



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 近藤 永樹

審査担当者	主査	教授	向井 紳
	副査	教授	増田 隆夫
	副査	教授	福岡 淳
	副査	特任教授	荒井 正彦

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炭素資源の軽質燃料化

オイルシェール、オリノコタール、オイルサンドピチュメン等の重質な非在来型石油の軽質化技術の開発が強く求められている。一般に、重質な石油成分は高温高压で H_2 を添加する水素化分解プロセスで軽質燃料へ転換されている。しかし、 H_2 は天然ガスやナフサなどの在来型石油由来原料から製造されるため、重質な非在来型石油改質に H_2 を使用することはマスのバランスが取れなくなる。

本学位論文は、非在来型石油の軽質化を志向した水素を用いない水蒸気利用接触分解プロセスを提案している。常圧過熱水蒸気から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、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、反応速度解析と分解反応経路の解明を行った結果をまとめたものである。

第一章ではエネルギー需要と重質油分解プロセスについてまとめている。

第一部（第二、三章）では、オイルサンドピチュメン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結果を記述している。まず第二章では、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（ $Ce-Zr-Al-FeO_x$ 触媒）による重質油の分解軽質化を実施している。そして、亜臨界水条件で流通式反応器を用いることで、触媒に付着するコークを 6 mol%-C（常圧で 30mol%-C）まで低減するとともに、軽質分を約 70 mol%-C の収率で生成することに成功している。第3章では、亜臨界条件より温和な常圧下で活性なチタニア-ジルコニア系触媒（ $Ti-ZrO_x$ 触媒）を開発して、重質油の軽質化を行っている。 $Ti-ZrO_x$ 触媒はルイス酸を有する酸触媒として機能し、常圧残油を原料として軽質分を 67 mol%-C の収率で生成することに成功している。さらに、コーク燃焼活性を有するセリアを添加することで、触媒上のコーク生成量を約 10 mol%-C に低減している。

第2部（第四から六章）では、高活性の $Ce-Zr-Al-FeO_x$ 触媒について重質油分解の反応機構解析の結果を記述している。まず、第四章では、重質油軽質化に対する水の添加効果をまとめている。原料に水を併給することで軽質分収率を 10 mol%-C 程度向上し、コーク生成を 10 mol%-C 以上低減することに成功している。また、重酸素水を用いた触媒反応を実施することで、分解反応は酸化鉄中の格子酸素を利用した酸化分解により進行し、消費された酸化鉄の格子酸素は水分子由来の酸素原子によって補充される機構を明らかにしている。第5章では、重質油分解の反応速度を Lumping Model によって解析した結果を記述している。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 の分解反応の活性化エネルギーは 132 kJ/mol であることを見出している。また、重質油の分解反応は逐次反応であり、VR 成分はコークと VGO へ転換され、VGO から Gas Oil と Gas へと反応が進行することを明らかにしている。さらに、亜臨界水雰囲気では VR 成分は VGO へと優先的に分解され、速度論的にコーク生成が抑制できる反応場であることを見出している。第6章では、重質油のモデル物質である 1,3-ジフェニルプロパンの接触分解反応を $Ce-Zr-Al-FeO_x$ 触媒を用いて実施し、分解機構の解析を行った結果を記述している。反応は主に酸化分解による炭素鎖の切断より分解が進行することを見出している。さらに、第一原理計算に基づき反応エネルギーの計算を行うことで反応エネルギーの変化図を求めている。その結果、無触媒反応と比較して $Ce-Zr-Al-FeO_x$ 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を明らかにしている。

総括と今後の展望では、本研究の結論と第一原理計算による詳細解析の方向性と、本研究で開発した触媒反応を組み込んだ新規プロセスの提案が述べられている。

これを要するに、著者は非在来型石油をはじめとする重質油の軽質化のための新規な水蒸気利用接触分解プロセスの知見を得たものであり、水素を直接用いずに油井に隣接した onsite プロセスに関する触媒開発とエンジニアリング設計の両面で貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。