

JPEC News

Japan Petroleum Energy Center News

2018.7

一般財団法人石油エネルギー技術センター
ホームページアドレス <http://www.pecj.or.jp/>

CONTENTS

■特集

- ◎『平成 30 年度 JPEC フォーラム開催』
～未来を拓く石油の力、IoT・ビッグデータで技術革新～ 1
- ◎ 技術報告「高効率石油精製研究開発事業」 13
- ◎ 技術報告「水素供給インフラの規制適正化と
技術基準整備に関する研究開発」 24

■トピックス

- ◎「革新的石油精製技術のシーズ発掘事業」 37

編集・発行 一般財団法人石油エネルギー技術センター
〒105-0011
東京都港区芝公園 2 丁目 11 番 1 号
住友不動産芝公園タワー
TEL 03-5402-8500 FAX 03-5402-8511

特集

『平成 30 年度 JPEC フォーラム開催』

～未来を拓く石油の力、IoT・ビッグデータで技術革新～

5 月 9 日(水)、霞が関ビル東海大学校友会館において、当センター主催による「平成 30 年度 JPEC フォーラム」を開催いたしました。本フォーラムは、本年度、当センターが取り組む事業に関連する技術や影響を及ぼす政策・規制の動向等について紹介・検討することで事業推進の一助とするとともに、出席者の皆様のご意見を伺い、議論の結果を反映することで事業をより一層推進することを目的に実施したものです。当日は関係官庁、大学、企業他あわせて 383 名に上る、多くの方々にご参加いただきました。

1. 主催者挨拶

JPEC フォーラム開催にあたり主催者を代表して、当センター専務理事 中野賢行よりご挨拶申し上げます。
【挨拶要旨】

現在、世界文明には、①気候温暖化問題を背景にした再生可能エネルギーへのエネルギー転換、②IoT、ビッグデータ、AI などの情報革命の深化、③EV や FCV などモビリティ革命、の 3 つの流れがあると言われています。

それに合わせて METI 主導で政策議論が進められています。エネルギー情勢懇談会では、脱炭素化に向けてのエネルギー転換が、コネクテッド・インダストリーズ大臣懇談会では、超スマート社会・ソサエティ 5.0 の実現に向けた構想が提唱されました。また、自動車新時代戦略会議では、モビリティ革命の流れのなかで、

特に、電動化を中心とした議論が始まりました。こうした流れの中、石油エネルギーが引き続き一定の役割、シェアを維持するとはいえ、石油業界にとっては大変厳しい事業環境の変化になります。

このような変化に適応し、ブレークスルーを実現するためには、中長期を視野においた技術革新、イノベーションが必要です。当センターでは、このような変化へ対応すべく、業界共通に裨益する技術開発事業を展開しています。本日は、この一年間取り組んで参りました事業の成果をご報告し、また、最新の海外石油情勢をご紹介し、参加者の皆様に広くご議論いただく場として、本フォーラムを開催させていただきます。皆様からの、積極的なご質問やご意見など、活発な議論をお願い申し上げます。



当センター中野専務理事による主催者挨拶

2. 来賓挨拶

ご来賓として、経済産業省資源エネルギー庁 資源・燃料部 石油精製備蓄課 西山英将課長よりご挨拶をいただきました。

【挨拶要旨】

長期的に石油需要は減少傾向にあります。エネルギー基本計画において、石油は最も大きいエネルギー源として位置づけられており、石油の位置づけは当面の間は変わらないと考えています。そうした中、今後、石油会社等が、世界市場へ出ていく際は、強みがなければ勝つことができません。その強みは、皆様が培ってこられたイノベーションの力であると考えています。石油産業を取り巻く情勢をみますと、アジアを中心とした需要は継続して伸びていきます。インド、中国をはじめとする新興国では、大型の設備投資が行われています。ヨーロッパやアメリカは、石油由来の燃料需要が早めにピークアウトすれば、アジア向けに輸出することになります。競合相手は非常に多いので、その中で勝ち抜く生産性、技術力、トータルコーディネート力が必要と考えています。また、2020年のIMO規制について、石油業界は、設備構成を変えるか、あるいは



来賓ご挨拶:西山石油精製備蓄課長

調達原油を変えるか、大きな経営判断を求められることとなります。このような情勢の中、JPEC、各企業が取り組んでこられた石油のノーブルユースは、今後ますます求められるだろうと思います。

JPEC は様々な研究を実施しており、今までにペトロリオミクスによる膨大な分析データを蓄積してきましたが、これをいかに各企業ベースのオペレーション、新製品の開発に活用していくかが今後の課題になるうかと思っています。自動車燃料研究では一定の成果を得ていますが、さらなる研究を JPEC 等で進めていただきたいと考えています。また、IoT、ビッグデータにつきましては、新しいデータコレクション技術の発達を活用し、日本独自の強みといったものをブレイクスルーしていただきたいと考えております。

3. 基調講演

大学共同利用機関法人 情報・システム研究機構 国立情報学研究所 所長である 喜連川 優 氏より「Society 5.0 とビッグデータ、AI、IoT の潮流」をテーマに基調講演をいただきました。

講演では、①国立情報学研究所の概要、②ビッグデータと Society 5.0、③AI、④医療画像解析、ディープラーニング、⑤看護師行動解析、機械学習、⑥超高速ビッグデータエンジンについてご講演いただきました。

【講演要旨】

(1)国立情報学研究所(NII)について

NII は、コンピュータ(情報学)だけを研究している唯一の国立研究所です。研究とともに事業も実施していますが、最大の事業が SINET5、100 ギガビット/秒の超広帯域ネットワークです。皆様のご家庭には 100 メガの FTTH が入っています。100 ギガは、その 1,000 倍のスピードでデータ転送できます。東日本大震災、熊本震災の際にも停止することなく、高い信頼性を有するネットワークです。SINET5 は、北海道から沖縄まで、全ての都道府県にノードを設置し、日本全国どここの学術機関も先端の IT 環境をしっかりと利用できるようにデザインしました。

このネットワークを使うのは、新しい時代のサイエンス、いわゆるビッグサイエンスです。一昨年に梶田先生がニュートリノでノーベル物理学賞を受賞しましたが、高エネルギー物理は圧倒的なデータ量をやりとりします。また、天文データも大量です。日米も 100 ギガで結ばれています。ヨーロッパは現在 20 ギガですが、今年度中に 100 ギガにする計画です。このようにネットワークが非常に重要な時代になってきています。



基調講演: 喜連川 優 氏(大学共同利用機関法人
情報・システム研究機構国立情報学研究所 所長)

その他、SINET5 は、医療情報のバックアップや心臓の手術画像でも使われており、これにより日本の医療を大きく向上させることができます。現在、約 900 の大学や研究機関が SINET に接続されています。概ね全体の約 90%が SINET5 に加入していると言えます。産学連携の中で、この環境を企業にもご利用いただきたいと思っています。

(2)ビッグデータと Society 5.0 について

IT のキーワードは3つ。「ビッグデータ」「IoT」「AI」です。「IoT」は、定義がはっきりしないところもありますが、世の中では「モノがインターネットにつながる」と言われます。何のためにつなげるかと言えば、モノの状態を調べるため。データ収集する、収集したモノを解析する。従来、データ解析は「Data Analytics」と呼ばれていましたが、最近は「AI」と呼ばれるようになりました。そして、従来に比べて膨大なデータを収集して、膨大なデータに対して、AI を発動するという環境が生まれてきました。現在の AI が昔と違うのは、従来に比べて圧倒的にデータのボリュームが増え、学習量が増えたことにより、賢くなった点です。

そうしますと、データの収集「IoT」と解析「AI」を包括したものが「ビッグデータ」ということになります。「IoT」「AI」「ビッグデータ」は一つの研究開発領域とみることができます。また、IoT といってもデータの収集だけではなく、データをアクチュエイトする側もあります。例えば、F1 レースでは車からあらゆるデータが日本に送られてきて、それによって次の運転をどうするかという計画を立てます。また、小さいデータの AI については、小さいデータをどのように大きくするかという研究が、世界で沸騰しています。

そういう意味で大きなデータが重要になってきますが、アメリカは 2012 年にビッグデータの国家的なイニシアチブを設けました。ここで「ビッグデータ」の言葉が世の中に広まりました。2012 年から6年経ちましたが、IT 分野で6年というのは大変長い期間です。IT 分野では、言葉があつという間にフェイドアウトしてなくなるのですが、「ビッグデータ」のように6年間続いているキーワードは珍しい。アメリカ政府との会合で、何が最優先なのか聞いたところ「データ戦略」とのことでした。

日本は Society 5.0 という言葉を標榜しています。この言葉ですが、最初が狩猟社会、2番目が農耕社会、3番目に産業革命が起き、蒸気機関が発明された、という流れがあります。そして、現在の我々は4番目の情報社会にいます。1から4まで来て次は何か、というのが Society 5.0 です。政府がいうような、スーパースマートな社会、何でも極限まで効率化しようという社会です。コネクテッド・インダストリーのようにマニファクチュアリングのものもあれば、エネルギー、ヘルスケアもあり、あらゆるものがこの対象となります。IT 産業自体ではなく、IT を上手く活用した産業の圧倒的なサブスタンスの向上というのが今の流れです。

「ビッグデータ」という言葉は 2012 年に出現しましたが、日本はそのだいぶ前から一生懸命取り組んできました。情報が増え、これをどうやって積極的に活用するかというのは、人類にとって初めての経験です。圧倒的に多量なデータを入手可能な時代になり、日本では「情報爆発」という言葉を、我々が文科省のプロジェクトで使い出し、メディアでも広く使われるようになりました。経済産業省関係で「情報大航海プロジェクト」を3年間実施し、データの利活用を先進的に実施しました。この分野で日本が遅れているということは全くなく、頑張っているところは頑張っています。昔、正しい文章というのは原則、新聞から取ってきていました。そこで、過去の新聞を全て買い集めて、文書量は 2,000 万部程度でしたが、それにウェブ上のデータも加えて、データを 150 億文にしたところ、性能が向上しました。量が質を変える時代になってきています。

(3)AI について

今、データのパワーについてお話しましたが、「膨大なデータをいかに活用するか」というのが AI です。例えば、プロ棋士の棋譜データを集めて AI に学習させ、今は AI を相手に将棋を勉強する人が増えています。昨年 12 月には Alpha Zero というものが出ましたが、碁盤の目と囲碁のルールのみ与えて自動的に勝負のパターン生成を始めます。チェス、将棋、囲碁、全てでチャンピオンになりました。また、画像認識については精度の面でエラー率がどんどん下がって、人間の目より精度が高くなっています。

これらは良い例ですが、悪い例としては、Tesla や Uber の死亡事故があります。また、チャットボットという、コンピュータに話しかけると答えてくれる自動会話プログラムがありますが、くり返し話しかけていった結果、1 日でサービスを停止する事態になってしまいました。

ゲーム空間で勝ち、画像認識でも圧倒的に強くなったということは、プラスの側面です。一方、交通事故やチャットボットなどはマイナスの側面です。何が違うのでしょうか。実は、囲碁はゲームで、盤面とルールが固定されています。後者は制約無しです。完璧にオープンな世界です。自動走行車に乗せてもらったことがあります。結構簡単にハンドオーバーが起きます。車がどこを走るか、歩行者がどこにいるか、というのは、プログラムが想定している状況と実際に直面する状況とは全く違うからです。チャットボットの場合も、実際に相手が何を話してくるのかわかりません。

このような現状ですので、AI の全てを信じるのではなく、良い点を活用するべきです。皆様それぞれの状況に応じてぜひ活用を進めていただきたいと思います。

(4)医療画像解析、ディープラーニングについて

NII は昨年末、複数の学会と連携し、医療ビッグデータ研究センターを設立しました。医師の技量を把握するため、大学や病院からのデータが学会のサーバに集まり、ここで匿名化されて NII のクラウドに入ります。このデータについて情報系と医療系の画像解析者を入れて研究します。AI といいますが、データを解析できる人だけを想像しがちですが、これは大きな誤解です。ネットワーク、クラウド、セキュリティ、AI それぞれの専門家が必要で、AI は 40 くらいある情報処理分野の一つに過ぎません。ソリューションを作るときには、全体を統合するような IT の総合力が必要です。

もう一つ重要なのは、全体のプロセスで見ると概ね 90%がデータ準備で、解析対象のデータの意味を理解するのに時間がかかる点です。昨年、経団連の会合で講演した際、企業が一番悩んでいたのは、「自社がどのようなデータを持っているのかわからない」という点と「データを自社が持っていることになっているのかわからない」という点でした。現在、経済産業省がビジネス上の契約ガイドライン作成に腐心していますので一步一步改善されてきていますが、やはりデータを準備するところで圧倒的に時間がかかります。それさえ適切に行えば、解析部分は相対的にはかなり小さい部分になります。

医療系については、患部と正常な部分の内視鏡画面に対してディープラーニングを施し、ほぼ 100%に近い性能を示しました。正常な部分の画像に対し「疾患がある」という結果が出ることもありました。これを医師に伝え、医師の見方が違っていたかもしれないという話が出ることもありました。正常な部分であっても腫瘍化が進みそうな気配を感じさせる場合がありますが、実はこの点が AI の一番優れた点であるかもしれません。膨大な 10 万以上の正常画像と千に満たない異常画像、それを勉強することによってリスクがある場所のヒントを出す。AI が「プロの目」を養成する時代になってきています。

このように、医療の領域で「プロの目」を養えると申しましたが、これを石油の分野でどのように活かせるかを模索していただく必要があります。他分野ですが、例えば、東京大学農学部の先生が北海道・十勝で実証実験をしています。北海道の農地は 100ha 単位、世界的にみて大規模な単位の農地です。この農地の上にドローンを飛ばしてデータを集めています。フランスでは様々な品種を植えながら葉の画像を撮り、生育状況をモニタリングしています。オランダではトマトを育てるビニールハウスで、ゲノムの配合、日射量、栄養成分等をコントロールしながら、様々な環境要因の変化に対する、植物の応答を詳細に計測しています。これが今の農業です。データをどのように収集すれば良いのか、という時代になっています。

(5) 看護師行動解析、機械学習について

本日は最初に文字の話、次に画像の話をしました。残りは、通常のシグナルパターンを認識できるのかという点です。東日本大震災の際、IT 専門家にできることは無いかと考へ、看護師の方にタグを付けさせてもらい、点滴や血圧測定などの行動パターンを信号パターンから同定できるか調べました。看護師さんの行動パターンは 40 種類ほどあります。これを 1,500 日分、5 年分くらいのデータを分類機に教え込んだところ、最も時間がかかっていることは結構つまらないところであることが分かりました。IoT の T はモノと思われるかもしれませんが、少子高齢化が課題になっている今、いったい人間にとって何なのだという課題を捕捉することができれば、より良い社会ができるのではないのでしょうか。

(6) 超高速ビッグデータエンジンについて

また、データ量が膨大ですので、それを素早く取り出す技術も必要です。今のコンピュータシステムは、同期型と言って、サーバのプログラムがリクエストに対してリプライを出します。要求に対して返事が来て、返事が来てから次の要求を出すという、きっちりしたプロセスで進みます。しかし、我々は、要求に対する返事が来る前に次々と要求を出すようにして、帰ってくる順番は無茶苦茶だが最終的にはつじつまが合うという非順序実行原理を作りました。従来型に比べ、だいたい 1,000 倍くらい速くなっています。これは、今処理しているデータ量が 1 だとして、仮にその量が 1,000 倍になったとしてもそのまま動くということを意味します。このテクノロジーについては発明協会 21 世紀発明賞等をいただくことができました。

世の中、本当にデータの時代になってきました。データを適切に貯める、あるいは活用することが必要になっています。かつて、スティーブ・ジョブスは「自転車」について語りました。自動車ではなく自転車です。自転車は自動車に比べて圧倒的にエネルギー効率が大きく、人間はそういうものを作ることで、今までにはない世界を作ってきました。今、その自転車に当たる役割を果たすのはデータです。あらゆる場面でデータがゲームチェンジを発生させる、一番大きな可能性を持っています。

4. 口頭発表セッションとポスターセッション

基調講演の後、各会場に分かれて口頭発表セッション(33 テーマ)及びポスターセッション(40 テーマ)が行われました。

なお、「JPEC フォーラム要旨集」は、当センターのホームページからダウンロードできますのでご利用下さい。http://www.pecj.or.jp/japanese/index_j.html

○口頭発表セッション1 プロセス技術関連(高効率石油精製研究開発)

本セッションでは、経済産業省より当センターが受託している「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業」の平成29年度成果を報告しました。当センターは本事業において、これまで開発してきたペトロリオミクス技術を非在来型原油・超重質原油処理拡大、石油のノーブルユース、設備の稼働信頼性の向上に資する実用技術として発展させていくことに取り組んでおります。発表テーマは、以下のとおりで、実用的な課題にペトロリオミクス技術を適用した事例を織り交ぜて報告しました。

『非在来原油成分分析技術』

『RDS/RFCC 全体最適化(RFCC 得率モデル)』

『RDS/RFCC 全体最適化(RDS 分子反応モデル)』

『RDS/RFCC 全体最適化(RDS 偏流解析モデル)』

『アスファルテン凝集制御技術』

○口頭発表セッション2 プロセス技術関連(高効率石油精製支援事業)

本セッションでは、経済産業省が平成28年度から研究開発を支援している「石油のノーブルユース」や「設備の稼働信頼性の向上」に資する7つの技術開発テーマについて、研究開発企業から報告しました。発表テーマは、以下のとおりです。

実用化を目指した技術開発テーマとして、

『ブタンの脱水素によるブタジエン製造技術の開発』

(JXTG エネルギー株式会社)

『先進的膜分離による高付加価値品回収技術開発』

(JXTG エネルギー株式会社)

実証化を目指した技術開発テーマとして、

『RDS/RFCC 全体最適処理技術開発』

(出光興産株式会社)

『劣質原油処理における腐食機構の解明と対策』

(出光興産株式会社)

『非在来型原油および残渣油の2次装置反応性解析』

(JXTG エネルギー株式会社)

『重質残渣油のRFCC原料化のためのRDS触媒システム開発』

(JXTG エネルギー株式会社)

『重質油処理における機器閉塞機構解明及び対策技術開発』

(JXTG エネルギー株式会社)

○口頭発表セッション3 情報収集提供関連(海外石油業界の最新動向と我が国への影響)

本セッションでは、海外の燃料需給・政策動向、環境問題への対応等、我が国の石油産業に影響を及ぼす海外最新動向について、海外長期出張員事務所における調査、現地の政府機関及び石油精製業界機関等との合同会議・ヒアリングにより情報収集を行った成果について発表しました。

発表テーマ・内容は、以下のとおりです。

『欧州石油精製業界を取り巻く市場・政策動向』

2020年 欧州気候変動エネルギー包括政策(20-20-20 パッケージ)に示された、今後の「低炭素化政策」を中心に、石油精製業の現状や製油所の投資・撤退政策などを発表しました。

- ・欧州石油精製業界の現状
- ・欧州石油精製業界関連政策動向
- ・欧州石油精製業界の対応

『米国石油精製業界を取り巻く市場・政策動向』

トランプ政権発足後、政策の変更によって非常に好調な米国の石油産業動向を、シェールオイル開発や原油の輸出入状況とあわせて発表しました。

- ・米国のエネルギー政策
- ・米国における原油及び石油製品の需給動向

『中国石油精製業界を取り巻く市場・政策動向』

急速な社会情勢変化(シェアリング経済やNEVの拡大)によってもたらされた、一次エネルギー消費の変化や、国有・地方製油所の現状を発表しました。

- ・石油分野における中国政策の概観
- ・石油産業の現状
- ・石油産業周辺動向(①船舶用燃料の硫黄制限、②NEVの普及促進、③シェアリング経済の影響)

○口頭発表セッション4 水素エネルギー関連

本セッションでは、石油産業の新たな付加価値創造に資する事業開発としての水素エネルギー供給インフラ整備に関して、水素ステーション整備に係る技術課題と規制見直しへの最前線の取組みについて発表・情報提供を行いました。

平成25年5月から平成30年2月の5年間のNEDO事業で実施してきた、燃料電池自動車(FCV)と水素供給インフラの普及拡大に向けた水素ステーションの設置・運用・水素の輸送等における規制の適正化、FCVへの水素充填技術基準、複合容器の基準整備及び水素ステーション用使用可能鋼材の拡大に関する最終年度の研究開発成果8件を報告しました。

発表テーマ名は、以下のとおりです。

- 『70MPa スタンドの保安検査基準の整備に関する検討』
- 『水素スタンドの距離見直しに関する検討』
- 『水素スタンドにおけるセルフ充填の許容に関する検討』
- 『圧縮水素運送自動車用容器の固定方法の追加に関する検討』
- 『有機ハイドライドを用いた水素スタンドの基準整備に関する検討』
- 『水素充填に係る技術基準と自主基準の整備』
- 『複合容器技術基準の進捗状況について』
- 『鋼種拡大に関する進捗状況について』

○口頭発表セッション5 信頼性向上関連(IoT を活用した新産業モデル創出基盤整備事業)

本セッションでは、国内製油所の国際競争力強化につながる「稼働信頼性の向上」技術開発について報告を行いました。NEDO「IoT を活用した新産業モデル創出基盤整備事業」から、保安を高度化するシステム構築について2件、プラットフォームの開発について2件の情報提供を行いました。

『検査データを基にした保温材下腐食(CUI)予測モデルと CUI スクリーニング検査方法について』

- ・CUI 発生可能性のランク分け予測モデルの構築状況、及び中性子水分計やサーモカメラの CUI スクリーニングへの適用について報告しました。

『ビッグデータ解析を活用した配管内面腐食における高精度損傷予測モデルの開発』

- ・配管内面腐食について、推定腐食予測のロジック構築状況について報告しました。

『破損データ等を活用した定量的なリスク評価を可能とするプラットフォームの開発』

- ・定量 RBM(Risk Based Maintenance)の構築、及び定量 RBM に不可欠な GFF(機器別一般損傷確率)の算出に向けたプラットフォームの構築や GFF 調査状況を報告しました。

『製油所向けプラットフォームの開発』

- ・製油所向けプラットフォームの仕様概要について報告しました。

○口頭発表セッション6 自動車燃料関連

本セッションでは、自動車及び燃料分野における技術課題の解決を目指した燃料利用技術研究の成果について発表を行いました。

燃料油、特に A 重油、B・C 重油の需要減少と分解装置装備比率の増加により、分解系留分の自動車用燃料基材としての利用拡大を図る必要があります。このため、分解系ガソリン・分解系軽油留分の自動車用燃料としての利用に関する研究を、自動車業界・石油業界の共同研究として実施しています。また、近年の厳しい排出ガス規制や新燃費基準に対応した新技術搭載車両に対し、燃料性状の変化に対する種々の影響把握を石油業界独自の研究として実施しています。

今回の発表では、自動車業界との共同研究については、『分解軽油の利用による自動車等への影響評価』、『分解ガソリンの利用による自動車等への影響』と題し(2件)、分解留分導入拡大に資する技術的知見を報告しました。石油業界独自の研究については、『車両蒸発ガスに対する各種低減対策の評価』と題し、様々な条件下における ORVR(Onboard Refueling Vapor Recovery)車の給油時蒸発ガス特性に対する給油条件の影響、最新技術搭載車両の調査・評価結果等を報告しました。

○口頭発表セッション7 石油動向調査関連(石油精製に係る諸外国の技術・規制動向調査)

日本国内の石油製品需要が減少する一方で、アジアの市場はこの先も成長が続く見通しです。また、シェール生産量の拡大や、2020年に施行されるIMO燃料品質規制に伴い、世界石油製品の需要構造に大きな変革を迎えようとしています。

本セッションでは、石油業界を取り巻く環境変化を踏まえ、近い将来の石油製品の需給見通し、海外IMO対応動向、製油所の競争力強化に向けた石油精製技術について調査した結果を報告しました。発表テーマは以下のとおりです。

- 『石油製品の世界需給見通し』
- 『海外におけるIMO燃料油品質規制対応の動向調査』
- 『国内製油所競争力と石油精製技術に関する調査』

○ポスターセッション

口頭発表テーマ33件を含む、40件のテーマについてポスターセッションを実施し、各テーマ説明者と参加者の間でフリーディスカッションの場を設けました。ポスターセッション専用時間帯のピーク時には総勢146名の方が参加されました(11ページの表1発表テーマの一覧をご参照下さい)。

5. むすび

最後に、参加者に配布・回収したアンケートでいただいたご意見等をご紹介します。

今回、セッション1、2では、ペトロリオミクスの基盤的な技術開発や石油精製技術において実用化・実証段階にある技術開発の内容について報告しましたが、「ペトロリオミクス技術の活用が、進んでいることがわかった。」等のご意見をいただきました。また、我が国の石油産業に影響を及ぼす海外最新動向につきましては、「各国、地域の政策動向が詳しく説明され、大変参考になりました。」等、水素関連につきましては「水素ステーション関係の最新取組みを知ることが出来た。」等、信頼性向上関連につきましては、「IoT活用の方向性を感じる事が出来て良かったと思う。」等、自動車燃料関連につきましては、「JATOPは、大変意義ある(成果もしっかりしており)プロジェクトだと考える。」等、石油動向調査関連につきましては、「石油製品の世界需給見通し、IMO燃料油品質規制の動向、国内製油所競争力と、石油精製技術に関する調査について、情報を得ることができた。」等、それぞれ参考になったというご意見を多数いただくことが出来ました。個別の発表内容につきましては、その一部を、今後JPECニュースでご紹介していきます。

また、運営面では、平易な説明をしてほしい、略語が多く理解が難しい、配布資料の内容をもっと分かりやすくしてほしい等、発表内容に関するご意見、質疑応答や各発表の時間が少ない等時間配分に関するご意見、聴講希望のセッションが同じ時間に重複して聴講できなかった、会場の席が不足していた等プログラムや会場設営に関するご意見、等多数のご意見をいただきました。今回、アンケートにご回答をいただきました皆様に厚くお礼を申し上げますとともに、貴重なご意見等につきましては、次回に反映すべくよく検討を行い、より充実したJPECフォーラムにして参りますので、引き続きご支援、ご協力をお願い申し上げます。

表1 発表テーマの一覧

No.	テーマ名	研究室、事業者名等
プロセス技術関連(高効率石油精製技術)		
1	非在来原油成分分析技術	JPEC ペトロリオミクス研究室
2	高真空・内部還流型減圧蒸留装置	JPEC ペトロリオミクス研究室
3	詳細組成構造解析技術	JPEC ペトロリオミクス研究室
4	RDS/RFCC 全体最適化(RDS 分子反応モデル)	JPEC ペトロリオミクス研究室
5	RDS/RFCC 全体最適化(RFCC 得率モデル)	JPEC ペトロリオミクス研究室
6	RDS/RFCC 全体最適化(RDS 偏流解析モデル)	JPEC ペトロリオミクス研究室
7	アスファルテン凝集制御技術	JPEC ペトロリオミクス研究室
8	ブタンの脱水素によるブタジエン製造技術の開発	JXTG エネルギー株式会社
9	先進的膜分離による高付加価値品回収技術開発	JXTG エネルギー株式会社
10	RDS/RFCC 全体最適処理技術開発	出光興産株式会社
11	劣質原油処理における腐食機構の解明と対策	出光興産株式会社
12	非在来型原油および残渣油の2次装置反応性解析	JXTG エネルギー株式会社
13	重質残渣油のRFCC原料化のためのRDS触媒システム開発	JXTG エネルギー株式会社
14	重質油処理における機器閉塞機構解明及び対策技術開発	JXTG エネルギー株式会社
情報収集提供関連(海外石油業界の最新動向と我が国への影響)		
15	欧州石油精製業界を取り巻く市場・政策動向	JPEC 欧州長期出張員事務所
16	米国石油精製業界を取り巻く市場・政策動向	JPEC 米国長期出張員事務所
17	中国石油精製業界を取り巻く市場・政策動向	JPEC 中国長期出張員事務所
水素エネルギー関連		
18	70MPa スタンドの保安検査基準の整備に関する検討	JPEC 自動車・新燃料部
19	水素スタンドの距離見直しに関する検討	JPEC 自動車・新燃料部
20	水素スタンドにおけるセルフ充填の許容に関する検討	JPEC 自動車・新燃料部
21	圧縮水素運送自動車用容器の固定方法の追加に関する検討	JPEC 自動車・新燃料部
22	有機ハイドライドを用いた水素スタンドの基準整備に関する検討	JPEC 自動車・新燃料部
23	水素充填に係る技術基準と自主基準の整備	JPEC 自動車・新燃料部
24	複合容器技術基準の進捗状況について	JPEC 自動車・新燃料部
25	鋼種拡大に関する進捗状況について	JPEC 自動車・新燃料部

表1 発表テーマの一覧(つづき)

No.	テーマ名	研究室、事業者名等
信頼性向上関連(IoTを活用した新産業モデル創出基盤整備事業)		
26	検査データを基にした保温材下腐食(CUI)予測モデルとCUIスクリーニング検査方法について	旭化成株式会社
27	ビッグデータ解析を活用した配管内面腐食における高精度損傷予測モデルの開発	日揮プラントイノベーション株式会社
28	破損データ等を活用した定量的なリスク評価を可能とするプラットフォームの開発	日本高圧力技術協会
29	製油所向けプラットフォームの開発	JPEC 技術企画部
自動車燃料関連		
30	分解軽油の利用による自動車等への影響評価(JATOPⅢディーゼル車研究)	JPEC 燃料油研究室
31	分解ガソリンの利用による自動車等への影響評価(JATOPⅢガソリン車研究)	JPEC 燃料油研究室
32	車両蒸発ガスに対する各種低減対策の評価	JPEC 燃料油研究室
33	排出ガス中の個別炭化水素分析	JPEC 試験分析室
石油動向調査関連(石油精製に係る諸外国の技術・規制動向調査)		
34	石油製品の世界需給見通し	JPEC 調査情報部
35	海外におけるIMO燃料油品質規制対応の動向調査	JPEC 調査情報部
36	国内製油所競争力と石油精製技術に関する調査	JPEC 調査情報部
プロセス技術関連(革新的石油精製技術のシーズ発掘)		
37	液体金属触媒による未利用オフガスの化学転換	埼玉大学
38	減圧軽油(VGO)の多面的高度利用プロセスの開発	鳥取大学
39	LPガスの脱水素によるブタジエン合成のためのゼオライト触媒の開発	北九州市立大学
40	簡易型プロセス監視・制御シミュレータを用いたノンテクニカルスキル実践訓練手法の開発	東北大学

技術報告

「高効率石油精製研究開発事業」^(*)

^(*) 正式事業名は、「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業」

1. はじめに

国内の石油需要は、省エネ等の進展により長期低落傾向にあるとともに、アジア新興国における大型・輸出型製油所の台頭により、国内製油所の競争力は優位にあるとは言えません。製油所の国際競争力を強化するためには、コストの安い原油等から高付加価値製品を生産すること(石油のノーブルユース)や、精製設備の稼働を長期間安定させること(稼働信頼性の向上)など石油製品を効率的に生産する能力を高めることが重要です。このような環境の中、当センターでは 2016 年度から経済産業省より「高効率な石油精製技術の基礎となる石油の構造分析・反応解析等に係る研究開発事業(以下、高効率石油精製研究開発事業と記す)」を受託し、石油のノーブルユースや稼働信頼性に資する基盤的な技術開発に取り組んでいます。この事業では、非在来型原油の評価技術、重質油処理プロセスの反応解析、アスファルテンの凝集制御などの実用的な課題に、当センターが 2011 年度から技術開発してきた「ペトロリオミクス技術」を活用しています(図 1)。本稿では、本事業で取り組んでいる主要 3 テーマ(非在来型原油成分分析技術、RDS/RFCC の全体最適化技術、アスファルテン凝集制御技術)について、これまでの進捗状況を説明します。

2. 非在来型原油成分分析技術

本テーマでは、重質成分を多く含む非在来型原油の反応性や混合特性等を分子構造情報から評価、解析し、稼働信頼性向上や石油のノーブルユースに資する評価指標を構築、提供することを目指しています(図 2)。これまでに、より高沸点留分の採取が可能な減圧蒸留法を確立するとともに、12 種類の原油を選定し、詳細構造組成解析や反応性評価に着手しています。以下では、高真空・内部還流型減圧蒸留技術と各種原油の反応性評価結果を紹介します。

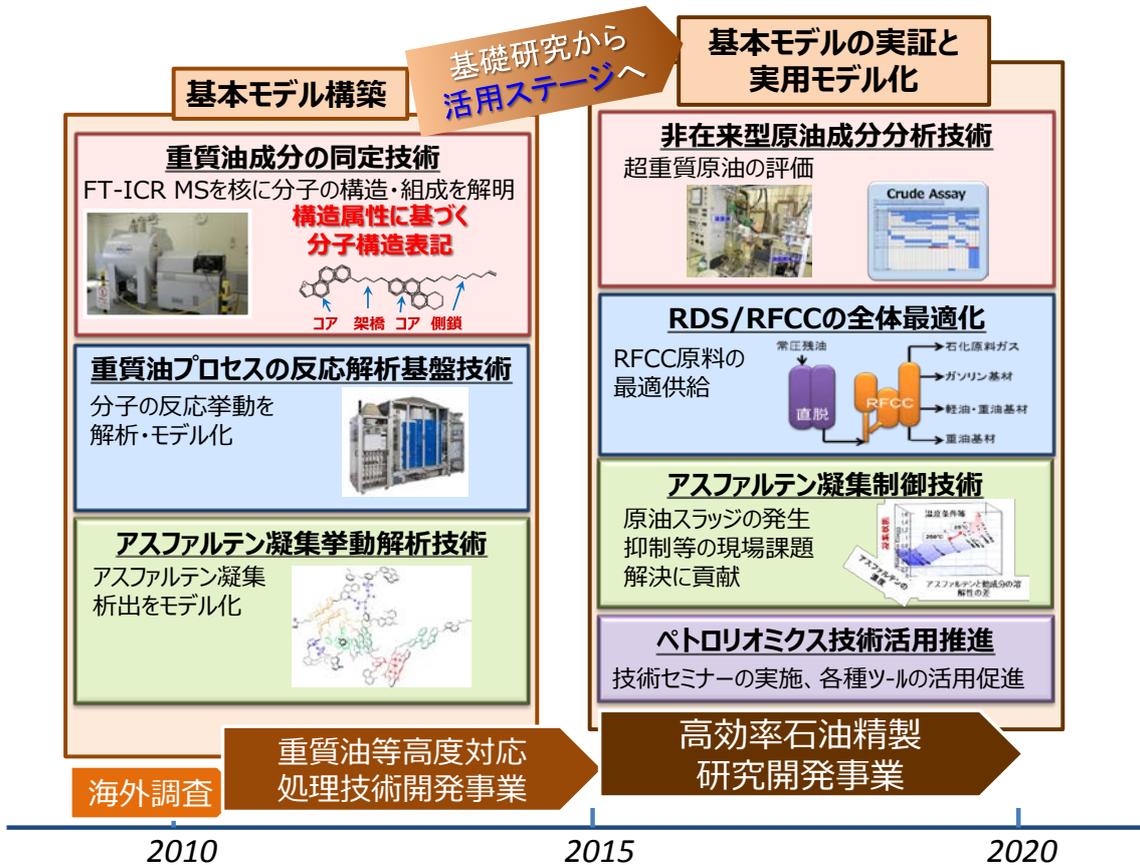


図1 ペトロミクス技術開発の歴史

未利用原油(非在来型原油、在来型超重質油原油)の重質成分を詳細に解析し、稼働信頼性向上および石油のノーブルユースに資するアベイラビリティの評価指標を構築・提供する

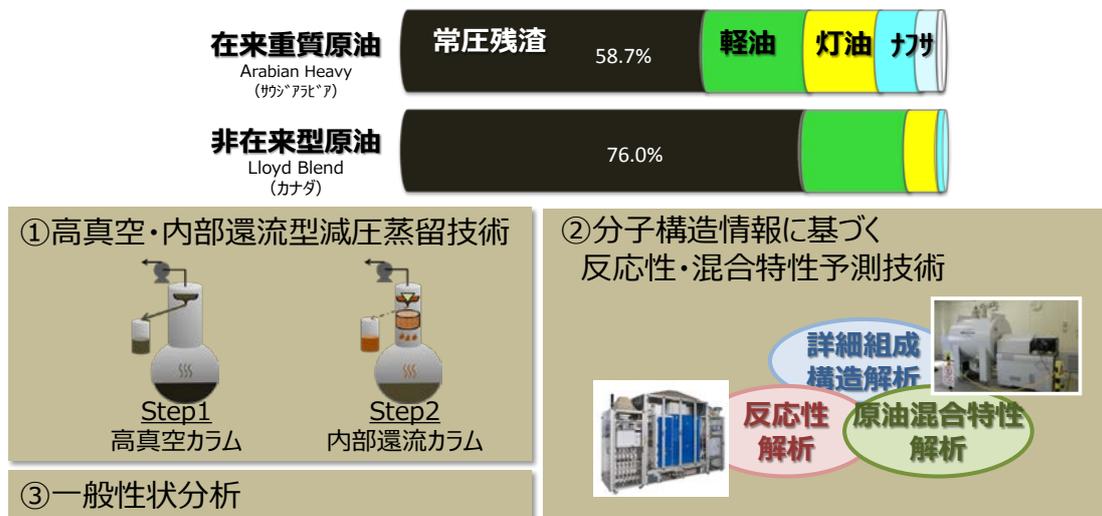


図2 非在来型成分分析技術開発のテーマ概要

(1)高真空・内部還流型減圧蒸留技術

高真空・内部還流型減圧蒸留装置では、留出可能温度範囲を拡大するために真空度を高め(従来法 0.13kPa→本装置 0.013kPa)、留出成分の重なりを低減するために内部還流機構を設けました。本装置では、まず高真空カラムで VGO を高沸点まで深絞りしたのちに、気液接触効率を高めた内部還流カラムで所定の留出温度範囲の VGO を採取します。図3に示すとおり、600℃以上の留出温度を実現できること、留出成分の重なりが少なくできることを確認しました。本装置を用い、各種原油の蒸留試験を行った結果を図4に示します。本装置にて分留が可能になった 540℃以上の留出量は、原油ごとに差異があることが分かります。この領域の成分情報を基に反応性や混合特性にどう影響するか今後検討していきます。なおここで評価する原油は、石油会社6社より選任された委員により構成された「非在来型原油成分分析技術研究会」にて選定しています。図5のとおり今年度評価予定のものを含め12油種が選定されています。また、本研究会は原油の選定のみならず、技術開発計画や結果を共有し、国内石油会社が協同して原油評価技術の開発を推進する画期的な取組です。

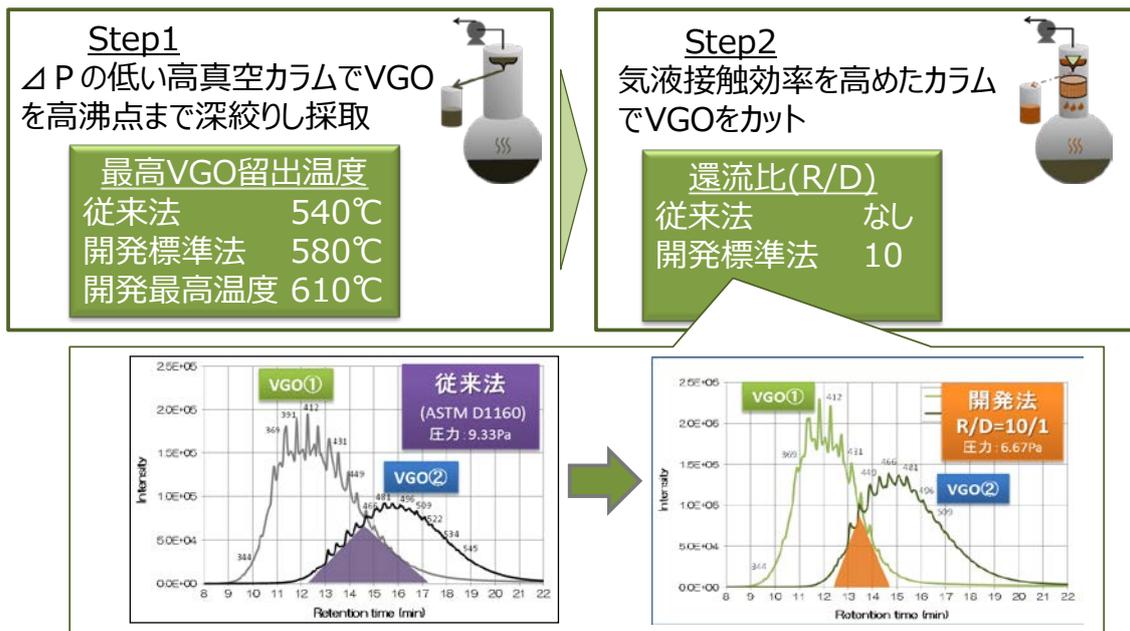


図3 高真空・内部還流型減圧蒸留技術

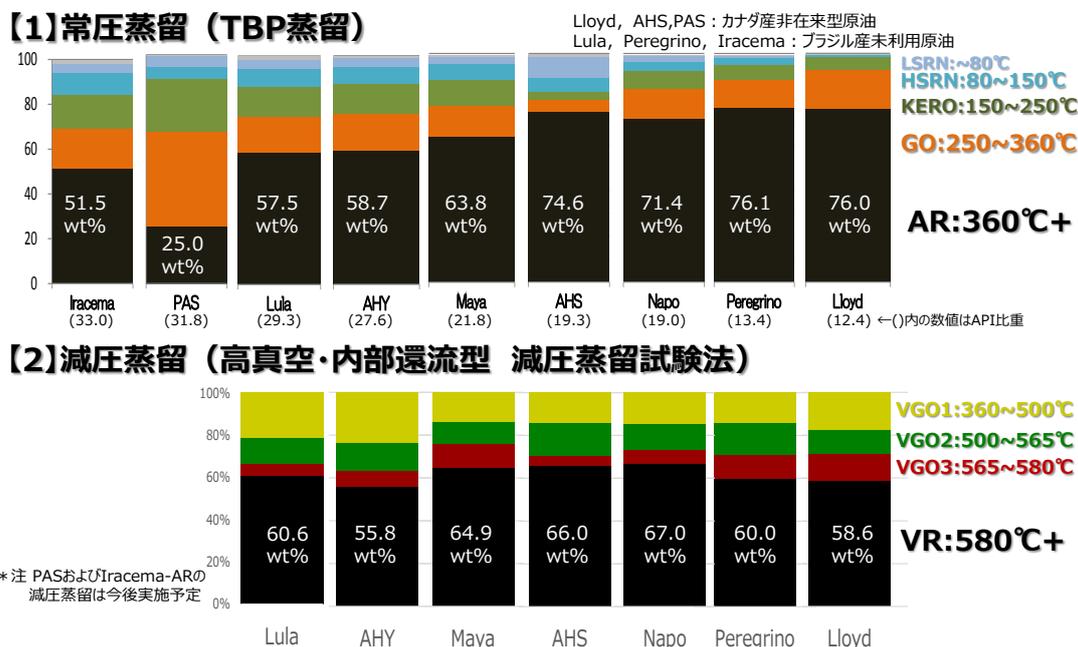


図4 各種原油の蒸留試験結果

	原油名	産油国	原油タイプ	API	S(wt%)	2017年輸入量
H28 選定	① Maya	メキシコ	超重質	21.8	3.33	80万kL
	② Arabian Heavy	サウジアラビア	在来型重質	27.6	2.94	743万kL
	③ Lloyd blend	カナダ	非在来型	12.4	3.50	実績無し
H29 選定	④ Lula	ブラジル	未利用重質	29.3	0.36	実績無し
	⑤ Peregrino	ブラジル	未利用超重質	13.4	0.98	実績無し
	⑥ Albian Heavy Synthetic	カナダ	非在来型	19.3	2.49	実績無し
	⑦ Premium Albian Synthetic	カナダ	非在来型	31.8	0.06	実績無し
	⑧ Napo	エクアドル	超重質	19.0	2.20	155万kL
H30 予定	⑨ Access Western Blend	カナダ	非在来型	21.1	4.07	実績無し
	⑩ Al Rayyan	カタール	超重質	24.5	3.43	16万kL
	⑪ Iracema	ブラジル	未利用中質	33.0	0.28	実績無し
	⑫ Arabian Light	サウジアラビア	在来型中質	33.0	1.83	2,329万kL

図5 評価原油選定状況

(2)各種原油 AR の反応性評価

重質な原油由来の AR は、当センターが保有する高速反応評価装置では、非常に粘度が高いためフィードすることができませんでした。高粘度原料がフィードできるように装置改造し、2017 年度より、高速反応評価装置による RDS 条件における反応性評価を開始しました。結果の一例を図 6 に示します。API 比重の低いカナダ産超重質原油ロイドブレンドの脱硫反応性が、中東系重質原油アラビアンヘビーより高いなど、原油ごとに特徴ある結果が得られています。これら特徴は、それぞれの原油 AR の構成分子と

その組成を反映したものであり、構成成分ごとの反応性差異を現在詳細に解析しています。本テーマでは原油の構成成分から反応性や混合特性を予測できる画期的な技術を目指しています。

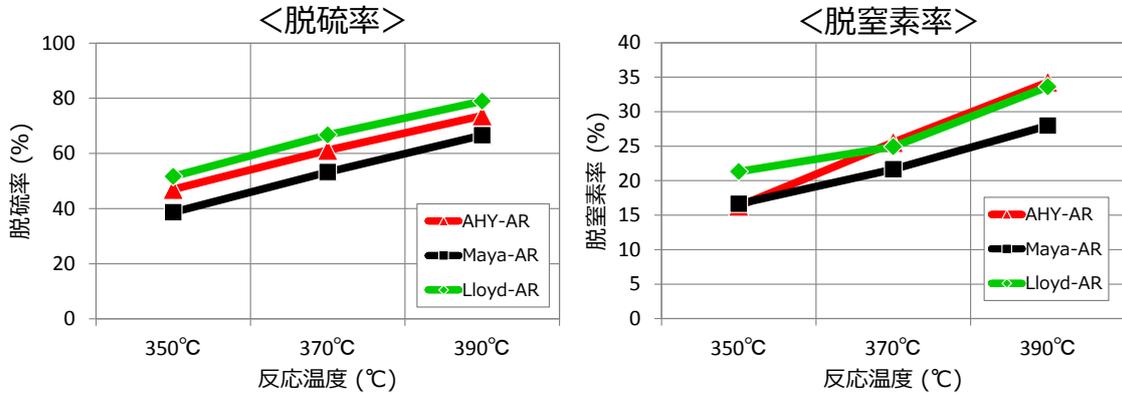


図6 各種原油 AR の反応性評価結果

3. RDS/RFCC 全体最適化技術

本テーマでは重油直接脱硫装置(RDS)/残油流動接触分解装置(RFCC)により生み出される製品の価値を分子レベルで最適化・予測する技術を目指しています。具体的には、RDS/RFCC プロセスで生産される製品収率を、分子反応モデルを用いて予測する技術、RDS の触媒設計技術、RDS 反応塔内で偏流やホットスポットが発生した際の現象を可視化するための偏流開発モデルの開発に取り組んでいます(図7参照)。本稿では RFCC 得率モデル、RDS 偏流解析モデルに関する検討状況を紹介します。

RDS/RFCC プロセスにより生み出される価値を分子レベルで最適化する技術を構築・提供する。

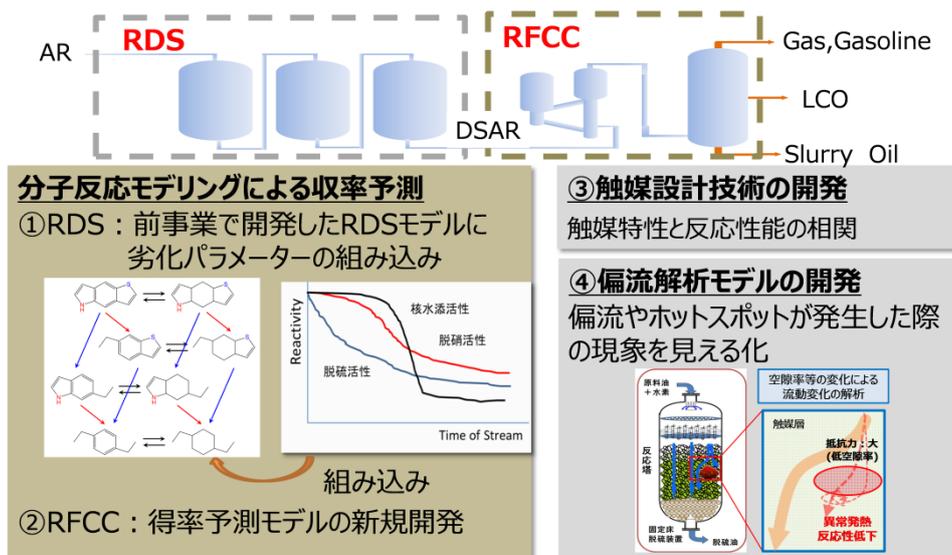


図7 RDS/RFCC 全体最適化技術開発のテーマ概要

(1)RFCC 得率予測モデル

RFCC で得られる製品の得率を予測するモデルを開発するために、原料である脱硫残渣油(DSAR)と反応生成物の分子組成の相関関係を、ペトロリオミクス技術を活用して詳細に解析しています。RFCC ベンチ試験に用いた原料(DSAR)と生成油に含まれる分子中の芳香族コアの存在量を比較したところ、図8に示すように、1環及び、2環芳香族コア量が、原料(DSAR)よりも生成油に多く含まれている事が判りました。増加した1環及び、2環芳香族コアは、飽和炭化水素の環化-脱水素反応やナフテン環の脱水素反応芳香環が生成したものと考えられます。そこで、DSAR中の飽和(Sa)分及び1,2環芳香族(1A,2A)分をカラムクロマトで分画し、得られた分画物について、RFCC反応簡易評価(ACE-MAT)装置を用い反応性評価を実施しました。結果を表1に示します。ガス成分とガソリン留分の得率の和は、原料(DSAR)に含まれるアルキル基の総量とほぼ一致しています。このことから、軽質な成分は主として側鎖アルキル基から生成していると推定されます。今後は重質成分やコークの生成機構を解析し、それらの解析結果を織り込んだRFCC分子反応モデルを開発する予定です。

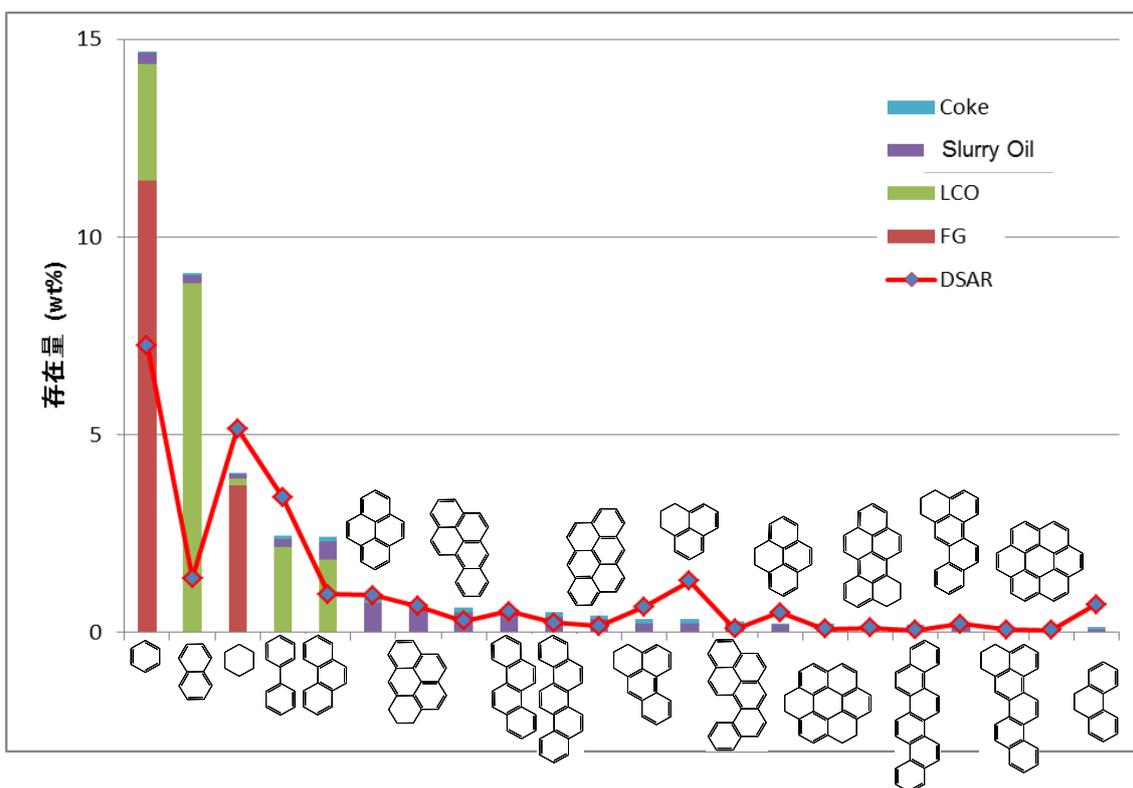


表 1 カラム分画物の RFCC 反応簡易評価(ACE-MAT)結果

原料	Sa	1A,2A	DSAR	
転化率	81.8	73.6	68.3	
生成物 wt%	H ₂	0.2	0.4	0.4
	ガス分 (C1~C4)	24.3	18.9	15.5
	ガソリン留分 (C5~216℃)	54.8	50.6	44.1
	LCO (216~343℃)	11.5	17.4	18.3
	HCO (343℃~)	6.7	9.1	13.4
	コーク	2.5	3.7	8.4
原料中のアルキル基 (※)	81.0	67.5	68.9	

※側鎖と架橋に含まれるアルキル基の合計値 (FT-ICR MSにて測定)

(2)RDS 偏流解析モデル

RDS は触媒層に重質油と水素を供給し、高温高圧下で重質油を処理する装置です。高粘度・高密度の重質油を触媒層に流通させていて、偏流やホットスポットといった流動に関連するトラブルが発生しやすい装置です。当センターでは、これらの現象をより正確に把握するために、流動反応連成シミュレーション技術の開発に取り組んでいます。本技術の特徴は、反応の進行に伴う物性値の変化や発熱挙動を考慮して流動状態をシミュレーションする点にあります。反応の影響を考慮することにより、より実際の流動状態に近い状態を再現でき、偏流やホットスポットといった現象の解明に繋がるものと考えています。本技術は①RDS 反応モデル、②流動解析モデル、③重質油物性値推算モデルの 3 つの要素技術から構成されます。2017 年度までにこれら 3 つの要素技術をほぼ完成させており、今年度からこれらの要素技術を組み合わせ、流動と反応を連成させたシミュレーション技術を確立する予定です。本稿では、②流動解析モデルと③重質油物性値推算モデルを紹介します。

流動解析モデルでは、触媒形状や偏流発生時の流動状態を正しく表現できるシミュレーション技術を目標としています。モデルを確立するためにコールドフロー装置(内径 200mmΦ、充填層長 600mm)を用い、偏流発生因子として 50mmΦ及び 100mmΦの球体を中心部に設置してコールドフロー試験を実施しました。液速度分布は装置下部に設けた受器に回収された液量から算出しました。図 9 にコールドフロー試験で得られた半径方向の液速度分布を示します。球体(固化部)直下では、液速度が低下し、その低下度合いは、固化部の大きさに依存している事が判ります。図 10 に固化部が存在する場合の流動シミュレーション結果を示します。図 10 より、本シミュレーションは試験結果を十分に表現できていると言えます。

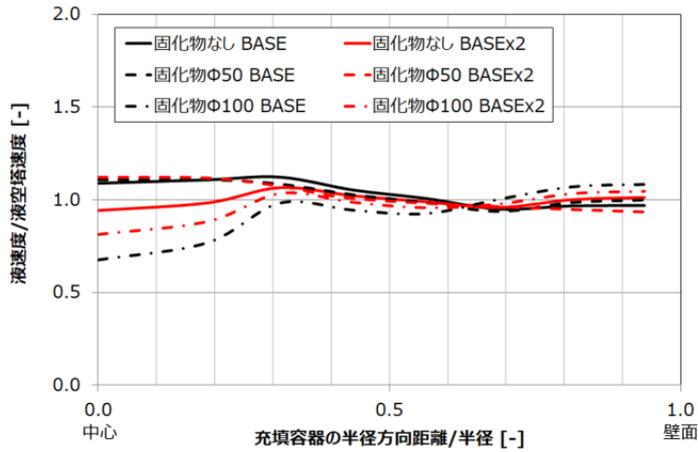


図 9 コールドフロー試験結果

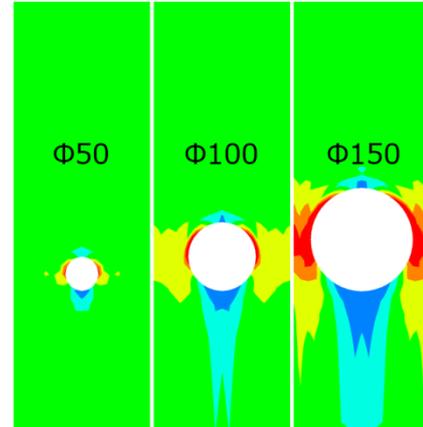


図 10 シミュレーション結果

重質油物性値推算モデルでは、ペトロリオミクス技術で得られる重質油の組成と構造情報を基に、沸点、密度、粘度、表面張力などの流動に関わる工学物性を精度よく推算できる技術を開発してきました。これまでに粘度を除き、重質成分を多く含む常圧残渣油でも精度よく物性を推算できる技術を構築してきました。粘度については、推算式に入力する分子量を FT-ICR MS から得られる分子量より大きく見積もると実測値に近くなることが分かり、推算式に入力する分子量は、アスファルテン量が多いほど大きくなる傾向があることが分かりました (図 11)。すなわち、アスファルテンの凝集により、見掛けの分子量が増大し、粘度推定値の誤差が大きくなる可能性が示唆されました。この結果を基に、粘度についても精度よく推算できる技術を確立しました。

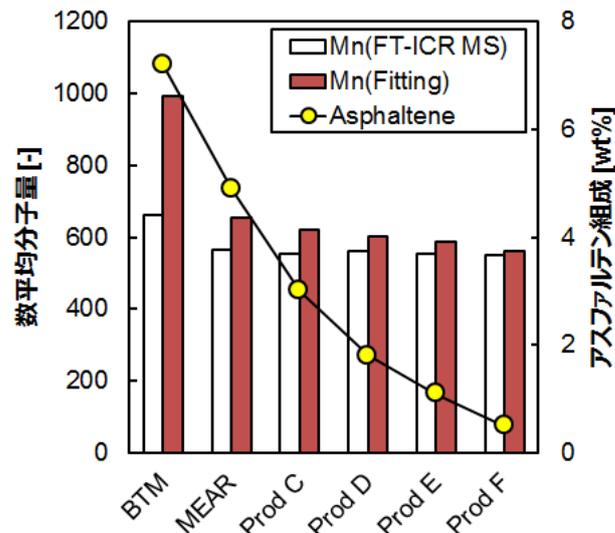


図 11 分子量とアスファルテン量の関係

4. アスファルテン凝集制御技術

本テーマでは、重質油に含まれる分子の凝集・析出挙動を構造面から体系的に整理するとともに、「重質油等高度対応処理技術開発事業」において開発した多成分凝集モデル(MCAM:Multi-Component Aggregation Model)を石油精製分野でアスファルテン凝集に起因する諸課題の解析に活用し、実装置の多様な条件下で活用できる実用技術に仕上げることを目指しています。図 12 に本テーマの概要を示します。本稿では、MCAM を減圧残油水素化分解装置でのセジメント析出予測に適用した事例を紹介します。

重質油を構成する分子の凝集・析出理論を体系的に整理するとともに、MCAMを現場課題の解決に活用可能なツールとして確立する。

(*)MCAM:Multi-Component Aggregation Model

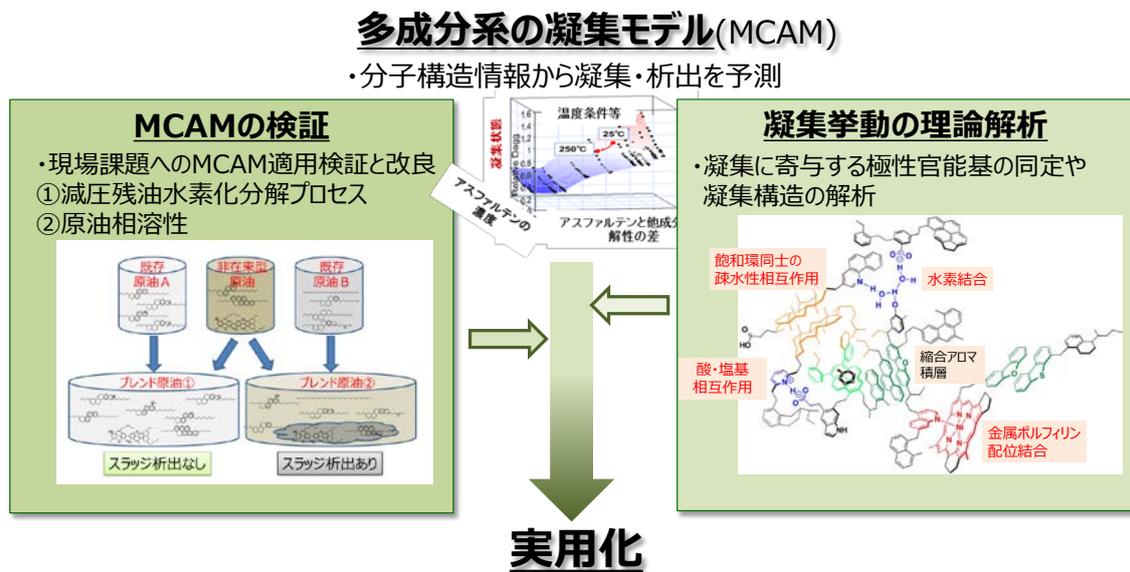


図 12 アスファルテン凝集制御技術のテーマ概要

減圧残油水素化分解装置においては、装置下流の熱交換器に固形析出物(セジメント)が堆積し、流路の閉塞トラブルを引き起こすケースがあります。そこでセジメント析出成分の予測が MCAM で可能か検証しました。図 13 に示すように、生成油ボトム組成データから MCAM を用いて凝集析出しやすいと予測した成分と、熱交析出物の THF 可溶分の構成成分は類似しており、含窒素多環芳香族化合物が、最も析出しやすい成分であることが分かりました。また、析出成分の溶解性についても検証を行い、3A+(芳香環3環以上)、Po(極性レジン)を主とする成分の量が、析出成分の溶解性に大きく影響することもわかりました。このほか、MCAM は、溶剤脱れき装置の生成物予測にも適用できる見込みを得ており、今年度以降、抽出モデルの構築、精度向上検討を行う予定です。



MCAMで生成油の析出成分を予測し、
熱交析出物との比較を行った

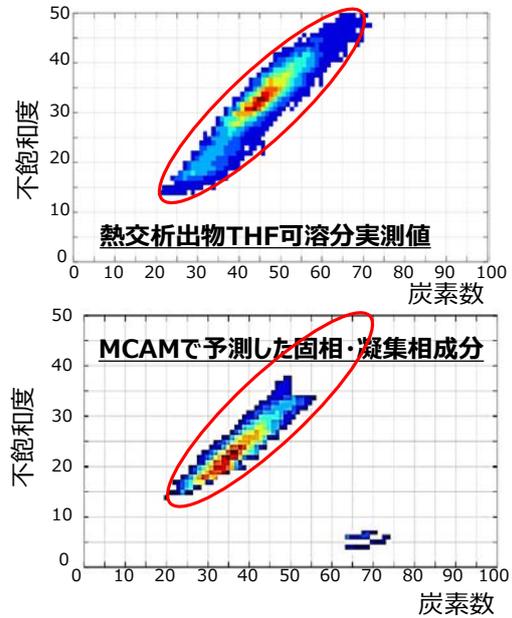
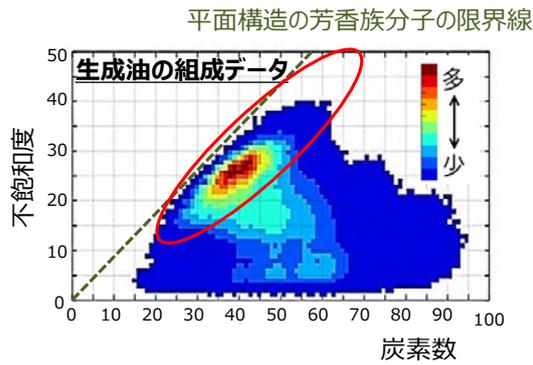


図 13 減圧残油水素化分解プロセスへの MCAM 適用結果

5. おわりに

ペトロリオミクス技術は、「分子の集合体(複雑系混合物)である重質油を、分子レベルで分析・解析することによって、石油精製プロセスを分子の移動、反応、分離として捉える新たな技術体系(図 14)」です。ペトロリオミクス技術の出発点となる重質油の分析結果は、数万～20 万程度の成分からなるビッグデータです。そして、このビッグデータを製油所プロセス等の解析に活用するための適応技術として、アスファルテン凝集予測や分子反応モデリング、物性推算を行うための各種ツールを開発しています。当センターが開発している各種ツールは、膨大な分子構造情報から、凝集物予測や反応性予測などの目的に応じた解釈を与えるツールになっておりますが、石油関連各社の皆様にペトロリオミクス技術の開発成果をご活用いただくためには、膨大な分析データの解釈法や各種ツールの使い方などをご理解・習熟していただき、各社のニーズに合わせた使いこなし方法を検討いただくことが重要だと考えております。ペトロリオミクス技術をより多くの方が理解し、活用していただくために、昨年度から技術内容や活用事例を紹介する「ペトロリオミクス技術セミナー」を開始しています。今年度も7月～12月にかけて4回程度の開催を予定しております。先日開催した、今年度第1回のセミナーには多数の方のご参加を頂き盛況のうちに終了致しました。今後も最新の活用事例、開発状況をご説明させていただきますので、是非ご聴講いただき、ペトロリオミクス技術のご活用をご検討ください。

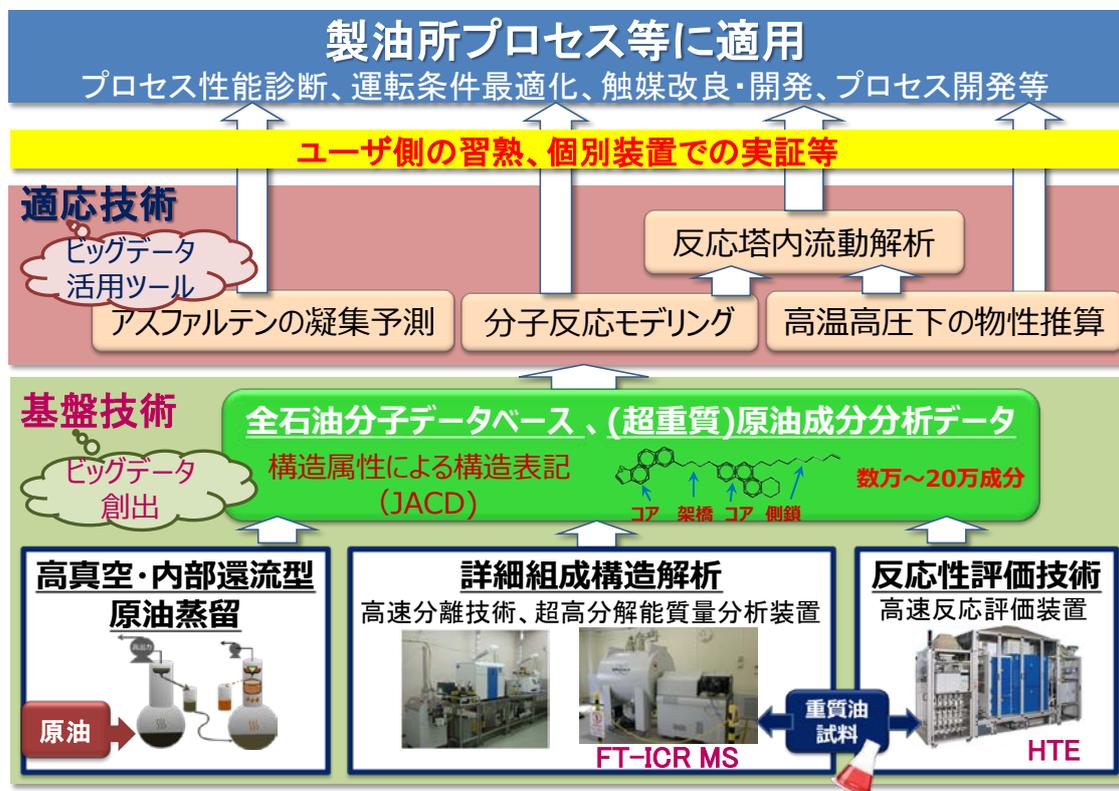


図 14 ペトロリオミクスの技術体系

特集

技術報告

「水素供給インフラの規制適正化と技術基準整備に関する研究開発」

1. はじめに

「第 3 次エネルギー基本計画」では、エネルギー源のベストミックスの確保のため、2015 年からの燃料電池自動車の普及開始に向け、日米欧、関連地域、民間企業等と協力・連携し、供給インフラを含めた実証的取組を強化するとしています。また、2016 年 3 月には水素・燃料電池戦略協議会により「水素・燃料電池戦略ロードマップ」が改訂され、これまでの取組の進展を踏まえて、水素ステーションに係る自立化に向けた道筋や定量目標等が改めて示されました。更に、2017 年 12 月には再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議により、2050 年を視野に入れた「水素基本戦略」が策定されています。この基本戦略においては、燃料電池自動車をはじめとするモビリティに対応した水素ステーションの数値目標が示され、また日本が世界の水素社会実現を先駆ける姿勢が明確に示されました。

これらの目標実現のためには、安定かつ耐久性に優れた低コスト水素ステーションの実現が不可欠です。当センターは、これまでに培ってきた水素供給インフラ整備に係る知見や人材を有することから、(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の事業「水素利用技術研究開発事業(平成 25(2013)年度～平成 29(2017)年度)」に参画し、水素ステーションの設置・運営等における規制の適正化、過充填防止に係る充填技術基準の見直し、複合圧力容器蓄圧器の基準整備、金属材料の鋼種拡大の研究開発を実施してきました。本年 2 月 28 日に本事業は終了しましたので、最終年度に当センターが実施した 8 つの研究テーマについて、その成果を以下に紹介させていただきます(図 1 参照)。

NEDO 事業の成果は、実験やシミュレーション結果から技術資料を作成するところまでですが、それらの成果を引き継いで、自主基準である JPEC-S を制定してきました。これらの多くが、経済産業省産業保安グループ高圧ガス保安室により、一般高圧ガス保安規則関係例示基準(一般例示基準)に引用されています。これらについても言及します。

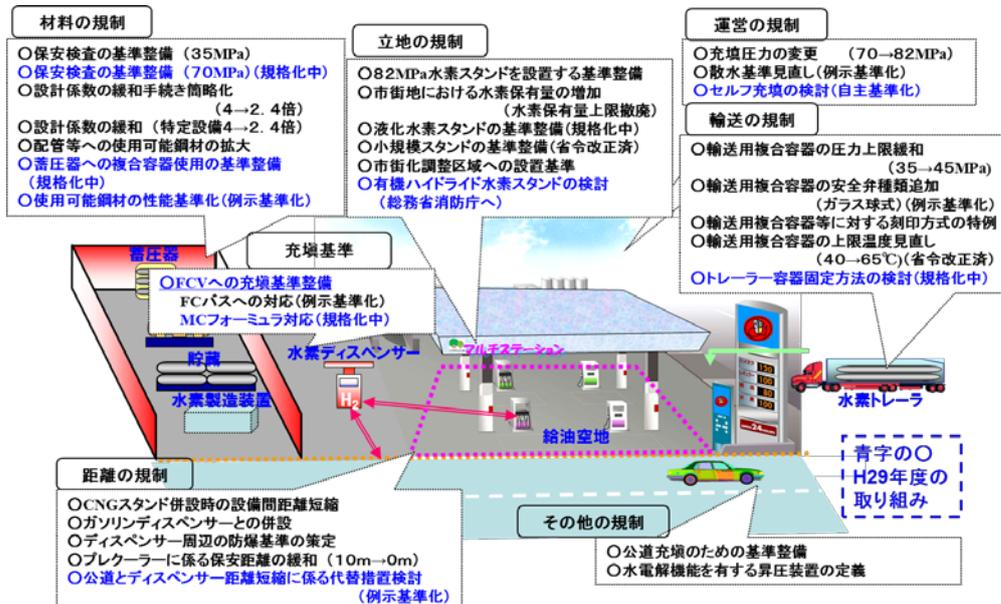


図1 水素ステーションにおける当センターが平成29年度に取り組んだテーマの位置付け

2. 82MPa 水素ステーションの保安検査基準の整備に関する検討

(1)保安検査基準(案)、定期自主検査指針(案)の作成

82MPa 水素ステーションの保安検査は、一般高圧ガス保安規則(一般則)の別表第3を用いて実施されることとなっていますが、その方法は各都道府県等の担当部署との協議となり一律ではありません。そのため、当センターでは、各検査項目の詳細を定めた保安検査基準を策定することにより、安全性を担保しつつ効率的に検査を実施することで、結果的に運営費の低コスト化に繋げることができるよう40MPa 特定水素ステーションの保安検査基準 JPEC-S 0001(2015)の見直し検討を行い、82MPa 水素ステーションの保安検査基準(案)並びに、定期自主検査指針(案)を作成しました。具体的には、常用圧力が40MPa から82MPa に引き上げられ、追加となった技術基準や業界要望を反映した保安検査基準(案) JPEC-S 0001(2018)を策定し、これを基に定期自主検査の様式を追加して定期自主検査指針(案) JPEC-S 0002(2018)も策定しました。現在、これらを原案として、高圧ガス保安協会との共同規格化を進め、平成30年度中の同共同規格の経済産業省の告示を目指しています。

(2)鋼製蓄圧器の非破壊検査方法の規格化

鋼製蓄圧器は、毎年一回の保安検査において目視及び、非破壊検査による耐圧性能と強度の確認が求められていますが、非破壊検査方法の詳細が定められていないため、現状、蓄圧器を開放して内部の目視検査を求められる場合が多く、2~3週間程度の期間と多くの費用が必要となります。このことは、今後想定さ

れる水素ステーションの商業展開に対して障害となることが懸念されます。そこで、当センターでは、蓄圧器の超音波探傷検査方法を遍く業界に周知させ、82MPa 水素ステーションの保安検査において、その方法を利用した効率的な検査を実施できるように、ラウンドロビテストによる模擬蓄圧器での実証や本試験を行い、規格化を進めてまいりました。

図 2 は、蓄圧器の各部分に外から超音波を当てて、跳ね返ってくる音波を検知することで、内部のキズの有無や、そのキズの大きさを測る超音波探傷試験の様子を示しています。

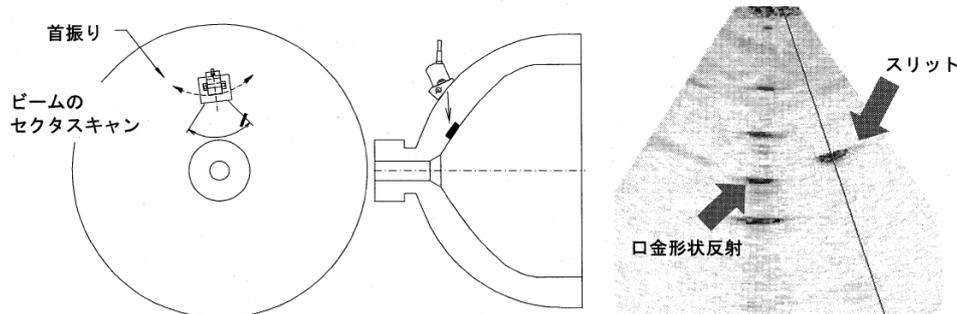


図 2 フェーズドアレイ斜角探傷とスリット検出画像

本法の有効性が認められ、日本非破壊検査協会の委員会で規格化の審議が行われ、平成 30(2018)年 2 月 15 日に、日本非破壊検査協会の規格(NDIS-2431)として制定されました。

3. 水素ステーションの距離規制見直しに関する検討

当センターでは、水素ステーションにおいて、一般則で義務付けられている保安距離の制定根拠について再検証し、距離規制の見直しを検討しました。圧縮機、蓄圧器、連絡配管等の高圧ガス設備から敷地境界までの間に「敷地境界距離」を、水素ディスペンサーと公道境界線のために「公道ディスペンサー距離」を一定以上(82MPa 水素ステーションの場合は 8m 以上)確保することが原則となっています。一般則では、これら距離確保と同等以上と認められる代替措置を講じれば、距離確保を緩和されることが認められていますが、例示基準に示す代替措置では、大掛かりな障壁設置が必要となり、事業者にとっては使いづらいものとなっていました。このような設備レイアウト上の制約は、水素ステーション建設用地の手当を難しくすると共に、水素ステーション建設コスト上昇の一因となっています。そこで、当センターでは、水素ステーションの安全性を確保した上で、敷地境界距離等に関する設備レイアウト規定を緩和する方策(現行例示基準とは別の代替措置)を検討しました。

現行法規の公道ディスペンサー距離・敷地境界距離の 8m という値は、実験的に求められた水素漏洩時の水素濃度が 1%(爆発下限の 1/4)となる拡散距離 8m、着火爆発時の爆風圧到達距離 4m、定常ジェット火炎の火炎長 3.3m、その輻射熱が影響を及ぼす距離 5m のうち、最も長い距離を必要とした水素

の拡散距離 8m が採用された経緯があります。したがって、漏洩した水素の流れを遮り、流れ方向を変え、流れ速度を減じさせる措置を講じれば、水素が遠距離まで到達することを防止することができ、8m の距離確保が免除されると考えられます。具体的な措置としては、ディスプレイ筐体の強化、連絡配管への遮蔽板の設置、蓄圧器等の高圧ガス設備への上面・側面のパネルの設置をすることで、漏洩水素ガス流の遮蔽措置にあてることを考えました(図 3 参照)。

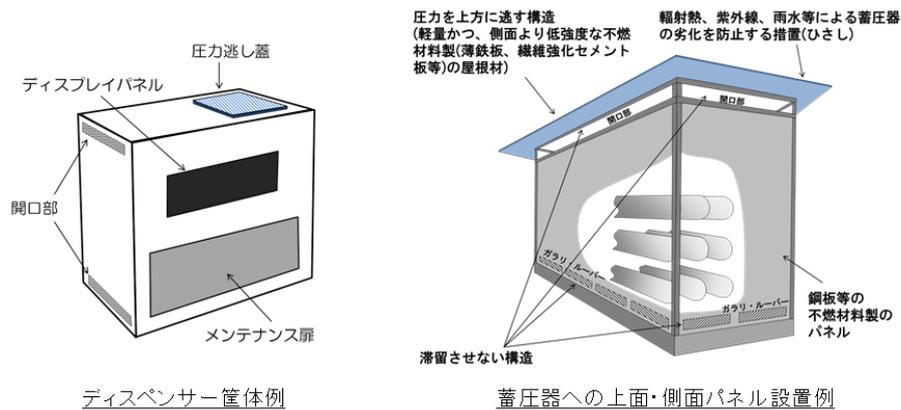


図 3 8m の距離確保が免除される措置例

このような措置を講じることで、水素の拡散距離に次いで長い輻射熱影響距離 5m を基本とし、以下を可能とする新たな代替措置を策定することができました。

- ①公道とディスプレイ距離:公道から 5m の位置にディスプレイを設置可
- ②敷地境界距離:

- ・高圧ガス設備を敷地境界から 5m 未満に設置する場合、従来より小型の障壁で可
- ・高圧ガス設備を敷地境界から 5m 以上離れて設置する場合、従来必要であった障壁設置は不要

これらの検討結果をもとにした自主基準 JPEC-S 0008(2017)を平成 29(2017)年 12 月に制定しました。更に、平成 30(2018)年 3 月 30 日付通達により、一般則例示基準 56 の 2 に同基準が引用されました。

4. 水素ステーションにおけるセルフ充填の許容に関する検討

高圧ガス保安法上、高圧ガスの製造をしようとする者は、事業所ごとに、都道府県知事等の許可を受けなければならない。現行の水素ステーションでは、顧客による水素の充填は行われていません。しかし、今後の燃料電池自動車の普及拡大に伴い、水素ステーションの維持費低減のためには、現行のガソリンステーションと同様にセルフ充填の許容が必要と考えられます。当センターでは、海外の事例も参考にして、安全性と利便性

確保の観点から、必要な技術的課題を抽出し、ソフト面及びハード面の対応策を検討しました。以下にその結果をまとめます。

海外では、ガソリンステーションを始め、燃料ステーションは無人セルフが一般的であり、セルフ水素ステーションも同様の位置づけです。水素ステーションの技術基準(設備の仕様、安全対策)は日本と同等であり、技術的には日本でもセルフ化は可能です。

一方、国内では、高圧ガス保安法上、一般の顧客が水素充填を行うことはできません。そこで、都道府県知事等の許可を受けた事業者が、顧客を従業員と同等とみなす措置を講じて、顧客に水素充填準備作業を行わせることとしました。具体的には、事業者が顧客を特定し、保安教育等の必要事項を周知し、顧客の作業範囲を特定することを盛り込んだ「顧客に水素充填準備作業を委任する準委任契約」を事業者と顧客で締結し、顧客は事業者の指示に従って充填準備作業を行います。なお、実際の水素の充填は、事業者または、従業員が行います。この契約等の手続き、保安教育・作業の周知を簡便に行えるようタッチパネルの活用等についても提案しています。

また、保安対策としては、対象とするセルフ水素ステーションが、一般則第7条の3の技術基準を満足する水素ステーションで、顧客に高圧ガスを取り扱わない水素充填準備作業のみを行わせる有人セルフ水素ステーションであることから、基本的に高圧ガスである水素に対する保安対策は十分になされていることを前提に、顧客・従業員間のコミュニケーションツールの充実と、顧客の怪我や装置破損に対する予防対策を中心にまとめました(図4において顧客の作業は赤点線)。

イベント	水素スタンド			
	フルサービス	セルフサービス	リスク状態	対策例
来店	顧客	顧客	フルサービスと同じ (来店間違い、誘導なしによる事故)	フルサービスと同じ (サインポール、よりわかり易い導線)
ディスプレイ確認	顧客	顧客		
静電気除去	従業員	顧客	火花、火災	静電気除去シート
充填容器確認*)	従業員	顧客	(誤認、虚偽申請)	(注意喚起・告知等) (機械的確認方法)
ホース取り回し	従業員	顧客	摩耗、落下	カバー、バランスー
ノズル装着	従業員	顧客	凍結、嵌合不十分	・凍結状態での嵌合禁止 ・機械的あるいは従業員による嵌合確認
ノズル装着確認	従業員	顧客		
充填準備完了指示	従業員	顧客		
充填開始許可	従業員	従業員(自動)	フルサービスと同じ	フルサービスと同じ
充填作業	(自動)	(自動)	顧客関与せず	顧客は安全な場所で 充填終了まで待機
自動停止	(自動)	(自動)		
脱圧	(自動)	(自動)		
充填終了(表示)	(自動)	(自動)		
ノズル取外し	従業員	顧客	凍結固着 落下、接続面キズ	・凍結防止措置 ・従業員による固着解除 ・バランスー、キャップ
ノズル収納	従業員	顧客		
発進	顧客	顧客	フルサービスと同じ	フルサービスと同じ

*) H29年度規制改革要望項目

図4 セルフ充填準備作業のリスクと対策例

これらの検討結果について、経済産業省、高圧ガス保安協会の助言もいただき、セルフ水素スタンドガイドライン(案)としてまとめ、平成30(2018)年5月に自主技術文書JPEC-TD 0004(2018)として制定致しました。

5. 圧縮水素運送自動車用容器の固定方法の追加に関する検討

現在、水素を輸送するための複合容器(以下、容器)を圧縮水素運送自動車(以下、水素トレーラー)に固定する方法として、容器の胴部の2か所以上をバンドでフレームに固定するサドルマウント方式が、例示基準に記載されています。他方、海外においては、容器の口金部をネックブラケットで固定、支持するネックマウント方式が主流となっています(図5参照)。

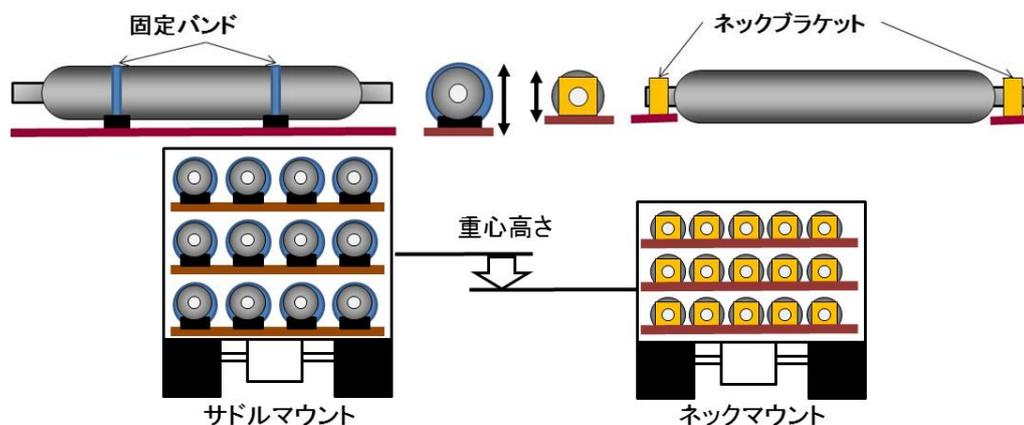


図5 圧縮水素運送自動車用容器の固定方法

ネックマウント方式は、サドルマウント方式に比して、水素トレーラーの低重心化、省スペース化に伴う大容量化、軽量化が可能となり、コスト削減が期待できます。一方で、国内においてはネックマウント方式の安全性に関するデータが不足していました。

そこで、当センターでは、ネックマウント方式を一般則上の「容器とフレームとを適切に固定するための措置」と位置付けるために、ネックマウント方式で固定した容器に対して、以下に示すような試験を実施しました(図6参照)。

- ・15年間の使用(道路走行及び昇圧⇔降圧の繰り返し)に相当する負荷を与える試験
- ・事故時を想定した衝撃を与える試験

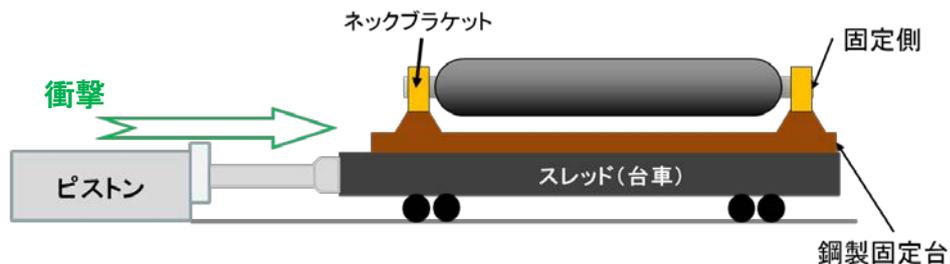


図6 事故時を想定した衝撃試験(スレッド衝撃試験：容器軸方向の例)

その結果、いずれの試験後においても、容器の健全性が維持されるとの結果が得られたことから、ネックマウント方式は容器とフレームとを固定するための措置として適切であると結論付けました。これを受け、ネックマウント方式に関する容器固定方法の技術基準(案)を策定しました。現在は本技術基準(案)を自主基準(JPEC-S)として制定すべく作業中です。

6. 有機ハイドライドを用いた水素ステーションの 基準整備に関する検討

有機ハイドライドを水素キャリアーとして利用する水素供給設備(以下、有機ハイドライド水素供給設備)を、水素ステーションの水素供給に利用することが検討されています(図7参照)。

現行法令の下では、有機ハイドライド水素供給設備は危険物取扱施設と見なされるため、水素ステーションに設置するためには、消防法で定められる保安距離や保有空地が求められ、広い敷地が必要となります。更に、「自動車に充てんするための圧縮水素の製造で一定の製造設備を用いる施設(国交省告示356号)」に含まれていないため、現状では、工業地域または工業専用地域にしか設置できないことになっています。当センターでは、有機ハイドライドとして、メチルシクロヘキサン(MCH)を対象として、有機ハイドライドを用いた水素ステーションについてのリスク評価と安全対策を検討し、有機ハイドライド水素供給設備(図8参照)を既存の水素ステーションと同様の用途地域に設置可能とするための技術基準案を検討しました。

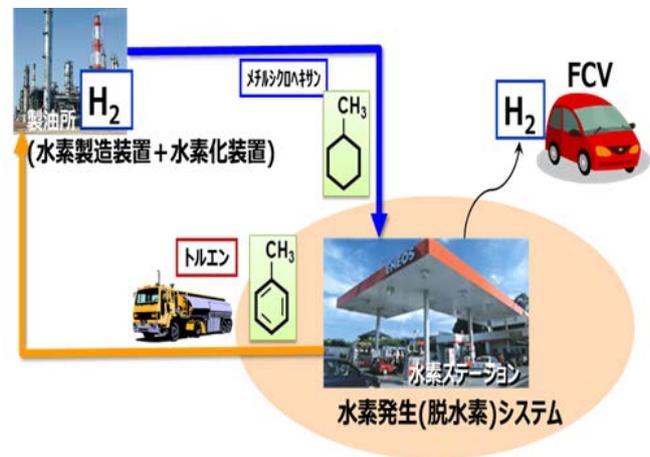


図7 水素キャリアーとしての有機ハイドライド

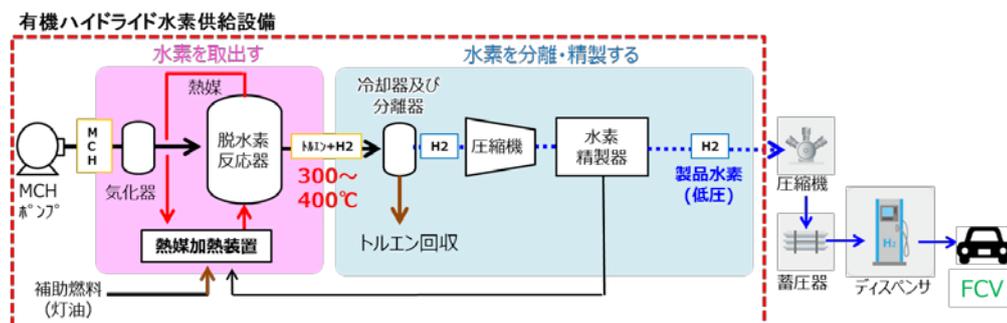


図8 有機ハイドライド水素供給設備の概要

有機ハイドライド水素供給設備のモデルフローについて、リスクシナリオを抽出し、リスク評価を実施し、そこから得られた安全対策をもとに、有機ハイドライド水素供給設備が改質装置と同様に、水素ステーションに設置可能とするための技術基準案を作成しました。この検討結果をもとに、今後、関係省庁にて規制の見直しに関する議論が予定されています。

7. 水素充填に係る技術基準と自主基準の整備

燃料電池自動車にはガソリン車並みの利便性が要求され、高圧の水素を急速に充填することが望まれますが、高圧水素を充填すると燃料電池自動車に搭載した容器内の温度が上昇します。そのため、適切な充填手順(充填プロトコル)に従って充填する必要があります。

当センターでは、国際圧縮水素自動車燃料装置用容器(GTR 容器)を搭載した燃料電池自動車の性能を十分に生かし、安全かつ急速な充填を可能にする充填プロトコルに関する国内の自主基準を、米国自動車技術会(SAE)の規格で実質的な国際規格である J2601 に準拠して策定することを目的に検討し、圧縮水素充填技術基準 JPEC-S 0003(2014)として自主基準化しました(図 9 参照)。この基準は、関連する一般則例示基準に引用され、水素ステーションにおいて本自主基準の使用が可能となりました。

また、世界に先駆け国内に導入される 70MPa の GTR 容器を搭載した FC バス用の充填プロトコルとして、燃料電池自動車用ステーションにおいても充填が可能とすることを要件とした自主基準を検討しました。そして、2020 年のオリンピック・パラリンピックに向けた FC バス 100 台導入に先駆け、充填基準を策定し、これを付属書 I として JPEC-S 0003(2014)を本文として包含した JPEC-S 0003(2016)として発行し、平成 30(2018)年 3 月末に、関連する一般則例示基準に引用され、燃料電池自動車用ステーションにおける FC バスへの充填が可能となりました。

更に、燃料電池自動車用として、外気温が高い夏季における充填時間の短縮や、ステーションコストの低減等が期待される新しい方式(MC フォーミュラー方式)による充填基準(案)を、改定された J2601 に準拠し、策定しています。

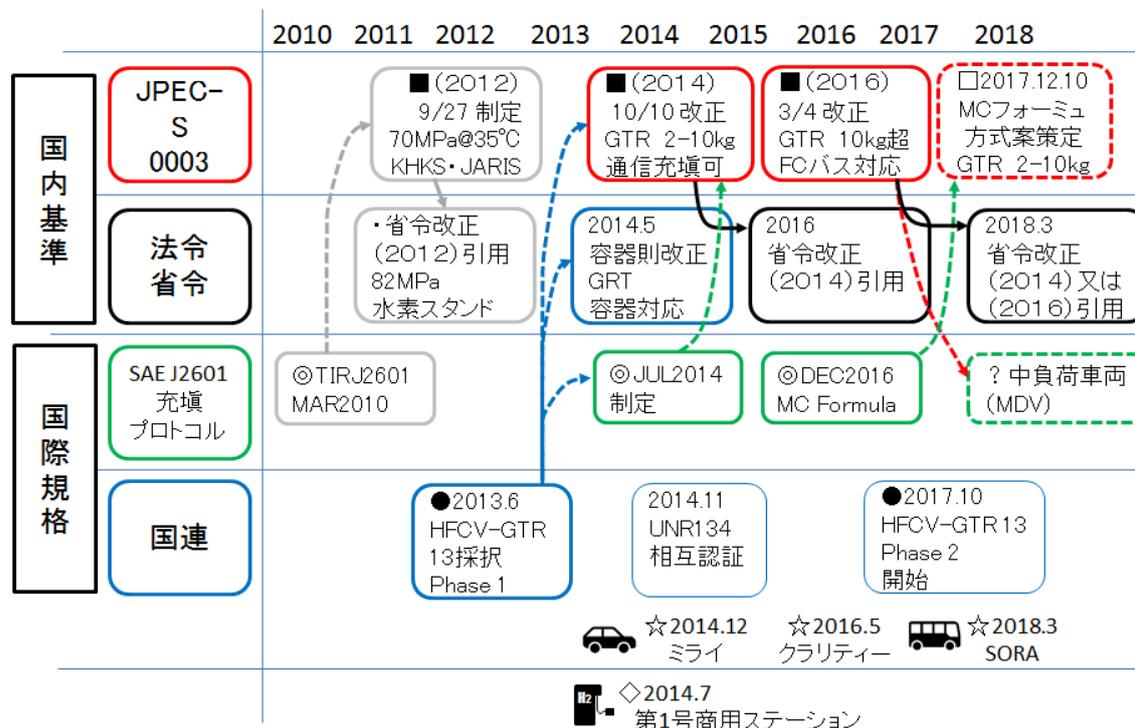


図9 圧縮水素充填技術基準 JPEC-S 0003 改正の経緯 と 国際規格の関係

8. 水素ステーション用複合圧力容器蓄圧器の 技術基準整備に関する検討

水素ステーションに用いられる複合圧力容器蓄圧器(以下「複合蓄圧器」と記します。)においては、その評価方法の一つである圧力サイクル試験と実際の使用条件が大きく異なっており、複合蓄圧器及び複合蓄圧器の炭素繊維強化プラスチック(CFRP)の評価方法の高度化や、複合蓄圧器の疲労設計方法の高度化などが望まれています。そこで、これらに係る基準整備等のための研究開発を行い、圧力サイクル試験費用の低減、複合蓄圧器の長寿命化、複合蓄圧器の製造費用の低減等、水素ステーション用複合蓄圧器のライフサイクルコストの低減に向けて取り組みました。実容器(タイプ 3(39 本)、タイプ 4(17 本)、タイプ 2(22 本))を用いた圧力サイクル試験により、①破損部位と破損モードの特定、②ピーク応力振幅によるサイクル寿命予測の有効性確認、③部分充填による寿命延長効果の検証を行いました。

- 1) タイプ 3 複合蓄圧器の各種圧力範囲における疲労寿命データを取得し、蓄圧器の実使用条件における評価方法の確立を目指しています。実際の水素ステーションにおける使用条件である低压バンク、中圧バンク及び高圧バンクを模した 30-90%、50-90%、70-90%等の圧力範囲において、平均応力、応力範囲、最大応力等を変更した場合の疲労特性を確認しました。

現状の技術文書の疲労試験方法に相当する圧力範囲 0-100%の場合に得られた圧力サイクル数に対して、圧力上限を 90%以下とした圧力範囲では、応力範囲が減少するとサイクル数は増加する傾向を示し、疲労寿命が延長する傾向を確認できました(図 10 参照)。これらの結果を元に技術文書の疲労試験方法について追加案を作成し、高压ガス保安協会関係部署との協議を経て、技術文書 KHKTD 5202 の疲労試験条件が、部分充填で実施可能とする内容に改定される見込みです。また、容器の適切な応力解析により、漏洩箇所の予測と部分充填に適した設計が可能となり、低コスト化が期待できます。

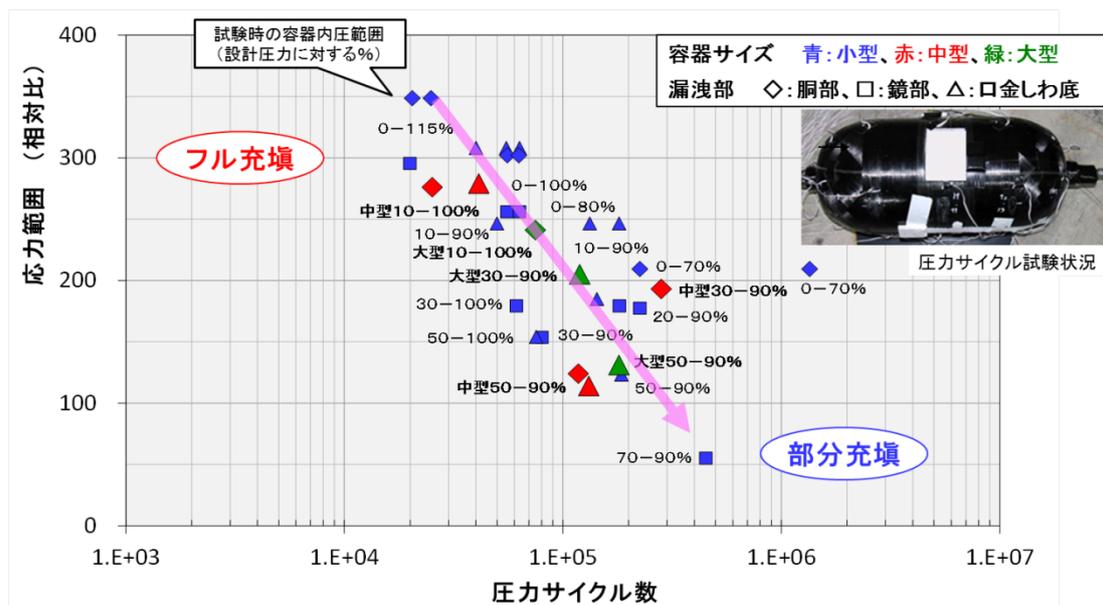


図 10 試験容器に負荷する応力範囲と圧力サイクル数の関係(タイプ 3)

- 2) タイプ 4 複合容器の各種圧力範囲における疲労寿命データを取得し、部分充填による寿命延長効果を検証し、効果の可能性を確認しました。
- 3) タイプ 2 複合容器の技術基準整備のため、各種圧力範囲における疲労寿命データを取得し、実容器での圧力サイクル試験、使用鋼材試験片での疲労試験、各応力解析により自主基準案を作成しました。
- 4) CFRP 試験片、樹脂単体試験片による評価を実施し、疲労強度等のデータを取得しました。タイプ 3、タイプ 2 に適した炭素繊維としては、高弾性かつ破断伸びが小さい炭素繊維が有効であることが確認できました。
- 5) 有限要素解析により、圧力サイクル(フル充填、部分充填)試験による多軸応力状態の推移評価を実施し、漏洩箇所予測の可能性を確認しました。また、ピーク応力基準による最適設計により、寿命延長あるいは CFRP 量削減による低コスト化が可能となりました。

9. 水素ステーション用金属材料の鋼種拡大に関する 研究開発

水素ステーションでニーズの高い鋼材について、事業者の申請負担を軽減し、新たな鋼材に関する例示基準化を行うなど、水素ステーションにおいて金属材料を使いやすくするための取組を行いました。

(1) SUS316 系の例示基準範囲拡大

SUS316 系について、低温(-45℃)、高温(250℃)、高圧(~115MPa)のデータを揃え、一般則例示基準 9.2 の範囲拡大に結びました。(図 11 参照)

(2) SUH660 の例示基準化

SUH660 の水素適合性を評価した結果、120℃まで RRA(鋼材の大気中に対する水素中での相対絞り)が低下しないことを確認しました。また、許容引張応力の設定に向け、ASME 規格調査、HPIS 及び JIS B8265 での許容引張応力設定を行いました。このような取組を経て、例示基準改正に繋げることができました(図 11 参照)。

- ・ 特定設備検査規則例示基準(特定則例示基準)別添 1 別表 1 に SUH660 の許容引張応力値を追記。
- ・ 一般則例示基準 9.2 において、SUH660 の温度範囲を拡張(-45℃~50℃⇒-45℃~120℃)。

(3) HRX19 の基準化

HRX19(ASME 規格材 XM-19 の成分範囲内で高強度化した材料)の基準化に必要な 3 要件について、以下の取組を行いました。

- ・ 水素適合性:-45~200℃の範囲で水素適合性があることを確認(SSRT(低歪速度引張試験)で $RRA \geq 1$)。
- ・ 標準化材料:XM-19 の質別材として材料を定義。
- ・ 許容引張応力:許容引張応力設定根拠となるデータ取得。平成 30(2018)年 3 月の HPI 压力容器材料規格分科会での承認を経て、XM-19-ETP(XM-19 の質別材)の許容引張応力値を HPIS 化。

(4) 溶接の安全利用に必要な要件の提示

機械継手には、緩み・漏れの発生や締結作業にスキルが必要といった課題があります。そこで溶接へのニーズに応えるため、HRX19 を代表事例として、溶接の安全利用に必要な要件を検討し、水素適合性、標準化材料、溶接継手強度、溶接健全性の 4 要件が重要であると整理しました。うち、溶接健全性については、JIS B 8285-1993 に压力容器の溶接施工方法の確認試験として、詳細に記述されています。

(5)低合金鋼の技術文書化

低合金鋼は高強度で比較的安価ですが、水素の影響を若干受けます。そこで詳細基準事前評価申請に必要な指針を示すことで、蓄圧器への利用を促進することとしました。平成 28(2016)~29(2017)年度にかけて有識者と議論を重ね、低合金鋼技術文書を完成させ、本技術文書は、平成 29(2017)年 12 月に自主技術文書 JPEC-TD 0003 として制定されました。

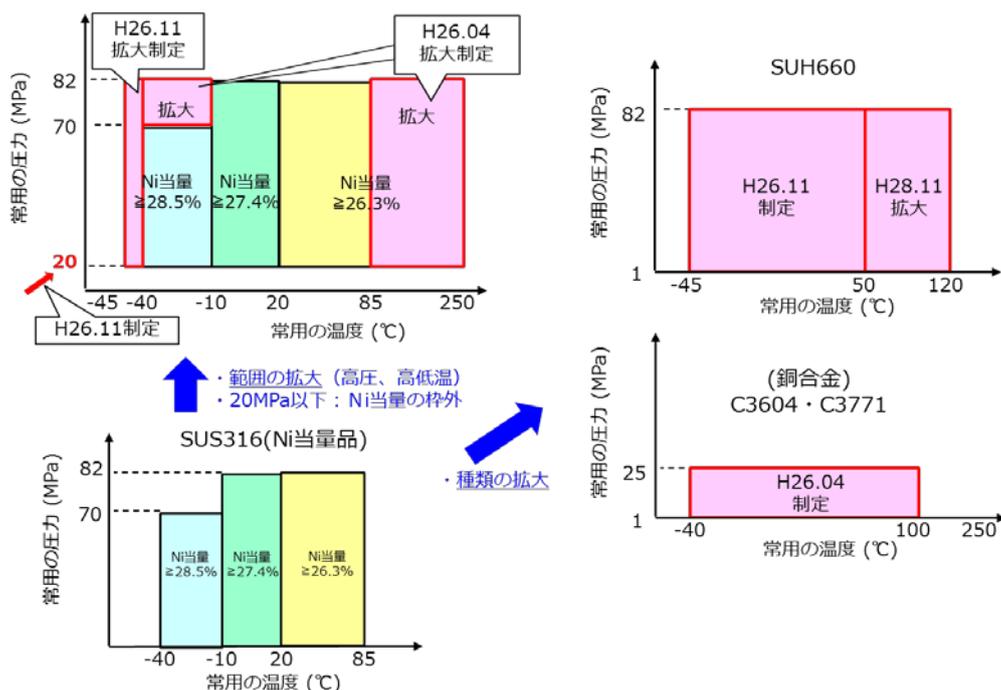


図 11 鋼種拡大における例示基準化実績

10. 当センター自主基準である JPEC-S 制定状況と例示基準への引用状況

各項においても触れましたが、本項において、今年度の成果を整理して示します。

平成 29(2017)年度に経済産業省産業保安グループ高圧ガス保安室により、一般則例示基準に引用された当センターの成果は以下となります。

- ・ 一般則例示基準 59 の 3:温度上昇を防止するための装置
これは、昨年度の NEDO 事業における散水基準の見直しの研究成果の適用となります。
- ・ 一般則例示基準 56 の 2:敷地境界に対し所定の距離を有することと同等の措置
JPEC-S 0008(2017)圧縮水素スタンド・移動式圧縮水素スタンドの距離規制の代替措置に関わる技術基準が引用されました。

- ・ 一般則例示基準 55 の 2:過充填防止のための措置
JPEC-S 0003(2016)圧縮水素充填技術基準が引用されました。

平成 29(2017)年度に制定された上記の JPEC-S 0008(2017)以外の JPEC-S や JPEC-TD (自主技術文書)は、以下の 5 件になります。

- ・ JPEC-S 0007(2017)圧縮水素スタンド安全技術基準
- ・ JPEC-TD 0001(2017)圧縮水素スタンド安全技術指針
- ・ JPEC-TD 0002(2017)水素トレーラー安全技術ガイドライン
- ・ JPEC-TD 0003(2017)水素スタンドで使用される低合金鋼製蓄圧器の安全利用に関する技術文書
- ・ JPEC-TD 0004(2018)セルフ水素スタンドガイドライン

また、制定までには至りませんでした。NEDO 事業の成果から技術基準(案)等を策定したものは、以下の 4 件となります。

- ・ 保安検査基準(圧縮水素スタンド関係)(案)
- ・ 定期自主検査指針(圧縮水素スタンド関係)(案)
- ・ 圧縮水素運送自動車用容器の固定方法における技術基準(案)
- ・ 有機ハイドライドを用いた水素スタンドの技術基準(案)

保安検査や定期自主検査に係る 2 件については、高圧ガス保安協会との共同規格化に向けての作業を進めています。圧縮水素運送自動車用容器の固定方法については、JPEC-S 化に向けての作業中です。有機ハイドライドを用いた水素スタンドの技術基準は、総務省消防庁の「水素スタンドの多様化に対応した給油取扱所等に係る安全対策のあり方に関する検討会」で議論されています。

このように、NEDO 事業における成果から自主技術基準を制定することで、関連する例示基準改正に繋げることができ、当センターは、水素ステーションでの実用化・事業化につながる大きな成果を創出しております。

11. おわりに

ここまで述べてきた「水素利用技術研究開発事業」における研究開発は、計画どおりに完了させることができました。冒頭、「1. はじめに」に記載した「水素基本戦略」では、2030 年以降の水素ステーションの事業自立化を求めており、それに向けてのさらなる規制適正化やコスト低減が必要となります。それに資する研究開発として、NEDO から「超高圧水素インフラ本格普及技術研究開発事業(平成 30(2018)年度～平成 34(2022)年度」が提案され、当センターも参画します。外部有識者等のご助言をいただきながら、効率的に、また、確実に研究開発事業に取り組んで参ります。皆さまのご理解とご協力をお願いいたします。

トピックス

「革新的石油精製技術のシーズ発掘事業」

2018年1月号で概要を紹介した若手研究者を対象とした上記事業が3年目の最終年度となりました。そこで、本号から3号連載で2年間の研究成果を紹介することとします。

本号では、液体金属触媒による未利用オフガスの化学転換(埼玉大学)と硫化物触媒の格子 S^{2-} のレドックス機能を活用した低級アルカンの選択脱水素プロセス創生(静岡大学)、9月号では、減圧軽油(VGO)の多面的高度利用プロセスの開発(鳥取大学)とLPガスの脱水素によるブタジエン合成のためのゼオライト触媒の開発(北九州市立大学)、11月号では、簡易型プロセス監視・制御シミュレータを用いたノンテクニカルスキル実践訓練手法の開発(東北大学)を紹介します。

1. 液体金属触媒による未利用オフガスの化学転換

埼玉大学

理工学研究科物質科学部門

准教授 荻原仁志

石油のノーブルユースでは、「低付加価値製品の高付加価値化」のみならず、「未利用物質の高度利用」も重要な視点です。現在、石油精製過程で副生するオフガス(水素、メタン、エタン、エチレン等)は焼却され、自家燃料として利用されています。この分解オフガスを資源化できれば、廃棄物から有用化合物を得ることになります。さらに、近年注目を集めているシェールガスもメタンを主とする混合炭化水素ガスですので、混合炭化水素ガスの資源化は、将来のシェールガス利活用においても有用技術と考えられます。

そこで本研究では、未利用オフガスを脱水素してオレフィンや芳香族化合物などへ転換する触媒プロセスの開発を行っています。そのための触媒として、液体金属触媒に注目しています。私たちの研究グループは、最近、メタンを脱水素して低級オレフィンや芳香族化合物に転換する液体金属触媒群(担持インジウム触媒など)を見出しました。本研究では、この液体金属触媒を混合炭化水素ガスの脱水素的転換に適用できる可能性を探っています。この研究では、非常に安定なメタン分子を活性化する触媒の開発が鍵になります。

メタンを主とする混合炭化水素ガスの脱水素的転換は研究例が乏しいため、まず基礎的な知見の収集を目的に、触媒を用いないで脱水素反応を行いました。表 1 には、無触媒条件、750℃で「メタンのみ」、「エタンのみ」、及び「メタン/エタン混合ガス」の脱水素反応における生成物収量と転化率を示しました。メタンの脱水素は進行しませんが、これはメタン分子の高い化学的安定性のためと考えられます。エタンを脱水素すると、いわゆるエタンクラッキングが進行し、エチレンを主とする生成物が観測されました。

メタン/エタン混合ガスにおいても脱水素反応が進行しましたが、エタンクラッキングとは生成物分布が異なっていました。メタン/エタン混合ガスでは、プロピレン、ベンゼン、トルエンの収量が有意に増加しました。メタンのみでは脱水素反応が進行しない、すなわち無触媒条件ではメタンは活性化されないにもかかわらず、メタンが共存することで生成物分布が変化したことは興味深い結果です(なおエタン脱水素によりメタンが副生するため、メタン転化率は見かけ上、負になっています)。プロピレンやトルエンの生成が促進されたことから、メタンがメチル化剤として機能したと考えています。反応の詳細はまだ不明ですが、メタンの存在で増炭反応が促進された事実は、メタンを原料にした化学工業を確立する上で重要な知見であると考えています。この無触媒的なメタン/エタン脱水素反応では、反応温度や接触時間なども生成物分布を決定する重要な因子であることがわかってきました。

表 1 無触媒条件での炭化水素脱水素反応(全圧: 101 kPa; 反応温度: 1073 K; 反応ガス流量: 10 mL/min; エタン/Ar=2/8; メタン/エタン=8/2)

供給ガス	収量 / $\mu\text{mol h}^{-1}$								平均転化率 / %	
	水素	メタン	エチレン	アセチレン	プロピレン	ベンゼン	トルエン	ナフタレン	メタン	エタン
メタン	0	-	0	0	0	0	0	0	-2	-
エタン+Ar	4758	581	2791	63	8	112	4	10	-	99
メタン+エタン	4719	-	2214	50	54	154	10	11	-2	97

次に、液体金属触媒としてシリカ担持インジウム触媒(In/SiO₂)を用い、脱水素反応を行いました。図 1 にはメタン、エタン、メタン/エタン混合ガスを 750℃で接触させた In/SiO₂触媒の外観写真を示します。メタンを接触させた場合は、試料が黒くなっており炭素析出が示唆されます。一方、エタン、メタン/エタン混合ガスを接触させた試料は灰色であり、炭素析出はほとんど起きていないと推測されます。

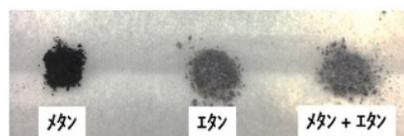


図 1 メタン、エタン、あるいはメタン/エタン混合ガスを 750℃で流通させた In/SiO₂触媒の外観写真

そこで、これら試料の熱重量分析を行ったところ(図 2)、メタンを接触させた触媒では 500℃付近から重量減少が観測されました。これは析出炭素の燃焼に帰属されます。興味深いことに、エタンを接触させた場合は析出炭素に帰属される重量減少は起きませんでした。つまり、In 触媒はメタン分子を完全脱水素して炭素析出できますが、エタンに対しては不活性であるという事実を示しています。一般に、メタンよりもエタンの反応性が高いことが知られています。したがって、メタンを脱水素する触媒はエタンも脱水素するはずですが、In 触媒ではこの予想に反する触媒作用が発現しました。このユニークな機能を有する In/SiO₂触媒を用いて 750℃でメタン/エタン脱水素反応を試みましたが、残念ながらメタンを経由した増炭反応の促進は起こりませんでした。エタン脱水素により大量の水素が生成するためメタン脱水素が不利であることが理由と考えています。

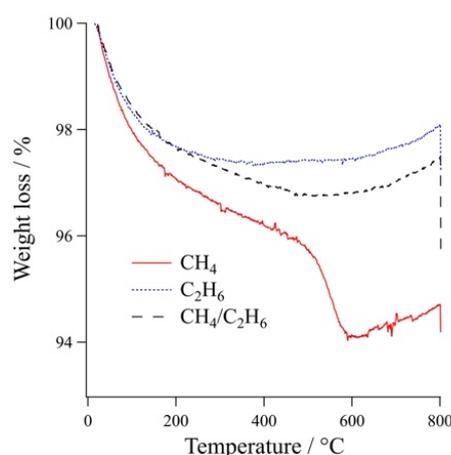


図 2 メタン、エタン、あるいはメタン/エタン混合ガスを 750℃で流通させた In/SiO₂触媒の熱重量分析

そこで、インジウム触媒に第 2 成分を添加し、その機能向上を図りました。さまざまな検討を進めた結果、Fe を添加した In-Fe/SiO₂で興味深い反応結果が得られました(表 2)。表 1 の実験条件と比較して接触時間が短いため、ブランク、In 触媒及び Fe 触媒では芳香族類の生成が少ないですが、In-Fe 触媒を用いることでトルエンの生成が観測されました。この結果は、In と Fe 触媒が協奏的に作用して、メタンを活性化してベンゼンをメチル化した可能性を示唆しています。今後、実験条件を最適化することで、その触媒作用をより明確にしたいと考えています。

表 2 担持触媒上でのメタン/エタン脱水素反応(全圧: 101 kPa; 反応温度: 1073 K; 反応ガス流量: 50mL/min; メタン/エタン=5/1)

触媒	収量 / $\mu\text{mol h}^{-1}$								平均転化率 / %	
	水素	エチレン	プロパン	アセチレン	プロピレン	ベンゼン	トルエン	ナフタレン	メタン	エタン
Blank	8633	8536	34	57	204	1	0.0	0.0	0.6	45.0
In/SiO ₂	8019	7863	28	66	168	1	0.0	0.0	1.9	43.7
Fe/SiO ₂	9128	8254	25	136	185	8	0.0	0.5	-0.3	45.6
In-Fe/SiO ₂	9467	7768	25	79	171	5	0.5	0.3	1.0	46.0

図 3 にメタン/エタン脱水素反応後の各触媒の熱重量分析の結果を示しました。In 触媒、Fe 触媒は、水の脱離(<200℃)以外に目立った重量減少は観測されませんでした。In-Fe 触媒は、500℃付近に析出炭素の燃焼に由来する重量減少が見られました。この結果は In-Fe 種が、In 及び Fe とは異なる触媒性能を持つことを強く示唆しています。In-Fe/SiO₂でのみ、完全脱水素による炭素析出が起きたことから、In-Fe/SiO₂は高い C-H 結合開裂能を有すると考えられます。

今後は、このユニークな触媒機能を適切に制御して、メタンを含む混合炭化水素ガスを資源化するための触媒開発を進める予定です。

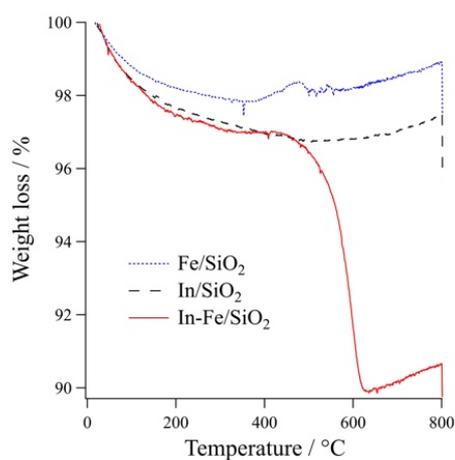


図 3 メタン/エタン脱水素反応後の Fe/SiO₂、In/SiO₂、In-Fe/SiO₂ の熱重量

2. 硫化物触媒の格子 S^{2-} のレドックス機能を活用した 低級アルカンの選択脱水素プロセス創生

静岡大学大学院工学領域
助教 渡部 綾

【研究目的】

ナフサの余剰留分であるプロパンと製油所内の余剰硫化水素を活用し、そこから高付加価値な有用物質を生産する技術は、石油化学に新しい産業展開をもたらします。本研究は、この余剰プロパンと硫化水素をもとに、硫化物触媒の表面格子内硫黄(S^{2-})の自立的レドックス機能を活用した連続的かつ高選択的なプロパン脱水素プロセスを開拓するものです。従来にはない全く新規で革新的なプロピレン製造法の技術開拓を目的としています。提案プロセスは、高転化率・高選択性が要求される低級アルカンの脱水素において、硫化物触媒の表面格子硫黄(S^{2-})とアルカン分子を反応させ、消費した格子 S^{2-} を反応系内に共存させた硫化水素で再生するレドックスプロセスです。このレドックスプロセスで脱水素が進行すれば、目的オレフィンを高選択的かつ連続的に製造することが可能となり、従来のオレフィン製造で問題であった生成物の逐次酸化による選択性の低下や炭素析出の回避が期待されます。本研究ではコバルトや鉄、ニッケル系硫化物を中心とした遷移金属系硫化物触媒で格子硫黄 S^{2-} のレドックス機構を活用したプロパンやブタンなど低級アルカンの選択脱水素プロセスを開拓します。そして、革新的で新規な石油化学プロセスの提案を行うことを目的としています。

【結果】

はじめに、硫化水素が共存するプロパン脱水素に対して有効な触媒を探索するために、様々な担体に担持した Fe 系触媒の反応特性を検討しました。図 1 に、 γ - Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、 CeO_2 を担体とする Fe 系触媒におけるプロパン転化率の経時変化を示します。 γ - Al_2O_3 や ZrO_2 を担体とした触媒は、反応初期において高い転化率を示しましたが、経時的に劣化しました。一方 SiO_2 に担持した触媒は、反応初期において γ - Al_2O_3 や ZrO_2 と同様に高い転化率を示し、安定性も高いことがわかりました。その他の CeO_2 や MgO に担持した触媒は、低転化率で、本反応系に有効ではないことがわかりました。

反応開始 200 分後の生成物選択率を図 2 に示します。いずれの触媒においても、主生成物としてプロピレン、メタン、エチレンが確認されました。副生成物であるメタン及びエチレンは、プロパンの分解、もしくは、プロピレンの水素化分解によるものと考えられます。各触媒のプロピレン選択率について比較すると、 SiO_2 に担持した触媒は 92.8 %、 γ - Al_2O_3 に担持した触媒は 82.7 %、 ZrO_2 に担持した触媒は 74.5 %、 CeO_2 に担持した触媒は 67.6 %、 MgO に担持した触媒は 73.1 %でした。 SiO_2 に担持した触媒が優れたプロピレン選択性を示し、本反応系に有効であることがわかりました。反応開始 200 分後における各触媒の炭素析出量は SiO_2 に担持した触媒は 1.3 wt%、 γ - Al_2O_3 に担持した触媒は 5.8 wt%、 ZrO_2 に担持した触媒は 1.5 wt%、 CeO_2 に担持した触媒は 0.1 wt%、 MgO に担持した触媒は 0 wt%でした。 SiO_2 に担持した触媒において炭素析出量が少なかったのは、プロピレン選択率が高かったためと推測されます。

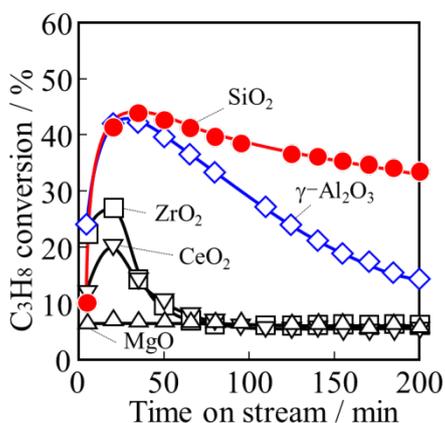


図1 C₃H₈ CONVERSION OVER FE-SUPPORTED CATALYSTS.

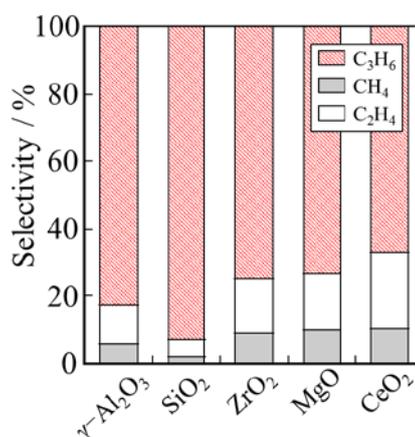


図2 PRODUCT SELECTIVITY OVER FE-SUPPORTED CATALYSTS.

担体による反応性の違いについて考察するために、反応前と反応後の様々な担体に担持した Fe 系触媒の XANES 測定を実施しました。反応前の Fe K 吸収端の XANES スペクトルを図3に、プロパン脱水素後の XANES スペクトルを図4に示しました。なお図中の FeO、Fe₃O₄、 α -Fe₂O₃、Fe_{1-x}S は参照試料の XANES スペクトルを表しています。図3より、反応前の Fe-SO₄²⁻/support (support: γ -Al₂O₃、SiO₂、ZrO₂、CeO₂) 触媒は、 α -Fe₂O₃ のスペクトルと近い形状をしていることがわかります。一方、MgO に担持した触媒は、Fe₃O₄ と類似したスペクトルを示しました。図4より、反応後の XANES スペクトルは、反応前と比べ顕著に変化し、特に活性の高かった SiO₂ に担持した触媒と γ -Al₂O₃ に担持した触媒のスペクトルは、Fe_{1-x}S のスペクトルと近い形状をしていました。一方、活性の低かった触媒の XANES スペクトルは、Fe_{1-x}S のスペクトルとの類似性は低く、硫化物の形成が、反応性の向上に重要な役割を担っていることが考えられました。

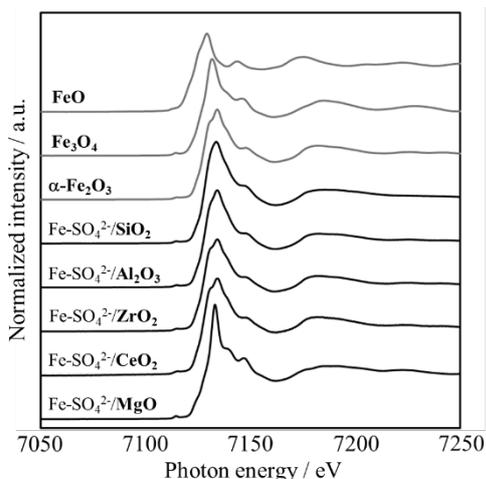


図3 Fe K-edge XANES spectra for various Fe-based catalysts before PDH.

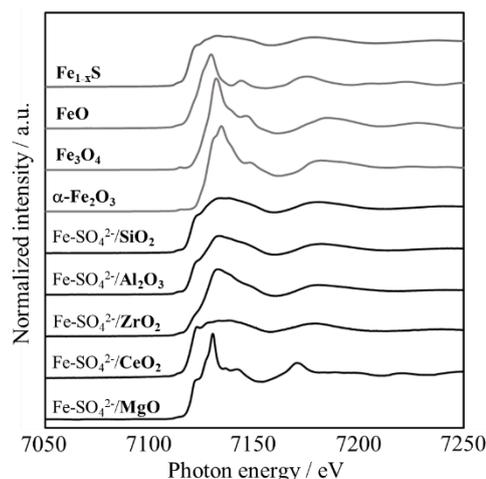


図4 Fe K-edge XANES spectra for various Fe-based catalysts after PDH.

SiO₂に担持した触媒と γ -Al₂O₃に担持した触媒について Fe の酸化状態について XPS 測定を行いました。反応後における Fe_{2p} の XPS スペクトルを図 5 に示します。SiO₂に担持した触媒上には、707.5 eV、710.0 eV、713.1 eV に、それぞれ Fe²⁺と S の結合、Fe³⁺と S の結合、サテライトに帰属されるピークが観測されました。Fe³⁺と S の結合が観測された理由は、カチオン欠損型硫化物が形成され、電気的中性条件を満たすために Fe³⁺が形成されたものと推測されます。一方、 γ -Al₂O₃に担持した触媒の Fe_{2p}スペクトルには、707.7 eV、709.8 eV、712.9 eV に Fe²⁺-S 結合、Fe³⁺-S 結合、サテライトのピークが観測されました。さらに 711.1 eV に Fe³⁺と酸化物イオンの結合に帰属されるピークも存在することが判明しました。S 種の XANES 測定から、 γ -Al₂O₃に担持した触媒上にチオ硫酸(S₂O₃²⁻)に由来するピークが確認されています。S₂O₃²⁻が γ -Al₂O₃上の Fe との間に相互作用が働き、Fe³⁺-O が観測されたものと考えられ、この Fe³⁺-O のプロピレンの水素化分解活性が高いために SiO₂に担持した触媒に比べて選択性が低下したものと推測されました。

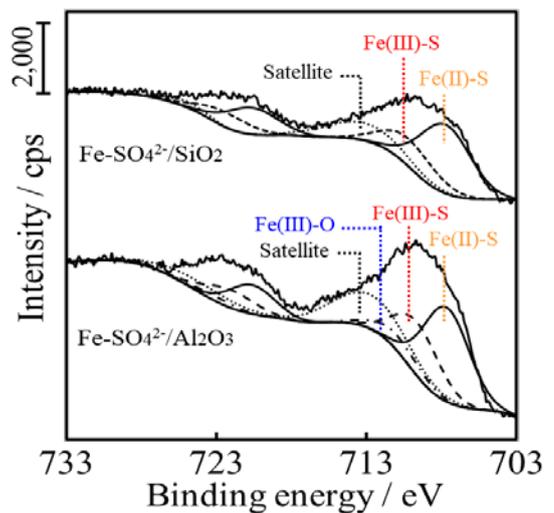


図 5 Fe_{2p} XPS spectra for Fe-based catalysts after PDH.

一般財団法人 石油エネルギー技術センター

ホームページアドレス <http://www.pecj.or.jp/>

本部 〒105-0011 東京都港区芝公園 2 丁目 11 番 1 号 住友不動産芝公園タワー

●総務部	TEL・03(5402)8500	FAX・03(5402)8511
●調査情報部	8502	8512
●技術企画部	8503	8520
●自動車・新燃料部	8506	8527
○水素利用推進室	8513	8527
○J-MAP	8505	8520

石油基盤技術研究所

〒267-0056 千葉県千葉市緑区大野台 1 丁目 4 番 10 号
TEL: 043(295)2233(代) FAX: 043(295)2250

米国長期出張員事務所

Japan Petroleum Energy Center (JPEC)
Chicago Office
(c/o JETRO Chicago Center)
1 E. Wacker Dr., Suite 3350, Chicago, IL 60601, USA
TEL: +1-312-832-6000 FAX: +1-312-832-6066

欧州長期出張員事務所

Japan Petroleum Energy Center (JPEC)
Brussels Office
Bastion Tower Level 20, Place du Champ de Mars 5, 1050 Brussels/BELGIUM
TEL: +32-0-2-550-3819 FAX: +32-0-2-550-3737

中国長期出張員事務所

北京市朝陽区建國門外大街甲 26 号
長富宮井公樓 401
郵便 100022
TEL: +86-10-6513-9832 FAX: +86-10-6513-9832



無断転載を禁止します。