HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	酸化鉄触媒による水蒸気雰囲気下での重質油の軽質化
Author(s)	麓, 恵里; 松村, 明光; 佐藤, 信也; 鷹觜, 利公; 多湖, 輝興; 増田, 隆夫
Citation	石炭科学会議発表論文集, 44, 82-83 https://doi.org/10.20550/jiesekitanronbun.44.0_82
Issue Date	2007-10-11
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/70960
Type	proceedings
Note	第44回石炭科学会議　(重質油(1))　41、開催地: 秋田ビューホテル　開催日: 2007/10/11 - 2007/10/12
File Information	sekitanronbunshu44.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

The Japan Institute of Energy

４１　酸化鉄触媒による水蒸気雰囲気下での重質油の軽質化

（産総研）○麓　恵里，松村明光，佐藤信也，鷹觜利公
（北海道大）多湖輝興，増田隆夫

Catalytic Cracking of Heavy Oil in a Steam Atmosphere over Iron Oxide Catalyst

○Eri FUMOTO, Akimitsu MATSUMURA, Shinya SATO, Toshimasa TAKANOHASHI
(Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)
Teruoki TAGO, Takao MASUDA (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

SYNOPSIS

To recover useful lighter hydrocarbons from heavy oil, catalytic cracking of petroleum residual oil was examined. The residual oil was converted into lighter hydrocarbons such as gasoline and kerosene in a steam atmosphere over zirconia-supporting iron oxide catalyst. Steam is decomposed on the catalyst, yielding active oxygen and hydrogen species. Heavy oil fractions are cracked on the catalyst and lighter fractions and coke precursors are generated. The active oxygen species react with coke precursors, producing carbon dioxide. The remaining active hydrogen species are added to the lighter fractions. Therefore, heavy oil was oxidatively cracked on the catalyst without any carbonaceous residue.

1. 緒言

化石燃料である石油資源は、現在までにその原始埋蔵量の約半分を消費しており、エネルギー問題が深刻化している。そのため、石油精製過程で副生する未利用の常圧残油や減圧残油などの重質油の高度利用技術の開発が切望されている。水素/炭素（H/C）比の低い重質油を軽質化するためには水素の添加が必要である。しかし、水素は高価であるため、本研究では、安価な水蒸気を水素源として重質油の軽質化を行った。発表者らは、安価な酸化鉄触媒が水蒸気雰囲気下での重質油の分解に高活性であることを見出した[1-3]。また、水分子を解離する働きを有する ZrO_2 を酸化鉄触媒に担持することで、触媒活性が向上した。本発表では、上記の触媒を用いて水蒸気雰囲気下で重質油分解を行った結果について報告する。

2. 実験

触媒：酸化鉄に含浸法により ZrO_2 を担持したジルコニア担持酸化鉄触媒を調製した（以降、Zr/FeO_X 触媒と略記する）。触媒の構造解析は、窒素吸脱着、XRD、Mössbauer 分析で行った。触媒の水分解特性は TDS 分析によって測定した。

重質油分解反応実験：常圧残油の分解反応実験は、固定層型流通式触媒反応器を用いて、反応温度 773 K、反応時間 2 h、タイムファクター（触媒重量/原料供給速度、W/F）0 - 2.7 h、大気圧下、水蒸気雰囲気下で行

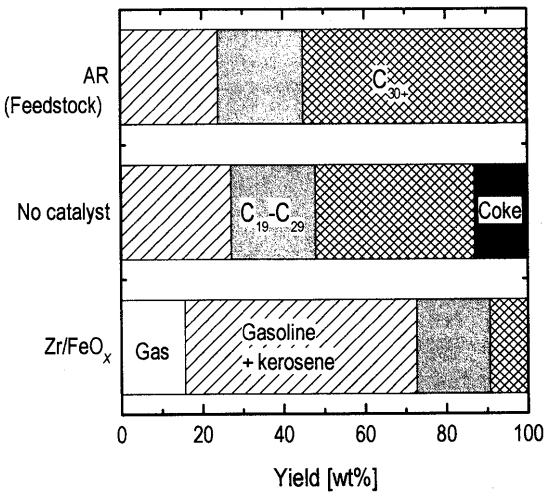

Fig. 1　Product yield after the reaction of atmospheric residue (AR) in a steam atmosphere and composition of AR.

NII-Electronic Library Service

The Japan Institute of Energy

った。常圧残油は粘度が高いため、ベンゼンで10倍に希釈して供給した。なお、ベンゼンに対して本触媒系の活性は無視小であることを予備実験により確認した。生成物は、GCとLCで分析した。

3. 結果と考察

Fig. 1はZr/FeO_X触媒を用いて水蒸気雰囲気下で、常圧残油の分解反応実験を行った際の生成物収率を示す。比較のため、無触媒で常圧残油を分解した結果と原料である常圧残油の組成を示した。無触媒で常圧残油を分解しても、ほとんど軽質化されず、コークが生成した。一方、Zr/FeO_X触媒を用いると、炭素数30以上の重質成分（C_{30+}）の割合が減少し、ガソリンと灯油が多量に生成した。また触媒を用いた場合、コークが生成せず、CO_2を主成分とするガスが生成した。これらの結果から、Zr/FeO_X触媒によって常圧残油が酸化分解され、コークを生成せずに軽質化が進行することが判明した。

次に、水蒸気雰囲気下でのZr/FeO_X触媒による常圧残油分解におけるタイムファクター（*W/F*）の影響を検討した。Fig. 2は常圧残油分解生成物収率への*W/F*の影響を示す。図中のプロットは実験値を示す（実線については後述）。実験結果から、*W/F*が増加すると重質成分の収率が減少し、ガソリンと灯油の生成量が増加した。また、*W/F*の増加に伴ってコークが減少し、ガスの収率が増加した。一方、C_{19}-C_{29}の成分割合はあまり変化しなかった。

水蒸気雰囲気下での常圧残油の分解における分解反応機構を明確にするため、速度解析を行った。重質油の分解反応は一般に2次反応であることが知られている。そこで、重質油の分解反応は2次、その他の反応は1次とした反応速度式から、Fig. 2の実験データを基に速度解析を行った。Fig. 2中の実線が計算結果である。速度解析の結果から得られた水蒸気雰囲気下での常圧残油分解反応機構をFig. 3に示す。常圧残油の重質成分は分解され、軽質成分とコーク前駆体が生成する。TDS分析とMössbauer分析の結果から、Zr/FeO_X触媒上で水蒸気が分解され、活性酸素・水素種が生成することがわかっている。この活性酸素種がコーク前駆体と反応し、CO_2を主成分とするガスが生成するため、*W/F*の増加に伴って残渣の生成量が減少した。一方、Zr/FeO_X触媒による水蒸気の分解で生成した活性水素種は、軽質成分に組み込まれ、ガソリンと灯油が生成した。また、水分解に由来する水素も生成した（無触媒での水素生成は無視小）。以上の結果から、水蒸気由来の活性酸素種によって重質油が酸化分解され、常圧残油から有効にガソリン・灯油などの軽質燃料油が生成した。

参考文献

1. E. Fumoto, et al., *Energy & Fuels* 18 (2004) 1770-1774.
2. E. Fumoto, et al., *Energy & Fuels* 20 (2006) 1-6.
3. E. Fumoto, et al., *Chem. Lett.* 35 (2006) 998-999.

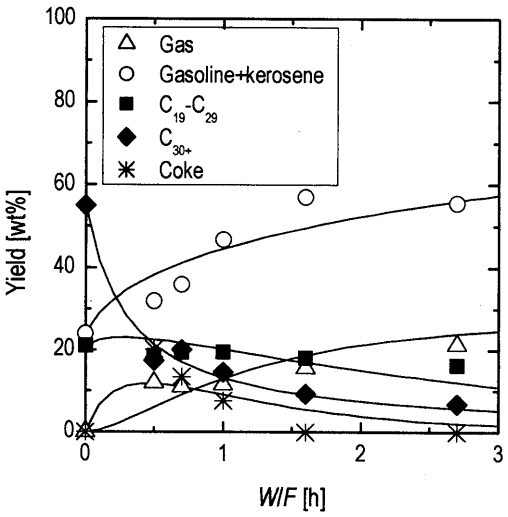

Fig. 2 Effect of *W/F* on product yield after the reaction of atmospheric residue in a steam atmosphere over Zr/FeO_X catalyst. Plot: experimental data, line: calculated data.

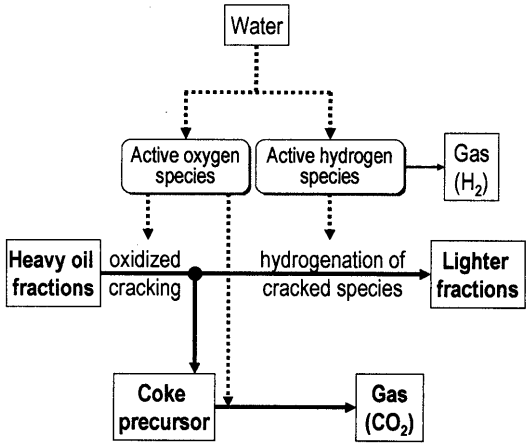

Fig. 3 Reaction mechanism of catalytic cracking of heavy oil in a steam atmosphere over Zr/FeO_X catalyst.

NII-Electronic Library Service