

## 超臨界技術による超重質油の高品位化技術の開発

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 永田 達也、武藤 健司、

林 道也、古村 清司、

山田 浩俊、田中 俊英、

中林 寛明、渡邊 彰三

開発期間 2002年～2004年度

### 要約

本開発の目的は、劣悪な性状ゆえ、ほとんど利用が進んでいない資源「超重質油」について、超臨界水を用いて改質することにより、その粘度を低減させ流動性を付与するとともに、含有する硫黄分までも低減できるプロセスを確立することである。3年計画の2年目として平成15年度は、脱硫率の向上および連続処理プロセスの構築に注力し、以下の成果を得た。

#### (1) 超重質油からの完全脱硫

超臨界水反応条件の適正化により、原料超重質油の完全脱硫に成功した。

( @水密度  $0.33 \text{ g/cm}^3$ 、反応温度  $475$ 、原料硫黄含有量  $4.2 \text{ wt}\%$  )

#### (2) 超臨界水による連続式超重質油改質器の製作

試料導入部分(水系統および油系統)および反応器の仕様を明確化し、超臨界水中での超重質油処理が連続的に行える装置(プロトモデル:超重質油処理量  $0.1$  バレル/日)を製作した。

### 1. 技術開発の目標

重質油資源は北米・南米を中心に世界中に埋蔵されており、その量は現存の石油資源に匹敵するか、あるいはそれ以上ともされている。超重質油資源の埋蔵地域について図1に示す。膨大な埋蔵量を誇る超重質油は資源として魅力的ではあるものの、その性状は表1に示すように石油類に比し非常に高粘度であり、また硫黄分の含有量も高いことから、ほとんど利用されていないのが現状である。もしこれらの性質を改善し、現状の石油資源と同様に扱うことを可能とする技術が開発し実用化できたならば、超重質油資源を石油としてカウントできるため、石油の埋蔵量が増大する。加えて北米・南米地域がサウジアラビアと匹敵する産油地域となりうることから、石油埋蔵の偏在化の緩和も可能となり、将来に渡ってのエネルギー・セキュリティ確保が実現できる。

我々は昨年度までの研究において、超臨界水を用いることによりこの超重質油資源の低粘度化および脱硫黄化を可能とする条件を把握している。この超臨界水中では超重質油分子結合の分解により、低分子および含有硫黄分の分離がなされ、結果ハンドリングが良好でかつ燃焼利用に伴う硫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

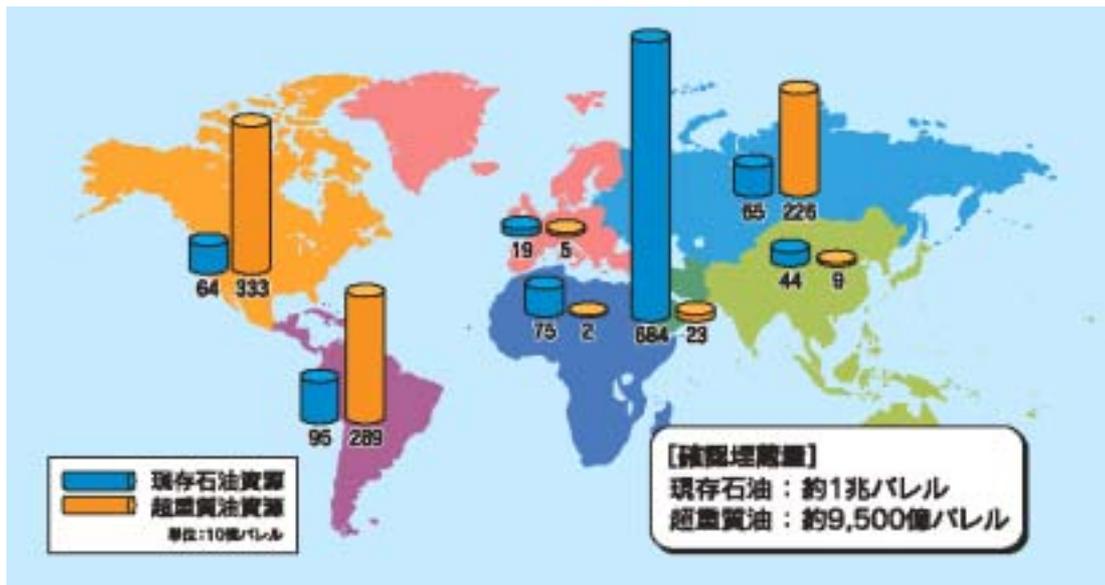


図1 超重質油資源埋蔵量

プロセス自体も環境負荷の少ないものが構築可能であると言える。

最終年度の改質器性能検証試験に向け、3年計画の2年目にあたる平成15年度は下記項目を目標として研究を行った。

(1) 超重質油からの完全脱硫

燃焼利用による硫黄酸化物発生が懸念されない改質油を得ることのできる反応条件を把握する。

(2) 超重質油改質器(プロトモデル)の製作

超重質油改質に必要な反応条件に耐え得る反応容器、および反応容器への超重質油試料の投入および排出を連続的に行える超臨界水装置を製作する。

表1 - 超重質油と石油類の性状比較

項目	粘度 (cSt,@50 )	硫黄分 (%)
油の種類		
軽油	1.8 以上 (@30 )	0.05 以下
A 重油	20 以下	2.0 以下
B 重油	50 以下	3.0 以下
C 重油	1,000 以下	3.5 以下
超重質油	約 3,000 ~ 半固体状	4.0 以上

2. 平成15年度実施内容及び結果

(1) 超重質油からの脱硫率向上

平成15年度は、ラボスケールでの基礎試験により脱硫率向上について検討を実施した。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。超臨界水中での改質試験については、反応セル内(内容量45mL)に水および石油アスファルトを所定量封入後、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。

### 水密度向上による完全脱硫

反応温度 500 における脱硫反応の水密度依存性評価結果を図 2 に示す。試験結果より水密度、すなわち反応圧力が増大するにつれ超重質油からの脱硫黄分が進展し、水密度 0.33 g/cm<sup>3</sup> において完全脱硫を実現している。この際の反応圧力（計算値）は約 76 MPa である。この反応条件では、水密度 0.2 ~ 0.3 g/cm<sup>3</sup>（圧力換算 43 MPa ~ 55 MPa）において脱硫率の急激な増加が観測され、それ以上では飽和傾向にあることが伺える。

### 脱硫反応条件の最適化

反応温度は超重質油連続処理システムの加熱機器仕様を決定するためにも必要な要素であり、また将来的には改質ランニングコストを左右する上で重要なファクターとなる。ここでは、500 における完全脱硫が認められた水密度 0.33 (g/cm<sup>3</sup>) において、脱硫率の反応温度依存性を調査した。

図 3 の結果から、475 においても完全脱硫可能であることが認められた。加えて、比較的低温な領域である 430 においても脱硫率 80% を達成しており、超重質油中の硫黄分が約 4.2% であることを考慮すると、改質油中には 0.84% の硫黄分が存在することから、この時点においても中東原油中の硫黄分と比較しても遜色ないレベルとすることが可能である。また、この際の反応系圧力は 38 MPa であり、SUS 材でも超重質油の低硫黄化反応に十分耐え得る反応容器を構成できる領域であると考えられる。

### (2) システム熱収支試算

前項の結果より、反応温度 430 においても、反応圧力を適正に制御することにより改質油中の硫黄分を原油クラスにまで低減できることが見出されたことから、仮想システムを構築し熱収支について算定した。計算結果を図 4 に示す。なお、計算にあたっては以下を前提としている。

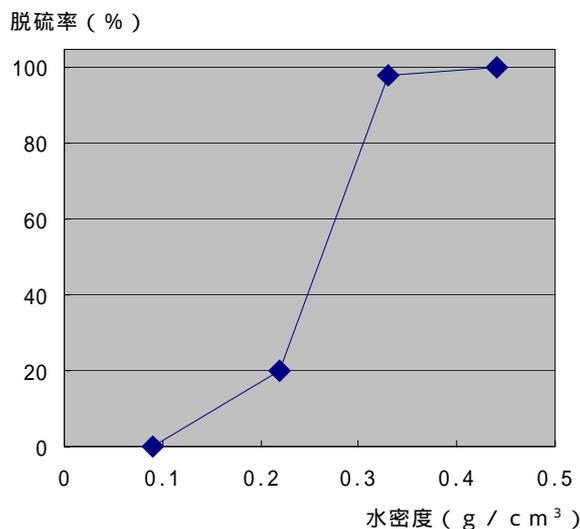


図 2 脱硫率の水密度依存性 (@ 500 )

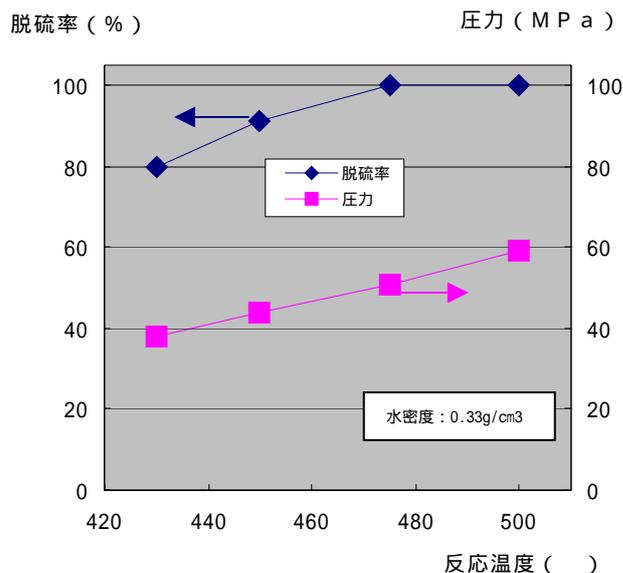


図 3 脱硫条件最適化

- ・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、投入した超重質油の90%

平成14年度試算結果では、改質に必要な熱量に対し約1.6倍量の燃料回収を見込んでいたのに対し、平成15年度の試験結果から反応器一体型、反応温度低減が可能と認められたことから、これらを反映し再試算したところ改質に必要な熱量に対し約3倍量の燃料回収が見込めることがわかった。

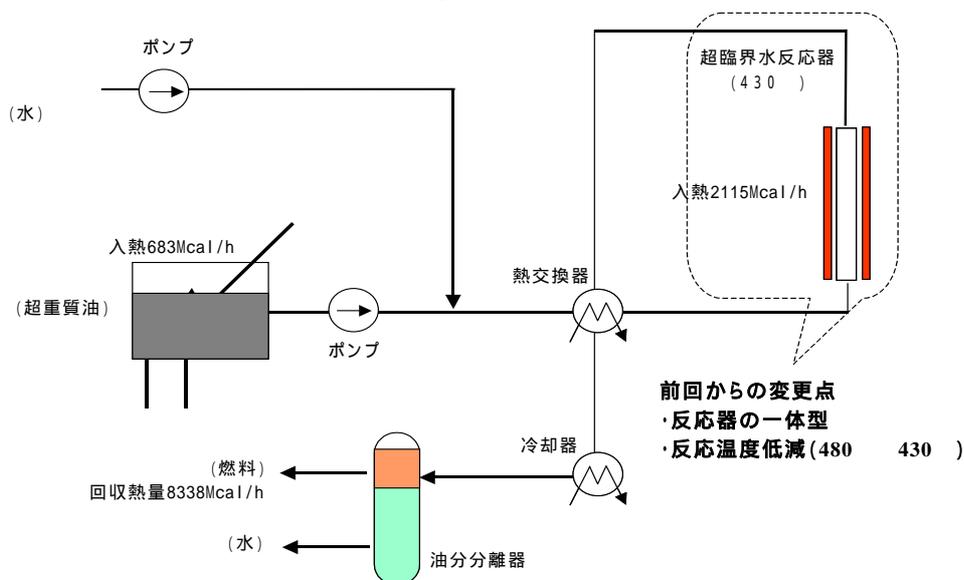


図4 改質システム熱収支

### (3) 超重質油改質器(プロトモデル)製作

基礎試験データを元に、処理能力0.1バレル/日の連続式超重質油改質器を製作した。概観およびシステム基本フローについて図5に示す。

<装置緒元>

最高使用温度500、最高使用圧力50MPa、超重質油処理能力0.1バレル/日、

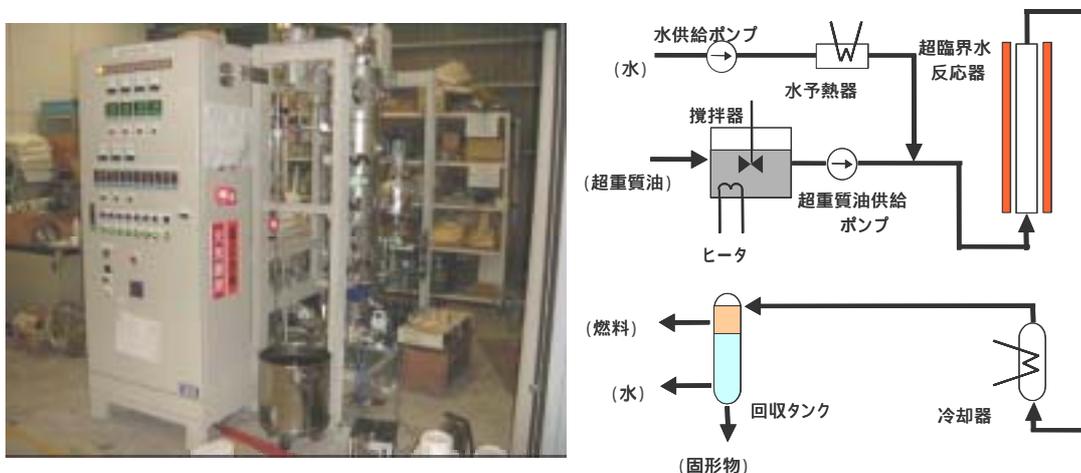


図5 超重質油改質器概観および基本フロー

製作した超重質油改質器について、80%脱硫が可能となる系統圧力40MPa、目標温度430（@反応器出口）にて運転した際の、系統主要部分の温度プロファイルを図6に示す。反応容器の追従性が他に比べ遅いのは、反応容器本体の熱容量が大きいためであり、起動後約3時間で定常状態になっている。

また、本条件にて改質した超重質油の処理前後の概観を図7に示す。基礎試験時と同様、低粘度化が進行しかなりの流動性が付与されていることがわかる。今後は改質油の性状分析を実施し、改質器運転条件の最適化を図っていく予定である。

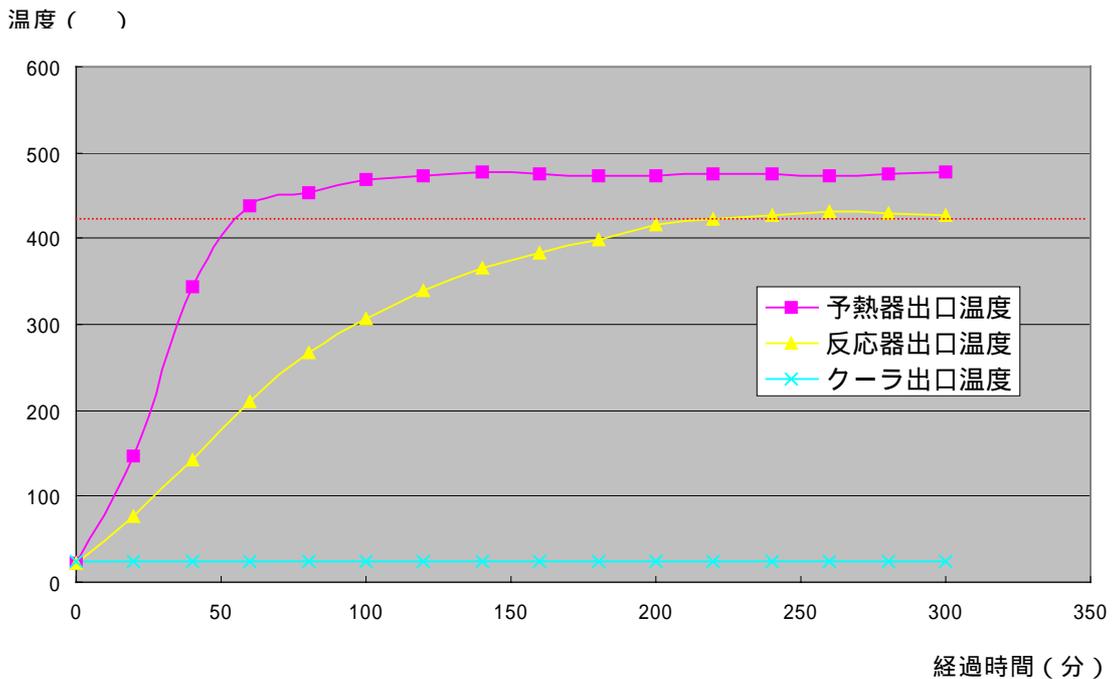


図7 改質された超重質油

### 3. 今後の予定

今後は改質油性状、耐久性等改質器の性能検証を実施するとともに、改質コスト試算および大型化に向けての技術課題の把握を行う予定である。