



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属酸化物触媒を用いた水蒸気雰囲気下における未利用重質炭素資源の軽質燃料化 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	近藤, 永樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第12793号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65344
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Hisaki_Kondoh_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 近 藤 永 樹

学 位 論 文 題 名

金属酸化物触媒を用いた水蒸気雰囲気下における未利用重質資源の軽質燃料化

近年、社会のエネルギー消費量は飛躍的に高まり、技術の発展によってここ数年のエネルギー消費は加速度的に増大した。中でも石油はエネルギー源として化石燃料の中でも最も優れた特性を持っており、現在もなお、世界のエネルギー需要の多くを占めている。しかし、石油は何億年もかけて太古の植物や動物から形成された有限な資源であり、原油の採掘技術や生産技術の進歩によって原油の可採年数は年々増加しているものの、今のペースで使い続ければいずれは底をつく。BP Statistical Review of World Energy 2016によれば、世界の原油の可採年数は2015年末で約50年と言われている。それに対して、オイルシェール、オリノコタル、オイルサンドピチュメン等の類似資源は豊富に存在し、カナダのアルバータにあるAthabasca oilsandだけでも、1680億バレルの採取可能なピチュメン埋蔵量を持つことがわかっている。つまり、これらの重質油の技術開発が進めば可採年数はこれまでの倍以上となることが期待される。さらに、重質油は世界中に広く存在しているため、エネルギー安全保障上、大きな問題であった現在の中東依存を緩和することができ、地政学的リスクや輸送コストの低減といったメリットもあげられる。また一方で、原油を常圧蒸留した際に生成する常圧残油や、減圧蒸留した際に生成する減圧残油などの重質油も有効利用法が確立していない。そのため、これらの豊富に埋蔵される天然の重質油や原油精製過程で副生する残油などの未利用の炭素資源を有効に軽質化する技術開発が早急に求められており、こうした資源の利用技術の開発がなされれば、化石資源の乏しい日本においても、石油代替資源を確保できるであろう。

上述の炭素資源は、多量の H_2 を高温高压で添加する水素化分解プロセスで有用な軽質燃料へ転換することができる。しかしながら H_2 は非常に高価であり、また、通常 H_2 は天然ガスやナフサなどの石油由来原料から製造されるため、重質油改質への H_2 使用は、サイクルとして矛盾が生じている。そこで本研究では、新規重質油改質プロセスとして、 H_2 を使用しない水蒸気分解による接触分解プロセスを提案した。常圧過熱水蒸気～超臨界水雰囲気下で重質油を軽質化する新規複合酸化物触媒を用いた分解反応を実施し、種々の反応パラメータが重質油分解活性に及ぼす影響を検討するとともに、重質油分解反応における反応速度解析や分解反応経路の解明を行い、本反応系の有用性を明らかにした。

第1部では、オイルサンドピチュメンや常圧残油（AR; atmospheric residual oil）などの重質油から軽質燃料油へ転換するプロセスについて検討した。まず第2章では、高温高压条件下で回分式および流通式反応器を用い、酸化鉄系触媒（ $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3-FeOx$ 触媒）による重質油の分解軽質化を実施した。また、反応圧力や時間、触媒量などの種々の反応条件が固体成分や生成液収率、触媒安定性に与える影響を検討した。連続分解が可能な流通式反応器を用いた際、常圧条件下では、反応後の触媒に固体炭素分（Coke）が約30 mol%-C析出した一方、亜臨界水条件下では、Coke量は6 mol%-Cまで低減され、軽質分収率は約70 mol%-Cまで増加した。触媒の結晶性は常圧条

件化でヘマタイトからマグネタイトへと変性したが、亜臨界水条件では長時間、ヘマタイト構造を維持していた。これらより、亜臨界水条件では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒はその結晶性を維持しつつ、ビチューメン分解軽質化反応に対し高活性を示すことが明らかとなった。第3章では、常圧流通式反応器を用い、チタニア-ジルコニア系触媒 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒) による重質油軽質化を行った。高圧条件下では優れた性能を発揮した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒だが、常圧条件下では多量の Coke が析出してしまい、適応には高圧条件が必須であった。蒸留工程で生成される常圧残油などの分解プロセスには、運転操作が容易な常圧条件下でも高い活性を示す触媒が求められる。そこで、常圧下でも高い活性を示し、Coke 生成の少ない触媒成分として、酸化チタン (TiO_2) と酸化ジルコニウム (ZrO_2) を選定して、新規触媒開発を行った。反応実験の結果、 TiO_2 と ZrO_2 は常圧条件で $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒に匹敵する高い AR 分解活性を示し、Coke が非常に生成しづらい成分であった。これを踏まえ、 TiO_2 と ZrO_2 を複合させた $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合物を重質油分解に適応し、その触媒組成の最適化とキャラクタリゼーションを行った。その結果、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒はレイス酸を有する酸触媒として機能し、触媒比表面積に比例して活性が上昇した。その最適組成値は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ であり、 $\text{TiO}_2(50)\text{-ZrO}_2(50)$ 触媒は常圧条件で AR を高分解し、軽質分収率は 67 mol%-C となった。また、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は第3成分として酸化セリウム (CeO_2) を添加することで、触媒上の燃焼反応により Coke 生成を抑制することができ、Coke 生成量は約 10 mol%-C まで低減できた。

第2部では、重質油の分解反応経路解明を目的とし、上述の触媒による分解反応経路の探索を実施した。第4章では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒を用いて、重質油軽質化に対する H_2O の添加効果について検討した。本プロセスは上述の通り水蒸気分解を軸としており、本反応系に対する H_2O の併給の有効性を議論する必要がある。そこで、重質油分解における H_2O の効果を検討するため、その併給効果、 H_2O と原料の供給比の最適化、反応機構の検討を行った。その結果、原料に H_2O を併給することで軽質分収率は 10 mol%-C 程度向上し、さらに Coke 生成を 10 mol%-C 以上抑制することがわかった。 H_2O と原料の供給比は、概ね $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$ であれば、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の結晶構造はヘマタイト型に保たれ、劣化による活性低下を防ぐことができた。また、質量分析計により、 H_2O がどのように反応に関与するか調査した結果、酸化鉄中の格子酸素を利用した酸化分解により軽質化が進行し、 H_2O 分子の分解により消費された格子酸素が補充される機構が明らかとなった。第5章では、重質油分解の反応速度を解析することにより、重質油成分分解の活性化エネルギーの算出と Lumping Model (重質油分解前後の成分を炭素数に応じて重質なものから VR; vacuum residual oil, VGO; vacuum gas oil, Gas oil, Gas に分類したモデル) による反応経路に対する速度定数の割り当てを実施し、速度論の観点から反応機構の理解に努めた。その結果、重質油分解反応は VR 成分に対して2次反応であること、VR 減少反応に対する活性化エネルギーは 132 kJ/mol であることがわかった。また、Lumping Model を用いた詳細速度解析の結果、本反応は逐次的に VR 成分から、Coke と VGO へ転換され、VGO から Gas Oil と Gas へと反応が進行することが明らかとなった。亜臨界水雰囲気では VR 成分は VGO へと優先的に分解され、速度論的に Coke 生成を抑制できる反応場であることを実証した。第6章では、重質油モデル物質を用いて接触分解反応を行い、重質油分解機構の解明を行った。また、第一原理計算により推定反応経路の妥当性を計算により検証し、反応エネルギーの変化を考察した。モデル物質、1,3-ジフェニルプロパンを用いて、高圧流通式反応器にて $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒で分解反応を行った結果、主に酸化分解による炭素鎖の切断が実証され、これより 1,3-ジフェニルプロパンの分解反応経路が得られた。これを踏まえ、第一原理計算に基づき反応エネルギーの計算を行った。その結果、反応エネルギーの変化図が得られ、無触媒反応と比較して $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒を用いた場合、格子酸素を消費することで反応が安定的に進行することがわかった。