

Title	Studies on Reactivity and Chemical Structure of Petroleum Heavy Hydrocarbons
Author(s)	蘇, 燕
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42094
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	蘇 燕
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 8 2 1 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 11 年 5 月 28 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 分子化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Reactivity and Chemical Structure of Petroleum Heavy Hydrocarbons (石油系重質炭化水素の反応性と化学構造に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 野村 正勝 (副査) 教 授 井上 佳久 教 授 村井 真二 教 授 池田 功 教 授 馬場 章夫 教 授 黒沢 英夫 教 授 松林 玄悦 教 授 坂田 祥光 教 授 真嶋 哲朗 教 授 田中 稔

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、石油系重質油の有効利用に関する研究を行ったものである。重質油の中で比較的軽質な脱瀝油およびマルテンについては、高効率で水素化分解を行うための触媒開発について検討を行い、最も重質なアスファルテンについては転換反応設計の基礎となる化学構造解析を行っている。この論文の構成は緒言、本文 3 章、総括から成っている。

緒言では、本研究の意義、目的および背景について述べている。

第一章では、アラビア原油混合油の減圧蒸留残渣から得られたプロパン可溶分（脱瀝油、Deasphalted Oil, DAO）、プロパン不溶—ペンタン可溶分（マルテン）およびペンタン不溶分（アスファルテン）を対象に遷移金属を担持したゼオライトを用いた水素化分解反応について検討している。DAO およびマルテンでは、350~400°C、水素圧4.9~6.9 MPa、反応時間 1~3 時間の条件で Pd および Ni を共担持した Y 型ゼオライト触媒を用いた水素化分解反応が効率良く進行し、高収率でガソリンおよび LPG が得られる。一方、最も重質なアスファルテン留分は同条件下でも転化率は低い値にとどまっていることがわかる。

第二章、第三章ではアスファルテン転換反応設計の基礎となるアスファルテンの化学構造解析を行っている。第二章では、アスファルテンを対象にルテニウムイオン触媒酸化反応を適用し、その構造解析を試みている。その結果、アスファルテン中には炭素数 27 までの芳香環と結合したアルキル側鎖および炭素数 19 までの芳香環を連結したポリメチレン架橋が存在し、その中で C₁~C₃ の側鎖の存在割合が比較的多いことを明らかにしている。脂肪族および芳香族ポリカルボン酸が生成していることから、アスファルテン中に芳香環を連結するナフテン環および多環芳香族化合物が存在していることがわかる。

第三章では、第二章に続き、GPC、MALDI/TOF/MS、¹H/¹³C-NMR、Py/GC-MS などの機器分析手法を用いたアスファルテンの化学構造解析を行っている。GPC および MALDI/TOF/MS を用いて分析を行い、アスファルテンは最大 100000 Da 程度の分子を含み、主として数百から数千 Da の範囲で最高値を持つと結論している。これらの結果と ¹H/¹³C-NMR 分析より得られる種々の構造パラメータ、ならびに第二章の結果をもとに、アスファルテン分子の化

学構造モデルを提案している。

総括では、本研究で得られた成果を総括している。

論文審査の結果の要旨

第一章では、アラビア原油混合油の減圧蒸留残渣に由来する溶媒分別留分を対象に遷移金属を担持したゼオライトを用いた水素化分解反応について検討を行っている。比較的軽質な脱瀝油およびマルテン留分については、PdおよびNiを共担持したY型ゼオライト触媒を用いた場合、高収率でガソリンおよびLPGが得られる条件を見い出している。この研究結果は重質油から軽質な燃料への転化技術の進歩に大きく寄与しているといえる。

第二章では、重質油の転換反応においてコークス化や触媒劣化の原因となる超重質留分と呼ばれるアスファルテンにルテニウムイオン触媒酸化反応を適用し、その脂肪族部分の構造解析を行っている。その分析結果からアスファルテン中の芳香環と結合したアルキル側鎖およびポリメチレン架橋の種類および分布に関する情報が得られ、また、芳香環を連結したナフテン環および多環芳香族化合物の存在に関する情報を得ることも成功している。この研究により、アスファルテンの構造解析におけるルテニウムイオン触媒酸化法の有用性がさらに高まったと考えられる。

第三章では、第二章に続き、GPC、MALDI/TOF/MS、 $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR、Py/GC-MSなどの機器分析手法を用いたアスファルテンの化学構造解析を行っている。その解析結果からアスファルテンの分子量分布、水素や炭素などの分布および芳香族クラスターサイズに関する情報を得、これらの結果に第二章の結果を加えて、アスファルテン分子の化学構造モデルを提案している。このモデルはもとの分析値をよく反映し、アスファルテンの軽質化転換反応設計に大きく寄与するものと期待できる。

以上のように、本論文では、アラビア原油混合油の減圧蒸留残渣を三つの留分に分別し、軽質な二つの留分、脱瀝油およびマルテンについては高い活性を示す水素化分解触媒を開発し、最も重質なアスファルテン留分については、転換反応設計の基礎となる化学構造解析を行い、その構造モデルを提案している。本研究はこの分野での最も優れた研究の一つであり、今後の重質油有効利用技術の発展に寄与するところが極めて大きく期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。