

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14454

研究課題名(和文) 超臨界水雰囲気下における超重質油の流動挙動の中性子ラジオグラフィによる可視化

研究課題名(英文) Flow visualization of heavy oil in supercritical water atmosphere by neutron radiography

研究代表者

塚田 隆夫 (Tsukada, Takao)

東北大学・工学研究科・教授

研究者番号：10171969

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：粒径3 mmのアルミナ粒子を充填したSUS製1/2 inch管からなる充填層型反応器を対象として、窒素ガスもしくは超臨界水雰囲気下での重質油の反応器内流動挙動を中性子ラジオグラフィにより観察した。重質油/窒素ガス系においては、常圧下で重質油流動挙動に及ぼす反応器内温度の影響を明らかにした。特に、高温の場合においては、極端な偏流が観察された。一方、重質油/超臨界水系においては、反応器内温度を400℃、圧力を25 MPaとし、流動挙動に及ぼす重質油流量の影響を検討した。本研究を通して、金属製充填層型反応器内の重質油流動挙動の可視化法として、中性子ラジオグラフィが有効であることが示された。

研究成果の概要(英文)：For a packed bed reactor, which consists of a 1/2-inch stainless steel tube filled with alumina particles having the diameter of 3 mm, the flow behavior of heavy oil in the reactor under the atmosphere of nitrogen gas or supercritical water was observed by neutron radiography. In the heavy oil/nitrogen gas system, the effect of reactor temperature on the flow behavior at atmospheric pressure was clarified. Particularly, the flow channeling was observed in the reactor at a relatively high temperature. In the heavy oil/supercritical water system, the effect of flow rate of heavy oil on the flow behavior was investigated at 400℃ and 25 MPa. Through this work, it was revealed that neutron radiography is a useful technique to visualize the flow behavior of heavy oil in a packed bed reactor, whose wall was made of metal, at high temperature and high pressure.

研究分野：化学工学

キーワード：超重質油 超臨界水改質 中性子ラジオグラフィ 充填層型反応器 流動挙動

### 1. 研究開始当初の背景

石油は、国内需要が減少傾向にはあるものの、今後も我が国の重要なエネルギー源であり、また化学製品等の原料として活用されることは言うまでもないが、その供給源は多様化しつつある。その一つとして、埋蔵量が豊富なオイルサンドから生産されるピチュメンや超重質油のような非在来型原油が期待されている。しかし、超重質油（以降、ピチュメンも含めて）の性状が劣悪であることから、その品質を高め、有効に活用するためには、新たな超重質油の改質技術が必要である。超臨界水は、その特異な反応性から水素添加することなく超重質油を改質でき、またその高い親油性から改質後の軽質分を溶解できる等の利点を有するため、最近超臨界水を利用した超重質油改質技術が注目されている（例えば、Review papers: R. O. Caniaz *et al.*, *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 1845 (2014); M.T. Timko *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **96**, 114 (2015); N. Li *et al.*, *Energies*, **8**, 8962 (2015)）。わが国でも、経済産業省の「革新的次世代石油精製等技術開発事業（平成 19～23 年度）」の中の個別要素技術として「革新的超臨界水熱分解技術開発」に関する検討が行われた。

このような超臨界水を利用した超重質油の改質プロセスを具現化し、商業ベースで展開するためには、超臨界水による超重質油の分解反応機構の解明及び反応速度論的解析、超重質油及び分解成分の分子論的解析、あるいは新規触媒の開発等が不可欠であるが、プロセス開発・設計の視点からは改質用反応器内部での超重質油と超臨界水との接触・混合状態、超重質油のホールドアップ等を正確に把握すること（把握手段の開発も含め）も極めて重要である。しかし、対象とする環境が高温・高圧下（水の臨界温度：374℃、臨界圧力：22 MPa）にあり、反応器材質が金属であることから可視光等を利用した実験的観察は難しく、また超臨界水雰囲気下での超重質油の熱物性値に関する情報が皆無に等しいことから数値シミュレーションによる把握も困難であった。

著者らは、これまで中性子ラジオグラフィを利用することにより、ナノ粒子の超臨界水熱合成に実際に利用されている流通式反応器内混合部の流動挙動及び温度分布の可視化（2次元観察）を行ってきた（S. Takami *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, **63**, 46 (2012); K. Sugioka *et al.*, *AIChE J.*, **60**, 1168 (2014)）。さらに、中性子ラジオグラフィと CT（コンピュータトモグラフィ）を併用することにより同反応器内の 3次元可視化技術も確立した（S. Takami *et al.*, *Physics Procedia*, **69**, 564 (2015)）。

### 2. 研究の目的

本研究では、著者らがこれまで検討してきた超臨界水反応場を対象とした中性子ラジ

オグラフィによる可視化技術を拡張・利用し、超臨界水を利用した重質油の改質装置（具体的には、充填層型反応器）内、すなわち超臨界水雰囲気下における重質油の流動挙動の in-situ 観察を行う。また、本研究を通して、重質油の流動挙動に及ぼす諸因子（超臨界水と重質油の供給流量、反応器内温度と圧力等）の影響を検討するとともに、中性子ラジオグラフィによる可視化技術を重質油/超臨界水系の流動挙動の把握手段として確立する。

### 3. 研究の方法

本研究では、反応器内の重質油の流動状態を観察するために、中性子ラジオグラフィ技術を利用した。中性子線は、金属に対して高い透過性を示すため、金属製の高压反応器内部の観察が可能となる。一方、水素や水に対する透過性は低いが、超臨界水の密度が常温常圧の水の 0.15～0.2 倍であること、充填層（充填物の透過性は高い）を使用するため実質的な流体体積占有率が小さいことから、反応器を通しての超臨界水による中性子線の減衰率は大きくない。結果として、水素含有率の高い重質油のみの流動挙動が観察できる。

図 1 に実験装置の概略図を示す。充填層型反応器は、直径 3 mm の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を充填した SUS 製 1/2 インチ管からなる。反応器底部から超臨界水を、頂部から 1/16 インチ管を通して重質油（中東系常圧残渣油）を供給し、向流接触させる。反応器内温度は 400℃、圧力は 25 MPa、超臨界水流量は 1 g/min とし、重質油流量を 1, 2.5, 5 mL/min と変化させ、反応器内の超臨界水と重質油の流動挙動を中性子ラジオグラフィにより観察した。対象が非正常現象であることを踏まえ、撮像にはイメージ・インテンシファイアと高速度ビデオカメラ（30 fps）を利用した。中性子ラジオグラフィの中性子源には、京都大学複合原子力科学研究所の研究炉を使用した。

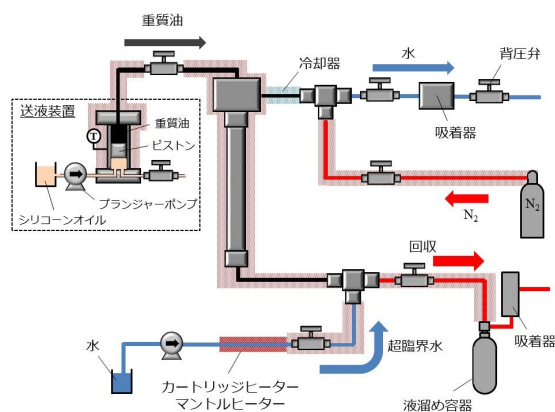


図 1 実験装置の概略図

得られた中性子透過像は、背景差分、カラーマッピング等の画像処理を行うことによ

り、反応器を通しての中性子透過率分布（重質油存在率分布、ただし中性子線光軸方向の積算値として）を求めた。

以上の超臨界水雰囲気下での重質油の流動状態と比較するために、常圧の窒素雰囲気下における重質油の流動状態の中性子ラジオグラフィ可視化実験も併せて行った。ここで、重質油の流量は2.5 mL/min、N<sub>2</sub>ガスの流量は1.0 L/minであり、重質油とN<sub>2</sub>ガスを並流で接触させた。反応器内の温度は、100 もしくは250 に設定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 重質油 / N<sub>2</sub>ガス系

図2に反応器内の重質油の流動状態に及ぼす反応器温度の影響を示す。左図は、背景差分を行った結果、右図はカラーマッピングの結果である。重質油の粘性は温度によって大きく変化するため(100 / 250 粘度比: 約10), 100 の場合、重質油は管壁近くまで広がり、250 に比較して遅い速度で流下した。また、充填物の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子が比較的大きいため、250 において極端な重質油の偏流が見られた。

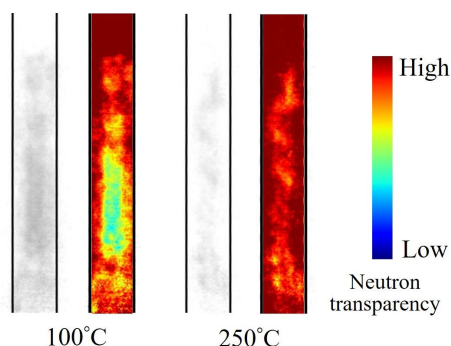


図2 窒素ガス雰囲気下における重質油流動

##### (2) 重質油 / 超臨界水系

図3に超臨界水雰囲気下における重質油の流動状態に及ぼす重質油流量の影響を示す。左図は背景差分の結果、右図はカラーマッピングの結果である。図から、重質油流量が比較的小さい場合は、重質油が超臨界水中に分散し、重質油相が認められないが、重質油流量が5 mL/minの場合は、重質油が充填

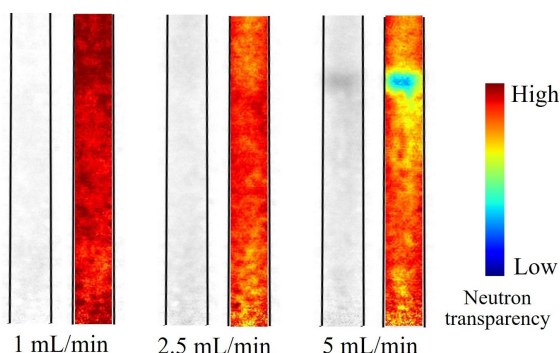


図3 超臨界水雰囲気下における重質油流動

層上部に堆積し、下流に向かうにつれて徐々に分散しているように観察された。

本研究を実施するにあたり、原子炉の稼働期間が限られていたため、超臨界水雰囲気下での重質油の流動状態に関する十分な検討を行うことはできなかったが、本研究を通して、高温の窒素雰囲気、さらには超臨界水雰囲気下における、金属製充填層型反応器内の重質油の流動挙動の可視化法として、中性子ラジオグラフィが有効であることを確認できたことは大きな成果と考える。今後は、中性子ラジオグラフィを利用し、超臨界水雰囲気下における重質油の流動状態に及ぼす諸因子（重質油及び超臨界水の流量、装置内圧力、温度、充填物の粒径等）の影響を詳細に検討する予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

山際幸士郎, 庄司衛太, 久保正樹, 塚田隆夫, 高見誠一, 杉本勝美, 齊藤泰司, 伊藤大介, 「中性子ラジオグラフィを用いた充填層反応器内の重質油の流動挙動の可視化」, 化学工学会第83年会, 2018年3月15日, 関西大学(大阪)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

塚田 隆夫 (TSUKADA, TAKAO)  
東北大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10171969

(2)研究分担者

高見 誠一 (TAKAMI, SEIICHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：40311550  
齊藤 泰司 (SAITO, YASUSHI)  
京都大学・複合原子力科学研究所・教授  
研究者番号：40283684  
杉本 勝美 (SUGIMOTO, KATSUMI)  
神戸大学・先端融合研究環・助教  
研究者番号：40420468

(3)連携研究者

久保 正樹 (KUBO, MASAKI)  
東北大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50323069

(4)研究協力者

( )