

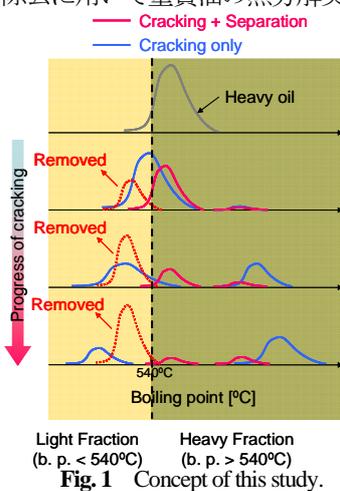
K105

超臨界流体を利用した重質油の高効率改質プロセスの検討

(京大工)○(正) 蘆田隆一・(学) 阪上明弘・(学) 前川淳・(正) 三浦孝一*

1. 緒言

現在、化石資源の枯渇の問題やエネルギーセキュリティの観点から、原油の減圧蒸留残渣や天然ピチューメンなどの重質油の高効率な改質プロセスの開発が望まれている¹⁾。我々は、重質油の高効率な改質法として、分解反応と分解生成物の分離を効率的に組み合わせることが重要であると考えた。すなわち、蒸留可能成分はそのまま回収し、蒸留できない成分(減圧蒸留残渣)の分解を、生成する軽質成分を連続的に取り除きながら進行させることで、減圧蒸留残渣の過度の重質化と軽質化を抑制し、目的の軽質成分(蒸留可能成分)を多く得ることができると考えた(Fig. 1)。前報²⁾では、流通窒素を軽質成分の除去に用いて重質油の熱分解実験を行い、回分反応器を用いた場合と比較して、コーク、ガスの生成を大幅に抑制し蒸留可能成分を多く回収できることを示した。本研究では、超臨界流体の溶媒効果を軽質成分の除去に利用しつつ超臨界流体中での重質油の分解を行い、より効率的な改質が可能かを検討した。



2. 実験

2.1 分解実験

試料としてカナダ産オイルサンドピチューメンの減圧蒸留残渣(VR; C%: 82.8 wt%, H%: 9.8 wt%, N%: 0.9 wt%, S%: 5.4 wt%, O%: 1.1 wt%)を用いた。

各分解実験の諸条件を Table 1 に示す。試料約 1.5 g を投入した SUS316 製の反応器を水平にして、Table 1 に示す初期温度に保たれた流動砂浴に入れ、反応器内に溶媒(純水あるいは n-pentane)を 0.5 ml-STP/min で流通させた。背圧弁で系内の圧力を所定圧力に保ち、流動砂浴の温度を 3 K/min で最終温度まで昇温した後、同温度で 120 分保持した。実験終了後反応器に残る成分を Residue、溶媒に同伴され反応器外に流出する成分を Oil として回収した。Gas 成分は反応器出口にてガスバッグで回収した。比較のため示す窒素ガス流通下での熱分解実験では、窒素を 50 ml-STP/min 流通させながら試料 3.5 g を熱分解した。

Table 1 Experimental conditions

Solvent	Water				n-pentane	(N ₂)
Initial temp. [°C]	200				450	450
Final temp. [°C]	400	420	450	450	450	420
Pressure [MPaG]	25	25	25	10	25	5
Abbreviation	(400, 25)	(420, 25)	(450, 25)	(450, 10)	*(450, 25)	p(450, 5)

2.2 生成物の分析

VR、Oil、Residue の沸点分布を、TGA を用いて簡便に評価した。7 種の n-アルカンの沸点と、TGA (5 K/min で昇温)においてそれらの重量の半分が減少する温度との間に直線関係が成立することを見出し、その直線関係を利用して、各

試料の TG 曲線を沸点分布に変換した。その結果について、沸点 540°C 以下の成分(蒸留可能成分)を Light Fraction、沸点 540°C 以上の成分(減圧蒸留残渣相当成分)を Heavy Fraction と呼び分解実験における分解率を次式で定義した。

$$\text{分解率} [\%] = \left(1 - \frac{\text{生成物中の Heavy Fraction 重量}}{\text{試料中の Heavy Fraction 重量}}\right) \times 100\%$$

3. 結果と考察

分解実験における各生成物の収率を Fig. 2 に示す。図上には、それぞれの実験における分解率を併せて示す。いずれの実験においても、Residue 収率が 2 割強と条件によって大差はなかったが、Oil の沸点分布が条件によって大きく異なり、分解率も大きく異なった。水を溶媒とした場合には、分解率が最低で 30.4%、最大で 63.5% に達した。溶媒を n-pentane とした場合には、比較的高い分解率 66.3% が得られた。これらの分解率は、VR の原料ピチューメンを回分反応器を用いて、420°C で 120 分間分解した時の分解率 34.1% と比較して著しく大きく、分解で生成する目的軽質成分を連続的に超臨界流体で除きながら分解を進める本法の有効性が示された。Fig. 3 に、得られた Oil 中の Light Fraction の沸点分布の一例を、VR のものと比較して示す。図は原料 VR 基準で示されており、VR には存在しなかった沸点 100°C から 500°C に分布する成分を多く回収できたことがわかる。

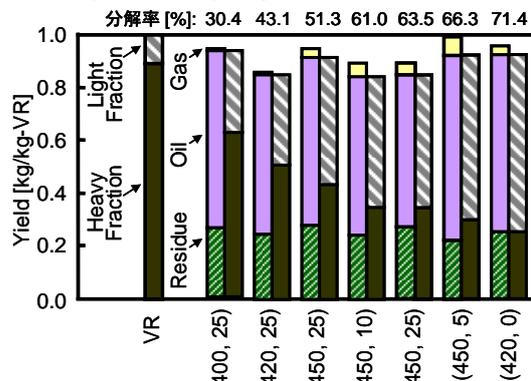


Fig. 2 Product yields for each experiment.

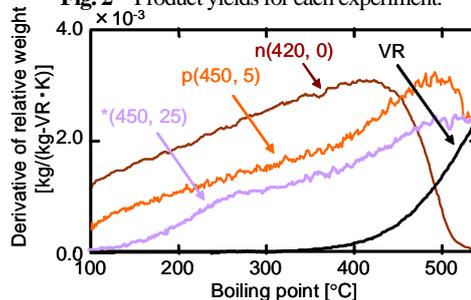


Fig. 3 Boiling point distributions of Light Fractions of Oils recovered.

【謝辞】本研究は、経済産業省「革新的次世代石油精製等技術開発事業」の一環として、(財)石油産業活性化センターの委託を受け実施された。ここに記し謝意を表す。

【参考文献】1) Arai, K., Adschiri, T., Watanabe M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39** (12), 4697-4701 (2000)

2) 三浦ら, 化学工学会第 41 回秋季大会, V302 (2009)

*Tel.: 075-383-2663; fax: 075-383-2653.

E-mail address: miura@cheme.kyoto-u.ac.jp