HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	常圧過熱水蒸気/超臨界水反応場が酸化鉄系触媒によるビチューメン改質に及ぼす影響
Author(s)	田中, 久美子; 北口, 達也; 佐藤, 祐介 他
Description	第41回石油・石油化学討論会（山口） セッションID: 1A19
Citation	石油学会年会・秋季大会講演要旨集, 2011, 48 https://doi.org/10.11523/sekiyu.2011f.0.20.0
Issue Date	2011
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70856
Type	journal article
File Information	1A19.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

1A19

常圧過熱水蒸気/超臨界水反応場が酸化鉄系触媒による ビチュメン改質に及ぼす影響

(北大院工) ○田中久美子・北口達也・佐藤祐介・武田祐磨・多湖輝興・増田隆夫

1. 緒 言

近年エネルギー問題が深刻化しており，埋蔵量の多いオイルサンド等の超重質油を軽質化し，有効利用する技術が求められている．当研究室では，安価な水を水素源，酸素源とする FeO_x 系触媒を開発し，水蒸気雰囲気下で超重質油を軽質化することに成功している[1)]．本触媒の主反応場は FeO_x であり，自身の格子酸素を消費して超重質油の酸化分解を行なう．本触媒は格子酸素を消費することにより活性が劣化するため，FeO_x に CeO_2，ZrO_2 を添加することで，水分子から活性酸素種を生成し，それにより格子酸素を補っている．また，Al_2O_3 を加えて触媒の物理的安定性を高めることに成功している[2)]．本研究では，この FeO_x 系触媒を用いて，ビチュメン及びビチュメンに含まれる軽質成分マルテン，重質成分アスファルテンの改質反応を行い，反応圧力(常圧過熱水蒸気～超臨界水)が固体成分(Coke, Residue)及び軽質成分(Gas oil, VGO)の収率に与える影響について検討した．

2. 実 験

触媒試料：CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3-FeO_x 触媒の調製は，各金属種の硝酸化物を共沈させ，500 ℃，2 h で焼成した．触媒の構造解析は XRD により行った．

分解軽質化実験：本研究ではビチュメンのうちペンタン可溶成分をマルテン，不溶成分をアスファルテンと定義したところ，その重量比は 8：2 であった．反応原料としてビチュメン，マルテンとアスファルテンを本反応系において活性が無視小なベンゼンでそれぞれ 10 wt%，8 wt%と 2 wt%に希釈して用いた．常圧(0.1 MPa)過熱水蒸気反応場における反応実験は常圧固定床流通式反応器，亜臨界水(19.0 MPa)・超臨界水(26.9 MPa)反応場における反応実験は高圧流通式反応器を用いて行った．反応条件は触媒量 / 原料供給量($W / F_{希釈原料}$) = 0.4 [h]，水蒸気供給量 / $F_{希釈原料}$ = 2，反応温度 420 ℃，反応時間 2 h とした．生成物は GC および HPLC で分析し，反応後の触媒に堆積した Coke 量は元素分析計で測定した．

3. 実験結果および考察

Fig.1 は，各反応圧力におけるビチュメンの分解軽質化実験の結果を示す．常圧過熱水蒸気反応場では約 40 mol%-C の固体成分が触媒上や反応器に生成した．これに対し，亜臨界水～超臨界水反応場では固体成分の生成が約 15 mol%-C まで抑制された．特に，亜臨界水反応場では，反応後の軽質成分収率が約 70 mol%-C まで増加したことから，高圧反応条件は本反応系に有効な反応場であることが明らかとなった．

次に，各反応圧力におけるマルテン，アスファルテンの分解軽質化実験の結果を Fig.2 に示す．亜臨界水～超臨界水条件ではマルテン，アスファルテンともに固体成分の生成が抑制され，アスファルテンの軽質化も進行することが明らかとなった．これは，高温高圧水が触媒上への反応成分の堆積を抑制したためだと考えられる．したがって，亜臨界水～超臨界水条件ではアスファルテンの分解軽質化が進行し，固体成分の生成が抑制されるため，ビチュメンの分解軽質化がより効果的に進行することが明らかとなった．

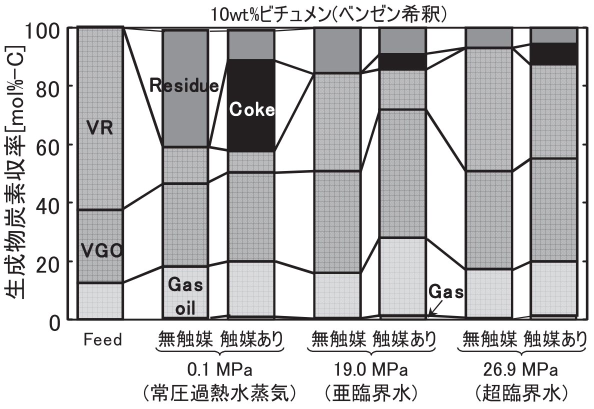

Fig.1 各反応のビチュメン炭素収率

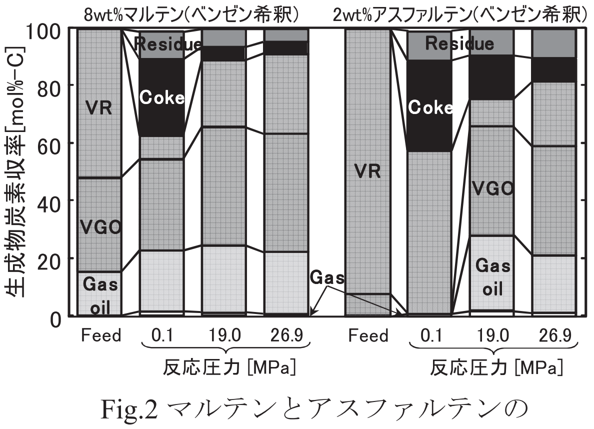

Fig.2 マルテンとアスファルテンの各反応における生成物の炭素収率

4. 謝辞

本研究は経済産業省の補助金により，(一財)石油エネルギー技術センターが実施している技術開発事業の一環として行われました．

1) 舟井ら，エネルギー学会誌, **89**, 231-236, (2010)
2) S. Funai, *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 60-65, (2010)