプロジェクトを推進中である。本プロジェクトの計画には、ベンチおよびパイロットスケール機的设计・建設・運転が含まれる。

3. Cryo-DAC®の展望

我が国はLNG利用におけるパイオニアであり、長らくその輸入量で首位であった。しかし、2021年のLNG輸入量は7,400万トンで、中国の7,900万トンを下回った⁸⁾。Cryo-DAC®におけるLNGあたりの二酸化炭素回収量の最大値は、二酸化炭素が固化する際に発生する熱を、LNGの蒸発潜熱で吸収するとすれば、二酸化炭素の昇華熱とLNGの蒸発潜熱から、約0.8トン-二酸化炭素/トン-LNGと算出される。

仮に、我が国が輸入しているLNGの冷熱をすべて利用してCryo-DAC®を稼働させた場合、最大約6,000万トンの二酸化炭素を回収できる。これは、冒頭で述べた2050年に想定される我が国のDACによる回収量、約3,000万トンを上回る。

低炭素燃料であるLNGの需要は、脱炭素へのトランジションとして、中期的には今後も伸び続ける見通しである。海外の新設LNG基地への組み込みも想定できる。液体水素の生産・流通が始まれば、その冷熱利用も視野に入れることができる。

謝辞 本研究は、NEDO ムーンショット型研究開発事業の支援を受けて、東邦ガス株式会社、東京理科大学、東京大学、中京大学、日揮株式会社、名古屋大学の産学コンソーシアム体制で実施しているものである。ご関係の各位に感謝する。

参考文献

- 1) IEA (2021), Net Zero by 2050, IEA, Paris
<https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- 2) bp (2022), Statistical Review of World Energy 2022, 71th edition
- 3) Global CCS Institute, 2021. The Global Status of CCS: 2021. Australia.
- 4) 町田洋、名古屋大学研究フロントライン「二酸化炭素回収技術の省エネ化」(2020)
<https://www.youtube.com/watch?v=B0yFo8GcQn0>
- 5) 新實立夏、冷熱を利用した大気中CO2分離回収技術

- の検討、名古屋大学工学部卒業論文 (2020)
- 6) PCT/JP2021/016600, CARBON DIOXIDE RECOVERY DEVICE
 - 7) 中山勇輝ら (2022)、LNG 未利用冷熱を活用した化学吸収式 DAC プロセスの所要エネルギー評価、化学工学会第87年会(神戸)
 - 8) Nikkei Asia, Japan's 2021 LNG imports slip as China takes top spot, January 20, 2022.
-

norinaga@nagoya-u.jp

Decarbonizing refineries

[2B06-2B08] Decarbonizing refineries (2)

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

Fri. Oct 27, 2023 10:45 AM - 11:30 AM Room-B (4F-room-404)

[2B06] Analysis technology for fouling behavior in refinery heat exchangers.

○Teruo Suzuki¹, Kiyoshi Sase¹, Ryuzo Tanaka^{1,2}, Hiroshi Kato¹ (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute, Petroleomics Technology Laboratory, 2. Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

10:45 AM - 11:00 AM

[2B07] Fouling deposits formation by asphaltene heating

○Eri Fumoto¹, Shinya Sato¹, Toshihiro Kakinuma¹, Masato Morimoto¹, Takeshi Morita², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Chiba University, 3. Idemitsu Kosan Co.,Ltd, 4. Japan Petroleum Energy Center)

11:00 AM - 11:15 AM

[2B08] Surface aggregation structural analysis of fouling materials using small-angle scattering

○Takeshi Morita¹, Eri Fumoto², Masato Morimoto², Ryuzo Tanaka^{3,4}, Teruo Suzuki⁴ (1. Graduate School of Science, Chiba University, 2. AIST, 3. Idemitsu Kosan Co., Ltd., 4. JPEC)

11:15 AM - 11:30 AM

製油所熱交換器におけるファウリング挙動解析技術開発

(JPEC^{*}、出光興産^{**}) ○鈴木昭雄^{すずきてるお}、佐瀬 潔^{させきよし}、田中隆三^{たなかりゅうぞう}、加藤 洋^{かとうひろし}

1. 緒言

常圧蒸留装置(CDU)の熱交換器におけるファウリングは、CDUにおける長期連続運転の省エネ阻害要因となっているが、ファウリング物質生成挙動は十分解明されていない。また、今後、バイオマス由来の油等の低炭素原料と石油基材の混合処理(Co-Processing)技術の導入が予想されるが、Co-Processing時のファウリング挙動に関する報告事例は殆どない。そこで、本発表では、現在～将来の製油所熱交換器におけるファウリング低減に資する基盤技術開発として行っているファウリング挙動解析技術開発についてその概要を紹介する。

2. ファウリング挙動解析技術開発

本研究では、ファウリング物質の組成分析と凝集挙動解析、及び試験用熱交換器による実験結果等からファウリング物質の生成機構を解明し、分子成分情報を活用したファウリング挙動解析技術(ファウリング解析モデル)の開発に取り組んでいる。

本モデルにより原油種の違いによるファウリング物質析出挙動の違い等を解析可能とすることを目指し、以下の①～③について検討を行っている。

- ① ファウリング物質評価方法の構築
- ② ファウリング物質の評価結果等を踏まえたファウリング物質生成機構の検討
- ③ ②に基づくファウリング挙動解析技術の開発

①については、ファウリング物質の平均分子構造解析技術¹⁾²⁾、及びファウリング物質の凝集状態の評価するための小角X線散乱法の開発³⁾を行っているが、技術開発状況については、産総研(2B07)及び千葉大(2B08)からご報告頂く予定である。

②については、熱交換器におけるファウリング物質の生成過程をモデル化するため、ファウリング原因物質やファウリング物質の生成反応等に関する先行研究を調査し、ファウリング原因物質については、有機物では原油中に含まれるアスファルテン等の極性が大きく凝集しやすい成分を選定するとともに、本技術をCo-Processing時にも活用出来るよう低炭素原料中に含まれるオレフィン重合物を選定した。また、無機物については、鉄化合物と塩を選定した。

一方、ファウリング物質の生成過程については、以下の3つの過程を経てファウリング物質が生成すると考えた。(図1参照)

- 1st：熱交換器内を流れる流体中にファウリングの元となる原因物質が形成される。
- 2nd：ファウリング原因物質が熱交換器内を移動し、熱交換器の壁面に付着、もしくは既に壁面に形成されているファウリング物質上に新たに堆積する。
- 3rd：壁面に付着したファウリング物質は、堆積が進む間に高温で熟成され、コーク化のような反応が進む。

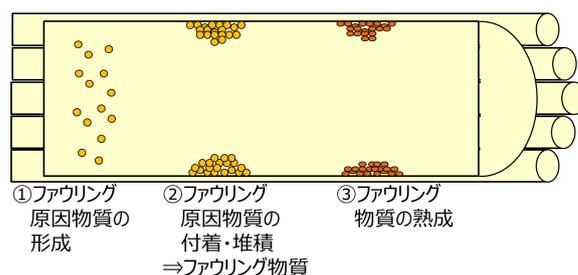


図1 ファウリング物質の生成機構案

また、ファウリング解析モデル開発に必要な実験データの取得、及び開発したモデルの検証を行うため、製油所の熱交換器をスケールダウンした試験用熱交換器の製作した(図2参照)。

今後、本装置を用いて汚れ評価試験を行い、モデルの開発及び検証を効率的、かつ効果的に進めていきたい。

多管型熱交換器(長さ:約1200mm、内径:約110mm)



図2 試験用熱交換器の外観

謝辞

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

参考文献

- 1)森本正人他,第58回石油化学会議,2-08,2021
- 2)麓恵理他,第59回石油化学会議,2-18,2022
- 3)森田剛他,第52回石油・石油化学討論会,2D22, 2022

アスファルテン加熱によるファウリング物質の形成

(産総研*・千葉大**・出光興産***・JPEC****) ○麓 恵里*・佐藤 信也*・柿沼 敏弘

・森本 正人・森田 剛**・田中 隆三***,****、鈴木 昭雄****

1. 緒言

石油精製装置熱交換器のファウリングは、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おり、ファウリング物質の形成メカニズム解明が急務である。原油熱交換器のファウリング物質には有機物や硫化鉄、硫黄等の無機物が含まれる^{1,2)}。原油中の重質成分であるアスファルテン (As) を加熱すると 350°C ではトルエン不溶分 (TI) はほとんど形成されず、370°C で TI が形成された³⁾。As と鉄化合物を 365°C で混合加熱した際、 α -Fe₂O₃ の格子酸素により芳香環形成がやや促進されることが判明した³⁾。本発表では、ファウリング物質形成における酸素の影響と、硫化鉄や硫黄等の無機物の影響について検討した結果を報告する。

2. 実験

酸素の影響を検討するため、酸素濃度 2%、 $T=210$ – 270 °C、 $t=1$ – 3 h で中東系 As の加熱試験を実施した。加熱後の試料は TI とトルエン可溶分 (TS) に分画した。

無機物の影響を検討するため、As と鉄塩と硫化アンモニウムから無機物含有 As (As-Fe-S, As/無機物 = 1.1 g/g) を調製した。As-Fe-S は窒素雰囲気下、 210 – 370 °C、 0.5 – 4 h 加熱し、TI と TS を回収した。比較のため、As のみ、As と硫化鉄粒子の混合物 (As/FeS, As/無機物 = 1.0 g/g) の加熱試験も実施した。

回収した TI の元素分析と赤外分光 (IR) 分析を実施した。IR スペクトルと水素/炭素 (H/C) 比から芳香族性指数 (f_a) を推算した⁴⁾。

3. 結果と考察

酸素濃度 2%、 210 – 270 °C で As の加熱試験を行った。As を 210 °C で加熱しても TI は生成しないが、 270 °C で加熱すると約 20% の TI が生成した (Fig. 1)。窒素雰囲気下で As を加熱した場合、 370 °C で TI 収率は約 10% であり、酸素によって TI 生成が促進されることが示された。

次に無機物の影響を検討するため、窒素雰囲気下で As-Fe-S と As の加熱試験を行った。As を 214 °C で加熱しても TI は生成しないが、As-Fe-S を 210 °C で加熱すると有機物の TI が生成した (Fig. 1)。原料の As-Fe-S の約 50% は無機物の TI であり、加熱後には TI が増加していることから、トルエン不溶の有機物が形成されたことがわかる。一方、As/FeS を 210 °C で加熱しても有機物の TI は生成しなかった。したがって、As-Fe-S に含まれる無機物が TI 形成を促進し、原油熱交換器温

度と同程度の 210 °C で有機物の TI が形成された。

回収した TI の f_a を Fig. 2 に示す。原料の As の f_a ($f_{a0} = 0.57$) と比較して TI の f_a は高く、酸素や無機物によって芳香族形成が促進されたと考えられる。

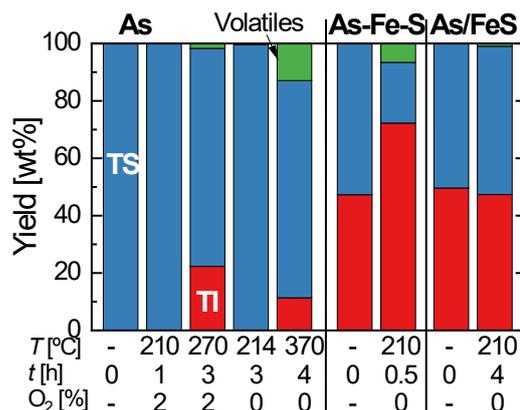


Fig. 1 Recovery yield before and after heating of As, As-Fe-S, and As/FeS.

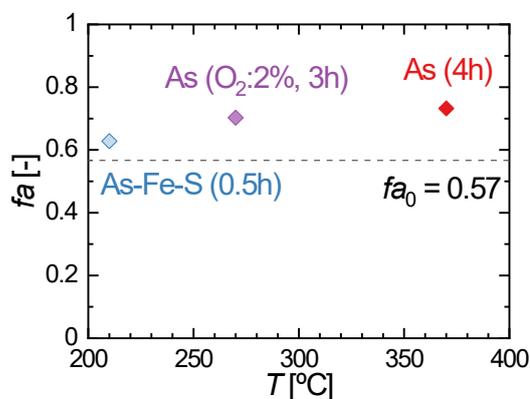


Fig. 2 f_a estimated from IR spectra and H/C ratio of TI.

謝辞 本研究の一部は経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として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研究開発事業の一環として行われた。

- 1) Coletti, F., *et al.*, "Crude Oil Fouling," Gulf Professional Publishing, Boston (2015).
- 2) 麓 恵里, *et al.*, "第 52 回石油・石油化学討論会," 石油学会, 長野 (2022), 2D21.
- 3) 麓 恵里, *et al.*, "第 59 回石炭科学会議," 日本エネルギー学会, 札幌 (2022), 2-18.
- 4) Fumoto, E., *et al.*, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **66** (2023), in press.

小角散乱法によるファウリング物質内の 凝集体の表面構造

(千葉大*・産総研**・出光興産***・JPEC****)

○森田 剛*・麓 恵里**・森本 正人**・田中 隆三***,****・鈴木 昭雄****

1. 緒言

製油所の熱交換装置における汚れ付着 (ファウリング) に起因するエネルギー損失は膨大であり、操業を高度に最適化し省エネルギーを達成できれば、二酸化炭素排出の大幅な低減へとつながる。また、新燃料 (バイオ燃料、廃プラスチック油、合成燃料等) との共処理技術の開発は、循環型社会の構築に向けての重要な取り組みであり、多角的な観点から二酸化炭素排出の低減へとつながるものと期待される。

本研究では、ファウリングに大きく影響するナノからメソスケールのサイズ領域¹に注目し、無機・有機分が複雑に複合化された凝集体中の凝集状態、およびファウリング物質内に偏在化 (表層や内部、もしくは、分布として偏在化) し凝集体中の存在する無機分と有機分が、凝集状態に及ぼす影響を把握することにより、熱交換器におけるファウリング物質形成メカニズムを解明することを目的として技術開発を進めている。本発表では、小角散乱法により解析した表面構造、および、表面構造とファウリング物質生成との相関について議論する。

2. 実験

測定は、国内製油所の熱交換器より採取された実ファウリング物質、および、モデル的に調製された模擬ファウリング物質について、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory に設置の BL-6A で実施された。試料は、トルエン等の溶媒分画分と硫化鉄を添加した試料について、加熱の有無も含めて系統的に調製された。用いた手法は小角散乱法であり、表面の構造様態をラフネスとして定量的に解析することができる。本研究では小角散乱シグナルの Porod 領域に表れる表面フラクタル次元を power law に基づき解析した。さらに、ナノスケール域に対応する表面構造とメソスケール域に対応する階層的凝集構造のシグナルを取得するため、小角と中角カメラを併用し、表面の最小構造サイズについても評価した。

3. 結果および考察

フラクタル性 (自己相似性) には、質量フラクタルと表面フラクタルの概念があるが、本系の場合、表面状態のラフネスが観測されていることが分かった。表面フラクタルの数値が大きい場合、表面のラフネスが高い状態であり、前提条件として、吸着サイト等の相互作用サイトがより多く存在する状態と言える。解析の結果より、FeS を添加し

た試料において、特徴的に表面フラクタルが大きな値を示し、つまり、表面粗さが大きいことが明らかとなった。つまり、FeS の添加により、ファウリング物質の吸着サイトが増加していることとなり、ファウリングの進行に何らかの関係があることが示唆された。

さらに、power law が成立する微視的サイズ領域の閾値について評価した。これは、フラクタル的に表面粗さが生じている構造領域が、実空間でどのサイズまで維持されているか、本系の場合、吸着サイトに相当するサイズがどのようなサイズであるか、の情報を与えるものと考えられる。図 1 (右図) は、模擬ファウリング物質での表面フラクタル次元と表面ラフネスの最小構造サイズの相関を表したものである。図に示されるとおり、横軸に取られた表面フラクタル次元が大きく (表面のラフネスが大きく) になると、表面の最小構造サイズが対応して小さくなることが分かった。本系において、吸着サイトと考えられる最小構造サイズがより小さいことは、表面に生じている凹凸が特徴的に強い吸着サイトを生じさせていることを示唆している。

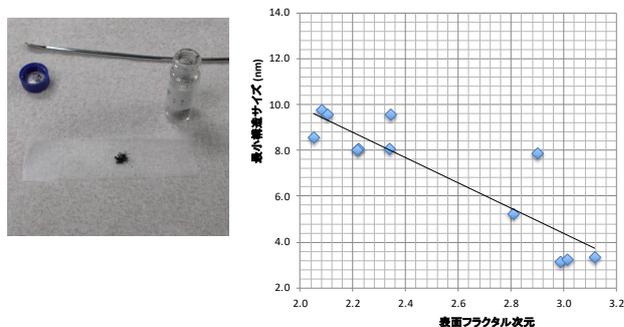


図 1 (左図)小角散乱測定に使用した試料 (右図)小角散乱測定から評価した模擬ファウリング物質の表面フラクタル次元と最小構造サイズとの相関

謝辞

本研究は、経済産業省・資源エネルギー庁の補助事業「製油所の脱炭素化研究開発事業」として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研究開発事業の一環として行われた。ここに記し、謝意を表する。

- Morita, T.; Morimoto, M.; Shibuta, S.; Imamura, H.; Yamamoto, H.; Tykwinski, R.R.; Scott, D.E.; Stryker, J.M.; Suzuki, T.; Tanaka, R. *Energy Fuels* **2022**, *36*, 10043–10051.

Decarbonizing refineries

[2B09-2B14] Decarbonizing refineries (3)

Chair: Shigeki Nagamatsu (JEPLAN, Inc.)

Fri. Oct 27, 2023 1:00 PM - 2:30 PM Room-B (4F-room-404)

[2B09] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular composition for enhancing energy efficiency of CDU (Part2)

○Youta NAKAGAWA¹, Koutarou MATUMOTO¹, Hiromasa ARAI¹, Hiroshi KATOU¹, Junpei YOSHIDUKA², Hiromasa KANEKO² (1. Japan petroleum energy center, Advanced technology and research institute, Petroleomics technology laboratory researcher, 2. Meiji University School of Science and Technology Department of Applied Chemistry)

1:00 PM - 1:15 PM

[2B10] Development of machine-learning model to predict crude oil molecular composition for enhancing energy efficiency of CDU (Part3)

○Kotaro Matsumoto¹, Youta Nakagawa¹, Masanori Arai¹, Hiroshi Kato¹, Junpei Yoshizuka², Hiromasa Kaneko² (1. Japan Petroleum Energy Center (JPEC) Advanced Technology and Research Institute Petroleomics Technology Laboratory, 2. Meiji University Department of Applied Chemistry, School of Science and Technology)

1:15 PM - 1:30 PM

[2B11] Construction of machine learning model for prediction of reaction product composition in co-processing of biooil and heavy oil in catalytic cracking process

○Iori Shimada¹, Shun Yasuike¹ (1. Shinshu University)

1:30 PM - 1:45 PM

[2B12] Optimization of petrochemical raw material production by co-hydroprocessing unconventional low-carbon materials with petroleum feedstock

○Takahiro Himukai¹, Iwao Anzai¹, Mayumi Yokoi¹, Kiyoshi Sase² (1. ENEOS Corporation, Central Technical Research Laboratory, 2. Japan Petroleum Energy Center (JPEC))

1:45 PM - 2:00 PM

[2B13] Investigation of co-pyrolysis behavior of vacuum residue and bio-oil

○Shogo Kumagai¹, Miranti Budi Kusumawati^{1,2}, Toshiaki Yoshioka¹ (1. Tohoku University, 2. National Research and Innovation Agency of Indonesia)

2:00 PM - 2:15 PM

[2B14] Synthesized asphaltene molecular aggregate

○Masato Morimoto¹, David E. Scott², Robin J. Hamilton², Jeffrey M. Stryker², Rik R. Tykwinski², Murray R. Gray² (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. University of Alberta)

2:15 PM - 2:30 PM

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その2）

(JPEC*・明治大**)○中河陽太^{なかがわようた}、松本幸太郎^{まつもとこうたろう}、新井宏昌^{あらひひろまさ}、加藤洋^{かとうひろし}、吉塚淳平^{よしづかじゆんぺい}、金子弘昌^{かねひろまさ}**

1. 緒言

製油所の常圧蒸留装置(CDU)では、最適制御システムが広く用いられており、これにより収益最大となる運転を導き出し、その運転を実行している。

CDUの最適運転条件を導き出すためには、処理原油のアッセイデータが必要であるが、原油は同一油種であっても採油時期により成分や性状が異なることから、製油所では原油を受け入れる毎に評価を行い、最新のアッセイデータを準備することが必要である。

しかし、原油評価には数か月程度要することから、過去に評価を行った同一油種のアッセイデータを用いて運転制御が行われており、真に最適制御されているとは言えない。

そこで、本研究では、製油所で受け入れる原油及びその留分のアッセイデータを予測するAIモデル(AIモデル①)の開発を行っている(図1)。

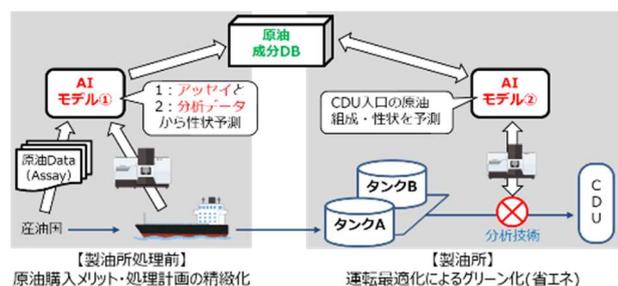


図1 原油一般性状予測技術開発の概要

本発表では前回報告¹⁾した原油及び留分のアッセイデータ予測モデルを改良し、予測精度の向上を実現したので、その結果を報告する。

2. 実験：原油一般性状予測モデルの検討

前回報告したモデルでは、密度など製油所の試験室で簡易かつ迅速に測定可能な一般性状6項目及び原油種名・産油国名などを説明変数としたが、今回フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)による原油のスペクトルデータを新たに説明変数として追加し、原油/留分併せて46項目の一般性状を予測するAIモデルの開発を行った。

また、回帰分析手法は線形手法7種類、非線形手法16種類、モデルの評価指標は決定係数(R²)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

3. 結果・考察

外部データに対する予測を繰り返すダブルクロス

バリデーションによりモデルの予測精度を評価したところ、教師データに原油のFT-IRスペクトルデータを用いたAIモデルでは予測精度がR²>0.7となる一般性状が21項目から35項目に増えた。これは、FT-IRスペクトルデータから得られる組成情報が教師データに加わったことにより予測精度が向上したものと考えられる。

一方、原油以外の要因が影響する性状(例：Fe分)など、説明変数を見直しても予測精度を大幅に改善することが難しい項目が存在することも分かった。(図2)

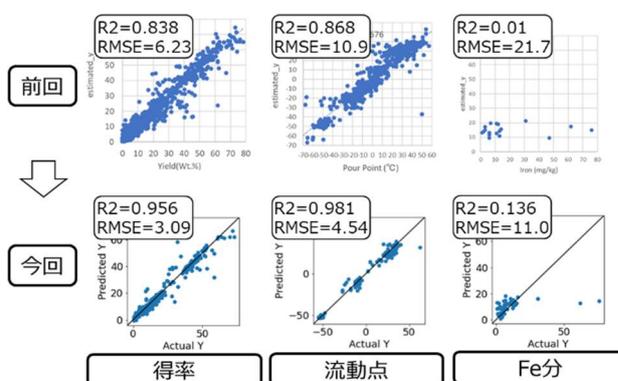


図2 性状予測の改良結果

(説明変数 前回：原油一般性状のみ 今回：原油一般性状とFT-IR)

4. まとめ

原油及びその留分のアッセイデータを予測するAIモデルについて、原油のFT-IRスペクトルデータを説明変数に用いることにより予測精度を大幅に改善することが出来た。

今後は、予測値と実測値の誤差が大きい要因を解析しモデルの更なる改良を行うと共に、製油所での迅速な原油アッセイデータの更新を想定した説明変数の削減による予測精度への影響の見極めを行っていく予定である。

謝辞

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の補助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) 吉塚純平, 第52回石油・石油化学討論会 2D18,2022

機械学習に基づく処理原油成分情報のリアルタイム予測モデルの開発（その3）

(JPEC*・明治大**)○松本幸太郎*、中河陽太*、新井宏昌*、加藤洋*、吉塚淳平**、金子弘昌**

1. 緒言

原油には一般的な原油および原油留分の性状や留分得率を記載したアッセイデータが存在し、原油調達や製油所の処理計画に利用されている。しかし、原油種によっては採取時期により季節変動や年次変動が見られるため、アッセイデータと原油性状に差異があり、アッセイデータを更新するためには原油の蒸留から各留分の性状評価を含めると数か月程度の時間と労力が必要である。そこで、原油調達時(製油所処理前)に簡易的な機器分析結果等から原油・留分の一般性状・組成を予測する AI モデル(AI モデル①)と、常圧蒸留装置(CDU)入口に設置したオンライン分析計のデータ等から CDU 処理原油・留分の組成(成分情報) および一般性状を予測する AI モデル(AI モデル②)の開発を行っている(図 1)。

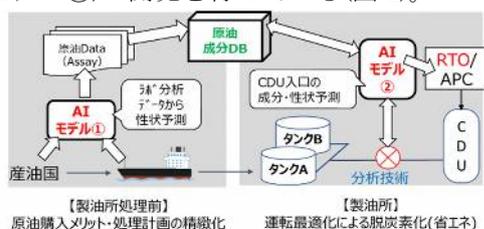


図 1 原油一般性状・成分予測技術開発の概要

本発表では、AI モデル①について、簡易かつ迅速に分析可能なフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による原油の分析結果から原油各留分の組成情報を予測するモデルを開発したので、その結果を報告する。

2. 実験：原油一般性状予測モデルの検討

AI(機械学習)モデル構築では、教師データには原油の FT-IR スペクトル(透過法・反射法)を使用し、予測対象は原油各留分の組成とした。また、回帰分析手法は線形手法 7 種類、非線形手法 16 種類、モデルの評価指標は決定係数(R^2)と Root Mean Square Error(RMSE)を用いた。

3. 結果・考察

原油の FT-IR スペクトルから、原油各留分の組成 19 項目を予測する AI モデル①を構築した。モデルの予測精度を外部データに対する予測を繰り返すダブルクロスバリデーションにより評価したところ、 $R^2 > 0.7$ となったものが 12 項目、RMSE が試験法の繰り返し精度内となったものが 11 項目であったことから(表 1)、原油の FT-IR スペクトルデータから

各留分の組成を良好に予測できる見通しを得た。

表 1 原油各留分の組成の予測結果

Product			R2	RMSE※
ナフサ (0-150°C)	PONA-GC (JIS)	Parafin	0.94	3.0
		Olefin	0.01	0.2
		Naothene	0.86	3.5
		Aroma	0.98	0.8
Kero,GO (150-360°C)	HPLC (JPI)	Saturate	0.90	1.8
		1 Aroma	0.54	1.6
		2 Aroma	0.96	0.8
AR (360°C+)	Rod-TLC (JIS)	Saturate	0.88	5.2
		Aroma	0.64	5.7
		Resin	0.87	2.9
		Asphaltene	0.69	4.7
AR (360°C+)	Column Chromatography (JPEC)	Saturate	0.82	2.9
		Mono-Aroma	0.73	3.0
		Di-Aroma	0.33	1.0
		Poly-Aroma	0.44	2.7
		Poly-Resin	0.73	1.7
		Polarity-Resin	0.52	2.6
Asphaltene	0.87	1.3		

※単位 ナフサ,Kero,GO:vol% AR:wt%

一方、 R^2 の低い項目の例としてARのDi-Aroma、 R^2 の高い項目の例としてARのSaturateのAIによる予測値と実測値の比較を図2に示すが、今回の検討で R^2 が低かった項目は、いずれも予測値がほぼ一定となっていた。今後、データクレンジング、回帰分析手法の見直し、教師データを増やすこと等により、 R^2 の向上に取り組む予定である。

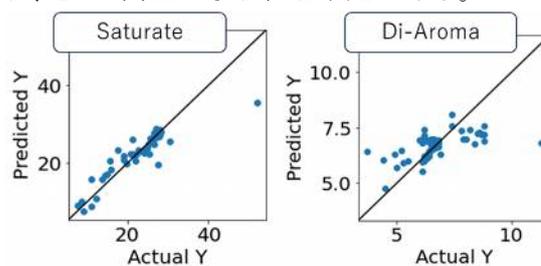


図 2 AR 留分の組成の予測結果(X 実測/Y:予測)

4. まとめ

限られた原油性状から予測する AI モデル①について、原油の各留分の組成情報を予測するモデルを開発した。今後は、AI モデル①の更なる予測精度を向上させるとともに、最終目的である組成を細分化した成分情報を予測する AI モデル②の検討を進める。

謝辞

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

バイオオイルと重質油の混合接触分解における 反応生成物組成を予測する機械学習モデルの構築

(信州大) ○嶋田 五百里・安池 峻

1. 緒言

製油所の脱炭素化に向けた戦略の一つとして、バイオマス液化油 (バイオオイル) の共処理が期待されている。バイオオイルによる石油代替のためには脱酸素化が重要であるが、多くのプロセスではバイオオイル投入による水素消費量の増大が課題となる。一方、残油流動接触分解 (RFCC) プロセスにおける共処理では、外部水素の投入が不要であるにもかかわらずバイオオイルの脱酸素化が進行する。これは、RFCC 反応場で進行する水素移行反応によって重質油成分からバイオオイル成分への水素供与が起こるためである¹⁾。しかし、重質油やバイオオイルは組成が極めて複雑で、その成分の組み合わせの数は膨大であり、どのような相互作用が重要なのかは明らかではない。また、成分組成を考慮した反応モデルは構築されていない。

本研究では重質油とバイオオイルのモデル物質を用いた反応試験データを対象とし、複雑な反応系に対する機械学習を利用した反応モデル構築に取り組んだ。一般に機械学習では予測精度と解釈可能性にトレードオフの関係があることが知られているが、本研究では解釈可能性の高い線形回帰モデルに物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを導入することで高予測精度かつ高解釈可能性な予測モデル構築を目指した。

2. 実験

反応試験の原料にはパラフィンや芳香族などの重質油モデル物質 18 種と含酸素芳香族などのバイオオイルモデル物質 10 種を用い、触媒には工業用 RFCC 平衡触媒を用いた。反応温度、接触時間、原料組成を変更して行った 257 点の接触分解反応データを解析対象とした。反応条件及び原料組成から特徴量を作成し、単環芳香族、H₂O、CO の収率を目的変数として、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、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、反応速度論や反応工学に基づいて変換された特徴量を追加し、LASSO による線形回帰モデルを構築した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 28)$
Additional descriptors (Physics-based feature engineering)	
Concentration interaction	$X_i X_j (i, j = 1 - 28)$
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 (Differential reactor)	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i t$ $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j t$
Concentration change (Integral reactor)	$X_i \cdot \exp(-kt)$ $X_i^2 / (X_i + (kt)^{-1})$
Intermediate term	X_i / X_j $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i / X_j$ $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i / X_j t$

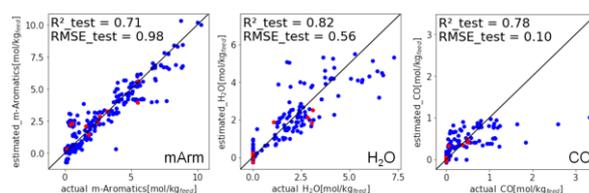


Fig. 1 Parity plot from LASSO model with basic descriptors.

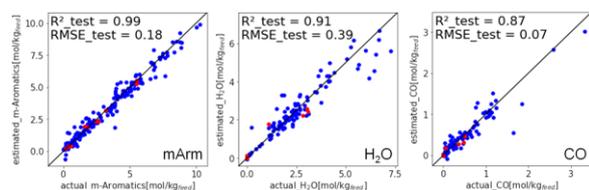


Fig. 2 Parity plot from LASSO model with physics-based feature engineering.

基本特徴量のみを用いて構築した LASSO モデルにおける実測値と予測値の関係を Fig. 1 に示し、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングを施した LASSO モデルでの結果を Fig. 2 に示す。基本特徴量のみモデルでは予測精度が悪かったのに対し、物理化学に基づく特徴量エンジニアリングによってすべての生成物収率を高い精度で予測できるようになった。さらに、LASSO モデルの標準回帰係数から重要な反応の組み合わせを解釈できる可能性も示すことができた。

謝辞 本研究は経済産業省の補助により(一財)石油エネルギー技術センターが実施する技術開発事業の一環として行われたものである。

1) Á. Ibarra *et al.*, *Ind. Ing. Chem. Res.*, **55**, 1872-1880 (2016).

石油系原料と低炭素原料の Co-hydroprocessing による 石化成分製造最適化技術開発

(ENEOS*・JPEC**) ○日向貴洋*・安斉巖*・横井真由美*・佐瀬潔**

1. 緒言

製油所脱炭素化の一方策として、廃プラスチックやバイオマスといった低炭素原料が注目されている。欧米ではこれらを石油系原料に混合し、製油所の二次装置で共処理する技術の導入が進んでいる¹⁾²⁾。筆者らは、今後も需要が堅調な石化成分製造を志向して、減圧軽油(VGO)との共水素化分解反応(Co-hydroprocessing)によるナフサ製造の最適化を検討している³⁾。現在、低炭素原料の性状把握、触媒反応評価に加え、収率予測技術確立および触媒システム最適化に向けた検討を実施中である。

2. 実験

2.1 事前検討

代表的な低炭素原料の性状を表1に示す。これらの原料とVGOの相溶性確認試験等により、Co-hydroprocessingを想定した検討を行った。低炭素原料は、塩素や酸素等の不純物を多く含むものがある。特に塩素は、装置腐食の観点から除去が必要である。そこで、亜鉛系吸着剤によるバッチ式モデル実験で塩素除去を試み、吸着特性を確認した。

表1 原料油の分析データ（代表サンプル）

項目	単位	PE+PP 熱分解油	PE+PP+PS 熱分解油	コンビニゴミ分 離廃プラ熱分解油	軽バーム油 熱分解油	FAME	VGO
密度(15℃)	g/cm ³	0.7785	0.8113	0.8322	0.8154	0.8849	0.89 ~ 0.94
硫黄	wtppm	2	7	6	9	1	1000 ~ 30000
窒素	wtppm	13	51	140	48	14	200 ~ 1000
塩素	wtppm	1	3	46	1	3	0 ~ 5
水素	wt%	14.1	12.7	11.4	13.5	11.8	11 ~ 13
酸素	wt%	0.4	0.3	0.3	2.1	11.3	0
沸点範囲							
T10	℃	112	117	111	148	333	320 ~ 370
T50	℃	222	193	157	269	356	420 ~ 470
T90	℃	331	333	303	357	359	520 ~ 570

※PE: ポリエチレン、PP: ポリプロピレン、PS: ポリスチレン、FAME: 脂肪酸メチルエステル

2.2 Co-hydroprocessing 触媒反応評価

各原料油について、図1のようなベンチ装置に水素化前処理触媒と水素化分解触媒を別々に充填し、表2に示す反応条件で評価を行った。

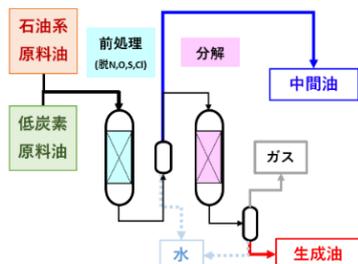


図1 ベンチ装置概要図

表2 評価条件

項目	運転範囲
低炭素原料比率	40vol%
温度	300 ~ 450℃
LHSV	0.1 ~ 10 h ⁻¹
水素分圧	5 ~ 15 MPaG
触媒	金属硫化物系

3. 結果および考察

3.1 事前検討

バッチ塩素吸着試験の結果、評価した低炭素原料の一部の塩素を除去できることを確認した。ただし、飽和吸着量が少なく、図2に示す通り、特に塩素濃度が高い原料種に対しては、完全除去は難しいことが分かった。今後は吸着剤以外の可能性も視野に入れ、工業スケールでの実装を見据えた検討が必要である。

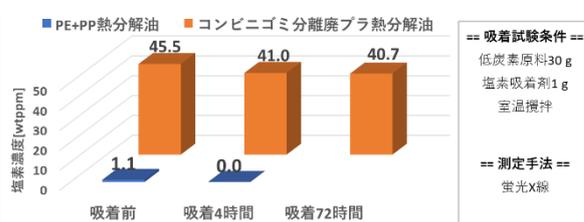


図2 塩素吸着試験

3.2 Co-hydroprocessing 触媒反応評価

低炭素原料をVGOとCo-hydroprocessingしたところ、ガス・ナフサから重油まで幅広い沸点留分の生成を確認した。反応機構・触媒への影響等、詳細なデータおよび考察は当日紹介する。

4. 謝辞

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

- 2023年度 JPEC フォーラム 製油所脱炭素化に関する共処理技術調査(2023/5/10 開催)
- 2023年度 JPEC フォーラム プラスチック資源循環プロセス技術開発概要ケミカルリサイクル技術の開発動向調査(2023/5/10 開催)
- 2023年度 JPEC フォーラム 石化成分製造最適化技術開発(2023/5/10 開催)

減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシング

に向けた初期検討

(東北大学*・National Research and Innovation Agency of Indonesia**)

○熊谷 将吾*、Kusumawati Miranti***、吉岡 敏明*

1. 緒言

本研究は、既存の石油精製設備そのものを活用した、廃プラスチックやバイオマスの再資源化ルートの開発を目指している。本発表では、減圧蒸留残渣油 (VR) とバイオオイルの混合物をコークドラムに投入し、VR とバイオオイルの共熱分解により直接処理するコプロセッシングに着目している (図1)。著者らはこれまでに、VR とプラスチックの共熱分解において、共熱分解における温度プロファイルを制御することによって、コークスや重質留分が減少し、軽質留分が増加する共熱分解シナジー効果が発現することを報告したり。

本発表では、減圧残油とバイオオイルの共熱分解によるコプロセッシングに向けた初期検討として、VR およびバイオオイルとしてトル油を選択し、それらの共熱分解試験の結果について報告する。

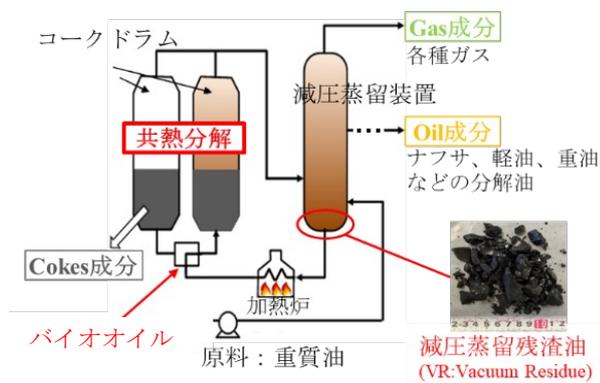


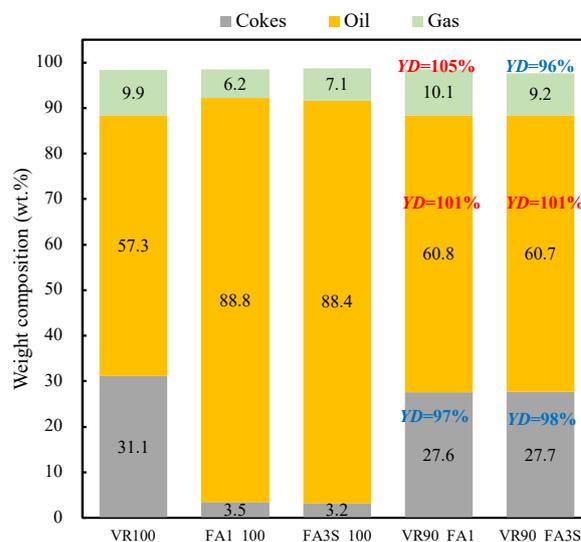
図1 ディレードコーカーを活用した VR 及びバイオオイルの共熱分解のイメージ

2. 実験

反応器容積 250 mL の熱分解反応器を用いて、ディレードコーカーを想定した熱分解温度かつ微加圧条件下において、VR 及びトル油 (FA1 および FA3S) の熱分解および VR: トル油 = 90:10 混合物を、5 °C/min で 470 °C まで昇温しながら共熱分解を行い、オイル、ガス、及びコークスを回収した。なお、トル油はいずれもオレイン酸およびリノレン酸を主成分とし、FA1 および FA3S に含まれる樹脂酸は、それぞれ 0.7% および 10% であった。

3. 結果および考察

VR、FA1、FA3S、および VR と各バイオオイルの共熱分解試験において得た生成物の収率を図2に示す。本条件下においては、VR を FA1 または FA3S と共熱分解することで、僅かではあるがオイル収率が増加しコークス収率が減少するシナジー効果が発現することが確認された。今後、回収したオイルを軽質・重質留分に分離し、それらの詳細構造解析等を通じて、VR およびバイオオイル双方の熱分解生成物の間でどのような相互作用が生じているのか、検討していく計画である。将来的に、熱分解生成物組成をコントロールできるようになれば、製油所活用と生成物の品質向上を可能とするコプロセッシングの一手法として有望となることが期待される。



YD: 計算収率に対する実測収率の割合、共熱分解効果を表す指標。
YD<100%: 収率減、YD>100%: 収率増

図2 VR、FA1、および FA3S の熱分解生成物及び VR: バイオオイル = 10:90 混合物の共熱分解生成物の収率

4. 謝辞

本研究は、一般財団法人石油エネルギー技術センター (JPEC) との共同研究により実施されました。

1) 熊谷将吾, 吉田暁弘, 中塚康夫, 高澤隆一, 豊岡義行, 吉岡敏明ら, 第 51 回石油・石油化学討論会

アスファルテン分子凝集体の合成

(産総研*・Univ. Alberta**) ○森本 ^{もりもと} 正人*・Scott, D. E.**・Hamilton, R. J.**・

Stryker, J. M.**・Tykwinski, R. R.**・Gray, M. R.**

1. 緒言

石油に含まれるアスファルテンは分子凝集に起因する問題を引き起こすため、分子構造と凝集体構造を解明することが求められる。近年、原子間力顕微鏡を用いた分析技術の進展により、一部の分子の詳細な化学構造が明らかになってきた。例えば、大きな縮合環に複数の長い側鎖が連結されている分子が観測されている¹⁾。我々はこの分子をモデルとした化合物を合成する試みを実施し、得られた混合物がアスファルテンと極めて似た性状を示すことを発見した。これまでアスファルテンの化学構造を推定する目的で様々なモデル化合物が合成されてきた²⁻⁵⁾が、単分子では混合物のアスファルテンと同様の溶解性や溶融性を示すものではなく、混合したとしてもアスファルテンとは全く異なる性状を示すものであった。

2. 実験

Fig. 1 に示す経路^{6,7)}で合成アスファルテン(SA)を得た。中東原油から抽出したアスファルテン(ArA、ヘプタン不溶成分)をSAとの比較に用いた。両者の溶媒親和性と熱溶融性を評価し、質量分析(MALDI TOF MS)、NMR、FTIR等の各種機器分析を実施した。

3. 結果と考察

SAの外観は暗橙色で、顕微鏡下でArAと同様の色味であった。いずれも約150~250°Cで溶融し、液状に変化した(Fig. 2)。SAはトルエンに可溶でヘプタンに不溶というアスファルテンの定義を満たすだけでなく、その他34種類の有機溶媒に対してもArAと同様の親和性を示した。SAはC₈₄H₇₆(分子量1085.5)とC₈₄H₇₈(1087.5)の混合物であり、不純物をほぼ含まないことを確認した(Fig. 3)。C₈₄H₇₆とC₈₄H₇₈の存在比は、MSピーク強度比、芳香族炭素の存在割合(¹³C-NMR)により2:1であることが示唆された。C₈₄H₇₆は17個の芳香環に炭素数12個の側鎖が2本付いた構造であり、C₈₄H₇₈は8環の芳香環に炭素数12個の側鎖付いた構造が2つ連結されていると考えられる。

¹H-NMR、¹³C-NMR、FTIRスペクトルにおいて、SAに観測されたピークは全てArA中にも存在し、

SAはArAの化学構造を部分的に有していることが示された。SAとArAをchloroform-d中3000ppmで測定した¹H-NMRスペクトルは、いずれもブロードなピークを示し、両者とも有機溶媒中で分子凝集していることが示唆された。

SAはあたかもArAの一部を抽出して得られたかのような分析結果を示した。SAは「ほぼ単一分子量のアスファルテン分子凝集体」と言える。本研究を通じてアスファルテンの合成に成功しただけでなく、アスファルテンの性状が発現する化学構造分布を解明するための有用な知見が得られた。

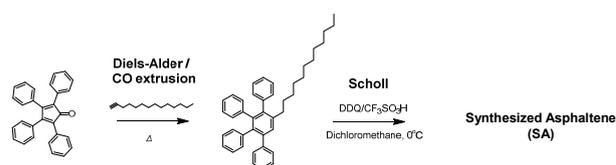


Fig. 1 Synthesis scheme

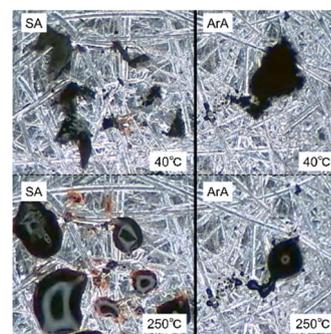


Fig. 2 外観 (白金パン上、顕微鏡)

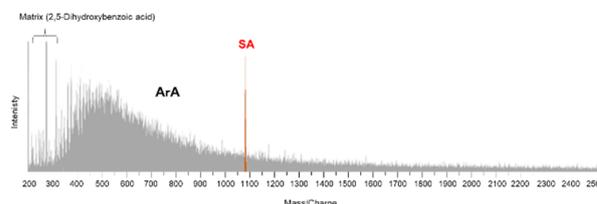


Fig. 3 マススペクトル

- 1) Schuler, B., *et al.*, J. Am. Chem. Soc. 137, 9870 (2015).
- 2) Scott, D.E., *et al.*, Chem. Soc. Rev. 50, 9202 (2021).
- 3) Morimoto, M., *et al.*, Energy Fuels 32, 11296 (2018).
- 4) 森本正人, えねるみくす 98, 670 (2019).
- 5) 森本正人, 炭素 303, 1 (2023).
- 6) Fechtenkötter, A., *et al.*, Tetrahedron 57, 3769 (2001).
- 7) Jones, D.J., *et al.*, Chem. Commun. 48, 8066 (2012).