

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289277

研究課題名(和文)非在来型原油の軽質燃料化を実現する新規固体酸触媒の開発と反応場の設計

研究課題名(英文)Development of a catalyst and reaction field for conversion of unused fossil resources into lighter fuels

研究代表者

多湖 輝興 (Tago, Teruoki)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20304743

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：未利用化石資源の有効利用技術開発が切望されている。非在来型原油の代表例として、オイルサンドビッチュメンが挙げられ、その埋蔵量は在来型原油の数倍に達する。一方、我々は、常圧残油の分解軽質化に高活性を示す酸化鉄系触媒を開発した。本研究では、接触分解によるビッチュメンの軽質燃料化を目的とし、触媒開発と反応場設計を実施した。酸化触媒であるTi-Fe系触媒、固体酸触媒であるTi-Zr系触媒を開発し、上記触媒による常圧残油とビッチュメンの軽質化に成功した。さらに、亜臨界水条件がCoke生成の抑制に優れることを実証すると共に、ランピングモデルによる詳細な速度解析を実施し、ビッチュメンの分解反応経路を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：From the perspective of diversification of energy resources, a technological development which can convert unused fossil resources into useful fuels has been required. Especially, oil sand bitumen is one of the promising candidates, of which the deposit is larger than that of the petroleum. Consequently, we have developed iron oxide (FeOx) composite catalysts which can convert heavy oil into lighter fuel. In this study, Ti-Fe and Ti-Zr mixed-oxide catalysts were newly developed for oxidative and acid-catalyzed cracking of oil sand bitumen into lighter fuels, respectively. Moreover, it was revealed that the sub-critical water condition was efficient for suppressing coke formation. We also investigated the major reaction pathways for decomposition of bitumen over FeOx-based catalyst under sub-critical water condition, by the numerical simulation based on the lamping model.

研究分野：反応工学

キーワード：非在来型原油 超重質油 ビッチュメン 酸化鉄 チタニア ジルコニア 亜臨界水 ランピングモデル

1. 研究開始当初の背景

我が国のエネルギー戦略の観点から、常圧・減圧残油、および非在来型石油等の超重質油を軽質燃料化する技術の開発が切望されている。非在来型原油の代表例としてシェールオイルやオイルサンド（オイルサンドから油分を抽出したものがビチュメンと呼ばれる）が挙げられ、その埋蔵量は在来型原油（いわゆる石油）の数倍に達する。これに対し、我々はこれまでに酸化鉄を主成分とし、セリア、アルミナ、およびジルコニアを添加した酸化鉄系触媒(Ce-Al-Zr-FeOx 触媒と略す)を開発した。そして、同触媒は水蒸気雰囲気下での常圧・減圧残油の軽質化が可能であることを実証した。さらなる重質油の分解活性向上のために、種々の複合金属酸化物を検討したところ、チタニア-ジルコニア (TiO₂-ZrO₂) 複合酸化物がゼオライトに匹敵する固体酸性を有すること、常圧残油の分解軽質化に対し高い活性を有することを見出した。これらの予備検討の結果を踏まえ、常圧残油よりもさらに重質成分を多く含む難分解性のビチュメンを軽質化する触媒反応プロセスの開発という、本研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究では、未利用超重質油であるビチュメンの軽質燃料化を可能とする触媒の設計と触媒反応プロセスの開発を目的としている。

3. 研究の方法

(1) 開発した触媒

本研究では、酸化鉄を主成分としたこれまで検討を進めてきた触媒 (Ce-Al-Zr-FeOx 触媒と略す、共沈法により調製)、チタニア-酸化鉄複合酸化物触媒 (TiO₂-Fe₂O₃, Ti-Fe 触媒と略す、共沈法により調製)、チタニア-ジルコニア複合酸化物触媒 (TiO₂-ZrO₂, Ti-Zr 触媒と略す、ゾルゲル法により調製) を開発し、それぞれの触媒が重質油軽質化における各反応機構、および触媒性能を最大限に引き出す反応場の検討を実施した。

(2) 重質油の軽質化実験

常圧残油、もしくはビチュメンを触媒に対し安定な溶媒であるベンゼンで希釈し、反応原料とした。常圧水蒸気～超臨界水条件下で、固定床流通式反応器にて、上記重質油の軽質化実験を行った。生成液の分析は、液体クロマトグラフィー、生成ガスの分析はガスクロマトグラフィーにより実施した。

4. 研究成果

(1) TiO₂-Fe₂O₃ 触媒の重質油分解反応への適用

水蒸気雰囲気下における重質油の分解反応に対する Ti-Fe 系触媒の有効性を検討するため、Fe₂O₃, TiO₂ の単成分触媒、および組成の異なる Ti-Fe 系触媒を用いて重質油である

常圧残油 (AR) の分解反応実験を行った。図 1 に生成物炭素収率を示す。Fe₂O₃, TiO₂ の単成分触媒では、原料中に含まれている軽質油収率が反応後に増加していることから、それぞれ酸化分解反応とクラッキング反応が進行したことが示唆された。これは、Fe₂O₃ 触媒では、重質油の軽質化反応時に発生する生成ガス中に二酸化炭素が多量に含まれることから確認できる。次に、組成の異なる Ti-Fe 系触媒の重質油分解結果より、Fe₂O₃ と TiO₂ を複合することで、Gasoline+Kerosene, Gas Oil 成分収率が向上し、Ti-Fe 系触媒の有効性が明らかとなった。しかし、触媒の比表面積の増加に伴い Coke 析出量も増加することが確認された。以降では、軽質油が高収率で得られた Ti(60)Fe(40)を基準とし、さらなる軽質化活性の向上と析出 Coke の抑制を検討した。

Ti-Fe 系触媒では、酸化分解により重質油の軽質化が進行する。さらに酸化能を強化するため、CeO₂ を担持した触媒の検討を行った。CeO₂-TiO₂-Fe₂O₃ 触媒では、Gasoline+Kerosene, Gas Oil 成分の総収率を約 35%から 40%へ増加させることに成功し、重質油分解活性が向上した。しかし、常圧条件では Coke 析出量が約 30%と非常に高いという問題が解決で

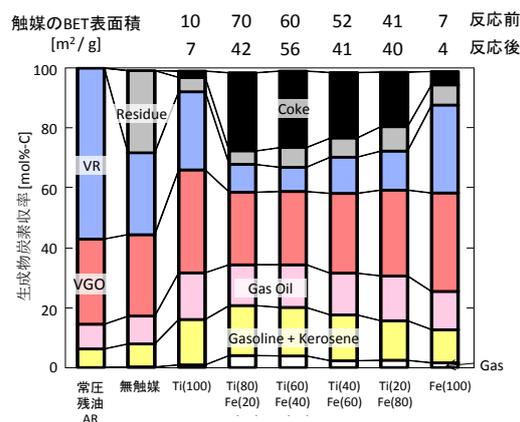


図 1 Ti-Fe 系触媒の組成が重質油軽質化反応に及ぼす影響

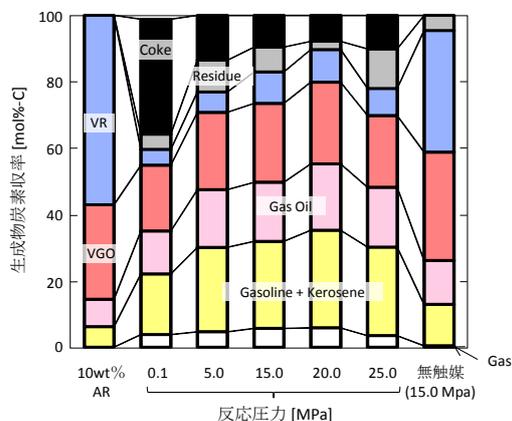


図 2 反応圧力が重質油軽質化反応に及ぼす影響

きていない。これに対し、VR等の重質成分の流動性が維持される高圧過熱水蒸気条件は、触媒上での重質油の分解およびCoke析出に有利であると期待される。そこで、常圧条件で最も反応性が高い $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 触媒を用い、反応圧力がARの分解軽質化に及ぼす影響を検討した。図2に生成物炭素収率をそれぞれ示す。反応圧力5.0~20.0MPaの間では、圧力の増加に伴い、軽質分収率が増加し、Coke析出量が減少していることが確認された。これは、高圧条件では重質油の分散性が向上することでVR成分の分解が促進されるとともに、生成軽質油の再重合が抑制された結果、軽質油収率の向上とcoke収率の低減が達成されたと考えられる。一方、反応圧力20~25MPaの間では、圧力の増加に伴い軽質分収率は減少し、Coke析出量は増加した。これは過剰な高圧条件下において分解生成物同士の再重合が進行したため、軽質分収率が減少し、固体析出量が増加したと考えられる。特に、反応温度470℃、反応圧力は20.0MPaでは、重質なVR成分の分解進行し、Gasoline+kerosene収率の増加が顕著であった。また、Coke析出量は35→8mol%-Cと大幅に抑制することに成功した。

(2) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の特性評価

$\text{TiO}_2 / \text{ZrO}_2$ 比を0~∞まで変化させて調製したTi-Zr触媒の窒素吸着、XRD、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ を測定し、触媒の構造特性や酸特性について評価した。図3にアンモニア-昇温脱離法の結果を示す。各触媒の結晶構造に着目すると、触媒組成を変化させたTi-Zr触媒はいずれも $150\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高いBET表面積を持つことが明らかとなった。また、XRDパターンより、触媒組成に関わらずTi-Zr触媒は TiZrO_4 に由来する緩やかなピークが観測された。 TiO_2 や ZrO_2 由来のピークが観測されなかったことから、Ti-Zr触媒に含まれる TiO_2 、 ZrO_2 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は、Ti-Zr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($\text{Si} / \text{Al} = 13.5$)の約半数程度の酸量を持つことが明ら

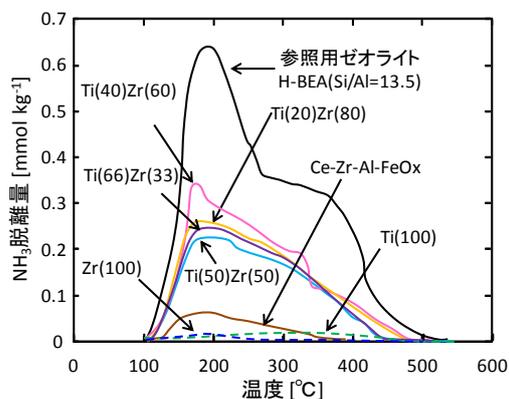


図3 Ti-Zr触媒のアンモニアTPDプロファイル

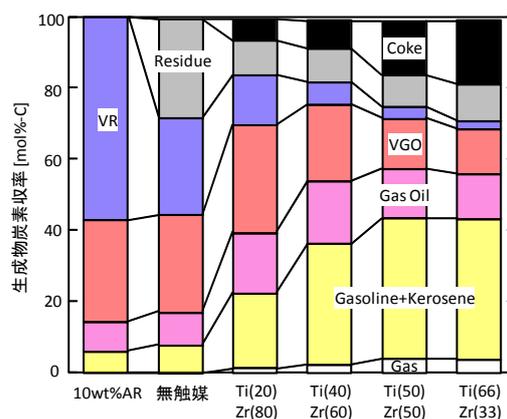


図4 Ti-Zr触媒の組成が重質油軽質化反応に及ぼす影響

かとなった。これは、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。また、吸着ピリジンのIR測定より、ルイス酸であることを確認した。したがって、Ti-Zr系触媒では、重質油の軽質化は固体酸点におけるクラッキングにより進行すると考えられる。

Ti-Zr系触媒は高表面積を有するが、その組成により表面積が大きく変化する。したがって、水蒸気雰囲気下の重質油の分解反応におけるTi-Zr触媒の組成比の影響を厳密に検討するためには、反応器内に充填した触媒のBET表面積と原料供給量の比($S_{\text{BET}}/F_{\text{Feed}}$)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、反応器に充填する触媒の総面積を $209\text{-}229\text{m}^2$ で一定にして、Ti-Zr触媒の重質油の分解反応実験を実施した。図4に生成物炭素収率を示す。 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%、Gas Oilを含めた軽質分収率は57%となった。したがって、重質油の分解反応における触媒の最適組成は $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 50$ とした。

さらなる重質油分解活性の向上のため、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒(Ti(50)-Zr(50)触媒)に対し、第3成分として、それぞれ Nb_2O_5 、 Al_2O_3 、 CeO_2 を添加したTi-Zr-Nb触媒、Ti-Zr-Al触媒、Ti-Zr-Ce触媒を調製した。 Nb_2O_5 の添加では固体酸性(ルイス酸の強度と量)の向上、 Al_2O_3 の添加では表面積の向上、 CeO_2 の添加では酸化活性の賦与が期待される。液成分分子量分布と生成物炭素収率を図5、6に示す。原料であるARに含まれる分子量が1000以上の重質成分が効果的に軽質化され、分子量が200以下の軽質成分量が大幅に増加していることが分かる。Gasoline + Kerosene収率は約40%、Gas Oil収率は約20%、軽質成分の総収率は60%以上となった。各添加成分については、 Nb_2O_5 を添加したTiZrNb触媒を用いた時、最も高い軽質成分収率が得られた。一方、Ti-Zr-Ce触媒では、Coke生成量は約10%となり、大幅に低減された。そこで、同触媒を用

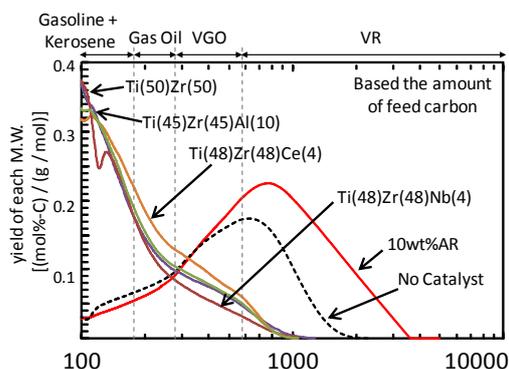


図5 Ti-Zr 触媒への添加成分が生成液分子重量分布に及ぼす影響

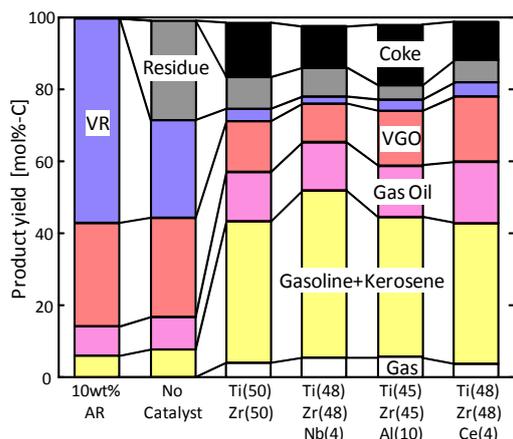


図6 Ti-Zr 触媒への添加成分が重質油軽質化反応に及ぼす影響

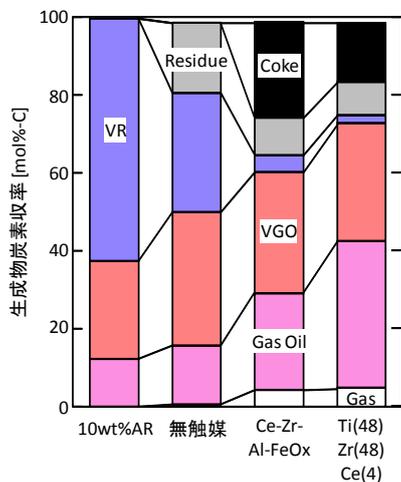


図7 Ti-Zr 触媒への添加成分が重質油軽質化反応に及ぼす影響

いて、最終目標であるビッチュメンの軽質化を実施した。

Ti(48)Zr(48)Ce(4)触媒によるビッチュメン軽質化結果を図7に示す。同図には比較対象である無触媒、及び Ce-Al-Zr-FeOx 触媒の実験結果も示した。Ce-Al-Zr-FeOx 触媒と比較し Ti-Zr-Ce 触媒を用いることで、軽質分収率は約 75%まで向上し、Coke の生成量も約 15%まで低減することに成功した。また、生成ガス中に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、AR の軽質化と同様に、ビッチュメンの分解反応においても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、Ti-Zr-Ce 触媒は超重質油であるオイルサンドビッチュメンの分解反応にも適用可能であることが示された。

(3) 反応速度解析

各触媒が重質油分解活性に及ぼす影響を検討した結果、高圧条件（亜臨界水素雰囲気）において高い分解活性が得られると共に、Coke 生成量を大幅抑制できることが明らかとなった。次に、重質油分解反応における反応速度解析を行うことで、速度論の観点から考察した。触媒には固体酸性と酸化能を有する Ce-Al-Zr-FeOx を使用し、反応温度、触媒量を変化させ速度解析を行い、超重質油であるビッチュメンの分解軽質化挙動を解析した。

まず反応速度式を(1)式のように仮定し、ビッチュメンに含まれる VR 成分の減少速度を検討した。

$$-r_{VR} = kC_{VR}^n \quad [\text{kg-oil(VR)} (\text{kg-cat})^{-1} \text{h}^{-1}] \quad (1)$$

VR 濃度対反応速度でプロットを行うことで、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。次に Lumping Model を用いた詳細反応速度解析を行った。まず、図8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。VR 減少反応速度の反応次数が 2 次であり、VGO と Gas Oil 成分に関しては 1 次とした。また、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(2)～(7)式のように表した。

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

$$r_{VGO} = -(k_5 + k_6)C_0 y_{VGO} + k_1 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (3)$$

$$r_{GasOil} = -k_7 C_0 y_{GasOil} + k_5 C_0 y_{VGO} + k_2 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (4)$$

$$r_{Gas} = k_7 C_0 y_{GasOil} + k_6 C_0 y_{VGO} + k_3 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (5)$$

$$r_{Coke} = k_4 C_0^2 y_{VR}^2 \quad (6)$$

また、各反応速度 r_i は式(11)として表すこ

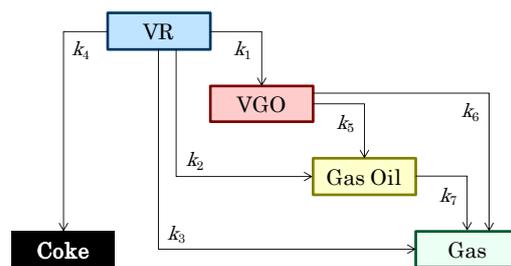


図8 本解析に用いた 5-Lump 反応速度モデル

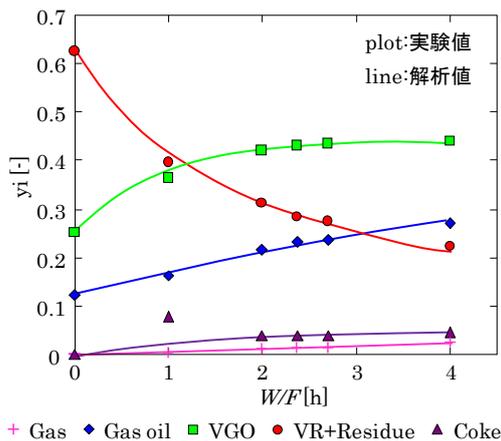


図9 亜臨界水条件下でのピチュメン分解軽質化反応の実験値と解析値の比較

表1 各経路における反応速度定数

2 nd -order rate constant	[(10 ⁻² m ⁶ (kg-oil) ⁻¹ (kg-cat) ⁻¹ h ⁻¹)]	1 st -order rate constant	[(10 ⁻² m ⁶ (kg-cat) ⁻¹ h ⁻¹)]
k_1 (VR→VGO)	4.12	k_5 (VGO→Gas Oil)	2.02
k_2 (VR→Gas Oil)	0.74	k_6 (VGO→Gas)	0.02
k_3 (VR→Gas)	0.00	k_7 (Gas Oil→Gas)	0.71
k_4 (VR→Coke)	0.65		

とができる。

$$r_i = dy_i / d\left(\frac{W}{F}\right) \quad (7)$$

これら式(2)~(7)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。図9に生成物の分布と解析結果を示している。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表1にまとめた。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。表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。

(4) まとめ

Ce-Al-Zr-FeOx系触媒、Ti-Fe系触媒、Ti-Zr系触媒の各触媒を用い、常圧残油、およびピチュメンの分解軽質化を実施した。Ti-Fe系触媒では酸化分解反応、Ti-Zr系触媒では固体酸性によるクラッキング反応に従い、常圧残油の軽質化が進行することを明らかにした。さ

らに、反応中に触媒に析出するCoke成分は、反応条件を高圧～亜臨界水条件にすることで大幅に低減できることを明らかにした。ランピングモデルによる速度解析から、ピチュメンの軽質化反応経路はVRからVGOが生成する経路が支配的であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Catalytic cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalysts under superheated steam conditions", Fuel, 167, 2016, 288-294 査読有
DOI: 10.1016/j.fuel.2015.11.075
- ② H. Kondoh, Y. Nakasaka, T. Kitaguchi, T. Yoshikawa, T. Tago, Takao Masuda, "Upgrading of oil sand bitumen over an iron oxide catalyst using sub- and super-critical water", Fuel Processing Technology, 145, 2016, 96-101 査読有
DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.01.030
- ③ 近藤永樹, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, "亜臨界水/超臨界水を用いた酸化鉄系触媒による重質油の軽質燃料化", エネルギー学会誌, 94, 2015, pp. 67-73 査読無

[学会発表] (計 14 件)

- ① 近藤永樹, 武田祐磨, 中坂佑太, 多湖輝興, 増田隆夫, "FeOx-TiO₂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, 9/16-9/18, 2015, 三重大学 津市
- ② H. Kondoh, T. Kitaguchi, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Conversion of Heavy Oil into Lighter Fuels over FeOx-Based Catalyst under Sub- and Super-Critical Water Conditions", XII European Congress on Catalysis, 8/30-9/4, 2015, Kazan, Russia
- ③ H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Takeda, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Upgrading of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ mixed oxide catalyst under superheated steam condition" The 27th International symposium on Chemical Engineering (ISChE27), 12/5-12/7, 2014, Kuala Lumpur, Malaysia
- ④ 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, "TiO₂-ZrO₂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, 7/19-7/20, 2014, 九州大学 福岡市
- ⑤ H. Kondoh, K. Tanaka, Y. Takeda, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Catalytic

cracking of heavy oil over TiO₂-ZrO₂ catalyst under a superheated steam”, The 8th International Conference on Environmental Catalysis, 8/24-8/27, 2014, Asheville, NC, USA

6. 研究組織

(1)研究代表者

多湖 輝興 (TAGO Teruoki)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20304743

(2)研究分担者

藤埴 裕大 (FUJITSUKA Hiroyasu)

東京工業大学・理工学研究科・助教

研究者番号：90757105

増田 隆夫 (MASUDA Takao)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20165715

中坂 佑太 (NAKASAKA Yuta)

北海道大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：30629548