

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：12201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420778

研究課題名(和文) 高温高压水のコーク前駆体分散・水素供与効果に基づく温度勾配付与法による重質油改質

研究課題名(英文) Upgrading of heavy oil by manipulating temperature in high temperature and high pressure water

研究代表者

佐藤 剛史 (SATO, Takafumi)

宇都宮大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60375524

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压水を用いた重質油改質の効率化を目的とした研究を行った。まず、半回分式装置を用いて一酸化炭素共存下における重質油の高温高压水処理を行い、水性ガスシフト由来の水素供与が有効であることと油分軽質化に最適温度が存在することを見出した。また、高温高压水中での触媒存在下における水性ガスシフト反応が低圧ほど促進されることも明らかとした。さらに、高温高压条件にて温度勾配を与えうる温度勾配付与型高压処理装置を開発した。

研究成果の概要(英文)：Upgrading of heavy oil was examined by semi-batch flow system in the presence of carbon monoxide in high temperature and high pressure water. The hydrogen donation through water-gas shift reaction was effective and there was optimal temperature to produce light oil.

Further, the catalytic water gas shift reaction in high temperature water was enhanced in low pressure region. The high pressure treating device with temperature gradient under high temperature and pressure was also developed.

研究分野：化学工学

キーワード：高温高压水 重質油 水素化 水性ガスシフト反応

1. 研究開始当初の背景

世界的なエネルギー需要の増大と原油成分の重質化により、含水重質油を含む超重質油改質法の開発が重要となっている。その際、高性能水素化触媒を用いた接触水素化法では、共存水が触媒を劣化させるため、水を有効利用する新たな改質法が期待されている。高温水の利用は有力な選択肢であり、水を水素供与源として有効利用するためには、水そのもののみでは困難で、水を活性化する触媒や共存物質の利用が提案されている。

水性ガスシフト反応( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ )は、一酸化炭素と水の共存下で進行する反応である。高温高压水中で水性ガスシフト反応を進行させると、反応過程で活性な水素が発生し、これにより水素供与が可能であることが指摘されている。水性ガスシフト反応を利用した重質油改質の効率化を進めるためには、温度や圧力が改質挙動におよぼす影響を把握した改質手法の開発が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、水性ガスシフト反応を利用した重質油改質や水性ガスシフト反応に関する温度・圧力の効果を評価し、重質油改質における温度と水の役割を整理する。さらに、最適なプロセス構築へ向けた試みとして、温度勾配の付与が可能な高压処理装置の作製を行う。

3. 研究の方法

(1) 高温高压水中での水性ガスシフト反応

実験はストップバルブ付の回分式反応器(内容積  $6 \text{ cm}^3$ )にて行った。反応器に触媒  $0.1 \text{ g}$ 、水  $0.6 \sim 3.0 \text{ g}$  を仕込み、 $\text{CO}$  を  $0.0026 \sim 7 \text{ mol}$  となるように加圧して密閉した。触媒として、市販の  $5\text{wt}\% \text{ Ru/C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、別途調製した  $\text{Pd/LaCoO}_3$  を用いた。反応終了後、生成ガスを回収し、GC-TCD にて定性定量した。

(2) 高温高压水中での水性ガスシフト反応を利用した重質油改質

実験は図1に示す半回分式反応装置にて行った。まず、重質油のピチューメン  $1 \text{ g}$  を内容積  $6 \text{ cm}^3$  の反応器に仕込んだ。蒸留水を HPLC ポンプで所定流量にて供給し、水+ $\text{CO}$  または水+ $\text{H}_2$  処理では蒸留水に加えてガス  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/min}$  を高压シリンダーで供給した。これら溶媒を反応温度まで予熱した後に反応器に導入し、 $30 \text{ MPa}$  にて  $60 \text{ min}$  反応させた。反応終了後、トルエンを用いて生成物を反応器内側と反応器下流ライン(反応器外側)からそれぞれ回収し、コークとトルエン可溶分に分離した。コークは秤量し、トルエン可溶分は、その沸点分布を評価した。得られた油分に対して、TG 分析と元素分析を行った。

(3) 温度勾配付与型高压処理装置の開発

図2に温度勾配付与型高压処理装置の概略を示す。

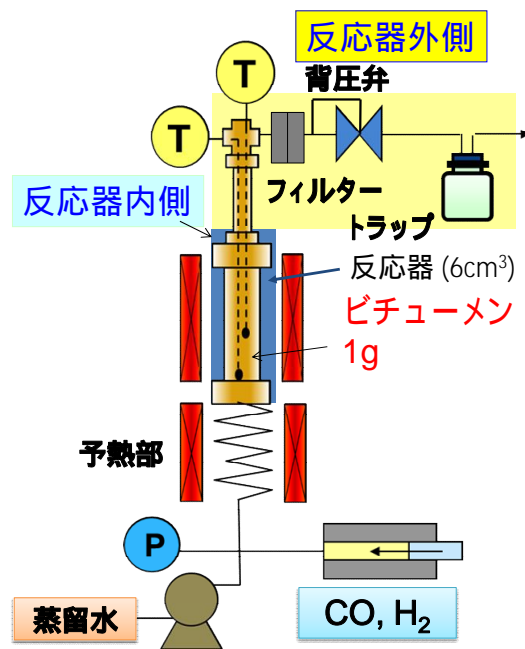


図1 半回分式反応装置

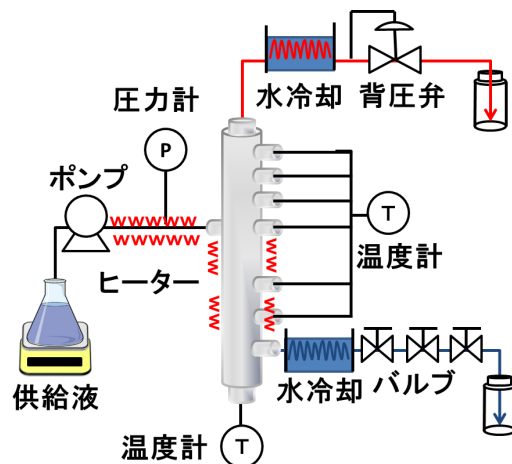


図2 温度勾配付与型高压処理装置

このうち、温度勾配付与型高压処理器は、ステンレス製の高压蒸留塔であり、塔長約  $300 \text{ mm}$ 、内径  $10 \text{ mm}$  となっており、 $56 \text{ mm}$  毎の6ヶ所に、塔に対して直角で互いに正反対の方向から熱電対と供給ラインの挿入部を有している。今回は全箇所熱電対を、下から2番目の箇所供給ラインを導入した。また、ライン挿入箇所の間にはヒータージャケットが接続可能となっており、温度分布の制御が可能である。今回は下部2ヶ所にヒーターを接続した。蒸留塔内には、アルミナボールを空隙率  $65\%$  で充填した。原料にはバイオマスモデル油として、植物油分解物を意図したグリセリン:ラウリン酸メチル:メタノールをモル濃度でそれぞれ  $2\%$ 、 $4\%$ 、 $94\%$  とした混合溶液を用いた。上記混合流体は、HPLC ポンプを用いて予熱後に塔底から  $60 \text{ mm}$  付近に  $1.5 \text{ g/min}$  にて供給した。系内圧力は塔頂部の背圧弁で、出口流量は塔底部のバルブで制御した。塔頂塔底それぞれの留出物の流量を

測定し、GC-FIDにて定量した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 高温高压水中での水性ガスシフト反応

触媒存在下では全ての生成物収率が無触媒時と比べて大きく、いずれの触媒とも水性ガスシフト反応を促進していた。CO<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> 収率は Ru/C > Pd/LaCoO<sub>3</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の順に大きくなった。Ru/C 存在時には、生成した H<sub>2</sub> と CO による Fischer-Tropsch 反応による CH<sub>4</sub> の生成も進行していた。

図 3 に CO 転化率と水密度の関係を示す。いずれの触媒でも水密度の増大により CO 転化率が減少しており、反応場に大量の水が存在することで反応が抑制されていた。別途行った触媒表面素反応モデルを考慮した速度論的解析により、これは、触媒表面上において活性サイトへの水分子吸着が支配的となり、反応に必要な空サイトの割合が減少したためであることがわかった。

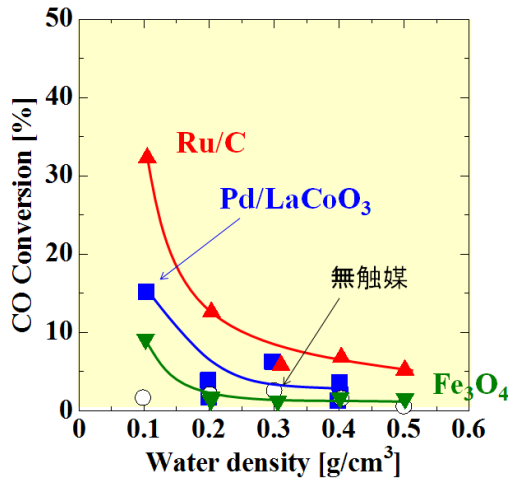


図 3 CO 転化率と水密度の関係 (673 K, 60 min)

##### (2) 高温高压水中での水性ガスシフト反応を利用した重質油改質

673 K, 30 MPa において、水処理、水 + CO 処理、水 + H<sub>2</sub> 処理における生成物の沸点分布を比較した。図 4 に各処理における生成物の沸点分布を示す。反応器内側に残存した油の大部分は沸点 550 以上の重質成分とコークであった。水 + CO 処理は、水処理や水 + H<sub>2</sub> 処理に比べて、コーク生成が抑制されており、水性ガスシフト反応由来の水素供与が有効であることを確認した。一方、この際の反応器外側の油分の H/C 比を評価したところ、3 種類の処理のいずれの場合も 1.51 であり、軽質成分の水素化はほとんど進行していない。これらのことは、水性ガスシフト反応による水素供与が生じていることと、その効果は軽質成分のさらなる軽質化よりも重合抑制が主であることを示している。

次に、水 + CO 処理における反応温度の影響を評価した。図 5 に、水 + CO 処理における反応器内側・外側の油分収率・コーク収率と温

度の関係を示す。

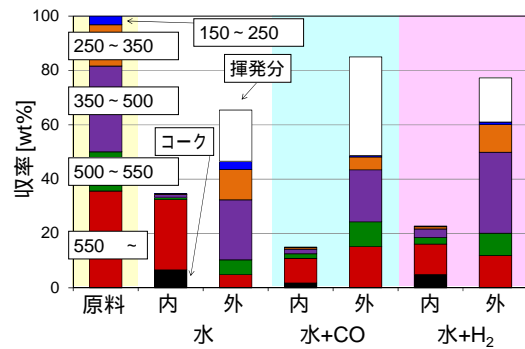


図 4 水処理、水 + CO 処理、水 + H<sub>2</sub> 処理における生成物の沸点分布 (673 K, 30 MPa, 水 0.5 g/min, 60 min)

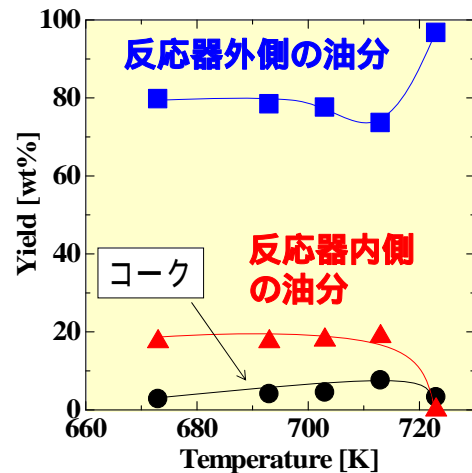


図 5 水 + CO 処理における反応器内側・外側の油分収率・コーク収率と温度の関係 (30 MPa, 水 0.5 g/min, 60 min)

度は主に反応器外側に存在しており、723 K ではほぼ全てが反応器外側に存在していた。コーク収率は反応温度の上昇により増大し、713 K で最大値の 7wt% となりその後減少した。反応器内側の油分収率は、反応器外側と反対の挙動を示していた。

処理油の大部分を占める反応器外側の油は、改質時の実質的な生成物である。図 6 に、30 MPa における水 + CO 処理における反応器外側の油の沸点割合と温度の関係を示す。図中の温度はそれぞれの沸点を示す。反応温度 673 K から 693 K に上昇すると低沸点成分の割合が大きくなり、それ以上温度が上昇するにつれて高沸点成分の割合が大きくなった。反応温度 693 K で最も軽質な油が得られた。

図 7 に予想される反応器内の状態を示す。反応器内には反応器底部の油 rich 相と反応器上部の水 rich 相が存在する。油 rich 相には、水 rich 相と比較して、コーク前駆体等のある程度重質な成分が多く存在している。圧力一定条件では、温度上昇により水の比誘

電率が低下するため極性が小さくなる。この時、水の極性が油の極性に近づくことで、油の油 rich 相から水 rich 相への分配が促進される。水 rich 相では、水分子の存在により油分どうしの重合が抑制されるため、その状態で分解を行うことで低分子化が促進される。

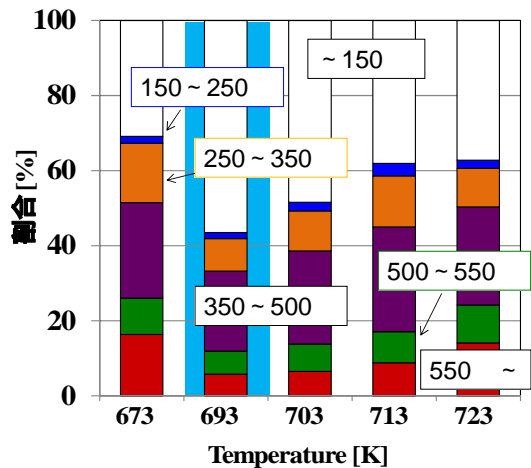


図6 水 + CO 処理における反応器外側の油の沸点割合と温度の関係(30 MPa, 水 0.5 g/min, 60 min)

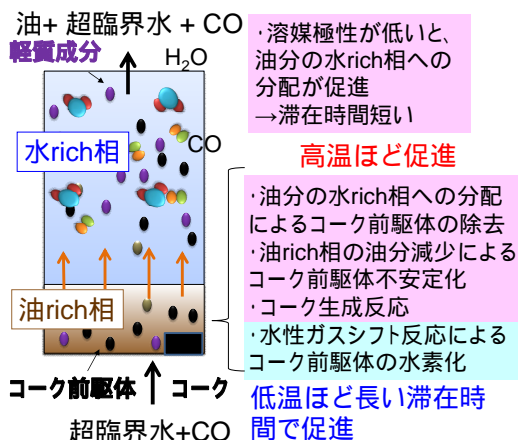


図7 反応器内の状態

高温領域において、油 rich 相ではコーク前駆体が水相への分配により減少し、コーク生成抑制の要因となる。その一方、コーク前駆体を溶解させて安定に存在させる油量は減少し、コーク生成速度そのものも増大する。これらはコーク生成を強く促進する要因となる。また、一旦水 rich 相に分配された油分は、流れに沿って反応器外に排出されるため、温度上昇により実質の反応器内滞在時間が短くなり、油の分解反応が抑制される。

低温領域では、水 rich 相への油の分配が抑制され、油 rich 相に十分な油が存在しており、滞在時間を確保した状態にて水性ガスシフト反応によるコーク前駆体の水素化が進行し、これらはコーク生成抑制の要因となる。コーク生成は以上の様々な要因のバラ

スにより決定される。

これをもとに実験結果を考察する。反応温度 713 K では、油 rich 相の油が水 rich 相に分配しすぎたためにコーク前駆体が油 rich 相に安定して存在しづらくなり、さらに高温条件であることからコーク生成が進行した。反応温度 723 K では反応器内側に油が存在しないことから、油分のほとんどが水 rich 相に分配することで速やかに反応器を通過したものと考える。反応温度 693 K では油 rich 相に十分な油が存在してなおかつ低温であるためにコーク生成が抑制され、油の反応器内滞在時間が比較的長い状態で水性ガスシフト反応による水素化が進行したため、反応器外の油分が軽質化されたと考えられることができる。

このことから、油 rich 相を低温として、コーク生成を抑制しつつ水素化をしっかりと進行させ、水 rich 相を高温として油を水中に分散した重合しにくい状態で分解を行う改質法が有効と考える。

### (3) 温度勾配付与型高圧処理装置の開発

塔頂温度 328 ~ 548 K, 塔底温度 382 ~ 512 K の様々な条件にてメタノール、グリセリン、ラウリン酸メチルの分離試験を行った。本実験での物質収率は 95 % 以上であった。全体として、塔底組成は、低温・高圧ほどメタノール組成が小さくなり約 30 ~ 60% 程度まで小さくなった

ここで、圧力 3.9 MPa にてメタノール、グリセリン、ラウリン酸メチルをモル濃度でそれぞれ 94%, 2%, 4% を供給した際に、塔頂・塔底におけるメタノール組成比の差が最大となる条件を探索したところ、塔内における塔頂から塔底方向へ 10 mm 毎の温度が 444, 467, 469, 474, 534 (原料供給位置), 513, 478 K であった。

図 8 に、この時の供給原料組成と塔頂・塔底組成を示す。

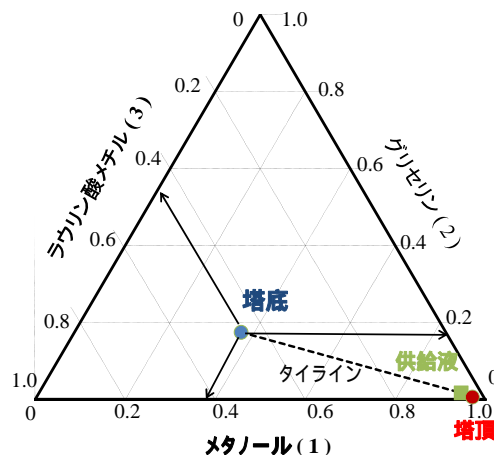


図8 メタノール、グリセリン、ラウリン酸メチル混合系における原料組成と塔頂および塔底組成(3.9 MPa)

メタノール、グリセリン、ラウリン酸メチ



ルの塔頂組成はそれぞれ、96.8%、0.7%、2.5%、塔底組成は 37.0%、17.5%、45.5%であった。塔底の塔底組成中のメタノール割合は原料よりも少なく、グリセリンとラウリン酸メチルの濃縮を行うことができた。

このことから、高温高压条件にて温度勾配を与えうる処理装置を開発することができたと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

Takafumi Sato, Ryo Watanabe, Choji Fukuhara, Naotsugu Itoh, Effect of water density on heterogeneous catalytic water gas shift reaction in the presence of Ru/C, Pd/LaCo<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in supercritical water, The journal of supercritical fluids, 査読有, 97, 2015, 211-216, DOI:10.1016/j.supflu.2014.12.003.

Takafumi Sato, Toyokazu Sumita, Naotsugu Itoh, Effect of CO addition on upgrading in supercritical water, The journal of supercritical fluids, 査読有, 104, 2015, 171-176, DOI:10.1016/j.supflu.2015.06.004.

Takafumi Sato, Shuhei Sato, Naotsugu Itoh, Using a hydrogen-permeable palladium membrane electrode to produce hydrogen from water and hydrogenate toluene, International journal of hydrogen energy, 査読有, 41, 2016, 5419-5427, DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.01.151.

Takafumi Sato, Ayaka Takada, Naotsugu Itoh, Low temperature hydrogenation of toluene by electrolysis of water with hydrogen permeable palladium membrane electrode, Chemistry Letters, 査読有, 46, 2017, 477-480, DOI:10.1246/cl.161164

〔学会発表〕(計 4 件)

佐藤剛史、渡部綾、福原長寿、伊藤直次、超臨界水中での接触水性ガスシフト反応における水の効果、第45回石油・石油化学討論会、2015年11月6日、ウインクあいち(愛知県・名古屋市)

佐藤剛史、伊藤直次、高温高压水中での一酸化炭素を利用した炭素資源の改質、化学工学群馬大会2015、2015年11月28日、桐生市民文化会館(群馬県・桐生市)

佐藤剛史、佐藤柁平、伊藤直次、水素透過パラジウム膜電極を用いた水電解水素製造装置の開発、化学工学会第48回秋季大会、2016年9月6日、徳島大学(徳島県・徳島市)

佐藤剛史、佐藤柁平、伊藤直次、水素透過膜電極を用いた水電解によるケミカルハイドライド製造、化学工学会福島大会2016、2016年11月26日、コラッセ福島(福島県・福島市)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

雑誌発表

佐藤剛史、高温高压水を水素供与源とする重質改質、配管技術、査読無、58, 2016, 1-6

ホームページ等

<http://www.chem.utsunomiya-u.ac.jp/lab/makuihoh/home.htm>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 剛史 (SATO, Takafumi)

宇都宮大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：60375524

(3) 連携研究者

渡邊 賢 (WATANABE, Masaru)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40312607