

## カナダにおける SCWC パイロット試験成果と実証化への取り組み

# SCWC Process, Result of Pilot Plant Testing in Canada and Scaling Up to Commercial Unit

青山 尚登、粥川 智生、藤本 高義

Hisato Aoyama, Tomoki Kayukawa, Takayoshi Fujimoto

プロセステクノロジー本部 技術イノベーションセンター

Process Technology Division, Technology Innovation Center

### 要旨

超臨界水を用いた超重質原油改質プロセス(SCWC: Supercritical Water Cracking)は、カナダオイルサンドなどの超重質原油をパイプライン輸送可能な原油に改質する技術である。SCWCは、装置構成がシンプルであることおよびコークスなどの固体廃棄物を発生しないことの特徴から超重質原油の坑井元に適した改質技術であり、当社と独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC)が共同で開発している。カナダで実施したパイロット試験により、カナダオイルサンド(8° API)を原料に、パイプライン輸送が可能な改質油(19° API) 85vol%回収できること、副生するピッチは道路アスファルトのブレンド基材として利用可能であることを確認した。本報はカナダで実施したパイロット装置の試験成果と将来の小型商業装置に向けた研究成果を報告する。

### Abstract:

SCWC (Supercritical Water Cracking) is a technology which uses supercritical water for the conversion of heavy crude oil to synthetic crude oil which can be transported by pipeline. Key features of this technology, i.e. the simple configuration of the process and the minimal production of cokes, make it eminently suitable as a field upgrading technology for extra heavy oil at wellheads. This technology has been codeveloped by JOGMEC (Japan Oil, Gas and Metals National Corporation) and JGC. At the pilot operation in Canada, Canadian Oil sand bitumen can be converted to a synthetic crude oil (19° API) by 85vol% yield and the residual pitch to be used for a material for road asphalt. In this report, pilot plant testing conducted in Canada and a conceptual design for a semi-commercial plant are reported.

## 1. 超重質油開発における課題

### 1.1 超重質原油の資源量と生産量

**Fig. 1** に超重質原油 (Unconventional Heavy Oil) および在来型原油(Conventional Oil)の可採埋蔵量の分布を示す。超重質原油は、カナダ、南米、ロシアなどに多く賦存し、その資源量は在来型原油を上回る規模であることから、将来のエネルギー資源として期待されている。一方、**Fig. 2** に示すとおり、現在の超重質原油の生産量は、在来原油を大きく下回っており、中長期的にも生産量が

大幅に増加する見込みはない。これは、超重質原油の多くが内陸に賦存しており、下流の製油所へ輸送するパイプラインの容量が不足していることなどが要因となっている。

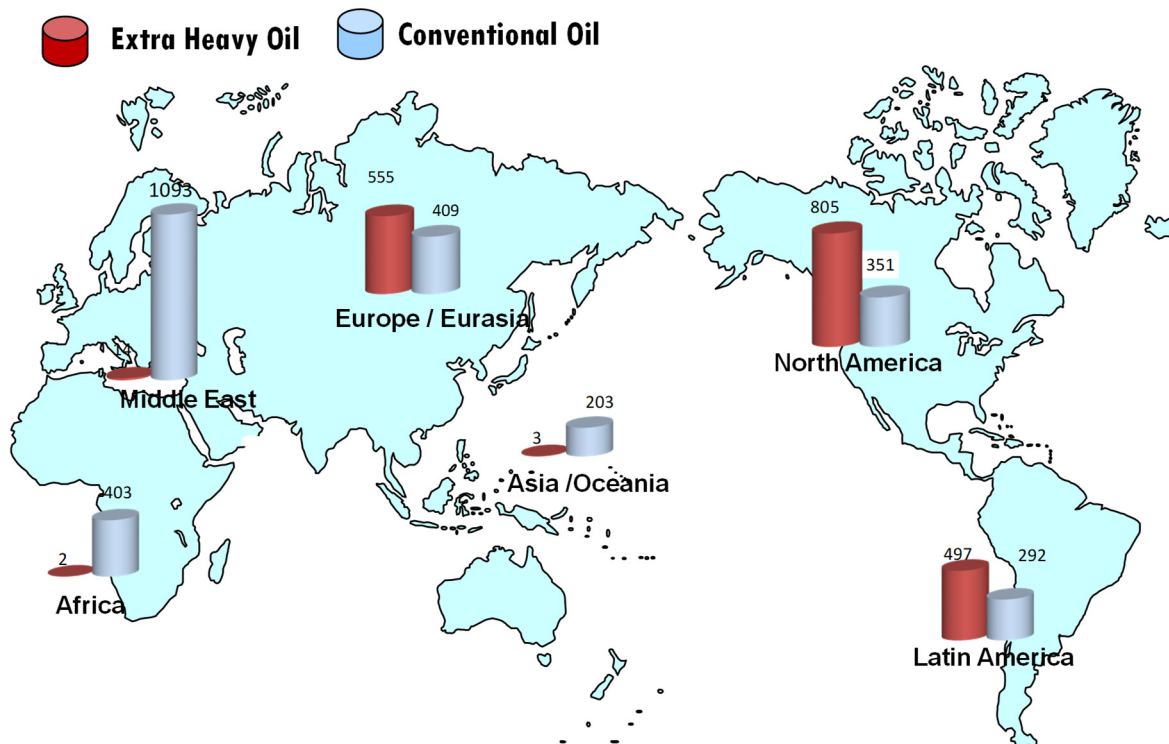


Fig. 1 Recoverable Oil Resources (Source : IEA World Energy Outlook)

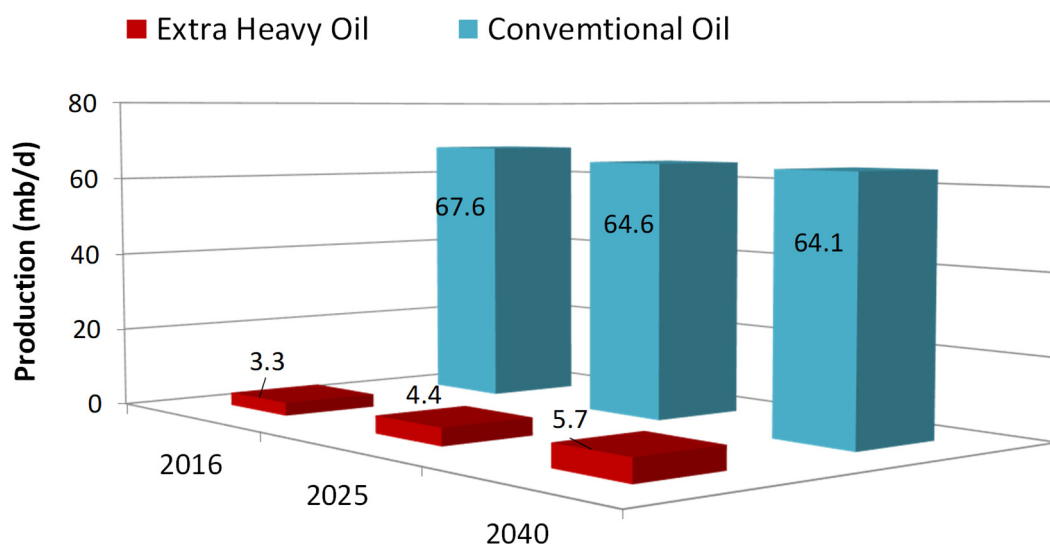


Fig. 2 IEA Oil Production Outlook (New Policies)  
(Source: IEA World Energy Outlook 2017)

## 1.2 超重質原油のパイプライン輸送

超重質原油をパイプラインで製油所へ輸送する方法として、現状ではコンデンセートなどの希釈油をブレンドして希釈原油として輸送する方法が多く採用されているが、膨大な量の希釈油を域内で調達することが困難となりつつある。これを解消するため、カナダでフルアップグレーダーで軽質な合成原油へ変換しパイプラインで輸送されている。フルアップグレーダーは、製油所と同等の規模で複雑な設備構成であること、そのための大きな投資を伴うこと、また坑井元で発生する硫黄やコークスは利用価値が低く廃棄物となっていることなどの問題がある。カナダでは、超重質原油を坑井元で部分的に改質できる技術の開発・実用化に向けて、国を挙げて取り組まれている。

SCWCは、水素や触媒が不要で装置構成がシンプル、かつ、CAPEXとOPEXが低いという特徴を持つ部分改質装置であり、坑井元でパイプライン輸送が可能な改質油を生産することを目的としている。

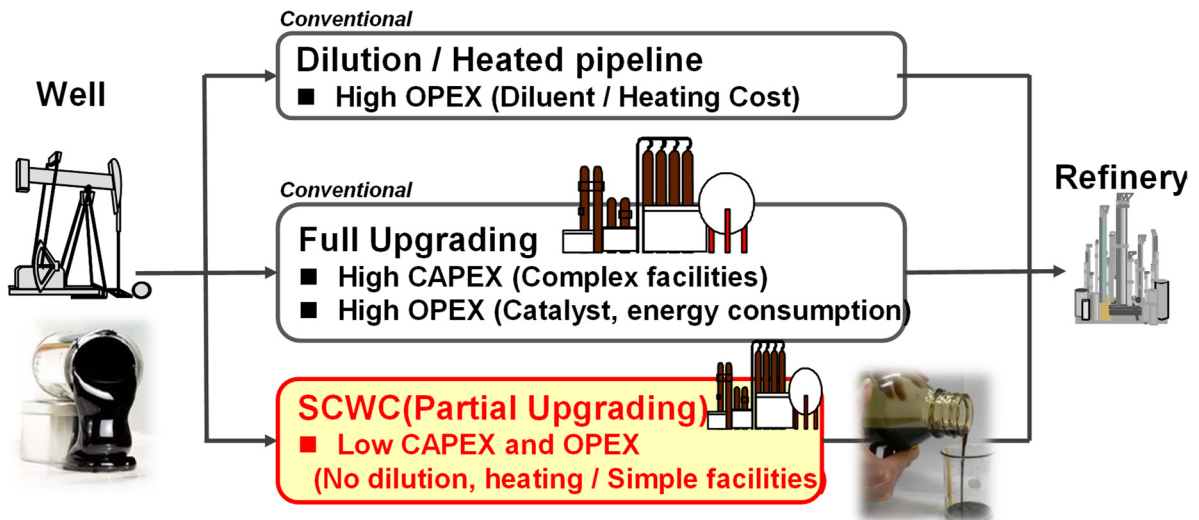


Fig. 3 Properties of Feedstock and SCO Target

## 2. SCWC による井戸元改質

### 2.1 SCWC のプロセスフロー

カナダの井戸元に設置することを想定した SCWC の概略プロセスフローの例を Fig. 4 に示す。本例では油層内回収法として代表的な SAGD (Steam Assisted Gravity Drainage) システムにより生産した希釈ビチューメン (Dilbit) を原料する場合を想定し、DRU (希釈油回収装置) から希釈剤 (Diluent) を回収した後のビチューメンを SCWC の原料油としている。

ビチューメンは昇圧・昇温された後に反応器の上部から、水は昇圧・昇温された後に超臨界水として反応器の下部からそれぞれ供給される。縦型の反応器内では、超臨界水による熱分解反応と抽出が行われ、改質油とピッチが生成される。改質油は、超臨界水に溶解した状態で反応器上部を出て、高圧・低圧の 2 つの分離器で排水と酸性ガスが分離・除去され、製品の改質油となる。ピッチは、反応器の底部を出て、SDA (溶剤脱圧装置) で DAO (脱圧油) が回収され製品の改質油に加わる。分離器からの排水は、排水処理システムにより 95 % の水が回収され超臨界水用にリサイクルされる。

SCWC は連続プロセスであり、反応器の切り替え操作の無いこと、コークスなど排出物が少ないことが特徴である。

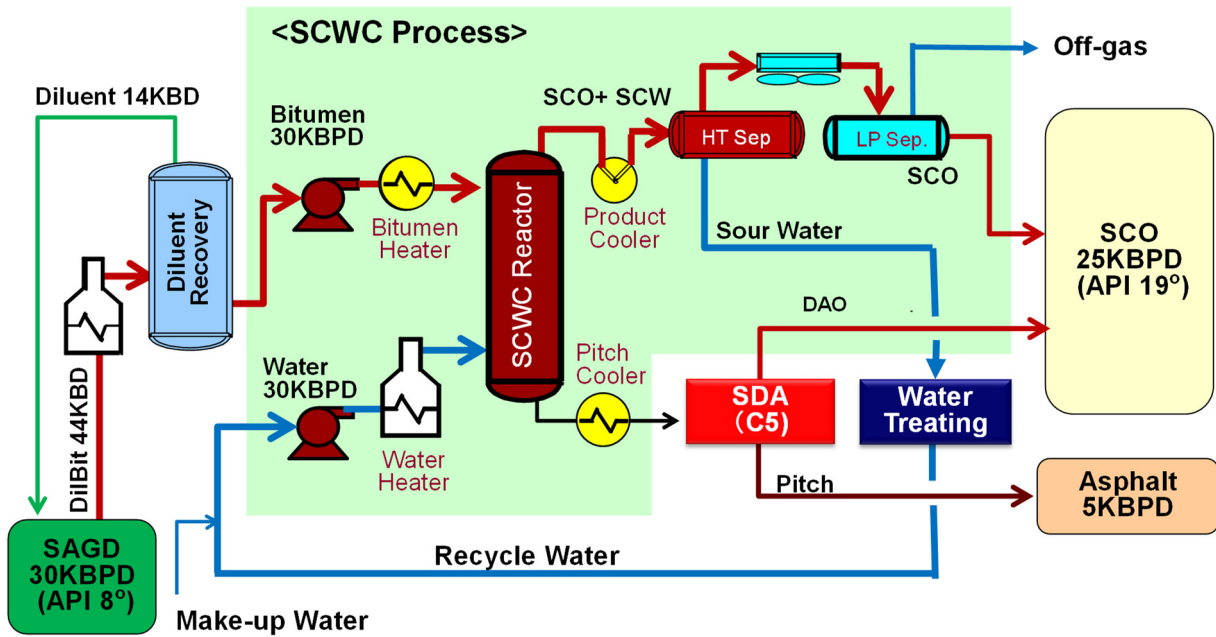


Fig. 4 Schematic Flow Diagram of SCWC Process

## 2.2. SCWC 反応メカニズム

Fig. 5 に SCWC 反応器の中での反応メカニズムを示す。超臨界水には、1) 重質留分の分解に必要な熱の供給、2) 分解された改質油の抽出および3) 分解後のピッチの再重合の抑制といった 3 つの役割がある。SCWC 反応器では、反応器内部で分解した生成物を超臨界水により抽出し速やかに系外に排出することで、過分解による分解ガスやコークスの生成を抑制しつつ、高い液収率と安定な運転を可能としている。

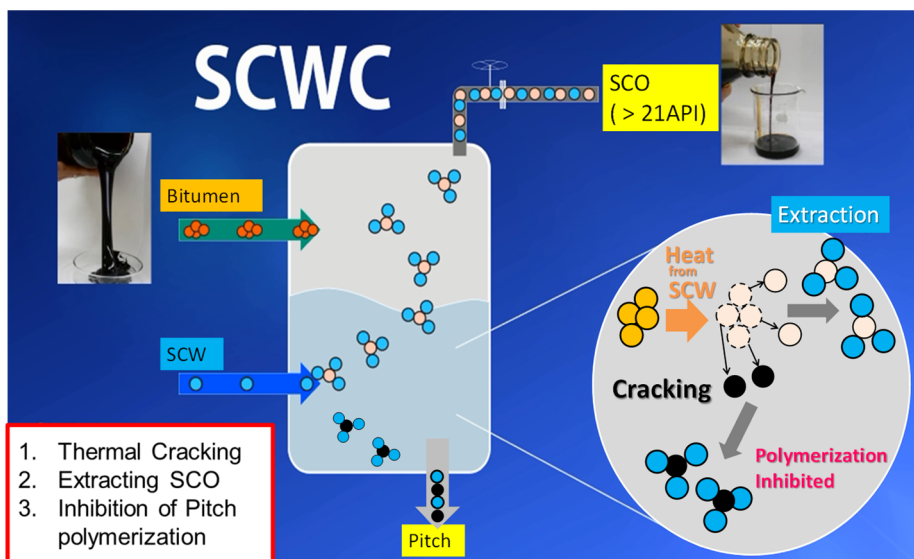


Fig. 5 Schematic Diagram of Supercritical Water Cracking

### 2.3. パイロット装置の概要

SCWC プロセスの開発は、当社技術研究所に設置した原油処理量 0.15 バレル/日 (BPD) のベンチ装置を用いて行った。装置の運転により得られた反応に関する基礎データをもとに、2011 年以降 5BPD のパイロット装置の設計に着手し、2012 年からカナダの CanmetENERGY の敷地内に建設を開始、2015 年には種々の運転データを取得し、装置の連続運転(250 時間)も実証した。2016 年でパイロット装置による実験を終了した。パイロット装置の外観写真を Fig. 6 に示す。パイロット試験の目的を以下に示す。



Fig. 6 SCWC Pilot Plant

- 商業装置における反応成績(分解率、収率)や流動状態の予測
- 長時間運転によるプロセス信頼性向上
- 反応系のみではなく分離系を含めたプロセス評価
- 製品の品質評価
- 小型商業装置(300BPD)の Pre-FS 実施

現在、SCWC プロセスの商業装置建設に関心を示す石油会社との FS を継続中であるが、顧客はカナダに限らず、南米、中東、アフリカにも SCWC による重質油改質のニーズがある。そのような顧客の関心を引き寄せるためには様々な原油種に対して、本技術が有効であることを示す必要がある。ただし、新しい原油種に対してパイロット装置を用いて SCWC の適用性を確認することは、運転にかかるコストやスケジュール、原料調達面で、様々な制約がある。そのため、小回りの利く小型のベンチ装置でデータを取得し商業装置の設計ができることがのぞましい。

そこで、ベンチ装置で得られたデータと、パイロット装置で得られたデータを比較する事により、装置規模をスケールアップした影響が反応成績(分解率、改質油収率)に与える影響を評価した。また、SCWC で得られた改質油は二次処理が無くても十分に安定であることをアピールするために、パイロット装置で得られた製品の品質評価を実施した。装置規模が反応成績に与える影響を 3 章に、製品の品質評価を 4 章に示す。

### 3. 装置規模が反応成績に及ぼす影響

本章では装置の規模が分解率や改質油収率といった反応成績に与える影響について評価した結果を示す。Table 1 にベンチ装置、パイロット装置および想定される小型商業装置の規模の比較をまとめた。ベンチ装置では、反応器の内径が細く、原料からの入熱量よりも放熱量が大きくなってしまったため、反応器の外部ヒーターで反応熱を供給することが必要であった。一方でパイロット装置は、原料である超臨界水による熱の持ち込みで反応が起こり、反応器の外部ヒーターからの入熱は限定的であった。このように、ベンチ装置とパイロット装置では反応器内の温度分布や、反応温度の取り扱いが異なるため、それらの比較・解析を行う場合には温度分布を考慮した補正が必要となった。



**Table 1 Comparison of Bench Unit to Semi-Commercial Unit**

		Bench Unit	Pilot Plant	Semi-Commercial
Capacity	BPD	0.15	5~10	300~2,000
Reactor I.D./Height	mm/mm	25/1,300	100/4,000	850/16,200*
Linear velocity	cm/sec	0.5	1.0~2.0	6.0*

\* Unit capacity is 2,000BPD for reference

そこで、熱分解反応の過酷度を示す指標として一般的に用いられている Severity Index (SI)を用いてデータを整理することとした。熱分解反応は反応温度と滞留時間が支配的な反応であるが、SI はそれらの影響を 1 つの数値で表現した指数であり、Eq.(1) で定義される。SI を用いて、ベンチ試験とパイロット試験の反応温度および滞留時間を一体として評価することが可能となるため、本解析に適していると考えた。

$$SI = t \times \exp\left\{-\left(\frac{Ea}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{700}\right)\right\} \cdots \text{Eq.(1)}$$

t: 滞留時間 [sec]

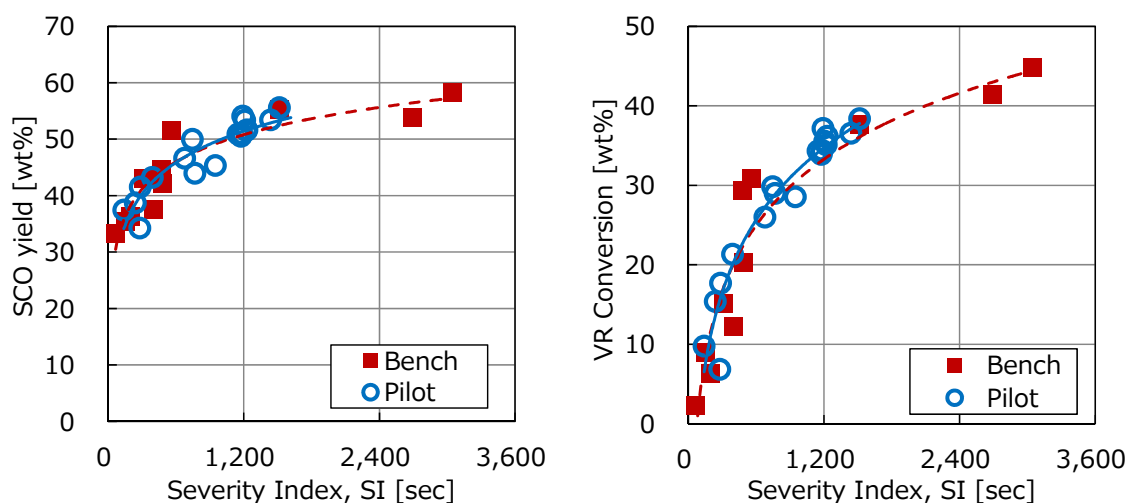
T: 反応温度 [K]

Ea: Bitumen 熱分解の活性化エネルギー(=50.1) [kcal/mol]

R: 気体定数(=0.001987) [kcal/(K・mol)]

**Fig. 7** に、SI と改質油収率および分解率の関係について、ベンチとパイロットの結果を比較した結果を示す。改質油収率、分解率共に、SI の上昇と共に上昇する傾向が確認され、ベンチ試験とパイロット試験の結果がほぼ同一の関係式で表されることが確認できた。以上より、反応温度と滞留時間を厳密に評価すれば、装置規模によらず SCWC の反応成績は同等であり、ベンチ試験装置にてパイロット試験の結果を再現できることが分かった。これにより、ベンチ試験の反応成績にて小型商業装置の設計（設計条件の確定）と他原油を用いた経済性の検討が可能となった。

装置規模が変われば反応器内の空塔速度が変わり、流動状態(プラグフロー、完全混合など)に与える影響もスケールアップを行う際には考慮すべきファクターであるが、本報では割愛する。



**Fig. 7 Comparison of Performance between Bench Unit and Pilot Plant**

#### 4. 製品の品質評価

次に SCWC プロセスで得られた製品である改質油およびピッチの品質を評価した結果を示す。

まず改質油について、SCWC プロセスのように新しいプロセスの改質油を製油所等に受け入れてもらうためには、2.1 項に記したパイプライン適用の目標性状を満足するだけでなく、とりわけ改質油の安定性が課題である。製油所等が有する懸念は、他の原油と混合した際の相溶性、貯蔵安定性、熱交換器におけるファウリングなど数々挙げられる。そこで本報では、改質油の性状の他、前述の懸念のうち、相溶性と貯蔵安定性に焦点をあてて報告する。

一方ピッチについては、その用途と品質の面からの使用可否を確認した結果を報告する。

##### 4.1. 改質油の性状

SCWC のパイロット装置で得られた改質油の性状を **Table 2** に示す。比較のため、ターゲットとしてカナダのパイプライン規格を併記する。改質油の API 比重は 22.9°、動粘度は 32.1cSt@10°C でありこれらについてはカナダのパイプライン規格を満たしている。一方、改質油中にはオレフィンが 3.67wt%含まれており、カナダのパイプライン規定を満たすためには 1wt%以下とする必要がある。

**Table 2 Properties of Upgraded Crude and Target Value**

ANALYSIS		METHOD	UNIT	Upgraded Crude	TARGET
API GRAVITY		-	°	<b>22.9</b>	> 19
KINETIC VISCOSITY@10C		ASTM D7042	cSt	<b>32.1</b>	< 350
OLEFIN		1H-NMR	wt%	<b>3.67</b>	<1.0
SULFUR		ASTM D4294	wt%	3.23	
TYPE ANALYSIS	SATURATES	ASTM D2007M	wt %	37.2	
	AROMATICS		wt %	37.3	
	POLARS		wt %	9.9	
	ASPHALTENE	ASTM D4055M	wt %	0.05	
MCRT		ASTM D4530	wt%	0.5	
TAN		ASTM D664	mg KOH/g	2.87	
DIENE VALUE		UOP326	g-I <sub>2</sub> /100g	1.94	

オレフィンを低減する方法として水素化処理することで 1%以下に低減できることは確認されている。水素化処理以外の方法として、オレフィンの多く含むナフサ質分を分離して、これを SA-SAGD (Solvent Assisted-SAGD; 坑井元で溶剤を用いた重質油の生産方法)用の補給溶剤として使用する方法がある。Fig. 8 に SA-SAGD と SCWC のインテグレーションを示す。SCWC からオレフィンを含むナフサを溶剤として SA-SAGD 用に分離すると、残る改質油中のオレフィン濃度が 1.0wt%以下となり、カナダのパイプライン規格を満たす。

また、SCWC プロセスは、アスファルテンや MCR などの残差油成分はほとんど含まれていないため下流の製油所における残差油分解および水素化精製プロセスを軽減する。

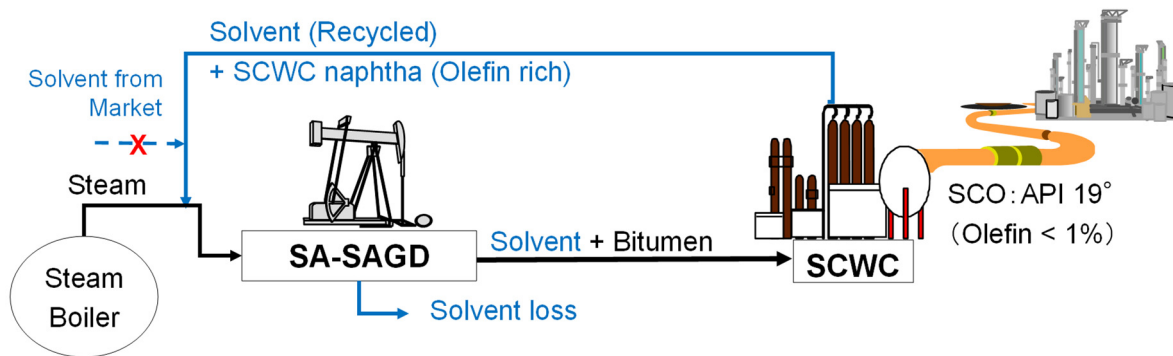


Fig. 8 Integration of SA-SAGD and SCWC

#### 4.2. 他原油との相溶性

相溶性(Compatibility)とは、2種類以上の原油を混合した際にスラッジ等の沈殿物を形成せず安定的に混合できるかどうかの評価である。SCWC 改質油の混合対象とする原油は、カナダで一般的に流通する重質原油である Western Canadian Select (WCS, 21.6°API)を用いた。評価手法としては、Irwin Wiehe 氏が提唱した方法<sup>2)</sup>を用い、ヘプタンとトルエンを溶媒とした滴定により、 $I_N$  (Insolubility number)と  $S_{BN}$  (Solubility blending number) を測定した。 $I_N$ は原油中に含まれるアスファルテンと呼ばれる重質成分の不溶解性を示し、 $S_{BN}$ はアスファルテンに対する溶媒力を示す。 $S_{BN}$ と  $I_N$ を比較した時に  $S_{BN}$ が  $I_N$ より高ければ、安定して混合している状態を示す。

SCWC 改質油はアスファルテンをほとんど含有しないため  $I_N$ は0である。一方  $S_{BN}$ は65.5であり、比較的高い溶媒力を有している。WCSは  $I_N$ が33.1、 $S_{BN}$ が93.3である。SCWC 改質油とWCSを任意の割合で混合したときの  $I_N$ (青線)と  $S_{BN}$ (赤線)を Fig. 9 に示す。 $S_{BN}$ が常に  $I_N$ より高い値となっていることが確認され、SCWC の改質油とWCSはいかなる混合割合においても良好な相溶性が保たれることを確認した。

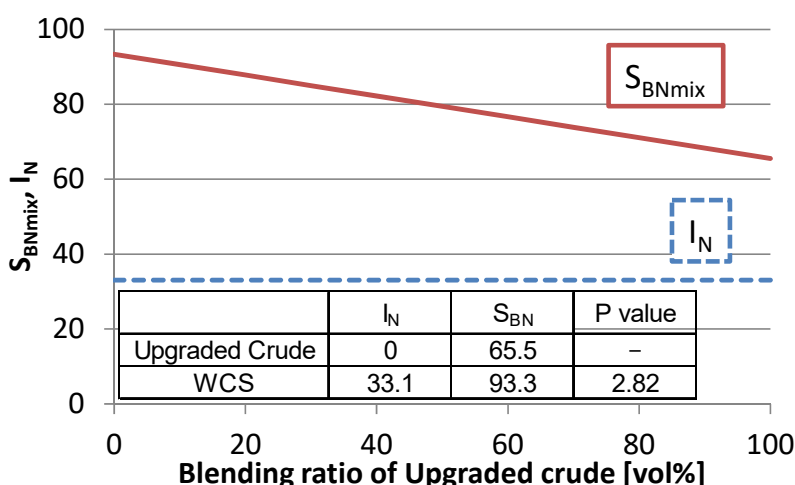
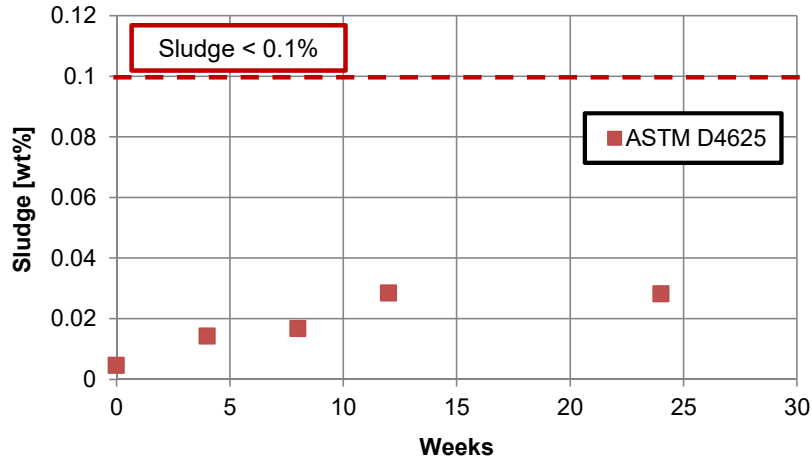


Fig. 9 Compatibility between Upgraded Crude (SCWC) with WCS



### 4.3. 改質油の貯蔵安定性

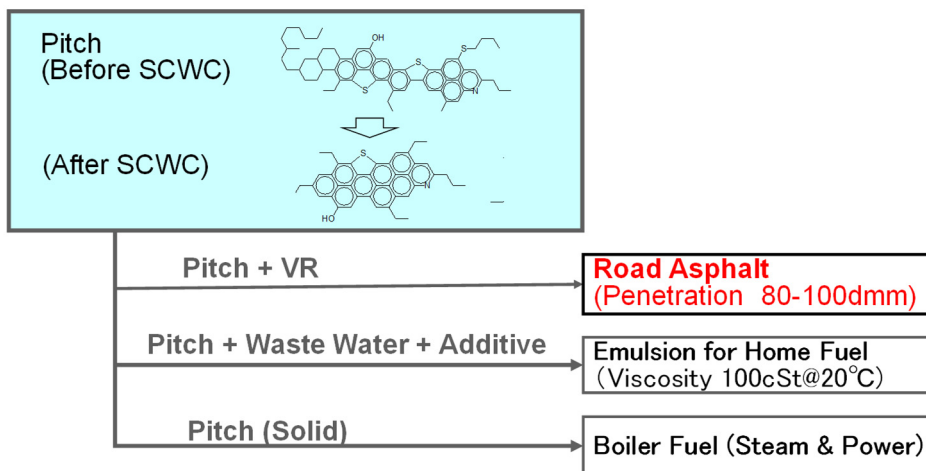
改質油にオレフィンが含まれた状態で貯蔵安定性の試験 (ASTM D4625) を行った結果、**Fig. 10** に示すとおりスラッジ発生量は少なく、12 時間以降その量は安定することを確認した<sup>3)</sup>。また、製油所で精製する場合の熱交換器のファウリング特性について試験評価した結果、在来原油と同等であることから、改質油の貯蔵安定性において問題ないことが示唆される<sup>4)</sup>。



**Fig. 10** Long Term Storage Stability of SCWC SCO (ASTM D4625)<sup>3)</sup>

### 4.4. ピッチの用途

**Fig. 11** に、ピッチの用途事例を示す。SCWC で副生するピッチはボイラー用の燃料として利用することは可能であるが、建設する地域の環境規制および市場ニーズに合わせて、燃料だけではなく道路用アスファルトとしても利用可能である。各用途への適用可否について、減圧残渣 (一般アスファルト基材) とブレンドすることで道路用アスファルトの仕様 (針入度など) に適合することを確認した。またピッチは、直接に残油焚ボイラー用の燃料とすることが可能である。さらに、ピッチに水と添加剤を加えて分散したエマルジョン燃料とすることにより常温でハンドリングが可能な重油代替えとしての利用が可能となる。エマルジョン燃料の燃焼排ガスは、窒素酸化物や未燃カーボンの発生量を大幅に低減する効果がある。



**Fig. 11** Usage of Pitch Product

## 5. 商業化に向けた検討

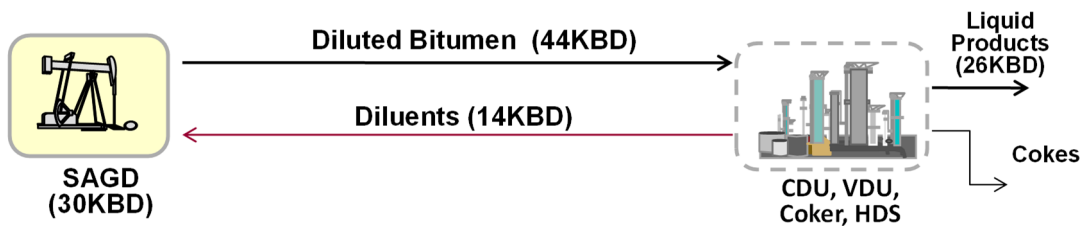
SCWC の商業装置としてカナダの SAGD 坑井元に設置した場合の経済性を評価した。

### 5.1 サプライスキーム

30,000 BPD の超重質原油の坑井元から製油所までのサプライスキームとして、希釈法(現状スキーム)と坑井元での SCWC 改質の2ケースを示す。

#### (1) 希釈法(現状スキーム)

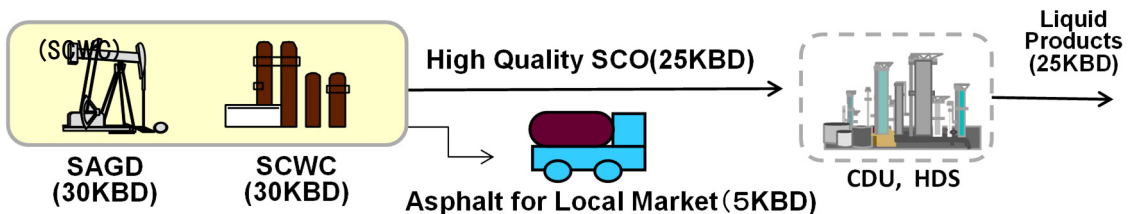
希釈法によるサプライスキームを **Fig. 12** に示す。30,000 BPD の超重質原油に対し、希釈油 14,000 BPD を坑井元に供給するパイプラインおよび希釈原油を製油所へ輸送するため 44,000 BPD のパイプラインが必要となる。希釈原油は残渣を多く含んでいるため、下流ではコーカーなど残渣油分解型の製油所により 26,100 BPD の石油製品が得られる。



**Fig. 12** Block Flow Diagram for Dilution Case

#### (2) 坑井元での SCWC 改質

坑井元での SCWC 改質によるサプライスキームを **Fig. 13** に示す。坑井元で 25,500 BPD の改質油が生産され、パイプライン輸送量は大幅に低減される。製油所では残油処理は不要であり、(1)希釈法と同程度の最終石油製品が得られる。ピッチは道路用アスファルトの基材としてローリーで出荷される。



**Fig. 13** Block Flow Diagram for SCWC Partial Upgrading Case

### 5.2 経済性評価

前述した 3 つのサプライスキームについて、原油(SAGD ビチュメン) 1 bbl から石油製品を生産するサプライコスト、製品価値を算出し、希釈法(ベース)に対する坑井元改質の経済メリットを評価した。

1) サプライコスト算定条件

- ・原油生産コスト: 19.5ドル/bbl-原油 (SAGD の CAPEX、OPEX、天然ガスの燃料費を含む)
- ・輸送コスト(\*) : 19.5ドル/bbl-原油 (希釈原油と希釈油戻り)、8.6ドル/bbl-原油 (SCWC 改質油)  
 (\* )坑井元(カナダフォートマクマレー)～下流製油所(米国ガルフコースト)のパイプライン輸送費
- ・改質コスト: 8ドル/bbl-原油((SCWC 改質装置の減価償却(10年)、OPEXを含む)
- ・精製コスト: 8.8ドル/bbl-原油((残渣油分解型製油所)、3.2ドル/bbl-原油(VGO 分解型製油所)

2) 製品価値の算定条件

- ・石油製品: 60ドル/bbl-石油製品
- ・副生品: 100ドル/t-コークス、20ドル/bbl-アスファルト

3) 経済性評価

Fig. 15 に経済性評価の結果を示す。(1)希釈法の場合、坑井元から下流製品タンクまでのサプライコスト(Well to Tank)は 48ドル/bbl-原油、同製品価値は 61ドル/bbl-原油となり、マージンは 13ドル/bbl-原油となる。(2) SCWC 部分改質の場合、坑井元から同製品タンクまでのサプライコスト(Well to Tank)は 39ドル/bbl-原油、マージンは 23ドル/bbl-原油であり、希釈法に対して 10ドル/bbl-原油の経済メリットがある。

SCWC の部分改質は、パイプライン輸送量の低減でサプライコストを大幅に削減すること、およびコークスよりも付加価値の高いアスファルトを生産することによる経済的メリットがある。

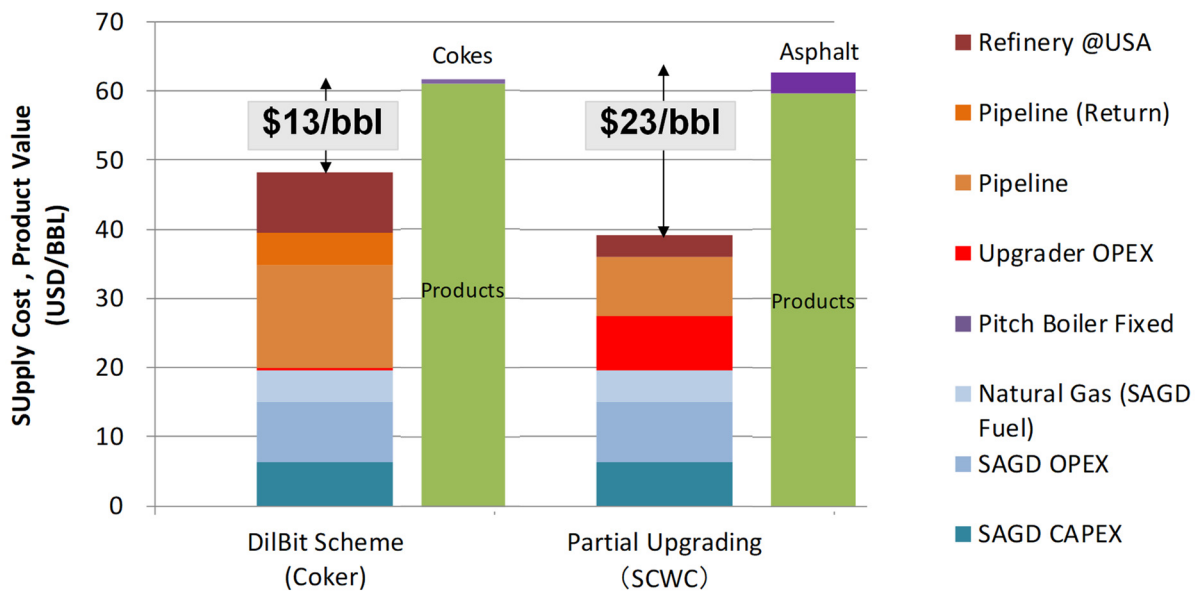


Fig. 15 Well to Value per Barrell of Bitumen

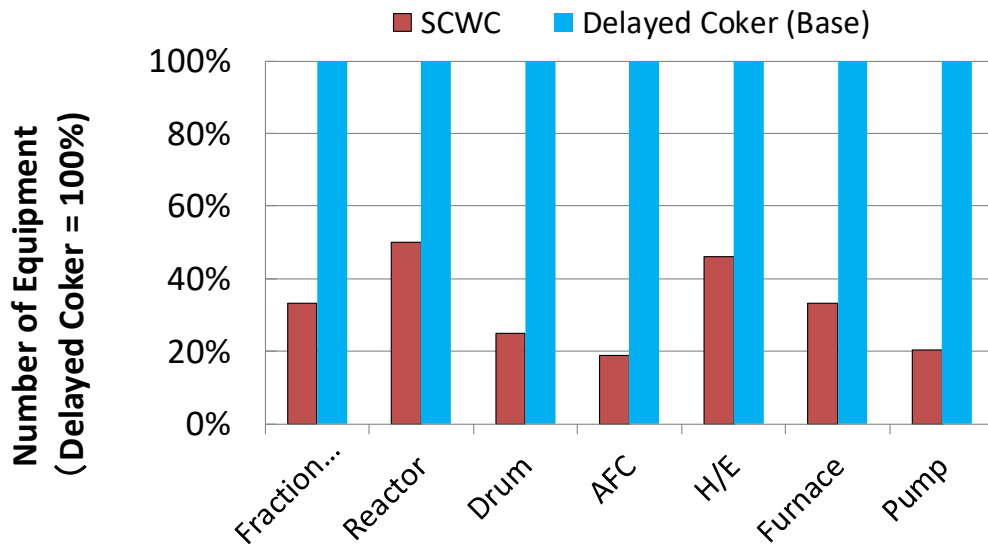
5.3 坑井元改質装置としての適用性

SCWC の坑井元改質装置としての適用性について、ディレードクーカーと比較評価した。

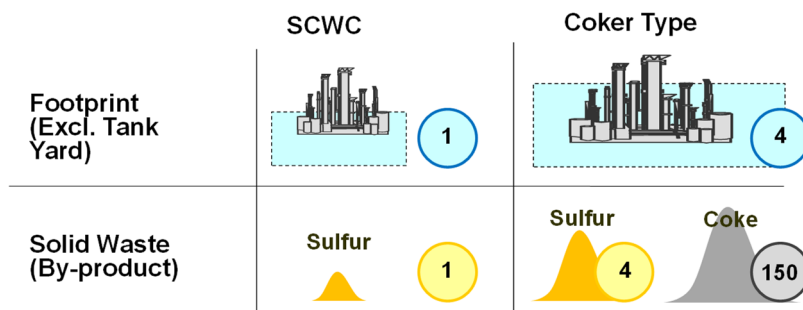
- 1) 装置構成がシンプル (Fig. 16: 構成する機器数が少なくシンプルである。
- 2) 設置スペースが小さい (Fig. 17: 敷地面積は同規模のクーカーの 1/4 程度である。コークスの貯蔵設備を含めた場合、更にその差が広がる。

3) 固体副生物が少ない(**Fig. 17**: 副生する硫黄の量はコーカーの 1/4 程度、コークスは発生しない)。

以上より、SCWC はコーカーよりも坑井元への適用性は高いと考えられる。



**Fig. 16** Process Complexity



**Fig. 17** Comparison of Footprint and Solid Waste

## 6. 資源国ニーズに向けた対応

これまでのパイロット試験結果により、目標としていた改質油性状(粘度および API 比重)と、連続プロセスとして装置の信頼性を確認、また、商業装置に向けたエンジニアリングを完了した。今後は、超重質油開発を進める企業等と共同で小型商業装置(300~2,000 BPD)による実証を目指す。カナダのほか、南米、東アフリカに豊富な未開発重質油田が確認されており、資源国ではこれらの油田開発計画が進められている。内陸の油田から市場へアクセスするためにパイプラインなど高額なインフラ投資を伴い、これが油田開発を遅らせる1つの要因となっている。現在、複数の石油開発会社に対し商業規模の SCWC の適用を提案しており、将来の資源開発への貢献を目指している。

参考文献

- 1) Morimoto, M., et al., *The Journal of Supercritical Fluids*, **55**, (1), 223 (2010).
- 2) Irwin A. Wiehe, 2008, *Process Chemistry of Petroleum Macromolecules*, 205-217, Boca Raton, FL: CRC Press Taylor & Francis Group
- 3) 藤本ら, 第 46 回石油・石油化学討論会, 1E01 (2016)
- 4) 粥川ら, 第 46 回石油・石油化学討論会, 1E02 (2016)