

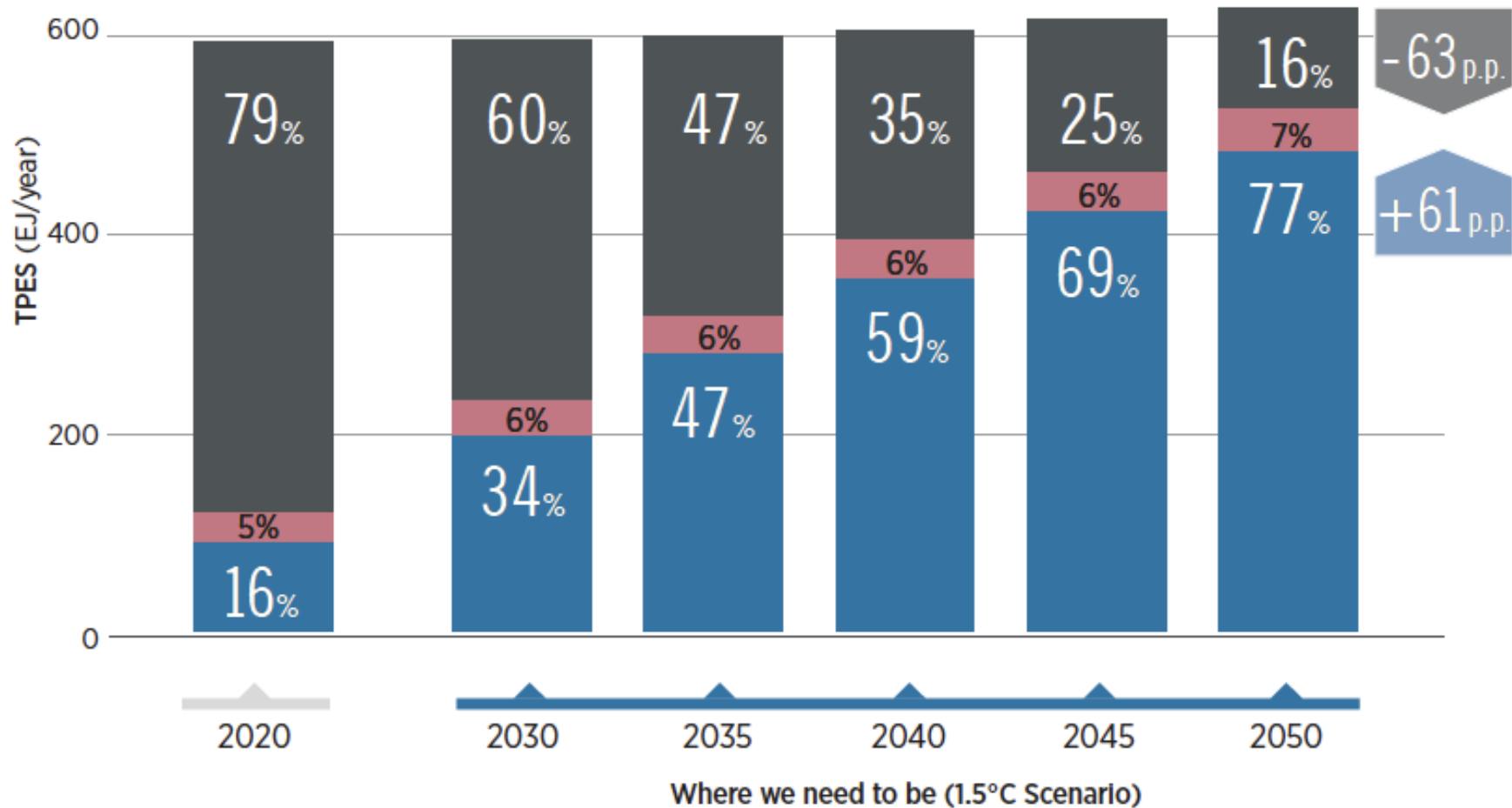
2024年度 JPECフォーラム

減圧残油とバイオオイルの
共熱分解効果の探索

2024年5月14日

東北大学大学院工学研究科
熊谷 将吾

1.5 °Cシナリオに基づくエネルギーバランスの推移



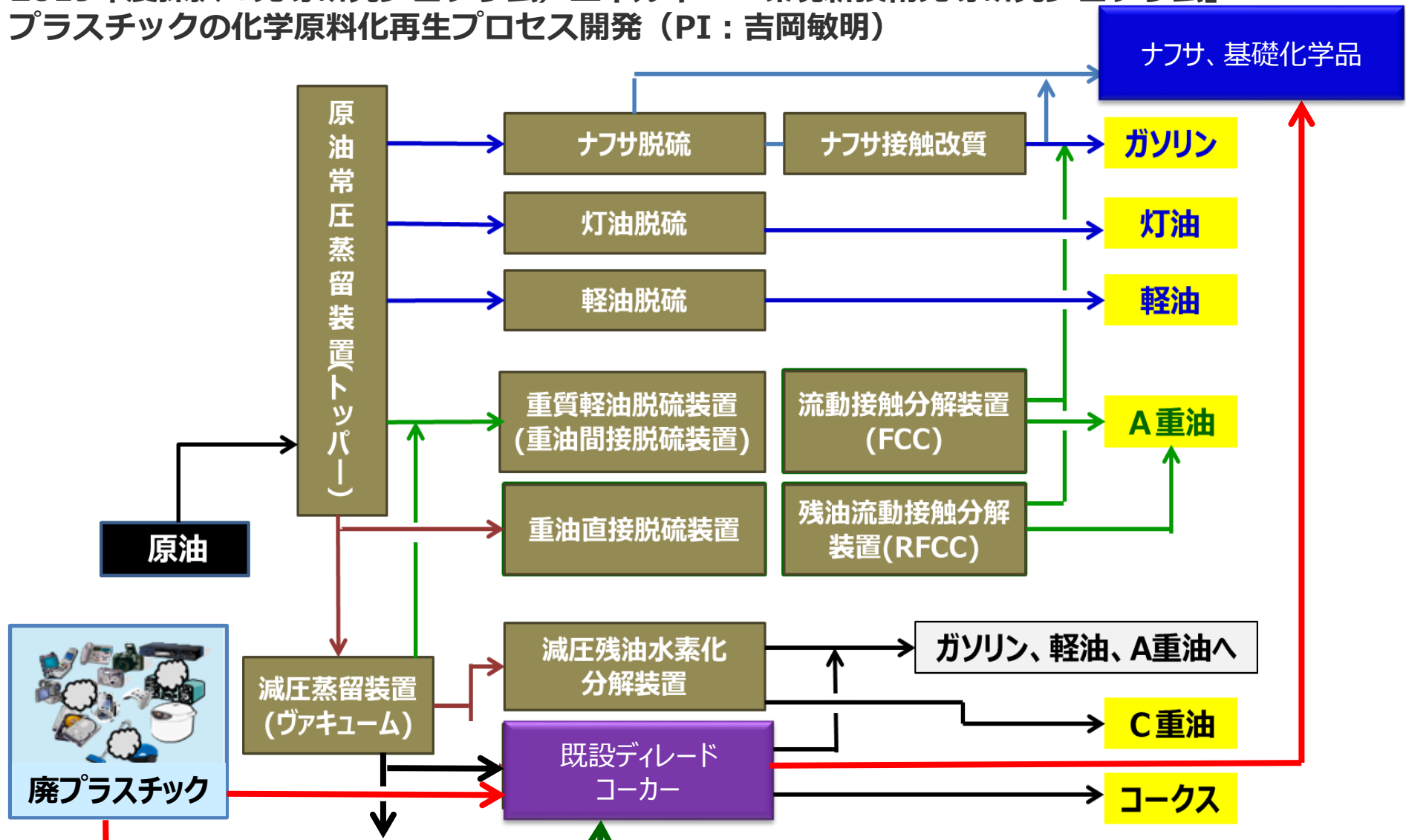
● Renewables ● Nuclear ● Fossil fuels

**再生可能エネルギーの活用が必要不可欠
バイオマス・廃プラ等の低炭素原料活用**

(出典) International Renewable Energy Agency (2023). World Energy Transitions Outlook 2023: 1.5 °C Pathway. S. C. Francis Field, Nicole Bockstaller, Daria Gazzola and Manuela Stefanides. Abu Dhabi, irena. 1: 176.

既存石油精製プロセスを活用したプラスチックのリサイクル

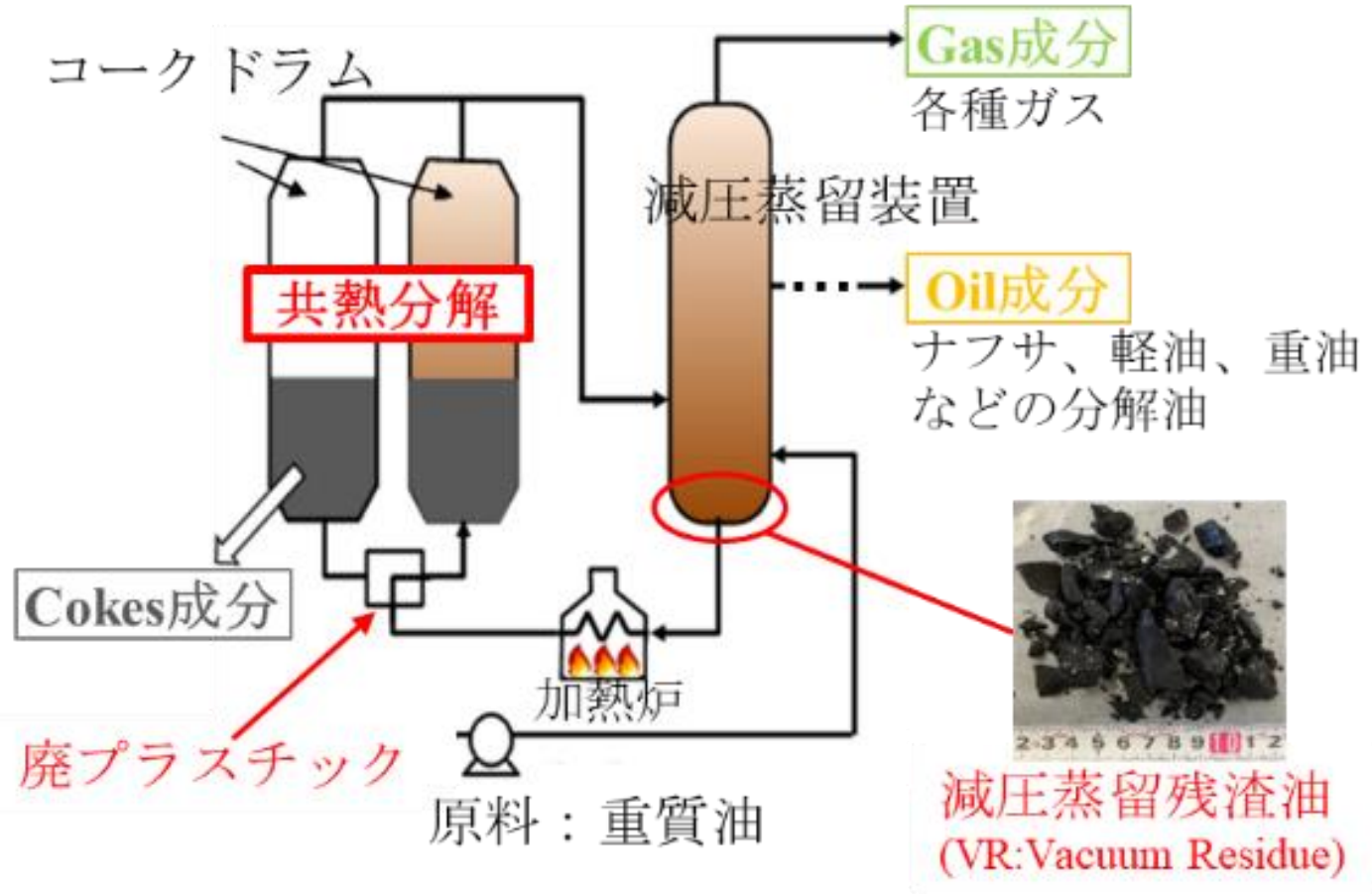
2019年度採択「先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」
 プラスチックの化学原料化再生プロセス開発（PI：吉岡敏明）



プラスチック前処理：弘前大
 共熱分解試験・共熱分解効果：東北大
 詳細組成構造解析・反応機構解析：JPEC

既存設備を活用した減圧残油及び廃プラの共熱分解

ディレードコーカーにて減圧残油(VR)および廃プラを共熱分解することを想定



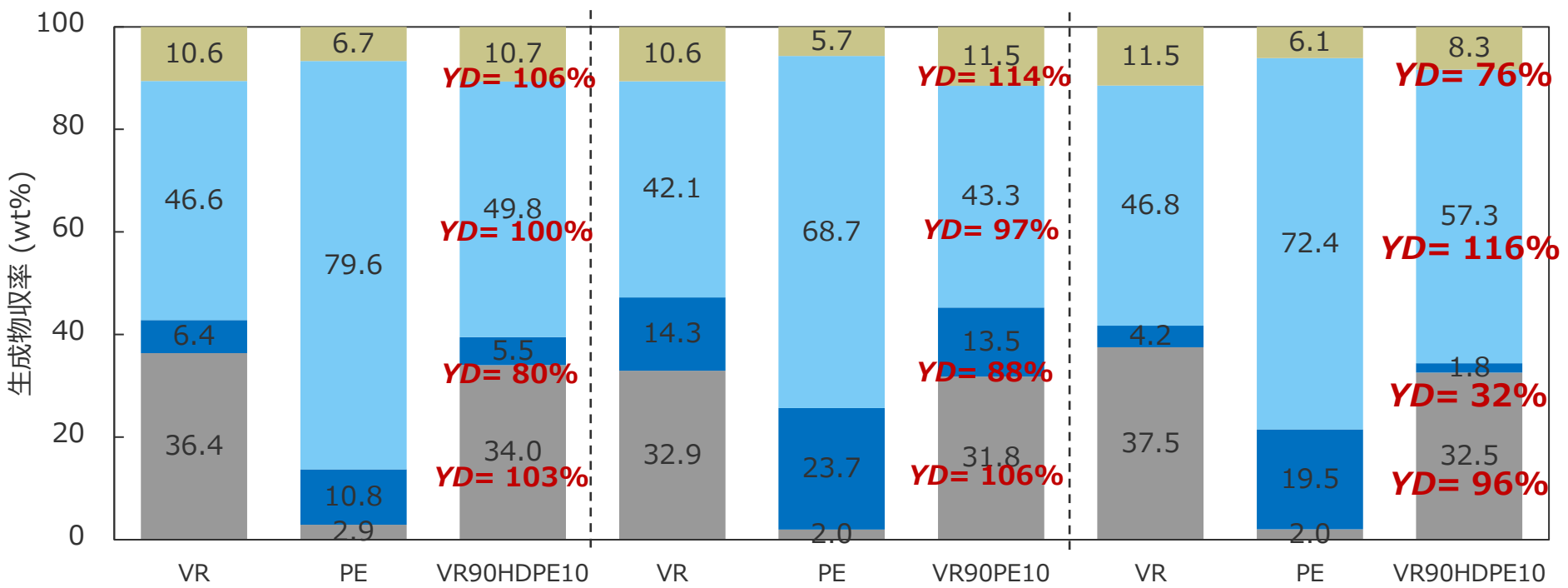
➤ VRおよびプラスチックを共熱分解した際の共熱分解シナジー効果*を検討

*VRおよびプラの熱分解生成物同士が相互作用することで有用成分を増大させる効果

VR/HDPE共熱分解によるシナジー効果の発現

熱分解生成物収率

■ コークス ■ 重質留分 ■ 軽質留分 ■ ガス



低速加熱

急速加熱

昇温プロファイル制御

共熱分解効果の評価

$$YD_i[\%] = \frac{F_i}{F_{i,VR100} \times R_{VR} + F_{i,HDPE100} \times R_{HDPE}} \times 100\%$$

F_i [wt%]: 共熱分解で得た生成物*i*の重量割合
 $F_{i,VR100}$ or $F_{i,HDPE100}$ [wt%]: VRまたはHDPE単体の熱分解で得た生成物*i*の重量割合
 R_{VR}, R_{HDPE} [-]: VRおよびHDPEの混合割合

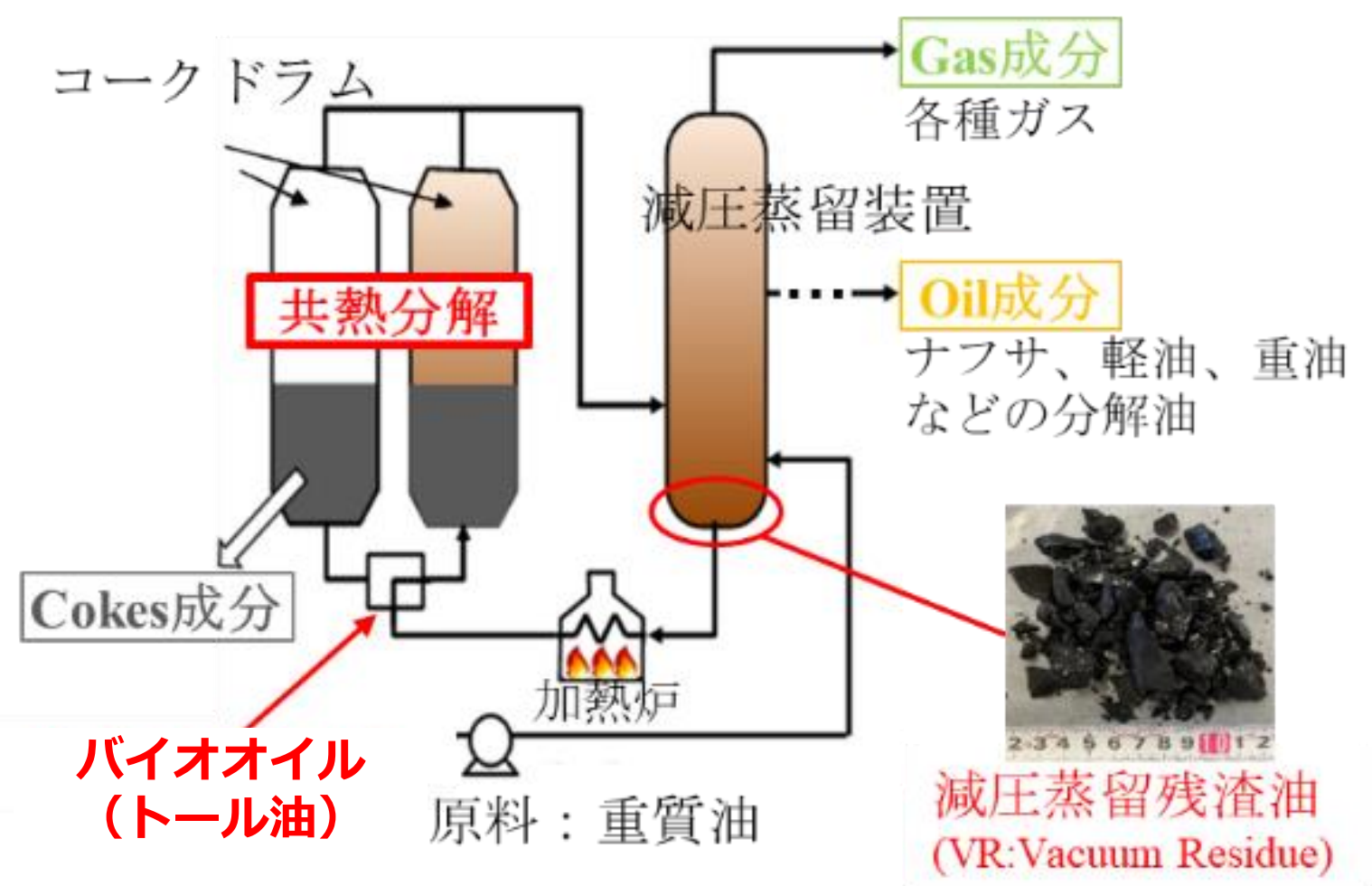
軽質油増・コークス減の共熱分解シナジー効果を発現

ペトロリオミクス技術による重質留分の評価

昇温速度	原料	液体生成物	重質留分	各成分収率（計算値）		
				Sa	1~3A+	Po, PA, As
低速	VR100	54.7%	11.7%	33.5%	49.8%	16.7%
	HDPE100	93.5	11.7	86.5	8.9	4.6
	VR90+ HDPE10	57.0	9.7	53.3 (38.8)	39.3 (45.7)	7.4 (15.5)
急速	VR100	57.7	24.8	34.3	43.8	21.9
	HDPE100	95.1	25.4	76.6	10.9	3.5
	VR90+ HDPE10	58.1	23.2	42.5 (38.5)	41.5 (40.5)	16.1 (20.1)

重質留分の各分画成分が共熱分解効果により変化

本研究の目的



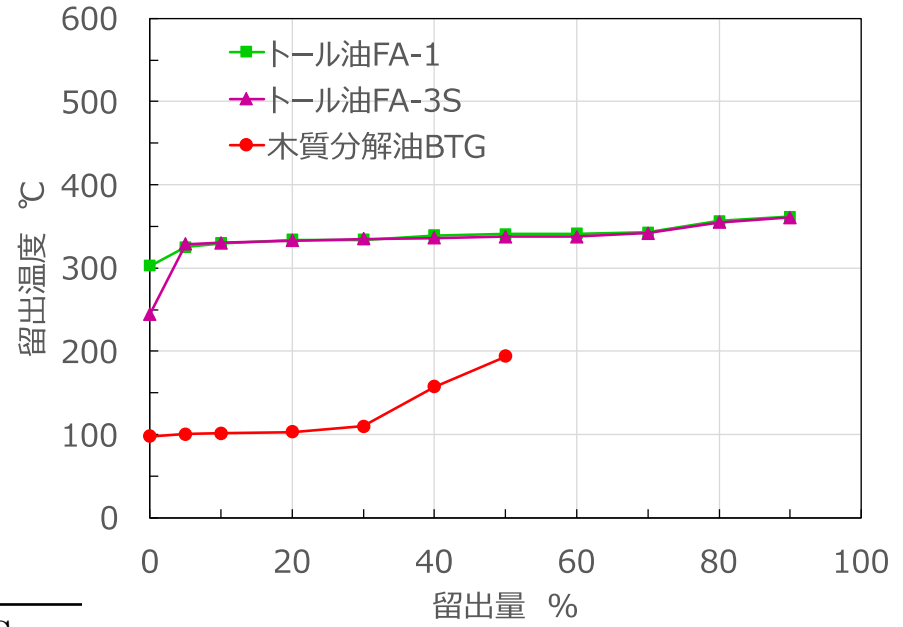
既存石油精製設備を活用したバイオ原料とのコプロセッシング
VR/バイオオイルの共熱分解効果を探索

本研究に用いたバイオオイルの性状

左：FA1、中央：FA3S、右：BTG



各バイオオイルの蒸留特性



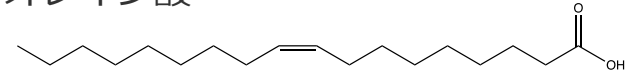
各バイオオイルの物性値

名称	FA1	FA3S	BTG
種類	トール油	トール油	スギ熱分解油
密度 (g/cm ³)	0.906	0.918	1.224
動粘度30 °C (mm ² /s)	23	27	200
酸価 (mgKOH/g)	200	201	80.1
水分:KF気化法 (質量ppm)	0.1	0.1未満	29.6質量%
ヘプタノ不溶解分 (質量%)	0.1未満	0.1未満	44.1
残留炭素分:マイクロ法 (質量%)	0.11	0.13	25.1
質量分析 C (質量%)	77.1	77.4	43.3
質量分析 H (質量%)	11.7	11.7	7.4
質量分析 O (質量%)	11.4	11.3	44.8

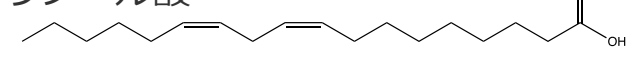
トール油組成比較

	オレイン酸	リノール酸	樹脂酸
FA1	45.1%	38.9%	0.7%
FA3S	39.3%	34.2%	10.0%

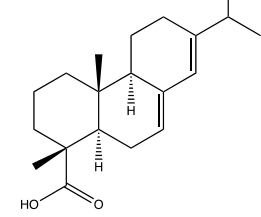
オレイン酸



リノール酸

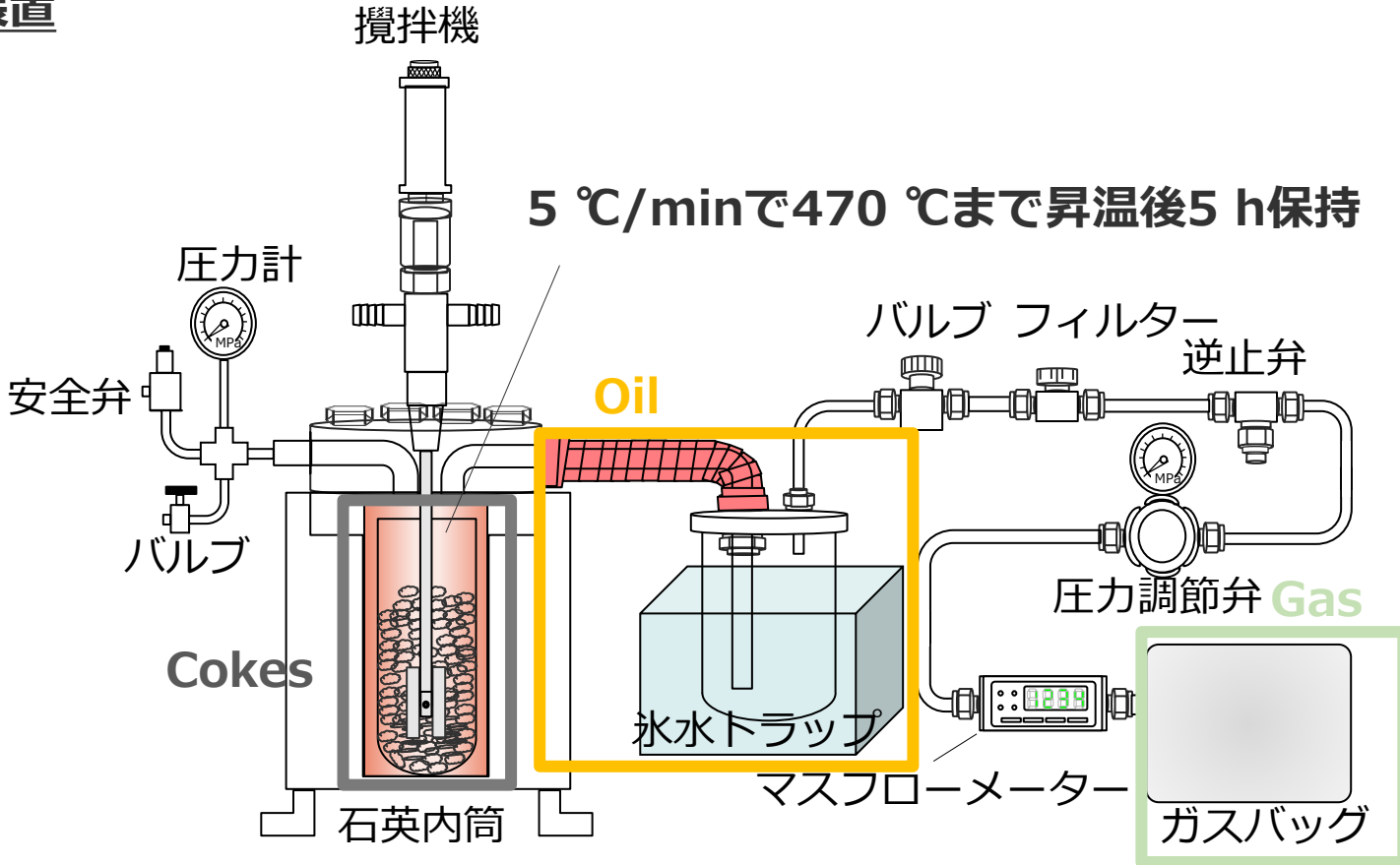


アビエチン酸



共熱分解試験

熱分解装置



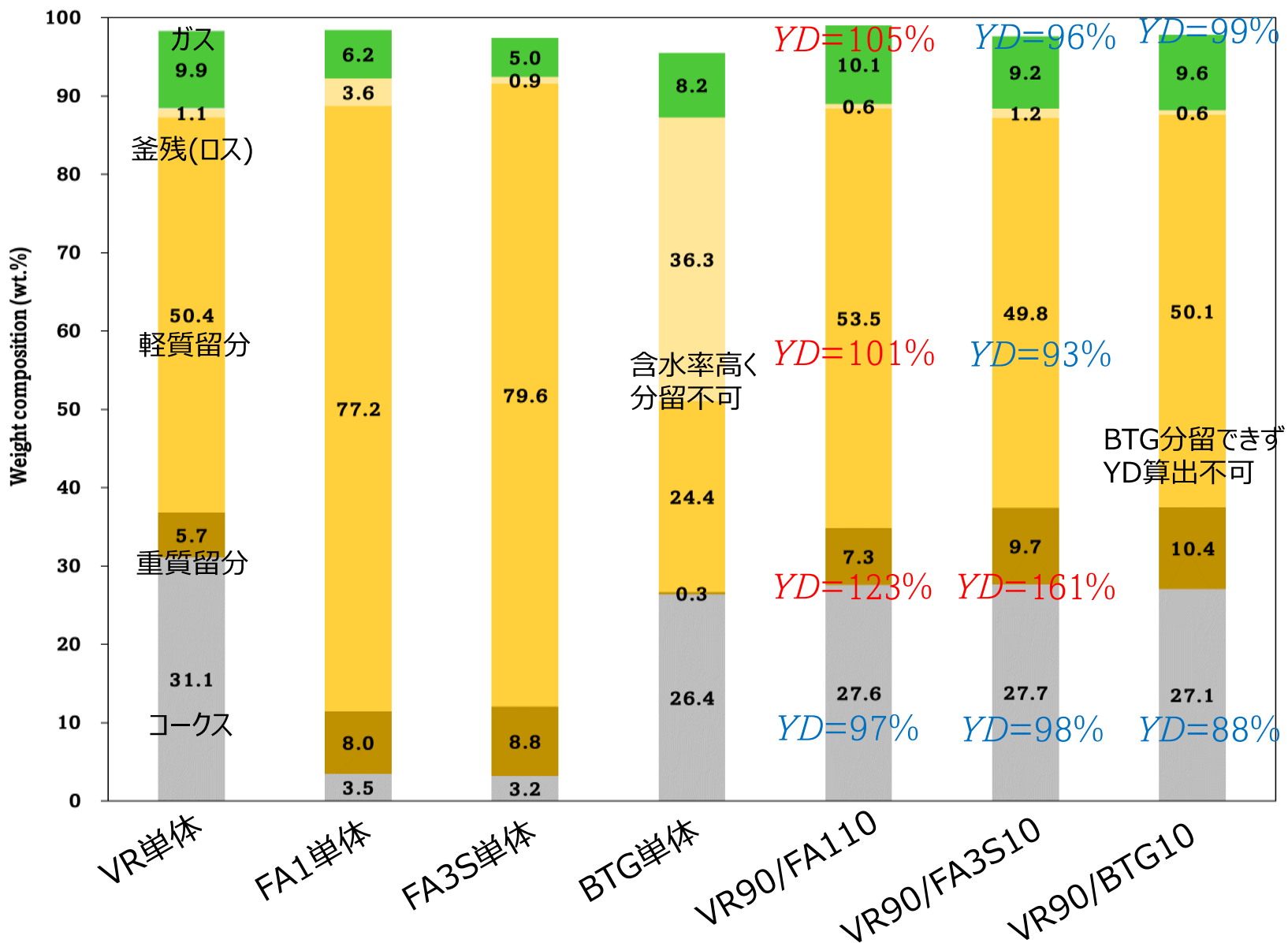
- VR単体
- バイオオイル単体
- VR90%
バイオオイル10%混合物
各100 g

Gas : ガスバッグ回収物 : GC/FIDおよびGC/TCD分析

Oil : 360 °Cで分留し軽質・重質留分の収量算出

軽質留分 : GCxGC-TOFMS (LECOジャパン様協力)
重質留分 : ペトロリオミクス技術による解析 (JPEC様)

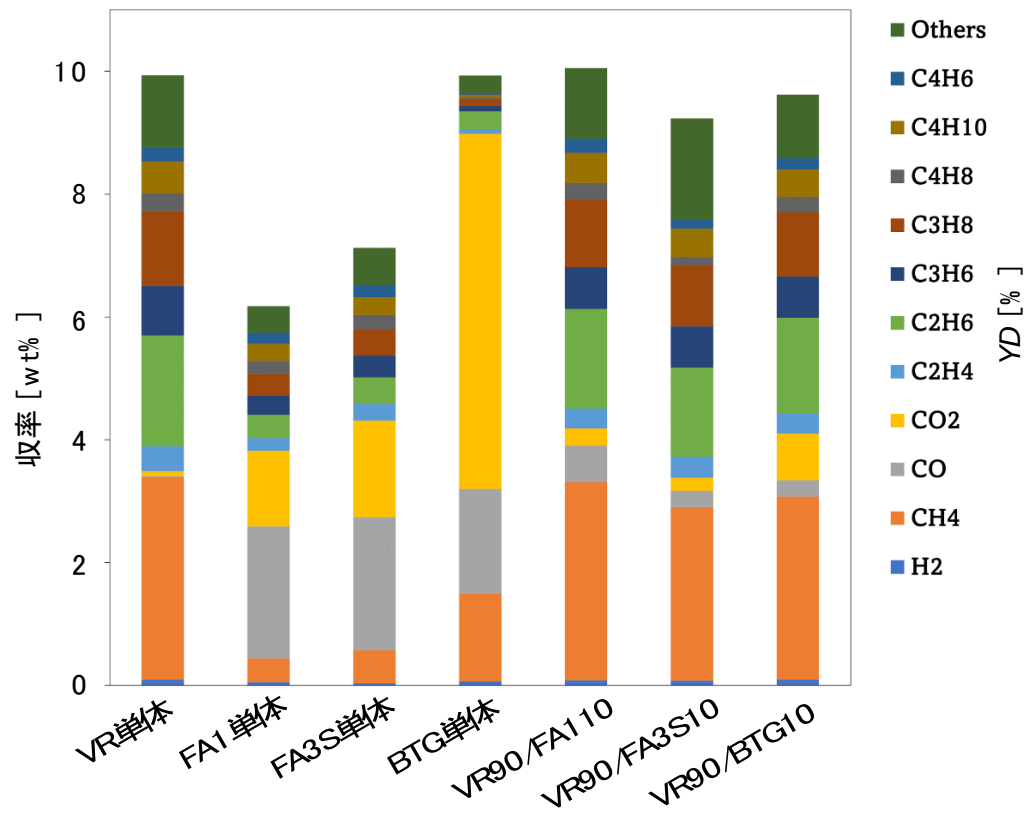
共熱分解により得た生成物の収率とYD値



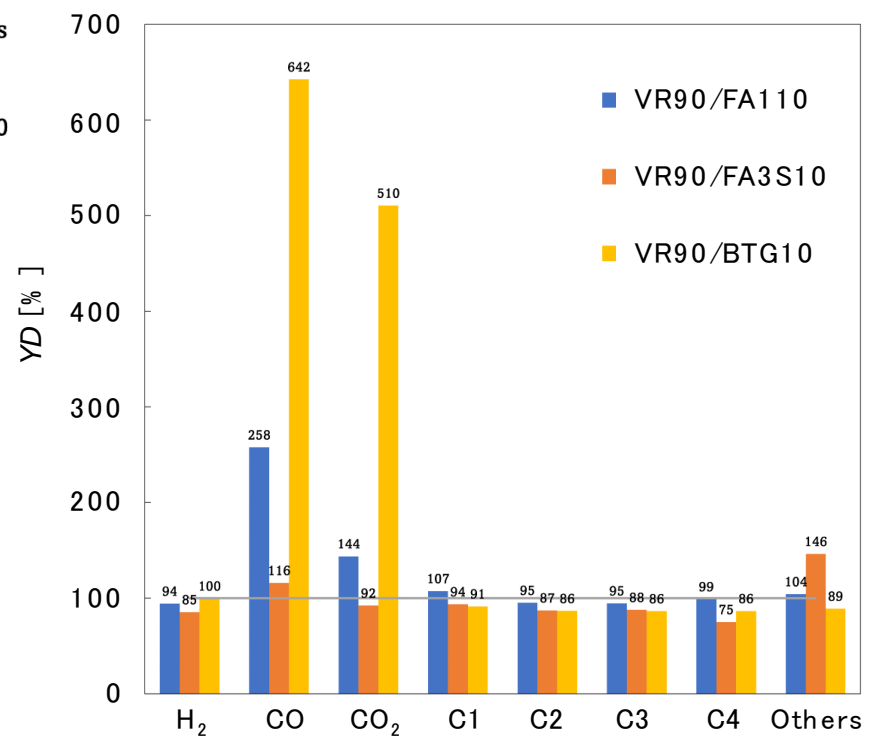
コークス生成量が減少、重質留分が増加する傾向

共熱分解により得たガス生成物の収率とYD値

ガス生成物の収率

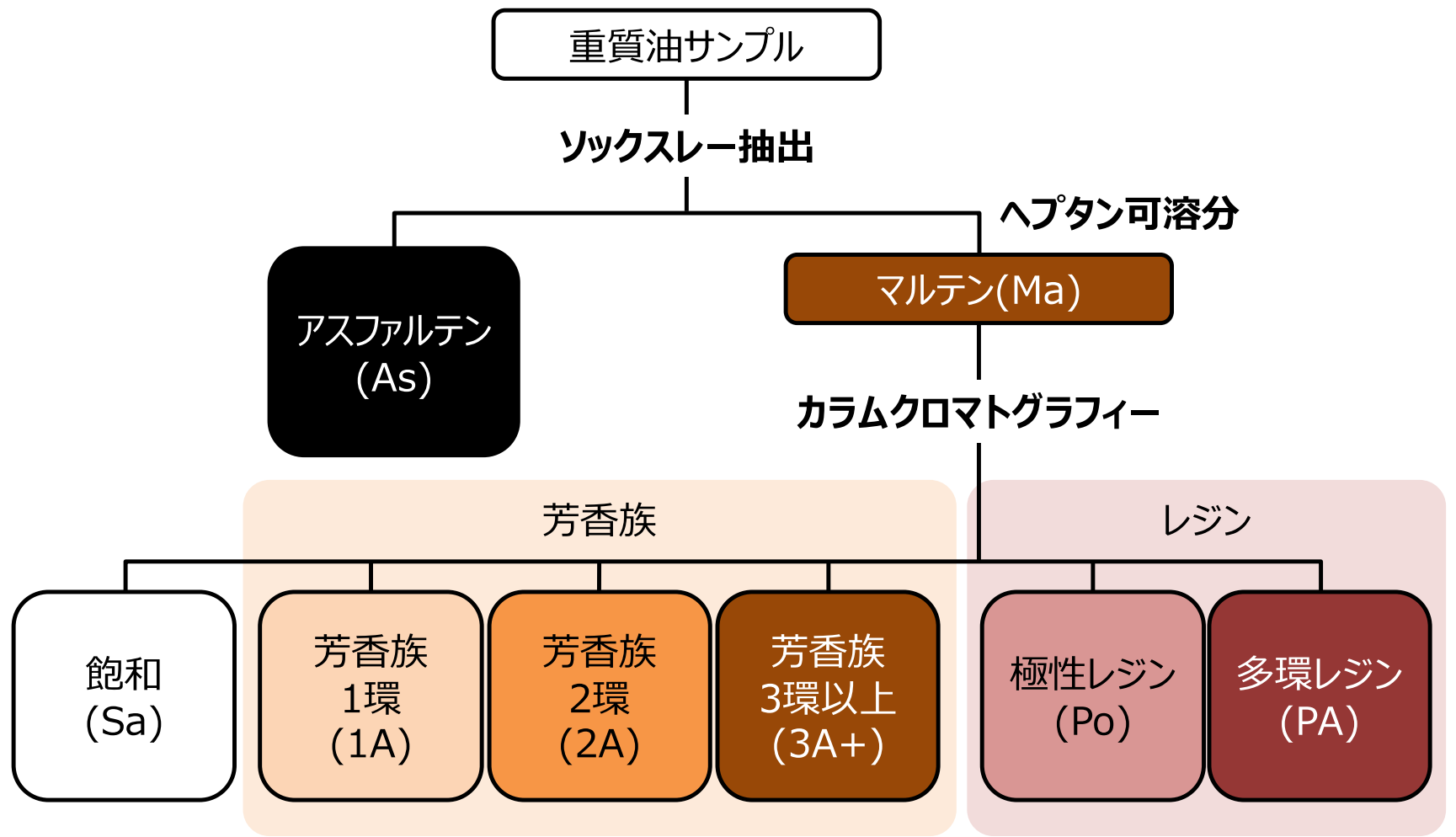


YD値



BTGオイルとの共熱分解ではCOおよびCO₂の収量増大が顕著

重質留分の分画フロー



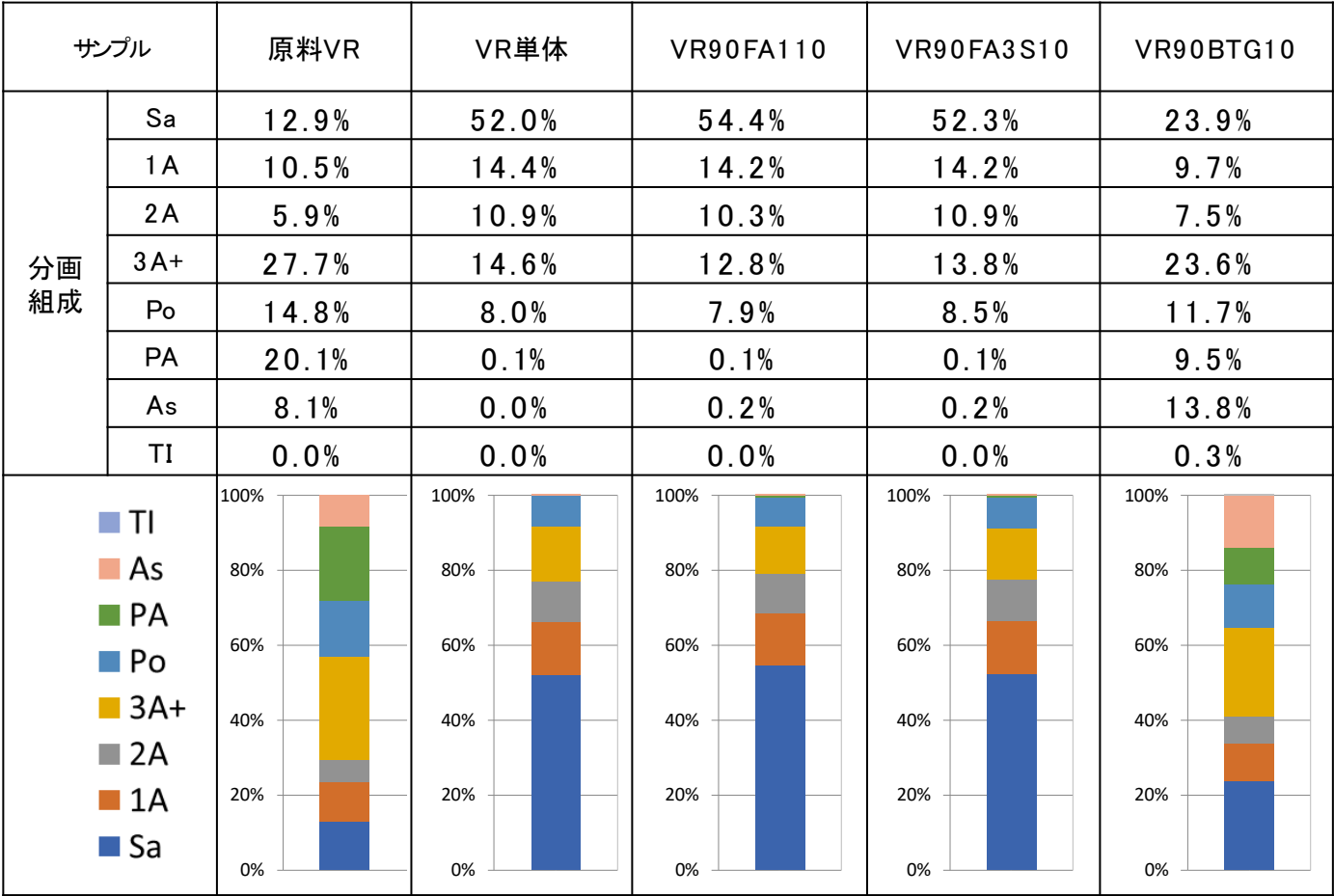
重質留分に及ぼす共熱分解効果の検討

重質留分の分画結果

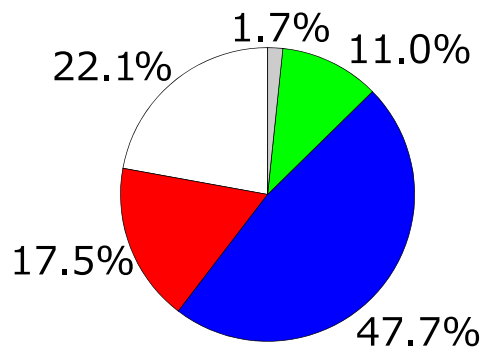
ヘプタンおよびトルエン抽出における回収率 (wt%)

分画	原料VR	VR単体	VR90FA110	VR90FA3S10	VR90BTG-10
Ma	93.5%	98.3%	98.9%	98.9%	84.2%
As	8.0%	0.0%	0.2%	0.2%	13.0%
TI	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%
回収分	101.5%	98.3%	99.1%	99.1%	97.5%

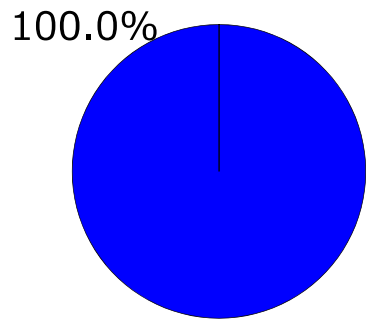
重質留分の分画収率



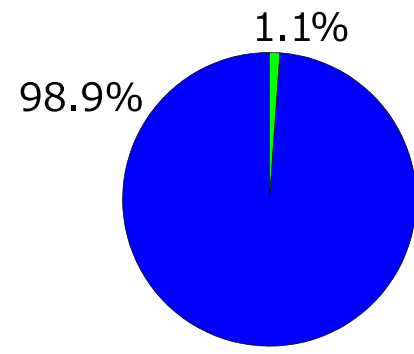
PA分画のヘテロクラス分布



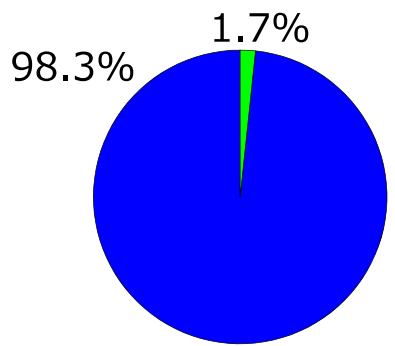
①原料VR



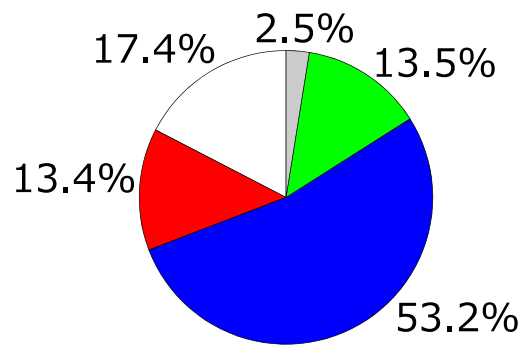
②VR単体



③VR90FA110



④VR90FA3S10



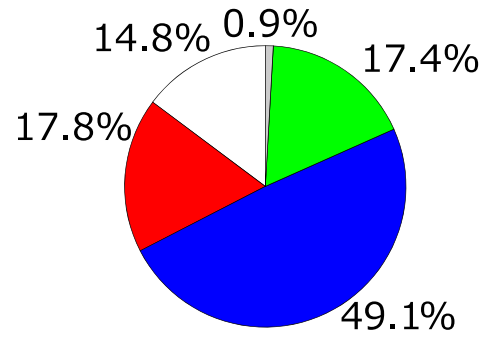
⑤VR90BTG10

①と⑤とも含N分子が主成分、HC分子と含S分子も含有
 ②～④は分画回収率が低いため参考値

HC
 S
 N
 NS
 O
 単位 : mol%

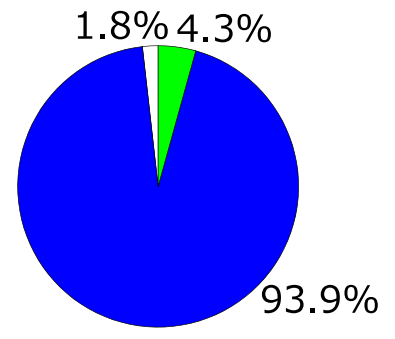
原料VRとVR90BTG10のヘテロクラス分布は類似

As分画のヘテロクラス分布

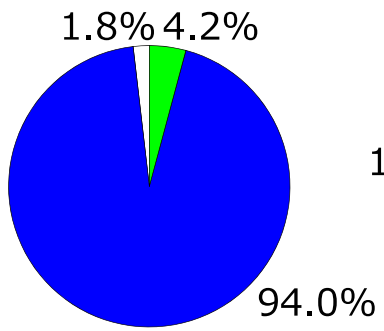


①原料VR

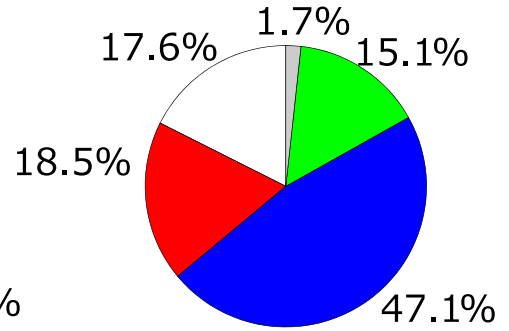
①と⑤は含N分子が主成分、HC分子と含S分子も含有



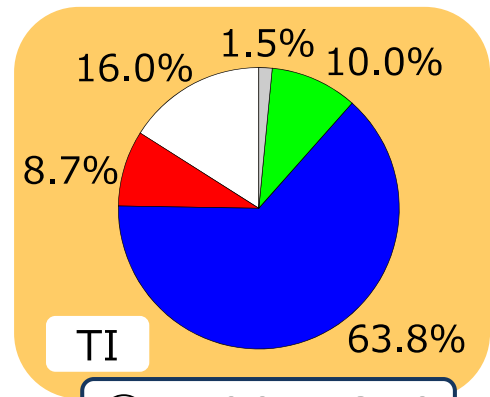
③VR90FA110



④VR90FA3S10



⑤VR90BTG10

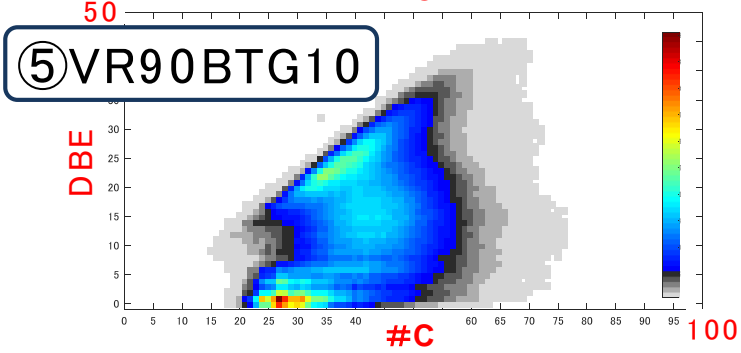
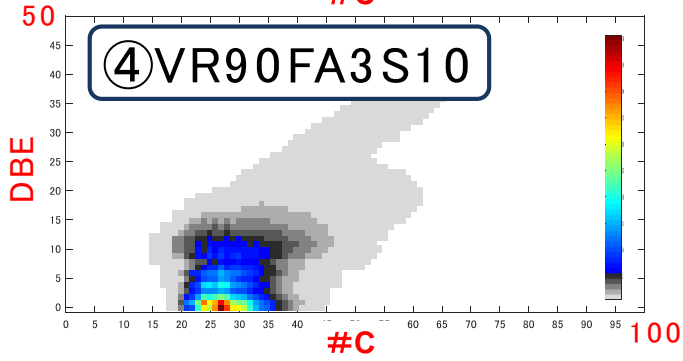
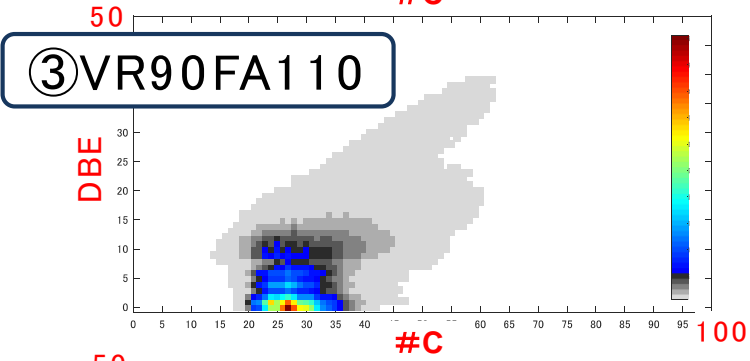
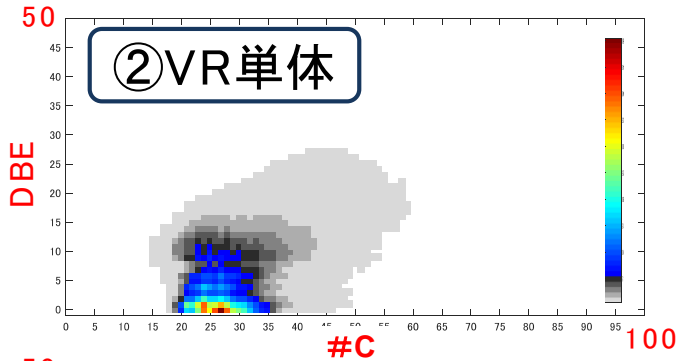
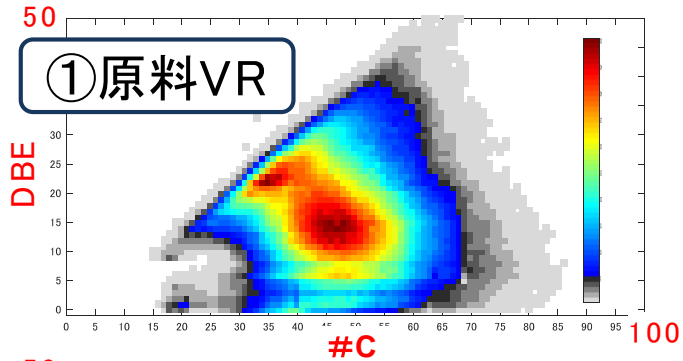


⑤VR90BTG10

HC
 S
 N
 NS
 O
 単位：mol%

原料VRとVR90BTG10のヘテロクラス分布は類似
BTGとの共熱分解により含S化合物が残留しやすい傾向

重質留分の統合データのDBEプロット



DBEより①は1環から10環芳香族、
②～⑤はパラフィン、ナフテンが主成分
⑤には3環から10環芳香族も分布

**BTGはVRの熱分解を阻害する可能性あり
炭素数ならびにDBE値が大きい化合物が残留**

まとめ

本研究の目的：VR/バイオオイルの共熱分解効果を探索

VR/BTGの共熱分解

- 明らかなコークス減少
- BTGはVR重質留分の各分画成分と反応する可能性示唆
- As、Po、PA、および3A+等の高分子量かつ高極性分画成分のコークス化反応を阻害する可能性示唆

VR/トール油（FA1およびFA3S）の共熱分解

- 重質留分の増加とコークスの減少を確認
- Po分画における含O成分の増加
- VRのPo分画は含N、含S、および含NS化合物を含み、FA1およびFA3Sの脂肪酸とこれらのPo分画成分が相互に反応した可能性示唆

将来展望

温度プロファイル制御による共熱分解シナジー効果発現の可能性検討

ご清聴ありがとうございました

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す。**

ここに記し謝意を表します。