



Title	酸化鉄系触媒を用いた亜臨界/超臨界水雰囲気下でのオイルサンドピチューメン連続分解軽質化
Author(s)	北口, 達也; 田中, 久美子; 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: 1A18
Citation	石油学会年会・秋季大会講演要旨集, 2011, 46-47 https://doi.org/10.11523/sekiyu.2011f.0.19.0
Issue Date	2011
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70857
Type	journal article
File Information	1A18.pdf



酸化鉄系触媒を用いた亜臨界/超臨界水雰囲気下での オイルサンドビチューメン連続分解軽質化

きたぐちたつや たなかく み こ さとうゆうすけ たけだゆうま た ごてるおき ますだたかお
(北大院工)○北口達也・田中久美子・佐藤祐介・武田祐磨・多湖輝興・増田隆夫

1. 緒言

エネルギー資源の多様化の観点から、埋蔵量が多いオイルサンドビチューメン等の非在来型の超重質油を軽質化し、原油の代替として有効利用する技術が求められている。超重質油を軽質化するには水素を添加して H/C 比を高める必要がある。これに対し、当研究室では重質油改質用の触媒として安価な水を水素源とする $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒を開発しており、水蒸気雰囲気下で重質油を軽質化することに成功している¹⁾。本触媒は FeO_x が主反応場であり、自身の格子酸素を消費して重質油を酸化分解・軽質化する。その際に結晶構造がヘマタイト(Fe_2O_3)からマグネタイト(Fe_3O_4)へと変化し、活性が低下する。この劣化を抑制するために、水から酸素活性種を生成して格子酸素の補充を行なう CeO_2 と ZrO_2 を複合させている。

一方、深層のビチューメンを回収するプロセスである SAGD(Steam Assisted Gravity Drainage)法では高温高压のビチューメンが水と共に産出するため、油井オンサイトで超臨界水($T_c=374^\circ\text{C}$, $P_c=22.1\text{ MPa}$)を反応場とする改質プロセスが提案されている²⁾。これまでの研究で $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒は亜臨界水雰囲気下で高いビチューメン分解活性を示すことが解っている³⁾。そこで、本研究では固定床高压流通式触媒反応器を用い、触媒量や反応温度が重質油分解活性に及ぼす影響を検討すると共に、長時間実験による触媒の耐久性について検討した。

2. 実験方法

2.1 触媒

触媒は Ce, Zr, Al, Fe の各硝酸塩の混合水溶液にアンモニア水を滴下する共沈法により調製した。

2.2 実験と反応速度解析

反応原料には半固体状のビチューメンをベンゼンで 10 倍に希釈して用いた。なお、本触媒はベンゼンに対して活性が無視小であることを確認している。重質油の接触分解反応は、固定床高压流通式触媒反応器を用いて行った。反応条件は触媒量/ビチューメン(W/F): 1~4 h, 水/ビチューメン($\text{H}_2\text{O}/F$): 20, 反応温度: 350~420 $^\circ\text{C}$, 反応時間: 2 h, 反応圧力: 19 MPa とした³⁾。反応生成物は GC および HPLC にて分析した。反応後の触媒に堆積したコーク量は元素分析計で測定した。また、反応速度解析では反応物 VR 基準の W/F_{VR} と転

化率 X_A の関係から微分法により反応次数を決定し、積分法により反応速度定数を求めた。

2.3 触媒耐久性の検討

2.2 では初期活性に対する検討であるため、長時間実験に対する触媒活性の検討を行った。反応条件は最も軽質化が進行した条件とし、 W/F : 4 h, $\text{H}_2\text{O}/F$: 20, 反応温度: 420 $^\circ\text{C}$, 反応時間: 2~6 h, 反応圧力 19 MPa とした。生成物分析法は 2.2 と同様である。

3. 結果と考察

3.1 触媒量・反応温度の影響

触媒量(W/F 値)を変化させ、分解実験を行った結果を Fig. 1 に示す。各反応条件において CO_2 が微量生成するとともに、生成液中の軽質分(Gas Oil + VGO)が約 35 mol%-C から 50~70 mol%-C へと増加した。このことから、本触媒が酸化触媒として機能し、ビチューメンを分解軽質化していることが示された。また Fig. 1 より、触媒量の増加に伴い軽質分収率が増加した。特に $W/F=4$ のとき軽質分収率は約 70 mol%-C に達し、高い分解活性が得られた。

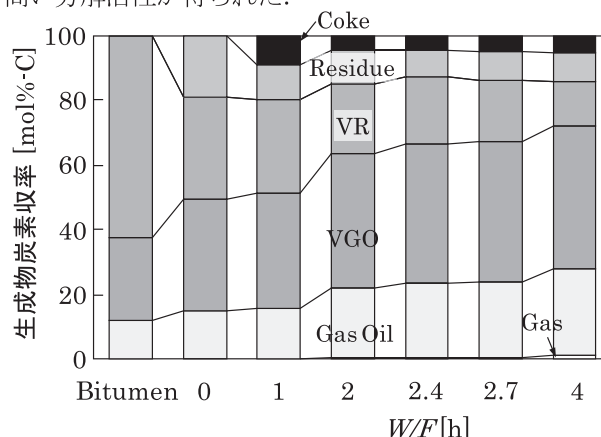


Fig. 1 生成物炭素収率(W/F 値の影響)

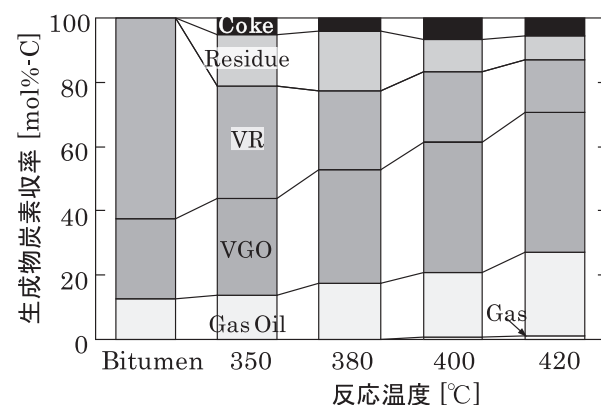


Fig. 2 生成物炭素収率(反応温度の影響)

次に反応温度を変化させて分解実験を行った結果を Fig. 2 に示す。反応温度が高くなるにつれ、軽質分収率が増加した。加えて、生成ガス中の CO₂ 生成量も反応温度の上昇に伴い、増加した。従って、本触媒による酸化分解反応は温度に大きく依存し、400 °C 以上で分解活性を示す一方、380 °C 以下では酸化分解反応があまり進行しないことが明らかとなった。また、Residue の生成量に着目すると、400 °C 以上で大きく減少した。特に 400 °C 以上では触媒層通過後の配管に生成する Residue 量が減少した。これは反応温度 400 °C 以上では重質油の流動性が高くなるのと同時に、触媒による酸化分解反応が十分に進行するため、Residue 生成量が減少したと考えられる。以上より、反応温度 420 °C、W/F=4 h のとき効果的にビッチュメンの分解が進行し、高い収率で軽質分が得られることが分かった。

これらの結果を基に VR を基準としたビッチュメン分解反応の速度解析を行った。ビッチュメン中の VR 減少速度は(1) 式で表せる。式中の C_A は VR 濃度である。なお Residue は反応管壁に付着した重質成分であるため、未反応 VR 成分とした。

$$-r_A = kC_A^n \left[(\text{kg} \cdot \text{VR}) \cdot (\text{kg} \cdot \text{cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \right] \quad (1)$$

VR 基準の W/F_R と転化率 X_A の関係をプロットし、図上微分法による速度解析を行った結果、反応次数は 2 次であった。次に n = 2 とし、積分法を用い反応速度定数 k を算出すると、反応温度 420 °C では $k = 5.64 \times 10^{-2} [\text{m}^6 \cdot (\text{kg} \cdot \text{VR})^{-1} \cdot (\text{kg} \cdot \text{cat})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$ となった。反応速度定数 k の Arrhenius プロットを Fig. 3 に示す。反応温度 380 ~ 420 °C において良好な直線関係が得られ、活性化エネルギー(E_a)は 103 kJ/mol であった。

3. 2 触媒耐久性の検討

3. 1 より得られた高分解活性反応条件における触媒

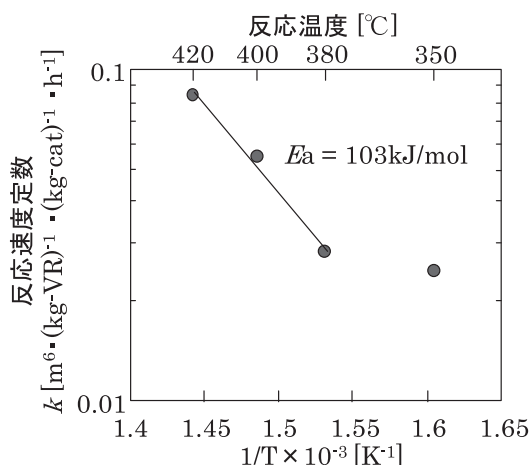


Fig. 3 ビッチュメン接触分解反応における速度定数の Arrhenius プロット

の耐久性について検討した。反応後の触媒の XRD パターンを Fig. 4 に、生成物炭素収率の経時変化を Fig. 5 に示す。Fig. 4 より、6 h 後の触媒も反応前と同じく、ヘマタイト構造を維持できている事がわかる。生成ガスは、CO₂ が反応時間に比例して発生していたことから、6 h 後も触媒による酸化分解反応が主体的に起きていることが確認された。また、Fig. 5 より Residue は反応初期（開始 2 時間）に生成し、以降 2 ~ 6 h ではほとんど生成しなかった。これは反応初期に反応管表面に重質成分が付着し、管表面が親油性となるため、2 h 以降の Residue 量が減少したと考えられる。一方、軽質成分である Gas Oil や VGO の収率は、0 ~ 4 h は一定であるのに対し、4 ~ 6 h の期間では少し低下した。触媒構造の劣化は無く、同期間において Coke 生成量が増加していることから、反応器入口側の触媒表面が Coke により被覆され、一部触媒活性が低下したためであると考えられる。以上の結果より、本触媒は長時間実験に対して安定した活性と耐久性を有していることがわかった。

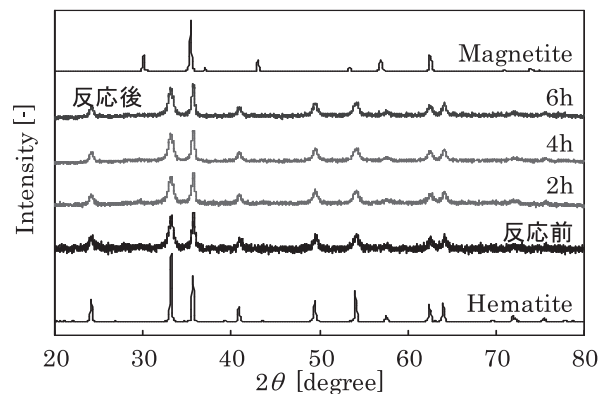


Fig. 4 触媒の XRD パターン(経時変化)

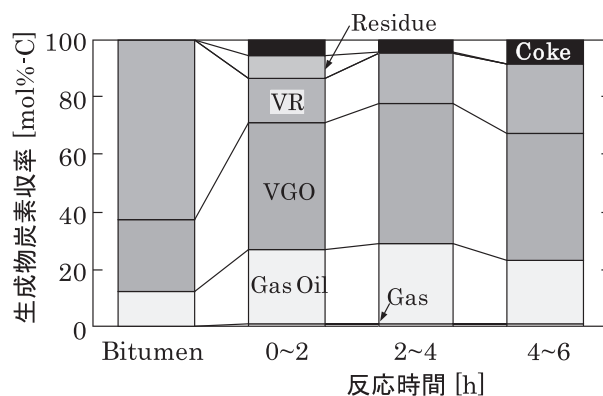


Fig. 5 生成物炭素収率の経時変化

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) S. Funai *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 60-65 (2010)
- 2) H. Kamimura *et al.*, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 215-221 (2003)
- 3) 北口ら, 石油学会第 53 回年会, 2010 年 5 月