

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 21 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21038

研究課題名(和文) 水素移行反応を活用した木質バイオマスの脱酸素化と芳香族炭化水素への転換

研究課題名(英文) Deoxygenation of lignocellulosic biomass and conversion to aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction

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・助教

研究者番号：40708187

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、木質バイオマスを液化して得られるバイオクルードオイルからの効率的な炭化水素製造に向けて、重質油との混合接触分解における水素移行反応の活用を検討した。結果として、水素移行反応を促進することにより、バイオクルードオイル中に含まれる酸素の大部分を水として脱酸素できることを確かめた。これは、重質油中に含まれる水素が水素移行反応によって含酸素化合物に受け渡されて水を生成したためである。接触分解は水素雰囲気を用いない安価なプロセスだが、非水素雰囲気下にもかかわらず水としての脱酸素ができることで、炭素損失を伴わずに効率的にバイオマスを炭化水素へ転換することが可能になる。

研究成果の概要(英文)：In this research, we investigated utilization of hydrogen transfer reaction in co-processing of bio-crude oil, which was obtained from lignocellulosic biomass liquefaction, with heavy oil in the catalytic cracking process for efficient hydrocarbon production. It was confirmed that by accelerating the hydrogen transfer reaction, most of the oxygen contained in the bio-crude oil can be deoxygenated as water. This is because hydrogen contained in the heavy oil was transferred to the oxygen-containing compound by the hydrogen transfer reaction to produce water. Therefore, catalytic cracking can convert biomass resources to hydrocarbons without carbon loss despite it does not use a hydrogen atmosphere, which can contribute to developing an efficient and low-cost process for biomass conversion.

研究分野：反応工学

キーワード：接触分解 バイオマス 水素移行反応

### 1. 研究開始当初の背景

木質バイオマスを液化することで得られるバイオクルードオイルは、輸送用燃料や化学品原料等の石油代替資源として期待されているが、含酸素率が高く燃焼熱が低いことが課題である。そこで、バイオクルードオイルの有効利用のためには効率的な脱酸素化技術の開発が必要とされている。

一般に、バイオクルードオイルの脱酸素化には水素化処理が用いられるが、高圧水素を用いるプロセスはコストが高い。また、生成物の多くが飽和炭化水素になるため、高価な不飽和炭化水素(高オクタン価ガソリン基材や化学品原料として利用可能)を得るためには更なる改質を必要とすることも課題である。一方で、水素雰囲気を用いない場合はCO<sub>2</sub>やCOとしての脱酸素が進行しやすく、炭素損失につながってしまう。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H<sub>2</sub>Oとしての脱酸素を促進することが求められる。

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ひとつで、水素供与体と水素受容体の2分子間での水素の授受反応である(図1a)。ここで、バイオクルードオイルと重質油の混合接触分解において、バイオクルードオイル中の含酸素化合物が水素受容体として働くと、非水素雰囲気下にもかかわらずH<sub>2</sub>Oとしての脱酸素の進行が期待できる(図1b)。さらに、炭化水素同士の水素移行反応とは異なり、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增加することが期待できる。

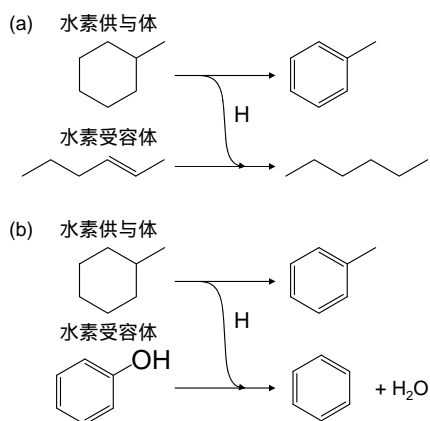


図1 (a)石油精製プロセスでの水素移行反応。オレフィンが水素を受け取りパラフィンを生成する。(b)含酸素化合物の水素移行型脱酸素反応。含酸素化合物が水素を受け取り水を生成する。

従来の石油精製におけるFCCプロセスでは、オレフィンの水素化(図1a)によるオクタン価の低下を防ぐため、水素移行反応を抑制する方向で触媒設計がなされてきた。一方、本研究では水素移行反応を、原料中の水素が豊富な部分から水素が不足している部分に水素を受け渡すことができる重要な反応と認識し、積極的に活用することで、非水素雰囲気下でのバイオマスの効率的な転換技術の開発を目指す。これによって、従来の石油精製プロセスとは全く異なる新規な触媒設計指針を示すことが期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、バイオクルードオイルと重質油の混合接触分解において、炭素損失を抑制した効率的な脱酸素反応を進行させることと芳香族炭化水素への転換をすることを目指し、水素移行反応の効果について検証した。そのために、(1)水素移行型脱酸素反応の進行を確かめるとともに反応経路および律速段階を明らかにすること、(2)反応経路および律速段階と触媒物性の関係を調べることで、水素移行型脱酸素反応を促進して不飽和炭化水素を選択的に合成する触媒の設計指針を得ること、の2点を本研究の目的とした。

さらに、バイオクルードオイルと重質油の混合接触分解から得られた知見を油脂の接触分解にも応用した。油脂は構造中に比較的に豊富に水素を含むため、その水素を活用することで重質油との混合を必要としない単独処理が可能になる。本研究では、油脂に含まれるエステル結合の脱酸素反応に対する水素移行反応の影響についても検討を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1)水素移行型脱酸素反応の反応機構解析

バイオクルードオイルのモデル物質としてグアイアコールを中心とした含酸素芳香族を用いた。また、水素供与体となる重質油のモデル物質にはパラフィン(ヘキサデカン)とナフテン(テトラリン)を用いた。また、油脂の原料としてはココナッツ油(飽和脂肪酸トリグリセリド)及びヒマワリ油(不飽和脂肪酸トリグリセリド)などを用いた。

触媒には工業用残油流動接触分解(RFCC)プロセスで用いられている平衡触媒を用いた。この触媒の主な活性点はUSY型ゼオライトであり、強い水素移行反応活性を示すことが知られている。反応試験はN<sub>2</sub>をキャリアガスとして固定床流通式反応器にて行い、反応生成物はガスクロマトグラフィー及びカルフィッシャー水分計にて分析した。

#### (2)水素移行型脱酸素反応と触媒物性の関係

未使用のRFCC触媒に対して異なる条件での水熱処理を施すことで、活性の異なる触媒を調製し、バイオクルードオイルと重質油モデル物質の混合接触分解に用いた。触媒のキャラクタリゼーションはX線回折(XRD)に

よって行い、触媒に含まれる USY 型ゼオライトの単位格子サイズ (UCS) を測定した。

バイオクルードオイルは加溶媒分解によって調製した。セルロース及びリグニンをグアイアコール、水、酢酸の混合溶媒と混合し、オートクレーブにて加圧熱処理した。この方法では、原料バイオマス中の炭素の 90% 以上を液体生成物に転換できることを確かめている。得られたバイオクルードオイルと重質油モデル物質であるパラフィン (エイコサン) とを同時に固定床流通式反応器に供給し、混合接触分解を行った。得られた反応生成物の分析は(1)と同様に行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 水素移行型脱酸素反応の反応機構解析

グアイアコールとヘキサデカンの混合比を変えて行った接触分解における生成物の酸素基準収率を図 2 に示す。ここで、酸素基準収率は各生成物に含まれる酸素量を原料中に含まれる酸素量で割った値である。グアイアコール単独での反応に比べて、ヘキサデカンを混合することによりメトキシフェノール類、ベンゼンジオール類が減少したことから、脱酸素反応が促進されることが確かめられた。また、 $H_2O$  が増加したことから、水素移行型の脱酸素反応の寄与が示唆された。さらに、反応温度、接触時間、反応原料の種類、水素供与体の種類などを変更して実験を行った結果、含酸素化合物の中でもフェノールの脱酸素化が遅く律速段階となること、低温ほど水素移行型脱酸素反応の選択性が高くなるのに対して高温になると  $CO$  生成がやや多くなること、などが確かめられた。

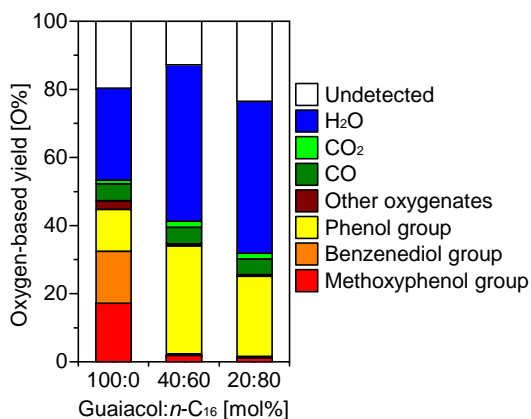


図 2 異なる混合比でのグアイアコールとヘキサデカン ( $n-C_{16}$ ) の混合接触分解における酸素基準収率 (500 °C、WHSV = 16  $h^{-1}$ )。

また、グアイアコールとヘキサデカンの混合接触分解における BTEX (ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン) 収率を、ヘキサデカン単独での接触分解の結果と比較して図 3 に示す。グアイアコールを混合したことで、BTEX 収率が向上することが確かめられた。これは、グアイアコールの脱酸素

化によって BTEX が生成することに加えて、グアイアコールの脱酸素化によって水素が奪われるためにヘキサデカン由来炭化水素の環化・脱水素化も促進されたためと考えられる。

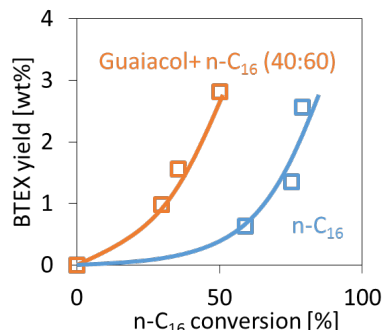


図 3 グアイアコールとヘキサデカン ( $n-C_{16}$ ) の混合接触分解 (混合比 40:60 (モル比)) と、ヘキサデカン単独での接触分解における BTEX 収率 (500 °C)。

水素移行型脱酸素反応の進行は、油脂の接触分解反応においても観測された。図 4 にはココナッツ油及びヒマワリ油の接触分解における生成物収率を示す。どちらの原料の反応でも主生成物は炭化水素であり、特にオレフィンや芳香族などの不飽和炭化水素が直接生成することが確かめられた。また、このときに得られた生成物の酸素基準収率を表 1 に示す。非水素雰囲気下での油脂の単独接触分解にもかかわらず、原料中の酸素の 60~80% 程度が  $H_2O$  として除去されたことが確かめられた。

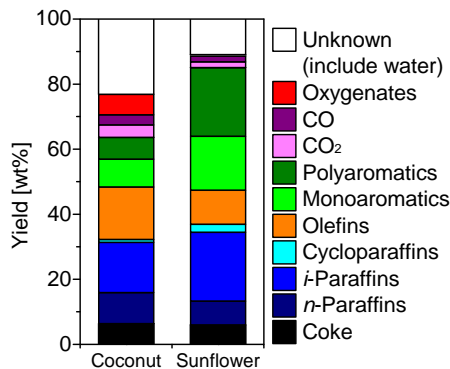


図 3 ココナッツ油及びヒマワリ油の接触分解反応の生成物収率 (470 °C、WHSV = 16  $h^{-1}$ )。

表 1 ココナッツ油及びヒマワリ油の接触分解反応生成物の酸素基準収率 [%]

	Coconut	Sunflower
Oxygenates	4.8	< 0.6
CO <sub>2</sub>	19.5	13.4
CO	12.4	10.5
H <sub>2</sub> O*	63.4	75.5

\*Calculated from oxygen balance

不飽和脂肪酸トリグリセリドであるヒマワリ油の接触分解では、脱酸素化が非常に速く進行し、 $H_2O$  選択率も高かったが、多環芳香族も同時に多量に生成した。これは、不飽和結合が接触分解反応場で非常に不安定であり、即座に分解、環化、脱水素反応が進行したためである。炭化水素の中でも多環芳香族は低価値であり、その生成は抑制されることが求められる。この点に関しては、飽和脂肪酸トリグリセリド（ココナツ油）と不飽和脂肪酸トリグリセリド（ヒマワリ油）の混合接触分解を施した結果、 $H_2O$  としての脱酸素化の促進と多環芳香族生成の抑制の両立が可能であることが確かめられた。

#### (2)水素移行型脱酸素反応と触媒物性の関係

本研究では触媒物性として、FCC 触媒に含まれる USY 型ゼオライトの UCS に着目した。UCS はゼオライトを構成する  $SiO_2/Al_2O_3$  比で決まり、 $Al_2O_3$  が多いほど UCS が大きくなることが知られている。プロトン型ゼオライトでは  $Al^{3+}$  のサイトが酸点を発現することから、UCS が大きいほど酸密度が高い。一方、水素移行反応は触媒の酸密度が高いほど活性が高くなるとされている。以上のことから、UCS は触媒の水素移行反応活性の指標として用いることができ、UCS が大きいほど触媒の水素移行反応活性が大きいこととなる。

4 種の触媒を用いたバイオクルードオイルとエイコサンの混合接触分解の結果を図 5 に示す。横軸は触媒中の USY 型ゼオライトの UCS 値であり、平衡触媒の値を基準値としている。UCS 値が増加することにより、含酸素化合物の収率が減少し、炭化水素収率が増加した。このことから脱酸素反応の進行が確かめられた。しかし、脱酸素反応の進行にもかかわらず、 $CO_2$  及び  $CO$  の収率も減少した。すなわち、UCS を大きくし水素移行反応活性が高くなるほど  $H_2O$  としての脱酸素化が促進されたことがわかる。一方で、過度に水素移行反応活性を高めてしまうと、コーク生成量が急激に増加することも確かめられた。

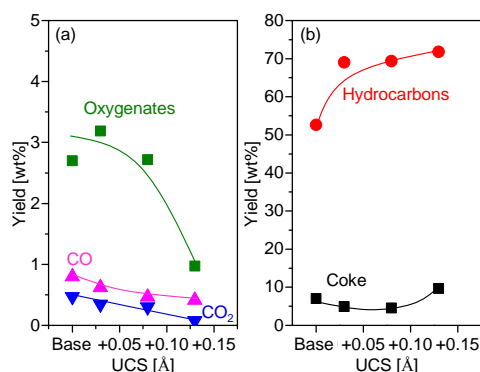


図 5 4 種の FCC 触媒によるバイオクルードオイルとエイコサンの混合接触分解における生成物収率。(a)含酸素化合物、 $CO_2$ 、 $CO$ 。(b)炭化水素、コーク。(混合比 30:70 (重量比)、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $WHSV = 16\text{ h}^{-1}$ )

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 4 件)

Iori Shimada, Yutaka Kobayashi, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka  
“Hydrocarbon fuel production from lignocellulosic biomass by solvolysis and catalytic cracking”

Journal of the Japan Petroleum Institute, in press (2018) [査読有]

Iori Shimada, Yoshitaka Nakamura, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka  
“Co-processing of saturated and unsaturated triglycerides in catalytic cracking process for hydrocarbon fuel production”

Journal of Chemical Engineering of Japan, in press (2018) [査読有]

DOI: 10.1252/jcej.17we187

Iori Shimada, Yoshitaka Nakamura, Shin Kato, Ryohei Mori, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka  
“Catalytic cracking of wax esters extracted from *Euglena gracilis* for hydrocarbon fuel production”

Biomass and Bioenergy, **112**, 138-143 (2018) [査読有]

DOI: 10.1016/j.biombioe.2018.03.004

Iori Shimada, Shin Kato, Naoki Hirazawa, Yoshitaka Nakamura, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka  
“Deoxygenation of triglycerides by catalytic cracking with enhanced hydrogen transfer activity”

Industrial & Engineering Chemistry Research, **56**, 75-86 (2017) [査読有]

DOI:10.1021/acs.iecr.6b03514

### 〔学会発表〕(計 14 件)

嶋田五百里

“接触分解プロセスを用いた非水素雰囲気でのバイオマス脱酸素”

分離技術会年会 2018, 2018. (依頼講演)

嶋田五百里

“接触分解プロセスにおける水素移行反応を用いた油脂からの炭化水素製造”

化学工学会第 83 年会, 2018. (依頼講演)

嶋田五百里, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透

“接触分解を用いた油脂からの炭化水素製造”

第 13 回バイオマス科学会議, 2018.

嶋田五百里, 小林豊, 戸田龍太, 松本雄太, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透

“加溶媒分解と接触分解による木質バイオマスからの炭化水素燃料製造”

第 47 回石油・石油化学討論会, 2017.

嶋田五百里, 仲村祥貴, 加藤伸, 森遼平, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透

“ユーグレナから抽出したワックスエテルの接触分解による炭化水素燃料への

転換”

化学工学会第 49 回秋季大会, 2017.

Iori Shimada, Yoshitaka Nakamura, Shin Kato, Ryohei Mori, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka

“Catalytic cracking of wax ester extracted from *Euglena gracilis* for hydrocarbon fuel production”

The 17th Congress of Asian-Pacific Confederation of Chemical Engineering, 2017.

Iori Shimada, Shin Kato, Naoki Hirazawa, Yoshitaka Nakamura, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka

“Deoxygenation of triglycerides in catalytic cracking process with enhanced hydrogen transfer activity”

253rd American Chemical Society National Meeting, 2017.

嶋田五百里, 小林豊, 太田晴久, 鈴木健吾, 高塚透

“木質バイオマスの加溶媒分解および接触分解による炭化水素への転換”

化学工学会第 82 年会, 2017.

Iori Shimada, Yoshitaka Nakamura, Mitsumasa Osada, Hiroshi Fukunaga, Nobuhide Takahashi, Haruhisa Ohta, Kengo Suzuki, Toru Takatsuka

“Effect of unsaturated fatty acid side chain on deoxygenation of triglycerides in catalytic cracking”

The 5th Asian Conference on Innovative Energy and Environmental Chemical Engineering, 2016.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.iorishimada-lab.com>

## 6. 研究組織

### (1) 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・助教

研究者番号：40708187