



|                  |                                                                                                                                       |
|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | 酸化鉄系触媒による過熱水蒸気下での重質油の軽質燃料化                                                                                                            |
| Author(s)        | 篠岡, 実樹; 北口, 達也; 佐藤, 祐介 他                                                                                                              |
| Description      | 第39回石油・石油化学討論会(浜松) セッションID: 2A06                                                                                                      |
| Citation         | 石油学会年会・秋季大会講演要旨集, 2011, 35<br><a href="https://doi.org/10.11523/sekiyu.2011f.0.18.0">https://doi.org/10.11523/sekiyu.2011f.0.18.0</a> |
| Issue Date       | 2011                                                                                                                                  |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/70859">https://hdl.handle.net/2115/70859</a>                                                     |
| Type             | journal article                                                                                                                       |
| File Information | sekiyugakkai2009.in.pdf                                                                                                               |



# 酸化鉄系触媒による過熱水蒸気下での 重質油の軽質燃料化

(北大院工) ○篠岡 実樹・北口 達也・佐藤 祐介・舟井 啓・多湖 輝興・増田 隆夫

## 1. 緒言

近年エネルギー問題の深刻化により、原油に対し埋蔵量の豊富なオイルサンド等の超重質油を軽質化して有効に利用する技術が望まれている。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り、当研究室では安価な過熱水蒸気を水素源とする  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$  触媒を開発している<sup>1)</sup>。過去の研究より、本触媒は  $\text{FeO}_x$  が反応の主反応場であり、自身の格子酸素を消費して部分酸化反応を行う。しかし反応により結晶構造がヘマタイト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) からマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) に変化し活性が低下することがわかっている。よって劣化を防ぐために水を分解して酸素活性種を生成する  $\text{ZrO}_2$  および  $\text{CeO}_2$  を複合しており、消費された  $\text{FeO}_x$  の格子酸素はこの活性酸素種によって補充される。また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を複合することで触媒の安定性を高めることに成功している<sup>2)</sup>。これまでに本触媒は常圧残油や減圧残油の軽質化に効果があることが分かった。そこで本研究では、常圧残油等の重質油よりさらに難分解である超重質油の分解への本触媒系の適用可能性を検討するため、反応原料にビチューメン (Bitumen) を用いて水蒸気分解反応を行った。

## 2. 実験

**触媒試料:**  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$  触媒は  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}_x$  を複合し、共沈法で調製した。触媒の構造解析は XRD で行った。

**分解反応実験:** 反応原料として半固体状のビチューメンを本触媒反応系における活性が無視小であるベンゼンで希釈して反応器に供給した。ビチューメンの水蒸気分解には固定層型流通式触媒反応器を用い、水蒸気雰囲気下において、W (触媒量) / Bitumen (希釈前) = 4h,  $\text{H}_2\text{O}$  / Bitumen (希釈前) = 20, 反応温度 773 K, 反応時間 2 h, 大気圧下の条件で行った。生成物は GC および HPLC にて分析した。また、反応後の触媒に堆積したコーク量の測定を元素分析器にて行った。

## 3. 結果と考察

本触媒のビチューメンに対する活性を検討するために、触媒を用いて 10wt% ビチューメンの水蒸気分解を行った。その際の生成物炭素収率を Fig.1 に示す。また比較のために、無触媒での生成物炭素収率も同じ図に示した。Fig.1 より触媒を用いることで、ビチューメンの軽質化が進行することが分かった。しかし、触媒を用いることで触媒上に残渣が堆積することも明らかになった。

次に、希釈率を 10~50wt% で変化させることにより、希釈率が反応性や残渣量に与える影響について検討した。その際の生成物炭素収率を Fig.2 に、反応後の触媒の XRD パターンを Fig.3 に示す。Fig.2 より、各希釈率で生成液収率・残渣量ともに大きな違いがないことがわかる。このことから、生成液収率や残渣量は供給原料の濃度や滞留時間に影響を受けず、反応原料や反応装置等に依存することが考えられる。また、Fig.3 より反応前の触媒はヘマタイト構造 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) であり、各希釈率における反応後の触媒もほぼヘマタイト構造を維持していることから、活性が維持されていることがわかった。

以上より、本触媒はビチューメンに対して、今回行った範囲では希釈率に依存せずほぼ同様の分解活性を示し、反応後も安定性を維持していることがわかった。

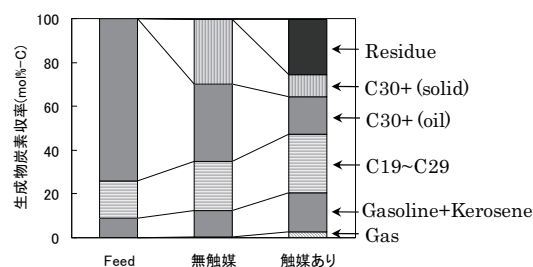


Fig.1 生成物炭素収率 (触媒効果の検討)

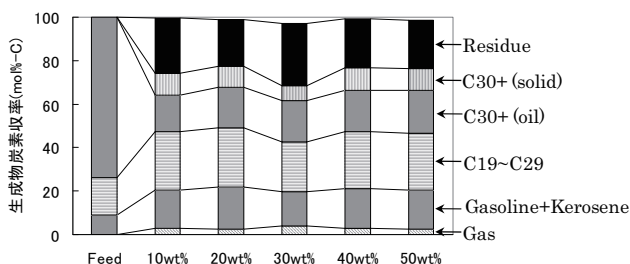


Fig.2 生成物炭素収率 (希釈率の影響)

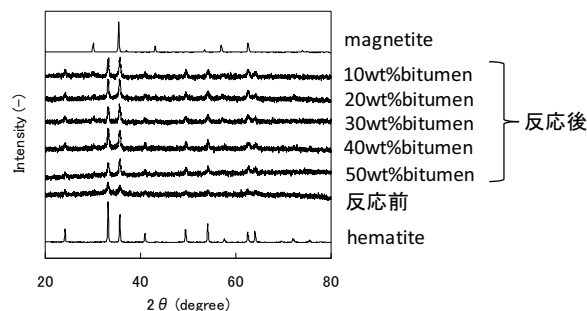


Fig.3  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$  触媒の XRD パターン

## 参考文献

- 1) E.Fumoto, et al., *Energy & Fuels*, **20**, 1-6 (2006)
- 2) S.Funai, et al., submitted to *Chem. Eng. Sci.* in press