

## I117

酸化鉄系触媒による過熱水蒸気/超臨界水素雰囲気下での  
超重質油の軽質燃料化

(北大院工)○(学)佐藤祐介・北口達也・篠岡実樹・(学)舟井 啓・(正)多湖輝興\*・(正)増田隆夫

**1.緒言** エネルギー資源の多様化の観点から、原油の代替として埋蔵量の多いオイルサンド等の超重質油を軽質化して有効利用する技術開発が求められている。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。一方、当研究室では水共存下、もしくは水蒸気雰囲気下で重質油の軽質化を可能とする FeO<sub>x</sub> 系触媒を開発している。同触媒反応系では、水分子の水素を軽質化反応に必要な水素源としている。本触媒系では FeO<sub>x</sub> が主反応場であり、自身の格子酸素を消費して部分酸化反応を行うため結晶構造がヘマタイト(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)からマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)に変化し、活性が低下する<sup>1)</sup>。よってこの劣化を防ぐために水を分解して酸素活性種を生成する ZrO<sub>2</sub>および CeO<sub>2</sub> を FeO<sub>x</sub> に複合しており、消費された FeO<sub>x</sub> の格子酸素はこの活性酸素種によって補充される。さらに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を複合することで触媒の物理的安定性を高めることに成功している<sup>2,3)</sup>。本研究では、分解反応後の触媒に堆積するコーク量を低減するために超臨界水素雰囲気下で反応実験を行い、過熱水蒸気雰囲気下の結果と比較を行った。

**2.実験方法** 触媒試料: ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FeO<sub>x</sub> 触媒は Zr, Ce, Al, Fe の各硝酸化物を共沈させた後、773 K, 2 h 焼成して調製した。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ピチューメンを、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用いた。過熱水蒸気雰囲気下の反応実験は常圧流通式反応器、超臨界水素雰囲気下の反応実験は高压回分式・高压流通式反応器で行った。反応条件は触媒量/ピチューメン: 4 h, 反応時間: 2 h(常圧系)、1h(高压系)、反応温度: 773 K(常圧系)、693 K(高压系)、反応圧力: 0.1 MPa(常圧系)、26.9 MPa(高压系)とした。反応生成物は 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を元素分析計で測定した。

**3.結果と考察** 超臨界水素雰囲気下でピチューメンの分解実験を行った結果を Fig. 1 に示す。また比較のために、常圧流通式反応の結果も同じ図に示した。Fig. 1 より常圧反応器で行った場合に約 25 C-mol%生成していたコークを、高压反応器を用いることで低減できた。特に、高压流通式反応器では約 2 C-mol%と大幅に低減した。また、高压回分式・高压流通式反応器の結果を比較すると、高压流通式反応器の場合は常圧流通式反応器と同程度の軽質分が生成しているのに対して、高

压回分式反応器の場合は生成する軽質分が少ないことが分かる。これは回分式の場合は原料と触媒の接触時間が長いこと、反応で生成した軽質分が再び縮重合した結果であると考えられる。さらに Fig. 2 に示す反応前後の触媒の XRD パターンより、反応前、各反応後共に触媒はヘマタイト構造であることがわかった。よって本触媒は過熱水蒸気・超臨界水素雰囲気下で高い安定性を持つと考えられる。

以上より、超臨界水素雰囲気下、高压流通式反応器で反応実験を行うことで常圧流通式反応器と同程度の反応活性を維持しつつ、触媒上のコーク量を低減することに成功した。また本触媒は超臨界水素雰囲気下でも高い安定性を持つことが分かった。

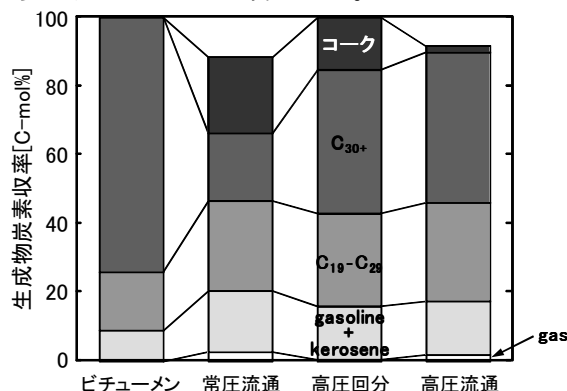


Fig.1 生成物炭素収率(反応器、反応雰囲気の影響)

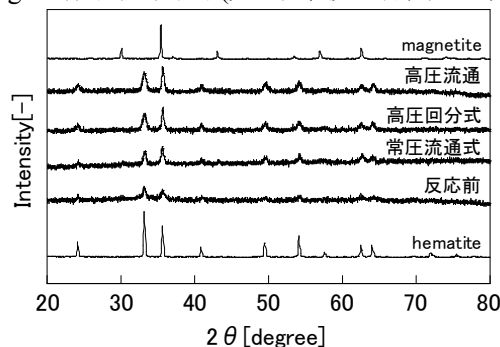


Fig.2 反応前後の XRD パターン

**謝辞**

本研究は経済産業省の補助金により(財)石油産業活性化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。

(参考文献)

- 1) E. Fumoto, *et al.*, *Energy & Fuels*, **20**, 1-6 (2006)
- 2) S. Funai, *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 60-65, (2010)
- 3) 舟井ら, エネルギー学会誌, **88**, 187-192, (2009)

\*多湖輝興 FAX: 011-706-6552 E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp