

超重質油の高効率分解を可能とする多機能型触媒の開発

研究代表者	北海道大学大学院工学研究院	准教授	多湖 輝興
共同研究者	北海道大学大学院工学研究院	教授	増田 隆夫
共同研究者	北海道大学大学院工学研究院	助教	中坂 佑太

1. 緒言

近年のエネルギー問題として、原油価格の不安定化や低品位燃料の需要減少、エネルギー資源の多様化などが挙げられ、これらの観点から未利用炭素資源の有効利用が求められている。未利用炭素資源には、原油に比べ埋蔵量の多いカナダのオイルサンド（超重質油）などの非在来型原油や石油を精製する際に副生する常圧・減圧残油（重質油）などの在来型原油がある。オイルサンドはサウジアラビアなどの原油に比べ、埋蔵量が豊富であることや地政学的リスクが低いこと、また、日本においては輸送距離が短いなど様々なメリットが存在する。

重質油から軽質燃料油を得る触媒としては、流動層接触分解（FCC）プロセスに代表されるゼオライト系の固体酸触媒、もしくは Co-Mo 系の水素化分解触媒が挙げられる。重質油やオイルサンドなどの安価な劣質燃料は、技術的には水素を添加し接触分解することで有用な軽質燃料へ転換ができる。しかし、水素は非常に高価であり、在来石油の石油精製プラントからの供給量や供給範囲の制限があることから、石油精製施設で排出されるすべての重質油、もしくは既存石油精製施設が存在しない鉱山で産出されるオイルサンドに水素化処理を施すことは現実的ではない。さらに、これらの重質油には、

- 1) コーク前駆体となる重質な炭化水素成分が多量に含まれる
- 2) 触媒被毒成分である硫黄化合物が含まれる

という問題点がある。従って、固定層反応器を想定した重質油軽質化反応用の触媒としては、1) コーク生成量の低減、2) 硫黄成分に対する耐性の向上、が必要となる。

一方、オイルサンドなどの超重質油を採掘する際には高温・高圧の水を使用することから、水蒸気雰囲気下で重質油から軽質油を高収率で製造する技術開発が望まれている。Fig. 1 に推定される重質油の分子構造を示す。常圧・減圧残油やオイルサンドは、縮合多環芳香族群がアルキル基によって連結された構造を基本とするため、超重質油を分解・軽質化するためには、触媒の使用による酸化分解反応や接触分解反応によるナフ

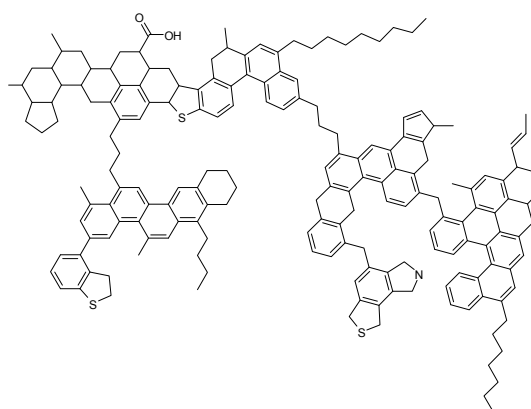


Fig. 1. 重質油の推定分子構造

テン環の開環とアルキル基の切断が不可欠である。これに対し、当研究室では、耐硫黄被毒性に優れる酸化鉄を主成分とし、 CeO_2 、 ZrO_2 と Al_2O_3 を添加した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒 (FeO_x 系触媒と略記) を開発し^{2,3)}、水蒸気雰囲気下での常圧・減圧残油、およびピチュメンの軽質化試験を実施した^{4,5)}。同触媒では、 ZrO_2 と Al_2O_3 による固体酸性、 FeO_x の格子酸素による酸化分解能、および ZrO_2 と CeO_2 による水分解能と酸素吸蔵・放出能を併せ持つことを明らかにした。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、触媒担体等に用いられる $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系金属酸化物⁶⁾が FeO_x 系触媒を超える分解活性を持つことを見出した。

本研究では、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒を基材とした、超重質油の軽質化を高効率で可能とする触媒の開発を実施する。接触分解に使用する触媒の特性としては、①重質油の分解能、②触媒の構造安定化、③Coke 量の低減が求められる。本研究では、過熱水蒸気雰囲気下での接触分解による重質油の軽質化を目的とし、上述の3つの触媒特性を満たすために、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒組成の最適化、および第3成分の添加を検討した。この触媒を常圧残油 (AR) の軽質化実験に適用し、それぞれの組成が触媒特性に及ぼす効果を検討した。

2. 実験方法

2.1. 触媒試料

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は Ti と Zr の各金属アルコキシドを用いて sol-gel 法により調製した。ニッケルの担持は、硝酸ニッケル水溶液の含浸法により調製した。ニッケル以外の第3成分を添加する場合は、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒調製ゾルにニオブウム、アルミニウムの各金属アルコキシド、もしくは硝酸セリウムを添加した sol-gel 法により調製した。(各触媒は、 Ti(X)Zr(Y)Ad(Z) と略記し、X, Y, Z は含有率 mol% を表す。)

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の比較のため、従来の酸化鉄を主成分とした FeO_x 系触媒を調製した。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒は、各金属硝酸塩の混合水溶液にアンモニア水を滴化する共沈法により調製した。

2.2. 分解反応実験

反応原料として、AR を本反応系において不活性なトルエンで希釈して用いた。各分解反応実験は、常圧固定床流通式反応器を用いて行った (Fig.2 参照)。これまでの検討から、重質油の軽質化は触媒の表面積に依存することが示唆された。そこで、反応器に充填する触媒の表面積を揃えて重

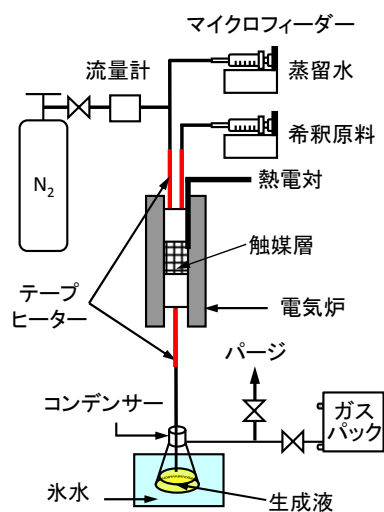


Fig. 2. 常圧固定床流通式反応装置概略

質油の分解反応を実施した。すなわち、(触媒表面積)/(原料供給量) : $S/F = 80 \sim 92 \text{ m}^2 \text{ h g}^{-1}$, (水供給量)/(原料供給量) : $F_{\text{H}_2\text{O}}/F = 20$, 反応温度 : $470 \text{ }^\circ\text{C}$, 反応圧力 : 0.1 MPa , 反応時間 : 2 h とした。さらに、重質油分解反応の理解を深めるため、モデル物質にジフェニルプロパンとテトラリンを用い、これらモデル物質の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による分解反応を検討した。

各反応生成物は GC, HPLC, 反応後の触媒に堆積した Coke 量は元素分析計, 触媒の特性評価は, XRD 法, N_2 吸着法, $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 法で分析を行った。

3. 結果と考察

3.1. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒組成の最適化と重質油分解機構

3.1.1 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒組成が常圧残油の軽質化活性に及ぼす影響

$\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に関して, TiO_2 と ZrO_2 の組成の異なる触媒を用いて原料常圧残油 (AR) の接触分解を実施した。AR と分解により生成した軽質油の分子量分布を Fig. 3 に, 触媒に析出する固体 (Coke) と生成ガス (Gas) を含めた炭素収率を Fig. 4 に示す。比較のために, FeOx 系触媒による分解結果も示す。

分子量分布より, 接触分解後は, 原料 AR に多量に含まれる分子量 1000 g/mol 以上の重質成分が減少し, 分子量 200 g/mol 以下の Gasoline + Kerosene 成分と $200 \sim 300 \text{ g/mol}$ の Gas Oil 成分の収率が増加していることがわかる。特に, これまでの FeOx 系触媒と比較し, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒では, Gasoline + Kerosene 成分の増加が顕著であった。Fig. 4 より, $\text{Ti}(50)\text{Zr}(50)$ 触媒を用いた場合, 最も高い軽質留分 (Gasoline + Kerosene,

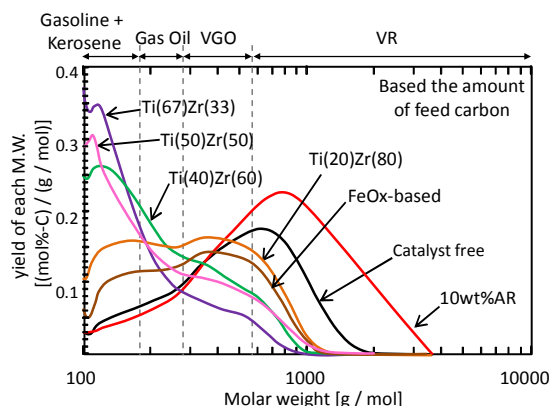


Fig. 3 原料と生成液の分子量分布

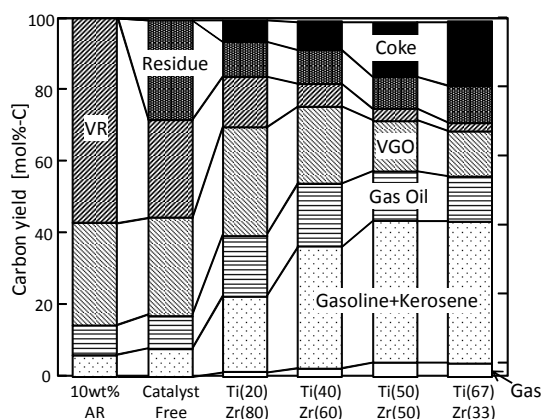


Fig. 4. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による接触分解後の生成物炭素収率

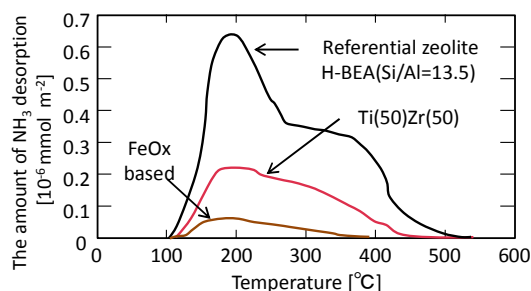


Fig. 5. 各触媒の $\text{NH}_3\text{-TPD}$ プロファイル

Gas Oil, VGO) 収率が得られ, その値は約 65 mol%-C に達した. 触媒への固体析出物である Coke は, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒では, 約 10~20 mol%-C であり, これまでの FeOx 系触媒 (約 25 mol%-C) と比べ低減させることに成功した.

Fig. 5 に各触媒の $\text{NH}_3\text{-TPD}$ プロファイルを示す. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒はゼオライト (BEA 型ゼオライト) に匹敵する固体酸性を持つ触媒であることが明らかとなった. 従って $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による AR の分解は, 同触媒の固体酸性質に起因すると考えられる. 以上の結果を踏まえ, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の最適組成は, $\text{Ti}:\text{Zr} = 50:50$ である $\text{Ti}(50)\text{Zr}(50)$ 触媒であることがわかった.

3.1.2 モデル物質による $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒活性の評価

緒言で述べたように, 重質油の軽質化では, 飽和環の開裂と芳香環をつなぐアルキル鎖の切断が不可欠である. そこでモデル物質にテトラリンとジフェニルプロパンを採り上げ, これらモデル物質の $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による分解機構を検討した.

モデル物質にテトラリンを用いて熱分解反応 (無触媒) と $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による接触分解反応実験を行い, 飽和環の分解反応と脱水素反応について検討を行った. 熱分解と接触分解反応の概略を Fig.6 に示す. 熱分解反応では, ダイオリンやナフタレンの生成が顕著であり, 飽和環の脱水素反応が進行した. 一方, 接触分解反応では, 飽和環の脱水素反応による生成物に加え, n-アルキルベンゼンや o-キシレン等, 飽和環の分解による生成物が確認された. 特に, 分解反応による生成物は, $\alpha - \beta$ 結合の切断によって生成したトルエンやキシレンが中心であり, 次いで $1 - \alpha$ 結合や $\beta - \beta'$ 結合の切断が確認された. 以上より, 熱分解と比較し, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は飽和環の分解活性を有し, 特に $\alpha - \beta$ 結合位置が優先的に切断されることが分かった.

飽和環の脱水素を抑制し, $\alpha - \beta$ 結合の開裂促進を目的に, 水素添加能を有するニッケルを $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に含浸担持した. Ni 担持量は, 0.5wt% と 10wt%

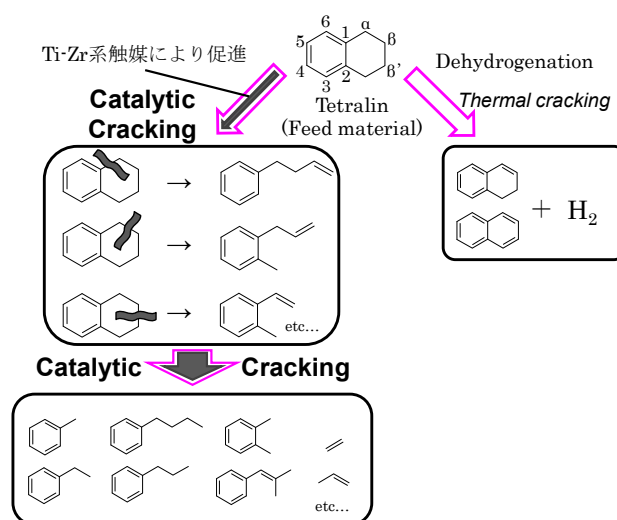


Fig. 6. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒によるテトラリンの分解

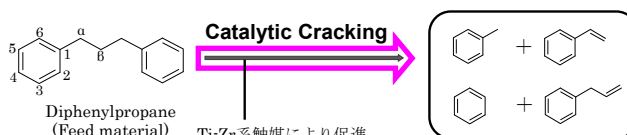


Fig.7. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒によるジフェニルプロパンの分解

とし、モデル反応として、テトラリンの分解を実施した。しかし、水蒸気改質反応による水素生成とテトラリンへの水素添加反応、もしくは生成物への水素添加反応より、テトラリンの脱水素反応が優先的に進行し、ナフタレンが多量に生成した。これは、水蒸気改質、もしくは水素化反応が進行する温度と比較し、接触分解反応温度（400℃～500℃）が低いためと考えられる。

モデル物質にジフェニルプロパンを用い、熱分解反応（無触媒）と $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒による接触分解反応実験を行い、芳香環をつなぐアルキル鎖の分解反応について検討を行った。熱分解と接触分解反応の概略を Fig.7 に示す。無触媒の熱分解反応後の生成液は原料とほぼ同じであり、熱分解はほとんど進行しないことが示された。一方、接触分解反応では、単環のアルキル芳香族が確認された。特に、 $\alpha - \beta$ 結合の切断が優位であった。

以上より、モデル物質（テトラリンとジフェニルプロパン）の分解反応による検討から、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は固体酸触媒として機能し、飽和環の開裂、もしくは芳香環をつなぐアルキル鎖の切断が可能であることが明らかとなった。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に対し、上述の触媒特性である“重質油の分解能”，“構造安定性”，“Coke 析出抑制能”をさらに向上させるために、第3成分の添加を検討した。

3.2. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒への第3成分の添加

3.2.1 酸化ニオブの添加効果

重質油の分解能の向上のために、高酸化数に由来する高い酸特性を有することが示唆される酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）を選定した。

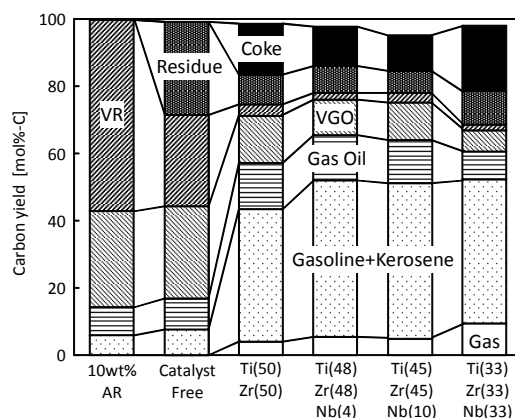


Fig. 8. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒による AR 分解後の生成物炭素収率

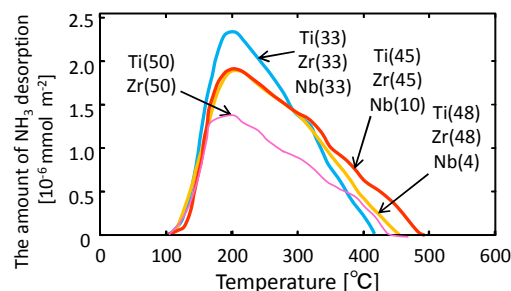


Fig. 9. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒の $\text{NH}_3\text{-TPD}$ プロファイル

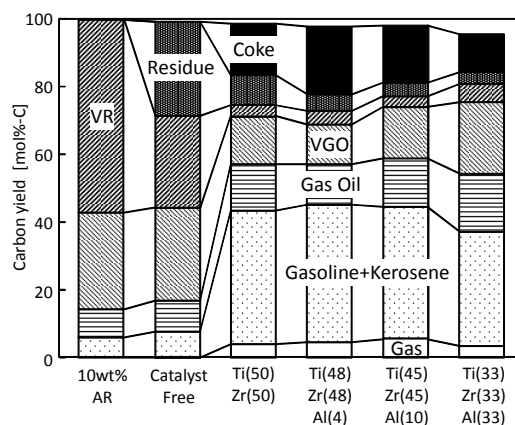


Fig. 10. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒による AR 分解後の生成物炭素収率

固体酸性質を有する $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒を調製し、常圧過熱水蒸気条件下で、AR の分解実験を実施した。Fig. 8 に $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒による AR 軽質化実験後の生成物炭素収率を示す。その結果、基材とした 2 成分の Ti(50)Zr(50)触媒と比較し、Ti(48)Zr(48)Nb(4)触媒では軽質分 (Gasoline + Kerosene, Gas Oil, VGO) 収率が約 71 mol%-C へと増加した。これは Fig. 9 に示す各触媒の $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 結果より、触媒の酸特性が向上し、重質油が効果的に分解されたためである。しかし、窒素吸着法による比表面積測定の結果より、分解反応後に触媒表面積の著しい低下が観察された (反応前 約 $150 \text{ m}^2/\text{g}$, 反応後 約 $20\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$)。触媒の高活性を維持するためには、触媒の構造安定性の向上が必要だと考えられる。

3.2.2 酸化アルミニウムの添加効果

重質油分解触媒に求められる触媒特性である触媒の構造安定化のために、触媒の物理的安定性の高い酸化アルミニウム (Al_2O_3) を $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に対し添加した $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し、常圧過熱水蒸気条件下で、AR の分解実験を実施した。Fig. 10 に実験後の生成物炭素収率を示す。軽質分収率は $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒と比較し、ほぼ同等の値を示した。一方で、比表面積測定の結果より、Ti(48)Zr(48)Al(4)触媒は、触媒表面積が約 $244 \text{ m}^2/\text{g}$ へと増大した (Table1)。これは、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒と比較し、 Al_2O_3 の添加により焼成過程、および反応過程における $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒のシンタリングが抑制されたために触媒表面積が維持されたと考えられる。

Table 1 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒の表面積

Catalyst [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Ti(50) Zr(50)	Ti(48) Zr(48) Al(4)	Ti(45) Zr(45) Al(10)	Ti(33) Zr(33) Al(33)
Before reaction	163	168	244	265
After reaction	64	70	102	153

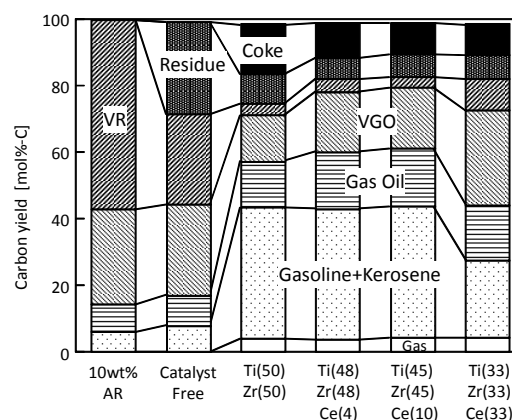


Fig. 11. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒による AR 分解後の生成物炭素収率

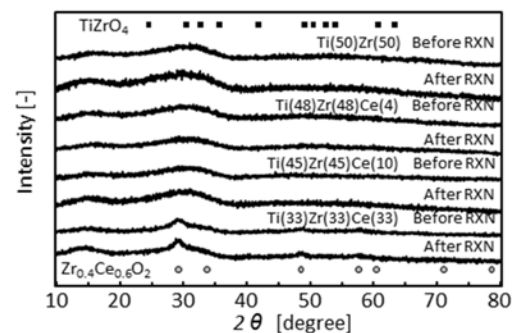


Fig. 12. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒の XRD パターン

3.2.3 酸化セリウムの添加効果

重質油分解触媒特性である Coke 量の低減に関して検討を行った。触媒への固体成分析出を抑制するために、酸化能を有する触媒成分である酸化セリウム (CeO_2) を含有させた $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒を調製し、AR の分解実験を実施した。その結果を Fig. 11 に実験後の生成物炭素収率を示す。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒に含有された CeO_2 量が 10 mol%-C 以下の場合においては、Gasoline + Kerosene 収率は約 40 %に達した。一方、Coke 生成量は CeO_2 の含有によって減少した。これは、水を分解し、酸素を生成・放出する CeO_2 により重質油の酸化分解、および Coke の燃焼反応が進行したためである^{7,8)}。

Fig. 12 に反応前後における触媒の XRD パターンを示す。反応前後における触媒の結晶性に注目すると、Ti(48)Zr(48)Ce(4)触媒や Ti(45)Zr(45)Ce(10)触媒では、顕著なピークが存在せず、各触媒成分が非晶質、もしくは微結晶な状態を維持していることがわかる。一方、Ti(33)Zr(33)Ce(33)触媒では、反応後に $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ に由来する回折ピークが僅かに観測された。従って、 CeO_2 量が 10 mol%以下の時、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (TiZrO_4) によるクラッキング反応が主に起きつつ、 CeO_2 由来の酸化分解反応も同時に進行したため、重質油を高分解することができたと考えられる。一方、 CeO_2 量が 33 mol%の時では、 $\text{Zr}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_2$ 結晶が顕在化し、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ に由来するクラッキング能が低下したため、重質油を十分に分解できなかったと考えられる。

3.3. 超重質油軽質化実験

上述の様に、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒の組成の影響を検討すると共に、触媒特性の向上のため、第 3 成分である Nb_2O_5 , Al_2O_3 , CeO_2 をそれぞれ添加し、これらの触媒を AR の軽質化実験に適用した。各種の複合酸化物触媒を用いた実験後の生成物炭素収率を

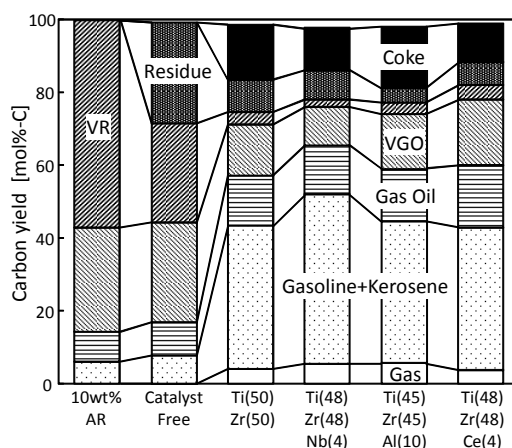


Fig. 13. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による AR の軽質化

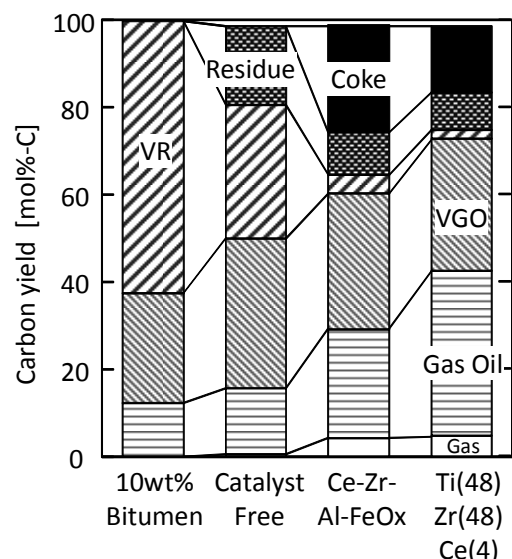


Fig. 14. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒による ビチューメンの軽質化

Fig. 13 にまとめた。最も軽質な Gasoline + Kerosene 成分に着目すると、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ 触媒が最も優れているが、Gasoline + Kerosene, Gas Oil と VGO まで含めた軽質分収率は、各触媒共に約 75 mol%-C に達した。特に、Ti(48)Zr(48)Ce(4) 触媒では、Gasoline + Kerosene 収率は約 40 mol%-C, Coke 生成量は約 10 mol%-C となり、この触媒が $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系触媒の最適組成であると考えられる。そこで、本触媒を超重質油であるオイルサンドビッチュメンの軽質化へ展開した。比較対象である無触媒、これまでの FeO_x 系触媒 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}_x$ 触媒) の実験結果と共に、Fig. 14 に生成物炭素収率を示す。ビッチュメンは AR と比較し、より重質な成分が多く含まれるため、分析の都合上 Gas Oil 以上の成分を測定対象としている。酸化鉄系触媒を使用した際の軽質分収率(Gas Oil, VGO の収率の和)は約 56 mol%-C, Coke 量が約 25 mol%-C であったが、Ti(48)-Zr(48)-Ce(4)触媒を用いることで軽質分収率は約 75 mol%-C まで向上し、Coke の生成量も約 15 mol%-C まで低減することに成功した。以上より、Ti(48)-Zr(48)-Ce(4)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軽質化反応にも適用可能であることが示された。

4. 結論

従来の酸化鉄系触媒に替わる、重質油分解触媒として $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒を開発すると共に、Ti と Zr の最適な組成を見出した。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒は固体酸触媒であり、触媒上の酸点でクラッキング反応が進行することにより、重質油の軽質化が進行した。同触媒に Ni を担持した場合、脱水素反応が促進されたが、 Nb_2O_5 の添加は固体酸性の向上、 Al_2O_3 の添加は構造の安定性の向上、 CeO_2 の添加は Coke 析出抑制能の向上に効果があることが明らかとなった。特に、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒に対し 4~10 mol% の CeO_2 を添加した $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 触媒は酸特性と高い酸素放出能を持つため、軽質分収率が向上するだけでなく、Coke の燃焼反応により Coke 量を低減可能であった。また、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 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軽質化にも適用可能であった。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の支援の元に行われました。ここに付記し、感謝の意を表します。

引用文献

- 1) Y. Zhao, F. Wei, Y. Yu, "Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **74** (2010), 20-25.
- 2) E. Fumoro, T. Tago, T. Masuda, "Production of lighter fuels by cracking petroleum residual oil with steam over zirconia-supporting iron oxide catalysts",

Energy & Fuel, **20**(1), 1-6.

- 3) T. Yoshikawa, S. Shinohara, T. Yagi, N. Ryumon, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, "Production of phenols from lignin-derived slurry liquid using iron oxide catalyst", *Applied Catalysis B, Environmental*, **146** (2014), 289-297.
- 4) 舟井啓・多湖輝興・増田隆夫, "Treatment technique of heavy oil with steam～水蒸気による重質油処理技術～", *エネルギー学会誌*, **88** (2009), 187-192.
- 5) S. Funai, E. Fumoto, T. Tago, T. Masuda, "Recovery of useful lighter fuels from petroleum residual oil by oxidative cracking with steam using iron oxide catalyst", *Chemical Engineering Science*, **65** (2010), 60-65.
- 6) B. M. Reddy, A. Khan, "Recent advances on TiO₂-ZrO₂ mixed oxides as catalysts and catalyst supports", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **47** (2005), 257-296.
- 7) A. Trovarelli, de C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, "The utilization of ceria in industrial catalysis", *Catalysis Today*, **50** (1999), 353-367.
- 8) N. Hosseinpour, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, A. Bazyari, "Nano-ceria-zirconia promoter effects on enhanced coke combustion and oxidation of CO formed in regeneration of silica-alumina coked during cracking of triisopropylbenzene", *Applied Catalysis A: General*, **353** (2009), 271-281.