

## D. 重質油等高度対応処理技術開発

## 1-D. 重質油等高度対応処理技術開発の概要

概 要	原油の重質化、需要の白油化、国内需要の減少など、今後の石油を巡る厳しい内外環境の中で、我が国が中長期的にも持続的に石油の安定供給を維持するためには、残渣油やより重質な原油を効率的に精製できる体制を早急に整え、石油の有効利用を最大限進める必要がある。このような課題に対応するための技術開発を推進し、当該技術の製油所への実装を図ることを通じて、我が国の石油の安定供給を確保する。
実施期間	平成23年度～平成27年度 （5年間）
予算総額	41.6億円（基盤技術開発：18.3億円 実証化技術開発：23.3億円） 基盤 （平成23年度：4.7億円 平成24年度：6.8億円 平成25年度：6.8億円） 実証化（平成23年度：7.4億円 平成24年度：7.2億円 平成25年度：8.7億円）
実 施 者	一般財団法人石油エネルギー技術センター
プロジェクト リーダー	技術企画部長 木村 繁

## 2-D. 事業の目的・政策的位置付け(1／10)

### 【事業の目的】

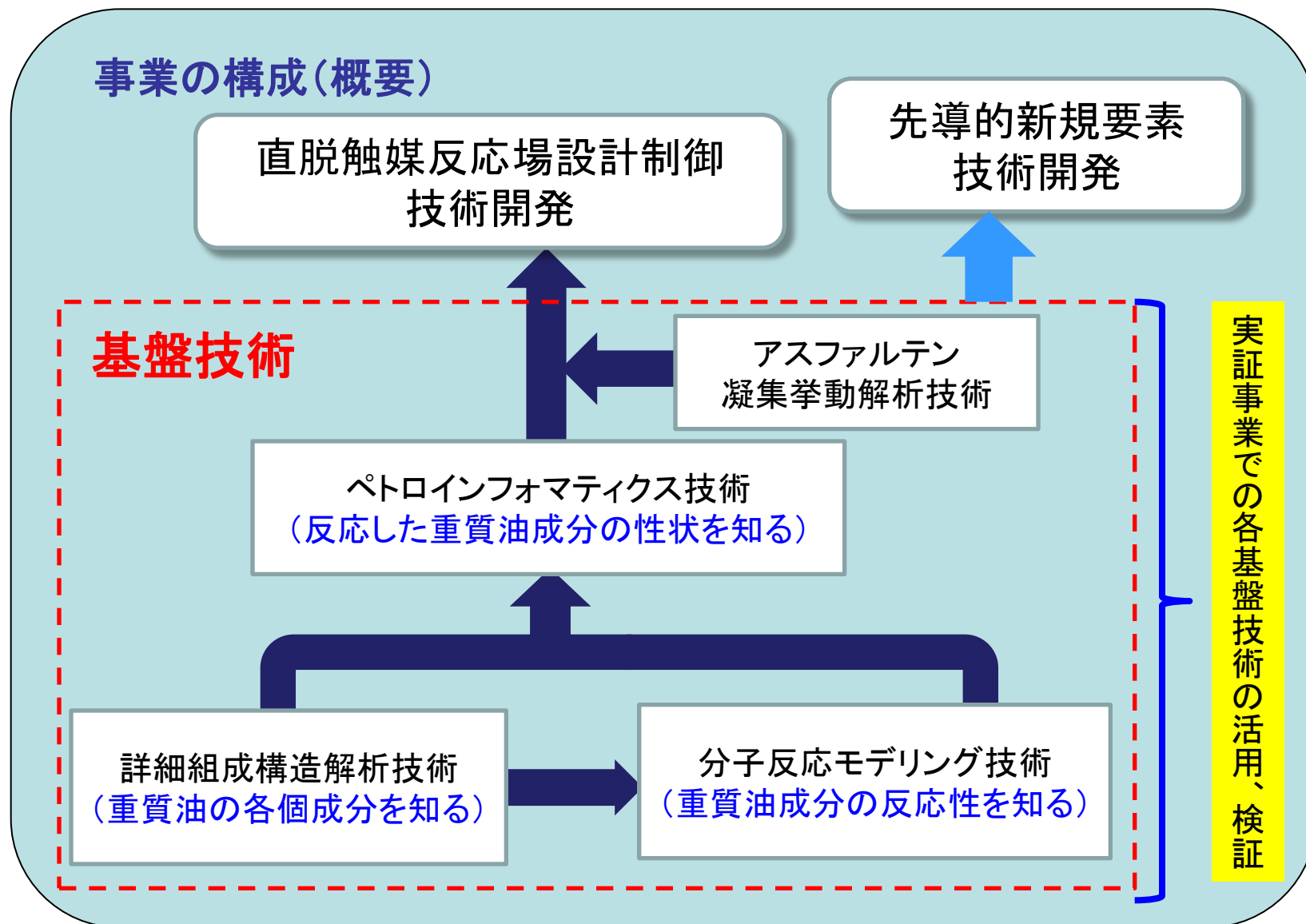
原油の重質化、需要の白油化、国内需要の減少など、今後の石油を巡る厳しい内外環境の中で、我が国が中長期的にも持続的に石油の安定供給を維持するためには、残渣油やより重質な原油を効率的に精製できる体制を早急に整え、石油の有効利用を最大限進める取り組みが求められている。

複雑な混合物である原油や中間製品を含む石油成分の構造を特定・定量するとともに、反応モデリング等のコンピュータ技術を駆使し反応・分離挙動の分子レベルでの把握を実現すること等により、重質油分解を初めとする高度な石油精製プロセスにおける反応装置等の革新的な最適化を行い、石油の安定供給を図る。

具体的には、以下の5項目を要素技術として、開発を行う。

- (1) 詳細組成構造解析技術の開発
- (2) 重質油分子反応モデリング技術の開発
- (3) ペトロインフォマティクス技術の開発
- (4) アスファルテン凝集挙動解析技術の開発
- (5) 実証事業に資する新規要素技術の開発

## 2-D. 事業の目的・政策的位置付け(2/10)



## 2-D. 事業の目的・政策的位置付け(3/10)

### 【政策的位置付け①】エネルギー基本計画(平成22年6月閣議決定)

#### 第3章 第1節 資源確保・安定供給強化への総合的取組

##### 2. 国内における石油製品サプライチェーンの維持

##### (1) 国内における石油の安定供給を担いうる石油精製業の維持強化

我が国の石油精製部門は、供給される原油の重質化や、国内石油製品需要の白油化及び構造的な減少、新興国を中心とした世界的な石油需要の増加、海外における大規模かつ最新鋭の製油所の新增設など諸情勢の変化に直面している。

このような環境変化に十全に対応し、国内における石油の安定供給を引き続き担うことが必要である。このため、重質油分解能力の向上や、石油コンビナート域内の連携を通じた競争力の強化に取り組むとともに、精製機能の集約強化による抜本的な構造調整等を進め、経営基盤の強化を図る。

また、**重質油等を高効率に分解する精製技術など、革新的な石油精製技術の開発を促進する。**

### 【政策的 position 付け①】エネルギー基本計画(平成22年6月閣議決定)

#### 第3章 第2節 自立のかつ環境調和的なエネルギー供給構造の実現

##### 3. 化石燃料の高度利用

##### (2) 石油の高度利用

##### ① 目指すべき姿

原油の重質化や国内石油製品需要の白油化等に対応しつつ、石油の有効な利用を促進するため、石油残渣等の高度利用の取組を推進する。

##### ② 具体的な取組

新興国を中心とした世界的な石油需要の増加、原油の重質化・石油需要の白油化等、石油をめぐる諸情勢を踏まえ、抜本的な重質油分解能力の向上を図る。また、各コンビナートの特長を活かした連携を支援し、石油精製と石油化学等の異業種との戦略的連携支援を通じ、国際競争力・経営基盤を強化する。さらに、低品位な石油留分から付加価値の高い石油留分を製造する技術や、重質油やオイルサンド等非在来型原油の利用性を高めるための技術等、革新的な石油精製技術の開発を実施する。

## 2一D. 事業の目的・政策的 position 付け(5／10)

### 【政策的 position 付け②】エネルギー供給構造高度化法(平成21年法律第72号)

#### エネルギー供給構造高度化法に関する基本方針(平成22年7月告示)

また、化石エネルギー原料として利用される原油等(化石エネルギー原料として利用される原油その他の揮発油、灯油、軽油又は重油の原料をいう。以下同じ。)については、国内の石油製品需要は減少傾向にあるものの、将来においても我が国の一次エネルギー供給の相当程度を占める重要なエネルギー源であり、重質油分解能力の向上(重質油分解装置の装備率の向上、設備の運転面の改善等をいう。以下同じ。)、コンビナート連携の促進、**関連技術の開発の推進等を通じて、その有効な利用を図ることが重要である**。原油等の有効な利用を促進する見地から必要な事項は、以下の原油等の有効な利用の促進に関する基本方針に示すとおりとする。

#### ○原油等の有効な利用の促進に関する基本方針

##### 第一 事業者が講ずべき措置に関する事項

特定燃料製品供給事業者のうち揮発油、灯油、軽油又は重油の製造をして供給する事業を行うもの(以下「石油精製業者」という。)は、石油をめぐる諸情勢を勘案し、重質油分解能力の向上、コンビナート連携の促進、関連技術の開発の推進等を通じて、原油等の有効な利用に取り組むこととする。

##### 第二 施策に関する事項

**国は**、石油をめぐる諸情勢を踏まえ、石油精製業者による原油等の有効な利用に係る取組が適切かつ円滑に進むよう、重質油分解装置の装備率の向上に係る基準を定め、着実に運用するとともに、石油精製業者による重質油分解能力の向上のための設備の運転面の改善等を促し、コンビナート連携の促進、**関連技術の開発の推進等に係る所要の環境整備を進める**こととする。

### 【政策的 position 付け②】エネルギー供給構造高度化法(平成21年法律第72号) 原油等の有効な利用に関する石油精製業者の判断の基準(平成22年7月告示)

エネルギー供給事業者による非化石エネルギー源の利用及び化石エネルギー原料の有効な利用の促進に関する法律(平成21年法律第72号)に規定する特定燃料製品供給事業者のうち同法施行令(平成21年政令第222号)に規定する揮発油、灯油、軽油又は重油の製造をして供給する事業を行うものは、新興国を中心とした世界的な石油需要の増加、原油の重質化・石油需要の白油化、国内石油需要の減少等の石油をめぐる厳しい内外環境の中で、原油等の有効な利用の重要性にかんがみ、その主たる取組として、**抜本的な重質油分解能力の向上を図ることが重要である。**

石油精製業者は、重質油分解能力の向上のための措置に取り組むこと。

#### ②重質油分解能力の向上のための技術開発

**次に掲げる重質油分解能力を向上させるための技術の開発を促進すること。**

- i) 残油から飛躍的に高効率に揮発油、灯油、軽油等を生産するための革新的な分解技術**
- ii) 超重質油、オイルサンド等の非在来型原油から揮発油、灯油、軽油等を効率的に生産するための技術**



## 【政策的 position 付け③】科学技術イノベーション総合戦略

(平成25年6月閣議決定)

平成25年6月に閣議決定された「科学技術イノベーション総合戦略」の「エネルギー分野」で設定された8つの項目のうち「(3)エネルギー源・資源の多様化」において下図のとおり導入シナリオが示されている。

### (3)エネルギー源・資源の多様化

エネルギー(3)

#### 【主な取組】

(続き)

現在 2015年 2020年 2030年

#### <革新的触媒技術>

- ☐ 要素技術開発
  - 光触媒開発
  - 水素分離膜開発
  - 二酸化炭素資源化触媒開発
  - 重質油等高度対応処理技術開発

- ☐ 要素技術開発
  - 光触媒エネルギー変換効率3%到達
  - 水素分離膜モジュール仕様化
  - 投入した水素または二酸化炭素由来の炭素のオレフィン導入率80%
  - 重質油等高度対応処理技術開発
- ☐ 実用化技術開発
  - 人工光合成プロセスの開発

- ☐ 要素技術開発
- ☐ 実用化技術開発
  - 同技術を実用化

#### <バイオ燃料>

- ☐ 要素技術開発
  - 微細藻類由来の燃料製造技術開発
  - セルロース系由来の燃料製造技術開発
- ☐ 実用化技術開発
  - セルロース系由来燃料の生産システム開発

- ☐ 要素技術開発
  - 微細藻類由来の燃料製造技術開発
  - セルロース系由来燃料の製造コスト低減
- ☐ 実用化技術開発
  - バイオエタノール生産設備の拡大・整備

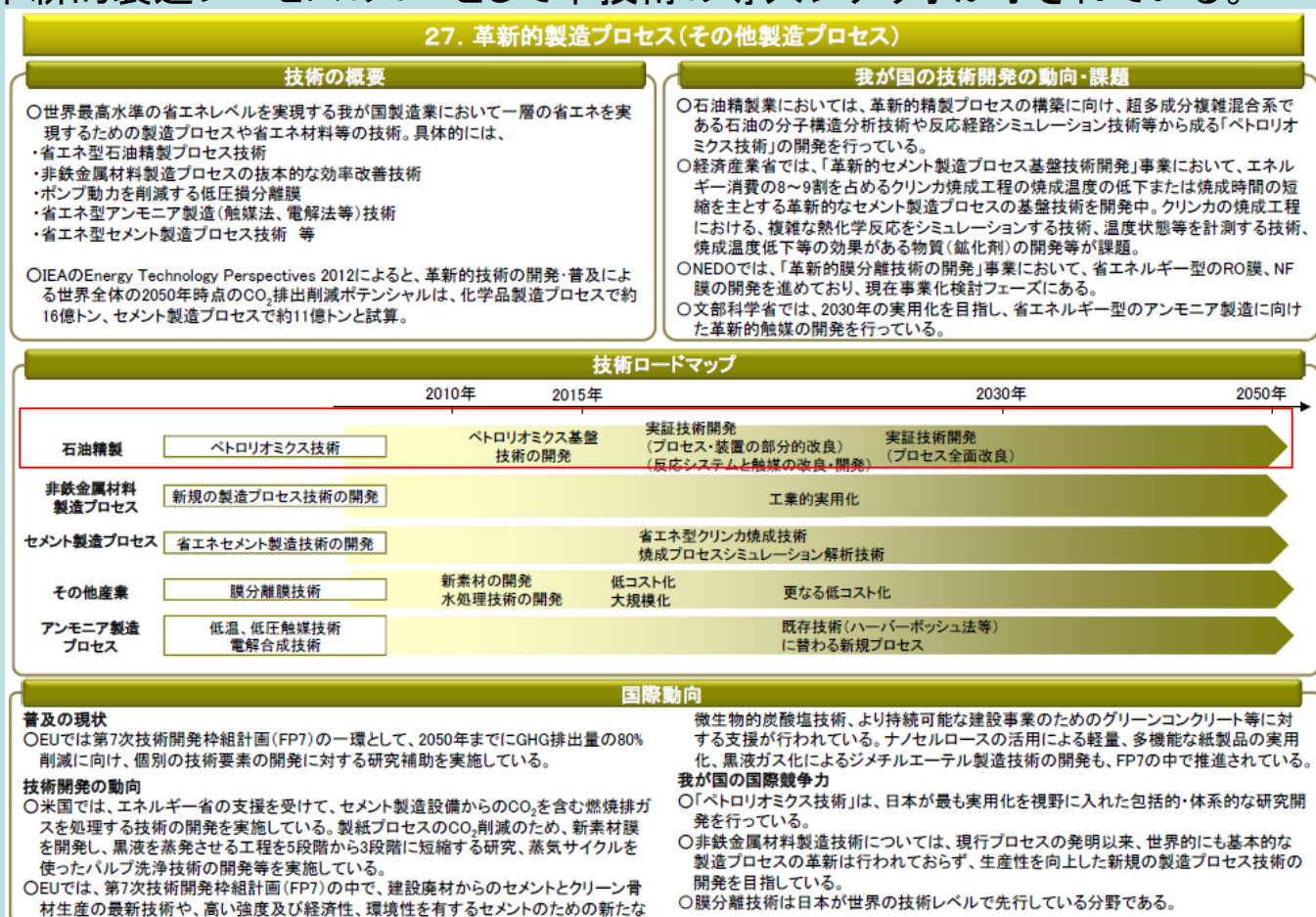
- ☐ 要素技術開発
  - 微細藻類由来の燃料製造技術開発
  - セルロース系由来燃料の製造コスト低減
- ☐ 実用化技術開発
  - バイオエタノールの生産規模拡大

総合科学技術会議環境エネルギー技術革新計画(2008年総合科学技術会議)の改訂が行われた。この中で、37の「革新的技術」を特定し、「いつまでに」「どのレベルまで」技術を向上させるのかを時間軸に沿った指針として2050年までのロードマップが示されている。



## 【政策的な位置付け④】環境エネルギー技術革新計画(平成25年9月)

平成25年9月に取り纏められた「環境エネルギー技術革新計画」において下図のとおり革新的製造プロセスの1つとして本技術の導入シナリオが示されている。



## 2一D. 事業の目的・政策的位置付け(10／10)

### 【国の関与の必要性】

我が国では、燃料油の需要は中長期的に減少する方向にあるものの、備蓄や輸送が容易であることから、今後とも一次エネルギー供給における重要なエネルギー源であると想定されている。

一方で、世界では、アジア地域の旺盛なエネルギー消費、シェールオイルをはじめとする非在来型化石燃料の出現、インド等の新興国における大型製油所の新設等、石油を取り巻く環境は大きく変化している。

このような厳しい内外環境の中で、我が国が中長期的に石油の安定供給を維持するためには、運営面での対応にとどまらず、設備面においても、より重質な原油を効率的に精製できる体制を整備し、石油の有効利用を最大限進めることが必要である。

このため、国においては、「エネルギー供給構造高度化法」に基づき、石油精製業者に対して重質油分解装置の装備率の改善を求めるとともに、重質油分解処理能力の向上のための技術開発を促進することとしている。

本研究開発事業は、このような国の政策に合致するものであり、また技術的な難易度も極めて高いことから、国の関与の下で推進することが妥当である。

# 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の概要・目標について

目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
<p>・基盤技術である「詳細組成構造解析技術」、「分子反応モデリング」及び個別要素技術として「アスファルテン凝集挙動解析技術」が確立し、一連のものが「ペトロインフォマティクスプラットフォーム」に取り込まれ、詳細組成構造を起点とする重質油の反応性、物性推算技術が体系的に構築されている。</p> <p>・重油直接脱硫装置の反応器内の流動と反応を連成させたシミュレータが開発され、触媒、反応器の設計指針及び運転管理技術に活用できる基盤技術が確立している。</p>	<p>・重質油に含まれる化合物を分子レベルで解明する「詳細組成構造解析技術」及び分子レベルで反応を解析する「分子反応モデリング技術」の基礎が確立され、これらをITにより有機的に結合する「ペトロインフォマティクス」の基本設計が完了し、この中のデータベースの仕様が固まっている。</p> <p>・重質油の反応における反応阻害物質の一つであるアスファルテンに対し、凝集及び緩和状態を評価する手法が整理され、基礎的な技術開発に着手している。</p> <p>・重油直接脱硫装置のシミュレータ開発に必要な要件が明示され、開発手順が具体化されている。</p> <p>・開発した各要素技術を活用し、実証化事業との連携の仕組みが構築されている。</p>	<p>・原油の重質化、燃料油需要の白油化、国内の燃料油需要の長期低落など、今後の石油産業を巡る厳しい内外環境の中で、我が国が中長期的にも持続的に石油の安定供給を維持するためには、残渣油や更なる重質原油を効率的に精製できる体制を早急に整え、石油の有効利用を最大限進める取り組みが求められている。</p> <p>複雑な混合物である原油や重質油に含まれる化合物の構造を特定・定量し、反応・分離挙動を分子レベルで把握することにより、重質油分解を始めとする石油精製プロセスにおける反応装置等を真に革新的なレベルで改良あるいは新規開発し、石油の安定供給に資する意義は極めて大きい。</p>



# 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(1/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
(1)重質油の詳細組成構造解析技術の開発	・重質油に含まれる化合物を細かく分画する分離前処理技術を確立し、ここからの分画物を超高分解能質量分析計により詳細組成分析構造解析技術を確立する。合わせて、技術開発の促進支援のため可視化ツールを開発する。	・分離前処理技術の基礎(7分画)を確立すると共に、3～4環程度の芳香環を有する化合物及び窒素、硫黄を含むヘテロ化合物の組成を明らかにする技術を確立する。	・我が国の製油所で装備率が高い重油直脱装置とRFCC装置のパフォーマンスを上げるには、原料油の性状を細かく評価し反応を詳細にシミュレーションする必要がある。しかし既存技術は沸点分布や極性の相違などによる大括りの分画に基づくため、満足度は総じて低い。
①分離前処理技術の開発	・重質油を分子量及び物性の違いで30分画出来る詳細分離方法を確立する。 ・金属含有化合物を高濃度に濃縮する技術を確立する。	・回収率90%以上で、重質油を物性の違いにより7分画する分離方法を確立する。	・本技術開発によって重質油を分子レベルで評価し、反応阻害要因等も詳細に解明できる。これにより、触媒性能や反応器内流動状態の異次元レベルでの改善、あるいは最適な運転管理技術の実現など、先進的な技術開発に繋げる事ができる。 ・本技術開発は我が国の石油精製技術の高度化には必須のものと言える。

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(2/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
②詳細組成分析法の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・前処理分画(30分画)された試料を用い、減圧残油相当の重質油においても、化合物の分子式と新規分子記述法にて解析する技術を確立する。</li> <li>・アスファルテンの構造を解析する技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・減圧軽油相当の重質油中の化合物をヘテロ原子・金属原子を含めた分子式にて解析する技術を確立する。</li> </ul>	
③可視化ツールの開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・超高分解能質量分析からの数万ピークデータを、分子構造ごとに分類・作図する可視化ツールを開発する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・超高分解能質量分析の数万ピークデータを可視化出来るツールのプロトタイプを構築する。</li> </ul>	

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(3/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
(2)分子反応モデリング技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・直留／分解軽油の水素化脱硫反応を、分子レベルの反応式で定量的に解析できる反応モデリング技術を確立する。</li> <li>・重油の直接脱硫反応を、分子レベルの反応式で定量的に解析できる反応モデリング技術を確立する。</li> <li>・触媒活性劣化の主要因であるコーキング反応につき、触媒の超長寿命化を目的として、分子レベルでのモデリング技術を構築する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・軽油の超深度脱硫反応を、分子間の反応式として解析できる反応モデリング技術を確立する。</li> <li>・高速反応評価装置を立ち上げ、反応モデリングに必要となる反応の速度定数を得ることができる技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・これまでの実験手法に基づく触媒の反応性を解析する方法では、試行錯誤的なアプローチによるため、真の最適化は図れない。</li> <li>・これに対して、重質油を構成する化合物が、反応条件や触媒作用により、どのように分解、改質等されるかを分子反応レベルで解析した結果は、真に最適な触媒開発および、超安定的な運転管理技術の確立等に活用できる。</li> <li>・本技術は、我が国の石油精製の国際的な競争力を飛躍的に高めるものであり、重質油を効果的に活用するために必須の技術である。</li> </ul>



### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(4/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
① 分解系軽油ブレンド処理に対応する軽油超深脱モデルの開発	・高速反応評価装置を活用して、直留軽油／分解軽油混合油の超深度脱硫を分子反応として解析し、生成油組成を高精度に推定しうる反応モデルを確立する	・軽油脱硫反応を分子間の反応式として解析できる反応基本モデルを確立する ・高速反応評価装置を立ち上げ、反応モデリングに必要な素反応の速度定数を評価できる技術を確立する	
② 各種重質油ブレンド処理に対応する直脱モデルの開発	・高速反応評価装置を活用して、様々な重質油の直接脱硫を分子反応として解析し、生成油組成を高精度に推定しうる反応モデルを確立する		
③ 触媒活性劣化モデルの開発	・上記反応モデルに連動した触媒寿命低下を引き起こすコーキング現象を分子レベルで定式化したモデルを確立する		

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(5/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
(3) ペトロインフォマティクスの構築	<p>・本事業で開発した各要素技術を活用して生み出される膨大な分子レベルの情報を、適切に管理するシステムを構築し、さらにこれらの情報を加工し組み合わせて次の革新的な技術開発等に活用するための新規ツールを構築する。</p>	<p>・ペトロリオミクスの膨大な情報を適切に管理し、次の技術開発でストレスなく活用できるデータベースシステムの基本設計を行うと共に、基盤的な要素技術および実証技術開発等からの情報を有機的に連結させるために必要となる新規ツールの抽出を行う。</p>	<p>・各要素技術で新規に開発された技術は、定性的および定量化された膨大な情報を生み出す。これらを効率的かつ効果的に活用することがペトロリオミクス技術開発の、ある意味での帰着点となる。</p> <p>・そのための情報管理システム(データベースシステム)、情報加工システム(新規開発ツール)および情報活用システム(新規要素技術)等の一連のものを有機的に結合させることは必須である。</p> <p>・これが新規技術を創出する発射台(プラットフォーム)としての機能を備えることより、ペトロインフォマティックスとして共通の概念、思想のもとに開発する意義は極めて大きい。</p>

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(6/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
①データベースシステムの開発	・ペトロリオミクス関連の膨大な情報、数値データの格納と活用を適切に行なうためのデータベースを構築する。	・データベースシステム、新規ツール、統合化技術などペトロインフォーマティクスの中核を構成する技術の要件を具体化し、開発計画を策定する。	
②新規ツールの開発	・重質油中の各化合物、反応生成物の情報を基に、物性及び反応性に基づくランピング技術を確立する。 ・ランピングされた化合物群に対するバルクの物性推算技術を確立する。		
③統合化技術の開発	・各要素技術を有機的に連結するため、化合物の新規化学記述式を考案し、測定情報の新規化学記述式への変換技術、さらに石油成分値への変換手法等を開発する。		

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(7/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
(4)アスファルテン凝集挙動解析技術の確立	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アスファルテンの凝集と緩和の挙動を解析して基本的な評価方法を確立する。</li> <li>・これに基づき、分子反応モデリング手法を活用して、直脱のモデリングと連成させ、最適な凝集緩和条件を提示できる技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・種々の実験手法を用い、高温・高圧下におけるアスファルテン凝集挙動を把握する。</li> <li>・ハンセン溶解度パラメータを用いて、アスファルテンの凝集状態の定量的評価の可能性を検証する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・重質油のアスファルテンは反応器内でコーク化するため、水素化反応および接触分解反応等の阻害要因となることが知られている。また、反応器以外の場所でも汚れや詰まりの原因物質のひとつとなっている。</li> <li>・アスファルテンは通常、凝集状態で超分子を形成しているため、この凝集を解きほぐすことができれば、反応器内等でのコーク化が抑制でき、一連の反応のパフォーマンスが一挙に向上することが期待されている。他、汚れや詰まりの改善にも十分効果が期待される。</li> </ul>

### 3-D. ペトロリオミクス基盤技術開発の個別目標(8/8)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
(5) 基盤技術を実証技術開発に活用するための新規要素技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・現行の直脱装置の触媒設計、反応器設計、運転制御の改善課題等を、ペトロリオミクス技術に基づく新規要素技術で解析し、各々の改善のための技術指針等を提示する。</li> <li>・主要プロセスを分子レベルで制御する超革新的製油所に必要となる新規要素技術を提示し、開発の方向性を提示する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペトロリオミクス技術が開発された事を想定し、次世代型製油所の全体像及び新規開発項目を具体化する。</li> <li>・超革新的製油所の全体像及び新規開発項目を具体化する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・本事業で開発された各要素技術を実プロセスで個別に活用する場合、効果は限定的である。複数の要素技術を組み合わせることで面展開することにより重層的な効果が期待できるため、①直脱触媒、反応器等の新規設計指針を提示することで本技術が「もたらす変革の大きさ」を示し、次に、②ペトロリオミクス技術を活用する事で想定される超革新的製油所の全体概念と新規開発技術の方向性等を明らかにする。</li> </ul>
① 直脱触媒反応場設計制御技術開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・直脱触媒を真に革新的に性能向上するための触媒設計指針を提示する。</li> <li>・反応器内の固化偏流等を可視化し性能向上するシミュレータを構築する。</li> </ul>		
② 先導的新規要素技術開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・超革新的製油所での設備が期待される新規技術を抽出し、開発の可能性を明らかにする。</li> </ul>		

## 4-D. 成果、目標の達成度(1/11)

### (1) 重質油の詳細組成構造解析技術の開発

#### 【技術開発の背景および内容】

- ・ペトロリオミクス技術開発の根幹を成す、重質油中の成分を分子レベルで解明する技術であるが、重質油は含まれる化合物数が数十万から数百万と非常に多数の成分で構成される。これらの成分を効率的かつ効果的に解析するためには①高度な分離・前処理技術と②詳細組成分析法の技術を確立する必要がある。
- ・そこで、従来用いられているSARA分画法を改良し、詳細な分離方法を確立すると共に、超高分解能質量分析計を活用し、分画された留分に含まれる個々の化合物について組成を同定する技術を確立する。(図4-1)

SARA: 飽和分(S), 芳香族分(A)  
レジン分(R), アスファルテン分(A)の略



図4-1 詳細組成構造解析技術の概要



## 4-D. 成果、目標の達成度(2/11)

### (1) 重質油の詳細組成構造解析技術の開発

#### 【現在までに得られた成果】

##### ■ 分離・前処理条件の確立

従来の4分画法(SARA分画)より詳細な7分画法を確立した。回収率は検討開始時の88.7%に対し、カラム分画法の改良およびソックスレー法の併用により、93.0%~95.0%に向上させた(図4-2)。

##### ■ FT-ICR-MSによる詳細分析法の開発

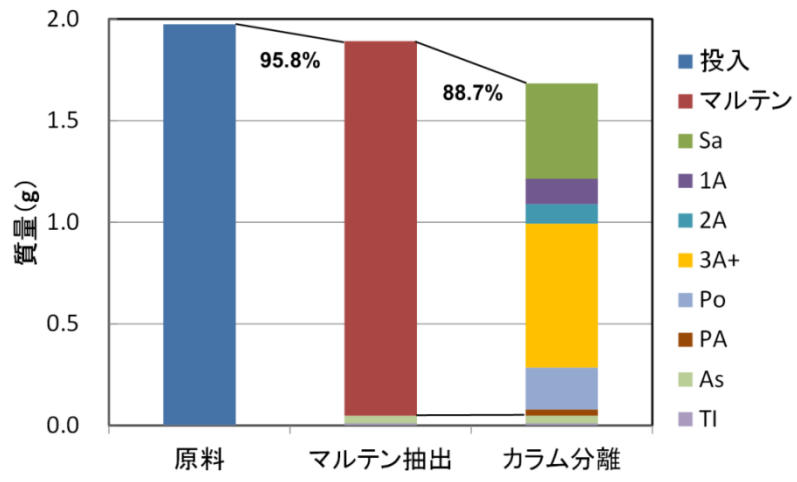
FT-ICR-MSを用いた詳細組成分析法の検討より、アスファルテン中に含まれるバナジウム(V)含有化合物の詳細構造を明らかとした(図4-3)。また、得られたデータを炭素数と不飽和度の相関及び窒素・硫黄元素の含有状態を可視化するツールを開発した(図4-4)。

##### ■ 分離・前処理条件の改良(30分画法)

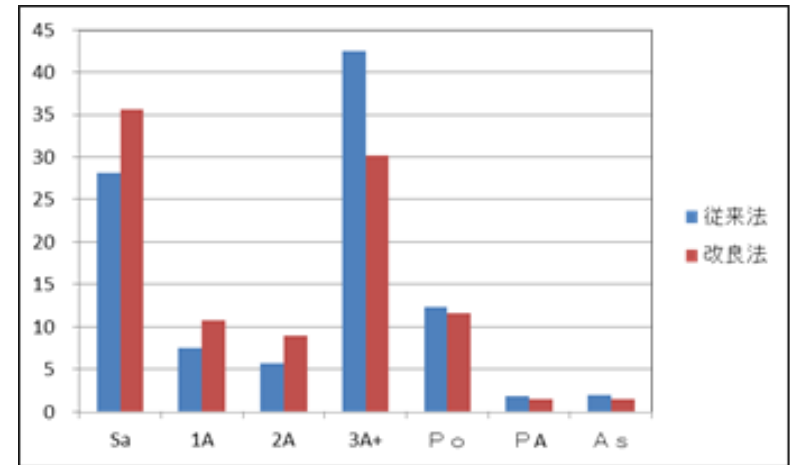
極性分離、芳香環分離法を検討し、詳細分画のフローを具体化した(図4-5)。今後、高精度分離装置及び高速分離装置を用いた30分画条件の確立を行う。

##### ■ FT-ICR-MSによる詳細構造解析法の開発

FT-ICR-MSデータとCID-MSデータを組み合わせる事で、重質油中の各化合物の構造を同定する流れを具体化した(図4-6)。今後、芳香環数の多い成分への展開を図り、重質油中の全組成について構造を明らかにする手法を確立する。



従来法による各手法の回収率比較



カラム分離の従来法と改良法の比較  
(回収率:2%増)

試料	①Run-6 (CLO)	②Run-9 (VR)
シリカゲル(mg)	11	9
中性アルミナ(mg)	14	28
合計(mg)	25	37
回収率(質量%)	27	45

ソックスレー法によるカラム充填剤からの油分回収状況  
(回収率:ロス分に対する割合)  
(回収率:2~5%増)

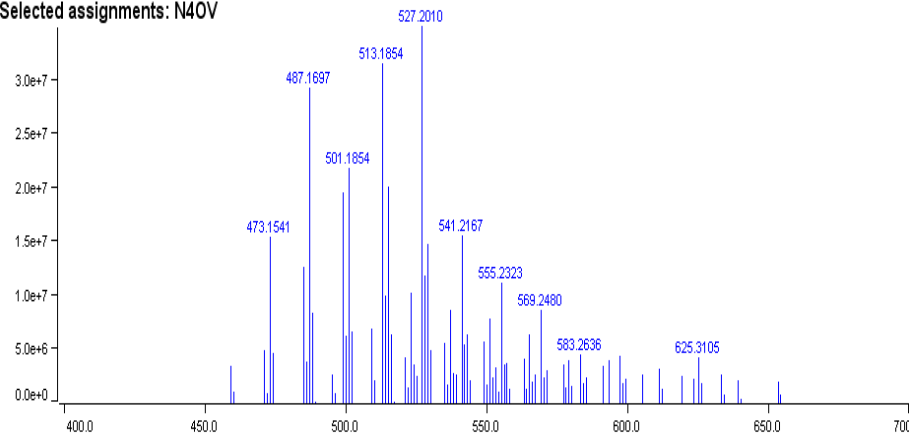
手法	回収率(%)
従来法	88.7
改良法	90.4
改良法+ソックスレー法	93.0~95.0

従来法と改良法の回収率の総合比較

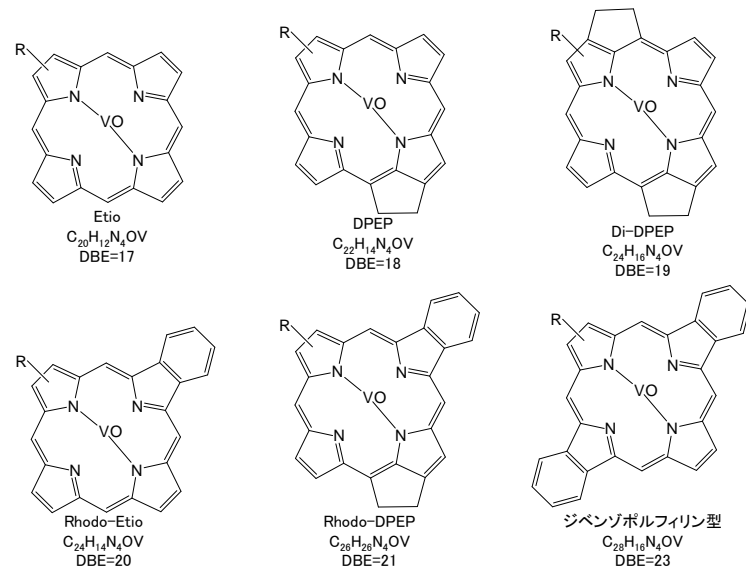
図4-2 分離・前処理法の改良による回収率の向上



APPI\_Pos\_VR\_R10\_As\_900\_0  
Selected assignments: N4OV



アスファルテン中のV系ポルフィリンのマススペクトル



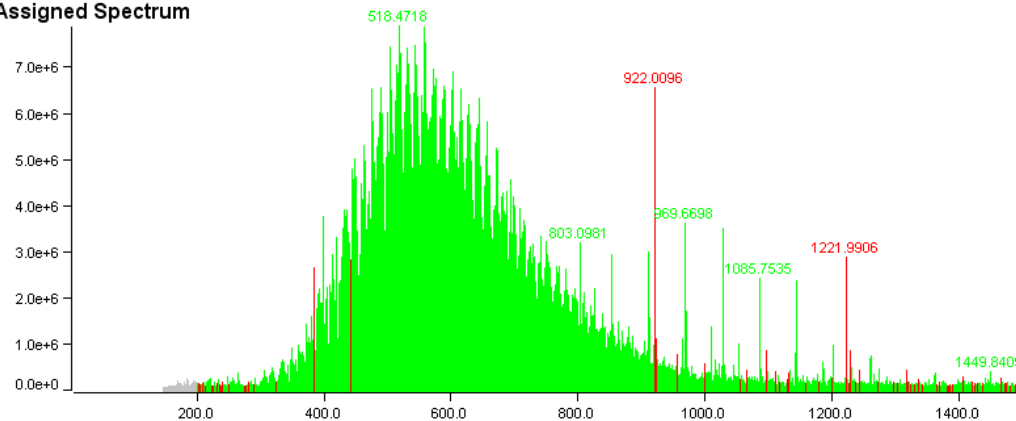
アスファルテン中のV系ポルフィリン

ポルフィリン 骨格名称(炭素数)	DBE	分子量	アルキル鎖 R 炭素数	濃度 (mol%)
Etio (20)	17	459. 1385～599. 2947	6～16	1. 55
DPEP (22)	18	471. 1384～653. 6418	5～18	2. 08
Di-DPEP (24)	19	525. 1855～623. 2948	7～10、 14	0. 14
Rhodo-Etio (24)	20	495. 1384～635. 2950	5～15	0. 73
Rhodo-Etio (26)	21	521. 1541～633. 2793	5～13	0. 41
ジベンゾポルフィリン型 (28)	23	573. 1853 のみ	7	0. 03

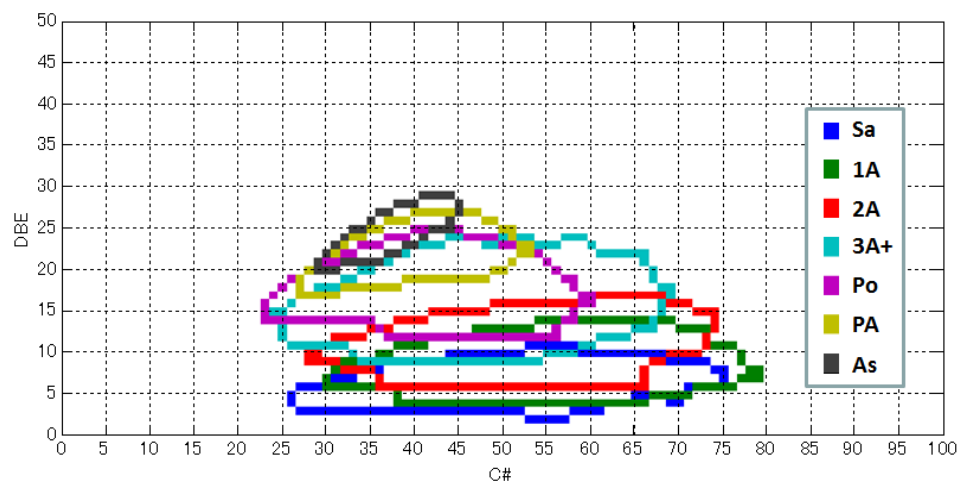
アスファルテン中のV系ポルフィリンの存在量(対アスファルテン)

図4－3 FT－ICR－MSによる金属含有化合物の構造同定

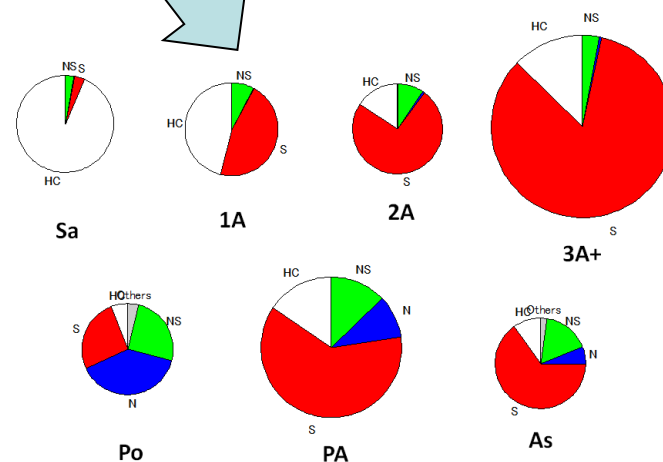
ESI\_Pos\_AR\_Po\_25\_1000\_(TM)\_64  
Assigned Spectrum



常圧残油(極性Fr)のマスペクトル



各化合物の炭素数／不飽和度の相関図



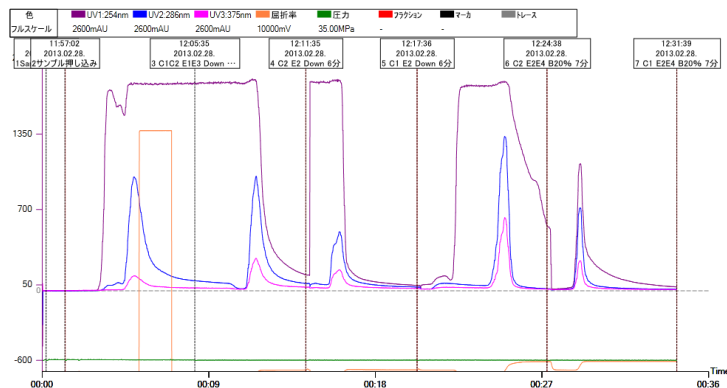
各分画物のヘテロクラス解析  
(円グラフの大きさはカラム分離の  
回収率に比例)

図4-4 FT-ICR-MSによる重質油成分の詳細解析方法

ファイル名 130228123139 da2  
 運転開始日時 2013.02.28 11:55:49  
 運転終了日時 2013.02.28 12:31:39

[K-Prep200G]運転データ

印刷日: 2013/03/06 16:35

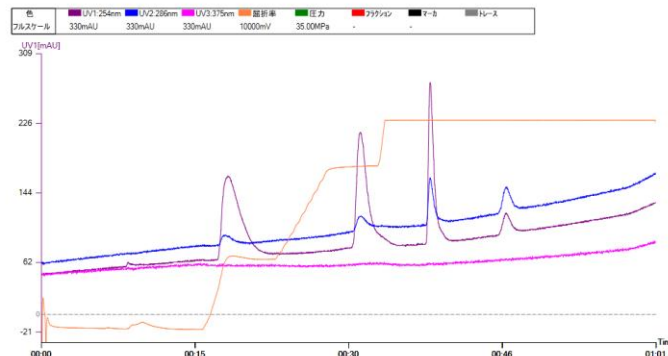


HPLCによる極性分離の分離結果

ファイル名 130306171048 da2  
 運転開始日時 2013.03.06 15:49:59  
 運転終了日時 2013.03.06 17:10:47

[K-Prep200G]運転データ

印刷日: 2013/03/07 11:07



HPLCによる芳香環数分離の分離結果

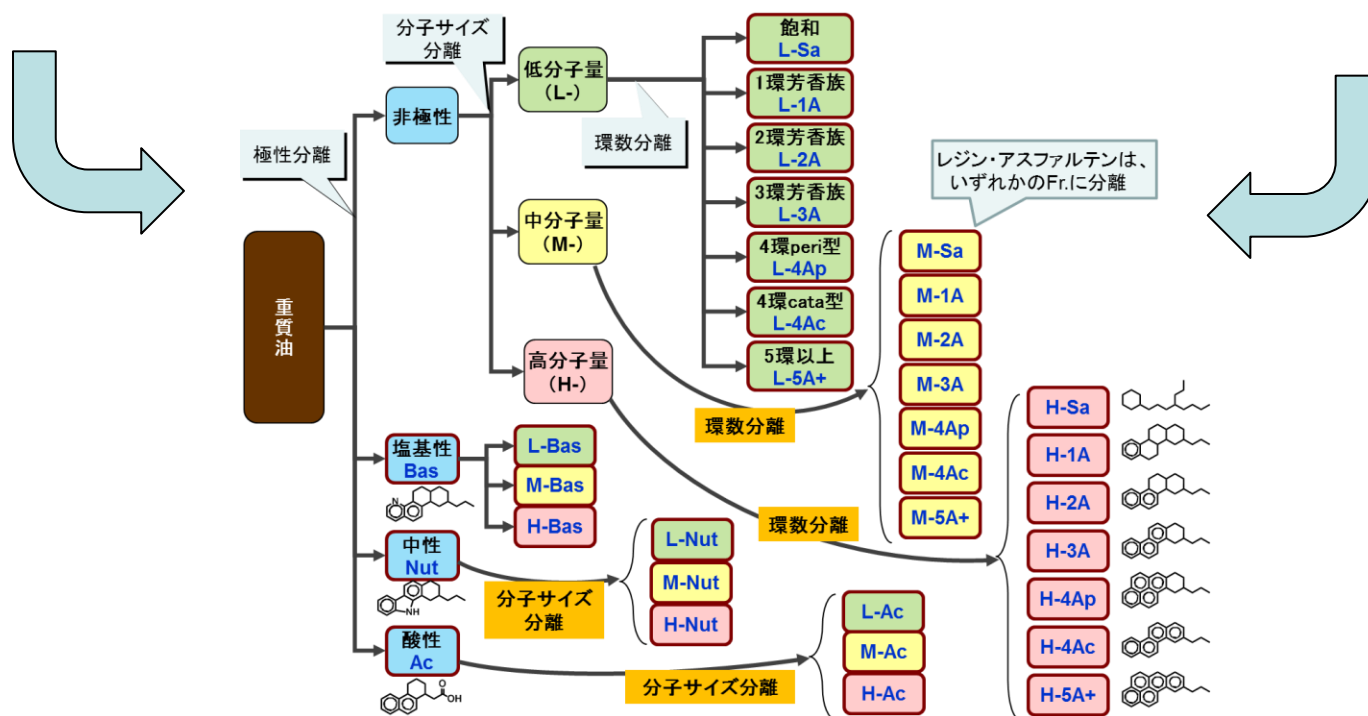


図4-5 重質油の詳細分画法(30分画法)のフロー

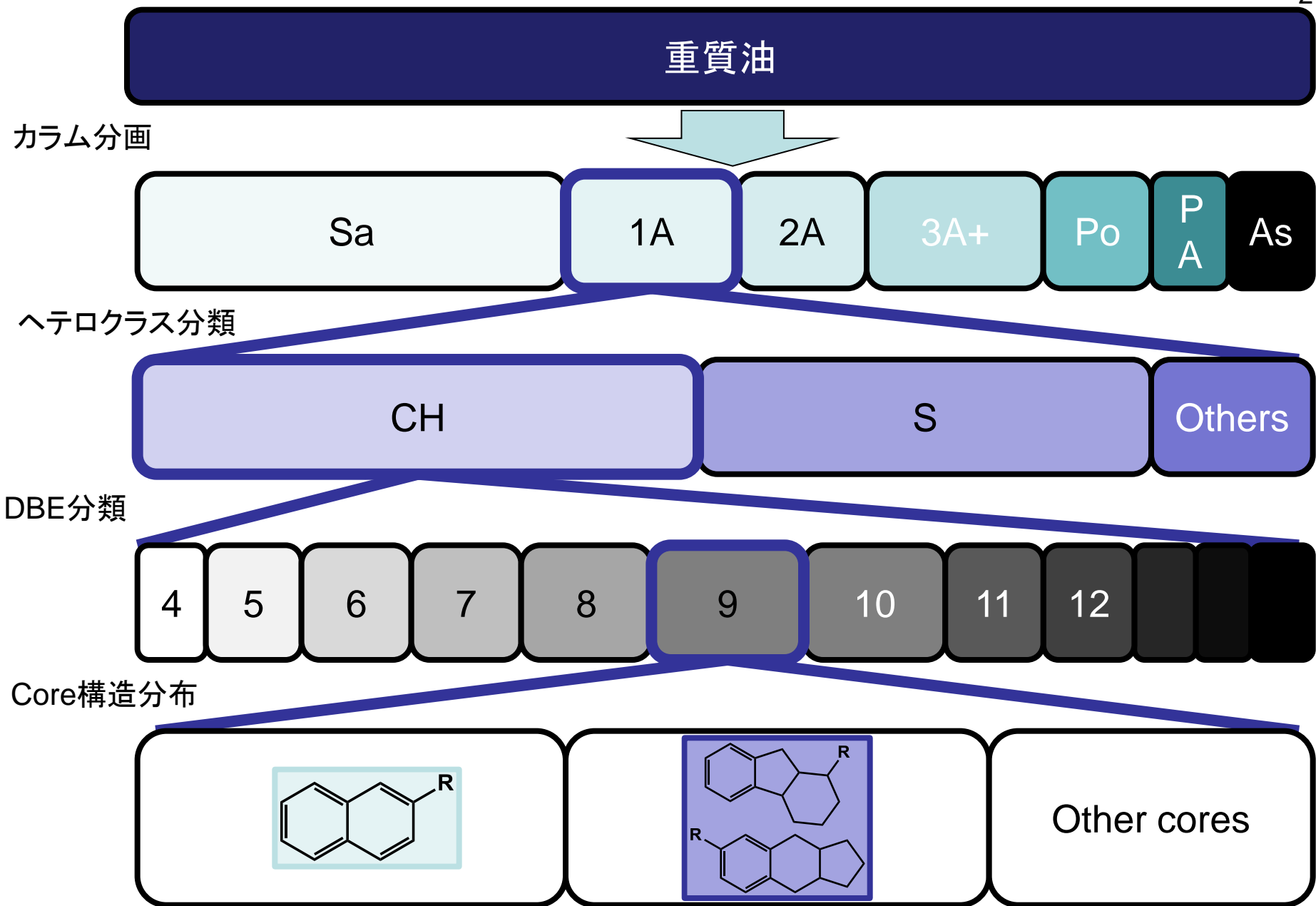


図4-6 詳細組成構造技術による構造決定までの流れ

## 4-D. 成果、目標の達成度(3/11)

### (2) 分子反応モデリング技術の開発

#### 【技術開発の背景および内容】

- ・詳細組成構造解析技術を駆使する事で、重質油中の成分を分子レベルで解明する事が出来る。当該技術を活用し、分子レベルでの反応性を評価できる技術を確立する事で、反応器内で起こる現象を詳細に解明する事が出来るが、現状では非常に多くの成分を取り扱う反応モデルは存在せず、新規に分子反応モデリング技術を開発する必要がある。
- ・そこで、詳細組成構造解析技術で得られた化合物群の反応過程を詳細に解析する技術をデラウェア大学の協力を得て開発する。
- ・重質油の脱硫反応過程を追跡するためには、基本モデルを構築し、拡張する事が望ましく、基本モデルとして軽油の超深度脱硫の反応過程を取扱い、モデル構築を行う。(図4-7)

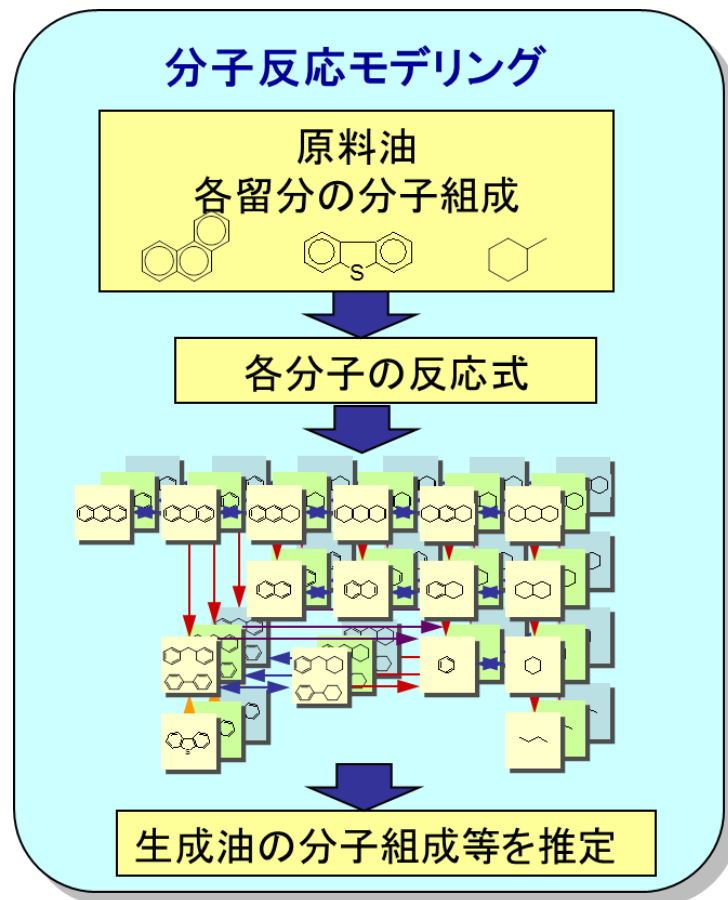


図4-7 開発技術のイメージ

## 4-D. 成果、目標の達成度(4/11)

### (2) 分子反応モデリング技術の開発

#### 【現在までに得られた成果】

##### ■ 軽油深度脱硫反応における分子反応モデリング技術の適用検討

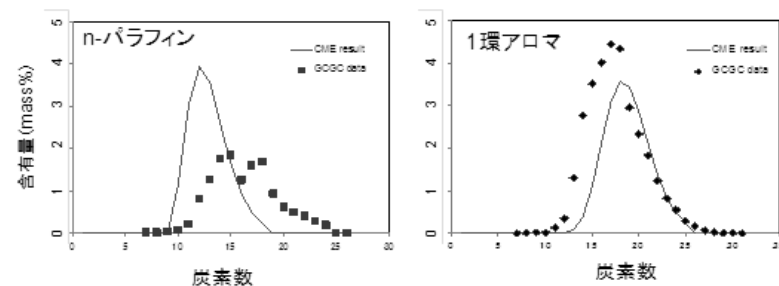
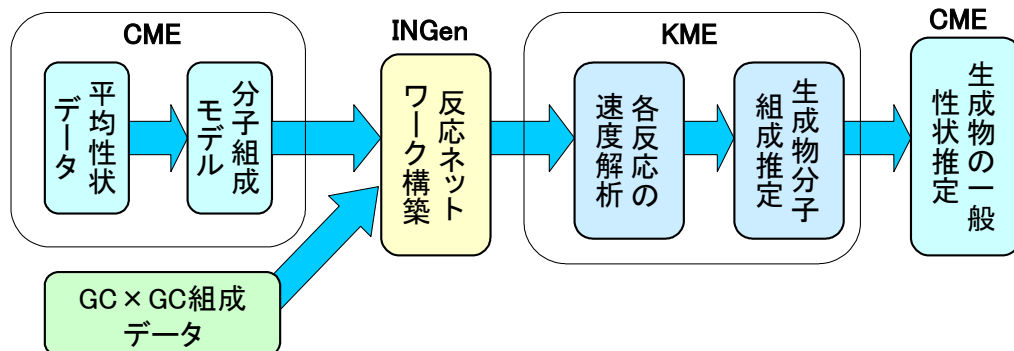
デラウェア大学で開発された分子反応モデリングツール(KMT)を用い、軽油の一般性状(蒸留性状、密度、元素分析値等)から推算した直留軽油の組成は、実験データと差異が生じており、誘導体の存在確率分布を検討して修正し、実測値と整合させた(図4-8)。本改良組成を用いて、反応ネットワークを構築し、水素化脱硫(HDS)基本モデルを確立した(図4-9)。

##### ■ 高速反応評価装置(HTE)の立ち上げと反応速度解析技術の確立

触媒種、反応温度が異なる16本の反応管を有するHTE装置を用い、直留軽油の脱硫反応性を温度、触媒との接触時間を変えて評価を行った結果、短時間で反応速度定数の温度依存性を評価する方法を確立した(図4-10)。

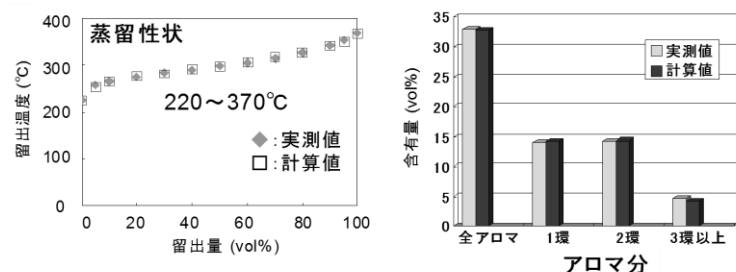
##### ■ 分子反応解析手法の高度化

KMTを改良したJKMT(JPEC版KMT)では、分子反応解析を行うためのパラメータが充分備わっていない事が明らかとなり、必要なパラメータの抽出及びパラメータの獲得方法について検討した。その結果、反応速度定数の他、吸着／脱離平衡定数が重要である事が判り、グループ寄与法を活用する事で物理化学的パラメータが精度良く推算できた(図4-11)。今後、系統的にパラメータを導出し、より精度の高い分子反応解析手法として確立していく。



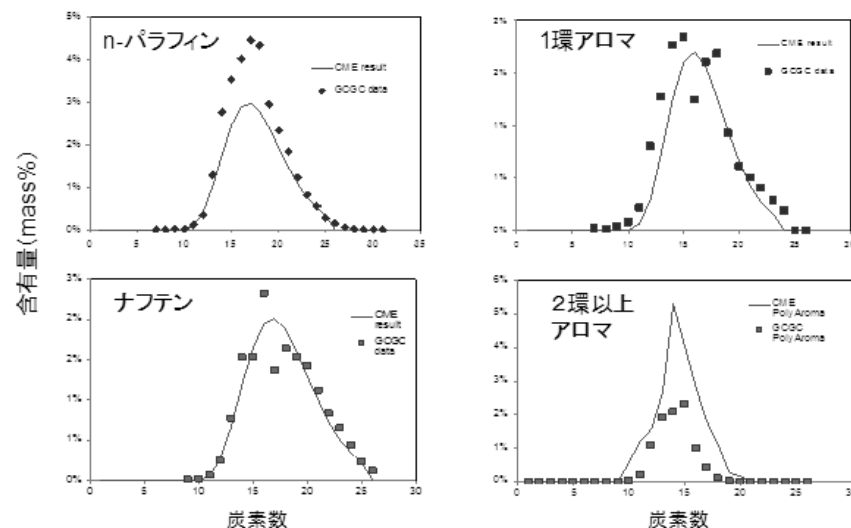
KMTを用いた一般性状からの組成推算結果と実験データの比較

KMTを用いた軽油超深脱の分子反応モデリングフロー



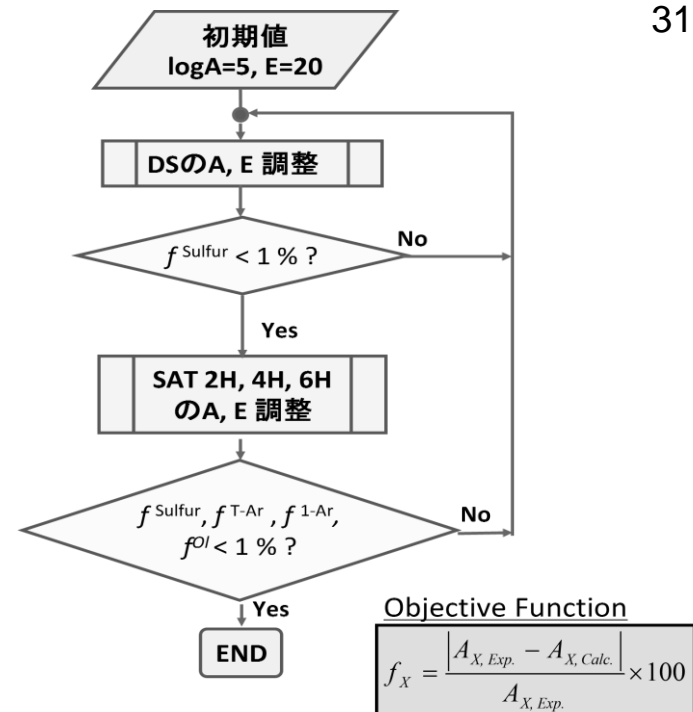
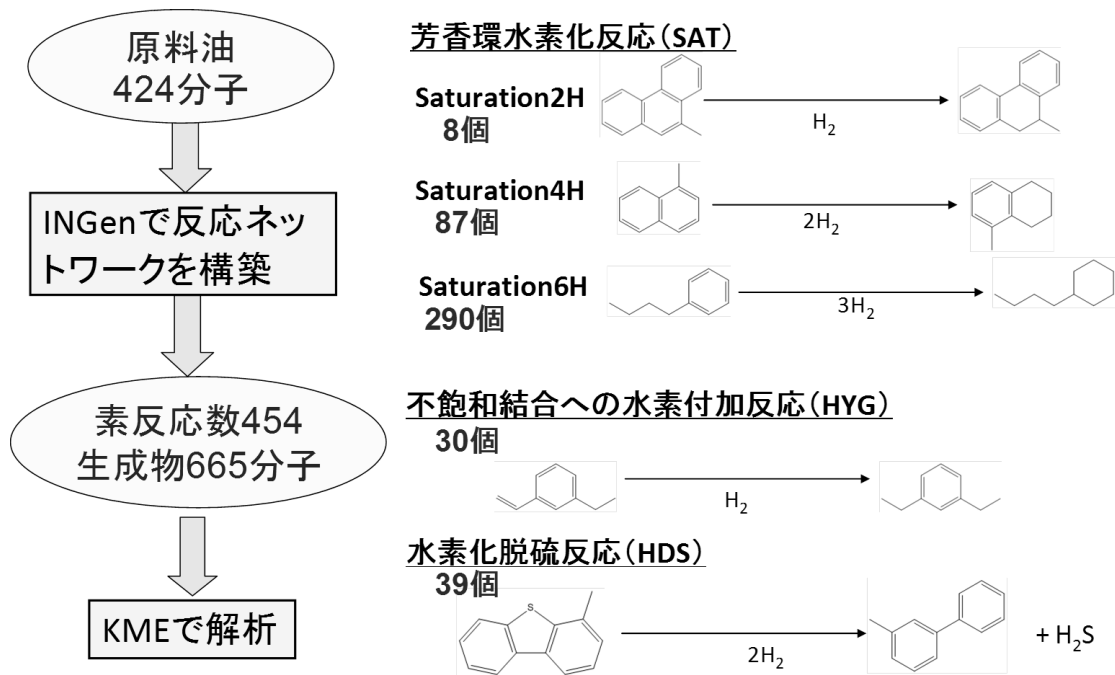
	実測値	計算値
硫黄分 (mass%)	1.05	0.94
炭素 (mass%)	86.1	86.9
水素 (mass%)	12.1	12.7
密度 (g/mL)	0.855	0.851

KMTによる直留軽油の分子組成モデルの一般性状計算値(従来法)と実測値との比較

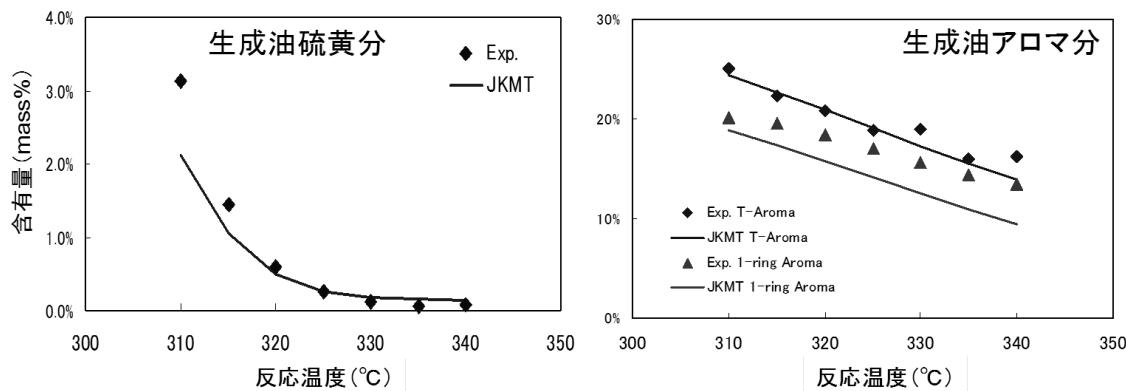


改良KMT(JKMT)を用いた一般性状からの組成推算結果と実験データの比較

図4-8 分子組成モデル構築の改良法



### JKMTで推定したHDS基本モデルの反応ファミリー



JKMTで構築したHDS基本モデルの計算値  
と軽油脱硫ベンチ実験結果との比較

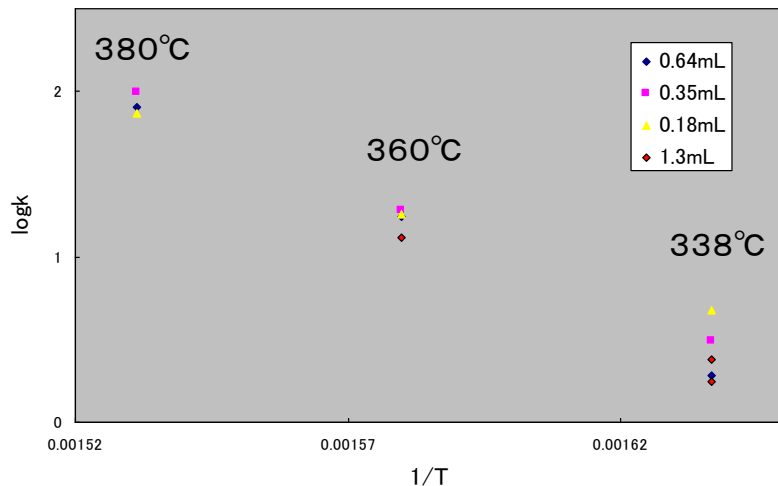
図4-9 構築したHDS基本モデルのフローと実験結果との比較



触媒充填パターン		Rx#															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
触媒充填量	1.4	100%	50%	25%	15%	100%	50%	25%	15%	100%	50%	25%	15%	100%	100%	100%	100%

LHSV(h <sup>-1</sup> )	充填量(mL)	1.4	0.7	0.35	0.21	1.4	0.7	0.35	0.21	1.4	0.7	0.35	0.21	1.4	1.4	1.4	1.4
	通油量 0.55/min	1.5	3	6	10	1.5	3	6	10	1.5	3	6	10	1.5	1.5	1.5	1.5
	0.11	0.3	0.6	1.2	2	0.3	0.6	1.2	2	0.3	0.6	1.2	2	0.3	0.3	0.3	0.3

温度(°C)	Sulfurization	338															
	Initial	338															
	Target	338				360				380				338			

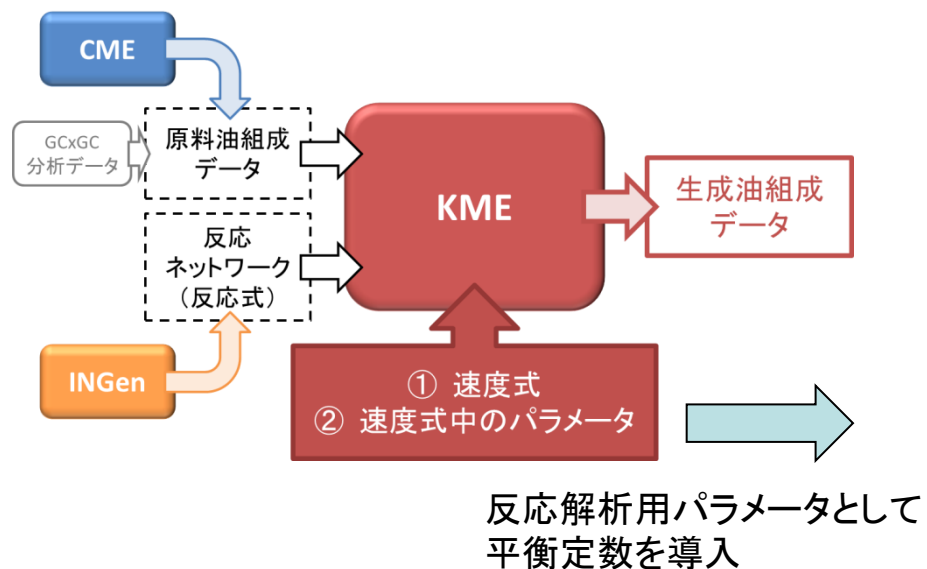


脱硫速度の温度依存性

- 原料:LGO(SpGr: 0.8404、S:1.06mass%)
- CoMo系軽脱触媒、338-380°C
- LHSV:0.3-11.4(触媒充填量:0.18~1.30mL)、
- 反応圧力:5.0MPa、H<sub>2</sub>/Oil:302NL/L

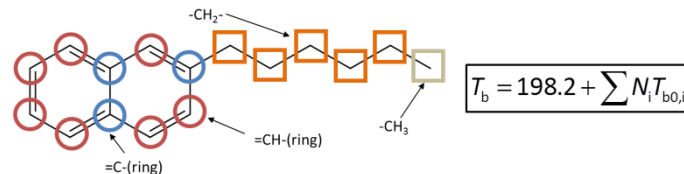
HTEの実験条件

図4-10 高速反応評価装置を用いた脱硫反応解析評価法の確立



#### ★グループ寄与法による物性値推算

分子を原子団(グループ)に分割し、  
それらの寄与を足し合わせることで物性値を表現する推算方法



	$\Delta_f H^\circ$ (@298 K)	$\Delta_f G^\circ$ (@298 K)	$C_p$
Marrero & Gani (JKMTに搭載)	O	O	X
Benson	O	O	O

2種類のグループ寄与法について推算精度を検討

★本手法の完成型(反応速度定数・吸着速度定数・吸着平衡定数)

コア分子間の相対的な速度差・平衡定数比  
(QSRR式)

k		Core structure				
						...
Side chain	C0					...
	C1					...
	C2					...
	C3					...
	C4					...
	C5					...
.	.	.	.	.	.	...
.	.	.	.	.	.	...
.	.	.	.	.	.	...

側鎖長さが異なる分子間の相対的な速度差・平衡定数比  
(QSRR式)  
※側鎖長さが吸着速度に与える影響は考慮しない

コア構造毎の括りで整理し、  
必要なパラメータを拡張

グループ寄与法を用いて、  
必要なパラメータを導出

図4-11 反応解析手法の高精度化方法のフロー

## 4-D. 成果、目標の達成度(5/11)

### (3) ペトロインフォマティクスの構築

#### 【技術開発の背景および内容】

- ・詳細組成構造解析技術及び分子反応モデリング技術は、いずれも膨大なデータを取り扱う事となる。また、当該技術を有機的に結びつけ、かつ製造現場や新たな技術開発課題の創造に活用できる情報に変換する技術が必要となる。
- ・そこでペトロリオミクス技術として開発した個々の要素技術について、詳細に解析を行った情報をプロセス設計、運転管理及び新規触媒設計に必要な要素を保持したまま、現状のプロセス解析技術に展開できるよう、ビッグデータを効果的に集約、展開する技術開発を行う。  
(図4-12)

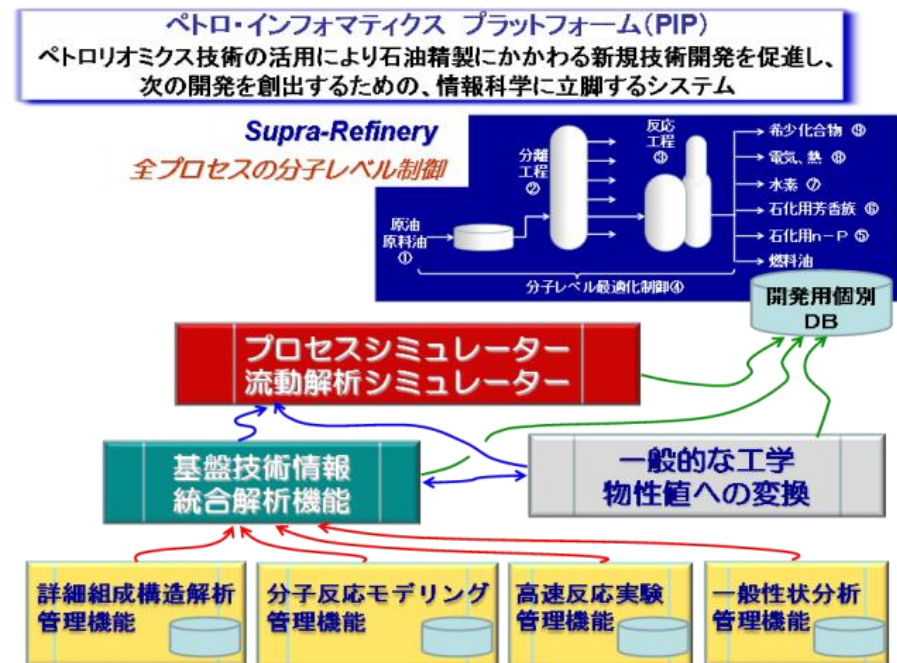


図4-12 開発技術の全体図(概要)

## 4-D. 成果、目標の達成度(6/11)

### (3) ペトロインフォーマティクスの構築

#### 【現在までに得られた成果】

##### ■ ペトロインフォーマティクスの概念設計

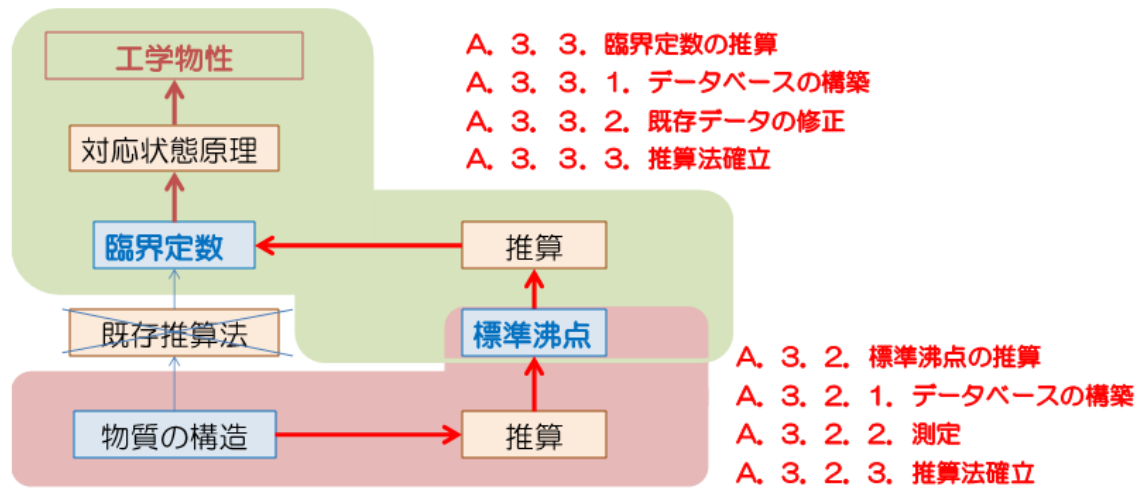
ペトロインフォーマティクスを①直脱反応場設計技術、②新規触媒設計技術、③アスファルテン凝集緩和プロセス技術に活用する事を前提として、必要機能を具体化した(図4-13)。

##### ■ 工学物性推算方法の開発

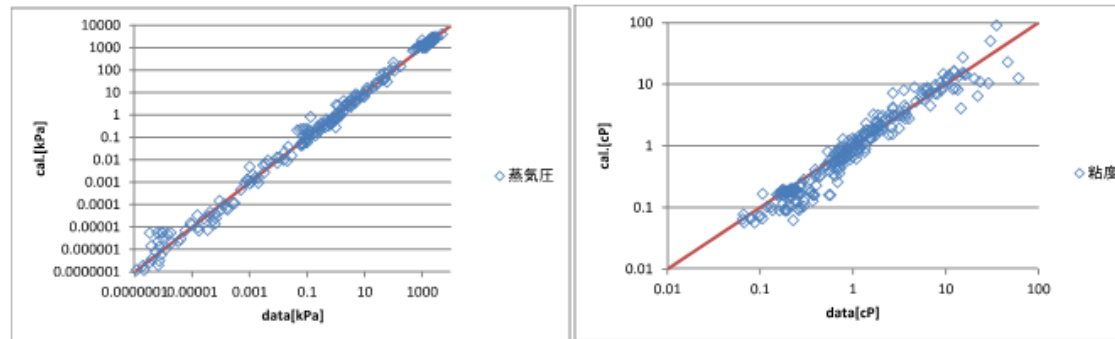
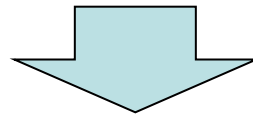
重質油に含まれる化合物においては、実測された物性値が殆ど存在しない。従って、物性を推算する技術を新たに開発する必要がある。本開発では、「臨界定数」を基に対応状態原理に基づき工学物性を推算する技術の開発を行った結果、粘度及び蒸気圧について実験データと整合性のある推算式を確立した(図4-14)。

- ・反応キネティクス、流動、相平衡の全てを考慮した総合的なシミュレーションができる。
- ・原料油性状と反応メカニズムに基づいて分子反応モデルを構築でき、最適な反応を実現するための方針を得ることができる(ボトルネック成分、主要反応パスの抽出)。
- ・分子構造に基づいて各種工学物性を高精度に推算でき、それを反応モデルに反映して活用できる。

#### 図4-13 ペトロインフォーマティクスの概念と必要機能



### 工学物性推算技術の開発の流れ



工学物性推算結果(左:蒸気圧、右:粘度)  
縦軸:計算値 横軸:実験データ値

図4-14 工学物性推算手法の開発手順と推定結果

## 4-D. 成果、目標の達成度(7/11)

### (4)アスファルテン凝集挙動解析技術の確立

#### 【技術開発の背景および内容】

- ・アスファルテンは蒸留残渣油に含まれ、残渣油中に分散状態で存在していると考えられている。その結果、重油脱硫装置や接触分解装置の触媒劣化や反応性低下など反応阻害物質として働く事が知られている。このアスファルテンを可溶化又は微分散させる事で重質油処理装置の性能を向上させる技術が必要となる。
- ・そこでアスファルテンの凝集状態を詳細に解析すると共にペトロリオミクス技術を複合的に活用する事で、アスファルテン凝集緩和等によるコーク前駆体生成抑制のための高度前処理技術の開発指針を提示する事を目的としてアスファルテン凝集挙動解析技術開発を行う。  
(図4-15)

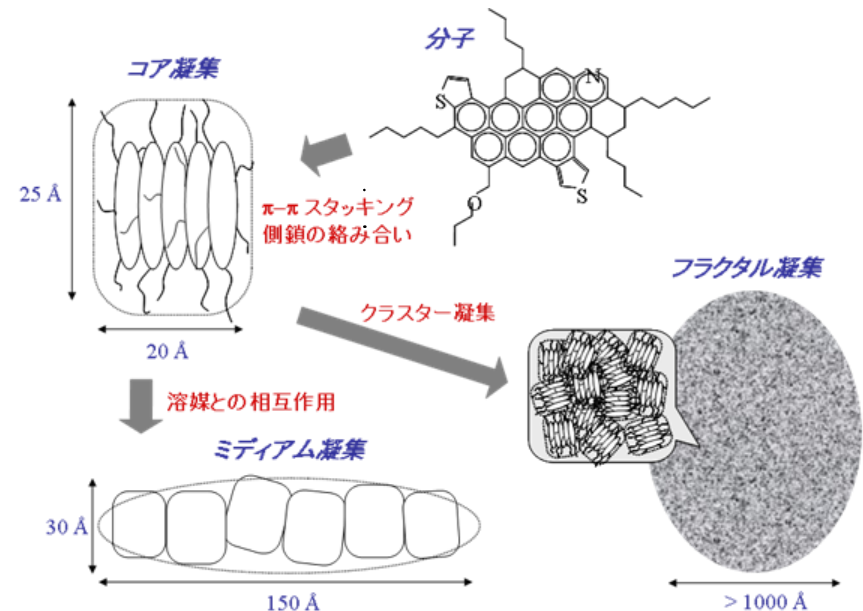


図4-15 アスファルテンの階層構造

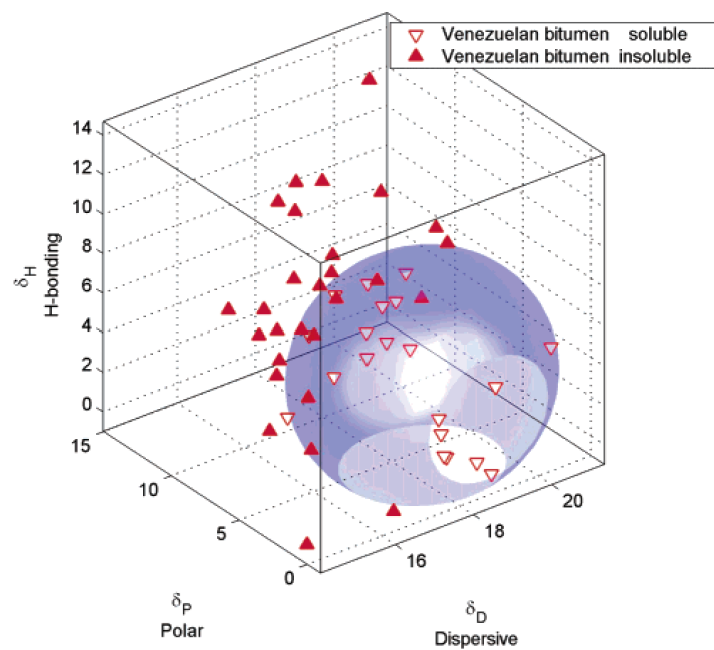
## 4-D. 成果、目標の達成度(8/11)

### (4) アスファルテン凝集挙動解析技術の確立

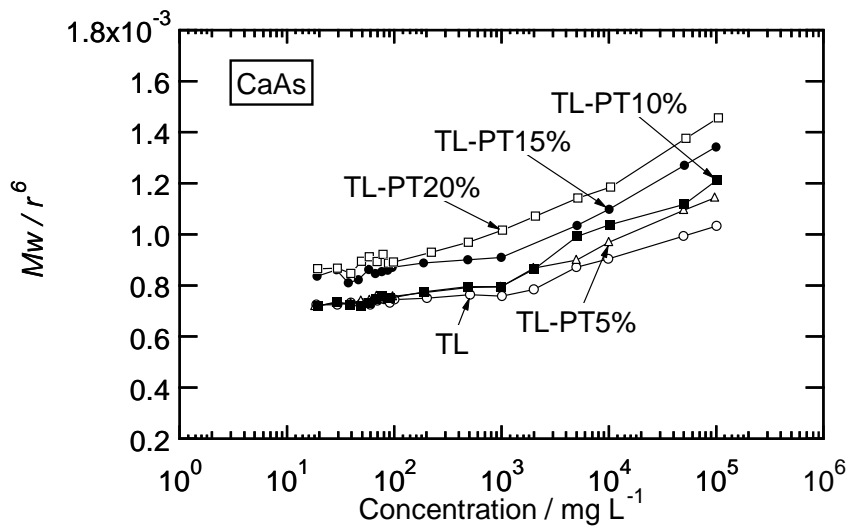
#### 【現在までに得られた成果】

- **ハンセン溶解度パラメータに基づくアスファルテンの凝集緩和挙動解析**  
ハンセン溶解度パラメータを用いて、アスファルテンと相性の良い／悪い溶媒の推定方法を検討し、実験データとの照合により同パラメータの有効性を確認する事で、アスファルテンの凝集緩和挙動を記述する方法を確立した(図4-16)。
- **アスファルテン凝集緩和挙動を解析するモデルの構築**  
凝集度はアスファルテンと溶媒のハンセン溶解度差によって記述され、アスファルテン分子が単一構造を持つと仮定した凝集緩和モデルを構築中である。本モデルの妥当性を検証するため、XRD、NMR、光散乱等種々の分光手法及び分子動力学手法を用いた測定、解析を実施中である。

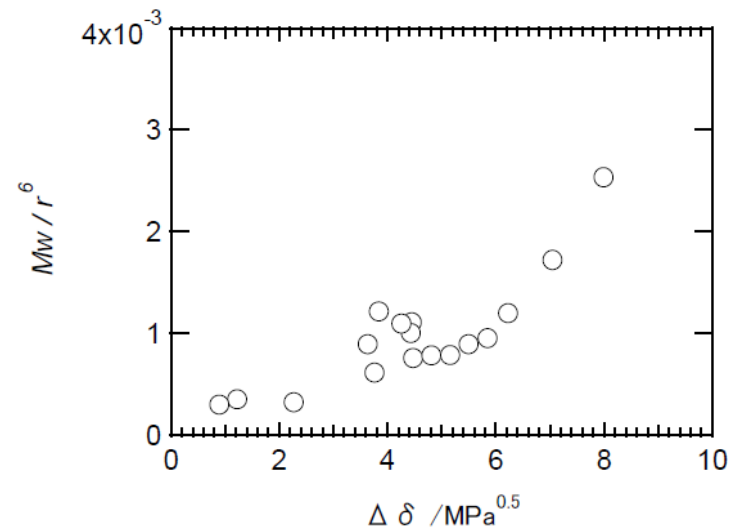




ンセン溶解度パラメータ評価結果



アスファルテン凝集体の $Mw/r^6$ に及ぼす溶媒の影響  
(TL:トルエン、PT:ペンタン)



各溶媒の $Mw/r^6$ の平均値とHSP差の関係

図4-16 ハンセン溶解度パラメータによる凝集・緩和挙動解析法

## 4-D. 成果、目標の達成度(9/11)

研究開発は順調に進められ、現時点までに各個別要素技術において当初設定した中間目標を達成、或いは達成できる見込が得られている。

要素技術	目標・指標 (中間評価時点)	現在までの成果	中間目標の 達成度
(1) 重質油の詳細組成 構造解析技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・分離前処理技術の基礎(7分画)を確立すると共に、3～4環程度の芳香環を有する化合物及び窒素、硫黄を含むヘテロ化合物の組成を明らかにする技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・重質油の分離方法を回収率95%の高収率で7分画に分取する方法を確立した</li> <li>・超高分解能質量分析法を用いて、詳細組成構造解析技術を確立した</li> <li>・窒素、硫黄化合物の他、ポルフィリン骨格を有する金属含有化合物の詳細構造を明らかにした</li> <li>・本技術を実証開発技術に適用し、技術開発の方向性を提示した</li> </ul>	達成
(2) 分子反応モデリン グ技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・軽油の超深度脱硫反応を、分子間の反応式として解析できる反応モデリング技術を確立する。</li> <li>・高速反応評価装置を立ち上げ、反応モデリングに必要な反応の速度定数を得ることができる技術を確立する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・デラウェア大が開発した分子反応モデル解析ツールを基にしたJKMTを導入し、軽油超深脱／直脱モデルの原型となる脱硫反応の基本モデルを構築した</li> <li>・高速反応評価装置を立上げ、直留軽油の水素化脱硫について反応速度定数を評価できる技術を確立した。</li> </ul>	達成

## 4-D. 成果、目標の達成度(10/11)

研究開発は順調に進められ、現時点までに各個別要素技術において当初設定した中間目標を達成、或いは達成できる見込が得られている。

要素技術	目標・指標 (中間評価時点)	現在までの成果	中間目標の達成度
(3) ペトロインフォマティクスの構築	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペトロリオミクスの膨大な情報を適切に管理し、次の技術開発でストレスなく活用できるデータベースシステムの基本設計を行うと共に、基盤的な要素技術および実証技術開発等からの情報を有機的に連結させるために必要となる新規ツールの抽出を行う。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペトロリオミクスの情報を取り扱う技術に関する調査を基に、ペトロインフォマティクスの概念設計を行うと共に、ペトロインフォマティクスの構築に必要な機能や開発アイテムを具体化した。</li> </ul>	達成
(4) アスファルテン凝集挙動解析技術の確立	<ul style="list-style-type: none"> <li>・種々の実験手法を用い、高温・高圧下におけるアスファルテン凝集挙動を把握する。</li> <li>・ハンセン溶解度パラメータを用いて、アスファルテンの凝集状態の定量的評価の可能性を検証する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・WAXS、NMR等、各実験手法において高温高圧条件でAs凝集を測定可能な技術を開発し、評価に着手した。</li> <li>・As及び各種溶媒のハンセン溶解度パラメータと上記実験データの対比からAs凝集度を定量的に記述できる新規モデルを構築した。</li> </ul>	達成
(5) 基盤技術を実証技術開発に活用するための新規要素技術の開発	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペトロリオミクス技術が開発された事を想定し、次世代型製油所の全体像及び新規開発項目を具体化する。</li> <li>・超革新的製油所の全体像及び新規開発項目を具体化する。</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ペトロリオミクス技術に基づき、次世代型製油所の絵図面を描き、新規に開発すべき技術3件を抽出した。</li> </ul>	達成

## 4-D. 成果、目標の達成度(11/11)

### 【対外発表、特許出願等の成果】

	論文	投稿	発表	特許出願
(1)重質油等高度対応処理 技術開発	2	1	38	3

#### <出願特許>

- ・特開2013-249385 重質油の水素化処理方法
- ・出願中 2件

## 5-D. 事業化、波及効果(1/10)

### 【事業化の見通し】

これまでに確立したペトロリオミクス基盤技術を実証事業に活用する事で、事業化の見通しの検討を実施している。ここでは、2研究室の具体例を提示する。

#### (1) 高度前処理・水素化処理による重質油分解プロセス技術開発

重油脱硫装置に導入する常圧残油中のアスファルテンの凝集をペトロリオミクス基盤技術を活用して緩和する技術を開発し、触媒劣化抑制の効果及び処理量増大の可能性を見出した。

現在、実装置における検証実験を開始しており、実験室レベルで得られた効果が実機で再現できる事を確認している所である。

#### (2) 触媒劣化機構解明による難反応性原料の最適処理技術開発

重質油処理装置で生成された分解軽油は、軽油脱硫プロセスで難分解性を呈し、かつ触媒被毒として劣化を加速させる事が知られており、ペトロリオミクス技術を活用して分子レベルで触媒劣化機構を解明し、その知見を活用して最適な条件で重質原料油等処理する技術開発を行っている。

現在、窒素含有化合物及び芳香族化合物に着目し、組成と触媒劣化の関係について評価を実施している所である。

## 5-D. 事業化、波及効果(2/10)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

### 【重質油分解プロセスの高度化技術開発】

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
①高度前処理・水素化処理による重質油分解プロセス技術開発	重質油を分解して高硫黄重油を低減することを目的に、a. アスファルテンの凝集を緩和できる高度前処理技術、b. 劣化耐性に優れた重油脱硫触媒システム、及びc. 分解反応性を飛躍的に向上させるRFC原料供給装置と触媒の改良を最適に組合せた高度精製プロセス技術を開発する。本技術開発により、重質な減圧残油(API 10～20)および更に重質な超重質重油(API 10以下)を処理できる精製プロセス技術を確立して、高硫黄重油総生産量の30%以上を低減する。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・コーク前駆体生成抑制のための高度前処理条件の実用化 検討で、重質油高比率処理における高度前処理効果を確認する。</li> <li>・減圧残油処理用高度前処理装置の検証試運転で、劣化速度の抑制を確認し、重質油処理の増大量の可能性を確認する。</li> <li>・RFCCプロセス技術開発において、流動解析、およびコールドフローを用いた原料性状変化と原料分散性等の関係を把握する。</li> <li>・減圧残油処理用のRFC触媒の検討において、メソ細孔を増加の効果を確認する。</li> </ul>	劣質な重質油を有用な燃料油に効率的に転換するためには、前処理装置である重油脱硫装置での触媒劣化、重油流動接触分解(RFC)装置における分解反応性低下といった問題を克服することが鍵となる。そこでペトロリオミクス技術を複合的に活用し、①アスファルテン凝集緩和等によるコーク前駆体生成抑制のための高度前処理技術開発、②低温高活性、劣化耐性に優れた残油脱硫プロセス技術、及び③重質油留分の分解反応性を飛躍的に向上させるRFCCプロセス技術開発、の3つの技術を適切に組合せた重質油分解プロセス技術開発が必要である。



## 5-D. 事業化、波及効果(3/10)

事後評価時点および中間評価時点の要素技術別の目標・指標を以下に示す。

### 【重質油分解プロセスの高度化技術開発】

要素技術	目標・指標 (事後評価時点)	目標・指標 (中間評価時点)	設定理由・根拠等
②触媒劣化機構解明による難反応性原料の最適処理技術開発	重質原油等由来の難反応性原料を水素化処理すると触媒活性が急速に低下する。その原因を精密分析技術を駆使して分子レベルで解明することにより最適処理方法の指針を得て、難反応性原料の最適処理技術を開発する。劣化触媒の状態・構造を解明する精密分析技術、およびペトロリオミクス技術等を活用した原料中の活性低下原因物質の分子構造を解明する精密分析技術を確立するとともに、ペトロリオミクス技術等を活用した原料供給工程・反応工程の最適指針を確立することを目標とする。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・異なる原料油を用いた初期活評価により、塩基性N分の増加にと初期活性の影響等を把握する。</li> <li>・寿命評価により、高アロマ原料油と高塩基性N原料油に対する劣化速度の影響を把握する。</li> <li>・触媒活性低下物質を原料油に選択的に混合した反応実験による触媒の評価による劣因子推定。</li> <li>・触媒上コークの詳細な状態、構造を分析する手法(固体のNMRなど)、劣化モデルの仮説を検証する手段を見出す。</li> <li>・固定床装置を使ったFCA反応での最大収率等の確認を行う。</li> </ul>	重質原油等を起源とする難反応性原料の処理技術には未解明部分があり、反応機構も明確にされていない。その中で、常圧蒸留、減圧蒸留により得られる難反応性原料を直接・間接脱硫処理する際に分解生成する軽油留分あるいはこの留分を接触分解したものを軽油脱硫装置で処理すると触媒活性が急速に低下するため、脱硫処理が大幅に制限され、長期間連続運転可能な技術開発が必要とされている。長期間連続運転を可能するためには触媒の活性低下(劣化)機構を分子レベルで解明し、その知見を活用して最適な条件で重質原料油等を処理する必要がある。

## 5-D. 事業化、波及効果(4/10)

### 【重質油分解プロセスの高度化技術開発】

#### (1) 高度前処理・水素化処理による重質油分解プロセス技術開発

#### 【技術開発の背景および内容】

- 劣質な重質油を有用な燃料油に効率的に転換するためには、前処理装置である重油脱硫装置での触媒劣化、重油流動接触分解(RFCC)装置における分解反応性低下といった問題を克服することが鍵となる。
- そこでペトロリオミクス技術を複合的に活用し、
  - ①アスファルテン凝集緩和等によるコーク前駆体生成抑制のための高度前処理技術開発、
  - ②低温高活性、劣化耐性に優れた残油脱硫プロセス技術、及び③重質油留分の分解反応性を飛躍的に向上させるRFCCプロセス技術開発、の3つの技術を適切に組合せた重質油分解プロセス技術開発を行う。(図5-1)

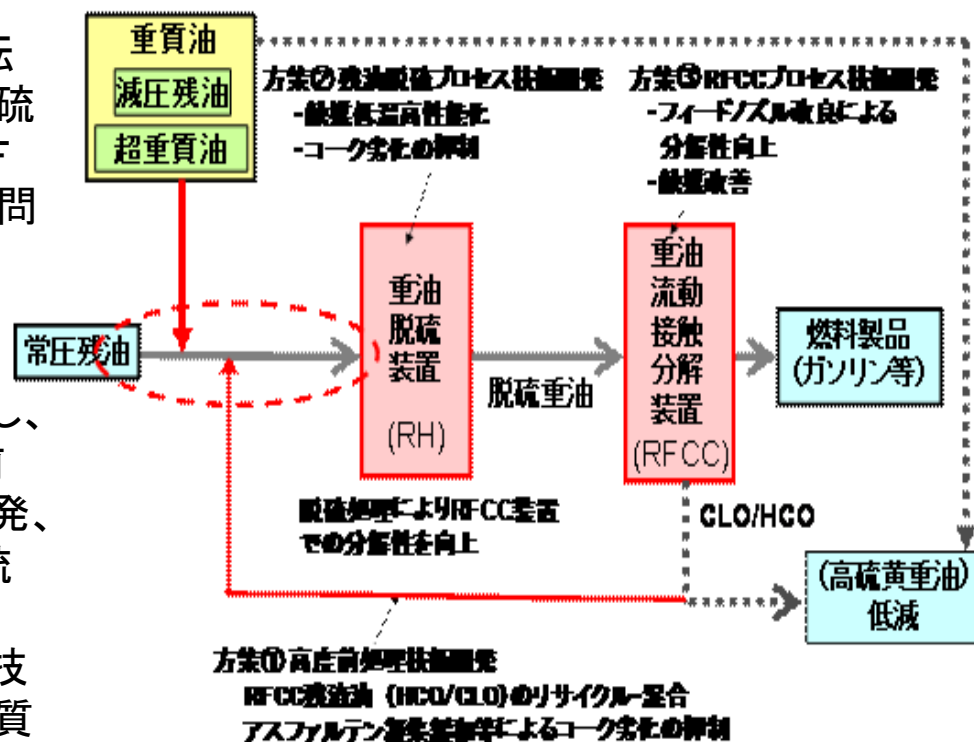


図5-1 開発技術のイメージ



## 5-D. 事業化、波及効果(5/10)

### (1) 高度前処理・水素化処理による重質油分解プロセス技術開発

#### 【現在までに得られた成果】

- **最適原料性状の把握とアスファルテン凝集緩和等によるコーク前駆体生成抑制**  
凝集緩和剤(3～5環を多く含むRFCC渣油)を重質油に添加することにより、アスファルテンの凝集緩和が起ることを確認するとともに、凝集緩和剤添加量の効果を把握した。(図5-2) このアスファルテン凝集緩和等のペトロリオミクス技術を活用し、重質油の処理比率が高いほど高度前処理効果が大きく、残油脱硫触媒の触媒劣化を抑制できることを見出した。(図5-3a, b)
- **減圧残油処理用高度前処理装置の検証試運転**  
劣化速度の抑制を確認し、重質油処理を10%増大しても劣化が維持できる可能性を見出した。又、ペトロリオミクスからの仮説に基づき、窒素化合物による被毒緩和を目的にチタン添加触媒を用いた触媒システムを構築し、検証運転に向けた準備と長期の性能試験を実施した。(図5-4、5)
- **RFCCプロセス技術開発**  
流動解析を用いてせん断型のフィードノズルの噴射角度の影響を確認するとともに、ライザー内でも新規フィードノズルが触媒と原料油の接触効率改善に効果があることを確認した。
- **減圧残油処理用のRFCC触媒の検討**  
メソ細孔を増加することで有望な触媒を得たため、実機でのテスト投入を行い、実用上問題ないことを確認した。

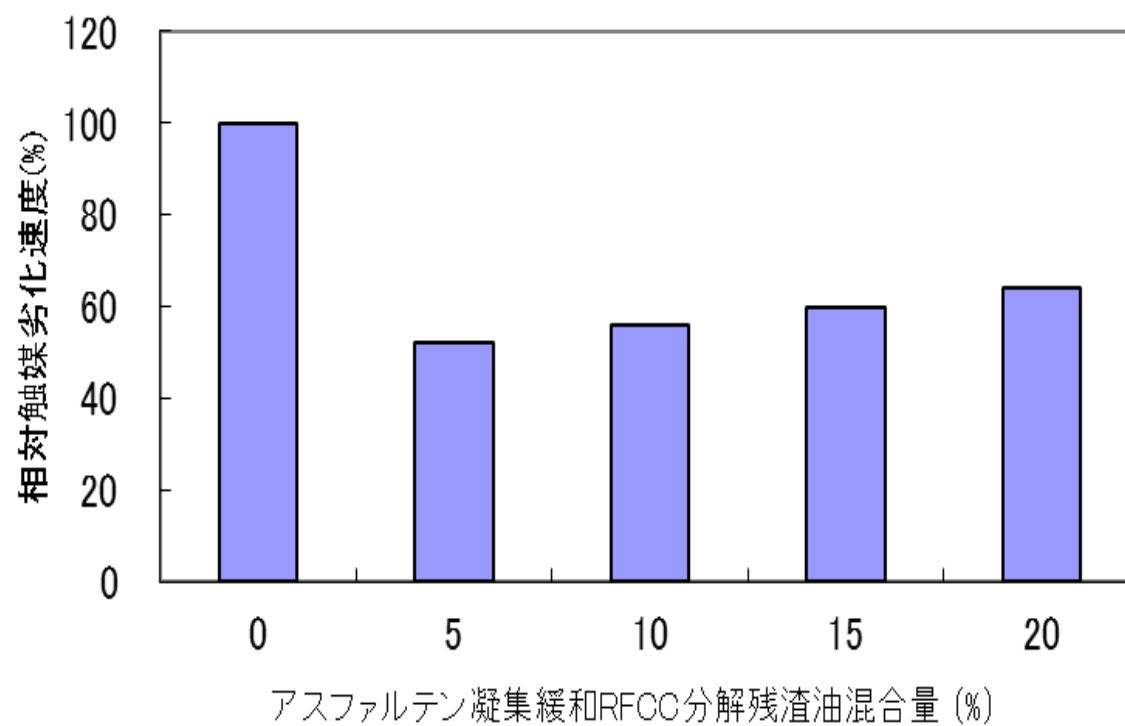


図5-2 アスファルテン凝集緩和剤の添加効果

## 最適原料性状の把握とアスファルテン凝集緩和等によるコーク前駆体生成抑制

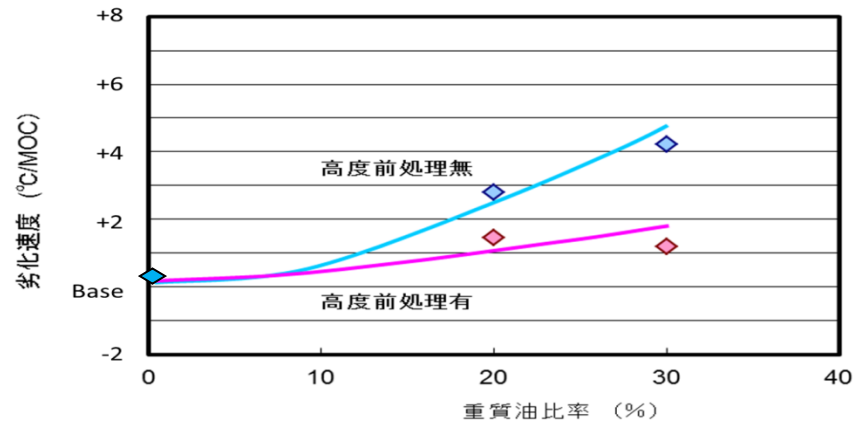


図5-3a 減圧残油処理における高度前処理の劣化抑制効果

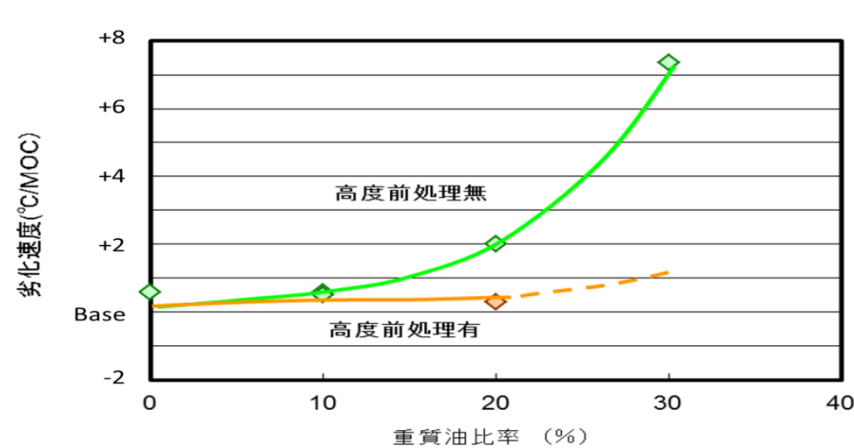
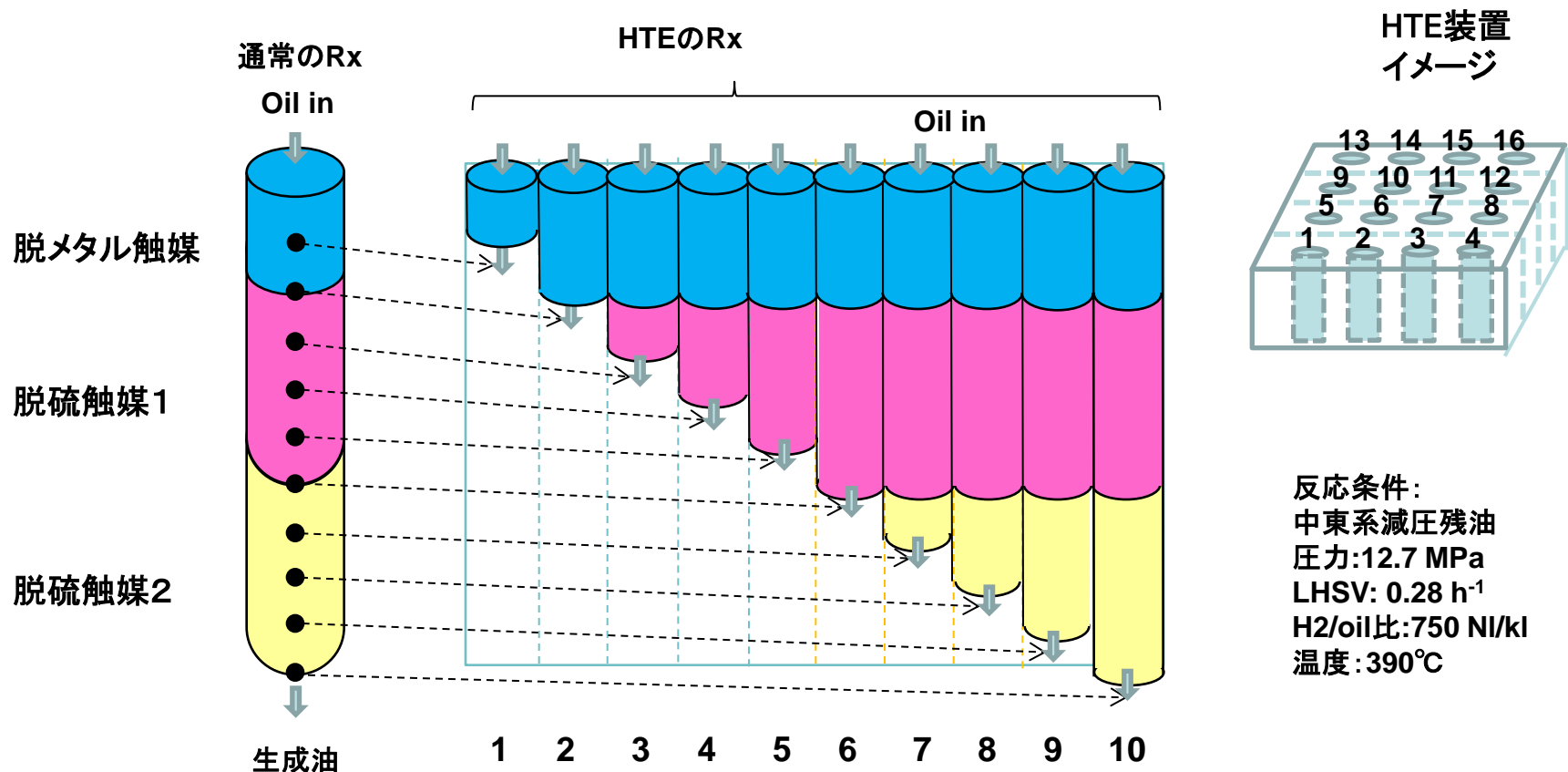


図5-3b 超重質油処理における高度前処理の劣化抑制効果

# 窒素化合物の被毒仮説検証

## 高速反応評価装置(HTE)を用いた実験概要（基盤研との共同検討結果）

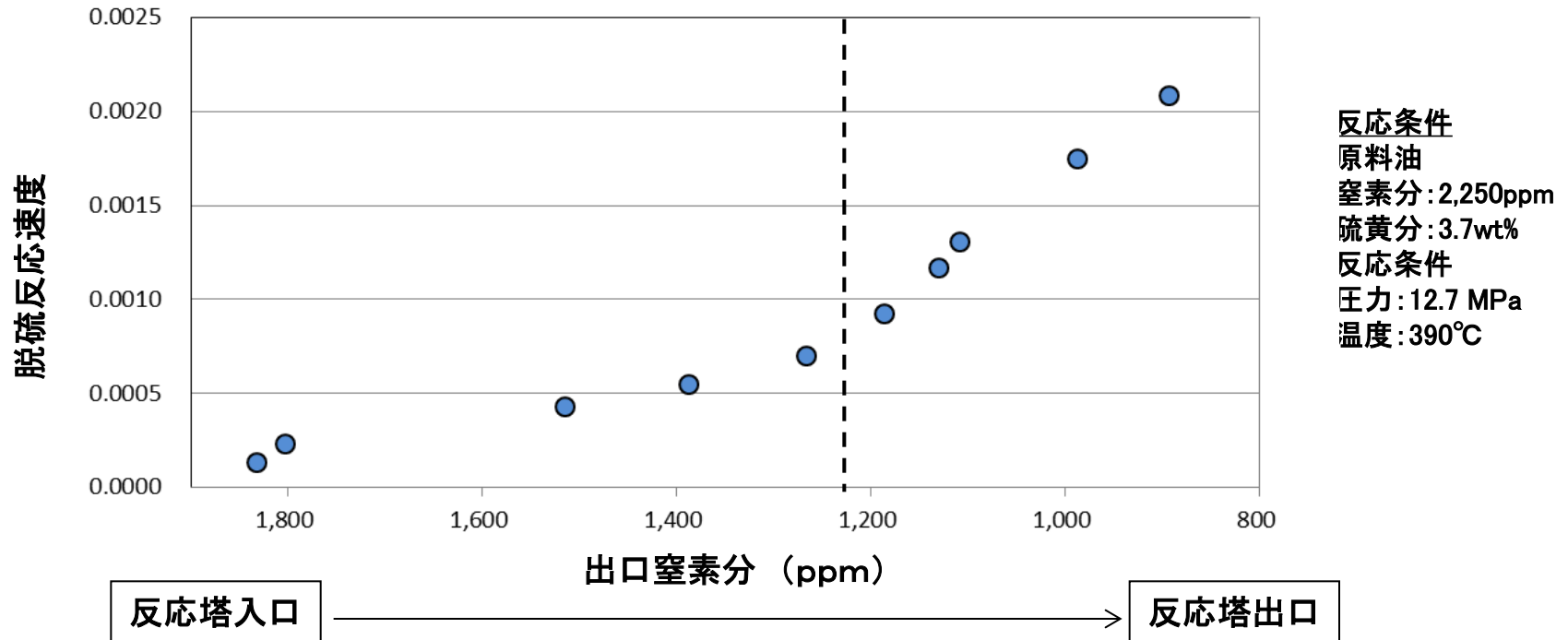


触媒充填量を徐々に変化した10本の反応管に一定量の原料を通油して、出口の硫黄分と窒素分の関係を調べた

図5-4 触媒充填パターンの変化

# 窒素化合物の被毒仮説検証

## 高速反応評価装置(HTE)を用いた実験概要（基盤研との共同検討結果）



結果：生成油窒素分があるレベル以下(1,200ppm)になると、脱硫反応速度が改善される傾向が見られた  
⇒S, Nタイプ別詳細解析等により、さらなる窒素被毒の影響を解析していく

図5－5 生成油窒素分と脱硫反応速度の関係

## 5-D. 事業化、波及効果(6/10)

### (2) 触媒劣化機構解明による難反応性原料の最適処理技術開発

#### 【技術開発の背景および内容】

- 劣重質原油等を起源とする難反応性原料の処理技術には未解明部分があり、反応機構も明確にされていない。その中で、常圧蒸留、減圧蒸留により得られる難反応性原料を直接・間接脱硫処理する際に分解生成する軽油留分あるいはこの留分を接触分解したものを軽油脱硫装置で処理すると触媒活性が急速に低下するため、脱硫処理が大幅に制限され、長期間連続運転可能な技術開発が必要とされている。
- そのために、長期間連続運転を可能するためには触媒の活性低下(劣化)機構を分子レベルで解明し、その知見を活用して最適な条件で重質原料油等を処理する技術開発を行う。

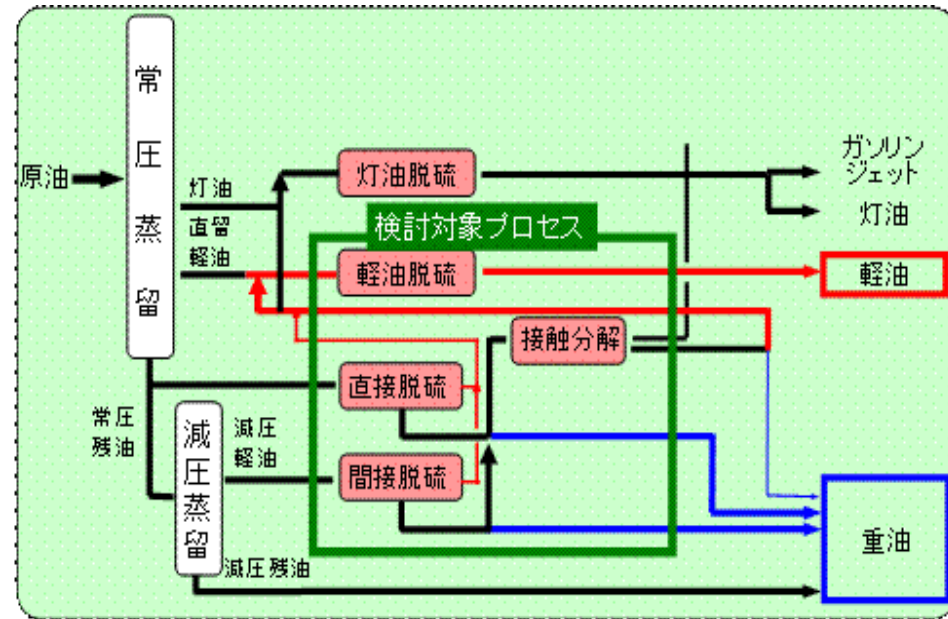


図5-6 開発技術のフロー

(図5-6)

## 5-D. 事業化、波及効果(7/10)

### (2) 触媒劣化機構解明による難反応性原料の最適処理技術開発

#### 【現在までに得られた成果】

##### ■ 異なる分解軽油を混合した原料油を用いた初期活性評価

初期活性評価において、昨年度実施した予備検討と同様の結果が得られるとともに、他の分解軽油においては、塩基性N分の増加に伴ってS8質量ppm採取温度が上昇する(活性が低下する)傾向があることが明らかになった(図5-7)

##### ■ 寿命評価と原料切り替えについて

高アロマ原料油が高塩基性N原料油に対して劣化速度が速いことが明らかになった。さらに、原料油切替え実験においては、高アロマ原料油通油における劣化速度は、反応初期から高アロマ原料油を通油した場合より、遅い傾向を確認した。(図5-8)

##### ■ 触媒活性低下物質(塩基性N分)を原料油に選択的に混合した反応実験

高アロマ原料油および高塩基性N原料油について寿命評価した触媒の断面を分析し、両触媒の断面における金属の分布状態は大差ないことがわかった。但し、劣因子推定の推定まではいたっていない。

##### ■ 触媒上コークの詳細な状態、構造を分析する手法(固体のNMRなど)のを確立

堆積コークは高塩基性N原料油処理触媒が高アロマ原料油処理触媒より乱れた構造であると推定した。これにより、固体のNMRなどの分析手法は立案した仮説を検証する手段として有効との感触を得た。

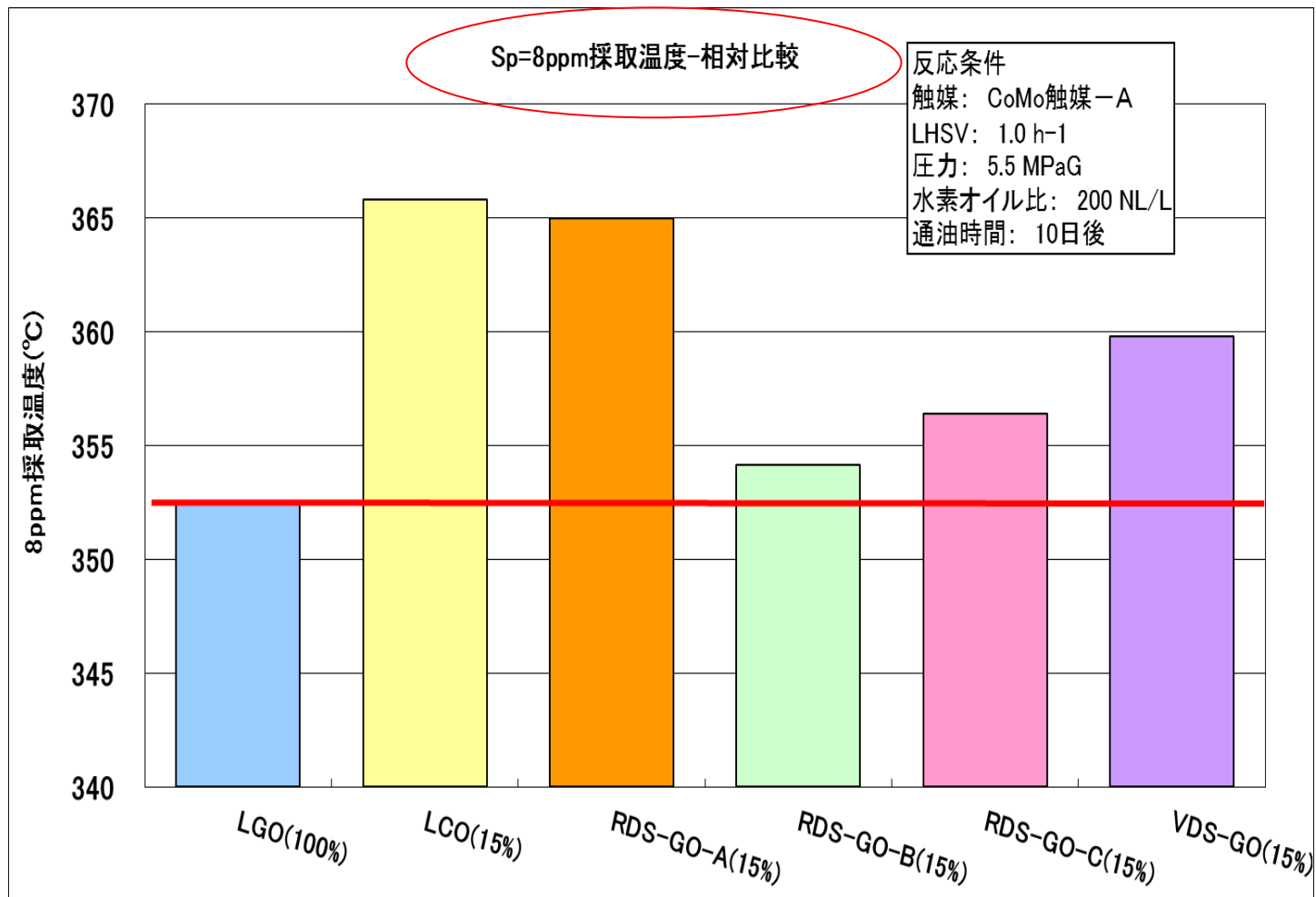


図5-7 初期活性評価



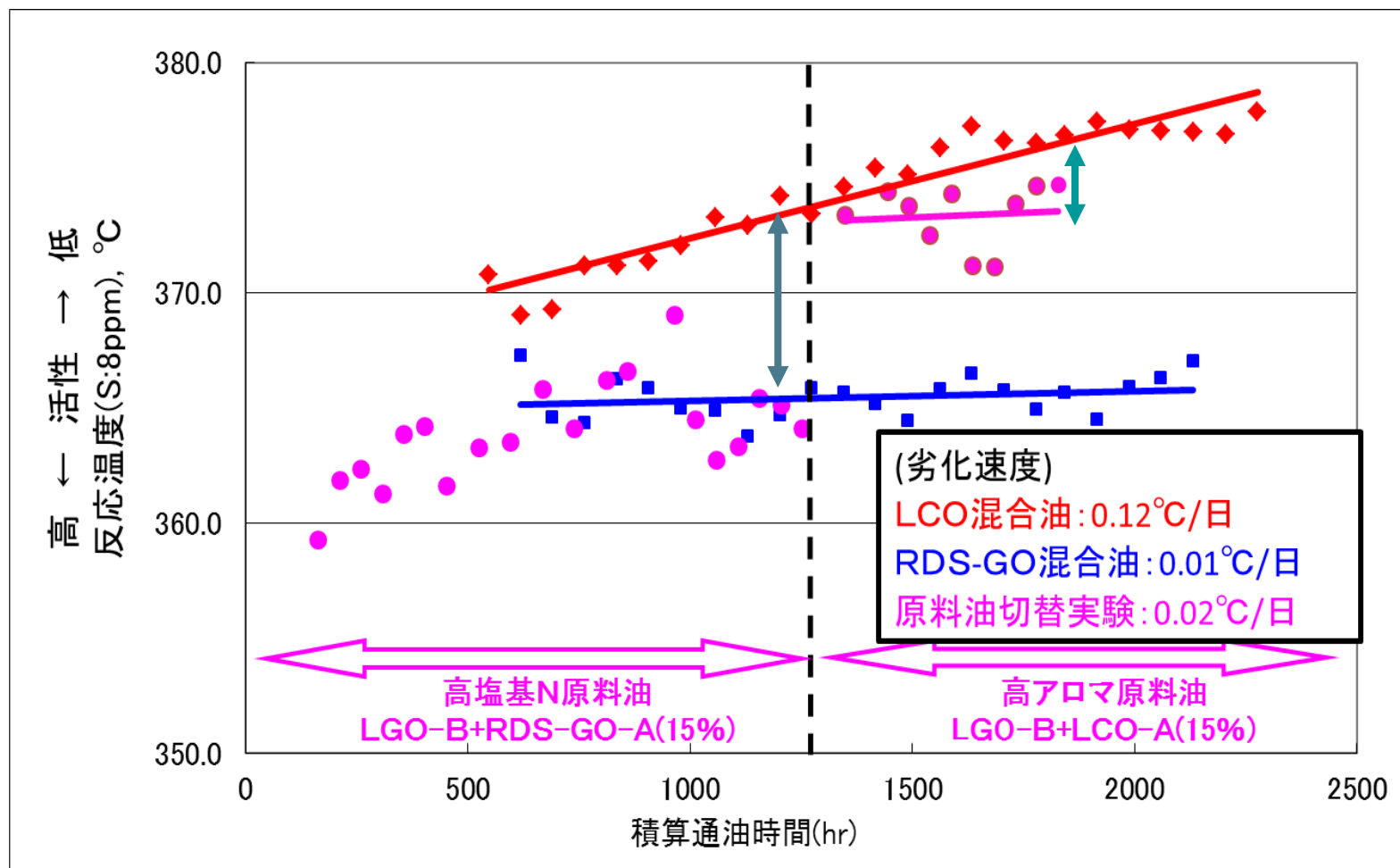


図5-8 寿命評価と原料切り替え

## 5-D. 事業化、波及効果(8/10)

### 【波及効果】

主要な石油精製プロセス、中でも重質油にかかわるプロセスは、高い技術ハードルと燃料油としての用途がほとんどであるという点から、混合物状態の一般性状に基づく技術体系で構築されてきた。多目的エネルギー変換拠点化も含めて、石油から燃料油だけでなく、水素・電気・熱などのエネルギー媒体、石油化学原料あるいは中間製品を超高効率に併産し、さらには希少価値ある化合物も分離するには、石油を構成する化合物にまで踏み込んだ革新的な技術体系が必要となる。

ペトロリオミクス技術は、一般的な重質油のみならず、非在来型、あるいは劣質な超重質油までも、分子レベルの組成構造解析と主要な反応の分子レベルでのシミュレーションを可能とする。本技術によって、石油精製プロセスのあり方を根底から変革することが期待され、製油所の多目的エネルギー変換拠点化も技術的な裏付けを持つことになる。

ペトロリオミクス技術は大規模な技術体系であり、基盤技術開発から新規要素技術開発、実証技術開発を経て広範に実用される。実証技術開発では、既存プロセスの革新的効率化を手始めとして、重質油等からの超高効率な白油回収、石油の素材としての新規活用などへと展開する構想を持っている。

以上の実現に向けて、現事業(平成23～27年度)を第一期とし、第三期実証事業(概ね、平成31～35年度)までを視野に入れた構想を練っている(図5-9、図5-10)。

## 5-D. 事業化、波及効果(8/10)

### 【波及効果】

また、本事業で期待される成果を活用した次世代型製油所の構想を石油学会を中心にWGを立ち上げ、調査及び討議を踏まえて検討し、以下の案を提起している。

平成25年度より、提起された新規要素技術については、個々の検討を開始し、実現性について評価を行う予定としている(図5-11)。

- (1) 構造を反映した分離技術
- (2) 分子構造に基づく分子反応モデリングを活用した選択的反応場／触媒の設計技術
- (3) 重質油分子組成を反映したプロセス設計／制御技術

並行して、これらの技術が完成した際に想定される「次世代型リファイナリプロセス」を描き出し、ケーススタディによるメリットの算出を実施する予定である(図5-12)。

1. ペトロリオミクスの基盤技術を確立
2. 重質油処理プロセスの性能を劇的に改善(例;直脱2年連続運転)
3. 原油を詳細分析し、製油所～石油化学のプロセスを真に最適操業化
4. 膜分離、溶剤抽出等を高度に組み合わせた超革新的製油所に変貌

劣質で安価な原油等から  
高付加価値品を圧倒的  
なコスト競争力で生産

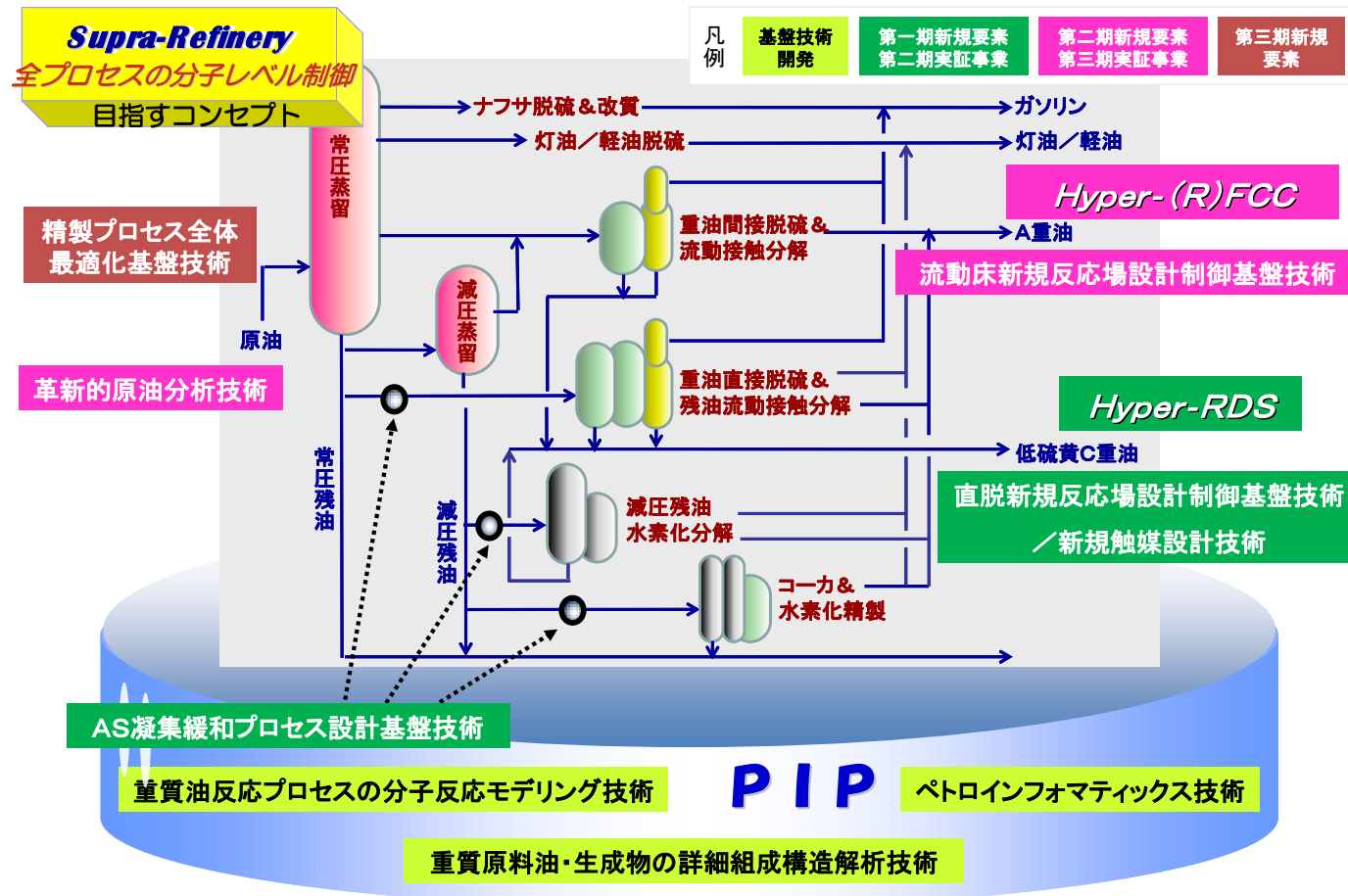


図5-9 ペトロリオミクス技術活用の長期ビジョン

基盤技術を固めてから大きな成果  
 まずは既存重質油処理プロセスの革新  
 将来は粗悪な原油(原料油)から高付加価値品を

中長期にわたる  
 継続的な開発が必要！！

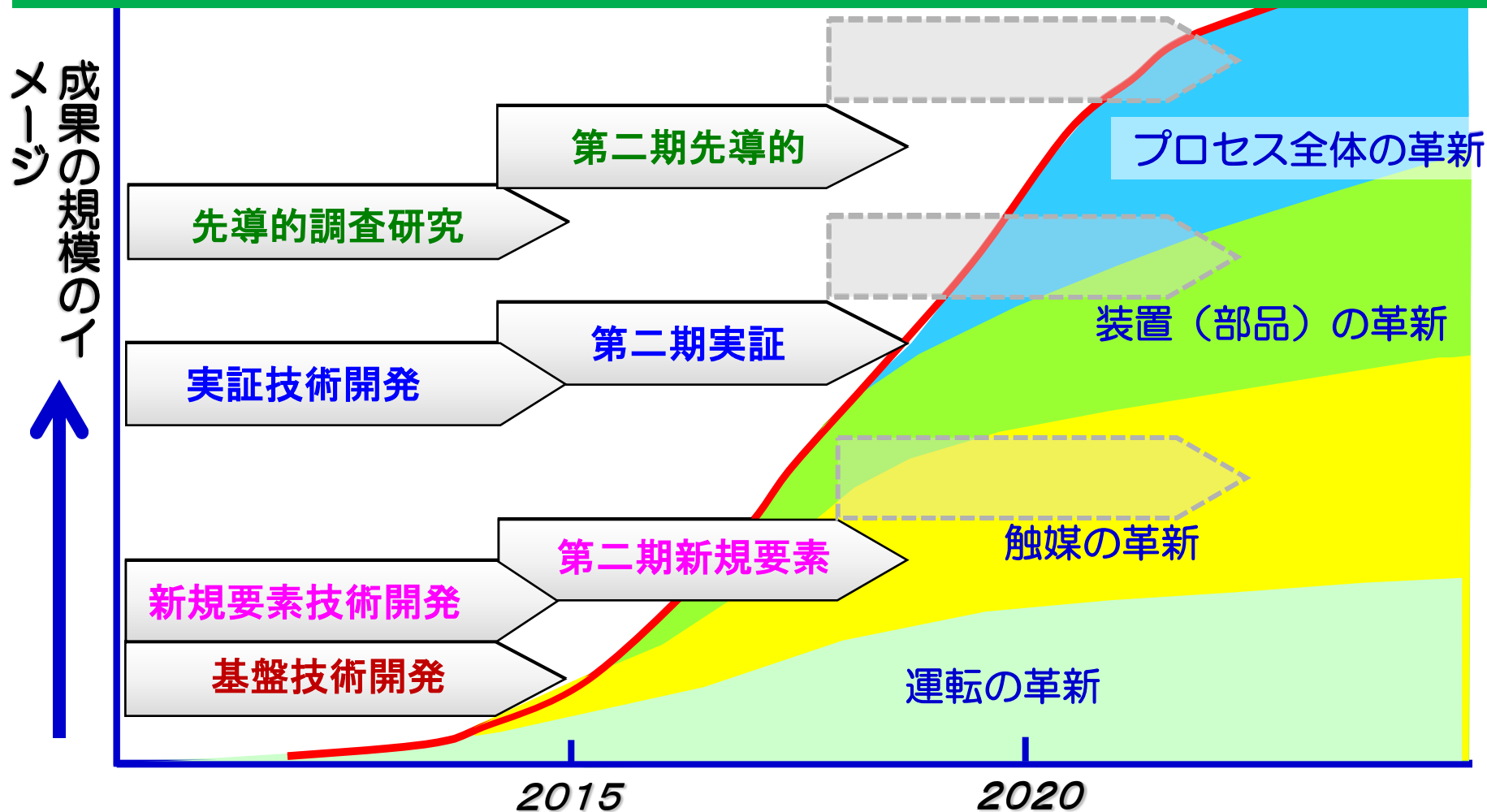


図5-10 競争力向上への貢献と技術開発のイメージ

## 5-D. 事業化、波及効果(9/10)

### (5) 基盤技術を実証技術開発に活用するための新規要素技術の開発

#### 【技術開発の背景および内容】

- ・ペトロリオミクス技術は、石油に含まれる成分を分子レベルで解明する事ができる。当該技術を活用する事で、これまでの石油精製プロセスとは異なるアプローチが可能となる。
- ・プロセス全体の構成を見直すと共に各プロセスで新たに開発すべき技術を抽出するため、①分離、②触媒、③プロセス技術の観点から整理をすると共に新規に開発すべき技術の具体化を行った。

(図5-11)

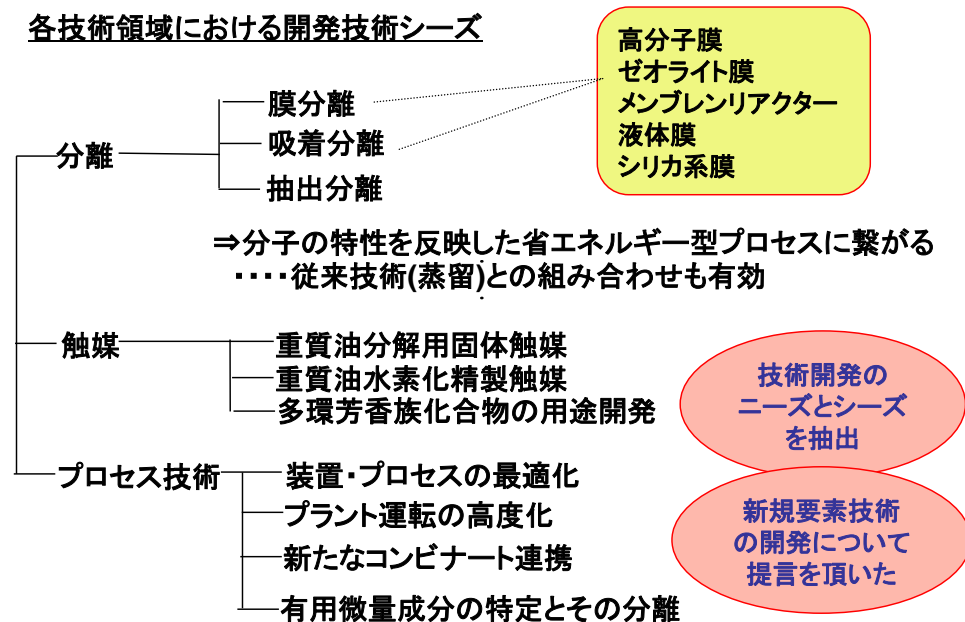


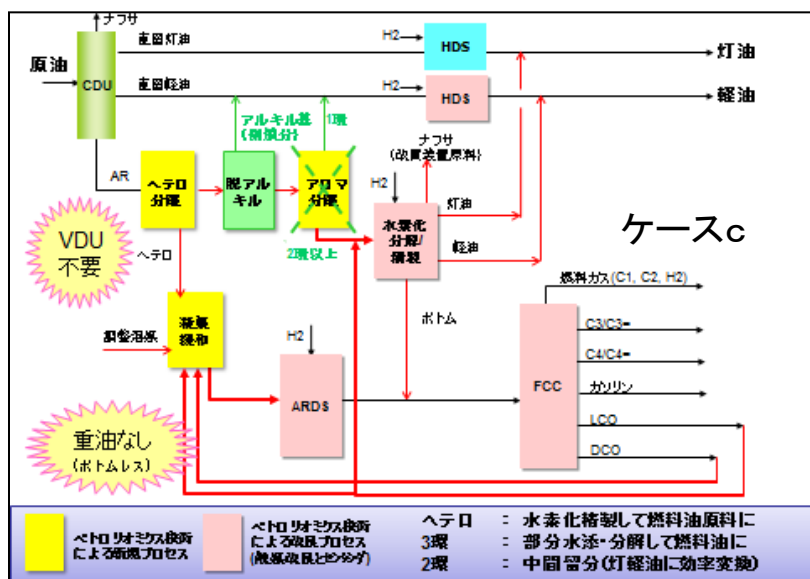
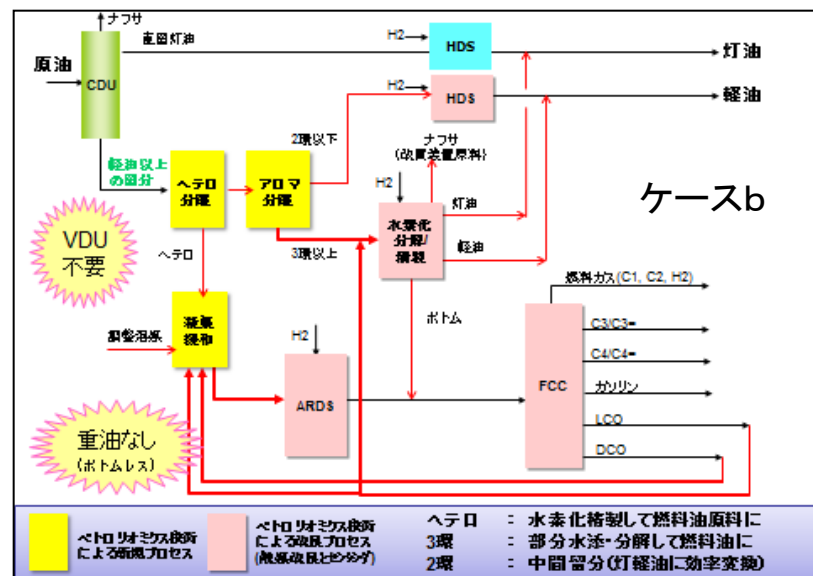
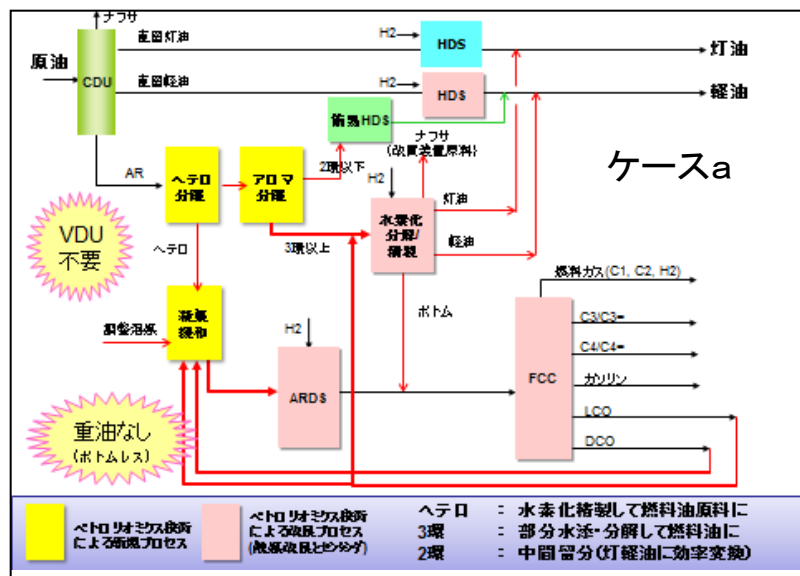
図5-11 開発技術シーズの構成

## 5-D. 事業化、波及効果(10/10)

### (5) 基盤技術を実証技術開発に活用するための新規要素技術の開発

#### 【現在までに得られた成果】

- **ペトロリオミクス技術を活用した次世代型石油精製プロセスフローの検討**  
ペトロリオミクス技術を活用する事により、既存の石油精製プロセスに比して、省エネ・得率向上に資する新規プロセスフローを検討すると共に、これら次世代型石油精製プロセスに求められる新規に開発すべき要素技術の抽出を行った。(図5-12)
- **開発すべき要素技術の実現可能性に関する調査**  
次世代型石油精製プロセスから抽出された新規に開発すべき要素技術について、ペトロリオミクス技術を活用しながら実験室レベルでの実現可能性に関する調査を開始した。



ケースa: アロマ分離後の2環以下の留分を直流軽油に混合し、よりマイルドな条件で脱硫して、HDSの後段で再混合する

ケースb: 軽油留分を含めてARに落とし込みCDUの加熱炉への負荷を低減する。ヘテロ分離装置の能力・負荷にも寄るが、CDUが省エネとなる

ケースc: ヘテロ分離の後に脱アルキル装置を配置して、芳香族を後段に流す事で、アロマ分離および水素化分解への性能要求が大きく軽減される。特に水素化分解装置で側鎖を切る必要がなくなる。アロマ分離装置そのものが不要になる。

以下の3テーマを技術開発アイテムとして抽出

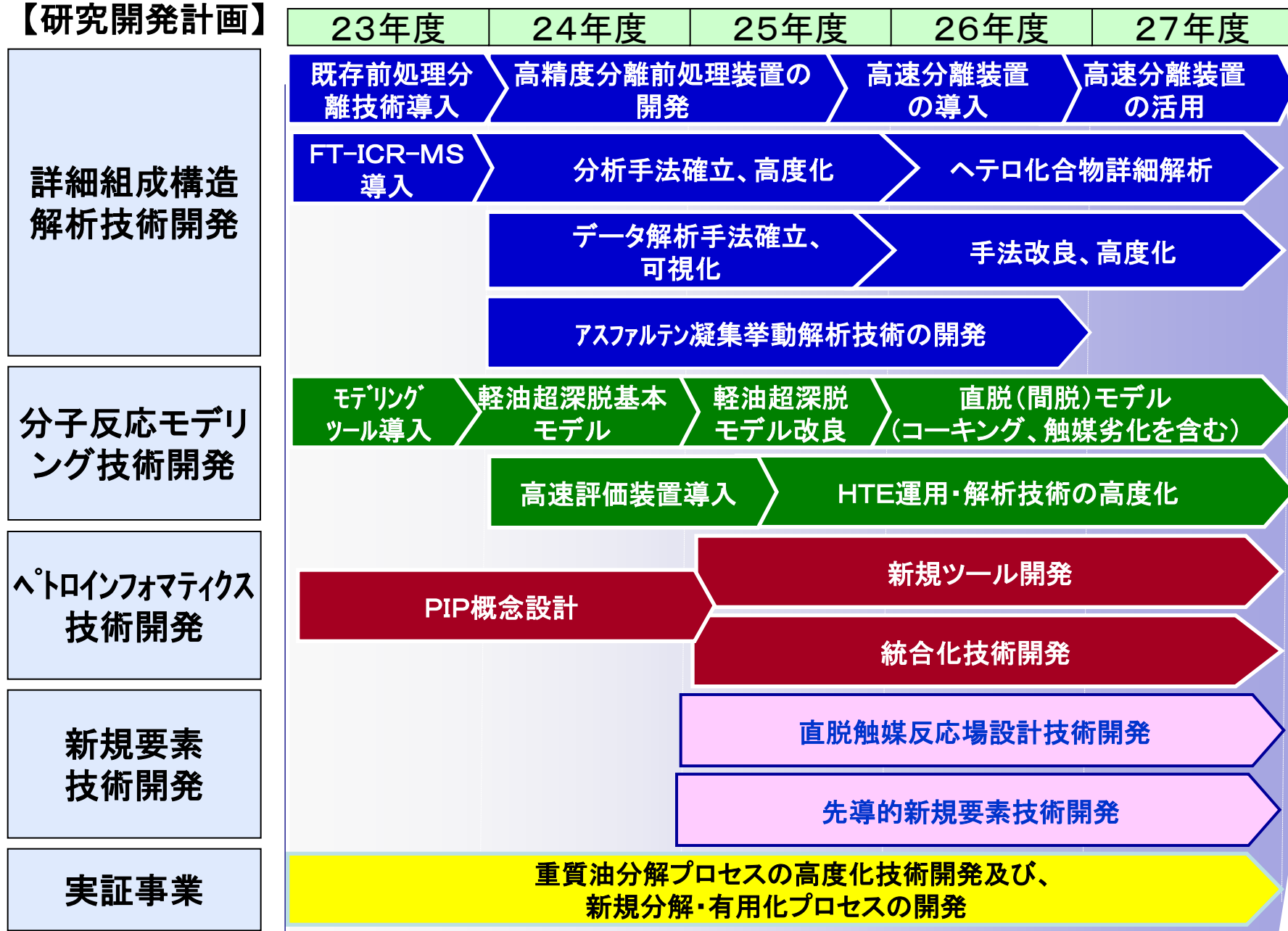
- ・ヘテロ、アロマ分離
- ・アロマの脱アルキル
- ・直接脱硫における選択的反応触媒の設計

図5-12 新規要素技術開発の実現後に想定されるフロー図のケーススタディ



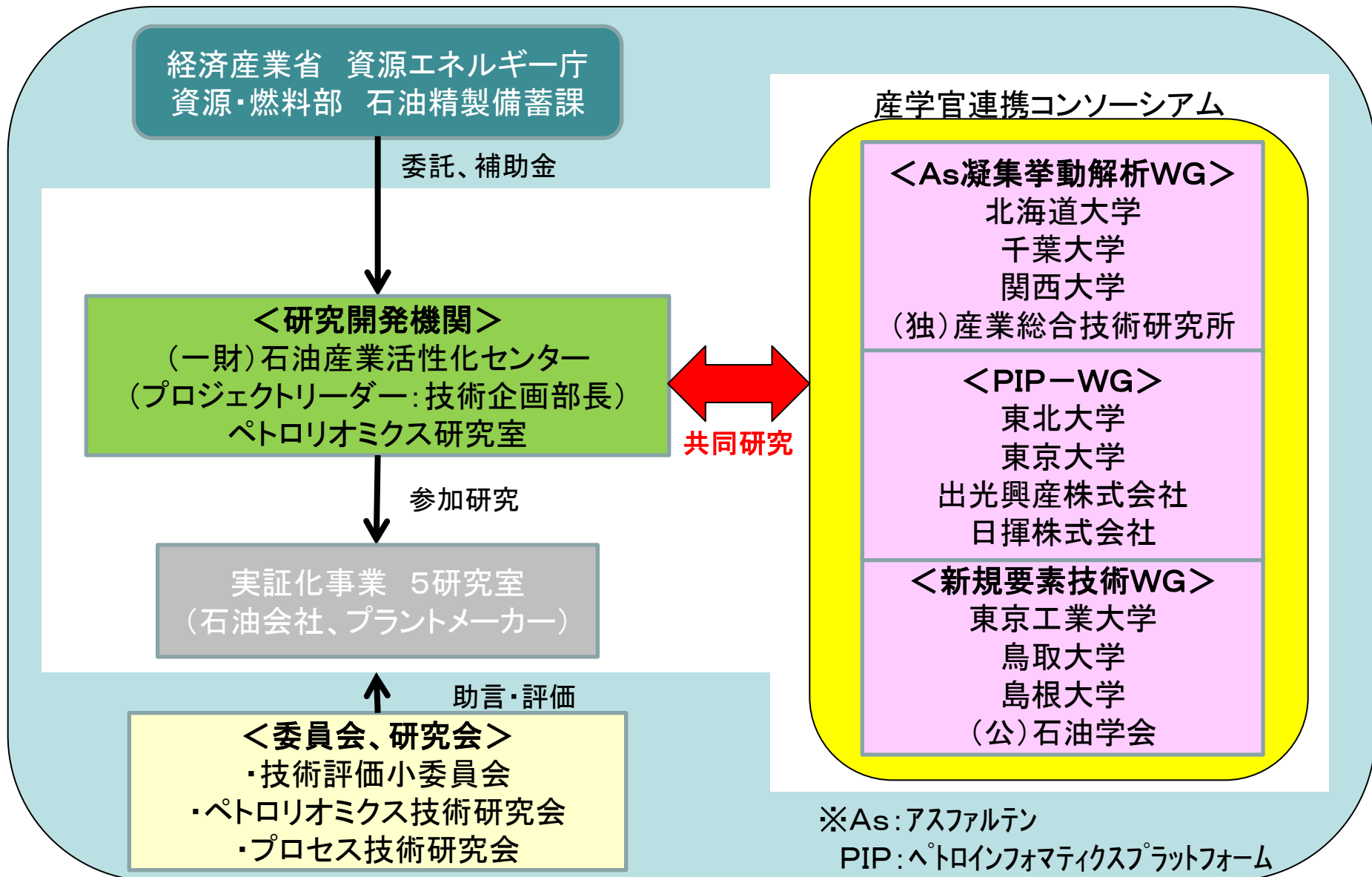
# 6-D. 研究開発マネジメント・体制等(1/5)

## 【研究開発計画】



# 6-D. 研究開発マネジメント・体制等(2/5)

## 【研究開発実施体制】



## 6-D. 研究開発マネジメント・体制等(3/5)

### 【資金配分】

(単位:百万円)

	平成23年度	平成24年度	平成25年度	合計
(1)重質油等高度対応処理 技術開発 (基盤技術)	467	684	680	1,831
(2) 重質油等高度対応処理 技術開発 (実証化技術)	745	718	870	2,333
合 計	1, 212	1, 402	1, 550	4, 164

平成25年度は当初予算を示す。

## 6-D. 研究開発マネジメント・体制等(4/5)

### 【費用対効果】

- ・本事業は、石油に含まれる成分を分子レベルで解析、評価するペトロリオミクス技術開発を主眼としており、当該技術の有効性を実証化事業にて検証する構成を取っている。
- ・足下での費用配分は、基盤技術開発に対して、実証化技術開発にやや多く振り分けているが、実証化技術においては実験室レベルのみならず、「高度前処理・水素化処理による重質油分解プロセス技術開発」においては、2製油所の実装置に改良を加え、実証研究を進めている事による。
- ・現時点では、実証化事業も検証の途上であり、事業費用に対しどの程度の効果をあげることができたのかを定量的に算出することは極めて難しいが、触媒寿命延長及び分解得率の向上など効果が期待できる成果も出つつある。
- ・当該事業の終了時において、基盤技術開発で掲げる目標を達成する事で、原油の価値評価や個々の製油所の運転管理指針への反映が可能となる事も併せると、国内の製油所の競争力強化のみならず、アジアや産油国との連携強化を図る際の技術支援の一アイテムとして活用する事により、我が国のステータス向上に繋げる事で多大な効果を生み出すものと考えられる。

## 6-D. 研究開発マネジメント・体制等(5/5)

### 【変化への対応】

平成23年度に本事業を開始して以来2年以上が経過した時点における、開始当初からの大きな環境変化は、以下の2点である。

- ・中期需要予測に基づく、石油製品需要の更なる低下
- ・シェールオイル革命による、原油供給構造の大幅な変化(参考資料参照)

これらの状況に対応するためには、

- 石油製品の需要予測に基づく、重質油の軽質・中間留分への転換促進  
(白油化やボトムレス化、石油のノーブルユースにつながる技術)
- 安価な超重質原油及び劣質原油の更なる高度処理技術の確立  
(軽質原油と重質原油をブレンドした新規原油への対応技術)

が必須となってくる。

特に、日本国内にシェールオイルが輸入された場合、大部分の国内の製油所は中～重質原油を処理する設備構成となっており、重質原油及び超重質原油とのブレンドによる新規原油をフィードする事が求められるが、本基盤技術の活用により、新規原油の運転管理指針を具体化するなどの取組みが短期で可能となる。

## 7-D. 事前評価の結果

### 【産業構造審議会 産業技術分科会 評価小委員会(第32回)の評価コメント 平成22年7月7日】

#### 〔基盤技術〕

- ・分子レベルでの検討となる場合、重質油のみならず有機物一般の液化に利用できるように思われる。逆に、重質油のみが対象である場合、アスファルトなども対象となるが、この場合水素製造も含めた評価が必要になるのではないか。
- ・燃料製品等回収後の残存成分減少率の目標値が明示されているが、在来製品精製基準単位当たりの改善率を用いた方が分かりやすい。
- ・従来の分離・分解技術に比べ、格段に分離・分解効率の高いプロセス実現は意義のある開発課題である。また、分子反応モデリング技術開発など基礎的研究開発を含むので、実用に向けた成果の活用を予め見通したロードマップを作成し、それに即したマネジメントが望まれる。さらに従来の方式に比べて、どの程度「格段に」分離・分解効率の高いプロセス実現が可能なのか、明確な目標の設定が望まれる。

#### 〔実証技術〕

- ・エネルギーセキュリティの観点からは、ソースの多様化から重要性の高い技術である。ただし諸外国の進展状況と熱源を何に依存するか(カナダではCANDU 炉を使う提案もあった)まで含めての議論がほしい。また、重質油だけにとどまらず石炭液化や褐炭／亜炭への応用可能性まで言及があると重要性をよりアピールできるのではないか。
- ・分子レベルでの構造解析技術が商用精製プロセスにおいてどのように有用なのかの記述が(単に指針という記述では)不鮮明である。
- ・分子レベルでの反応性制御により触媒を利用して重質油を高度分解する技術開発は、我が国の得意な分野でもあり大きな研究成果が期待できる。また、本事業は挑戦的であり、国で行う必要があると考えられるものの、必ず実用技術として利用されるようにロードマップを明確にして取り組むことが望ましい。

# 參考資料

## <参考資料:「北米を中心とするシェールガス、シェールオイルの最新動向とその影響」

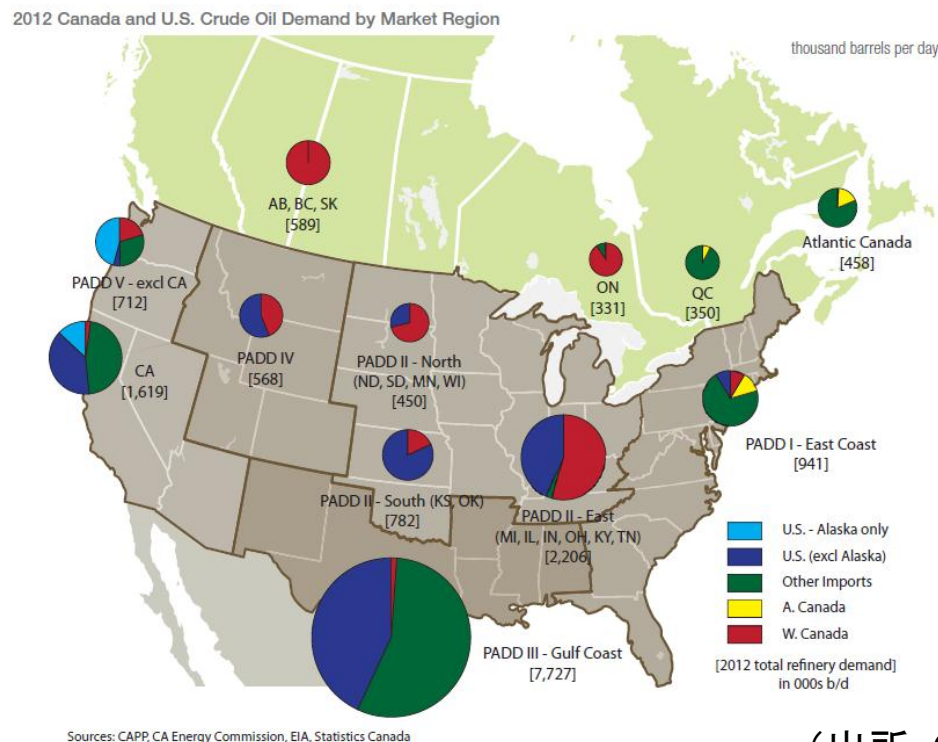
平成25年度JPEC技術開発・調査事業成果発表会報告(平成25年7月)>

### 3. 北米石油精製産業へのシェールの影響

#### 3. -1 シェールオイルの増産が北米の原油処理パターンに変革を迫っている

シェールオイル増産は、北米の原油フロー、需給バランス、価格決定力学に多大な影響を与えつつある。一つには、軽質低硫黄のシェールオイル増産が米国PADD 毎の原油需給のミスマッチを起こしていること。具体的にはPADD II (中西部)、III (メキシコ湾岸)、IV (ロッキー山脈)は軽質原油が過剰供給となり、製油所の原油フィード等を更に調整する必要があること。これには時間を要しそうである。また、PADD I (東海岸)は、バッケンシェールオイルの受け入れインフラ整備が進みつつあり、今後国内の軽質低硫黄原油の価格を決定する重要な市場となる可能性が高い。

#### <北米の地域別原油需要>



(出所:CAPP、EIA、他)



### 3. -2 製油所の原油ニーズと入手可能原油のミスマッチをブレンディングで解決できるか？

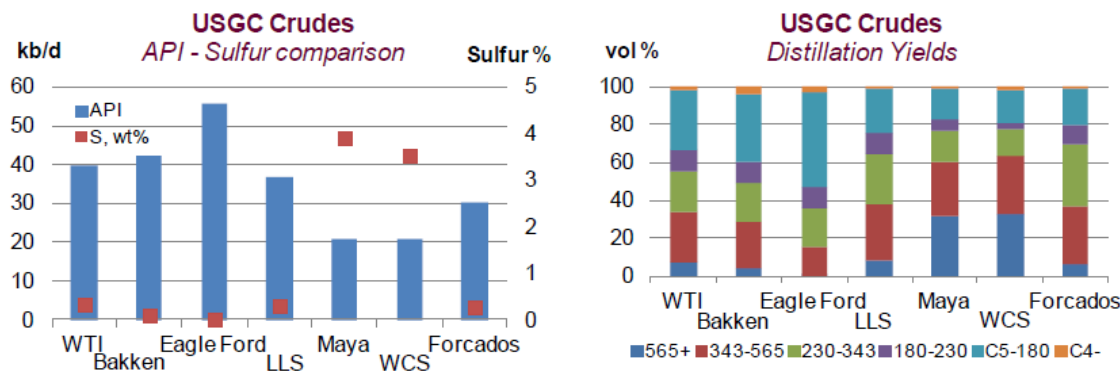
地域毎、企業毎、製油所毎に事情が異なるため、シェールオイルのような軽質低硫黄原油の大量流入への対応は、必ずしも一律ではない。対応の代表的なパターンとしては以下がある。

- 1) これまで輸入してきた軽質原油をシェールオイルと入れ替える。
- 2) 既存の設備を改良、又は軽質原油処理のため追加の設備投資をする。
- 3) 軽質シェールオイルと重質原油を混合して当該製油所処理に適したブレンド原油を作る。

1) は、高価なブレントリンクのアフリカ原油輸入に替えて、国内の安価なバッケンシェールオイル受け入れのインフラ整備を進めるPADD I が該当する。

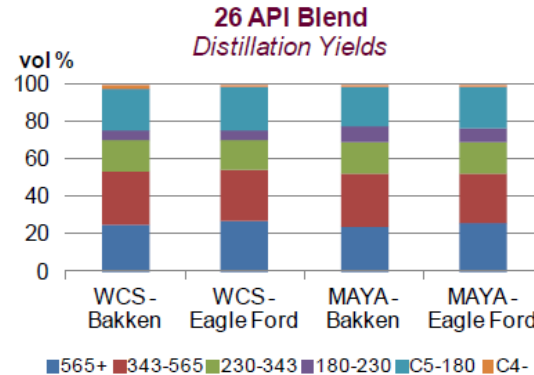
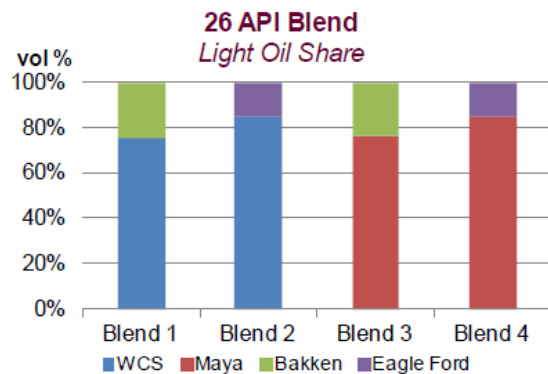
2) は、バッケンシェールオイル処理のための小規模製油所、Dakota Prairie Ref. (投資額3 億ドル) やTrenton Diesel Ref. (投資額2 億ドル) 建設計画があるPADD II、イーグルフォードからのシェールオイルやコンデンセート进行处理するためバレロやシェブロン・フィリップス・ケミカル等が計画する軽質原油、コンデンセートの処理能力増強プロジェクトがあるPADD III が該当する。

3) はバッケンやイーグルフォードのシェールオイルとWCS (Western Canadian Select: カナダ産の重質原油) やマヤ (メキシコ産の重質原油) 等の混合で、例えばANS (Alaskan North Slope: アラスカの中質原油) 並みの中質原油を作ること検討する試み。ただ、当然ながら下図が示すように、シェールオイルや他の軽質原油とWCS、マヤ等の重質原油では、API、硫黄、蒸留得率が全く異なることが分かる。



(出所: IEA, 2013 MTOMR)

実際にシェールオイルと重質の原油をブレンドして作った中質原油は、同程度のAPIの原油と比べて、C5より軽い成分や重油等重い成分の得率が高くなる傾向がある。すなわち、ディーゼルやジェットといった中間留分の得率が低くなる傾向があり、製油所のマージン確保が難しくなるといった問題も指摘されている。これは、元々輸入軽質原油と比べてシェールオイルの性状は中間留分が少ないことに起因すると考えられる。



(出所: IEA、2013 MTOMR)

米国では軽質よりも重質原油処理用に設計されている製油所が多く、本来であれば必要以上に供給されるシェールオイル等軽質油を輸出し、製油所が必要とする重質油を輸入等で調達すればよい筈だが(シーミンスキーEIA 長官、オダムShell 社長他、米国の原油輸出を促す要人の発言は少なくない)、米国は、原油輸出については法制度(“Energy Policy and Conservation Act 1975”)により原則禁止されている。例外は大統領が国益に基づき特別に輸出を承認する場合だが、実際は商務省がカナダ東岸向け等の一部原油輸出を承認している。

しかし、現状では殆どの場合原油輸出は難しいため、北米の原油供給システムとロジスティクスは、新たな供給に対応するため変貌する必要がある。具体的には、パイプライン、鉄道等による国内の輸送能力を増強する必要がある。

～以下略～