

博士(工学) 麓 恵里

学位論文題名

酸化鉄触媒を用いた水蒸気雰囲気下の
部分酸化分解による重質油と下水消化汚泥の
石油系有用化学物質への転換反応

学位論文内容の要旨

現在までに、化石燃料である石油資源はその原始埋蔵量の約半分を消費している。代替エネルギー開発が注目されているが、近未来においても不足する石油を補うことは難しい。そこで、石油精製過程で副生する未利用の常圧・減圧残油などの重質油を高度利用する技術開発が切望されている。一方、定常的に排出される生ゴミや汚泥に代表されるバイオマス廃棄物は埋設や焼却などの手段で処理され、大気汚染や地球温暖化といった環境問題を引き起こしている。これらのバイオマス廃棄物に含まれる炭素は日本の原子力発電所の数基が発電するエネルギーに相当する。よって、バイオマス廃棄物を資源の乏しい日本で定常的に産出される数少ない資源と捉え、有用化学物質として化学エネルギーに転換する技術開発が急務である。そこで、重質油やバイオマス廃棄物などの未利用炭素資源を有用化学物質へ転換することを目的とし、第1部(第2、3章)では常圧・減圧残油などの重質油から軽質燃料油への転換プロセスの開発、第2部(第4章)ではバイオマス廃棄物の一つである汚泥から有用石油化学物質への転換プロセスの開発を実施した。

第1章は序論であり、重質油とバイオマス廃棄物の利用法の現状と本研究の目的を述べた。重質油の軽質化は水素/炭素(H/C)比を高めることであり、反応器内や触媒への残渣の付着を防ぐためには、多量の水素を添加する必要がある。しかし、石油由来の水素を用いることはエネルギー問題の根本的な解決とはならないため、本研究では、安価な水蒸気を水素源とした水蒸気分解による重質油の新規軽質化プロセスの開発を目的とした。一方、バイオマス廃棄物の中でも特に難処理な汚泥はメタン発酵や高温ガス化によって処理されている。汚泥は多量の水を含んでいるため、エネルギー消費の観点からメタン発酵処理が適応できるが、生成物は温室効果ガスである。そこで、本研究では、水蒸気雰囲気下での接触分解によって汚泥から有用石油関連物質へ転換する新規プロセスの開発を目的とした。

第2章では、重質油の水蒸気分解によって軽質燃料油を生成するため、水蒸気雰囲気下で安定であり重質油に含まれる重金属や硫黄などの不純物への耐性が強い酸化鉄触媒を開発した。酸化鉄触媒を用いて常圧残油の水蒸気分解を行った結果、残渣を生成せずに有用な軽質燃料油(ガソリン、灯油、軽油)が生成した。さらに、ジルコニアを担持した酸化鉄触媒を用いるとガソリンと灯油成分の収率が増加した。無触媒で常圧残油を分解した際に生成するガスの主成分はアルカンとアルケンであるが、触媒を用いた場合には主に二酸化炭素が生成した。本触媒上で水が分解して生成する活性酸素種が酸化分解で重質分子を分解し、水分解で副生した活性水素種が生成分子に組み込まれることで分解反応が進行することがTDS、XRD、メスバウア分析の結果から判明した。また、ジルコニアは水からの活性酸素・水素種の生成を促進するため、ジルコニア担持量が増加すると触媒活性が向上した。

第3章では、常圧残油の分解に高活性であるジルコニア担持酸化鉄触媒の安定性を検討し、常圧残油よりもさらに重質な減圧残油の水蒸気分解を実施した。触媒安定性を検討するため、常圧残油の水蒸気接触分解反応と触媒の再生を繰り返した結果、触媒活性が低下した。これは、反応で酸化鉄の格子酸素が消費されてヘマタイトからマグネタイトへの相変化が起こり、ジルコニアが剥離するためであることが、TEM観察から判明した。そこで、この相変化に伴う酸化鉄の構造変化の影響を抑制するため、アルミナを導入したジルコニア担持酸化鉄触媒を開発した。アルミナを導入した触媒は残渣を生成せずに常圧残油を有効に軽質化し、反応と再生を繰り返すと活性が向上した。アルミナを導入することによって、酸化鉄の結晶ドメインサイズが小さくなり、相変化による酸化鉄の構造変化の影響が抑制されてアルミニ-鉄複合酸化物からのジルコニア粒子の剥離が抑制されるためであることがTEM観察から判明した。さらに安定性を高めるには、反応中の酸化鉄の構造変化それ自体を抑制する必要がある。そこで、ジルコニアを高分散化させ、水蒸気からの酸化鉄への活性酸素種の供給速度を向上させた。本法で得られた触媒は常圧残油の分解活性が高く、予想されたように反応中のヘマタイトからマグネタイトへの酸化鉄の相変化が抑制され、再生せずに反応を繰り返しても長時間、高活性が維持された。以上で開発した触媒を用いて、常圧残油よりも重質な減圧残油の水蒸気分解を行った結果、有効に軽質化した。よって、ジルコニア担持酸化鉄触媒は重質油の分解に高活性であり、アルミナを導入してジルコニアを高分散化させることによって安定性が向上することが判明した。

第4章では、バイオマス廃棄物の一つである汚泥から有用炭化水素であるケトンへの転換を行った。多量の水を含む汚泥の反応には水蒸気雰囲気下で安定な触媒が必要であるため、第2、3章で開発したジルコニア担持酸化鉄触媒を用いた。消化汚泥を水熱条件下で可溶化させて得られた液を原料とし、触媒反応を行った結果、汚泥由来可溶化液から選択的にアセトンなどのケトンが生成した。酸化鉄上で主に反応が起こる一方、ジルコニアによる水の分解から生成する活性酸素種によって反応が促進されることがTDS分析から判明した。さらに、ジルコニア担持酸化鉄触媒を充填したベンチスケールの流通式反応器を用いて、汚泥から連続的にアセトンが製造できることを実証した。また、アセトンの利用法の一つとして、ガソリンへの転換を試みた。その結果、MFI型ゼオライト触媒によってケトンからハイオクガソリンへ転換できることを見出した。

第5章は結論である。本研究では、ジルコニア担持酸化鉄触媒を開発し、未利用炭素資源である重質油やバイオマス廃棄物から、ガソリンや有用化学原料であるケトンへ転換することを見出した。よって、有限な石油から副生する残油を有効に利用でき、化石資源の少ない日本においても、未利用のバイオマス廃棄物を有用な資源として活用できる本研究の成果は、環境・エネルギー両面の問題解決に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主査 教授 増田 隆夫

副査 教授 荒井 正彦

副査 教授 向井 紳

副査 教授 林 潤一郎

学位論文題名

酸化鉄触媒を用いた水蒸気雰囲気下の 部分酸化分解による重質油と下水消化汚泥の 石油系有用化学物質への転換反応

現在、代替エネルギー開発が注目されているが、近未来においても不足する石油を補うことは難しいため、石油精製過程で副生する重質油を高度利用する技術開発が切望されている。一方、生ゴミや汚泥に代表されるバイオマス廃棄物は埋設や焼却などの手段で処理され、大気汚染や地球温暖化等の環境問題を引き起こしている。よって、バイオマス廃棄物を資源と捉え、有用化学物質として化学エネルギーに転換する技術開発が急務である。そこで、本研究は重質油やバイオマス廃棄物などの未利用炭素資源を有用化学物質へ転換することを目的とし、第一部（第2,3章）では重質油から軽質燃料油への転換プロセスの開発、第二部（第4章）ではバイオマス廃棄物の一つである汚泥からの有用石油化学物質への転換プロセスの開発を実施した。

第1章は序論であり、重質油とバイオマス廃棄物の利用法の現状と本研究の目的を述べた。重質油の軽質化は水素/炭素比を高めることであり、反応器内や触媒への残渣の付着を防ぐためには、大量の水素を添加する必要がある。しかし、石油由来の水素を用いることはエネルギー問題の根本的な解決とはならない。そこで、本研究では、安価な水蒸気を水素源とした水蒸気分解による重質油の新規軽質化プロセスの開発を目的とした。一方、バイオマス廃棄物の中でも特に難処理な汚泥は大量の水を含んでいるため、メタン発酵処理される。しかし、汚泥中炭素の半分は消化残渣として焼却処分されている。そこで、本研究では消化残渣を、水蒸気雰囲気下での接触分解によって有用石油関連物質へ転換する新規プロセスの開発を目的とした。

第2章では、重質油の水蒸気分解に関して、水蒸気雰囲気下でも安定で活性な酸化鉄触媒を開発した。本触媒は常圧残油の水蒸気分解に適用した結果、残渣を生成せずに有用な軽質燃料（ガソリン、灯油、軽油）を生成した。さらに、ジルコニアを担持する事でガソリンと灯油成分の収率が向上した。無触媒で常圧残油を分解した際に生成するガスの主成分はアルカンとアルケンであるが、触媒反応では主に二酸化炭素が生成した。本反応では、まずジルコニア上で水が分解して生成する活性酸素種が酸化鉄上で重質な分子を酸化分解する。その一方、水分解で副生する活性水素種が生成

物に付加することが、TDS、XRD、メスバウア分析の結果から判明した。そのため、ジルコニア担持量が増加すると触媒活性が向上した。

第3章では、ジルコニア担持酸化鉄触媒の安定性の向上を検討した。触媒は、常圧残油の水蒸気分解と再生を繰り返すと活性が低下した。これは、反応中に酸化鉄の格子酸素が消費されてヘマタイトからマグネタイトへの相変化が起こり、ジルコニアが剥離するためであることが、TEM観察から判明した。この相変化の影響を抑制するため、触媒にアルミナを新に導入した。この触媒は残渣を生成せずに常圧残油を有効に軽質化し、反応と再生を繰り返すと活性が向上した。アルミナの導入によって酸化鉄結晶のドメインサイズが小さくなり、相変化による酸化鉄の構造変化の影響が抑制されてジルコニアの剥離が抑制されたためであることがTEM観察から判明した。さらに、酸化鉄の相変化それ自体を抑制することを目的に、ジルコニアを高分散化して、水蒸気からの酸化鉄への活性酸素種の供給速度を高めた。得られた触媒は常圧残油の分解活性が高く、触媒中の酸化鉄のヘマタイトからマグネタイトへの相変化が抑制され、再生せずとも活性を維持することに成功した。また、この触媒は、常圧残油よりも重質な減圧残油の水蒸気分解でも高活性であった。

第4章では、バイオマス廃棄物の一つである汚泥から有用炭化水素であるケトンへの転換反応について、第2、3章で開発した触媒を用いて研究を行った。汚泥をメタン発酵した際に多量に副生する残渣(消化汚泥)を水熱条件下で水可溶化して得られた黒水を原料から触媒反応によって、選択的にアセトンなどのケトンを生成することに成功した。さらに、ジルコニア担持酸化鉄触媒を充填したベンチスケールの流通式反応器を用いて、消化汚泥から連続的にアセトンが製造できることを実証した。また、アセトンの利用法の一つとして、ガソリンへの転換を試みた。その結果、MFI型ゼオライト触媒によってアセトンからハイオクガソリンへ転換できることを見出した。

第5章は結論であり、第2章から第4章の成果を纏めた。

これを要するに、著者は未利用難処理炭素物質について、その高度資源化技術の要素技術を開発し、そのプロセス化の新知見を得たものであり、化石資源の少ない日本において有限な石油から副生する残油の利用と、バイオマス廃棄物を有効な資源に活用でき、環境化学工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。