灯・軽油等重質油の水蒸気改質反応に おける反応条件の影響*

森田彰久**, 倉石迪夫**, 近藤欣也**, 佐藤文夫**, 富士野司朗**

Effects of Various Reaction Conditions on the Catalytic Steam Reforming
of Heavier Oil such as Kerosene, Gas Oil, etc.

by Akihisa Morita**, Michio Kuraishi**, Kinya Kondo**,
Fumio Sato** and Shiro Fujino**

Summary : We are making a research on the catalytic steam reforming of various materials ranging from light hydrocarbons to heavier oils at low and high temperatures. Our research covered a study of the catalytic steam reforming of kerosene and pure hydrocarbons, very little study of which has been made thus far. The following results have been obtained from this study concerning the effect of various reaction conditions on gasification of kerosene at a low temperature.

Atmospheric pressure : When pressure is increased to as high as $3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, the rate of gasification becomes higher than that at atmospheric pressure. However, there is hardly any change noticed in the rate of gasification at pressures over $3 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$.

Liquid space velocity : The rate of gasification increases as high as 100 per cent at any liquid space velocity below 1.0; but it decreases with an increase in the liquid space velocity over 1.0.

Steam/carbon ratio : The rate of gasification shows no change at any steam/carbon ratio up to 3.0; but it decreases with an increase in the ratio over 3.0.

Temperature : With a rise in temperature, the rate of gasification increases sharply.

Materials : Paraffinic hydrocarbon is most easily gasified, while aromatic hydrocarbon is the hardest to gasify. Petroleum is gasified at a moderate speed. A gaschromatographic analysis shows that the composition of unreacted hydrocarbon is the same as that of materials used.

In all cases of the above test, no carbon has been separated from the catalysts.

1 緒 言

石油と水蒸気との反応により合成ガス、水素ガス、都市ガスを作る反応は古くから研究され、工業的にもすでに実施されている¹⁾。しかし外熱式接触水蒸気改質において用いられている原料石油留分はナフサまでであり、これより重質の灯・軽油留分の接触改質反応の研究はほとんど行われていない²⁾。この灯・軽油等重質油はこれまで化学工業用としてはあまり使用されておらず³⁾、これらが水蒸気改質反応により化学工業用原料ガスの製造に使用できるならば、きわめて有意義である。

灯・軽油等重質油と水蒸気との反応で最も大きな問題点は炭素を析出しやすいことである。著者らはニッケル系触媒をいろいろくふうした結果、炭素析出なしに灯・軽油の低温水蒸気改質を行ないうるに至ったので、主として灯油を用いてガス化率および生成ガス組成に及ぼす反応条件の影響を検討した。反応条件としてとりあげた因子は、温度、炭化水素供給量（炭素原

子供給量）、水分子／炭素原子、反応圧力である。このほか原料炭化水素の種類をナフサ、軽油の石油類、パラフィン系炭化水素、芳香族炭化水素と変えて検討を行なった。

炭化水素と水蒸気との反応は、総括的な基礎反応として次の三つの反応をあげることができる⁴⁾。

この場合の反応機構は、一般的には脱メタンによるオレフィン生成、ラジカル生成、ラジカルと水蒸気の反応等複雑な反応が行なわれると解釈される⁵⁾が、詳細については明らかにされていない。

2 実験方法

2.1 実験装置および方法

実験は通常の固定床式流通反応器で行なった。反応器は内径 25 mm のステンレス鋼製である。系統図を Fig. 1 に示す。原料の水と炭化水素とはそれぞれ 1, 2 のプランジャーポンプで圧入され、電気炉 7 で外熱されている反応器 4 に上部より供

* 昭和 43 年 6 月 24 日受理

本報文を“炭化水素の水蒸気改質反応の研究(第1報)”とする。

** 日本瓦斯化学工業株式会社(新潟市松浜町) Japan Gas-Chemical Co., Inc. (Matsushima-cho, Niigata)

給される。反応器の上部にはステンレス製小型リング5を充てんし、予熱、蒸発層とした。この部分の温度は 500°C 以下に保たれ、炭化水素と水はここで完全に蒸発して下部の触媒層6にはいる。この触媒層で炭化水素は水蒸気と反応してガス化し、反応器を出て冷却器9にはいる。未反応の水および炭化水素は凝縮し分離器10でガスと分離される。ガスはガスメーター12で計量され、一部はガスクロマトグラフで分析され他は大気放出される。

Fig. 1 Flow Diagram

実験は主として未反応油の残るような条件で行ない、仕込み油に対する反応した油の vol% をもってガス化率を算出した。このような反応条件は実装置の触媒層最上部に相当することになり、この実験結果より触媒層入口部分で反応がどのように進行しているかを知ることができる。

使用した触媒量は大部分の実験で 7.5 ml (触媒層長さ 15 mm) で、触媒層温度はできるだけ均一に保った。本実験に使用した触媒は、重質油の水蒸気改質反応に用いた場合、活性の経時変化を示す。たとえば使用初期において灯油のガス化率が 93% であるような反応条件で 24 時間反応を続けた場合、ガス化率は 90% 程度にまで低下する。このため定常値の測定は反応条件安定後 4 時間において行ない、測定を終った後は触媒を新しいものととりかえ、各測定における触媒活性を均一にするようにした。使用後の触媒は窒素ガス流通下に反応管よりとり出し、空気にふれないようにして保存した。この一部をとって常法の元素分析法で炭素分析を行ない、析出炭素の有無を判定した。

2.2 原料

水は水道水をイオン交換樹脂で精製して使用した。

原料炭化水素は、石油類としてナフサ、灯油、軽油を、パラフィン系炭化水素として n -ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン (東京化成製試薬) を、芳香族炭化水素としてベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン (関東化学製試薬) をそれぞれ使用した。

石油類は常法の水素化脱硫によりいおう 6 ppm 以下として

1. Gas oil (Mean molecular formula $\text{C}_{14.6}\text{H}_{28.6}$)
2. Kerosene ($\text{C}_{16.5}\text{H}_{34.6}$)
3. Naphtha ($\text{C}_{8.8}\text{H}_{18.1}$)
4. Unreacted oil of 2.

Fig. 2 Distillation Curve

使用した。脱硫後の蒸留曲線を Fig. 2 に示す。平均分子式は蒸留曲線と比重、炭素含量より算出した⁶⁾。試薬類はそのまま使用した。

2.3 触媒

触媒はニッケル塩をアルミナセメントで固化して調製したニッケル含量 $20\sim 23\text{ wt}\%$ のもので、粒径 $2.0\sim 2.5\text{ mm}$ に砕いて使用した。触媒還元は市販ボンベ水素にて 600°C で 10 時間行なった。

3 炭化水素と水蒸気との反応の平衡

3.1 熱力学的平衡⁷⁾

炭化水素と水蒸気との反応は総括的には前記式 (1)~(3) で表わされる。この三つの反応の平衡関係より平衡組成を求めることができる。使用した灯油の分子式に近い n -デケンと水蒸気との反応について列記する。

デケンと水蒸気より一酸化炭素と水素を生成する反応の平衡定数は 500°C において 10^{20} というオーダー⁸⁾ の、大きな値であると推定される。したがって

ここで行なった実験範囲の平衡状態では、計算するまでもなく未反応デケンが存在しない。熱力学的平衡組成を求めるには、式 (1) でデケンが完全に一酸化炭素と水素とに分解したとして、式 (2), (3) の平衡関係より計算すればよい。デケン 0.1 mol を基準にとり、平衡状態において (2) の反応で生成したメタンのモル数を x , (3) の反応で生成した炭酸ガスのモル数を y とする。原料系の水分子/炭素原子を R とすると、平衡時の各成分のモル数はそれぞれ上表のようになる。

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	0
CO	$1-x-y$
CH_4	x
CO_2	y
H_2	$2-3x+y$
H_2O	$R-1+x-y$
総モル数, N	$R+2-2x$

式(2), (3)の平衡定数の値⁹⁾をそれぞれ K_2 , K_3 とし, 全圧を P とすると式(4), (5)が成り立つ。

$$K_2 = \frac{x(R-1+x-y)}{(1-x-y)(2-3x+y)^3} \left(\frac{N}{P}\right)^2 \quad (4)$$

$$K_3 = \frac{y(2-3x+y)}{(1-x-y)(R-1+x-y)} \quad (5)$$

500°Cにおいて $K_2=103$, $K_3=5.38^{10)}$ である。 $R=3.0$, $P=3.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ の条件で平衡組成を求めたところ, 右のような組成(乾ガス)が得られた。

本報告の実験は未反応炭化水素が残る条件で行なっているので, 熱力学的平衡には達していない。

3.2 動力学的平衡

未反応炭化水素が残っている状態において, ガス化して生成した一酸化炭素, 水素, メタン, 炭酸ガスおよび水蒸気の間に成り立つ平衡を, Deringer¹⁰⁾ にならって動力学的平衡と呼ぶことにする。

式(1)でデケンが30~100%のガス化率で一酸化炭素と水素になったときに, 式(4), (5)を満足する動力学的平衡組成を計算し, この平衡値と実験値との比較を行なった。

4 実験結果および考察

4.1 温度の影響

圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 炭素供給量 $60 \text{ 原子/hr} \cdot \text{l-cat}$, 水分子/炭素原子 3.0 の条件で, 反応温度を変えて灯油の水蒸気改質を行なった結果を Fig. 3 に示す。

反応は 300°C 付近より開始し, 温度の上昇とともにガス化率は急上昇する。ガス組成をみると, 温度の上昇とともに水素は 500°C までは急激に減少しそれ以上の温度では逆に増加する。メタンは水素と全く逆の傾向を示す。一方一酸化炭素は温度の上昇とともに漸次増加し, 炭酸ガスは 300°C 以上で急に

Kerosene feed; 120 Carbon atom/hr, Water mol/carbon atom; 3.0, Pressure; $3.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$

Fig. 3 Effect of Reaction Temperature

増加するがその後はほとんど変化しない。

熱力学的平衡組成は温度の上昇とともに, 水素の急増メタンの激減を示し, 一酸化炭素は漸増, 炭酸ガスはわずかに減少するという傾向を示す。実験結果は 500°C から 600°C にかけて水素およびメタンがこの平衡組成に漸近する傾向を示すが, 500°C 以下では水素は平衡値より著しく多くメタンは平衡値より著しく少ない。それぞれの実験で得られたガス化率に相当する動力学的平衡組成を求めてみると, ガス化率の高いところでは当然のことながら熱力学的平衡値に漸近する。しかしガス化率の低いところでは熱力学的平衡組成とは傾向を異にし, 実験結果と同様の变化を示す。

Bhatta および Dixon¹¹⁾ は高压下における n -ブタンの水蒸気改質反応の研究を行なった結果, 反応生成物であるメタン, 水素, 一酸化炭素, 炭酸ガスおよび水は, ブタンのすべての転化率に対し, メタン-水蒸気反応および一酸化炭素変成反応の平衡を保っていることを明らかにし, 反応の律速段階にはブタンと水蒸気の初期反応が含まれるとしている。

本実験における測定結果は少ないが, 得られた上記傾向は Bhatta および Dixon の得た結果と矛盾しない。さらに実験結果と動力学的平衡組成とを比較すると, 実験値のほうが水素, 一酸化炭素濃度が高く, メタン濃度が低い。これより炭化水素がガス化するに当たり水素, 一酸化炭素の生成が優先し, メタン生成はこれにつづくという推定が可能となる。

4.2 炭素供給量の影響

圧力 $3.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$, 温度 500°C において炭素供給量(灯油供給量)の影響を調べた。水分子/炭素原子は3に保った。結果を Fig. 4 に示す。

炭素供給量の少ない場合にはガス化率は100%であるが, 供給量の増大とともにガス化率は減少する。ガス組成をみると, 炭素供給量の増大とともに水素がふえメタンがへり, 一酸化炭素

Temperature; 500°C , Water mol/carbon atom; 3.0, Pressure; $3.0 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$

Fig. 4 Effect of Kerosene Feed

素, 炭酸ガスはほとんど変化しない。この傾向は動力学的平衡組成と同じである。この場合水素, 一酸化炭素が平衡組成より多く, メタンが少なく, この差は炭素供給量の多いほど, すなわちガス化率の低いほど大きい。このことは温度の影響の項で推定された反応の順序と矛盾しない。

4.3 水分子/炭素原子の影響

水分子/炭素原子のみを 2, 3, 5 と変化した灯油の改質実験結果を Fig. 5 に示す。ガス化率は水分子/炭素原子の大きさによってそれほど大きな変化を示さないが, 4 以上になると若干減少してくる。この実験では炭素供給量を一定としたため水を多くした場合には全空間速度が増大しており, ガス化率に対しては, 水分子/炭素原子の影響と全空間速度の影響とが重なってあらわれていると考えられる。ガス組成をみると, 水の割合が多くなるに従ってメタン濃度は急激に減少し水素は増加するが, 一酸化炭素, 炭酸ガスはほとんど変化しない。この実験値は動力学的平衡組成とかなりよく一致している。

Temperature; 500°C, Kerosene feed; 120 Carbon atom/hr, Pressure; 3.0 kg/cm²·G

Fig. 5 Effect of Water mol/Carbon Atom

4.4 圧力の影響

圧力のみを 0, 3, 10, 20 kg/cm²·G と変えた灯油の改質実験結果を Fig. 6 に示す。圧力のガス化率に及ぼす効果はあまり大きくなく, 常圧から 3 kg/cm²·G に上げた場合ガス化率は若干増加するが, それより圧力を上げるとガス化率は若干減少し, その後あまり変化しない。このように圧力を高めてもガス化率の上昇しない原因として, 触媒への反応物あるいは生成物の強度の吸着が考えられる。圧力を高くすると, 分解ガス中のメタン濃度が急激に増加し水素濃度が減少する。一酸化炭素はわずかに減少し炭酸ガスはわずかに増加する傾向を示す。これらは動力学的平衡組成とよく一致している。

4.5 原料炭化水素の種類の影響

これまでの実験はすべて灯油を用いたものであるが, 次に石

Temperature; 500°C, Kerosene feed; 120 Carbon atom/hr, Water mol/carbon atom; 3.0

Fig. 6 Effect of Pressure

Temperature; 500°C, Hydrocarbon feed; 60 Carbon atom/hr, Water mol/carbon atom; 3.0, Pressure; 3.0 kg/cm²·G

Fig. 7 Comparison of Various Hydrocarbons

油留分の種類によりガス化率がどのように変わるかを明らかにするため, ナフサおよび軽油を使って実験した。圧力 3.0 kg/cm²·G, 炭素供給量 60 原子/hr·l-cat, 水分子/炭素原子 3, 温度 500°C で行なった実験結果を Fig. 7 に示す。この反応条件では, ガス化率は平均炭素数 8 以上で急激に減少する。すなわち重質油になるほどガス化しにくくなることが知られる。

次に炭化水素の構造の影響を知るため, 種々の試薬を原料と

して上記と同じ条件で改質実験を行なった。*n*-ヘキサン、オクタン、デカンおよびドデカンをを使った一連の結果では、炭素数の増加によるガス化率の減少という傾向は石油類と同一であるが、同一炭素数で比較すると石油類よりもガス化率が高い。一方ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの芳香族系を用いた実験では、石油類よりもガス化率は低い。またエチルベンゼンは炭素数の等しいキシレンと比べて著しくガス化率が低い。同一炭素数で比較した場合、ガス化率の順序は次のようになる。

パラフィン系>石油類>芳香族系

石油類がパラフィン系と芳香族系の間にあるのは、その組成²⁾から考えて当然のことである。

乾ガス組成をみると、メタン濃度はパラフィン系が最も高く、次が石油類で、芳香族系は最も低い。またいずれの場合も炭素数が増すとメタン濃度が下がるが、これらはガス化率と関連があり、前項までに述べた動力学的平衡組成とほぼ一致しているものである。芳香族系では炭酸ガス濃度が高いが、これは原料中の炭素含有率が高いためである。

4.6 未反応油の分析

n-デカンおよび *n*-ドデカンの改質実験における未反応油をガスクロマトグラフで分析した。クロマトグラムを Fig. 8 に示す。これらの未反応油にはいずれも数%程度原料油にみられない多くの低沸点物が含まれていたが、90%以上がそれぞれの原料そのままであった。このことは重質炭化水素の改質においては、いったん分解しはじめた炭化水素は途中低級炭化水素の段階でとどまることなく、ほとんど完全にガス化してしまうことを示すものである。

一方、灯油を原料として改質実験を行なった場合の、ガス化率85~90%の場合の未反応油を集め、このものの蒸留曲線を測ってみた。結果を Fig. 2 に併記した。図でみられるように、未反応油は原料灯油より若干重質になっている。このことは、前記重質油ほどガス化率が低いこと、および分解しはじめた炭化水素は低級炭化水素の段階でほとんどとどまらないことを考えあわせれば、当然の結果である。

なおこれまでの各実験に使用した触媒を分析した結果、いずれにも炭素の析出は認められなかった。

5 ま と め

1) 主として灯油の水蒸気改質反応について反応条件の影響を検討し、本実験条件では反応は 300°C 付近より開始し 500°C では 100% ガス化されること、圧力の影響はあまり認められないこと、灯油供給量を一定とした場合水分子/炭素原子の影響も著しくないことなどを明らかにした。

2) 炭化水素の種類の影響としては、炭素数の多い重質のものほどガス化率は低くなる。同一炭素数の場合、パラフィン系

Fig. 8 Gas chromatogram of Raw Materials and Unreacted Materials

はガス化しやすく、芳香族系はガス化しにくい。

3) いっただん分解をはじめた炭化水素分子は途中低級炭化水素の段階でとどまることなくほとんど完全にガス化する。このガス組成を調べると、炭化水素のガス化率がどのようであっても、この分解ガスと水蒸気との間で、メタン-水蒸気反応および一酸化炭素変成反応の平衡が成り立つとした場合の組成に漸近する傾向を示し、プタンの水蒸気改質反応でこれまで報告されている結果と矛盾していない。

4) 重質炭化水素を高温の触媒と接触させると炭素を析出するおそれがある。触媒層入口部分を 600°C 以下に保って完全にガス化させ、下部を適当な高温に保てば任意の炭化水素に対し水蒸気改質反応を行なうことができる。この 600°C 以下に保つ部分がどの程度必要かは、本実験の結果より算出することができる。

文 献

- 1) Gignier, J.P. et al., *Petrol. Refiner*, **44**, (3), 153 (1965); Voogd, J. et al., *ibid.*, **42**, (3), 144 (1963); 日特公 昭 39-29,435, 昭 40-26,413.
- 2) 山本研一, 森田義郎, 川上良策, 小沢 透, 工化, **63**, 1372 (1960).
- 3) 戸川嘉正, 青柳礼四郎, 石油誌, **10**, (6), 332 (1967).
- 4) 竹村安弘, 石油誌, **10**, (8), 557 (1967).
- 5) 堀 英, 津川洪介, 化学と工業, **20**, 330 (1967).
- 6) Nelson, W.L., "Petroleum Refinery Engineering", 4th Ed. (1958) McGraw-Hill, New York.
- 7) Lihou, D.A., *Chem. Process Eng.*, **46**, (9), 487 (1965).
- 8) 触媒学会編, "触媒工学講座 9, 触媒反応 (4)", 223 (1966) 丸善.
- 9) 井上辰雄, 天津秀雄, 松本太一, 硫安技術, **19**, (4), 1 (1966).
- 10) Deringer, H., *Chimia*, **21**, 368 (1967).
- 11) Bhatta, K.S.M., Dixon, G.M., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, (9), 2217 (1967).