[Regular Paper]

Desulfurization of Bitumen by Hydrothermal Upgrading Process in Supercritical Water with Alkali

Atsushi KISHITA^{†1)*}, Satoru TAKAHASHI^{†1)*}, Yuki YAMASAKI^{†2)}, Fangmin JIN^{†1)},
Takehiko MORIYA^{†3)}, and Heiji ENOMOTO^{†1)}^{†1)} Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University, 6-6-20 Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8579, JAPAN^{†2)} Osaka Prefectural College of Technology, 26-12 Saiwai-cho, Neyagawa, Osaka 572-8572, JAPAN^{†3)} R&D Center, Tohoku Electric Power Co., Inc., 2-1 Nakayama 7-chome, Aoba-ku, Sendai 981-0952, JAPAN

(Received March 16, 2005)

Hydrothermal desulfurization was evaluated for the upgrading of bitumen in supercritical water with alkali, based on the formation and decomposition of thiophene derivatives. In the alkaline hydrothermal treatment of bitumen at 430°C and 30 MPa with KOH, drastic reduction of sulfur content and visbreaking occur in the first several minutes, followed by relatively slow reactions. This study investigated the desulfurization at the latter stage. The results can be summarized as follows:

- (1) In the alkaline hydrothermal treatment of bitumen, benzothiophenes (BTs) and dibenzothiophenes (DBTs) were formed first, and subsequent decomposition of BTs resulted in the overall desulfurization of bitumen.
- (2) Alkali was consumed to form BTs and DBTs by decomposing bitumen.
- (3) Amounts of each BT and DBT formed were influenced by the type of bitumen, although the same BTs and DBTs were formed.
- (4) Types of alkyl BTs detected represented about a half of the theoretically possible isomers, and the carbon number of the alkyl group(s) was mostly three or less.
- (5) BTs were easily decomposed in comparison to DBTs and much smaller amounts of DBTs were formed, so that the desulfurization mainly progressed via BTs. The sulfur content of remaining DBTs in the upgraded oil was less than 0.3 wt%.

Keywords

Bitumen, Upgrading, Supercritical water, Desulfurization, Benzothiophene, Dibenzothiophene

1. はじめに

次世代炭化水素資源として期待されてきたオイルサンドの開発に、カナダでは SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage) 法が油層内採取の実用技術として採用されるようになり、カナダはサウジアラビアに次ぐ世界第2位の埋蔵量を有する資源国になった¹⁾。そこで、急務とされるのが、ピチューメン (オイルサンド油) の輸送方法と、採取されたピチューメンの高品質化処理方法の確立である。

木下ら²⁾は、SAGD 法において産出される流体が高温の熱水と重質油の混合物であることに着目し、この産出流体をオンサイトに設置した反応器に導入し、水の超臨界状態まで昇温・昇圧して水熱反応により低粘度化する技術、いわゆるアルカリ超臨界水熱改質法の開発を目的として、工学的パラメーターの影響および低粘度化機構に関して基礎的検討を行った。その結

果、本方法は水素ガスや高価な触媒を使用せずに、また NO_x、SO_x のほか CO₂ も排出せずに、パイプライン輸送可能なレベルまで軽質化できること、生成油の軽質化に伴い脱硫も進行しており、硫黄含有率は半分近くまで減少することを明らかにした。さらに、同時に脱バナジウムも進行しており、初期値の 1/10 まで低下することを示した。また、ピチューメンの低粘度化および脱硫に及ぼす反応時間、反応温度、水密度、アルカリ濃度等の影響の検討結果から、改質は、ピチューメン中の比較的高分子量の成分が主として炭素とヘテロ原子との結合などの比較的弱い結合部から熱的に解離して低分子化し、水が生成分子の安定化 (あるいはラジカル同士の再結合反応抑制) の役割を果たしている反応初期の比較的速い反応と、その後の比較的ゆっくりとした反応とによって起こっていることが示唆された³⁾。

しかし、反応時間をさらに長くすると、生成油中の全硫黄の含有率変化は少ないにもかかわらず、ピチューメンに元来含まれていない低分子の硫黄化合物が形成されるようになることも明らかになった³⁾。これらの硫黄化合物は、アルキル基を有するベンゾチオフェン (BT) およびジベンゾチオフェン (DBT) 類であった。これらの硫黄化合物は反応時間とともに増加しており、超臨界水中でも比較的安定であると考えられるが、水密

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: kishita@mail.kankyo.tohoku.ac.jp

** (Present) Technology Research Center, Japan Oil, Gas and Metals National Corp., 1-2-2 Hamada, Mihama-ku, Chiba 261-0025, JAPAN

Table 1 Properties of Bitumens and Visbroken Bitumens Used in This Study

	Bitumen I	Bitumen II	Visbroken ^{a)} bitumen II	
			washed ^{b)}	not washed
Viscosity measured at 30°C [mPa·s]	2.0×10^5	2.8×10^4	30.0	30.0
Content of elements [wt%]				
C	83.0	84.0	82.7	82.7
S	4.6	4.8	3.0	3.0
N	0.4	0.3	0.3	0.3
Inorganic	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

a) Bitumen II was treated in supercritical water with alkali in a continuous flow reactor⁷⁾ for 10-15 min.

b) Residual KOH was removed by pre-treatment in 400°C supercritical water before experiments.

度を高くした場合や高濃度のアルカリの存在下では緩やかではあるが減少する傾向がみられ、水素ガスや高価な触媒を用いることなしに分解できる可能性が示唆された³⁾。また、BT類、DBT類のアルカリ水熱処理実験の結果、アルカリ超臨界水熱改質法において、反応温度430°C、水密度比0.2の条件下で、BT類は十分に分解する可能性があることが示された⁴⁾。

これらの結果は、ピチューメンをアルカリ超臨界水熱改質法によって軽質油化・脱硫させる場合に、反応時間の延長等の操作によって脱硫をさらに進行させる可能性があることを意味している。そこで、本研究では、ピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法による軽質油化・脱硫処理におけるBT・DBT類の生成および分解挙動について考察し、さらなる脱硫の可能性について検討した。

2. 実験

2.1. 実験試料

2.1.1. ピチューメンとピチューメン軽質化油

本研究では2種のピチューメンを用いた。一つは、Alberta Research Councilが研究用に提供しているアサバスカ産のオイルサンド試料から木下らがトルエンを用いて砂と分離・抽出したピチューメン²⁾である。これをピチューメンIと称する。これは、これまでのピチューメンの軽質油化に関する研究で主に用いてきたもので、別報³⁾で報告したアルカリ超臨界水熱改質法で軽質化した油中のBT・DBT類について検討した場合に使用したピチューメン（そこでもピチューメンIと称している）である。もう一つは、カナダオイルサンド(株)がSAGD法で回収したアサバスカ産のピチューメン³⁾である。これをピチューメンIIと称する。

さらに、BT・DBT類の生成・分解へのアルカリの影響を検討する実験では、ピチューメンIIからアルカリ超臨界水熱連続処理法⁵⁾によって得られた軽質化油を用いた。反応条件は、反応時間を10~15 min（反応温度、圧力は430°C、30 MPa）とした。これは前述のようにピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法では、反応時間15 min程度以前の急速に分解が進行する初期反応段階と、その後続く緩やかな後期段階とに区別でき、低分子硫黄化合物（BT・DBT類）が生成する反応はその後半に起こる反応であることが分かっているからである。ここで使用した連続処理装置は小型バッチ式反応系で得られた成果をもとに構築されたもので、ハステロイ-C276製、内径50 mm、長さ1000 mmの縦型反応管の底面からアルカリ熱水を流入さ

Fig. 1 Flow Chart of Preparation of Visbroken Bitumens

せ、ピチューメンを底面から300 mmの位置で圧入させ、上端から流出する油を生成油として回収するもので、処理容量はおよそ0.1 b/dである。この連続処理装置で得られた生成油の性状は小型バッチ式装置で得られたものと同等であることが分かっている。以下、本研究で実験試料として用いるこの油をピチューメン軽質化油と称し、これ以降、単に軽質化油と略称する。また、この軽質化油にはアルカリが残っていることによる影響と思われる現象が見られたので、脱アルカリ処理を行い、得られた油分を分離して試料にした。これらの試料油の性状をTable 1に、ピチューメンIIならびに軽質化油の処理の手順をFig. 1に示した。

2.1.2. その他の試料

軽質化油中に含有される低分子硫黄化合物の分解実験では市販の試薬として入手可能な5-メチルベンゾチオフェン（和光純薬工業(株)製；以下、5-MBTと略記）をモデル低分子硫黄化合物として用いた。これは、ピチューメンIをアルカリ超臨界水熱改質法で処理した改質油にはBTとDBTの存在が確認されておらず³⁾、またDBT類の生成は多くない⁴⁾と推測されたので、別報⁴⁾で報告したBT・DBT類の分解実験で用いたBT類の中から5-MBTを選択したことによる。

5-MBTを少量含有させる油としては2種類のものを用いた。ピチューメン中に5-MBTを混合させたものを実験試料とした

Fig. 2 Experimental Apparatus (autoclave and furnace) Used in This Study

場合には、ピチューメン I を用いた。また、比較対象として用いたもう一つの油には、アルカリ水熱処理で比較的安定であり、かつ軽質化油中に比較的多く存在するトルエンを用いた。これらの油 5 g に 5-MBT 0.1 g を混合したものを試料とした。0.1 g の 5-MBT 中の硫黄は 0.0121 g であるので、ピチューメン I に添加した場合は硫黄含有率が 4.6 wt% から 4.9 wt% に増加することになり、トルエンの硫黄含有率は 0.24 wt% になる。

また、本報での報告に関係するすべての実験で、アルカリ水溶液として別報^{2),4)}で脱硫に最も高い効果が得られた KOH 水溶液を用いた。KOH は特級試薬(和光純薬工業(株)製)である。

2.2. 実験装置ならびに方法

実験装置には既報²⁾の誘導加熱炉と内部容器がインコネル 600 製のバッチ式反応器(内容積 45 ml)を用いた。これらを Fig. 2 に示す。また、ピチューメンの改質実験および BT・DBT 類の分解実験の方法についても別報^{2)~4)}で報告した方法と同様である。

5-MBT の分解に及ぼす油の影響についての実験では、まず 5-MBT とピチューメン I あるいはトルエンとを混合して作成した所定量の反応物とアルカリ水溶液を反応容器に入れ、脱酸素のため気相をアルゴンで置換し、密閉した。反応容器を誘導加熱炉に設置し、容器を震とう・攪拌しながら 40℃/min の昇

温速度で加熱した。所定の時間経過後、反応容器を誘導加熱炉から素早く取り出し、ファンで室温まで冷却した。反応時間は所定の温度に達してから誘導加熱炉より取り出すまでの時間とした。その後、反応容器を静かに開け、生成物を抽出するためヘキサン 10 g を加えた。再び反応容器を閉めて、反応後の物質を十分抽出するために室温で 15 分間震とう・攪拌した。その後、溶液をヘキサン相と水相に分離し、GC/MS (gas chromatography mass spectroscopy) および GC/AED (atomic emission detection) によるヘキサン相の定性・定量分析および GC/FID (hydrogen-flame ionization detector) による未反応物質(出発物質)の定量分析を行った。

分析方法も既報⁴⁾と同様である。ヘキサン相の定量および定性分析に使用した GC/FID、GC/MS および GC/AED の GC は同一仕様である(ともに Hewlett Pacard 社製)。なお、各油について硫黄含有率は CNS 分析装置(Leco 社製)で求め、硫黄化合物の定性・定量分析は GC/MS と GC/AED で行った。

実験条件は、水充填率(反応容器容積に対する使用水量の比)を 0.2 で一定とし、反応温度も 430℃ で一定とした。したがって、反応時の容器内圧力は分解反応の進行によって多少増加するが、反応初期の圧力はおよそ 30 MPa で一定である。これはピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法⁵⁾において採用している反応条件と同じである。

3. 実験結果および考察

3.1. 後期反応過程における BT・DBT 類の生成と分解

3.1.1. 脱硫実験に用いた軽質化油と生成油ならびにそれらの油中の BT・DBT 類

アルカリ超臨界水熱連続処理法によって得られた軽質化油を試料としてアルカリを添加しない超臨界水中で脱硫実験を行ったところ、実験後の油(以下、生成油と称す)の脱硫が予想した以上に進行したのでその理由を調査した。その結果、軽質化油にはアルカリが残存しており、その影響が考えられた。そこで、脱硫挙動に及ぼす添加アルカリの影響を検討するためには、まず残留アルカリを除去することが必要と考え、蒸留水を溶媒とし、バッチ式反応容器を用いて軽質化油の脱アルカリ処理をした。処理は、上記の実験の項で述べた条件で昇温し、400℃ に達したら直ちに冷却するという方法によった。なお予備実験で、この脱アルカリ処理を 2 回以上繰り返し実施した後の処理水の pH に変化がみられなかったこと等から、脱アルカリ処理は 1 回のみ実施することにした。

Table 2 に、脱アルカリ処理を行わない軽質化油(以下、未処理軽質化油と称す)と処理を行った軽質化油(以下、脱アルカリ処理軽質化油と称す)の硫黄分析値を示す。表中、C1-BT はメチルベンゾチオフェンを表し、C2-BT はジメチル-あるいはエチルベンゾチオフェン、C3-BT はトリメチル-, メチル-エチル-あるいはプロピルベンゾチオフェンを表している。DBT 類についても同様で、それぞれ C1-DBT, C2-DBT, C3-DBT と表記してある。Tables 1 および 2 に示した結果では軽質化油の脱アルカリ処理により油の性状ならびに油中の硫黄化合物に変化がみられていない。そこで、ピチューメンの改質反応において、反応初期の比較的速い低分子化反応の後に続いて起こる低分子硫黄化合物の生成反応と分解反応について検討する

Table 2 Analysis of BTs and DBTs in Visbroken Bitumen II

Residual KOH	washed	not washed
C ₁ -BTs [wt%]	0.01	0.01
C ₂ -BTs	0.03	0.03
C ₃ -BTs	0.08	0.08
(BTs)	(0.12)	(0.12)
DBT	0.01	0.01
C ₁ -DBTs	0.02	0.02
C ₂ -DBTs	0.03	0.04
C ₃ -DBTs	0.07	0.07
(DBTs)	(0.13)	(0.14)
BTs + DBTs	0.25	0.26
Total S [wt%]	3.0	3.0

- (a) Material: visbroken bitumen II, washed for removal of residual KOH. Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 60 min, Water fill: 20 wt%, KOH conc.: 5 mol·dm⁻³.
- (b) Material: visbroken bitumen II, washed. Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 60 min, Water fill: 20 wt%, KOH conc.: 1 mol·dm⁻³.
- (c) Material: visbroken bitumen II, not washed for removal of residual KOH. Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 60 min, Water fill: 20 wt%, without KOH.
- (d) Material: visbroken bitumen II, washed. Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 60 min, Water fill: 20 wt%, without KOH.
- (e) Material: unreacted visbroken bitumen II, washed.
- (f) Material: unreacted visbroken bitumen II, not washed.

Fig. 3 GC-AED Chromatograms of Low Molecular Weight Sulfur Compounds

ための実験試料として、この脱アルカリ処理軽質化油を使用することにした。

この軽質化油の特徴の一つとして、わずかではあるが DBT が存在していることがあげられる。前述のように、ピチューメン I の軽質化油中には、反応時間に関わらず、BT も DBT も存在が認められなかった。また、ピチューメン I では反応時間が 30 min 以下では改質油中に GC/AED で検出可能な低分子硫黄化合物はほとんど存在していなかった³⁾が、ピチューメン II (未処理軽質化油) では、後述する Fig. 3 に示すように、BT・DBT 類が検出されている。逆に、ピチューメン I では約 15 min の改質反応で 4.6 wt% の硫黄含有率が 2.1 wt% まで低下しているが、ピチューメン II では 4.8 wt% が 3.0 wt% までしか低下していない。

Material: visbroken bitumen II, washed. Reaction temp.: 430°C, Reaction time: 60 min, Water fill: 20 wt%, KOH conc.: 1 mol·dm⁻³.

Fig. 4 GC-AED Chromatogram of Sulfur for C1-BTs

Reaction temp.: 430°C, Water fill: 20 wt%, KOH conc.: 1 mol·dm⁻³.

(a) Material: bitumen I. Reaction time: 100 min.

(b) Material: visbroken bitumen II, washed. Reaction time: 100 min.

(c) Material: visbroken bitumen II, washed. Reaction time: 60 min.

Fig. 5 GC-AED Chromatogram of Sulfur for C3-BTs

Fig. 3は、未処理軽質化油と脱アルカリ処理軽質化油ならびに、これらを反応時間 60 min として種々の条件下で反応させた生成油の S (硫黄) についての GC/AED クロマトグラムをまとめて示したものである。BT・DBT 類のほとんどについて標準物質の入手ができず化合物の同定はできなかった。しかし、同一サンプルについての GC/MS 分析の結果から親イオンに相当する質量数のイオンについて抽出し、GC/AED クロマトグラムと合わせた解析による区別が可能であり、拡大したクロマトグラム上で、C1-BT については Fig. 4 に示すように 4 本のピークが検出され、C2-BT では 14 本、また C3-BT については Fig. 5 に示すように A~O の 15 本のピークが検出された。構造

Table 3 Analysis of BTs and DBTs in Upgraded Oils

Residual KOH		removed				not removed
Reaction time [min]		60	60	60	100	60
KOH conc. ^{a)} [mol·dm ⁻³]		0	1	5	1	0
pH of water phase						
initial		7	14	14	14	7
after reaction		5.6	12	14	10	4.3
C ₁ -BTs	[wt%]	0.01	0.12	0.06	0.12	0.03
C ₂ -BTs		0.04	0.20	0.16	0.21	0.04
C ₃ -BTs		0.11	0.37	0.32	0.36	0.24
(BTs)		(0.16)	(0.69)	(0.54)	(0.69)	(0.31)
DBT		0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
C ₁ -DBTs		0.06	0.07	0.06	0.07	0.05
C ₂ -DBTs		0.07	0.09	0.08	0.08	0.08
C ₃ -DBTs		0.08	0.09	0.09	0.08	0.09
(DBTs)		(0.22)	(0.27)	(0.24)	(0.24)	(0.23)
BTs + DBTs		0.38	0.96	0.78	0.93	0.54
Total S	[wt%]	2.9	2.4	2.0	2.1	2.7

Material : upgraded bitumen II, reaction temperature: 430°C, water fill: 20%.

a) Zero means without KOH.

上可能な化合物はC1-BT、C2-BT、C3-BTについてそれぞれ6, 21, 26種類であるので、その多くが生成していることが分かった。なお、C4-BTに属するいくつかのピーク（Fig. 3でDBTのピークの前後に見られる）は確認できたが、C4-DBTについては確認できなかった。

また、Fig. 5には、脱アルカリ軽質化油について反応時間60 minと100 minの場合と、ピチューメンIを同じ条件で100 min反応させて得られた改質油のC3-BTについての分析結果も示した。これらのピークを詳細に検討すると、ピチューメンIとIIとでピークの高低に相違があるものがみられ、ピチューメンの産地が異なると、生成される低分子硫黄化合物によってはその量に相違が現れることが推測される。また、反応時間を長くした場合にいくつかのピークが相対的に減少しており、低分子硫黄化合物の構造によって分解性に相違があることが推測される。しかし、いずれのクロマトグラム上にもほぼ同じ時間にピークが現れており、低分子硫黄化合物が生成するような反応条件下では、ピチューメンIとIIあるいは反応時間の差で含有される低分子硫黄化合物の種類に大差がないことが分かった。

これらの結果から、ピチューメンの違いによって脱硫の容易さに相違があっても、生成された低分子硫黄化合物の種類には大きな相違はないものと考えられ、したがって脱硫挙動にも大きな相違がないものと推察される。また、これらの低分子硫黄化合物は、構造によって生成量が多いもの、あるいは分解が困難で残留量が多いものなどの相違があることも分かった。

3.1.2. DBT類の濃度と脱硫率へのアルカリおよび反応時間の影響

Table 3に、脱アルカリ処理軽質化油を実験試料として、アルカリを添加しない場合、アルカリ濃度を1 mol·dm⁻³および5 mol·dm⁻³とした場合の反応時間60 minの水熱処理実験後の生成油中の硫黄化合物の硫黄含有率（S wt%）を示す。前掲のFig. 3は、これらのSに関するGC/AEDクロマトグラムである。

またTable 3には、同じく反応時間を100 minとしたときの結果も示した。Table 3から、生成油の硫黄含有率はそれぞれ2.9, 2.4, 2.0, 2.1 wt%であり、アルカリ濃度の増加および反応時間の延長とともに脱硫が進行したことが分かる。5 mol·dm⁻³の場合、脱硫率は約60 wt%に達している。これらの場合、脱硫した硫黄については少なくとも60 wt%以上がアルカリ水溶液中で無機イオンとして存在することが確認された。また、アルカリが存在しない場合は脱硫がほとんど進行しないことも分かる。なお、アルカリを添加しないで未処理軽質化油を処理した場合の結果も参考に示したが、残存するアルカリの影響がみられ、BT・DBT類が増加するとともに、硫黄含有率が2.7 wt%に低下しており脱硫が進行したことが分かる。

BT・DBT類について詳細に見ると、まずDBT類はTable 2に示した軽質化油よりも増加しているが、Table 3で反応時間が60 minのときのKOHが1 mol·dm⁻³と5 mol·dm⁻³の場合およびアルカリ無添加の場合で顕著な相違は認められず、また反応時間を100 minとしたときも有意な相違は見られず、生成量は0.2 wt%台である。さらに、ピチューメンIのアルカリ水熱処理による軽質化油中のDBT類の濃度に関する既報の結果³⁾でも、反応時間が100 minと150 minの場合におけるDBT類の濃度は0.17 wt%と0.20 wt%であり、150 minまで延長してもDBT類の生成量に大きな増加は認められていない。一方では、DBT類はアルカリ水熱反応で分解しにくい⁴⁾ことが明らかになっている。これらのことから、アルカリ超臨界水熱改質法ではピチューメンからのDBT類の生成量は多くはなく、アルカリ濃度を変化させても、また反応時間を長くしても改質油中のDBT類による硫黄含有率がある値を超えることはなく、ピチューメンIIから得られる改質油の場合は0.3 wt%以上にはならないものと推察される。また、C1-, C2-, C3-DBT間で顕著な濃度差は認められない。

これに対しBT類については、アルキル基の炭素数によりC1-BT<C2-BT<C3-BTの順に量的な関係が存在している。

Table 3に示したように、アルカリ濃度によって生成油の硫黄含有率とともにBT類の濃度もそれぞれ変化している。また、反応時間については、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合、60 min から100 min まで長くしてもあまりBT類の濃度の差異はみられないが、生成油の硫黄含有率には多少の変化がみられている。これらの現象は、ピチューメンからBT類が生成し、その生成反応とBT類の分解反応が連動して進行していると仮定すれば理解できる。一方、**Figs. 3と5**に示すようにアルカリ濃度や反応時間が異なってもクロマトグラムのパターンに大きな変化は認められない。これらの結果は、アルカリ濃度や反応時間によってBT類の生成・分解反応機構に変化がないことを示唆していると考えられる。

なお、KOH濃度が $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合に反応後のpHが14より低下しており、アルカリが消費されたことが分かる。このため、アルカリの消費によって脱硫反応の進行が抑制されるため、反応時間を60 min から100 min に延長しても脱硫があまり進行しなかった（2.4 wt% が2.1 wt% に低下）ことが推察される。

3.1.3. アルカリの作用機構ならびに水熱脱硫の到達可能な濃度

BT類の生成反応におけるアルカリの作用について考察する。まず、**Table 3**に示したように、反応時間を60 min としてもアルカリが存在しない場合のBT類の濃度はアルカリが存在した場合に比較して低く、**Table 2**に示した軽質化油とほとんど変化がないことから、BT類の生成がアルカリの存在によって促進されていることが分かる。また、既報⁴⁾のようにアルカリが存在しない場合はBT類の分解は進行しない。すなわち、アルカリは高分子含硫黄化合物から低分子硫黄化合物を生成する反応および低分子硫黄化合物からの硫黄の脱離、つまり結合の解離に関与していることが分かる。

さらに、アルカリが $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合に全硫黄中の40 wt% を低分子硫黄化合物（BT類とDBT類）が占めており、脱硫の促進にはこれらの分解が重要な反応であることが分かる。また、これらの場合にBT類の総濃度（wt%）と生成油の硫黄含有率の比がそれぞれ0.29, 0.27（60 min の場合）と0.33（100 min の場合）であり、全硫黄中でBT類が占める割合は30 wt% 程度もあり、しかも脱硫反応が進行してもこの割合の変化は小さい。これらのことから、アルカリ超臨界水熱改質法における後期反応段階での高分子含硫黄化合物（ピチューメン）の脱硫反応過程としては、まず低分子の硫黄化合物（BT類、DBT類等）が生成し、これらの低分子硫黄化合物が分解することで脱硫が進行しており、アルカリはこれらのすべての過程に関与していることが推測される。前項での考察もこの反応機構を支持している。また、硫黄含有率の変化と低分子硫黄化合物の生成・分解挙動が同期していることから、これ以外の脱硫反応経路はほとんど機能していないことが推察される。この推測が正しいとすれば、アルカリ超臨界水熱改質法ではDBT類の分解は困難であるので改質油の硫黄含有率を0.3 wt% 以下に低下させるのは現実的でないとしても、1 wt% 程度まで脱硫できる可能性が示唆される。

Reaction temp.: 430°C , Reaction time: 100 min, Water fill: 20 wt% , KOH conc.: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

(a) Material: bitumen I, Sulfur content of each peak A: 0.004, B: 0.005, C: 0.003, D: 0.038, total: 0.050 wt% .

(b) Material: bitumen I (5 g) + 5-MBT (0.1 g), Sulfur content of each peak A: 0.004, B: 0.088, C: 0.003, D: 0.044, total: 0.140 wt% .

Fig. 6 GC-AED Chromatogram of Sulfur for C1-BTs

3.2. 低分子硫黄化合物の分解反応に及ぼす共存油の影響

3.2.1. 混合に用いたピチューメンから生成する5-MBTと5-MBT添加の影響

上述の検討で明らかになったように、ピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法で脱硫をさらに進行させるにはBT類の分解を促進させることが重要である。そこで、ピチューメンIに5-MBTを添加し、その混合物（以下、5-MBT混合ピチューメンと称す）中の5-MBTのアルカリ水熱分解実験を行った。しかし、ピチューメンI自身がアルカリ水熱処理で5-MBTを含めてBT・DBT類を生成するので、まずその影響について検討しておくことが必要である。

Fig. 6に、5-MBTを混合していないピチューメンIと5-MBT混合ピチューメンをそれぞれ反応時間100 min でアルカリ水熱処理した改質油のSに関するGC/AEDクロマトグラムのC1-BT部を示す。これらの図でピークBが5-MBTである。図には各ピークの面積から算出した硫黄量を硫黄含有率として記した。**Fig. 6 (a)**では、生成したC1-BTのなかでピークDが突出していて、C1-BT 0.05 wt% のうちの0.038 wt% であるが、5-MBTはその他のC1-BTと同程度で0.005 wt% である。また、**Fig. 6 (b)**でピークA, C, Dは**Fig. 6 (a)**の場合と同濃度であり、これらのメチルベンゾチオフェンには分解性の容易さに相違が認められない。

Table 4に、5-MBT混合ピチューメンのアルカリ水熱分解実験後のBT・DBT類を定量した結果を示す。また比較のため、

Table 4 Analysis of BTs and DBTs in Bitumen with and without 5-MBT after Reaction

KOH Sulfur content	[mol·dm ⁻³] [wt%]	5-MBT (0.1 g) + bitumen I (5 g)		bitumen I ³⁾ (5 g)	
		1 2.1	5 1.5	1 1.8	5 1.5
C ₁ -BTs	[wt%]	0.14(0.09) ^{a)}	0.03(0.01) ^{a)}	0.05(0.005) ^{a)}	0.02
C ₂ -BTs		0.11	0.07	0.10	0.07
C ₃ -BTs		0.10	0.10	0.11	0.11
(BTs)		(0.35)	(0.20)	(0.26)	(0.20)
C ₁ -DBTs		0.03	0.02	0.03	0.02
C ₂ -DBTs		0.06	0.05	0.07	0.04
C ₃ -DBTs		0.05	0.03	0.07	0.02
(DBTs)		(0.14)	(0.10)	(0.17)	(0.08)
Total		0.49	0.30	0.43	0.28

Reaction temperature: 430°C, reaction time: 100 min, water fill: 20% .

a) Residual 5-MBT.

Table 5 Alkaline Hydrothermal Decomposition of 5-MBT in Mixed and not Mixed Bitumen

	5-MBT (0.1 g) + bitumen I (5 g)	5-MBT (0.1 g)
Residual 5-MBT	33	1.3
[%]	(22)	

Reaction temperature: 430°C, reaction time: 100 min, water fill: 20%, KOH: 1 mol·dm⁻³.

Table 6 Effects of Alkali Concentration for Alkaline Hydrothermal Decomposition of 5-MBT in Oils

KOH concentration [mol·dm ⁻³]	1	5
Residual 5-MBT [%]		
5-MBT (0.1 g) + bitumen I (5 g)	33	2.0
5-MBT (0.1 g) + toluene (5 g)	12	21

Reaction temperature: 430°C, reaction time: 100 min, water fill: 20%.

5-MBT を混合しない場合の結果³⁾ も転載して示した。KOH 濃度が 1 mol·dm⁻³ と 5 mol·dm⁻³ のそれぞれの場合について、5-MBT を添加したビチューメンと添加しないビチューメンの場合の BT・DBT 類を比較してみると、C₁-BT 以外には有意な相違はみられないことが分かる。このことは、5-MBT を加えることによって、他の BT・DBT 類の生成反応と分解反応の両反応過程が調和的に影響を受けたか、あるいは両反応過程とも影響を受けなかったかであり、どちらか一方のみが大きな影響を受けたということはなかったことを示している。

3.2.2. ビチューメンに添加した 5-MBT の分解性に及ぼすビチューメンの影響

前述のように、5-MBT を加えないビチューメン I の硫黄含有率は 4.6 wt% であり、加えた場合は 4.9 wt% である。したがって Table 4 より、KOH 濃度が 1 mol·dm⁻³ の場合におけるビチューメン I と 5-MBT 添加ビチューメンの脱硫率はそれぞれ 61 wt% と 57 wt% となり、5-MBT を添加した場合には脱硫が進行しにくくなっていることが分かる。しかし、KOH 濃度が 5 mol·dm⁻³ の場合には反応後の硫黄含有率はどちらも 1.5 wt% であり、逆に 5-MBT 添加の場合に脱硫率が高くなっていることになる。これらのことは以下のように解釈される。すなわち、KOH 濃度が 1 mol·dm⁻³ の場合にはアルカリが不足しており、このため 5-MBT を添加した場合に脱硫が進行しなかった。しかし、5 mol·dm⁻³ の場合にはアルカリは十分にあり、また増加した硫黄は分解が比較的容易な 5-MBT であるため、硫黄含有率は 5-MBT を添加しない場合と同じ 1.5 wt% まで低下した。これらの結果は、ビチューメン中の 5-MBT の分解反応性は高く、共存する油の影響は大きくないことを示している。

3.2.3. アルカリの影響

Table 5 に、KOH 濃度を 1 mol·dm⁻³ とした場合のビチューメン共存系での 5-MBT 分解実験後の 5-MBT 残存率を示す。括弧内の数値はビチューメンから生成すると考えられる 5-MBT を差し引いた場合の値であるが、これから 5-MBT の分解率は 80 wt% に到達しないことが分かる。比較のため、5-MBT のみをアルカリ水熱処理した場合の 5-MBT の残存率⁴⁾ も示した。この場合の分解率は 98 wt% 以上であり、これから分かるように KOH 濃度が 1 mol·dm⁻³ の場合、油が存在するとその中に少量混在する BT 類の分解率は低下することが考えられる。しかし、Table 6 に示すように、KOH 濃度が 5 mol·dm⁻³ の場合には分解率は 98 wt% になる。すなわち、アルカリが十分に存在すれば、共存油の影響を受けずに 5-MBT は十分に分解することが分かった。また、共存油によって BT・DBT 類の水熱分解速度が影響を受けるとすれば、その機構として親油性の BT・DBT 類が共存油の存在によってアルカリ熱水と接する機会が減少することが推測されるが、この影響の相違が BT・DBT 類間に存在するとは考え難いので、ここで 5-MBT について観測された結果は BT・DBT 類について広く同様にみられるものと推察される。

これまでの検討から、アルカリの作用について以下にまとめる。本研究で採用した反応条件下でのビチューメンの脱硫反応はビチューメンのアルカリ超臨界水熱改質反応における後期反応段階に対応するものであり、脱硫は高分子含硫黄化合物から BT・DBT 類等の低分子硫黄化合物が生成し、これらが脱硫分解されることで進行していると考えられるので、この機構に従って考察を進める。

まず、Table 4 において、1 mol·dm⁻³ KOH 水溶液のビチュー

メンのみの実験結果と5-MBTを加えた場合の結果を比較すると、反応後の硫黄含有率はそれぞれ1.8 wt%, 2.1 wt%であるので、5-MBTを加えた場合の方が0.3 wt% 高く、全残存5-MBTが添加した5-MBTによるものとして0.09 wt%の増加を差し引いても0.2 wt%の増加となっている。すなわち、5-MBTを添加した場合に全体の脱硫が進行していない。3.3.1. では、5-MBTを加えたことによって他のBT・DBT類の生成・分解反応のどちらか一方のみに大きな影響を与えることはなかったことを指摘したが、5-MBTを加えたことによる残存硫黄の増加はBT・DBT類の生成反応と分解反応の両方が進行しなかったことを示唆していると考えられる。これは、原料油のピチューメン中に低分子硫黄化合物が加わることによって初期反応段階からこの分解にアルカリが消費され、後期反応段階では相対的なアルカリの量比が低下し、そのため高分子含硫黄化合物から低分子硫黄化合物を生成する反応および生成した低分子硫黄化合物の分解反応がともに抑制されたことが理由と考えられる。

次に、KOH水溶液濃度を $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ にすると硫黄含有率は減少し、BT・DBT類の含有率の合計も減少した。しかし、硫黄含有率の減少は0.6 wt%もあり、BT・DBT類の減少より大きい。これは、BT・DBT類以外の硫黄化合物の脱硫が進行したことを示している。すなわち、アルカリ濃度を増加させることによって高分子含硫黄化合物から低分子硫黄化合物が生成する反応もより進行し、生成したBT類・DBT類の分解もより進行することによって、硫黄含有率とともにBT・DBT類による硫黄分の合計も減少したものと推察される。

3.2.4. 混合油にピチューメンを用いた場合とトルエンを用いた場合の相違

Table 6には、混合油としてトルエンを用いた場合の5-MBTの残存率も示した。ピチューメン中の5-MBTの残存率は、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で1けた異なる結果が得られている。これについては既に述べたように、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH水溶液の反応後のpHが12程度まで低下していたことから、アルカリが十分であるか否かによって5-MBTの分解反応の進行が影響を受けたことによると推測した。

次に、油がピチューメンである場合とトルエンである場合について、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH水溶液中での5-MBTの分解率を比較すると、ピチューメン共存系よりトルエン共存系の方が残存率は低下している。トルエン共存系でのKOH水溶液の反応後のpHはおおよそ14で、このpHの差が残存率に影響したと考えられる。トルエン共存系において、KOH水溶液の濃度を $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ に高くすると、残存率が増加する。これは、油が共存しない場合の5-MBTの分解性およびピチューメン中の5-MBTの分解性と異なる傾向である。この理由については明確ではないが、次の研究の結果等を考慮すると、ピチューメンの場合により多くのアルカリが消費されること、およびアルカリ濃度の増加によって超臨界水と油の混合状態が変化することと関係があると考えられる。

トランス油中に誤って混合したPCBを分解除去し、トランス油として再利用することを目的とした研究⁶⁾で、トランス油中に混合したPCBのモデル化合物としてのクロロベンゼンの脱塩素化をアルカリ水熱反応で行った実験の結果では、 300°C で脱塩素が最も進行したのは $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であったが、 420°C で

は $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で脱塩素化率が最大になった。トランス油はパラフィン系炭化水素を中心とした熱的にも安定な油であり、その中に存在する微量のヘテロ元素をアルカリ水熱反応で除去するための反応条件と反応操作には、水の超臨界条件下でのアルカリの作用として本研究における脱硫分解反応と共通性があると考えられる。このような考察から、水の超臨界条件下での脱ヘテロ原子反応へのアルカリの作用として $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が最適濃度であろうとの推測が成り立つとすれば、ピチューメンの場合に高いアルカリ濃度で脱硫反応が最も進行したのはpHの低下が起こるためと推察され、既に述べたように、このpHの低下はピチューメン（高分子含硫黄化合物）からの低分子硫黄化合物の生成反応にアルカリが消費されることによると推察される。

亜臨界水中とは異なり、超臨界水中に親油性物質は容易に溶解するので油相中のBT・DBT類と水相中の物質との接触は容易に起こり、混合油の影響は小さい。しかし、アルカリ濃度が増加すると水溶液のイオン性は強くなり、その結果、油相と水相のなじみが悪化し、BT・DBT類と水との接触の機会が低下する。混合油が存在しない場合⁴⁾、および常温の水よりもイオン性が強い亜臨界水中⁶⁾でアルカリ濃度が高い場合に反応がより進行することから、反応自体にはアルカリ濃度依存性があるものと考えられる。

4. まとめ

本報では、ピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法において脱硫反応をより促進させることの可能性を脱硫挙動に関する考察から検討した。また、改質油中に生成したベンゾチオフェン(BT)類の分解性について、改質油中に存在する硫黄化合物のなかから5-MBTを用いて検討した。なお、本研究ではピチューメン等の高粘度原油のオンサイト低粘度化・改質処理における脱硫へのアルカリ超臨界水熱改質法の効果について検討することを直接の目的としたが、本研究での結果はBT、DBT類を含有する油の脱硫について石油精製部門におけるアルカリ超臨界水熱改質法の技術開発へも有用と考えられる。

得られた結果をまとめると以下のようなものである。

- (1) ピチューメンのアルカリ超臨界水熱改質法では、迅速に進行する初期の分解反応と、その後の比較的ゆっくりとした反応とに区分され、後者においてはピチューメン（高分子含硫黄化合物）からベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェン類(BT・DBT類)などの低分子硫黄化合物が生成し、これらが分解されることで脱硫が進行していると考えられる。
- (2) ピチューメンの分解によりBT・DBT類が生成する反応において、アルカリが消費されていることが分かった。
- (3) 使用した2種のピチューメンについて、生成したBT・DBT類の種類は同様であったが、成分ごとの生成量は異なった。
- (4) 生成したアルキルBTはアルキル基の炭素数が3以下のものがほとんどで、GC/AEDクロマトグラム上で分離・検出されたピーク数は構造上可能な化合物数の半数以上であった。
- (5) 生成したBT・DBT類のうちではBT類が量的に多く、BT類は比較的分解が容易であるため、BT類を経由する脱硫反応が主と考えられる。逆に、DBT類の生成量は多くなく、その生成量はピチューメンの構造により定まるものと考えられる。

本研究で使用したピチューメンでは、生成油中の DBT 類による硫黄含有率は 0.3 wt% 以下であった。

References

- 1) Worldwide look at reserves and production, *Oil & Gas J.*, **102**, (47), 22 (2004).
- 2) Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **45**, (6), 361 (2002).
- 3) Kishita, A., Takahashi, S., Kamimura, H., Miki, M., Moriya, T., Enomoto, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 215 (2003).
- 4) Kishita, A., Takahashi, S., Jin, F., Yamasaki, Y., Moriya, T., Enomoto, H., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **48**, (5), 272 (2005).
- 5) Kishita, A., Kamimura, H., Hong, X., Enomoto, H., 7th UNITAR International Conference on Heavy Crude and Tar Sands, Beijing, November 1998, Paper No. 60.
- 6) Yamasaki, Y., Kishita, A., Kodaka, K., Jin, F., Moriya, T., Enomoto, H., submitted for publication in *J. Jpn. Soc. Waste Management Experts*.

要 旨

アルカリ超臨界水熱改質におけるピチューメンの脱硫挙動

木下 睦^{†1)}, 高橋 悟^{†1), †4)}, 山崎 友紀^{†2)}, 金 放鳴^{†1)}, 守谷 武彦^{†3)}, 榎本 兵治^{†1)}

^{†1)} 東北大学大学院環境科学研究科, 980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-20

^{†2)} 大阪府立工業高等専門学校, 572-8572 大阪府寝屋川市幸町26-12

^{†3)} 東北電力(株)研究開発センター, 981-0952 仙台市青葉区中山7丁目2-1

^{†4)} (現在)(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構 技術センター, 261-0025 千葉県美浜区浜田1丁目2番2号

オイルサンド層から熱攻法で採取されるピチューメンのオンサイト低粘度化・改質技術として開発研究中のアルカリ超臨界水熱改質法において、ピチューメンからベンゾチオフェン・ジベンゾチオフェン (BT・DBT) 類が生成する挙動とそれらの分解挙動について考察した。アルカリ超臨界水熱改質法では、反応温度 430℃、圧力 30 MPa の条件で KOH を加えて処理した場合、反応時間が数分で終了する比較的迅速な初期の分解反応と、その後のゆっくりとした反応とに区分され、本報では後者を対象とした。得られた結果をまとめると以下のようである。(1) ピチューメンから BT・DBT 類が生成し、主にこれらのうちの BT 類が分解されることで脱硫が進行すると考えられる。

(2) アルカリはピチューメンから BT・DBT 類を生成する反応で消費される。(3) 使用した 2 種のピチューメンについて、生成した BT・DBT 類の種類は同様であったが、成分ごとの生成量は異なった。(4) 生成したアルキル BT 類の種類は構造上可能な化合物数の半数近くであり、アルキル基の炭素数が 3 以下のものがほとんどであった。(5) BT 類は DBT 類に比べ分解が容易であり、かつ DBT 類の生成量は多くないため、脱硫は主に BT 類を経由すると考えられる。本研究で使用したピチューメンでは生成した DBT 類の硫黄含有率は合計で 0.3 wt% 以下であった。