

令和 2 年 6 月 18 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14050

研究課題名(和文)非水素雰囲気下でのバイオマス資源の効率的脱酸素に向けた水素移行反応の積極的活用

研究課題名(英文)Utilization of hydrogen transfer reaction for efficient deoxygenation of biomass resources under hydrogen-free atmosphere

研究代表者

嶋田 五百里(Shimada, Iori)

信州大学・学術研究院繊維学系・講師

研究者番号：40708187

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文): 油脂を中心としたバイオマス資源からの安価かつ効率的な炭化水素への転換に向け、重質油分解プロセスである流動接触分解プロセスの利用について検討した。接触分解反応場で進行する水素移行反応の寄与により、外部水素を導入することなくH₂Oとしての脱酸素化が進行し、炭素損失を抑制した効率的な脱酸素化と付加価値の高い不飽和炭化水素の製造が達成できる可能性を確かめた。さらに、含酸素化合物が存在する際の水素移行反応の反応機構を解明するとともに、触媒の各成分が反応に及ぼす寄与を明らかにした。これらの成果から、接触分解反応を用いたバイオマスの効率的な脱酸素化プロセスの設計指針を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バイオマスの脱酸素化による炭化水素製造技術は、温室効果ガス排出削減のための石油代替燃料・化学品原料の製造に向けて重要である。従来は高圧水素を用いた水素化脱酸素反応が主に行われていたが、高圧水素を用いたプロセスはコストがかかる。一方、本研究において外部水素を導入しない接触分解反応でも油脂を効率的に脱酸素化して付加価値の高い不飽和炭化水素へと転換できることが確かめられた。これにより、安価かつ効率的なバイオマスからの炭化水素製造技術の構築が期待できる。

研究成果の概要(英文): For efficient and inexpensive conversion of biomass resources such as lipids to hydrocarbons, we examined the use of a fluid catalytic cracking process, a heavy oil cracking process in oil refining. Due to the contribution of the hydrogen transfer reaction in the catalytic cracking reaction field, deoxygenation as H₂O proceeds without introducing external hydrogen, which enabled efficient deoxygenation with suppressed carbon loss and production of high value-added unsaturated hydrocarbons. In this study, we explained the reaction mechanism of the hydrogen transfer reaction in the presence of oxygen-containing compounds. We also clarified the contribution of each component of the catalyst to the deoxygenation reaction. From these results, we obtained design guidelines for an efficient deoxygenation process of biomass using a catalytic cracking reaction.

研究分野：反応工学

キーワード：油脂 接触分解 水素移行反応 脱酸素反応

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

バイオマス資源による石油代替の促進に向けては、含酸素化合物から効率的に酸素を除去する技術の確立が重要である。従来は水素化処理プロセスを中心とした研究・開発が進められてきたが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。また、主生成物が飽和炭化水素であり、高価値な不飽和炭化水素(高オクタン価ガソリン基材や化学品原料に利用可能)を得るには更なる改質を必要とすることも課題である。一方で、CO₂やCOとしての脱酸素化は炭素損失を伴うため、転換効率が低下する。すなわち、バイオマスの安価かつ効率的な脱酸素化のためには、非水素雰囲気下においてH₂Oとしての脱酸素を促進する技術が必要である。

これに対し、本研究では流動接触分解(FCC)プロセスで進行する水素移行反応の利用を試みた。FCCプロセスはゼオライト触媒を用いた重質油分解技術であり、常圧・不活性雰囲気下で作動するためプロセスコストが低いこと、不飽和炭化水素が直接生成すること等の利点を持つ。また、水素移行反応はFCCプロセス内で進行する反応の1つで、水素供与体と水素受容体の2分子間で水素が受け渡される反応である(図1a)。バイオマスの接触分解で含酸素化合物が水素受容体として働くと(図1b)、非水素雰囲気下にもかかわらずH₂Oとしての脱酸素(水素移行型脱酸素)が進行する。さらに、炭化水素同士の水素移行反応(図1a)とは異なり、水素が水として系外に排出されるため、生成する炭化水素の不飽和度が増加して高価値なオレフィン類や単環芳香族類が増収する可能性がある。

炭素損失を抑制したH₂Oとしての脱酸素の促進と、生成炭化水素の不飽和度の増加を両立するためには、含酸素化合物とオレフィンの水素受容速度を制御し、含酸素化合物に優先して水素を受け渡す触媒設計・反応設計が求められる。このうち、オレフィンの水素移行反応は古くから検討され、カルベニウムイオン中間体を經由した反応機構が提案されているが、水素移行型脱酸素反応に関する詳細な検討例はなく、そのメカニズムはわかっていない。

2. 研究の目的

本研究は水素移行型脱酸素反応の反応機構・律速段階を解明するとともに、反応条件・触媒物性との関係を明らかにすることを目的として取り組んだ。これにより、水素移行型脱酸素の選択性向上と不飽和炭化水素の増収に向けた触媒及び反応設計指針を獲得することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 重水素化試薬を用いた水素移行反応機構の解明

水素供与体から含酸素化合物への水素授受を確認するため、重水素化試薬を用いた反応試験を行った。油脂(エステル)のモデル物質としてヘキサン酸エチルを用い、水素供与体モデル物質として*n*-ヘキサデカン(*n*-C₁₆H₃₄)及び重水素化*n*-ヘキサデカン(*n*-C₁₆D₃₄)を用いた。触媒には残油流動接触分解(RFCC)プロセス用の平衡触媒を用いた。原料と触媒を混合した後、磁性体ホイルで包み、キュリーポイントインジェクターを用いて誘導加熱により590℃まで急速昇温することで反応を進行させた。磁性体ホイルから揮発した生成物をガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)に直接導入することで分析を行った。

(2) 含酸素化合物とオレフィンの水素受容速度の比較

含酸素化合物と炭化水素(オレフィン)の水素受容速度を比較するため、ココナツ油及び*n*-C₁₆H₃₄を原料に用いた接触分解反応試験を行った。実験は固定床流通式反応器を用いて行い、触媒はRFCC平衡触媒を用いた。反応温度を500℃とし、触媒原料比(Cat/oil)を0.75-6.0g/gで変更して反応試験を行った。生成物は気体・液体・固体に分けて全量回収し、ガスクロマトグラフ(GC-FID、GC-TCD)及びカルフィッシャー水分計を用いて分析を行った。

(3) 触媒中の各成分が油脂の接触分解に及ぼす影響の解明

FCC触媒は主活性点を担うゼオライトと、原料の粗分解や触媒の機械的強度を担うマトリックス(フィラーやバインダー)によって構成される。油脂の接触分解における触媒の各成分の役割を明らかにするため、それぞれの成分だけを用いた反応試験を行い、一体成型体との比較を行った。油脂のモデル物質としてトリラウリンを用い、触媒(または触媒の成分)と混合してキュリーポイントインジェクターにより590℃まで急速昇温することで反応を進行させた。触媒成分としては、Y型ゼオライト、γ-アルミナ(バインダー)、カオリン(フィラー)及びそれらを一体成型したFCC触媒を用いた。反応生成物はガスクロマトグラフ(GC-FID)に直接導入することで分析を行った。

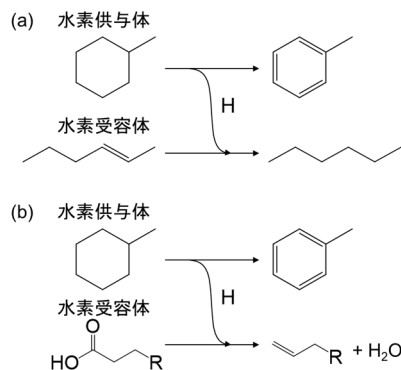


図1 (a)石油精製プロセスでの水素移行反応。オレフィンが水素を受け取りパラフィンを生成する。(b)含酸素物の水素移行型脱酸素反応。含酸素物が水素を受け取り水を生成する。

4. 研究成果

(1) 重水素化試薬を用いた水素移行反応機構の解明

水素供与体として $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 及び $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ を共存させたヘキサン酸エチルの接触分解試験において、生成した水のマスクロマトグラムを図2に示す。水素供与体に $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ を用いた場合には、 H_2O だけでなく HDO の生成も観測されたが、 D_2O の生成はわずかしか観測されなかった。この結果より、共存物質からの水素供与が油脂の脱酸素化に寄与していること、そして、水分子1個の生成につき水素原子1個を水素供与体から受け取ることが確かめられた。一方、 $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ を水素供与体を用いた場合でも H_2O も生成していることが示唆された。これは、脂肪酸からのケトン化反応 (ketonic decarboxylation) の寄与などが考えられる。

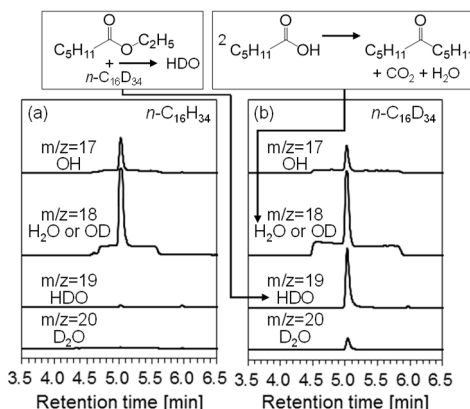


図2 (a)ヘキサン酸エチル/ $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ 及び (b)ヘキサン酸エチル/ $n\text{-C}_{16}\text{D}_{34}$ の接触分解において生成した水のマスクロマトグラム。

(2) 含酸素化合物とオレフィンの水素受容速度の比較

ココナツ油の接触分解における含酸素化合物収率と、ココナツ油及び $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ の接触分解におけるブタン/ブテン比を図3に示す。ブタン/ブテン比はオレフィンの水素化を示す指標であり、値が大きいほどオレフィンが水素化してパラフィンに転換されることを示す。この結果より、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ の接触分解の方がココナツ油の接触分解と比較してオレフィンの水素化が進行しやすいことを確かめた。また、 $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ の接触分解では接触時間 (WHSV^{-1}) の増加とともに単調にブタン/ブテン比が増加するのに対し、ココナツ油の接触分解では反応初期よりも反応後期の方がブタン/ブテン比の増加が

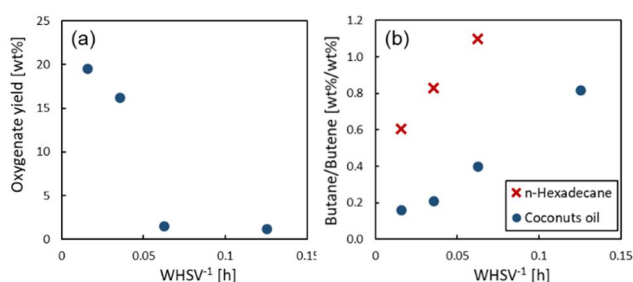


図3 (a)ココナツ油の接触分解における含酸素化合物収率。(b)ココナツ油及び $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ の接触分解における生成物中のブタン/ブテン比。

顕著となった。さらに、ココナツ油の接触分解では、含酸素化合物が残っている状態ではブタン/ブテン比の増加が緩やかであり、含酸素化合物がほとんどなくなってからブタン/ブテン比が増加する傾向がみられた。これらの結果より、接触分解反応場での水素移行反応では、オレフィンよりも含酸素化合物が優先して水素を受容することが示唆された。すなわち、含酸素化合物の接触分解において水素移行反応を活性化することで、オレフィンの水素化を抑制しつつも H_2O としての効率的な脱酸素化が達成できる可能性を示すことができた。

(3) 触媒中の各成分が油脂の接触分解に及ぼす影響の解明

各触媒成分 (Y型ゼオライト、アルミナ、カオリン) と一体成型触媒を用いたトリラウリンの接触分解生成物のクロマトグラムを図4に示す。マトリックス材料 (アルミナ及びカオリン) ではアルデヒドはほとんど生成せず、ケトンを経由した脱酸素が進行すること、また、アルミナ上ではオレフィン類が生成することが示唆された。一方、ゼオライト上ではケトンよりもアルデヒドが多く生成し、水素移行反応による H_2O としての脱酸素化の進行が確かめられた。また、生成する炭化水素にオレフィンよりも芳香族が多く含まれていたことから水素移行反応がゼオライト上で進行したことが示唆された。

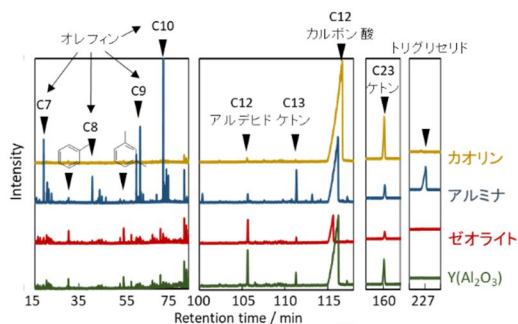


図4 Y型ゼオライト、アルミナ、カオリン及び一体成型触媒を用いたトリラウリンの接触分解反応生成物のクロマトグラム。

一体成型をした触媒では、それぞれ単独の材料を用いた場合の合計と比較して、アルデヒド経由での H_2O としての脱酸素化が更に促進される傾向がみられた。これは、高い分子構造を持つ油脂がマトリックスのメソ孔において粗分解されてオレフィンを生成し、このオレフィンがゼオライト上で環化・脱水素化することで水素を放出することで水素移行型の脱酸素化反応が促進されたためと考えられる。すなわち、ゼオライトとマトリックスの協奏効果によって効率的な油脂の脱酸素化が達成できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 嶋田五百里, 松本拓也, 太田晴久, 高塚透	4. 巻 63
2. 論文標題 流動接触分解プロセスを用いた油脂からの炭化水素燃料製造	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Petroleum Institute	6. 最初と最後の頁 10 ~ 19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1627/jpi.63.10	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 富岡拓也, 平澤直樹, 松本拓也, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透, 嶋田五百里
2. 発表標題 FCC触媒上での植物油の脱酸素反応
3. 学会等名 化学工学会第50回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 富岡拓也, 松本拓也, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透, 嶋田五百里
2. 発表標題 接触分解における水素移行反応を利用した植物油の脱酸素反応機構
3. 学会等名 第48回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 嶋田五百里, 富岡拓也, 高塚透
2. 発表標題 接触分解プロセスを用いた油脂の脱酸素化における水素移行反応の影響
3. 学会等名 石油学会第68回研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takuya Tomioka, Toru Takatsuka, Iori Shimada
2. 発表標題 Effect of hydrogen transfer reaction on deoxygenation of vegetable oil to hydrocarbon fuels in catalytic cracking process
3. 学会等名 The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 嶋田五百里
2. 発表標題 重質油分解技術を応用したバイオマス資源からの炭化水素製造
3. 学会等名 第65回プロセス設計技術見学会・講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

嶋田研究室webページ http://www.iorishimada-lab.com/index.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考