



## 重質油の改質反応に及ぼす 超臨界水の効果

森本正人

(独)産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 新燃料グループ



2013.8.2 化学工学会 超臨界流体部会 サマースクール

## 謝辞

本研究は経済産業省の補助金により一般財団法人  
石油エネルギー技術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。

「超臨界技術を利用した重質油水熱分解改質技術の開発」 2007年度～2011年度末  
・ 2008年4月より現在までのJPEC研究成果の一部を発表。

本発表内容に関わった当グループのメンバー

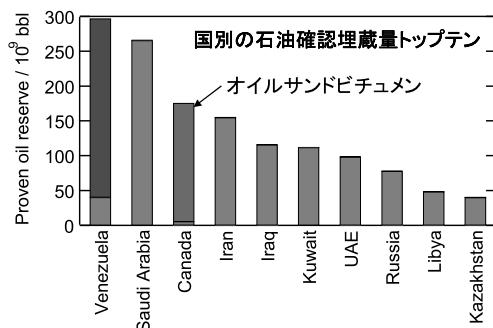
- ・ 共同研究者: 杉本義一、佐藤信也、鷹鷲利公
- ・ 実験協力者: 竿野義明、堀江裕吉
- ・ 分析協力者: 丸山一江

## オイルサンドビチューメンが注目されている背景

- ・ 原油価格の高騰。
- ・ これまでに使用されてこなかった超重質油を有効利用したい。
- ・ エネルギーセキュリティ。政情の安定した国からの輸入経路を確保。

→ カナダのオイルサンド

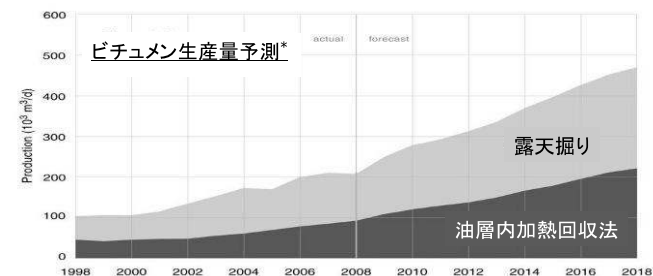
- ・ 豊富な埋蔵量(約1700億バレル)
  - カナダは世界第3位の原油埋蔵量を有する
- ・ 砂、水、粘土、20～40 wt%の超重質油(ビチューメン)の混合物



\* World proven crude oil reserves by country, 1960-2011. OPEC.

## オイルサンドビチューメンの生産

- ・ 増産傾向



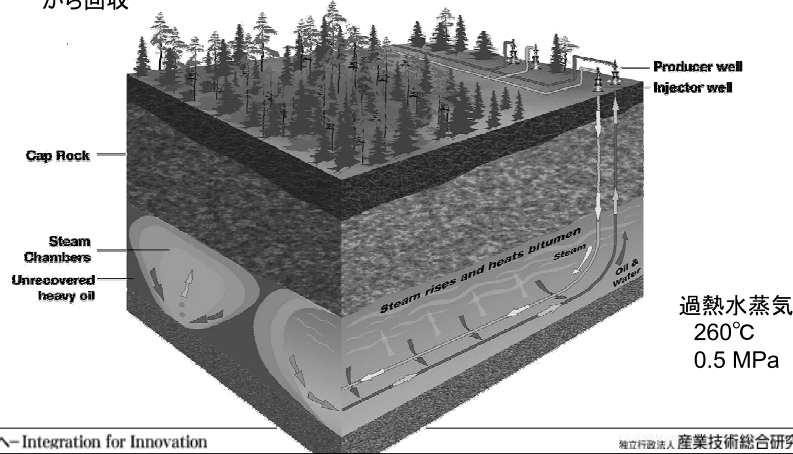
- ・ 露天掘り
  - 地表付近を対象(全埋蔵量の約20%)
- ・ 油層内加熱回収法
  - 深層を対象(全埋蔵量の約80%)

約8割が露天掘りできない深さに存在。

\*Energy Resources Conservation Board, Canada. <http://www.ercb.ca/>

## 油層内加熱回収法 の一例：SAGD法

- SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage) 法
  - 2001年度から本格的に生産が開始された油層内加熱回収法。
  - 平行に掘られた2本の水平井戸
  - 上の管から高温蒸気を入れ油層を加熱し、粘度の低下したビチューメンを下の管から回収



## 水を使ったビチューメンの改質

- ビチューメンは重質で粘度が高く、そのままパイプラインで輸送できない。  
→ 改質(または希釈)が必要。
- SAGD法の油井では、熱水とビチューメンが併産される。
  - 水を反応媒体とできれば合理的。
  - 超臨界水中でビチューメンを改質するプロセスが提案された\*。

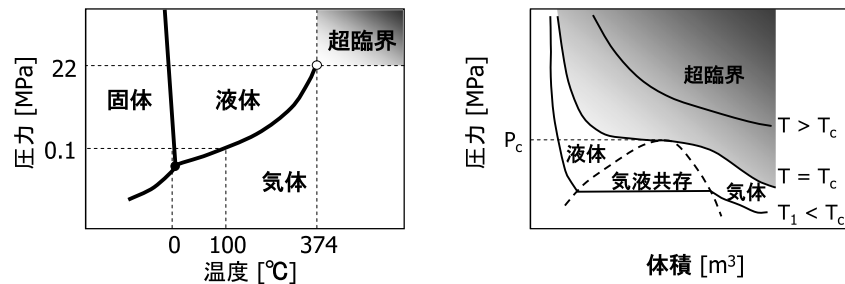


\* Kishita *et al.*, The 7th UNITAR Conf. Heavy Crude and Tar Sands (1998).

## 超臨界水とは

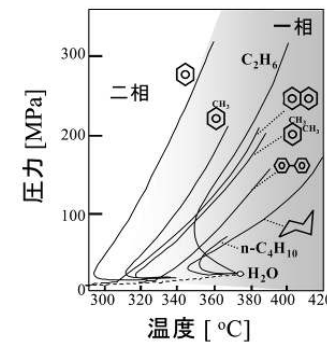
超臨界水： 温度が水の臨界温度以上、かつ圧力が水の臨界圧力以上の水。

水の臨界定数  
臨界温度 ( $T_c$ ): 374 °C  
臨界圧力 ( $P_c$ ): 22 MPa



超臨界状態では、圧力の変化によって連続的に体積(密度)が変化する。  
また、それに伴い溶媒性状が連続的に変化する。

## 超臨界水の性状



水-炭化水素系の臨界曲線

- 超臨界水は、ある種の炭化水素と均一相を形成しうる。



超臨界水によってビチューメンを高分散状態で熱分解できる可能性。

超臨界水が水素を供与する可能性を示唆する報告あり。

\* Sato *et al.*, *Fuel*, 82, 1231-1239 (2003).  
Han, *et al.*, *J. Fuel Chem. Tech.*, 36, 1-5 (2008).  
Han, *et al.*, *Fuel Processing Technology*, 90, 292-300 (2009).  
Vilcáez, J., *et al.*, *Fuel*, 102, 379-385 (2012).

## 発表内容

### 1. 超臨界水には、どんな効果があるのか(改質反応、脱硫反応).

- Morimoto, M.; Sugimoto, Y.; Saotome, Y.; Sato, S.; Takanohashi, T., "Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen." *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 55 (1), 223-231.
- Morimoto, M.; Sugimoto, Y.; Sato, S.; Takanohashi, T., "Effect of Supercritical Water on Desulfurization Behavior of Oil Sand Bitumen." *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2012**, 55 (4), 261-266.

### 2. その効果を最大限発揮させるための条件は何か.

- Morimoto, M.; Sato, S.; Takanohashi, T., "Conditions of Supercritical Water for Good Miscibility with Heavy Oils." *J. Jpn. Petrol. Inst.* **2010**, 53, 61-62.
- Morimoto, M.; Sato, S.; Takanohashi, T., "Effect of water properties on the degradative extraction of asphaltene using supercritical water." *J. Supercrit. Fluids* **2012**, 68, 113-116.

注: 本発表における「超臨界水(SCW)」は、  
400~450°C、23~35MPaの水。無触媒。

## ビチュメンの改質反応に及ぼす 超臨界水の効果

超臨界水には、どんな効果があるのか.

同じ条件における窒素中の結果と比較

## 既往の研究

超臨界水を用いた重質炭素資源の改質 無触媒

Ref	Feed	T / °C	P / MPa	Time / min
[1~5]	Oil sand bitumen	340 - 450	13 - 42	5 - 120
[6]	Asphalt	340 - 400	10 - 46	60
[7, 8]	Vacuum residue	380 - 460	20 - 30	5 - 120
[9]	Heavy oil	400 - 470	25	0 - 60
[10, 11]	Coal tar	400 - 480	24 - 38	0 - 80

- [1] Kishita *et al.*, The 7th UNITAR Conf. Heavy Crude and Tar Sands (1998).
- [2] Kamimura *et al.*, *ACS Fuel Div.*, 43, 741-745 (1998).
- [3] Kishita *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 45, 361-367 (2002).
- [4] Kishita *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 46, 215-221 (2003).
- [5] Vilcáez, J., *et al.*, *Fuel*, 102, 379-385 (2012).
- [6] Sato *et al.*, *Fuel*, 82, 1231-1239 (2003).
- [7] Zhao *et al.*, *Energy Fuels*, 20, 2067-2071 (2006).
- [8] Cheng *et al.*, *Energy Fuels*, 23, 3178-3183 (2009).
- [9] Kokubo *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 51, 309-314 (2008).
- [10] Han, *et al.*, *J. Fuel Chem. Tech.*, 2008, 36: 1-5.
- [11] Han, *et al.*, *Fuel Processing Technology*, 90, 292-300 (2009).

様々な重質炭素資源が超臨界水処理されている

## 既往の研究に見る超臨界水の効果

- 既往の研究に見られる共通認識
  - 超臨界水中の改質反応によって得られる生成物収率は、水が存在しない場合と異なる。
    - 「軽質油は高収率、コークの生成量は少ない」操作条件が存在する。
- 超臨界水の効果について、研究者間の相違あり。
  - 化学的効果
    - 水が反応物として働くことにより、軽質油の収率は増加した [5, 6, 7].
      - コーク収率が低く、軽質油の収率が高いため
      - 超臨界水中では、水素、二酸化炭素がやや多く発生するため
  - 物理的効果
    - 超臨界水の分散効果により、コーキング反応が抑制される[8].

- 全ての生成物を分析した上で超臨界水の効果を議論した研究は希(無い?)。

## 関心事 - 目的 - 方法

### 関心事

- 超臨界水が存在すると、コーク生成量が低下し、軽質油の収率が増加するのはなぜか。
- その要因は、一部の研究者が主張するように「水からの水素供与」なのか。
- 既往の研究における生成物の分析は不十分。

### 目的

- 超臨界水中における軽質油収率の増加とコーク生成量の低減に対する超臨界水の効果を明らかにする。
- 超臨界水中で、水素と二酸化炭素が多く発生する機構を明らかにする。
- 水が反応に化学的に関与するならば、その程度を明らかにする。

### 方法

- 超臨界水と高圧窒素中で得られた生成物を比較する。

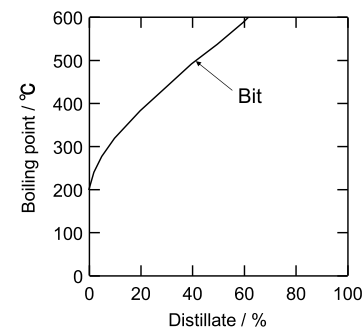
## 実験 試料

### 試料

SAGD法で得られたカナダ産のオイルサンドビチューメン

Sample	Ultimate analysis/ wt%					Atomic ratio		$f_a^*$
	C	H	N	S	O(diff.)	H/C		
SAGD-Bitumen	83.5	10.6	0.47	4.17	1.3	1.51	0.282	

\*: Carbon aromaticity

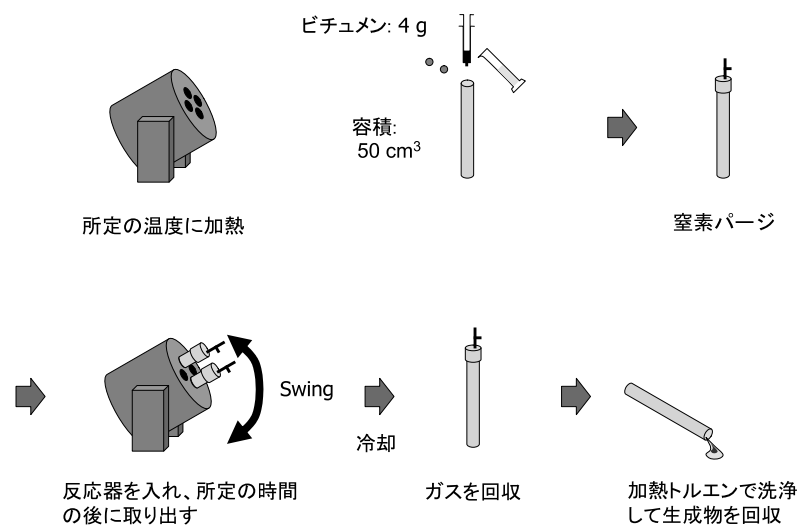


SAGDビチューメンの蒸留曲線

初留点: 210°C

減圧残渣留分(沸点525°C以上): 53.2%

## 実験操作



## 反応媒体 実験条件

### 反応媒体

	$T_b$ /°C	$T_c$ /°C	$P_c$ /MPa
Water	100	374	22.1
Nitrogen	-196	-147	3.40

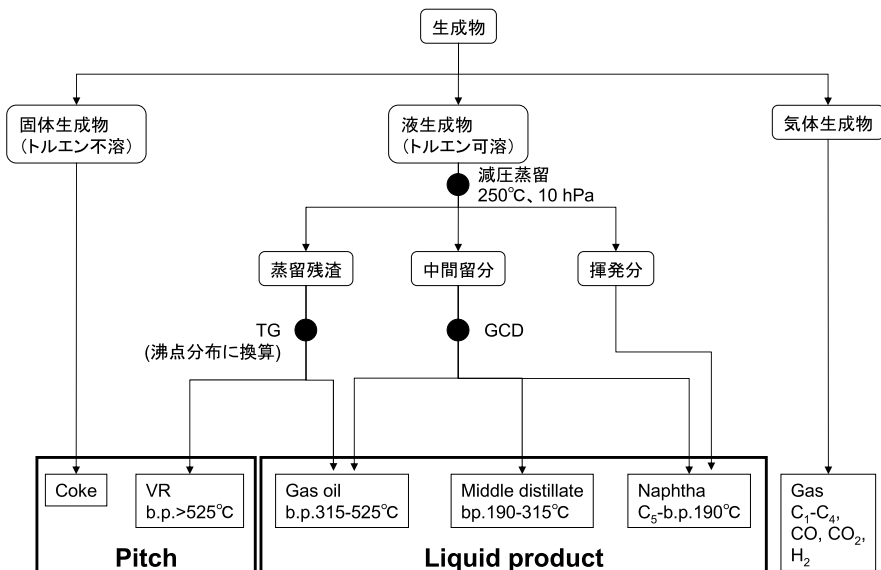
### 実験条件

	Bitumen /g	Solvent /g	Initial P /MPa	T /°C	P /MPa	Time* /min
Water	4.0	8.0	1.0	420, 430,	25 ~ 30	30, 40, 60, 120
Nitrogen	4.0	8.0	8.0	440, 450		

\* 昇温開始からの時間

水/ビチューメン = 2.0  
昇温速度: ~ 30 °C/min

## 生成物の分離スキーム



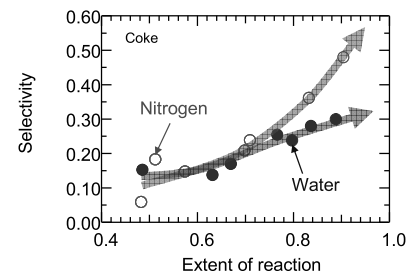
## Cokeの選択率

VR反応率: 反応によって減少した原料中のVR留分(沸点525°C以上)の割合.

$$\text{Extent of reaction} = 1 - \frac{\text{Total amount of VR(g)}}{\text{Total amount of original VR(g)}}$$

Coke選択率: 反応によって減少した原料中のVR留分(沸点525°C以上)のうち、Cokeに転化した割合.

$$\text{Selectivity of coke} = \frac{\text{Amount of Coke (g)}}{[\text{Total amount of original VR(g)}] - [\text{Total amount of VR (g)}]}$$

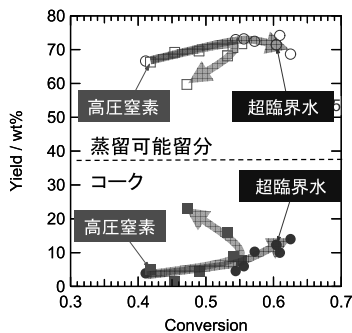


超臨界水は過酷な条件でコーク選択率を低減する.

## 超臨界水が転化率に与える影響

転化率: 原料中の減圧残渣留分(沸点525°C以上)が、蒸留可能留分に転化した割合.

$$\text{Conversion} = 1 - \frac{\text{Amount of VR (g)} + \text{Amount of Coke (g)}}{\text{Amount of original VR (g)}}$$

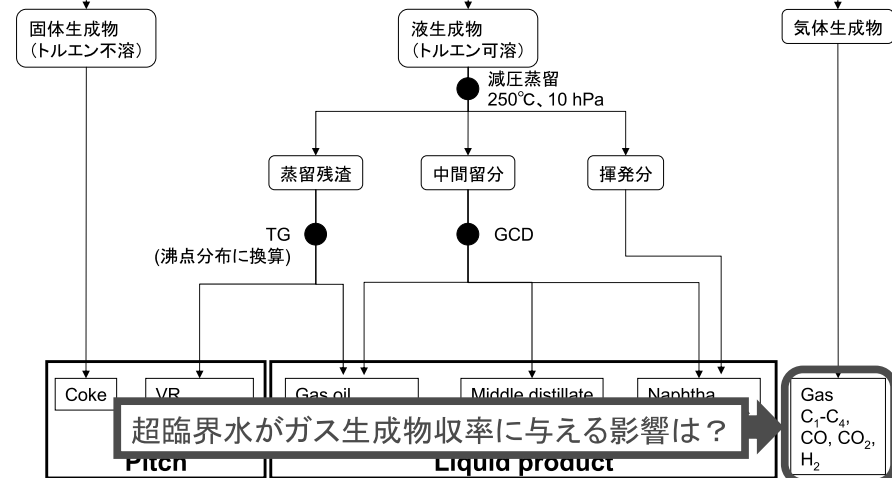


→ 反応条件が過酷な方向

超臨界水は高圧窒素より高い転化率を達成できる.

## 生成物の分離スキーム

比較に使用する主な実験条件: 生成物  
450°C、60分



超臨界水がガス生成物収率に与える影響は?

## ガス収率の比較

450°C、60分処理で得られたガス生成物の収率

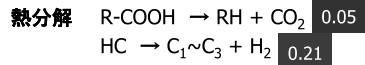
	収率 (mmol/g)					
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>
Water	1.8	0.71	0.36	0.17	0.0	0.43
Nitrogen	1.8	0.71	0.39	0.05	0.0	0.21
Diff.				0.12		0.22

仮定

・ 水は、水蒸気ガス化反応とシフト反応によって反応に関与する。

・ それ以外の反応は、窒素中と同じ。

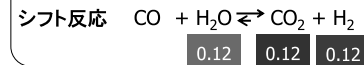
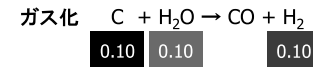
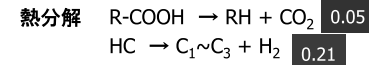
窒素中



反応に関与した水の量: 0.2 mmol/g-bit  
 (3 mmol-H<sub>2</sub>O/mol-C)

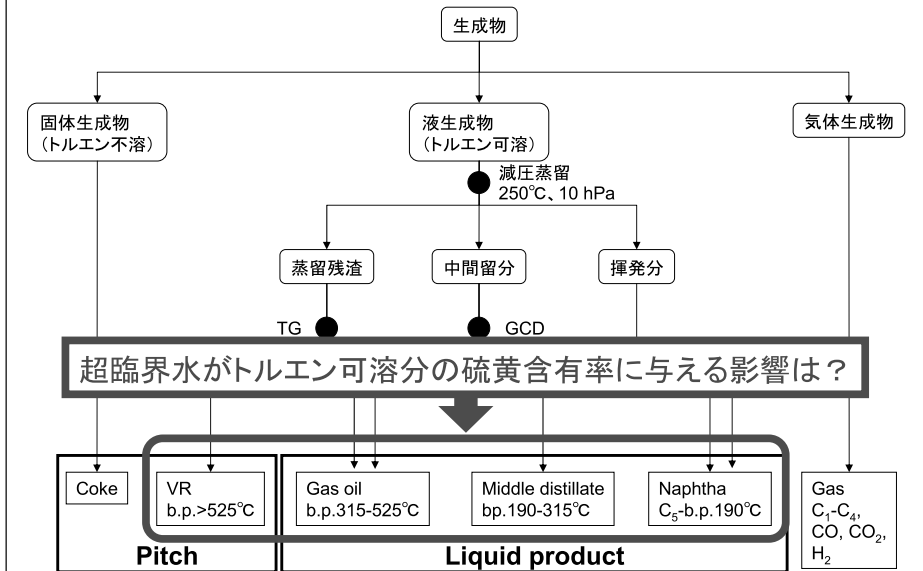
ガス化された炭素の量: 0.1 mmol/g-bit  
 (0.1 %)

超臨界水中



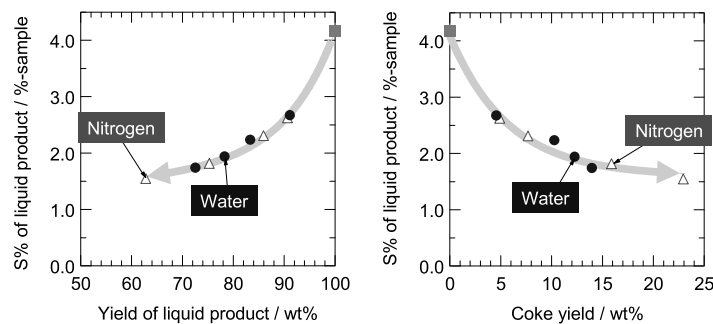
・ 反応に関与する水は微量であり、その全てがガス生成物として回収された。

## 生成物の分離スキーム



## 液生成物の脱硫挙動

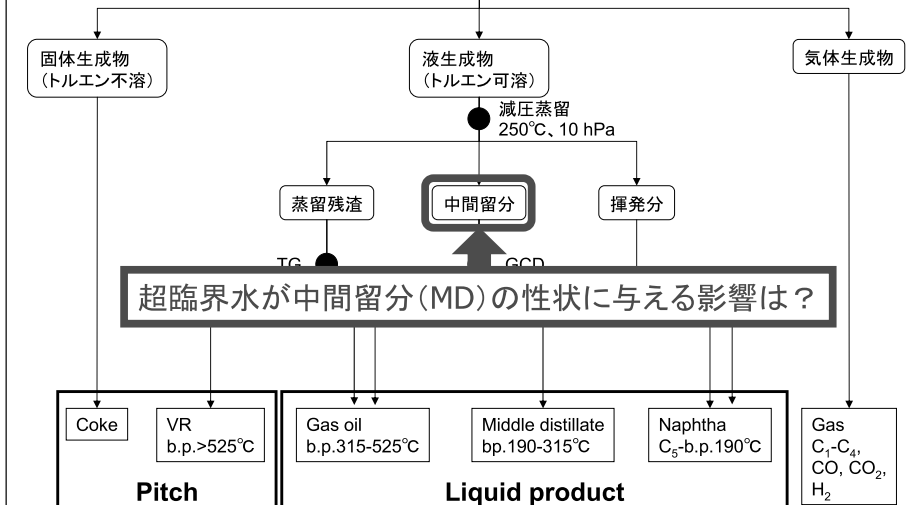
→ 反応条件が過酷な方向



・ 超臨界水中の脱硫挙動は、高压窒素中と同じ

## 生成物の分離スキーム

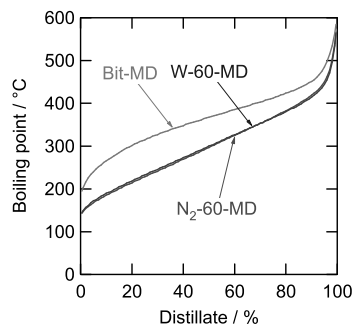
比較に使用する主な実験条件:  
450°C、60分



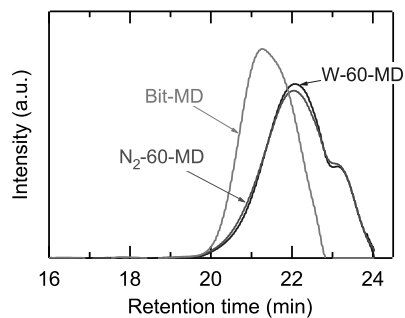
## 中間留分の沸点分布と分子量分布

450 °C,  
60 min

沸点分布 (GCD)



分子量分布 (GPC)



W-MD と N<sub>2</sub>-MD の沸点分布、分子量分布は同じ。

## 中間留分の元素組成

Sample	Ultimate analysis (wt%)					Atomic ratio	
	C	H	N	S	O (diff.)	H/C	$f_a$
Bit-MD	84.4	11.8	0.0	2.8	0.9	1.68	0.19
W-60-MD	85.6	9.9	0.6	3.8	0.0	1.38	0.40
N <sub>2</sub> -60-MD	85.3	10.1	0.6	3.7	0.3	1.42	0.40

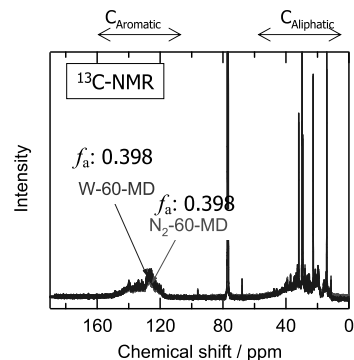
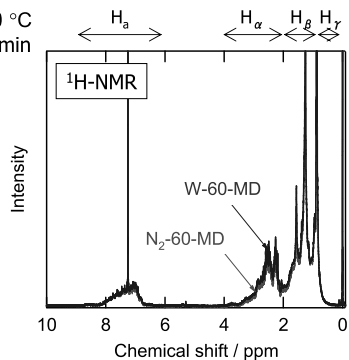
$f_a$ : Carbon aromaticity

W-MD と N<sub>2</sub>-MD の H/C と  $f_a$  はほとんど同じ。

## 中間留分の水素・炭素形態分布

NMR  
500 MHz, in d-Chloroform

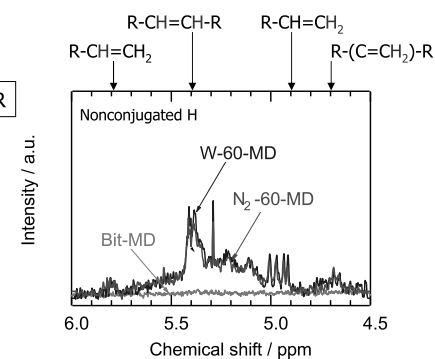
450 °C  
60 min



W-MD と N<sub>2</sub>-MD の水素・炭素形態分布は同じ。

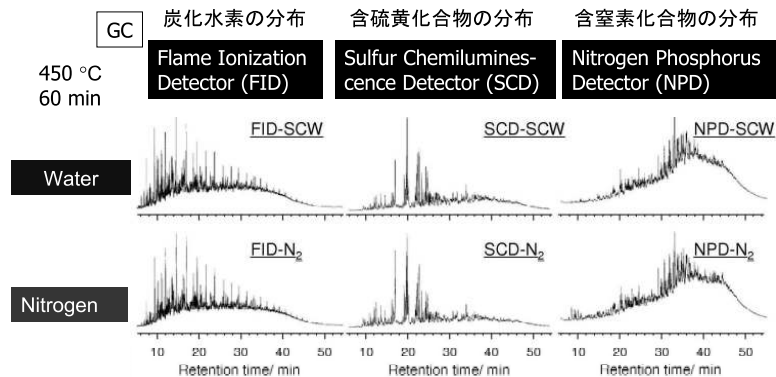
## 中間留分の不飽和水素形態分布

<sup>1</sup>H-NMR



W-MD と N<sub>2</sub>-MD の不飽和水素形態分布は同じ。

## 中間留分の各種化合物分布



W-MD と N<sub>2</sub>-MD の炭化水素、含硫黄化合物、含窒素化合物分布は同じ。

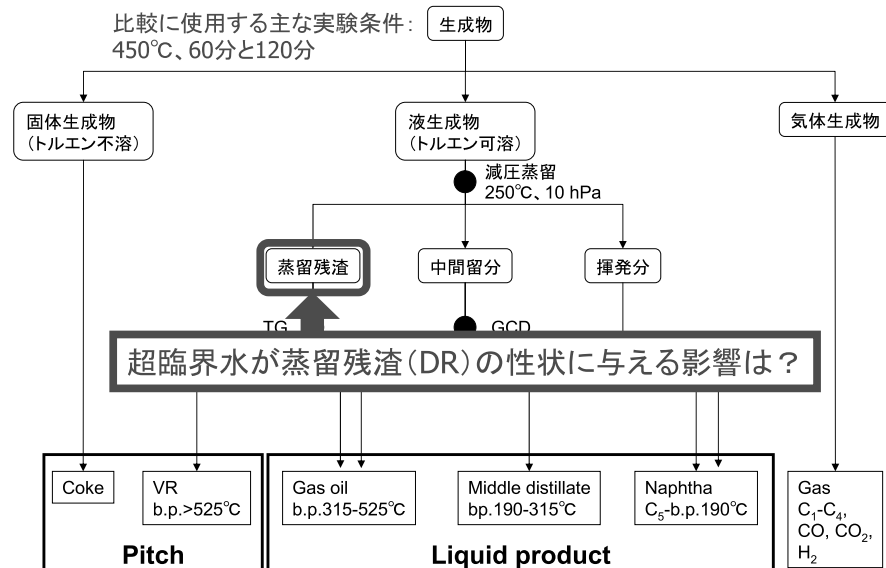
## ここまでのまとめ

- ガス生成物
  - 超臨界水中の方が高压窒素中よりCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>の収率が高い。
    - 反応に関与する水は微量
    - 反応した水は全てガス生成物として捕集される
- 液生成物
  - 超臨界水中と高压窒素中の脱硫挙動は同じ
- 中間留分
  - 超臨界水中と高压窒素中で得られる成分の性状に差異なし。
    - 沸点分布、分子量分布、元素組成、水素・炭素形態分布、不飽和水素形態分布、各種化合物分布

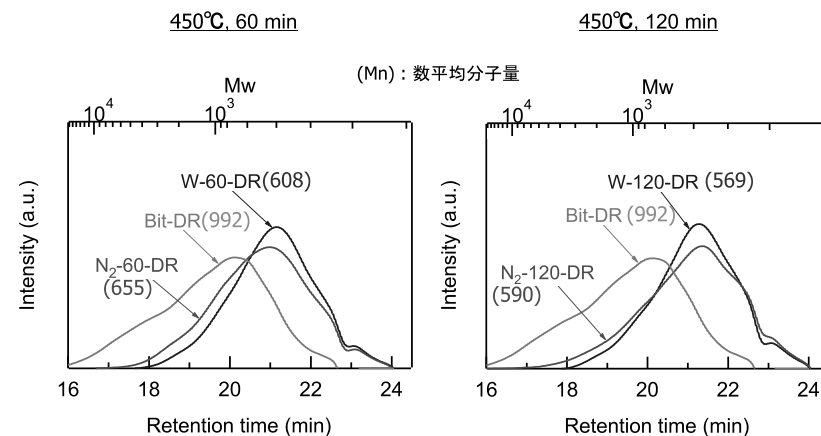
超臨界水は水素供与などの化学的効果を示さない。

- 超臨界水中では、コーク生成量が低下し、軽質油の収率が増加するのはなぜ？

## 生成物の分離スキーム



## 蒸留残渣の分子量分布



軽質成分を比較した時と違い、明確な差異あり。

W-DR は N<sub>2</sub>-DR より低分子量成分に富む。



## 蒸留残渣の元素組成、 $f_a$ 、水素形態分布

450 °C

Sample name	Ultimate analysis (wt%)					Atomic ratio H/C	$f_a$	Hydrogen type distribution (%)			
	C	H	N	S	O(diff.)			H <sub>a</sub>	H <sub>α</sub>	H <sub>β</sub>	H <sub>γ</sub>
Bit-DR	82.4	9.2	0.5	7.1	0.8	1.33	0.30	7.8	13.0	58.1	20.7
W-60-DR	84.2	6.5	1.0	7.0	1.4	0.93	0.69	26.6	33.3	31.5	8.6
N <sub>2</sub> -60-DR	84.7	6.6	0.9	7.3	0.4	0.94	0.68	24.7	29.9	35.0	10.3
W-120-DR	84.7	5.2	1.0	8.8	0.3	0.73	0.81	35.8	35.2	21.5	7.8
N <sub>2</sub> -120-DR	84.5	6.1	0.8	8.4	0.2	0.85	0.73	30.1	29.1	30.8	10.0

$f_a$  : Carbon aromaticity

W-DR は N<sub>2</sub>-DR より芳香族成分に富む.

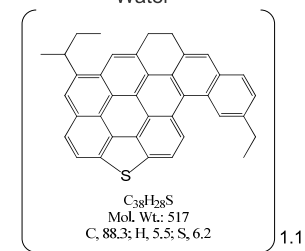


平均分子構造の作成  
(Brown-Ladner 法に基づく佐藤の方法\*を使用).

\* Sato, S., *J. Jpn. Pet. Inst.*, 40 (1996) 46-51

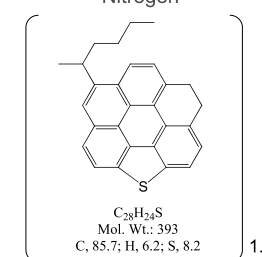
## 蒸留残渣の平均分子構造

450 °C, 120 min  
Water



Mw: 569  
H/C: 0.75  
 $f_a$ : 0.79

450 °C, 120 min  
Nitrogen

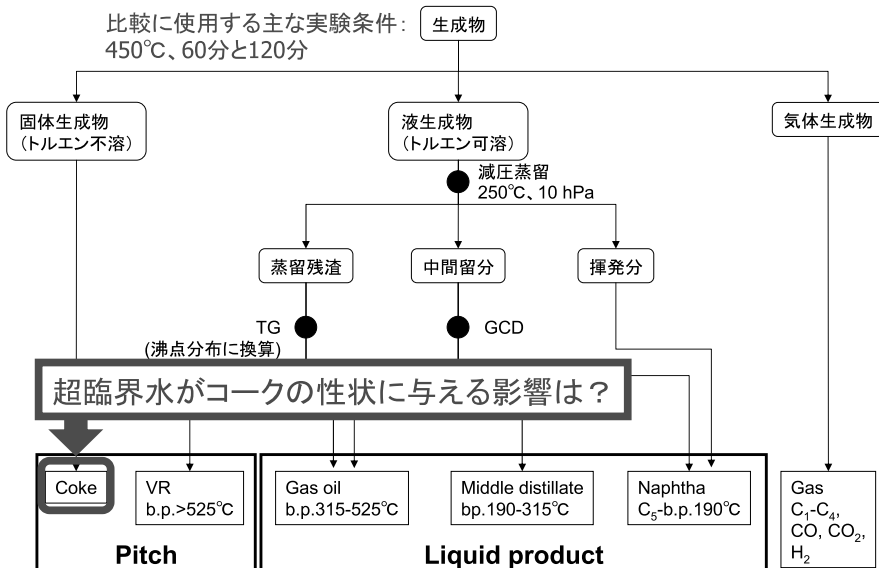


Mw: 590  
H/C: 0.87  
 $f_a$ : 0.71

W-DR は N<sub>2</sub>-DR より、縮合環が大きく、ユニット数が小さく、低分子量.

## 生成物の分離スキーム

比較に使用する主な実験条件:  
450°C、60分と120分



## Cokeの元素組成、 $f_a$

Sample	Ultimate analysis/ wt%					Atomic ratio H/C	$f_a$
	C	H	N	S	O(diff.)		
W-60-Coke	83.5	4.1	1.5	6.7	5.0	0.56	0.86
N <sub>2</sub> -60-Coke	84.6	4.6	1.4	7.2	2.1	0.60	0.83
W-120-Coke	83.7	3.6	1.6	6.4	4.7	0.51	0.90
N <sub>2</sub> -120-Coke	85.2	3.6	1.4	6.0	3.9	0.50	0.88

W-Coke は N<sub>2</sub>-Coke より芳香族性が高い.

DRと同様の傾向.

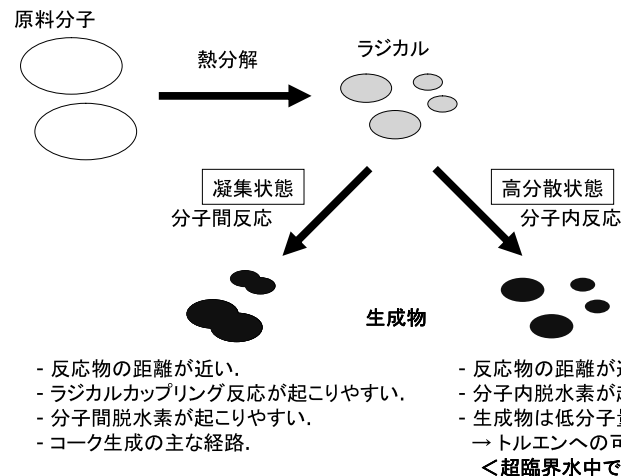
## ここまでのまとめ

- 超臨界水に化学的効果なし。
- 蒸留残渣の性状
  - 超臨界水中で得られたDRは、高圧窒素中のものより、
    - 低分子量成分に富む。
    - 芳香族性が高い。
    - 平均分子構造：縮合環が大きい、ユニット数が小さい、低分子量。
- Cokeの性状
  - 超臨界水中で得られたCokeは、高圧窒素中のものより芳香族性が高い。
- 超臨界水が存在すると、コーク生成量が低下し、軽質油の収率が增加する。



全ての結果を「超臨界水の物理的効果」で合理的に説明できる反応機構は？

## 反応機構に及ぼす分散効果



超臨界水は反応物を分散する効果により、分子間反応を抑制し、分子内反応が起こる確率を高める。

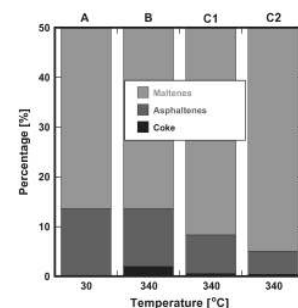
## まとめ

- 超臨界水の化学的効果はない(あったとしても無視小)。
- 超臨界水は重質成分を分散するという物理的効果あり。
  - より過酷な反応条件において、高圧窒素中よりも
    - コーク選択率を低減できる。
    - 高い転化率を達成できる。
    - 高い液収率を達成できる。
    - 比較的、重質成分に富む油が得られる。

## 水の水素供与を主張する既往の研究の一例

Vilcáez, J.; Watanabe, M.; Watanabe, N.; Kishita, A.; Adschiri, T., Hydrothermal extractive upgrading of bitumen without coke formation. *Fuel* **2012**, *102* (0), 379-385.

It has been proved that as suggested in previous researches upgrading of heavy oils through hydrogenation with hydrogen from water at near supercritical conditions with a short residence time and low fluid pressures is possible.



340°C, 13 MPa

- アスファルテンの性状分析なし
- 分散効果によって、トルエンへの可溶性を保持している可能性あり

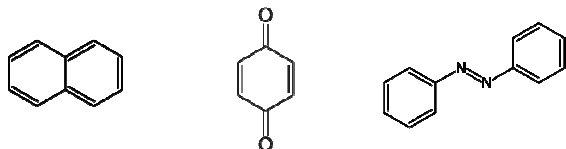
超臨界水の水素供与を証明したとは言えない。

Fig. 12. Comparison of the fractions of maltene, asphaltene and coke in: raw bitumen (A), bitumen treated in the visible-type autoclave reactor at 340 °C and 9 MPa (B), residues of bitumen treated in the column flow reactor (C1), and bitumen extracted from the column flow reactor at 340 °C and 13 MPa (C2).

## 純物質を使った既往の研究 1

Xu, T.; Liu, Q.; Liu, Z.; Wu, J., The Role of Supercritical Water in Pyrolysis of Carbonaceous Compounds. *Energy Fuels* **2013**, *27* (6), 3148-3153.

naphthalene, p-benzoquinone, and azobenzene, are treated individually in SCW at 400°C and 25.3 MPa ...



400°C, 25.3 MPa

... the H• radicals released from the condensation may be mistaken as from SCW. ... Water ionization may play a role in SCW, but this effect depends on the ion-product constant under the conditions.

・ 超臨界水からの水素供与は検出されず。

## 純物質を使った既往の研究 2

Han, L.; Zhang, R.; Bi, J., Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (2), 292-300.

Table 2 - Structure of model compounds

Compound	Formula	Structure
Benzyl phenyl ether	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	
Quinoline	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N	
Dibenzyl sulphide	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> S	

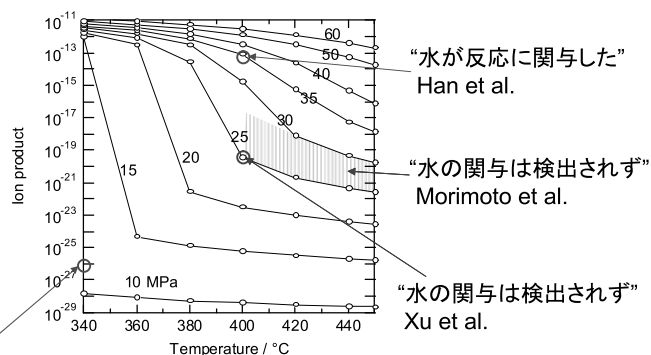
400°C, 34 MPa

Table 7 - Main compounds obtained from BPE, quinoline and DBS pyrolysis in SCW (673 K, 34 MPa, 20 min)

BPE		Quinoline		DBS	
Compound	Formula	Compound	Formula	Compound	Formula
toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	toluene	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	ethylbenzene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	xylene	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>
benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O
phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	dimethyl-benzenamine	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	diphenyl	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
diphenylmethane	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>	tetrahydro-quinoline	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	diphenylmethane	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub>
2-benzylphenol	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	-	-	diphenylethylene	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub>
4-benzylphenol	C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> O	-	-	diphenylethane	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>

・ 含酸素化合物の存在は、水が反応に関与していることを示唆。  
・ 圧力が高く(34MPa)イオン積が高いため？

## 水のイオン積の影響



“水からの水素供与あり(?)”  
Vilcáez et al.

・ 重質油の超臨界水処理において、水の化学的寄与を無触媒下で期待するならば、高圧(40~50MPa)が必要

## まとめ

1. 超臨界水には、どんな効果があるのか。

- ・ 水からの水素供与はない。
- ・ 重質成分を高分散する。
- ・ 分子内脱水素反応の起こる確率を高める。
- ・ 高圧窒素中よりも低いコーク収率、高い転化率を達成できる。
- ・ 液体生成物は比較的重質成分に富む。

2. その効果を最大限発揮させるための条件は何か。

# 2

## 重質成分を最も高分散するための超臨界水の条件

アスファルテンを高分散するための超臨界水の条件は？

ビチューメン中のヘプタン不溶成分  
= 最も重質で超臨界水によって分散されにくいと考えられる成分

## 関心事、目的、方法

### 関心事

- アスファルテンと超臨界水の親和性が最高となる条件を知りたい。
- 超臨界水がアスファルテンと優れた相溶性を示すために必要な条件は何か。

### 目的

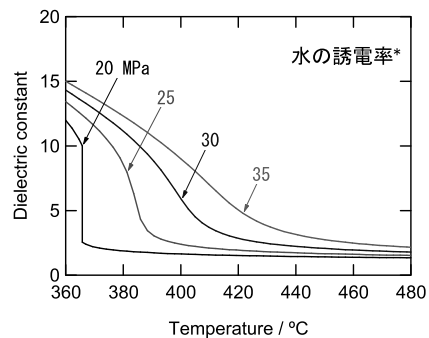
- 上記の関心事に対する答えを示す。

### 方法

- <理論的> 誘電率と溶解度パラメータを用いて、アスファルテンとの親和性が最高となる超臨界水の条件を決定する。
- <実験的> 上流型流通式抽出器を用いて、アスファルテンを超臨界水によって抽出する。

## 超臨界水の誘電率

「室温付近では水の誘電率は78と極性有機溶媒のそれが2~20であることと比較しても極めて高い(中略)臨界点付近以上で水の誘電率は急激に減少し、2~10程度となる。このことから、超臨界水が有機物質とも相互溶解する温度圧力条件を有することが理解できる」\*\*



アスファルテンを溶解するには、水の誘電率はどの程度の値を取れば良いのか？

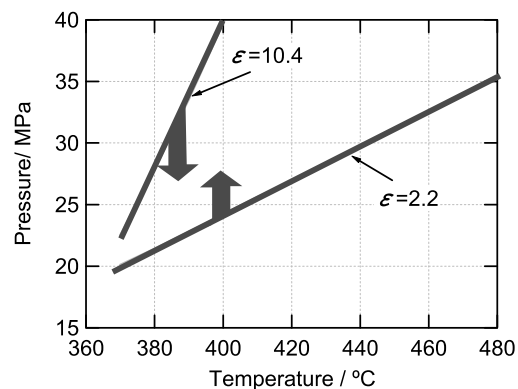
## 各種溶剤の誘電率

	$\epsilon$
Good solvents	
1,2-Dichloroethane	10.4
o-Dichlorobenzene	9.84
Dichloromethane	8.51
Tetrahydrofuran	7.36
Chlorobenzene	5.54
Chloroform	4.63
o-Xylene	2.55
Toluene	2.41
Benzene	2.27
Poor solvents	
Water	78.5
N,N-Dimethylformamide	37.7
N-Methyl-2-pyrrolidone	32.2
Acetone	21.2
Butyraldehyde	13.4
Decane	2.00
Heptane	1.92
Pentane	1.89

良溶媒に見られる誘電率の範囲は 2.2 ~ 10.4.

超臨界水がビチューメンの良溶媒となるために、温度圧力の範囲が存在する。

## 超臨界水の誘電率が 2.2 ~ 10.4 となる温度圧力条件



上記の領域において、超臨界水はアスファルテンに対して良溶媒となる可能性がある。

## Hansen溶解度パラメータ (HSP)

アスファルテンー極性溶剤系における相溶性は、Hansenの溶解度パラメータ値 ( $\delta_p$ ,  $\delta_h$ ) で整理できる\*。

Hansen溶解度パラメータ(HSP)

$$\delta = (\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2)^{0.5}$$

- d: 分散 (dispersive)
- p: 極性 (polar)
- h: 水素結合 (hydrogen bonding)

凝集エネルギーに対する各結合力の寄与を表す。

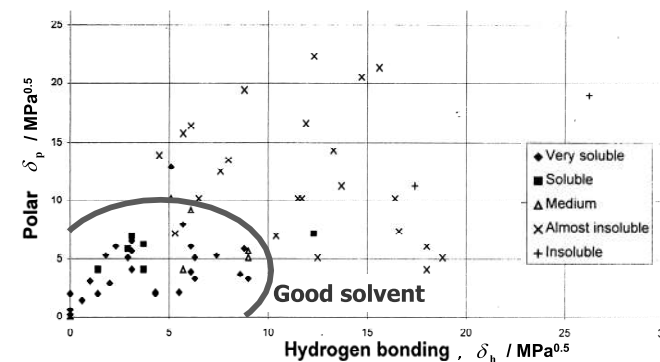
\*Redelius, P. G., Solubility parameters and bitumen. Fuel 2000, 79 (1), 27-35.

## 各種溶剤のHSP値

	$\epsilon$	Solubility parameter/ $\text{MPa}^{0.5}$ *			
		$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
<b>Good solvents</b>					
1,2-Dichloroethane	10.4	19.0	7.4	4.1	20.8
o-Dichlorobenzene	9.84	19.2	6.3	3.3	20.5
Dichloromethane	8.51	18.2	6.3	6.1	20.2
Tetrahydrofuran	7.36	16.8	5.7	8.0	19.5
Chlorobenzene	5.54	19.0	4.3	2.0	19.6
Chloroform	4.63	17.8	3.1	5.7	18.9
o-Xylene	2.55	17.8	1.0	3.1	18.1
Toluene	2.41	18.0	1.4	2.0	18.2
Benzene	2.27	18.4	0.0	2.0	18.5
<b>Poor solvents</b>					
Water	78.5	15.5	16.0	42.3	47.8
N,N-Dimethylformamide	37.7	17.4	13.7	11.3	24.9
N-Methyl-2-pyrrolidone	32.2	18.0	12.3	7.2	23.0
Acetone	21.2	15.5	10.4	7.0	19.9
Butyraldehyde	13.4	15.6	10.1	6.2	19.6
Decane	2.00	15.7	0.0	0.0	15.7
Heptane	1.92	15.3	0.0	0.0	15.3
Pentane	1.89	14.5	0.0	0.0	14.5

## アスファルテンに対して良溶媒のHSP値の範囲

ピッチェンに対する各種極性溶剤の相溶性の評価\*

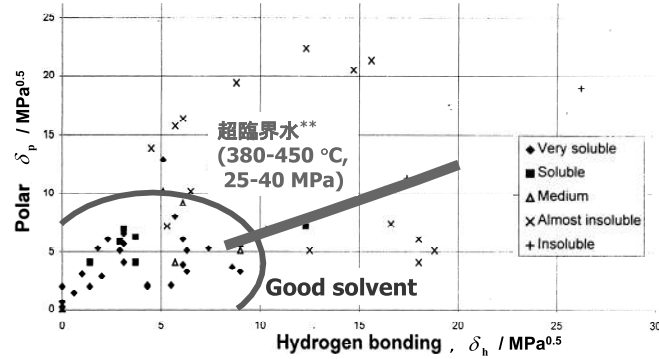


良溶媒の  $\delta_p$  と  $\delta_h$  は 10  $\text{MPa}^{0.5}$  未満。

\*Redelius, P.G., "Solubility parameters and bitumen," Fuel, 79 (2000) 27-35.

## 超臨界水のとりうるHSP値

アスファルテンに対する各種極性溶剤の相溶性の評価\*

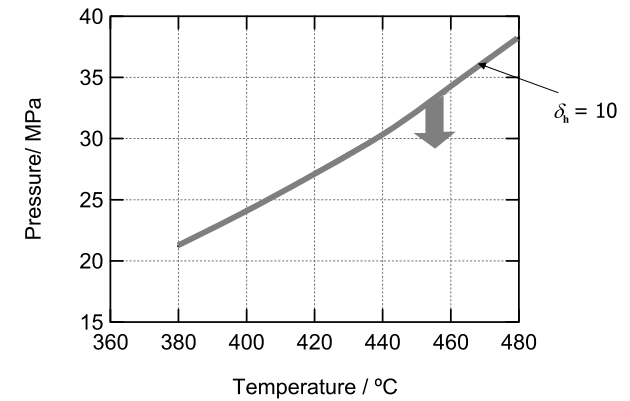


水のHSPは、高温、低圧ほど低下する。

アスファルテンに対して良溶媒であるための必要条件は、 $\delta_h < 10$ 。

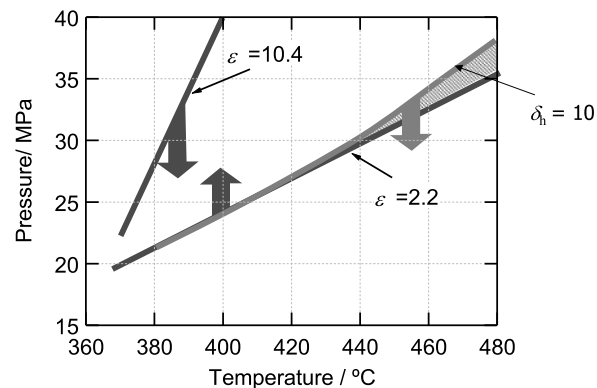
\*\*Williams, L.L. "Hansen Solubility Parameters A User's Handbook 2nd Edition" ed. by Hansen C.M., CRC press, Boca Raton (2007), p. 177-201.

## $\delta_h < 10$ となる温度圧力条件



上記の領域において、超臨界水はアスファルテンに対して良溶媒となる可能性がある。

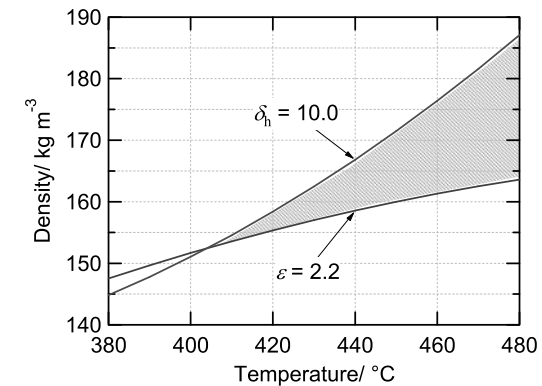
## 誘電率とHSPの必要条件を満たす温度圧力条件



斜線部：誘電率とHSPを用いて決定された超臨界水とアスファルテンの親和性が最高となる温度、圧力条件

440°Cにおいて誘電率と $\delta_h$ の制限を満たす圧力の範囲は、29.7 ~ 30.4 MPa。

## 誘電率とHSPの必要条件を満たす温度密度条件



440°Cにおいて誘電率と $\delta_h$ の制限を満たす水の密度は、157.4 ~ 165.0 kg/m<sup>3</sup>。

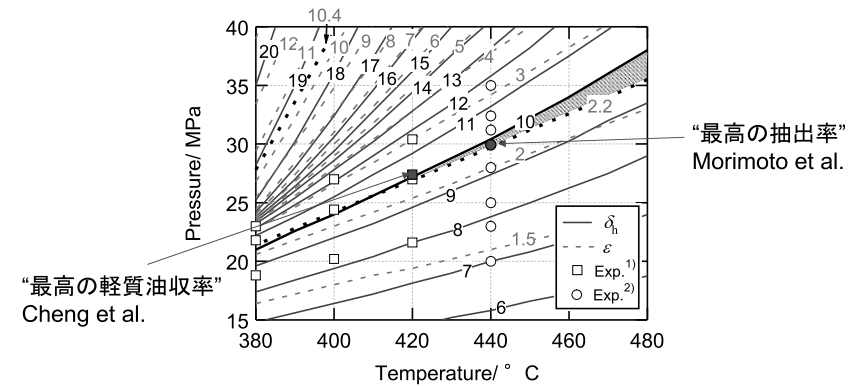
## ここまでのまとめ

- アスファルテンに対して良溶媒となるために必要な超臨界水の物性.
  - $2.2 \leq \varepsilon \leq 10.4$  かつ  $\delta_h < 10$ .
- 上記の必要条件を満たす温度、圧力、水密度を明らかにした.

### 理論的に導出した条件は妥当？

1. アスファルテンの超臨界水抽出率により確認
2. 他研究者の重質油処理結果により確認

## 最適条件の妥当性



1) Cheng, Z., Ding, Y., Zhao, L., Yuan, P., Yuan, W., *Energy & Fuels*, 23, 3178 (2009).

理論的に導かれた超臨界水とピチュメンの親和性が最高となる条件は妥当

注: 最適条件の超臨界水であっても、重質油に対する良溶媒ではない

## まとめ

- ピチュメンに対して良溶媒となるために必要な超臨界水の物性を明らかにした.
  - $2.2 \leq \varepsilon \leq 10.4$  かつ  $\delta_h < 10$ .
- 上記の必要条件を満たす温度、圧力、水密度を明らかにした.
- 440 °C、20 ~ 35 MPa の水によってアスファルテンを抽出し、上記の必要条件を満たす温度、圧力のときに抽出率は最高となることを確かめた.
- 誘電率と溶解度パラメータを用いた方法によって、ピチュメンの超臨界水処理における最適な操作条件を決定できた.

## 全体のまとめ

1. 超臨界水には、どんな効果があるのか.

- 水からの水素供与はない.
- 重質成分を高分散する.
- 分子内脱水素反応の起こる確率を高める.
- 高圧窒素中よりも低いコーク収率、高い転化率を達成できる.
- 液体生成物は比較的重質成分に富む.

2. その効果を最大限発揮させるための条件は何か.

- $2.2 \leq \varepsilon \leq 10.4$  かつ  $\delta_h < 10$ . (440°Cだと30MPa)

注: 本発表における「超臨界水(SCW)」は、400~450°C、23~35MPaの水。無触媒。