

## P126

## ピチュメン熱分解に及ぼす水の添加効果の速度論的解析

(東北大環)○(学)加藤 慎之助・(東北大) 大里 享平・(東北大環) (正)相田 卓・  
(東北大工) (正)渡邊 賢\*・(東北大環) (正)Smith Richard

【緒言】非在来型重質原油であるピチュメンを高効率に改質する溶媒として高温高压水の利用が注目されている。水を用いた新規重質油改質プロセスの開発には、コーク生成量、反応速度といった反応挙動の詳細な知見の集積が不可欠である。これまで当研究室では、723 KでAr中もしくは水中にて熱分解を行い、高水密度ほど初期のコーク生成が促進されるが、最終的なコークの総重量が減少することを見出した。この時、相分離を考慮した速度論モデルを適用することで高温高压水中での反応性の変化は相平衡が強く関与する可能性が示唆された<sup>1)</sup>。

ここで、考察の妥当性の評価および最適条件探索のため、反応機構の解明が必須であり、より広い反応条件の検討が不可欠である。そこで本研究では、Ar中および水中で673~723 Kにてピチュメンを熱分解させ、アスファルテン消失およびコーク生成の反応速度に及ぼす反応温度および高温高压水の影響を考察した。

【実験】試料としてカナダ産ピチュメンを用い、実験はSUS316 製回分式反応器(内容積6 cc)で行った。Ar中熱分解では試料0.6 g、水中熱分解では試料と超純水共に0.9 g(水密度150 kg/m<sup>3</sup>)を仕込み、Arで空気をパージした後、温度を673~723 Kに保った溶融塩槽でそれぞれ所定時間反応させた。ここで、水中熱分解実験では、SUS304 製攪拌球(直径φ3.17)を5個投入し、反応器を横向きにしながら振蕩させた。反応後、生成物を*n*-ヘキサン可溶分(マルテン)、*n*-ヘキサン不溶・トルエン可溶分(アスファルテン)、トルエン不溶分(コーク)に分別・回収した。溶剤を除去した後、重量を測定し、仕込み重量で除することでアスファルテンおよびコーク収率を算出した。尚、未反応試料はマルテンとアスファルテンが約82:18であった。

【結果と考察】1. Ar中熱分解 図1にAr中熱分解時の各温度におけるアスファルテンおよびコーク収率の経時変化を示す。図1より673 Kではアスファルテンの反応速度が小さく、コークはほとんど生成しなかった。703 Kではアスファルテンの消失と共に徐々にコークが生成し、反応時間60 minでは初期のアスファルテン量の約5割のコークが生成した。ここで、Rahmaniら<sup>2)</sup>は、減圧残渣から分離したアスファルテンを種々の割合でマルテンと混合し703 Kで熱分解させた実験を行い、コーク生成量は初期のアスファルテン量の約5割になるとした。これより本研究結果の妥当性が示された。723 Kでは反応初期からアスファルテン消失とコーク

生成が顕著に起こり、初期のアスファルテン量を超えるコーク生成が確認された。従って723 Kではマルテンの重質化に伴うコーク生成量の増加が示唆され、さらに反応時間が経過することによってコーク生成量が増加し続けることが予想される。

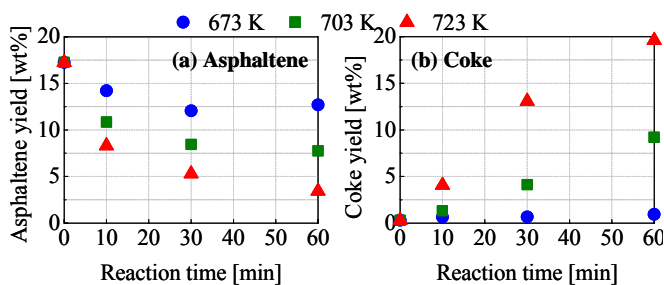


図1 Ar中熱分解時の各温度における

(a)アスファルテン、(b)コーク収率の経時変化

2. 水中熱分解 図2に水中熱分解時の各温度におけるアスファルテンおよびコーク収率の経時変化を示す。水を添加した場合もAr中と同様アスファルテンおよびコーク収率は反応温度増加に伴い、それぞれの反応速度は増加した。図1および2を比較した場合、水の添加によっていずれの反応温度においても初期にコーク生成が促進された。一方、最終的なコーク総重量は673, 703 Kでは気相熱分解よりも高いものの、723 Kでは減少した。

今後は、より詳細に検討するために、速度論モデルによる考察や、生成油の性状分析を行う必要があると考える。

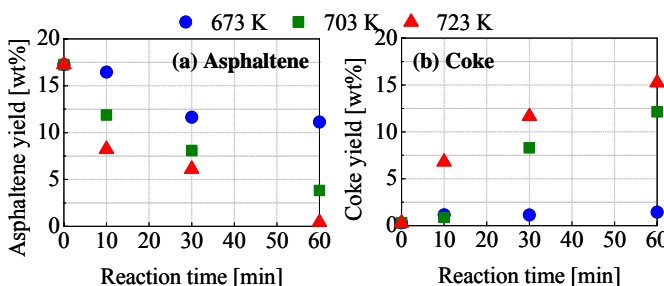


図2 水中熱分解時の各温度における

(a)アスファルテン、(b)コーク収率の経時変化

【謝辞】本研究は(財)石油産業活性化センターが実施している技術開発事業の一環として行われた。ここに記して謝意を表す。

【参考文献】1) 加藤ら, 第18回日本エネルギー学会大会, 札幌(2009), 2) S. Rahmani et al., *Energy & Fuels*, **16**, 148 (2002)

\*E-mail: meijin@scf.che.tohoku.ac.jp