研究報告

後退式地下燃焼採油法の採収率改善 のための触媒利用

竹田 正俊*, 榎本 兵治**
千田 信**

Utilization of Catalysts for Improvement of Oil Recovery by means of Reverse Combustion Method.

by

Masatoshi TAKEDA†, Heiji ENOMOTO,†† and Tadashi CHIDA††

For improving oil recovery by the reverse combustion, it was tried to reduce the amount of cork as a product of thermal decomposition reaction, using catalysts. KCl, CaCl₂, FeCl₂, NiCl₂ and MgCl₂ were selected and each water solution was injected into a sand pack as an oil reservoir in each run.

First of all, the effects of catalysts were examined by a thermogravimetric analysis and it was found that KCl used with silica sand grains was most effective. Then, combustion tube tests were carried out using KCl, to investigate the improvement of oil recovery and the whole behavior of reverse combustion. And it was found that the oil recovery of 51 percent without KCl was increased to 60 percent with KCl and the amount of cork remained was decreased from 38 percent without KCl to 30 percent with KCl.

Key Words : Catalyst, Thermal Decomposition, Oil, EOR, Reverse Combustion.

1. ま え が き

いわゆる石油危機以来、化石燃料である石油の有限性がクローズアップされ、地下に存在する油の大半を取り残している現状を改めるため、EOR (Enhanced Oil Recovery, 石油増回収あるいは強制回収) 法が注目されるようになった。その1つである地下燃焼採油

平成2年3月14日受付

* 東北大学工学部資源工学科大学院学生 (現昭和シェル㈱)。

〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

** 東北大学工学部資源工学科, 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

† Graduate student, Department of Resources Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980

†† Department of Resources Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai 980

法は地下油層中へ空気あるいは酸素を送入して油の1部を燃焼させ、その発生熱を利用して油の増回収を図る方法で、火攻法とも言われる。

地下燃焼採油法 (以下、火攻法という) は、前進式と後退式に大別される。火攻法では空気を圧入する圧入井と油を産出する生産井とがあり、圧入井の坑底で油層に着火し、空気の流れ方向に燃焼帯を進行させて生産井に至る方法を前進式といい、逆に生産井側で着火・燃焼を開始させ、燃焼帯を空気や油の流動方向に対向して進行させる方式を後退式という。これらの火攻法の排油機構の詳細については別報^{1,2)}を参照いただきたいが、前進式火攻法については、(1)燃料は熱分解残渣のコークスである、(2)重質原油の場合高温域で

図1 原油の熱重量分析実験装置の概要

流動しやすくなった油や気化して気相を流動した油はその下流の低温域で再び流動性の悪い状態にもどる、などの特徴がある。(1)は長所であるが、(2)は短所である。また後退式火攻法については、(1)気化した軽質油が燃料となる、(2)油は高温の既燃焼域を流動するため重質原油にも適用できる、などの特徴があり、(1)は欠点、(2)は利点である。この(2)の利点のため後退式火攻法は、石油と同程度の埋蔵量があると推定されるオイルサンド油の採取法として期待されている。しかし、上述のように、後退式火攻法では有用な軽質油を燃料として消費し、重質油分の熱分解残渣であるコークスを油層内に残すため、前進式に比べて採取率が低いという欠点がある。そこで筆者らは、後退式火攻法の長所を生かし、短所を改善するため、解媒の利用について検討した。

後退式火攻法では、熱料として消費される油量は圧入酸素量によってほぼ決るので、採取率を向上させるには残留するコークス量を減少させることが必要である。このためには、(1)生成コークス量を少なくする、(2)生成したコークスを例えばガス化により回収し、残留コークス量を減少させる、などが考えられるが、本研究ではコークス生成反応に及ぼす触媒の効果について

て検討した。

2. 熱重量分析実験

2.1 実験装置並びに実験方法

実験は、基本的に既報³⁾の方法と同様の方法で行った。この実験装置の概略を図1に示した。装置は大別して、反応容器、重量変化測定部(電子天秤)、温度制御部、窒素またはアルゴン送入口、及び温度測定部より構成される。本実験は総重量が110gの燃焼容器中のわずか1gの重量変化を測定するもので、このため窒素送入口の接続部、熱電対の挿入部、さらには対流による影響など、細部にわたり極めて細かい配慮がなされており、これによって0.1mgの変化の測定を可能にしたものである。

図2に反応容器の詳細を示した。容器は石英ガラス製で、内径46mm、高さ50mmの上端開放の容器部と下部の脚部よりできており、これを電子天秤上に設置した状態で、上部の容器部が電気炉内に設定されるようになっている。容器部の底の方には粒径約3mmの石英砂と多数の穴開きアルミニウム板との互層が3段つくられており、脚部から流入してくる窒素の均一分散と予熱の役割を果たしている。その上の容器中央部(直

図2 反応容器の詳細

径35mm)には珪砂と原油の混合物である反応砂層があり、その周辺部と上部約5mmの部分には乾燥した同じ珪砂が充填してある。反応砂層は、砂と原油を19:1に混合したものを20g詰めたもの(原油量は1g)である。Fassihi⁴⁾もほぼ同程度の比で混合した反応砂層について実験を行っている。反応砂層の周辺部と上部の乾燥砂層は反応砂層内の温度分布を均一にするためと、上端開放部から空気が拡散浸入し、酸化反応が生じるのを防ぐためである。なお、窒素流量は6 l/h (1.7cm³/s)にとった。

反応容器内の温度分布は直径0.1mmのCA熱電対で測定した。この熱電対は厚さ5mmの砂層を通してその下の反応砂層中へ挿入し、反応砂層の温度を測定するためのものであるが、天秤の読みに影響を与えないようにする必要がある。このため長さ20mm、内径3mmのセラミックス保護管を挿入し、その中へ熱電対を入れることによって熱電対が直接砂層へ接触することを防止し、天秤への影響を避けるようにした。

また熱電対は反応砂層の中央と周辺の乾燥砂層内で燃焼容器の壁面に近いところの2個所に設置し、炉の温度制御用には外壁に近いところの乾燥砂層内の熱電対を使用した。これらの温度には差があるが、反応砂

層内では砂粒子が原油によって互に接触を密にしている状態にあるため熱伝導率が大きく、反応砂層内の温度差は数°C以下であることが分かっている³⁾。そこで、反応砂層中央での温度を反応砂層の温度とした。なお、炉の昇温速度は燃焼管実験での油層の温度上昇速度を参考に決定し、2°C/minとした。

2.2 実験に用いた砂並びに原油

火攻法の燃焼管実験で用いる砂は珪砂(川鉄鉱業栃木鉱業所産、商品名シェルモード7号)であるので、熱重量分析実験にもこれを用いた。この珪砂の粒度分

図3 珪砂の粒度分布

表1 珪砂の成分分析結果

成 分	重 量 [%]
SiO ₂	94.74
TiO ₂	0.20
Al ₂ O ₃	2.33
Fe ₂ O ₃ , FeO	0.04
CaO	n.d.
MgO	1.38
MnO	0.01
Na ₂ O	0.05
K ₂ O	0.30
H ₂ O ⁻	0.00
H ₂ O ⁺	0.83
P ₂ O ₅	0.03
合 計	99.91

表2 使用した金属化合物

分析番号	金属の種類	量 [mol/砂100g]	水に溶解させるときの塩	砂に付着しているときの化合物
1	—	0	—	—
2	Mg	0.05	MgCl ₂	MgO
3	Ni		NiCl ₂	NiO
4	Fe		FeCl ₂	Fe ₂ O ₃
5	Ca		CaCl ₂	CaCl ₂
6	K		KCl	KCl
7		0.0025		

布を図3に示すが、メディアン径は約110 μm である。実験ではこの砂を数回水洗いし、微粒を除去した後600°Cで5時間空气中で焼いて用いた。珪砂の化学分析結果を表1に示した。Al₂O₃およびMgOが1%以上存在するが、SiO₂は約95%の高品質のものである。

原油には新潟県新津油田産の原油を用いた。これは比重0.938の重質原油である。上述のように、この原油と珪砂を1:19の割合で混合させたが、これは珪砂粒子の表面に原油がほぼ均等に付着するに適当な混合割合であった。

2.3 触媒およびその使用方法

本研究では、表2に示すようなK系、Ca系、Fe系、Ni系およびMg系の合計5種類の金属化合物を用いた。これらの金属を触媒として効果的に作用させるため、油層中の砂表面に均等に付着させるように配慮した。また、実操業を想定した場合、火攻法実施前の地下の油層に触媒を送入するには触媒を溶解させた水溶液を圧入する方法が最も簡便と思われる。これらの理由により、金属化合物には溶解度の大きい塩化物を用い、水溶液にして砂に付着させた。このうちKCl、CaCl₂の2種は熱的に安定で、燃焼高温域においても塩化物として存在すると考えられるが、他の3種FeCl₃、NiCl₂およびMgCl₂は酸素の存在下では酸化物になると考えられる。そこでこの3種類の金属については塩化物として砂に付着させた後600°Cまで温度を上げ、酸化物にして実験を行った。

触媒の量は触媒中の金属が砂100gに対して0.05molになるようにした。これは、触媒が砂粒子の表面に付着するに十分な量を考えたからである。またKClにつ

いては濃度の影響を調べるため、その1/20の濃度(0.0025 mol/砂100g)の場合についても実験を行った。

次に、サンプルの作成について述べる。前述のように、砂は水洗して微粒子を除去した後に約5時間600°Cで焼いたものを用いた。この珪砂100g中の孔隙体積は約25cm³であるので、蒸留水25cm³に金属イオンが0.05molとなる量の塩化物を溶解させ、この水溶液25cm³を100gの珪砂に加え、塩が砂粒子の表面に均等に付着するように攪拌しながら水分を蒸発させた。最後に、触媒の付着した珪砂は粒子同志が塩によって連結し塊状になっているので、粗塊を乳鉢で粉碎し、48meshのふるいで300 μm 以下に分級して用いた。この後、Fe、Ni、Mgについては600°Cで約5時間焼いて使用した。

3. 熱重量分析の結果並びに考察

3.1 重量変化

窒素あるいはアルゴンを流し、終始酸素の存在しない雰囲気において原油の重量変化を測定した。このとき重量変化の主たる原因は原油の蒸発による重量減少と、熱分解反応により軽質化された油分の蒸発による減量である。(A)触媒を加えない場合、および各種触媒を加えた場合の1例として、(B)KClを加えた場合の原油の重量変化を図4および5に示した。

図から明らかなように、重量は100~250°Cまでは急激に減少する。この温度範囲での重量減少は蒸発によるものである。さらに温度が上昇すると重量変化は除除に小さくなり、300~350°Cで変化は極めて小さくなる。これは蒸発がほぼ終了し、高温で生じる熱分解反

図4 触媒を用いない場合の窒素雰囲気下での油の重量変化

図5 KClを用いた場合の窒素雰囲気下での油の重量変化

応がまだ生じていないためである。温度がさらに上昇すると、重量変化も再び増加する。この変化は熱分解によるものである。各実験での300°Cにおける原油の残量を比較すると、触媒の有無、種類によらず初期量の約30%で有意な差はない、しかし500°Cでは触媒を加えなかった場合が15%であるのに対し、KClを加えた場合では7%、また図には示していないがCaCl₂を加えた場合では10%と残量に差が生じている。

このような現象は図6および7に明瞭に示されている。これらの図は重量変化率 ($\Delta W/W$)/ Δt の対数を温度の逆数に対して図示したものである。従って、縦軸は蒸発または熱分解によって生成する気化油の生成速度を表わしている。重量変化率は温度の上昇とともに増加し、 $1/T$ が 1.9×10^{-3} (240°C) 付近で最大となった後 1.6×10^{-3} (350°C) 付近で急激に減少する。全ての実験結果において300°C以下の温度範囲での蒸発による重量減少曲線はほぼ一致していた。従って、本研究で使用した触媒に関して、触媒の有無、あるいは触媒の種類によって原油の蒸発速度は変化しないと考

図6 触媒を用いない場合の窒素雰囲気下での重量変化速度

図7 KClを用いた場合の窒素雰囲気下での重量変化速度

えられる。

さらに温度が上昇すると熱分解反応が起こり、350°C付近から重量変化率は再び増加に転じる。そして、この温度範囲では実験によって重量変化率が異なってくる。後述の図8に示すように特にKClを加えた場合に重量変化率が大き、このことは後退式火攻法の採取率を向上させるのにKClが効果的であることを示唆していると考えられる。

3.2 熱分解反応速度

図4および5並びにこれらと同様の図から350°C以上の温度範囲におけるアレニウスプロットをとり、回帰直線を得た。これらをまとめて示したのが図8である。ここで、図には示していないが、Feは約530°C、またNiは約470°Cを境にして傾きが若干大きくなった。この理由は明らかでないが、熱力学的にこれらの金属酸化物の還元反応がそれぞれの温度付近から起こる可能性が大であることが分かったので、その後の変化についてはここでは対象外とした。

図8から明らかなように、KCl、CaCl₂およびFe₂O₃を加えた場合は加えなかった場合よりも反応速度が大きくなった。またNiOの場合は他に比べて傾きが小さく、350°C以下の温度範囲では加えなかった場合よりも反応速度が大となること予想される。従って、燃焼帯の温度が低い火攻法において効果があると考えられる。

Kは石炭やコークス（ここでいうコークスとは石油精製の蒸留残渣である）のガス化に用いられる触媒⁴⁾で、KOH触媒処理チャーの流動層水性ガス化⁵⁾や塩化物によるガス化⁶⁾の研究が行われ、宝田ら⁶⁾は石炭のガス化におけるK触媒の表面移動現象について報告している。またWatkinsonら⁷⁾はコークスを粉碎・加工し、K₂CO₃を加えて反応容器内でガス化させた場合、無触媒の場合の約2倍の炭素転化率を示したと報告している。

図8 原油の熱分解反応速度

FeとNiはともにⅧ族金属であり、この族は水素分子を解離し活性化することが知られている⁸⁾。またⅧ族金属は炭化水素のC-H結合を解離するので水素化分解に活性を示すといわれており、本研究で使ったFe₂O₃は脱水素に対して良好な触媒であることが分かっている。Driciら⁹⁾は原油の燃焼反応における重金属の触媒効果について研究を行い、FeおよびNiを加えた場合、原油の熱分解反応が促進されると報告している。

一般に、タールあるいはピッチ状物質の炭素化反応は350°C程度から開始し、350~450°Cにおける主要な炭素化現象はメソフェースと呼ばれる液晶部分の増加であり、450~500°Cでは全面的に拡大して次第に融点をもたない固体の炭素質になると考えられている¹⁰⁾。従って、本研究で対象とする後退式火攻法の高温域の温度は主に350~450°Cであるので、この温度範囲ではコークス化のみならず（縮合）芳香族化も主要な反応と考えられる。図8に示したように、KClの重量減少速度が最大であり、芳香族化やコークス化などの一連の反応過程のいずれかの段階の反応の抑制に強く関与していると推察される。またKClの結晶を粉碎し、前述の熱重量分析のときと同程度の粒度のKClのみを用い、これに原油を混合して熱重量分析を行った結果についても図8に示したが、この速度は珪砂+KClの場合と珪砂のみの場合との中間に位置しており、KClの効果は珪砂の主成分であるSiO₂と共存する場合に発現することも考えられる。しかしこれらについては十分に明らかにすることができなかった。

本実験ではMgOの場合のみ反応速度が低下した。従ってMgOは残留コークス量を増加させる作用を考えると考えられる。MgOは重合に対して活性を示すことが知られており⁸⁾、本実験の条件下でMgOは重合反応を促進したものと思われ、そのため軽質成分の生成速度が遅く、コークス量が増加したものと考えられる。残留コークス量を増加させるというMgOの効果は後退式火攻法にとっては望ましくない。しかし、前進式火攻法の改善に有用と考えられる。すなわち、前進式火攻法では残留コークスが燃料となるため、重質成分の少ない軽質油ではコークスの生成量が少なすぎて、十分な熱量が確保できず、燃焼反応を維持するに十分な温度に保てない場合がある。そこでMgOを用いてコークス量を増加させることができれば、今まで適用

できなかった軽質原油に対しても、火攻法を実施することが可能となる。

熱分解の促進に最も効果のあった KCl についてその量の違いによる影響を明らかにするため、濃度を 1/20 にした水溶液を用いた場合についても実験を行った。その結果も図 8 に示したが、直線の勾配はほぼ等しく、速度は濃度を 1/20 にした場合が若干小さかったもののこの量でも熱分解反応を促進するのに十分なことが分かった。今 KCl が砂粒子表面上に均等に広がって付着していると仮定して計算すると、KCl が 0.05 mol/砂 100 g の場合も、またその 1/20 の濃度の場合も砂粒子表面を破うに十分な量であることが分かる。本実験で濃度を 1/20 にしても砂粒子の表面に析出した KCl 結晶の表面積はそれほど変わらず、従って触媒効果にも大きな相違がみられなかったものと考えられる。

図 8 に示したアレニウスプロットから活性化エネルギーと頻度因子を求めた、その結果は表 3 に示した通りである。また図 8 で、ニッケルと KCl のみの場合の直線の傾きが他の場合と大きく異なっている。換言すると、これらを除く他の直線は $1/T$ が大の方向へ延長したとき 1 点で交差する傾向を示している。この関係は経験的に知られており¹¹⁾、以下のように表されている。

$$\log k_0 = mE + C$$

$$m = (2.303 RT_s)^{-1}$$

ここに

k_0 : 頻度因子

E : 活性化エネルギー

図 9 $\log k_0$ と E との関係

R : 一般ガス定数

T_s : 全ての反応速度が等しくなる温度

C : 定数

である。表 3 に示した k_0 と E をプロットしたのが図 9 である。上述の関係が成り立つようであり、この場合 $T_s = 569 \text{ K}$ であった。

表 3 熱分解反応速度定数

分析番号	珪砂	金属化合物	頻度因子 $\times 10^{-2} [\text{s}^{-1}]$	活性化エネルギー $\times 10^4 [\text{J/mol}]$
1	有	—	7.59	3.63
2	有	MgO	2.62	3.18
3	有	NiO	1.06	2.45
4	有	Fe ₂ O ₃	28.9	4.27
5	有	CaCl ₂	81.0	4.72
6	有	KCl	363.0	5.49
7			145.0	5.08
8	無		2.99	2.90

4. 触媒を用いた燃焼管実験

前述の熱重量分析実験の結果から、残留コークス量の減少に最も効果があるのはKClを用いた場合であることが分かった。そこで、KClを用いて火攻法による油採取実験を行い、その効果について検討した。

4.1 実験装置並びに実験方法

実験装置並びに実験方法については別報²⁾に詳細が報告されているので、その概要を述べるにとどめる。

実験装置全体の概略を図10に示した。実験装置は燃焼管部、流体圧入部、管外壁温度制御部、および計測部の4部より構成される。

燃焼管部は燃焼管、着火装置等からなり、油層はこの燃焼管の中に作られる。燃焼管は内径160mm、長さ520mm、肉厚3mmのステンレス管で、内部の温度測定ができるようになっている。また系を一次元とするため、燃焼管壁面からの熱損失がないように管外壁温度を制御し、また燃焼管は垂直に立てて用いた。

燃焼管内に油層を作るには次のようにする。まず適量の水（KClを用いる場合はKClの水溶液）を入れた燃焼管に砂を充填して行くと、充填終了時に管内に残留した水量から孔隙率が分かる。その後この砂充填層

図10 火攻法実験装置の概要

表4 火攻法実験の条件

実験番号	A	B
原油	新津原油	
触媒の種類	—	KCl
砂100gに対する触媒量 [mol]	0	0.01
酸素供給速度 [$\text{Scm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$]	0.04	0.04
孔隙率 [%]	37.9	37.8
絶対浸透率 [darcy]	5.05	3.32
初期油量 [cm^3]	3370	3410
初期油飽和率 [%]	85.6	86.7

に原油を圧入し、砂充填層内の水と置換する。充填した油量は排出された水量から分かる。これで油層が作製されたことになるが、火攻法では空気あるいは酸素を圧入するので、実験に必要な酸素流量を確保するため、着火して燃焼実験を開始する前に気体を圧入して流路を作る。このとき油が流出するが、これは空気押しによる採取油として、火攻法によって採取された油と区別する。

実験には酸素を用い、酸素供給速度は $0.04 \text{ Scm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})$ とした。またKCl水溶液としては、1 lにKCl 250gを溶解させたものを用いた。着火して火攻法実験を開始する時点で油層内に存在した水量から計算すると、油層中のKClの量は砂100gに対し0.012molであった。この値は熱重量分析で用いたKClの濃度が濃い場合と薄い場合の中間値である。

図10に示すように、実験では燃焼管上部より酸素を圧入し、燃焼管下端で着火させるので、燃焼帯は上方へと移動する。そして、これに併せて下端より流出する油量を測定する。なお、後退式火攻法で採取される油は気体として流出するので、冷却器で凝縮させて、メスシリンダーで採取した。

実験の条件をまとめて表4に示した。

4.2 実験結果並びに考察

4.2.1 湿度分布

火攻法はどのような油層に対しても実施可能というわけではなく、孔隙率などの油層条件と空気供給速度が適当でなければならない。技術的観点からの火攻法の成否は、燃焼帯が一定速度で移動する安定した状態

図11 触媒を用いない場合の燃焼管内の温度分布

図12 KClを用いた場合の燃焼管内の温度分布

が形成されるか否かによって判断される。そして、これは油層内の温度変化に現われる。

図11と12に、(A) KClを用いない場合、(B) KClを用いた場合の油層内の温度分布を示した。これらの温度分布は、流出端から18, 26, 32および40 cmの位置にある熱電対がそれぞれ最高温度を示したときのものである。また図中の時間は、着火のためイグナイターに通電を開始した時からの経過時間である。これらの図から、流出側を高温に保ちながら燃焼フロントが進行する様子がみられ、火攻法の実施に技術上成功していることが分かる。流出端の温度が燃焼フロントの温度に比べて高いのは、着火のための加熱の影響が現れているためである。

図に示されるように、燃焼フロントの温度は両者ともほぼ等しく、およそ370°Cである。また燃焼フロントの進行速度はKClを用いた場合がやや大であるが、その差は小さい。すなわち、温度分布にはKClの影響はほとんど認められない。

4.2.2 産油挙動

産油挙動は火攻法を採油法として、その経済性を評価する際の重要な因子である。

図13と14に、単位時間当りの産油量、すなわち産油速度と、得られた油の比重を示した。図中の括弧内の数値が比重である。

油層に着火する時点で油層内は空気押しによって流出可能な油をほぼ流出させた状態にあり、残留する油はもはや流動できない状態（この状態で孔隙内を油が占める割合を残留油飽和率という）に近い状態にある。しかし図にみられるように、イグナイターに通電し、着火のために加熱を開始するとすぐに油が流出し始める。これは、温度上昇に伴う砂粒子表面と液体との親和性的変化に起因すると考えられる残留油飽和率の低

図13 産油速度と採取油の比重(触媒を用いない場合)

図14 産油速度と採取油の比重(KCl)を用いた場合)

下と油の加熱膨張によって、イグナイターの近くの油が流出するためである。その後産油速度は増加し、ピークに達した後は低下して、その後一定となる。また300～350分以後で産油速度が低下しているのは燃焼管のもう一方の端である酸素圧入端の影響である、従って、油層が十分に長い場合の産油速度は、実験上その両端の影響が現れていない時間帯での値ということになる。またそのときの流出油の比重は、図に示すように、もとの油より小さく、かつ一定となっている。このことは、この時点での排油機構が安定したものであることを示唆している。

このときの産油速度を比較すると、KClを用いることによって1.2から1.5cm³/minへと増加していることが分かる。この結果は熱重量分析実験の結果と一致し、KClの効果が確認できた。

4.2.3 採収率

採収率は最終的に得られた総油量の全油量に対する割合として表されるが、ここでは火攻法による採収率に限定し、火攻法によって採収された油量の火攻法実験開始時に油層内に残留した油量に対する割合として表す。

表5に実験結果をまとめて示したが、KClを用いない場合の採収率は51%であった、この値は前進式火攻法の平均的採収率である80～90%¹⁾に比べて低い値である。これは両方式の機構上の差に起因するが、現象的には後退式火攻法では既燃域にコークスが残留することに現れている。そこでKClを用いることによ

て残留コークス量を減少させ、後退式火攻法の採収率の向上を図った。その結果、同表に示すように、採収率を51%から60%に上昇させることができた。また残留コークスも38%から30%へ減少していることが分かる。

5. ま と め

後退式火攻法の採収率改善のためには、生成コークス量を減少させるか、生成コークスの有効利用を図ることが必要である。本研究では、熱分解反応により生成するコークス量を減少させるため、触媒を用いることの可能性について検討した。その結果をまとめると以下のようである。

- (1) 5種類の触媒(KCl, CaCl₂, Fe₂O₃, NiO, MgO)を用い、熱重量分析法により原油の熱分解反応速度を測定した。その結果、油層の珪砂の表面にKClを析出させる形で用いた場合に最も効果があった。
- (2) 熱重量分析法による評価を確認するため、最も効果があると判断されたKClを用い、燃焼管による火攻法実験を行った。その結果、KClを用いない場合の採収率51%を60%に上昇させることができ、KClの効果が確認された。
- (3) 本研究の結果、水溶性金属塩を用いることにより、後退式火攻法の採収率を改善できる可能性があることが分かった。

References

- 1) Enomoto, H., Hong C.X., Tanaka, S., and Chida, T. : *J. Jpn Assoc. for Petrol. Technol.*, 52, 381 (1987).
- 2) Takeda, M., Enomoto, H., and Chida, T. : *J. Jpn Assoc. for Petrol. Technol.* 55, 315 (1990).
- 3) Enomoto, H., Hong, C.X., Tanaka, S., and Chida, T. : *J. Jpn Assoc. for Petrol. Technol.*, 51, 377 (1986).
- 4) Veraa, M.J. and Bell, A.T. : *Fuel*, 57, 194 (1978).
- 5) Shimada, K., Sawai, A., and Hara, H. : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 13, 237 (1987).
- 6) Takarada, K., Shirai, Y., Hagiwara, M., and Kato, K. : *Proc. of the 22nd Autumn Meeting of the Society of Chemical Engrs., Japan*, 366 (1989).
- 7) Watkinson, P., Cheng, G., and David, P. : *Fuel*,

表5 火攻法実験の結果

実験番号		A	B
空気押しによる採収率	[vol%]	63.5	61.6
着火直前の油飽和率	[%]	31.2	33.3
着火直前油量を基準にした採収率	[vol%]	51	60
燃焼フロントの温度	[°C]	370	370
燃焼フロントの進行速度	[cm/h]	5.7	5.8
燃焼フロントの温度上昇速度	[°C/min]	8.9	7.9
着火直前油量を基準にした燃料消費率	[wt%]	11	10
着火直前油量に対する 残留コークスの割合	[wt%]	38	30

- 68, 4 (1989).
- 8) Hattori, H., Tada, A., Kikuchi, E., Segawa, K., and Shamizu, Y. : "Atarashii Shokubai Kagaku", Sankyo shuppan (1988).
- 9) Drici, O., and Vossoughi, S. : *SPE Reservoir Engg.*, 591 (Nov., 1987).
- 10) Kamiya, Y., Sanada, Y., and Tomita, A. : "Se-kitan to Jushitsu Yu-Sono Kagaku to Oyo" Kodansha Saientifiku, (1979).
- 11) Bond, G.C. : "Catalysis by Metals", Academic Press, (1962).