

超重質原油の水熱処理における重質成分の 軽質化に関する考察

(東北大院・環境科学) ○ (正) 竹内祐介、渡邊則昭、(正) 木下睦*、田路和幸

1. 緒言

超重質油であるカナダオイルサンドの開発には井戸元での低粘度化をはじめとするオンサイト改質の必要性がある。このようなプロセスでは、オイルサンド層から採取されるビチューメンの高分子成分の分解による軽質化反応が期待され、従来技術であるコーカー、ビスプレーカーなどよりワンランク上の品質あるいは経済性が求められている。著者らの研究グループはこれまでに超臨界条件下の高温高压水中での部分改質処理プロセスを着想しその開発研究を積極的に進めている。本プロセスでは、ビチューメンの約半分を占める残油相当成分を軽油相当にまで分解することを目標としている。本報告では、ビチューメンを分留した各留分についてそれぞれ反応実験を行い、速度解析、反応物の分析等により得られた結果から軽質化反応メカニズムについて考察した。

2. 実験装置

実験は、流通式反応装置を使用した。反応容器の材質は SUS316 製で内容積は約 140 mL である。所定の温度まで予熱した水と油を反応容器直前で混合した後、反応容器に圧入し、もう一方の端から反応後の流体を産出した。産出された流体は大気圧・室温条件まで冷却・減圧した後回収した。

3. 実験試料並びに手順

本実験では、超重質油試料としてカナダ アルバータ州ハンギングストーンから SAGD 法により採取されたビチューメンを用いた。ビチューメンの減圧蒸留による分画を行い、360 °C未満、360 ~450 °C、450~540 °C、540 °C以上の4つに分類して得られた油をそれぞれ出発原料として実験を行った。これらを軽い順に Light Cut (LC)、Light Vacuum Gas Oil (LVGO)、Heavy Vacuum Gas Oil (HVGO)、Vacuum Residue (VR)とする。

ビチューメンの軽質化反応について速度論的検討を行うためにビチューメンおよび分画した蒸留油をそれぞれ出発試料として、流通式実験装置を用いて反応温度および圧力を水の臨界点以上の超臨界状態になるように設定して、送入流量を変えることで反応時間を変化させた実験を行った。生成油および出発油の組成はガスクロ蒸留分析にて得られた SIM-DIS 曲線から 360 °C、450 °C、540 °Cで留出量を区分して前述の4つの留分にならば、油の成分を LC 留分、LVGO 留分、HVGO 留分、VR 留分として求めた。

4. 結果と考察

得られた実験結果から、簡単な反応モデルの構築を試みた。まず、LC を出発油にした場合にはその変化がほとんど見られず、いずれの原料についても生成したガス量は物質収支からみて無視できるほどがわずかであったため、これらのことから、反応モデルにおいて、ガスの生成は無視できるものとし、LC 留分が最終生成物とした。また、コーク（トルエン不溶分）の生成も極めてわずかであったために無視できるものとした。このことから、任意の成分は、反応後により重質な成分には変化しないものとして、図1に示すようなモデルを考え、速度解析を行うこととした。

各留分からの分解反応を一次反応と仮定して、図1に記した $k_1 \sim k_6$ を実験によって得られた生成油の組成から計算にて決定した。反応速度定数はそれぞれ $k_1 = 2.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_2 = 1.20 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_3 = 2.42 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_4 = 1.43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_5 = 1.56 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $k_6 = 1.55 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ となった。

VR から各留分への反応速度定数 k_4 、 k_5 、 k_6 の値がほぼ同じであることから重質成分の分解の主体はランダム分解と考えることができる。これは、ポリエチレンなどの水熱分解と同様に基本的な分解メカニズムが熱分解的ラジカル反応であることを示している。これらの値を用いて VR を出発油とした場合の生成油組成の時間変化を図2に示す。図中に示した線は計算値、点は実験値を示している。次に、ビチューメンを出発物質としたときの生成油組成の時間変化における計算値と実験値を図3に示す。VR を出発油とした場合と比較して、VR 留分収率の実験値が計算値と比較して低くなっていることがわかる。この、ビチューメン全体のほうが VR 留分を単独で分解した場合よりもみかけの分解速度が速いと考えられることについては、反応における留分間の相互作用があることを示唆しており、ポリオレフィン系樹脂の超臨界水処理において、ポリマー単独よりも異なる

種類のポリマーを共処理した場合により難分解な成分の分解が速くなることと[1]同様の現象と考えることもできるが、留分間の相互作用については十分にわかっていない。

さらに、VR 留分の分解についてより詳しく検討するため、ワックス成分を極力取り除くことを目的としてヘプタン分画を行い、ヘプタン不溶分について、これを出発原料として、誘導加熱炉を用いたバッチ式実験装置による反応実験を行った。得られた生成物のヘキサン抽出液をガスクロ分析した結果を図4に示す。出発原料にはガスクロ分析で検出できるような成分は含まれていないが、反応生成物からはLC 留分に該当する直鎖炭化水素類が多く検出された。ワックスを除去した条件での反応であることから、これらの直鎖炭化水素はより長い炭素鎖の分断によって発生したのではなく、アスファルテンなどの芳香族環からのアルキル基の脱離と推察される。このことは、軽質化反応メカニズムが単なるランダム分解のみでないことを示唆しており、より詳細な反応モデルと実験的検討の必要性が示された。

【参考文献】

[1] 超臨界水によるポリエチレン・ポリプロピレン・ポリスチレン混合物の水熱分解, 木下ら, 環境資源工学, 2005, 52, 14-24.

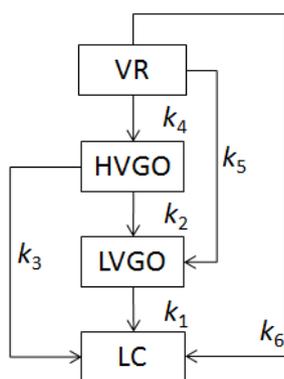


図1 ビチューメンの各留分の反応モデル

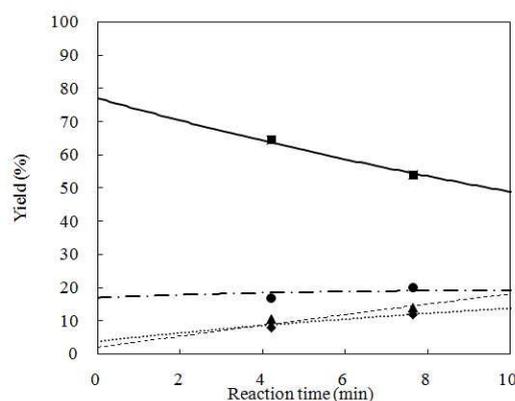


図2 VRを出発油とした際の組成の時間変化

(実線：計算値) (●：VR 留分実験値、▲：LVGO 留分実験値、
■：HVGO 留分実験値、◆：LC 留分実験値)

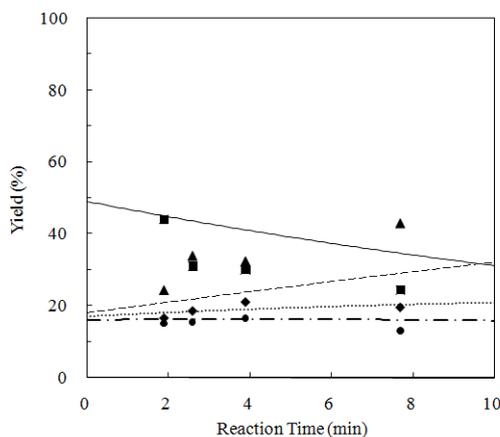


図3 bitumenを出発油とした際の組成の時間変化

(実線：計算値) (●：VR 留分実験値、▲：LVGO 留分実験値、
■：HVGO 留分実験値、◆：LC 留分実験値)

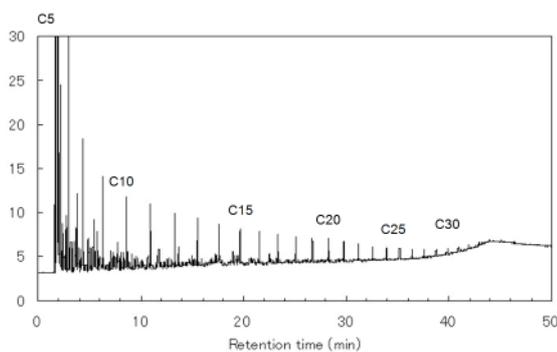


図4 VRヘプタン不溶分を出発原料とした超臨界水中での分解生成物のガスクロマトグラフ分析結果

【連絡先】 〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-20 東北大学大学院環境科学研究科
木下睦 FAX: 022-795-7386 E-mail: kishita@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

もしくは Jl.Ganesha, 10, ITB main campus, Tohoku Univ. JAPEx Endowed Division "Energy Security"
40132, Bandung Indonesia, phone: +62-81395101741, e-mail は上に同じ