

目次

1. はじめに	3
2. 超臨界水法によるビチューメン改質	5-9
3. 超臨界での水の状態	10-15
4. 超臨界水の計算	16-21
5. 超臨界水法での石油製品の分解研究	22-24
6. 水素化による改質	25-26
7. バクテリアによる分解	27
8. オイルサンド ビチューメン	28-30
9. 石油および石油類似資源の埋蔵量	31-32
10. おわりに	33-34

文献リスト

1. はじめに

本調査報告書では、オイルサンドなどに含まれる超重質油の利用技術の最新状況を調査。大量生産の手段として有効な超臨界法による石油精製技術の現状と課題を抽出する。ここではポリエチレンの分解などを通して単純な熱分解との比較から超臨界法の有用性を示す。

本方法の基本となる水の高圧高温下での状態、本超臨界法での粘度、脱硫などの構造や物性変化についても調査した。比較として水素処理による改質研究をも調べた。

また、背景となる石油類似資源としてのオイルサンドやオイルシェール、オリノコオイルについて埋蔵保有国や埋蔵量についても概観する。関連技術を見渡す意味で石油製品のリサイクルなどバイオを含めた分解などにもついても紹介する。

学術論文やインターネット、特許出願から概観すると 重質油を超臨界水で改質する研究やそれに関連した研究は下記の機関で行われている。

- ・ ビチューメンなど超重質油の超臨界水による改質研究
（学術論文、インターネット検索から）
 - ・・・ 東北大学、 中部電力（株）

- ・ ビチューメンなど超重質油の水素処理による改質研究
（学術論文、インターネット検索から）
 - ・・・ 産総研

- ・重質油の超臨界水による改質研究
（特許検索から・・・平成5年以降）
・・・産総研

重質油、超臨界水で特許検索すると下記の機関がリストされる（全37件）。これらは発電施設やボイラー、製油施設での技術を念頭においたものが殆どであるが、個々の技術について参考とすべきものは多い。

（株）日立製作所、 東京電力（株）、 石川島播磨（株）、
（株）東芝、 三菱マテリアル（株）、 三菱重工業（株）、
新日鐵化学（株）、 住友金属工業（株）、
（財）石油産業活性化センター

超重質油で検索すると以下の機関がリストされる（全40件）。これらはオリマルジ
ョンの利用技術を念頭においたものが殆どで、今回目的とは異なる。

花王（株）、 三菱重工業（株）、 三菱油化（株）、
関西電力（株）

2. 超臨界水法によるピチューメン改質

超臨界水法による重質油の改質は以下の特徴がある

- ・水素ガスを用いる事なしで 改質（低分子化）を図ることが出来る。
- ・熱分解と比較して 縮重合反応が抑制され コークスの副生が低減される。
- ・水素ガスや有機溶剤を用いないためコストが低減できる。
- ・基本的な反応はクローズド系であるので環境への負荷が小さい。

石炭や石油類似資源（オイルサンド、オイルシェール）の超臨界法による改質研究で主なものとして 以下があげられる。

燃料資源	反応系	研究者	研究時期
石炭	H ₂ O/CO 系 アルコール、NaOH、H ₂ S、H ₂ 添加	Fischer 他	1921
	H ₂ O + (NaOH 又は Ca(OH) ₂)	山崎 他	1990
	H ₂ O + NaOH	守谷 他	1993
	H ₂ O/CO 系	Ross 他	1984
オイルサンド	H ₂ O/CO 系	Berkowitz 他	1990
	水熱反応	吉田 他	1993
オイルシェール	H ₂ O/Ar 系、H ₂ O/CO 系、H ₂ O/CO/ Na ₂ CO ₃ 系	Funazukuri 他	1988
	H ₂ O/HCl 系、SO 添加効果	Paspec 他	1990
	H ₂ O/CH ₃ OH 系	Chong 他	1987

Berkowitz 他 H₂O/CO 系と H₂O 系を比較
抽出率に差はない。
H₂O/CO 系では脂肪族、芳香族系が多く 特にコークスは減少。

Funazukuri 他 CO はケロジンの分解を促進。
Na₂CO₃ は抽出油の分解を抑制。

Paspec 他 HCl/SO 比は コークス生成、窒素除去効果での最適化が可能。
窒素の除去に HCl は効果がある。

Chong 他 抽出油中の酸素含有量は CH₃OH 量により変化する。

超臨界水への CO や CH₃OH、HCl などの添加は回収される油の品質への効果がある。

山崎 仲道 他 熱水科学ハンドブック (技法堂 1997)

個々の論文については 同ハンドブックの文献リストを参照

次に 電力各社、東北大学などで研究が進められている超重質油の改質研究を紹介する。

東北大学 木下他はビチューメン(オイルサンド)の改質研究として 2002~3 年に報告を行っている。彼らは SAGD 法により採掘する流体が高温水と重質油の混合物であることを利用、この産出流体を on site で反応容器に入れ 低粘度化や脱硫、重金属除去 他の改質を行い 後工程への負荷の軽減を図ることを考えている。

超臨界水法によるビチューメンの分解、石油精製、熱的な方法と超臨界法、アルカリ添加効果について 脱硫、粘度、分子量分布の面から評価。超臨界水法の脱硫効果、アルカリ添加による脱金属 (Ni や V) を単純な熱分解と比較しながら確認。

・原材料ビチューメンに含まれる元素や V、Ni、粘度について

項目	ビチューメン I	ビチューメン II
粘度 (mPa · s)	2×10^5	2.8×10^4
C (wt%)	83.0	84.0
S (wt%)	4.6	4.8
N (wt%)	0.4	0.3
無機質 (wt%)	<0.1	<0.1
Ni (ppm)	57	51
V (ppm)	160	153

- ・実験条件例 ~ 40 MPa、 ~ 430 C、 KOH/水 ; 1 mol/cc
- ・主な精製物はパラフィンと芳香族化合物である。
- ・低分子化と脱硫の時間経過はよく似ているが 水の添加効果は少し異なる。
低分子化は反応時間が短い領域では水の量が少ない方が起こりやすい。
脱硫は逆に反応時間が長い領域では水の量が多い方が進む。
- ・チオフェンが多く得られた。また超臨界水法ではベンゾチオフェンやジベンゾチオフェンは殆ど検出されなかった。このことは超臨界水法では脱硫が進みやすい事を示す。

- ・ 金属についてアルカリを加えた超臨界水法で分離できることが期待される。
ビチューメンに含まれる V、Ni について V はアルカリ超臨界法での分離される。
Ni については容器からの溶出も考えられ明確なデータは得られなかった。

・ 原材料と得られた生成油の組成

		ビチューメン I	ビチューメン II	ビチューメン III
		炭素収支より	炭素収支より	炭素収支より
原材料ビチューメン	%	100	100	100
マルテン	%	76.0	82.0	66.6
アスファルテン	%	24.0	20.0	33.3
生成油	%	86.0	84.0	54.3
マルテン	%	75.4	72.0	38.5
アスファルテン	%	10.4	12.0	15.8
コーク	%	6.6	8.6	13.7
水溶物	%	0.3	0.3	28.0
ガス	%	< 0.1	< 0.1	
不明	%	7.0	7.0	4

- ・・・ 処理条件は 430°C 15分 KOH 1mol/cc 水 20%

・ 得られた生成油の粘度など

		KOH 条件		熱分解	原材料
		(mol · dm ⁻³)			
		0	1		
油成分	%	86.0	84.0	64.0	
コーク	%	9.6	8.6	32.0	
水溶物	%	0.3	0.3	2.0	
ガス	%	<0.1	<0.1	2.0	
不明	%	4.0	7.0	4.0	
粘度	mPa · s	28	22	12	2.0 × 10 ⁵
硫黄	wt%	3.5	3.0	3.5	約 5
V	ppm	35	15	58	153
Ni	ppm	58	60	30	61

- ・・・ 処理条件は 430°C 15分 水 20%

Journal of the Japan Petroleum Institute 45 (6) 361-367 (2002)

Journal of the Japan Petroleum Institute 46 (4) 215-221 (2003)

一方、重質油の分解では硫黄や窒素酸化物が懸念されるが Modar 社 Thomason らは 1984 年に 20W%の有機廃液の処理方法としての超臨界法で下記報告をしている。(Modar 社は超臨界技術をもちいた有害・廃棄物質処理のパイオニア。)

超臨界点以上 (374°C 218atm) では 有機物や気体と水は完全に混ざり合う。この方法は燃焼や活性炭、湿式による酸化より効率的である。窒素酸化物についても言及。

- ・ 窒素酸化物について 超臨界水法では NO や NO₂ は検出されなかった。
- ・ 600°C、650°C では N₂ と N₂O を主に検出、N₂O は触媒でたやすく分解できる。

Hazardous Waste 1 4 453-467 (1984)

これらの文献調査から本格検討では下記項目の確認が必須となる。

基本的評価として

熱的な方法と超臨界水法の比較

H₂O/CO 系他 水以外の流体を含む系との比較

脱硫、窒素除去効果

アルカリ添加効果比較

LiOH、NaOH、KOH

金属分離について 除去効果の検討

原油に含まれる Ni、V

容器材料となる Fe 他の重金属

Modar 社の報告では NO や NO₂ が検出されなかった、また N₂O は触媒で除去できるとある。しかしながら運転条件など方式設定が異なることや環境への負荷を考え下記項目の評価は是非とも必要である。

炭素酸化物の生成

窒素化合物の生成

硫黄化合物の生成

また、これらに関しては目的はやや異なるが別項目で触れる水素化による改質（産総研）は良い参照となる。この比較において本方法の限界と利点を意識しながらの開発が必要と考える。

3. 超臨界での水の状態

超臨界流体の特徴として 密度変化が大きい、高拡散性、大きな熱伝導度、水の場合大きなイオン積が上げられる。このためこの方法は 水という得やすい材料を使いながら イオン反応場としての応用が期待できる。しかしながら 超臨界状態での主に反応機構に関してはまだ解明されていないものが多い。

九州大学 荒井らは超臨界流体の特徴として下記の様に述べている。

- ・ 僅かな圧力変動で大きな密度変化が生じる。
 - ・ 密度は流体のそれと類似しているが低粘度、高拡散であり反応での物質移動が有利。
 - ・ 熱伝導度が大きく反応熱の除去は効果的に行う事が出来る。
 - ・ 溶媒和の効果により大きな反応速度が得られる。
 - ・ イオン積は常温定圧の水の 10 倍以上になりイオン反応場として利用できる。
- ・ また、ティピカルな物性値を ガス、超臨界、液体で比較

物性	ガス	超臨界流体	液体
密度 g/cc	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
拡散 cm ² /s	0.1~0.4	$(0.2 \sim 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 \sim 2.0) \times 10^{-5}$
粘度 $10^{-3} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$	$(1 \sim 3) \times 10^{-2}$	$(1 \sim 9) \times 10^{-2}$	0.2~3.0

この様に超臨界水は、密度は液体相当でも液体と気体の中間の拡散性、粘性については気体なみの性質を示す。

高圧力の科学と技術 2 4 261-264 (1993)

超臨界のシミュレーションは 1970 年以降行われる様になった。ここでは水の分子間相互作用ポテンシャルモデル、超臨界水の熱力学計算、超臨界水の物性と構造など基礎的研究の概要を述べる。

水の分子間相互作用のポテンシャルのモデル

1972年のBNSモデル以降水分子内部の振動を無視した(剛体的)ものから振動をあたえるもの、3体間の相互作用を考慮したものまでいくつかのモデルが提案され計算の目的に応じて使い分けられている。

これらはおもなパラメーターとしてH-O間の結合距離や結合角 \angle H-O-H、電荷分布を目的にあわせ(圧力・温度依存性 他の実験データに フィッティングながら)が少しずつ改良をはかっている。

またポテンシャル形状は各原子に与えるものとしてレナード-ジョーンズ型のものを基本としているがMCY、TIP4Pなどは非経験的方法(*ab initio* method)で量子化学的に定めた。

剛体的に取り扱うもの

- ・ BNS (1972)
- ・ ST2 (1980)
- ・ MCY (1980)
- ・ TIP4P (1981)
- ・ SPC (1985)
- ・ SPCE (1986)

内部振動を考慮

- ・ CF (1983)
- ・ BJH (1985)
- ・ TJE (1987)

TIP4PはMCYモデルの特徴を残しながらパラメーターフィッティングを行い実験的にもとまる密度、内部エネルギー、蒸発エンタルピー、定圧熱容量、圧縮率の各熱力学量を合わせ込んだ。

TIP4PやSPCは常温・常圧用に開発された。亜臨界や超臨界にはSPCEやflexible (SPC=TJE15)がよく合うといわれている。

水モデル ;	MCY	TIP4P	SPC	SPCE
$q (e^2)$	0.7175	0.52	0.41	0.4238
$r (nm)$	0.09572	0.09572	0.1	0.1
$s (nm)$	0.02677	0.0015	0.0	0
$\theta (度)$	104.52	104.52	109.28	109.28

超臨界水の熱力学計算

高温・高圧水の熱力学計算例を下に示す。いずれもポテンシャルエネルギーや運動エネルギーを計算、エンタルピーや熱特性を算出するものである。

S. F. O'Shea ら MC (モンテカルロ法) MCY ポテンシャル 1980

900°C 1 グラム/cc で内部エネルギー、ポテンシャルエネルギーを見積もった。結果、運動エネルギーが温度の上昇で増加する、ポテンシャルエネルギーが構造性の低下により不安定化するなど定性的な知見を得た。

Kalinichev ら MC (モンテカルロ法) TIPS2 ポテンシャル 1986

500°Cで 100~3000MPa の間でエンタルピー、密度、熱容量、圧縮率、膨張係数を計算。実験値をよく再現。

また、代表的なモデルで得られた臨界点 (温度、密度、圧力) データは下に示す。

水モデル	$T_c (K)$	$\rho_c (gr/cc)$	$P_c (MPa)$
TIP4P	567		0.52
SPC	587	0.27	
SPCE	652	0.326	18.9
SPCE	640	0.29	16.0
IAPS 国際値	647.27	0.322	22.064

超臨界水の構造計算

超臨界水の構造や水素結合状態、配位数がどの様に変化するか コンピューターシミュレーションは実験の困難さを補ってきた。求めた動径分布関数を実験と比較。ここでの実験とは 中性子解析やX線解析である。

動径分布関数は水分子の集合体で 酸素—酸素、水素—酸素、水素—水素の各組み合わせで 存在確率を距離の関数として求める。

Jorgensen ら 常温・常圧

NPT アンサンブルでモンテカルロシミュレーションを行ない 常温・常圧での水モデル (BF、SPC、ST2、TIPS2、TIP3P、TIP4P) を 実験との比較・評価した。

Bf 以外は酸素原子間の分布は実験X線散乱とよく一致する。

Jorgensen ら TIP4P -25°C ~沸点・常圧

分子動力学から動径分布関数を計算。酸素原子間の分布は実験X線散乱とよく一致する。高温ほどピークが下がりブロードになる。第2より外側のピークは外にシフトするが 第1のピーク位置は変わらない。このことは水分子の運動が大きくなり構造のゆらぎが大きくなる、水素結合は 100°C でも崩れないことを示す。

水素結合について Mizan 他は超臨界における水素結合の数に着目、10%強は残ることを計算で見出した。

Mizan ら flexible SPC 300K 0.997gr/cc ~ 773K 0.115gr/cc

計算により動径分布関数を求めた。現状彼らの計算が最も信頼度が高い。高温ほどピークが下がりブロードになるなど ピークの挙動は 定性的には Jorgensen らが沸点以下・常圧で見出したものと同じ。

山崎 仲道 他 熱水科学ハンドブック (技法堂 1997)
個々の論文については 同ハンドブックの文献リストを参照

実験データから・・・

高温や高圧状態でのX線散乱データをまとめ 温度や圧力の水の構造に対する 温度と圧力の効果を考察。

実験データまとめ (Kauzmann)

相	温度 °C	圧力 MPa	第1ピーク位置 Å	第2ピーク位置 Å	配位数	∠0-0-0
水	4	4	2.82	4.5	4.4	
水	200	200	2.94	4.5	4.4	
水	25	25	2.85	4.49	4.9	
氷	-175	-175	2.74	4	4	109.5
氷	-175	-175	2.76-2.80	4	4	87-141

- ・氷から融解し第1ピークは2.74Åから2.82Åに大きくなる。配位数は4から4.9に増加する。配位数の増加が支配的で結果水は収縮する。

単純な系では温度の上昇によりエントロピーは大きくなるが水の場合融解点あたりで負の膨張係数を持つため収縮しながらエントロピーが増える。

- ・水の膨張には1) 最近接0-0距離増加と2) 角度変化による0-0-0の両端0間距離減少が寄与する。

上の負の膨張係数は2)による。

高温での膨張は配位数の変化がないことから1)が支配的。第1ピークの変化量から推定される密度変化は実測値とよく一致する。

- ・500MPaまで圧縮すると密度は13%増加する。これは第1のピークの寄与5%と配位数の増加10%から説明できる。

山崎 仲道 他 熱水科学ハンドブック (技法堂 1997)

産総研 池庄司らは、超臨界状態での反応機構を調べるために 第1原理計算により超臨界状態の水の状態を計算、反応のメカニズムについて考察した。

・カー・パリネロ法による第一原理分子動力学で水 60 分子の中に、反応種としてシクロヘキサノンオキシム 1 分子 (+プロトン) を入れて、種々のテクニックを使ってコンピュータ上で化学反応を起こさせた。結果、超臨界水に特徴的な中途半端な水素結合ネットワークの形成が重要な役割をしていることがわかった。超臨界水中ではプロトンは完全に水和されているのではなく、水和が不完全で反応性に富むことがわかった。

J. Amer. Chem. Soc., Vol. 126, 6280-6286 (2004)

http://www.aist.go.jp/aist_j/aistinfo/aist_today/vol04_09/vol04_09_p24.pdf

このことは上で記した Mizan 他の超臨界状態で水素結合は 10%強が残る（残りは水素結合しない）ことと対応している（予測される）。

この様に超臨界状態での反応メカニズムなどは研究段階である。流体としての挙動や反応モデルなど解明されていないものが多い。これらについては、最新の技術調査をしながらのモデルの構築、あるいは現状での暫定的なモデルを試みながらの開発となる。

4. 超臨界水の計算

超臨界現象のシミュレーション計算の解説は熱水科学ハンドブックにある。この本の出版当時は高圧実験が困難なことからコンピューター計算が実験に先行しており 1970年代から1990年代半ばまでの20近くの報告例やIAPS提案の力学的数式の紹介がされている。現在も状況はそれほど変化はしていないと思われるが実際のシミュレータ開発はその後の進展を調べながら 原論文を参照しながらのものとなる。

IAPS ; International Association for the Properties of Steam

- ・計算では分子動力学やモンテカルロ法で数100個の分子を箱に入れ 一定の温度・密度条件下で計算するなど一般的な手法。
- ・計算モデルは熱力学諸量や中性子散乱による解析などの実験値との対応を取りながら、また超臨界用のポテンシャルの工夫など模索しながらの開発。
- ・超臨界水の状態方程式としてはA. Saulらの提案が実用上最も優れている。
- ・他の特性として 誘電率、屈折率、イオン積、Senger他による粘度や熱伝導度算出式、剛体球モデルでの自己拡散係数計算 等を紹介。

状態方程式

Saul らによるものはHelmholtz 関数 f を用い与えられる。

$$f(\delta, \tau) / RT = f^0(\delta, \tau) / RT + f^r(\delta, \tau) / RT$$

δ は還元密度 (ρ / ρ_c)、 τ は還元温度の逆数 (T_c/T) c は臨界点
 f^0 は理想気体、 f^r は実在気体の分子間相互作用項で次の Φ^0 、 Φ^r で記述される。

$$\Phi^0 = f^0 / RT = \ln(\delta) + a_1^0 + a_2^0 + a_3^0 \cdot \ln(\tau) + \sum_{i=4}^8 a_i^0 \cdot \ln(1 - e^{-ri0\tau})$$

$$\Phi^r = f^r / RT = \sum_{i=1}^9 a_i \delta^{di} \tau^{ti} + \sum_{i=10}^{54} \left\{ e^{-\delta ri} \times a_i \delta^{di} \tau^{ti} \right\} + \left\{ (e^{-0.4} \delta^5 - e^{-2\delta 6}) \sum_{i=55}^{58} a_i^0 \delta^{di} \tau^{ti} \right\}$$

ここで用いる a_i 、 r_i 、 d_i 、 t_i の各々パラメーターは実験データにフィッティング、

理想気体項での 8 個、分子間相互作用項の各 58 個のものが与えられている。

誘電率

Uematsu らは 0~550°C、500MPa までの文献値を整理、相関式を下記の様に導出した。

$$\begin{aligned}\varepsilon = & 1 + (A_1 / T^*)\rho^* + A_2 / T^* + A_3 + A_4 T^*)\rho^{*2} \\ & + (A_5 / T^* + A_6 T^* + A_7 T^{*2})\rho^{*3} + (A_8 / T^{*2} + A_9 / T^* + A_{10})\rho^{*4} \\ & T^* = T / T_0 \quad \rho^* = \rho / \rho_0\end{aligned}$$

Bradley らは 誘電率が低温では圧力に比例し高温では対数的に増加することから Tait の経験式を誘電率に採用。

$$\varepsilon = \varepsilon_{1000} + C \ln\{(B + p)/(B + 1000)\}$$

$$\varepsilon_{1000} = U_1 \exp(U_2 T + U_3 T^2)$$

$$C = U_4 + U_5 / (U_6 + T)$$

$$B = U_7 + U_8 / T + U_9 T$$

Archer らは 238. 15~823. 15K、500MPa までの測定値を用いて Kirkwood の g 関数を相関、経験式として次を与えている。現状この経験式が最も適用範囲が大きい。

$$\begin{aligned}\rho^o (g - 1) / \rho = & b_1 p T^{-1} b_2 T^{-1/2} + b_3 (T - 215)^{-1} \\ & + b_4 (T - 215)^{-1/2} + b_5 (T - 215)^{-1/4} + \exp(b_6 T^{-1} + b_7 T^{-2} + b_8 T^{-1} + b_9 p T^{-2})\end{aligned}$$

$b_i \dots$ は最適化されたパラメーター

ρ は密度

密度と誘電率は統計力学により下の Kirkwood の式で g 因子を用い求める。

$$(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1) / 9\varepsilon = N_A (\alpha + \mu^2 g / 3\varepsilon_0 kT) \rho / 3M$$

α 、 μ 、M は定数

イオン積

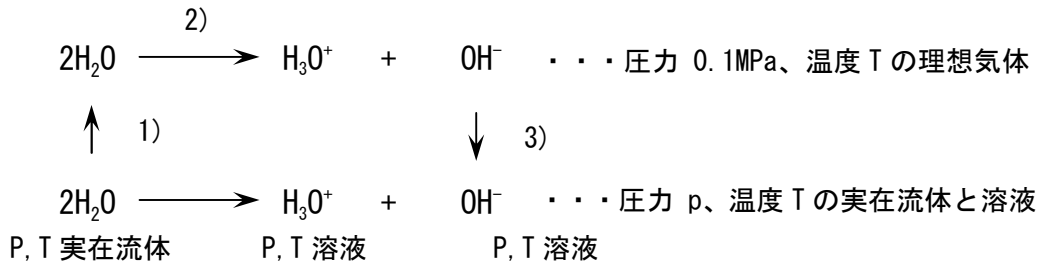
Marshall らは広範囲に文献をレビュー、超臨界領域にも適用できる イオン積の経験式を提案している。彼らは イオン積 対 密度 の対数プロットでの傾きが一定であり 350°C以上ではその傾きが温度によらないことから次の式を導出。

$$\text{イオン積 } Kw = [H^+][OH^-]$$

$$\log(Kw^*) = A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + (E + F/T + g/T^2)\log \rho^*$$

ここで A~F の値は経験的に設定した。

Tanger らは半連続体モデルで 273~2273K、0~500MPa の領域でのイオン積を下図の熱力学サイクルのイオン解離の Gibbs 自由エネルギーを求め 計算している。



- 1) 標準状態の生成自由エネルギーと水の状態方程式から算出。
- 2) 標準状態のエンタルピーとエントロピーから求める。
- 3) 理想気体の体積圧縮の寄与とイオン-水分子相互作用の寄与に分離、イオン-水分子相互作用を半連続体モデルで計算。

粘度

Sengers らは水の粘性の相関式を報告。粘性を次の様に記述。

$$\mu^* = \mu_0^*(T^*) \cdot \mu_1(T^*, \rho^*) \cdot \mu_2(T^*, \rho^*)$$

T^* などは臨界点近傍の参照点の値で除した値 $T^* = T/T'$

μ_0^* は理想気体極限、 μ_1^* は臨界点近傍を除いた補正項、 μ_2^* は臨界点近傍の異常挙動を示す。

$$\mu_o^*(T^*) = (T^*)^{1/2} / \sum_{i=0}^3 (H_i / T^{*i})$$

$$\mu_1^*(T^*, \rho^*) = \exp \left\{ \rho^* \sum_{i=0}^5 \sum_{j=0}^6 (H_i / (T^{*-1} - 1)^i (\rho^* - 1)^i) \right\}$$

$$\mu_2^*(T^*, \rho^*) = 0.922 \times x_T^{0.0263} \quad \text{at } x_T \geq 21.93 \quad \text{他は } = 1$$

ここでも パラメータ H_{ij} 30 個は最適化している。

熱伝導度

Sengers らは水の熱伝導度についても相関式を報告。次の様に記述。

$$\lambda^* = \lambda_o^*(T^*) \cdot \lambda_1(T^*, \rho^*) \cdot \lambda_2(T^*, \rho^*)$$

T^* などは臨界点近傍の参照点の値で除した値 $T^* = T/T'$

λ_o^* は理想気体極限、 λ_1^* は臨界点近傍を除いた補正項、 λ_2^* は臨界点近傍の異常挙動を示す。

$$\lambda_o^*(T^*) = (T^*)^{1/2} / \sum_{i=0}^3 (L_i / T^{*i})$$

$$\lambda_1^*(T^*, \rho^*) = \exp \left\{ \rho^* \sum_{i=0}^4 \sum_{j=0}^5 (H_i / (T^{*-1} - 1)^i (\rho^* - 1)^i) \right\}$$

$$\lambda_2^*(T^*, \rho^*) = \{0.0013848(T^*, \rho^*)^2 (p^*/T^*) \times x_T^{0.4678} \rho^{*1/2} / (\mu_o(T^*) \times \mu_1(T^*, \rho^*))\} \times \exp \{-18.66(T^* - 1)^2 - (\rho^* - 1)^4\}$$

ここでも パラメータ L_{ij} は最適化している。

自己拡散係数

水の自己拡散係数は実測値が殆どないため相関式はまだ提案されていない。このため十分に温度の高い超臨界状態では剛体球モデルでの近似を充分利用できるものと考え次の様に記述。

$$D=0.4763 \left\{ (kT/\pi M)^{1/2} / (2NA)^{1/3} V_0^{2/3} \right\} A (V-1.384V_0)$$

A は剛体球の表面の粗滑度を示す係数、並進—回転カップリング係数。

以上は単純な水の系での係数であるが重質油の超臨界水による分解・改質では重質油に含まれる成分と水との系となる。ここでは別項（超臨界水法での石油製品の分解研究）で述べる様に臨界点をはじめとする数値は水のそれとは異なるものとなる。

超臨界法により重質油より生成したパラフィンと水の系の超臨界水の系の超臨界の各値は文献にあるが 重質油の成分であるアスファルテンやマルテンについてはこれらのデータはない。したがってこれらの分解過程は平均分子構造での量子力学計算、他の既知の物質での同様の計算との比較からの推論となる。ここでは AOSTRA（アルバータ州カナダ）での研究について紹介する。

アスファルテン平均分子構造；

<http://www.techno-qanda.net/dsweb/Get/Document-6434/322NIRE80.pdf>

Hyne らはオイルサンドの軽質化について結合エネルギーからそのメカニズムを提案している。その中で硫黄が係わる反応開始、水素の供給、CO₂の発生について述べている。

有機物中の窒素や酸素の結合より 硫黄がまず攻撃される。

その結果生じた 活性な化学種が重合、あるいは水と反応低分子化合物を生成。これらがその後の反応に関与する。

彼らは上の硫黄の結合解離が反応の開始であることを実証するために 硫黄化合物のモデルとしてチオレンとチオフエンを用いた実験を行いこれとの比較から確認。

Hyne らはオイルサンドの超臨界水分解での CO 添加効果を調べた。CO₂、HS、H₂S の生成や生成物の粘性の考察からこの反応に於ける水素供給のメカニズムを提案。

産地の異なるオイルサンドの CO₂ 発生量（対時間）から時間が経過すると発生は小さくなる現象（2 段階になっている）を見出した。

1 段目は反応の温度に依らずに一定。この量はヴェネズエラ＞カナダ。

この 1 段目は油層岩内の炭酸塩鉱物の加水分解によるもの。

2 段目は有機物の水熱反応によるもの。

5. 超臨界水法での石油製品の分解研究

超臨界法は分解で有害ガスを生成する有機物質の分解方法として研究されてきた。現に日経新聞によれば今回の受託先(中部電力(株))の長屋氏の研究も廃棄された送電線の絶縁皮膜の処理の研究からスタートした。

<http://ss.nikkei.co.jp/ss/sozo/4-4.html>

ここでは 超臨界法による石油製品廃材の分解に関する研究を概観する。

超臨界温度より高い温度では通常の水には溶けない多くの物質をも溶解する。実際の重質油の分解では重質油以外のアルカリやCOガスなど水へ添加した状態で行われる。このため臨界点なども単純な水だけの系とは異なる。ここでは超臨界水溶液の挙動を述べる。

Seward らは水と水素、Ar、Xe、N₂、CO₂、CH₄の無極性ガスとの系での臨界軌跡を纏めた。

水とこれらの無機ガスはかなりの高温領域まで相互溶解する。

n-アルカン(パラフィン)と水については De Loos らが整理した。

n-アルカンはCH₄からC₇H₁₆まで纏めた。

この系では添加量にたいして臨界温度は水のそれより低い極小温度を通る。

プロパンで 622.5K、ヘプタンで 628.5K(水は 647.14K)。

芳香族、脂環式化合物に関して Schneider らが纏めた。

ここでは ベンゼン、トルエン、o-キシレン、1, 2, 5-トリメチルベンゼン、シクロベンゼン、エタン、n-ブタン、ナフタレン、ビフェニルを纏めた。

この系も上のパラフィンに対すると同じ様に 添加量にたいして臨界温度は水のそれより低い極小温度を通る。

この様に 常温では殆ど水に溶けない有機化合物も 多くが高温、超臨界の水に完全に溶解する。これは水が種々の有機物の溶媒となる可能性を示す。

山崎 仲道 他 熱水科学ハンドブック (技法堂 1997)

米国 Modar 社 Thomason らは前述の様に超臨界水による有機廃液の分解方法を報告している。

彼らは窒素酸化物について言及している。NO, NO₂ は検出されなかったとは報告されているものの環境負荷の点から本テーマに関しても窒素酸化物や硫黄酸化物の生成についての知見獲得は重要事項と考える。

Hazardous Waste1 4 453-467 (1984)

東北大学 榎本らは超臨界水利用として 石油製品廃材の分解研究で下記の報告を行っている。

高温高圧アルカリ水溶液による加硫 EPDM ゴムの油化における反応温度・時間の影響

- ・加硫 EPDM ゴムはアルカリ水熱条件下で油化される。400°C 以上で促進。
- ・アルカリ水熱処理では熱分解にくらべて分解は緩やかに進み ラジカル反応は抑制される。
- ・低分子化に対する 炭素-硫黄結合の関与がある。
- ・アルカリ水熱処理では 温度と時間の制御により任意の粘度と分子量を持つ油状物としての再資源化が可能である。

資源と素材 112 935-940 (1996)

ポリエチレンの超臨界水分解油化における基礎的処理条件の検討

Characteristics of polyethylene cracking in supercritical water compared to thermal cracking

- ・超臨界水を用いてポリエチレンの分解基礎過程を検討。反応温度・時間、反応圧力、水充填率のパラメーターについて調べた。超臨界法は水のイオン積が高密度で大きくなる事から イオン反応場としての効果が期待できる。
- ・反応温度 415、425°C で 90W% の回収ができた。
- ・水充填率とともに回収率は上がる。

- ・水充填率とともに 2-Propanol、2-Butanol、2-Propanone が生成。これは水の量が多くなり 水のイオン性が強くなったことで 2-Propanol など水溶性物質が生成される、これが酸化されるときに生成する水素が炭化水素の分解に関与する などのメカニズムを示唆。

資源と素材 115 245-251 (1999)

Polymer Degradation and Stability 65 373-386 (1999)

この様に超臨界技術は廃材の再資源化や環境問題解決のための手法としての重要性もあり 本手法開発の波及効果は大きい。

6. 水素化による改質

水素化による改質は コークの生成が殆どない、回収率がよいという特徴を持つ。産総研杉本らはオイルサンド原材料を用い中東原油と混合処理、水素処理による改質や生成されたディーゼル燃料のエンジンテスト評価を行っている。

NiMo を担持した活性炭微粒子触媒を用いて、オイルサンドビチューメンのスラリー床型水素化分解を行った。450°Cでは、500°C+留分のうち 98%が分解された。分解油は水素化脱硫および脱アロマ処理により、芳香族含有量 5%以下のスーパークリーン燃料ができることが分かった。

第 41 回 石炭科学会議 (2004)

スラリー床反応器、NiMo 活性炭微粒子触媒を用いて、オイルサンドビチューメンの水素化分解を行った。沸点 500°C以上の重質成分は、反応温度 450°Cにおいてほとんどが軽質化された。

- ・ 分解油の硫黄含量は 0.5~1.5wt%、窒素含量は約 0.2wt%であった。
- ・ 実験条件例 H2 ; ~10MPa、~450°C、H₂/oil ; 1000NL/L、送油量 ; 1g/分、触媒 ; NiMo 活性炭、NiMo/Al₂O₃
- ・ 得られた生成油の性質 . . . 日本エネルギー学会 (2004)

	水素圧 (MPa)	8~12	原材料
API 比重		29.1~30.1	
ナフサ	%	14~16	
灯油	%	23~24	
軽油	%	39~38	
減圧軽油	%	23~21	
残さ	%	1	
硫黄	wt%	0.98~0.74	4.3
窒素	wt%	0.19~0.17	0.65
V	wppm	<1	243
Ni	wppm	1~2	80

反応温度 450°C、触媒量 1.0wt%

オイルサンドビチューメンのアップグレーディングで製造した軽油成分を蒸留により6-7分割した試料のセタン指数の変化を各留分のタイプ分布およびタイプの平均分子構造から推定した。その結果、各留分のセタン指数は各タイプの推算値の合計で推算できることなどを確認、一方、セタン指数は芳香族炭化水素だけでなく、単環、二環のナフテン炭化水素の影響も大きいことがわかった。また、それらの分布の推定が課題となること他がわかった。

Fuel 83 (13-15) 1915-1927 (2004)

超臨界水との単純な比較はできないが、脱硫、脱重金属などの効果は超臨界水より優れている。超臨界水の開発での性能比較対照として重要。

7. バクテリアによる分解

石油精製の技術報告は熱分解を主体とするものが主流ではあるが環境への負荷や従来採掘の負荷軽減を主な目的にした処理方法として微生物によるものが研究されている。論文調査数は多くないが長期的展望に立つものとして2つを紹介する。

水素化脱硫あとに残存する難除去性有機硫黄化合物アルキルジベンゾチオフェンから効果的に脱硫する微生物を単離した。

- ・ この方法は開発初期段階である。
- ・ 難除去性硫黄の除去に有効であることから 原油あるいは精製初期段階で用いる事の優位性を示した。

<http://www.nedo.go.jp/itd/teian/ann-mtg/fy15/project/yoko/B/B-26Y.pdf>

非水溶性ポリマーを生産する MEOR (Microbial Enhanced Oil Recovery 微生物 EOR) による石油増収効果について検討。

- ・ MEOR は石油増進回収に効果のある微生物を 油層内で培養する。
- ・ 本研究では この微生物の嫌気性、温度、原油の存在の有無、圧力、他の基本的条件を検討。

Journal of the Japan Petroleum Institute 47 (4) 282-292 (2004)

8. オイルサンド ビチューメン

石油資源は 過去の微生物の遺骸が地下に埋没し 150~200℃の温度で長期間加熱され 変質して生成した。1978 年 Tissot らは長大な地質時間で堆積盆で生じる有機物質分解、低分子量有機物の生成過程を ”ケロジヨン起源説” で考察した。

北海道大 鈴木らは 石油起源の地質学的研究で こうして生じる石油生成のメカニズムを反応プロセスでモデル化 (カインेटイクモデル) している。

地質ニュース 487 号 52-62 (1995)

一般の石油資源は流動性の高い油分が貯留岩に閉じ込められて存在するのに対し ビチューメンは 5000 万年前に地表近くに移動しバクテリアの作用によって 軽質分が分解され 重質分だけが残ったと言われている。

したがって ビチューメンには 軽質分 (300℃以下) が殆ど無く硫黄や窒素、Ni、V などが多い。また密度も高く、アスファルテンと呼ばれる高分子凝集物が多く、常温で流動性は殆どない。オイルサンドとはこの高粘度の油分と砂が混ざったものである。

カナダには 1.7 兆バレルの原始埋蔵量があるといわれ、1967 年から Suncor 社他が ビチューメンを回収する事業を進めている。

ここでは地表 50m 以内のオイルサンドは露天掘りで採掘する。それ以上の深度では CSS 法や SAGD 法が試みられてきた。2002 年の報告では SAGD 法の成功で大規模化の目処がたちその後順調に進展している。

CSS 法 (Cyclic Steam Simulation)

地下油層内に水蒸気を注入、加熱され流動性をえたビチューメンを蒸気注入と同じ井から回収する。

SAGD 法 (Steam Assisted Gravity Drainage)

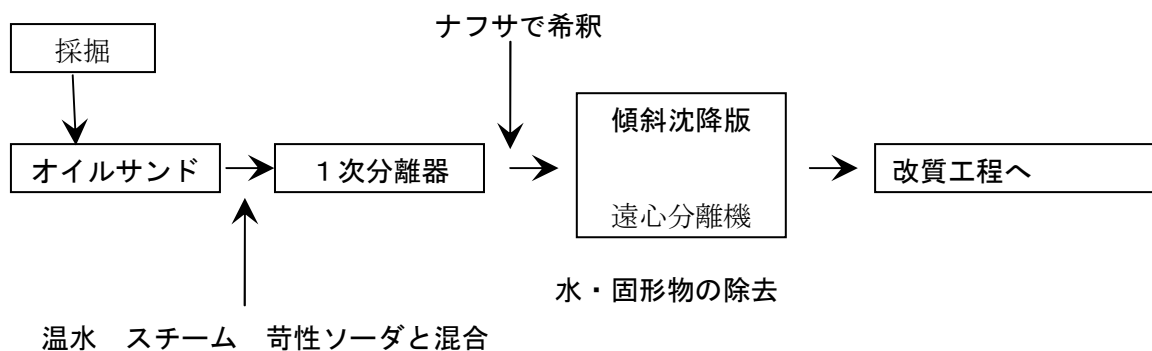
地下油層内に上下 2 本の水平井を埋め込み 上の井に水蒸気を注入、加熱され流動性をえたビチューメンを下井から回収する。CSS に比べて連続運転が可能で効率がよく現在では主流となっている。

この SAGD 法は 2001 年から商用化され下表の各社が操業計画に加わっている。日本からも Japan Canada OilSand 社 画 1999 年より 10000 バレル/日の計画生産量（2002 年には 5000 バレル/日）で進めている。

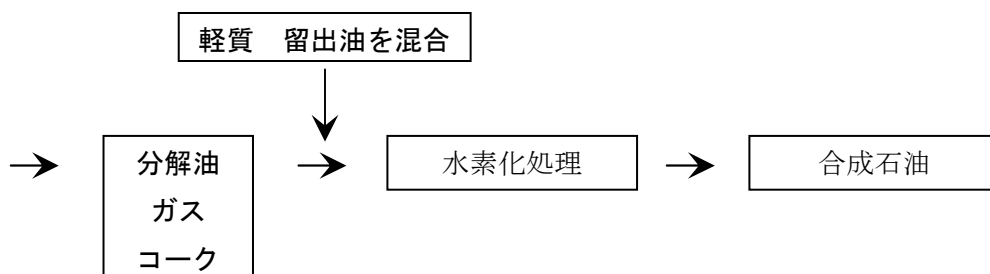
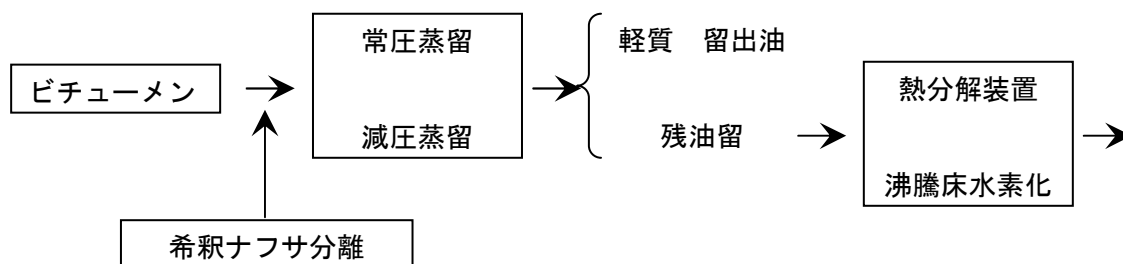
水モデル	計画生産量 (バレル/日)	開始年	採掘地域
Suncor	35000	2004	Firebeg
Imperial Oil	155000	2002	Gold Lake
ExxonMobil	130000		Kearl Lake
EnCana	20000	2002	Forester Creek
EnCana	10000	2002	Christina Lake
Conoco Phillipps	25000	2003	Surmount
Petro Canada	30000	2004	Mackay River
Petro Canada	80000	2008	Meadow Creek
Nexen/Opti	70000	2007	Long Lake
Japan Canada OilSand	10000	2001	Hangingstone

ビチューメン利用のオイル精製工程の例として Syncrude 社のものを示す。ここでは熱分解と沸騰床水素化分解を併用したものを示しており、これは一般的なものと考えてよい。プロセスの概要を下図に示す。

抽出工程：



改質工程:



石油学会北海道支部 第5回講演会 (2004)

本報告で引用した東北大学、木下らの研究は、SAGD 法により採掘する流体が高温水と重質油の混合物であることに着目、この産出流体を on site で処理する事により低粘度化や脱硫、重金属除去などの改質を図るものである。

9. 石油および石油類似資源の埋蔵量

石油類似資源として日本エネルギー学会誌には毎夏 オイルサンドほかの開発状況を纏めている。本記事では オイルサンド、オイルシェール、天然オリノコを取り上げている。本調査の対象となるものは下記の中でオイルサンドに含まれるビチューメンなどの超重質油の改質である。

オイルサンド：

- ・カナダ、ロシアを中心に埋蔵。
- ・全世界での埋蔵量は 4360 億バレル。全ヘビーオイルとしての埋蔵量は 9500 億バレル。^(注)
- ・カナダでは SAGD 法により 100 万バレル／日(2003 年) 生産。
- ・ビチューメンの改質として コーキング、熱分解、水素化処理の研究がされている。

注) 浅川による。杉本によればカナダ、アルバータ州のみで 1.7 兆バレルのオイルサンドの原始埋蔵量がある。

オイルシェール：

- ・ケロジンを多く含む頁岩を乾留すると石油が生成。
- ・石油換算で 6000 億バレルの確認埋蔵量があるが 3.5 兆バレルの究極可採埋蔵もあるとの報告もある。
- ・エストニア、ブラジル、独、中国、豪、ロシア、イスラエルで採掘。
- ・利用目的 69%・・・発電、25%・・・燃料生産、6%・・・セメントや建材の製造

天然オリノコ：

- ・南米ベネズエラに埋蔵されている。
(1.2 兆バレルの原始埋蔵量、2670 億バレルの可採埋蔵量)
- ・天然アスファルトに 30%の水+界面活性剤で乳化したもので C 重油によく似た性質で発電用燃料として利用。
- ・全輸出 (650 万 t /年) 中、日本は 75 万 t を輸入。
- ・1 系列が稼動中。2 系列目は中国 CNPC 社が 70%出資、全量 (650 万 t /年) 中国が引き取る。

産総研 三菱商事 佐藤 信也 他

日本エネルギー学会誌 83 8 (2004)

日本エネルギー学会誌 82 7 (2003)

日本エネルギー学会誌 81 7 (2002)

注) 杉本 石油学会北海道支部 第5回講演会 (2004)

注) 浅川 http://home.hiroshima-u.ac.jp/er/Rene_S_H1.html

オイルサンド埋蔵量

	埋蔵量	占有率 (%)
カナダ	308	70.6
ロシア	117	26.8
アメリカ	7	1.6
中国	2	0.5
アンゴラ	1	0.25
ナイジェリア	1	0.25
合計	436	100

10. おわりに

オイルサンドに含まれる超重質油の超臨界水による改質技術開発について調査した。

調査内容から纏めると 超臨界水による改質検討、計算プログラム開発で目標とすべき評価項目は下記の様になると考える。

基本的評価として

- ・ H₂O/CO 系など水以外の流体を含む系との比較
- ・ 超臨界水法での アルカリ添加効果、LiOH、NaOH と KOH 比較
- ・ 金属分離について
 - 原油に含まれる Ni、V や容器材料の Fe 等の重金属除去効果
- ・ 他の有機物分解方法との比較
 - 熱的な方法との性能比較
 - 水素化処理との性能比較
- ・ 石油精製工程での他の工程での負荷軽減効果

環境負荷を軽減する目的で下記生成物の評価

- ・ 窒素化合物
- ・ 硫黄化合物
- ・ 炭素酸化物

超臨界計算について

- ・超臨界での現象は解明されていないものが多い。
- ・一方で 状態方程式や粘度、熱伝導度、拡散モデルは提案されたものもある。
- ・参照した文献で与えられるものは水の系について状態方程式、誘電率、密度、屈折率、イオン積、粘度、熱伝導率、自己拡散係数である。
- ・重質油の超臨界水の分解計算について油成分-水の系での臨界点の特性（温度、圧力、密度 他）は未だ十分な文献データを得ていない。更なる調査は必要だが部分的に推定値を用いらざるを得ないと考える。

油成分を含む系の特性はデータベースによるにしろ 計算によるにしてもかなり手間のかかる事となる。第1近似として単純に水の系とする計算とならざるを得ない。それでもパラメーター設定の工夫次第では相応の価値はある。

- ・超臨界水での重質油各成分との反応は、イオン積から密度が得られる H^+ 、 OH^- を含む系での反応を量子化学計算なり MD 計算で求める。
- ・反応メカニズムは解明されつつあることもあり考え方をモデル化し暫定的に試みながらの開発となるざるを得ない。