

## 学 位 論 文 題 名

未利用炭素資源から石油関連有用化学物質を製造する  
新規プロセスの開発

## 学位論文内容の要旨

世界のエネルギー消費量は経済成長と共に増加を続けており、2007 年には原油に換算して 111 億トンに達した。エネルギー資源の中でも石油は優れた特性を持っており、現代社会ではエネルギー源としてだけでなく、化学製品の原料としても重要な役割を担っている。しかし近年原油価格の乱高下より原油供給が不安定化したことから、安定した炭素資源供給のために埋蔵量の多い重質油や再生可能なバイオマスなどの未利用炭素資源を代替資源として利用する技術が求められている。これらの未利用炭素資源を有効利用するためには、重合体の炭化水素鎖を分解し、軽質化する必要がある。そこで本研究では、未利用炭素資源である重質油とバイオマスを軽質化し、有用化学物質へと転換することを目的とし、第 1 部 (第 2 章) では常圧・減圧残油などの重質油を軽質燃料化するプロセスの開発、第 2 部 (第 3、4、5 章) ではバイオマスから石油関連物質を製造するプロセスの開発を実施した。

第 1 章は序論であり、重質油・バイオマスの解説と利用方法の現状について述べた。未利用炭素資源の分解・軽質化には安価な水蒸気を水素源とする水蒸気分解が適していると考え、その触媒としてジルコニアと酸化鉄の複合触媒 ( $\text{ZrO}_2 - \text{FeO}_x$ ) を選択した。本触媒は  $\text{FeO}_x$  の格子酸素が酸化分解に寄与し、 $\text{ZrO}_2$  が水分子から酸素活性種を生成して格子酸素の補充を行う。本研究では、酸化鉄触媒を用いた水蒸気分解による重質油の新規軽質化プロセスと、バイオマスを有用化学物質へと転換するために水熱処理と触媒反応を組み合わせた新規 2 段階プロセスの開発を目的とした。

第 2 章では、酸化鉄触媒を用いた水蒸気分解によって重質油である常圧残油の軽質燃料化を試みた。触媒に物理的な安定性の向上が期待できる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を添加し、触媒組成が反応活性・触媒安定性に与える影響について検討した。結果、本触媒は炭素残渣を析出することなく常圧残油を軽質燃料化することに成功した。触媒組成を変えて実験を行ったところ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の添加は触媒表面積を増加し、反応活性を向上させることが明らかとなった。また添加によって  $\text{FeO}_x$  が高分散し、触媒安定性が向上した。しかし過剰に添加すると触媒上に炭素残渣が析出しやすくなった。また  $\text{ZrO}_2$  は添加量の増加と共に水由来酸素活性種の生成量が増加して触媒活性が向上する一方、過剰に添加すると酸化反応が急激に進行して触媒安定性が著しく低下することが分かった。触媒活性・安定性の観点から、重質油の水蒸気分解における酸化鉄触媒の最適組成は  $\text{ZrO}_2(8.3) - \text{Al}_2\text{O}_3(7.0) - \text{FeO}_x$  と決定し、さらに本触媒を用いることで常圧残油に比べて重質な減圧残油、オリマルジョンを軽質燃料化することに成功した。

第 3 章では、新規 2 段階プロセスを適応することで北海道で産出するバイオマスである家畜糞尿から有用化学物質を生成することを試みた。家畜糞尿を水熱処理することでバイオマス中の重質

炭化水素を分解し、カルボン酸などの低分子有機物を含むスラリー液を生成することに成功した。続いてこの家畜糞尿由来スラリー液を反応原料に、 $\text{ZrO}_2 - \text{FeO}_x$  触媒を用いて触媒反応実験を行ない、アセトンやフェノールなどの石油関連物質を選択的に生成することに成功した。本触媒反応の最適反応温度を検討したところ、アセトン生成量は反応温度と共に向上し、723 K で最大となった。しかし 723 K 以上では、生成したケトンの完全酸化が進行し、 $\text{CO}_2$  の生成量が大幅に増加した。ケトン生成反応にはカルボン酸である酢酸が関与していると考えられたため、酢酸濃度が異なるスラリー液を用いて触媒反応実験を行った。結果、スラリー液中の酢酸濃度と生成液中のアセトン濃度には正の相関が見られ、本触媒反応ではカルボン酸からケトン類が生成していることが分かった。また本触媒反応ではスラリー液中の酢酸量よりも多くのアセトンが生成していたことから、バイオマス由来スラリー液中には酢酸以外にもアセトン生成に関与している物質が存在することが示唆された。

第 4 章では、近年バイオエタノールの製造が盛んになると共に排出量が増加している発酵残渣に新規 2 段階プロセスを適応することで、有用化学物資を生成することを試みた。発酵残渣を水熱処理することで、家畜糞尿と同様にカルボン酸などの低分子有機物を含むスラリー液を生成することに成功した。処理時間を変化させたところ、時間が長くなると共にスラリー液中の有機物量は増加したが、主成分であるカルボン酸量は 5h 以上ではほぼ一定となった。続いて発酵残渣由来スラリー液を原料に、 $\text{ZrO}_2 - \text{FeO}_x$  触媒を用いて触媒反応実験を行った結果、アセトンや 2-ブタノンなどのケトン類を選択的に生成することに成功した。また処理時間 5h、24h のスラリー液で反応実験を行ったところ、生成物組成や収率にほとんど変化が見られなかった。この結果から 5h 以上水熱処理を行ってもそれ以上低分子化反応が進行しないことが明らかとなった。また大腸菌発酵残渣の場合もスラリー液中のカルボン酸量から予想できるケトン生成量よりも多くのケトンが生成しており、これは触媒反応中にカルボン酸以外の有機物が分解されてカルボン酸が生成し、そのカルボン酸がさらにケトン類へと転換したと考えられる。

第 5 章では、バイオマス由来スラリー液中に含まれる有機物のモデル物質を用いて反応実験を行い、ケトン生成反応の機構を検討した。その結果、主にスラリー液中のカルボン酸からケトン類が生成することを確認し、さらにカルボン酸からだけではなく、アルコール・アルデヒド類からも逐次的な酸化反応を経由してケトン類が生成していることがわかった。モデル物質である酢酸のケトン化反応の反応機構解析を行った結果、本触媒を用いたケトン化反応が酢酸濃度に対して 1 次であり、その活性化エネルギーは  $150 \text{ kJmol}^{-1}$  であることが明らかになった。触媒組成がケトン化反応活性に与える影響について調べたところ、 $\text{ZrO}_2$  は  $\text{FeO}_x$  よりも高いケトン化反応活性を持っており、ケトン化反応のみが起こる酢酸の反応実験では  $\text{ZrO}_2$  量と共にケトン生成量が増加した。一方エタノールの反応実験では、逐次的な酸化反応を経由するために  $\text{ZrO}_2$  含有量 15 重量パーセントの触媒でケトン生成量が最大となり、それ以上  $\text{ZrO}_2$  含有量が増加するとケトン化反応活性が減少していくことが明らかとなった。さらに、逐次的な酸化反応が進行する家畜糞尿由来スラリー液の触媒反応実験でも  $\text{ZrO}_2$  含有量 15 重量パーセントの触媒でケトン生成量が最大となった。

第 6 章は結論であり、本研究では酸化鉄触媒を用いることで未利用炭素資源である重質油を軽質燃料化することに成功した。また水熱処理と触媒反応の新規 2 段階プロセスを適応することで、家畜糞尿や発酵残渣などのバイオマスから石油関連物質であるケトン類やフェノールを選択的に生成することに成功した。重質油を軽質燃料化し、バイオマスを石油化学製品の原料として利用するプロセスを確立することで、在来型原油のみに頼っていたリスクを分散し、安定して炭素資源を供給することが可能となる。

# 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 准教授 多 湖 輝 興

## 学 位 論 文 題 名

### 未利用炭素資源から石油関連有用化学物質を製造する 新規プロセスの開発

現代社会において石油はエネルギー源としてだけでなく、化学製品の原料としても重要な役割を担っている。しかし、安定した炭素資源供給のために再生可能なバイオマスや埋蔵量の多い重質油などの未利用炭素資源を代替資源として利用する技術が求められている。その際に、重合体の炭化水素鎖を分解して軽質化する必要がある。そこで、本研究では未利用炭素資源であるバイオマスと重質油を軽質化し、有用化学物質へと転換する触媒プロセスの開発を実施している。

第1章は序論であり、バイオマス・重質油の解説と利用方法の現状を整理している。未利用炭素資源の分解・軽質化には安価な水蒸気を水素源とする水蒸気分解が適していると考え、ジルコニア-酸化鉄複合触媒を選択した。本触媒は酸化鉄の格子酸素が酸化分解に寄与し、ジルコニアが水分子から格子酸素補充のための活性酸素と水素の供給を行う。本研究では、この触媒を利用したバイオマス活用のための新規2段階プロセスと、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することを述べている。

第2章では、新規2段階プロセスを適用して北海道で産出するバイオマスである家畜糞尿から有用化学物質を生成することを試みている。家畜糞尿を水熱処理することでカルボン酸などの低分子有機物を含むスラリー液を生成することに成功している。続いて、このスラリー液を反応原料に、ジルコニア-酸化鉄触媒を用いて、アセトンやフェノールなどの石油関連物質を選択的に生成することに成功している。本触媒反応の最適反応温度を検討して、アセトン生成量が反応温度 723 K で最大であることを見出した。そして、スラリー液中の酢酸濃度と生成液中のアセトン濃度の間に正の相関を見出し、カルボン酸からケトン類が生成していることを明らかにした。

第3章では、エタノール発酵残渣と大腸菌発酵残渣に新規2段階プロセスを適用することで、有用化学物質を生成することを試みた。これら2種類の発酵残渣を水熱処理して得られるスラリー液を原料にした触媒反応によりアセトンや2-ブタノンなどのケトン類を選択的に生成することに成功している。

第4章では、バイオマス由来スラリー液中に含まれる有機物のモデル物質を用いて反応実験を行い、ケトン生成反応の機構を検討した。その結果、主にスラリー液中のカルボン酸からケトン類が

生成することを確認するとともに、アルコール・アルデヒド類からも酸化鉄の格子酸素を活性種とする逐次的な酸化反応を経由してケトン類が生成していることを明らかにしている。そして、触媒を用いた酢酸のケトン化反応は酢酸濃度に対して1次であり、その活性化エネルギーが150 kJ/molであることを見出している。また、酢酸の反応では触媒中のジルコニア量と共にケトン生成量が増加することと、エタノールの反応では、酢酸を経由してケトンが生成する逐次的な酸化反応であるため、ジルコニア含有量15重量パーセントの触媒でケトン生成量が最大となることを見出した。この組成は、家畜糞尿由来スラリー液を原料にして最大ケトン収率を与える触媒の組成と一致することを示している。

第5章では、酸化鉄触媒を用いた水蒸気分解によって重質油の軽質燃料化を試みた。ジルコニア-酸化鉄触媒に、第3成分として表面積の増加や物理的な安定性の向上が期待できるアルミナを添加し、触媒組成が反応活性・触媒安定性に与える影響について検討した。その結果、アルミナの添加は酸化鉄を高分散させるとともに触媒表面積を増加し、反応の活性と安定性が向上することを明らかにしている。そして、過度のアルミナ添加は触媒の固体酸性を強くして炭素残渣の副生を多くすることと、ジルコニアの過度の添加は水由来の活性酸素の過剰な生成により酸化反応が急激に進行して触媒安定性が著しく低下することが分かった。これらの結果より触媒の最適組成を見出しており、その組成の触媒を利用すると炭素残渣を析出することなく重質油を軽質燃料化することに成功している。さらに、この触媒を用いることで超重質油である減圧残油、オリマルジョンを軽質燃料化することにも成功している。

第6章は結論であり、第2章から第5章の成果を纏めている。

これを要するに、著者は水熱処理と酸化鉄触媒を用いた触媒反応の新規2段階プロセスを提案して、未利用炭素資源であるバイオマスから石油関連物質であるケトン類を選択的に生成すること、そして、酸化鉄触媒を用いた水蒸気分解によって重質油を軽質燃料化することに成功している。これらの成果は、水を酸化的分解に寄与する活性酸素と、水素の原料とする合理的な触媒プロセスの開発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。