

## 超臨界技術を用いた超重質油改質技術の開発

I C E T T - 大高研究室 ( 中部電力株 )

主任研究者 長屋 重夫

研究員 佐藤 悦男

研究員 高瀬 清明

研究員 武藤 健司

研究員 林 道也

研究員 古村 清司

研究員 田中 俊英

研究員 森 祥紀

研究員 渡邊 彰三

開発期間 2 0 0 2 ~ 2 0 0 4 年度

### 要約

超重質油資源は性状が劣悪であることから、膨大な埋蔵量を有しているにも係らず、その大半が未利用である。超重質油の品質を高め有効活用可能とすることは、石油資源の長期的な安定供給に繋がる。それを実現する一つの技術として、超臨界水による改質が考えられる。すなわち、超臨界水が持つ優れた反応性を超重質油の分解へ適用することにより、高粘度・高硫黄分といった性状を改善することができれば、資源利用に際しての環境負荷低減が可能となる。

本研究の最終目標は、超重質油資源の改質を、超臨界水を用いた連続処理プロセスにて実現することである。3年計画の1年目として平成14年度は、超臨界水中における超重質油の改質(低粘度化および脱硫黄)条件把握を行うとともに、改質プロセスについて検討を実施し、以下の成果を得た。

#### ( 1 ) 超重質油の低粘度化

既存設備で使用可能な粘度( 2 8 0 cSt @ 5 0 ) にまで低減させることが可能な条件を把握した。

#### ( 2 ) 超重質油からの脱硫

超臨界水の密度が脱硫効率に大きく寄与することを見出し、7 0 % 以上の効率で脱硫可能な条件を把握し、硫黄含有率では A 重油クラスにまでの改質を可能とした。

#### ( 3 ) 超重質油改質器概念フロー構築

基礎試験データをもとに改質器の概念設計を行い、投入熱量に対して 1 . 6 倍量の資源回収が見込めるフローを構築した。

### 1 . 技術開発の目標

水は温度で 374 、圧力で 22MPa 以上になると超臨界水と呼ばれる流体となり( 図 1 ) 液体の溶媒効果と気体の拡散効果を併せ持った、極めて反応活性の高い流体となる。この

流体中では共有結合の分解により、超重質油分子の低分子量化および含有硫黄分の分離が可能となり、ハンドリングが良好かつ燃焼利用に伴う硫黄酸化物の大気拡散の少ない資源へと改質できると考えられる。加えてこのプロセスでは反応溶媒として水のみを利用していることから、プロセス自体も環境負荷の少ないものと言える。

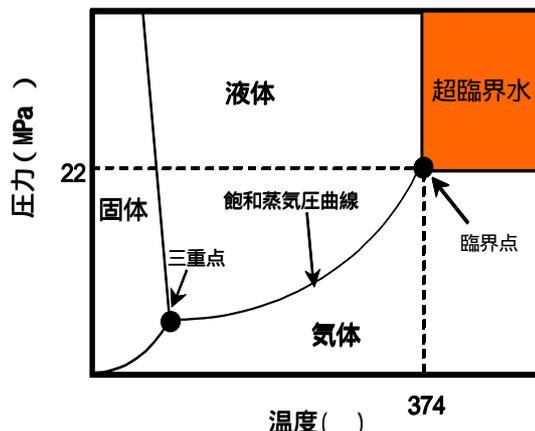


図1 水の状態図

この超臨界水を利用した超重質油連続改質プロセスを平成16年度に実現するために、次の項目について技術面でのブレイクスルーを図る必要がある。

(イ) 既存燃料レベルへの改質

(ロ) 反応系への試料連続導入・排出方法確立

平成14年度は(イ)に注力し、下記項目を目標として技術的課題解決を行った。

(1) 超臨界水による超重質油の低粘度化

既存設備で取扱いが可能なレベル(重油レベル)にまで低粘度化できる条件を把握する。

(2) 超臨界水による超重質油からの脱硫

既存の燃料(重油レベル)クラスにまで硫黄分を低減できる条件を把握する。

(3) 超重質油改質器概念フロー構築

基礎試験データをもとに改質器の概念設計を行い、投入熱量以上の資源回収が見込める改質フローを構築する。

## 2. 平成14年度実施内容及び結果

(1) 試験方法

本研究では、超重質油の中でも特にハンドリングが困難な石油アスファルトを対象試料とし試験に給した(表1および図2)。超臨界水中での改質試験については、反応セル内(内容量50mL)に水および石油アスファルトを所定量封入後、図3に示す反応装置を用いて所定条件下で反応を行い、反応容器冷却後に封入物を採取し分析評価を実施した。

表1 石油アスファルト成分表

項目	単位	分析値
発熱量	kcal/kg	9,320
比重	g/cm <sup>3</sup>	1.039
残留炭素	%	22.7
流動点		74
炭素成分	%	85.27
水素成分	%	9.97
窒素成分	%	0.42
硫黄成分	%	4.22
酸素成分	%	0.75
灰分	%	0.03
水分	%	Trace
動粘度	cSt	測定不能



図2 室温下での石油アスファルト外観

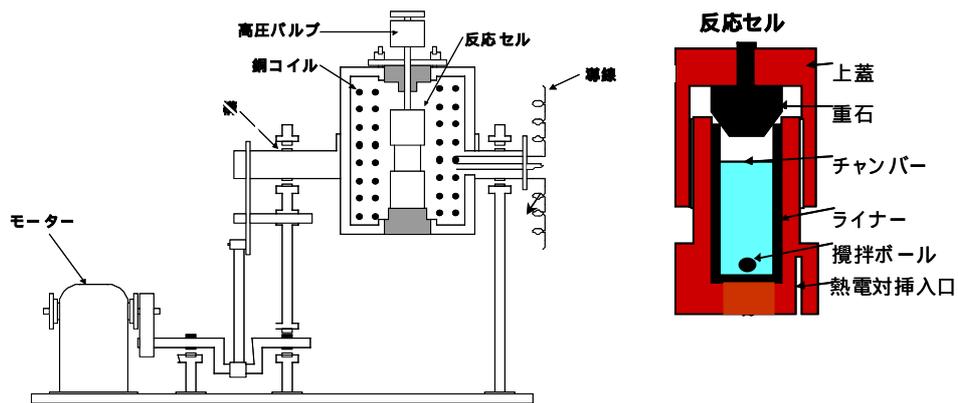


図3 反応装置ならびに反応容器断面図

(2) 超重質油の低粘度化条件把握

石油アスファルト試料 2.0g に対し水 20ml 加え、反応時間を 10 分とし所定の温度にて処理試験を行った。反応後に得られた生成物の概要について表 2 に示す。

表 2 生成物の概要(処理温度 300 ~ 450 )

測定項目 \ 処理温度		処理前	300	400	450
発生気体	ml	-	0	18	100
水相体積	ml	20.0	16.8	18.5	16.0
<sup>1</sup> 油相重量	g	2.00	3.52	2.01	1.35
<sup>2</sup> SS量	g	-	0.001	0.003	0.843

1 油相とは有機溶剤で流動化する成分の総量

2 SSは有機溶剤(n-ヘキサン)に溶解しない成分の総量

高温域では低粘度化が進展するが、同時にSS成分の発生およびガス化した生成物の発生も進展する。ガス成分は分析よりメタン、エタンと中心とした飽和炭化水素であることから、超臨界水による石油アスファルト処理については、低粘度化反応と熱分解反応が競合していると考えられる。この要因としては、容器材質である Hastelloy 中のニッケルによる触媒作用の可能性が考えられることから、容器材質変更によりSS生成の抑制を試みた。結果を表3に示す。

表 3 生成物の概要

容器材料	処理温度	動粘度(cSt)	SS生成量
SUS	430	<sup>1</sup> (測定不能)	少量
	475	280	少量
Hastelloy	430	5,020	少量
	475	<sup>2</sup> (測定不能)	多量

1 非常に粘度が高く測定不能

2 SS成分が多量に発生し測定不能

容器材料をSUSとし、475 で処理することによりSS発生が抑制され低粘度化した改質油を得ることができた。容器材料の特性として、ハステロイ容器の方が反応性はやや高いと推察されるが、反応性が高いために475 の処理ではガス化・低粘度化と同時にSS成分の生成が進行するため、結果的には液体試料として流用できる割合がSUS製容器の場合と比較して小さくなっている(図4)。

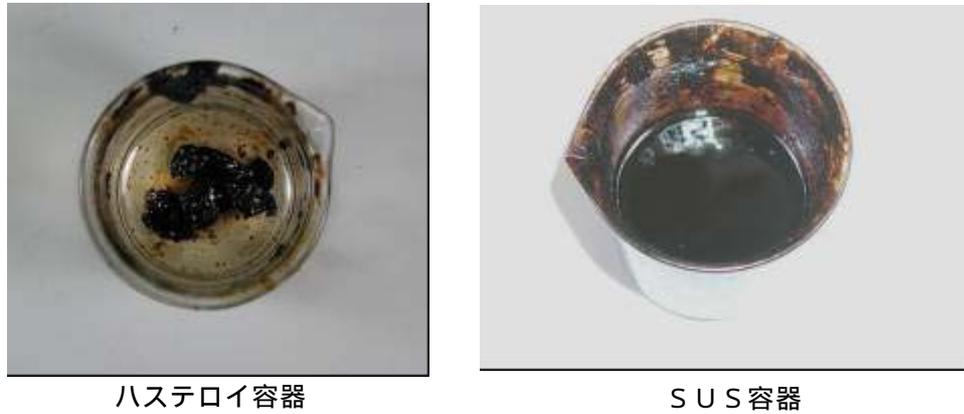


図4 低粘度化処理後の試料外観

(3) 超重質油からの脱硫条件把握

温度および時間条件

超重質油に含有される硫黄分は4.0wt%以上にも及び、C重油と比較しても高いレベルにあることから使用に際しては脱硫技術が必須となる。ここでは、超臨界水中での石油アスファルトからの脱硫反応の最適化を図るにあたり、反応温度・反応時間・添加するアルカリ(NaOH)の濃度をパラメータとして検討を行った。図5(a)に、反応系にアルカリを過剰に添加した場合の、石油アスファルト脱硫率の処理温度依存性について示す。超臨界雰囲気下、超重質油から遊離した硫黄分は式によりアルカリによりトラップされると考えられる。

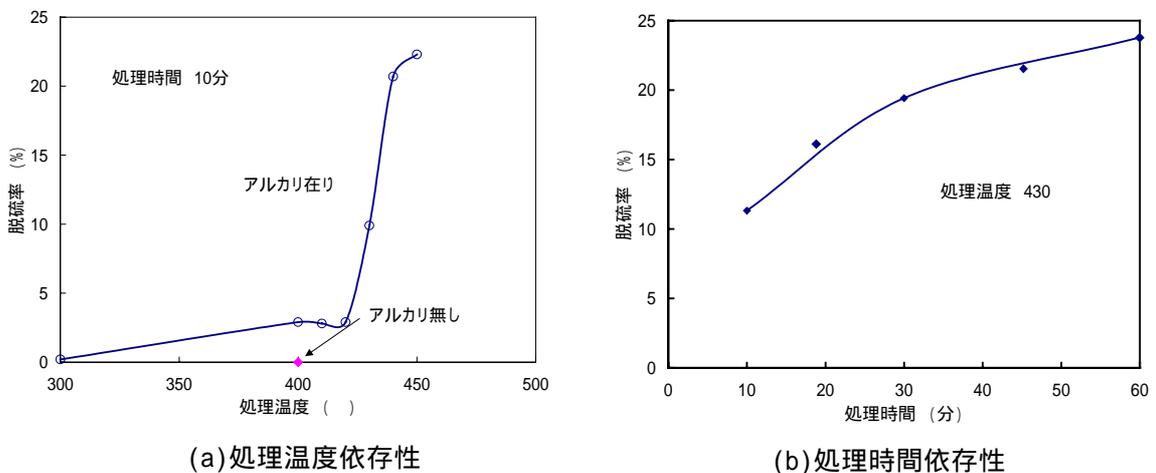


図5 超臨界水中での石油アスファルト脱硫率

試験の結果、アルカリ無添加の場合脱硫反応は進行しないが、アルカリを添加することにより 420～430 を境に急激に脱硫率が向上する結果となり、脱硫反応にはアルカリの存在が不可欠であるとともに、温度条件が重要なファクターであることを確認した。また時間をパラメータとして脱硫反応を行った場合、石油アスファルト脱硫率は反応時間とともに増加し続けることから（図 5 (b)）、速度論支配の反応であると考えられる。つまり平衡状態へ到達することはなく、反応時間を増大させるにつれ脱硫率もゆるやかに上昇すると考えられるが、脱硫率が急激に変化するポイントは無い。そのため超重質油からの脱硫反応には、反応時間よりも反応温度が大きく影響を与えるものと考えられる。

#### 反応系密度の影響

反応雰囲気密度を高め、蒸氣的性質を有する超臨界水から水的性質に近い超臨界水環境とすることにより、石油アスファルト分子と水分子の衝突確率を増大させることで脱硫反応の促進を試みた。試験は温度および反応系に添加する水量と石油アスファルト試料の比率（加水比）を一定とし、試料量全体量を増減させることにより反応系密度を制御した。その結果、試料量全体量を増加させることにより脱硫効率が飛躍的に向上し、反応雰囲気密度が脱硫反応に大きな影響を及ぼすことを確認した。反応系密度を 0.33g/cm<sup>3</sup> 程度にまで増加させた場合、脱硫効率が 70%以上であることから（図 6）改質された石油アスファルトに含有される硫黄分は 1.26%となり、硫黄分については JIS で規格される A 重油と同レベルにまで改善可能であると考えられる。

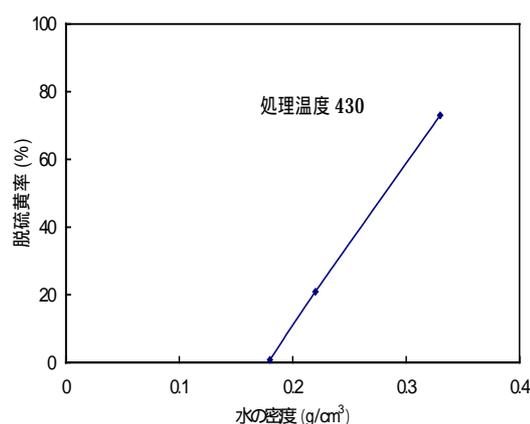


図 6 脱硫率の水密度依存性

#### アルカリ量の影響

反応系に添加するアルカリ量最適化についての試験を、処理温度 430 および処理時間 30 分にて実施した。試験結果より、石油アスファルトに対しての脱硫効果は、約 1mol/L で飽和状態となった。この場合、石油アスファルトに含有される総硫黄量に対する反応系のアルカリ量は、化学量論上約 5 倍量となる。

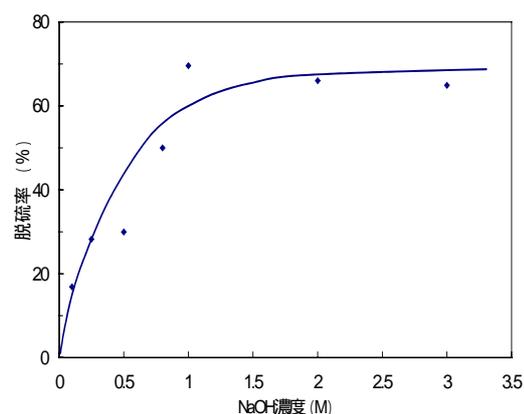


図 7 脱硫率のアルカリ量依存性

#### (4) 超重質油改質器概念フロー構築

基礎試験データを元に、超臨界水を用いた超重質油改質器概念フローを構築した。なお構築にあたっては、次に示す事項を仮定とした。

< 構築上の仮定 >

- ・ 石油アスファルト処理量は 100kg/日
- ・ 予熱器での熱回収量は 40%
- ・ 改質油の発熱量は改質前の石油アスファルトと不変
- ・ 改質油の回収量は、投入した非在来型資源の 60%

以上をもとに試算した結果、

必要熱量（青字）  $(68.2+129.6+144) \times 10^3 = 341.8 \times 10^3 \text{ kcal/day}$

改質資源の発熱量（赤字）  $9.32 \times 10^3 \times 60 = 559.2 \times 10^3 \text{ kcal/day}$

となり、投入熱量の 1.6 倍量の燃料回収が見込め、今後熱回収方式の改良・改質条件の最適化を図ることにより、更なる高効率改質が可能になると考えられる。

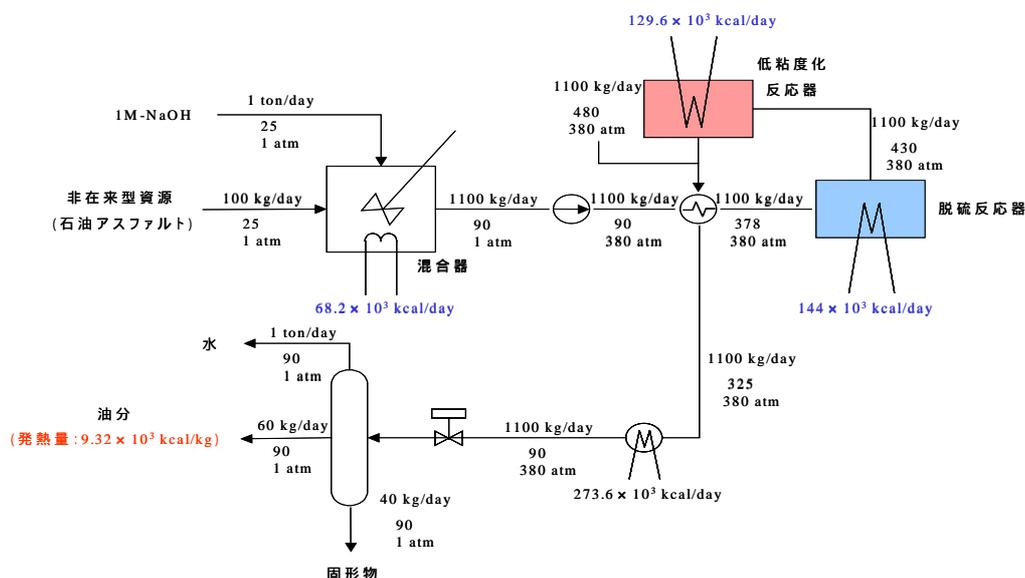


図8 超重質油改質システムフロー

### 3. 今後の予定

平成14年度の研究により、超重質油改質に必要な基礎データを得ることが出来た。今後は改質プロセスの連続化技術を構築することにより、生産性の向上を図り実用化への資とする。

#### (1) 改質器設計・製作

試料の導入方法および排出方法を確立し、超重質油改質器の基本仕様を固め製作を行う。

#### (2) 改質器性能検証

(1)で製作した改質器について、改質性能・耐久性についての検証を実施する。

#### (3) システム化検討

周辺諸装置を含めたシステム化についての検討を行う。