

H02

超臨界流体を用いた重質油の高効率改質

(京大工)○(学)前川 淳・(学)阪上 明弘・(正)蘆田 隆一・(正)三浦 孝一

1 緒言 現在、石油資源の枯渇やエネルギーセキュリティの観点から、原油の減圧残渣や天然ビチュ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。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高効率に組み合わせることが重要であると考えた。すなわち、分解で生成した蒸留可能成分を取り除きながら分解を進行させることで、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)を多く得ることが出来ると考えた(Fig. 1)。既報の研究¹⁾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。

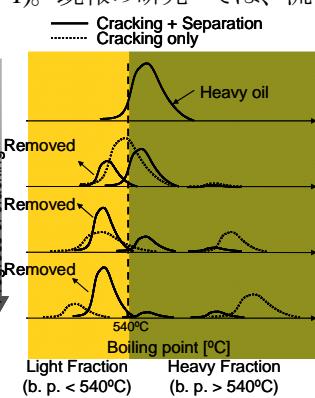


Fig. 1 Concept of this study.

2 実験 試料としてカナダ産オイルサンドビチュメンの減圧蒸留残渣(VR)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 製の反応管を水平にして、所定温度まで昇温した流動砂浴にいれ、反応器に溶媒(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、所定温度で 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。比較のため常圧で窒素を 50 ml-STP/min 流通させながら温度を室温から 3 K/min で所定温度まで昇温し、120 分間保持して試料約 3.5 g を熱分解する実験も実施した。また、比較のため行う回分反応器での実験では、試料約 2.0 g を投入した SUS316 製の反応管を常圧の窒素で置換した後密閉し、所定温度まで昇温した流動砂浴にいれて 120 分保持した。

Table 1 Experimental conditions

Reactor	Batch (N ₂)	Batch (N ₂)	Flow Water	Flow Water	Flow Pentane	Flow Pentane	Flow (N ₂)
Solvent							
Temperature [°C]	420	450	420	450	420	450	420
Pressure [MPaG]	0 - 4.3	0 - 7.3	25	25	5	5	0

Abbreviation: b(420), b(450), w(420, 25), w(450, 25), p(420, 5), p(450, 5), n(420, 0)

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が半減する温度との間に成立する直線関係を利用して、VR、Oil、Residue の TG 曲線を沸点分布に変換した。その結果から、沸点 540°C 以下の成分(蒸留可能成分、Light Fraction)と、沸点 540°C 以

上の成分(減圧蒸留残渣相当成分、Heavy Fraction)の量を算出し、分解実験における分解率を次式で定義した。

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

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。分解温度 450°C の実験を比較すると、水を溶媒にした場合には、分解率は 63.5%、溶媒を Pentane とした場合には、分解率 66.3% が得られた。これらの分解率は、回分反応器を用いた場合の分解率 22.5% 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。

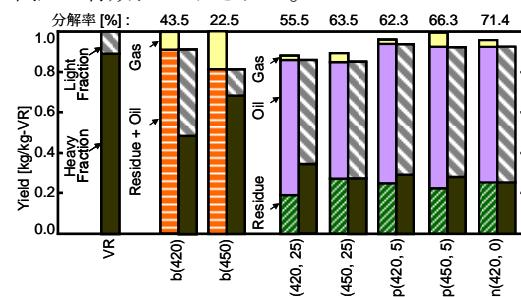


Fig. 2 Products yields for each experiment.

Fig. 3 に得られた生成物中の Light Fraction の沸点分布の例を示す。沸点分布は用いる溶媒種や温度・圧力条件によって大きく異なることがわかる。

また、各生成物の元素分析の結果、溶媒流通実験で得られる Oil の酸素含有率は、窒素流通、Pentane 流通、水流通の順に大きいことがわかった。これらは原料 VR と Residue、Gas の元素組成と収率を用いて差分により求めた Oil の酸素含有率よりも大きかった。このことは Oil が実験後に空気酸化された可能性を示唆しているが、溶媒が水の場合、計算値との差は比較的小さく、超臨界水には、生成する Oil を安定化する効果があると考えられる。

【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る。

【参考文献】

- 1) 三浦ら、化学工学会第 41 回秋季大会、V302 (2009)
E-mail address: miura@cheme.kyoto-u.ac.jp

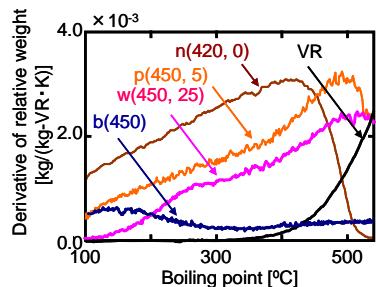


Fig. 3 Boiling point distributions. 溶媒流通実験で得られる Oil の酸素含有率は、窒素流通、Pentane 流通、水流通の順に大きいことがわかった。これらは原料 VR と Residue、Gas の元素組成と収率を用いて差分により求めた Oil の酸素含有率よりも大きかった。このことは Oil が実験後に空気酸化された可能性を示唆しているが、溶媒が水の場合、計算値との差は比較的小さく、超臨界水には、生成する Oil を安定化する効果があると考えられる。