



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k12793
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65345
Type	doctoral thesis
File Information	Hisaki_Kondoh.pdf



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

**Upgrading of unused heavy carbonaceous resources
using metal oxide catalysts
under steam atmospheric conditions**

平成 28 年度
北海道大学大学院総合化学院
総合化学専攻

近 藤 永 樹

目次

第 1 章 序論	1
1.1. エネルギー需要の現状	1
1.1.1. 国際エネルギー情勢	1
1.1.2. 国際エネルギー需給	2
1.2. 石油資源の現状	6
1.2.1. 世界の石油埋蔵量	6
1.2.2. 原油価格の動向	8
1.2.3. 石油の安定確保	8
1.3. 化石資源の枯渇と重質油の利用	10
1.4. 重質油の有用性	13
1.4.1. 常圧残油・減圧残油	13
1.4.2. 非在来型石油	17
1.5. 重質油改質	19
1.5.1. これまでの処理技術	19
1.5.2. 超臨界水を利用した重質油の改質技術	21
1.5.3. 最近の開発動向	23
1.6. 重質油分解触媒の開発	24
1.6.1. 酸化鉄系触媒 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$)	24
1.6.2. 酸化チタン (TiO_2) の特徴	26
1.7. 本研究の目的	27
1.8. 参考文献	28
 第 1 部 金属酸化物触媒による重質油の分解反応実験	 33
 第 2 章 酸化鉄系触媒による重質油の連続分解軽質化	 35
2.1. 緒言	35
2.2. 実験方法	35
2.2.1. 触媒	35
2.2.1.1. 酸化鉄系触媒の調製方法	35
2.2.1.2. 触媒分析方法	36

2.2.2. 分解反応実験	36
2.2.2.1. 高圧回分式反応器を用いた重質油分解実験	36
2.2.2.2. 高圧流通式反応器を用いた重質油分解実験	39
2.2.3. 生成物分析法	40
2.2.3.1. 生成ガス分析方法	40
2.2.3.2. 生成液分析方法	40
2.2.3.2.1. 分子量分布	40
2.2.3.2.2. 熱重量分布	41
2.2.3.2.3. ヨウ素価測定法	42
2.2.3.3. 反応器内残存物分析法	43
2.2.3.4. 触媒付着 Coke 測定法	44
2.2.3.5. 生成物炭素収率の算出法	44
2.3. 結果と考察	44
2.3.1. 高圧回分反応器による重質油分解反応実験	44
2.3.1.1. 反応圧力の影響	44
2.3.1.2. 反応時間の影響	47
2.3.1.3. 水使用料[H ₂ O/Bitumen]の影響	50
2.3.1.4. 触媒量[W/Bitumen]の影響	53
2.3.1.5. ビチュメン濃度の影響[H ₂ O/Bitumen = 20]	56
2.3.1.6. ビチュメン濃度の影響[H ₂ O/Bitumen = 10]	59
2.3.1.7. 希釈剤の影響	62
2.3.1.8. 高濃度原料、少水量条件における反応時間の影響	68
2.3.2. 高圧流通式反応器による重質油連続分解実験	71
2.3.2.1. 反応圧力の影響	71
2.3.2.2. 反応温度の影響	74
2.3.2.3. 触媒量/ビチュメン流量[W/F _{Bitumen}]の影響	77
2.3.2.4. 反応器内の滞留時間の影響	81
2.3.2.5. 長時間実験による触媒耐久性の検討	84
2.3.2.6. 希釈剤の影響	90
2.4. 結言	92
2.5. 参考文献	93
 第 3 章 TiO₂-ZrO₂ 系複合酸化物触媒を用いた重質油接触分解	 95
3.1. 緒言	97
3.2. 実験方法	97
3.2.1. 触媒	97
3.2.1.1. TiO ₂ -ZrO ₂ 系触媒の調製方法	97
3.2.1.2. 触媒分析方法	99

3.2.2. 分解反応実験	99
3.2.2.1. 常圧固定床型流通式反応器を用いた重質油分解実験	99
3.2.3. 生成物分析法	102
3.3. 結果と考察	102
3.3.1. 重質油分解反応における TiO_2 、 ZrO_2 の適用可能性	102
3.3.2. TiO_2 - ZrO_2 系触媒の組成比の影響	106
3.3.2.1. TiO_2 - ZrO_2 触媒の特性評価	106
3.3.2.2. 重質油の分解反応の検討	108
3.3.2.2.1. W/F_{Feed} (触媒量／原料供給量) を揃えた検討	108
3.3.2.2.2. $S_{\text{BET}_{\text{TiO}_2\text{ZrO}_2}}/F_{\text{Feed}}$ (反応器へ充填した触媒の BET 表面積／原料供給量) を揃えた検討	112
3.3.3. TiO_2 - ZrO_2 系触媒における Nb_2O_5 添加の影響	115
3.3.3.1. TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 触媒の特性評価	115
3.3.3.2. TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 触媒による重質油の分解反応の検討	118
3.3.4. TiO_2 - ZrO_2 系触媒における Al_2O_3 添加の影響	122
3.3.4.1. TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 触媒の特性評価	122
3.3.4.2. TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 触媒による重質油の分解反応の検討	126
3.3.5. TiO_2 - ZrO_2 系触媒における CeO_2 添加の影響	130
3.3.5.1. TiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 触媒の特性評価	130
3.3.5.2. TiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 触媒による重質油の分解反応の検討	133
3.3.6. TiO_2 - ZrO_2 系触媒による重質油軽質化の総括	137
3.3.7. TiO_2 - ZrO_2 系最適触媒のビチューメン分解反応への応用	140
3.3.8. TiO_2 - ZrO_2 系最適触媒と酸化鉄系触媒の特性比較	143
3.3.8.1. 触媒の酸特性評価	143
3.3.8.2. 触媒の親水性・親油性評価	144
3.4. 結言	146
3.5. 参考文献	146
 第 2 部 金属酸化物触媒による重質油接触分解の反応経路の探索	 147
 第 4 章 酸化鉄系触媒を用いた重質油接触分解への水の添加効果	 149
4.1. 緒言	149
4.2. 実験方法	149
4.2.1. 反応実験条件	149
4.2.2. 四重極質量分析計による生成ガス分析	150
4.3. 結果と考察	150
4.3.1. 常圧流通式反応器を用いた重質油分解反応における水の併給効果	150
4.3.2. 水流量/ビチューメン流量 $[F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}]$ の影響	152

4.3.3. 重酸素水を用いた酸化鉄系触媒の反応機構解明	155
4.4. 結言	157
4.5. 参考文献	157
 第5章 重質油分解反応における反応速度解析	 159
5.1. 緒言	159
5.2. 実験方法	159
5.2.1. ビチュメンの分離とマルテン・アスファルテンの回収	159
5.3. 結果と考察	160
5.3.1. 亜臨界条件でのマルテン・アスファルテンの接触分解実験	160
5.3.2. 超臨界条件でのマルテン・アスファルテンの接触分解実験	162
5.3.3. ビチュメンの反応経路概略	164
5.3.4. 重質油分解反応（VR 成分の分解反応）における速度解析	165
5.3.5. Lumping Model を用いた詳細反応速度解析	168
5.4. 結言	172
5.5. 参考文献	172
 第6章 モデル物質を用いた重質油接触分解の理論的検討	 173
6.1. 緒言	173
6.2. 実験方法	173
6.2.1. GC-MS による生成液分析	173
6.2.2. モデル物質の分解反応	174
6.2.3. ガス分析系による二酸化炭素の分析	174
6.2.4. 第一原理計算によるエネルギー計算	175
6.3. 結果と考察	175
6.3.1. GC-MS による重質油の分解生成液の分析	175
6.3.2. ジフェニルプロパン原料を用いた反応機構解明	178
6.3.3. 二酸化炭素生成経路の同定	182
6.3.4. 第一原理計算に基づく反応現象の解明	185
6.4. 結言	189
6.5. 参考文献	189
 総括	 191
今後の展望	194
謝辞	199
研究業績	201

第 1 章

序論

1.1. エネルギー需給の現状

1.1.1. 国際エネルギー情勢[1]

世界経済は、2008 年の世界金融危機や 2012 年の欧州政府債務危機の影響が依然として残るものの、徐々に回復傾向に向かっている。米国では、景気回復基調を継続する経済とそれに付随する米ドル高やオイルシェール供給増による原油安を受けて、欧州や日本経済は緩やかな回復傾向を示している。一方で、中国やインドなど新興国の経済は成長が鈍化しつつあり、特に世界経済の牽引役とも言える中国経済は減速し続けており、資源価格下落の影響と相まって、新興国の景気は下方に押されている。しかし、こうした国での減速の影響はあるものの新興国では依然として高い経済成長率を維持しており、各国ごとに事情は違うものの、世界経済は緩やかに回復していると言える。

2016 年 4 月に発表された国際通貨基金（IMF）の“World Economic Outlook”によると、2015 年の世界全体の実質 GDP は対 2014 年比+3.1%となった[2]。このうち、先進国の経済成長率は、国内景気が好調な米国が牽引し、同+1.9%（米国；同+2.4%、ユーロ圏；同+1.6%、日本；同+0.5%）となった。また、中国は同+6.9%、インドは同+7.3%となった。新興国全体での経済成長率は同+4.0%であった。

米国経済は、雇用・所得の改善で個人消費が押し上げられ、家計部門が牽引する景気拡大が続いている。しかし、U.S. Energy Information Administration's (EIA)によると、2015 年のエネルギー消費量は 2,458 Mtoe（石油換算百万トン）と、厳冬により急増した前年からは減少した[3]。一方、オバマ政権が、エネルギー資源の堅調な開発・導入・効率的利用を掲げており、エネルギー国内生産はシェール革命の効果による天然ガス・原油の増産などで、2010 年から 6 年連続で増加し、2015 年に 2,221 Mtoe となった。

欧州経済は、原油価格下落や財政緊張の緩和により個人消費の回復基調が強まり、経済成長の緩やかな回復が見られる。しかし、設備投資は依然として世界金融危機以前のレベルを大幅に下回っているため、欧州委員会は中長期的な経済成長のために 2015 年以降 3 年間で総額 3,150 億ユーロ（ユーロ圏 GDP 比約 3%）の新規投資プランを策定するなど経済成長を後押ししている。EU28 ヶ国の実質 GDP 成長率は 2015 年に+2.0%と 3 年連続のプラス成長となった。しかし、本格的な経済成長の回復は 2015 年からであり、また、環境負荷低減などのエネルギー政策の影響

もあるため、EU28 ヶ国の 2014 年のエネルギー消費量は、世界金融危機後の 2009 年より小さい 1,606 Mtoe と 4 年連続の減少となった (Eurostat) [4]。石油・石炭・天然ガスのいずれの化石燃料消費量も減少した。他方、2014 年の EU28 ヶ国のエネルギー域内生産は、再生可能エネルギーが増加したものの、原子力は横ばい、天然ガス・石炭・石油が減少し全体では 772 Mtoe と 4 年連続で減少した。供給面では、エネルギー安全保障の観点から、ロシア天然ガスへの依存度を下げようとする動きが見られ、東欧での LNG 受入基地の建設や、中央アジアからロシアを経由しない天然ガスパイプライン建設計画などが進められている。

米国、欧州に次いで世界大産の規模となる中国経済では、個人消費が好調な一方、人件費の上昇、輸出競争力の低下などに伴う日本・欧州向けの輸出の減少、不動産投資の停滞を背景に、2015 年の GDP 成長率が 7% を割り込んだ。中国国家統計局によると、エネルギー消費率は 2,980 Mtoe となり、18 年ぶりに減少に落ち込んだ[5]。主要なエネルギー源は石炭で、エネルギー消費全体の 64.1% を占める。一方、エネルギー国内生産は増加を続け、2015 年には 2,534 Mtoe となった。石油、再生可能エネルギーの国内資源の生産強化および輸入先の多様化を推進している。原子力は、福島第一原子力発電所事故以降ペースダウンしたものの積極的な導入が続いている。

1.1.2. 国際エネルギー需給[6]

世界の一次エネルギー消費量は経済成長とともに増加を続けており、石油換算で 1965 年の 37 億トンから年平均 2.6% で増加し続け、2014 年には 129 億トンに達した。特に 2000 年代以降アジア大洋州地域の消費伸び率が高くなっている。しかし、先進国 (OECD 諸国) では伸び率は鈍化した。経済成長率、人口増加率ともに開発途上国と比較し低く留まっていることや産業構造が変化し省エネルギー化が進んだことが影響している。世界のエネルギー消費量に占める OECD 諸国のエネルギー消費の割合は、1965 年の 70.8% から 2014 年には 42.5% へと約 28 ポイント低下した (Fig. 1-1)。

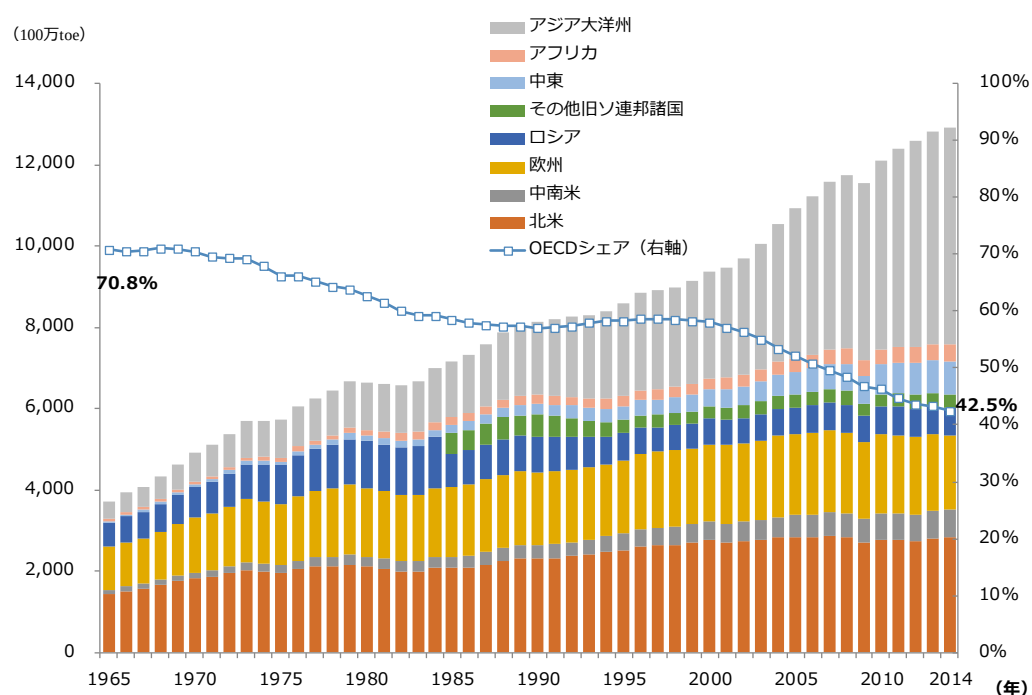


Fig. 1-1 世界のエネルギー消費量の推移（地域別、一次エネルギー）
 ※ 1984 年までのロシアには、その他旧ソ連邦諸国を含む。toe は
 tonne of oil equivalent の略であり石油換算トンを示す。
 出典：BP 「Statistical review of world energy 2015」を基に作成

次に、Fig. 1-2 にエネルギー源別の世界の一次エネルギー消費量の動向を示す。周知の通り、石油は今日までエネルギー消費（一次エネルギー）の中心となってきた。発電用等では他のエネルギー源への転換も進んだものの、堅調な輸送用燃料消費に支えられ 1971 年から 2013 年にかけて年平均 1.3 %で増加し、依然としてエネルギー消費全体で最も大きなシェア（2013 年時点で 31.4%）を占めた。この同じ期間に、石油以上に消費量が伸びたのが天然ガスと石炭である。天然ガスは、特に気候変動への対応が強く求められる先進国を中心に、発電用はもちろん、都市ガス用の消費が伸びた。石炭は発電用の消費が堅調に増加し、特に近年は、経済成長著しい中国等、安価な発電用燃料を求めるアジア地域において、消費量が拡大した。しかし、2015 年 12 月に開催された COP21(気候変動枠組条約第 21 回締約国会議)において、2020 年以降の全ての国が参加する公平で実効的な国際枠組みであるパリ協定が採択され、同協定には主要排出国を含む全ての国が削減目標を提出・更新し、レビューを受けることや温室効果ガス排出量の削減によって産業革命前と比べた気温上昇を 2 度より十分下方に抑えること、さらに 1.5 度までに抑えるよう努力することが盛り込まれた。今後、同協定の実施により、各国の排出削減に向けた取組が進み、石炭を始めとした化石燃料の消費に変化が起こる可能性がある。一方、同じ期間で伸び率が最も大きかったのは原子力（年平均 7.5 %）と新エネルギー（同 8.8 %）だったが、2013 年時点のシェアはそれぞれ 4.8 %及び 1.2 %と、エネルギー消費全体に占める比率は未だに大きくない。近年は太陽光発電を中心に発電コストが低下しており、今後新エネルギー比率は拡大すると予想される。

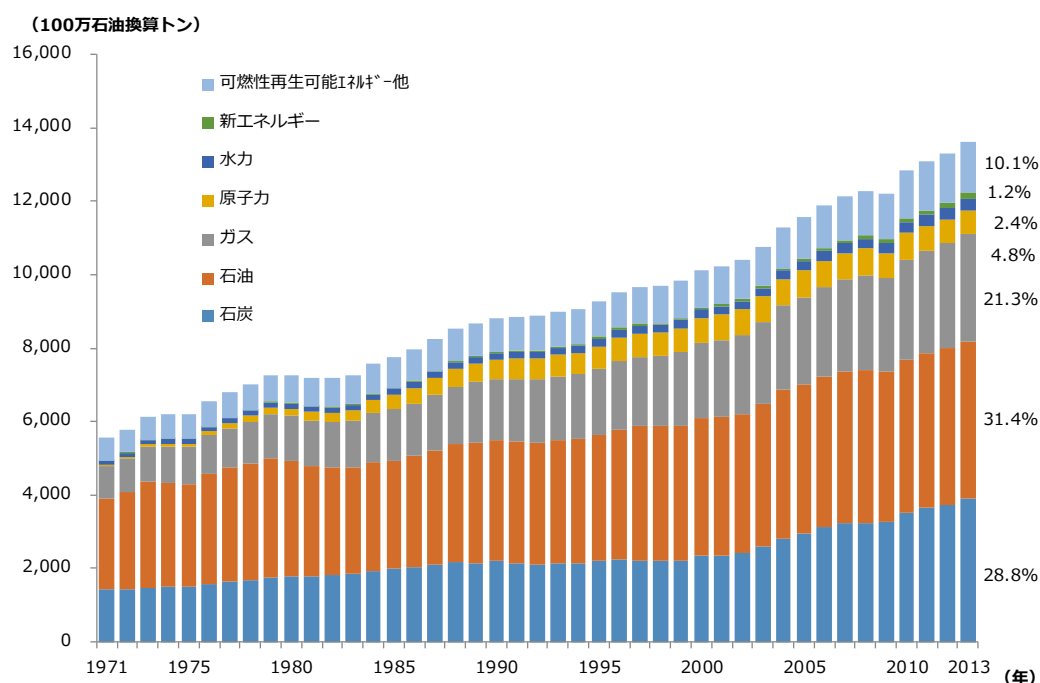


Fig. 1-2 世界のエネルギー消費量の推移（エネルギー源別、一次エネルギー）

※「可燃性再生可能エネルギー他」は、主にバイオマス燃料。

出典：IEA「Energy Balance 2015」を基に作成

世界の最終エネルギー消費は、1971年から2013年までの42年間で約2倍に増加した。部門別では、鉄鋼・機械・化学等の産業用エネルギー消費が1.9倍、家庭や業務等の民生用エネルギー消費が1.9倍であるのに対して、輸送用エネルギー消費は2.7倍も増加した。輸送用が大きく増えた理由は、この間に世界中でモータリゼーションが進展し、自動車用燃料の需要が急増したことによると考えられる。この結果、輸送用のエネルギー需要が占める割合は1971年の22.7%から2013年には27.8%へと約5ポイント増加した（Fig. 1-3）。

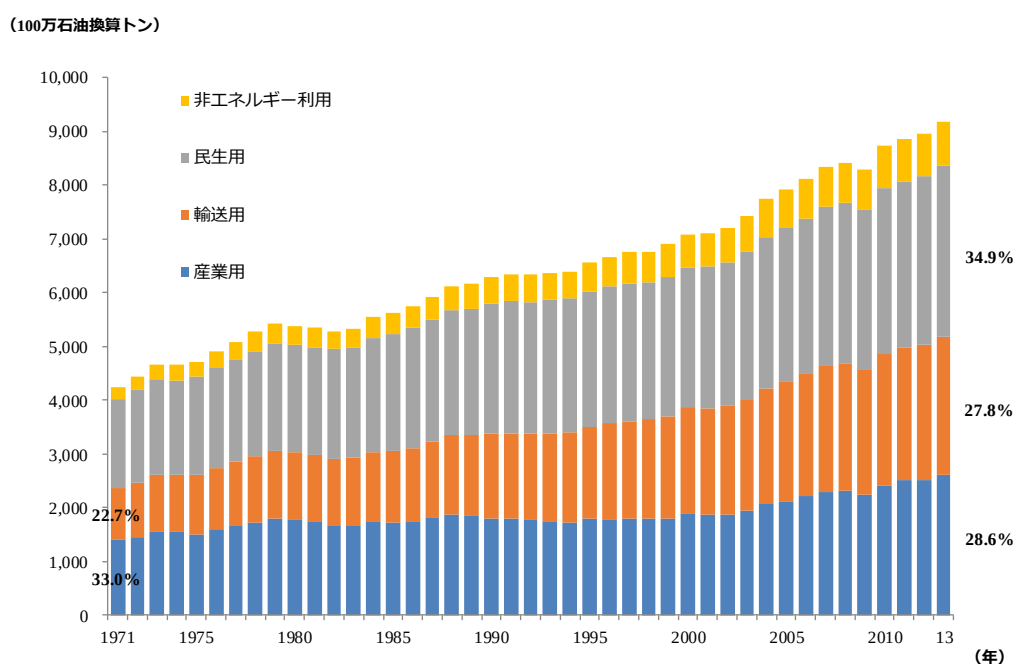


Fig. 1-3 世界のエネルギー需要の推移（部門別、最終エネルギー）

※ 前表の消費量合計より少ないのは、本表には発電用およびエネルギー産業の自家使用等が含まれていないためである。

1.2. 石油資源の現状[6]

1.2.1. 世界の石油埋蔵量

世界の石油確認埋蔵量は2014年末時点で1兆7,001億バレル（オイルサンドを除く）であり、これを2014年の石油生産量で除した可採年数は52.5年となった。1970年代の石油ショック時には石油資源の枯渇問題も深刻に懸念されたが、回収率の向上や追加的な石油資源の発見・確認によって、1980年代以降、可採年数はほぼ40年程度の水準を維持し続けてきた。最近では、ベネズエラやカナダにおける超重質油の埋蔵量が拡大していることもあり、可採年数はむしろ増加傾向にある。

Fig. 1-4 に世界の原油確認埋蔵量を示す。2014年末時点では、世界最大の確認埋蔵量を保有しているのはベネズエラであり、長らく1位の座を保っていたサウジアラビアは、2010年以降は2位となった。ベネズエラの確認埋蔵量は2,983億バレルと世界全体の約17.5%のシェアを占めている。サウジアラビアの確認埋蔵量は2,670億バレルで世界シェアは約15.8%、以下、カナダ（1,729億バレル、シェア約10.2%）が3番目に大きく、その次はイラン（1,578億バレル、シェア約9.3%）、イラク（1,500億バレル、シェア約8.8%）、ロシア（1,032億バレル、シェア約6.1%）、クウェート（1,015億バレル、シェア約6.0%）、アラブ首長国連邦（978億バレル、シェア約6.0%）と主に中東産油国が続く。中東諸国だけで、世界全体の原油確認埋蔵量の約半分を占めている。

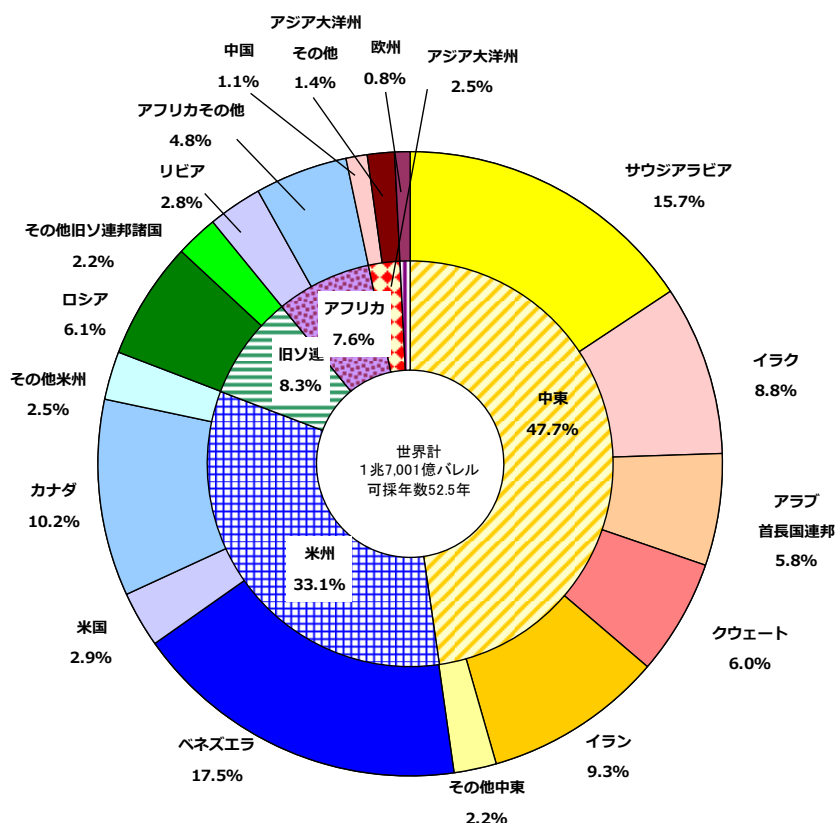


Fig. 1-4 世界の原油確認埋蔵量（2014 年末）

出典：BP「Statistical Review of World Energy 2015」を基に作成

最近では、これまでの在来型の石油とは異なった生産手法を用いて生産されるシェールオイルに対する関心が高まってきている。2013年6月にU.S. Energy Information Administration's (EIA)が発表した資料では、世界のシェールオイルの可採資源量は3,450億バレルと推定されており、主なシェールオイルの資源保有国は、米国、ロシア、中国、アルゼンチンなどとなっている（Fig. 1-5）[7]。

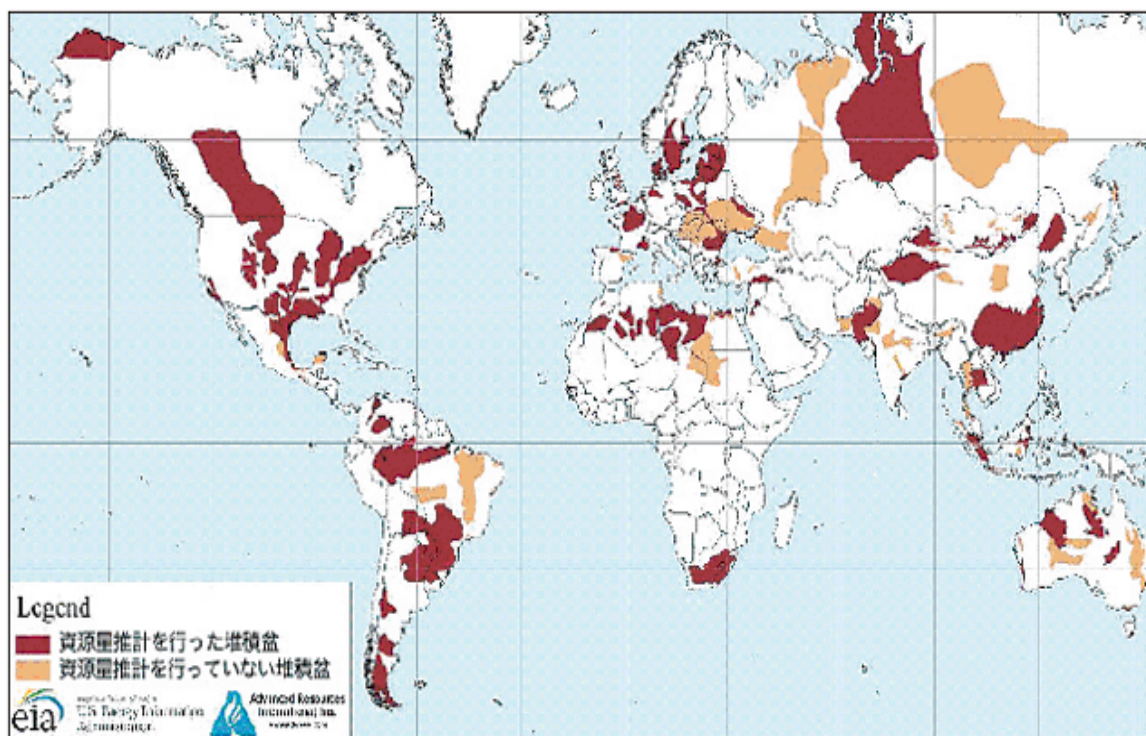


Fig. 1-5 シェールオイル・シェールガス資源量評価マップ

※ 「可採資源量」とは、技術的に生産することができる石油資源量を表したもので、経済性やその存在の確からしさなどを厳密に考慮していないという点で、「確認埋蔵量」よりは広い範囲の資源量を表す。

出典：EIA「Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources」

1.2.2. 原油価格の動向[1]

2015 年の原油価格は原油価格市場において主要な位置を占める原油のひとつである欧州産の軽質油である Brent 原油価格に着目すると、Brent は 36.1 ドル／バレルを下値に最高値は 67.8 ドル／バレル、年平均値は 53.6 ドル／バレル（前年比－45.9 ドル／バレル）、同様に、国際的な原油価格の指標とも言われる米国産の軽質原油である WTI（West Texas Intermediate）では 34.7 ドル／バレルを下値に最高値は 61.4 ドル／バレル、年平均値は 48.8 ドル／バレル（同一 44.2 ドル／バレル）となり、2014 年価格の 2 分の 1 程度まで下落した。

原油価格は 2011 年から 2013 年の 3 年間、Brent で年平均 100 ドル／バレル以上の高値圏で推移していた。しかし、2014 年の夏場以降、米国のシェールオイルを中心とする非 OPEC 供給の増加や OPEC によるシェア維持方針などで供給過剰の状態に陥り急落した。その後も下落し、2016 年 1 月には Brent で 30.8 ドル／バレル、WTI で 31.70 ドル／バレルと、2014 年価格の 3 分の 1 以下まで下落した。しかし、ドル安の進行、米国での原油生産量の減少などから、足元では上昇基調にあり、2016 年 4 月、Brent は 43.3 ドル／バレル、WTI は 42.0 ドル／バレルの水準まで回復した。

原油市況は、2016 年 6 月に開催された OPEC 定例総会で需要の正常化が予想され、低原油価格の継続を受けた米国の減産の程度にもよるが、急激な地政学的リスクの高まりなどによっては、今後、上昇基調が続く可能性もある。

1.2.3. 石油の安定確保[8]

化石資源は限りあるものであるため、資源確保への取り組みや、緊急時に対応するため、石油を安定的に供給するための対応に努める必要がある。

1973 年に勃発した第一次石油危機の後、世界各国で緊急時対策が進められる中で、1974 年 11 月には先進石油消費国により国際エネルギー機関（IEA）が設立され、90 日分の石油備蓄義務を含む石油緊急融通制度が創設された。日本では、1973 年 12 月に、緊急時における石油需給や価格に関する緊急時二法（「国民生活安定緊急措置法」および「石油需給適正化法」）が施行されるとともに、1975 年には IEA の石油備蓄義務に基づいて、「石油備蓄法」が制定され、翌 1976 年 4 月に施行された。その後、1978 年には第二次石油 危機、1990 年にはイラク軍のクウェート侵攻に端を発した湾岸戦争による原油供給の一部遮断等を経験したが、石油備蓄の一部取崩し、行政指導に基づく価格管理、需給管理等の諸対策により、また省エネルギー意識の浸透により、国民生活および日本経済への影響を最小限度に留めてきている。

石油消費量の 99%以上を輸入に依存する日本にとって、海外での石油・天然ガスの自主開発は、一定量のエネルギーの長期安定的確保のみにとどまらず、産油国との相互依存関係の構築・強化や、産油国国営会社やメジャー資本との事業連携基盤の醸成等、エネルギーの安全保障上大きな意義をもっている。

独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構による支援体制の下に、2013 年 6 月現在、我が国の企業は、中東、東南アジア、アフリカ、南北アメリカ、オーストラリアおよび旧ソ連諸国等の世界各地で 146 のプロジェクトを手がけ、その内 71 プロジェクトで開発に成功し、石油・天然ガスの商業生産を行っている。これら自主開発された石油・天然ガスの「自主開発比率」は、国内需要量の 22.1%に達している。

石油需要に関しては上述の通り、日本や欧州では緩やかな減少が見込まれているが、世界全体では新興国を中心に引き続き増加していくと予測され、IEA の見通しでは、2035 年には 1 億 140 万バレル/日への増加が見込まれている。また、石油価格は、急落・再上昇とめまぐるしく変動する市況を経て現在に至っているが、こちらも上述の通り、国際エネルギー機関をはじめとする諸機関も長期的な油価上昇を予測している。

これらの状況を背景に、石炭のガス化および液化のほかカナダのオイルサンド、ベネズエラの超重質油（オリノコタール）等、技術面や生産・物流コスト面から商業化が困難とされる非在来型石油燃料の開発が積極的に進められており、開発利権確保を巡る競争も活発化してきている。また、近年は地球温暖化対策の観点からバイオ燃料への取組みも活発化してきている。

このような状況の下に、我が国の石油産業は、2006 年以降カナダやベネズエラの超重質油の輸入検討に向け現地調査団を派遣、2009 年にはベネズエラ、オリノコ川流域（オリノコベルト）の新規 2 鉱区の開発事業に対し企業グループが参加する等、積極的な取り組みを展開している。また米国のシェールガス開発の隆盛を鑑み、複数の企業グループが 2009～2011 年にかけて北米のシェールガス・タイトオイル開発プロジェクトに参入し、LNG 輸入をも視野において積極的な事業展開を図っている。

また、バイオ燃料に関しては、石油業界として本格導入へ積極的に協力することを決定し、2017 年度にバイオエタノールを原料とする ETBE（ethyl tert-butyl ether）を混合したバイオガソリン 194 万 kl（原油換算 50 万 kl）の導入目標を設定している。これまでのバイオ燃料への取り組みとしては、石油業界は 2007 年 5 月に関東圏の 50 ヶ所のサービスステーションで試験販売を開始、2008 年度には大阪、宮城などを含む 100 ヶ所のサービスステーションで拡大実施した。試験販売は 2008 年度で終了し、2009 年度には 2010 年度からの本格導入に向けて 20 万 kl のバイオ ETBE の導入を開始し、2010 年度に目標の 84 万 kl 導入を達成した。2014 年 2 月時点では、全国約 3,360 ヶ所のサービスステーションでバイオガソリンの販売展開に至っている。2010 年 11 月にはエネルギー供給構造高度化法に基づき、2011 年度から石油供給事業者によるバイオエタノールの利用（ETBE での利用含む）が義務化されており、東北大震災による一時的な影響は生じてはいるものの、引続き導入量の拡大を目指すこととしている。

複雑な世界情勢や過去の経験則からみても、今後のエネルギー市場動向を予測するのは困難だが、我が国においてはエネルギー資源の海外依存状況が変わるわけではなく、これまで以上に自主開発原油・天然ガスの確保に努めるとともに、原油輸入地域の分散化と中東依存率の低減さらには非在来型燃料の将来的な導入にも布石を打ち続けなければならないであろう。

1.3. 化石資源の枯渇と重質油の利用[9, 10]

先に示したとおり、一次エネルギーの消費は増加する一方で、石油の埋蔵量は限りあるものである。電気の利用、人口増加によって社会のエネルギー消費量は飛躍的に高まり、世界大戦後の工業化と自動車の発展によってここ 50 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。現代社会は石油文明といわれるほどで、自動車のガソリンをはじめ、衣料品、生活用品、建材、生鮮食料品の包装などの石油製品が溢れている。石油は化石燃料の中でも最も優れた特性をもっており、体積当たりのエネルギー密度が高く、液体であることから採掘、輸送、貯蔵が容易である。また、ガソリンや灯油などの石油製品も比較的簡単なプロセスで生産でき、生産までのエネルギー損失が少ない。しかしながら、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、今のペースで使い続けられればいずれは底をつく。Table 1-1 に世界の原油埋蔵量、産油量、可採年数の推移を示す。可採年数は可採埋蔵量 (R) と年間原油生産量 (P) の比 (R/P) でされ 2015 年末での可採年数は約 50 年となっている[11]。

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が、いずれは減少に転ずる。原油はこれまでに原始埋蔵量の約 1 / 3 が消費され、未確認埋蔵量を加えても可採年数は約 60 年程度にしかならないと言われていた[12]。それに対して、オイルシェール（石油の元となる有機物を含む堆積岩）、オリノコタール（ベネズエラ・オリノコ川流域に存在する重質油）、オイルサンド（高粘度の重質油を含む砂・砂質岩）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 オイルサンドだけでも、1680 億バレルの採取可能なビチューメン埋蔵量を持つことがわかっている[13]。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、Fig. 1-6 に示すとおり、重質油は世界中に広く存在しているため、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。一方、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硫黄分や重金属の含有量が高く、有効利用法が確立していない。こうした未利用の炭素資源の有効利用が望まれる。そのため、これらの原油精製過程で副生する残油や豊富に埋蔵される天然の重質油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だろう。

Table 1-1 世界の原油埋蔵量、産油量、可採年数の推移（単位：10 億バレル）

出典：BP Statistical Review of World Energy June 2016

年	年末埋蔵量 (R)	年間生産量 (P)	可採年数 (年) (R / P)
1990	1009.2	23.7	42.6
1991	1000.9	23.4	42.7
1992	1006.8	23.8	42.3
1993	1009.0	23.8	42.4
1994	1009.2	23.5	43.0
1995	1016.9	23.8	42.8
1996	1036.9	24.6	42.2
1997	1037.9	25.4	40.9
1998	1052.9	25.7	41.0
1999	1034.0	25.2	41.0
2000	1046.4	26.2	39.9
2001	1053.7	27.1	38.9
2002	1047.7	25.8	40.6
2003	1147.7	28.0	41.0
2004	1188.6	29.3	40.6
2005	1200.7	29.6	40.6
2006	1208.2	29.8	40.5
2007	1261.0	29.7	42.4
2008	1332.4	29.9	44.5
2009	1333.1	29.2	45.7
2010	1383.2	29.9	46.2
2011	1652.6	30.5	54.2
2012	1687.3	31.5	53.6
2013	1701.0	31.6	53.8
2014	1700.1	32.4	52.5
2015	1697.6	33.5	50.7

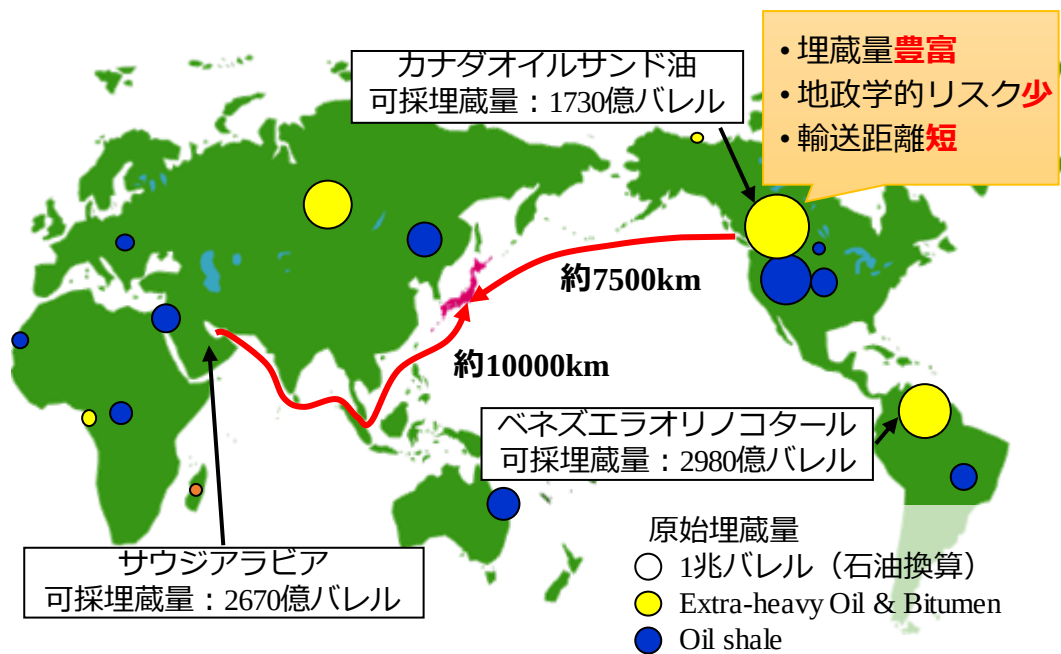


Fig. 1-6 重質油利用の優位性

出典：BP「Statistical Review of World Energy 2015」を基に作成

1.4. 重質油の有用性

重質油には、石油精製過程で副生する常圧・減圧残油と、オイルシェール、オリノコター、オイルサンドなどの非在来型石油がある。

1.4.1. 常圧残油・減圧残油

常圧残油・減圧残油とは、蒸留工程の精留塔の底部から抜き出される油のことであり、Fig. 1-7 のように原油を精製した際に副生する[14]。常圧残油は、原油を常圧蒸留した際にガス、ガソリン、ナフサ、灯油、軽油が分離された後の残油である。常圧残油の一部は減圧蒸留されて潤滑油、ワックスなどが分離され、さらに重質な減圧残油が生成する。常圧残油と減圧残油の一部は分解されて、ガソリンが得られる。

代表的な原油から生成した常圧残油と減圧残油の収率と不純物の含有量を Table 1-2 に示す[15]。表より、原油からガソリンなどの有用成分を分離すると同時に、多量の常圧・減圧残油が生成することがわかる。また、これらの残油は主にアスファルトの原料として利用されているが、硫黄や V、Ni などの重金属が残油に含まれるため、取り扱いが困難である。Fig. 1-8 にペトロリオミクスと呼ばれる様々な分析により得られた重質油アスファルテンの構造モデルを示す[16]。このように残油には芳香環が多く含まれ、H/C 比が低い。これらの残油の軽質化技術が確立すれば、有限な石油資源を無駄なく利用できる。

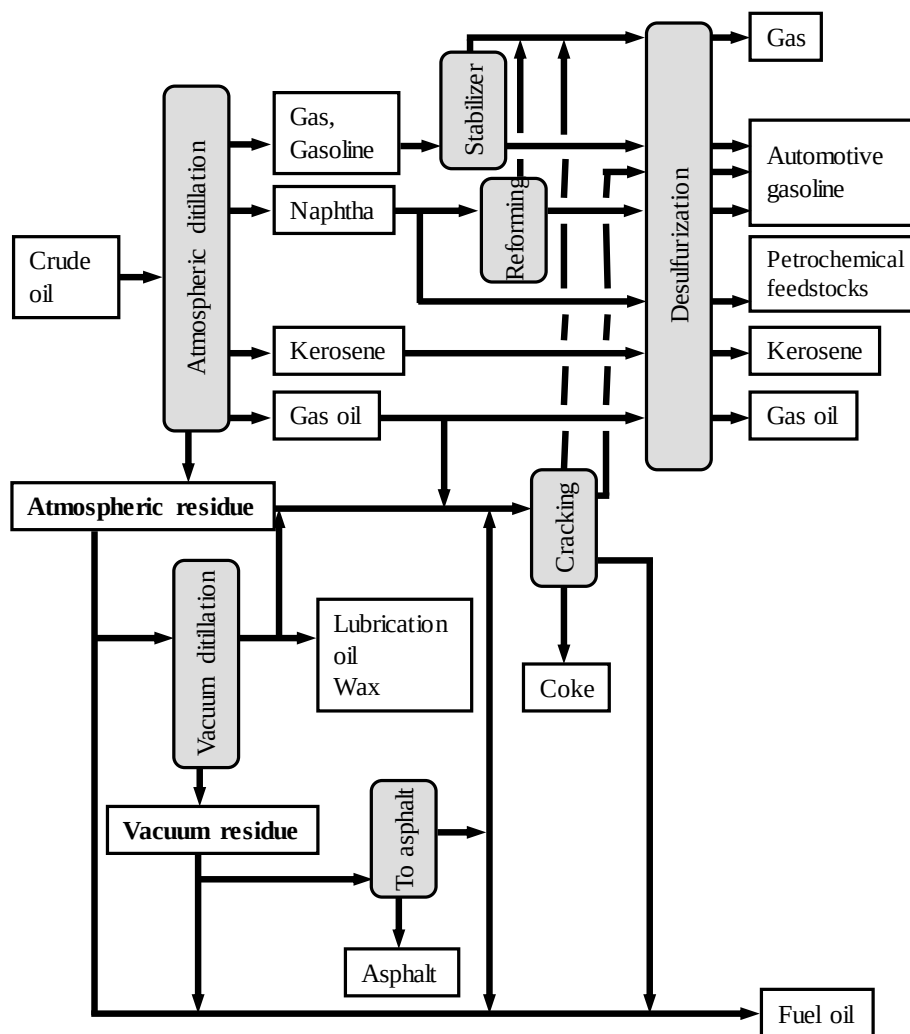


Fig. 1-7 石油精製プロセスの概略図

Table 1-2 代表的な原油から生成した常圧残油と減圧残油の収率と不純物の含有量

		Kuwait	Iranian heavy	Iranian light	Arabian light
AR	yield / vol%	50.0	50.6	51.2	51.9
	residual carbon / wt%	9.7	9.4	7.0	7.0
	asfaltene / wt%	2.6	4.0	1.6	2.2
	S / wt%	4.1	2.7	2.4	2.8
	N / wt%	0.23	0.38	0.20	0.12
	V / wt ppm	45	165	63	28
	Ni / wt ppm	15	55	29	8
VR	yield / vol%	20.0	19.5	13.3	14.0
	residual carbon / wt%	21	23	20	20
	asfaltene / wt%	5.6	8.9	4.5	5.5
	S / wt%	5.6	3.5	3.5	4.3
	N / wt%	0.70	0.78	0.50	0.32
	V / wt ppm	130	450	225	70
	Ni / wt ppm	30	130	70	20

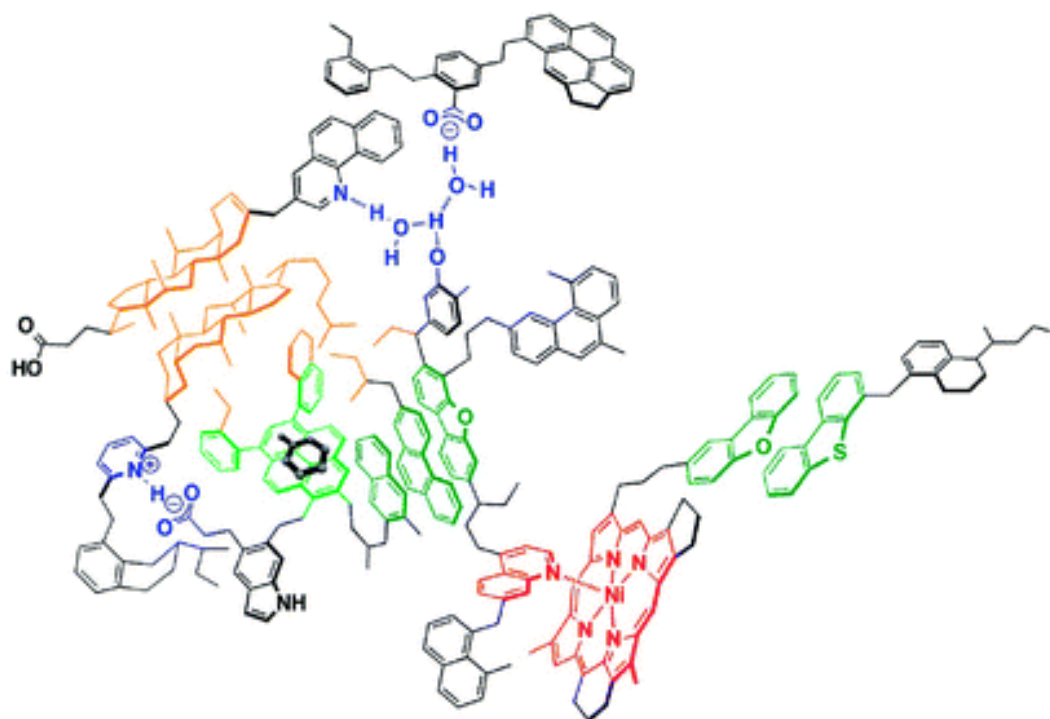


Fig. 1-8 代表的なアスファルテン凝集体の模式図[17]
 分子間の会合は、酸-塩基相互作用および水素結合（青色）、金属配位錯体（赤色）、疎水性ポケット（オレンジ色）、 π - π スタッキング（緑色）

1.4.2. 非在来型石油

非在来型石油には、オイルサンドビチューメンやシェールオイルなどがある。オイルサンドビチューメン（以降ビチューメンと表記）とは、地下に堆積している砂の表面に油が付着したものの総称であり、その油がビチューメンである。Fig. 1-9 にビチューメンの模式図を示す。ビチューメンはアスファルテンがマルテンに周りを囲まれた状態(解膠状態)であると考えられている[17]。

ビチューメンは重質成分であるアスファルテンと軽質成分であるマルテンの 2 つから構成されている。アスファルテンは全体の分子量が 1000~100000 の縮合多環芳香族が層状に重なった集合体であると考えられている。また、最近の研究から、巨大分子であるアスファルテンは 5~10 環の縮合芳香環を核とする分子量 500~1000 のユニットで構成されているという報告もされている[18]。マルテンはレジンとその他の油分にさらに分けることができ、レジン分子量 500~50000 の縮合多環芳香族、油分は分子量 300~2000 のパラフィン、ナフテン、芳香族であると考えられている。

ビチューメンは重質で粘性の高い油であるため、そのほとんどが in-situ 採取法（地下採取法）により回収されている。in-situ 法には火攻法、CSS（Cyclic Steam Stimulation）法、スチームドライブ、SAGD（Steam Assisted Gravity Drainage）法などがあるが、中でも注目されているのが SAGD 法である。原油価格が近年のように下落する以前の 2014 年前半時点では、新規の露天掘りプロジェクトには延期や棚上げされるものがあつたが、SAGD 法を用いたオイルサンドの新規生産計画や拡張計画は多数存在し、オイルサンドプロジェクトへの投資は、露天掘り+アップグレーディングから、SAGD 法+希釈による輸送に移っていく傾向にある[19]。

Fig. 1-10 に SAGD 法の概略図を示す。SAGD 法は、地中のオイルサンド層の中に 2 本の水平坑井を上下 5 m ほど離して掘り、上の水平坑井からは水蒸気を圧入してビチューメンを溶かし、下の水平坑井で溶けたビチューメンを集めて生産するという採取法である。SAGD 法は他の in-situ 法と比較して、回収率が高く、一坑井当たりの生産量が大きいこと、連続操作が可能なこと、1 バレルのビチューメンを生産するのに必要な水蒸気が少なくて済むことなど様々な利点がある。しかし、ビチューメンの粘度や比重はとても高く、そのままではパイプライン輸送ができないため、井戸元でナフサによる希釈や熱分解装置などの改質が必要となる。この小規模分散型生産に対応したオンサイトの改質方法の開発が急務となっている。

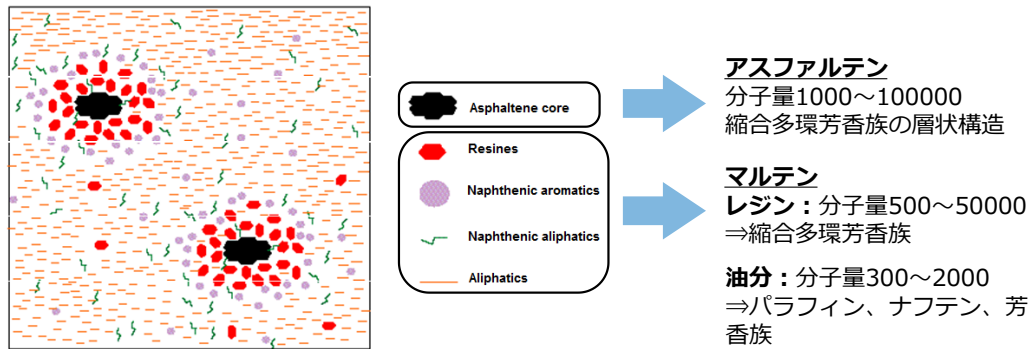


Fig. 1-9 オイルサンドビチューメンの模式図とその構成要素の概要

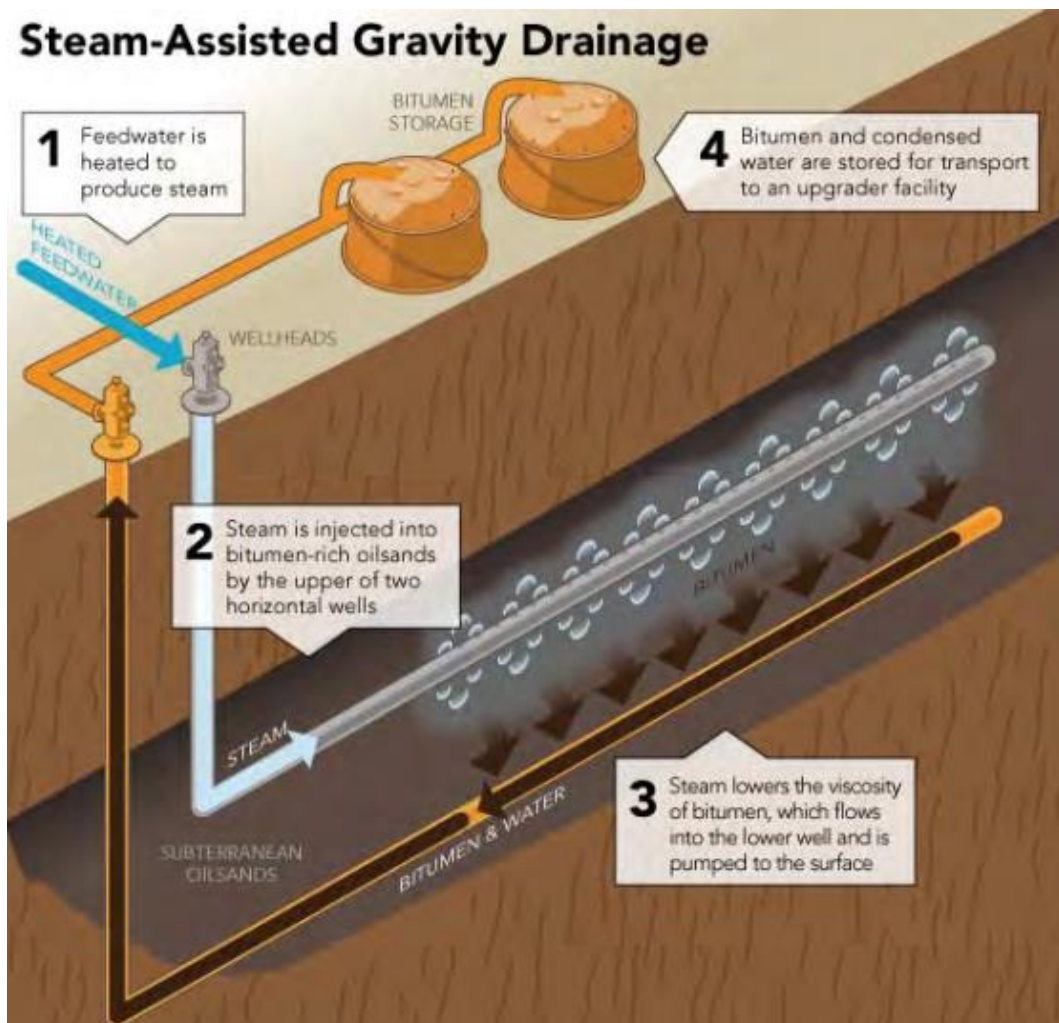


Fig. 1-10 SAGD 法の概略図 出典：Alberta 州ホームページ
http://www.energy.alberta.ca/OilSands/pdfs/FS_SAGD.pdf

1.5. 重質油改質

非在来型重質油処理についてはこれまでに多くの研究が行われてきた。重質油から軽質燃料油を得るには水素化分解や接触分解を行い、H/C（水素/炭素）比を高める必要がある。しかしながら、これらの重質油には重金属や硫黄を多量に含んだアスファルテンが存在するため、問題点が多い。アスファルテンは比較的容易に熱分解され、重金属が触媒に付着して触媒劣化が起き、そして、分解したアスファルテンからコークが形成され、触媒の細孔閉塞を引き起こすことが報告されている[20-23]。

1.5.1. これまでの処理技術

主な重質油のアップグレーディング技術は Table 1-3 に示す通りで、水素添加型、炭素除去型、ガス化型、水蒸気分解型に分類される。

水素添加型プロセスは高温高压かつ触媒存在下で水素を添加することで H/C 比を高めつつ、脱硫・分解を行う。水素化脱硫触媒の金属成分は Mo, Co, Ni, W などの複合酸化物であり、担体はアルミナかシリカーアルミナが用いられる。水素化分解では水素化と分解の両機能を持つ二次元触媒が用いられる。水素化能は Ni, W, Pt, Pd などの金属成分が、分解能は担体のシリカーアルミナ、合成ゼオライトなどの固体酸が受け持っている。重質油の水素化分解においては、重質油中に含まれる重金属や硫黄によってしばしば触媒が劣化する。その解決策として耐重金属性の触媒でまず脱重金属水素化を行い、その後耐硫黄性の触媒で脱硫水素化を行う二段階プロセスが提案されている[23]。しかしながら水素化分解プロセスでは多量の水素を使用するという問題点がある。水素は通常、Ni や Ru などの触媒を使用して天然ガスやナフサから製造される。つまり、水素生成のため石油由来の原料を使用しており、かつ高価であるため、水素消費量を抑えるために高分解率が達成できないのが現状である。また、前述のオイルサンド等の超重質油分解プロセスは油井オンサイトで輸送可能な粘度まで分解・軽質化する必要がある。加えて、改質プロセスは油井ごとに必要となる。これに対し、水素添加型プロセスは水素製造装置からの供給範囲が制限されるため、油井オンサイトで改質には不向きなプロセスであると考えられる。

炭素除去型プロセスの一つとして、熱分解プロセスがある。熱分解プロセスは、触媒を用いずに残油を熱で分解し、重金属や超重質分を残渣中に残すことによって軽質化を図る。処理温度を高くすれば分解率は上がるが、ガスやコークなどの生成割合が増加してしまう。また、留出油は硫黄分が多く、安定性が低いため、水素化 2 次処理が必要である。一方、RFCC プロセスでは高い分解能をもつ触媒を用いて残油からガソリン成分を製造する。しかし、重質油中のアスファル

テンによる課題が残る。USY ゼオライトを用いた RFCC プロセスでは、コーク生成量が少なく、重金属に対する耐性の高い触媒の開発が現在、進められている[24]。

ガス化型プロセスは、重質油を酸素により部分酸化し、水素と一酸化炭素からなる合成ガスを製造する方法である。原料油の制限がないため、ガス、重質油、石炭やそれぞれのアップグレーディングプロセスの残渣物に、幅広く適用できる点で注目されている。

水蒸気分解プロセスとしては Aquaconversion プロセスが提案されているが水溶性のアルカリ金属系触媒を用いているために触媒コストがかかる[25]。そこで、安価な触媒を用い、かつ高い分解率が達成できる水蒸気分解プロセスの開発が求められている。

Table 1-3 重質油のアップグレーディングプロセス

		プロセス例
水素添加型	水素化脱硫	RCD-Isomax
		Gulf-HDS
	水素化分解	Isocracking
		Unicracking
炭素除去型	熱分解	Visbreaking
		Coking
	FCC	RFCC
ガス化型		Texaco
水蒸気分解型		Aquaconversion

1.5.2. 超臨界水を利用した重質油の改質技術

上述の SAGD 法ではビチューメンは、高温高压の水蒸気と共に回収される。この副次的に得られる水蒸気を有効利用した新規改質プロセスが提案されている。Fig. 1-11 にプロセスの概略図を示す[26]。このプロセスでは、SAGD 法により回収したビチューメンを同時に回収される水蒸気と共に加圧し、超臨界水改質装置へ導入、改質油として回収する。

このプロセスは装置構造がシンプルなこと、パイプライン輸送が可能な粘度まで容易に分解が進むこと、過度な分解によるコークや軽質ガスの生成が抑制されること、SAGD 法の水蒸気を有効利用できることなどの多くの利点が見込まれている。従って、超重質油であるビチューメンに対しては、今後このような SAGD 法と亜臨界水または超臨界水改質装置を組み合わせたプロセスが注目されると考えられる。

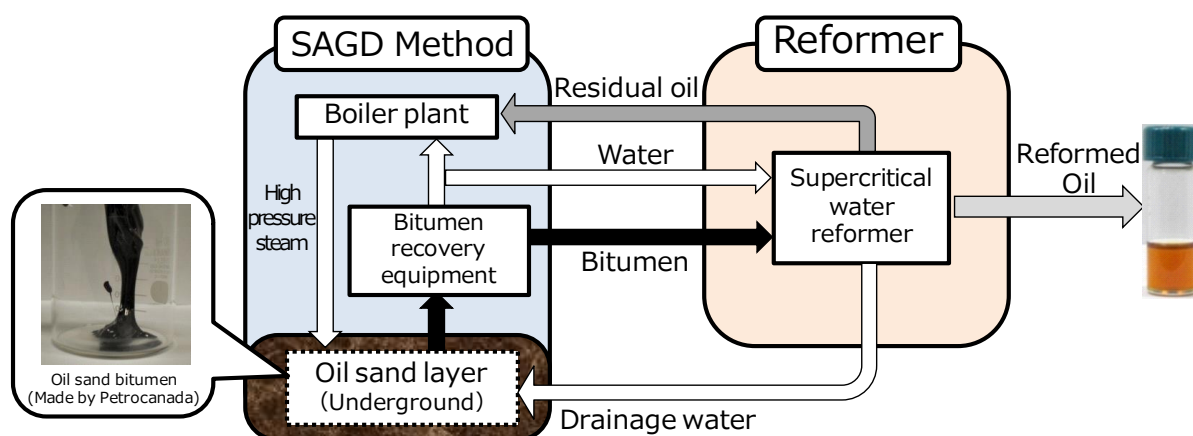


Fig. 1-11 オイルサンドビチューメンの新規回収・改質プロセスの概略図

水の臨界点は 374 °C、22.1 MPa であり、臨界点以上では超臨界水、またその付近で亜臨界水の状態にあることがわかっている (Fig. 1-12)。超臨界水および 22.1 MPa 以下の亜臨界水の状態では液体と気体の両方の性質を併せ持ち、下記のような特徴を持つ。

- ・気体分子と同程度の大きな運動エネルギーを持つ
- ・液体の約 1/10 の密度を持つ
- ・誘電率は約 1～10 で無極性～弱極性の有機溶媒程度 (700 °C、10 MPa の亜臨界水で 1.1)
- ・水のイオン積は 10^{-15} ～ 10^{-29} 程度まで低下する

また、374 °C 以下の亜臨界水は大きな加水分解力を持つ高温高压の液体であり、下記のような性質を持つ。

- ・誘電率は約 15～45 で弱極性～中極性の溶媒程度のため、多くの有機物を溶解できる
- ・水のイオン積は 10^{-12} ～ 10^{-11} 程度であり、室温、大気圧下の 100～1000 倍である

つまり、高温高压の水蒸気は低い誘電率を持つため、超重質油を溶解し均一層を形成できるため、コーク生成抑制の可能性が期待される。また、亜臨界水・超臨界水を反応場とすることで反応速度の向上、反応装置の小型化なども期待できる。

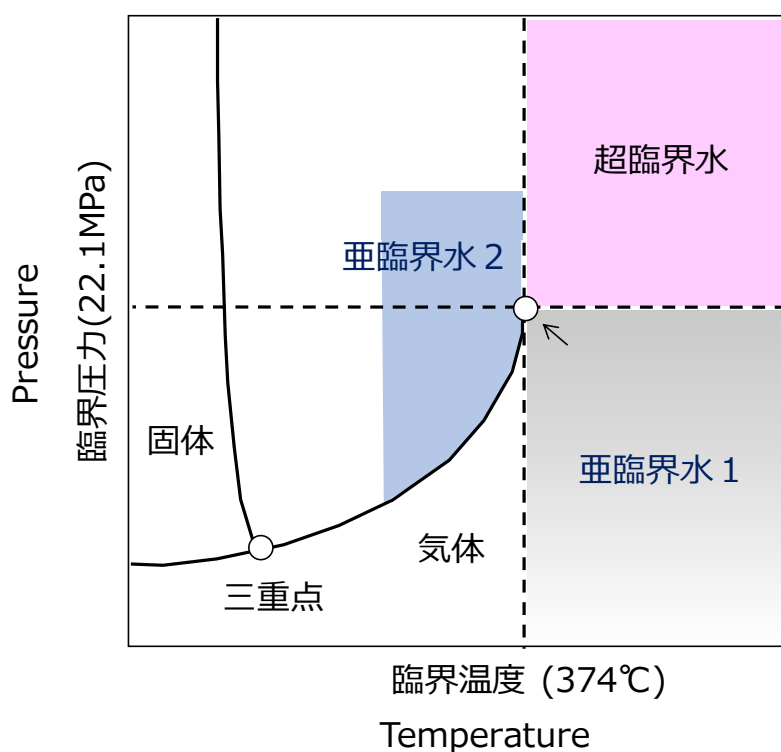


Fig. 1-12 水の臨界圧力と臨界温度 (温度-圧力状態線図)

1.5.3. 最近の開発動向

最近の重質油に関する開発動向を調査した。その結果を以下、3つに分類して示す。

石油精製で複製する重質油である常圧残油や減圧残油に関する研究では、エチレングリコール抽出を介した原油中の塩分除去に関する研究[27]、サウジアラビアの常圧残油の超臨界流体抽出亜分画の水素化処理における硫黄化合物の転換[28]、アスファルテンモデル化合物へのオレフィンの付加反応[29]、超臨界 m-キシレンと n-ドデカン溶媒を用いた石油減圧残油のアップグレーディングについてのパラメータスタディ[30]、ブラジル産減圧残油の熱分解反応の動力学的モデリング[31]、連続一括手法を用いた減圧軽油原料の多様な水素化処理のモデル化[32]、非熱プラズマによって促進された重油のアップグレーディング[33]、大気噴流層反応器でのアスファルテンの熱分解におけるチャー特性評価に関する研究[34]、電子ビーム技術を使用した重質アスファルト質原油の効果的処理[35]、触媒を用いた原油中のナフテン酸の脱炭酸反応[36]、航空機タービン用のケロシン収率を最大化するための原料軽油－重質ケロシン－軽質ケロシン－重質ナフサ－軽質ナフサ－ガスの6群水素化分解モデル[37]、重油の水素化処理のための触媒担体として用いる酸処理カーボンナノファイバー[38]、油性スラッジからの種々の油成分の除去に及ぼす超音波の影響[39]、石油精製所における原油とそのカットの熱重量分析モニタリング[40]、原油水性抽出における誘導結合プラズマ発光分析により定量した対イオン Na, Ca, Mg, Sr, Fe に基づいた原油中の塩化物の評価と定量[41]、水中での石油精製残渣エマルジョンのレオロジーと安定性[42]、ファウリングにより評価した重質油混合物の相溶性とコロイド安定性との関連性[43]、等が報告されている。

オイルサンドや超重質油に関する報告については、近年、気候変動問題では二酸化炭素のライフサイクルアセスメント[44, 45]や採掘のエネルギー効率[46, 47]に関する研究が多く見られる。中でも二酸化炭素処理技術に関しては、Shell の CSS プロジェクトが最も大規模で進んでいる。廃水処理では、FT-ICR-MS によるナフテン酸の分析[48]、オゾン酸化[49]、微生物処理[50]などが検討された。回収法の研究は大部分が SAGD 法適用時の挙動に関する研究で、SAGD 法の挙動のシミュレーション[51]、チャンバーのサイズと温度持続性の相関などがある[52]。ビチュメンそのものの研究はアスファルテン凝集に関するものが主流であった[53-55]。この他、日揮は JOGMEC のプロジェクトとしてビチュメンの超臨界水を利用した改質技術の小規模実証試験を開始した。これは、カナダ・アルバータ州の研究所と共同で5バレル/日の連続装置での連続運転試験を行うもので2016年まで実施される。また、石油産業活性化センターで2011年度から実施されてきたペトロリオミクスは第一ステージの最終年度を迎えた。

オイルシェールの研究は、大部分が実験室規模の物性値や熱分解挙動に関するものであった。対象となる資源は中国のものが最も多く、Fuel 誌や Oil Shale 誌に多く掲載されている。オイル

シェールが商業的に利用されているエストニアの資源については、シェールオイル関連よりは二酸化炭素排出[56]、排ガス処理[57]に関するものが多く見られた。開発が継続中のヨルダンの資源についてはシェールオイル回収関連の研究[58]が報告されている。この他、従来とは異なる傾向として NMR による鉱床のキャラクタリゼーション[59, 60]や乾留挙動の分子モデリング[61]の研究が見られた。しかし、パイロット／ベンチスケールの規模での報告や将来の開発構想の報告は見られなかった。

1.6. 重質油分解触媒の開発

重質油を軽質燃料化する技術動向は上述 1.5.3 の通りだが、通常は 1.5.1 で紹介した水素を高温高压で添加して、H/C 比を高めて分解を行うプロセスが用いられている。これまでも述べたが、水素は非常に高価であり、また、水素生成のために天然ガスやナフサなどの石油由来の原料を使用しているため、サイクルとして矛盾が生じていることが危惧される。そこで、当研究室では重質油の軽質化には水素を使用せず、安価である水を利用した水蒸気分解が最も有望であると考え、その反応の触媒として酸化鉄触媒の開発を行った。

水蒸気雰囲気下で重質油の分解を行う触媒に求められる性能として、①重質油への高い分解性能を示す、②高温水蒸気雰囲気下でも構造を安定に保つ、③炭素残渣の触媒上への析出を抑制する、等の特性を併せ持つことが必要とされる。当研究室では、廃プラスチックが多孔性酸化鉄 (FeOx) 触媒により水蒸気中で有効に分解することを見い出している[62, 63]。また、この FeOx 触媒はパームシェール廃液の分解にも有効であり、水分子解離能を持つジルコニア (ZrO₂) を複合した ZrO₂/FeOx 触媒の活性がさらに高まることを報告した[64, 65]。さらに、パームシェール廃液を無触媒で分解すると炭素残渣が生成するが、FeOx 触媒を用いると炭素残渣の生成量が減少し、ZrO₂/FeOx 触媒を用いるとほとんど残渣が生成しないことがわかった。

重質油はバイオマスに比べて重質炭素成分を多く含むため、さらに触媒活性や構造安定性を向上する必要があった。そこで当研究室では、ZrO₂/FeOx 触媒に対し、アルミナ (Al₂O₃) と、セリア (CeO₂) を添加して得られた酸化鉄系触媒 (CeO₂(2.5)-ZrO₂(7.5)-Al₂O₃(7.0)-FeOx) を開発した[66-68]。

1.6.1. 酸化鉄系触媒 (CeO₂(2.5)-ZrO₂(7.5)-Al₂O₃(7.0)-FeOx)

CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒は酸化鉄が主反応場となっており、自身の格子酸素を消費して部分酸化反応を行い重質油が分解される。過去の研究[62-65, 69, 70]より、反応の進行に伴い結晶構造がヘマタイト構造 (Fe₂O₃) からマグネタイト構造 (Fe₃O₄) へと変化し、活性が低下することがわかっているため、水を分解し活性酸素種・活性水素種を生成する ZrO₂、および活性酸素種・活性水素種を吸蔵、放出する CeO₂ を複合させている。この活性酸素種によって、失われた格子酸素が補充され、触媒は活性を維持できると考えている。また、表面積と物理的な安定性を向上させるアルミナ (Al₂O₃) を複合させ、さらに触媒の結晶サイズを微細化し、反応場を増大させるこ

とに成功している。酸化鉄系触媒の反応機構の概略図を Fig. 1-13 に示す。この酸化鉄系触媒はこれまでに、グリセリンやカカオポッド殻、リグニン、木酢液、エタノール発酵液から様々な有用化学物質への変換反応に用いる報告がなされている[71-79]。

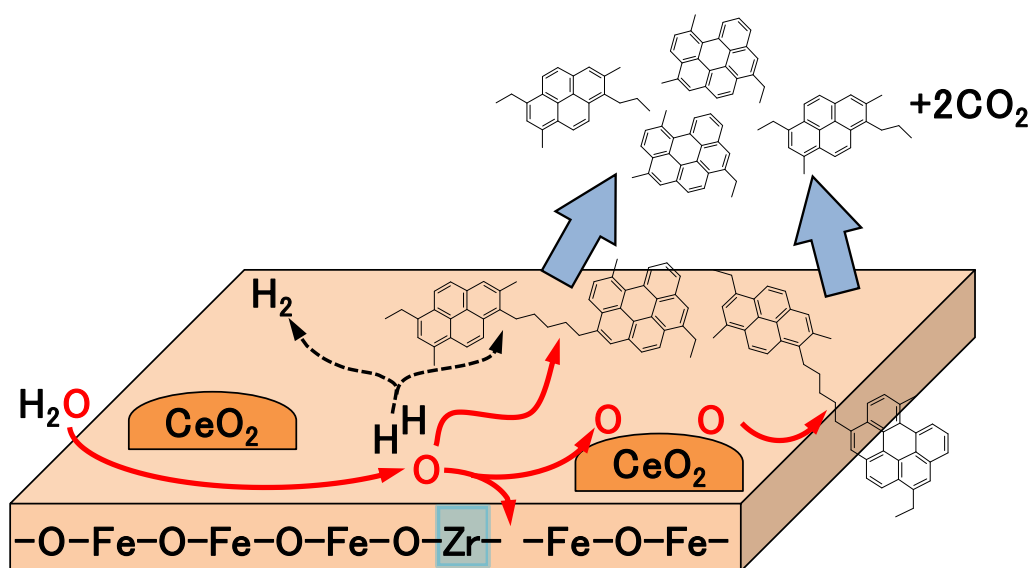


Fig. 1-13 酸化鉄系触媒 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$) の反応経路の概略図

1.6.2. 酸化チタン (TiO₂) の特徴

チタン (Ti) は地球の地殻に存在する元素の中でも存在比率が 9 番目に大きく、資源的に大変豊富なため、Fig. 1-14 に示すように他の希少な金属元素に比べ比較的安価であることが知られている[80]

Ti の酸化物である酸化チタン (TiO₂) は、高い屈折率と隠蔽性、酸化還元性、親水性などの性質を有している[81]。また、TiO₂ は水や有機溶媒に不溶であり、固体酸性を示す。TiO₂ には anatase 型、rutile 型、brookite 型の 3 種類の酸化チタン結晶形が存在するが、anatase 型や brookite 型はそれぞれ 900℃、650℃以上で rutile 型へと転移することが知られている。このうち、実際に工業用として利用されているのは光触媒の材料となる anatase 型や白色顔料として塗料などに用いられる rutile 型である[80]。TiO₂ の用途の 89% を塗料などの顔料が占めているが、アンモニアを還元剤とする窒素酸化物の選択的脱硝触媒である V₂O₅ 触媒(V₂O₅/TiO₂)や低温酸化活性を示す金微粒子触媒(Au/TiO₂) のように、触媒担体としても TiO₂ は利用されており、重質油の分解反応への応用も十分に期待できる金属元素である。

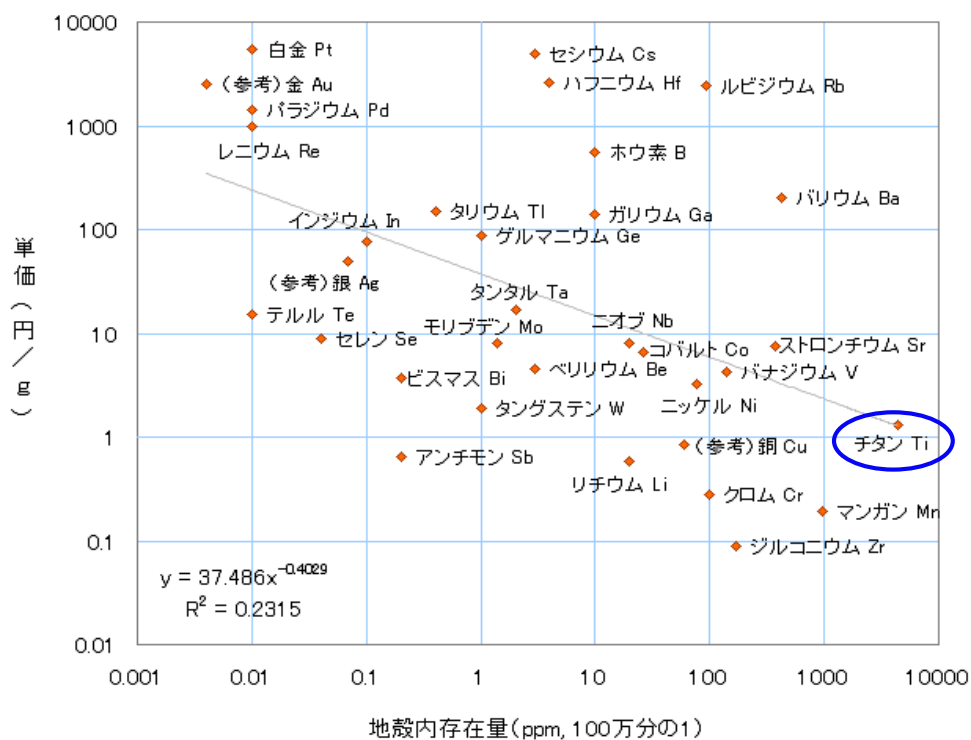


Fig. 1-14 各金属の地殻内存在量と 1g あたりの単価の関係
出典：小谷太郎著「宇宙で一番美しい周期表入門」

1.7. 本研究の目的

本論文では、未利用炭素資源である重質油を有効利用するため、水素を使用せず水蒸気雰囲気下で適応可能な新規触媒を開発し、重質油を軽質化燃料への改質を行い、また、その分解軽質化の反応機構の解明を目的とした。本章（第1章）の序論に始まり、2部、6章より構成されている。

第1部（第2、3章）では、オイルサンドビッチュメンや常圧残油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述べた。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（ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒）による重質油の連続分解軽質化を実施し、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。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い、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。

第2部（第4、5、6章）では、重質油の分解反応経路の解明を目的とし、複合酸化物触媒による重質油分解の反応経路や反応速度解析について述べた。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、重質油の軽質化に対する H_2O の添加効果について検討を行った。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各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。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、重質油の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検証し、反応エネルギーの変化を考察した。

1.8. 参考文献

- [1] The Japan Institute of Energy, Annual Energy Reviews-2015, Journal of the Japan Institute of Energy, 95 (2016) 663-839.
- [2] International Monetary Fund, World Economic Outlook Database 2016, (2016).
- [3] U.S. Energy Information Administrarions, Annual Energy Outlook 2016, (2016).
- [4] Eurostat, Energy balance sheets 2014 data 2016 edition, (2016).
- [5] National Bureau of Statistics of China, China Statistical Yearbook, (2016).
- [6] 経済産業省, エネルギー白書, (2016).
- [7] U.S. Energy Information Administrarions, Technically Recoverable Shale Oil and Shale Gas Resources, (2013).
- [8] JX Nippon Oil and Energy Corporation, 石油便覧, (2016).
- [9] 内山洋司, 国吉浩, 「エネルギー学」への招待：持続可能な発展に向けて, コロナ社, (2014).
- [10] 内山洋司, 私たちのエネルギー：現在と未来, 培風館, (1996).
- [11] bp.com/statisticalreview, BP Statistical Review of World Energy 2016, (2016).
- [12] bp.com/statisticalreview, BP Proved reserve history 2008, (2008).
- [13] K. Pal, L.d.P. Nogueira Branco, A. Heintz, P. Choi, Q. Liu, P.R. Seidl, M.R. Gray, Performance of Solvent Mixtures for Non-aqueous Extraction of Alberta Oil Sands, Energy & Fuels, 29 (2015) 2261-2267.
- [14] 吉田高年, 石油と石炭の化学, 共立出版, (1984).
- [15] K. Motegi, Advance in Heavy Oil Desulfurization Technology subtitle_in_Japanese, Journal of the Fuel Society of Japan, 57 (1998) 803-816.
- [16] M.R. Gray, R.R. Tykwinski, J.M. Stryker, X. Tan, Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes, Energy & Fuels, 25 (2011) 3125-3134.
- [17] M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta, Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil, Catalysis Today, 43 (1998) 347-351.
- [18] J.T. Miller, R.B. Fisher, P. Thiyagarajan, R.E. Winans, J.E. Hunt, Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene, Energy & Fuels, 12 (1998) 1290-1298.
- [19] M. Funaki, 原油価格下落下でのカナダのオイルサンド・LNG プロジェクトの現況, (2016).
- [20] T. Hikita, I. Takahashi, Y. Tsuru, Hydropyrolysis of heavy oils, Fuel, 68 (1989) 1140-1145.
- [21] A.M. Radwan, Z.-G. Zhang, P. Chambrion, K. Takashi, A. Tomita, Hydrocracking of Orinoco tar over metal-free USY zeolite, Fuel Processing Technology, 55 (1998) 277-284.
- [22] S. Zhao, L.S. Kotlyar, B.D. Sparks, J.R. Woods, J. Gao, K.H. Chung, Solids contents, properties and molecular structures of asphaltenes from different oilsands, Fuel, 80 (2001) 1907-1914.
- [23] J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Marroquín, G. Centeno, L.C. Castañeda, F. Alonso, J.A. Muñoz, M.T. Gómez, P. Rayo, Hydroprocessing of Maya heavy crude oil in two reaction stages, Applied Catalysis A: General, 233 (2002) 159-170.
- [24] R. Imai, T. Takatsuka, K. Maeda, A. Fukazawa, N. Takahashi, H. Fukunaga,

Multidimensional Reaction Control with Beta Type Zeolites in Heavy Oil Catalytic Cracking, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 56 (2013) 317-325.

[25] E. Houde, N.P.R. Association, *The Aquaconversion Process a New Approach to Residue Processing*, National Petroleum Refiners Association, (1998).

[26] H. Kondoh, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Upgrading of heavy oil over FeOx-based catalysts in sub-/supercritical water, *J Jpn Inst Energy*, 94 (2015) 67-73.

[27] Z. Lu, J. Jiang, M. Ren, J. Xu, J. Da, F. Cao, The Study on Removing the Salts in Crude Oil via Ethylene Glycol Extraction, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 355-360.

[28] M. Liu, M. Wang, L. Zhang, Z. Xu, Y. Chen, X. Guo, S. Zhao, Transformation of Sulfur Compounds in the Hydrotreatment of Supercritical Fluid Extraction Subfractions of Saudi Arabia Atmospheric Residua, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 702-710.

[29] S.D. Cardozo, M. Schulze, R.R. Tykwinski, M.R. Gray, Addition Reactions of Olefins to Asphaltene Model Compounds, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 1494-1502.

[30] D.-W. Kim, F. Ma, A. Koriakin, S.-Y. Jeong, C.-H. Lee, Parametric Study for Upgrading Petroleum Vacuum Residue Using Supercritical m-Xylene and n-Dodecane Solvents, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2319-2328.

[31] B.M. Souza, L. Travalloni, M.A.P. da Silva, Kinetic Modeling of the Thermal Cracking of a Brazilian Vacuum Residue, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 3024-3031.

[32] P.J. Becker, B. Celse, D. Guillaume, H. Dulot, V. Costa, Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach, *Fuel*, 139 (2015) 133-143.

[33] H. Hao, B.S. Wu, J. Yang, Q. Guo, Y. Yang, Y.W. Li, Non-thermal plasma enhanced heavy oil upgrading, *Fuel*, 149 (2015) 162-173.

[34] N. Mahapatra, V. Kurian, B. Wang, F. Martens, R. Gupta, Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization, *Fuel*, 152 (2015) 29-37.

[35] M. Alfi, M.A. Barrufet, R.G. Moreira, P.F. Da Silva, O.C. Mullins, An efficient treatment of ultra-heavy asphaltic crude oil using electron beam technology, *Fuel*, 154 (2015) 152-160.

[36] H.P. Dias, G.R. Gonçalves, J.C.C. Freitas, A.O. Gomes, E.V.R. de Castro, B.G. Vaz, G.M.F.V. Aquije, W. Romão, Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils, *Fuel*, 158 (2015) 113-121.

[37] A. Elkilani, M. Fahim, Six-Lump Hydrocracking Model for Maximizing Aviation Turbine Kerosene, *Petroleum Science and Technology*, 33 (2015) 237-244.

[38] H. Purón, J.L. Pinilla, I. Suelves, M. Millan, Acid treated carbon nanofibers as catalytic support for heavy oil hydroprocessing, *Catalysis Today*, 249 (2015) 79-85.

[39] Y. Gao, R. Ding, S. Wu, Y. Wu, Y. Zhang, M. Yang, Influence of ultrasonic waves on the removal of different oil components from oily sludge, *Environmental Technology*, 36 (2015) 1771-1775.

[40] A. García Barneto, J.A. Carmona, A. Barrón, Thermogravimetric Monitoring of Crude Oil and Its Cuts in an Oil Refinery, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2250-2260.

- [41] M. de Oliveira Souza, M.A. Ribeiro, M.T.W.D. Carneiro, G.P.B. Athayde, E.V.R. de Castro, F.L.F. da Silva, W.O. Matos, R. de Queiroz Ferreira, Evaluation and determination of chloride in crude oil based on the counterions Na, Ca, Mg, Sr and Fe, quantified via ICP-OES in the crude oil aqueous extract, *Fuel*, 154 (2015) 181-187.
- [42] A.M. Arriola-Medellín, V.M. Salinas-Bravo, Rheology and Stability of Emulsions of Oil Refining Residuals in Water, *Petroleum Science and Technology*, 33 (2015) 460-466.
- [43] Z. Wang, H. Liu, X. Sun, S. Ji, A. Guo, K. Chen, Compatibility of Heavy Blends Evaluated by Fouling and Its Relationship With Colloidal Stability, *Petroleum Science and Technology*, 33 (2015) 686-693.
- [44] B. Nimana, C. Canter, A. Kumar, Life cycle assessment of greenhouse gas emissions from Canada's oil sands-derived transportation fuels, *Energy*, 88 (2015) 544-554.
- [45] H. Cai, A.R. Brandt, S. Yeh, J.G. Englander, J. Han, A. Elgowainy, M.Q. Wang, Well-to-Wheels Greenhouse Gas Emissions of Canadian Oil Sands Products: Implications for U.S. Petroleum Fuels, *Environmental Science & Technology*, 49 (2015) 8219-8227.
- [46] J.G. Englander, A.R. Brandt, A. Elgowainy, H. Cai, J. Han, S. Yeh, M.Q. Wang, Oil Sands Energy Intensity Assessment Using Facility-Level Data, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 5204-5212.
- [47] C.E. Carreon, M. Mahmoudkhani, A. Alva-Argaez, J. Bergerson, Evaluation of energy efficiency options in steam assisted gravity drainage oil sands surface facilities via process integration, *Applied Thermal Engineering*, 87 (2015) 788-802.
- [48] J.V. Headley, P. Kumar, A. Dalai, K.M. Peru, J. Bailey, D.W. McMartin, S.M. Rowland, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Characterization of Treated Athabasca Oil Sands Processed Waters, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2768-2773.
- [49] C. Huang, Y. Shi, M. Gamal El-Din, Y. Liu, Treatment of oil sands process-affected water (OSPW) using ozonation combined with integrated fixed-film activated sludge (IFAS), *Water Research*, 85 (2015) 167-176.
- [50] H. Mahdavi, V. Prasad, Y. Liu, A.C. Ulrich, In situ biodegradation of naphthenic acids in oil sands tailings pond water using indigenous algae-bacteria consortium, *Bioresource Technology*, 187 (2015) 97-105.
- [51] K. Sivaramkrishnan, B. Huang, A.K. Jana, Predicting wellbore dynamics in a steam-assisted gravity drainage system: Numeric and semi-analytic model, and validation, *Applied Thermal Engineering*, 91 (2015) 679-686.
- [52] L. Zhu, F. Zeng, Y. Huang, A correlation of steam chamber size and temperature falloff in the early-period of the SAGD Process, *Fuel*, 148 (2015) 168-177.
- [53] R. Dutta Majumdar, M. Gerken, P. Hazendonk, Solid-State ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Athabasca Oil Sands Asphaltenes: Evidence for Interlocking π -Stacked Nanoaggregates with Intercalated Alkyl Side Chains, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2790-2800.
- [54] M. Morimoto, H. Imamura, S. Shibuta, T. Morita, K. Nishikawa, H. Yamamoto, R. Tanaka, T.

Takanohashi, Asphaltene Aggregation Behavior in Bromobenzene Determined By Small-angle X-ray Scattering, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 5737-5743.

[55] J. Fatema, S. Bhattacharjee, D. Pernitsky, A. Maiti, Study of the Aggregation Behavior of Silica and Dissolved Organic Matter in Oil Sands Produced Water Using Taguchi Experimental Design, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 7465-7473.

[56] A. Konist, A. Valtsev, L. Loo, T. Pihu, M. Liira, K. Kirsimäe, Influence of oxy-fuel combustion of Ca-rich oil shale fuel on carbonate stability and ash composition, *Fuel*, 139 (2015) 671-677.

[57] M. Schmidt, I. Jōgi, M. Hoľub, R. Brandenburg, Non-thermal plasma based decomposition of volatile organic compounds in industrial exhaust gases, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12 (2015) 3745-3754.

[58] M.W. Amer, Y. Fei, M. Marshall, W.R. Jackson, M. Gorbaty, A.L. Chaffee, Recovery of shale oil condensate from different oil shales using a flow-through apparatus, *Fuel Processing Technology*, 133 (2015) 167-172.

[59] J.E. Birdwell, K.E. Washburn, Multivariate Analysis Relating Oil Shale Geochemical Properties to NMR Relaxometry, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2234-2243.

[60] A. Clough, J.L. Sigle, D. Jacobi, J. Sheremata, J.L. White, Characterization of Kerogen and Source Rock Maturation Using Solid-State NMR Spectroscopy, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 6370-6382.

[61] X. Liu, J.-H. Zhan, D. Lai, X. Liu, Z. Zhang, G. Xu, Initial Pyrolysis Mechanism of Oil Shale Kerogen with Reactive Molecular Dynamics Simulation, *Energy & Fuels*, 29 (2015) 2987-2997.

[62] T. Masuda, Y. Miwa, K. Hashimoto, Y. Ikeda, Recovery of oil from waste poly(ethylene terephthalate) without producing any sublimate materials, *Polymer Degradation and Stability*, 61 (1998) 217-224.

[63] T. Masuda, Y. Miwa, A. Tamagawa, S.R. Mukai, K. Hashimoto, Y. Ikeda, Degradation of waste poly(ethylene terephthalate) in a steam atmosphere to recover terephthalic acid and to minimize carbonaceous residue, *Polymer Degradation and Stability*, 58 (1997) 315-320.

[64] E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji, T. Masuda, Recovery of Useful Hydrocarbons from Petroleum Residual Oil by Catalytic Cracking with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1770-1774.

[65] T. Masuda, Y. Kondo, M. Miwa, T. Shimotori, S.R. Mukai, K. Hashimoto, M. Takano, S. Kawasaki, S. Yoshida, Recovery of useful hydrocarbons from oil palm waste using ZrO₂ supporting FeOOH catalyst, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 897-904.

[66] E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Production of Lighter Fuels by Cracking Petroleum Residual Oils with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalysts, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1-6.

[67] 篠岡実樹, 酸化鉄系触媒を用いた超重質油の軽質化における超臨界水のコーク析出抑制効果, 北海道大学大学院修士論文, (2010).

[68] 信田一成, 酸化鉄系触媒による過熱水蒸気下での超重質油の軽質燃料化, 北海道大学大学院修

士論文, (2009).

- [69] S. Funai, E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 60-65.
- [70] S. Funai, T. Tago, T. Masuda, Decomposition of Heavy Oils Using Iron Oxide Catalyst with Steam and its Reaction Mechanism, *J Jpn Inst Energy*, 89 (2010) 231-236.
- [71] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, A. Nakamura, T. Masuda, Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 267-273.
- [72] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, H. Shitara, Y. Nakasaka, T. Masuda, Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia-Iron Oxide Catalyst, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52 (2013) 15509-15515.
- [73] D. Mansur, M. Shimokawa, K. Oba, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Conversion of ethanol fermentation stillage into aliphatic ketones by two-step process of hydrothermal treatment and catalytic reaction, *Fuel Processing Technology*, 108 (2013) 139-145.
- [74] D. Mansur, T. Tago, T. Masuda, H. Abimanyu, Conversion of cacao pod husks by pyrolysis and catalytic reaction to produce useful chemicals, *Biomass and Bioenergy*, 66 (2014) 275-285.
- [75] D. Mansur, T. Yoshikawa, K. Norinaga, J.-i. Hayashi, T. Tago, T. Masuda, Production of ketones from pyrolygneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst, *Fuel*, 103 (2013) 130-134.
- [76] T. Tago, Conversion of Glycerol into Useful Chemicals over Iron Oxide-based Catalyst, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 57 (2014) 197-207.
- [77] T. Yoshikawa, D. Na-Ranong, T. Tago, T. Masuda, Oxidative Cracking of Aromatic Compounds Related to Lignin Constituents with Steam Using $ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x$ Catalyst, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 53 (2010) 178-183.
- [78] T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental*, 146 (2014) 289-297.
- [79] T. Yoshikawa, T. Yagi, S. Shinohara, T. Fukunaga, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking, *Fuel Processing Technology*, 108 (2013) 69-75.
- [80] 小谷太郎, 宇宙で一番美しい周期表入門 : 誰も知らない元素のミステリー, 青春出版社, (2007).
- [81] 小野嘉夫, 御園生誠, 諸岡良彦, 触媒の事典, 朝倉書店, (2000).

第 1 部

金属酸化物触媒による重質油の分解反応実験

第2章

酸化鉄系触媒による重質油の連続分解軽質化

2.1. 緒言

酸化鉄系触媒 ($\text{CeO}_2(2.5)\text{-ZrO}_2(7.5)\text{-Al}_2\text{O}_3(7.0)\text{-FeOx}$) は常圧条件下において重質油の分解反応に対し、高い活性を示している[1-3]。この触媒を SAGD 法から産出される高温、高圧流体に対して油井オンサイトでの分解反応に適用できれば、有用なプロセスが構築できると考えられる。そこで、高圧回分式反応器を用い、酸化鉄系触媒による水蒸気雰囲気下における SAGD 法由来ビチューメンの分解反応を目的とした。

本章では、様々な反応条件の設定が可能な回分式反応器を用い、種々の反応条件が固体成分や生成液の収率、および触媒安定性に与える影響について検討した。また、高圧流通式反応器を用い、種々の反応パラメーターが重質油分解活性に及ぼす影響を明らかにするとともに、重質油分解反応における速度解析を行い、亜臨界水反応場の有用性を明らかにした。

2.2. 実験方法

2.2.1. 触媒

2.2.1.1. 酸化鉄系触媒の調製方法

分解実験に使用する触媒 ($\text{CeO}_2(2.5)\text{-ZrO}_2(7.5)\text{-Al}_2\text{O}_3(7.0)\text{-FeOx}$) を以下のようにして調製した。

(1) 下記の各種金属硝酸塩の水溶液を調製した。

- ・ 5%硝酸鉄水溶液： $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Iron(III) Nitrate Enneahydrate)をイオン交換水に溶解
- ・ 5%硝酸アルミニウム水溶液： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Aluminium Nitrate Enneahydrate)をイオン交換水に溶解
- ・ 0.1 M 硝酸ジルコニウム水溶液： $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Zirconyl Nitrate Dihydrate)をイオン交換水に溶解
- ・ 0.1 M 硝酸セリウム水溶液： $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Cerium(III) Nitrate Hexahydrate)をイオン交換水に溶解

- (2) 上記の金属硝酸塩を含む水溶液を混合し 60 min 攪拌した。
 - (3) その混合水溶液に約 10%アンモニア水溶液(Wako、28% Ammonia Solution をイオン交換水で希釈)をマイクロポンプにより pH = 7 になるまで滴下し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ を共沈させた。
 - (4) アンモニア水溶液の供給を停止した後、60 min 攪拌し、沈澱物と液成分を減圧濾過法により濾別した。
 - (5) 110 °C の乾燥機内に約 24 h 静置し、完全に水を蒸発させた。
 - (6) 得られた固形物を乳鉢で粉碎しマッフル炉で 773 K、2 h 空気焼成を行った。
 - (7) 錠剤成形器で成形(2 ton、15 min)した後、篩にかけて粒径を約 300~850 μm に揃えた。分解実験では篩い分けした触媒を使用した。
- ※ 以後、酸化鉄系触媒は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ と表記し、図中などでは Ce-Zr-Al-FeOx、CeZrAlFeOx と略記する。

2.2.1.2. 触媒分析方法

調製後や反応前後の触媒の構造解析は XRD を用いて行った。装置は JEOL JDX-8020 XRD を使用した。

2.2.2. 分解反応実験

2.2.2.1. 高圧回分式反応器を用いた重質油分解実験

供給原料として PetroCanada 社製オイルサンドビッチュメンを有機溶媒で希釈した溶液を用いた。なお、各種有機溶剤（主にベンゼンを用いた）は FeOx 複合触媒反応系における活性が無視小であることがわかっている。Fig. 2-1 に分解実験に用いた回分式反応装置の概略図を示す。反応器内は窒素で置換し、重質油の接触分解実験を行った。なお、昇温・反応・冷却過程において反応器を適宜振幅させることで、反応器内温度を均一化している。今回行なった各検討項目に対する反応条件を以下に示す。

➤ 反応圧力の影響

反応温度：693 K (420 °C)	Bitumen 濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)
反応時間：60 min	昇温時間：40 min
反応圧力：2.9~28.3 MPa	W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4
H ₂ O/Bitumen = 20	

➤ 反応時間の影響[10 wt% Bitumen、28 MPa]

反応温度：693 K (420 °C)	Bitumen 濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)
反応時間：0~60 min	昇温時間：40 min
反応圧力：約 28 MPa	W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4
H ₂ O/Bitumen = 20	

➤ 水使用量[H₂O/Bitumen]の影響

反応温度：693 K (420 °C)

反応時間：60 min

反応圧力：19～22 MPa

H₂O/Bitumen = 2～20

Bitumen 濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)

昇温時間：40 min

W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4

➤ 触媒量[W/Bitumen]の影響

反応温度：693 K (420 °C)

反応時間：60 min

反応圧力：19～22 MPa

H₂O/Bitumen = 10

Bitumen 濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)

昇温時間：40 min

W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 1～4

➤ Bitumen 濃度の影響

反応温度：693 K (420 °C)

反応時間：60 min

反応圧力：19～22 MPa

H₂O/Bitumen = 10、20

Bitumen 濃度:10~100wt%(ベンゼン希釈)

昇温時間：40 min

W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4

➤ 希釈剤の影響

反応温度：693 K (420 °C)

希釈剤：ベンゼン、トルエン、1-メチルナフタレン (1-MN)、ジフェニルメタン (DFM)

反応時間：60 min

反応圧力：19～22 MPa

H₂O/Bitumen = 10

Bitumen 濃度：10 wt%

昇温時間：40 min

W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4

➤ 過酷条件における反応時間の影響

反応温度：693 K (420 °C)

反応時間：15～60 min

反応圧力：19～22 MPa

H₂O/Bitumen = 10

Bitumen 濃度：50 wt% (ベンゼン希釈)

昇温時間：40 min

W/Bitumen (触媒量/ビッチュメン量) = 4

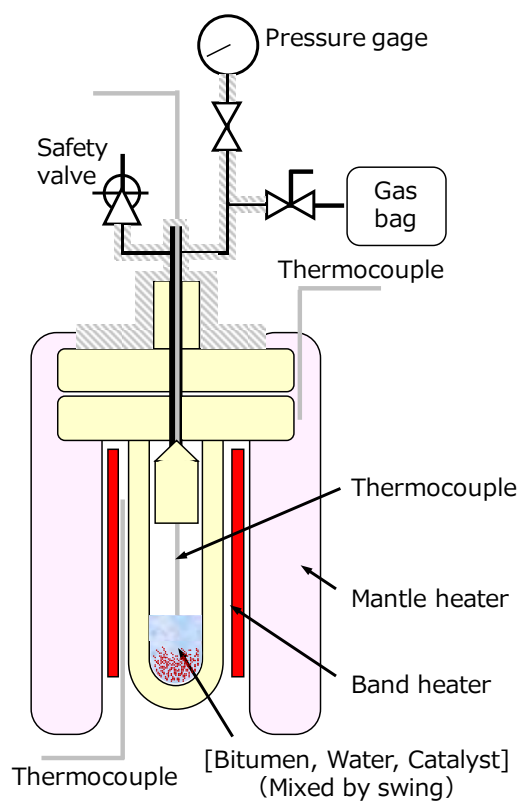


Fig. 2-1 高圧回分式反応器の概略図

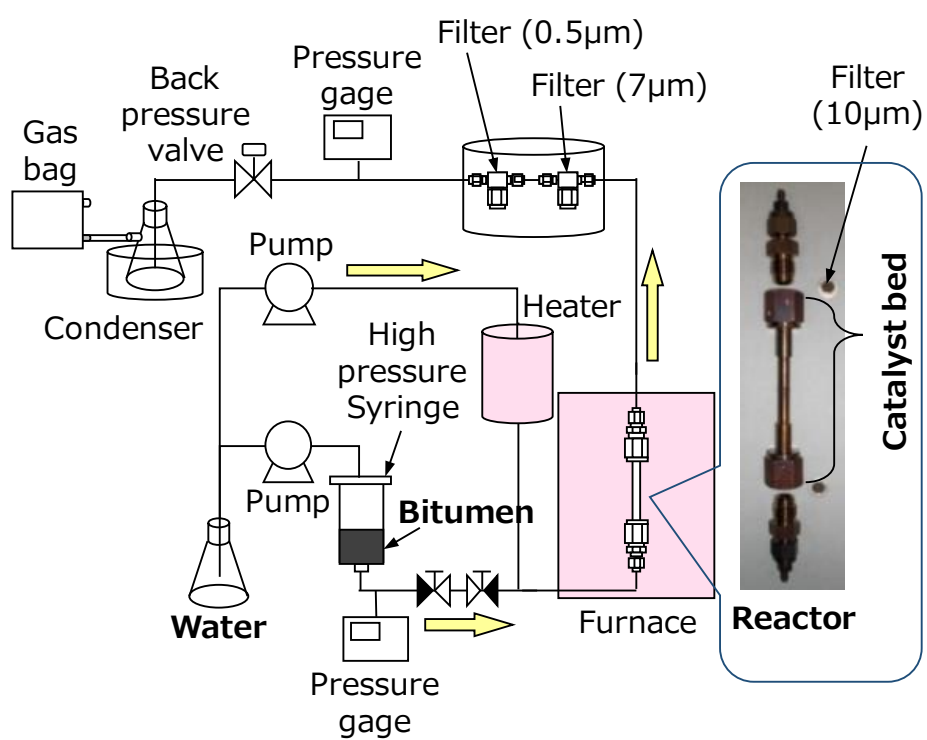


Fig. 2-2 高圧流通式反応器の概略図

2.2.2.2. 高圧流通式反応器を用いた重質油分解実験

供給原料として PetroCanada 社製オイルサンドビチュメンをベンゼンで 10 wt%に希釈した溶液を用いた。ビチュメンの亜臨界水流通条件下における分解反応実験は Up flow 型高圧流通式反応器を用いて行った。Fig. 2-2 に反応装置の概略図を示す。主な操作手順を以下に示す。

- (1) 触媒、接続部分（反応器、フィルター部、ステンレス管）の重量を測定する。
- (2) 反応装置に反応器、フィルター部、ステンレス管を取り付ける。
- (3) 高圧ポンプで装置内に蒸留水を供給し、装置内を蒸留水で満たす。
- (4) 背圧弁を閉め、装置内圧力を所定の圧力まで上げる。
- (5) 圧力が上がってきたら装置の漏れチェックを行う。
- (6) 反応時の流量に設定して所定の圧力で安定することを確認する。
- (7) 生成液回収用の三角フラスコ内を N_2 で置換し、装置に取り付ける。
- (8) 蒸留水のポンプを止めて、反応器の温度(オープン温度)を所定の温度まで 1 h で昇温する。
- (9) シリンダーに高圧ポンプで蒸留水を送り、装置内と同じ圧力まで昇圧する。
- (10) 温度が安定したらバルブを開け、高圧ポンプでビチュメンを供給し反応開始する。
- (11) 2 h 後、ビチュメンの供給を止め、30 min 後、蒸留水供給とオープンを止め装置を冷却する。
- (12) 装置が冷めたら反応装置入口から装置内に N_2 をパージし、ガスを回収する。
- (13) 反応器、フィルター部、ステンレス管、バルブなどを取り外し、真空乾燥機の中で一晩乾燥させる。乾燥後それぞれの重量を測定する。

本項の検討項目は以下の通り。

➤ 反応圧力の影響

反応温度 : 693 K (420 °C)	ビチュメン濃度 : 10 wt% (ベンゼン希釈)
反応圧力 : 0.1~26.9 MPa	反応時間 : 2 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h	$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

➤ 反応温度の影響

反応温度 : 623~693 K (350~420 °C)	ビチュメン濃度 : 10 wt% (ベンゼン希釈)
反応圧力 : 19 MPa	反応時間 : 2 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h	$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

➤ 触媒量/ビチュメン流量 [W/F_{Bitumen}] の影響

反応温度 : 693 K (420 °C)	ビチュメン濃度 : 10 wt% (ベンゼン希釈)
反応圧力 : 19 MPa	反応時間 : 2 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 1~4 h	$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

➤ 反応器内の滞留時間の影響

反応温度：693 K (420 °C)	ビチュメン濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)
反応圧力：19 MPa、26.9 MPa	反応時間：2 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h	$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$
滞留時間：1、3 min	

➤ 長時間実験による触媒耐久性の検討

反応温度：693 K (420 °C)	ビチュメン濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)
反応圧力：19 MPa	反応時間：2～6 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h	$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

➤ 希釈剤の影響

反応温度：693 K (420 °C)	ビチュメン濃度：10 wt%
反応圧力：19 MPa	反応時間：2 h
W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h	$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 10$
希釈剤：ベンゼン、1-メチルナフタレン	

2.2.3. 生成物分析法

回分式反応器を用いた分解実験における生成物回収法、および生成物分析法を以下に示す。

2.2.3.1. 生成ガス分析方法

生成ガスはガスクロマトグラフィ (GC [Shimadzu GC-12A、FID カラム：PORAPAK-Q、TCD カラム：活性炭]) で分析した。生成物中のベンゼンは無視小として定量計算を行った。ガス成分分析では TCD 検出器よりも FID 検出器の方の精度が高いことから、TCD で検出されたガス成分の分析結果は CH₄ を基準に補正した。

2.2.3.2. 生成液分析方法

2.2.3.2.1. 分子量分布

回収した液成分の分子量分布測定は液体クロマトグラフィ (HPLC [Shimadzu LC10A、PL-gel MIXED-D、排除限界サイズ：200～400000 g/mol]) で行った。HPLC の分析結果から、分子量を 14 (-CH₂-) で除した値を炭素数とした。このようにして求めた炭素数から、生成液成分を以下の 3 つに分類している。なお、カラムの排除限界サイズの関係より、分子量 200 以上の値を用いた。

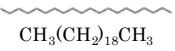
Gas Oil 成分	(沸点 250～350 °C、炭素数 14～20、分子量 200～280)
VGO (vacuum gas oil) 成分	(沸点 350～525 °C、炭素数 21～40、分子量 281～567)
VR (vacuum residual oil) 成分	(沸点 525 °C～、炭素数 41～、分子量 567～)

2.2.3.2.2. 熱重量分布

高圧流通式反応条件の生成液成分の熱重量分析は、TGA（Shimazu TGA-50）で行った。N₂ 気流中（50 cc/min）で 30 °C まで昇温し 120 分保持することにより、生成液中に存在する希釈溶媒のベンゼンを除去した。その後、5 °C/min で 500 °C まで昇温し、500 °C で 15 分保持した。なお、TG 分析における測定温度を実沸点に換算するため、Table 2-1 に示す標準物質を用い、測定温度と実沸点の検量線を作成した。これを Fig. 2-3 に示す。熱重量分析における各成分の区分は以下の通りである。

Gasoline + Kerosene 成分	～250 °C
Gas Oil 成分	250～350 °C
VGO 成分	350～525 °C
VR 成分	525 °C～

Table 2-1 熱重量分析(TG)測定温度と実沸点の相関に用いた標準物質とその TG 測定沸点

化合物名	構造式	沸点 [°C]	TG測定沸点[°C]
1-ドデシルナフタレン		415	270.2
エイコサン	 CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	342.7	225.8
オクタヒドロフェナントレン		295	206.3
ジフェニルメタン		264	159.0
1-メチルナフタレン		245	129.6
トリエチルベンゼン		215	110.7
デカリン		189※	107.5
メシチレン		165	30°C 保持で蒸発

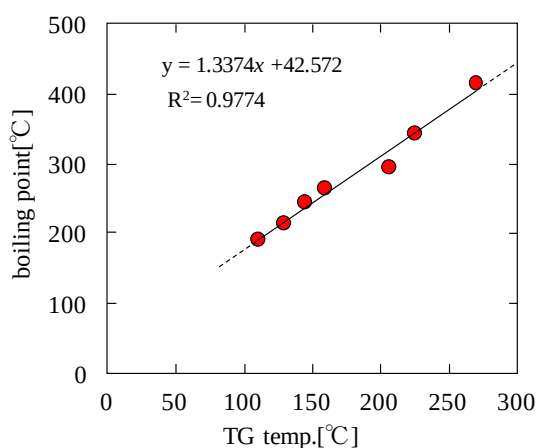


Fig. 2-3 熱重量分析(TG)測定温度と実沸点の相関

2.2.3.2.3. ヨウ素価測定法

原料のビチュメンおよび反応後の生成液に含まれる炭素－炭素二重結合量の測定は、JIS 規格（規格番号 JISK0070 化学製品の酸価、けん化価、エステル価、よう素価、水酸基価及び不けん化物の試験方法）に従い、同規格の 1/2 量で実施した。以下にヨウ素価の測定手順を示す。

(1) 各溶液を調製した。

- ・ ウィイス溶液（一塩化ヨウ素溶液）

三塩化ヨウ素 0.79 g + ヨウ素 0.89 g ⇒ 酢酸で 100 ml に希釈する。

- ・ ヨウ化カリウム溶液

- ・ チオ硫酸ナトリウム溶液：0.1 mol/L

- ・ でんぷん溶液：でんぷん 0.5 g を沸騰水 50 ml に溶解させる(数分煮沸して透明にする。)

(2) 測定試料を共栓付き三角フラスコに量り取り、 CCl_4 を約 5 ml 加え、試料を溶解させる。

(3) ウィイス溶液（一塩化ヨウ素溶液）12.5 ml を加えて振り混ぜる。

(4) 栓をして 30～60 min 暗所に静置する。

(5) ヨウ化カリウム溶液約 10 ml、蒸留水約 50 ml を加える。

(6) 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液が薄い黄色になったとき、でんぷん溶液を数滴(少なすぎると色が見にくい)加えて溶液の青色が消えるまで滴定する。

ヨウ素価の計算

$$\text{ヨウ素価 } A = \frac{(B - C) \times f \times 126.9}{S} \times 100$$

A : ヨウ素価

B : 空試験に用いたチオ硫酸ナトリウム溶液の量[ml]

C : 試料試験に用いたチオ硫酸ナトリウム溶液の量[ml]

f : チオ硫酸ナトリウム溶液のファクター

S : 試料の質量[g]

126.9 : ヨウ素の原子量

2.2.3.3. 反応器内残存物分析法

液成分回収後、反応器壁・触媒表面に付着した重質油を抽出するため、反応器内に CH_2Cl_2 を 40 g 加え、60 分間超音波処理を行なった後、一晚静置した。抽出後、 CH_2Cl_2 抽出液と反応器内の触媒を濾紙 5 種 B (東洋濾紙会社 ADVANTEC 5B) にて濾過した。回収された CH_2Cl_2 抽出液は HPLC (Shimadzu LC10A、PL-gel 5 μ Mixed-D カラム) で分析した。濾過後、回収された触媒は 70°C で約 3 時間真空乾燥した後、元素分析計 (Costsch ECS 4010) にて触媒表面に付着したコーク成分を定量した。その後、再度触媒を任意量の CH_2Cl_2 で同様に抽出し、濾過、乾燥した後、元素分析計にてコーク成分を分析した。生成物分析手順を Fig. 2-4 に示す。

生成物中のベンゼンは無視小として定量計算を行った。ガス成分分析では TCD 検出器よりも FID 検出器の方の精度が高い。従って、TCD で検出されたガス成分の分析結果は CH_4 を基準に補正した。また、HPLC の分析結果から分子量分布を求め、分子量を $14(-\text{CH}_2-)$ で除した値を炭素数とした。コーク量は元素分析計にて定量した。元素分析における一回目の乾燥後重量を W_1 [g]、触媒上炭素濃度を C_1 [wt%]、二回目の乾燥後重量を W_2 [g]、触媒上炭素濃度を C_2 [wt%] とし、以下より算出した。また、二回目の乾燥後重量は各元素分析結果をもとに算出した。重量減少量が全て抽出された液成分由来であると仮定すると、 W_2 は以下の式より算出される。

$$W_1 \frac{C_1}{100} - W_2 \frac{C_2}{100} = W_1 - W_2 \Rightarrow W_2 = \frac{\left(1 - \frac{C_1}{100}\right)}{\left(1 - \frac{C_2}{100}\right)} \quad (2-1)$$

従って、二回洗浄後の触媒上のコーク量を W_{coke} [g] とすると、式(2-2)より算出される。

$$W_{\text{coke}} = W_2 \frac{C_2}{100} = W_1 \frac{\left(1 - \frac{C_1}{100}\right)}{\left(1 - \frac{C_2}{100}\right)} \cdot \frac{C_2}{100} \quad (2-2)$$

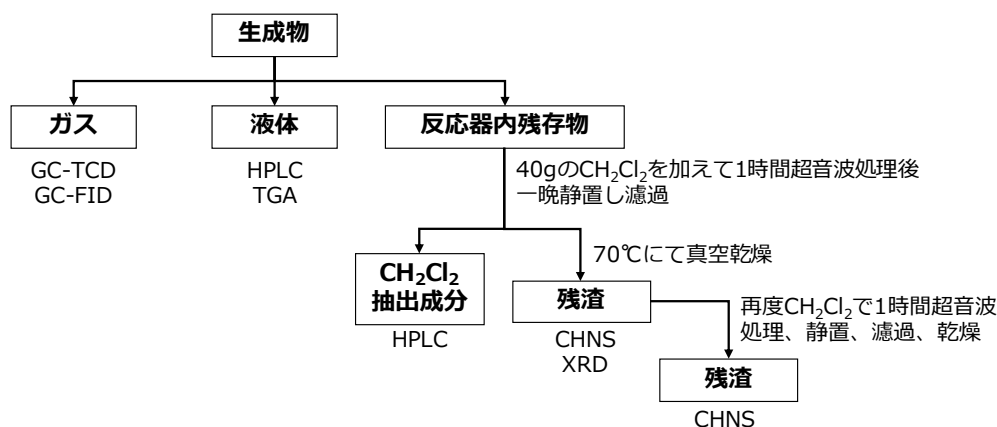


Fig. 2-4 高圧回分式装置の生成物分析方法

2.2.3.4. 触媒付着 Coke 測定法

反応後の触媒は、均一な微粉末になるまで粉碎した。接触分解実験後の触媒は析出炭素を含むため、その触媒上に堆積した炭素成分 (Coke) を CHNS 元素分析計 (Costech ECS 4010) により測定した。同装置では、ヘリウム気流中の反応器にコークが付着した触媒と酸素を導入し、生成する炭酸ガス量を TCD デテクターにより定量を行う。また、反応器中で反応前の触媒に吸着した炭素分 (炭酸ガスなど) をリファレンスとして測定した。

2.2.3.5. 生成物炭素収率の算出法

供給したビッチュメンの総炭素量は、その重量を分子量 14 ($-\text{CH}_2-$) で除した値とした。反応管に付着した重質成分 (Residue) は重量を実測し、分子量 13 ($-\text{CH}-$) で除した値を炭素量とした。また、生成ガス中に含まれる炭化水素、および炭酸ガス量、触媒上に堆積した炭素量 (Coke 量) も実測した。供給したビッチュメンからこれら実測可能な値を除いた炭素分を、生成液成分として全体の炭素収率を算出した。

2.3. 結果と考察

2.3.1. 高圧回分反応器による重質油分解反応実験

これまでの研究成果で、反応圧力 19~22 MPa の亜臨界水領域において 60 min 反応を行うことで、本触媒は高い重質油分解活性が得られることがわかっている[4]。そこで、本章では高圧回分式反応器を用い、亜臨界水雰囲気下において種々の反応パラメーターが重質油分解活性に及ぼす影響について検討した。

2.3.1.1. 反応圧力の影響

反応圧力が分解活性に与える影響を検討するため、圧力 3~28 MPa の範囲で分解実験を行った。生成物炭素収率を Fig. 2-5、生成ガス組成を Fig. 2-6、生成液分子量分布を Fig. 2-7、反応後の触媒の XRD パターンを Fig. 2-8 に示す。なお生成ガスについては GC の検量線の都合上、一部水素生成量が過少となっている。

生成物炭素収率より、圧力 22 MPa 以下の圧力領域において軽質分である Gas Oil および VGO の収率が増加していることがわかる。生成液分子量分布においても圧力 22 MPa 以下の条件では重質成分である VR 分の割合が大きく減少し、Gas Oil 収率が増加していることがわかる。また、全ての条件において CO_2 が生成したことから、本触媒が作用し重質油を分解軽質化したことが示された。一方、圧力 25 MPa 以上の超臨界水領域では軽質化はあまり進行しなかった。これは分解反応により生成した軽質油の再重合反応に加え、アスファルテン等の超重質成分が分解されたため、分解反応が進行しても見掛け上軽質分収率が増加しなかったことが考えられる。また Coke + Residue 生成量に着目すると、反応圧力の増加に伴い減少した。特に圧力 22~25 MPa の領域において著しく減少した。これは圧力の増加に伴い、水の状態が亜臨界水から超臨界水へと変

化し、より重質成分が高分散したためであると考えられる。反応後の触媒構造は、Fig. 2-8 より、圧力 2.9 MPa の条件を除き、ヘマタイト構造を維持できていた。これより、本触媒は亜臨界水および超臨界水雰囲気下において安定な触媒であることがわかった。なお、2.9 MPa の条件において触媒構造がマグネタイトへと変化した理由は、仕込み量が少なく、昇温過程において低圧状態が長く続き、高圧水蒸気による希釈効果が十分に得られなかったことに起因していると考えられる。これにより、水が初期段階において揮発し、触媒表面に付着した多量の重質成分にのみ格子酸素を供給し、外部からの活性酸素種による触媒再生が行われなかったと考えられる。以上を踏まえると、軽質分収率および Coke 生成量の観点から、反応圧力 19~22 MPa の圧力領域において高い重質油分解活性が得られることが明らかとなった。

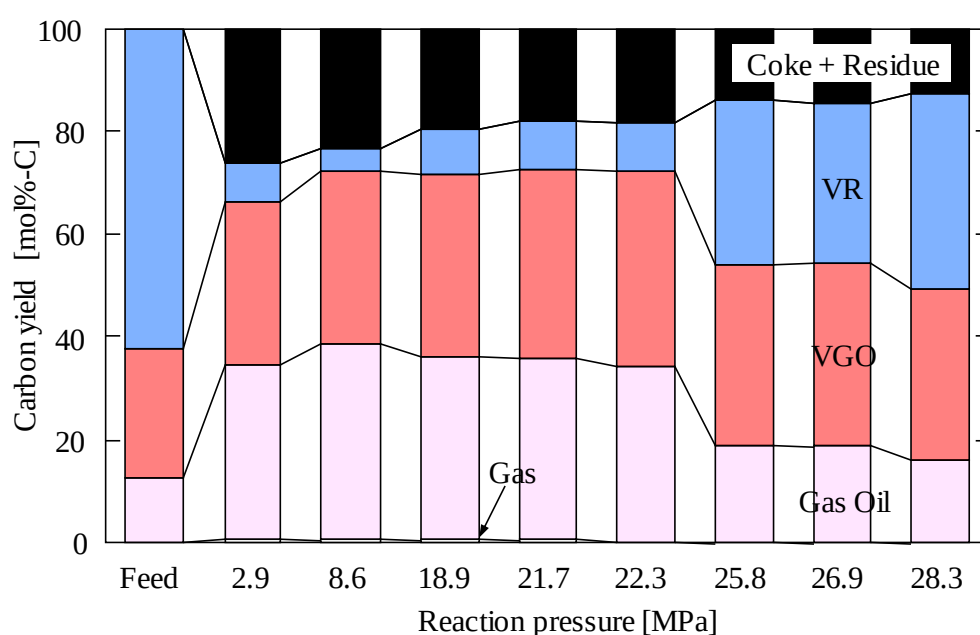


Fig. 2-5 生成物炭素収率（反応圧力が重質油分解活性に及ぼす影響）

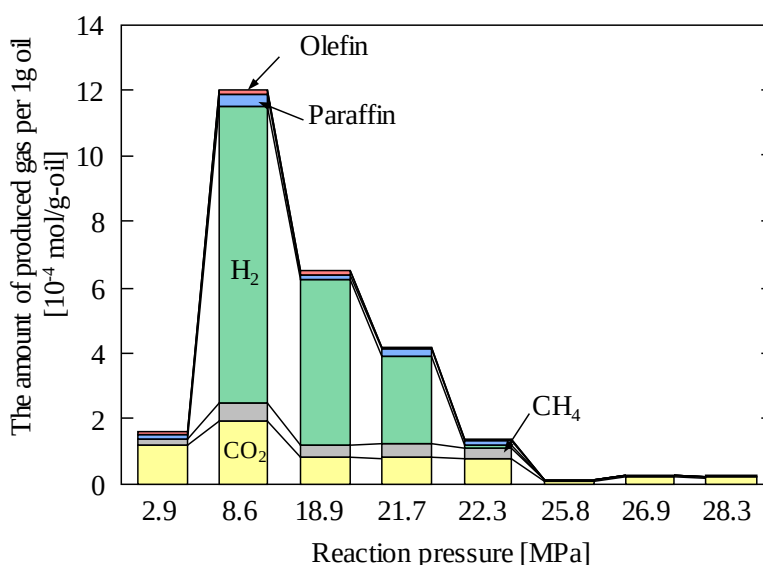


Fig. 2-6 生成ガス量（反応圧力が重質油分解活性に及ぼす影響）

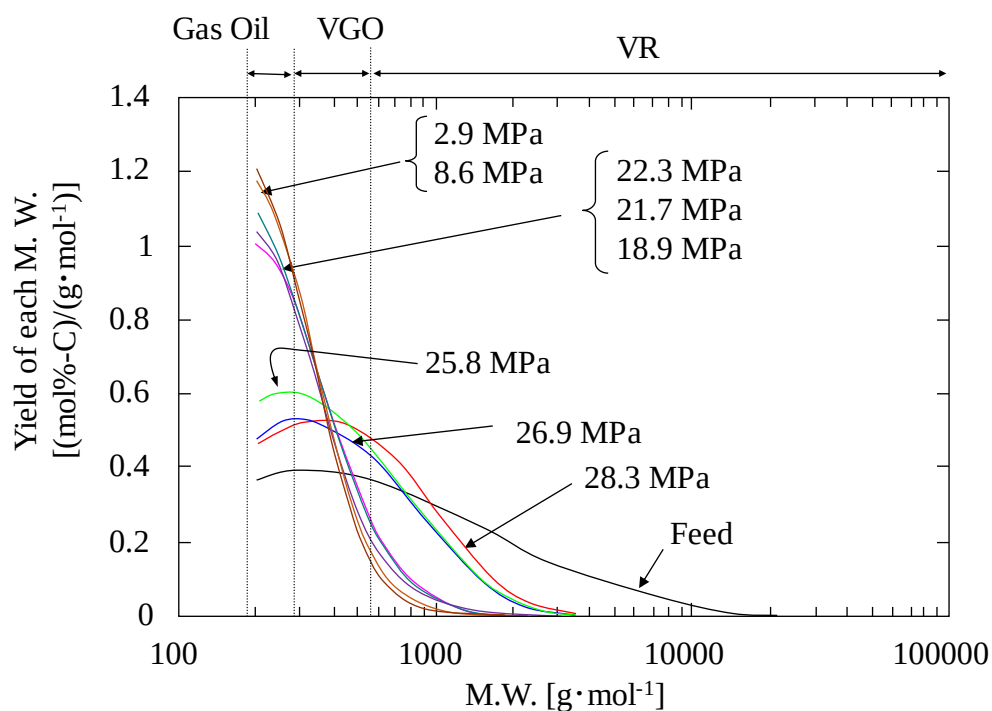


Fig. 2-7 生成液分子量分布
(反応圧力が重質油分解活性に及ぼす影響)

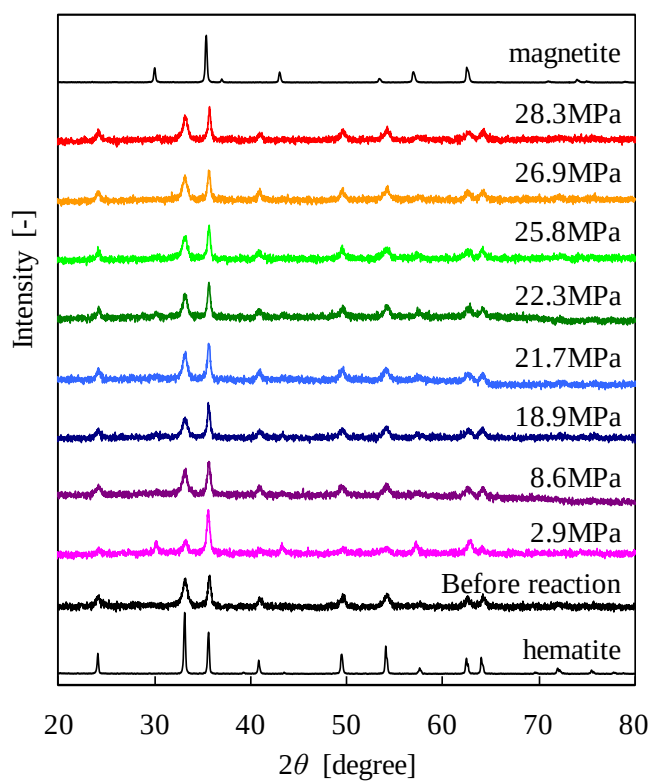


Fig. 2-8 反応前後の触媒の XRD パターン
(反応圧力が重質油分解活性に及ぼす影響)

2.3.1.2. 反応時間の影響

前項において、超臨界水条件（28 MPa）では軽質化反応があまり進行しなかった。この要因として、生成軽質油の再重合反応、あるいはアスファルテン等の超重質油の分解反応に伴い、見掛け上重質成分が増加したことが考えられた。そこで、本項では圧力 28 MPa において、反応時間を変化させ、重合反応や超重質成分の反応性について検討した。Fig. 2-9 に生成物炭素収率、Fig. 2-10 に生成ガス量、Fig. 2-11 に生成液分子量分布、反応前後の触媒の XRD パターンを Fig. 2-12 に示す。

生成物炭素収率より、圧力 28 MPa の超臨界水条件では反応時間が長くなるにつれて、軽質分である Gas Oil と VGO の合計収率が減少する結果となった。Fig. 2-11 の生成分子量分布においても、反応時間 60 min では、0～15 min に比べ、低分子量の割合が少なく、重質成分の収率が大きくなっていることがわかる。しかし、ヨウ素価に着目すると、反応時間が長くなるにつれて増加し、生成油中に含まれる不飽和成分量は増加した。分解軽質油が再重合反応を起こし、重質成分が増加した場合、反応性の高い不飽和成分が消費されと考えられる。従って、ヨウ素価の増加を踏まえると、再重合反応の寄与は小さいと考えられる。対して、本触媒反応系における重質油の分解反応は、一部不飽和成分を形成しながら進行する傾向にある（後述、6.3.2 参照）。また、Morimoto らは超臨界水雰囲気下では超重質油は高分散し、分子間反応が抑制されると報告している[5]。従って、超臨界水雰囲気下では Coke を生成しにくい反応場であるとされるが、一方で重質成分は分子内反応により芳香族性が高くなる。以上を踏まえると、28 MPa の超臨界水雰囲気下では、超重質油の分解反応が進行するが、超重質油の分子量が非常に大きく、かつ芳香族性が高くなるため、VGO 等の軽質成分まで分解できず、見掛け上 VR 成分が増加したと考えられる。従って、炭素収率において、反応時間 15 min 以降 Coke + Residue の生成が抑制できていると考えられる。なお、Fig. 2-12 より反応前後の触媒構造に変化は無く、本触媒は 28 MPa の超臨界水雰囲気下でも十分安定であった。

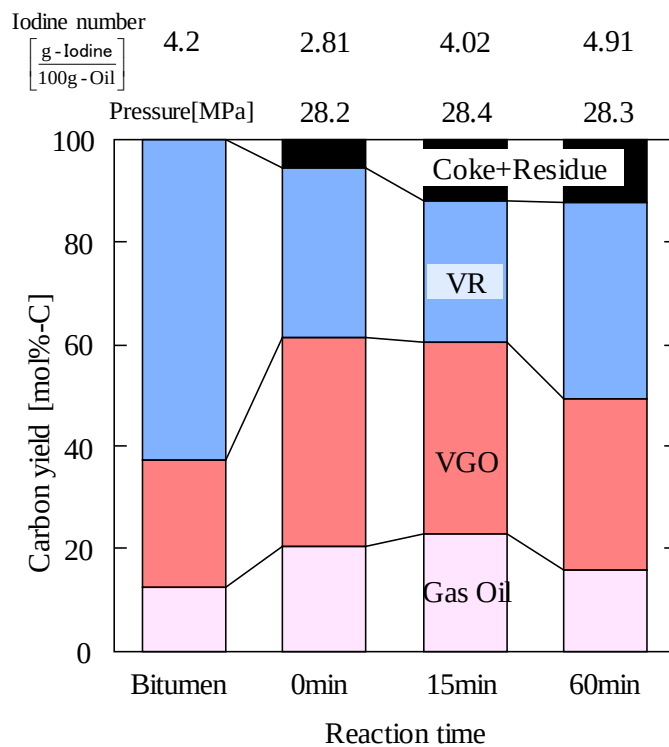


Fig. 2-9 生成物炭素収率
 (反応時間の影響 @28MPa)

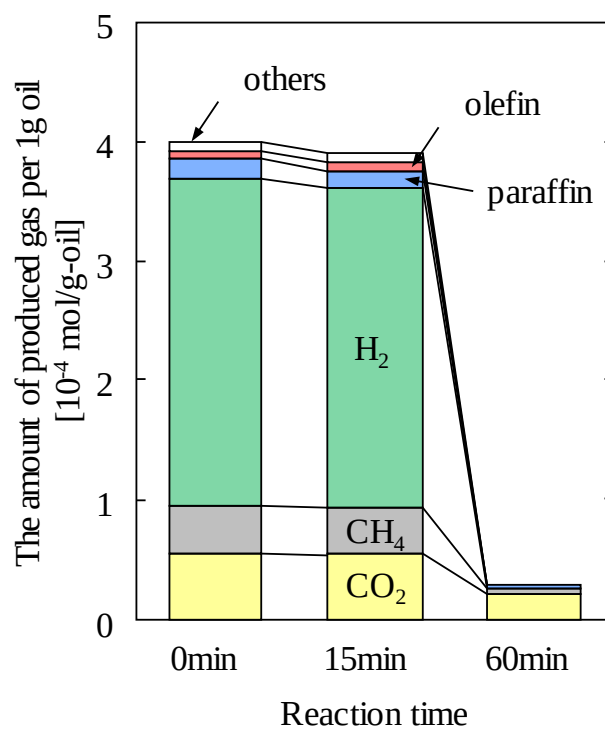


Fig. 2-10 生成ガス量 (反応時間の影響 @28MPa)

※反応時間 60 min のガス量が過少な理由は、
 GC の H₂ 検出限界以下であったため。

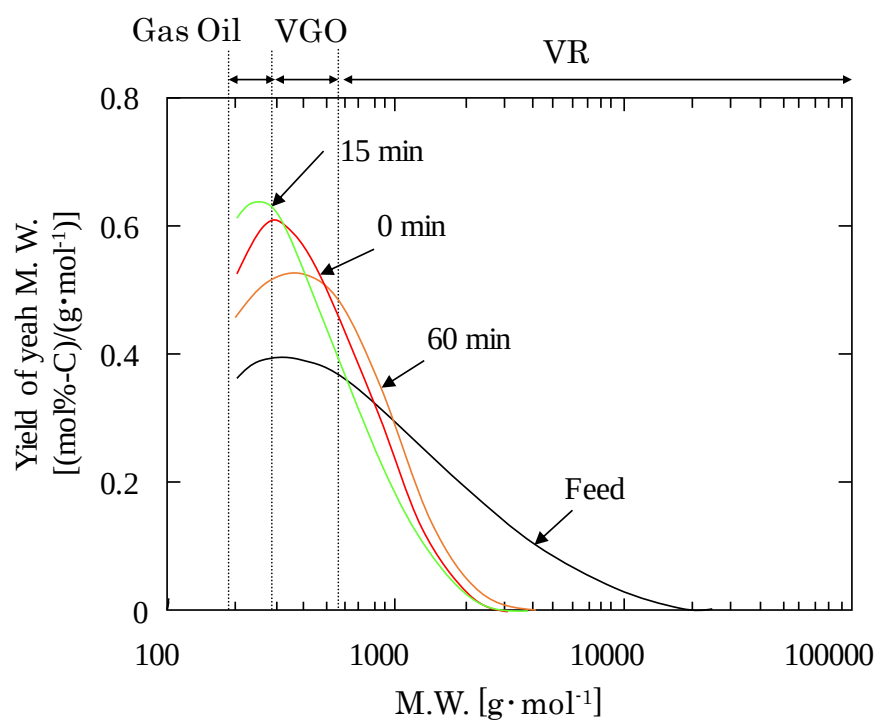


Fig. 2-11 生成液分子量分布
(反応時間の影響 @28MPa)

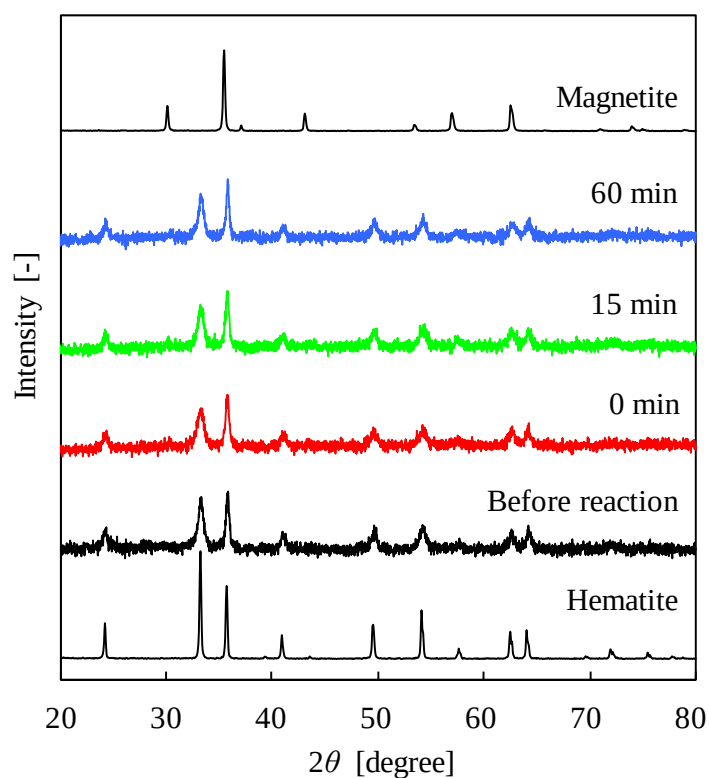


Fig. 2-12 反応後の触媒のXRDパターン
(反応時間の影響 @28MPa)

2.3.1.3. 水使用量[H₂O/Bitumen]の影響

本反応系においてプロセス化を考慮した場合、過熱水蒸気の供給量を最適化する必要がある。そこで、本項では水使用量が重質油分解反応に及ぼす影響について検討した。Fig. 2-13 に生成物の炭素収率を示す。なお、生成物炭素収率における液区分は反応器より直接回収された生成液を基準に算出している。従って、CH₂Cl₂により反応器内を洗浄した際の CH₂Cl₂ 相は加味していない。Fig. 2-14 に生成ガス量、Fig. 2-15 に生成液分子量分布、Fig. 2-16 に反応前後の触媒の XRD パターンを示す。Fig. 2-13、および Fig. 2-14 より、いずれの条件においても分解実験を行うことで CO₂ が生成すると共に、原料ピッチェン中に含まれる軽質分（Gas Oil+VGO）収率が増加した。これより、本触媒が作用し、重質油を分解軽質化したことが示された。水の影響について着目すると、H₂O/Bitumen = 5~20 の範囲において高い軽質分収率が得られた。しかし、Fig. 2-15 に示す生成液分子量分布に着目すると、H₂O/Bitumen = 5 の条件は直接回収される生成液と CH₂Cl₂ 相の分子量分布の差異が大きいことがわかる。従って、H₂O/Bitumen = 5 の条件は炭素収率のグラフでは見掛け上軽質化反応が進行しているが、反応器壁に重質成分が残存しているため、H₂O/Bitumen = 10、20 ほど軽質化反応は進行していないと考えられる。そのため、H₂O/Bitumen = 5 の条件では H₂O/Bitumen = 10、20 の条件に比べ、Coke + Residue 生成量も減少したと考えられる。最も水使用量を低減した H₂O/Bitumen = 2 の条件では軽質化があまり進行しなかった。他の条件に比べ、圧力が約 16 MPa と低いが、2.3.1.1 の結果より、反応性に大きな影響は無いと考えられる。Fig. 2-16 の触媒の XRD パターンより、H₂O/Bitumen = 5~20 の条件では反応後の触媒は反応前と同じヘマタイト構造をある程度維持できていたのに対し、H₂O/Bitumen = 2 では完全にマグネタイト構造へと変化していることがわかる。従って、H₂O/Bitumen = 2 の条件では反応中に触媒構造が変化し、活性が低下したため、十分に重質油を分解軽質化できなかったと考えられる。以上の結果より、触媒構造を維持しつつ、高い分解活性を得るためには H₂O/Bitumen = 10 以上の水が必要となると考えられる。

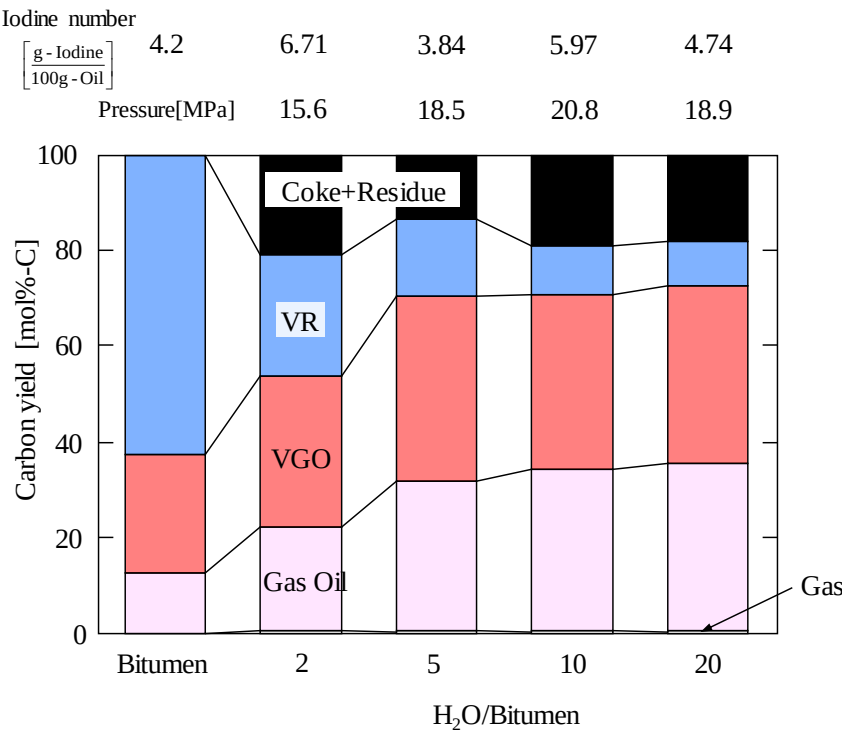


Fig. 2-13 生成物炭素収率
(水使用量[H₂O/Bitumen]の影響)

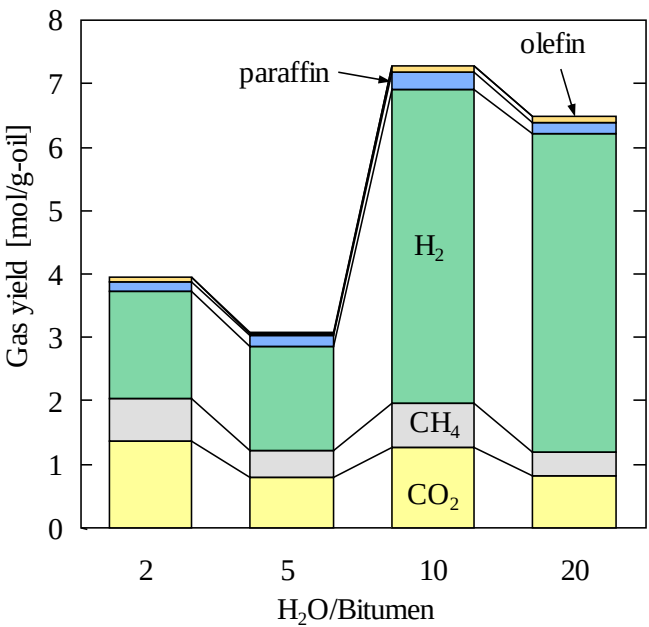


Fig. 2-14 生成ガス量
(水使用量[H₂O/Bitumen]の影響)

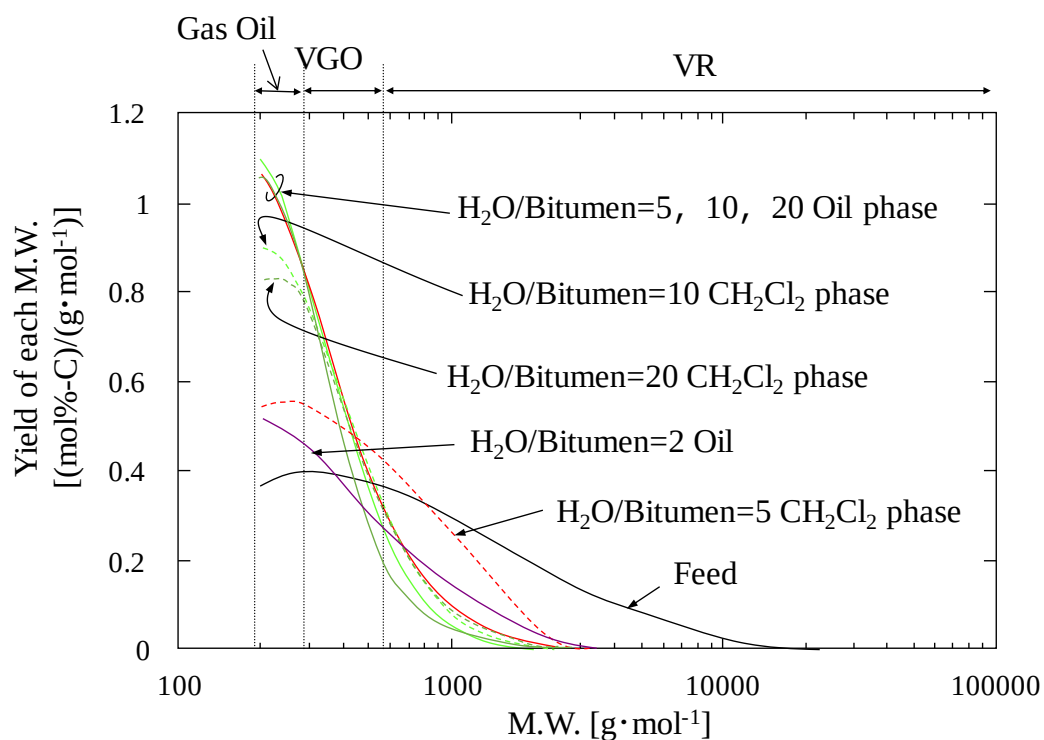


Fig. 2-15 生成液分子量分布
(水使用量[H₂O/Bitumen]の影響)

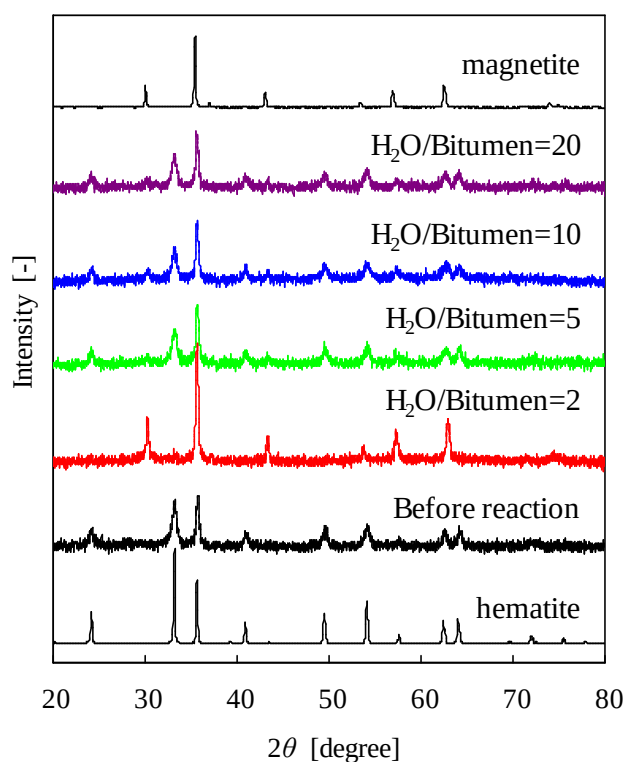


Fig. 2-16 反応前後における触媒の XRD パターン
(水使用量[H₂O/Bitumen]の影響)

2.3.1.4. 触媒量[W/Bitumen]の影響

前項より、水使用量の低減は $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ まで可能であることがわかった。そこで、次に触媒量が分解活性に及ぼす影響について検討した。水使用量を $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ とし、 $W/\text{Bitumen}$ 値を 1~4 で変化させ、触媒量が重質油分解活性に及ぼす影響について検討した。Fig. 2-17 に生成物炭素収率、Fig. 2-18 に生成ガス、Fig. 2-19 に生成液分子量分布、Fig. 2-20 に触媒の XRD パターンを示した。

生成物炭素収率より、触媒量の増加に伴い軽質分収率が増加した。加えて、生成液分子量分布では $W/\text{Bitumen} = 1$ では分子量約 300 g/mol 程度に分布のピークが生じたが、 $W/\text{Bitumen} > 2$ では分子量 200 g/mol 以下にピークトップが得られた。このことから、触媒量の増加に伴い分解反応が進行したことがわかる。Fig. 2-18 の生成ガス量においても、 CO_2 の生成量は触媒量に依存していた。また、 CO_2 と H_2 の生成量の比が、 $W/\text{Bitumen}$ 値の増加に伴い減少した。特に $W/\text{Bitumen} = 1$ の条件では非常に多量の H_2 が生成した。反応後の触媒構造は $W/\text{Bitumen} < 2$ の条件においてマグネタイト構造へと変化し、触媒劣化が見られた、これより、 $W/\text{Bitumen} = 1$ では反応初期に触媒表面に Coke が付着し、触媒構造がマグネタイトへと変化し、酸化分解活性が低下すると共に、触媒表面に付着した Coke からの脱水素反応が進行したため、 CO_2 、 H_2 生成量比が他の条件に比べ高くなったと考えられる。なお、 $W/\text{Bitumen}=4$ では反応後もある程度ヘマタイト構造を維持できていたことから、触媒の安定性の観点から触媒量は $W/\text{Bitumen} = 4$ が最適であると考えられる。

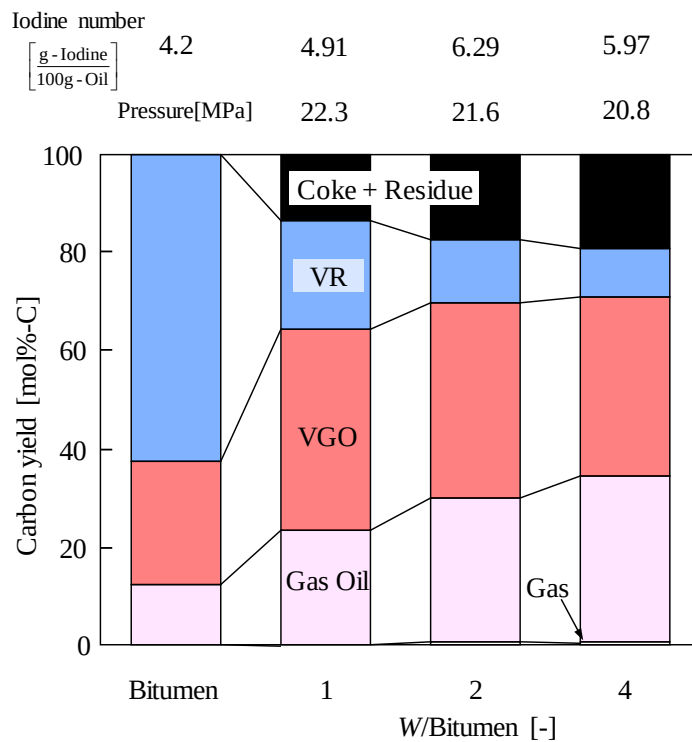


Fig. 2-17 生成物炭素収率
(触媒量[W/Bitumen]の影響)

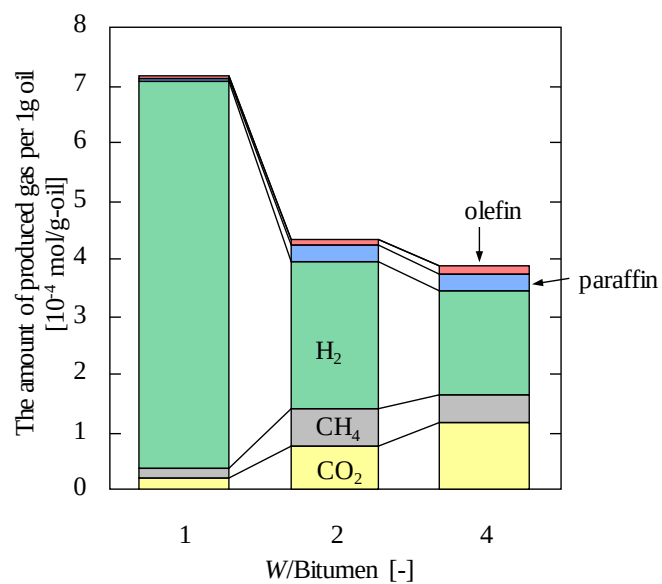


Fig. 2-18 生成ガス量
(触媒量[W/Bitumen]の影響)

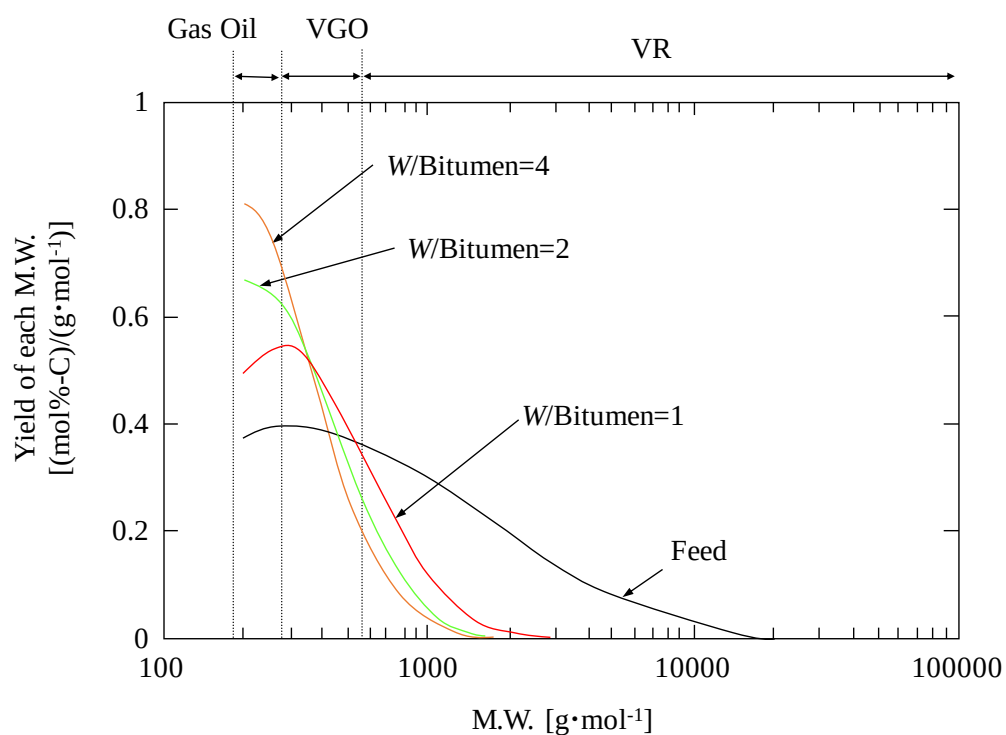


Fig. 2-19 生成液分子量分布
(触媒量[W/Bitumen]の影響)

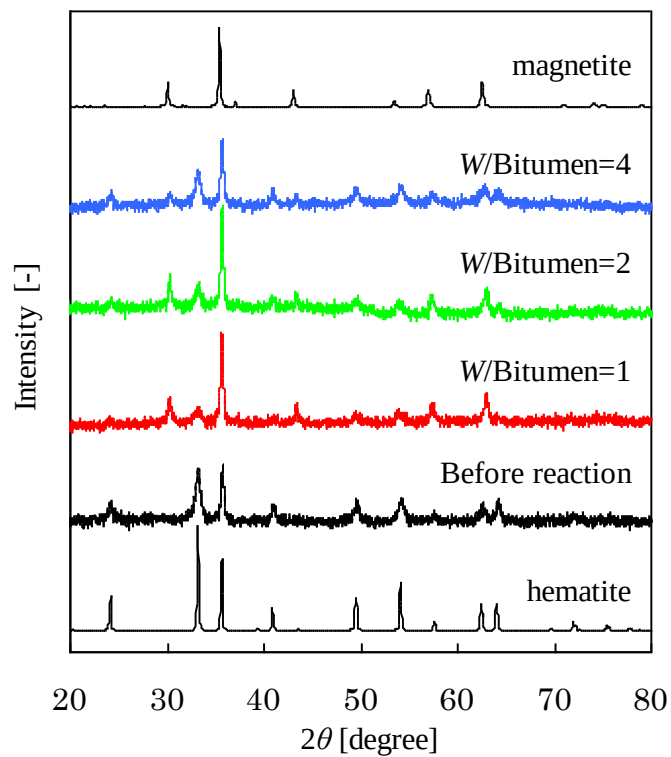


Fig. 2-20 反応前後の触媒 XRD パターン
(触媒量[W/Bitumen]の影響)

2.3.1.5. ビチュメン濃度の影響[H₂O/Bitumen = 20]

次にビチュメン濃度が重質油分解活性に及ぼす影響について検討した。本項では H₂O/Bitumen = 20 の条件において、ビチュメン濃度を 10~100wt%まで変化させた。Fig. 2-21 に生成物炭素収率、Fig. 2-22 に生成ガス量、Fig. 2-23 に生成液分子量分布、Fig. 2-24 に反応前後の触媒の XRD パターンを示す。なお、ビチュメン濃度が変化に伴い、生成液の回収量が減少し、ヨウ素価滴定に必要な量が確保できないため、本項ではヨウ素価は測定していない。加えて、ビチュメン濃度 100 wt%の実験では反応器より生成液を直接回収できないため、CH₂Cl₂ 相として回収、分析を行い、炭素収率を算出した。

炭素収率のグラフより、本反応条件ではビチュメン濃度によらず、高い収率で軽質分が得られた。Fig. 2-22 の生成ガス量では 30、50 wt%の時に比べ、10、100 wt%で少ない傾向となった。10wt%の条件では 30、50 wt%の条件に比べ、ベンゼンが大量に存在しており、生成ガスが希釈剤や水に溶解したため、生成量が減少したと考えられる。一方、100 wt%の場合、他の条件とは異なり、希釈剤であるベンゼンを用いていないため、生成ガス回収時の反応器内圧が低く、ガス回収量が減少したと考えられる。なお、反応後の触媒は Fig. 2-24 に示すように、全ての条件において反応前と同じくヘマタイト構造を維持できていたことがわかる。以上より、H₂O/Bitumen = 20 ほど十分な量の水を用いた場合、ビチュメン濃度が重質油分解活性に及ぼす影響は小さく、高濃度の原料に対しても本触媒は適用可能であることが明らかとなった。

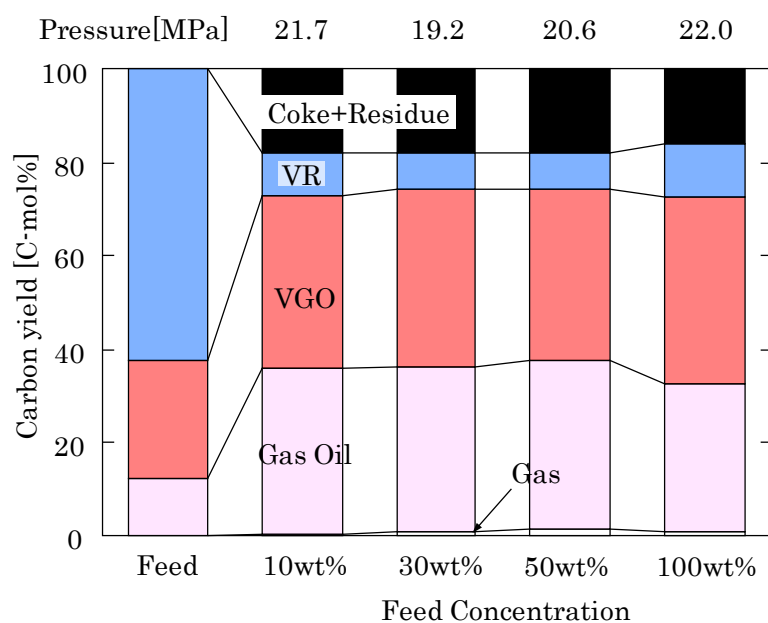


Fig. 2-21 生成物炭素収率
(Bitumen 濃度の影響 @ $H_2O/Bitumen=20$)

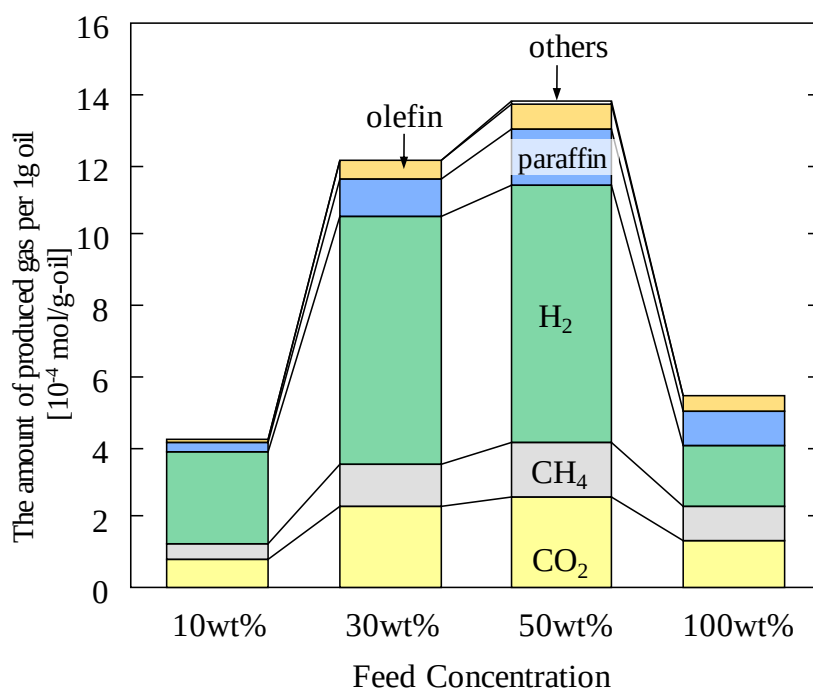


Fig. 2-22 生成ガス量
(Bitumen 濃度の影響 @ $H_2O/Bitumen=20$)

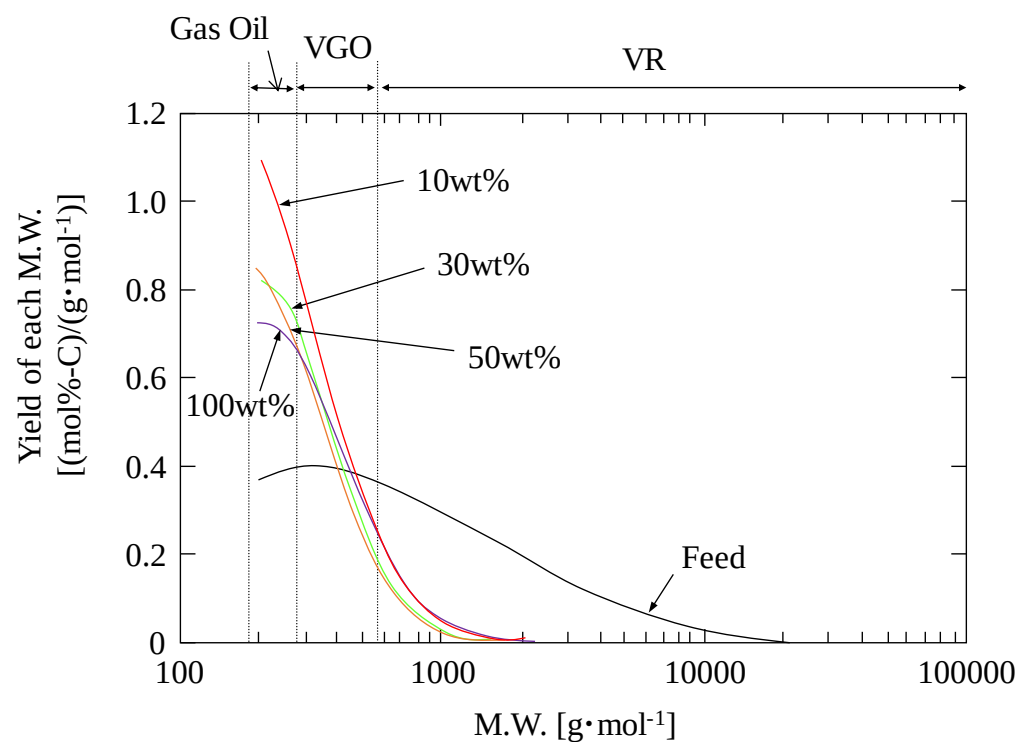


Fig. 2-23 生成液分子量分布
(Bitumen 濃度の影響 @ $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen}=20$)

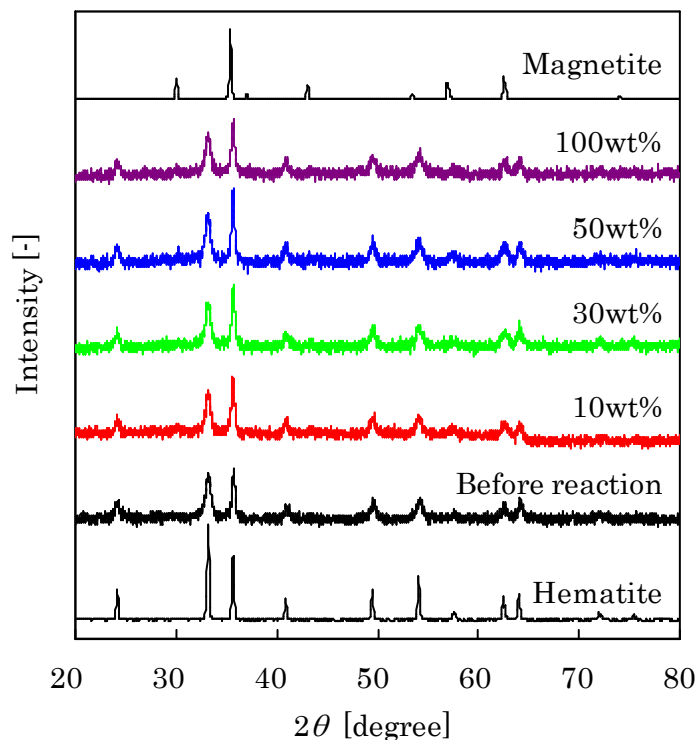


Fig. 2-24 反応前後の触媒の XRD パターン
(Bitumen 濃度の影響 @ $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen}=20$)

2.3.1.6. ビチュメン濃度の影響[H₂O/Bitumen = 10]

次に前項の条件に比べ水使用量を半減させた H₂O/Bitumen = 10 の条件においてビチュメン濃度を変化させた。ビチュメン濃度は 10~50 wt% の範囲で分解実験を実施した。Fig. 2-25 に生成物炭素収率、Fig. 2-26 に生成ガス量、Fig. 2-27 に生成液分子量分布、Fig. 2-28 に反応前後の触媒の XRD パターンを示す。

炭素収率のグラフより、H₂O/Bitumen = 10 の条件においてビチュメン濃度を変化させても炭素収率に大きな差異は見られず、高い収率で軽質分が得られた。生成ガス量は 2.3.1.5 と同様の傾向にあり、10wt%原料の時に生成量が減少したが、同じ要因であると考えられる。生成液分子量分布においても濃度変化に伴う差異は見られなかった。しかし、ビチュメン濃度 30、50 wt% の条件では 10、20 wt% に比べ Coke + Residue 生成量が僅かに増加する傾向となった。反応後の触媒構造に着目すると、Fig. 2-28 よりビチュメン濃度 20 wt% 以下ではヘマタイト構造を維持できていたのに対し、ビチュメン濃度 30 wt% 以上の条件ではマグネタイト構造へと変化しており、触媒の劣化が見られた。種々の反応パラメーターを固定し、ビチュメン濃度を変化させることは、希釈剤として用いているベンゼンの添加量に変化していることになる。つまり、ビチュメン濃度の低下は、ベンゼン添加量の増加に等しくなる。このことを踏まえると、ビチュメン濃度の低下に伴い触媒構造が維持できるようになった。これは、ベンゼンにより触媒表面に付着した重質成分が洗い流されたため、より効率よく触媒再生が行われたと考えられる。また、2.3.1.5 の H₂O/Bitumen = 20 の条件に比べ、H₂O/Bitumen = 10 とした場合、各ビチュメン濃度において Coke + Residue 生成量が増加する傾向となった。これは水使用量の減少により亜臨界水による Coke 生成抑制機能が低下したためであると考えられる。そのため、水量、ベンゼン量共に重質油の仕込み量に対して少ない 30 wt%、50 wt% では Coke + Residue が増加したと考えられる。以上より、亜臨界水雰囲気下における本触媒反応系において、分解活性および触媒構造を維持するためには水、あるいはベンゼンのような希釈剤が重質油に対して一定量必要であると考えられる。

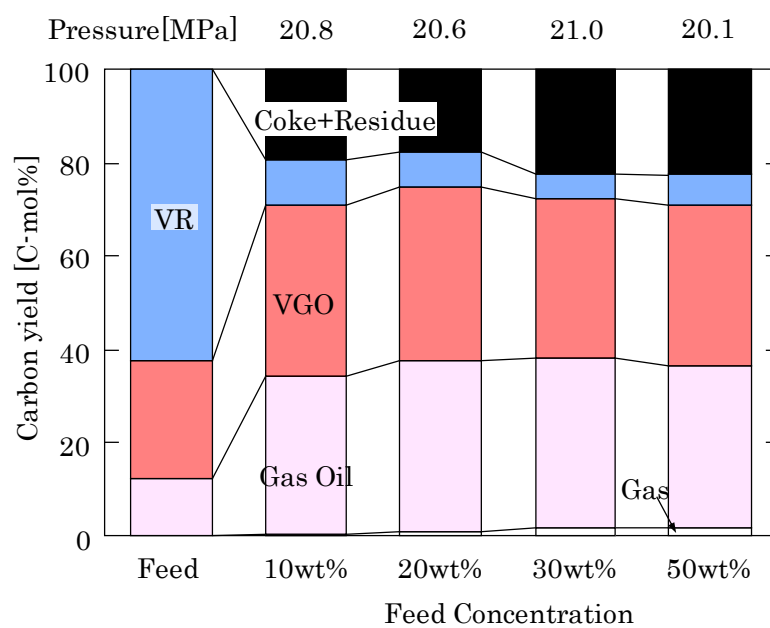


Fig. 2-25 生成物炭素収率
(Bitumen 濃度の影響 @ $H_2O/Bitumen=10$)

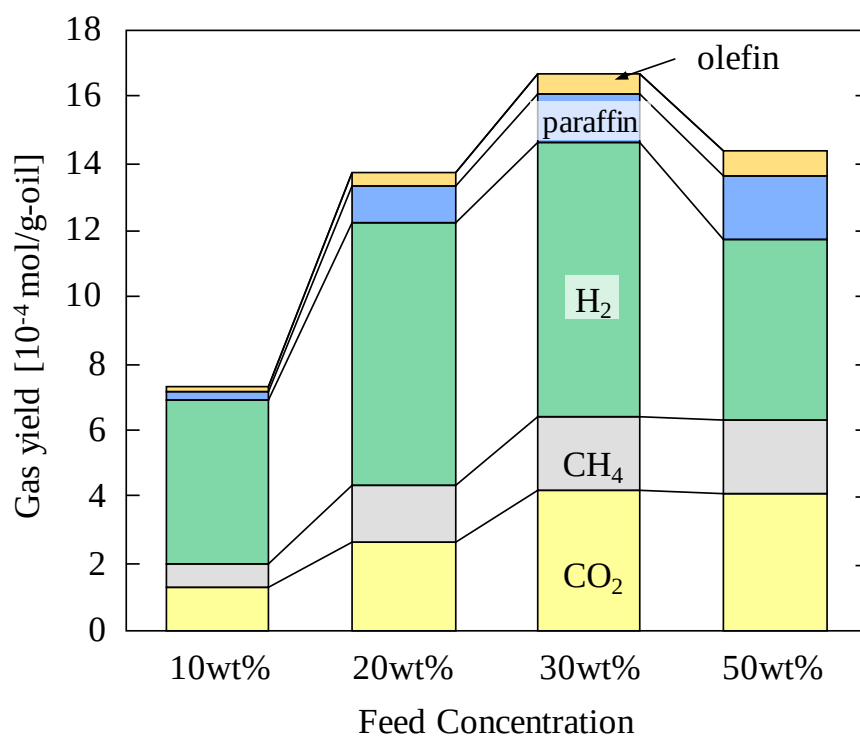


Fig. 2-26 生成ガス量
(Bitumen 濃度の影響 @ $H_2O/Bitumen=10$)

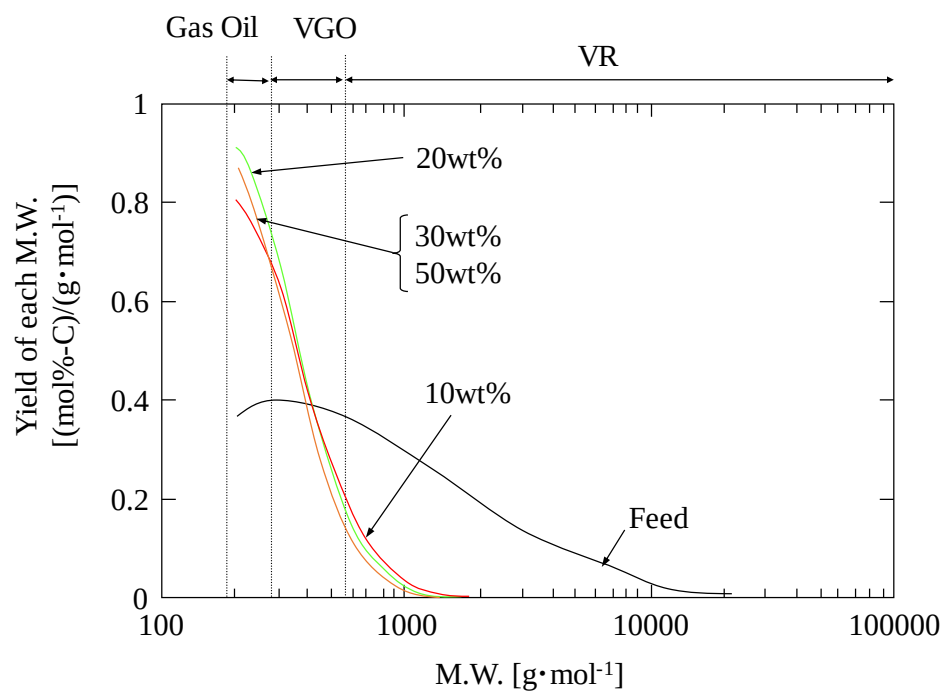


Fig. 2-27 生成液分子量分布
(Bitumen 濃度の影響 @ $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen}=10$)

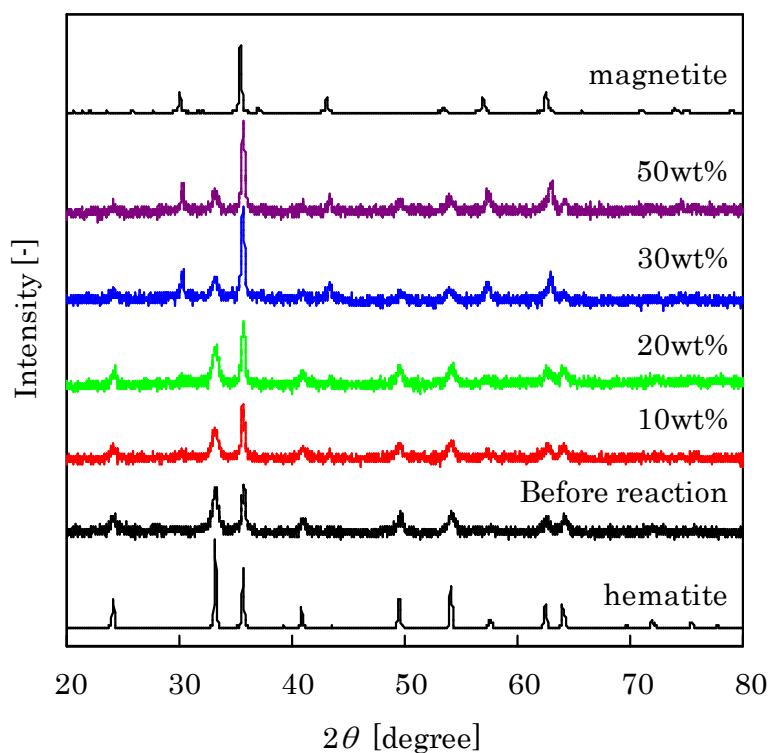


Fig. 2-28 反応前後の触媒の XRD パターン
(Bitumen 濃度の影響 @ $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen}=10$)

2.3.1.7. 希釈剤の影響

2.3.1.5、2.3.1.6の結果を踏まえ各パラメーターの利点と欠点についてまとめると、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 20$ ほど十分な量の水を供給した場合、希釈剤を用いることなく、ピチュメンをそのまま供給しても反応性や触媒構造を維持できる利点があるが、過熱水蒸気の製造コストが嵩むといったデメリットがあげられる。一方、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ の条件では過熱水蒸気の製造コストを低減できる一方、希釈剤を用いる必要がある。そこで、Fig. 2-29に示すような分解生成物の白油成分を一部還流し、希釈剤として用いることができれば非常に有用なプロセスが構築できると考えられる。

そこで、本項では種々の希釈剤が重質油分解反応に及ぼす影響について検討した。希釈剤としては白油成分に主に含まれるベンゼン、トルエン、1-メチルナフタレン、ジフェニルメタンの4種類を用いた。水使用量は $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ とし、圧力は19~22 MPaの範囲とした。分解実験後の生成物炭素収率をFig. 2-30に示す。またFig. 2-31に生成ガス量、Fig. 2-32に生成液分子量分布を、Fig. 2-33に反応前後における触媒のXRDパターンを示している。炭素収率のグラフより、各希釈剤とも同程度のGas Oil、VGOが得られた。Fig. 2-30の生成液分子量分布も希釈剤間で大きな差異は見られなかった。Coke収率について着目すると、1-メチルナフタレン、ジフェニルメタンを希釈剤として用いた場合、単環希釈剤であるベンゼン、およびトルエンに比べ、Coke + Residue生成量が減少する傾向となった。これは、希釈剤により重質油中に含まれるアスファルテン分子の凝集構造を緩和することができたためであると考えられる[6]。特に1-メチルナフタレンは重質油間の水素シャトリングを仲介する機能が示唆されている[6]。また、1-メチルナフタレンやジフェニルメタンを希釈剤として用いた場合、反応後の生成液中に含まれる不飽和結合量を表す指標であるヨウ素価の値が増加した。これは、希釈剤によりアスファルテンの凝集構造が緩和されると共に、触媒により分解されたためであると考えられる。アスファルテンは巨大分子であり、凝集構造の一部を緩和・分解しても、VGOほど軽質な成分まで分解はできていないため、軽質分収率に大きな差異は見られなかったと考えられる。しかし、ヨウ素価が増加した要因として、希釈剤である1-メチルナフタレンやジフェニルメタンへの水素添加反応が優先的に進行し、分解油への水素添加が不十分である可能性も考えられる。そこで、 ^1H NMRによる生成液の分析を行った。Fig. 2-34、2-35に反応前後の核磁気共鳴スペクトル図を示す。また、Table 2-2に各水素量をまとめた。1-メチルナフタレンが水素添加された場合、 ^1H NMRスペクトル、及び水素存在比の変化として(1)芳香族水素の減少、(2)芳香族メチル水素の増加、(3)芳香族メチル水素のピーク分裂、が観測される。しかし、スペクトル図、および水素分布をみても、反応前後における明確な変化は見られなかった。従って、希釈剤への水素添加反応は起きていないと考えられる。逆に、ベンゼン、およびトルエンを希釈剤として用いた場合に軽質油中の不飽和成分が希釈剤と付加反応を起こし、ヨウ素価が低下したことも考えられる。トルエン希釈原料を用いた場合の核磁気共鳴スペクトルをFig. 2-36に示すと共に、芳香族メチル水素量をTable 2-3にまとめた。単環芳香族希釈剤への付加反応が起きた場合に生じる ^1H NMRスペクトルの変化としては、(1)芳香族水素の減少、(2)芳香族メチル水素の増加、(3)芳香族メチル水素のピーク分裂、があげられる。しかし、Fig. 2-36、およびTable 2-3において前述したような変化が見られなかった。このことから、各希釈剤間におけるヨウ素価の値の変化に対し、生成油あるいは生成ガスと希釈剤との反応による影響は無視小であることが示唆された。これを踏まえると、1-メチルナフタレン

やジフェニルメタンを用いた場合に、Coke + Residue の生成量が減少した要因としては溶媒効果に起因していると考えられる。反応後の触媒構造は Fig. 2-33 より、全ての条件において反応前と同じヘマタイト構造をある程度維持できていたことから、触媒安定性の観点からも種々の希釈剤は本反応系に適用可能であることが明らかとなった。

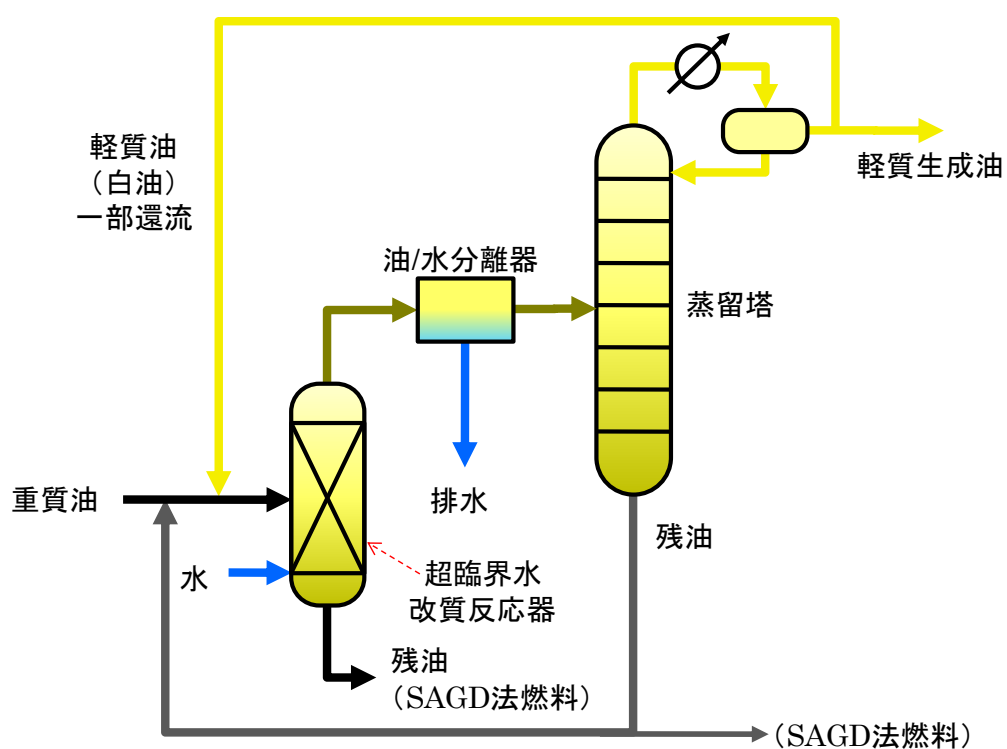


Fig. 2-29 白油成分を一部還流し希釈剤として利用したプロセスの一例

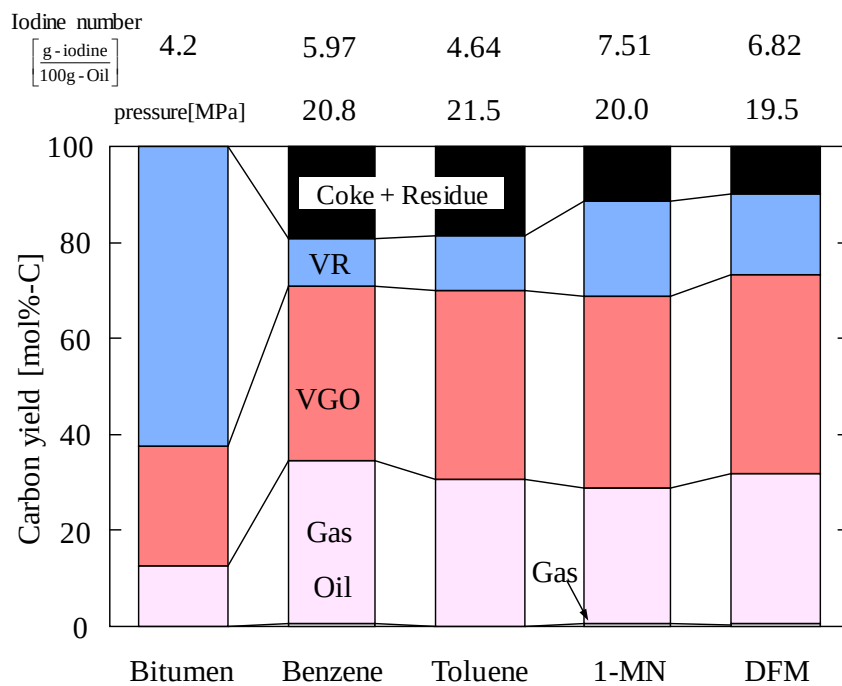


Fig. 2-30 生成物炭素収率
 (希釈剤の影響)

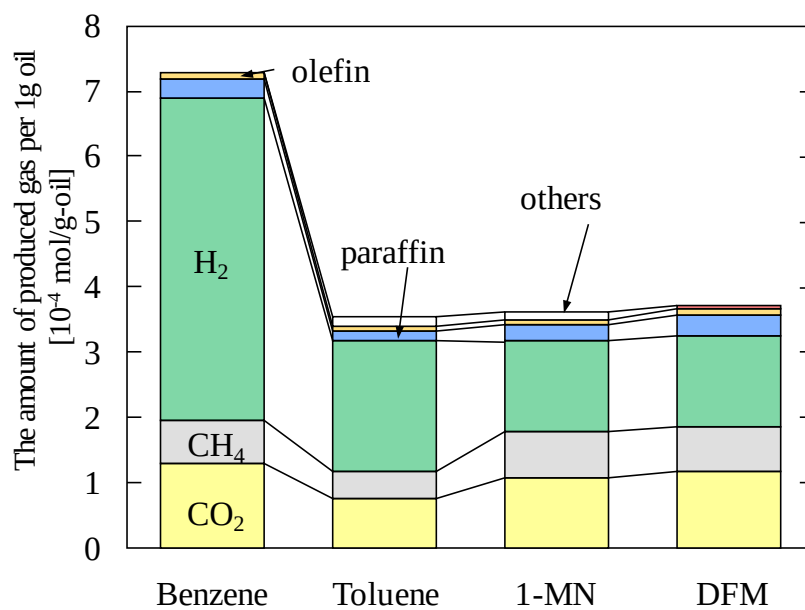


Fig. 2-31 生成ガス量
 (希釈剤の影響)

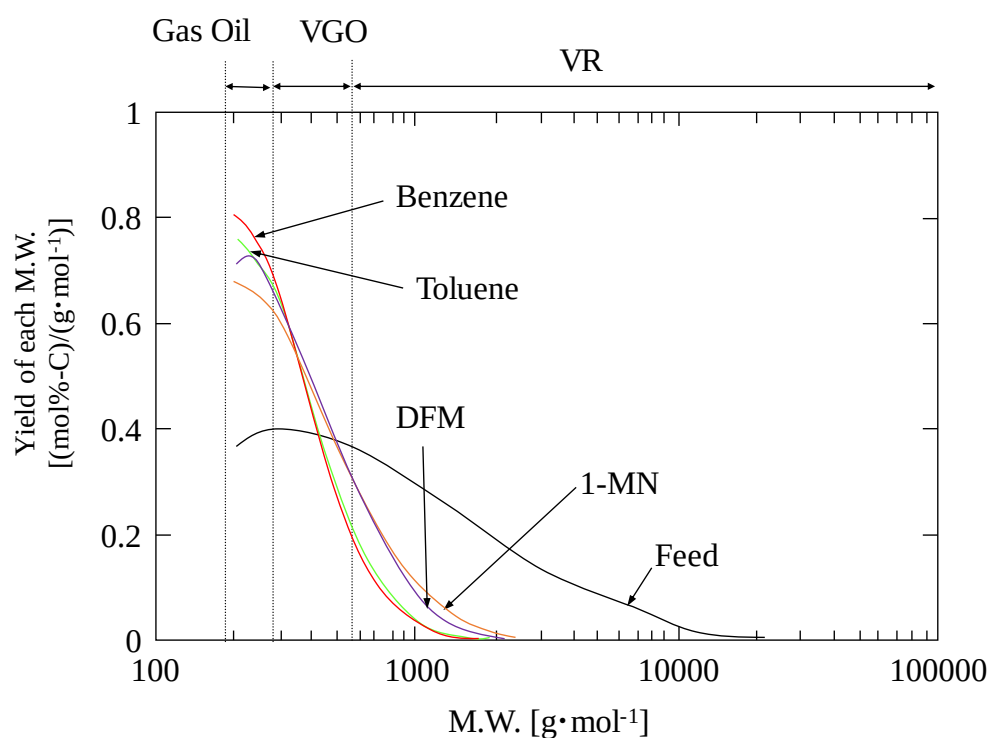


Fig. 2-32 生成液分子量分布
(希釈剤の影響)

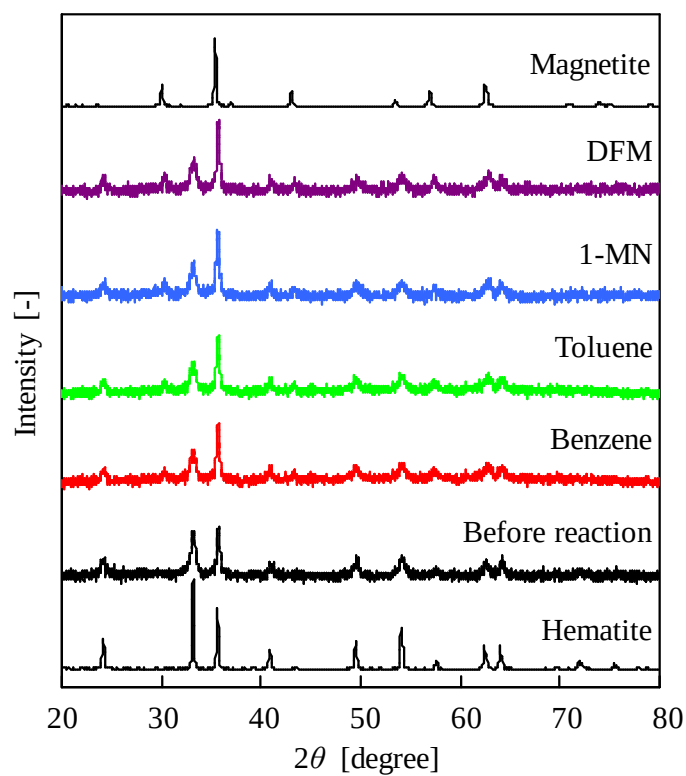


Fig. 2-33 反応前後における触媒の XRD パターン
(希釈剤の影響)

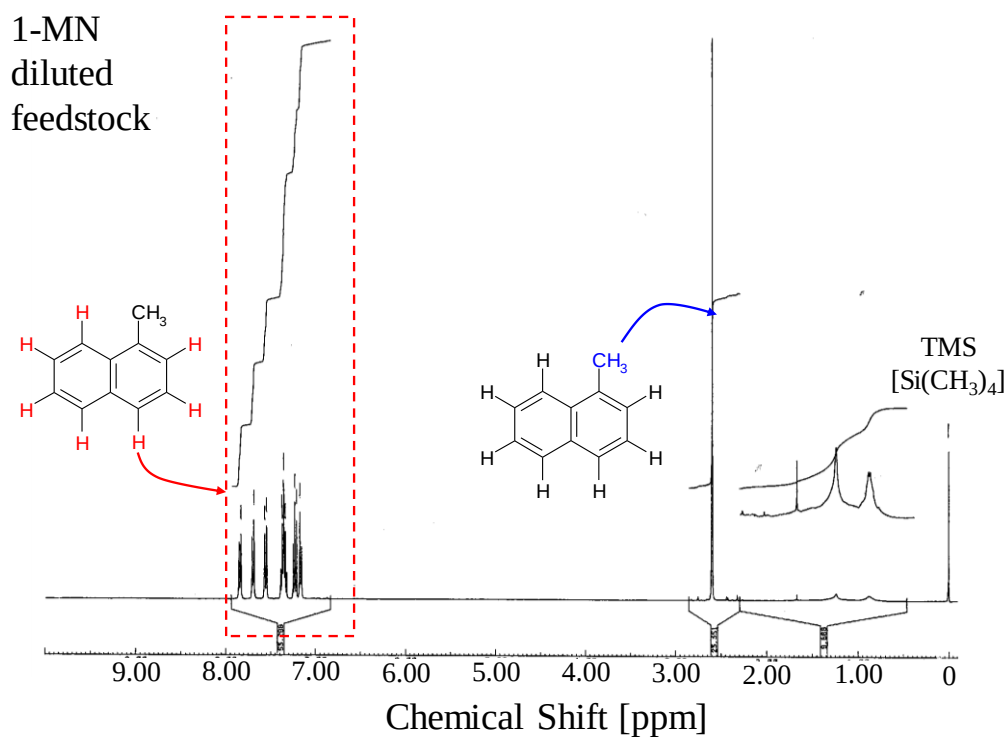


Fig. 2-34 反応前の 1-メチルナフタレン希釈
Bitumen 核磁気共鳴スペクトル

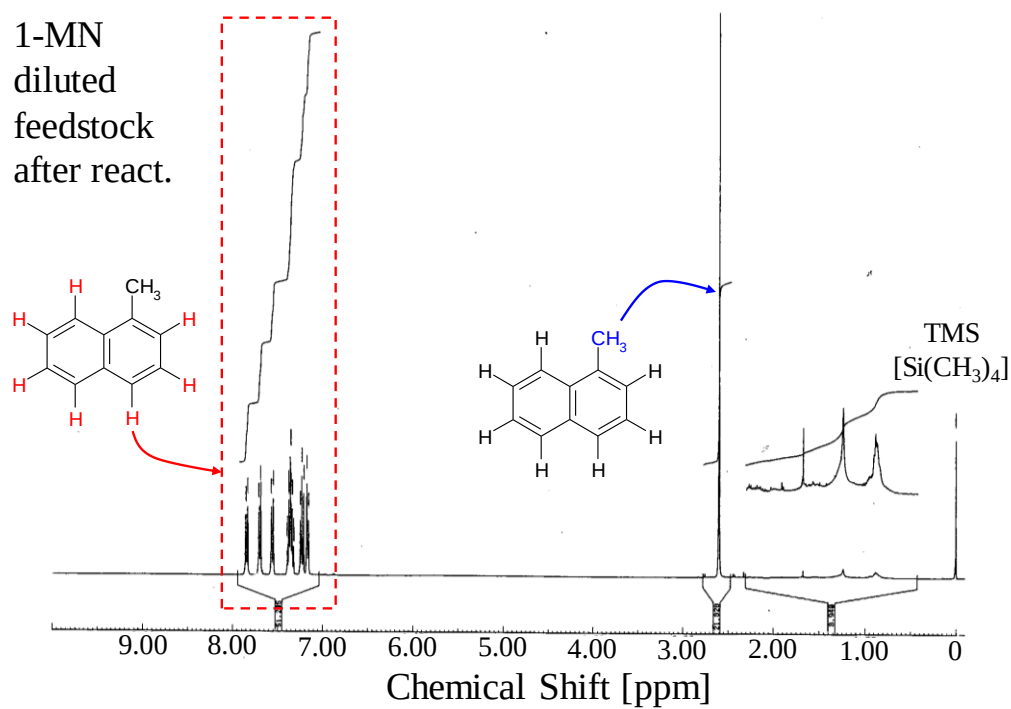


Fig. 2-35 1-メチルナフタレン希釈
Bitumen 反応後生成液の核磁気共鳴スペクトル

Table 2-2 1-メチルナフタレン希釈原料の反応前後における水素存在割合

	未反応	反応後
芳香族水素	61.7%	62.3%
芳香族メチル水素	27.1%	26.7%

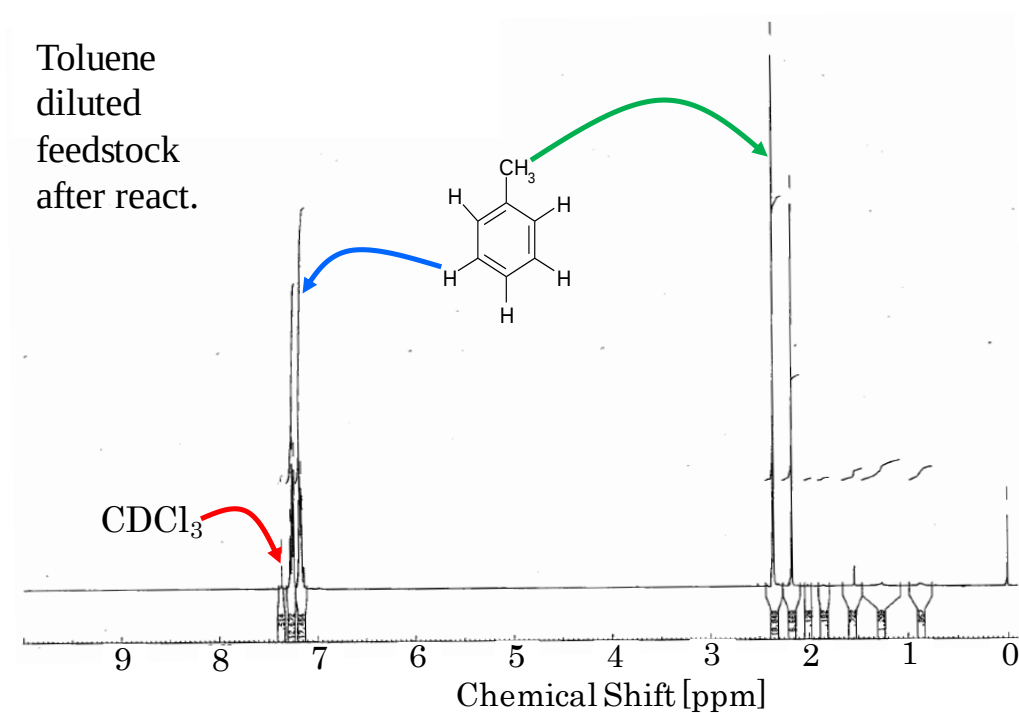
Fig. 2-36 トルエン希釈 Bitumen
反応後生成液の核磁気共鳴スペクトル

Table 2-3 トルエン希釈原料の反応前後における水素存在割合

	理論値	反応後
芳香族メチル水素比率	37.5%	36.7%

2.3.1.8. 高濃度原料、少水量条件における反応時間の影響

2.3.1.6 において、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ の条件では Bitumen 濃度が 30 wt%以上となると反応後の触媒構造がマグネタイト構造へと変化し、触媒が劣化した。この要因として、高濃度かつ水使用量の少ない反応場では、反応時間 60 min は触媒に対して負荷が大きく、触媒構造がマグネタイトへと変化しやすい条件であることが考えられる。そこで、本項では 50 wt% Bitumen 原料を用い、 $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ の条件において反応時間の影響を検討した。生成物炭素収率を Fig. 2-37 に示す。生成ガスは Fig. 2-38 に、生成液分子量分布を Fig. 2-39 に示す。最後に反応後の触媒の XRD パターンを Fig. 2-40 に示す。

生成物炭素収率では反応時間によらず、ほぼ一定の収率で軽質分が得られた。しかし、Fig. 2-39 の生成液分子量分布に着目すると、反応時間 15 min、30 min の時の CH_2Cl_2 相が反応器より直接回収される生成液よりも重質であることがわかる。つまり、15~30 min では反応時間が短く、未反応の重質成分が反応器壁に残存しており、炭素収率では見掛け上軽質分収率が高くなっていると考えられる。なお、反応時間 60 min 以降では生成液と CH_2Cl_2 相において分子量分布に大きな差異は見られなかった。Fig. 2-38 より、 CO_2 生成量は反応時間に比例して増加した。しかし、反応後の触媒の XRD パターンでは、Fig. 2-40 に示すように反応時間 30 min 以下ではヘマタイト構造を維持できているのに対し、60 min ではマグネタイト構造へと変化し触媒が劣化した。反応時間 60 min では触媒表面に多量の Coke が付着し、この触媒上の Coke に対し格子酸素を供給、酸化分解反応が進行する半面、触媒表面が Coke に被覆され、水からの活性酸素種の生成、および格子酸素の補充が行われず、触媒構造がマグネタイト構造へと変化したと考えられる。そのため、 CO_2 生成量は反応時間に伴い増加するものの、触媒構造はマグネタイト型へと変化したと考えられる。以上の結果より、50wt%原料を用い、かつ水使用量の少ない $\text{H}_2\text{O}/\text{Bitumen} = 10$ の条件では、反応時間を短くすることで分解活性は多少低下するが、触媒構造を維持できることが明らかとなった。

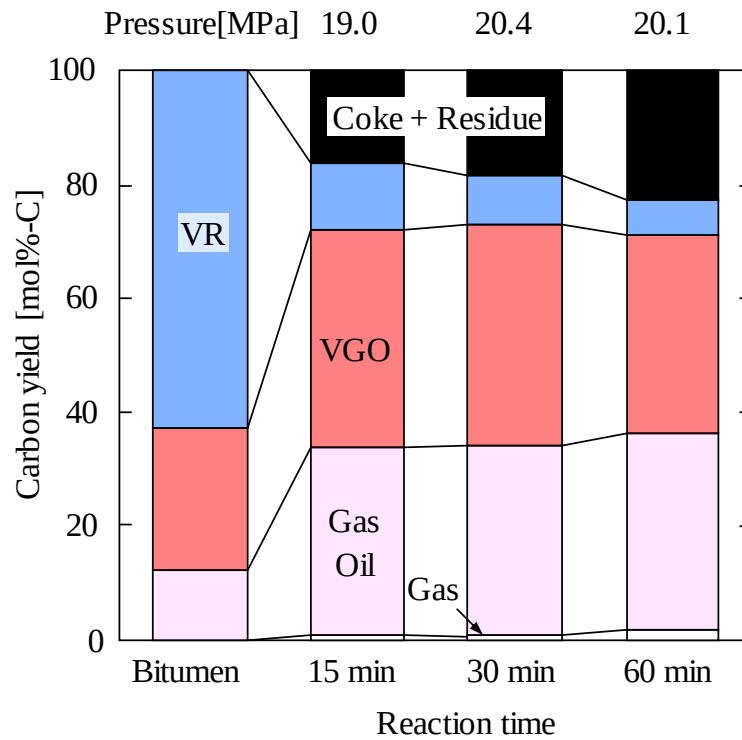


Fig. 2-37 生成物炭素収率
(反応時間の影響 @50wt%Feed
H₂O/Bitumen=10)

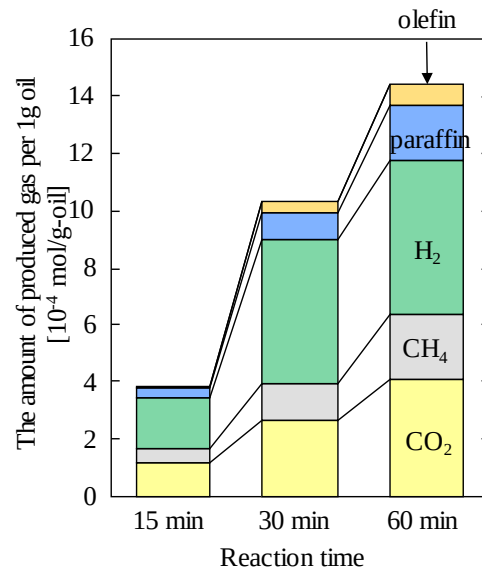


Fig. 2-38 生成ガス量
(反応時間の影響 @50wt%Feed
H₂O/Bitumen=10)

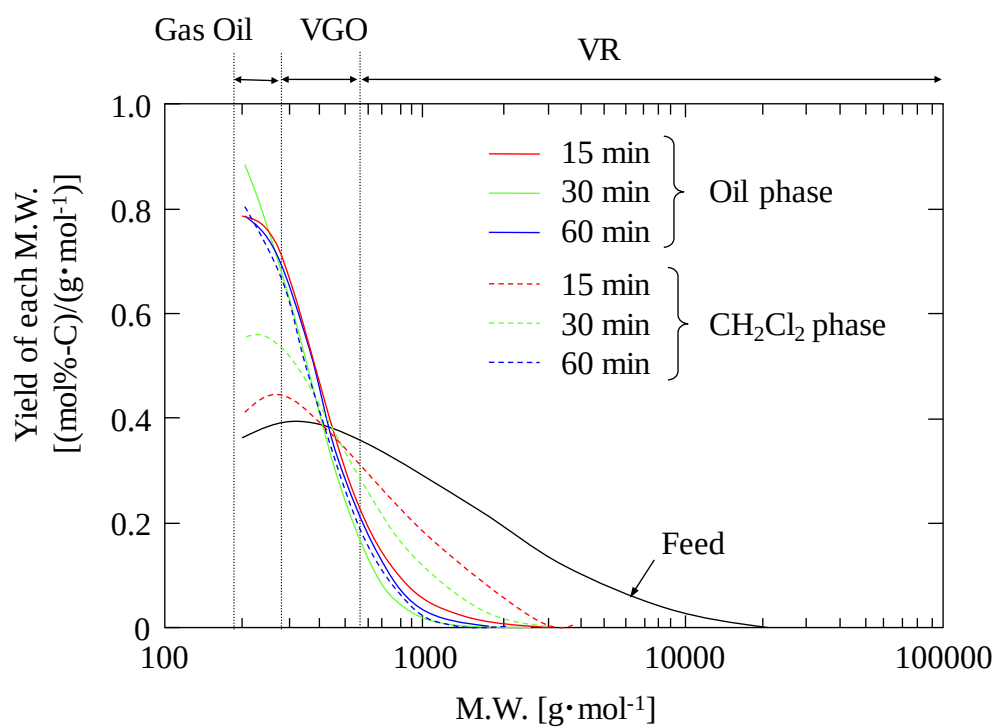


Fig. 2-39 生成液分子量分布
(反応時間の影響 @50wt%Feed H₂O/Bitumen=10)

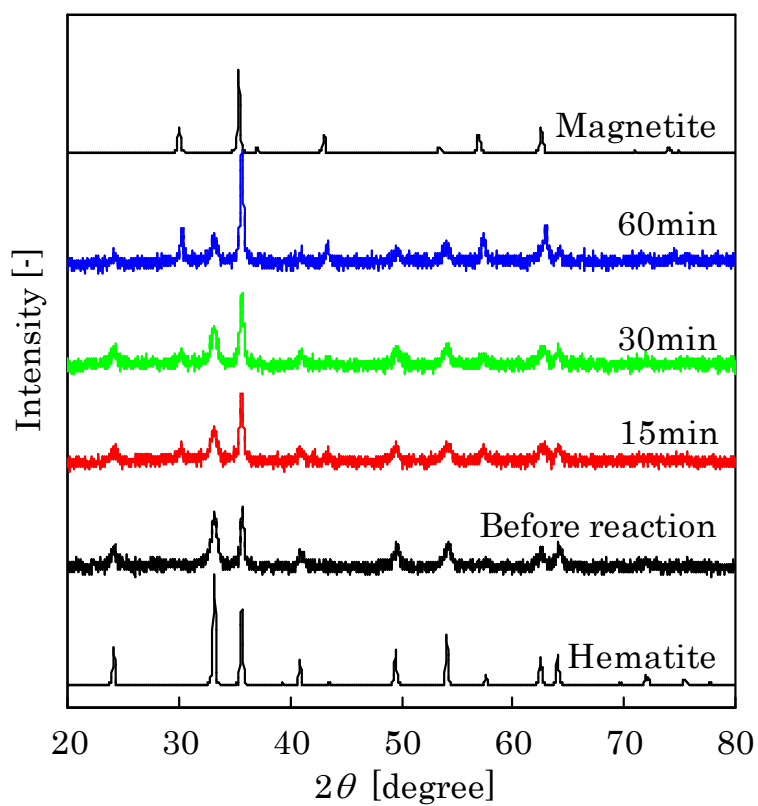


Fig. 2-40 触媒のXRDパターン
(反応時間の影響 @50wt%Feed H₂O/Bitumen=10)

2.3.2. 高圧流通式反応器による重質油連続分解実験

2.3.2.1. 反応圧力の影響

ビッチュメンの分解反応において反応圧力が生成物の炭素収率に与える影響について検討した。反応圧力を 0.1、19.0、26.9 MPa として分解実験を行い、高圧流通式における分解実験では、比較のために無触媒でも同様の実験を実施した。Fig. 2-41 に生成物の炭素収率、Fig. 2-42 に生成液の分子量分布、Fig. 2-43 に反応前後の触媒の XRD パターン、Fig. 2-45、Fig. 2-46 に生成液の熱重量分析とその 1 次微分の結果を示す。なお、炭素収率のグラフにおいて、Residue は反応管表面に付着した重質成分であり、Coke は触媒上に付着した炭素量をそれぞれ示している。熱重量分析では沸点が既知の物質を用い、TG 測定沸点と実沸点の相関を行い、実際の測定温度を実沸点に換算した。

Fig. 2-41、2-42 において、常圧流通条件の結果に着目すると、軽質成分 (Gas oil・VGO) の炭素収率が約 50 mol%-C であるが、固体成分(Residue・Coke)の炭素収率も約 40 mol%-C と高い値になっている。分子量分布を見ると、常圧流通式反応器の生成液は供給原料であるビッチュメンに比べ、分子量 200~400 g/mol の軽質成分の収率が高くなっており、分子量 500 g/mol 以上の重質成分の収率が減少している。これは、ビッチュメン中の重質成分が固体成分へ転換されたことによる、見かけ上の軽質化であると考えられる。また、生成ガスの組成を見ると CO₂ が主成分であることから、酸化鉄系触媒の酸化分解によってビッチュメンの軽質化反応が進行したと考えられる。

一方、高圧流通条件(19.0、26.9 MPa)の結果に着目すると、軽質成分の収率は約 45~60 mol%-C で常圧流通条件とほぼ等しい値となっているが、固体成分の収率は約 15 mol%-C と常圧流通条件の半分以下まで低減している。分子量分布においても、生成液の軽質成分の収率がビッチュメン中の軽質成分の収率よりも高くなっていることから、軽質化反応が進行していることがうかがえる。これは、高圧条件とすることで過熱水蒸気が亜臨界水または超臨界水となり、固体成分(Coke・Residue)の前駆体となりうる重質成分の溶媒への溶解度が向上したことで、重質成分が反応器外部へ流出したためであると考えられる。また、当研究室での測定から、ビッチュメン中のアスファルテン量が約 17 mol%-C であることがわかっており、この値は高圧流通条件における固体成分の収率 15 mol%-C とほぼ等しい。従って、高圧流通条件ではアスファルテン以外の重質成分からの固体成分の生成が抑制された結果、固体成分の収率が低減されるのではないかと考えられる。

無触媒の結果と比較すると、触媒を用いた方が軽質成分の炭素収率が高くなり、分子量分布における軽質成分収率も高いことが分かる。また、生成ガスの組成を見ると触媒を用いた方が CO₂ の生成量が多いことから、触媒を用いることで酸化分解によって効率的にビッチュメンの分解反応が進行したと考えられる。これは Fig. 2-45、2-46 より、触媒を用いた方が熱重量分析の 1 次微分のピークが低温側にシフトしていることから触媒によって低沸点成分、すなわち軽質成分がより多く生成したと言える。Fig. 2-43 より、すべての反応条件において反応後も触媒は反応前と同様にヘマタイト構造を維持していることが確認できる。このことから、本触媒は過熱水蒸気~超臨界水流通条件下において活性が安定な触媒であると考えられる。

以上より、本触媒を用いて高圧流通条件でビッチュメンの分解実験を行うことで、常圧流通条件

と同等の分解活性を示しつつ、固体成分の生成量を抑制できることがわかった。

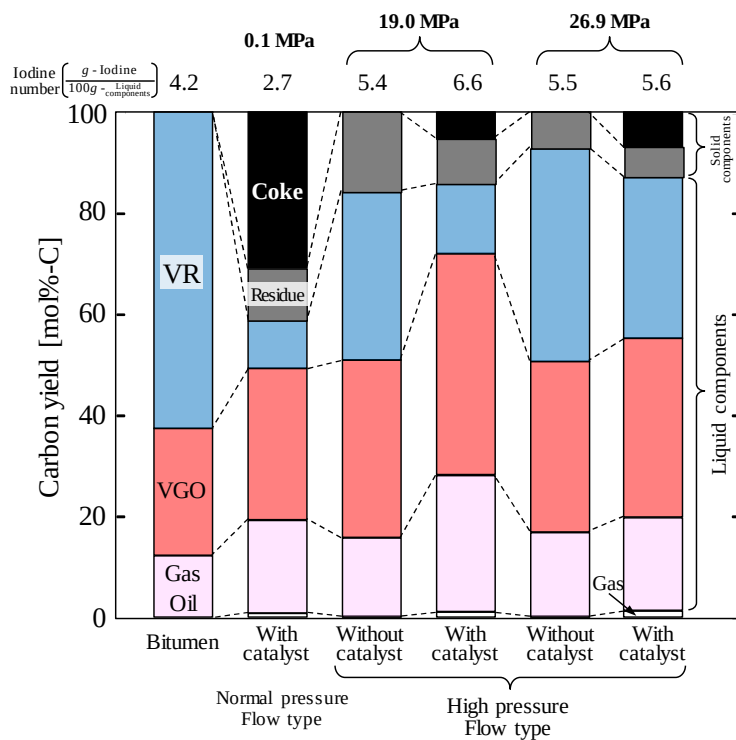


Fig.2-41 ビチューメンの分解反応における生成物の炭素収率(常圧過熱水蒸気～超臨界水流通条件)

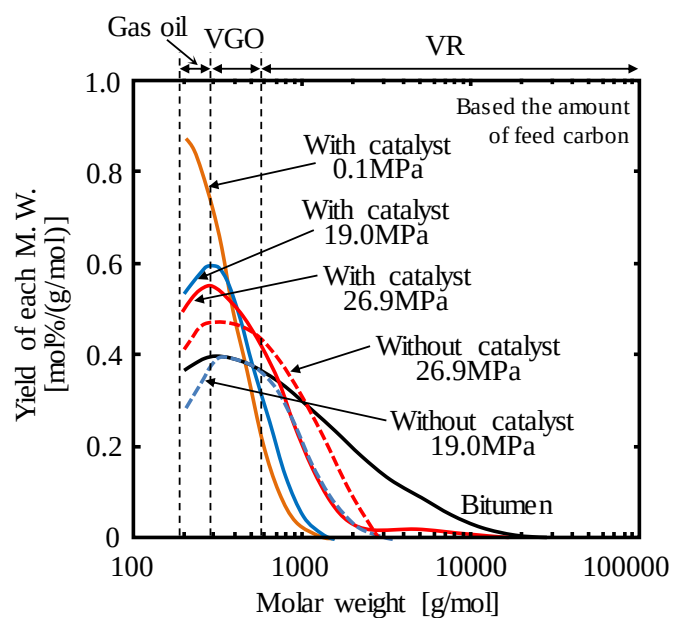


Fig. 2-42 生成液の分子量分布
(常圧過熱水蒸気～超臨界水流通条件)

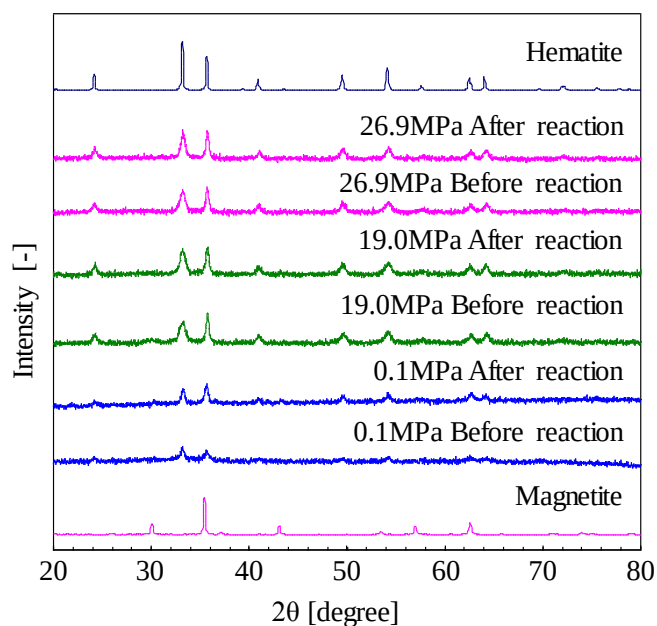


Fig.2-43 反応前後の触媒の XRD パターン
(常圧過熱水蒸気～超臨界水流通条件)

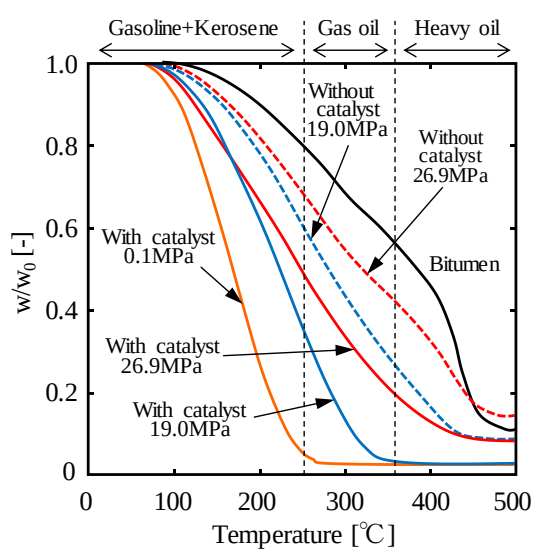


Fig. 2-45 生成液の熱重量分析
(常圧過熱水蒸気～超臨界水流通条件)

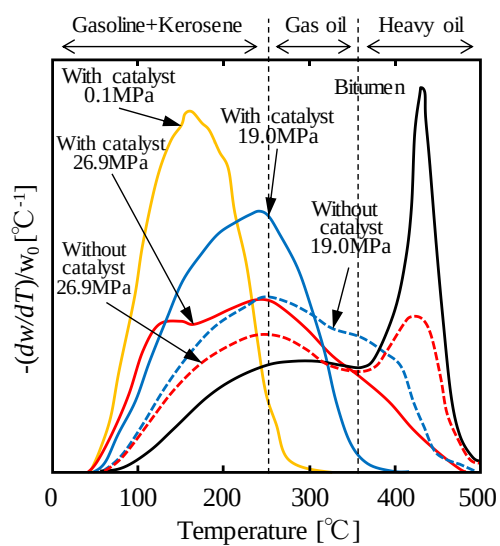


Fig. 2-46 生成液の熱重量分析の1次微分
(常圧過熱水蒸気～超臨界水流通条件)

2.3.2.2. 反応温度の影響

反応温度がビチューメン分解活性に及ぼす影響について検討した。後述 2.3.2.3 の結果から、触媒量は効果的に分解反応が進行する $W/F_{\text{Bitumen}}=4$ [h] とした。反応温度は 350～420 °C で変化させて分解実験を行った。Fig. 2-47 に生成物の炭素収率、Fig. 2-48 に生成ガス量、Fig. 2-49 に生成液分子量分布、Fig. 2-50 に生成液熱重量分析とその一次微分、Fig. 2-51 に反応前後における触媒の XRD パターンを示す。

Fig. 2-47 より、反応温度の上昇に伴い、軽質分である Gas oil および VGO の収率が増加した。また、Fig. 2-48 の生成ガス量に着目すると、触媒活性の指標である CO₂ 生成量もまた反応温度の上昇に伴い増加した。特に、反応温度 400 °C 以上で CO₂ の生成量は急増する結果となった。また、生成物炭素収率の Residue 生成量に着目すると、380 °C 以下で生成量が多く、400 °C 以上で生成量が大きく減少する結果となった。特に反応温度 400 °C 以上では触媒層通過後の配管に付着する Residue 量が極端に減少していた。このような差異が生じた理由として、反応温度の上昇に伴い、重質油の流動性が増加すると共に、触媒による酸化分解反応が十分に進行し、配管に付着しうる重質成分が減少したためであると考えられる。これらの結果を踏まえると、本触媒反応系は反応温度 400 °C 以上において重質油に対し高い分解活性を発揮することが分かった。Fig. 2-49 の生成液分子量分布では、反応温度が高くなるにつれ、重質成分の収率が低下すると共に、分子量約 300 g/mol の低分子成分の収率が増加した。さらに、Fig. 2-50 の生成液熱重量分析結果においても、軽質化の進行に伴い、換算後沸点で 500 °C 以上の温度域における液成分が減少すると共に、約 350 °C 付近のより低温域における重量減少が顕著になった。これら液成分の分析結果から、本触媒による重質油の分解は低分子の分解だけでなく、重質成分の分解反応が十分に起きていることが示唆された。反応後の触媒構造に着目すると (Fig. 2-51)、各反応温度において反応後の触媒は反応前と同じくヘマタイト構造を十分に維持できていることが分かる。(低角)/(高角) ピーク強度比を比較しても反応前後でほとんど変化がなかった。CO₂ 生成量は 400 °C 以上で増加しているのに対し、反応後の触媒は十分にヘマタイト構造を維持できていたことから、本触媒は 400 °C でも十分に触媒再生が行われることが明らかとなった。以上を踏まえると、本触媒を用いた重質油の分解反応は 400 °C 以上で高い分解率が得られ、かつ触媒構造は十分に安定であることがわかった。

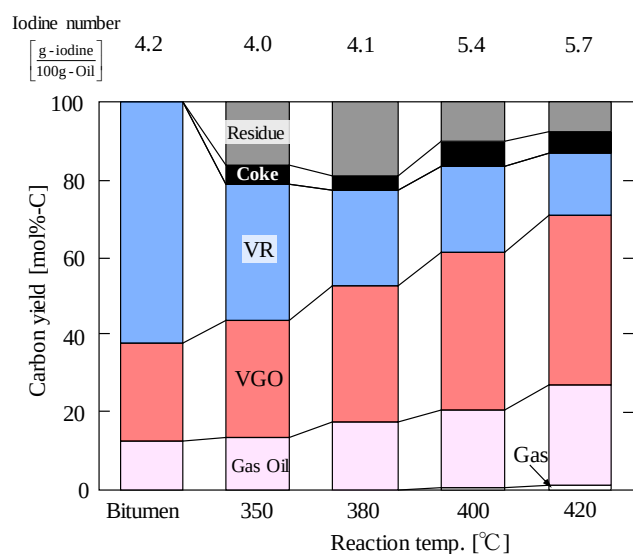


Fig. 2-47 生成物の炭素収率
(反応温度の影響)

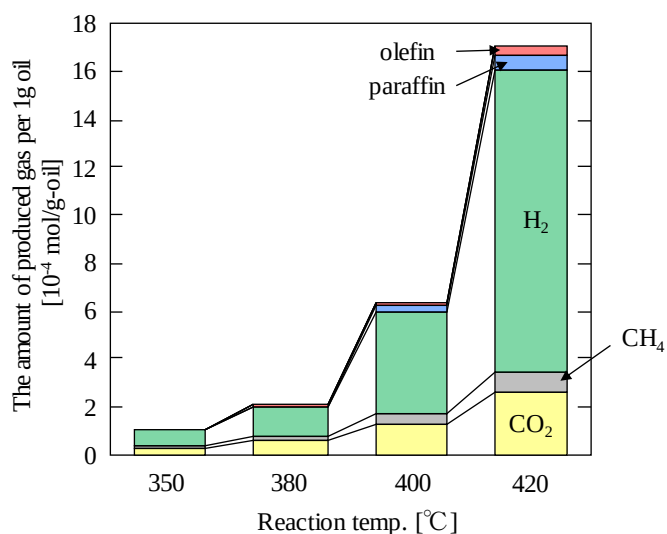


Fig. 2-48 生成ガスの量
(反応温度の影響)

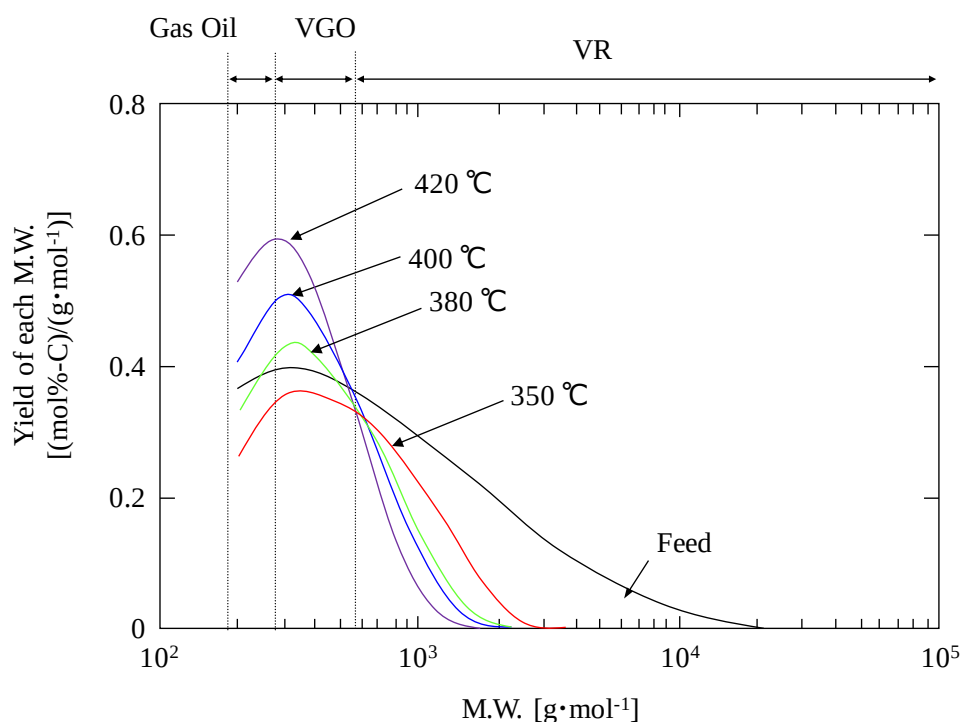


Fig. 2-49 生成液の分子量分布
(反応温度の影響)

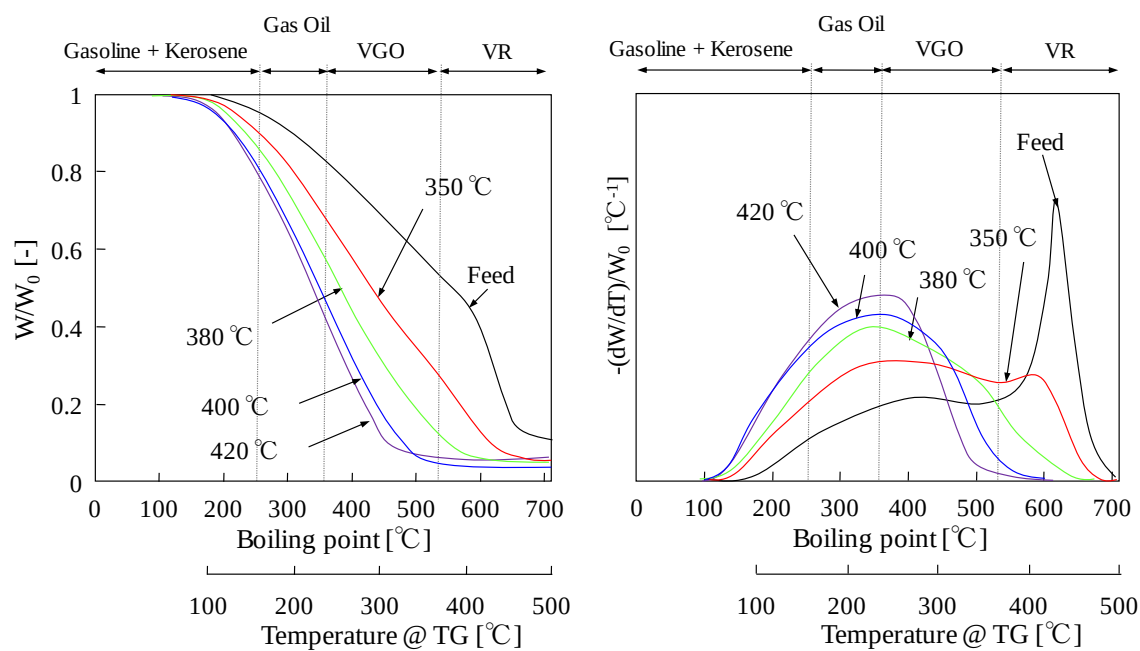


Fig. 2-50 (左) 生成液の熱重量分析 (右) 熱重量分析一次微分
(反応温度の影響)

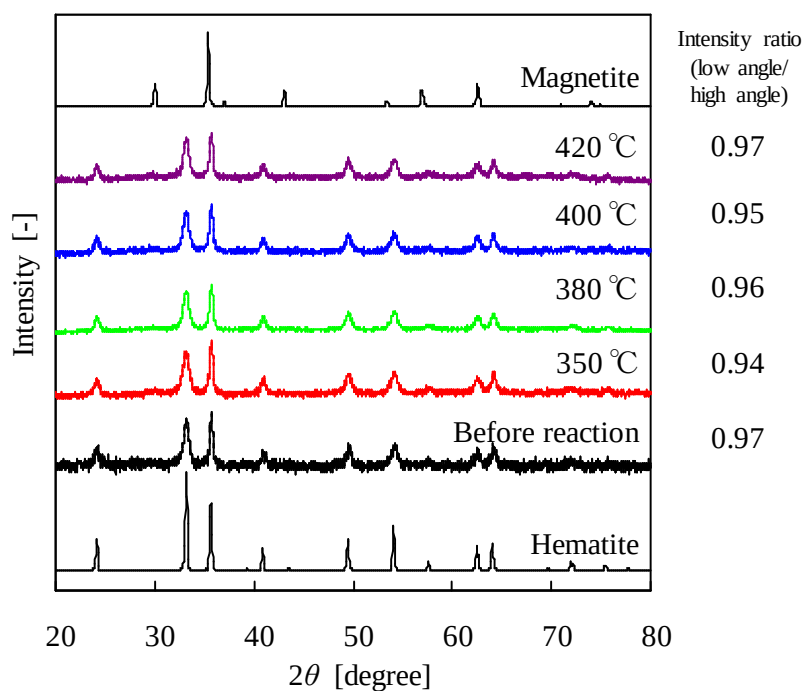


Fig. 2-51 反応前後の触媒の XRD パターン
(反応温度の影響)

2.3.2.3. 触媒量/ビチューメン流量 [W/F_{Bitumen}] の影響

触媒量 W [g] とビチューメン流量 F_{Bitumen} [g/h] の比、 W/F_{Bitumen} [h] が生成物の炭素収率に与える影響について検討した。 $W/F_{\text{Bitumen}} = 1 \sim 4$ [h] の条件で分解実験を行った。Fig. 2-52 に生成物の炭素収率、Fig. 2-53 に生成ガス量、Fig. 2-54 に生成液分子量分布、Fig. 2-55 に生成液熱重量分析結果とその一次微分、Fig. 2-56 に反応前後の触媒の XRD パターンを示す。

Fig. 2-52、Fig. 2-53 より、 CO_2 が生成すると共に原料ビチューメン中に約 35mol%-C 含まれる軽質成分 (Gas Oil、VGO) が反応後には約 50 ~ 70mol%-C まで増加した。また、 W/F_{Bitumen} の値の増加に伴い CO_2 生成量、および軽質成分の炭素収率も増加しており、 $W/F_{\text{Bitumen}} = 4$ [h] では軽質分である Gas Oil と VGO の合計収率が 70mol%-C に達した。生成ガスにおける H_2 は水の分解反応や、重質油への活性水素種の添加の有無、重質油からの脱水素反応など、様々な反応により生成する。そのため、水素は生成ガスの主生成物ではあるが、触媒活性の指標として用いることは不適である。一方、 CO_2 は触媒による酸化分解反応由来であることから、触媒活性の絶対的な指標として用いることができる。このことから、本触媒が酸化触媒として作用し、重質油を分解、軽質化していることが示された。また、生成液中の不飽和量の指標であるヨウ素価に着目すると (Fig. 2-52) W/F_{Bitumen} の値の増加に伴い、値が増加した。つまり、軽質化の進行に伴い、ヨウ素価の値が増加する結果となった。このことから、亜臨界水雰囲気下における本触媒による重質油の酸化分解反応では、(1)水からの活性水素種が炭化水素に十分に付加されず、不飽和分を生成しながら進行する、(2)生成軽質油の脱水素反応が進行することが考えられる。炭化水素の観点からの反応機構の考察は本文第2部6章に示す。

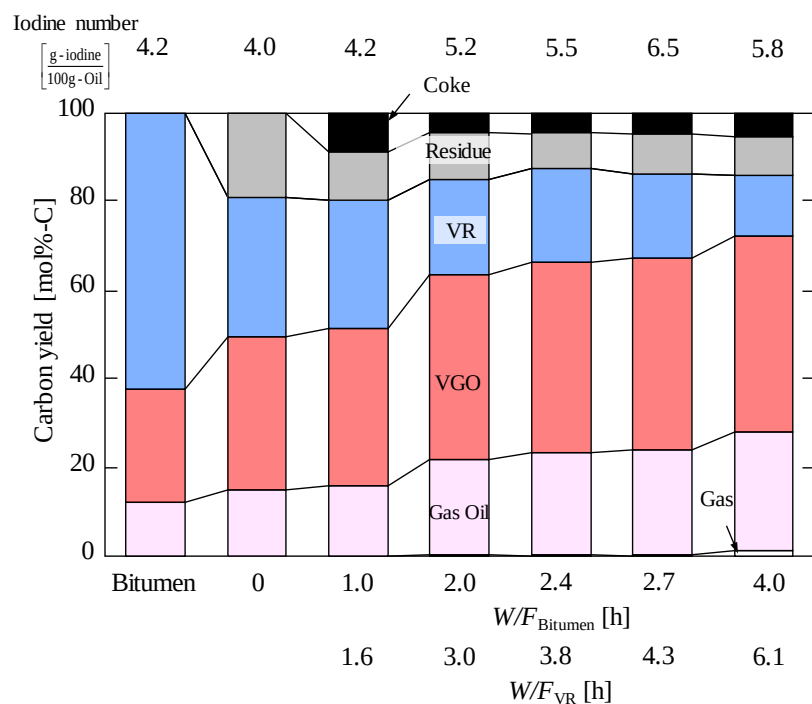


Fig. 2-52 ビチューメンの分解反応における生成物炭素収率
($W/F_{\text{Bitumen}} = 1 \sim 4$ [h])

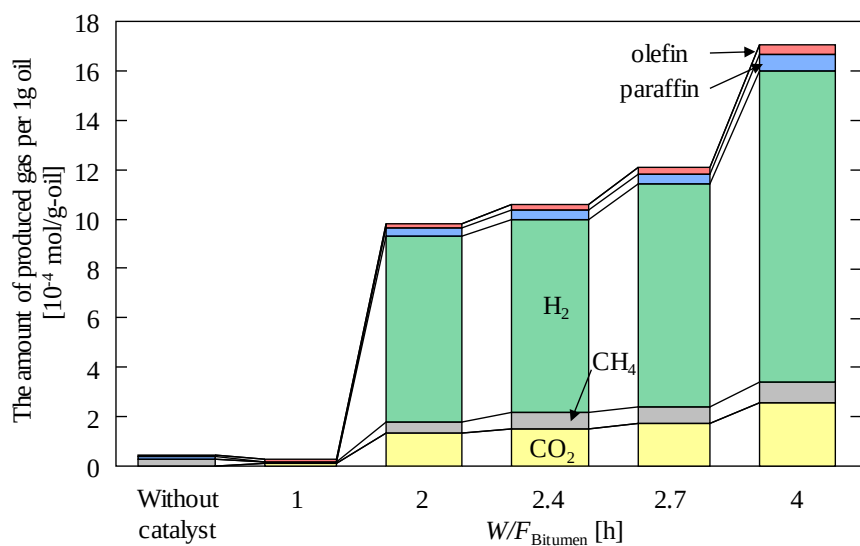


Fig. 2-53 生成ガスの量
($W/F_{\text{Bitumen}} = 1 \sim 4$ [h])

Fig. 2-54 において、生成液の分子量分布は分子量 300 g/mol の軽質分収率が高くなると共に、分子量 560 g/mol 以上の重質成分 (VR) の収率が減少していることから、分解反応により、重質油の低分子化が進行したことが分かった。また、 W/F_{Bitumen} の値の増加に伴い Gas oil、VGO の収率が大きくなっていることが確認できる。これは、ビチューメンの供給量に対する触媒量が増加することで、効率的にビチューメンの分解反応が進行したためと考えられる。Fig. 2-55 においても、 W/F_{Bitumen} の値の増加に伴いより低温域で重量減少が顕著になり、熱重量分析の 1 次微分のピークも低温側にシフトしていることがわかる。これより、触媒量の増加に伴い、沸点成分すなわち軽質成分がより多く生成していると考えられる。

Fig. 2-56 より、すべての反応条件において反応後も触媒は反応前と同様にヘマタイト構造を維持していることが確認できる。このことから、本触媒は $W/F_{\text{Bitumen}}=1\sim4$ [h] の条件において活性が安定な触媒であると考えられる。以上より、今回の検討範囲では $W/F_{\text{Bitumen}}=4$ [h] のとき最も軽質化が進行し、固体成分の収率が少ない最適な条件であることが分かった。

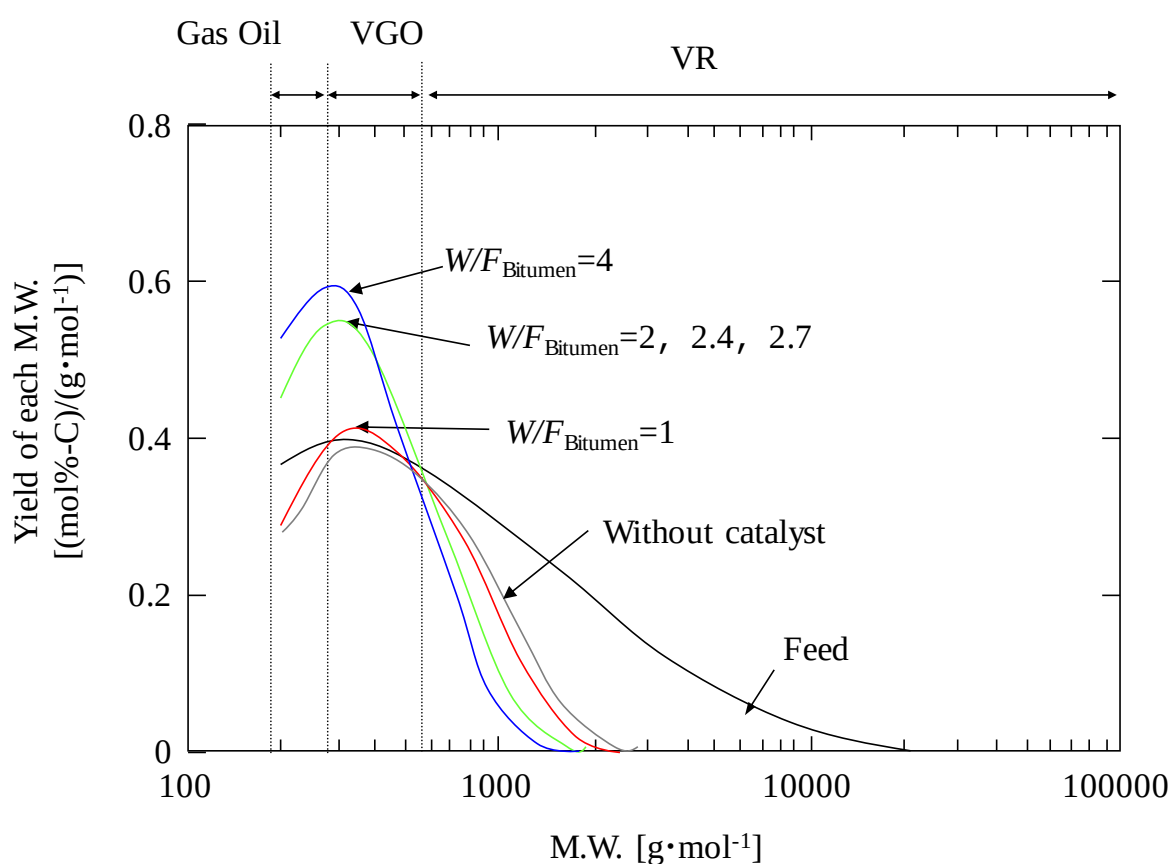


Fig. 2-54 生成液の分子量分布
($W/F_{\text{Bitumen}} = 1\sim4$ [h])

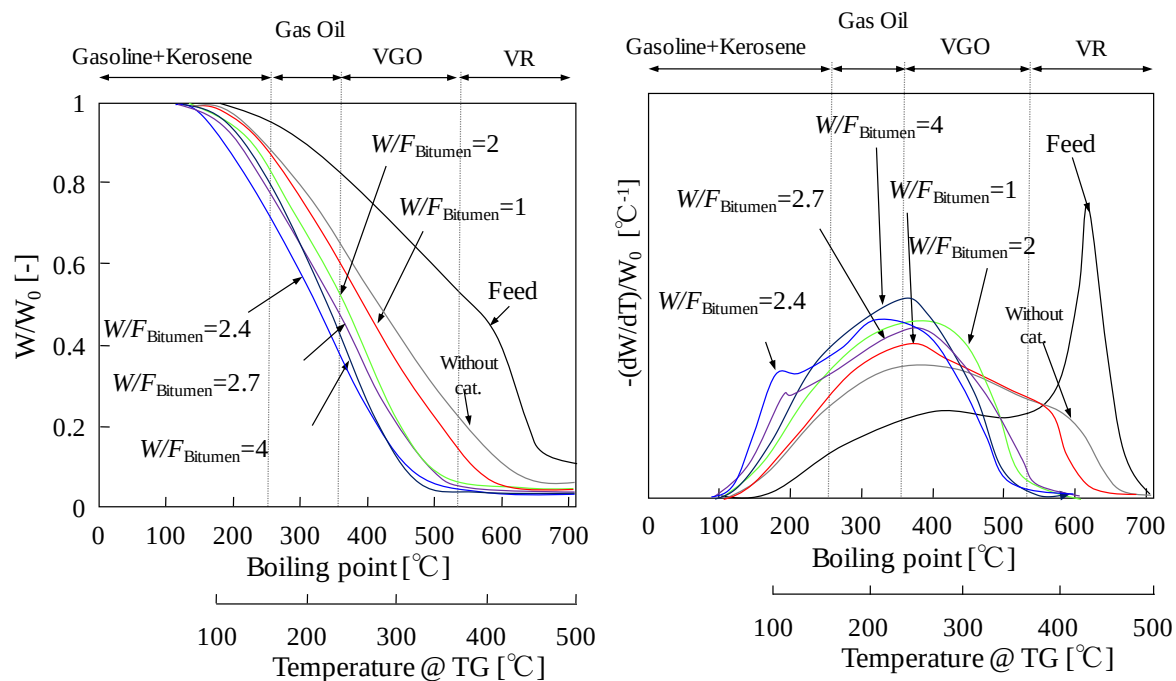


Fig. 2-55 (左) 生成液の熱重量分析 (右) 熱重量分析一次微分
($W/F_{\text{Bitumen}} = 1 \sim 4$ [h])

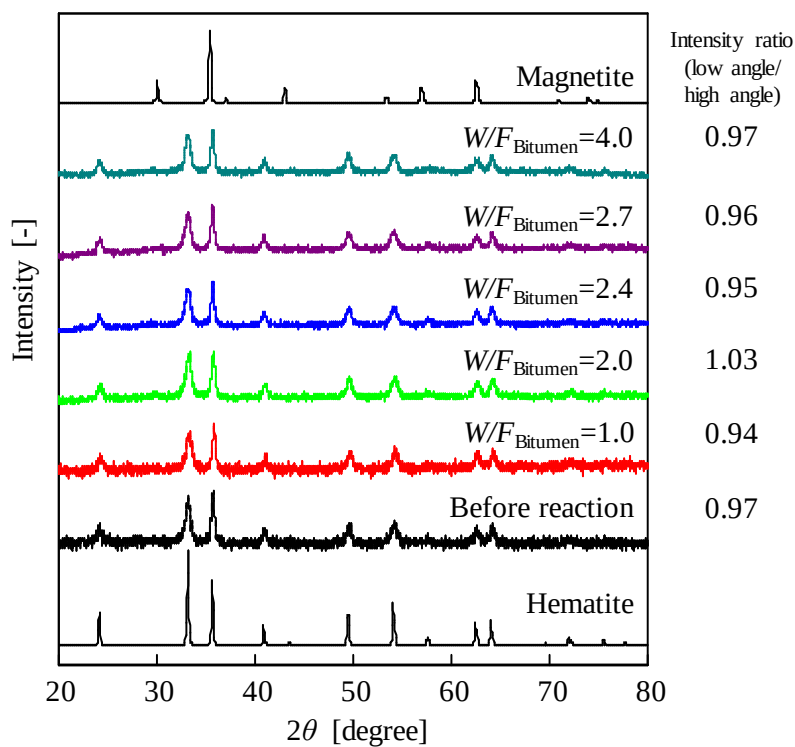


Fig. 2-56 反応前後の触媒のXRDパターン
($W/F_{\text{Bitumen}} = 1 \sim 4$ [h])

2.3.2.4. 反応器内の滞留時間の影響

ビチューメンの分解反応において、反応器内の滞留時間が生成物の炭素収率に与える影響について検討した。反応器内の滞留時間を 1 min、3 min と変えて分解実験を行い、比較のために無触媒でも同様の実験を実施した。Fig. 2-57 に生成物の炭素収率、Fig. 2-58 に生成液の分子量分布、Fig. 2-59 に生成ガスの組成、Fig. 2-60 に反応前後の触媒の XRD パターン、Fig. 2-61、Fig. 2-62 に生成液の熱重量分析とその 1 次微分の結果を示す。

Fig. 2-57 より、触媒を用いた反応の場合、19.0 MPa、26.9 MPa どちらの条件においても反応器内の滞留時間が 3 min から 1 min へ短くなると、軽質成分の炭素収率が高くなり、固体成分の炭素収率が低減していることが分かる。反応器内の滞留時間が長いと重合反応が進行してしまい、生成した軽質成分が固体成分へ転換されてしまう。しかし、滞留時間が短くなることで重合反応が進行する前に、生成した軽質成分を反応器外へ流出、回収できるため、このような結果になったと考えられる。また、Fig. 2-57～2-59 より、触媒を用いた方が無触媒の反応結果よりも軽質分の炭素収率が高く、CO₂ の生成量も多いことから、触媒の酸化分解能によるビチューメンの軽質化反応がより効率的に進行したと考えられる。Fig. 2-60 から、すべての反応条件において反応後も触媒は反応前と同様にヘマタイト構造を持つことが確認でき、活性を維持し安定であると考えられる。

以上より、反応器内の滞留時間が 1 min 程度でも、ビチューメンの軽質化反応は十分に進行し、かつ固体成分の炭素収率を低減できることが示唆された。

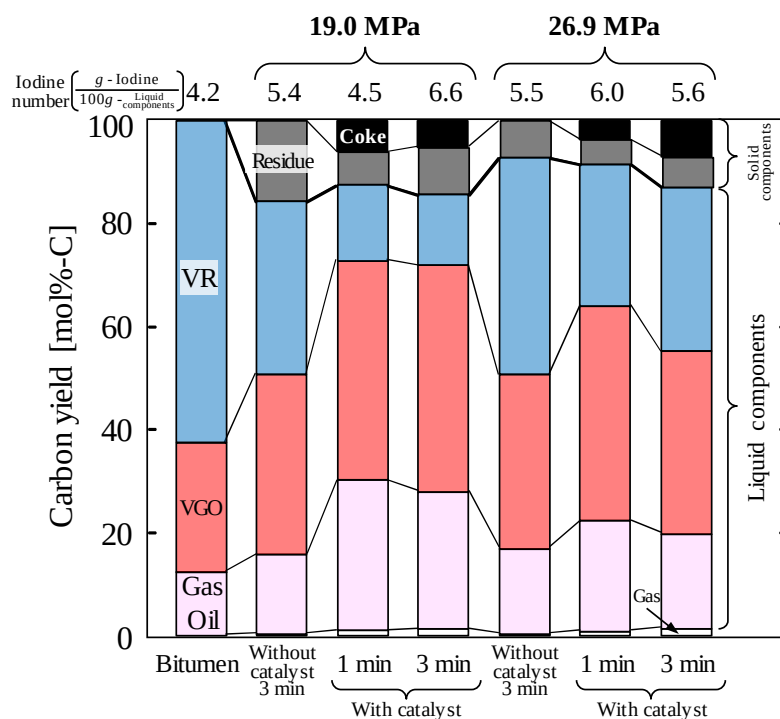


Fig. 2-57 生成物の炭素収率
(反応器内の滞留時間 1 min, 3 min)

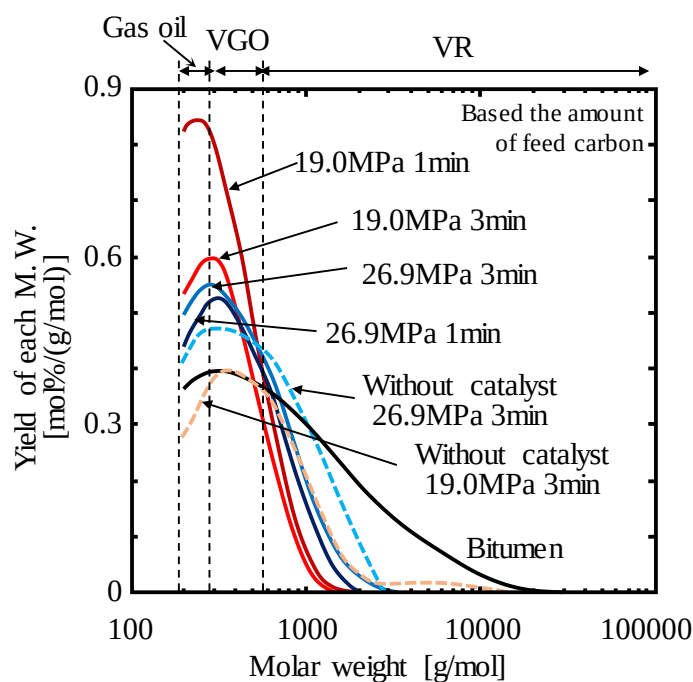


Fig. 2-58 生成液の分子量分布
(反応器内の滞留時間 1 min, 3 min)

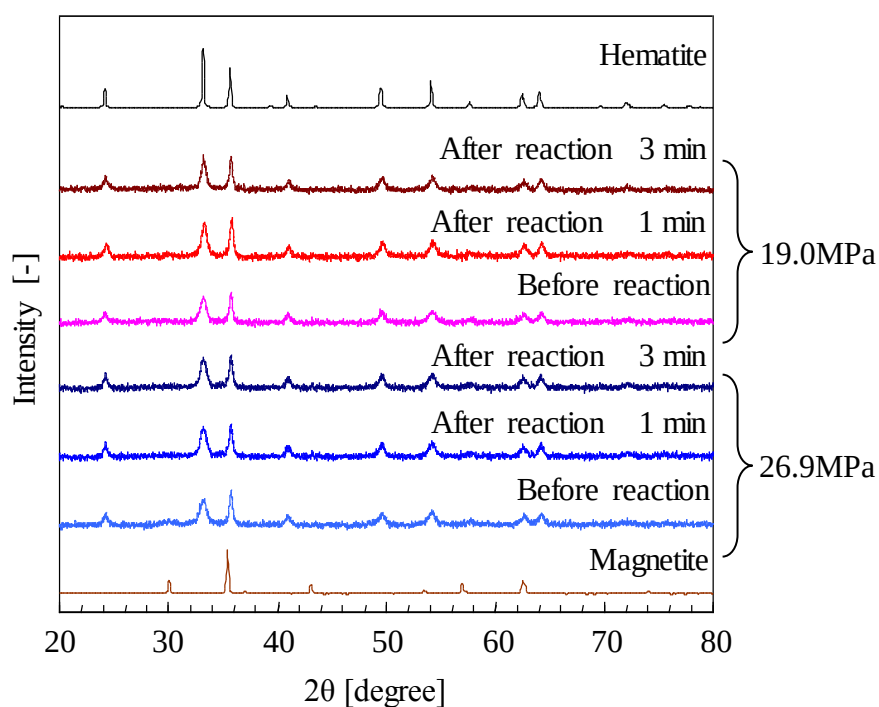


Fig. 2-60 反応前後の触媒のXRDパターン
(反応器内の滞留時間 1 min, 3 min)

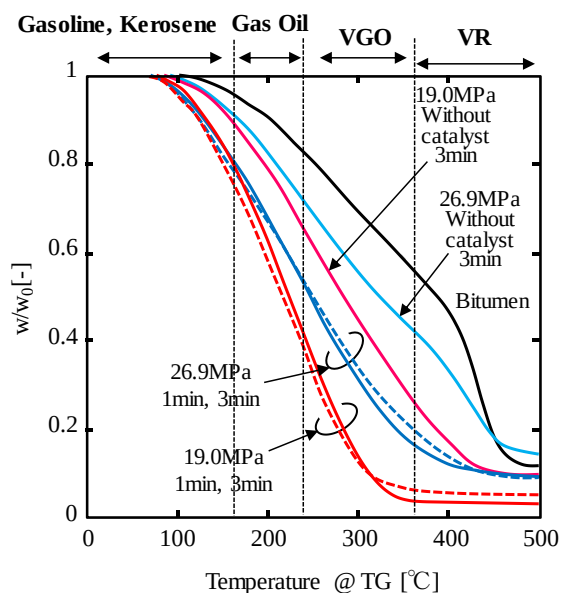


Fig. 2-61 生成液の熱重量分析
(反応器内の滞留時間 1 min, 3 min)

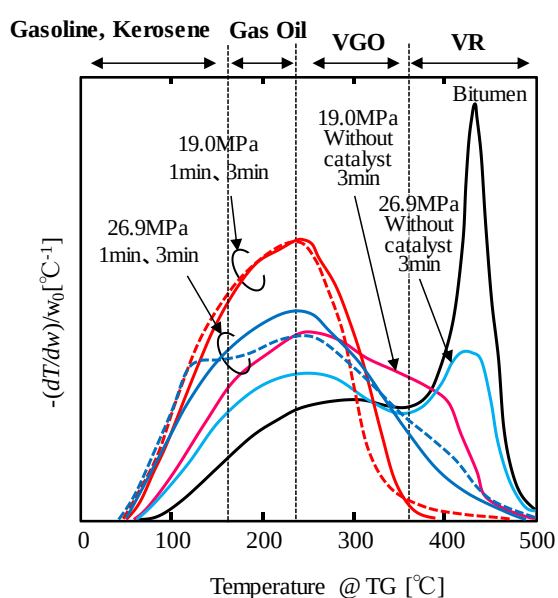


Fig. 2-62 生成液の熱重量分析の1次微分
(反応器内の滞留時間 1 min, 3 min)

2.3.2.5. 長時間実験による触媒耐久性の検討

これまでの検討から、反応温度 420 °C、圧力 19.0 MPa、 $W/F_{\text{Bitumen}}=4$ 、 $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}=20$ の時、本触媒は効果的に重質油を分解し、高い収率で軽質分が得られることがわかった。しかし、これらはすべて反応開始 2 h における初期活性に対する検討であった。そのため、本触媒を工業的に利用するためには、触媒の耐久性について検討する必要がある。そこで、本項では最適反応条件における長時間実験を行うことで、触媒の安定性について検討した。反応時間は 2 ~ 6 h とし、生成物は 2、4、6 h 分を全量回収した。生成物の経時変化は各反応時間における生成物収率の差によって算出した。Fig. 2-63 に生成物の炭素収率を示す。比較として、常圧条件において同反応条件で分解実験を実施した結果を同図に示す。また、Fig. 2-64 に生成ガス量、Fig. 2-65 として生成液分子量分布、Fig. 2-66 に生成液熱重量分析とその一次微分を示す。加えて、反応前後の触媒の XRD パターンを Fig. 2-67 に示す。

まず、反応圧力が生成物収率に与える影響について考察する。Fig. 2-63 より、高圧条件では反応開始 6 h 後も常圧条件に比べ高い収率で軽質分が得られた。加えて、常圧条件では 2 h で触媒上に約 30 mol%-C もの Coke が析出していたのに対し、亜臨界水流通条件下では 6 h 反応後も Coke 生成量は約 10 mol%-C 程度であった。反応前後の触媒の XRD パターン (Fig. 2-67) より、常圧条件では反応開始 2 h ですでに触媒はマグネタイト構造へと変化し、劣化したのに対し、亜臨界水中では 6 h 反応後もヘマタイト構造を維持できていた。以上より、亜臨界水雰囲気は高分解活性および触媒構造を維持したまま、Coke 生成反応を長時間にわたり抑制できていることが示された。

次に、高圧条件における生成物経時変化に着目する。Fig. 2-68 より、Residue が反応開始 2 h 以降ほとんど生成していないことがわかる。これは重質成分が反応初期に配管表面に付着し、管表面が親油性となったため、2 h 以降生成量が激減したと考えられる。一方、軽質分収率は、反応時間 6 h を通して高い収率で軽質分が得られていたが、反応時間 4~6 h の期間において、僅かに減少した。一方、Fig. 2-65 の生成液分子量分布においては、いずれの期間においても分子量分布の差異は見られなかった。これは生成液の回収を全量回収としているため、反応時間 6 h では、反応時間 4 h までの軽質分が含まれており、見掛け上分子量分布に差異がないと考えられる。Fig. 2-66 の生成液熱重量分析も同様の理由により見掛け上変化がないと考えられる。生成ガス量 (Fig. 2-64) は、反応開始 6 h 後も安定して CO_2 が生成していることから、触媒による酸化反応が進行していることが確認された。加えて、Fig. 2-67 より、高圧条件では 6 h 反応後の触媒もヘマタイト構造を十分に維持できていた。これより、本触媒の触媒構造の変化による活性の低下は無いと考えられる。しかし、反応時間 4~6 h の期間において、軽質分収率が減少すると同時に、Coke 生成量が他の期間に比べ、増加した。また、6 h 反応後の触媒は一部が固着しており、炭素析出が目立った。これを踏まえると、4~6 h の期間において活性が低下した理由は、Coke により触媒表面が被覆され、活性が低下したのではないかと考えられる。これを明らかにするため、反応後の触媒を 4 分割し、各種分析 (元素分析、構造解析) を行った。

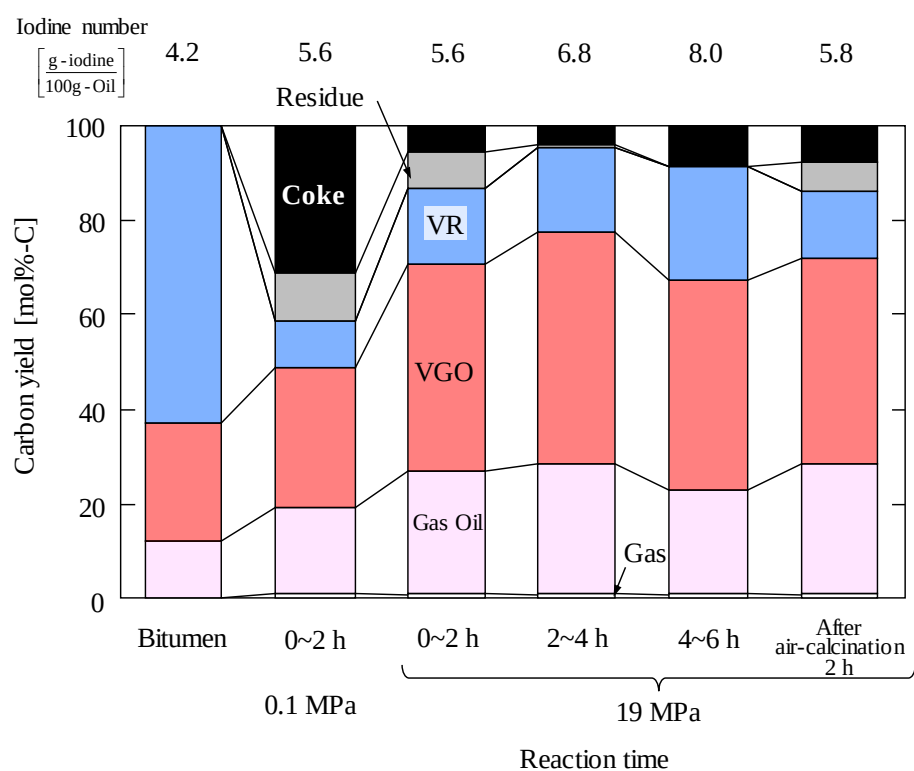


Fig. 2-63 生成物炭素収率経時変化

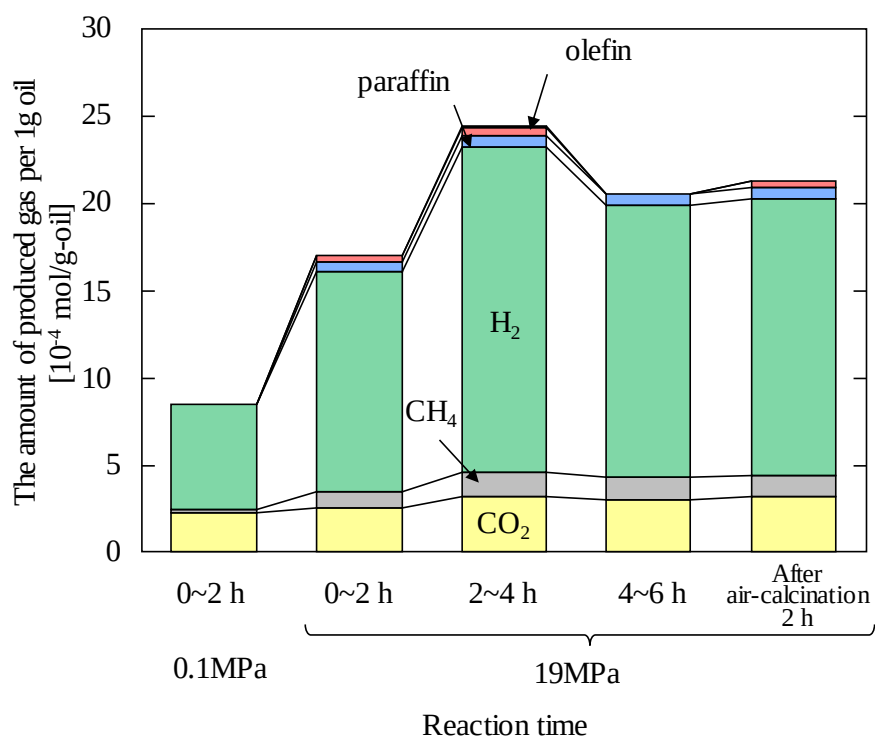


Fig. 2-64 生成ガス量経時変化

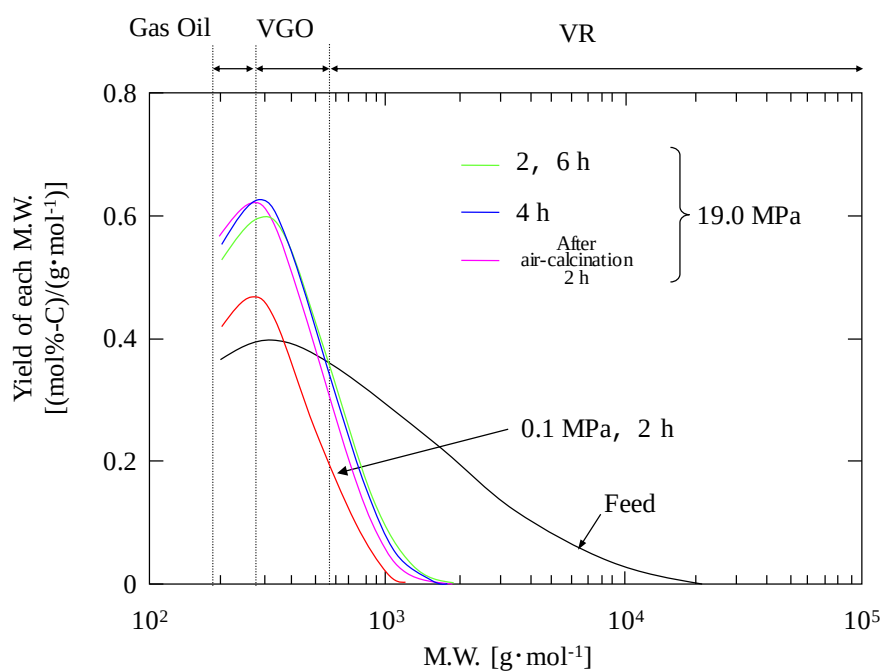


Fig. 2-65 生成液の分子量分布
(反応時間の影響)

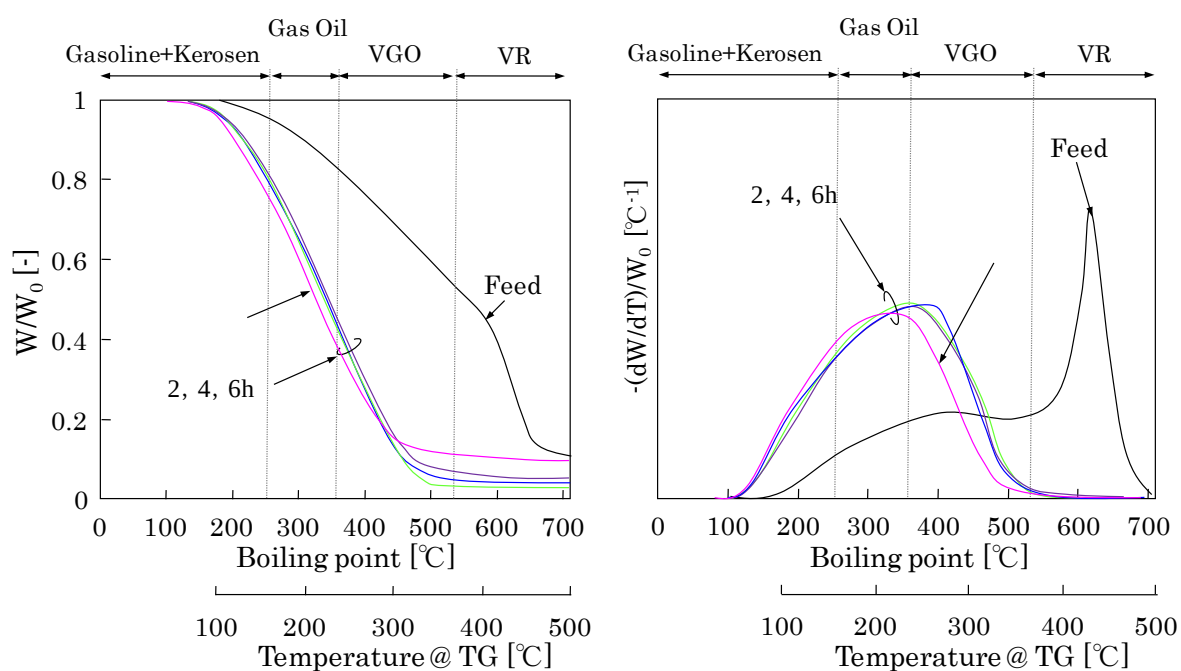


Fig. 2-66 (左) 生成液の熱重量分析 (右) 熱重量分析一次微分
(反応時間の影響)

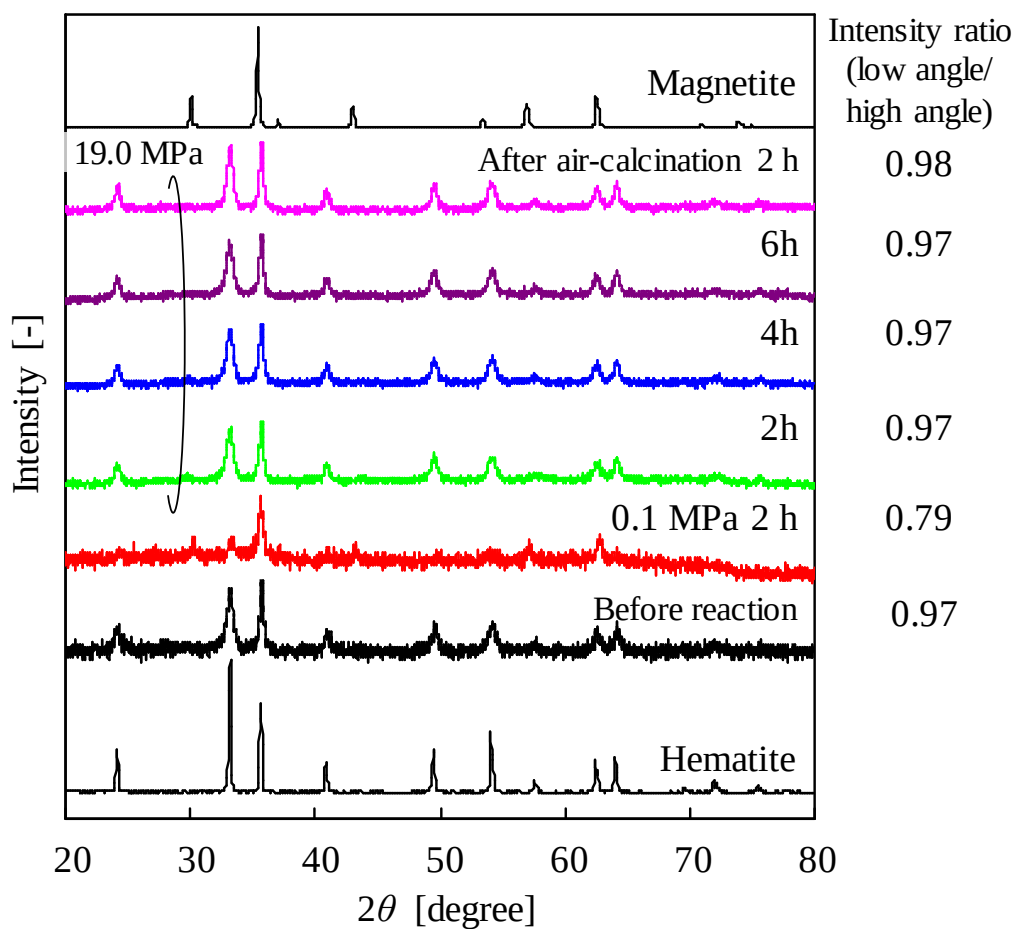


Fig. 2-67 反応前後の触媒の XRD パターン
(反応時間の影響)

分割した触媒の元素分析を行い、Coke 生成量の分布を測定した結果を Fig. 2-68 に示す。図中左側が反応器入口側から 1/4 の触媒であり、右側が反応器出口側の触媒である。これより、Coke 生成量は Feed の流れ方向に分布を持ち、反応器入り口側ほど Coke 生成量が多く、出口側ほど減少する結果となった。このような分布が生じた理由としては、入口側の触媒は常に重質な原料と接触するのに対し、出口側の触媒は分解、軽質化された原料と接触することが多くなるためであると考えられる。特に、6 h 反応後における最下部の触媒は、重質成分が付着し、触媒間の固着も確認された。従って、4~6 h の期間では入口側の触媒が Coke により活性点が被覆され、部分的に活性が低下し、軽質分収率が減少したと考えられる。Fig. 2-64 より、6 h 後も CO₂ 生成量は維持できていることから、触媒上に付着した Coke の燃焼による CO₂ の発生も考えられるが、完全に酸化分解活性がなくなったわけではないと考えられる。

次に各触媒層の構造解析を行った。その結果を Fig. 2-69 に示す。図中下側が反応器入口側 1/4、上部が出口側の触媒構造を示している。これより、各触媒層とも反応後はヘマタイト構造を十分に維持できていることがわかった。従って、入口側の触媒構造の変化による活性の低下は無い。加えて、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 20$ ほど十分な量の水を供給した場合、長時間の反応に対しても触媒構造は十分に維持できていることがわかった。以上の結果より、長時間の重質油分解反応に対して本触媒は Coke の付着により部分的に活性が低下するが、触媒構造が安定なため、Coke を燃焼することで再度高い分解活性が得られる可能性が示唆された。

そこで、6 h 反応後の触媒を 550 °C、1 h 空気焼成し、触媒上に付着した Coke を除去した触媒（以下再生触媒）を用い、同条件において 2 h 分解実験を実施した。その結果を Fig. 2-63 に長時間実験の結果と共に示している。なお、再生触媒を用いた分解実験では再生触媒の量が不足したため、理論仕込み重量に対して約 3 wt% 分の反応前の触媒を触媒層出口側に追加した。生成ガス、生成液分子量分布、生成液熱重量分析、反応後の触媒の XRD パターンはいずれも Fig. 2-64~2-67 に併記している。炭素収率より、再生触媒を用いた場合、反応前の触媒を用いた場合とほぼ同程度の軽質分（Gas Oil、VGO）が得られた。生成液分子量分布および、熱重量分析においても反応前の触媒と遜色ないほど、重質油の低分子化、低沸点化が進行した。加えて、生成ガス量も同程度 CO₂ が生成していたことから、酸化分解能は十分に維持できていた。一方、Coke 生成量は反応前の触媒に比べ、僅かに増加したが、反応前の触媒と再生触媒を用いた場合の Coke と Residue の合計収率は同値であった。再生触媒では反応前の触媒の場合に比べ、触媒層前の配管に付着する Residue 量が少なかった。このことから、再生触媒において Coke 生成量が増加した要因として、触媒層前の配管に付着しうる重質成分が従来のように付着せず、より多く触媒層に供給されたため、Coke 生成量が増加したと考えられる。そのため、Coke 生成量が増加した分、Residue の生成量が減少したと考えられる。再生触媒を用い分解実験を行った後の触媒の XRD パターンは Fig. 2-67 より、十分にヘマタイト構造を維持できていたことがわかる。なお、原料の流れ方向に対する触媒構造の偏倚は見られなかった。従って、本触媒は表面に付着した Coke を焼成することにより、再度高い分解活性が得られ、かつ Coke 焼成に伴う触媒活性の低下もなく、安定であることが明らかとなった。これを踏まえると、本触媒は固定床型反応器で用いることも可能であり、FCC や H-Oil プロセスのような流動床型プロセスで用いれば、さらに高効率であると考えられる。なお、流動床型プロセスに用いる場合は触媒の機械的強度が必要となる。

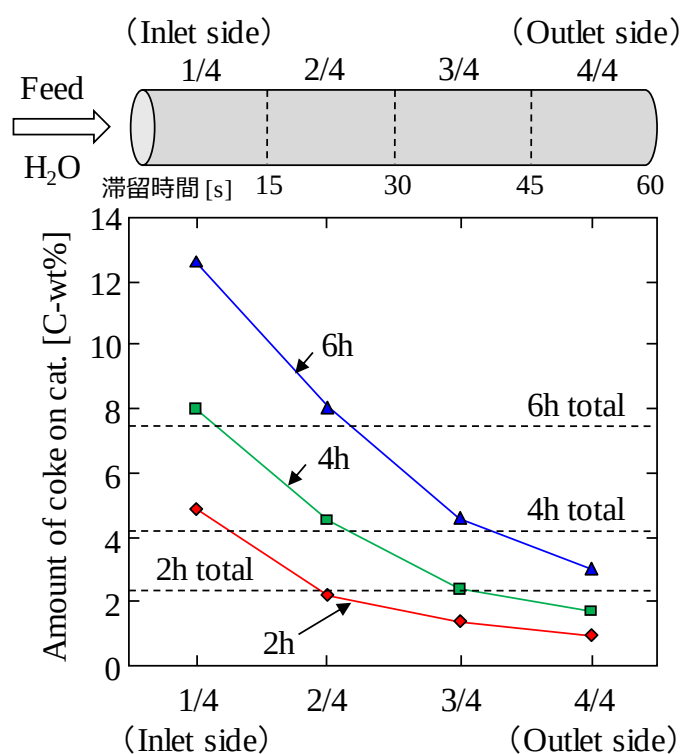


Fig. 2-68 Coke 生成量分布
(反応時間の影響)

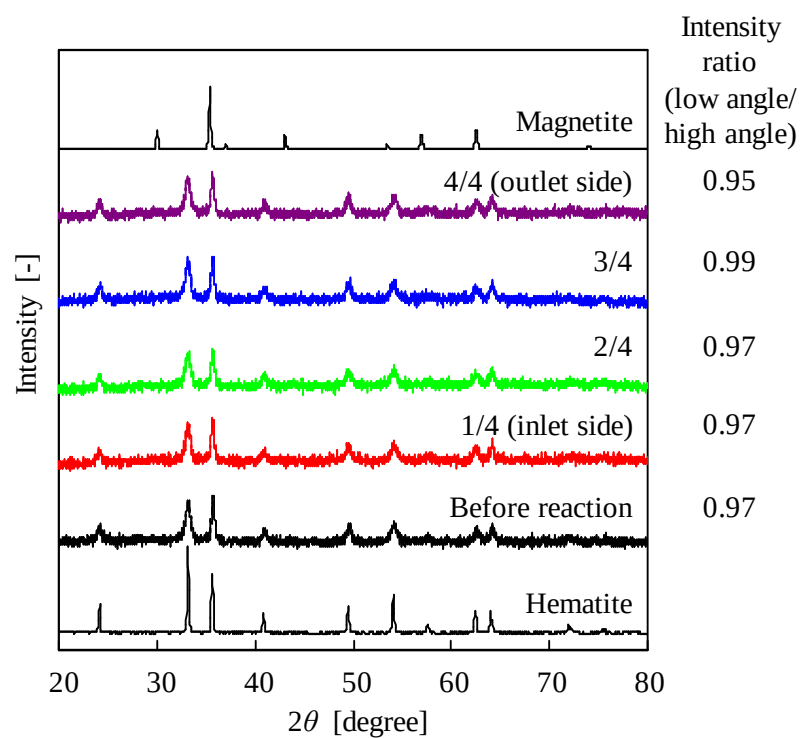


Fig. 2-69 流れ方向に対する触媒構造の偏倚
(反応時間の影響)

2.3.2.6. 希釈剤の影響

2.3.1.4 の結果を踏まえ、流通条件において同様に希釈剤が重質油分解活性に及ぼす影響について検討した。なお、水供給量は回分式反応器との比較のため $F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 10$ とした。生成物炭素収率を Fig. 2-70 に示す。また生成ガス量を Fig. 2-71 に、生成液分子量分布を Fig. 2-72 に示す。生成液熱重量分析は希釈剤の変化により、分析前の溶媒除去温度を変更する必要があるため、これに伴い本測定で得られる熱重量分析結果が直接比較できるものではなくなるため、掲載しなかった。なお、反応後の触媒の XRD パターンを Fig. 2-73 に示す。

炭素収率のグラフより、1-メチルナフタレン希釈原料はベンゼン希釈原料を用いた場合に比べ、軽質分収率が減少した。しかし、これは反応管に付着する重質成分である Residue の生成量が多いため、見掛け上液収率が減少したと考えられる。Fig. 2-72 に示す生成液分子量分布より、ベンゼン希釈と、1-メチルナフタレン希釈のピークトップは同位置にあることから、低分子化は同程度進行していることが示唆される。なお、Residue が増加した要因としては、希釈剤である 1-メチルナフタレンの沸点が高く、乾燥機内 (110 °C) で十分に乾燥されず、残存した可能性が考えられる。加えて、1-メチルナフタレンはベンゼンに比べ粘性が高いため、原料および触媒層通過後の分解生成液の流動性が低く、より多くの重質成分が反応管内に残存したことが考えられる。次に、Coke 収率に着目すると、回分式反応器を用いた検討と同様に触媒上に析出する Coke 生成量は減少する結果となった。加えて、生成液のヨウ素価の値もベンゼン希釈原料を用いた場合に比べ高い値となった。このような傾向となった要因としては、2.3.1.4 でも述べたように、1-メチルナフタレンの希釈剤としての水素シャットリング効果や、アスファルテン成分の凝集緩和作用によるものと考えられる。Fig. 2-73 の反応後の触媒構造では 1-メチルナフタレン希釈原料を用いた場合、ベンゼン希釈の時よりもよりヘマタイト構造を維持できていた。1-メチルナフタレンには水素シャットリング効果による Coke 生成抑制能が期待されていることから、この効果によりベンゼン希釈よりも Coke 前駆体が触媒表面に滞留する時間が短くなり、より効率よく分解反応および触媒再生が行われたと考えられる。一方、ベンゼン希釈原料の場合、Coke 前駆体が触媒表面に付着し、その Coke 前駆体に対し格子酸素を放出し部分的に分解した後 Coke を生成したため、触媒再生の効率が悪く、僅かにヘマタイト構造へと変化したと考えられる。

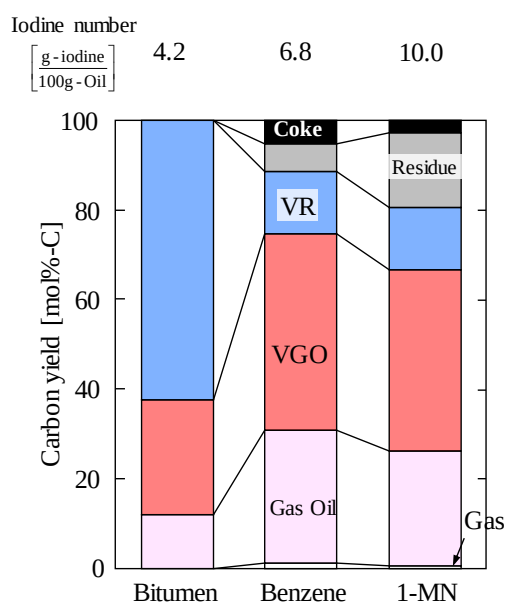


Fig. 2-70 生成物の炭素収率
(希釈剤の影響)

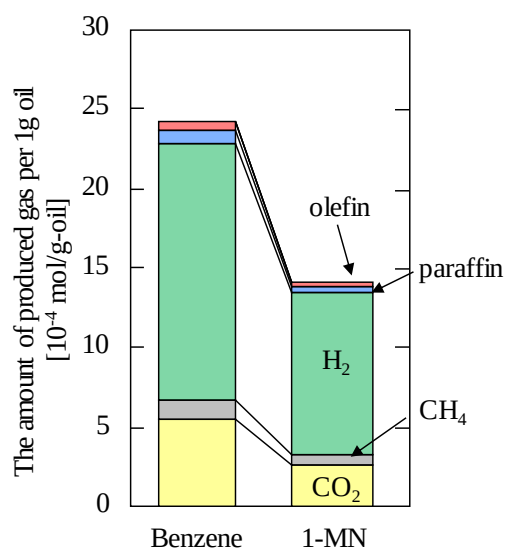


Fig. 2-71 生成ガスの量
(希釈剤の影響)

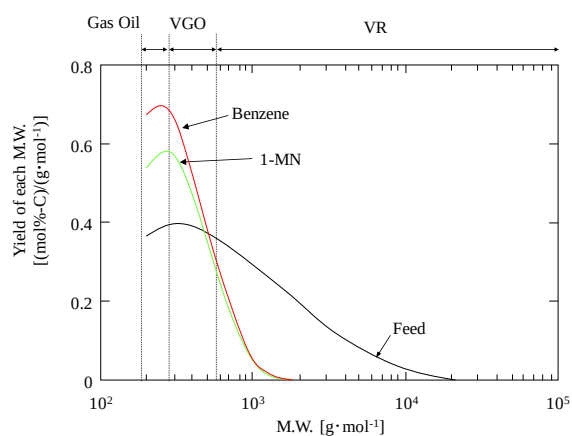


Fig. 2-72 生成液の分子量分布
(希釈剤の影響)

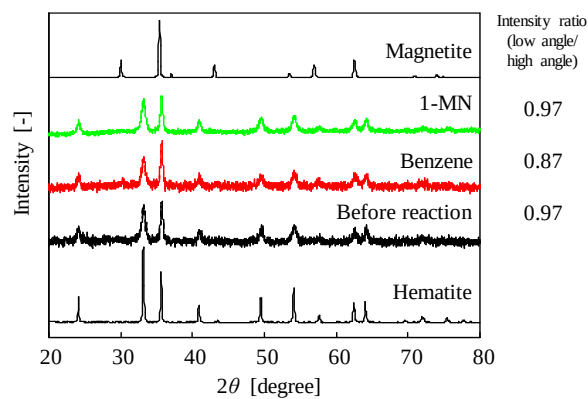


Fig. 2-73 反応前後の触媒の XRD パターン
(希釈剤の影響)

2.4. 結言

2.3.1 において回分式反応器を用い、各種反応条件が重質油分解活性に及ぼす影響を検討した。この内容を以下に総括する。

- ・ 圧力 19~22 MPa の亜臨界水領域において本触媒は高い重質油分解活性が得られた。
- ・ 圧力 28 MPa の超臨界水領域では超重質油の分解反応が進行することが示唆された。
- ・ 水使用量は $H_2O/Bitumen = 10$ 以上必要。
- ・ 触媒量は $W/Bitumen = 4$ 以上用いれば触媒構造が維持可能。
- ・ $H_2O/Bitumen = 20$ ほど十分な量の水を供給すれば Bitumen 濃度の影響は小さい。
- ・ $H_2O/Bitumen = 10$ の条件では希釈剤を用いることで触媒構造を維持可能。
- ・ 生成軽質油の白油成分を希釈剤として利用可能であることが示唆された。
- ・ 1-メチルナフタレン、ジフェニルメタンは本触媒反応系において Coke 生成量を抑制できる可能性が示唆された。
- ・ 芳香族希釈剤への水素添加はない。
- ・ 希釈剤への不飽和成分の付加反応は無視小。
- ・ 高濃度かつ $H_2O/Bitumen = 10$ の条件では反応時間を短くすることで触媒構造を維持可能。

また、2.3.2 において高压流通式反応器を用い、上記同様の影響について検討した内容を以下にまとめる。

- ・ 反応温度 420°C 、 $W/F_{Bitumen}=4$ [h] のとき最も軽質化が進行し軽質分収率が約 70mol%-C まで増加した。
- ・ 反応前後において触媒構造を十分に維持するためには $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 20$ 程度の水供給量が必要である。
- ・ 亜臨界水雰囲気下では長時間にわたり、Coke 生成を抑制しつつ、高い収率で軽質分が得られた。
- ・ 長時間実験に対しては Coke 被覆による活性低下が生じるが、触媒構造は安定であった。
- ・ Coke は Feed の流れ方向に分布を持ち、触媒層入口側ほど多く生成した。
- ・ 十分な量の水を供給すれば、触媒構造の流れ方向に対する偏倚は生じない。
- ・ 触媒上に付着した Coke を燃焼させることで再度高い分解活性が得られた。
- ・ 本触媒は反応温度 400°C 以上で重質油に対して高い分解活性を示すことが明らかとなった。
- ・ 回分式反応器と同様に、1-メチルナフタレンを希釈剤として用いることで、Coke 生成を抑制できた。

2.5. 参考文献

- [1] E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Production of Lighter Fuels by Cracking Petroleum Residual Oils with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalysts, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1-6.
- [2] 篠岡実樹, 酸化鉄系触媒を用いた超重質油の軽質化における超臨界水のコーク析出抑制効果, 北海道大学大学院修士論文, (2010).
- [3] 信田一成, 酸化鉄系触媒による過熱水蒸気下での超重質油の軽質燃料化, 北海道大学大学院修士論文, (2009).
- [4] 北口達也, 酸化鉄系触媒による亜臨界水中での超重質油の連続分解軽質化, 北海道大学大学院修士論文, (2012).
- [5] M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome, S. Sato, T. Takanohashi, Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen, *The Journal of Supercritical Fluids*, 55 (2010) 223-231.
- [6] 熊谷治夫, 佐藤信也, 杉本義一, 鷹觜利公, 佐藤栄作, 田中隆三, 溶剤の添加による重質油の凝集構造緩和, 日本エネルギー学会石炭科学会議発表論文集 | L1484A, (2007), pp. 86-87.

第3章

TiO₂-ZrO₂系複合酸化物触媒を用いた重質油接触分解

3.1. 緒言

第2章において、酸化鉄系触媒 (CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x) は重質油の分解反応に対し、高い活性を示すことがわかった。高圧条件下では、高分解能に加え、Coke 抑制も可能であることが明らかとなったが、常圧条件化では、供給原料に含まれる炭素成分のうち 30 mol%-C 以上が触媒上に固体成分 Coke として析出してしまった (Fig. 3-1)。SAGD 法由来ビチューメンの分解反応を目的とした CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒は、常圧条件化では使用に適しているとはいえず、蒸留工程で生成される常圧残油などの分解には、高圧条件での適用が必要となるため、常圧条件下でも高い活性を示す新たな触媒の開発を行い、重質油の種類や組成、改質条件に応じ、触媒を提案できるよう、常圧条件に適応できる触媒探索を行った。本章では、常圧条件において反応後の触媒上に堆積する Coke の生成を抑制し、供給原料を液成分として高い収率で回収可能な新規触媒の開発を検討した。新規触媒成分として酸化還元性や親水性を併せ持つ酸化チタン(TiO₂)や酸化ジルコニウム(ZrO₂)を採り上げ、それらの酸化物を複合したチタニア-ジルコニア系触媒 (TiO₂-ZrO₂ 系触媒) を調製した。供給原料には常圧残油 (AR; atmospheric residual oil) を用い、第2章と同様に水蒸気雰囲気下で実験を行った。

また、Fig. 3-2 に示すように、重質油分解触媒に要求される性能の向上のため、TiO₂-ZrO₂ 触媒に対し、第3成分を添加し、3成分複合酸化物触媒を調製した。第3成分には、酸化ニオブ(Nb₂O₅)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)及び酸化セリウム(CeO₂)を選定した。Nb₂O₅は、高い酸化数に由来するルイス酸性を有する酸触媒である。水共存下であっても、その酸性を維持することが可能であるため、Fig. 3-2 で示した①重質油の分解軽質化特性の向上が期待される。Al₂O₃は、物理的安定性の高い酸触媒であり、複合することで②過熱水蒸気雰囲気における触媒の高い構造安定性の向上が期待される。CeO₂は、高い親水性及び酸素放出能などの特徴がある。これにより、③触媒上に堆積するコーク生成の抑制が可能であると考えられる。これより本章では、過熱水蒸気雰囲気下における TiO₂-ZrO₂ 系触媒による効果的な重質油の軽質燃料化を目的とした。

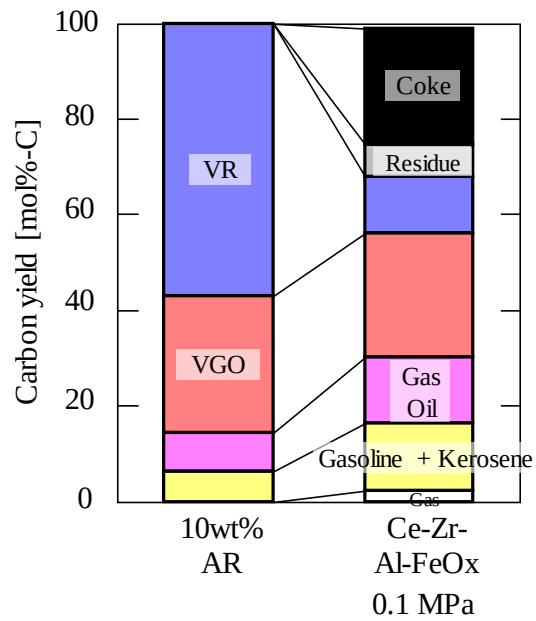


Fig. 3-1 生成物炭素収率
(10wt%AR ベンゼン希釈溶液、470℃、0.1 MPa、 $W/F_{AR}=0.4$ h, $F_{H_2O}/F_{AR}=2$)

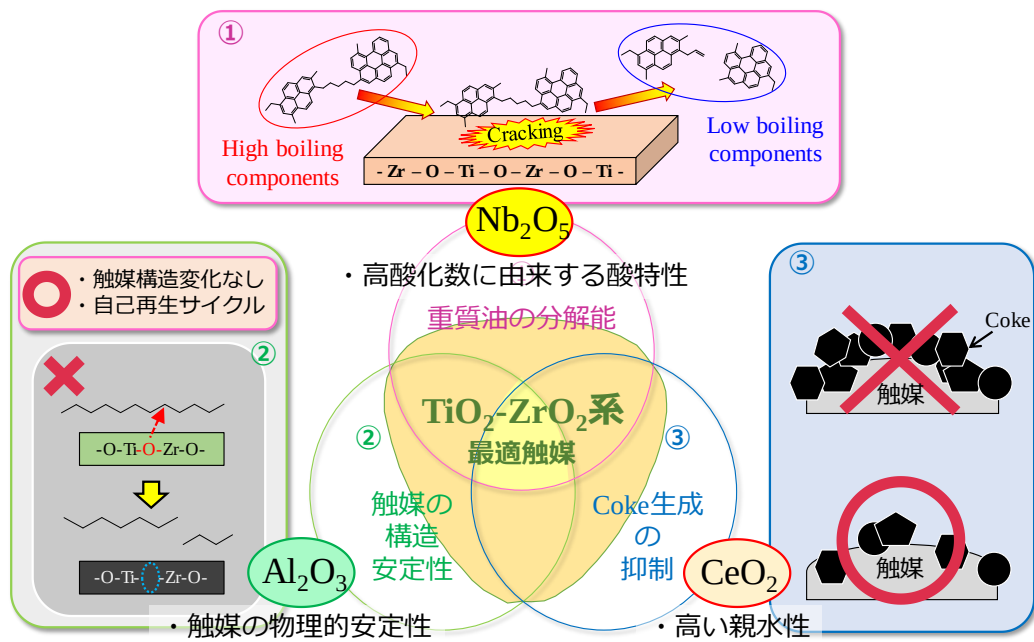


Fig. 3-2 重質油分解触媒に要求される性能と各特性の向上が期待される触媒成分

3.2. 実験方法

3.2.1. 触媒

3.2.1.1. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の調製方法

分解実験に使用する触媒を以下のようにして調製した。Fig. 3-3 に概略図を示す。

- (1) 下記の各種金属アルコキシド及び金属硝酸塩を必要量量りとり、それぞれエタノールで希釈した。
 - ・ チタニウムテトライソプロポキシド エタノール希釈溶液： $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ (Wako、Titanium Tetraisopropoxide)をエタノールで 30 倍(mol 比)に希釈
 - ・ ジルコニウム(IV)n-プロポキシド エタノール希釈溶液： $\text{Zr}[\text{OC}_3\text{H}_7]_4$ (STREAM CHEMICALS、Zirconium (IV) n-propoxide(23-28% free alcohol))をエタノールで 75 倍(mol 比)に希釈
 - ・ ニオブ(V)エトキシド エタノール希釈溶液： $\text{Nb}[\text{OC}_2\text{H}_5]_5$ (Wako、Niobium(V) Ethoxide)をエタノールで 75 倍(mol 比)に希釈
 - ・ 硝酸アルミニウム九水和物 エタノール希釈溶液： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Aluminium Nitrate Enneahydrate) をエタノールで 75 倍(mol 比)に希釈
 - ・ 硝酸セリウム エタノール希釈溶液： $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Wako、Cerium(III) Nitrate Hexahydrate) をエタノールで 75 倍(mol 比)に希釈
- (2) 上記の各金属アルコキシドおよび硝酸塩を含むエタノール溶液を混合した後、30 分間攪拌した。
- (2)' 硝酸塩を含まない触媒では、混合したエタノール溶液に対し 28%アンモニア水溶液(Wako、28% Ammonia Solution)を $\text{pH} = 10$ になるまで滴下した。
- (3) 金属イオン(Ti、Zr、Nb、Al、Ce)の物質量と同量の水(ただし、水和物は含めない)をエタノールで 2 倍(重量比)に希釈した水・エタノール混合溶液を調製し、各金属種を含むエタノール溶液に対しマイクロポンプで全量滴下し、24 時間攪拌した。
- (4) 24 時間後、冷却部温度 263 K、溶液保温部 313 K のエバポレーターでエタノールを除去した。
- (5) 得られた固形物を乳鉢で粉砕した後、110 °Cの乾燥機内で試料を約 24 h 静置し、水およびエタノールを蒸発させた。
- (6) 得られた固形物を再度乳鉢で粉砕し、マッフル炉で 873 K、2 h 空気焼成を行った。
- (7) 錠剤成形器で成形(3 ton、15 min)した後、篩にかけて粒径を約 300~850 μm に揃えた。分解実験では篩い分けした触媒を使用した。

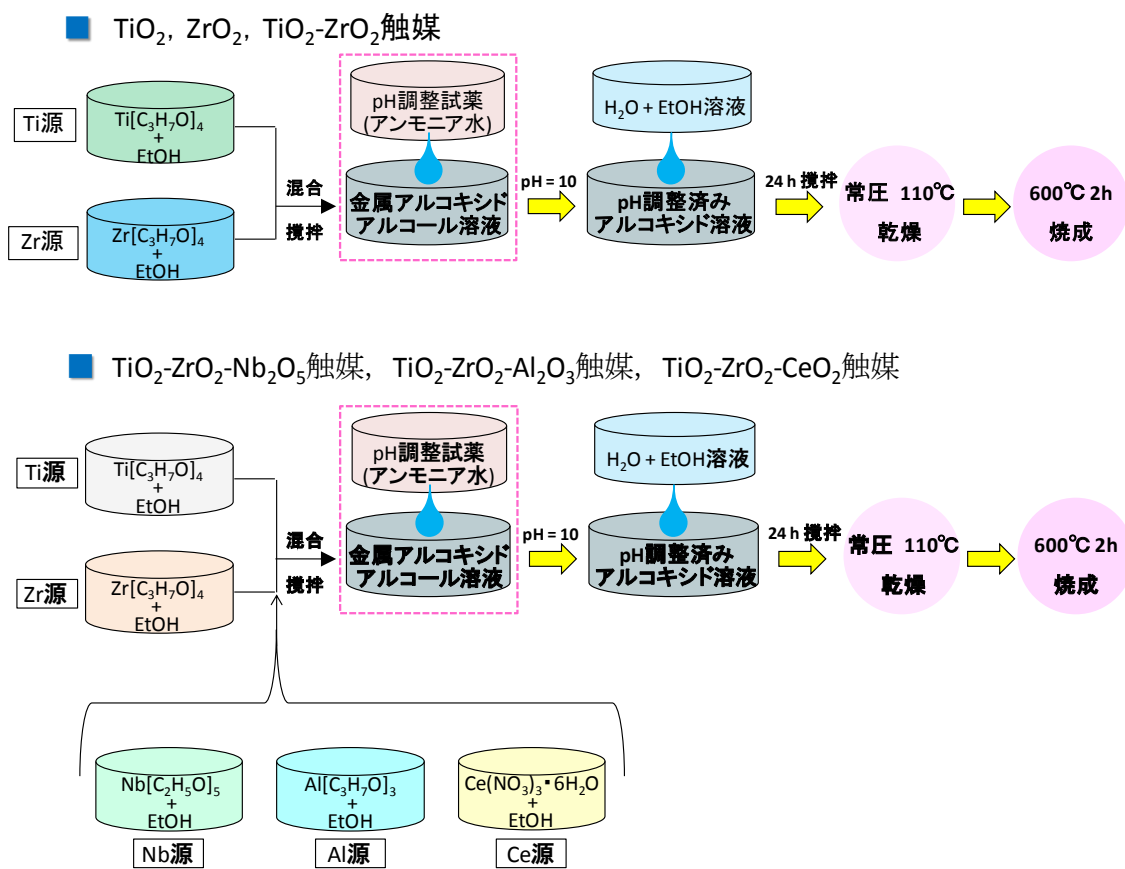


Fig. 3-3 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の調整方法

3.2.1.2. 触媒分析方法

触媒の構造解析は2章同様、XRD（装置：JEOL JDX-8020 XRD）を用いX線回折法、また、比表面積測定は窒素吸着法（装置：BEL SORP-mini II）、親水・親油特性評価は蒸気吸着法（装置：Bell Max、吸着質：水蒸気・ベンゼン）、酸特性評価は NH_3 -TPD法（装置：BEL Mass、Bell CAT）及びピリジン吸着法（装置：JAS.CO FT/IR-4000）で実施した。 NH_3 -TPD法における触媒の酸量の評価は以下の通り。

- (1) 試料が導入されたサンプル管をアルゴン(以下、Ar) 流通下で27分かけて550℃まで昇温した。
- (2) Ar 流通下、550℃で10分間試料を焼成し、触媒上に吸着した物質を脱離させた。
- (3) Ar 流通下で100℃になるまで冷却した。
- (4) Ar 流通下、100℃で10分間保持した。
- (5) 温度を100℃で維持したまま、供給ガスをArから NH_3/Ar 混合ガスへ切り替え、 NH_3/Ar 混合ガスを30分間供給した。
- (6) 触媒上に余分に吸着した NH_3 を除去するため、供給ガスを NH_3/Ar 混合ガスからArへ切り替え、100℃で30分間保持した。
- (7) Ar 流通下で、45分かけて100℃から550℃まで昇温し、 NH_3 (Mass number 15)の脱離量を測定した。

また、IR-ピリジン吸着法における触媒の酸性質の評価は以下の通り。測定を行う際には、前処理として試料をKBrで20wt%に希釈し、乳鉢を用いて試料を十分に混合した。

- (1) 測定試料をセルに導入し、窒素雰囲気下でパージした。
- (2) 窒素流通下、300℃、1時間試料を焼成し、触媒上の吸着物を脱離させた。
- (3) 窒素流通下で20℃になるまで冷却した。
- (4) ピリジンの飽和蒸気圧下、20℃で30分間試料にピリジンを吸着させた。
- (5) 再び窒素流通下、150℃で30分間試料を焼成し、触媒上に吸着した余分なピリジンを除去した。
- (6) 窒素流通下、20℃になるまで冷却した。
- (7) 冷却後、窒素の供給を止めて窒素雰囲気下で触媒のIRスペクトルを測定した。

3.2.2. 分解反応実験

3.2.2.1. 常圧固定床型流通式反応器を用いた重質油分解実験

供給原料として常圧残油（以下、AR）またはオイルサンドビチュメンをベンゼンまたはトルエンで希釈した溶液を用いた。なお、ベンゼンおよびトルエンは $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による反応活性が無視小であることがわかっている。Fig. 3-4に分解実験に用いた常圧固定床型流通式反応装置の概略図を示す。反応管内にはキャリアガスとして窒素を流し、反応条件は断りがない場合は大気圧下、反応温度470℃、反応時間2hで実施している。今回行った各検討項目に対する反応条件を以下に示す。

- TiO_2 触媒, ZrO_2 触媒の重質油分解反応への適用 [W/F_{Feed} 一定]
触媒: $\text{TiO}_2(100)$ 触媒, $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒
 Feed 原料: 10 wt% AR ベンゼン希釈溶液
 W/F_{Feed} (触媒量 / 原料供給量) = 0.4 h $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$
 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (反応器内へ充填した触媒表面積 / 原料供給量) = 10 ~ 18 $\text{m}^2 \text{ h g}^{-1}$

- TiO_2 - ZrO_2 触媒の組成比の影響 [W/F_{Feed} 一定]
**触媒: $\text{TiO}_2(100)$ 触媒, $\text{TiO}_2(20)$ - $\text{ZrO}_2(80)$ 触媒, $\text{TiO}_2(40)$ - $\text{ZrO}_2(60)$ 触媒
 $\text{TiO}_2(50)$ - $\text{ZrO}_2(50)$ 触媒, $\text{TiO}_2(67)$ - $\text{ZrO}_2(33)$ 触媒, $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒**
 Feed 原料: 10 wt% AR ベンゼン希釈溶液
 W/F_{Feed} (触媒量 / 原料供給量) = 0.4 h
 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (反応器内へ充填した触媒表面積 / 原料供給量) = 10 ~ 229 $\text{m}^2 \text{ h g}^{-1}$
 $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$

- TiO_2 - ZrO_2 触媒の組成比の影響 [$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定]
**触媒: $\text{TiO}_2(100)$ 触媒, $\text{TiO}_2(20)$ - $\text{ZrO}_2(80)$ 触媒, $\text{TiO}_2(40)$ - $\text{ZrO}_2(60)$ 触媒
 $\text{TiO}_2(50)$ - $\text{ZrO}_2(50)$ 触媒, $\text{TiO}_2(67)$ - $\text{ZrO}_2(33)$ 触媒, $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒**
 Feed 原料: 10 wt% AR ベンゼン希釈溶液
 W/F_{Feed} (触媒量 / 原料供給量) = 0.4 ~ 0.53 h
 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (反応器内へ充填した触媒表面積 / 原料供給量) = 202 ~ 229 $\text{m}^2 \text{ h g}^{-1}$
 $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$

- TiO_2 - ZrO_2 - Nb_2O_5 触媒における Nb_2O_5 添加の影響 [$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定]
**触媒: $\text{TiO}_2(50)$ - $\text{ZrO}_2(50)$ 触媒, $\text{TiO}_2(48)$ - $\text{ZrO}_2(48)$ - Nb_2O_5 (4)触媒,
 $\text{TiO}_2(45)$ - $\text{ZrO}_2(45)$ - Nb_2O_5 (10)触媒, $\text{TiO}_2(33)$ - $\text{ZrO}_2(33)$ - Nb_2O_5 (33)触媒**
 Feed 原料: 10 wt% AR トルエン希釈溶液
 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (触媒量 / 原料供給量) = 218 ~ 221 $\text{m}^2 \text{ h g}^{-1}$
 $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$

- TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 触媒における Al_2O_3 添加の影響 [$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定]
**触媒: $\text{TiO}_2(50)$ - $\text{ZrO}_2(50)$ 触媒, $\text{TiO}_2(48)$ - $\text{ZrO}_2(48)$ - $\text{Al}_2\text{O}_3(4)$ 触媒,
 $\text{TiO}_2(45)$ - $\text{ZrO}_2(45)$ - Al_2O_3 (10)触媒, $\text{TiO}_2(33)$ - $\text{ZrO}_2(33)$ - Al_2O_3 (33)触媒**
 Feed 原料: 10 wt% AR トルエン希釈溶液
 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (触媒量 / 原料供給量) = 218 ~ 221 $\text{m}^2 \text{ h g}^{-1}$
 $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$

- TiO_2 - ZrO_2 - CeO_2 触媒における CeO_2 添加の影響 [$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定]
触媒: $\text{TiO}_2(50)$ - $\text{ZrO}_2(50)$ 触媒, $\text{TiO}_2(48)$ - $\text{ZrO}_2(48)$ - $\text{CeO}_2(4)$ 触媒,

$\text{TiO}_2(45)\text{-ZrO}_2(45)\text{-CeO}_2(10)$ 触媒, $\text{TiO}_2(33)\text{-ZrO}_2(33)\text{-CeO}_2(33)$ 触媒

Feed 原料 : 10 wt% AR トルエン希釈溶液

$$W/F_{\text{Feed}} \text{ (触媒量 / 原料供給量)} = 0.4 \sim 0.8 \text{ h}$$

$$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}} \text{ (触媒量 / 原料供給量)} = 221 \sim 229 \text{ m}^2 \text{ h g}^{-1}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$$

➤ 重質油最適触媒の Bitumen 分解反応への適用

触媒 : $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒

Feed 原料 : 10 wt% Bitumen ベンゼン希釈溶液

$$W/F_{\text{Feed}} \text{ (触媒量 / 原料供給量)} = 0.4 \text{ h}$$

$$S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}} \text{ (触媒量 / 原料供給量)} = 202 \text{ m}^2 \text{ h g}^{-1}$$

$$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Feed}} = 2$$

※ 本章では原料流量を F_{Feed} と表記し、希釈溶媒も流量に加えて計算を行った。また、希釈溶媒として用いたベンゼンは、安全データシート (SDS) や安全の手引き (北海道大学安全衛生本部編集) で発がん性物質として指定されているため、実験結果に影響がないことが確認できた実験については、本章の検討よりトルエンを希釈溶媒として用いた。

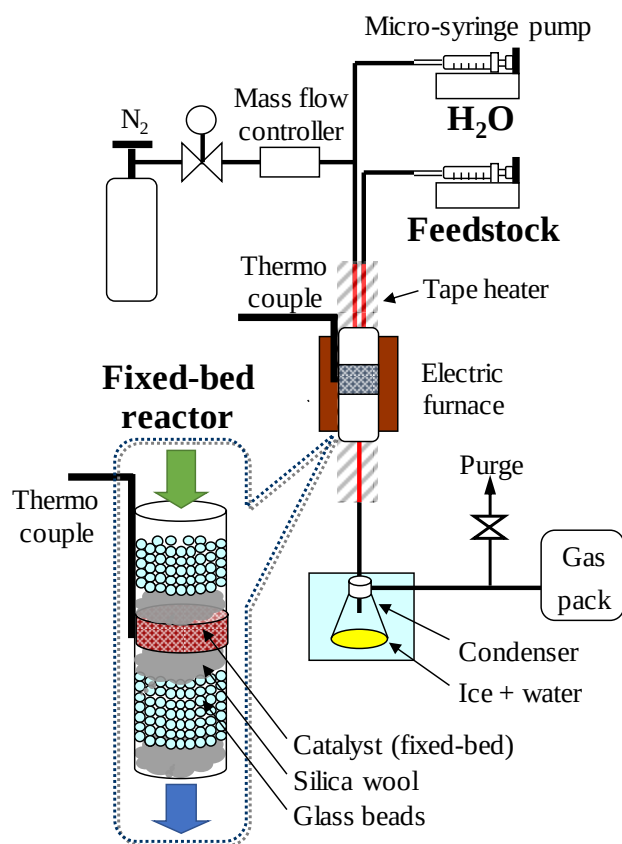


Fig. 3-4 常圧流通式反応器の概略図

3.2.3. 生成物分析法

常圧固定床型流通式反応器を用いた分解実験における生成物分析法は2章に順ずる。なお、生成液分析における分子量分布に関しては、ARを原料として用いた場合は、より低級な分子量が測定可能な GPC-802 カラム（排除限界サイズ：100 ～ 5000 g/mol）を用い、石油精製留分として新たに Gasoline + Kerosene を追加した。

Gasoline + Kerosene	（沸点 250 °C 以下、炭素数 7～13、分子量 100～182）
Gas Oil 成分	（沸点 250～350 °C、炭素数 14～20、 分子量 【GPC-802 : 183～280】、【PL-gel : 200～280】）
VGO 成分	（沸点 350～525 °C、炭素数 21～40、分子量 281～567）
VR 成分	（沸点 525 °C～、炭素数 41～、分子量 567～）

3.3. 結果と考察

3.3.1. 重質油分解反応における TiO₂、ZrO₂ の適用可能性

過熱水蒸気雰囲気下における重質油の分解反応に対する TiO₂ 及び ZrO₂ の有用性を検討するため、TiO₂(100)触媒、ZrO₂(100)触媒を用いて重質油である常圧残油(AR)の分解反応実験を実施した。 $W / F_{\text{Feed}} = 0.4 \text{ h}$ の条件で実験を実施した結果を、Fig. 3-5 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-6 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-7 に生成液分子量分布、Fig. 3-8-1 及び Fig. 3-8-2 に反応前後における各触媒の XRD パターン、Table 3-1 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。なお比較として、無触媒と酸化鉄系触媒による AR の分解反応結果を共に示す。

Fig. 3-5、Fig. 3-7 より、TiO₂(100)触媒、ZrO₂(100)触媒はいずれも軽質分収率(Gasoline+Kerosene、Gas Oil、VGO の和)が無触媒より増加している。一方、触媒上に堆積した固体炭素成分である Coke 量に着目すると、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒では Coke が 24 mol%-C 生成しているのに対し、TiO₂(100)触媒、ZrO₂(100)触媒の Coke 量は 4 mol%-C 以下であり、Coke が非常に生成し難いことが明らかとなった。また、生成液に含まれる二重結合量を示す指標であるヨウ素価はいずれの触媒も原料である AR と同程度の値を示している。したがって、得られた生成液は原料と同程度の不飽和度を持ち、生成液からの脱水素反応はほとんど進行していないと考えられる。Fig. 3-8 に示す反応前後の各触媒の XRD パターンより、TiO₂(100)触媒は反応前後で anatase 構造を示している。これに対し、ZrO₂(100)触媒はいずれも tetragonal と monoclinic の混晶となっているが、反応後の触媒は tetragonal を多く含む混晶へ変化していることがわかる。一方、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒は反応前後で触媒の結晶性は変化しないが、反応後の触媒のピーク強度は増加しており、僅かに触媒のシンタリングが進行していることがわかった。

以上より、重質油の軽質化が進行し、触媒上に堆積する Coke 量が極めて少ない TiO₂ 及び ZrO₂ は、過熱水蒸気雰囲気下の重質油の分解反応において有用な触媒成分であることが示唆された。

Table 3-1 $\text{TiO}_2(100)$ 触媒, $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒の BET 表面積

	触媒の BET 表面積 $[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$		
触媒	Ti(100)	Zr(100)	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$
反応前	13	18	95
反応後	12	13	42

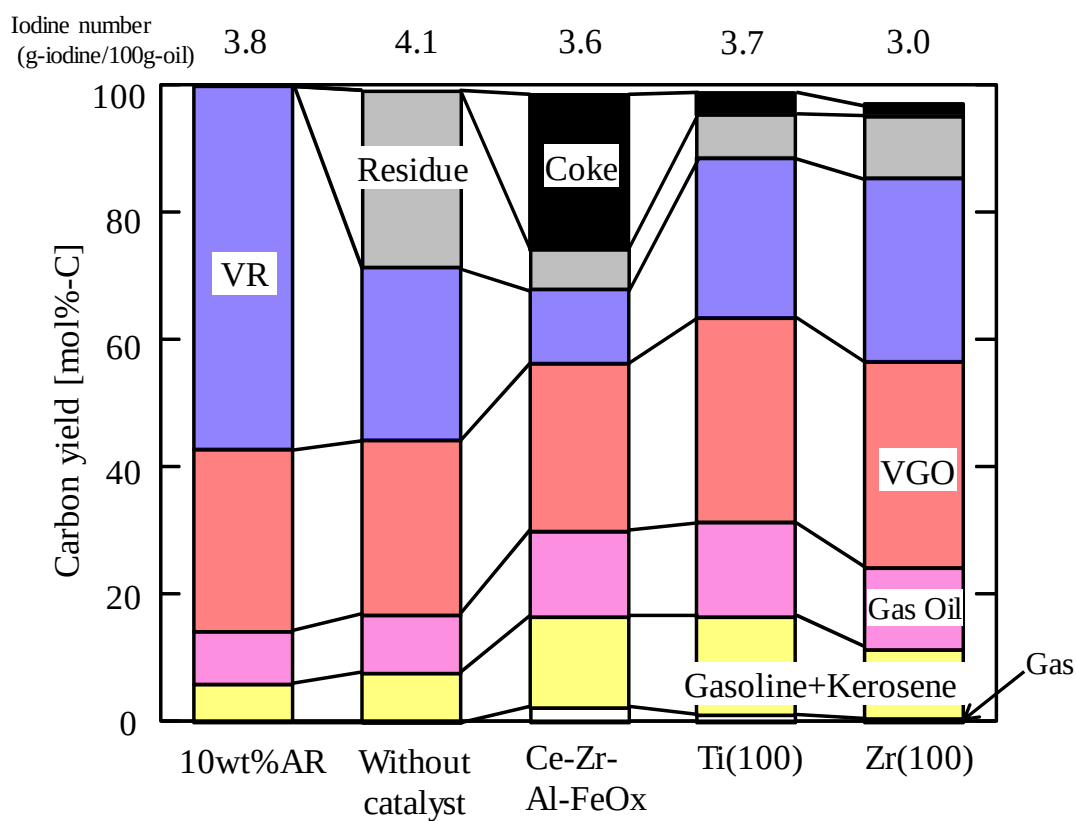


Fig. 3-5 生成物炭素収率

(触媒 : $\text{TiO}_2(100)$ 触媒、 $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒)

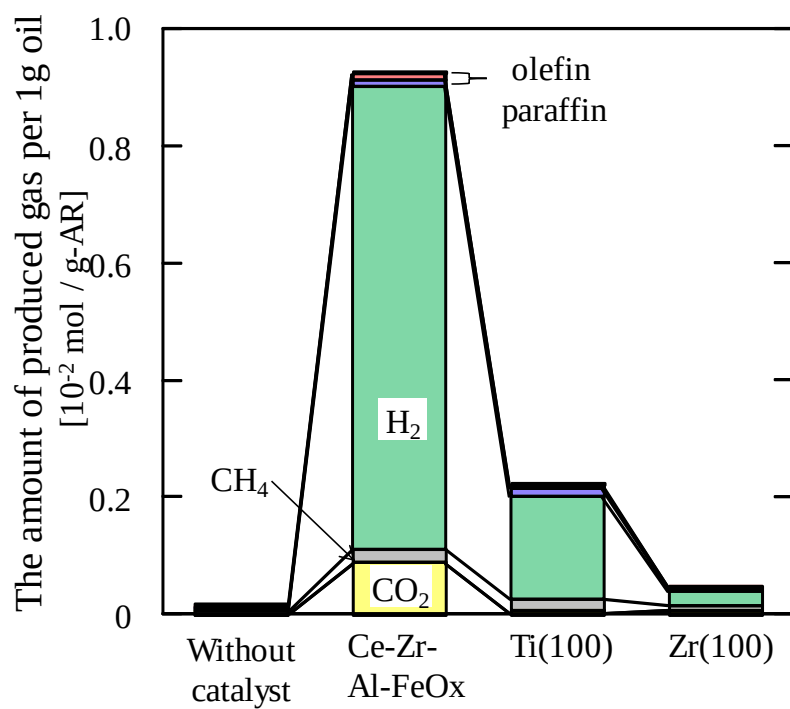


Fig. 3-6 AR 1g あたりの生成ガス量
(触媒 : $\text{TiO}_2(100)$ 触媒、 $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒)

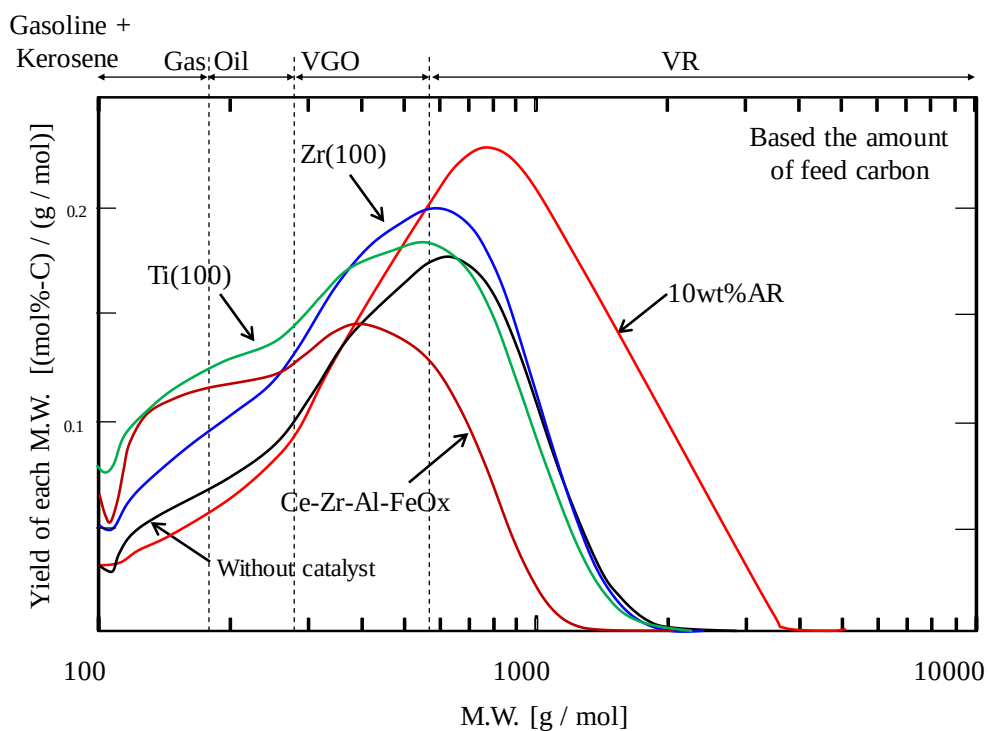


Fig. 3.1.3 生成液分子量分布
(触媒 : $\text{TiO}_2(100)$ 触媒、 $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒)

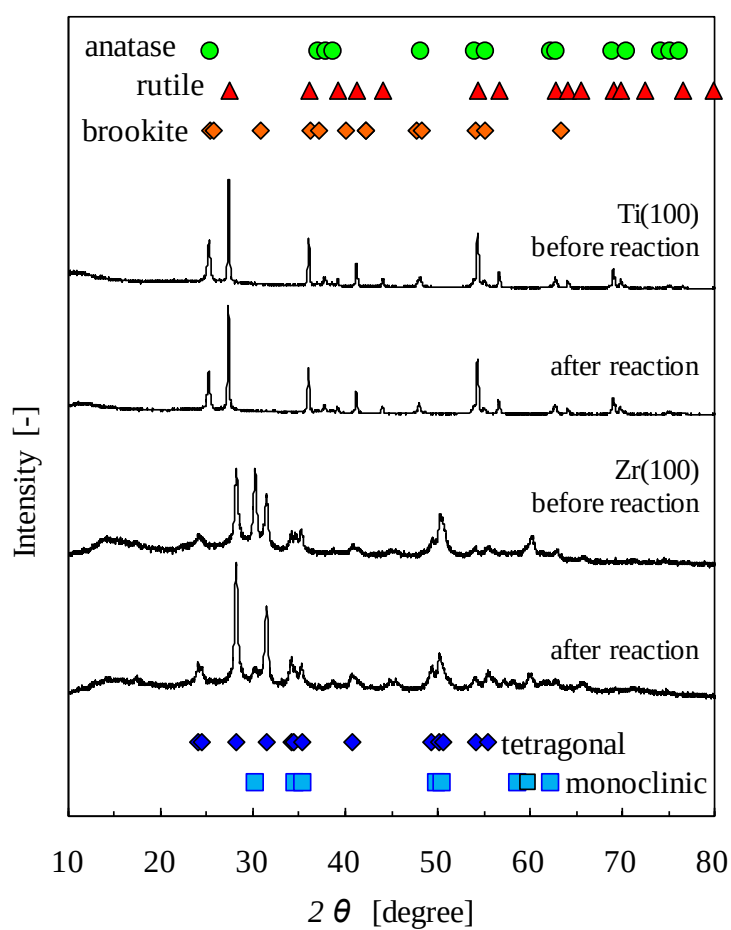


Fig. 3-8-1 $\text{TiO}_2(100)$ 触媒, $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒の反応前後の XRD パターン

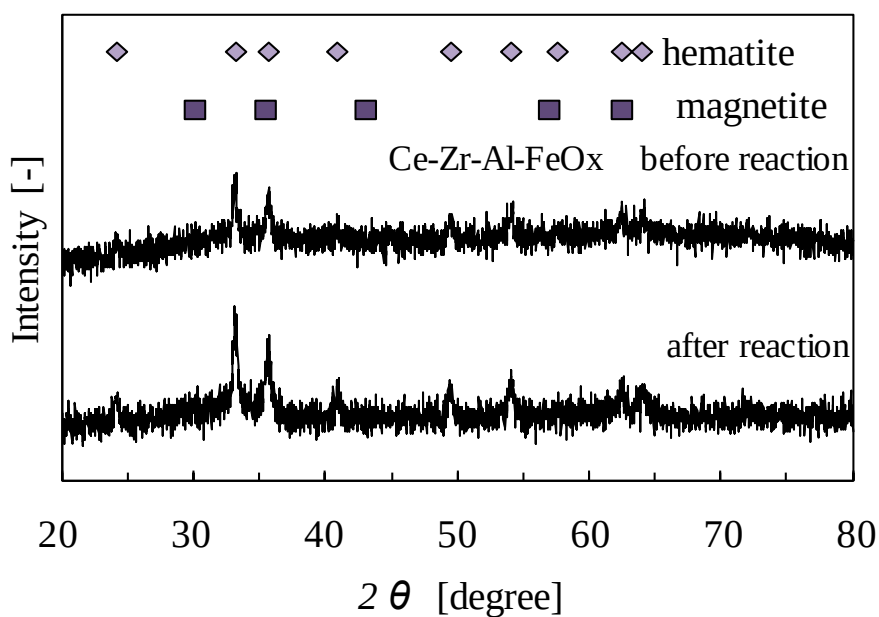


Fig. 3-8-2 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒の反応前後の XRD パターン

3.3.2. TiO₂-ZrO₂ 触媒の組成比の影響

3.3.1 より、TiO₂ 及び ZrO₂ は水蒸気雰囲気下における重質油の分解反応において有用な触媒成分であることがわかった。また、M.E.Manriquez らは TiO₂ と ZrO₂ を複合させた TiO₂-ZrO₂ 複合酸化物が TiO₂、ZrO₂ に比べ触媒の BET 表面積が大きく、酸量が増加することを明らかにしている[1]。そこで、TiO₂ / ZrO₂ 比を 0 ～ ∞まで変化させた TiO₂-ZrO₂ 触媒を調製した。

3.3.2.1. TiO₂-ZrO₂ 触媒の特性評価

TiO₂ / ZrO₂ 比を 0 ～ ∞まで変化させて調製した TiO₂-ZrO₂ 触媒の窒素吸着、XRD、NH₃-TPD を測定し、触媒の構造特性や酸特性について評価した。Table 3-2 に各触媒の BET 表面積、Fig. 3-9 に各触媒の XRD パターン、Fig. 3-10 に各触媒の NH₃-TPD 法の結果を示す。

まず、各触媒の結晶構造に着目すると、Table 3-2 より触媒組成を変化させた TiO₂-ZrO₂ 触媒はいずれも高い BET 表面積を持つことが明らかとなった。また、Fig. 3-9 に示す XRD パターンより、触媒組成に関わらず TiO₂-ZrO₂ 触媒は 30.4°付近に TiZrO₄ に由来する緩やかなピークが観測された。TiO₂ や ZrO₂ 由来のピークが観測されなかったことから、TiO₂-ZrO₂ 触媒に含まれる Ti、Zr は高分散し、Ti-O-Zr 結合を形成していると考えられる。一方、各触媒の酸特性について見ると、Fig. 3-10 より TiO₂(100)触媒、ZrO₂(100)触媒及び CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x 触媒に比べ TiO₂-ZrO₂ 触媒はアンモニアの脱着量が多く、参照用ゼオライトである H-BEA 型ゼオライト(Si / Al = 13.5) の約半数程度の酸量を持つことが明らかとなった。これは、田部らの理論[2]より、酸素原子の配位数が 6 配位である Ti と 4 配位である Zr を複合させたことにより、酸点が発現したためである。

重質油を分解する際には、触媒と重質油の接触性が重要である。そこで、次項では高表面積かつ固体酸性を持つ TiO₂-ZrO₂ 触媒を用いて重質油の分解反応実験を実施した。

Table 3-2 TiO₂-ZrO₂ 触媒の BET 表面積

	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]					
	Ti(100)	Ti(20) Zr(80)	Ti(40) Zr(60)	Ti(50) Zr(50)	Ti(67) Zr(33)	Zr(100)
反応前	13	208	229	163	221	18

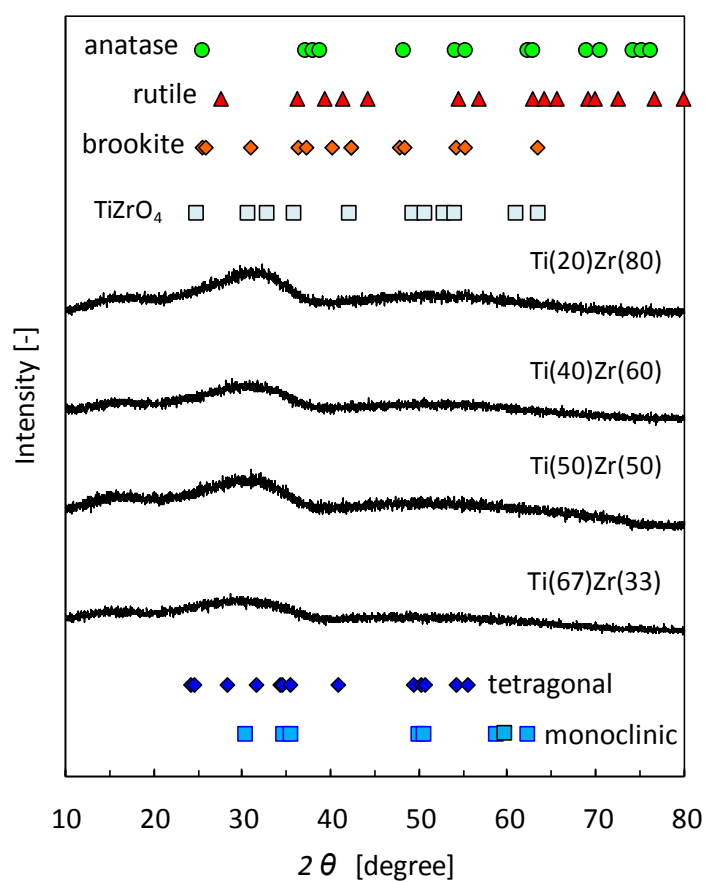


Fig. 3-9 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の XRD パターン

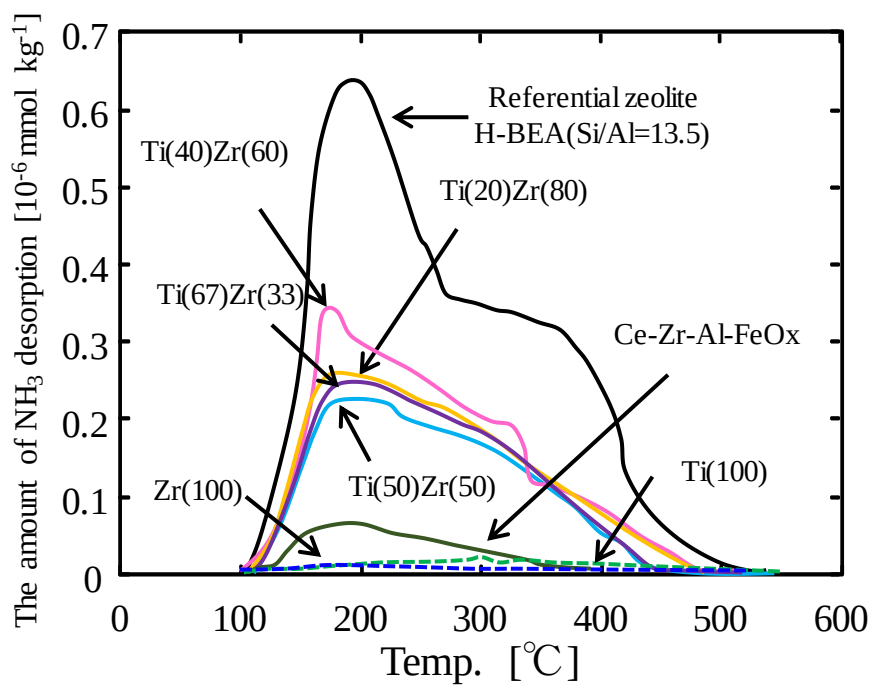


Fig. 3-10 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル

3.3.2.2. 重質油の分解反応の検討

3.3.2.2.1. W/F_{Feed} (触媒量 / 原料供給量) を揃えた検討

3.3.2.1 で調製された $\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ 比を $0 \sim \infty$ まで変化させた $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒を用いて、水蒸気雰囲気下で重質油の分解反応実験を実施した。 $W/F_{\text{Feed}} = 0.4 \text{ h}$ の条件で実験を実施した結果を、Fig. 3-11 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-12 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-13 に生成液分子量分布、Fig. 3-14 に反応前後における各触媒の XRD パターン、Table 3-3 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。

Fig. 3-11、Fig. 3-12 より、 TiO_2 と ZrO_2 を複合させた $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は軽質分収率が $\text{TiO}_2(100)$ 触媒、 $\text{ZrO}_2(100)$ 触媒及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒より増加している。特に、最も軽質な成分である Gasoline + Kerosene の収率は $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒では約 21 ~ 40 mol%-C と高い値を示した。また、Fig. 3-12 より $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒では水素の他にメタン、アルカン、アルケンなどの炭化水素が多く発生することが明らかとなった。これは、3.3.2.1 より $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒が固体酸触媒であり、触媒上の酸点で重質油のクラッキング反応が進行し、軽質油並びに揮発性の炭化水素が生成したためである。本反応では、重質油中に含まれる多環芳香族の側鎖が切れるだけでなく、多環芳香族同士をつなぐ炭素鎖を切断することにより軽質化が進行していると考えられる。Fig. 3-14 より、反応前後でいずれの $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒も結晶構造は変化しないことが明らかとなった。以上の結果より、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は重質油の分解反応に対し有用な触媒であることが明らかとなった。

しかしながら、上記検討で使用した $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の BET 表面積は $S_{\text{BET}} = 163 \sim 229 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と大きく異なっており、触媒の BET 表面積が重質油の分解反応に与える影響を無視することは難しいと考えられる。上記検討結果において使用した各触媒の BET 表面積と得られた軽質分収率及び Gasoline + Kerosene 収率の関係性を Fig. 3-15、Fig. 3-16 にそれぞれ示す。Fig. 3-15、Fig. 3-16 より、反応前の触媒の BET 表面積と軽質分収率及び Gasoline + Kerosene 収率の間には直線関係が成り立っている。したがって、触媒の組成比の真の影響を検討するには、触媒量と原料供給の比 (W/F_{Feed}) を揃える検討では不十分であり、触媒量を変化させて反応器内に充填する触媒の BET 表面積と原料供給量の比 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$) を揃えた重質油の分解反応を検討する必要があると考えられる。

Table 3-3 反応前後の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の BET 表面積 (W/F_{Feed} 一定)

		触媒の BET 表面積 [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]				
		Ti(20) Zr(80)	Ti(40) Zr(60)	Ti(50) Zr(50)	Ti(67) Zr(33)	Ti(100)
触媒	Zr(100)					
反応前	18	208	229	163	221	13
反応後	13	168	170	129	170	12

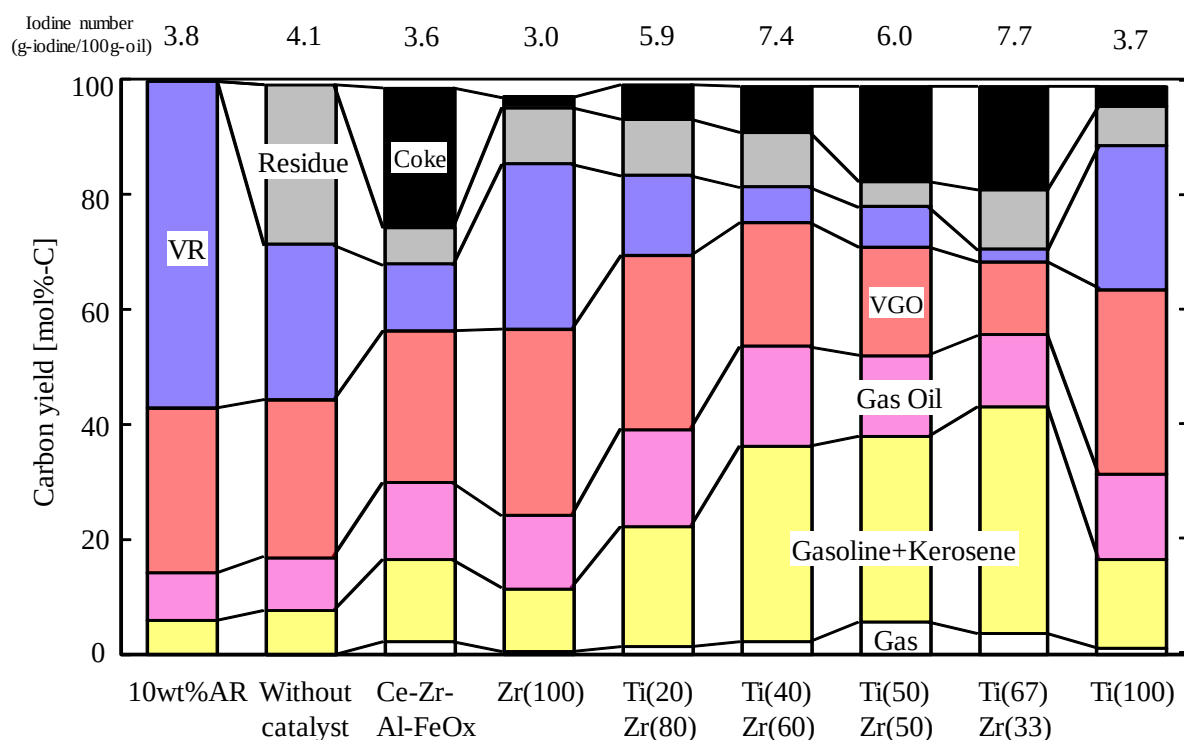


Fig. 3-11 生成物炭素収率 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, W/F_{Feed} 一定)

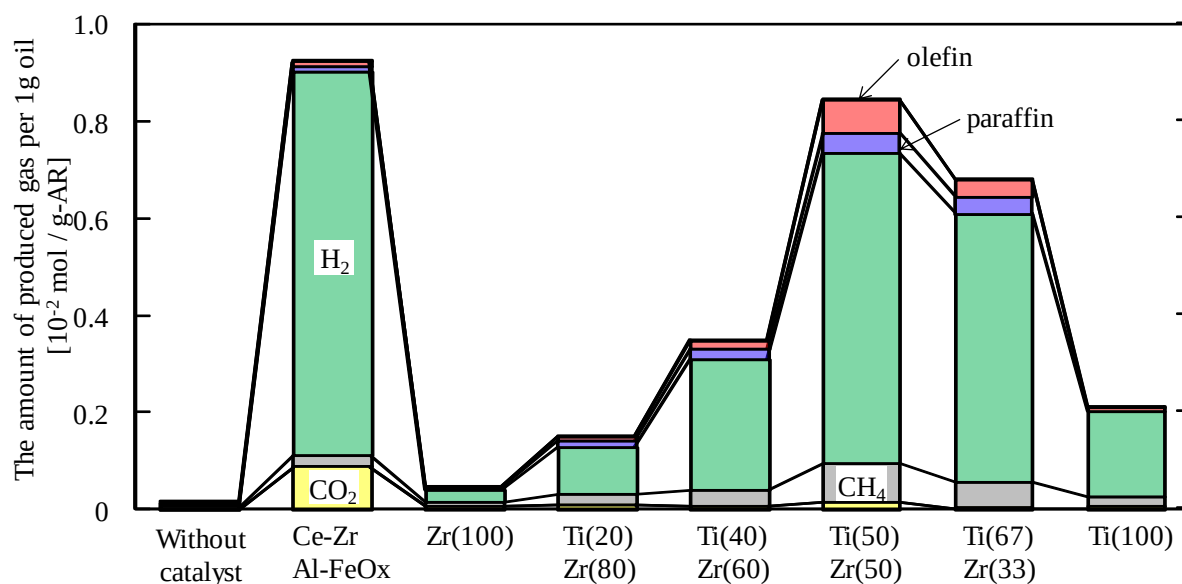


Fig. 3-12 生成ガス量 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, W/F_{Feed} 一定)

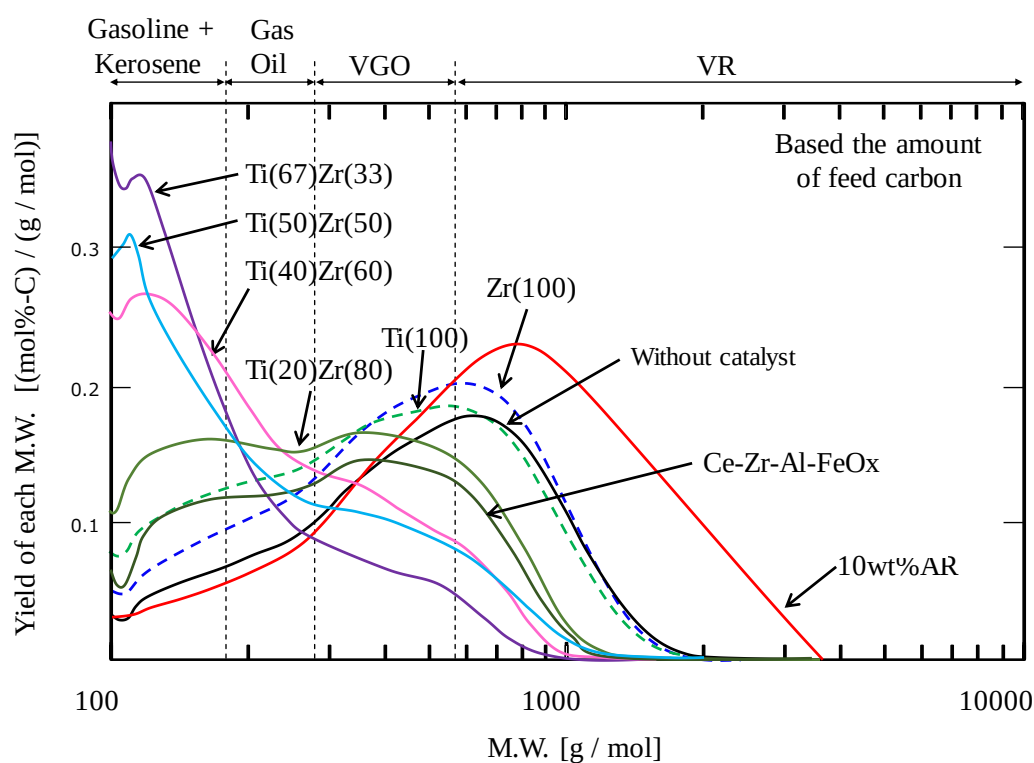


Fig. 3-13 生成液分子量分布 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, W/F_{Feed} 一定)

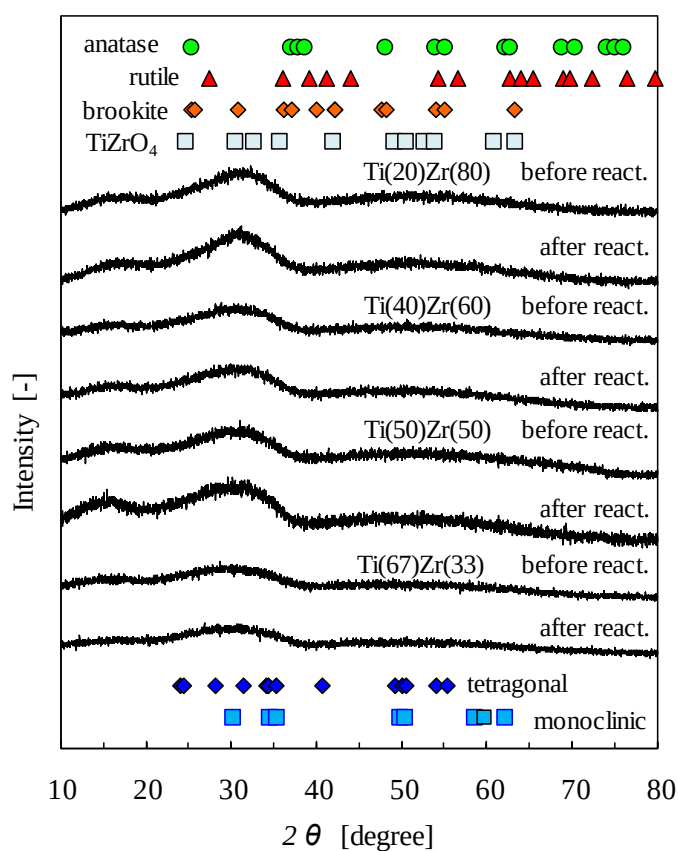


Fig. 3-14 反応前後の触媒の XRD パターン ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, W/F_{Feed} 一定)

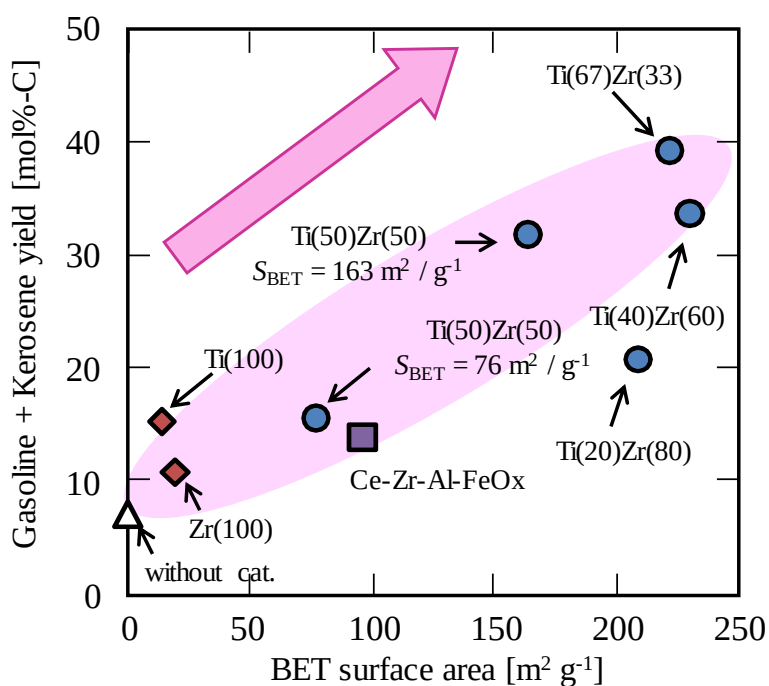


Fig. 3-15 各触媒の BET 表面積と軽質分収率の関係 (W/F_{Feed} 一定)

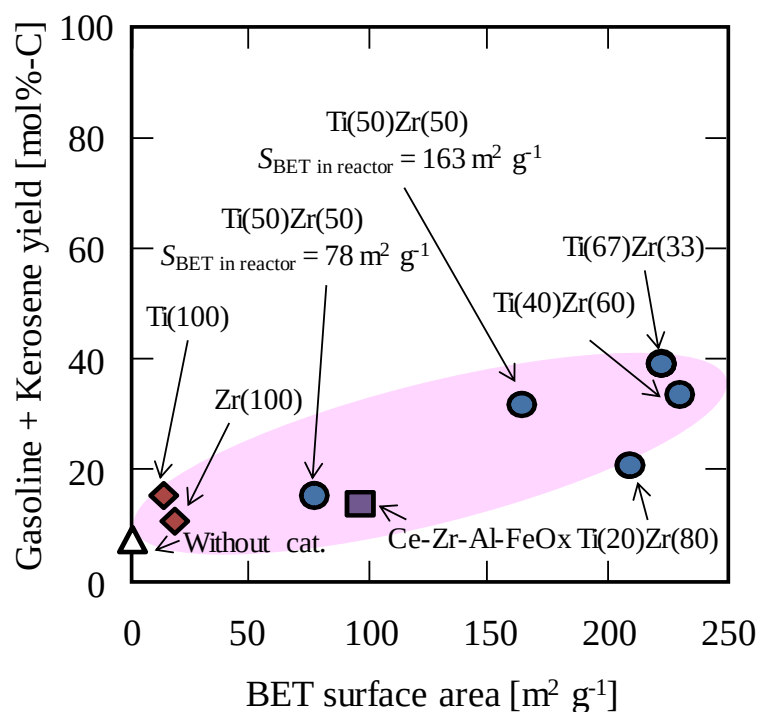


Fig. 3-16 各触媒の BET 表面積と Gasoline + Kerosene 収率の関係 (W/F_{Feed} 一定)

3.3.2.2.2. $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ (反応器へ充填した触媒の BET 表面積 / 原料供給量)を揃えた検討

3.3.2.2.1 より、水蒸気雰囲気下の重質油の分解反応における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の組成比の影響を検討するためには、反応器内に充填した触媒の BET 表面積と原料供給量の比 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$) を揃えた重質油の分解反応を検討する必要がある。そこで、 $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ を $209\sim 229\text{ m}^2$ で一定にして、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の重質油の分解反応実験を実施した。Fig. 3-17 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-18 に AR1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-19 に生成液分子量分布、Fig. 3-20 に反応前後における各触媒の XRD パターン、Table 3-4 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。

Fig. 3-17、Fig. 3-19 より、反応器内に充填した触媒の表面積を揃えて実験を行った結果、 TiO_2 量の増加に伴い最も軽質な Gasoline + Kerosene の収率は増加し、 TiO_2 量が 50 mol% の時、Gasoline + Kerosene 収率が約 40 mol%-C、軽質分収率は 67 mol%-C となった。これは触媒の表面積を揃えるために、反応器内へ充填する $\text{Ti}(50)\text{Zr}(50)$ 触媒の触媒量を増加させた結果、反応器内部に存在する触媒の酸量も増加し、重質油のクラッキング反応が進行したためだと考えられる。Table 3-4、Fig. 3-20 より、各触媒は反応後の BET 面積は減少するが、反応前後で結晶性に大きな違いは確認されなかった。

M.E.Manriquez らの報告[1]より、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の酸強度は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ で最も強くなることが知られている。3.3.2.2 及び 3.3.2.3 より、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による重質油の分解軽質化は触媒の酸量の影響が大きいと考えられる。したがって、上記検討結果と論文の知見を踏まえ、重質油の分解反応における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の最適組成は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ とする。

しかしながら、 $\text{TiO}_2(50)\text{-ZrO}_2(50)$ 触媒を用いて 10 wt%AR ベンゼン希釈溶液を分解した場合、依然として約 15 mol%-C の Coke が生成している。本研究の目的である効果的な重質油の軽質燃料化を実現するために、より一層、触媒性能の改善が必要である。

Table 3-4 反応前後の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の BET 表面積 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

	触媒の BET 表面積 [$\text{m}^2\text{ g}^{-1}$]			
	Ti(20) Zr(80)	Ti(40) Zr(60)	Ti(50) Zr(50)	Ti(67) Zr(33)
反応前	208	229	163	221
反応後	168	170	134	170

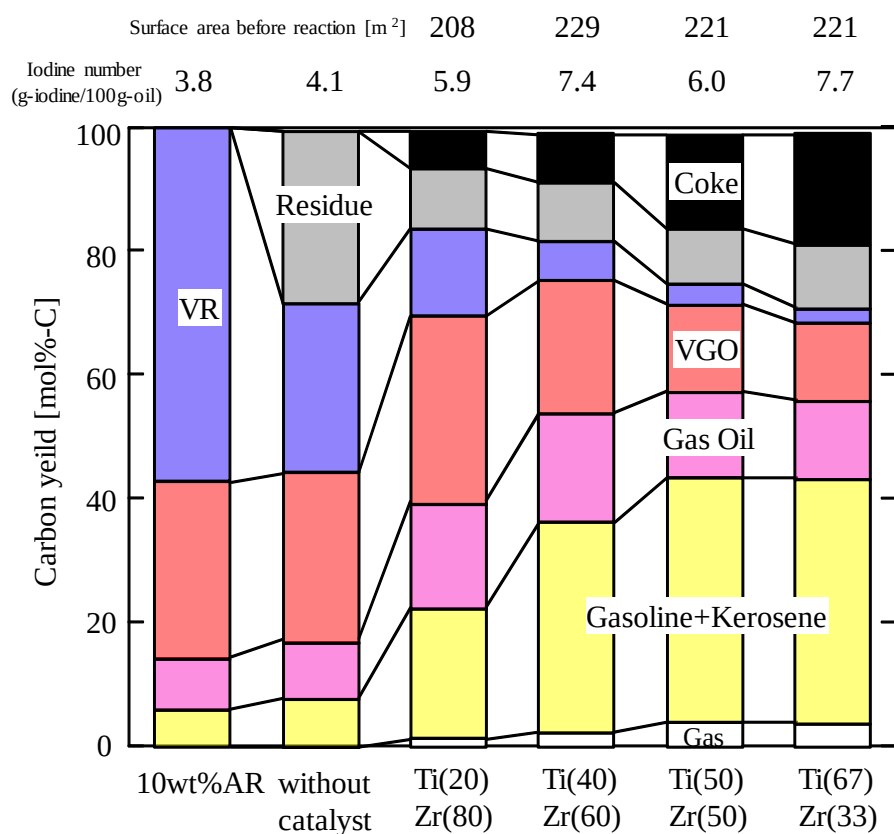


Fig. 3-17 生成物炭素収率 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

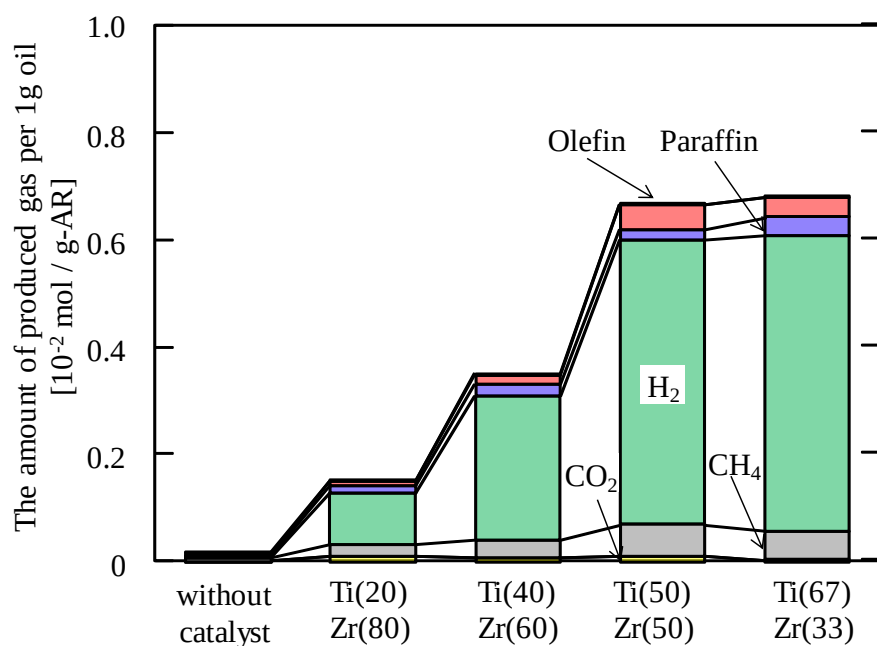


Fig. 3-18 生成ガス量 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

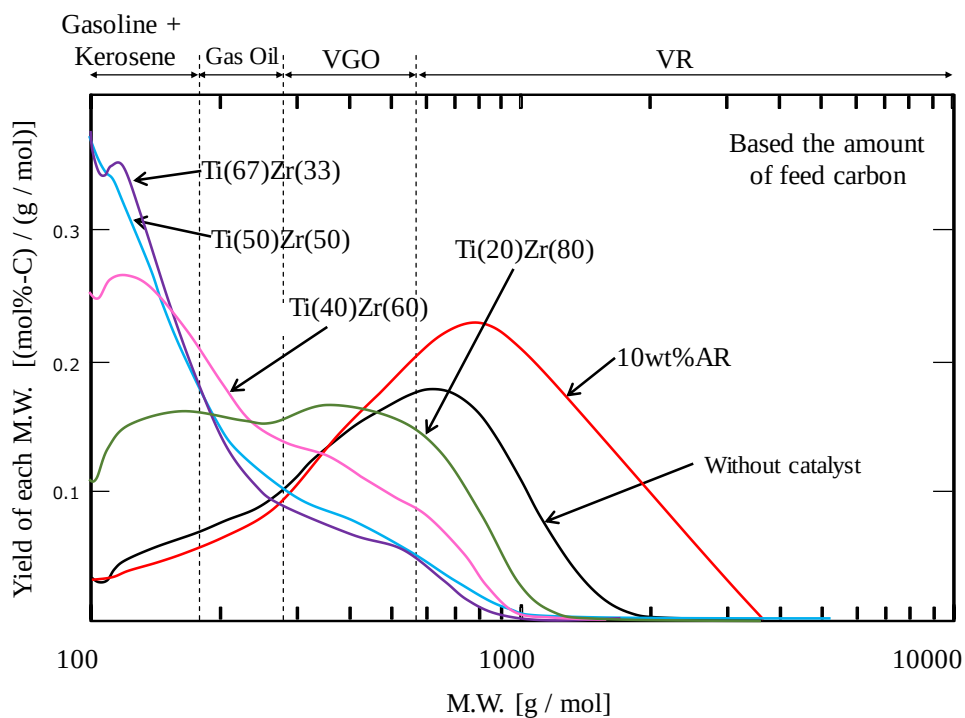


Fig. 3-19 生成液分子量分布 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

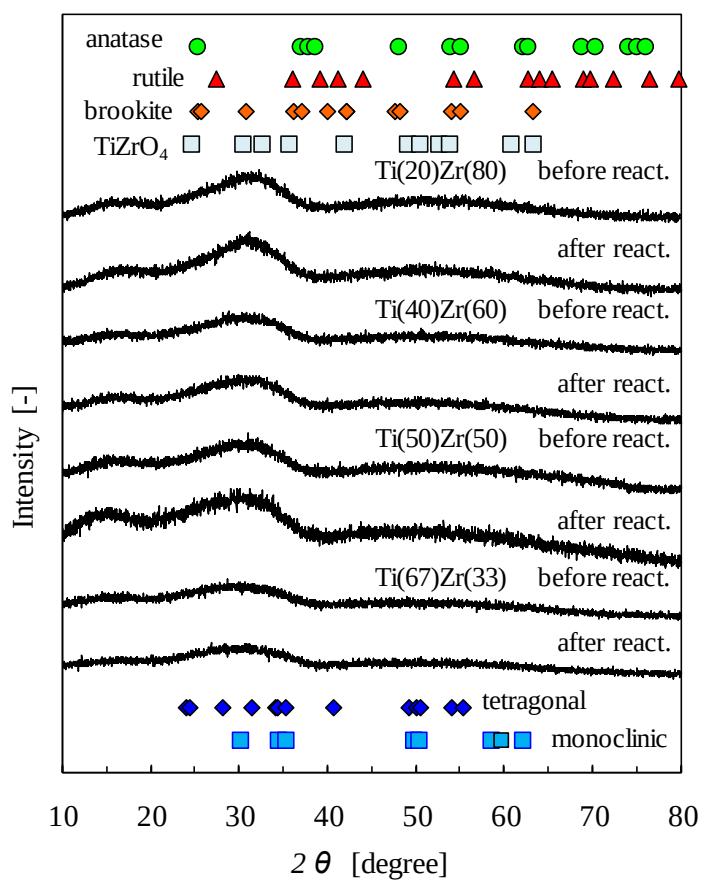


Fig. 3-20 反応前後の触媒の XRD パターン ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

3.3.3. TiO₂-ZrO₂系触媒における Nb₂O₅ 添加の影響

3.3.2.2 より、触媒組成が最適である TiO₂(50)-ZrO₂(50)触媒を用いて重質油の分解反応を実施した結果、TiO₂(50)-ZrO₂(50)触媒では、触媒性能の改良の余地が窺えた。本研究の目的である効果的な重質油の軽質燃料化を実現するため、本検討では TiO₂-ZrO₂ 触媒に対し第3触媒成分を添加し、触媒性能の改良を図ることとした。

本項では第3成分として Nb₂O₅ を選定した。Nb₂O₅ は水共存下であっても有効に働く酸触媒であり、その高酸化数に由来する高いルイス酸性を有する。また、Nakajima らは、水中で機能する酸化ニオブを開発し、バイオマス変換反応へと応用する研究を進めており[3]、アモルファス酸化ニオブ中の4配位ニオブイオンが水中で機能するルイス酸点となっていることが報告されている。これらを踏まえ、本検討では、触媒の組成比を TiO₂ : ZrO₂ = 50 : 50 で固定し、Nb₂O₅ の添加量を 0 ~ 33 mol% で変化させた TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒を調製した。

3.3.3.1. TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒の特性評価

触媒の組成比を TiO₂ : ZrO₂ = 50 : 50 で固定し、Nb₂O₅ の添加量を 0 ~ 33 mol% で変化させた TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒を調製し、その触媒の窒素吸着、XRD、NH₃-TPD を測定し、触媒の構造特性や酸特性について評価した。Table 3-5 に各触媒の BET 表面積、Fig. 3-21 に各触媒の XRD パターン、Fig. 3-22、Fig. 3-23 に各触媒の NH₃-TPD の結果を示す。

まず、各触媒の結晶構造に着目すると、Table 3-5 より触媒組成を変化させた TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒は、Nb₂O₅ を 10 mol% 含有させた際には TiO₂-ZrO₂ 触媒とほぼ同等の BET 表面積であったが、Nb₂O₅ が 4 mol% あるいは 33 mol% 含有させた際は、BET 表面積が減少することが明らかとなった。次に、Fig. 3-21 の XRD パターンから触媒の結晶性を確認すると、いずれの TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒においても、TiO₂-ZrO₂ 触媒と同様に 30.4° 付近に TiZrO₄ 由来のゆるやかなピークが観測された。一方、各触媒の酸特性について見ると、Fig. 3-22 の触媒量基準の NH₃-TPD の結果から、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒の中では、TiO₂(45)-ZrO₂(45)-Nb₂O₅(10)触媒が最も酸量が多く、高温領域においてもアンモニアの脱着ピークが観測された。Fig. 3-23 に示す触媒の BET 表面積を基準とした NH₃-TPD の結果より、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒は TiO₂-ZrO₂ 触媒よりも酸量が多く、TiO₂(45)-ZrO₂(45)-Nb₂O₅(10)触媒においては、高温領域においてもアンモニアの脱着ピークが観測された。

以上の結果より、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒は、触媒の構造特性には大きな違いは見られないものの、酸特性については TiO₂-ZrO₂ 触媒に比べ、強い酸点を持つことが明らかとなった。次項では、これらの触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応実験を実施し、TiO₂-ZrO₂ 触媒に対する Nb₂O₅ 添加の影響について検討した。

Table 3-5 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の BET 表面積

	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]			
触媒	Ti(50)	Ti(48)	Ti(45)	Ti(33)
	Zr(50)	Zr(48)	Zr(45)	Zr(33)
		Nb(4)	Nb(10)	Nb(33)
反応前	163	141	162	88

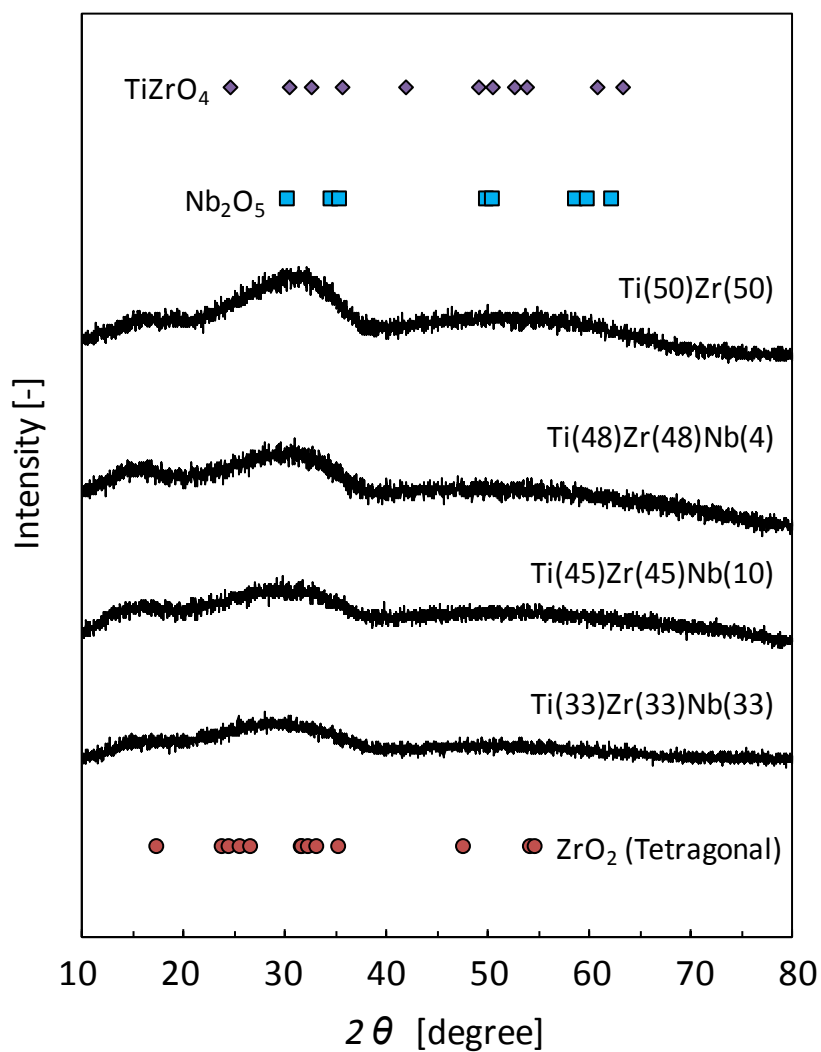


Fig. 3-21 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の XRD パターン

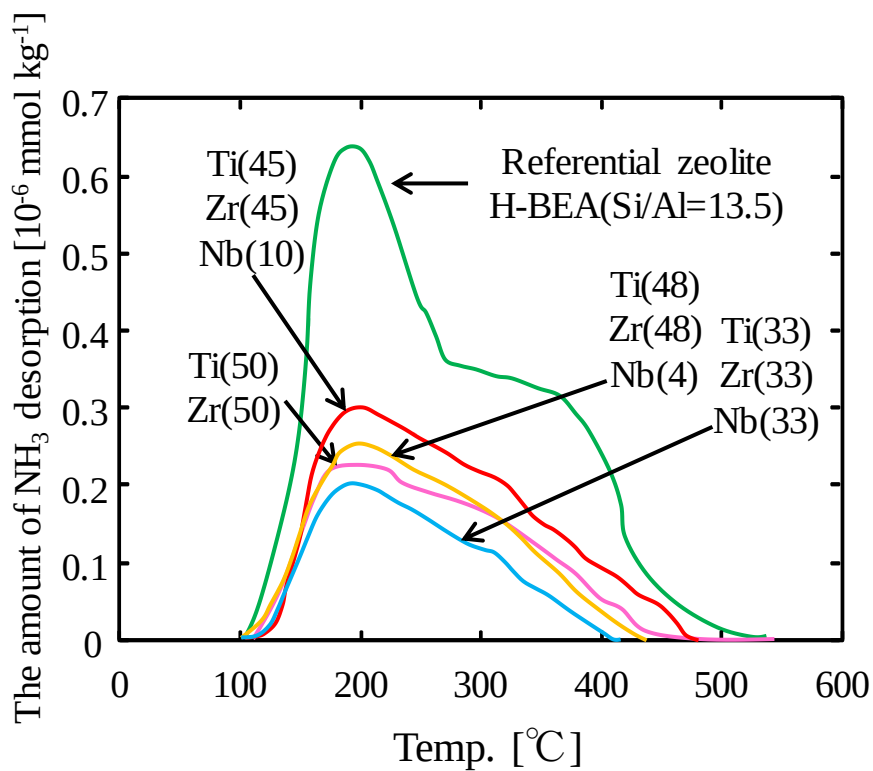


Fig. 3-22 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (触媒量基準)

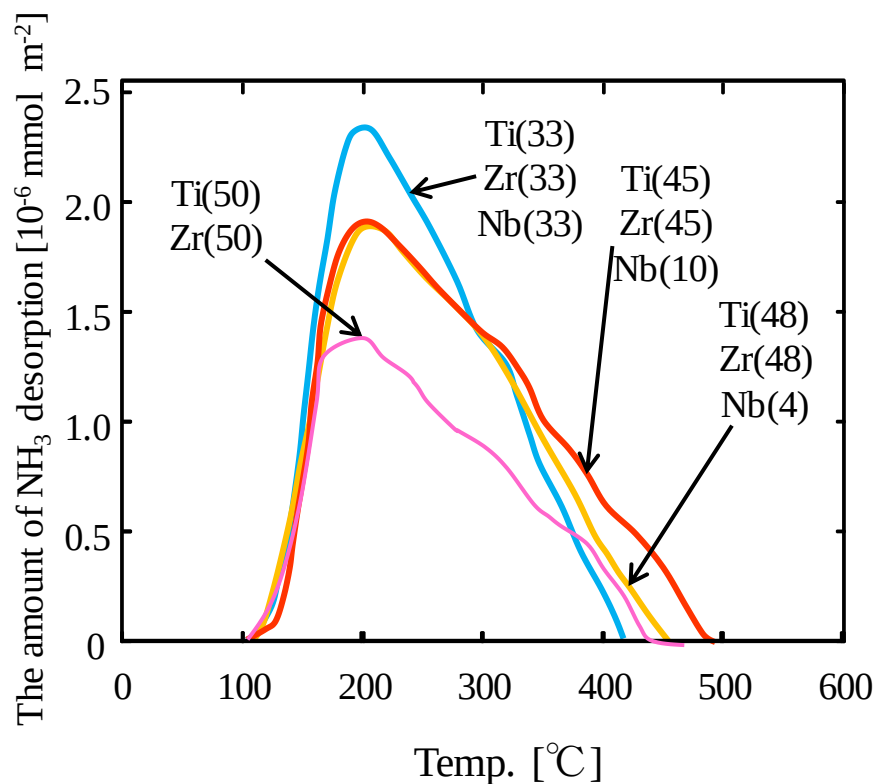


Fig. 3-23 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (BET 表面積基準)

3.3.3.2. TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒による重質油の分解反応の検討

3.3.3.1 の結果を踏まえ、Nb₂O₅ 量を 0～33 mol%まで変化させた TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応を実施し、TiO₂-ZrO₂ 触媒に対する Nb₂O₅ 添加の影響について検討した。Fig 3-24 より、いずれの触媒も固体酸触媒であることから、本検討では反応器内に充填した触媒の BET 表面積と原料供給量の比 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$) を 218～221 m² で揃えて重質油の分解反応を検討した。Fig. 3-25 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-26 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-27 に生成液分子量分布、Fig. 3-28 に反応前後における各触媒の XRD パターン、Table 3-6 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。

Fig. 3-25、Fig. 3-27 より、Nb₂O₅ 量が 10 mol%以下の時、Nb₂O₅ を添加した触媒では軽質分収率が約 70 mol%-C まで向上し、Gasoline + Kerosene の収率も約 46 mol%-C まで向上できることが明らかとなった。さらに Coke 量に着目すると、Nb₂O₅ を含まない TiO₂-ZrO₂ 触媒では約 15 mol%-C の Coke が生成したのに対し、10 mol%以下の Nb₂O₅ を添加した触媒では約 11 mol%-C まで低減された。これは、Fig. 3-23 に示した触媒表面積基準の NH₃-TPD の結果から、Nb₂O₅ の添加により、酸量が増したために、TiO₂-ZrO₂ 触媒に比べ、軽質分が増加し、さらに、酸強度の増加により、最も軽質な留分である Gasoline + Kerosene の収率も向上したものと考えられる。

Coke 生成量に着目すると、Nb₂O₅ 添加量が 0～10mol%の時では、Coke 生成が抑制された。これは TiO₂-ZrO₂ 触媒の酸特性による重質油の分解反応が進行するのに加え、Nb₂O₅ の添加により、酸量、酸強度が増したため、VR から Coke を生成する反応よりも VR から VGO、さらに Gas Oil へと分解する反応が進行したため、Coke 生成が抑制されたと考えられる。すなわち、Nb₂O₅ 量が 0～10mol%の時は、高温領域(400～500℃)の酸量が多く、重質油の分解反応の活性が強くなり、VR から VGO、Gas Oil へと分解する反応が進行したと示唆される。

Fig. 3-26 の生成ガス量から、水素生成量は Coke 生成量との相関が窺える。つまり、水素発生源は Coke 生成に伴う縮合による水素生成であると考えられる。また、Ti(33)Zr(33)Nb(33)触媒では Coke 生成量が多い。このことは環化縮合の進行を示唆するため、Nb₂O₅ 添加 0～10mol%触媒よりもヨウ素価が減少したと推定される。しかしながら、Table 3-6 の AR 分解反応前後の TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒の BET 表面積に着目すると、AR 分解反応後の触媒 BET 表面積は著しく減少した。これは、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒が分解反応後、シンタリングにより劣化が進行したと考えられる。

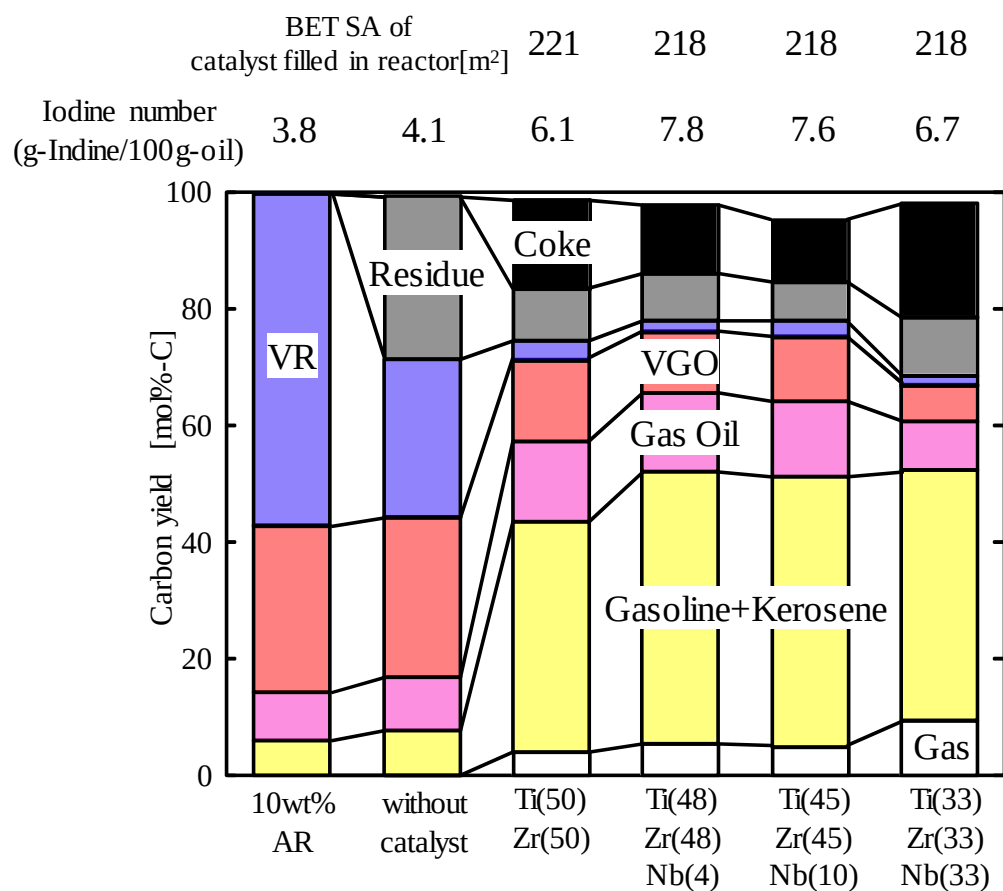
なお、Ti(33)Zr(33)Nb(33)触媒は、Fig. 3-23 の NH₃-TPD 結果から、最も酸量が多いため、軽質化反応の進行が期待されるが、実際は Coke 生成量が増加し、Ti(48)Zr(48)Nb(4)触媒 Ti(45)Zr(45)Nb(10)触媒ほど、軽質化は進行しなかった。Ti(33)Zr(33)Nb(33)触媒は、反応後の触媒 BET 表面積が他よりも低下しており、触媒劣化が著しい。そのため、VR から VGO や Gas Oil、さらには Gasoline+Kerosene へと分解する反応と競争的に、VR から Coke を生成する反応が進行し、軽質化の進行があまり進行しなかったと推定する。この点は、VGO と Gas Oil 分の減少が多く、さらに酸特性によるアルケンの生成が多い点からも窺える。

以上の結果より、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒は、Nb₂O₅ の含有量によって、触媒の特性が異なるが、重質油の分解反応に対し有用な触媒であると考えられる。本研究の目的は効果的な重質油の軽質燃料化であることから、TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒については、より軽質な油である Gasoline +

Kerosene 収率が高い Nb_2O_5 を 4~10 mol% 含む $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒を $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒における最適触媒とする。

Table 3-6 反応前後の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の BET 表面積 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

触媒	触媒の BET 表面積 [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]			
	Ti(50) Zr(50)	Ti(48) Zr(48) Nb(4)	Ti(45) Zr(45) Nb(10)	Ti(33) Zr(33) Nb(33)
反応前	163	202	149	113
反応後	134	99	90	66

Fig. 3-24 生成物炭素収率 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

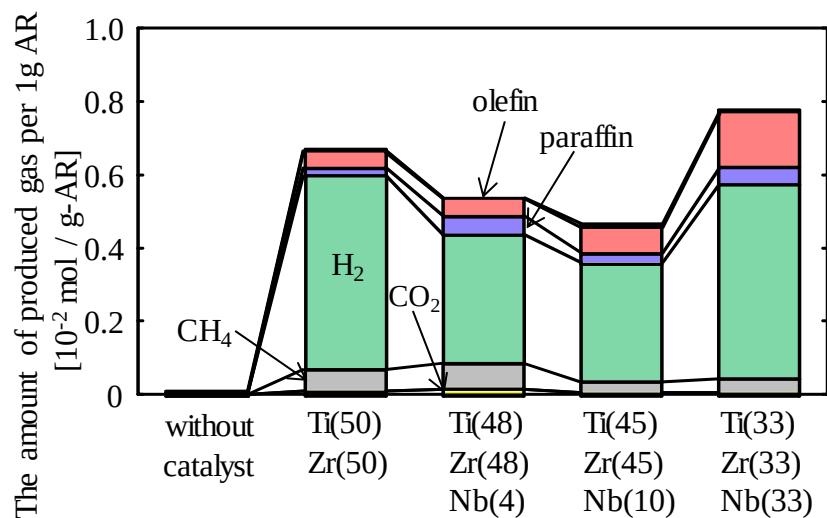


Fig. 3-25 生成ガス量 (TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

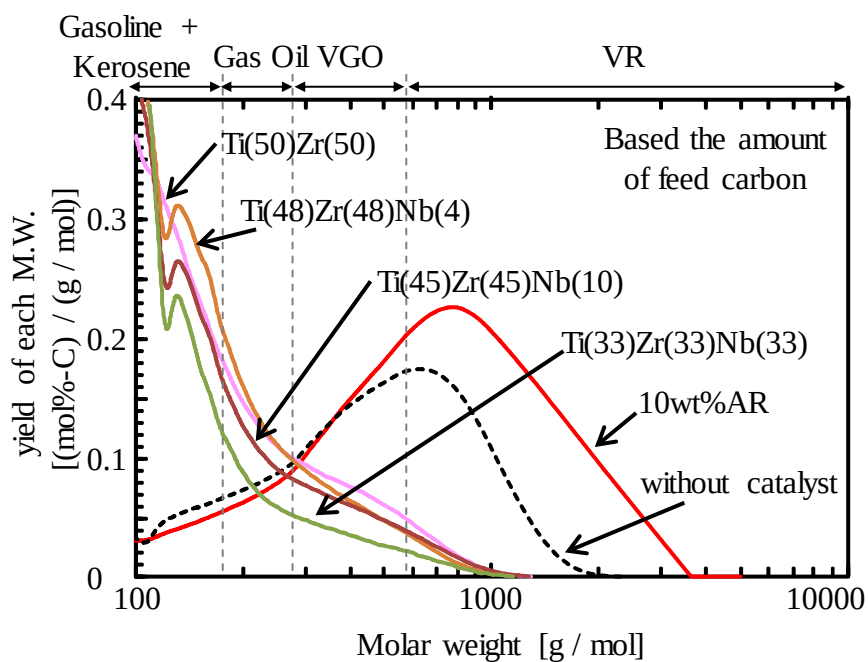


Fig. 3-26 生成液分子量分布 (TiO₂-ZrO₂-Nb₂O₅ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

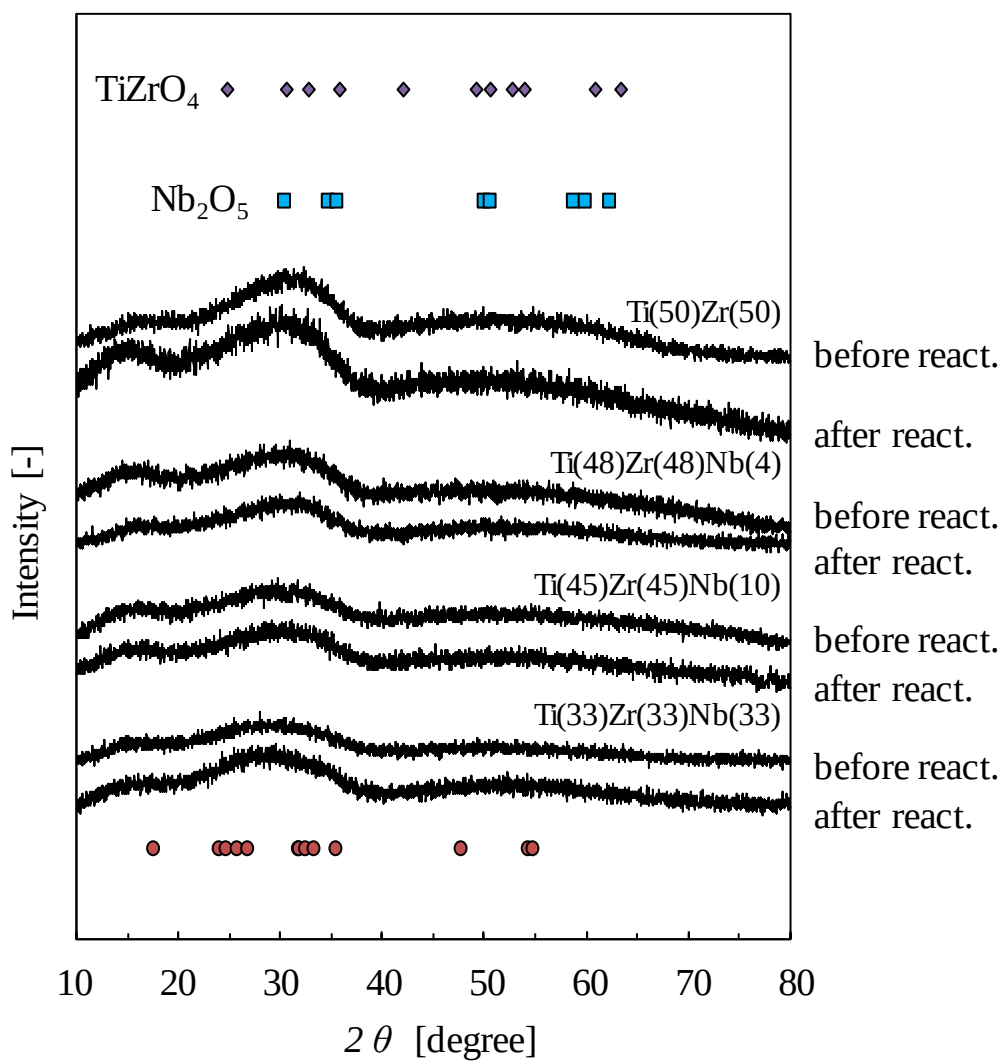


Fig. 3-27 反応前後の触媒の XRD パターン ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

3.3.4. TiO₂-ZrO₂ 系触媒における Al₂O₃ 添加の影響

3.3.3 に引き続き、本研究の目的である効果的な重質油の軽質燃料化を実現するため、本検討では第 3 成分として Al₂O₃ を選定した。Al₂O₃ は、豊富な供給量と種々の形態、表面構造を有するため、触媒として広く利用されている。複合酸化物としても混合例は多く、その複合酸化物の多くは酸性を示す。さらに、物理的な安定性が高い特徴があり、第 3 成分として添加することで、触媒の構造安定性の向上が期待される触媒成分である。そこで、本検討では 3.3.3 と同様に、触媒の組成比を TiO₂ : ZrO₂ = 50 : 50 で固定し、Al₂O₃ の添加量を 0 ~ 33 mol% で変化させた TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒を調製した。

3.3.4.1. TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の特性評価

触媒の組成比を TiO₂ : ZrO₂ = 50 : 50 で固定し、Al₂O₃ の添加量を 0 ~ 33 mol% で変化させた TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の窒素吸着、XRD、NH₃-TPD を測定し、触媒の構造特性や酸特性について評価した。Table 3-7 に各触媒の BET 表面積、Fig. 3-28 に TiO₂-ZrO₂ 触媒に添加する Al₂O₃ の量と BET 表面積の関係、Fig. 3-29 に各触媒の XRD パターン、Fig. 3-30、Fig. 3-31 に各触媒の NH₃-TPD の結果を示す。

まず、各触媒の結晶構造に着目すると、Table 3-7 より触媒組成を変化させた TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒は、Al₂O₃ の添加量が増加するにつれて、BET 表面積が増加することがわかった。Fig. 3-28 から、Al₂O₃ を僅かに添加することにより、大きく表面積が向上することがわかる。TiO₂(49.5)-ZrO₂(49.5)-Al₂O₃(1)触媒に着目すると、その BET 表面積は 211 m²/g であり、TiO₂-ZrO₂ 触媒の比べ、大きく向上した。

次に、Fig. 3-29 の XRD パターンから触媒の結晶性を確認すると、いずれの TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒においても 30.4°付近に TiZrO₄ 由来のゆるやかなピークが観測された。各触媒の酸特性について見ると、Fig. 3-30 より触媒量基準の NH₃-TPD の結果から、Al₂O₃ の添加量が増すにつれて酸量の増加が確認された。また、Fig. 3-31 に示す触媒の BET 表面積を基準とした NH₃-TPD の結果より、TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒はいずれも同等の酸量であることが確認された。

以上の結果より、TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒は Al₂O₃ の添加量が増加するにつれ、BET 表面積が向上し、それに伴って、酸量の変化が見られる。

次項では、これらの触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応実験を実施し、TiO₂-ZrO₂ 触媒に対する Al₂O₃ 添加の影響について検討した。

Table 3-7 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の BET 表面積

	触媒の BET 表面積 $[\text{m}^2 \text{g}^{-1}]$				
触媒	Ti(50)	Ti(49.5)	Ti(48)	Ti(45)	Ti(33)
	Zr(50)	Zr(49.5)	Zr(48)	Zr(45)	Zr(33)
		Al(1)	Al(4)	Al(10)	Al(33)
反応前	163	211	225	244	265

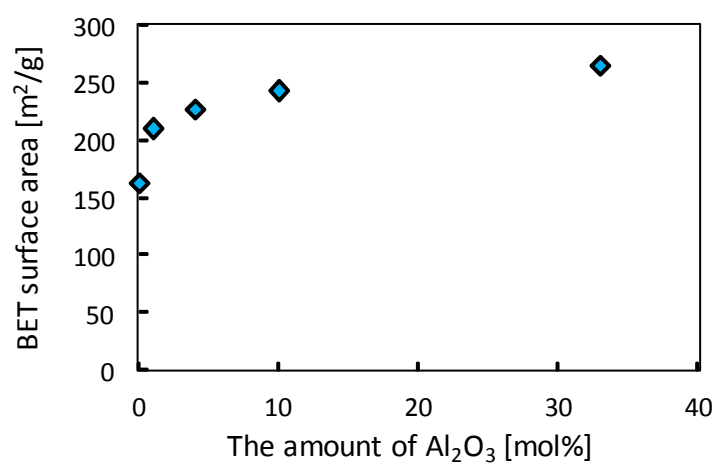


Fig. 3-28 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の Al_2O_3 含有量と BET 表面積の関係

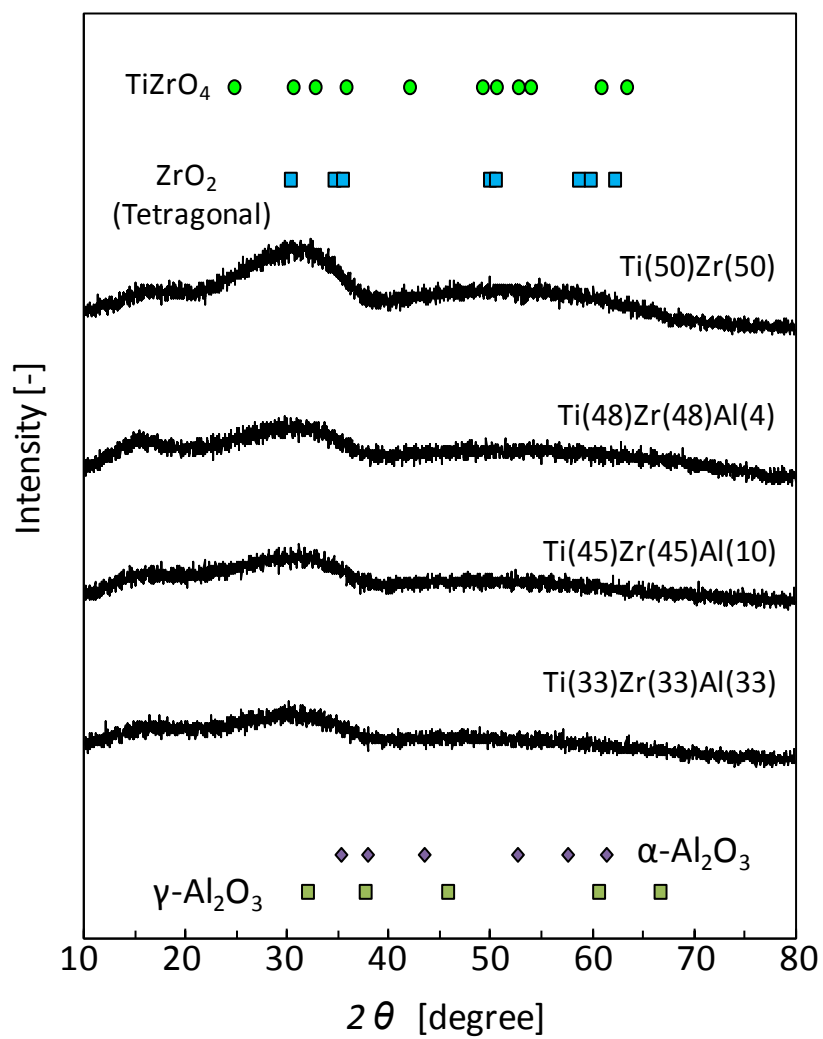


Fig. 3-29 TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の XRD パターン

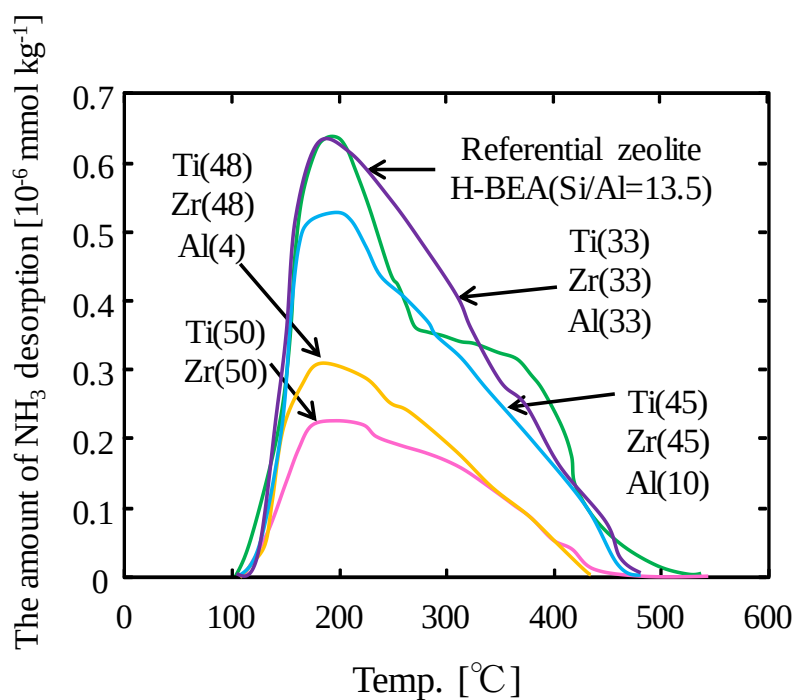


Fig. 3-30 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (触媒量基準)

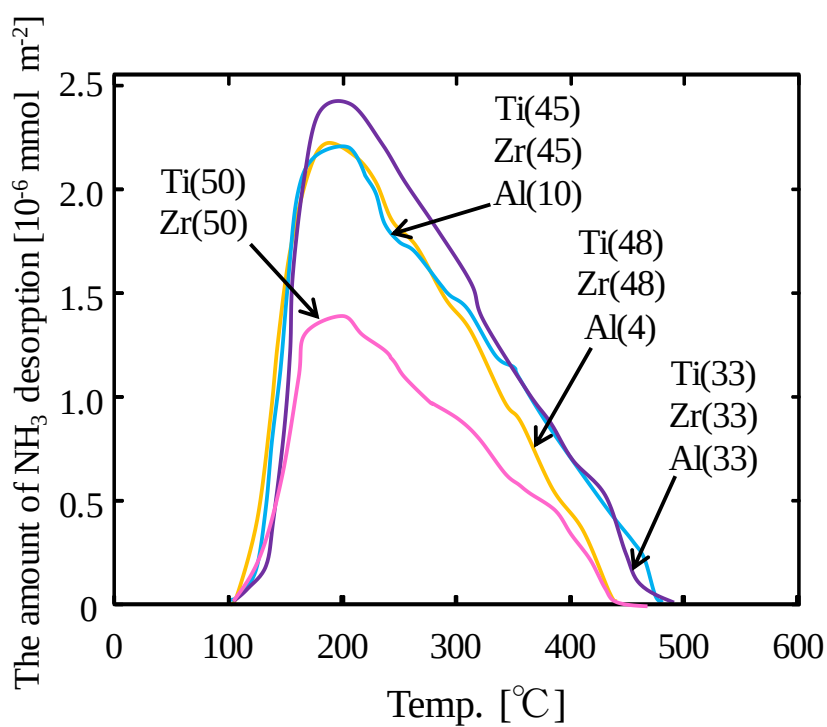


Fig. 3-31 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (BET 表面積基準)

3.3.4.2. TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒による重質油の分解反応の検討

3.3.4.1 の結果を踏まえ、Al₂O₃ 量を 0 ~ 33 mol% まで変化させた TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応を実施し、TiO₂-ZrO₂ 触媒に対する Al₂O₃ 添加の影響について検討した。Fig. 3-30, 31 より、いずれの触媒も固体酸触媒であることから、3.3.3.2 の条件と同様に、反応器内に充填した触媒の BET 表面積と原料供給量の比 ($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$) を 202 ~ 229 m² で揃えて重質油の分解反応を検討した。Fig. 3-32 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-33 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-34 に生成液分子量分布、Fig. 3-35 に反応前後における各触媒の XRD パターン、Table 3-8 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。

Fig. 3-32、Fig. 3-34 より、Al₂O₃ が 10 mol% 以下の時、Al₂O₃ を添加した触媒では軽質分収率が約 70 mol%-C であり、Gasoline + Kerosene の収率は約 40 mol%-C であった。いずれも、TiO₂-ZrO₂ 触媒とほぼ同等に値であり、TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒においても軽質化能は維持していることがわかった。一方、TiO₂(33)-ZrO₂(33)-Al₂O₃(33)触媒では、TiO₂-ZrO₂ 触媒と比較して、軽質分収率は向上しているものの、Gasoline + Kerosene の収率は減少していた。これは、TiO₂-ZrO₂ と Al₂O₃ の軽質化作用を比較すると、いずれも酸点によるクラッキング作用により軽質化が進行するものの、TiO₂-ZrO₂ は VR から、VGO、Gas Oil への分解を経て、より軽質な留分である Gasoline + Kerosene まで分解することができ、一方で Al₂O₃ は、VR から VGO までの分解に留まることが考えられる。Coke 量に着目すると、Al₂O₃ を含まない TiO₂-ZrO₂ 触媒では約 15 mol%-C の Coke が生成したのに対し、10 mol% 以下の Al₂O₃ を添加した触媒では約 20 mol%-C 近くまで増大した。これは、Al₂O₃ を添加した場合、VR から Coke を生成する反応が、TiO₂-ZrO₂ よりも起きやすいためだと考えられる。TiO₂(33)-ZrO₂(33)-Al₂O₃(33)触媒では、軽質化の進行が、他の触媒よりも進行していないため、Coke 量が約 12 mol%-C に抑えられたと考えられる。

Table 3-8 に示した反応前後の触媒の BET 表面積に着目すると、TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の分解反応前後の BET 表面積はいずれも TiO₂-ZrO₂ 触媒に比べ、高い値を維持した。これは、Al₂O₃ の添加により焼成過程における TiO₂-ZrO₂ 触媒のシンタリングが抑制されたために触媒表面積が増大し、触媒の構造安定性が向上したと考えられる。

生成液の二重結合性の指標となるヨウ素価は、10 mol% 以下の Al₂O₃ を添加した触媒の方が無添加の触媒より高い値を示した。これは、10 mol% 以下の Al₂O₃ を添加した触媒と無添加の触媒の生成液に含まれる生成油の量の違いによるものである。得られた生成液には、原料を希釈する際に使用した約 90 wt% のベンゼンと原料である AR 及びその分解物である約 10 wt% の生成油が含まれている。Al₂O₃ を添加した触媒では重質油の軽質化が進行しており、生成液中に含まれる原料及び分解物である生成油が多く含まれている。その結果、ヨウ素価の値が高く算出されたと考えられる。

以上の結果より、TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒は組成により多少触媒の特性が異なるが、重質油の分解反応に対し有用な触媒であると考えられる。本研究の目的は効果的な重質油の軽質化であることから、より軽質な油である Gasoline + Kerosene 収率が高く、かつ BET 表面積が 244 m²/g と TiO₂-ZrO₂ 触媒よりも大きい値を示した Al₂O₃ を 10 mol% 含む TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒を最適触媒とする。

Table 3-8 反応前後の TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒の BET 表面積 ($S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]			
触媒	Ti(50)	Ti(48)	Ti(45)	Ti(33)
	Zr(50)	Zr(48)	Zr(45)	Zr(33)
	Al(4)	Al(10)	Al(10)	Al(33)
反応前	163	225	244	265
反応後	134	132	169	196

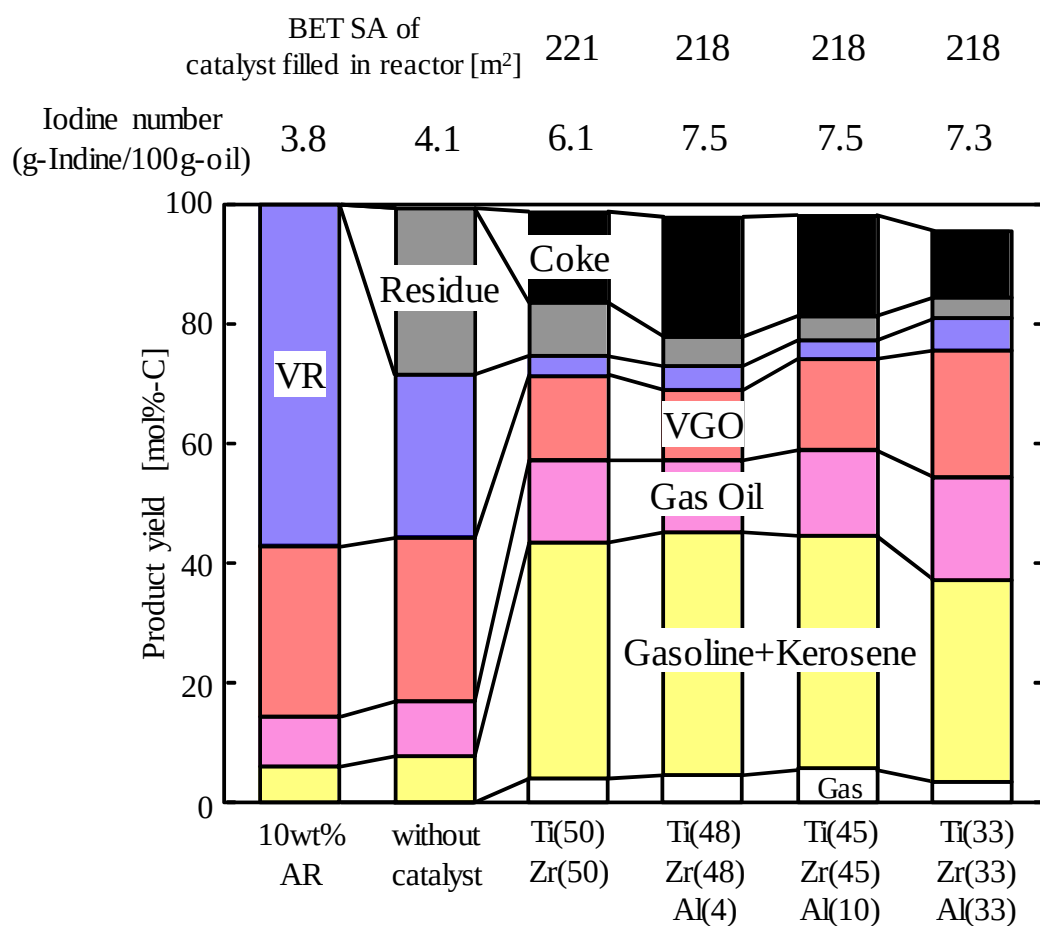


Fig. 3-32 生成物炭素収率 (TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

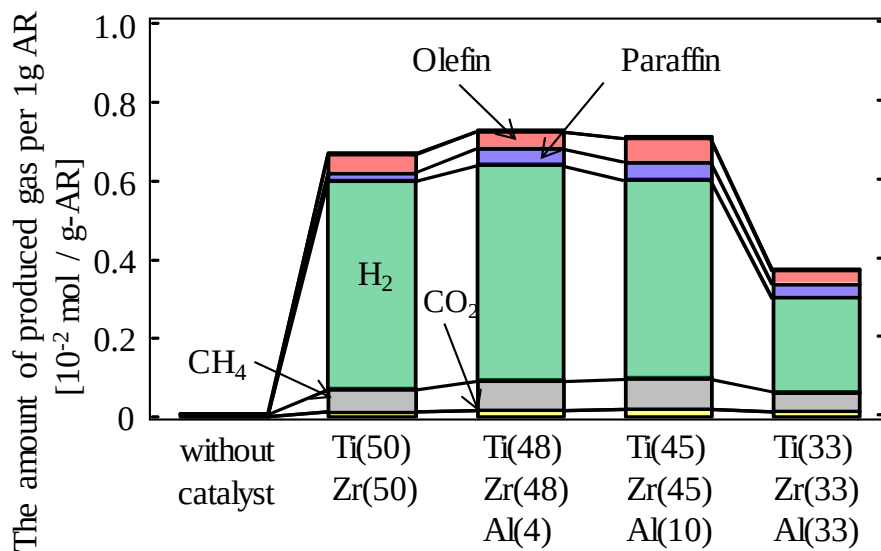


Fig. 3-33 生成ガス量 (TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

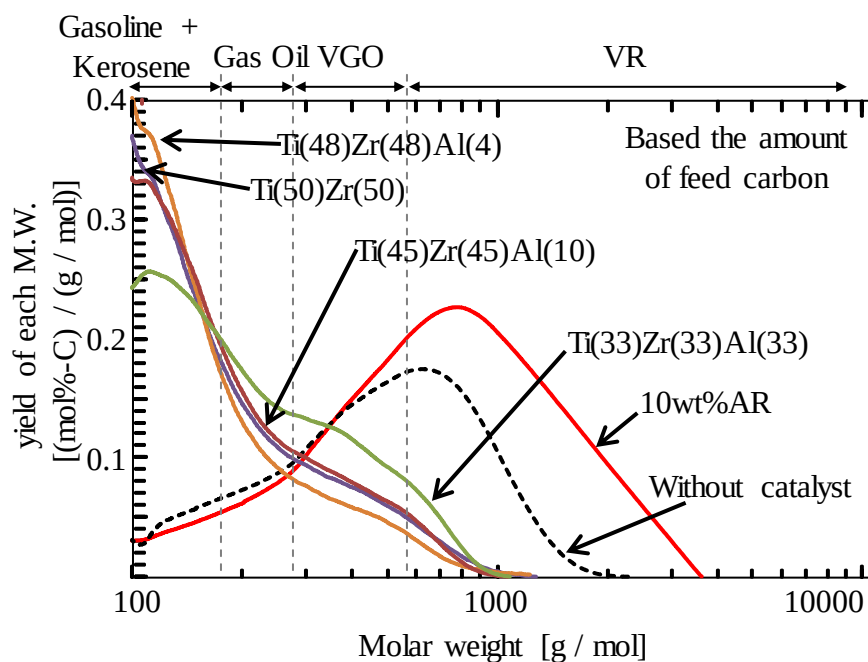


Fig. 3-34 生成液分子量分布 (TiO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

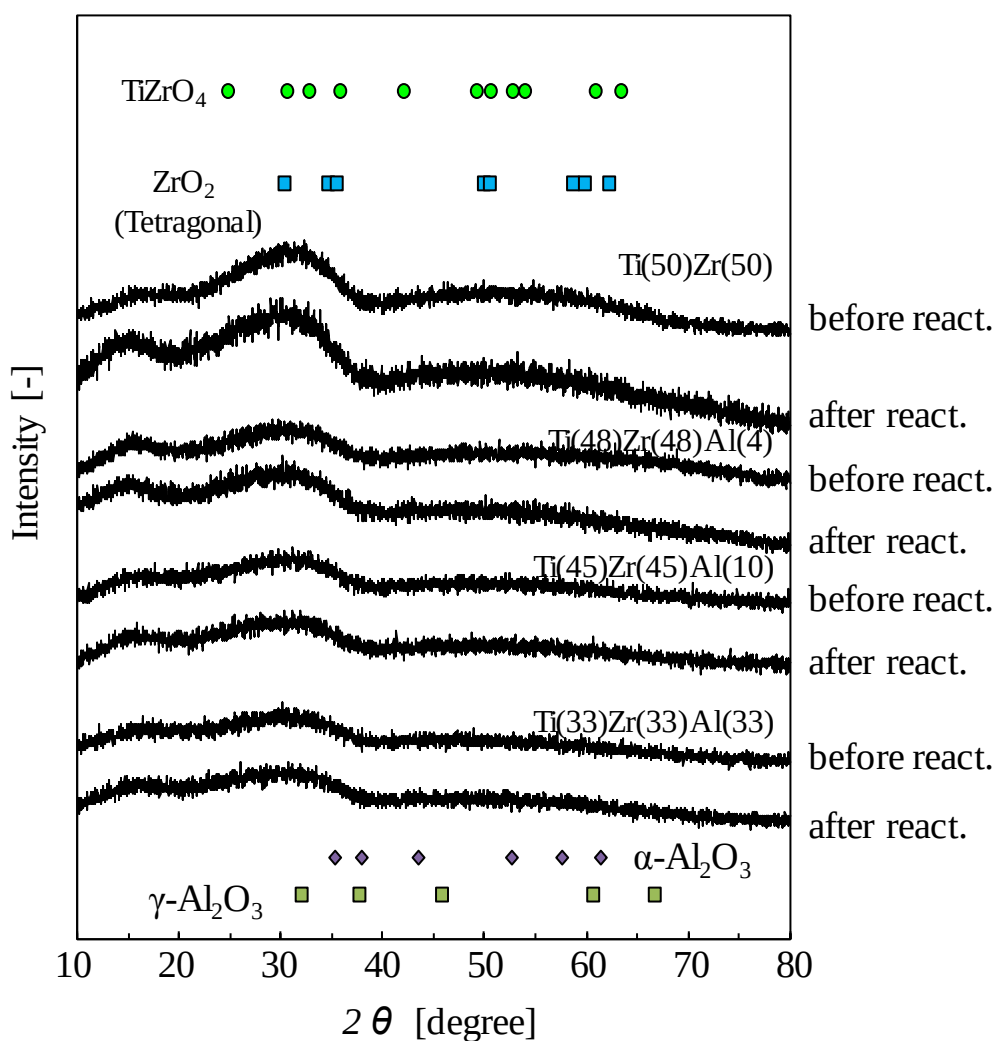


Fig. 3-35 反応前後の触媒の XRD パターン ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

3.3.5. TiO₂-ZrO₂ 系触媒における CeO₂ 添加の影響

本検討では第3成分としてCeO₂を選定した。CeO₂には親水性、高い酸素放出能などの特徴がある。また、CeO₂を含有した触媒として当研究室で開発した重質油分解触媒であるCeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x触媒[4]、FCCプロセス用の触媒としてNegahdarらによって研究が進められているZrO₂-CeO₂/シリカアルミナ触媒[5]等では、高い酸素放出能を持つCeO₂によって触媒上に堆積したCokeの燃焼反応、及びCOの酸化反応が進行することが報告されている。そこで、本検討では触媒の組成比をTiO₂:ZrO₂ = 50:50で固定し、CeO₂の添加量を0~33 mol%で変化させたTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒を調製した。

3.3.5.1. TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒の特性評価

3.3.3の同様に、触媒の組成比をTiO₂:ZrO₂ = 50:50で固定し、CeO₂の添加量を0~33 mol%で変化させたTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒の窒素吸着、XRD、NH₃-TPDを測定し、触媒の構造特性や酸特性について評価した。Table 3-9に各触媒のBET表面積、Fig. 3-36に各触媒のXRDパターン、Fig. 3-37、Fig. 3-38に各触媒のNH₃-TPDの結果を示す。

まず、各触媒の結晶構造に着目すると、Table 3-9より触媒組成を変化させたTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒は、CeO₂を4 mol%含有させた際にはTiO₂-ZrO₂触媒よりもBET表面積が増加するものの、さらにCeO₂量を増加させるとBET表面積が減少することが明らかとなった。次に、Fig. 3-36のXRDパターンから触媒の結晶性を確認すると、CeO₂量が10 mol%以下のTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒では30.4°付近にTiZrO₄由来のゆるやかなピークが観測された。しかし、TiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒ではピーク位置は低角側へ移動し、29.1°付近にZr_{0.4}Ce_{0.6}O₂由来のピークが確認された。一方、各触媒の酸特性について見ると、Fig. 3-37より触媒量基準のNH₃-TPDの結果からは触媒組成と酸量の間に関係性は得られなかった。しかし、Fig. 3-38に示す触媒のBET表面積を基準としたNH₃-TPDの結果より、CeO₂量が10 mol%以下のTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒ではアンモニアの脱着曲線は大まかに一致し、CeO₂量が4 mol%の時、最も触媒の酸量が多いことが明らかとなった。しかし、他の触媒に比べ、TiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒は350°C付近で急激にアンモニアの脱着量減少し、400°C以上の高温領域ではアンモニアの脱着ピークが全く観測されなかった。

以上の結果より、CeO₂量が10 mol%以下のTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒は触媒の構造特性並びに酸特性に大きな違いは見受けられず、TiO₂-ZrO₂触媒に似た特性を持つことがわかった。しかし一方で、CeO₂を多く含むTiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒の構造はZr_{0.4}Ce_{0.6}O₂由来の構造であり、酸特性についてもTiO₂-ZrO₂触媒に比べ弱い酸点を持つことが明らかとなった。

次項では、これらの触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応実験を実施し、TiO₂-ZrO₂触媒に対するCeO₂添加の影響について検討した。

Table 3-9 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の BET 表面積

	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]			
触媒	Ti(50)	Ti(48)	Ti(45)	Ti(33)
	Zr(50)	Zr(48)	Zr(45)	Zr(33)
		Ce(4)	Ce(10)	Ce(33)
反応前	163	202	149	113

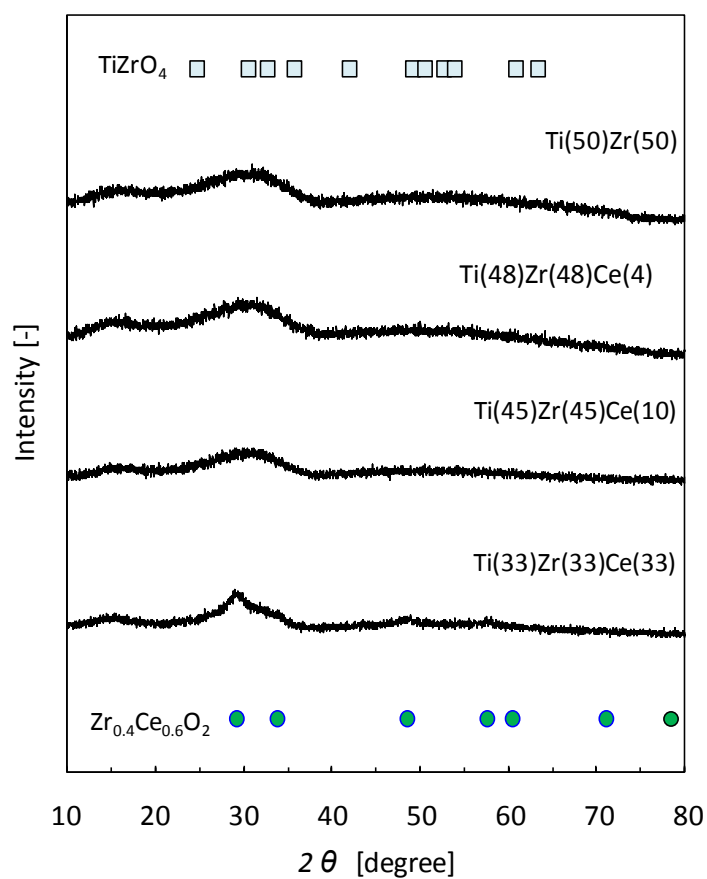


Fig. 3-36 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の XRD パターン

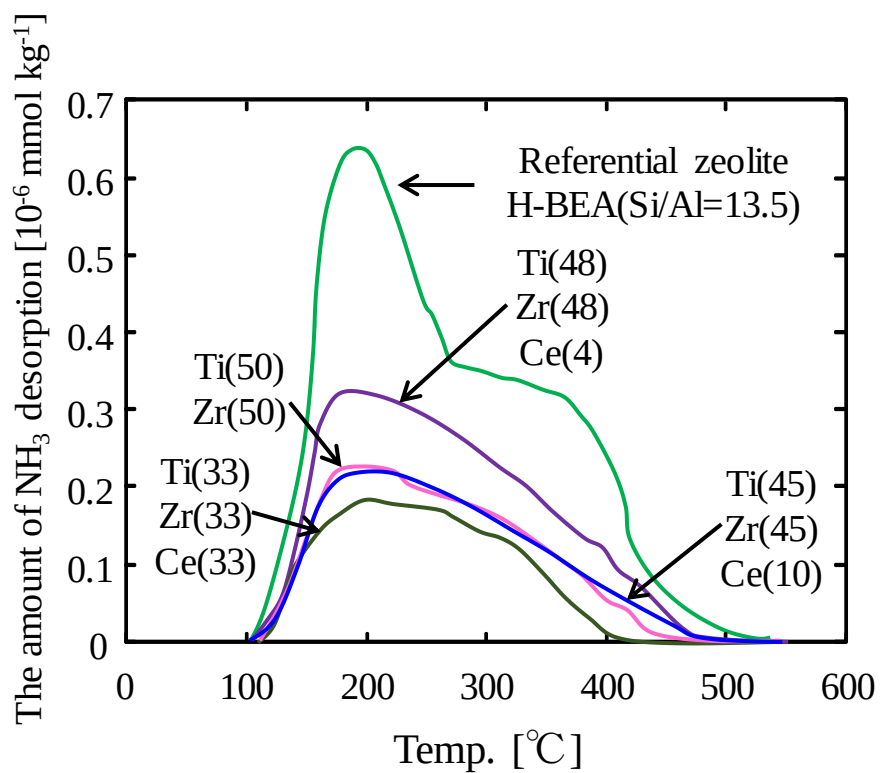


Fig. 3-37 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (触媒量基準)

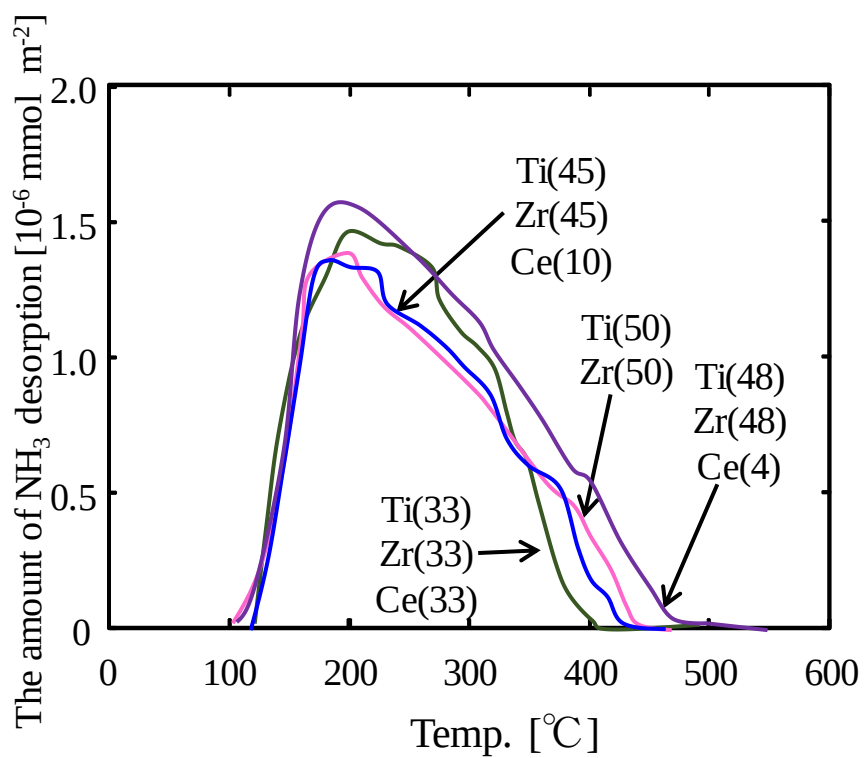


Fig. 3-38 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の NH_3 -TPD プロファイル (BET 表面積基準)

3.3.5.2. TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒による重質油の分解反応の検討

3.3.5.1の結果を踏まえ、CeO₂量を0~33 mol%まで変化させたTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒を用いて水蒸気雰囲気における重質油の分解反応を実施し、TiO₂-ZrO₂触媒に対するCeO₂添加の影響について検討した。Fig. 3-37, 38より、いずれの触媒も固体酸触媒であることから、本検討では反応器内に充填した触媒のBET表面積と原料供給量の比($S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$)を202~229 m²で揃えて重質油の分解反応を検討した。Fig. 3-39に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-40にAR1 gあたりの生成ガス量、Fig. 3-41に生成液分子量分布、Fig. 3-42に反応前後における各触媒のXRDパターン、Table 3-10に反応前後の触媒のBET表面積を示す。

Fig. 3-39、Fig. 3-41より、CeO₂量が10 mol%以下の時、CeO₂を添加した触媒では軽質分収率が約75 mol%-Cまで向上し、Gasoline + Keroseneの収率を約40 mol%-Cで維持できることが明らかとなった。さらにCoke量に着目すると、CeO₂を含まないTiO₂-ZrO₂触媒では約15 mol%-CのCokeが生成したのに対し、10 mol%以下のCeO₂を添加した触媒では約10 mol%-Cまで低減された。これは、Negahdarらの報告[5]より、触媒に添加したCeO₂の高い酸素貯蔵・放出能によって触媒上に生成したCokeが燃焼されたためだと考えられる。また、当研究室の過去の研究結果より、CeO₂による酸素放出に伴う重質油の酸化分解反応が起きていると考えられる。Fig. 3-40に示す生成ガス量において10 mol%以下のCeO₂を添加した触媒ではアルケンよりアルカンの方が多く生成しているが、これは酸化分解反応により二重結合の少ない生成物が得られるためである。しかしながら、生成液の二重結合性の指標となるヨウ素価は、10 mol%以下のCeO₂を添加した触媒の方が無添加の触媒より高い値を示した。これは、10 mol%以下のCeO₂を添加した触媒と無添加の触媒の生成液に含まれる生成油の量の違いによるものである。得られた生成液には、原料を希釈する際に使用した約90 wt%のベンゼンと原料であるAR及びその分解物である約10 wt%の生成油が含まれている。CeO₂を添加した触媒では重質油の軽質化が進行しており、生成液中に含まれる原料及び分解物である生成油が多く含まれている。その結果、ヨウ素価の値が高く算出されたと考えられる。

次に、他の触媒とは異なる結晶構造および酸特性を示したTiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒に着目すると、Fig. 3-39より他の触媒と同程度の軽質分収率が得られている一方で、Gasoline + Kerosene収率は23 mol%-Cまで減少し、生成液のヨウ素価も低い値を示した。また、Fig. 3-40より生成したアルカンの生成量も多いことが明らかとなった。TiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒はCO₂の生成量が他の触媒に比べ極めて多いことから、TiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒では触媒上の酸点による重質油のクラッキング反応よりも、重質油の酸化分解反応が進行していると考えられる。本検討における重質油の分解反応では、原料と過熱水蒸気を併給していることから、水を分解し活性酸素種を生成するZrO₂と高い酸素貯蔵・放出能を持つCeO₂が複合したZr_{0.4}Ce_{0.6}O₂の結晶構造は活性酸素の再生サイクルが成り立つと考えられる。したがって、Fig. 3-42より反応後もZr_{0.4}Ce_{0.6}O₂の結晶構造を維持しているTiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒は重質油の酸化分解反応において優れた触媒再生サイクルを持つ触媒であることが示唆された。

以上の結果より、CeO₂を4~10 mol%含むTiO₂-ZrO₂-CeO₂触媒とCeO₂を33 mol%含むTiO₂(33)-ZrO₂(33)-CeO₂(33)触媒は触媒の特性が異なるが、重質油の分解反応に対し有用な触媒であると考

えられる。本研究の目的は効果的な重質油の軽質燃料化であることから、より軽質な油である Gasoline + Kerosene 収率が高い CeO₂ を 4~10 mol% 含む TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒を本触媒における最適触媒とする。

Table 3-10 反応前後の TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒の BET 表面積 ($S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

触媒	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]			
	Ti(50)	Ti(48)	Ti(45)	Ti(33)
	Zr(50)	Zr(48)	Zr(45)	Zr(33)
	Ce(4)	Ce(10)	Ce(33)	
反応前	163	202	149	113
反応後	134	152	120	78

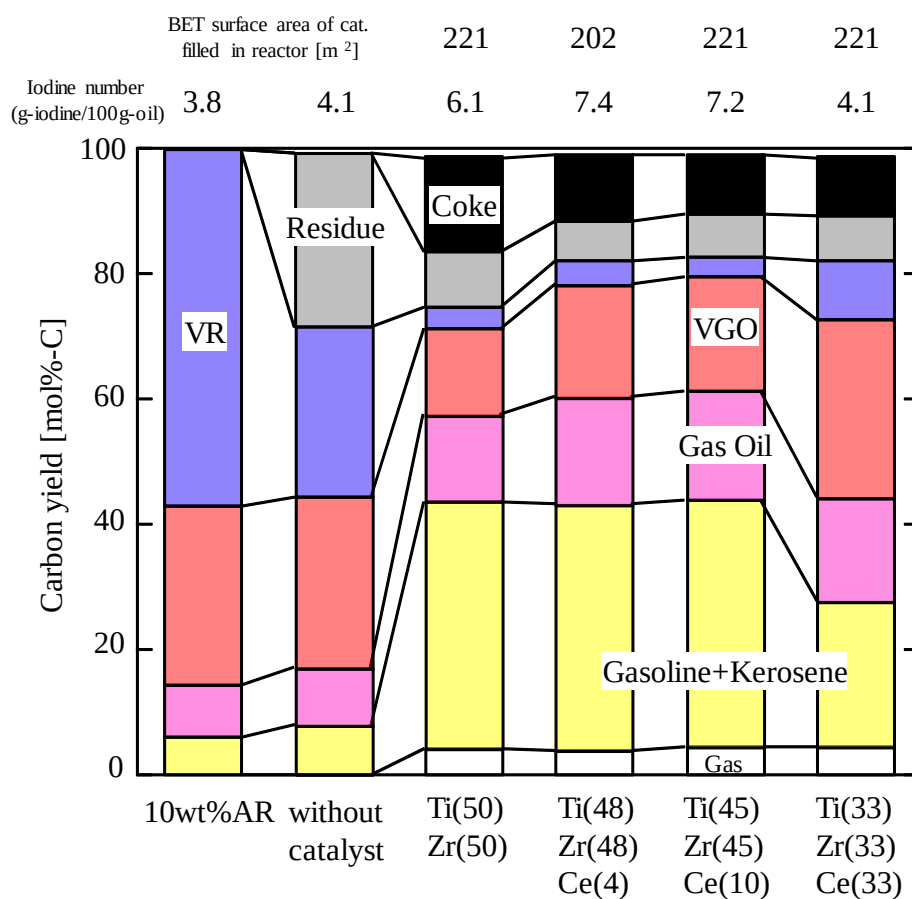


Fig. 3-39 生成物炭素収率 (TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

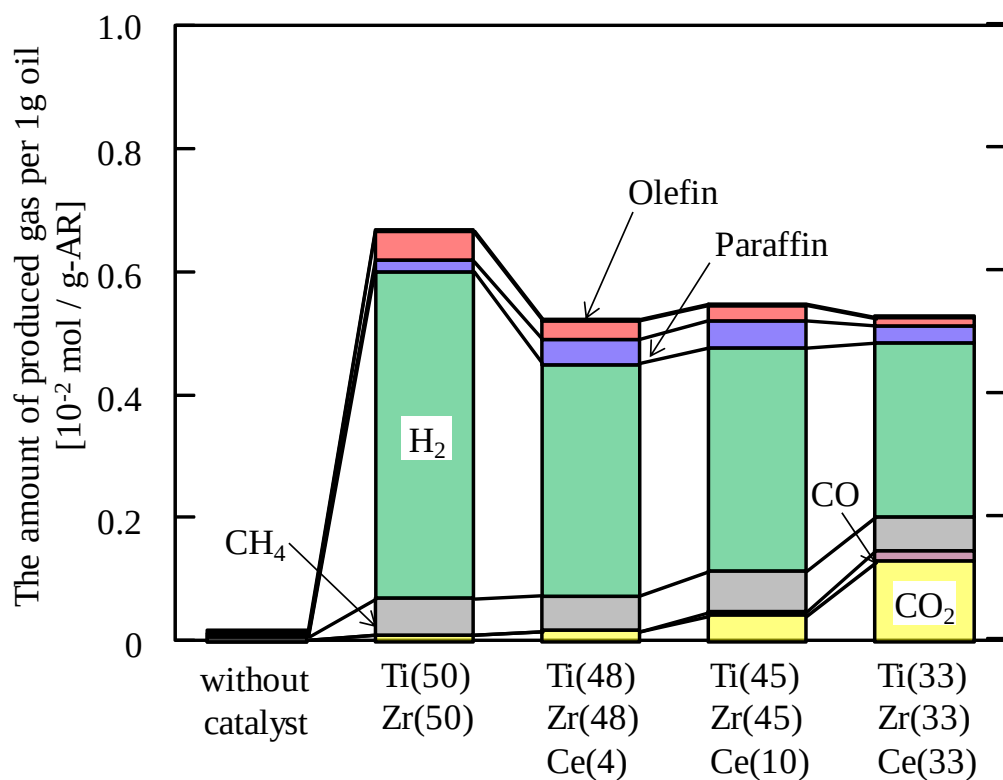


Fig. 3-40 生成ガス量 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

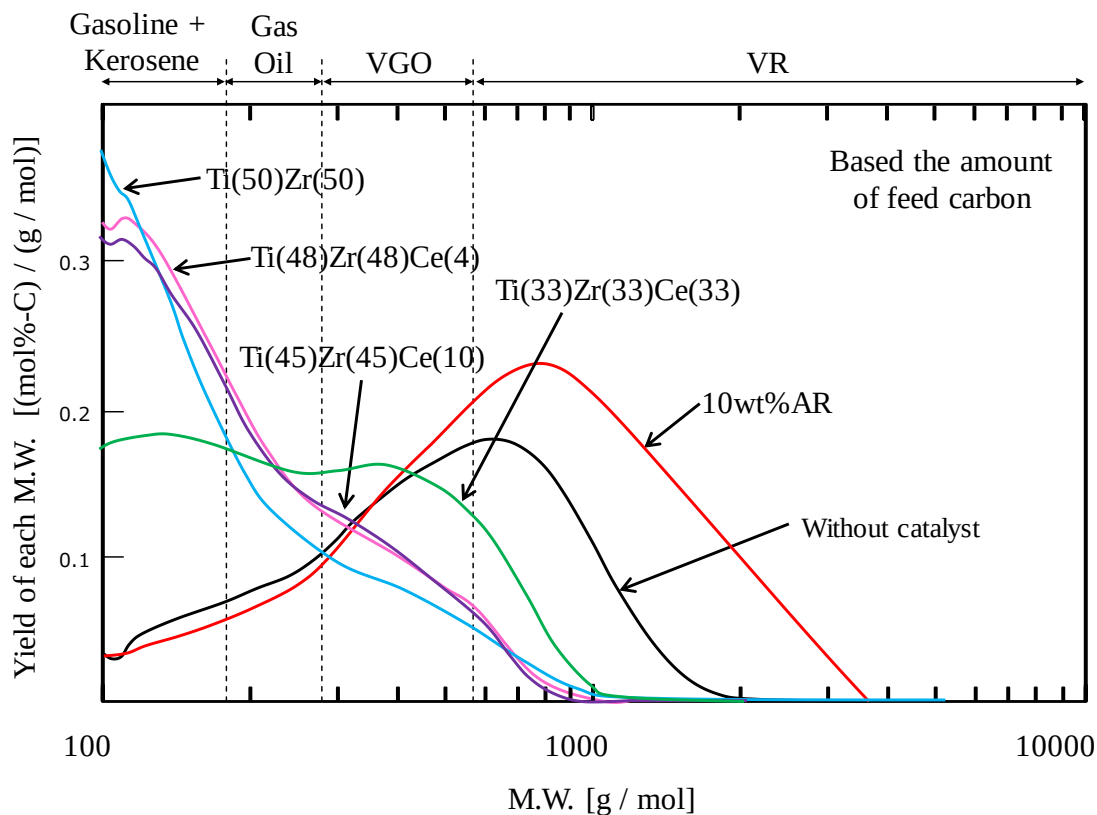


Fig. 3-41 生成液分子量分布 ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

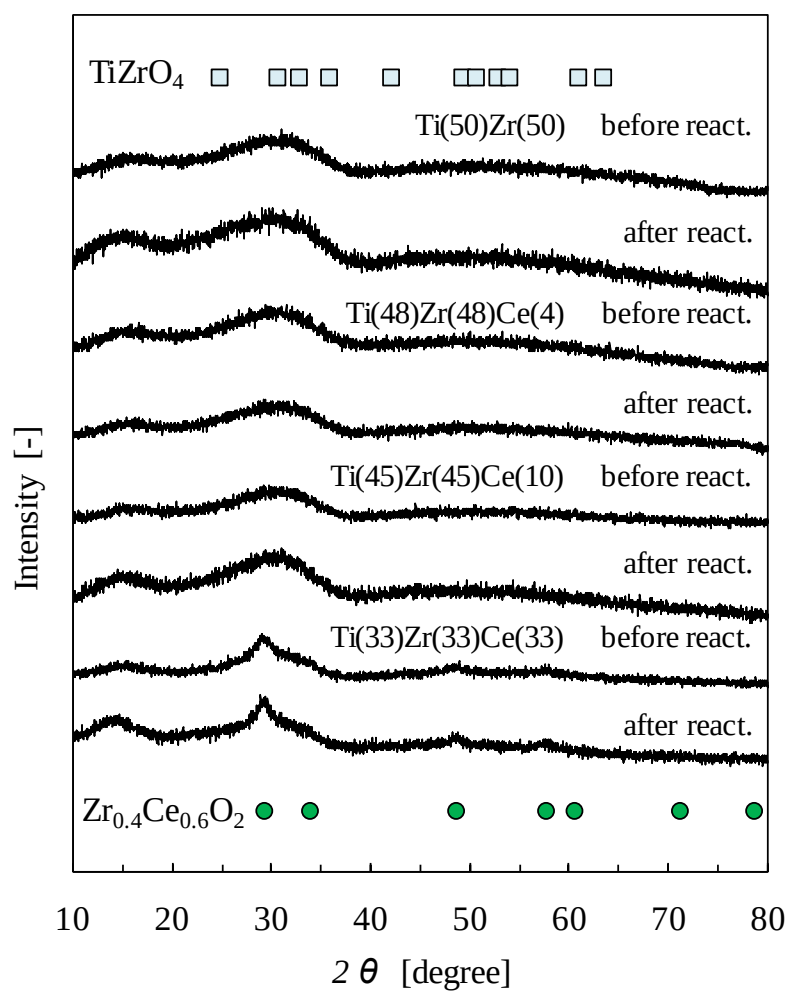


Fig. 3-42 反応前後の触媒の XRD パターン ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒, $S_{\text{BET in reactor}}/F_{\text{Feed}}$ 一定)

3.3.6. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による重質油軽質化の総括

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に対し、第3成分として、それぞれ Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、 CeO_2 を添加し、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒を調製した。3.3.3、3.3.4、3.3.5 でそれぞれ添加効果の影響を検討してきたが、これを踏まえ、各最適触媒について本項でまとめる。

Fig. 3-43 に $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の生成物炭素収率のまとめ、Fig. 3-44 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-45 に生成液分子量分布、Table 3-11 に反応前後の触媒の BET 表面積を示す。

Fig. 3-43、Fig. 3-44 より Ti(48)Zr(48)Ce(4) 触媒では、軽質分収率は約 75 mol%-C、Gasoline + Kerosene 収率は約 40 mol%-C、Coke 生成量は約 10 mol%-C となった。これより、この触媒が $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -系触媒の最適組成であると考えられる。

Table 3-11 反応前後の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の BET 表面積 ($S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

	触媒の BET 表面積[m ² g ⁻¹]			
	Ti(50) Zr(50)	Ti(48) Zr(48) Nb(4)	Ti(45) Zr(45) Al(10)	Ti(48) Zr(48) Ce(4)
反応前	163	141	244	202
反応後	134	99	169	152

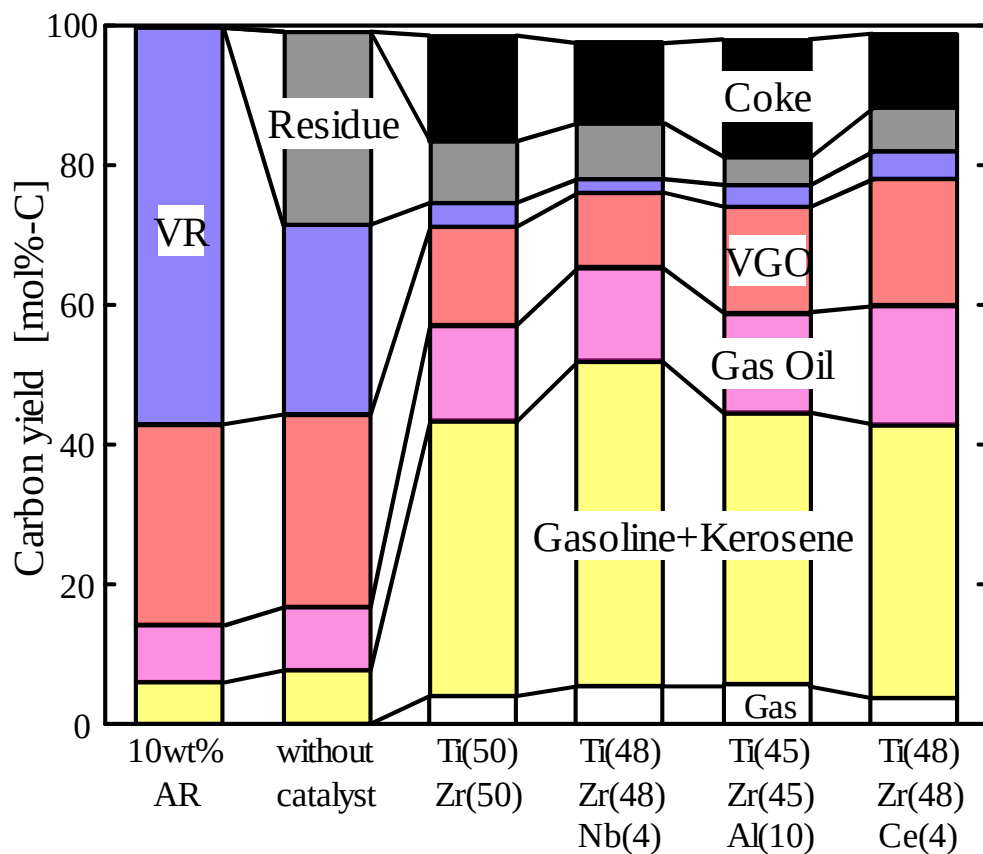


Fig. 3-43 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の生成物炭素収率まとめ ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒, $S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

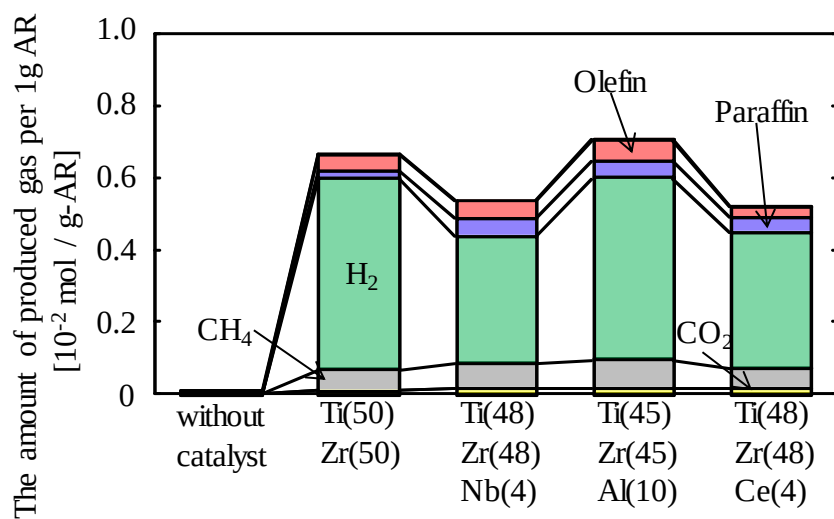


Fig. 3-44 生成ガス量まとめ ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒, $S_{\text{BET in reactor}} / F_{\text{Feed}}$ 一定)

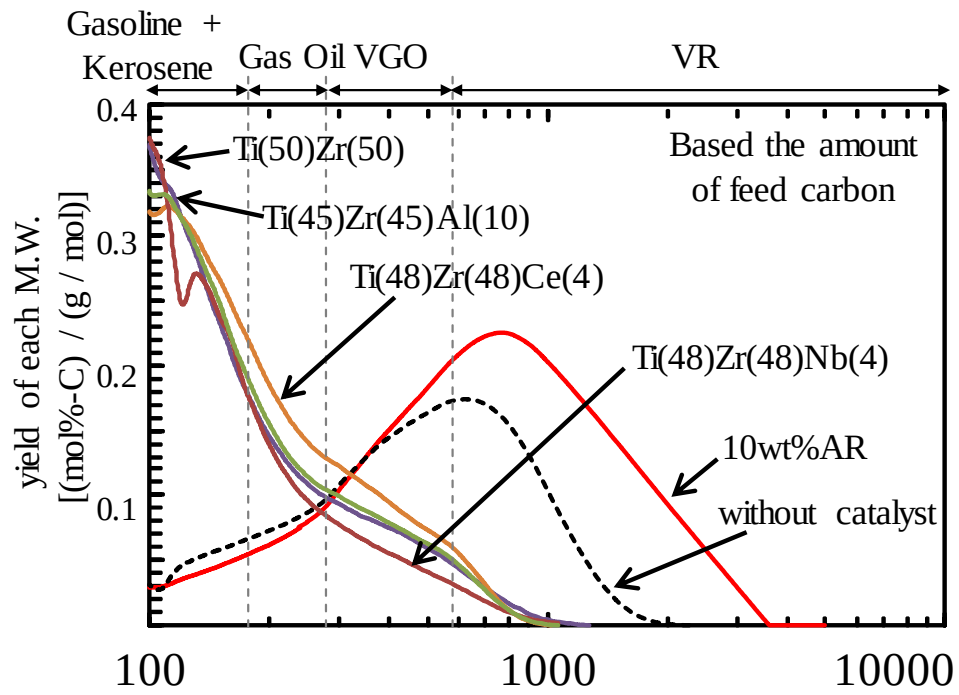


Fig. 3-45 生成液分子量分布まとめ ($\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒, S_{BET} in reactor / F_{Feed} 一定)

3.3.7. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系最適触媒のビチューメン分解反応への応用

3.3.6 より、水蒸気雰囲気における重質油の軽質燃料化における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の最適組成は、重質油の軽質化が進行し、高い Gasoline + Kerosene 収率を示す一方で、触媒に堆積する Coke 生成の抑制及び表面積の増大も可能な CeO_2 を 4~10 mol% 含む $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒であった。そこで、最適触媒である $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒を用いて、AR よりもさらに重質な油であるカナダ産のオイルサンドビチューメンを用いて超重質油の分解反応を実施した。比較対象である無触媒及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の実験結果と共に、Fig. 3-46 に生成物炭素収率とヨウ素価、Fig. 3-47 に AR 1 g あたりの生成ガス量、Fig. 3-48 に生成液分子量分布、Fig. 3-49 に反応前後における各触媒の XRD パターンを示す。

Fig. 3-46、Fig. 3-47 より、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒を使用した際の軽質分収率(Gas Oil、VGO の収率の和)は約 56 mol%-C、Coke 量が約 25 mol%-C であったのに対し、 $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒を用いることで軽質分収率は約 75 mol%-C まで向上し、Coke の生成量も約 15 mol%-C まで低減することに成功した。また、Fig. 3-47 より $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒ではパラフィンやオレフィンなどの炭化水素の生成量が多いことが明らかとなった。これは、ビチューメンの分解反応においても AR と同様に $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒の酸点で重質油のクラッキング反応が進行したためである。

以上より、 $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒は超重質油であるオイルサンドビチューメンの分解反応にも適用可能であることが示された。

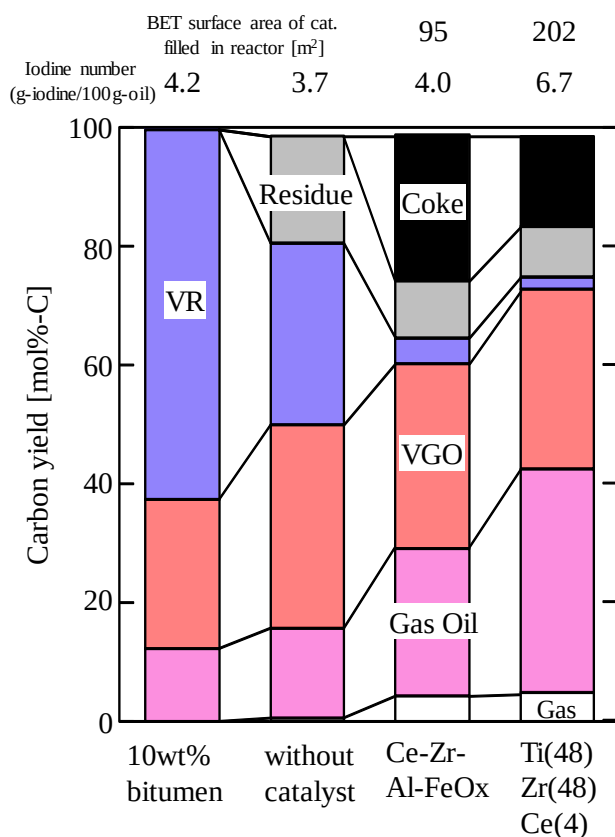


Fig. 3-46 生成物炭素収率（反応原料の影響）

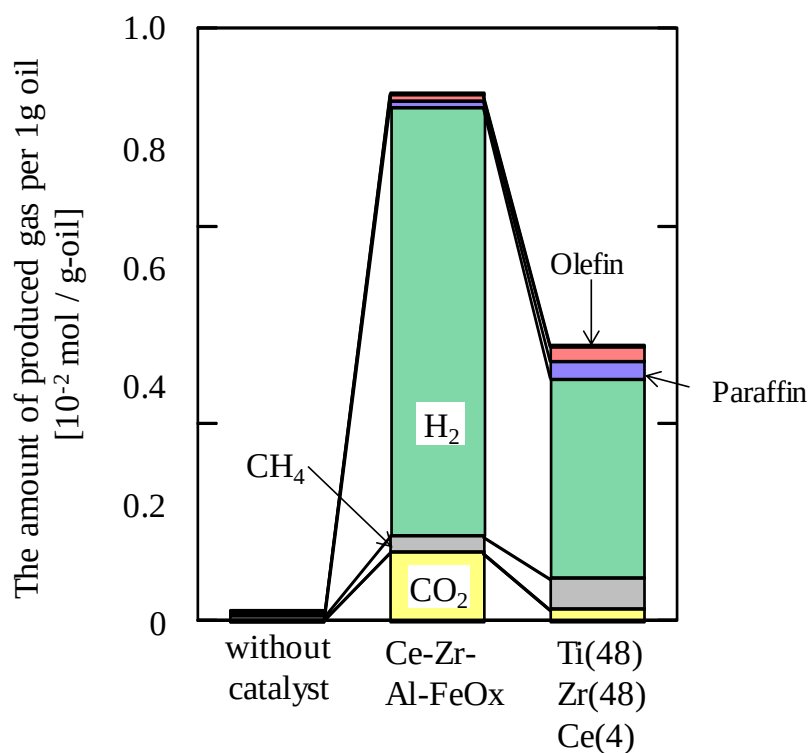


Fig. 3-47 生成ガス量（反応原料の影響）

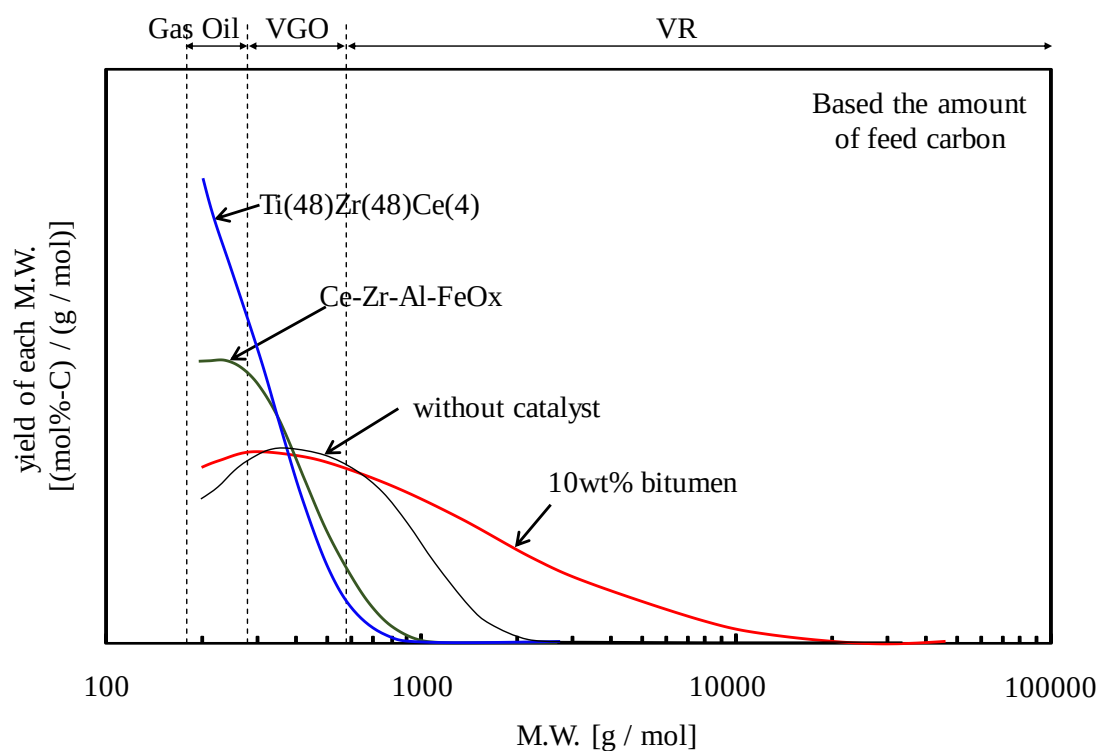


Fig. 3-48 生成液分子量分布（反応原料の影響）

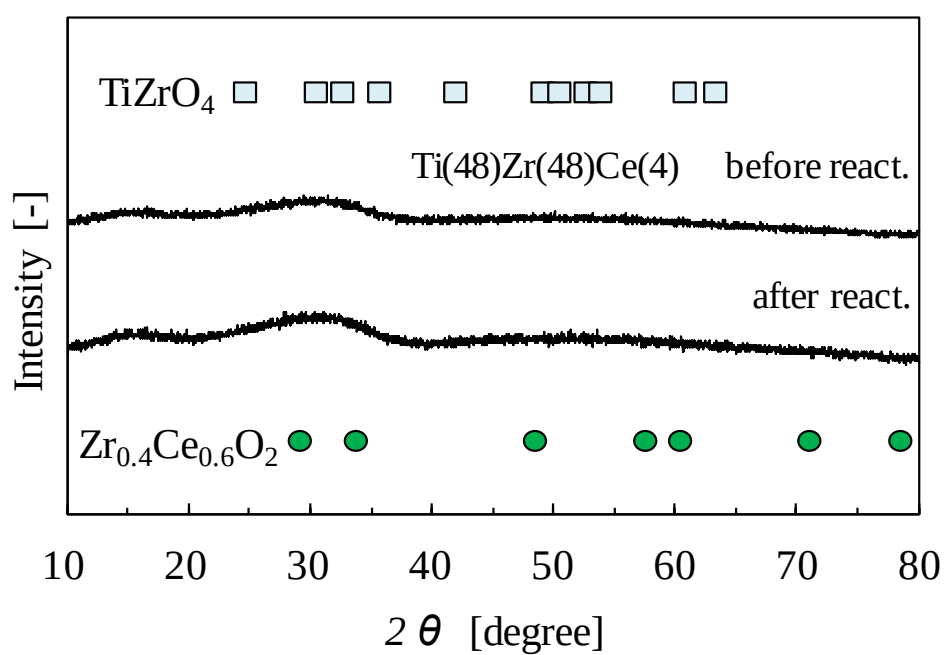


Fig. 3-49 反応前後の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の XRD パターン (反応原料の影響)

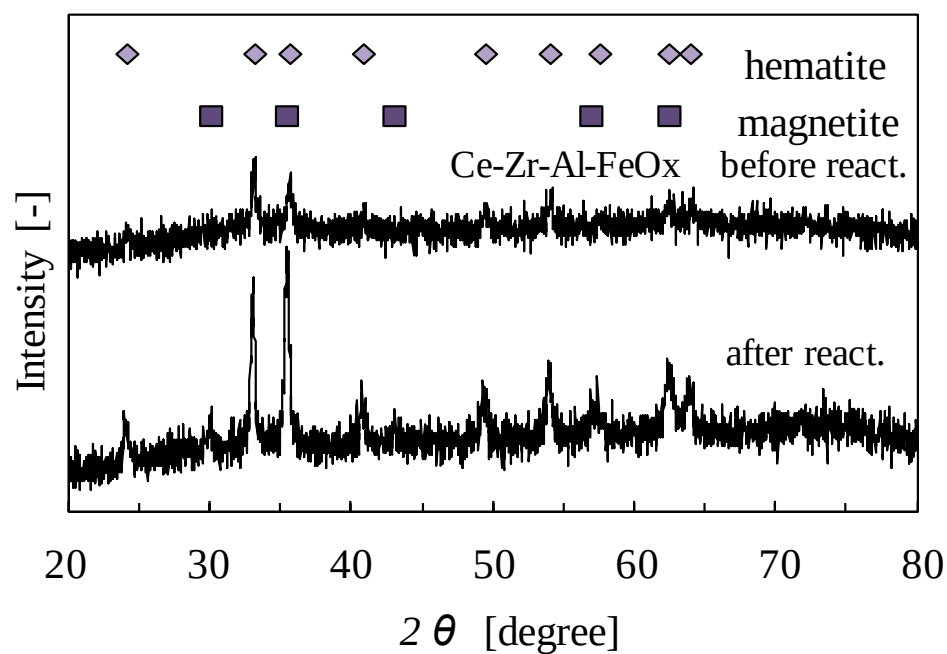


Fig. 3-50 反応前後の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の XRD パターン (反応原料の影響)

3.3.8. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系最適触媒と $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の特性比較

3.3.6 より、水蒸気雰囲気における重質油の軽質燃料化における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の最適触媒は CeO_2 を 4~10 mol% 含む $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒であり、触媒の酸点によって重質油のクラッキング反応が進行することが明らかとなった。一方、過去に当研究室で使用してきた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒は触媒の酸量が少なく、hematite 型酸化鉄の格子酸素の放出による重質油の酸化分解が進行することが明らかとなっている。これらの 2 つの触媒では触媒に含有する金属種、含有量が異なり触媒特性に大きな違いがあると考えられる。そこで、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系最適触媒の 1 つである $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒と $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒について、各触媒の詳細な酸特性や触媒表面の親水性を評価し、各触媒の特性が重質油の分解反応に与える影響について検討した。

3.3.8.1. 触媒の酸特性評価

各触媒の詳細な酸特性を評価するために、触媒上にピリジンを吸着させ IR スペクトルを測定した。各触媒のピリジン吸着前後の IR スペクトルを Fig 3-51 に示す。

Fig. 3-51 より、触媒にピリジンを吸着させた後、 $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒では 1443 cm^{-1} 付近にルイス酸点由来の大きなピークが観測された。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒も $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒と同様に 1445 cm^{-1} 付近にルイス酸点由来のピークが観測されたが、ピーク強度は非常に小さいことがわかる。また、いずれの触媒においても 1540 cm^{-1} 付近に表れるブレンステッド酸点由来のピークは観測されなかった。したがって、 $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒による重質油の分解軽質化に利用される酸点はルイス酸点であることが明らかとなった。

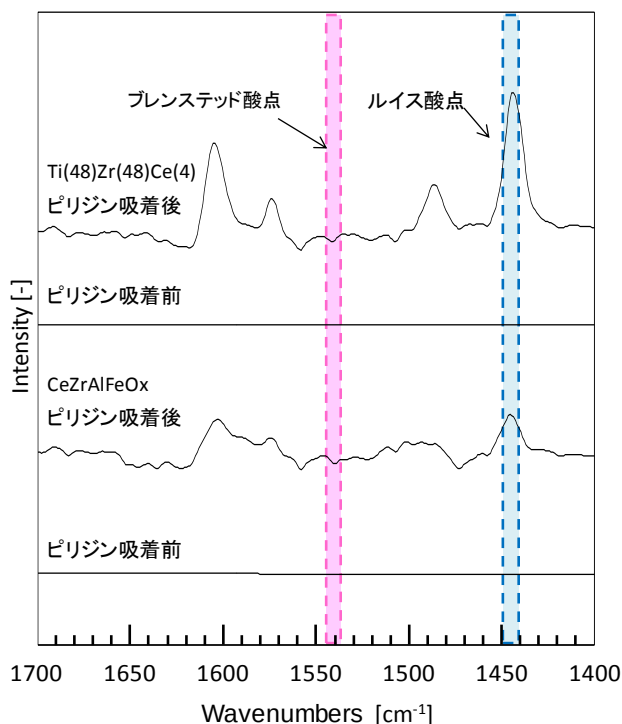


Fig. 3-51 ピリジン吸着における各触媒の IR スペクトル

3.3.8.2. 触媒の親水性・親油性評価

3.3.5 において、重質油の分解反応時に生成した Coke 量の差は、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒と $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の親水性・疎水性の差が影響していると考えられる。そこで、各触媒表面の親水性・親油性を評価するために、ガス吸着分析装置を用いて触媒の蒸気吸着を測定した。親水性特性評価の際には水蒸気、親油性特性評価の際にはベンゼンを吸着させている。各吸着物質を触媒に吸着させた際の吸着等温線を Fig. 3-52、BET 表面積と BET 表面積の比を Table 3-12 に示す。なお、触媒の親水性の評価方法として、住化分析センターの報告より、以下の式を利用して親水特性を評価した[6]。

$$\frac{\text{水蒸気吸着のBET表面積}}{\text{窒素吸着のBET表面積}} \quad \begin{array}{l} \text{大} \cdots \text{親水性} \\ \text{小} \cdots \text{疎水性} \end{array}$$

Fig. 3-52 より、窒素の吸着量と比較し、水蒸気を吸着させた場合はいずれの触媒においても吸着質の吸着量は増加し、ベンゼンを吸着させた場合は吸着量が減少することが明らかとなった。また、Table 3-12 より、いずれの触媒も吸着質に水蒸気を使用した際には窒素と同程度の BET 表面積が得られ、親水性の基準となる水蒸気吸着の BET 表面積と窒素吸着の BET 表面積の比は共に 1 に近い値を示した。住化分析センターは、触媒表面が親水性であるシリカアルミナの BET 表面積の比は 0.95、触媒表面が疎水性であると考えられる褐炭の BET 表面積の比は 0.015 と報告している[6]。したがって、 $\text{TiO}_2(48)\text{-ZrO}_2(48)\text{-CeO}_2(4)$ 触媒及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒はいずれも触媒の表面は親水性であると考えられる。本測定結果より各触媒の親水特性の差を確認することはできなかったため、重質油の分解反応時に生成する Coke 量の差を各触媒の親水特性から検討することはできなかった。しかし、本測定では触媒に対し水蒸気及びベンゼンを 25℃で吸着させているが、実際に触媒を用いて重質油の分解反応を実施した際の温度は 470℃であり、温度が大きく異なっている。したがって、実際の重質油の分解反応時には触媒の親水特性に差が生じている可能性が考えられるため、今後は高温条件における各吸着質の吸着測定を実施する必要があると考えられる。

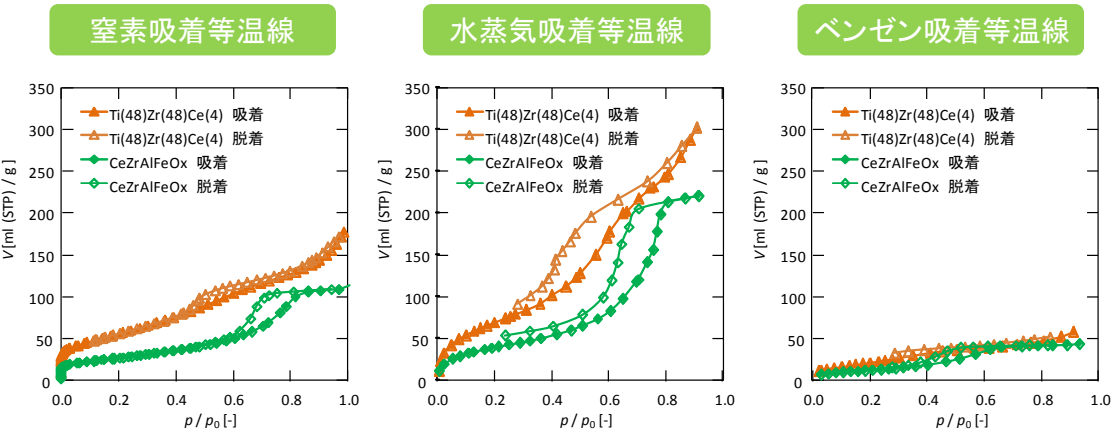


Fig. 3-52 蒸気吸着，窒素吸着による各触媒の BET 表面積

Table 3-12 蒸気吸着，窒素吸着による各触媒の BET 表面積

触媒名	Ti(48)Zr(48)Ce(4)	CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ -FeOx
窒素吸着の BET 表面積	202	95
水蒸気吸着の BET 表面積	207	115
BET 表面積の比 ($S_{\text{BET, H}_2\text{O}} / S_{\text{BET, N}_2}$)	1.02	1.21

3.4. 結言

3.3 において、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒を用い重質油の接触分解反応を常圧条件、流通式反応器で行った。また、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に対し、第三成分を添加し、その効果を検討した。この内容を以下に総括する。

- ・ TiO_2 および ZrO_2 は重質油接触分解時、コーク生成量が極めて少なく、重質油分解に適応が可能であった。
- ・ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は酸触媒として機能し、触媒比表面積に概ね比例して活性が上昇した。
- ・ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の最適組成値は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ であった。
- ・ Nb_2O_5 の添加により酸強度が向上、 Ti(48)Zr(48)Nb(4) が最も重質油を高分解した。
- ・ Al_2O_3 の添加により触媒の比表面積が向上し、安定性が向上した。
- ・ CeO_2 の添加により酸化分解反応が促進され重質油を高分解すると共に、コーク燃焼反応が起きるためコーク生成を抑制することが可能だった。
- ・ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒はオイルサンドビチュメンの接触分解にも適応可能であった。
- ・ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒はレイス酸点を有し、その触媒表面は親水性である。

3.5. 参考文献

- [1] M.E. Manriquez, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, Preparation of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxides with controlled acid–basic properties, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 220 (2004) 229–237.
- [2] T. Kozo, S. Takashi, S. Katsue, K. Tadamitsu, K. Jun, A New Hypothesis Regarding the Surface Acidity of Binary Metal Oxides, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 47 (1974) 1064–1066.
- [3] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ as a Heterogeneous Catalyst with Water-Tolerant Lewis Acid Sites, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 4224–4227.
- [4] 篠岡実樹, 酸化鉄系触媒を用いた超重質油の軽質化における超臨界水のコーク析出抑制効果, 北海道大学大学院修士論文, (2010).
- [5] N. Hosseinpour, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Bazyari, Nano-ceria–zirconia promoter effects on enhanced coke combustion and oxidation of CO formed in regeneration of silica–alumina coked during cracking of triisopropylbenzene, *Applied Catalysis A: General*, 353 (2009) 271–281.
- [6] 住化分析センター, 水蒸気吸着等温線による表面特性の評価.

第2部

金属酸化物触媒による重質油接触分解の 反応経路の探索

第4章

酸化鉄系触媒を用いた重質油接触分解への水の添加効果

4.1. 緒言

CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒は重質油分解に対して活性を示すことがこれまでにわかった。特に亜臨界雰囲気下では、Coke 生成を抑制しつつ高い分解活性が得られた。1.4.2 で示した通り、本プロセスは SAGD 法が使われた施設への応用が期待されるため、水蒸気分解プロセスを軸としており、重質油の流動性を上げる等の物理的な作用が水の効果として予想できる。また、回分式反応器に比べ、流通式反応器では触媒と水、重質油との接触性が向上するため、回分式反応器よりも水使用量の低減が可能であることが考えられる。そのため、本触媒反応系に対する水使用量が重質油分解反応に及ぼす影響を検討する必要がある。これまでに報告した内容は水と原料の供給量の最適な比や、水の併給効果、水の分解メカニズムなどが不明瞭であった。そこで、本章では、重質油分解反応における水の効果を検討するために、その併給効果、水と原料の供給比の最適化、その機構の検討を行った。

4.2. 実験方法

触媒調製や分析、分解実験の反応器使用手法については前章に順ずるものとする。

4.2.1. 反応実験条件（水の併給効果と $F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}}$ の影響）

水の併給効果の検討では、3.2.2.1 で示した手法にてビチューメン分解実験を行った。本項における実験パラメータは以下の通りとした。

触媒：無触媒 or CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒

反応温度：743 K (470 °C)

反応圧力：0.1 MPa

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチューメン流量) = 0 or 4 h

ビチューメン濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)

反応時間：2 h

$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 0 \text{ or } 20$

$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}}$ の影響の検討では、2.2.2.2 で示した手法にてビチュメン分解実験を行った。本項における実験パラメータは以下の通りとした。

触媒：CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒

反応温度：693 K (420 °C)

反応圧力：19 MPa

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチュメン流量) = 4 h

ビチュメン濃度：10 wt% (ベンゼン希釈)

反応時間：2 h

$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 5、10、20$

4.2.2. 四重極質量分析計による生成ガス分析

Fig. 3-4 で示した固定床型流通式反応器を用い、生成ガスを四重極質量分析計 (Q-Mass, M-QA200TS, Anelva) に供給した。反応器に酸化鉄系触媒を 1.0 g 充填し、反応温度 470 °C で実験を行った。また、供給原料には、水蒸気源として 20 wt% の重酸素水 (H₂¹⁸O) と 100 wt% の蒸留水を 1 時間ごとに切り替えて交互に供給し、生成する二酸化炭素を Q-MS で分析した。

4.3. 結果と考察

4.3.1. 常圧流通式反応器を用いた重質油分解反応における水の併給効果

これまでの検討より、酸化鉄系触媒を用いた重質油接触分解では、水蒸気雰囲気下において、コーク生成の抑制が確認できた。この活性の水の併給効果を調べるため、第 2 章での報告に基づき、触媒存在下および無触媒条件下で、それぞれ水の供給の有無による反応性の違いを検討した。すなわち、水無・触媒無、水有・触媒無、水無・触媒有、そして水有・触媒有の各条件でビチュメン分解反応実験を行った。得られた生成物の炭素収率を Fig. 4-1、液生成物の分子量分布図を Fig. 4-2 に示す。Fig. 4-1、4-2 より、いずれの条件でも重質油の軽質化が進行していることがわかる。特に、水を供給した際は、触媒の有無を問わず水なし条件と比較して固体生成物 (Coke + Residue) の収率が 10 mol%-C 以上減少しており、軽質分収率も向上している。この重質油のコッキング抑制は水の存在によってなされており、水由来の水素が、生成物に対し影響を与えていると考えられる。以上より、酸化鉄触媒を用いたビチュメン接触分解は水の併給により固体生成を抑制し、結果として軽質化が効果的に進行することが示唆された。

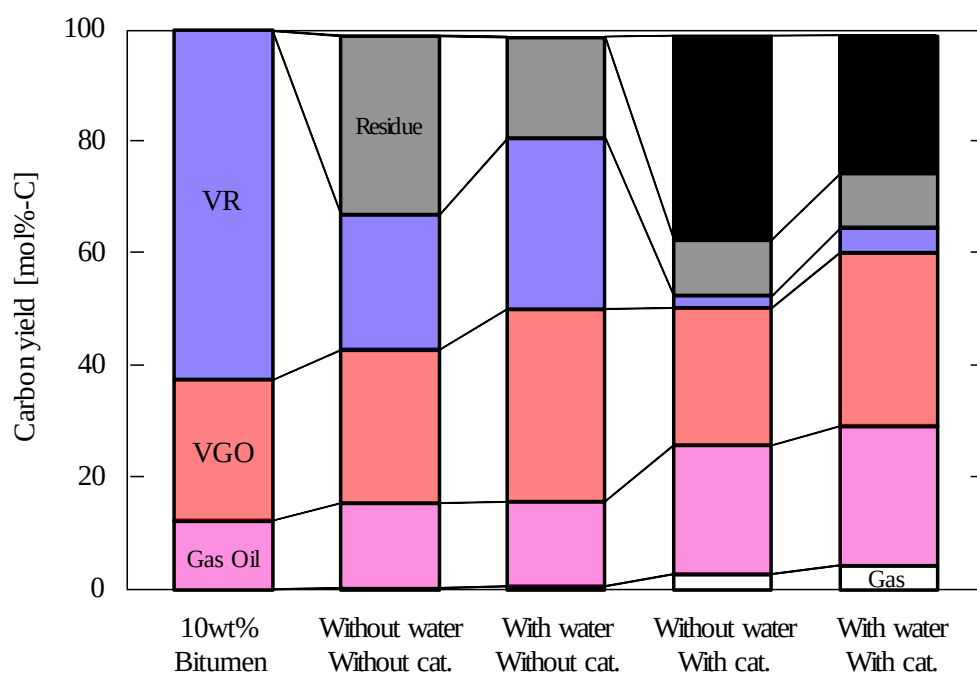


Fig. 4-1 生成物炭素収率
(水の有無、触媒の有無による水の併給効果の検討)

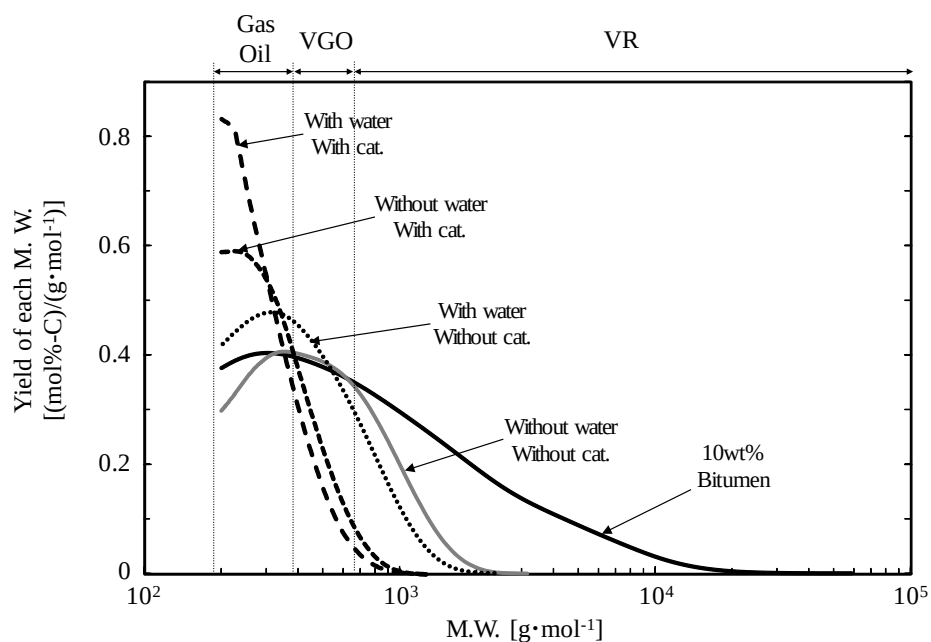


Fig. 4-2 生成液分子量分布
(水の有無、触媒の有無による水の併給効果の検討)

4.3.2. 水流量/ビチューメン流量 [$F_{H_2O}/F_{Bitumen}$] の影響

これまでの反応条件では重質油に対して十分な量の水を供給していた。しかし、本触媒反応系のプロセス化を考慮した場合、水使用量を最適化できればプロセス運転コストの削減につながると考えられる。そこで本項では、水流量/ビチューメン流量 ($F_{H_2O}/F_{Bitumen}$) の影響について検討した。

反応条件はこれまでの検討を踏まえ、高い収率で軽質分が得られる反応温度 420℃、圧力 19.0 MPa、 $W/F_{Bitumen} = 4$ [h]とした。Fig. 4-3 に生成物の炭素収率を示す。また、Fig. 4-4 に生成ガス量、Fig. 4-5 として生成液分子量分布、Fig. 4-6 に生成液熱重量分析とその一次微分を示す。加えて、反応前後の触媒の XRD パターンを Fig. 4-7 に示す。

Fig. 4-3、Fig. 4-4 より、CO₂ が生成すると共に軽質成分収率が約 70mol%-C まで増加した。また、Fig. 4-5 の生成液分子量分布では、分子量 300 g/mol の軽質分収率が高くなると共に、分子量 500g/mol 以上の重質成分の収率が減少した。加えて、Fig. 4-6 の生成液熱重量分析結果においても、触媒を用いた場合、生成液はより低温側で蒸発していることがわかる。1 次微分のグラフを見ても、重量減少が顕著な温度域が低温側にシフトしていることがわかる。Fig. 4-4 において、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 20$ の時は CO₂ 生成量が減少する結果となった。これは水供給量の増加に伴い、水相に CO₂ が溶解したためであると考えられる。また、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 5$ では他の条件に比べ、H₂ 生成量が減少した。これは、水供給量を減らしてことで、格子酸素由来の CO₂ 生成量は一定なのに対し、水から触媒への格子酸素供給が不足し、水由来の水素生成量が減少したためであると考えられる。Fig. 4-7 に示す反応前後の触媒の XRD パターンにおいても、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 5$ の条件では反応後の触媒は一部マグネタイト型構造へと変化しており、触媒再生が不十分であったことがわかる。なお、 $2\theta=32$ [degree] (以下低角) に見られるヘマタイト由来のピークと、 $2\theta=36$ [degree] (以下高角) 付近のヘマタイト、マグネタイト共有のピーク強度を比較した値を同図左側に示している。この (低角) / (高角) 比からも触媒構造が変化していることがわかる。これは水供給量が減少したことにより、[水からの格子酸素供給速度] < [分解反応による格子酸素放出速度] となったためであると考えられる。従って、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 5$ では触媒構造がマグネタイト型へと変化し、活性の低下が考えられる。しかし、Fig. 4-3 の炭素収率より、水供給量を変化させても軽質分収率に大きな差は無かった。これは反応時間が 2 h と短く、触媒活性の低下の影響が少なかったためであると考えられる。回分式反応器に比べ、 $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 5$ では触媒構造の変化が目立ったが、分解処理した重質油量が異なるためであると考えられる。以上より、本触媒は $F_{H_2O}/F_{Bitumen} = 20$ 程度の量の水を供給すれば触媒構造の変化による活性低下は無く、安定した分解活性が得られることが明らかとなった。

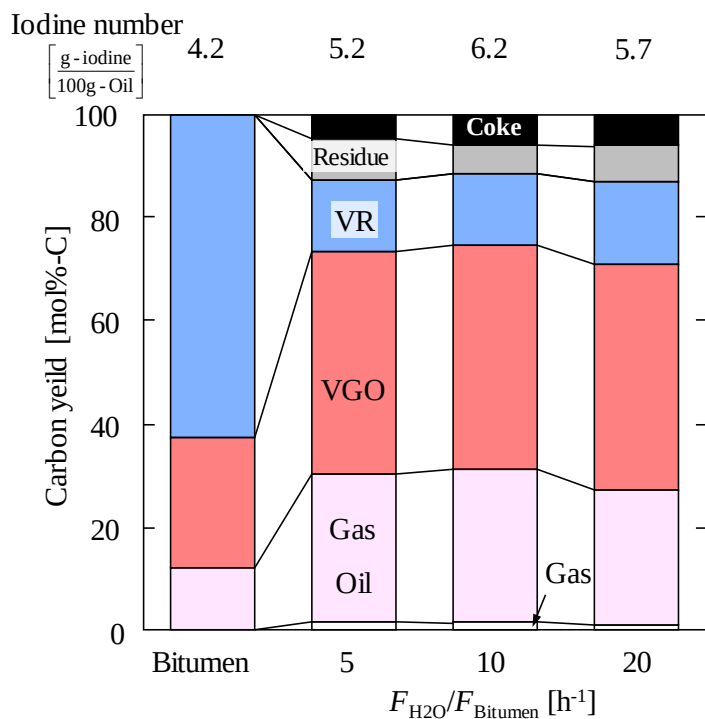


Fig. 4-3 生成物炭素収率
 $(F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}$ 値の影響)

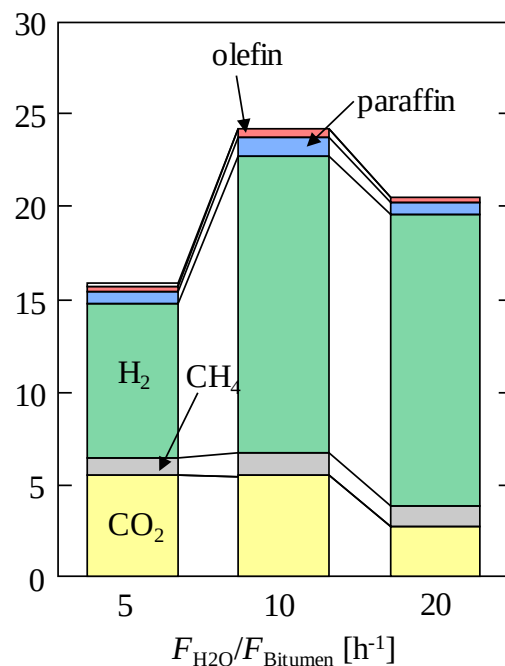


Fig. 4-4 生成ガス量
 $(F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}$ 値の影響)

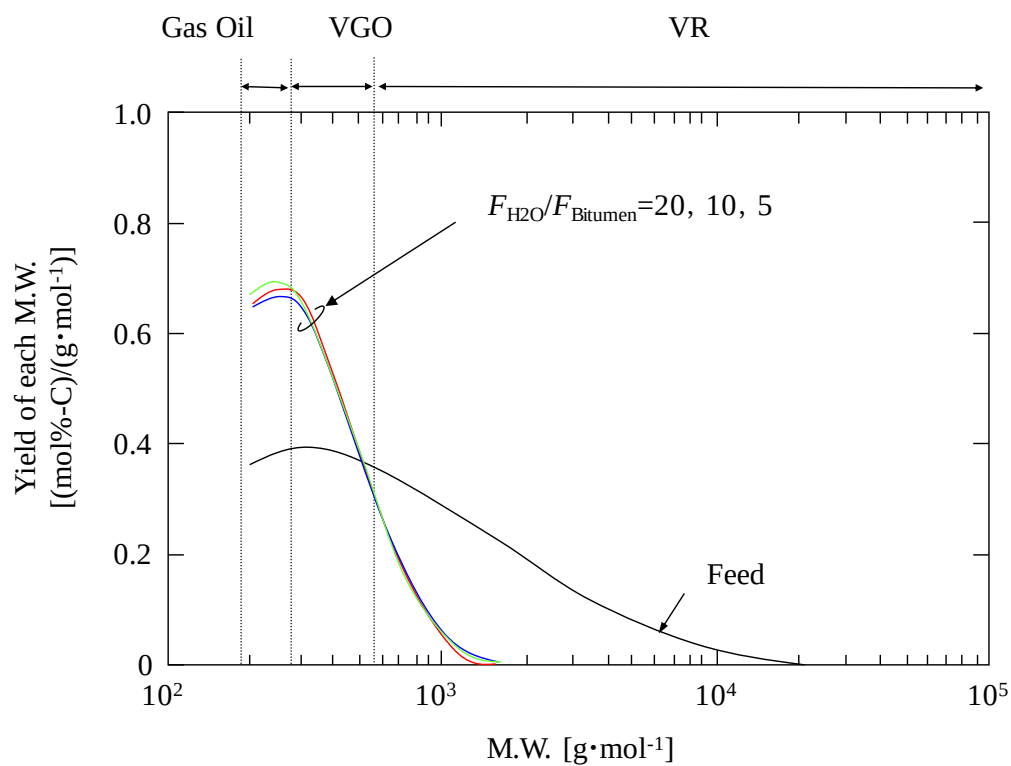


Fig. 4-5 生成液の分子量分布
 $(F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}$ 値の影響)

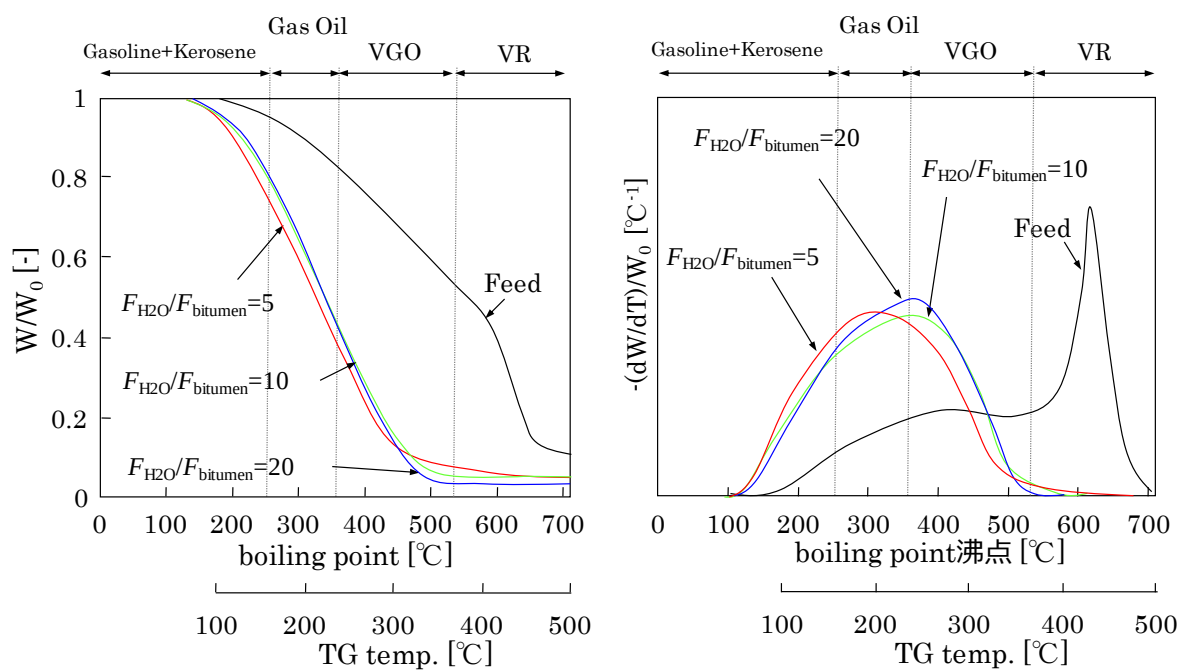


Fig. 4-6 (左) 生成液の熱重量分析 (右) 熱重量分析一次微分
($F_{H_2O}/F_{Bitumen}$ 値の影響)

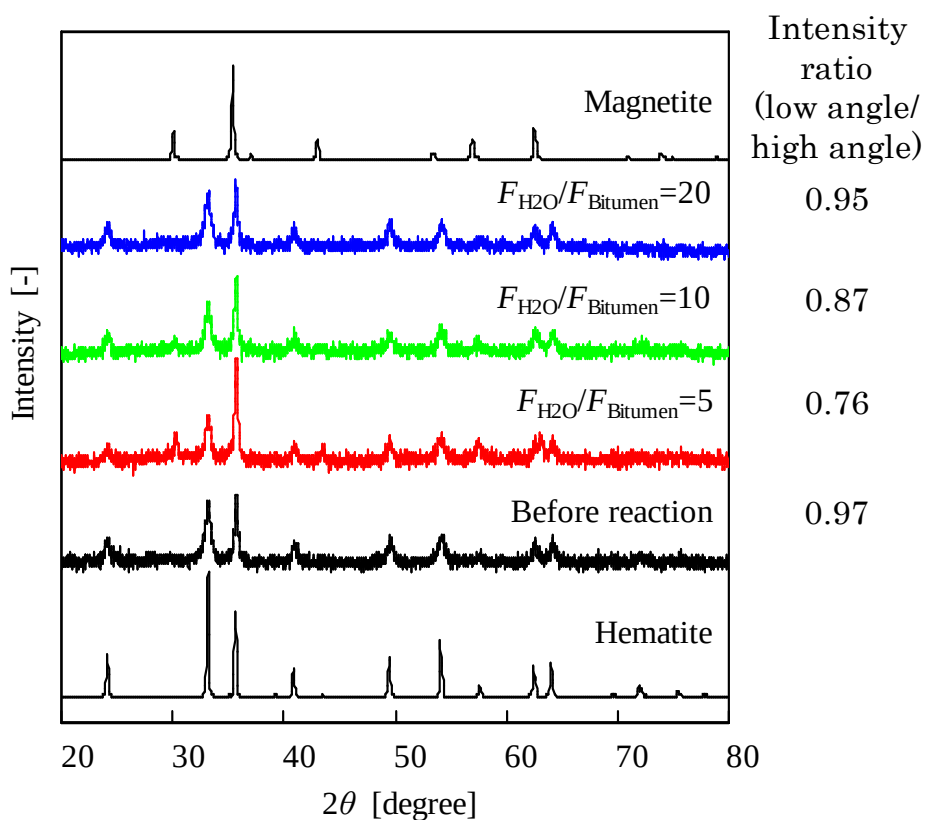


Fig. 4-7 反応前後の触媒の XRD パターン
($F_{H_2O}/F_{Bitumen}$ 値の影響)

4.3.3. 重酸素水を用いた酸化鉄系触媒の反応機構解明

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒は重質油の軽質化に効果があること、重質油と一緒に水を併給することで、軽質化がより進行し触媒の構造を維持できることがわかった。本触媒は重質油の酸化分解に使用した酸化鉄の格子酸素を水分子の分解により補充することでヘマタイト構造を維持し、活性を保つと考えられている[1]。本項では、この反応機構が成り立っているかを検討するため、quadrupole mass spectrometer (Q-MS)を用いて、生成した二酸化炭素の分析を行った。水蒸気源として 100wt%蒸留水と酸素の同位体である重酸素を含む 20wt%重酸素水 H_2^{18}O を交互に供給し、生成する二酸化炭素を Q-MS により分析した。Q-MS では同位体を見分けることが可能であるため、 H_2^{18}O 中の酸素が反応に利用される場合、Fig. 4-8 の概略図のように二酸化炭素として CO^{18}O が生成すると考えられる。Fig. 4-9 に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒を用いた反応実験における生成ガスの経過時間を示す。重酸素水を供給すると、 CO^{18}O を示す $m/e=46$ のピーク強度が上昇し、その後、蒸留水に切り替えると $m/e=46$ のピーク強度は減少するとともに $m/e=44$ の通常の CO_2 のピーク強度が上がった。さらにもう一度、重酸素水を供給すると、再び、 CO^{18}O である $m/e=46$ のピーク強度が増加した。また、XRD 測定より、本反応後の触媒はヘマタイト構造を維持していることが確認できた。このことから、無触媒では二酸化炭素が生成しないこと (Fig. 2-52, 53 参照)、反応前後で触媒の結晶構造が変化しないこと、重酸素水由来の二酸化炭素が生成したことがわかった。つまり、この触媒は先に示した反応機構、酸化分解によって使用された酸化鉄中の格子酸素を供給された水分子が分解されることで補充している機構が成り立っていることが明らかとなった。なお、Fig. 4-9 における $m/e=2$ の水素ピークが減少しているのは、反応開始後に固体生成物 (Coke) が生成し始めて、その生成した固体生成物に対し微量ながら水素が反応して消費されているため、水素ピークが減少傾向を示したと考えられる。また、重酸素水を供給してから CO^{18}O が発生するまでに、タイムラグがあるが、これは装置上の問題であり、装置上に死容積が存在するため、時間的なずれが生じたものである。

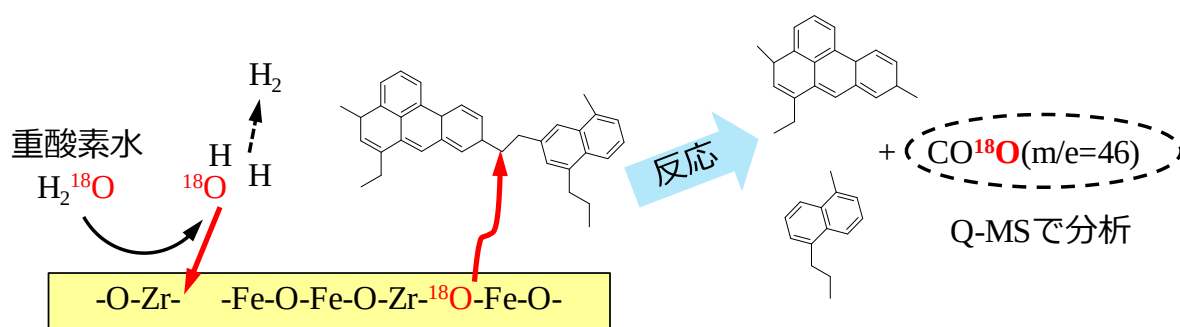


Fig. 4-8 重酸素水を用いたガス分析概略図
(重酸素水を用いた酸化鉄系触媒の反応機構説明)

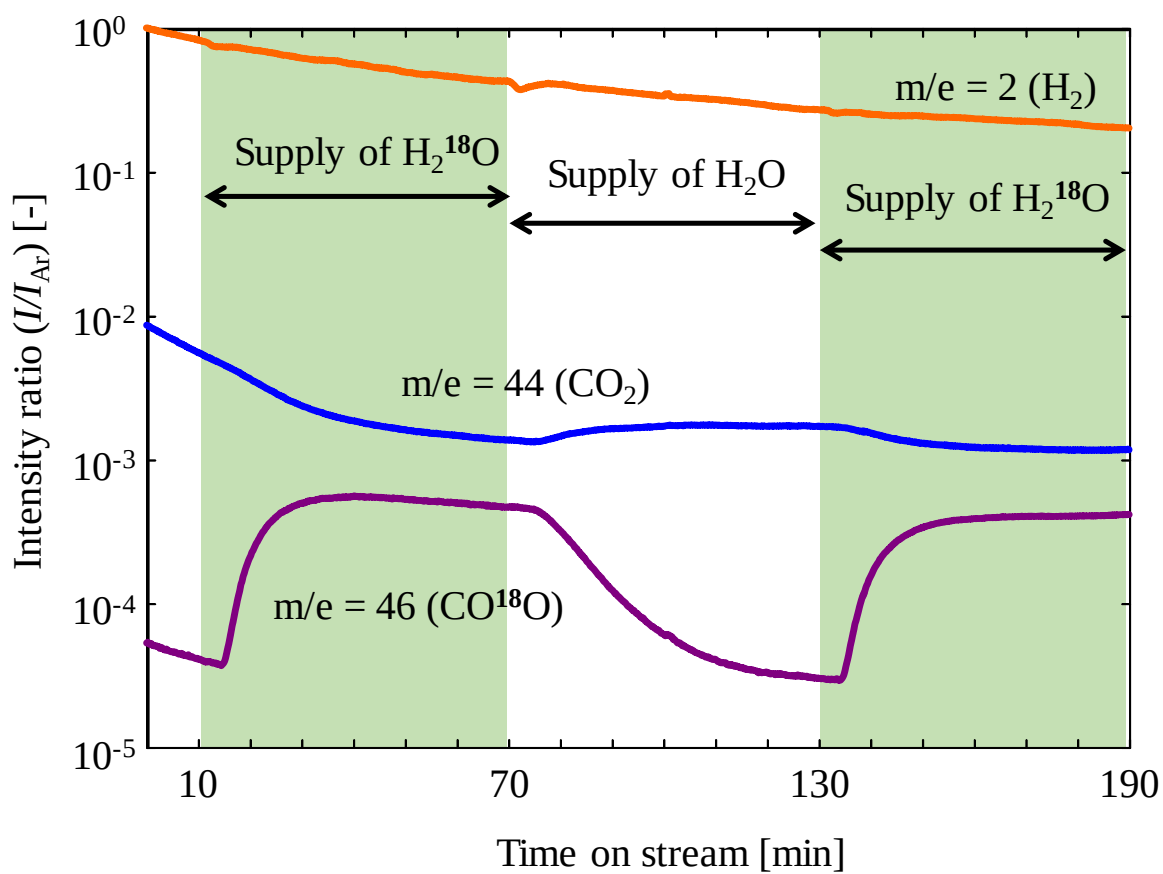


Fig. 4-9 QMS によるガス生成物の計時変化測定
(重酸素水を用いた酸化鉄系触媒の反応機構説明)

4.4. 結言

重質油接触分解反応における水の併給効果を確認するため、水と原料の供給比や重酸素水による生成ガス分析を実施した。この内容を以下に総括する。

- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒を用いたビチューメン接触分解は、原料に水を併給することで固体生成物の生成を抑制し、軽質化反応をより進行させることができる。
- 原料に併給する水の量は、概ね $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$ の比で原料とともに供給すれば、触媒構造は安定に保たれ、触媒劣化による活性低下を防ぐことが可能。
- 酸化鉄中の格子酸素を利用した酸化分解反応により軽質化が進行し、水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 QMS による分析により明らかとなった。

4.5. 参考文献

[1] E. Fumoto, Y. Mizutani, T. Tago, T. Masuda, Production of ketones from sewage sludge over zirconia-supporting iron oxide catalysts in a steam atmosphere, *Applied Catalysis B: Environmental*, 68 (2006) 154-159.

第5章

重質油分解反応における反応速度解析

5.1. 緒言

これまで、各反応パラメーターが重質油分解活性に及ぼす影響を検討した結果、亜臨界水雰囲気において高い分解活性が得られると共に、Coke 生成量を大幅にかつ長時間抑制できることが明らかとなった。ビチュメンは 1.4.2 に示した通り、重質成分であるアスファルテンと軽質成分であるマルテンの 2 つから構成されており、アスファルテンはマルテンに周りを囲まれた状態であると報告されている[1,2]。これを踏まえ、ビチュメンをペンタン可溶分のマルテンとペンタン不溶分のアスファルテンに分離し、それぞれを供給原料として反応実験を行い、ビチュメン分解の各成分の生成機構を確認することとした。また、重質油分解反応の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各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。

5.2. 実験方法

触媒調製や分析、分解実験の反応器使用手法については前章に順ずるものとする。

5.2.1. ビチュメンの分離とマルテン・アスファルテンの回収

Petro Canada 社製オイルサンドビチュメンを以下の方法で分離し、マルテンとアスファルテンを得た。Fig. 5-1 にマルテン、アスファルテンの分離・回収方法を示す。反応実験時には、ビチュメンと同様にベンゼンで希釈して供給した。

- 1) ビチュメンに重量で 40 倍量のペンタンを加え、40℃、12h 還流条件下で攪拌した。
- 2) ペンタン可溶分とペンタン不溶分に濾別し、ペンタン不溶分はオーブン(110℃)で乾燥させ、アスファルテンとして回収した。
- 3) ペンタン可溶分は、減圧条件下、40℃でエバポレートしてペンタンを除去することでマルテンを回収した。

分離の結果、マルテン、アスファルテンの収率はそれぞれ 81.1 wt%、17.1 wt%となった。以降、ビチュメン中のマルテンが 80 wt%、アスファルテンが 20 wt%として検討を進めていく。

5.3. 結果と考察

5.3.1. 亜臨界条件でのマルテン・アスファルテンの接触分解実験

高圧流通式反応器を用いて亜臨界条件（19.0 MPa）にてマルテン・アスファルテンの分解実験を行い、10 wt%ピチュメンの分解実験結果と比較し反応経路を調査した。供給原料はピチュメン中のマルテン、アスファルテンの収率を 80 wt%、20 wt%としているため、10 wt%ピチュメンの結果と比較する際はマルテンを 8 wt%、アスファルテンを 2 wt%にベンゼン希釈して使用した。Fig. 5-2 に生成物炭素収率、Fig. 5-3 に分子量分布を示す。Fig. 5-2 においてマルテン・アスファルテンそれぞれの結果に注目すると、マルテンからは約 70 mol%-C の軽質成分と約 10 mol%-C の固体成分が生成したことがわかる。また、アスファルテンからは 25 mol%-C の固体成分と 70 mol%-C の軽質成分が生成していた。Fig. 5-3 に着目すると、マルテンだけでなくアスファルテンからの生成液の軽質成分のピークも大きく、ピチュメンの軽質化が進行していることがうかがえる。さらに、Fig. 5-2 の①+②を 10 wt%ピチュメンの結果と比較すると、軽質成分の収率には若干の差があるものの、固体成分の収率はほぼ一致していると言える。従って、亜臨界条件でのピチュメンの分解反応は、マルテンとアスファルテンの分解反応に対して加成性があると考えられる。

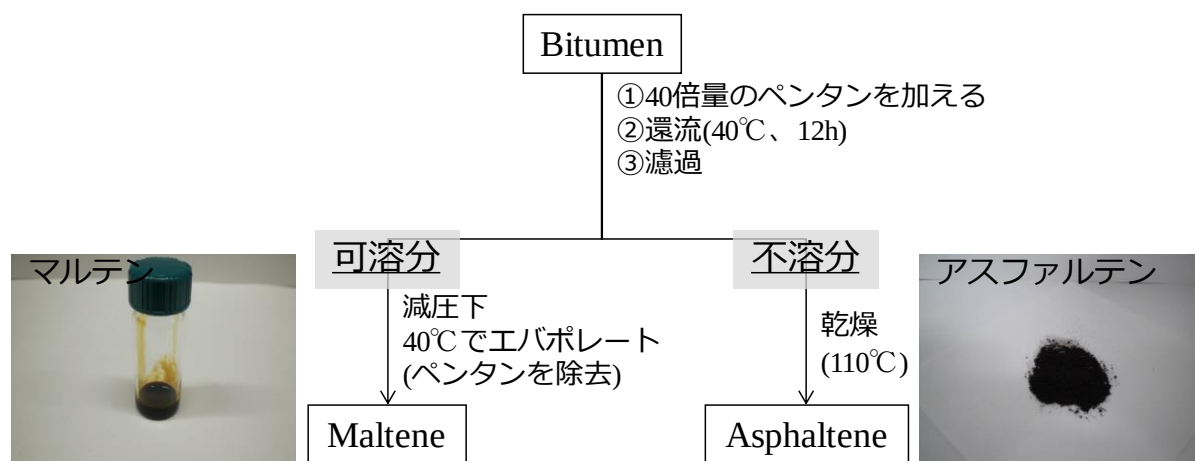


Fig. 5-1 マルテン・アスファルテンの分離方法

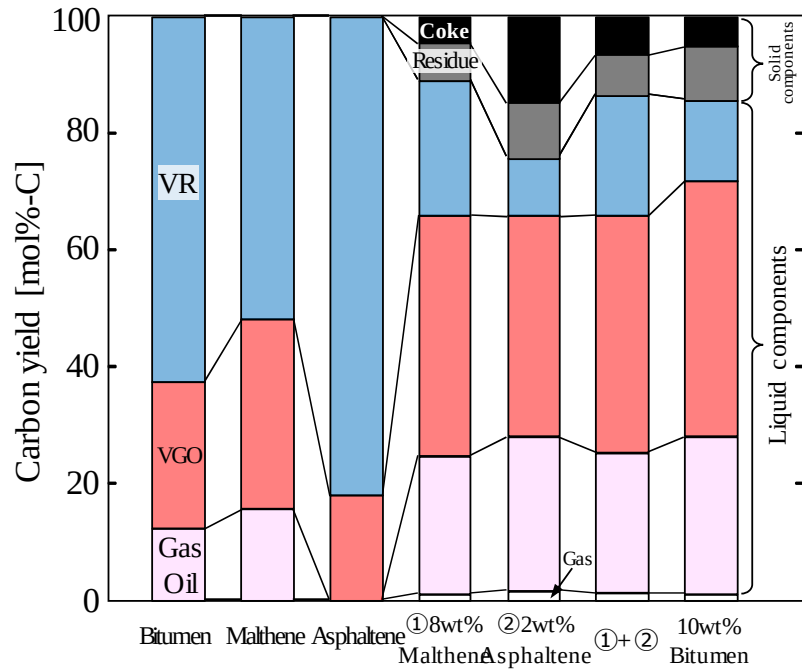


Fig. 5-2 生成物炭素収率
(亜臨界条件でのマルテン・アスファルテン分解)

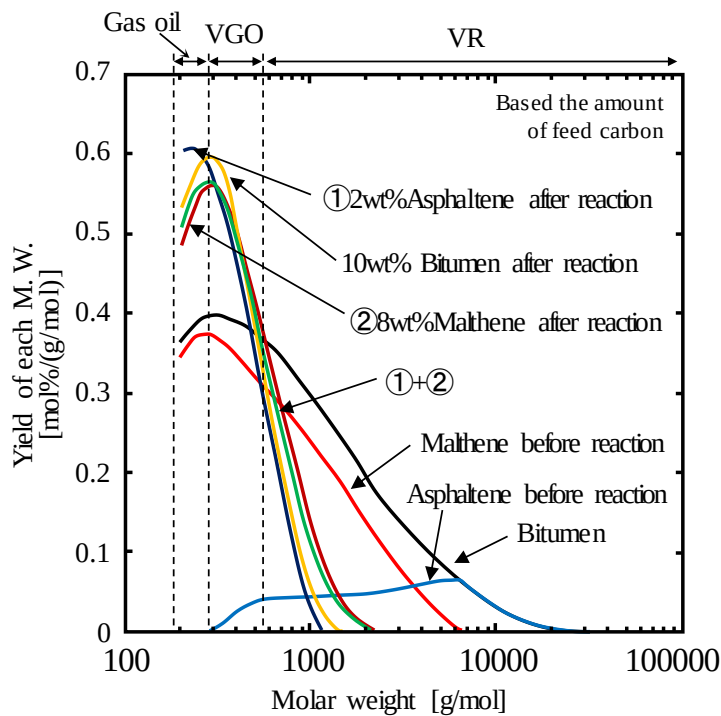


Fig. 5-3 生成液の分子量分布
(亜臨界条件でのマルテン・アスファルテン分解)

5.3.2. 超臨界条件でのマルテン・アスファルテンの接触分解実験

5.3.1 と同様に高圧流通式反応器を用いて超臨界条件（26.9 MPa）にてマルテン・アスファルテンの分解実験を行い、10 wt%ビチューメンの分解実験結果と比較し反応経路を調査した。Fig. 5-4 に生成物炭素収率を示す。Fig. 5-4 においてマルテン・アスファルテンそれぞれの結果に注目すると、マルテンからは約 60 mol%-C の軽質成分と約 10 mol%-C の固体成分が生成したことがわかる。また、アスファルテンからは 20 mol%-C の固体成分と 60 mol%-C の軽質成分が生成していた。Fig. 5-5 の分子量分布に着目すると、亜臨界条件と同様にマルテンだけでなくアスファルテンからの生成液の軽質成分のピークも大きく、ビチューメンの軽質化が進行していることがわかる。さらに、Fig. 5-4 の③+④を 10 wt%ビチューメンの結果と比較すると、軽質成分の収率には若干の差があるものの、こちらも固体成分の収率はほぼ一致していると言える。つまり、亜臨界条件だけでなく、超臨界条件でもビチューメンの分解反応は、マルテンとアスファルテンの分解反応に対して加成性があると考えられる。また、Fig. 5-6 に亜臨界、超臨界反応前後の触媒の XRD パターンを示す。これより、すべての反応条件において反応後も触媒は反応前と同様にヘマタイト構造を維持しており、活性を維持していると考えられる。

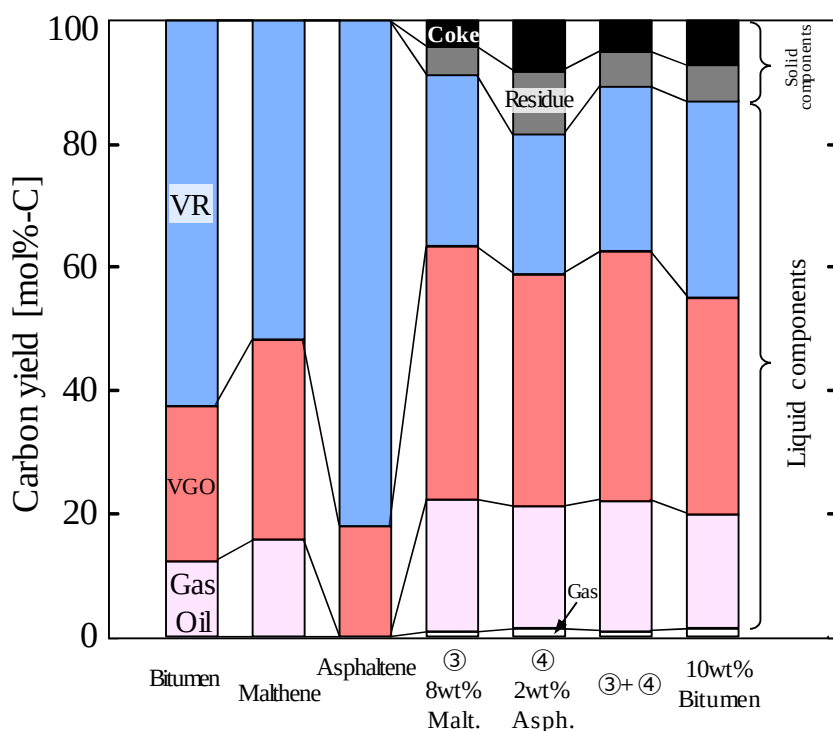


Fig. 5-4 生成物炭素収率
(超臨界条件でのマルテン・アスファルテン分解)

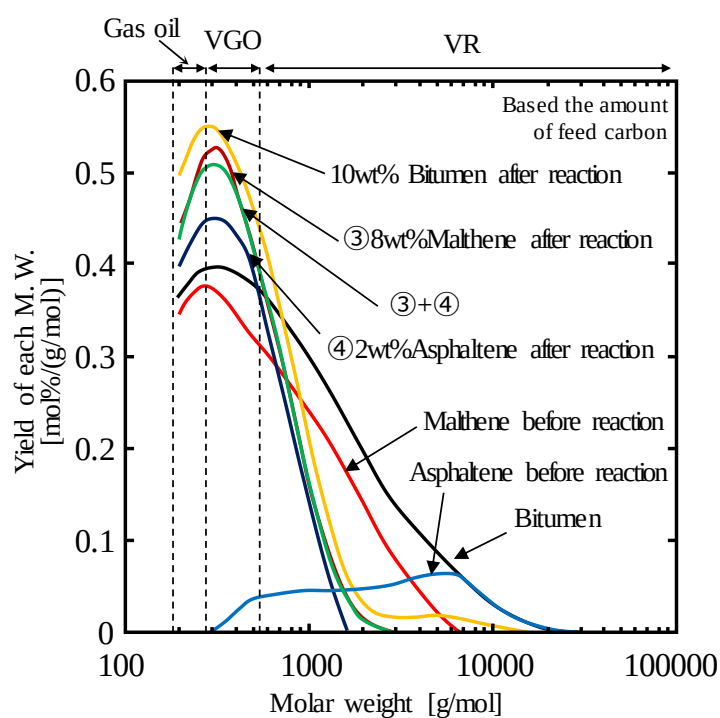


Fig. 5-5 生成液の分子量分布
(超臨界条件でのマルテン・アスファルテン分解)

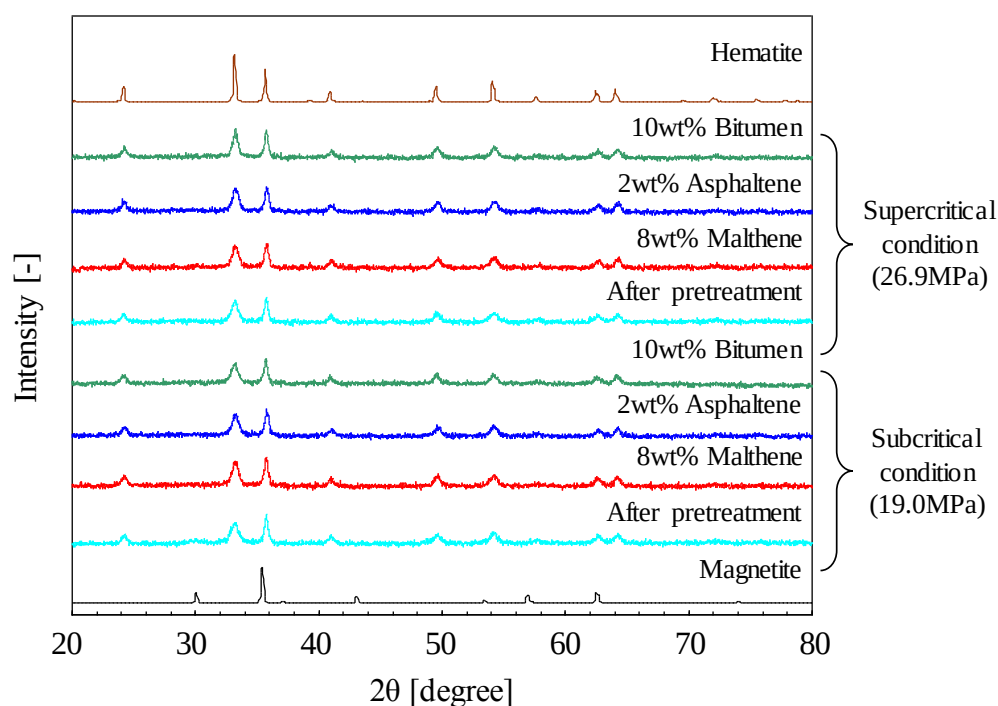


Fig. 5-6 反応前後の触媒のXRDパターン
(亜臨界・超臨界条件でのマルテン・アスファルテン分解)

5.3.3. ビチュメンの反応経路概略

5.3.1 および 5.3.2 から、マルテンから軽質成分の Gas oil や VGO が生成するとともに Coke が生成しており、また、アスファルテンから Residue、Coke の固体成分が多量に生成することがわかった。これより、ビチュメンの分解経路を推定した。Fig. 5-7 に亜臨界水/超臨界水条件におけるビチュメンの分解反応経路の概略図を示す。

亜臨界水/超臨界水条件

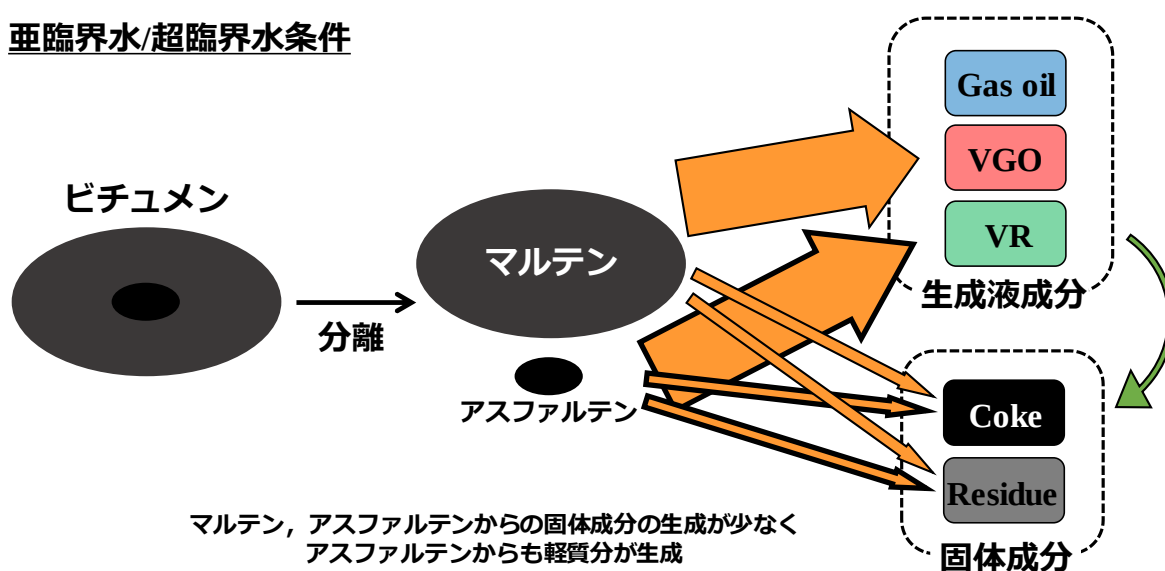


Fig. 5-7 反亜臨界水/超臨界水条件におけるビチュメンの分解反応経路の概略図

5.3.4. 重質油分解反応（VR 成分の分解反応）における速度解析

5.3.3 にビチューメンの分解反応経路の概略を記載したが、本項ではさらに反応工学的な手法で反応経路について探求した。2.3.2.2 高压流通式反応器を用いた酸化鉄系触媒による重質油の分解における反応温度の影響、2.3.2.3 の同 W/F_{Bitumen} [h]の影響の結果を基に、重質油分解反応における反応速度解析を行った。まず反応速度式を(1)式のように仮定し、VR 成分の減少速度を検討した。

$$-r_{VR} = k C_{VR}^n \left[\text{kg-oil(VR)} \cdot (\text{kg-cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \right] \quad (1)$$

従って、Fig. 2-52 の W/F_{Bitumen} [h]値を反応物 VR 基準の W/F_{VR} [h]とし、速度解析を行った。Residue は反応管に付着した重質成分であることから、VR 成分として扱った。なお、 $W/F_{VR}=0$ [h]は原料とし、無触媒反応における影響は考慮していない。流通式反応器における反応速度は(2)式として表すことができる。(2) 式中の X_{VR} は VR 成分の転化率を表しており、(3) 式で与えられる。

$$-r_{VR} = \frac{dX_{VR}}{d\left(\frac{W}{F_{VR}}\right)} \quad (2)$$

$$X_{VR} = \frac{F_{VR,in} - F_{VR,out}}{F_{VR,in}} \quad (3)$$

(2) 式より、転化率 X_{VR} 対 W/F_{VR} でプロットを行い、図上微分を行うことで各転化率、つまりは各 VR 濃度 (C_{VR}) に対する反応速度を求めることができる。これに従い、転化率 X_{VR} - W/F_{VR} でプロットを行った結果を Fig. 5-8 に示す。これを基に、 $W/F_{VR}=2 \sim 6$ の区間において図上微分を行い、各転化率に対する反応速度を算出した。なお、原料 Bitumen 中には 5.2.1 より Asphaltene 分が約 17 wt%含まれていることがわかっているため、こちらを考慮し計算を行った。(Fig. 2-50 の生成液の熱重量分析からも原料 Bitumen は 15~20%程度の残渣が残っていることが確認できる。)

(1) 式で仮定した反応速度式は両辺常用対数をとることで、(4) 式のように変形することができる。

$$-r_{VR} = k C_{VR}^n \Rightarrow \log(-r_{VR}) = \log(k) + n \log(C_{VR}) \quad (4)$$

これより、VR 濃度対反応速度でプロットを行うことで、傾きから反応次数を算出することができる。これに基づき、プロットを行った結果を Fig. 5-9 に示す。これより、傾きから、VR 成分減少速度の反応次数は 2 次であることがわかった。

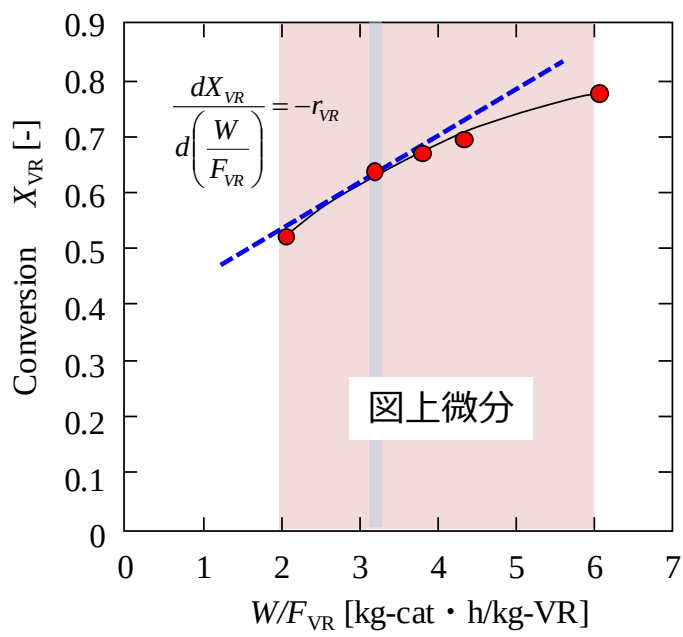


Fig. 5-8 X_{VR} - W/F_{VR} プロット

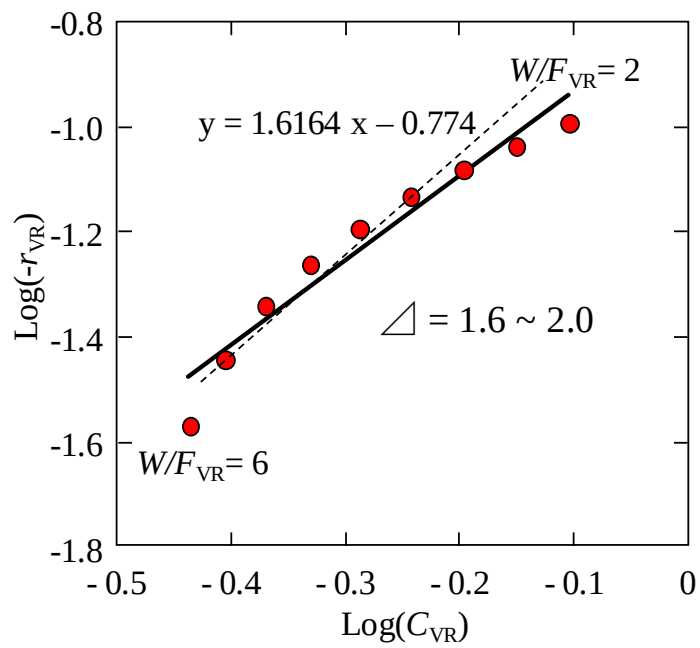


Fig. 5-9 濃度-反応速度プロット

次に、2.3.2.2 反応温度の影響の結果を元に、反応温度 350 ~ 420 °C の範囲において、 $n = 2$ とし、積分法により反応速度定数を求めた。本反応条件では、水、ベンゼンがビチューメンに対して過剰に存在するため、分解反応の前後における体積変化は無視小であると考えられる。従って、積分法による速度定数の算出には (5) 式を用いた。

$$\frac{W}{F} = \int_0^{X_{VR}} \frac{dX_{VR}}{k C_{VR0}^n (1 - X_{VR})^n} = \frac{1}{k} \frac{1}{C_{VR0}^2} \left(\frac{X_{VR}}{1 - X_{VR}} \right) \quad (5)$$

(5) 式により、各温度における速度定数を算出すると共に、ビチューメン分解反応速度定数の Arrhenius プロットを行った。その結果を Fig. 5-9 に示す。

Fig. 5-9 より、反応温度 350 ~ 420 °C の範囲において、良好な直線関係が得られた。また、傾きより VR 減少反応における見掛けの活性化エネルギー E_a を算出すると、 $E_a = 132 \text{ kJ/mol}$ となった。なお、Fumoto らが報告している酸化鉄触媒による常圧条件下での常圧残油 (AR) 分解反応に対する速度解析では、VR 成分に該当する重質成分分解反応の活性化エネルギーは約 40 ~ 140 kJ/mol であった[3]。

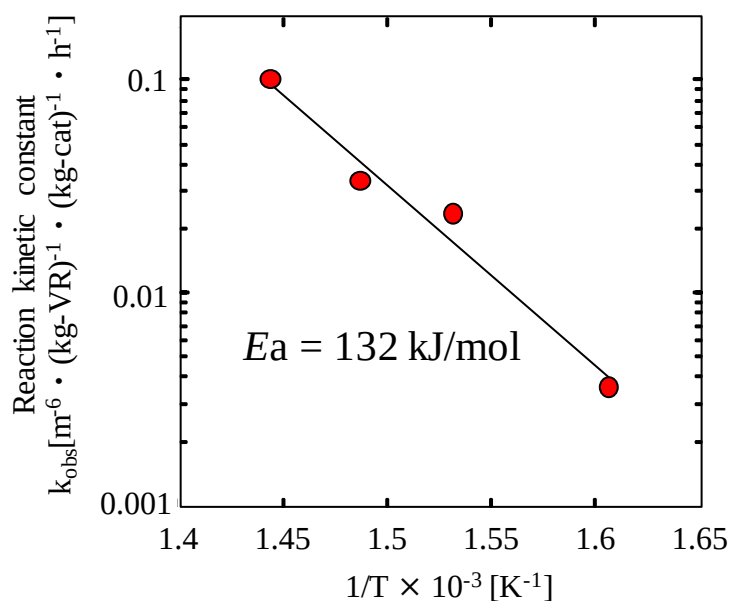


Fig. 5-9 Bitumen 分解反応速度の Arrhenius プロット

5.3.5. Lumping Model を用いた詳細反応速度解析

次に Lumping Model を用いた詳細反応速度解析を行った。まず、Fig. 5-12 に示すような Lumping Model を仮定すると共に、各反応経路に対する速度定数の割り当てを行った。各成分の反応次数に関して、5.3.2 より VR 減少反応速度の反応次数が 2 次であることが明らかとなっている。また、Fumoto ら、Sergio らの報告より、VGO、Gas Oil 成分に関しては 1 次とした[3-5]。2.3.2.6 より、Coke 生成量が流れ方向に分布を持っていたことから、重質成分が接触する確率が高いほど Coke 生成量は増加することがわかっている。従って、Coke 生成は VR 成分から支配的に生成すると考えられる。これらを踏まえ、各 Lump における反応速度は式 (6) ～ (10) のように表した。なお、5.3.4. で算出した見かけの反応速度 k_{obs} は $k_1 \sim k_4$ の和で表される。

$$r_{VR} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4)C_0^2 y_{VR}^2 \quad (6)$$

$$r_{VGO} = -(k_5 + k_6)C_0 y_{VGO} + k_1 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (7)$$

$$r_{GasOil} = -k_7 C_0 y_{GasOil} + k_5 C_0 y_{VGO} + k_2 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (8)$$

$$r_{Gas} = k_7 C_0 y_{GasOil} + k_6 C_0 y_{VGO} + k_3 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (9)$$

$$r_{Coke} = k_4 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (10)$$

式中の文字はそれぞれ

- y_i : i Lump の組成 [(kg-i product)/(kg-oil)]
- $k_{1,2,3,4}$: 各経路における 2 次反応速度定数 [$m^6 (kg-oil)^{-1} (kg-cat)^{-1} h^{-1}$]
- $k_{5,6,7}$: 各経路における 1 次反応速度定数 [$m^3 (kg-cat)^{-1} h^{-1}$]
- r_i : 各成分の反応速度 [(kg-oil) (kg-cat) $^{-1} h^{-1}$]
- C_0 : 入口 Bitumen 濃度 [(kg-oil) m^{-3}]

とする。

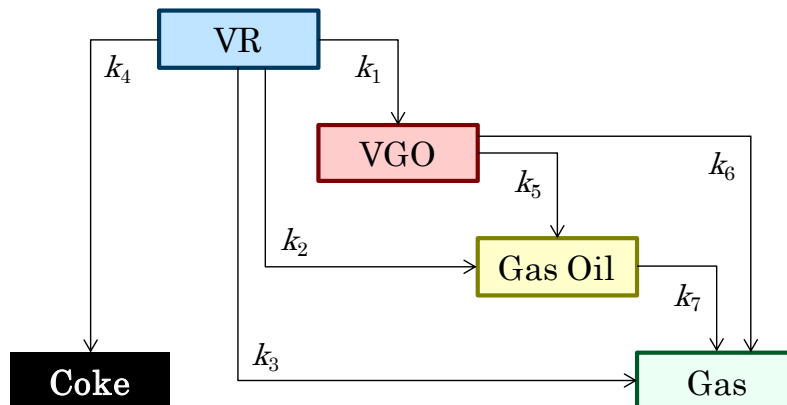


Fig. 5-12 本解析に用いた 5-Lump 反応速度モデル

また、各反応速度 r_i は式 (11) として表すことができる。

$$r_i = \frac{dy_i}{d\left(\frac{W}{F}\right)} \quad (11)$$

これら式 (6) ～ (11) の微分方程式は Runge-Kutta 法を用いて解き、速度定数は解析値と実験値との差異が最も小さくなるよう最小二乗法により算出した。この解析は擬ニュートン法に基づいて行った。

Fig. 5-12 に生成物の分布と式 (6) ～ (11) の解析結果を示した。プロットは実験値であり、実線は解析値である。また、算出した各経路の速度定数は Table 5-1 にまとめた。なお、 $W/F_{VR}=1.6$ の条件における Coke 生成量は解析値との乖離が大きいため、解析では除外している。

Fig. 5-12 より、実験値と解析値は非常に高い精度で合致したことがわかる。Table 5-1 において、まず VR の消費経路 (k_1, k_2, k_3, k_4) に着目すると各速度定数の大小関係は $k_1 > k_2 > k_4 > k_3 = 0$ となった。これより、VR の反応経路は VR から VGO へと分解される経路が支配的であることがわかった。一方、VR から直接 Gas へと転化される経路の速度定数 (k_3) は零となり、VR から直接 Gas 成分へと転換される経路は無視小であることがわかった。Gas 生成の経路に着目すると、生成反応の速度定数は $k_7 \gg k_6, k_3 = 0$ であることから、Gas は主に Gas Oil から生成しており、VR、VGO からの Gas 生成は相対的に進行しにくいことが明らかとなった。VGO 成分は $W/F > 2.5$ の条件で収率がほぼ一定となった。この要因として、VGO 成分の消費・生成速度が等しくなったことが考えられる。しかし、VGO の生成・消費経路では 2 次反応と 1 次反応が混在しており、Table 5-1 の速度定数値を用いた直接的な比較は困難である。そこで、Fig. 5-13 に各 W/F 値に対する成分分率と、その時の各経路の反応速度を表したものを示す。これより、VGO 生成経路 (VR $\Rightarrow$ VGO) の反応速度は W/F 値の増加に伴い低下した。これは W/F 値が増加すると、VR 成分の分率が減少するためである。一方、VGO の消費経路 (Gas Oil 生成経路) は W/F 値によらず、ほぼ一定の反応速度となった。特に、 $W/F > 2.5$ では VGO の生成速度と消費速度の差異が小さくなっていることがわかる。このことから、 $W/F > 2.5$ において VGO 収率がほぼ一定になったと考えられる。同様に Gas Oil の生成、消費経路について各成分と各経路の反応速度をまとめたものを Fig. 5-14 に示す。VR からの Gas Oil 生成経路は VGO の生成経路と同様の傾向にあり、VR 濃度の減少と共に生成速度は減少した。反応初期では Gas Oil は VR からの生成速度が大きく、優先的に生成していた。しかし、 $W/F > 0.5$ ($y_{VR} < 0.5, y_{VGO} > 0.4$ のとき) において、VGO から Gas Oil が生成する反応速度が大きくなり、支配的となった。VR、VGO 濃度の変化に伴い、主体的な生成経路は入れ替わるものの、VGO から Gas Oil 生成反応速度は Gas Oil から Gas へと分解させる経路の反応速度に比べ、十分大きな値を有していた。その結果、Gas Oil 成分は軽質化の進行に伴い生成量が単調に増加したと考えられる。これらの結果より、各成分の支配的な経路は VR $\Rightarrow$ VGO、VGO $\Rightarrow$ Gas Oil、Gas Oil $\Rightarrow$ Gas となる。このことから、本触媒による重質油の分解反応では、重質成分 (VR) から、直接軽質な成分 (Gas Oil、Gas) へと転化されるよりは、逐次的に軽質化反応が進行し、低分子化することがわかった。特に原料に多量に含まれる重質成分である VR 成分は Coke を生成する経路と軽質油 (VGO、Gas Oil) へと分解させる経路が

存在するが、VGO への分解反応が優先的に進行することが明らかとなった。つまり、亜臨界水流通条件では VR から VGO への分解反応が有利であり、Coke 生成を抑制できる反応場であるということが速度論的に示された。そのため、2.3.2.6 での長時間実験の結果では、圧力 19 MPa の条件において 6 h 反応後も Coke 被覆による活性低下の影響は小さく、高い分解活性を維持できたと考えられる。なお、Fig. 5-12 の $W/F=1$ における Coke の実測値のプロットは実反応にて二酸化炭素が発生していないことから測定エラーと考えられるため、以後の検討では除外している。

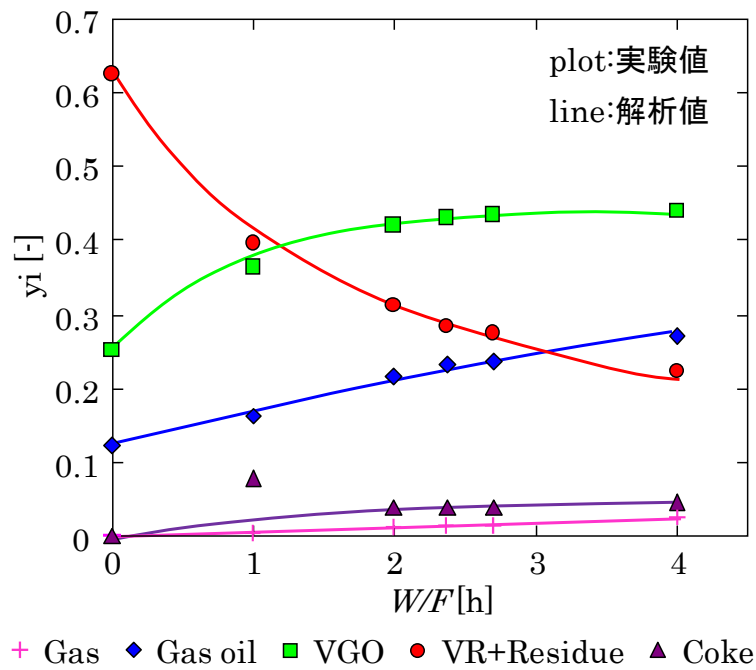


Fig. 5-12 実験値と解析値のフィッティング結果

Table 5-1 各経路における反応速度定数

2 nd -order rate constant	$[(10^{-2} \text{ m}^6 (\text{kg-oil})^{-1} (\text{kg-cat})^{-1} \text{ h}^{-1})]$	1 st -order rate constant	$[(10^{-2} \text{ m}^3 (\text{kg-cat})^{-1} \text{ h}^{-1})]$
$k_{1(VR \Rightarrow VGO)}$	4.12	$k_{5(VGO \Rightarrow \text{Gas Oil})}$	2.02
$k_{2(VR \Rightarrow \text{Gas Oil})}$	0.74	$k_{6(VGO \Rightarrow \text{Gas})}$	0.02
$k_{3(VR \Rightarrow \text{Gas})}$	0.00	$k_{7(\text{Gas Oil} \Rightarrow \text{Gas})}$	0.71
$k_{4(VR \Rightarrow \text{Coke})}$	0.65		

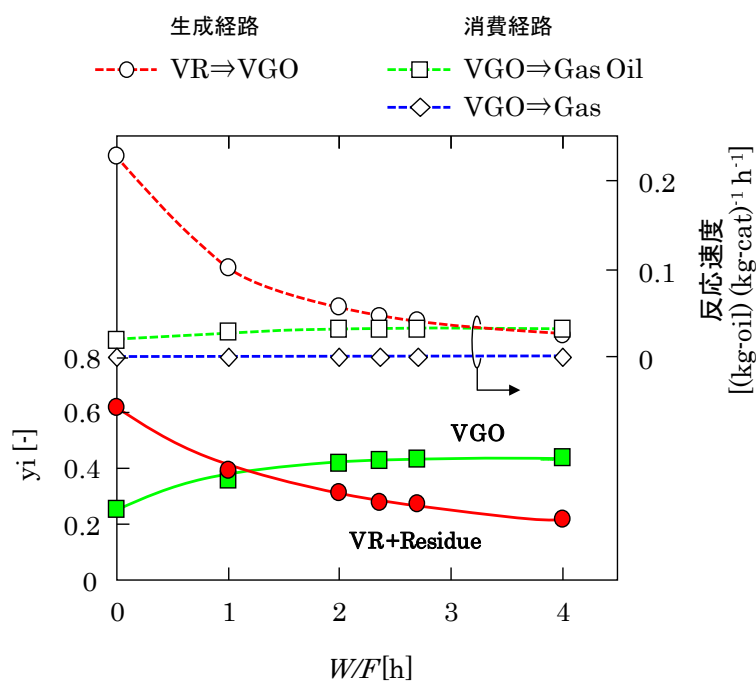


Fig. 5-13 W/F 値と各成分分率, 反応速度の関係 (VGO 生成・消費経路)

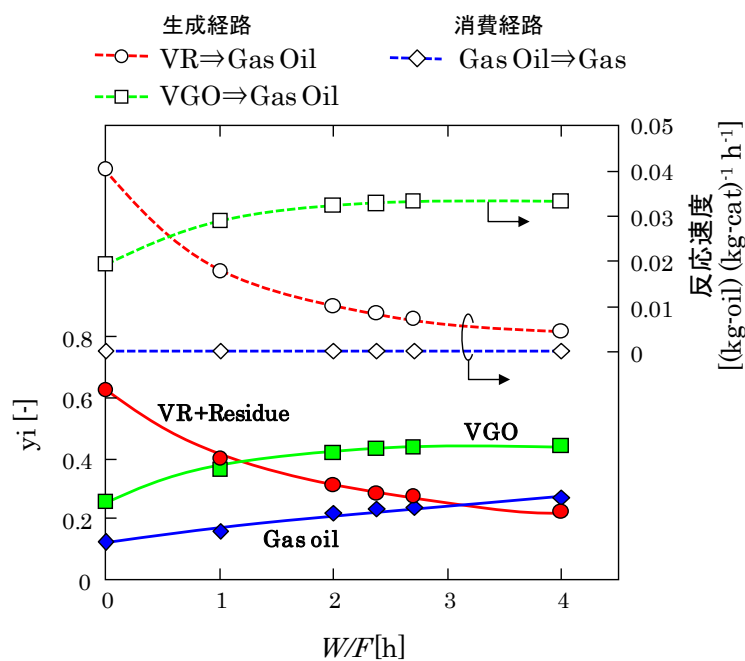


Fig. 5-14 W/F 値と各成分分率, 反応速度の関係 (Gas Oil 生成・消費経路)

5.4. 結言

ビチュメンをマルテンとアスファルテンに分離し、それぞれを供給原料として反応実験を行い、ビチュメン分解の各成分の生成機構を探索した。また、重質油分解反応の速度解析を行い、速度論の観点から本反応系の有用性について考察した。この内容を以下に総括する。

- ・ ビチュメンの分解反応はマルテンとアスファルテンの反応に対して加成性があり、マルテンとアスファルテンは独立に反応している。
- ・ 亜臨界水/超臨界水条件におけるビチュメンの分解反応では、マルテン・アスファルテンからの固体成分の生成が抑制され、かつアスファルテンからも軽質成分が生成する。
- ・ 重質油分解反応は VR 成分に対して 2 次反応であることがわかった。
- ・ VR 減少反応に対する見掛けの活性化エネルギーは 132 kJ/mol であった。
- ・ Lumping Model を用いた詳細速度解析に成功し、本触媒系における重質油分解反応は逐次的に軽質化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。

なお、重質油の分解が 2 次反応になる実験的な意味について考察すると、同じ重質油でも今回用いた 6 章にて用いるモデル物質であるジフェニルプロパンのような構成成分は必ず 1 次反応となり、一方で分布を考えてひとまとめに扱うと重質油は必ず 2 次反応となることが、東北大などの研究グループからも報告されているため、全体としては 2 次反応に見えても実は構成成分は 1 次反応で進んでいるといった特異な反応と考えられる。

5.5. 参考文献

- [1] J.T. Miller, R.B. Fisher, P. Thiagarajan, R.E. Winans, J.E. Hunt, Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene, *Energy & Fuels*, 12 (1998) 1290-1298.
- [2] M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta, Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil, *Catalysis Today*, 43 (1998) 347-351.
- [3] E. Fumoto, A. Matsumura, S. Sato, T. Takanohashi, Kinetic Model for Catalytic Cracking of Heavy Oil with a Zirconia-Alumina-Iron Oxide Catalyst in a Steam Atmosphere, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 5308-5311.
- [4] S. Sánchez, M.A. Rodríguez, J. Ancheyta, Kinetic Model for Moderate Hydrocracking of Heavy Oils, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 9409-9413.
- [5] S. Sánchez, J. Ancheyta, Effect of Pressure on the Kinetics of Moderate Hydrocracking of Maya Crude Oil, *Energy & Fuels*, 21 (2007) 653-661.

第6章

モデル物質を用いた重質油接触分解の理論的検討

6.1. 緒言

これまでに重質油接触分解反応を水蒸気雰囲気下で実施した。プロセス化を想定し各パラメータの最適化を行い、また、水供給の有用性と触媒の反応機構について探求した。加えて、反応工学的解析により、本反応系の有用性について検討した。本章では、さらに反応機構について調査するため、重質油モデル物質を用いて重質油分解反応の解明を行った。また、第一原理計算により推定反応経路を計算により検証し、反応エネルギーの変化を考察した。

6.2. 実験方法

触媒調製や分析、分解実験の反応器使用手法については前章に順ずるものとする。

6.2.1. GC-MS による生成液分析

重質油分解生成液を GC-MS [Shimadzu GC-17A、GCMS-QP5050A、カラム DB-5] により分析した。また、イオンクロマト法により、各試料中の飽和、不飽和、芳香族炭化水素類の分類を行った。分析サンプルの詳細は以下の通り。

・ No. 1 : 10 wt%トルエン希釈ビチューメン原料 (反応前試料)

・ No. 2 : 熱分解 (無触媒) 試料

反応温度 : 470 °C

Bitumen 濃度 : 10 wt% (トルエン希釈)

反応圧力 : 0.1 MPa

反応時間 : 2 h

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチューメン流量) = 4 h

$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

・ No. 3 : $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒 (図中では CeZrAlFeOx と表記) による分解試料

反応温度 : 470 °C

Bitumen 濃度 : 10 wt% (トルエン希釈)

反応圧力 : 0.1 MPa

反応時間 : 2 h

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチューメン流量) = 4 h

$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

・ No. 4 : $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による分解試料

反応温度 : 470 °C

Bitumen 濃度 : 10 wt% (トルエン希釈)

反応圧力：0.1 MPa

反応時間：2 h

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチューメン流量) = 4 h $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 20$

モデル物質を用いた反応後の生成液分析は GC-MS [Shimadzu GC-17A、GCMS-QP5050A、カラム DB-WAX] により生成物の同定を行った後、GC-FID [Shimadzu GC-2014、カラム：DB-WAX] を用い各生成物量の定量を行った。なお、生成物の定量は、内部標準物質としてオクタンを用い、GC-FID のピーク面積が各有機物の炭素数に比例するとし算出した。

6.2.2. モデル物質の分解反応

反応原料としてモデル物質を用いた分解実験を行った。分解反応実験はこれまでに示した高圧流通式および常圧流通式による分解実験に準拠した。以下に実験条件を示す。なお、重質油分解実験と Time Factor 等の実験条件が異なるが、これは生成物分析時を考慮したためである。

➤ モデル物質を用いた反応機構の検討

反応温度：693 K (420 °C)

触媒：CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒

反応原料：30 wt%-ジフェニルプロパン-ベンゼン希釈原料

反応圧力：19 MPa

反応時間：5 h

生成物サンプリング時間：3～5 h

W/F_{Bitumen} (触媒量/ビチューメン流量) = 1.33 h $F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}} = 6.67$

6.2.3. ガス分析計による二酸化炭素の分析

CO₂ 生成経路の確認のため、Coke 燃焼反応を行った。分析には Bell-Mass を用いた。分析サンプルは、反応原料としてビチューメンを用いた分解反応時において十分 CO₂ が生成しており、かつ反応後もヘマタイト構造を維持できている Coke 付着触媒を用いた。使用触媒およびガス分析条件の詳細を以下に示す。

・反応条件

反応原料：20wt% petrocanada-benzene 希釈原料

反応温度：500°C

圧力：大気圧

反応時間：2 h

$W/F_{\text{Bitumen}}=4$ h

$F_{\text{H}_2\text{O}}/F_{\text{Bitumen}}=20$

Carbon 付着量：9.49 wt%

・分析条件 (温度プログラム)

Ar 気流中

110 °C 2 h 保持

500 °Cまで 15°C/min で昇温

500 °C 2 h 保持

・分析対象 (m/z)

m/z=2 (H₂)

m/z=18 (H₂O)

m/z=44 (CO₂)

m/z=16 (CH₄)

m/z=28 (CO)

6.2.4. 第一原理計算によるエネルギー計算

反応エネルギーについて第一原理計算によって反応エネルギーを計算した。エネルギー計算にはQE (Quantum Espresso) を用いた。詳細計算条件は以下の通り。

近似法：擬ポテンシャル法 (PDE-KJPAW) Cutoff energy : 40 Ry DFT+U : 6.2 eV

6.3. 結果と考察

6.3.1. GC-MS による重質油の分解生成液の分析

重質油接触分解の反応機構を解明するために、各接触分解条件時の反応生成物の構造解析をGC-MSにより実施した。Fig. 6-1 に各サンプルの質量スペクトルのデータ比較図を示す。これより、No. 1 ビチュメン原料、No. 2 無触媒条件試料と No. 3 CeZrAlFeOx 触媒試料、No. 4 TiO₂-ZrO₂ 触媒試料のスペクトルを比較すると、接触分解時には生成液に軽質な物質が多量に含まれることがわかる。

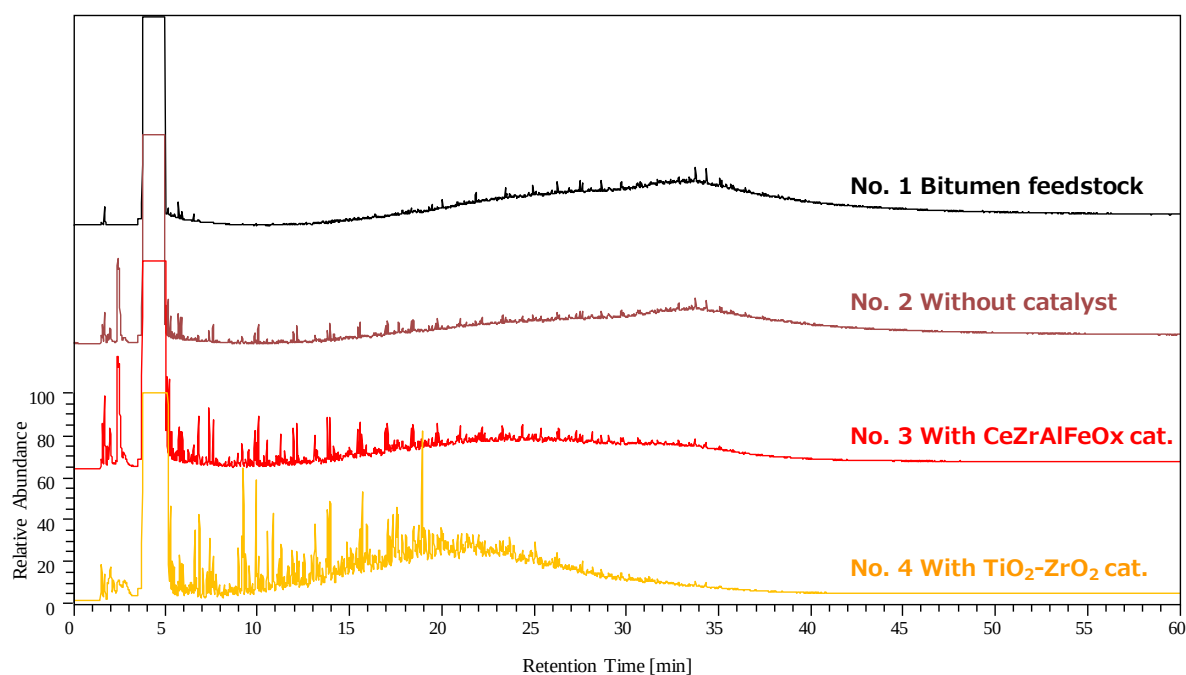


Fig. 6-1 質量スペクトルの比較
(GC-MS による重質油分解生成液の解析)

Fig. 6-2 に各試料ごとのイオンクロマト法による各成分の分類データを示す。各試料ともイオンクロマト法により、試料中の検出された成分を、飽和炭化水素 ($m/z=43, 57$)、不飽和炭化水素 ($m/z=41, 55$)、芳香族炭化水素 ($m/z=76\sim 800$) に分類することができ、各サンプルとも芳香族炭化水素がメインに含まれていることがわかった。さらに、各試料の分析データについても、イオンクロマト法による分析を行い、各試料中の飽和、不飽和、芳香族炭化水素類を比較した。その結果を Fig. 6-3 に示す。

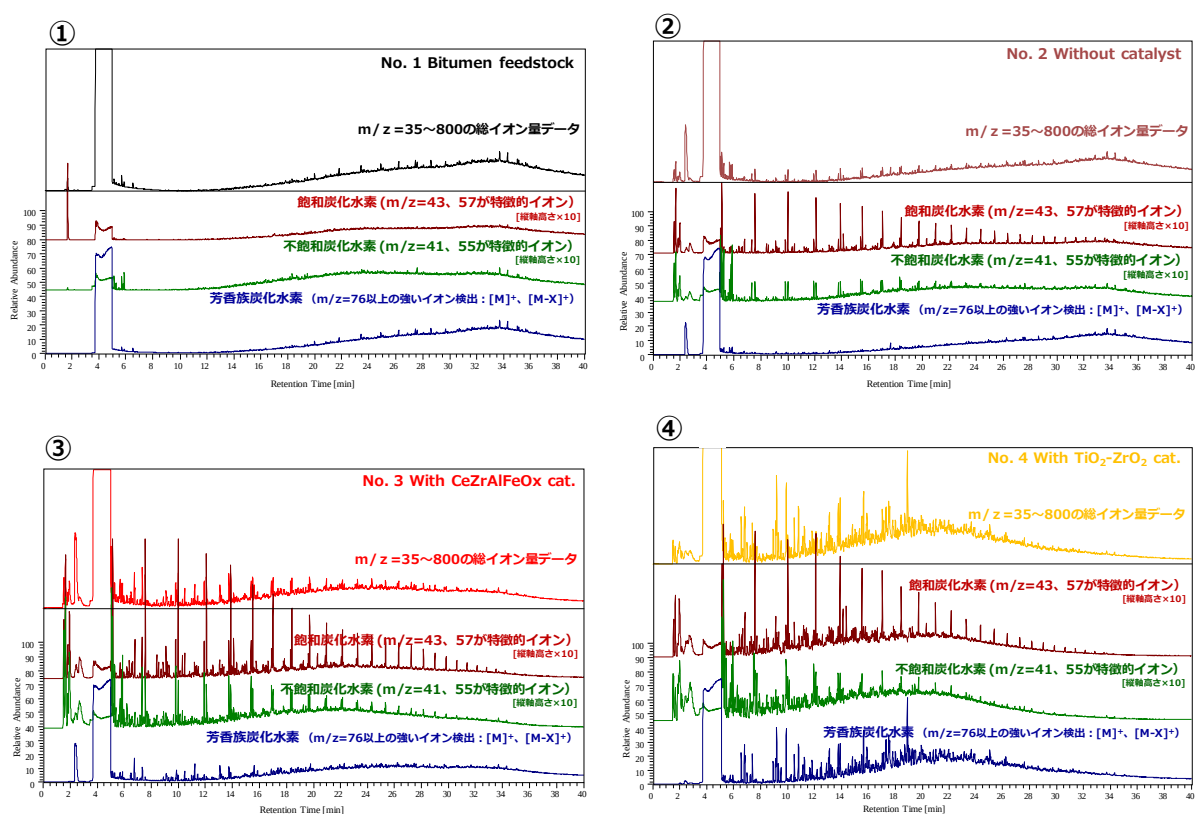


Fig. 6-2 各試料中のイオンクロマト法による各成分の分類

- ① : No. 1 ビチューメン原料試料、② : No. 2 無触媒条件試料、
③ : No. 3 CeZrAlFeOx 触媒試料、④ : No. 4 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒試料

Fig. 6-3 より、それぞれのサンプルが飽和炭化水素、不飽和炭化水素、芳香族炭化水素に分類された。No. 2 無触媒条件試料と比べて、No. 3 CeZrAlFeOx 触媒試料と No. 4 TiO₂-ZrO₂ 触媒試料のピークはいずれのピークも相対的に大きく、飽和、不飽和、芳香族、いずれの炭化水素も分解により生成が進んでいることがわかった。それぞれのピークで No. 2 無触媒条件試料と No. 3 CeZrAlFeOx 触媒試料のピークはその大きさは異なるものの形状の傾向は似たものであり、一方、No. 4 TiO₂-ZrO₂ 触媒試料は他と異なる傾向のピークが生じていることが窺える。このため、無触媒条件と CeZrAlFeOx 触媒使用条件では、反応機構が同等のものであり、TiO₂-ZrO₂ 触媒使用条件では、これらと異なる機構で分解が進むことが予想された。

2 章、3 章にて記述の通り、CeZrAlFeOx 触媒は酸化鉄中の格子酸素を用いた酸化分解反応、TiO₂-ZrO₂ 触媒は固体酸性質によるクラッキング反応、それぞれによって重質油の炭素鎖を分解し軽質化を進行させると述べたが、本項のイオンクロマト法による生成物分析からもその傾向が窺える結果となった。

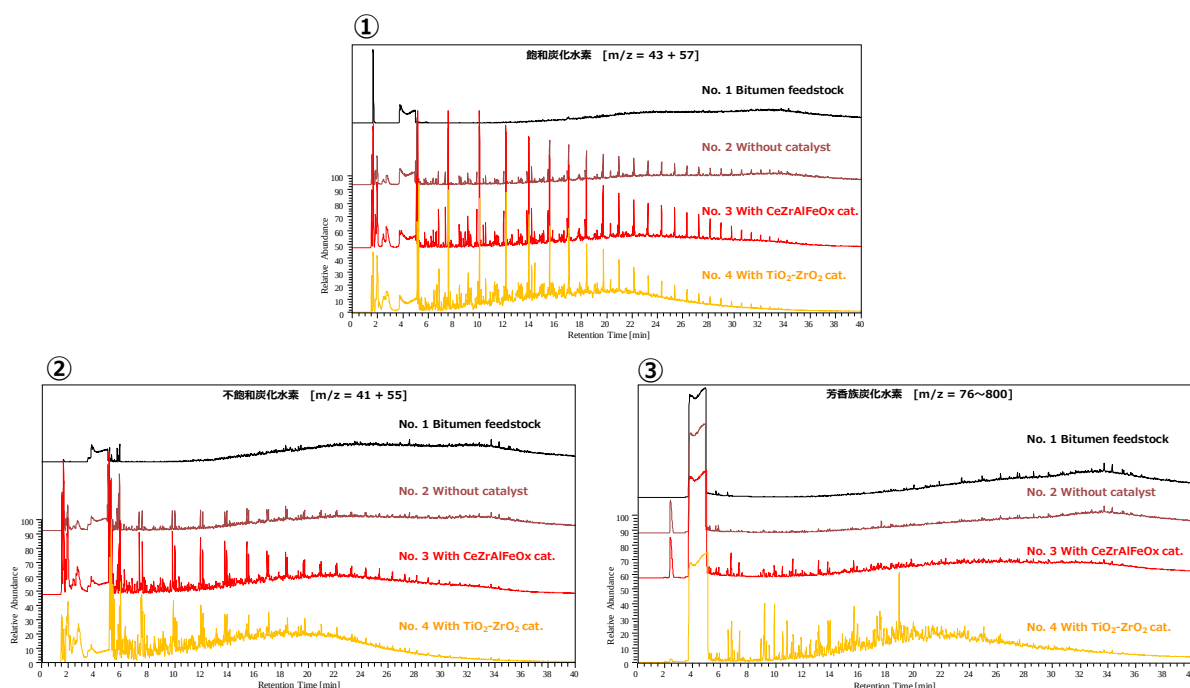


Fig. 6-3 イオンクロマト法による各成分分離の比較

- ① : 飽和炭化水素 (m/z=43、57 が特徴的イオン)、
- ② : 不飽和炭化水素 (m/z=41、55 が特徴的イオン)
- ③ : 芳香族炭化水素 ((m/z=76 以上に強いイオンが検出されるもの)

6.3.2. ジフェニルプロパン原料を用いた反応機構解明

前項にて、重質油の実サンプルの分解生成液を分析したが、各触媒が違った傾向の分解機構を示すことが示唆されたものの、様々な構造を有する重質油のどの部位に作用し、炭素鎖を切断しているか、詳細な機構を追求することはできていない。そこで本項では、重質油のモデル物質を用いた分解反応機構の解明を行った。Fig. 6-4 に示す通り、重質油モデル物質には、重質油の推定構造[1]を参考に 1,3-ジフェニルプロパンを選定した。Fig. 6-5 に本触媒系において予想される反応経路とその生成物をまとめた。この予想経路を基に、ジフェニルプロパン原料を用い高压流通条件での分解実験を行った。そして、得られた分解生成液の GC-MS 分析を行い、生成物の同定を行った。

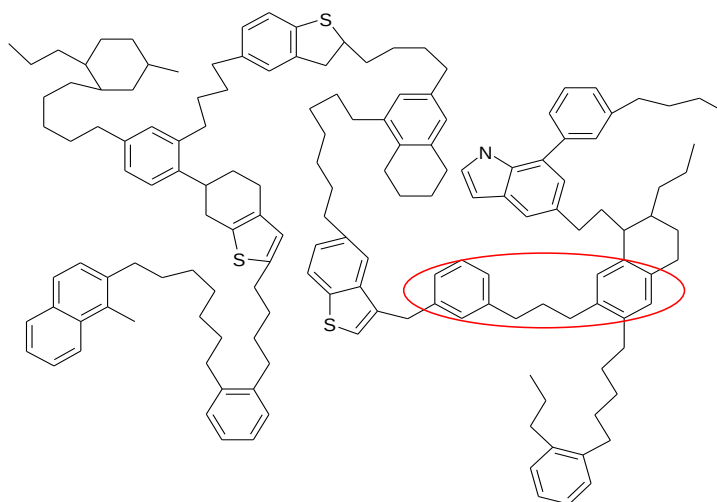


Fig. 6-4 重質油の推定分子構造とモデル物質
赤丸：1, 3-ジフェニルプロパン構造

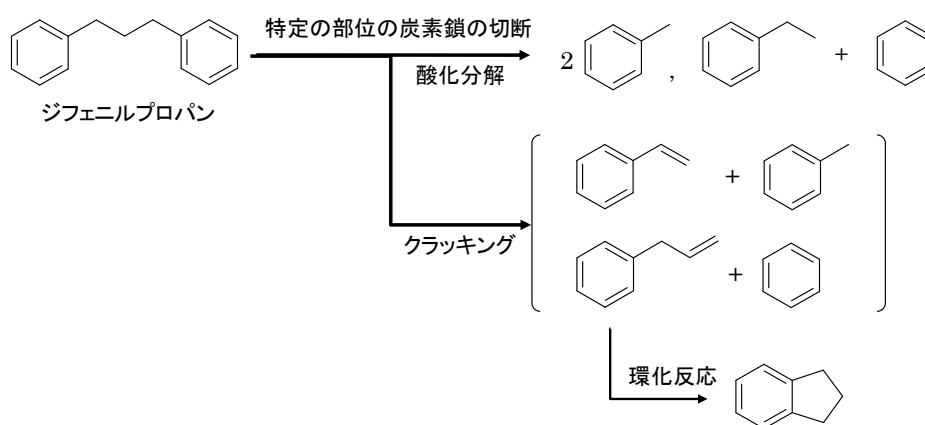


Fig. 6-5 ジフェニルプロパン分解反応における経路と予想生成物

分解生成物の GC-MS 分析結果を Fig. 6-6 に示す。これより、主な分解生成物としてトルエンとスチレンが観測された。また、原料からの脱水素反応により生成したと見られる 1,3-ジフェニルプロペンの異性体 2 種が観測された。一方、Fig. 6-5 に示すように、酸化分解由来であると考えられるエチルベンゼンの生成は微量であった。なお、保持時間約 37 min に観測されるピークは原料に混入している不純物由来のものである。また、触媒を用いた場合、保持時間 45 min 近傍にトルエンとスチレンが重合したと考えられる生成物が観測された。この重合生成物は種々の異性体が存在するため、本 GC-MS による正確な同定は困難であった。

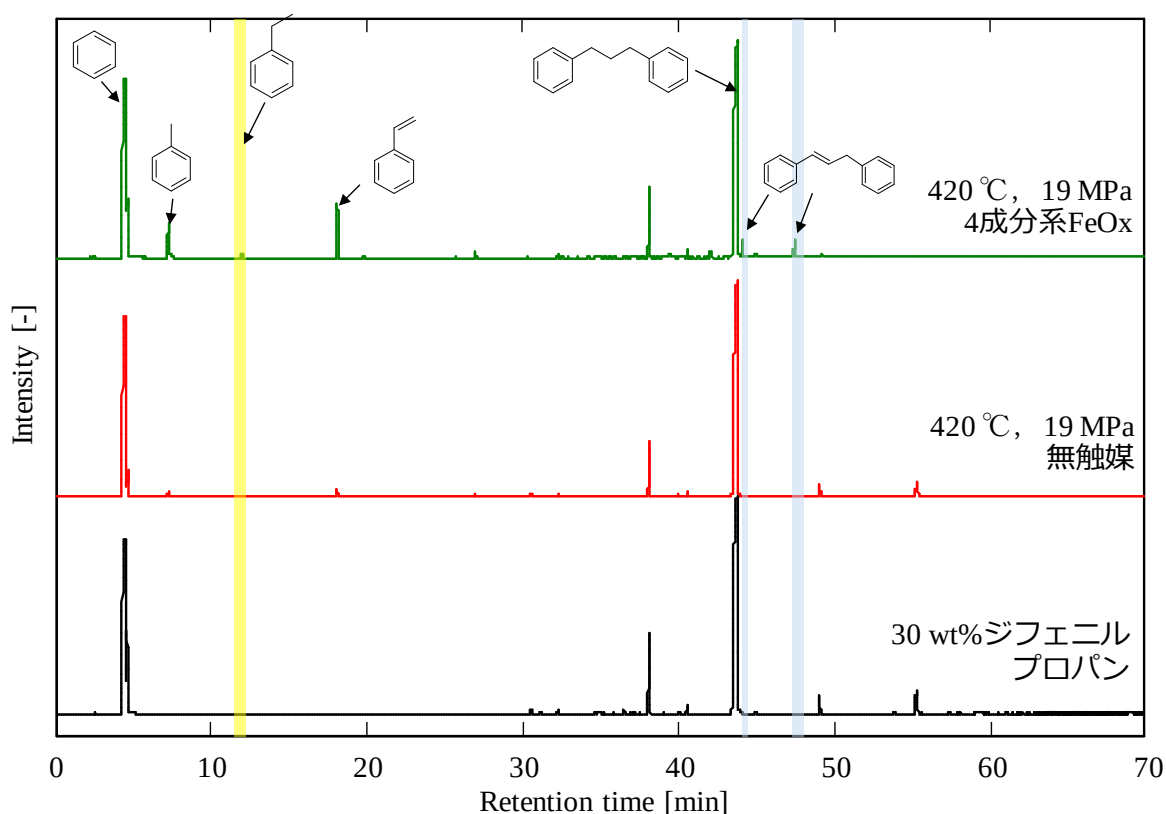


Fig. 6-6 ジフェニルプロパン分解反生成物の GC-MS 分析結果

次に GC-FID を用い、分解生成物の定量を行った結果を Fig. 6-7 に示す。GC-MS 分析の結果と同様にジフェニルプロパン分解反応の主生成物はトルエンとスチレンであり、酸化分解由来で生成すると推定されるエチルベンゼンはトルエンやスチレンと比較するとあまり多く生成されなかった。Fig. 6-5 に従えば、クラッキング反応由来で生成するトルエンとスチレンが中心的に生成していることから、本触媒は酸化分解反応よりもクラッキング反応が主体的に進むと推定することが可能である。しかし、酸化分解反応が進行し、ベンゼンとエチルベンゼンが生成する反応の中間体と考えられる 1,3-ジフェニルプロペンが生成していることから、生成物が酸化分解されベンゼンとエチルベンゼンが生成した後に、逐次的にエチルベンゼンが脱水素され、スチレンが生成されたとも考えられる。なお、環化反応に由来する生成物はみとめられなかった。

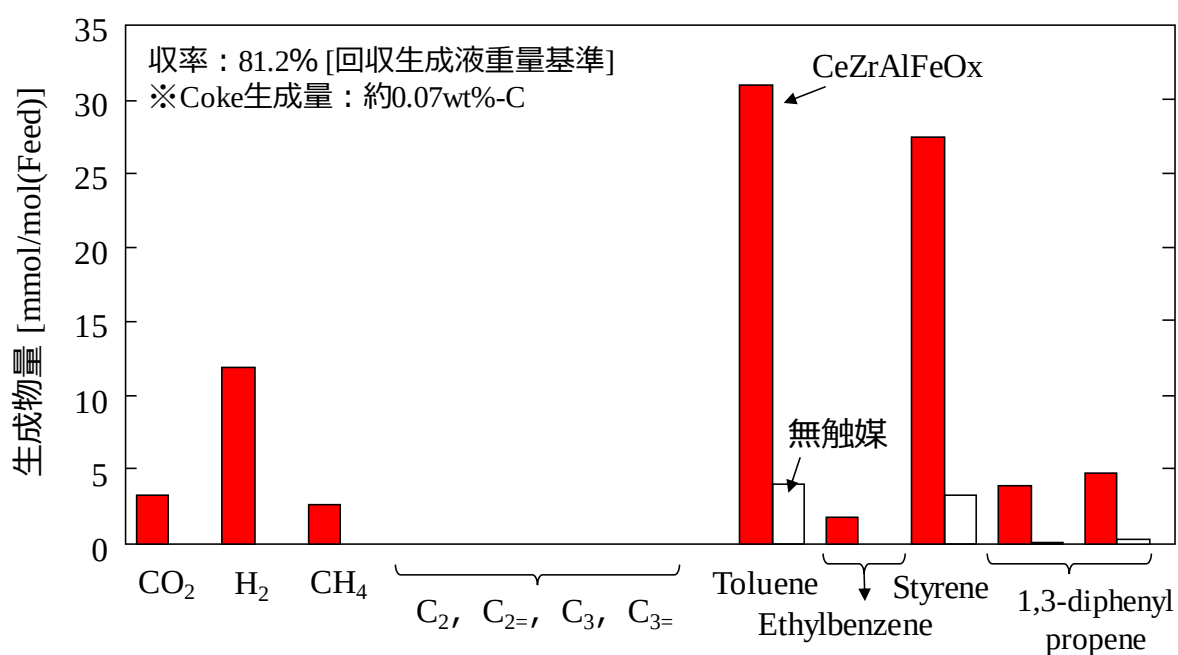


Fig. 6-7 ジフェニルプロパン分解反応生成物の定量分析結果

ここで、クラッキング反応が主体に進んだと仮定すると、Fig. 6-5 に示すクラッキング反応では、ジフェニルプロパンは CO_2 を生成することなくトルエンとスチレンが 1:1 の比率で生成するように分解される。Fig. 6-7 より生成物の定量結果ではトルエンとスチレンの生成量がほぼ 1:1 であることから、クラッキング反応が進行していることが示唆されるものの、この仮定では CO_2 の生成の説明がつかない。

一方で、酸化分解が主体的に進んだとすると、エチルベンゼンは脱水素されスチレンとなると考える必要がある。1,3-ジフェニルプロパンが生成していることから、エチルベンゼンの脱水素は十分起き得る場であると考えられ、この場合、ジフェニルプロパンからトルエンあるいはスチレンに加え、 CO_2 と H_2 が 1:1 の比で生成する。ここで CO_2 と H_2 の生成量に着目すると、スチレン生成量と比較して過少である。ここで併給した水の影響を考えると、 CO_2 は水に溶解し、 H_2 は水の酸化鉄への触媒サイクル[2, 3]に関与したと推定できる。 CO_2 の水への溶解を考えると、常温での水への CO_2 溶解量は $1.45 \text{ mg/cm}^3 \times 30 \text{ cm}^3 = 43.5 \text{ mg}$ であり、これは酸化分解が進んだと仮定して理論的に発生すると考えられる CO_2 量よりも大きい量となるため、 CO_2 の生成過少分の説明がこれより可能となる。そのため、本反応では酸化分解が主体的に進んだと推定される。なお、Sekine らは、ppm オーダーの Pd を用いた Fe - K 酸化物触媒について報告しており、873 K で、酸化鉄触媒の格子酸素が酸化的にエチルベンゼンを脱水素して、失われた格子酸素が水蒸気によって再酸化され、定常的に反応が進行することを報告している[4]。また、Watanabe らは、エチルベンゼンの脱水素反応に関して、 BaZrO_3 触媒を用い水の併給の有無の影響を検討しており、 BaZrO_3 触媒に対し Zr サイトを Fe で部分的に置換することにより、脱水素活性が向上すること報告している[5]。

以上の結果を踏まえ、本触媒反応系における反応経路を Fig. 6-8 に示した。ただし、本考察においては、 CO_2 やスチレンの生成経路について不明な点がある。この不明点を明らかにするため今後、種々の検討が必要となるため、次項以降、さらなる検討を進めた。

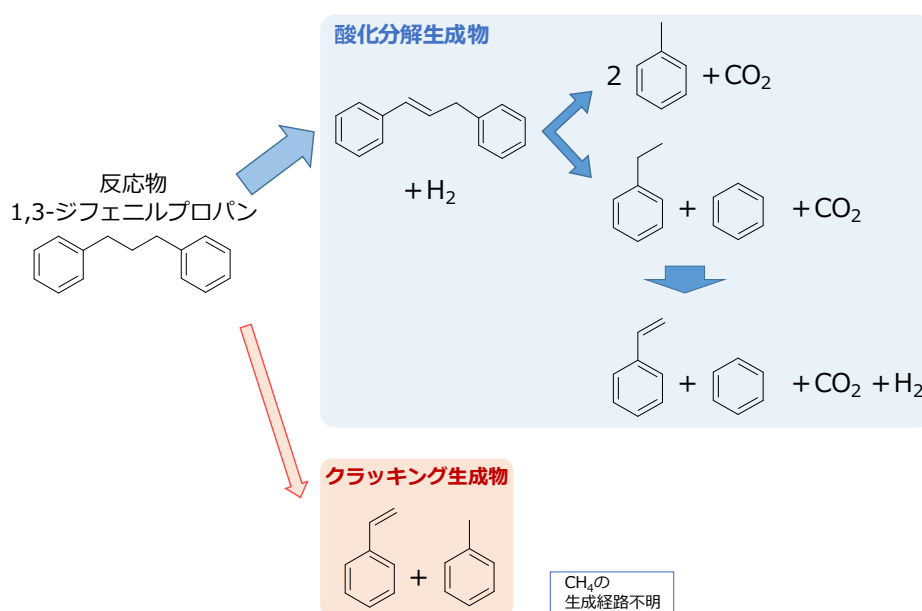


Fig. 6-8 酸化鉄系触媒によるジフェニルプロパン分解反応経路推定図

6.3.3. 二酸化炭素生成経路の同定

6.3.2 において、モデル物質を用いた酸化鉄系触媒の反応機構の解明を行ったが、種々の不明点が挙げられた。そこで、本項では CO_2 生成経路の同定を一部行った。従来、 CO_2 は炭素鎖を酸化分解することにより生成すると考えられていたが、それとは別に、触媒上に付着した Coke に対して格子酸素を放出し、Coke の燃焼反応により CO_2 が生成している反応が起こる可能性が示唆された。そこで、質量分析計を用い、Coke 燃焼による CO_2 生成経路の確認を行った。分析には Bell-Mass を用いた。分析サンプルとして、反応原料として Bitumen を用いた分解反応時において十分 CO_2 が生成しており、かつ反応後もヘマタイト構造を維持できている Coke 付着触媒を用いた。

Fig. 6-9 に重量分析結果を示す。これより、測定管内温度の上昇と共に、 $m/z=2, 18, 44$ の intensity が増加した。これらの m/z 値はそれぞれ H_2 、 H_2O 、 CO_2 に相当する。また、測定前後の触媒の XRD パターンを Fig. 6-10 に示す。これより、 $m/z=44$ が観測されると同時に、反応後の触媒構造は僅かにマグネタイト構造へと変化した。加えて、測定前後の触媒上の炭素析出量、および H/C 比を Table 6-1 に示す。触媒上の炭素量は測定前後で 9.49 wt% から 9.05 wt% へと減少した。これより、 CO_2 は触媒上に付着した Coke が酸化鉄中の格子酸素を利用し、燃焼することでも生成することが確認された。この結果は、前項のモデル反応による CO_2 生成量と水へ溶解した CO_2 理論量の和が、両論比による換算生成 CO_2 量と比べて過剰であったことに説明がつく。

なお、測定時間 4000 sec 以降において $m/z=44$ の生成は確認されなかった。Table 6-1 より、測定前後における Coke の H/C 比は 0.79 から 0.57 へと低下したため、Coke の芳香族性が高くなったと考えられる。さらに、これまでに本触媒は芳香環に対する分解活性は無視小であることがわかっている。これらより、同期間において CO_2 生成量が大幅に減少したと考えられる。また、Mass スペクトルの結果より、 $m/z=18$ の H_2O が生成した。加えて $m/z=18$ のピークは測定管内温度約 200°C と 500°C に得られた。低温におけるピークは触媒上に吸着した水分子の脱離であると考えられる。一方、高温側に生じた $m/z=18$ のピークは触媒による酸化反応に伴い生成した水分子であると考えられる。なお、測定時間 4000 sec.以降、 $m/z=18$ の intensity が減少しているが、これは Mass 分析器中に付着した水分子の脱離によるものであると考えられる。一方 $m/z=2$ の H_2 は測定温度約 470°C から生成した。また、 $m/z=2$ は測定時間 4000 sec.以降も生成が確認された。これは、触媒上に付着した Coke の脱水素反応が進行したためであると考えられる。Table 6-1 に示すように、測定前後における触媒上 Coke の H/C 比が減少していることも脱水素反応の進行を示唆している。なお、 CH_4 、 CO に対応する $m/z=16, 28$ の生成は他の成分に比べて無視小であった。特に $m/z=28$ の生成が確認されなかったことから、酸化鉄触媒による Coke 燃焼に対する酸化反応は完全酸化反応であり、部分酸化反応はほとんど起きていないと考えられる。

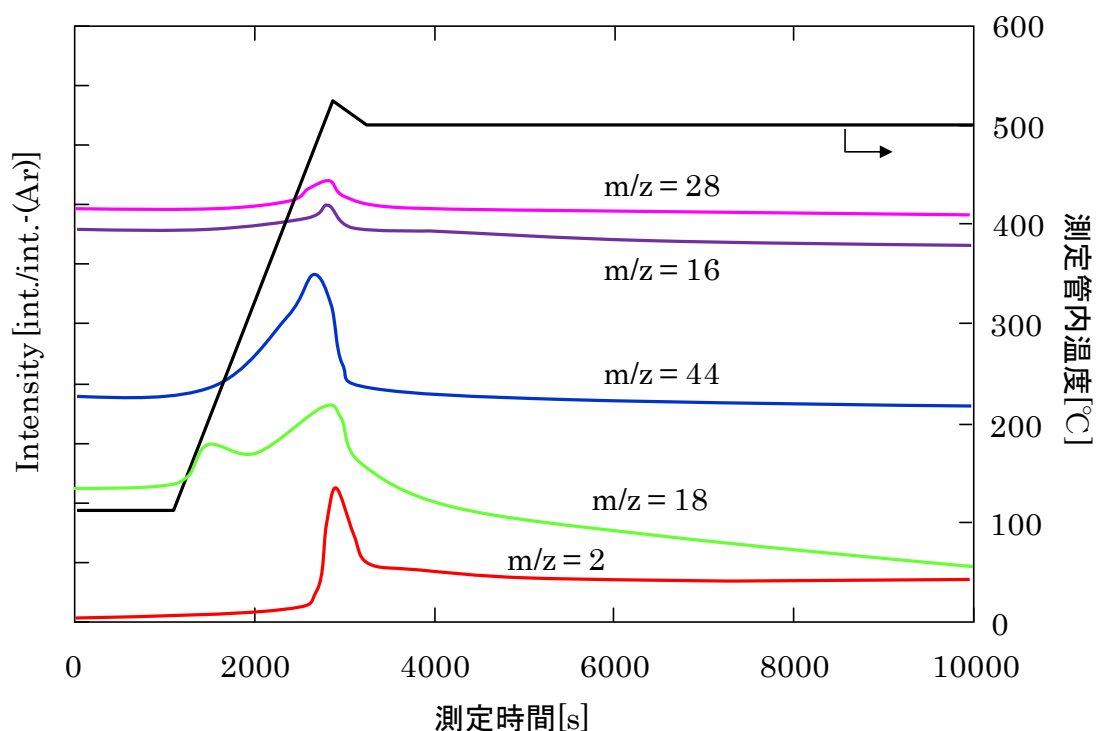


Fig. 6-9 Ar 気流中における Coke 付着触媒の焼成における質量分析スペクトル

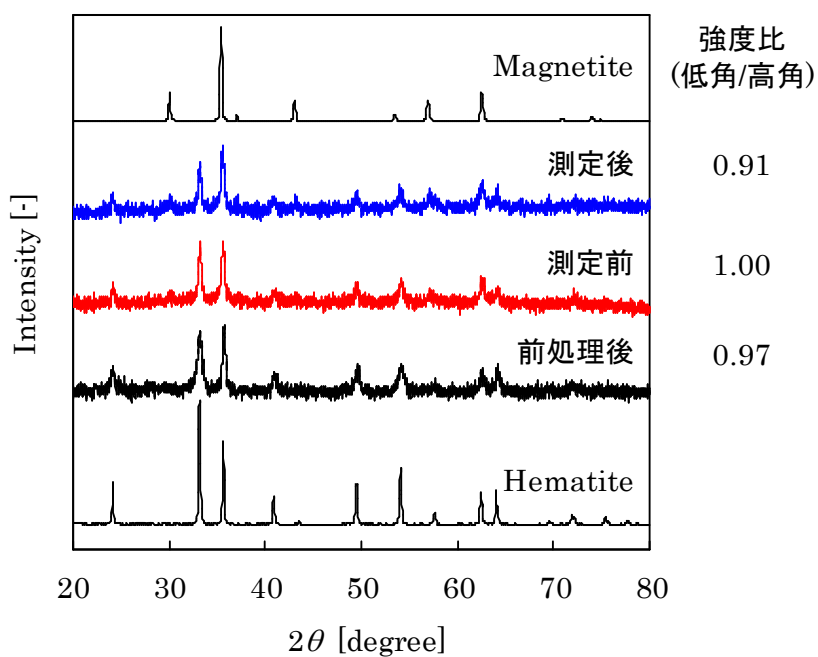


Fig. 6-10 Ar 気流中での Coke 付着触媒焼成前後における触媒の XRD パターン

Table 3.3.2.1 Ar 気流中での Coke 付着触媒焼成前後における元素分析結果

	測定前	測定後
C [wt%]	9.49	9.05
C [mol/g-cat.]	0.79	0.75
H [wt%]	0.63	0.43
H [mol/g-cat.]	0.63	0.43
H/C ratio	0.79	0.57

6.3.4. 第一原理計算に基づく反応現象の解明

6.3.2 のモデル物質を用いた酸化鉄系触媒の反応機構の解明、6.3.3 の二酸化炭素の生成経路の同定を行ったが、これに引き続き、実験パラメータを用いず量子力学の第一原理に基づいたシミュレーションによる反応経路の推定の妥当性の検証を行った。エネルギー計算には、計算ソフト Quantum Espresso を用いた。反応物には、6.3.2 で重質油モデル物質として用いた 1,3-ジフェニルプロパンを用い、当初 Fig. 6-11 に示す反応物の反応経路を想定して計算を行った。また、Fig. 6-11 からさらに、反応に関与する触媒種や H_2O 、 O_2 などを反映し、次ページの素反応が進行するものとして計算に落とし込んだ。Fig. 6-12 に各反応を明記した反応経路を示す。

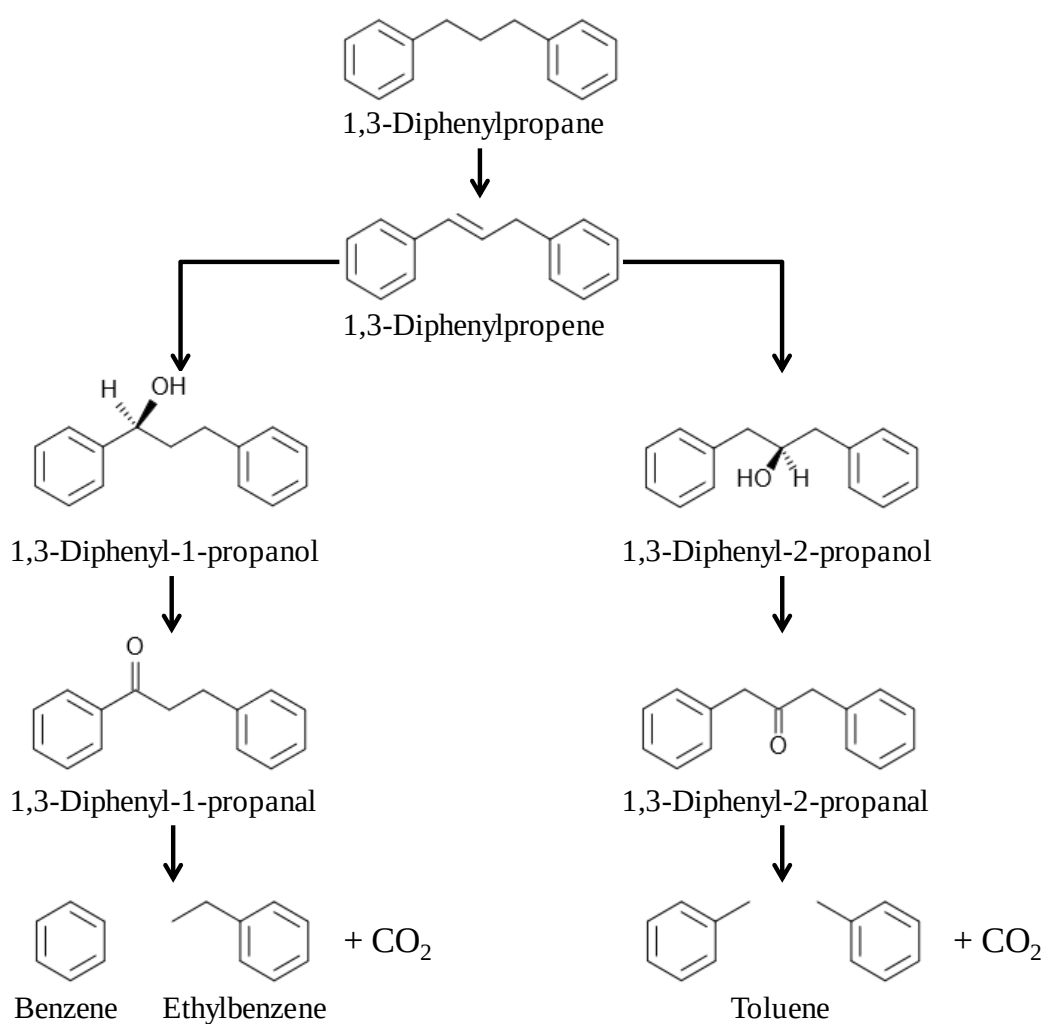


Fig. 6-11 1,3-ジフェニルプロパンの推定反応経路

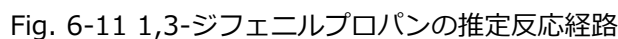
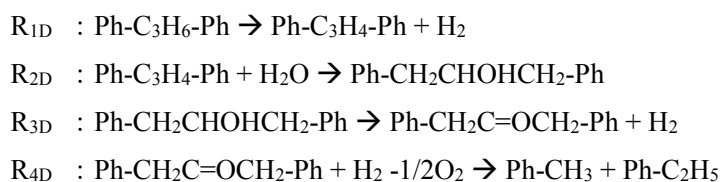


Fig. 6-11 の赤・青線は酸化鉄系触媒有り、緑・紫線は酸化鉄系触媒無し、A・B は酸素分子有り、C・D は酸素分子無しの経路をそれぞれ示している。反応物は当初、アルカンから水脱離/付加反応経路を進み、各アルコールを生成していくものとした。また、エチルベンゼンからスチレンの反応を加えた。これを元にエネルギー算出を行った。Fig. 6-12 に 1,3-ジフェニルプロパンの反応エネルギー変化図、Fig. 6-13 に 1,3-ジフェニルプロパンの反応エネルギー変化値を示す。

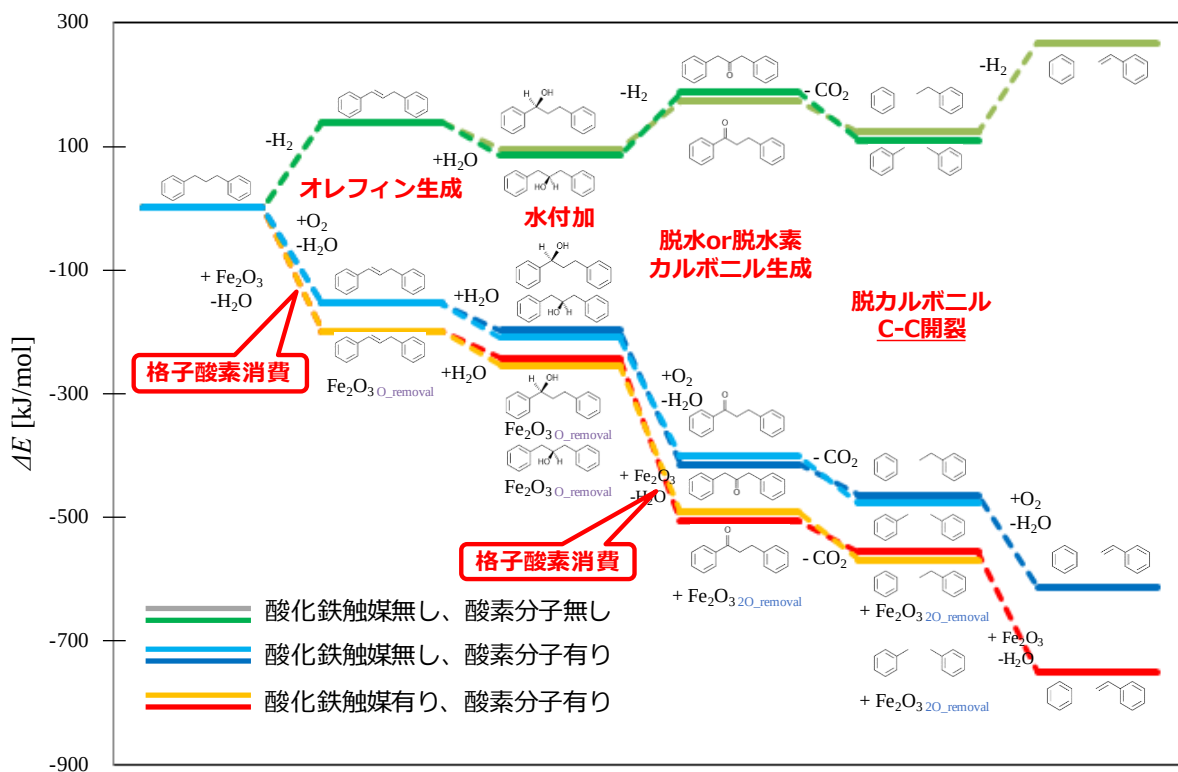


Fig. 6-12 1,3-ジフェニルプロパンの反応エネルギー変化図

Fig. 6-12、13 より、酸素分子の関与しない反応（緑・淡緑線）は吸熱的であり、反応が進行しづらく、一方で、酸化鉄系触媒がある反応（黄・赤線）は発熱反応で安定的に反応が進むことがわかる。つまり、単純な脱水素反応よりは格子酸素を用いた反応のほうが有利に進行するため、無触媒よりも触媒有のほうが反応が安定的に進むことがわかる。また、反応初期では、アルカン（1,3-ジフェニルプロパン）から直接アルコール（1,3-ジフェニルプロパノール）は生成しづらく、 H_2O 付加・脱離反応は発熱的で有利に進行するため、格子酸素を利用する反応が有利に進行することが示唆される。エチルベンゼンからスチレンの生成は触媒無し。酸素分子無しの経路の場合不安定であり、一方、酸素分子がある場合は、安定的にスチレンが生成することがわかった。

以上の結果を 6.3.2 のモデル物質の実験結果と比較すると、計算結果は概ね一致していることがわかる。6.3.2 でスチレンの生成がクラッキング反応と酸化分解反応を予想したが、エチルベンゼンが脱水素されスチレンとなる酸化分解反応の妥当性が示されたと考える。なお、エチルベンゼンの脱水素反応は工業的に鉄触媒を用いて脱水素反応が進められている[6]。

以上より、反応実験による反応経路の推定が本理論計算でその妥当性が示され、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒を用いた方が、エネルギー的にも反応が進行しやすいことが明らかとなった。

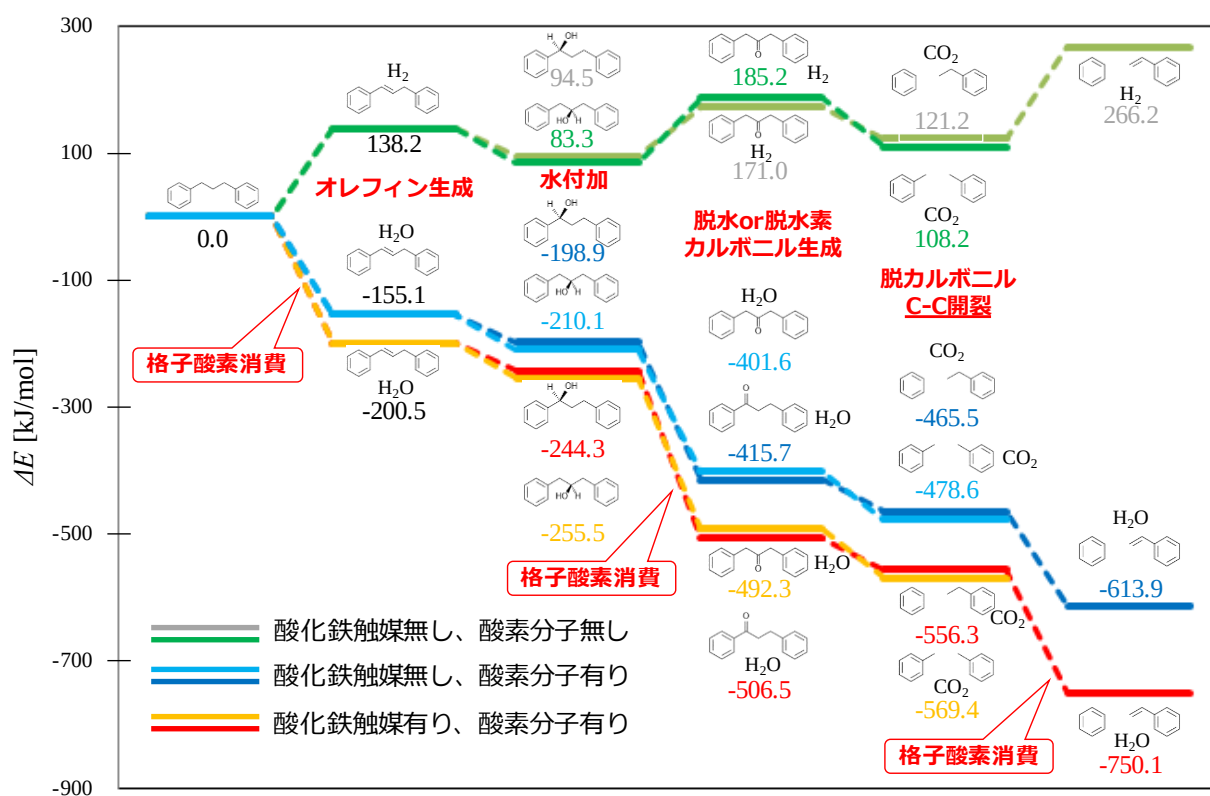


Fig. 6-13 1,3-ジフェニルプロパンの反応エネルギー変化値

6.4. 結言

本章では、重質油モデル物質を用いて重質油分解反応の解明を行い、第一原理計算により反応経路を探索し、反応エネルギーの変化を考察した。この内容を以下に総括する。

- ・ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒と $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒ではそれぞれ異なる分解生成物が得られる。
- ・ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒を用いた場合、 CO_2 が生成し、主に酸化分解反応が進行することが窺える。
- ・ CO_2 の生成経路は酸化鉄の格子酸素による炭素鎖の酸化分解反応と Coke の燃焼反応によって得られる。
- ・ 分解時、単純な脱水素反応より、格子酸素を用いた反応のほうがエネルギー的に有利に進行する。

6.5. 参考文献

- [1] Y. Zhao, F. Wei, Y. Yu, Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 74 (2010) 20-25.
- [2] S. Funai, E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 60-65.
- [3] E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji, T. Masuda, Recovery of Useful Hydrocarbons from Petroleum Residual Oil by Catalytic Cracking with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1770-1774.
- [4] Y. Sekine, R. Watanabe, M. Matsukata, E. Kikuchi, High Performance of Fe-K Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with an aid of ppm-order Pd, *Catalysis Letters*, 125 (2008) 215-219.
- [5] R. Watanabe, Y. Saito, C. Fukuhara, Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type BaZrO_3 catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404-405 (2015) 57-64.
- [6] O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, Styrene synthesis: in situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium-promoted iron oxide model catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 56-68.
- [1] Y. Zhao, F. Wei, Y. Yu, Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 74 (2010) 20-25.
- [2] S. Funai, E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 60-65.
- [3] E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji, T. Masuda, Recovery of Useful Hydrocarbons from Petroleum

Residual Oil by Catalytic Cracking with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1770-1774.

[4] Y. Sekine, R. Watanabe, M. Matsukata, E. Kikuchi, High Performance of Fe–K Oxide Catalysts for Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene with an aid of ppm-order Pd, *Catalysis Letters*, 125 (2008) 215-219.

[5] O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, Styrene synthesis: in situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium-promoted iron oxide model catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 56-68.

[1] Y. Zhao, F. Wei, Y. Yu, Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 74 (2010) 20-25.

[2] S. Funai, E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst, *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 60-65.

[3] E. Fumoto, T. Tago, T. Tsuji, T. Masuda, Recovery of Useful Hydrocarbons from Petroleum Residual Oil by Catalytic Cracking with Steam over Zirconia-Supporting Iron Oxide Catalyst, *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1770-1774.

[4] O. Shekhah, W. Ranke, R. Schlögl, Styrene synthesis: in situ characterization and reactivity studies of unpromoted and potassium-promoted iron oxide model catalysts, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 56-68.

総括

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。石油は、体積当たりのエネルギー密度が高く、液体であることから採掘、輸送、貯蔵が容易である。ガソリンや灯油などの石油製品も比較的簡単なプロセスで生産でき、生産までのエネルギー損失が少ないなど、利点が多い。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（石油の元となる有機物を含む堆積岩）、オリノコタール（ベネズエラ・オリノコ川流域に存在する超重質油）、オイルサンドビチュメン（高粘度の重質油を含む砂・砂質岩）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 オイルサンドだけでも、1680 億バレルの採取可能なビ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超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、多量の水素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。しかしながら水素は非常に高価であり、また、通常水素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、重質油改質への水素使用は、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、水素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、オイルサンドビ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 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒) による重質油の連続分解軽質化を実施した。この章では、様々な反応条件の設定が可能な回分式反応器を用いピッチュメン分解を行い、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。その結果、亜臨界～超臨界水雰囲気下において生成液中の軽質分 (Gas Oil + VGO) が反応前の約 30 mol%-C から 70 mol%-C へと増加するとともに、 CO_2 を主成分とするガスが生成した。これより本反応系はピッチュメンを分解軽質化し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒は酸化触媒として機能することがわかった。さらに、高压流通式反応器を用い、種々の反応パラメータが重質油分解に及ぼす影響を検討した。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、ピッチュメンの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。高压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、適応には高压条件が必須であった。蒸留工程で生成される常圧残油 (AR) などの分解プロセスには、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。 TiO_2 と ZrO_2 は反応実験の結果、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、かつ Coke 生成量はいずれも 4 mol%-C 以下であり、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 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化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ー化を行った。その結果、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒はル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することがわかった。その最適組成値は $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2 = 50\text{:}50$ 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、触媒上で Coke 燃焼反応により Coke 生成を抑制することが明らかとなり、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の解明を目的とし、複合金属酸化物触媒による重質油分解の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、重質油の軽質化に対する H_2O の添加効果について検討を行った。これまで重質油の軽質化実験について述べてきたが、本プロセスは上述の通り水蒸気分解プロセスを軸としており、本触媒反応系に対する H_2O の併給の有効性を議論する必要があった。そこで、重質油分解反応における H_2O の効果を検討するために、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、さらに固体生成物の生成を 10 mol%-C 以上抑制することが明らかとなった。 H_2O と原料の供給比は、概ね

$F_{H_2O}/F_{\text{Bitumen}} = 20$ 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可能であった。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反応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と 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、VR 濃度対反応速度のプロットから、重質油分解反応は VR 成分に対して 2 次反応であることがわかった。ビチューメン分解反応速度定数の Arrhenius プロットから、VR 減少反応に対する見掛けの活性化エネルギーは 132 kJ/mol であった。また、Lumping Model を用いた詳細速度解析の結果、本触媒系における重質油分解反応は逐次的に VR 成分から、Coke と VGO へ転換され、VGO から Gas Oil と Gas 成分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、重質油の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検証し、反応エネルギーの変化を考察した。モデル物質に 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 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒で接触分解反応を行った結果、1,3-ジフェニルプロパンの分解反応推定経路が得られた。分解は主に酸化分解により進行し芳香環を介す炭素鎖を切断した。これを踏まえ、第一原理計算に基づき推定反応経路の妥当性と反応エネルギー変化に関して考察を行った。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。

今後の展望

本論文では、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒や $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒を用いた常圧～亜臨界水条件～超臨界水条件の水雰囲気下におけるオイルサンドビッチメンや常圧残油 AR の分解軽質化プロセスを考案し、その反応機構について探求を行った。酸化鉄を主成分とした触媒に関しては、過去に翻り多岐にわたり触媒開発が行われ、本論文にて提案した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒が高压水雰囲気下プロセスに最も適した触媒であると提案ができた。反応工学的な解析や理論的な考察も含め、触媒の適応可能性とその裏付けとなるデータがあると考えられる。今後、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒については、理論的な検討として Fig. 7-1 に示したような反応物や中間体、生成物の異性体を考慮した上での各エネルギーの比較や、Fig. 7-2 のような酸化鉄から酸素原子が脱離した構造を得て、酸素原子がどのように脱離するか、触媒に対する反応物の吸着状態の検討などが解析できると考えている。

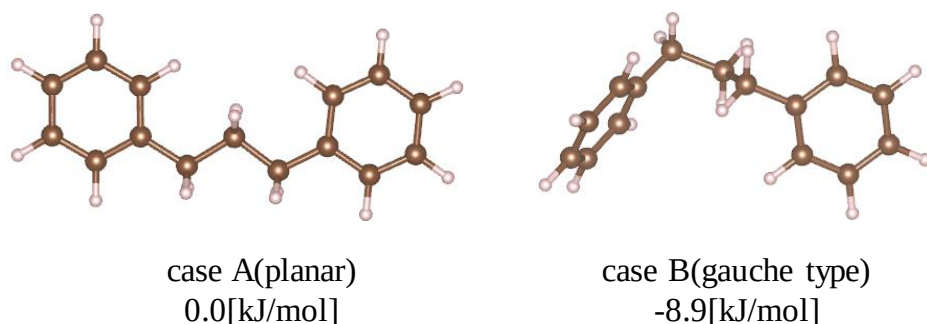


Fig. 7-1 1,3-ジフェニルプロパンの異性体のエネルギー差

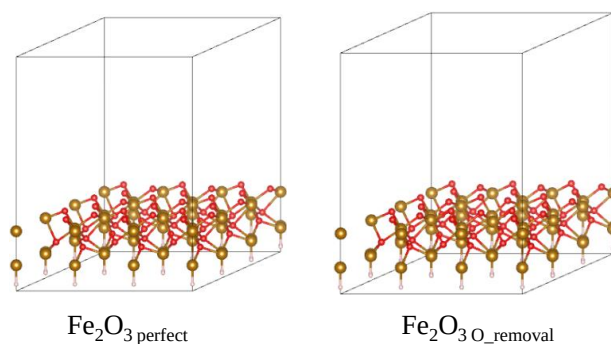


Fig. 7-2 酸化鉄の酸素原子が脱離した構造図

TiO₂-ZrO₂ 触媒については、その最適組成を明らかにし、第3成分の添加について検討を行ったが、TiO₂-ZrO₂-CeO₂ 触媒を最適な触媒として選定した。しかしながら、混合を3成分に限定する必要はなく、Al や Nb についてもそれぞれに利点が挙げられるため、CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒のように TiO₂-ZrO₂ を主成分とした多成分混合触媒とすることで、触媒探索を進めることができる。また、第6章で取り上げた CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeOx 触媒を用いたモデル物質による反応のように、TiO₂-ZrO₂ 触媒によるクラッキング反応の分解機構について追及する必要があるだろう。なお、第4章で重質油中に含まれるアスファルテンコアについて言及したが、これが Coke 析出の主因となっていると考えられ、このコアを分解するのではなく、当初から析出させ取り除くプロセスの構築を現在試みている。その概要図を Fig. 7-3 に示す。反応器を2段階にし、1段目でアスファルテンコアを析出除去した上で、2段目で原料を接触分解することで、これまで以上に軽質化を進行できることが期待される。この方法は重質原油を製油所へ運搬するのではなく、製油所で処理方法に難を抱えるアスファルテンや重金属などをオンサイトで取り除いて、製油所向けに合成原油として出荷することも想定しうるものだと考えられる。

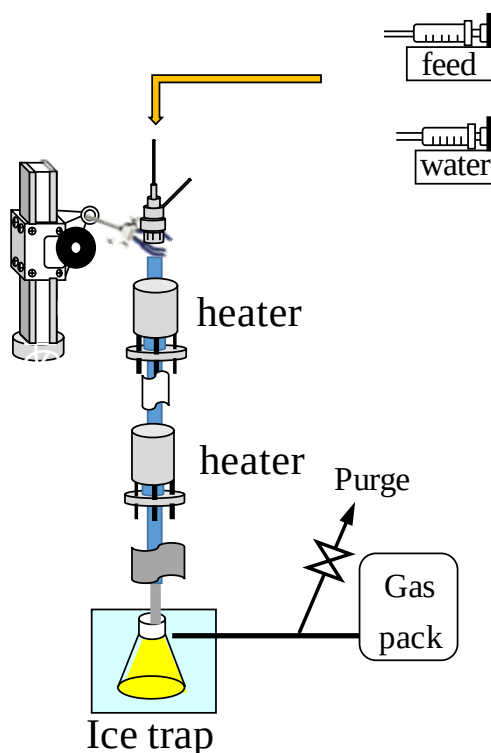


Fig. 7-3 重質油二段階分解反応器の構想図

また、本触媒プロセスで特に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒の適応方法であるが、SAGD 法に適応されることが望まれる。SAGD 法は緒言にて述べた通り、ビチューメンが高温高压の水蒸気と共に回収されるため、この水蒸気を有効利用した新規改質プロセスが構築可能である。SAGD 法により回収したビチューメンを同時に回収される水蒸気と共に加圧し、超臨界水改質装置へ導入し、改質油として回収する方法を提案する。このプロセスはシンプルな装置構造であること、パイプライン輸送が可能な粘度まで容易に分解が進むこと、過度な分解によるコークや軽質ガスの生成が抑制されること、SAGD 法の水蒸気を有効利用できることなどの多くの利点が期待される。また、このプロセスは現在、軽質化に主眼が置かれているが、本 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒は、高温・高压の水共存下でも安定な活性を示し、コーク付着により劣化しにくく、残油に多く含まれる重金属によって失活しないことが予測されるため、今後の開発に適応されることが可能であろう。また、本検討では、充填層を用いていたが、触媒劣化のための触媒入れ替えなどを考慮すると、H-Oil のような、沸騰床反応器を適応するほうが好ましいと考える。そのメリットとして、コーク生成による触媒粒子間の閉塞のリスクが少ないため、均一な反応が期待でき、また、反応中に一定量の触媒を投入、抜き出しできるのでプロセスの性能を長期間一定にすることが可能であるからである沸騰床の概要を Fig. 7-4 に示す。

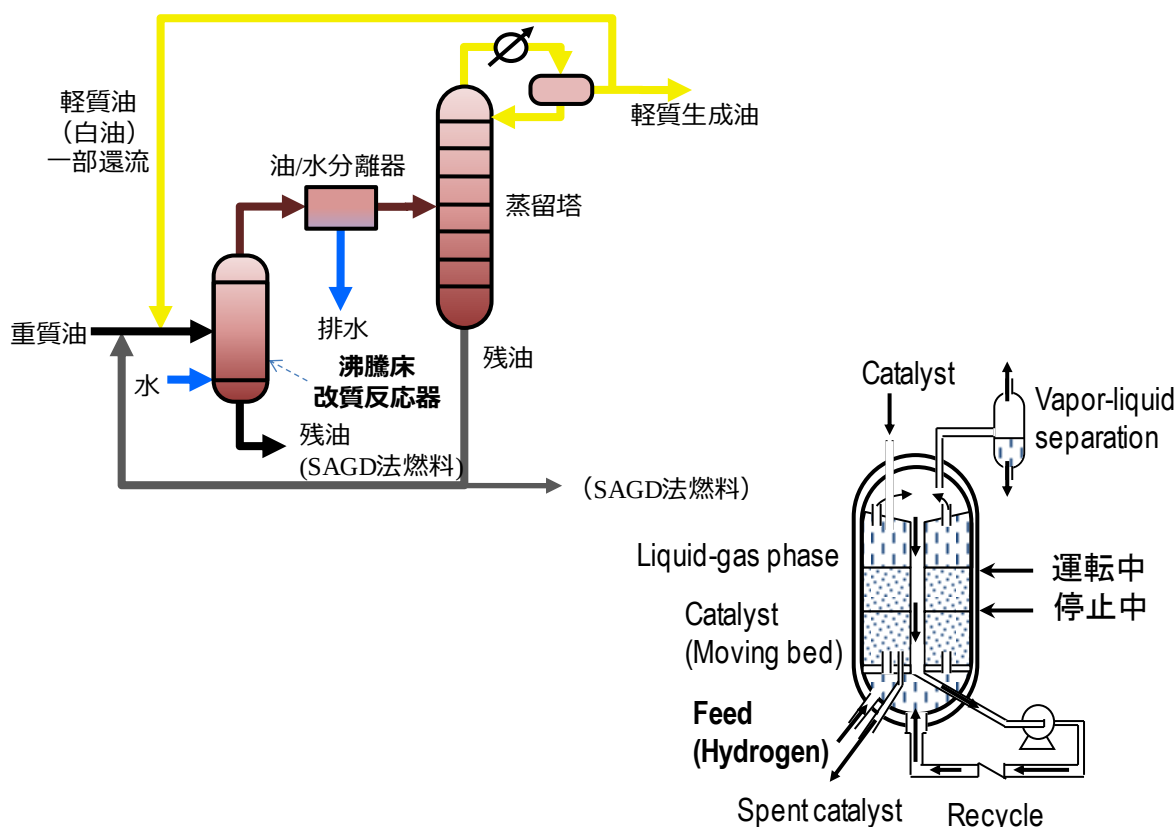


Fig. 7-4 沸騰床反応器による重質油の分解概要図

さらに、本研究では、重質油として PetroCanada 社製のオイルサンドビチューメンを用いたが、重質油の性状は生産地によって異なっており、その開発状況について差異がある。例えば、カリフォルニアで採掘される重質油は油比重が 10–15° API、油年度が 500–12,000 であるのに対し、オリノコで採れる重質油は油比重 8.0–9.5、油粘度は 1,000–5,000 である。° API の小さい重質油については、水蒸気圧入による改質は適用可能とされるが、° API の大きいものは現段階では別の処理が必要とされている。こうした性状の違い重質油に対して、重質油の物性予測が今後の課題となり、この予測に基づいた接触分解プロセスの提案が今後有用であると考え。本研究による生成物詳細分析により、所望の結合の開裂の有無が明らかとなれば、触媒開発やプロセスの構築が進展することとなるだろう。これにより、触媒の種類や含有金属によって分解経路の変化が推定され、産地等性状に応じた触媒提案が可能になることであろう。産地に応じた触媒提案例を Fig. 7-5 に示す。例えば、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeOx}$ 触媒は酸化分解反応がメインであり、高压条件への耐久性を有することから、寒冷地のために固化しており難流動性であるカナダのオイルサンドへの適応可能性が挙げられる。また、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒はクラッキング反応が主であり、常圧条件でも高い活性を示すことから、重質油の中では比較的流動性の高い石油精製由来の重油に用いられるであろう。さらに、本論文では詳細は検討を行っていないが、これまでに検討を進めた FeOx-TiO_2 触媒には粘性は高いものの流動化しているベネズエラ産のウルトラヘビーオイルが使用適正をゆうするのではないかと考える。このように産地に応じた触媒やプロセスの提案をすることが、本研究の最終的な目標であろう。

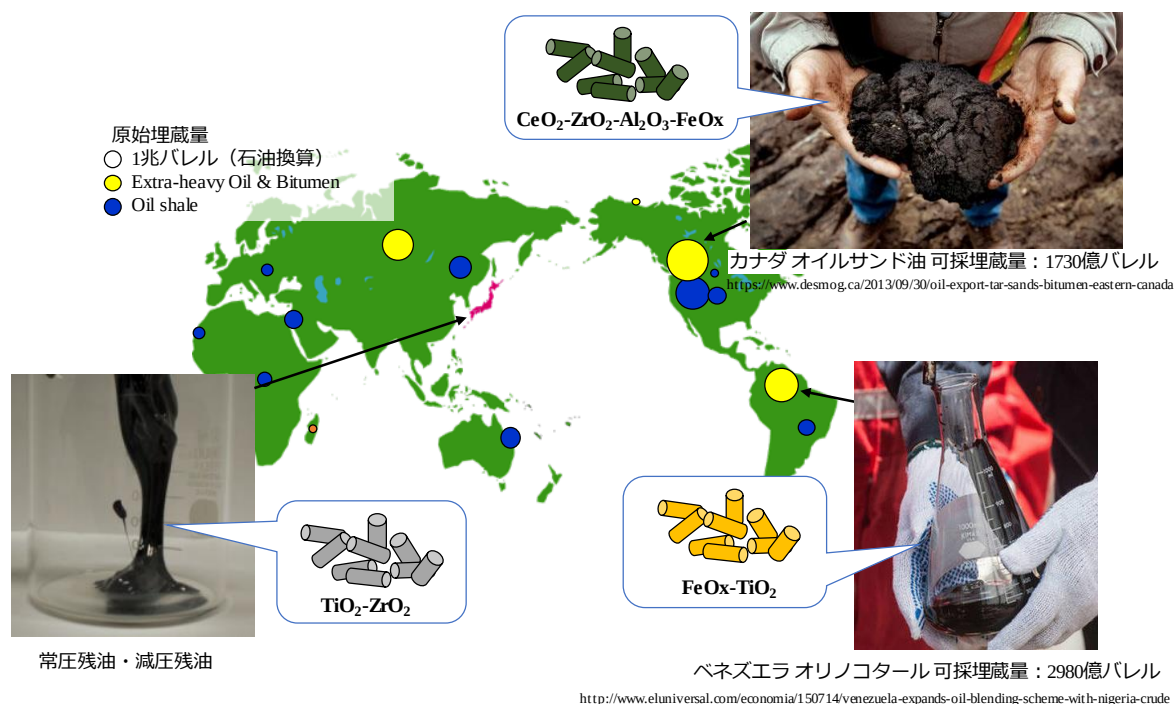


Fig. 7-5 産地に応じた触媒提案例

また、以下、エネルギー安全保障に関する私見を付記する。2011 年の東日本大震災と福島第一原発事故により、日本が抱えるエネルギー政策の問題点が浮き彫りとなり、その対策が急務となっている。国内の原子力発電所が福島での事故を受け全基停止したことで、日本のエネルギー自給率が大きく落ち込んだ。これは原発に代替した火力発電への偏重がもたらしたエネルギー自給体制の大きな問題であり、1970 年代の石油ショックのような自体を招きかねない状態であると予測される。石油ショック以降、化石燃料の輸元の分散を進めているもののホルムズ海峡やマラッカ海峡を経由されて運ばれてくるものが集中していることに強い不安を感じる。国家規模での戦争や紛争、海賊行為やテロなどがそうした地域で起こらないとはいえない世界情勢にあるため、より広範囲への供給先の分散が望まれ、その供給先には同時に技術提供による開発の進展も含めて進めていくべきであろうと考える。また、ここでは詳細は割愛するが、石油価格の不安定化は、安全保障へ影響することも懸念される。アメリカは、燃料の海外依存を減らすことは安全保障に直結することを強調しており、既に航空機の代替燃料導入に関する検討を開始している。石油依存の脱却は遠からず、安全保障環境の整備に繋がるものであると考える。本論文の成果が自国の平和に一躍を担うには、まだまだ多くの段階を経る必要があるものの、この技術を適応することで、重質油を含む未利用炭素資源をエネルギー源として利用可能になり、在来型のエネルギーに頼っていたリスクを分散して安定した炭素資源の供給ができるようになるはずである。本研究が日本のエネルギー安全保障に少しでも貢献できればと願うところである。

謝辞

本論文は、筆者が北海道大学大学院総合化学院、化学システム工学研究室に在籍中の研究成果をまとめたものです。長文となりますが、多くの方への謝辞を以下に付記致します。

まず、大学院入学に際しまして、私の入学を受け入れて頂いた北海道大学大学院に感謝申し上げます。入学手続きに際し、とても丁寧に御対応頂いたことが今でも思い出されます。

また、研究室の受け入れにおきましても、北海道大学大学院、化学システム工学研究室の増田隆夫教授に快く受け入れて頂きました。ゼオライト合成や拡散に関する研究を行いたく、化学システム工学研究室に入りましたが、様々な経緯から重質油改質の研究に従事することになったのは、今ではいい思い出です。研究室配属後も指導教員である増田教授からは、本研究に関して数え切れないほどの御指導、御助言を賜りました。深く感謝を申し上げます。本年で還暦を迎えられたと存じますが、ますますの御活躍を祈念し、そして今後も良い関係を築いていきたいと思っております。

北海道大学大学院工学研究院、材料化学工学研究室の向井紳教授には主査として本論文の細部にわたり御指導を頂きました。心より感謝を申し上げます。北海道大学大学院工学研究院、化学反応工学研究室の荒井正彦特任教授、北海道大学大学院触媒科学研究所、物質変換研究部門の福岡淳教授には副査として多くの御助言を頂きました。感謝の意を表します。

東京工業大学大学院理工学研究科、化学工学専攻の多湖輝興教授には北海道大学大学院に在籍なされていた時から、研究の遂行にあたって終始、御指導頂きました。また、東工大へ御異動後も引き続き御助言を頂きました。学会参加の際は前々任地の九州大学を御案内頂いたり、米国で開催された国際学会に御一緒に参加できたりしたことは学術を超えて学ぶことが多数ありました。ここに深謝の意を表します。

防衛大学校、応用科学群応用化学科、西宏二准教授には、北大院へ進学する契機を作って頂き、また、進学後も温かく見守って頂きました。感謝を申し上げます。

北海道大学大学院、化学システム工学研究室の中坂佑太助教には、研究にあたり細部まで議論して頂きました。年齢が近いこともあり、詳細な内容まで気兼ねなく相談させて頂きました。感謝を申し上げます。

北海道大学大学院、化学システム工学研究室の吉川琢也助教には、博士課程学生として在籍されていた時から、様々な助言を頂きました。吉川先輩が吉川先生として赴任されるのを心待ちにしておりました。感謝を申し上げます。

化学システム工学研究室の小田美樹研究補助員には日頃から多くの励ましの言葉を頂きました。研究室が土台から支えられていたのは小田さんの御尽力のおかげに他ならないと確信しています。感謝を申し上げます。

また、本研究を進めるにあたり、化学システム工学研究室の大槻暁研究員や青木裕美研究補助員、Dieni Mansur 氏や今野大輝氏、張雅琪氏、谷口太一氏をはじめとする先輩方、同期である篠原悟志氏、武田祐磨氏、平田彩氏、渡部岳氏、そして後輩の皆様へ感謝致します。中でも渡部岳氏とは、共に博士課程へ進学し、共に切磋琢磨しました。お礼申し上げます。さらに、同じ研究テーマのグループとして重質油の軽質化について共に研究を行った北口達也氏、田中久美子氏、武田祐磨氏、長谷川夏未氏に感謝致します。

研究生生活を送るにあたり、多くの時間を共にした張雅琪氏に改めて感謝申し上げます。私自身の投稿論文の初稿となった酸化チタン触媒に関する論文は、雅琪さんの英文チェックや添削によって大幅に改定を行うなど、共著者として名前を連ねるに匹敵するくらい尽力をしてもらい、完成させることができました。国際学会においても、日本人だけで固まる悪癖を避け、海外の研究者と知り合うきっかけを作ってくれました。こうした経験から雅琪さんが卒業後も、国内外の学会にて海外の研究者にアプローチし、交流を深めようという強い意識が芽生えることとなりました。深く感謝致します。

なお、本論文の第6章は、古河電気工業株式会社との共同研究により進められ、解析技術センターの谷村雄大様より有益な御助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

最後に、防衛省航空幕僚監部技術支援室に、このような機会を与えて頂いた深謝の意を表し、結びと致します。

平成29年3月 近藤 永樹

研究業績

論文（学位論文関連）

1. Hisaki Kondoh, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda: “Upgrading of heavy oil over FeOx-based catalysts in sub-/supercritical water” *Journal of the Japan Institute of Energy*, Vol. 94, 2015, pp. 67-73
2. Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda: “Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions” *Fuel*, Vol. 167, 2016, pp. 288-294
3. Hisaki Kondoh, Yuta Nakasaka, Tatsuya Kitaguchi, Takuya Yoshikawa, Teruoki Tago, Takao Masuda: “Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water” *Fuel Processing Technology*, Vol. 145, 2016, pp. 96-101
4. Hisaki Kondoh, Natsumi Hasegawa, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda: “The effects of H₂O addition on oil sand bitumen cracking using a CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃-FeO_x catalyst” *Energy & Fuels*, Vol. 30, 2016, pp. 10358-10364
5. Hisaki Kondoh, Takuya Yoshikawa, Natsumi Hasegawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda: “Kinetic analysis of steam upgrading of oil sand bitumen over iron oxide based catalyst” *Chemical Engineering Journal*, submitting

論文（その他）

6. Umer Khalil, Oki Muraza, Hisaki Kondoh, Gaku Watanabe, Yuta Nakasaka, Adnan Al-Amer, Takao

Masuda: “Production of Lighter Hydrocarbons by Steam-Assisted Catalytic Cracking of Heavy Oil over Silane-Treated Beta Zeolite” *Energy & Fuels*, Vol. 30, 2016, pp. 1304-1309

7. Umer Khalil, Oki Muraza, Hisaki Kondoh, Gaku Watanabe, Yuta Nakasaka, Adnan Al-Amer, Takao Masuda: “Robust surface-modified Beta zeolite for selective production of lighter fuels by steam-assisted catalytic cracking from heavy oil” *Fuel*, Vol. 168, 2016, pp. 61-67

国際会議

8. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuma Takeda, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Production of light oil by cracking of heavy oil with Titania-Zirconia oxide based catalyst in a steam atmosphere” The 4th CSE Summer School Post ISHHS-16 CRC International Symposium, JPN, Aug, 2013
9. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuma Takeda, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Application of $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ -based catalyst to decomposition for heavy oil recovery under superheated steam condition” The 7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), JPN, Jun, 2014
10. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuma Takeda, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Production of light oil by cracking of heavy oil with $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst under a superheated steam” The 3rd Frontier Chemistry Center International Symposium, JPN, Jun, 2014
11. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuma Takeda, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Catalytic cracking of heavy oil over $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst under a superheated steam” The 8th International Conference on Environmental Catalysis, NC, USA, Aug, 2014
12. ○Hisaki Kondoh, Tatsuya Kitaguchi, Yusuke Sato, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Recovery of Lighter fuel from oil sand bitumen using FeOx -based catalyst under sub/supercritical water conditions” The 23th International symposium on Chemical Reaction Engineering, Bangkok, Thailand, Sep, 2014

13. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Upgrading of heavy oil over $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ mixed oxide catalyst under superheated steam condition” The 27th International Symposium on Chemical Engineering, Kuala Lumpur, Malaysia, Dec, 2014
14. ○Hisaki Kondoh, Tatsuya Kitaguchi, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Conversion of Heavy Oil into Lighter Fuels over FeOx -Based Catalyst under Sub- and Super-Critical Water Conditions” XII European Congress on Catalysis, Kazan, Russia, Aug, 2015
15. ○Hisaki Kondoh, Kumiko Tanaka, Natsumi Hasegawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda. “Exploration of the effect of titania and zirconia based catalyst for catalytic cracking reaction of heavy oil” The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PAC CHEM), Honolulu, USA, Dec, 2015
16. ○Hisaki Kondoh, Natsumi Hasegawa, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Production of lighter fuels by cracking of heavy oil with titania and zirconia mixed catalyst under superheated steam condition” The 4th Frontier Chemistry Center International Symposium, JPN, Feb, 2016
17. ○Hisaki Kondoh, Natsumi Hasegawa, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Role of H_2O addition on heavy oil cracking using iron oxide-based catalyst” The 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle, Australia, Jul, 2016
18. ○Natsumi Hasegawa, Hisaki Kondoh, Takuya Yoshikawa, Yuta Nakasaka, Teruoki Tago, Takao Masuda, “Cracking reaction of heavy oil catalyzed by $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ complexes under superheated steam condition” Pre-symposium of 16th International Congress on Catalysis, JPN, Jun, 2016

国内会議

19. ○近藤永樹, 田中久美子, 武田祐磨, 北口達也, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫: 「過熱水蒸気雰囲気下での重質油分解軽質化における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の効果」 第 22 回化学工

学・粉体工学研究発表会（2013 年 2 月、函館市）

20. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による水蒸気雰囲気下での重質油からの軽質油製造」化学工学会第 78 年会（2013 年 3 月、大阪府）
21. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による重質油の軽質燃料化」石油学会第 62 回研究発表会（2013 年 5 月、東京都）
22. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「重質油モデルの $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による水蒸気雰囲気下での分解挙動」触媒討論会主催・第 53 回オーロラセミナー（2013 年 7 月、上川町）
23. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「重質油モデル物質の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による分解挙動」化学工学会第 45 回秋季大会（2013 年 9 月、岡山県）
24. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「重質油分解軽質化における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の効果」化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会（2014 年 1 月、札幌市）
25. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を用いた重質油の分解軽質化」第 23 回化学工学・粉体工学研究発表会（2014 年 2 月、札幌市）
26. ○近藤永樹，武田祐磨，田中久美子，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「Fe-Ti 系触媒を用いた過熱雰囲気下における重質油の分解軽質化」化学工学会第 79 年会（2014 年 3 月、岐阜県）
27. ○近藤永樹，田中久美子，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を用いた水蒸気雰囲気下での重質油の軽質燃料化」第 23 回日本エネルギー学会大会（2014 年 7 月、福岡県）
28. ○近藤永樹，田中久美子，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「重質油アップグレーディング

- グのための $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒への第三成分の添加効果」第 44 回石油・石油化学討論会（2014 年 10 月、旭川市）
29. ○近藤永樹，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「過熱水蒸気中の Fe-Ti 系触媒存在下における重質油の接触分解反応」石油学会第 64 回研究発表会（2015 年 5 月、東京都）
30. ○近藤永樹，武田祐磨，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ 系触媒を用いた過熱水蒸気雰囲気下での重質油の接触分解反応」第 116 回触媒討論会（2015 年 9 月、三重県）
31. ○田中久美子，武田祐磨，近藤永樹，北口達也，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を用いた過熱水蒸気雰囲気下における重質油の分解軽質化」化学系学協会北海道支部 2013 年冬季研究発表会（2013 年 1 月、札幌市）
32. ○武田祐磨，田中久美子，近藤永樹，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「過熱水蒸気雰囲気下における Fe-Ti 系酸化物触媒を用いた重質油の分解軽質化」石油学会第 62 回研究発表会（2013 年 5 月、東京都）
33. ○武田祐磨，田中久美子，近藤永樹，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「過熱水蒸気雰囲気下における Fe-Ti 系触媒を用いた重質油軽質燃料化」触媒討論会主催・第 53 回オーロラセミナー（2013 年 7 月、上川町）
34. ○武田祐磨，田中久美子，近藤永樹，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「Fe-Ti 系触媒を用いた過熱水蒸気雰囲気下における重質油の分解軽質化」化学工学会第 45 回秋季大会（2013 年 9 月、岡山県）
35. ○武田祐磨，田中久美子，近藤永樹，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「過熱水蒸気雰囲気下における Ce-Fe-Ti 系触媒を用いた未利用重質油軽質燃料化」化学系学協会北海道支部 2014 年冬季研究発表会（2014 年 1 月、札幌市）
36. ○長谷川夏未，近藤永樹，中坂佑太，多湖輝興，増田隆夫：「 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による加熱水蒸気を用いた重質油のアップグレーディング」第 45 回石油・石油化学討論会（2015 年

11 月、愛知県)

37. ○長谷川夏未, 近藤永樹, 吉川琢也, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫:「過熱水蒸気雰囲気下における重質油分解能の向上を指向した $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒への添加成分の導入」触媒討論会主催・第 56 回オーロラセミナー (2016 年 7 月、平取町)
38. ○長谷川夏未, 近藤永樹, 吉川琢也, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫:「重質油のアップグレーディングにおける $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒への添加成分の効果」第 118 回 触媒討論会 (2016 年 9 月、岩手県)
39. ○長谷川夏未, 近藤永樹, 吉川琢也, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫:「過熱水蒸気における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を用いた重質油軽質燃料化」化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会 (2017 年 1 月、札幌市)

受賞歴

40. 平成 16 年 3 月 25 日 防衛大学校より「学校長褒賞」を受賞
41. 平成 26 年 2 月 1 日 第 23 回化学工学・粉体工学研究発表会において、化学工学
会北海道支部より「学術奨励賞」を受賞
42. 平成 26 年 3 月 25 日 北海道大学総合化学院より「大塚博先生記念賞」を受賞
43. 平成 26 年 12 月 7 日 The 27th International Symposium on Chemical Engineering において、The Society of Chemical Engineers より「Oral Presentation Award」を受賞

