

2019年度 JPECフォーラム

非在来型原油成分分析技術

2019年5月8日

ペトロリオミクス研究室

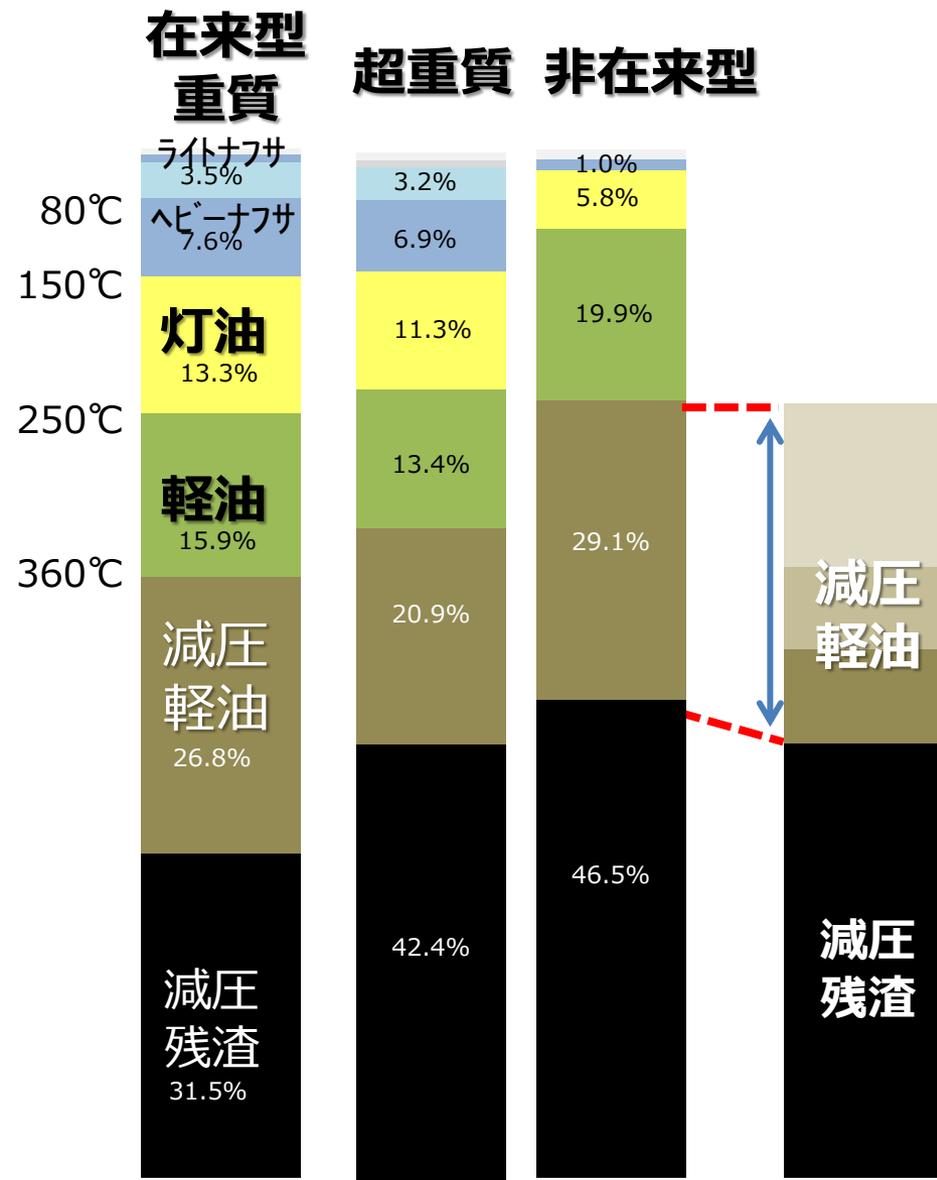
—禁無断転載・複製 ©JPEC 2019—

1. 目的

2. H30年度結果

- (1) 分子組成データの活用による
重質留分の反応性評価手法の検討
- (2) 分子組成データの活用による
原油の混合特性評価手法の検討

3. まとめ



＜目的＞
重質留分特性（構造、量、凝集状態）を分子レベルで予測し、原油の価値を評価する

- ＜手段＞
- ・ より高沸点な留分の採取・精密な蒸留
 - ・ 高沸点留分の詳細組成構造解析（分子組成データの取得）
 - ・ **分子組成データの活用による重質留分の反応性・原油混合特性の予測**

未利用原油を活用するには重質留分の二次装置での反応性や他原油との組み合わせの考察に資する情報が不可欠

ペトロリオミクス技術を活用した原油評価体系

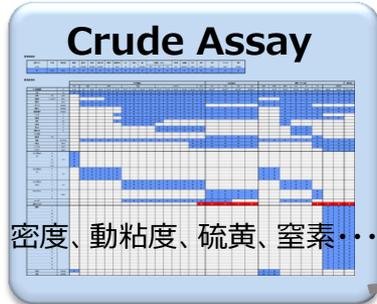
分子組成から物性や反応性、原油の混合特性を予測

分析データ

解析ツール

アウトプット

● 一般性状データ



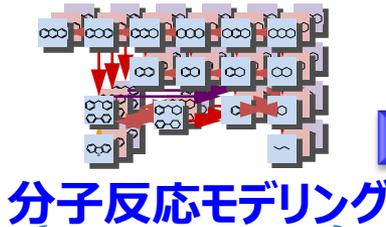
● 重質油の分子組成データ

一般性状から分子組成を予測する技術も将来検討

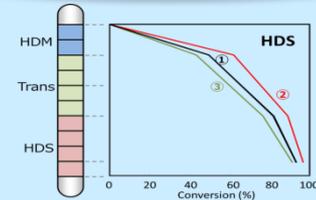
分子量	分子式	分子ID	組成
734.184	C50H71NOS	00341300000000000000000000000000SS0070SC0060SC006	0.000006
736.200	C50H73NOS	00331300000000000000000000000000SS01110SC0060SC006	0.000001
736.200	C50H73NOS	00441300000000000000000000000000SS0090SC0060SC006	0.000054
738.216	C50H75NOS	00321300000000000000000000000000SS0030SC0060SC006	0.000011
738.216	C50H75NOS	00431300000000000000000000000000SS0120SC0060SC006	0.000027
740.232	C50H77NOS	00311300000000000000000000000000SS0120SC0060SC006	0.000039
740.232	C50H77NOS	00421300000000000000000000000000SS0120SC0060SC006	0.000038
742.248	C50H79NOS	00241300000000000000000000000000SS0120SC0060SC006	0.000007

JACD

コア 架橋 側鎖



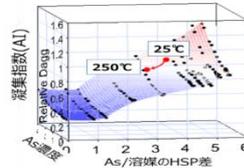
重質留分の反応性予測



- ・脱S率、脱N率、生成油分子組成
- ・水素消費量
- ・触媒寿命(将来)

原油の混合特性予測

- ・液相の量、分子組成
- ・凝集相の量、分子組成、凝集度
- ・析出物(スラッジ、セジメント等)の量、分子組成



MCAM

MCAM: Multi-Component Aggregation Model
(ハンセン溶解度パラメータを用い、凝集・析出状態を予測)

Juxtaposed **A**tttributes
for **C**hemical-structure **D**escription

重質留分の物性推算

- ・沸点、融点、臨界定数(温度、圧力、体積)、蒸気圧、液体密度、粘度(気体、液体)、表面張力、ハンセン溶解度パラメータ



(重質油分子2500万種の構造と物性値のDB)

1. 背景および目的

2. H30年度結果

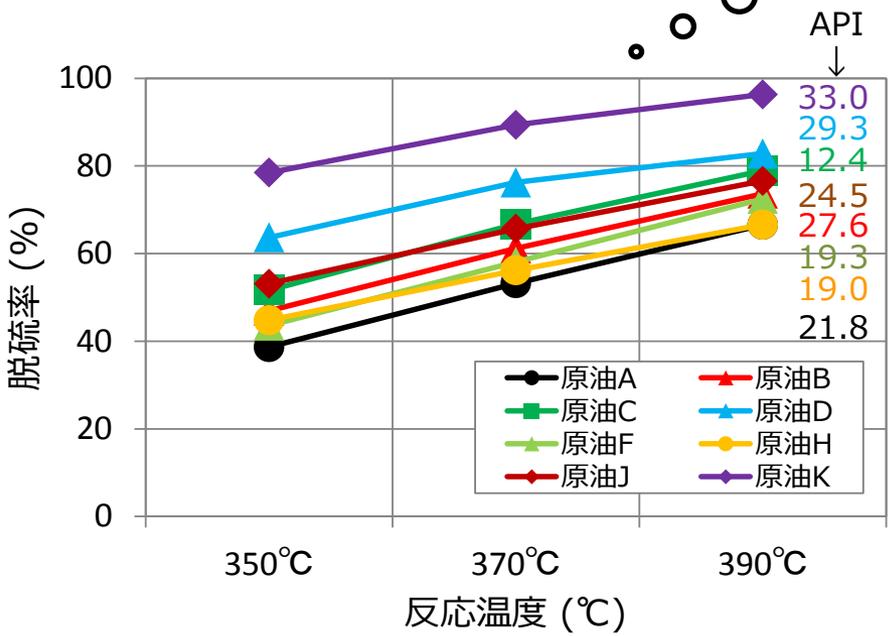
**(1) 分子組成データの活用による
重質留分の反応性評価手法の検討**

(2) 分子組成データの活用による
原油の混合特性評価手法の検討

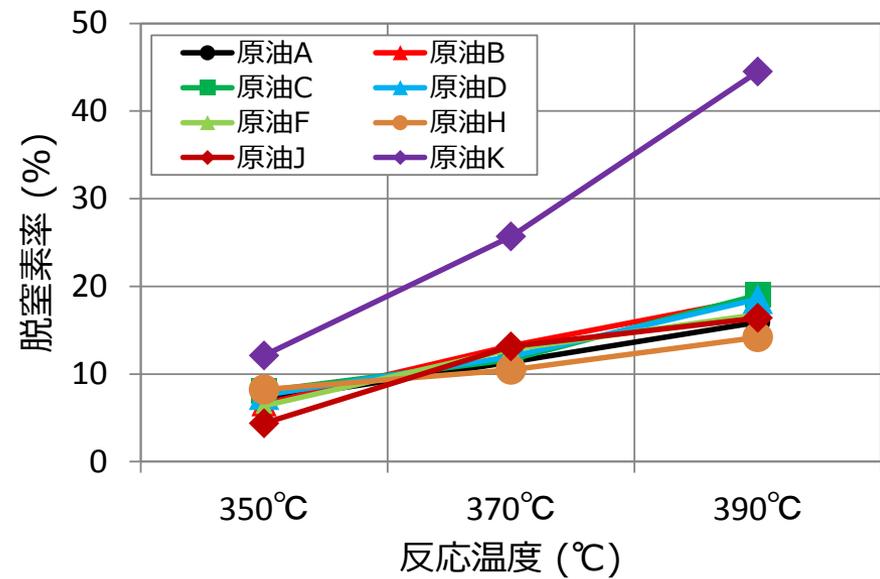
3. まとめ

<脱硫率>

油種間で反応性に
差異が見られる



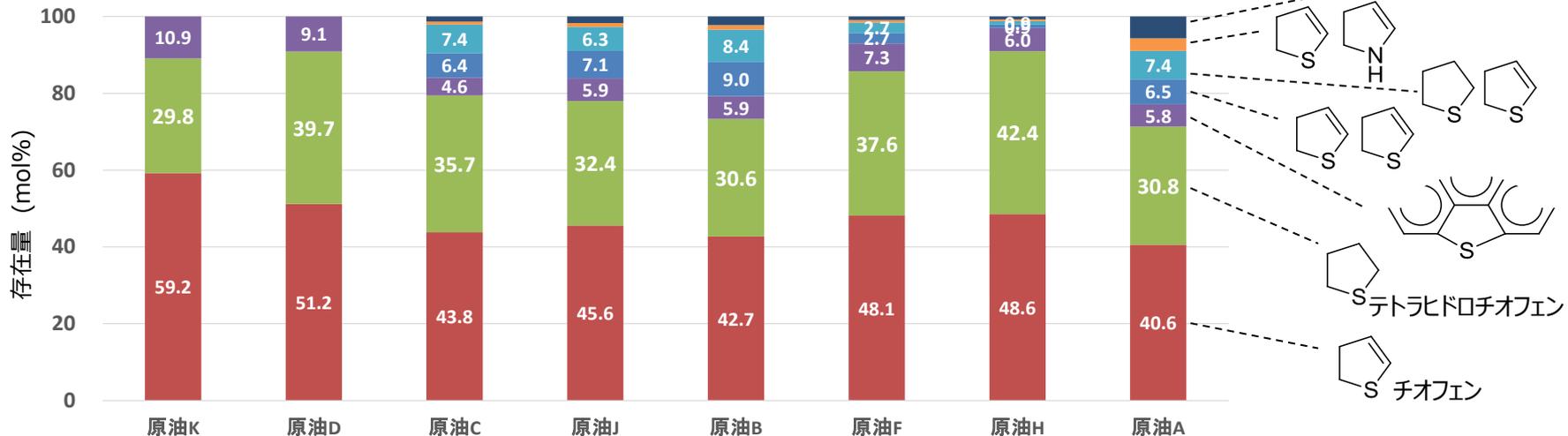
<脱窒素率>



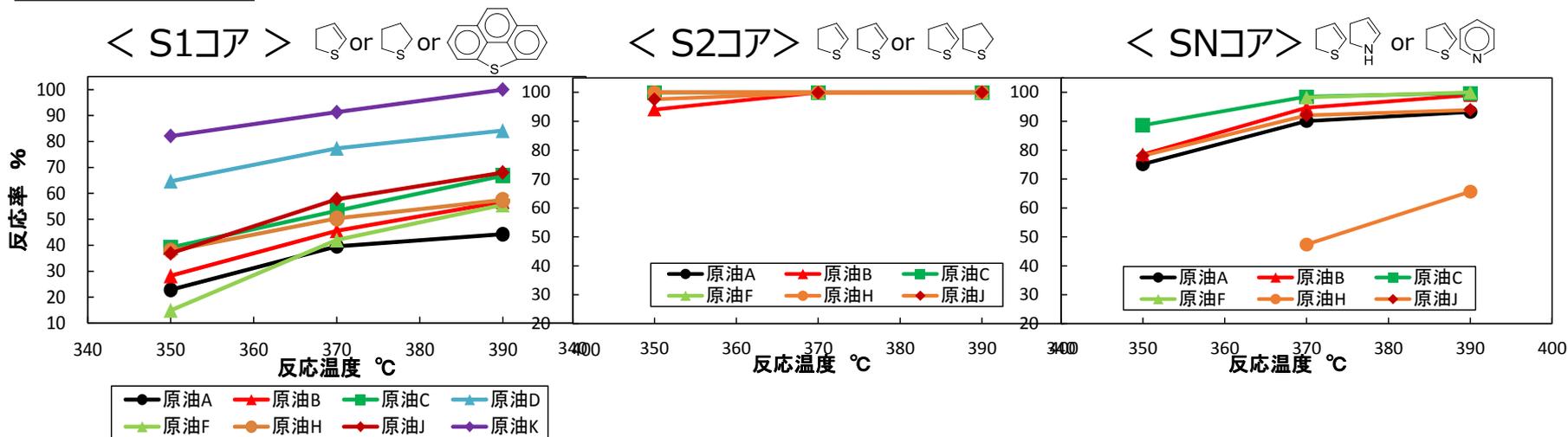
脱硫反応性の差異の要因について、①分子構造分布、②凝集度から考察
→分子構造分布や凝集度をを用い脱硫率が予測できるか検討

原料ARに含まれるSコアの種類と反応性

Sコアの種類と含有量



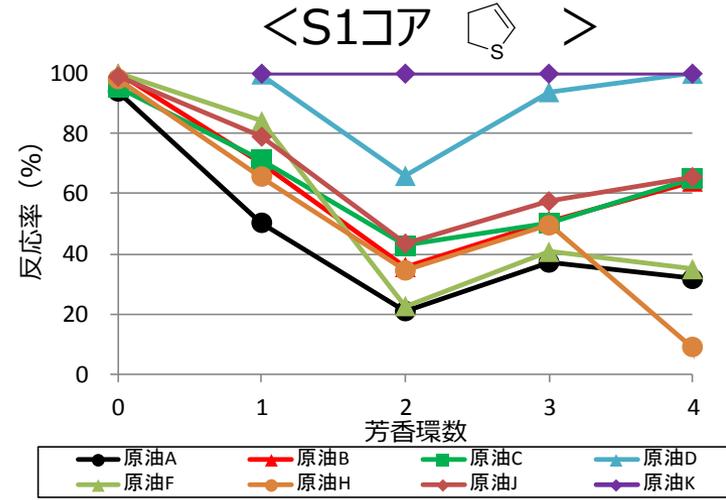
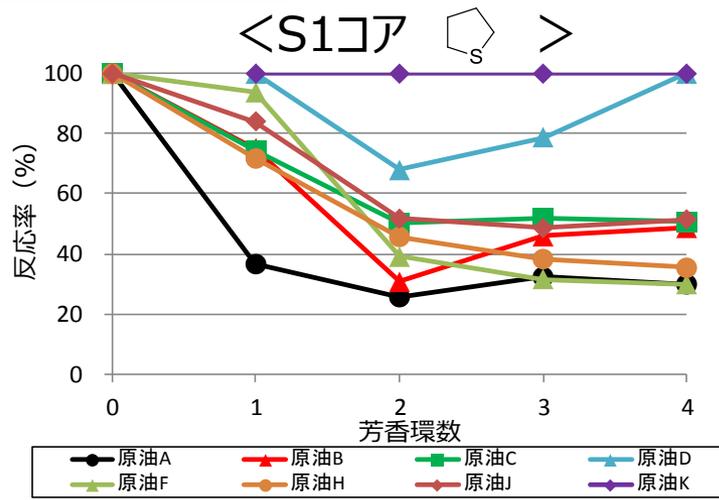
Sコアの反応



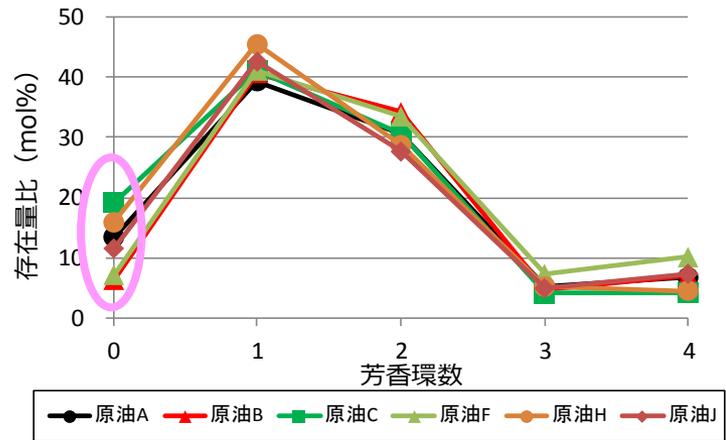
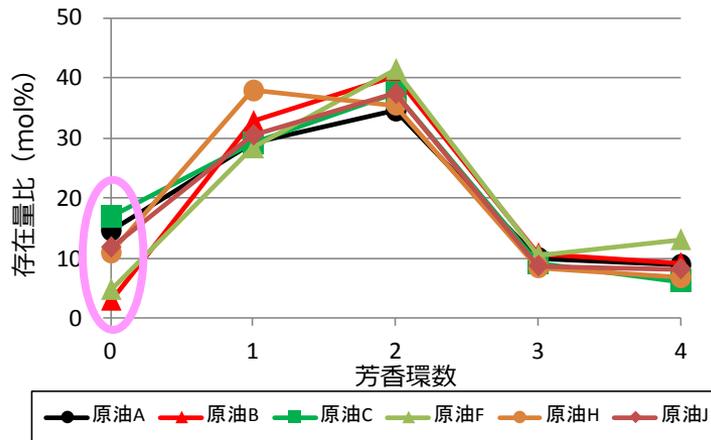
油種間で反応性の差異が大きいS1コアの反応性と構造分布を詳細に解析

S1コア 芳香環数別の反応率と存在量

芳香環別の反応率



芳香環別の存在量

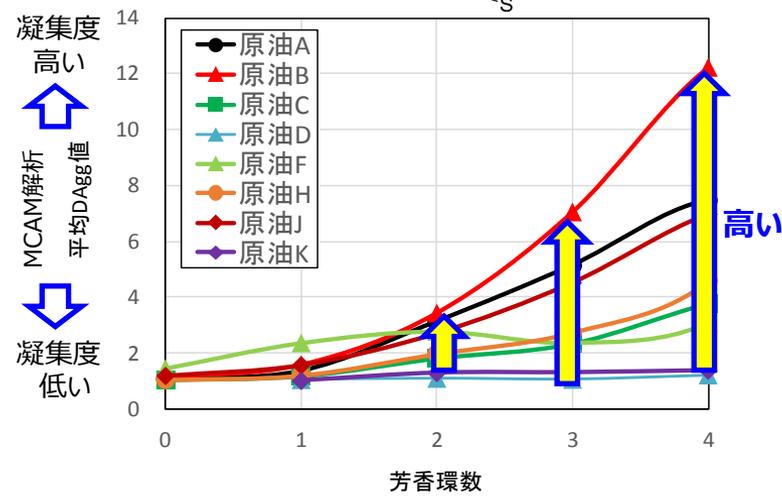
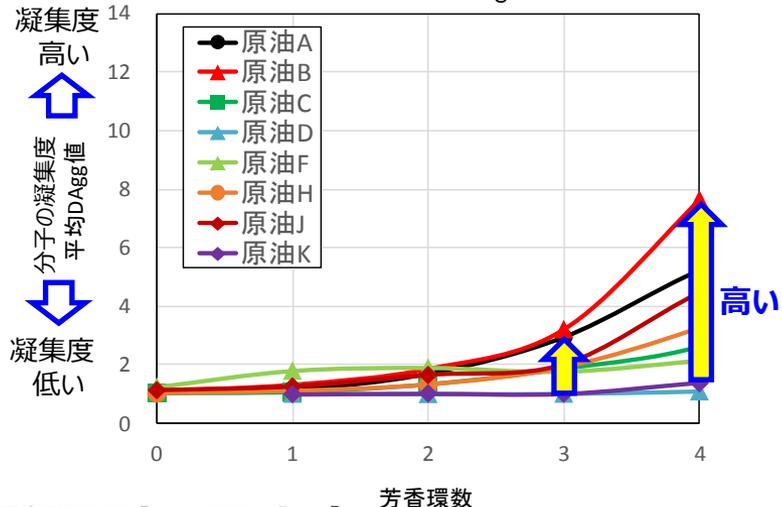


・反応率は環数が大きくなるほど低下する傾向(0環>1環>2環≒3環≒4環)
 ・反応性高い0環化合物の存在量比が油種間で異なる→原油Bの反応率を基準反応率とし基準反応率 * 存在量で各油種の反応率を推算

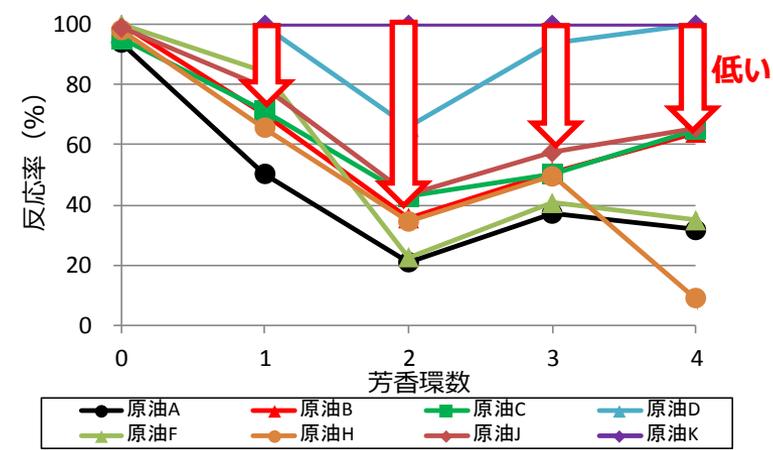
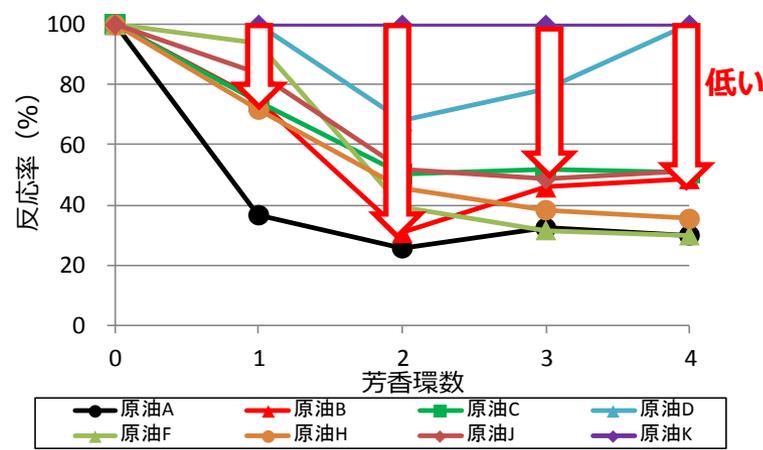
S1コア 反応性と凝集度との相関

芳香環別の凝集度

MCAM解析 : $D_{agg} = f$ (液相と分子のHSPの差、濃度、温度)



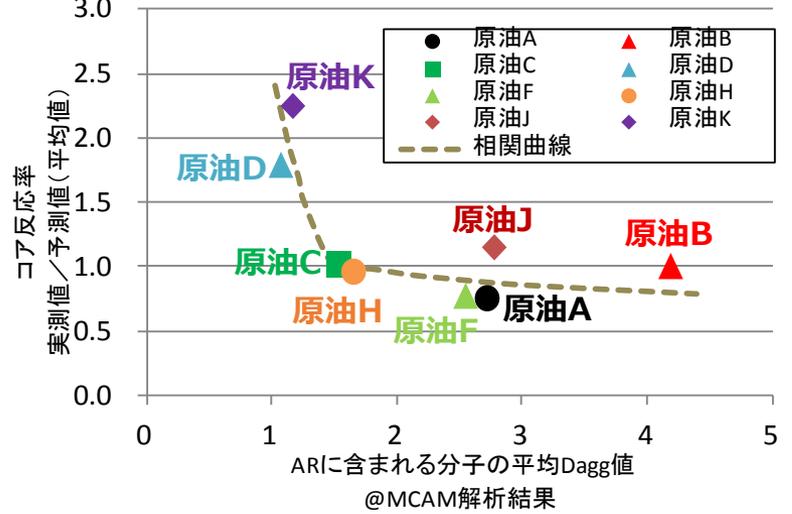
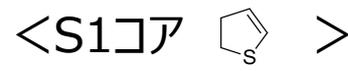
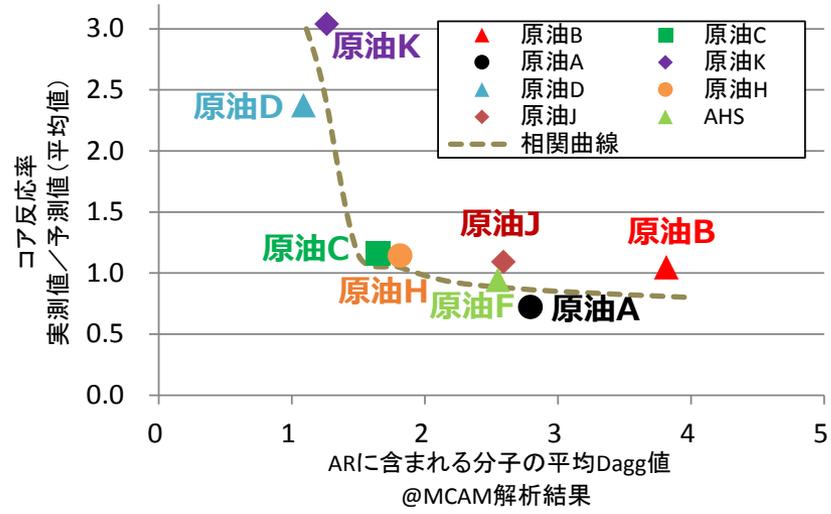
芳香環別の反応率



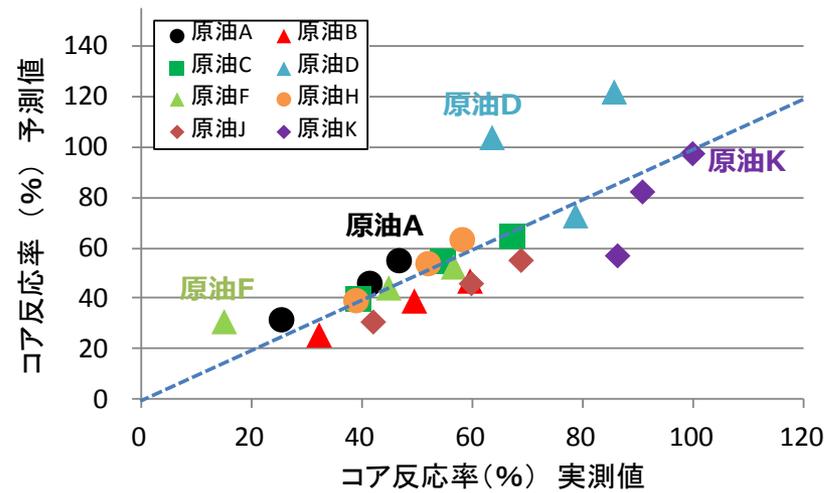
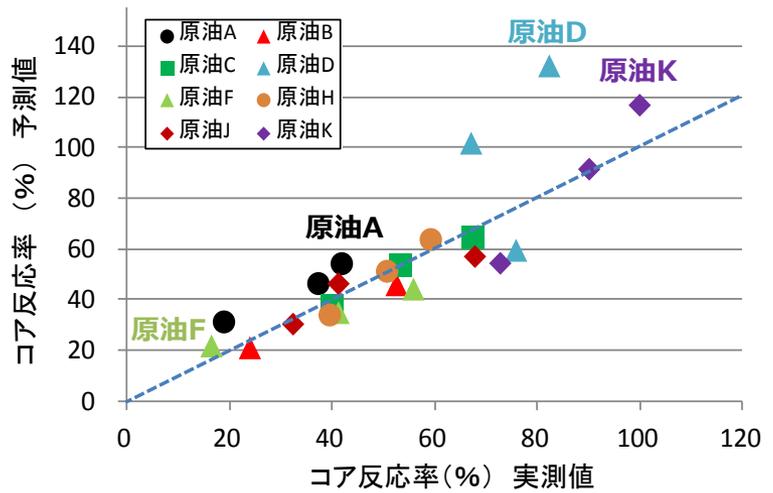
反応性の低い原油で凝集度が高い傾向→凝集度による推算値の補正を実施

分子の構造分布、凝集度に基づいた脱硫反応性の予測結果

凝集度と反応率推算値の相関



上図の相関曲線を利用して、反応率推算値を補正したうえで予測値を算出



1. 背景および目的

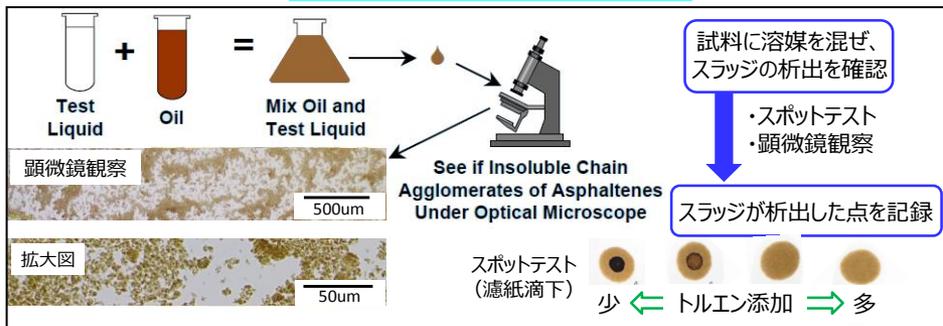
2. H30年度結果

(1) 分子組成データの活用による
重質留分の反応性評価手法の検討

**(2) 分子組成データの活用による
原油の混合特性評価手法の検討**

3. まとめ

Wiehe法の概要¹⁾



<今回設定した試験法のポイント>

- ① 試料は一定温度で保管 ← As溶解度を一定
- ② 静置時間を設定 ← スラッジ析出の熟成時間を考慮
- ③ 顕微鏡観察で判定 ← スポットテストでは誤判定の恐れ

JPECで設定した試験手順および条件

試料採取

既存析出物は事前に除去する

← 溶媒添加

溶解

難溶な場合、超音波を使用

分取

正確に1mLを複数に分ける

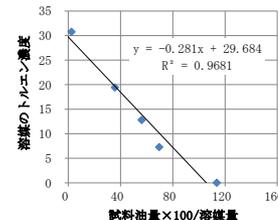
ヘプタン添加

静置 (25°C, 一晚)

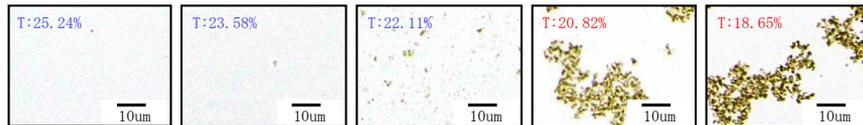
判定 (顕微鏡観察)

析出試験水準例

水準数	①	②	③	④	⑤
試料量 (g)	1.0	3.0	5.0	5.0	1.0
溶媒 (mL) []はHep/tol比	5 [1/1]	5 [7/3]	5 [4/1]	2 [4/1]	-



【判定例】



5点の一次近似線の傾きとY切片から、相溶性パラメータ (I_N , S_{BN}) を算出

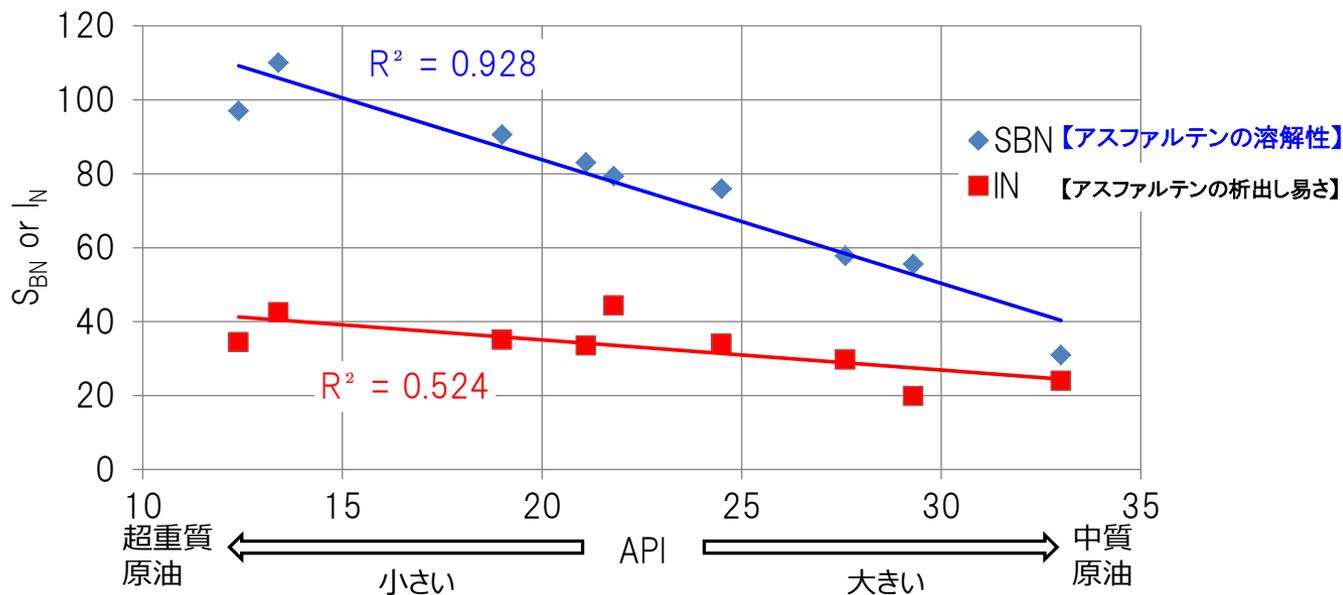
I_{Nmix} / S_{BNmix} 値が高いほど、原油混合時の相溶性が悪くなり
この値が1を超えるとスラッジ析出の恐れがある

注- 原油種の違いや試験条件等で、閾値は1から多少前後する場合あり

上記の試験により、原油毎、あるいは2種類の原油を混合した時の相溶性を評価し、含まれる分子の凝集度との関係性について考察

原油の相溶性評価試験結果（原油毎）

原油名	API	原油 I_N/S_{BN}
A	21.8	44/79
B	27.6	30/58
C	12.4	35/101
D	29.3	20/60
E	13.4	42/107
H	19.0	36/94
I	21.1	33/83
J	24.5	36/76
L	33.0	24/31
M	28.8	33/62



S_{BN} はAPI値と相関性が高く、原油が軽質なほど S_{BN} が小さくなる傾向
→アスファルテンの溶解性が低下していることが示唆

最も軽質な原油Lと他の原油とを混合した場合の相溶性評価試験を実施

原油の相溶性評価試験（2種の原油混合時）

原油L Vol% (33.0)	原油B (27.6)	原油A (21.8)	原油H (19.0)	原油E (13.4)	原油C (12.4)
95%	○ 0.93	○ 1.32	× 1.05	○ 1.21	× 1.01
80%	○ 0.82	× 1.08	× 0.83	○ 0.91	× 0.78
60%	○ 0.72	× 0.88	× 0.64	× 0.68	× 0.59
40%	× 0.64	× 0.74	× 0.52	× 0.55	× 0.48
20%	× 0.57	× 0.63	× 0.44	× 0.46	× 0.40
5%	× 0.53	× 0.57	× 0.40	× 0.41	× 0.36

スラッジ析出アリ: ○、析出ナシ: ×

右上段: 混合時の $I_{N_{max}}/S_{BN_{mix}}$ 比
カッコ内の数字はAPIを示す

Wieheの混合則（例;原油Aと原油Lを混合注）

$I_{N_{mix}}$ = 最大値 = 44

$S_{BN_{mix}}$ = 加重平均値
= 20%-原油A + 80%-原油L = 41

注- S_{BN} の高い原油Aに対して、 S_{BN} の低い原油Lを混合

混ぜる原油のAPIと混合時の相溶性との間には相関は見られない

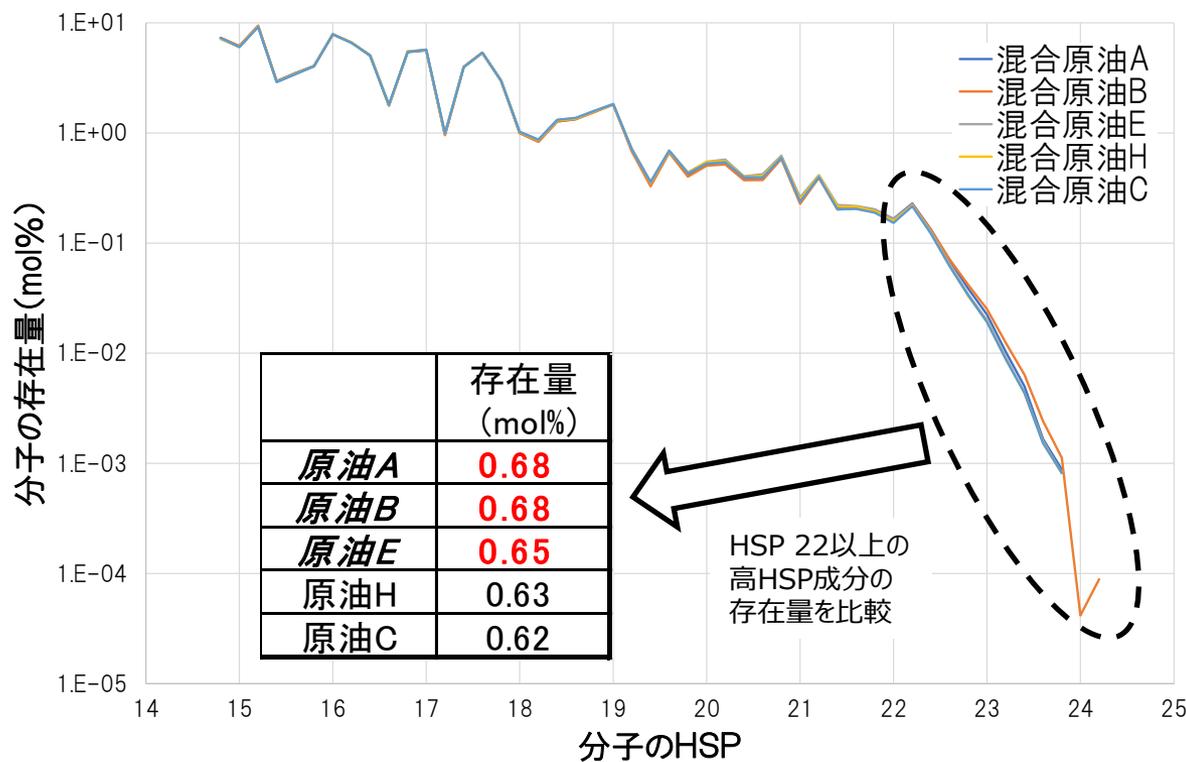


5vol%の各種混合原油に含まれる分子の凝集度の違いをMCAMで考察

各混合原油に含まれる分子の凝集度

MCAM解析 : $Dagg = f$ (液相と分子のHSPの差、濃度、温度)

	混合原油A	混合原油B	混合原油E	混合原油H	混合原油C
全分子の平均凝集度 (平均Dagg値)	2.68	2.66	2.64	2.63	2.60



スラッジ析出が見られた混合原油A,B,Eは、スラッジ析出が見られない原油に比べて凝集しやすい分子の存在比率が高い

1. 分子組成データの活用による重質留分の反応性評価手法の検討

- AR脱硫反応性の差異について、含まれる分子の凝集度の視点から考察した結果、反応性の低い原油は分子の凝集度が高いことが示唆された
- 分子構造分布や凝集度を用いて、各種ARの脱硫反応性を予測した結果、予測値は実測値と概ね整合したが、一部の油種では未だ乖離が見られた
- 今後、脱硫反応性の予測式の改良、脱窒素反応性の予測式についての検討予定

2. 分子組成データの活用による原油の相溶性評価手法の検討

- 原油の相溶性と含まれる分子の凝集度との関係性について考察した結果、中質原油との混合時にスラッジ析出が見られた原油には、析出しなかった原油に比べて凝集しやすい分子の存在比率が高い傾向が見られた
- 引き続き、MCAMデータの解析および考察を進める予定

本研究は経済産業省・資源エネルギー庁の
委託事業として実施されました。

ここに記して、謝意を表します。