

2021年度 JPECフォーラム

アスファルテン凝集制御技術開発

2021年5月12日

ペトロリオミクス技術研究室

1. 背景と目的

2. 5年間の成果

2.1 理論解析（共同研究）

2.2 MCAM検証

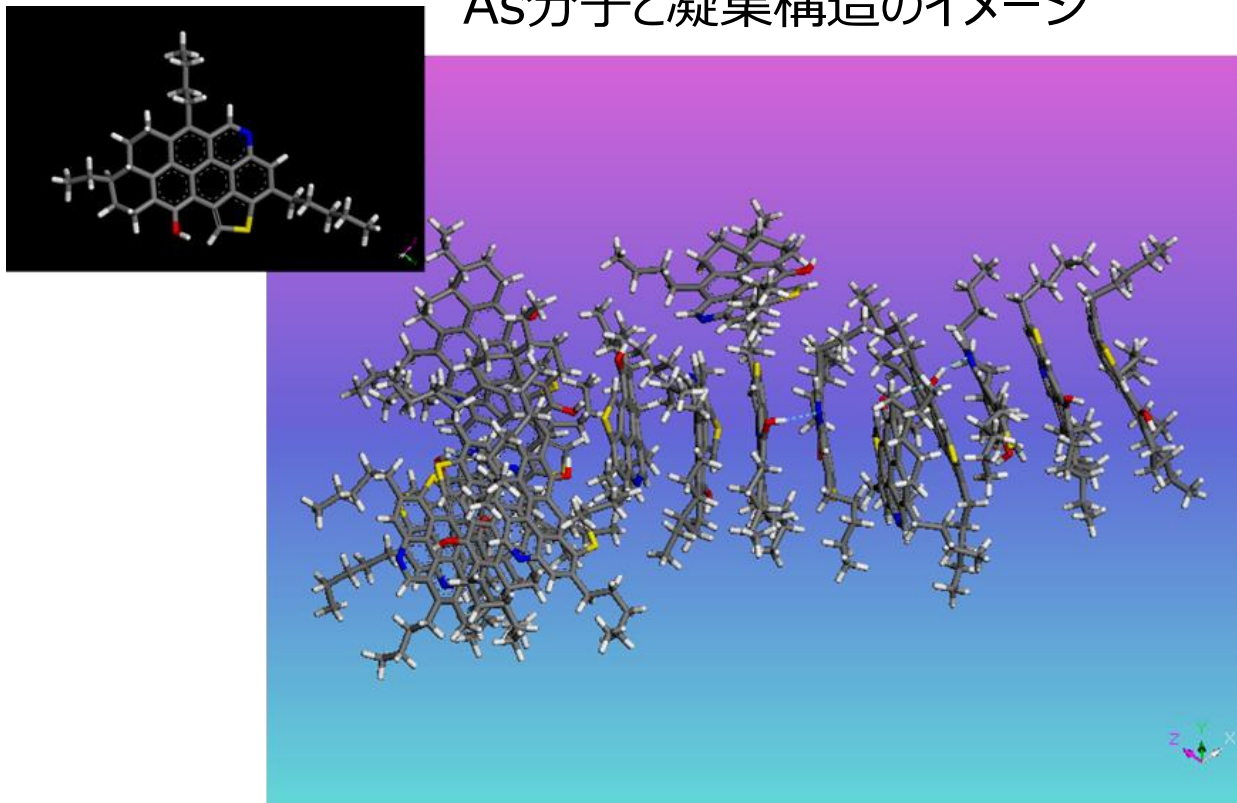
減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測

減圧残油水素化分解装置のセジメント析出予測

3. まとめ

アスファルテン(As)は凝集しやすく、その**凝集・析出を適切に制御**することは、石油産業にとって重要な課題

As分子と凝集構造のイメージ



Asの凝集挙動は非常に複雑であり、定量的・汎用的な予測技術は存在しなかった

	前事業前	前事業後（今事業前）	今事業後（目標）
特徴	ランブ組成/経験値立脚 →適用は内挿の範囲	分子組成立脚 → 未適用	分子組成/メカニズム立脚 → 様々な事象に適用可能
凝集シミュレーション	① 滴定試験等の結果に基づき、SARA組成から予測 ② 実験データの内挿の範囲でのみ予測可能	MCAMシミュレーション開発 ① 液相（単分子）、凝集（超分子）、固相（析出）を明確に区別 ② 凝集/析出を決定付けるのは試料油に含まれる 全分子の組成・構造・物性 →予測は原油や精製履歴に依らない	① MCAMシミュレーション結果と各種試験の結果が整合する ➤ 様々な問題事象に適用して課題解決を図る
凝集メカニズム	① マルテン(Ma) が溶媒、 アスファルテン(As) が溶質 ② Ma の芳香族性が不足すると凝集/析出が進む	① 全ての重質油分子が条件に応じて溶媒にも溶質にもなり得る ② π-πスタッキング以外にも水素結合、金属配位など様々な相互作用が関与し、特に極性が大きく影響している ③ 具体的な分子凝集構造が不明確	① 全ての実験データが総合的に解釈され、分子凝集構造が具体的に描かれている ➤ MCAM適用範囲の明確化 活用方針の提言

2010年以前

2011～15年

2016～20年

多成分系の凝集モデル (MCAM)

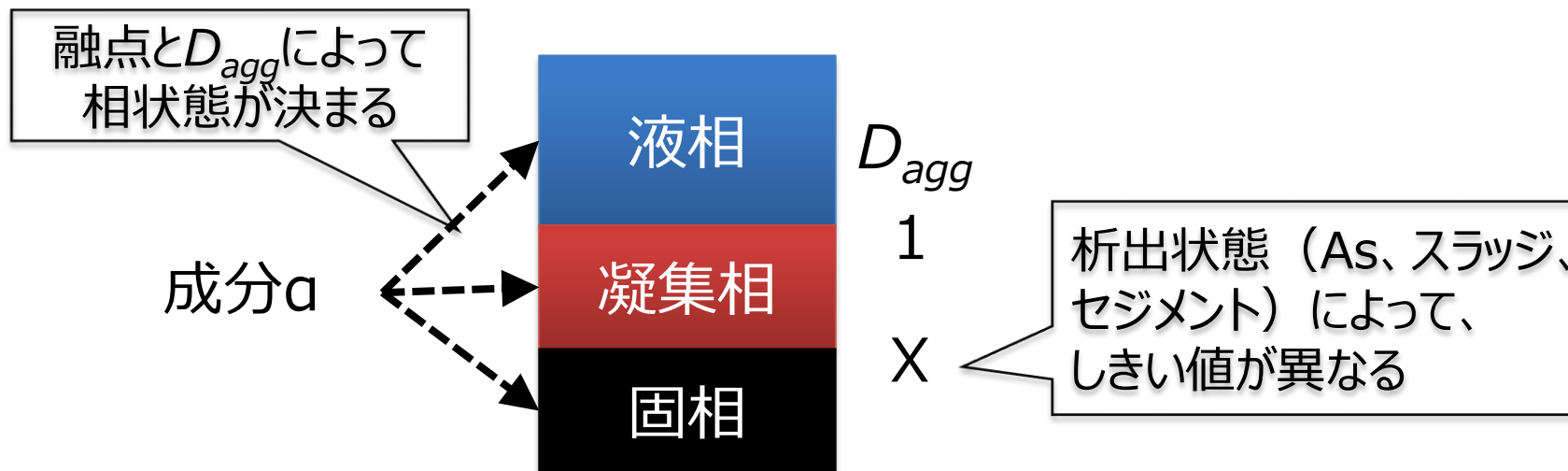
…系内の分子を、液相/凝集相/固相に分類するモデル

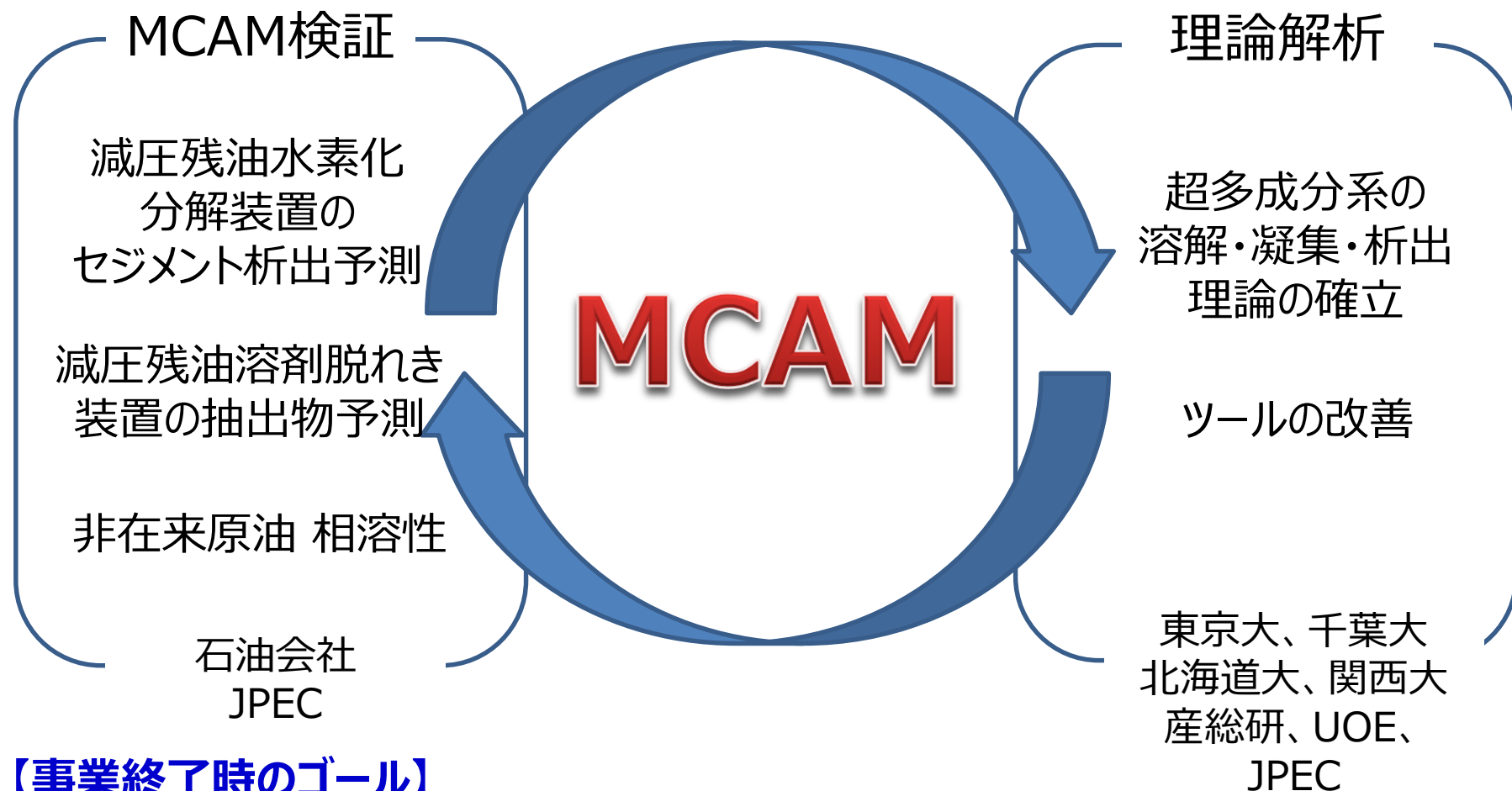
基本コンセプト

- 詳細組成構造解析により得られた全組成・構造から、融点とHSP値を推算して計算に使用
- 各成分の溶解/凝集/析出の判定は、凝集度 (D_{agg}) に従い決定

$$D_{agg} = f(\text{液相のHSP値と対象分子のHSP値の差、濃度、温度})$$

- ① 温度 $\geq$ 融点 の場合、溶媒とし、液相として存在するものとする
- ② 温度 $<$ 融点 の場合、溶質とし、HSP値から溶解と判断されたものを液相に追加
- ③ 凝集相は凝集体として液相中に分散、固相は析出・沈殿と判定





【事業終了時のゴール】

- ① 凝集メカニズムに基づくMCAMの改良項目を明確にする
- ② 実課題適応によりMCAMが活用できる実装置・凝集現象を明確にする
- ③ 上記を踏まえ、MCAMの適応範囲拡大へ向けたプログラムの改良方針、および現場課題解決や溶解・凝集現象のメカニズム解明への活用指針を提案する

1. 背景と目的

2. 5年間の成果

2.1 理論解析（共同研究）

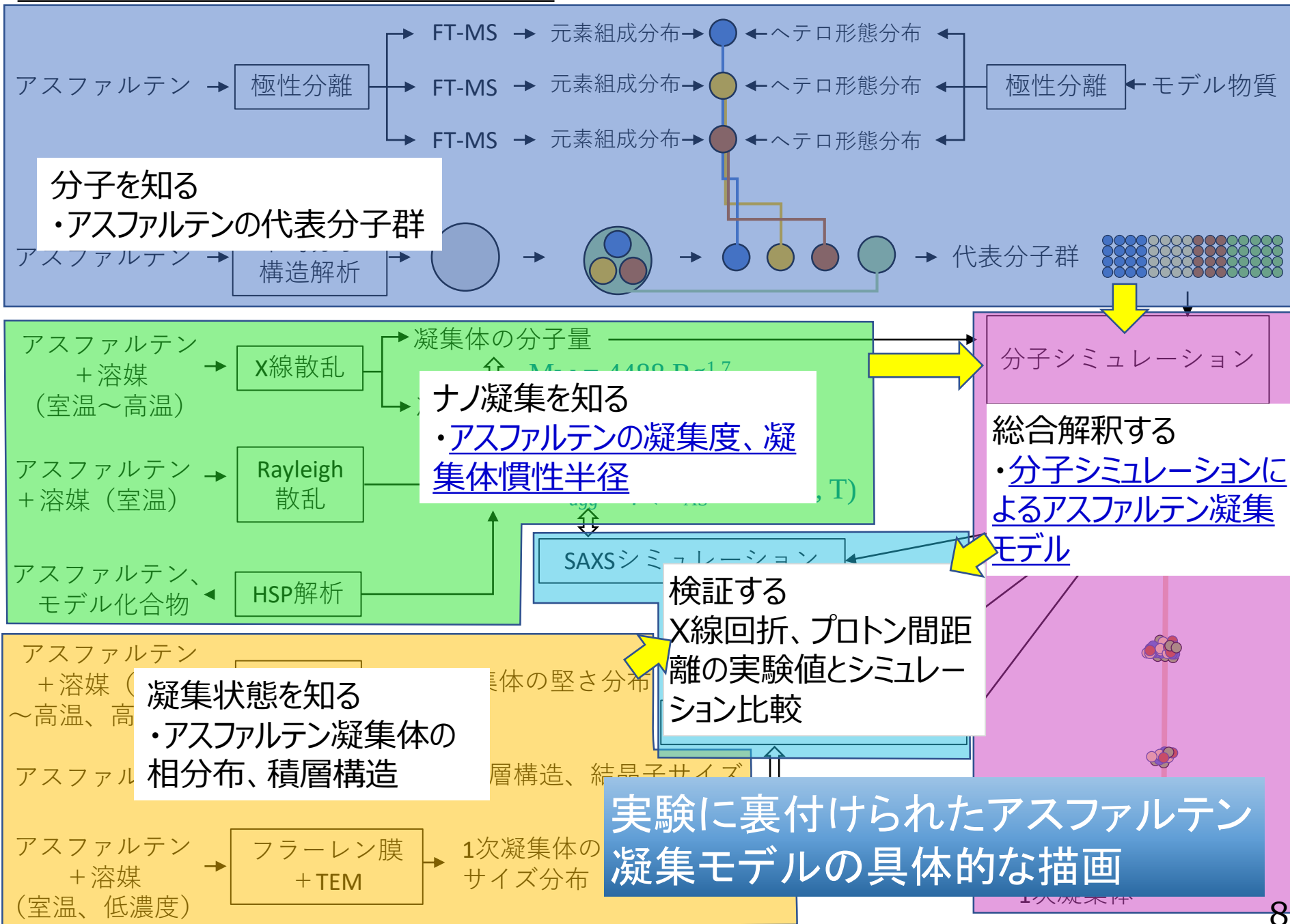
2.2 MCAM検証

減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測

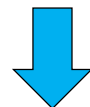
減圧残油水素化分解装置のセジメント析出予測

3. まとめ

アスファルテン凝集モデル作成スキーム



MCAM開発当時、凝集度 D_{agg} は「凝集体の相対的な大きさ」であった



凝集度 D_{agg} の物理的意味は「凝集体の大きさ」であると同時に
「凝集体に含まれる分子量」である

凝集度 D_{agg} $\leftrightarrow$ 凝集体慣性半径 $R_g(\text{nm})$ $\leftrightarrow$ 凝集体の分子量 M_w

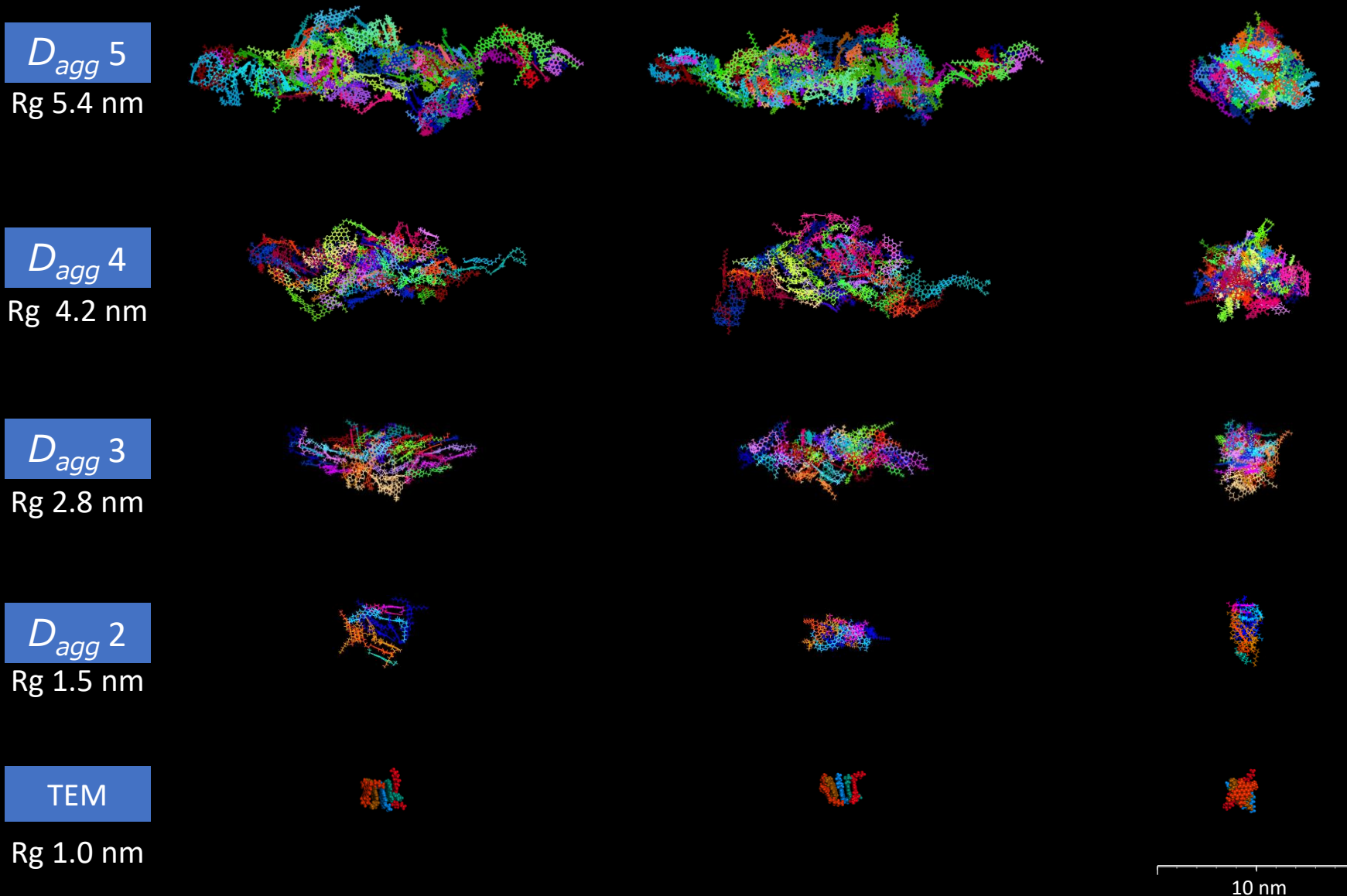
$$R_g = 1.4 D_{agg} - 1.4$$

$$M_w = 4488 R_g^{1.7}$$

計算例) $D_{agg}=2$ $R_g=1.4\text{nm}$ $M_w=7951$

$D_{agg}=4$ $R_g=4.2\text{nm}$ $M_w=51472$

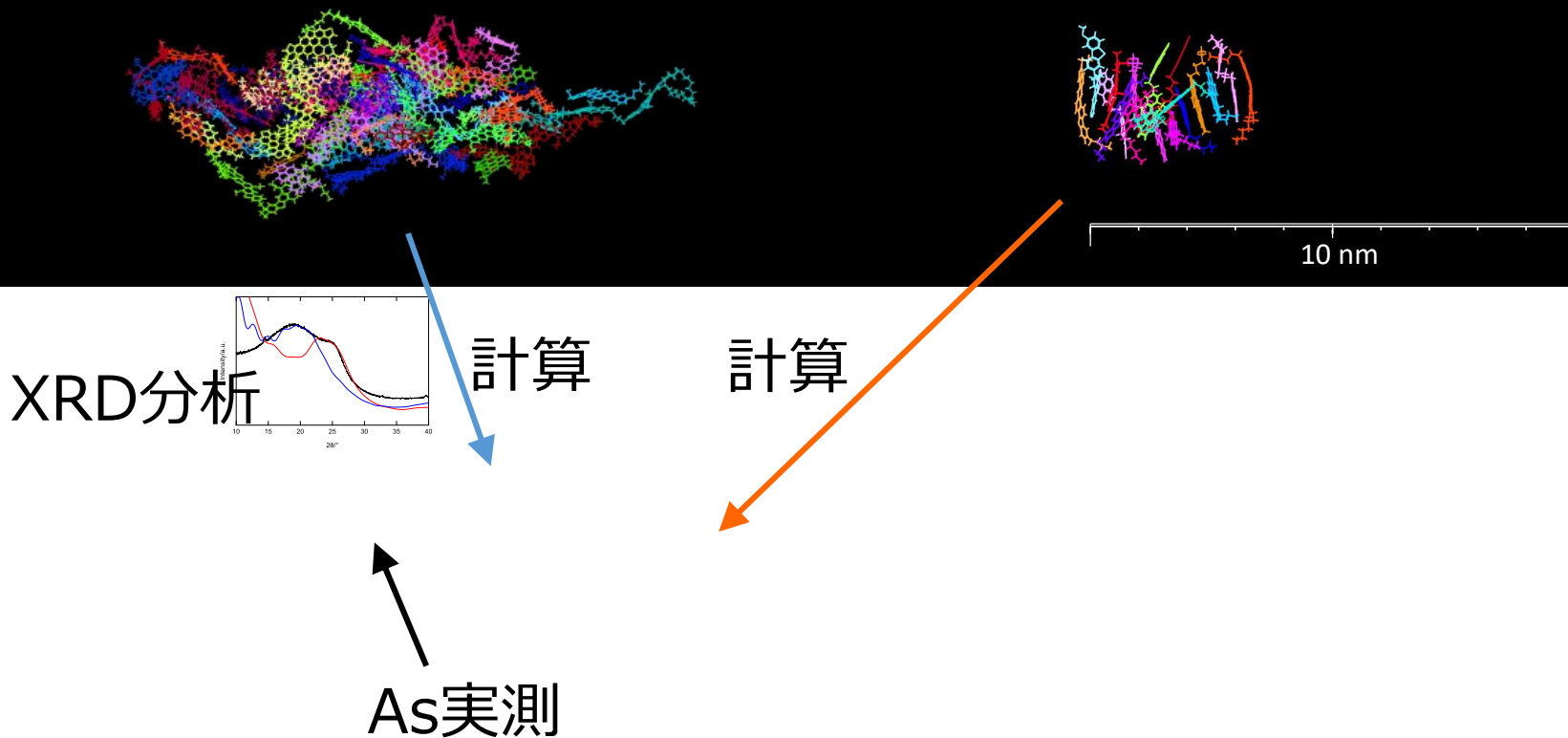
$D_{agg}=6$ $R_g=7.0\text{nm}$ $M_w=122664$



凝集度 D_{agg} (凝集体の分子量) に相当する凝集体のイメージを作成
構成分子は、FT-ICR MS分析、平均分子構造より選定

D_{agg} 4 モデル
平均分子構造+FT-ICR MS分子

D_{agg} 4 モデル
FT-ICR MS分子のみ



アスファルテン凝集モデルが実験的に検証できた

1. 背景と目的

2. 5年間の成果

2.1 理論解析（共同研究）

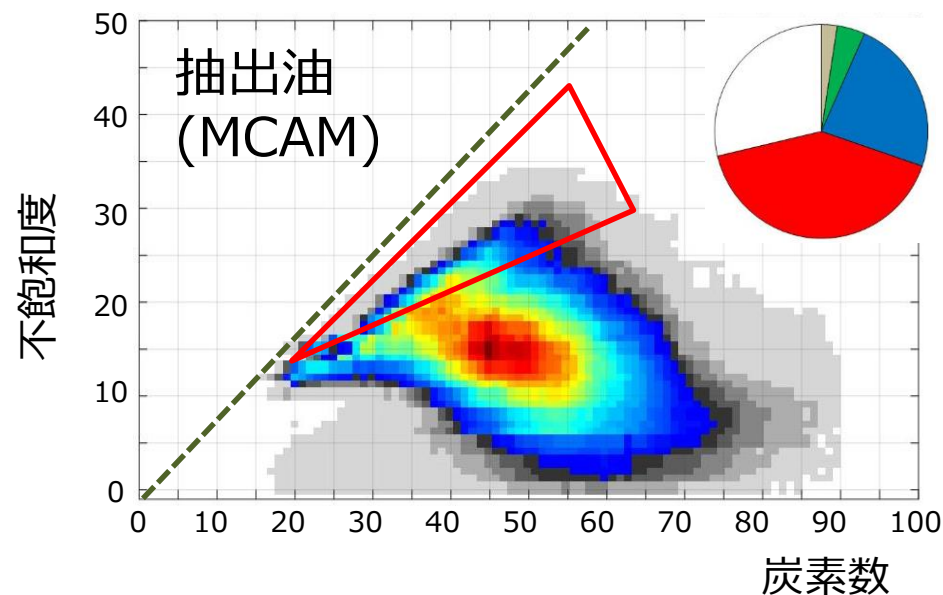
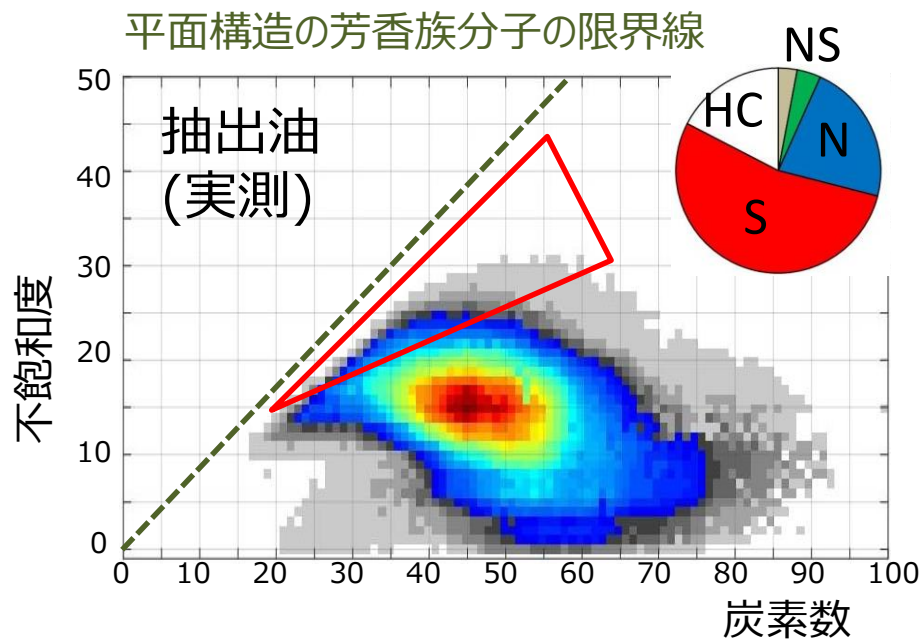
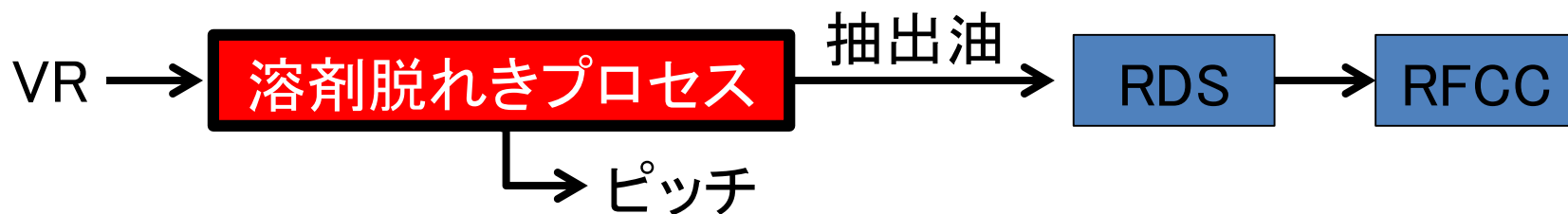
2.2 MCAM検証

減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測

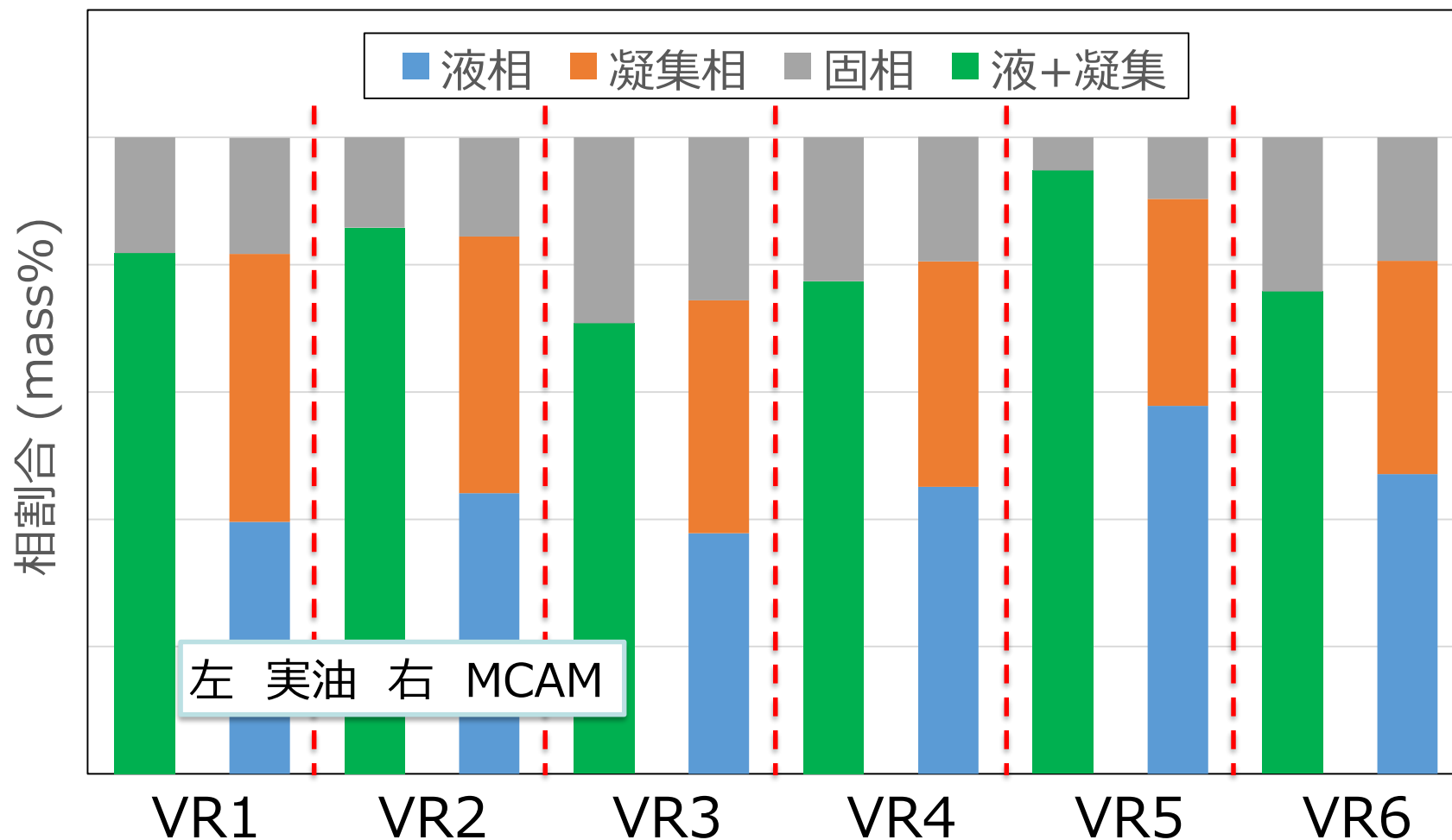
減圧残油水素化分解装置のセジメント析出予測

3. まとめ

MCAM検証：VR溶剤脱れきプロセスの抽出油予測

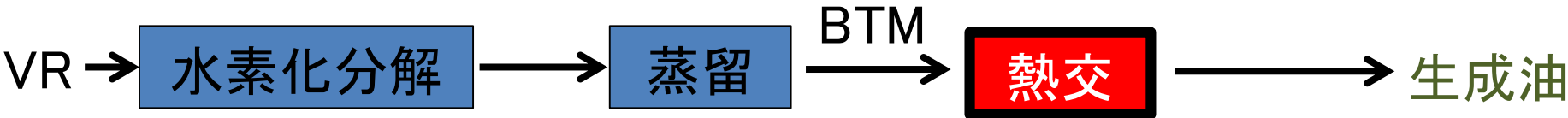


MCAMにて組成分布が解析できる



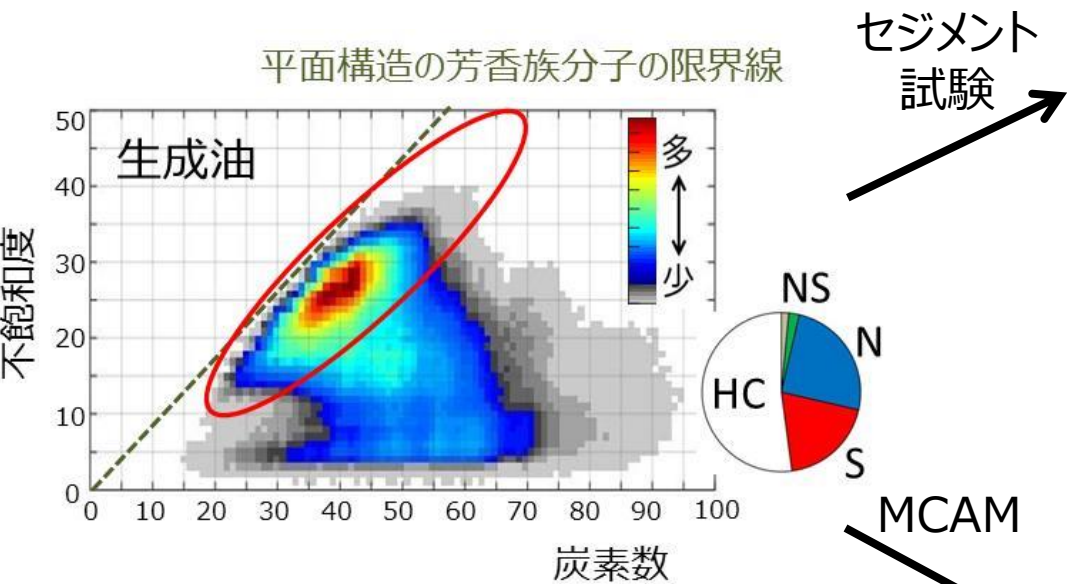
VR溶剤脱れき装置の抽出物予測について、同一抽出条件の原料油の影響を予測出来る技術を確立

MCAM検証：VR水素化分解装置でのセジメント析出予測

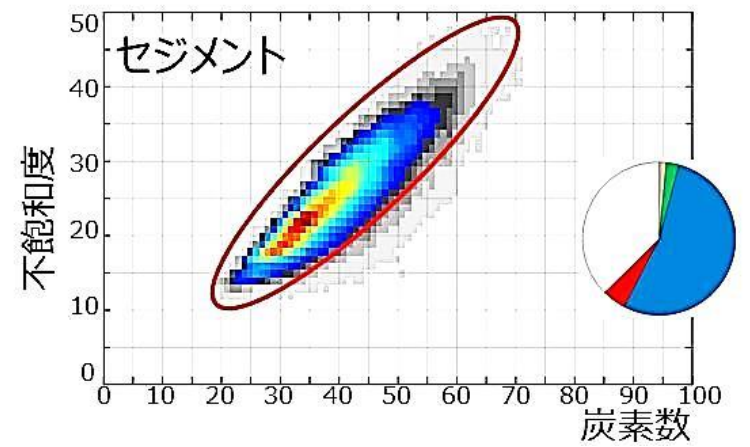


ファウリングの指標である熱交の差圧上昇速度と生成油のセジメント試験（150℃熱ろ過）の相関は高い
⇒MCAMによる析出物予測

析出物
量が多いと
運転制約

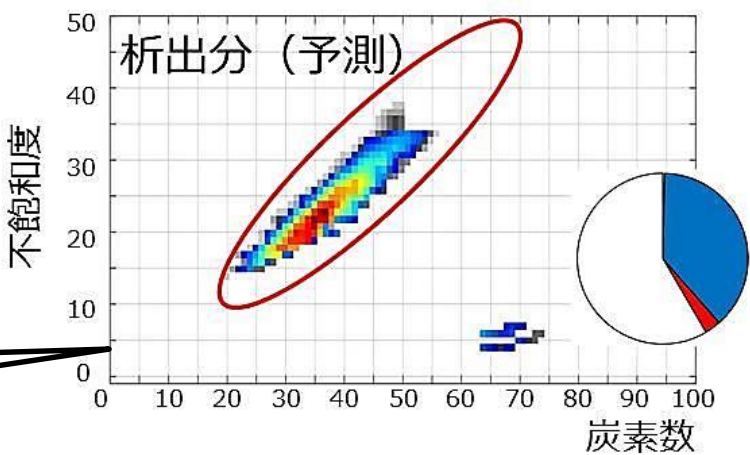


セジメント
試験

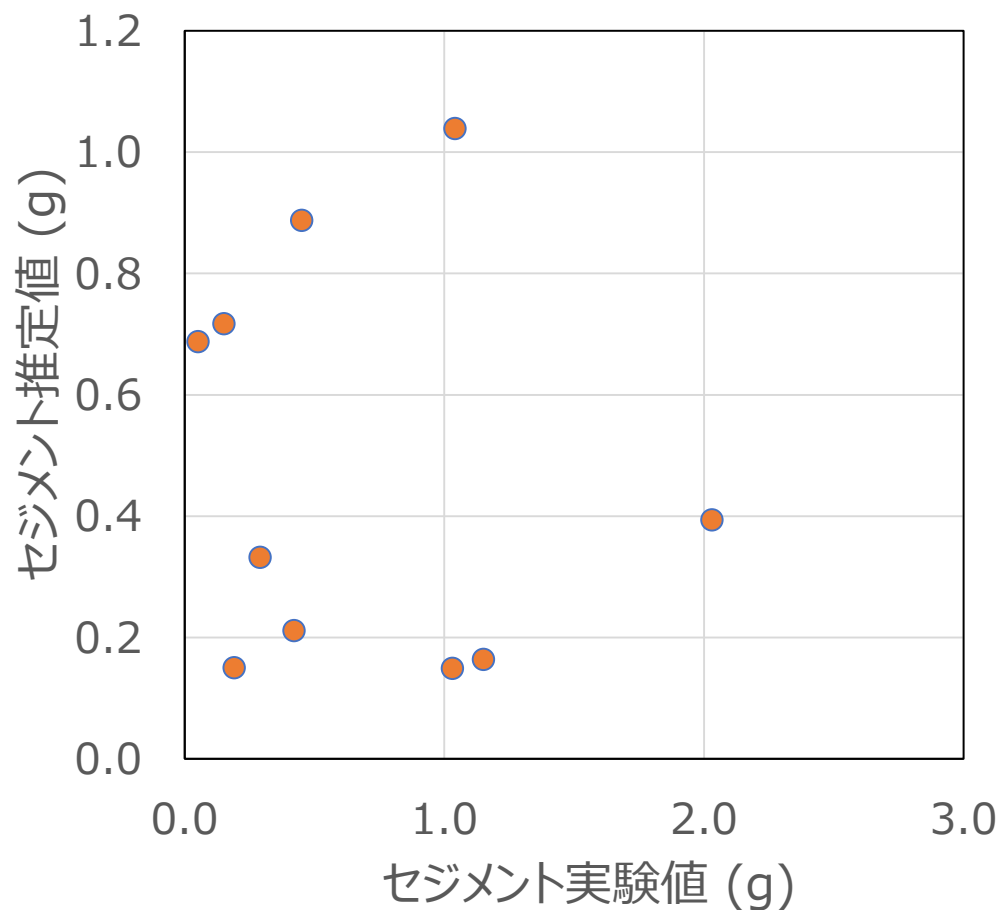


MCAM

MCAMにて組成分布が解析できる



MCAMによるセジメント析出予測結果



セジメントは生成油の150℃における熱ろ過残分
トルエン不溶解分の含有範囲は
0.0~1.9mass%

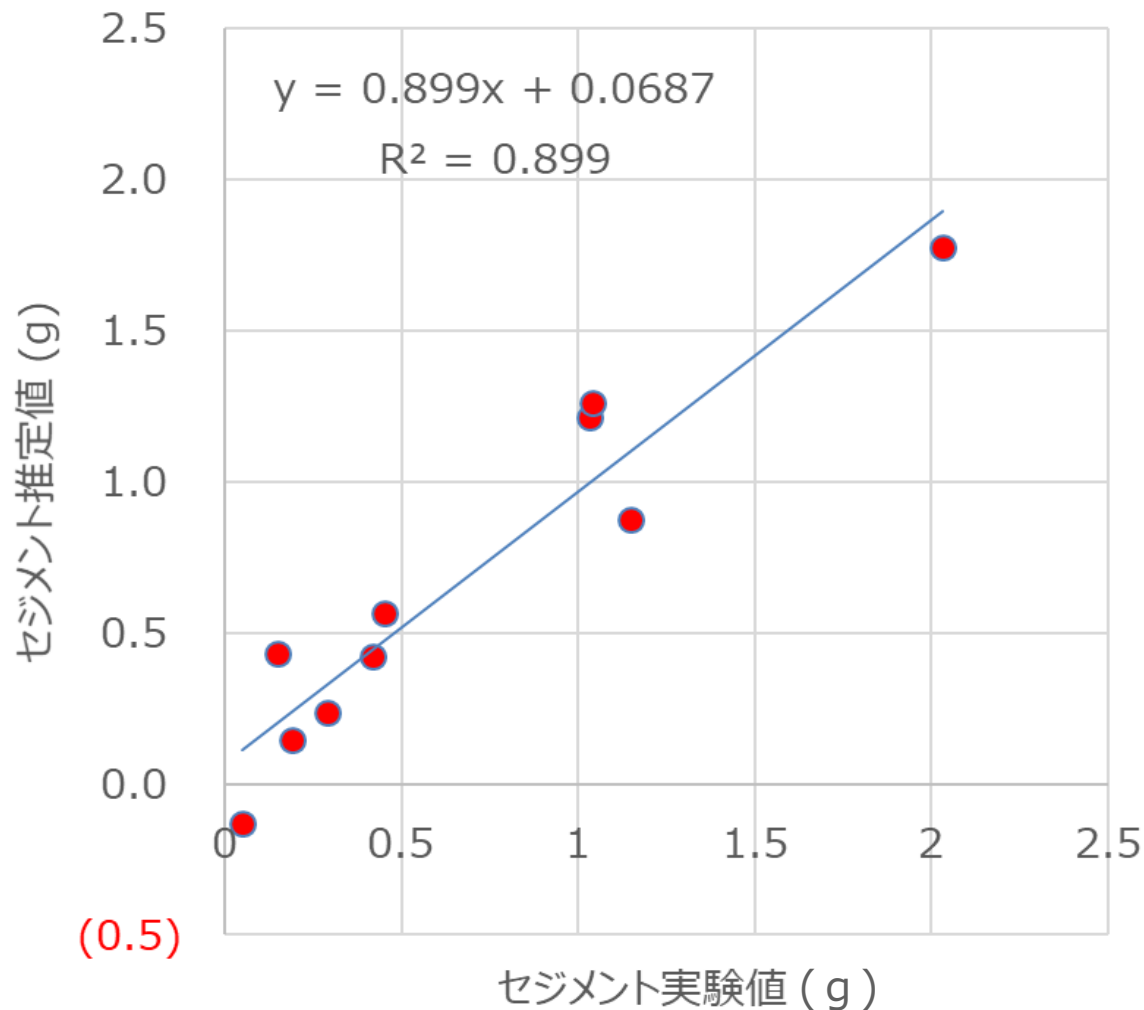


Asよりも溶解性の低い成分であるトル
エン不溶解分はFT-ICR MS分析に
てできないため、MCAM計算の入力
データにできない

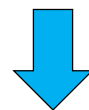


MCAMだけでは析出予測の精度が
上がらない

MCAM検証：セジメント析出予測



MCAMだけでは相関性は低い
ため、セジメントに関連する
パラメータを導入した予測式
を検討



補正因子の検討

- セジメント析出の成分量
- セジメント相溶性
- セジメント凝集影響

TI:トルエン不溶解分

N2クラス：窒素を2原子持つ
分子

コア：芳香環+ナフテン環+
ヘテロ環からなる環構造

セジメント析出予測式

$$= 0.73 \times \text{MCAM固相} + 0.28 \times \text{TI} + 7.72 \times \text{As} / (3\text{A} + \text{Po}) \\ + 7.83 \times \text{N2クラス分率(ダブルコア)} - 13.49 \times \text{N2クラス分率(シングルコア)} - 1.79$$

	対象装置 (例)	原料	分かること・予測 出来ること	測定範囲・精度	備考
高温・高圧 プロセス	溶剤 脱歴	VR	溶剤抽出率、 抽出物成分	固相割合 ±5wt%以内 ¹⁾	
	水素化 分解	VR	セジメント量、 セジメント成分	±34wt%以内 ²⁾ (ASTM試験法 許容精度内)	MCAM値 補正必要
常温・常圧	原油 タンク	原油	原油混合時の スラッジ析出量・ スラッジ成分	スラッジ量> 0.1wt% ±0.2wt%以内 ¹⁾ (ASTM試験法 許容精度内)	

1) 絶対誤差 2) 相対誤差

1. 背景と目的

2. 5年間の成果

2.1 理論解析（共同研究）

2.2 MCAM検証

減圧残油溶剤脱れき装置の抽出物予測

減圧残油水素化分解装置のセジメント析出予測

3. まとめ

アスファルテン凝集挙動の体系的
（包括的・理論的）な整理

MCAMの
現場課題への適用検討

MCAMの有効性（凝集理論・実用性）検証

MCAMの
活用指針

MCAMの
改良指針

- FT-ICR MSで分析できないトルエン不溶解分を含まない試料に適用することを原則とする
- トルエン不溶解分を含む試料に適用する場合は、MCAM値の補正を行う（補正方法は試料に応じて都度検討する）

- 反応変化や経時変化に影響する高次凝集・溶質間相互作用の取り込み
- 全体挙動に大きく影響するマイナー成分（極性成分・固体成分）の取り込み
- 新原料油（廃プラ・バイオマス）/コプロ対応のための非石油成分の取り込み

謝辞

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。