[Review Paper]

Hydrocarbon Fuel Production from Lipids with Fluid Catalytic Cracking Process

Iori SHIMADA ^{†1)*}, Takuya MATSUMOTO ^{†2)}, Haruhisa OHTA ^{†2)}, and Toru TAKATSUKA ^{†3)}^{†1)} Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, JAPAN^{†2)} Research & Development Dept., euglena Co., Ltd., 75-1 Ono, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0046, JAPAN^{†3)} Technology Development Unit, Chiyoda Corp., 4-6-2 Minatomirai, Nishi-ku, Yokohama 220-8765, JAPAN

(Received August 1, 2019)

Aiming at the production of alternative fuels and chemicals from lipids, deoxygenation of lipids in the catalytic cracking process was investigated. From the catalytic cracking experiments using a saturated triglyceride as feedstock, it was confirmed that deoxygenation as H₂O predominantly proceeds despite the introduction of no external hydrogen. The H₂O formation can be attributed to hydrogen transfer reaction that proceeds during the catalytic cracking reaction. Furthermore, the deoxygenation as H₂O by hydrogen transfer reaction proceeds in preference to the hydrogenation of olefins, which suggests that both suppression of carbon loss during the deoxygenation and production of high value-added hydrocarbons can be achieved by accelerating hydrogen transfer reaction in the catalytic cracking of lipids. Besides, the effects of the unsaturation degree and the molecular structure of feedstocks on catalytic cracking and deoxygenation are examined, and it was confirmed that the optimization of these indexes results in the acceleration of deoxygenation as H₂O with suppressing the formation of undesirable polycyclic aromatic hydrocarbons. These findings are expected to contribute to the development of inexpensive and efficient hydrocarbon fuel production technology from lipids using the fluid catalytic cracking process.

Keywords

Fluid catalytic cracking, Triglyceride, Wax ester, Hydrogen transfer, Deoxygenation, Renewable fuel

1. はじめに

油脂は輸送用燃料や化学品原料などの用途において石油の代替資源として期待されるバイオマス資源の一つである。生産量の多い代表的な食用油であるパーム油、大豆油、菜種油、ヒマワリ油に加え、ジャトロファ油等の非可食油や廃食油の利用が期待される。さらに、近年では微細藻類が生産する油脂の利用にも注目が集まっている。油脂は脂肪酸とグリセリンのエステル（トリグリセリド）を基本構造とし、構成する脂肪酸の炭素数や不飽和度によってその特性が変化する。燃料用途では、メタノールとのエステル交換によって製造される脂肪酸メチルエステル（バイオディーゼル）が軽油代替燃料として生産量を増加させている。しかし、バイオディーゼルは構造中に酸素を含むため、発熱量が低いことや安定性が低いことなどの課題を抱えており、石油由来の軽油燃料に混合できる割合には制限がある。

発熱量や安定性の向上のためには脱酸素化により炭化水素へと転換することが有効であり、その転換プロセスには一般に高圧水素雰囲気を用いた水素化処理が用いられる^{1)~4)}。水素化処理によって得られる炭化水素の発熱量は石油由来の軽油燃料と

同等であり、任意の量で混合することが可能である。また、その組成はパラフィンを多く含んでおり、ジェット燃料やディーゼル燃料に適している。しかしながら、高圧水素を用いるプロセスはコストが高いことが課題である。また、パラフィンを主成分とする生成物はガソリン燃料や化学品原料には適しておらず、これらの用途のためにはさらなる改質が求められる。

一方、外部水素の導入を必要とせずに油脂から炭化水素へと転換する技術として、流動接触分解（FCC）プロセスの利用が挙げられる。FCC プロセスは固体酸触媒を用いて重質油を軽質留分へと接触分解するプロセスであり、外部水素の導入を必要とせずに不活性雰囲気下で反応が進行する。FCC プロセスを用いた油脂から炭化水素燃料への転換については多くの研究が報告されており、いくつかのレビューにもまとめられている^{5)~9)}。

油脂の脱酸素の形態には CO₂、CO、H₂O があり、その選択性は油脂から炭化水素への転換効率を決定するうえで重要である。CO₂ や CO を生成する脱酸素化は炭素損失を伴うのに対し、H₂O を生成する脱酸素化はバイオマス中の炭素資源を効率的に炭化水素へと転換できる反応経路である。非水素雰囲気下で反応する FCC では、H₂O としての脱酸素化は進行しにくいと考えられるが、興味深いことに、いくつかの文献において接触分解における脱酸素化の主要生成物は H₂O であると報告されている^{10),11)}。しかし、脱酸素反応経路の選択性を決める要因については明らかではない。Černý らは、トリグリセリドや脂肪酸

DOI: doi.org/10.1627/jpi.63.10

* To whom correspondence should be addressed.

* E-mail: iori@shinshu-u.ac.jp

の接触分解において飽和原料と不飽和原料の反応を比較し、不飽和原料の方が CO_2 や CO の生成が少なく H_2O として脱酸素化しやすいことを報告した¹²⁾。そして、 H_2O としての脱酸素化の要因として、接触分解反応場で進行する水素移行反応の寄与の可能性を指摘した。 H_2O としての脱酸素化に対する水素移行反応の寄与については、Corma らも言及している¹³⁾。しかし、水素移行反応がどのように H_2O としての脱酸素化に影響するのかの詳細についての検討はされておらず、また反応原料や反応条件によってその寄与がどのように変化するのかはわかっていない。一方で、脱酸素反応経路の選択性を制御できるようになると、効率的な油脂の転換プロセスの構築が期待できる。そこで我々は、接触分解による油脂の脱酸素反応機構の詳細を解明することを目的として研究を行った。

これまでに油脂の接触分解における脱酸素反応過程を検討した例は極めて少ない。この理由として、一般的な油脂を構成する脂肪酸に不飽和脂肪酸が多いことが挙げられる。原料の構造（不飽和度）の影響については4.1節にて説明するが、一般に不飽和脂肪酸トリグリセリドの分解は極めて速く進行するため、脱酸素反応の中間体などはほとんど検出されない。それに対し、我々は飽和脂肪酸トリグリセリドの分解が比較的緩やかに進行することを見出した¹⁴⁾。そこで、反応の進行が遅い飽和脂肪酸トリグリセリドのモデル物質を原料に用いた反応試験により脱酸素反応の中間体や反応経路の特定に取り組んだ。さらに、構造の異なる原料（飽和脂肪酸と不飽和脂肪酸、トリグリセリドとワックスエステル）を用いた際の反応生成物を比較することで、原料構造が水素移行反応および脱酸素経路選択性に及ぼす影響の解明にも取り組んだ。

本論文では、まず石油精製における FCC プロセスと水素移行反応について簡単に紹介した後に、油脂の接触分解反応機構と水素移行反応の寄与について説明する。その後、原料の違いによる反応性の違いについて議論する。

2. 流動接触分解プロセスと水素移行反応

接触分解プロセスは現代の石油精製における主要なプロセスの一つで、固体酸触媒を用いて重質油を分解し、高オクタン価なガソリン留分や化学品原料となる低級オレフィンを生産するプロセスである。従来は減圧軽油を原料としていたが、近年はさらに重質な常圧残油の処理も行われるようになり、残油流動接触分解 (RFCC) プロセスと呼ばれる。FCC および RFCC の触媒は、主な分解活性を担うゼオライトとそれを分散保持するマトリックスから構成されており、ゼオライトには酸点の一部を希土類金属でイオン交換した USY 型ゼオライトが用いられる¹⁵⁾。反応は $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 程度で行われ、ゼオライトの酸点上ではカルベニウムイオンを中間体とした連鎖反応が進行する¹⁶⁾。カルベニウムイオンは主にオレフィンへのプロトン付加によって生成し、その後、ヒドリド引き抜き反応、骨格異性化、 β 開裂、水素移行反応などによって分解が進行する。

水素移行反応は2分子間での水素の授受反応であり、水素供与体 (Fig. 1(a) ではナフテン) が放出した水素を水素受容体 (Fig. 1(a) ではオレフィン) が受け取る反応である。オレフィンを水素化しパラフィンへと転換させるため、生成ガソリンのオクタン価の低下や低級オレフィンの収率減少を引き起こす反

Fig. 1 (a) Hydrogen Transfer Reaction in Oil Refinery; olefins receive hydrogen and produce paraffins, and (b) Hydrogen Transfer Type Deoxygenation; oxygenates receive hydrogen and produce water

応として知られており、従来の FCC 触媒設計ではその抑制が図られてきた。その一方で、水素移行反応は、外部水素を導入しない FCC プロセスにおいて成分間での水素の分配を決定するという重要な役割を担っていることも事実である。また近年は、残油のボトム成分の分解促進に寄与する可能性も示されており^{17),18)}、その積極的な活用も期待される。

水素移行反応への含酸素化合物の関与についてはこれまでに報告されていないが、油脂の接触分解において含酸素化合物が水素受容体として機能することができれば、水素供与体から水素を受け取り、水を生成する反応の進行が期待される (Fig. 1(b))。これにより、外部水素を導入することなく、炭素損失を抑制した脱酸素化の達成が期待される。また、炭化水素は水素を奪われるため、不飽和炭化水素が多く生成することも期待される。そこで本研究では、含酸素化合物の反応経路や生成する炭化水素の組成に着目して、油脂の接触分解反応試験を行った。

3. トリグリセリドの接触分解反応機構

油脂の接触分解反応機構を解明するため、飽和脂肪酸トリグリセリドであるトリ라우リン (C12トリグリセリド) をモデル物質に用いた反応試験を行った。また、反応中間体として生成することが確かめられた成分に関しては、それ自身を原料に用いた反応試験を行うことでさらに反応機構の詳細を検討した。触媒には工業用 RFCC 平衡触媒を用いた。RFCC 触媒の主な活性点は希土類金属でイオン交換した 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¹⁹⁾。反応には小型固定床流通式反応装置 (Microactivity test reactor; MAT) を用いた。なお、実験方法の詳細については既報を参照されたい¹⁴⁾。

まず、接触時間を変更して反応試験を行うことで、接触分解反応場での脱酸素反応の進行を確認した。接触時間と生成物収率の関係を Fig. 2 に示す。なお、この実験でのトリ라우リンの

Fig. 2 Reaction Product Yields from Catalytic Cracking of Trilaurin at 470 °C; (a) hydrocarbons, CO₂, CO and coke, and (b) oxygenates

Reprinted and modified with permission from ref. 14), copyright 2017 American Chemical Society.

Table 1 Yields of Oxygenates, H₂, CO₂, CO and H₂O from Catalytic Cracking of Trilaurin (470 °C, WHSV⁻¹ = 0.13 h)

	Weight-based yield [wt%]	Oxygen-based yield [O %]	Mole-based yield [mol/mol _{Feed}]
Oxygenates	1.2	0.7	0.04
H ₂	0.011	-	0.03
CO ₂	5.2	23.2	0.69
CO	3.4	11.9	0.71
H ₂ O ^{a)}	11.8	64.2	3.85

a) Calculated from oxygen balance.

Reprinted and modified with permission from ref. 14), copyright 2017 American Chemical Society.

転化率はすべての条件で99 %以上であった。主な反応生成物は炭化水素、含酸素化合物、CO₂、CO、コークであり、含酸素化合物の主成分はラウリン酸 (C12脂肪酸)、ドデカナル (C12アルデヒド)、12-トリコサノン (C23ケトン)、2-トリデカノン (C13ケトン) であった。なお、H₂Oの生成に関しては、生成物中に水滴が含まれることが目視で確認されたが、定量はできていない。接触時間の指標である WHSV⁻¹の増加、すなわち反応の進行に伴って、炭化水素、CO₂、COの収率が増加し、含酸素化合物の収率が減少したことから、脱酸素反応の進行が確かめられる。また、全ての含酸素化合物は反応中間体であり、十分な反応時間の後に消失することも確かめられた。すなわち、非水素雰囲気下の反応でも油脂の完全な脱酸素化が達成できることが確かめられた。

脱酸素経路の選択性に関して議論するため、脱酸素化が十分に進行したと考えられる点 (WHSV⁻¹ = 0.13 h) における CO₂、CO、H₂Oの生成量を比較した結果を Table 1 に示す。なお、H₂Oの生成量は原料と生成物の酸素収支から算出した。この結果より、非水素雰囲気下の反応にもかかわらず、原料中の酸素の64.2 %が H₂Oとして脱酸素されていることが示された。CO₂やCOではなく H₂Oとしての脱酸素化が進行することで、炭素損失を抑制した効率的な脱酸素化が可能となる。

また、モル基準の収率で比較して、H₂Oの生成量は H₂の生成量の100倍以上であった。通常、油脂の水素化脱酸素では量論よりも過剰の水素を雰囲気用に用いて反応を行う。それに対し、接触分解反応場での水素濃度は極めて低いにもかかわらず

Fig. 3 Carbon Number Distributions of Hydrocarbons Produced from Catalytic Cracking of Trilaurin (470 °C, WHSV⁻¹ = 0.13 h)

ず、H₂Oとしての脱酸素化が支配的に進行した。このことから、接触分解反応における H₂Oとしての脱酸素化は、原料の脱酸素化で生成する分子水素 (H₂) を経由した水素化脱酸素反応ではなく、分子間での水素の直接的なやり取りによるものであることが示唆される。

WHSV⁻¹ = 0.13 hの実験において生成した炭化水素の組成を Fig. 3に示す。オレフィンや芳香族炭化水素などの不飽和炭化水素が生成していることが確かめられ、高オクタン価ガソリン基材や化学品原料としての利用が期待できる。原料は飽和の炭

Table 2 Oxygen-based Yields [O %] from Catalytic Cracking of Various Feedstocks (470 °C, WHSV = 16 h⁻¹)

Feedstock	Trilaurin (triglyceride)	Lauric acid (fatty acid)	12-Tricosanone (ketone)	Dodecanal (aldehyde)
Fatty acids	7.9	5.5	n.d. ^{b)}	n.d. ^{b)}
Ketones	1.4	2.3	n.d. ^{b)}	n.d. ^{b)}
Aldehydes	2.0	1.8	n.d. ^{b)}	0.5
Esters	n.d. ^{b)}	0.0	n.d. ^{b)}	0.1
CO ₂	19.7	12.8	2.5	5.6
CO	9.2	6.4	2.0	6.6
H ₂ O ^{a)}	59.7	71.2	95.5	87.2

a) Calculated from oxygen balance. b) Not detected.

Reprinted and modified with permission from ref. 14), copyright 2017 American Chemical Society.

素鎖で構成されるにもかかわらず不飽和炭化水素（特に芳香族）が生成したことで、炭化水素からの水素供与が示唆される。また、炭素数分布の内訳をみると、直鎖パラフィンの中でC11だけが突出して高い収率となっている。これは、原料の炭素鎖長に対応するものであり、飽和脂肪酸トリグリセリドの接触分解において炭素鎖の分解よりもエステル結合の分解が優先して進行することが示唆される。この結果は、Fig. 2において主要な含酸素生成物の炭素鎖長がC12であることから確かめられる。また、原料を構成する飽和脂肪酸の炭素数に対応したパラフィンの生成は既往研究でも報告されている²⁰⁾。

脱酸素反応経路の詳細を明らかにするため、脱酸素反応中間体を原料に用いた接触分解反応試験を行った。Table 2にその生成物分析の結果を示す。反応条件（温度、接触時間）をそろえて実験を行った結果、トリラウリンとラウリン酸の接触分解では似たような収率で含酸素化合物（脂肪酸、アルデヒド、ケトン）が検出された。このことから、トリグリセリドは脂肪酸を経由して脱酸素されること、また、アルデヒドやケトンは脂肪酸経由で生成される二次生成物であることが示唆される。脂肪酸からのケトン生成は2分子間での脱炭酸反応（Ketonic decarboxylation）で説明できる^{21),22)}。一方、脂肪酸からアルデヒドの生成は還元反応であり、水素を受け取ることで進行すると考えられる。また、同じ反応条件において、ケトンやアルデヒドを原料に用いた実験では含酸素化合物はほとんど検出されなかったことから、トリグリセリドの脱酸素化の律速段階は脂肪酸の反応であると考えられる。さらに、ケトンやアルデヒドの反応ではトリグリセリドおよび脂肪酸の反応と比較してCO₂やCOの酸素基準収率が低いことから、水素を受け取ってH₂Oとして脱酸素化する経路が進行していることが示唆される。

Fig. 4には各原料の接触分解反応により生成したC10～C12炭化水素（パラフィンおよびオレフィン）の収率を示す。トリラウリンやラウリン酸の反応では、原料よりも炭素数が一つ少ないC11パラフィンが多く生成しており、脱炭酸反応または脱カルボニル反応の進行が示唆される。一方、12-トリコサノンからはC10パラフィンおよびC10オレフィンが多く生成しており、これはγ水素移行反応によるものであると示唆される^{21),23)}。また、ドデカナルからは炭素数が等しいC12パラフィンの生成が顕著であり、CO₂やCOではなくH₂Oとしての脱酸素化が支配的に進行することが示唆される。この結果は、Table 2のCO₂、CO、H₂Oの選択性の結果と矛盾しない。

また、トリラウリンおよびラウリン酸から生成するC11パラフィンは直鎖パラフィンが多いのに対し、12-トリコサノンは

Fig. 4 Yields of C10-C12 Paraffins and Olefins from Catalytic Cracking of Various Feedstocks (470 °C, WHSV = 16 h⁻¹)

Reprinted and modified with permission from ref. 14), copyright 2017 American Chemical Society.

ら生成するC10パラフィンやドデカナルから生成するC12パラフィンは分岐パラフィンが多いことが特徴的である。一般に、接触分解反応場ではパラフィンよりもオレフィンの方が容易に分解や異性化を起こすことが知られており¹⁶⁾、分岐パラフィンが多いことはそのパラフィンがオレフィンを経由して生成したことを示唆する。すなわち、ラウリン酸の脱炭酸反応では比較的安定なC11パラフィンが直接生成されるのに対し、ドデカナルの水素化脱酸素ではC12オレフィンが生成し、一部はさらに低分子炭化水素へと分解し、一部は異性化の後に水素化される（他の分子から水素を引き抜く）ことでC12分岐パラフィンを生成したと考えられる。

以上の実験結果と、熱分解および接触分解に関する既往研究をもとに、油脂の接触分解反応の主な反応経路をFig. 5に示す²⁴⁾。トリグリセリドはまずβ脱離によって脂肪酸に転換される(R1)。この際にアルドケテンおよびアクロレインが生成するが、これらの化合物は不安定であり、速やかに分解される^{25)~27)}。脂肪酸は脱炭酸反応によってパラフィンを生成する(R2)ことに加えて、ケトン(R3-R5)またはアルデヒド(R6-R8)を経由して炭化水素へと転換される。特に、アルデヒドを経由する経路は水素化脱酸素反応によるH₂Oとしての脱酸素化が進行するため、炭素損失を抑制した効率的な脱酸素化が可能である。この際の水素源はオレフィンやナフテンの環化脱

水素化反応 (R11-R12) であり、水素移行反応によって含酸素化合物へと水素種が受け渡されると考えられる。また、水素供与の結果として芳香族炭化水素が生成する。このように、油脂の接触分解反応では水素移行反応が寄与することで H_2O としての脱酸素化と不飽和炭化水素の直接生成が可能となる。

4. 原料の影響

原料の分子構造の違いによる脱酸素反応速度や選択性の違いを明らかにするため、飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドの反応の比較¹⁴⁾、トリグリセリドとワックスエステル²⁸⁾の反応の比較²⁸⁾を行った。さらに、飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドに関しては、二つの原料を混合することによる協奏効果についても検討した²⁴⁾。

4.1. 飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリド

主に飽和脂肪酸によって構成されるココナッツ油と不飽和脂肪酸によって構成されるヒマワリ油 (ハイリノール) を原料に用いて接触分解反応試験を行い、反応生成物を比較した。接触分解反応の生成物収率の比較を Fig. 6 および Table 3 に示す。ココナッツ油の反応は飽和脂肪酸トリグリセリドモデル物質

Fig. 5 Schematic Diagram of Deoxygenation Reaction Mechanism during Catalytic Cracking of Saturated Triglycerides; red arrows represent hydrogen transfer reaction pathway Reprinted from ref. 24).

(トリラウリン) の反応とよく似ており、脂肪酸、ケトン、アルデヒド等の含酸素化合物が生成した。一方、ヒマワリ油の接触分解生成物中には含酸素化合物は検出されなかった。また、 H_2O の酸素基準収率もココナッツ油の分解よりもヒマワリ油の分解の方が高かった。これらの結果より、不飽和脂肪酸トリグリセリドは飽和脂肪酸トリグリセリドよりも速やかに脱酸素化されること、また、その脱酸素経路は主に H_2O としての脱酸素化であることが確かめられた。

炭化水素組成に着目すると、ヒマワリ油からはココナッツ油からよりも芳香族炭化水素、特に多環芳香族炭化水素が多く生成した。これは、ヒマワリ油の分解において環化・脱水素化反応が多く進行したことを示唆する。ここで、Fig. 5 に示すように、環化・脱水素化反応による芳香族生成は水素供与を伴う。すなわち、ヒマワリ油の接触分解反応場ではココナッツ油の場合に比べて芳香族生成に伴う水素供与が多く行われたため、含酸素化合物が水素を受け取り、 H_2O を生成する脱酸素経路が促進されたと考えられる。

2. 章で説明したように、一般的な重質油の FCC ではカルベニウムイオンを中間体としてヒドリド引き抜き、骨格異性化、 β 開裂、水素移行反応などが進行する反応機構が知られている。不飽和結合は触媒酸点からプロトンを受け取ることで容易にカルベニウムイオンを形成するのにに対し、飽和結合からのカルベニウムイオン形成は不安定な中間体を経由するために反応性が低い¹⁶⁾。Fig. 6 および Table 3 の結果より、油脂の接触分解および脱酸素化においても、重質油の FCC と同様に不飽和結合からのカルベニウムイオンを中間体とした分解や脱酸素反応が進行することが示唆される。

Fig. 6 Reaction Product Yields from Catalytic Cracking of Coconut Oil, Sunflower Oil and *Euglena* Wax Ester (470 °C, WHSV = 16 h⁻¹)

Table 3 Oxygen-based Yields [O %] from Catalytic Cracking of Various Feedstocks (470 °C, WHSV = 16 h⁻¹).

Feedstock	Coconut oil (saturated triglyceride)	Sunflower oil (unsaturated triglyceride)	<i>Euglena</i> wax ester (saturated wax ester)
Oxygenates	4.8	<0.6	<0.4
CO ₂	19.5	13.4	12.6
CO	12.4	10.5	11.9
H ₂ O ^{a)}	63.4	75.5	75.1

a) Calculated from oxygen balance.

Reprinted and modified from ref. 28), copyright (2018), with permission from Elsevier.

Fig. 7 Reaction Product Yields from Catalytic Cracking of Various Coconut Oil/Sunflower Oil Mixtures (470 °C, WHSV = 16 h⁻¹); (a) weight-based yields of hydrocarbons and oxygenates; (b) weight-based yields of CO₂, CO and coke; (c) oxygen-based yields of oxygenates, CO₂, CO and H₂O; lines in (a) correspond to theoretical additive values for the two oils assuming no interaction; deviations from these lines suggest interactions occurred between the two oils; oxygen-based yield of H₂O in (c) was calculated from oxygen balance

Reprinted from ref. 24).

4.2. 飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドの混合接触分解

不飽和脂肪酸トリグリセリドの接触分解ではH₂Oとしての脱酸素化が支配的に速やかに進行する一方で、多環芳香族炭化水素が多く生成した。多環芳香族炭化水素はそれ以上の分解が困難であり、また利用価値も低い。そこで、H₂Oとしての脱酸素化の速度・選択性の向上と多環芳香族生成の抑制の両立を目指し、飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドの混合効果について検討した。

ココナッツ油とヒマワリ油の混合比を変えて原料を調製し、接触分解反応試験を行った。Fig. 7に混合比と生成物収率の関係を示す。ここで、混合した原料間での相互作用がなく独立に反応が進行すると仮定すると、各成分の収率はグラフの両端の点をつないだ直線上にプロットされるはずである。しかし、実際には炭化水素収率のプロットは直線よりも上に、含酸素化合物収率のプロットは直線よりも下に外れた。この結果から、原料間での相互作用によってココナッツ油の脱酸素化が促進されたことが示唆される。特に、ヒマワリ油を20 wt% 混合することで、ココナッツ油の完全脱酸素化が進行することが確かめられた。一方、CO₂やCOの収率は概ね直線状にプロットされており、協奏効果による生成促進は見られない。脱酸素反応が促進される一方でCO₂やCOの生成が促進されないことから、飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドの協奏効果はH₂Oとしての脱酸素化を促進することが示唆される。

原料混合比と生成炭化水素の組成の関係をFig. 8に示す。ヒマワリ油単独の反応では芳香族炭化水素を多く生成するにもかかわらず、ココナッツ油に少量(20 wt% 以下)のヒマワリ油を添加した場合には、芳香族収率はそれほど増加せず主にパラフィン収率が増加した。一方、20 wt% を超えてヒマワリ油を添加すると、添加量の増加に伴いパラフィン収率が減少し、芳香族収率が増加した。Fig. 7におけるココナッツ油の脱酸素化

促進と併せて考えると、ヒマワリ油添加量20 wt% 以下の領域では、ココナッツ油の脱酸素化促進によりココナッツ油由来のパラフィンが増収したと考えられる。一方、ヒマワリ油添加量20 wt% 以上の領域では、添加量の増加に伴いヒマワリ油由来の芳香族の生成が増加したと考えられる。以上の結果より、飽和脂肪酸トリグリセリドと不飽和脂肪酸トリグリセリドを適切な比率で混合することにより、多環芳香族の生成を抑制しつつH₂Oとしての脱酸素化を促進できることが確かめられた。

不飽和脂肪酸トリグリセリドの添加による飽和脂肪酸トリグリセリドの脱酸素化促進は、不飽和脂肪酸トリグリセリドの分解生成物からの水素供与に起因すると考えられる。不飽和脂肪酸トリグリセリドは反応性が高く、その分解過程で一部の生成物が環化・脱水素化反応を起こすことで水素を放出することができる。この水素は、不飽和脂肪酸トリグリセリド自身の脱酸素化に用いられるだけでなく、Fig. 9に示すように共存する他の含酸素化合物の脱酸素にも利用可能である。不飽和原料の分解生成物からの水素供与は飽和原料の分解生成物からの水素供与に比べて圧倒的に速いため、不飽和脂肪酸トリグリセリドを添加することにより飽和脂肪酸トリグリセリドのH₂Oとしての脱酸素化が促進されたと考えられる。今後、様々な不飽和脂肪酸トリグリセリドの接触分解反応について検討することで、原料不飽和度と水素移行反応の相関関係を定量的に明らかにできると考えられる。

なお、炭化水素間の水素移行反応の進行の指標として、ブタン/ブテン比が用いられる²⁹⁾。この比率が高いほど、オレフィンがパラフィンに転換した、すなわち水素移行反応が進行したと考えることができる。Fig. 8に示した各原料混合比における生成物中のブタン/ブテン比を見ると、ヒマワリ油添加量0~20 wt% の領域ではほとんど変化しないのに対し、ヒマワリ油20 wt% 以上の領域で大きく増加した。ここで、不飽和原料であるヒマワリ油の添加量増加に伴い、反応系における水素供与

Fig. 8 Yields and Compositions of the (a) Gaseous, (b) Gasoline and (c) Jet Fuel Hydrocarbon Fractions from Catalytic Cracking of Various Coconut Oil/Sunflower Oil Mixtures (470 °C, WHSV = 16⁻¹); numbers in parentheses above the chart in (a) represent the butane/butene ratio Reprinted from ref. 24).

Fig. 9 Schematic Diagram of Deoxygenation Reaction Mechanism during Catalytic Cracking of Mixture of Saturated/Unsaturated Triglycerides; red arrows represent hydrogen transfer reaction pathway; R and R[≡] represent saturated and unsaturated carbon chains, respectively Reprinted from ref. 24).

能は単調に増加していると考えられる。にもかかわらず、ヒマワリ油添加量0～20 wt%の領域でブタン/ブテン比が増加していないことは、ココナツ油由来の含酸素化合物が存在している領域では含酸素化合物が優先して水素受容体として働くためにオレフィンの水素化が抑制されていることを示す。すなわち、含酸素化合物はオレフィンよりも優先して水素を受容することが示唆される。この結果は、油脂の接触分解プロセスの設計に向けて重要な意味を持つ。従来の重質油の接触分解プロセスにおいて水素移行反応はオレフィンの水素化をもたらすために敬遠されてきたが、油脂の接触分解プロセスではオレフィン

の水素化よりも含酸素化合物の水素化脱酸素が優先するため、水素移行反応を促進してもオレフィンを水素化することなく効率的な脱酸素化を達成できることが期待される。

4.3. ワックスエステルの接触分解

微細藻類は成長速度が速く、また油脂を豊富に体内に蓄積する性質を持つことから、近年は微細藻類油の石油資源代替燃料としての利用に期待が集まっている³⁰⁾。その中でも *Euglena gracilis* は、屋外プールでの大量培養に近年成功したことで今後の大規模利用が期待される藻類の一種である³¹⁾。 *Euglena* 属の特徴として、嫌気性条件下においてワックスエステルを体内

Fig. 10 Yields of C10-C15 (jet fuel range) Hydrocarbons from Catalytic Cracking of (a) *Euglena* Wax Ester and (b) Trilaurin (470 °C)

Fig. 11 Schematic Diagram of Deoxygenation Reaction Mechanism during Catalytic Cracking of Wax Esters; red arrows represent hydrogen transfer reaction pathway
Reprinted from ref. 28), copyright (2018), with permission from Elsevier.

に蓄積することが挙げられる。一般的な油脂が飽和脂肪酸または不飽和脂肪酸とグリセリンからなるエステルであるのに対し、ワックスエステルは高級脂肪酸と高級アルコールからなるエステルである。そこで、ワックスエステルとトリグリセリドという油脂の分子構造の違いが接触分解反応および脱酸素化に及ぼす影響について検討した。

Euglena gracilis から抽出したワックスエステル (*Euglena* ワックスエステル; 主成分は C14 飽和脂肪酸と C14 飽和アルコールから構成されるエステル) の接触分解生成物については Fig. 6 および Table 3 に示されている。*Euglena* ワックスエステルは飽和脂肪酸と飽和アルコールから構成されるエステルであるが、同じく飽和脂肪酸によって構成されるトリグリセリドであるココナツ油と比較して脱酸素反応速度が速く、また H₂O としての脱酸素化の選択性も高い結果となった。また、不飽和脂肪酸トリグリセリドであるヒマワリ油と比較すると、H₂O としての脱酸素化の選択性は同程度であるのに対し、多環芳香族の生成は抑制された。

ワックスエステルの接触分解の特徴を示す結果として、接触

時間を変更して行った *Euglena* ワックスエステルとトリラウリンの接触分解反応試験における C10 ~ C15 炭化水素 (ジェット燃料留分) の収率を Fig. 10 に示す。飽和脂肪酸トリグリセリドであるトリラウリンの反応では、反応初期から徐々に直鎖パラフィン、分岐パラフィン、芳香族が増加し、オレフィンは一度増加した後に徐々に減少した。一方で、*Euglena* ワックスエステルからは反応初期に大量のオレフィンが生成し、その収率は接触時間の増加に伴い急激に減少した。*Euglena* ワックスエステルは飽和原料であるにもかかわらず、反応初期に高級オレフィンが大量に生成し、そのオレフィンの分解、環化、脱水素化によって水素が放出されるため、H₂O としての脱酸素化が速やかに進行したと考えられる。

ワックスエステルの接触分解反応機構を Fig. 11 に示す。エステルは熱分解によって β 脱離を起こすことが知られており^{32),33)}、ワックスエステルが β 脱離を起こすと飽和脂肪酸と高級オレフィンを生成する。これは、飽和脂肪酸トリグリセリドが β 脱離によってアクロレインを生成する (Fig. 5) こととの大きな違いである。高級オレフィンは反応性が高く、分解、

環化, 脱水素化を通して水素供与体として作用する。それに対して, アクロレインはプロピレン, 芳香族, コークなどへと転換されるが³⁴⁾, その過程では水素供与能は示さないと考えられる。このように, ワックスエステル接触分解では高級オレフィンから供与される水素を脂肪酸やアルデヒドなどの含酸素化合物が受け取り, H₂O としての脱酸素化が速やかに進行すると考えられる。一方, 飽和脂肪酸は比較的安定であり, 炭素鎖の分解や芳香族化はあまり進行しないため, 生成物中の多環芳香族が少ない。すなわち, ワックスエステルは飽和原料であるにもかかわらず, 反応初期のβ脱離のおかげで, 飽和原料と不飽和原料をあたかも混合したような反応が進行し, H₂O としての速やかな脱酸素化と多環芳香族生成の抑制を両立できることが確かめられた。

5. まとめと展望

本稿では, 接触分解反応場での油脂の脱酸素反応機構について我々がこれまでに取り組んできた研究を紹介した。油脂の接触分解では, 水素移行反応の効果により H₂O としての脱酸素化が進行するため, 非水素雰囲気下での反応にもかかわらず炭素損失を抑制した効率的な脱酸素化が可能となる。また, 水素移行反応による H₂O としての脱酸素化はオレフィンの水素化よりも優先して進行することが示唆された。この結果から, 従来の重質油の接触分解プロセスとは異なり, 油脂の接触分解プロセスでは水素移行反応を積極的に活用することで効率的な脱酸素化と高付加価値な炭化水素成分の増収を両立することが期待できる。さらに, 原料の不飽和度や分子構造によって脱酸素反応速度や選択性が変化することを確かめるとともに, その最適化によって脱酸素反応の速度・選択性の向上と多環芳香族炭化水素生成の抑制を両立できる可能性も示唆された。これらの知見を活かすことで, FCC プロセスを用いた安価かつ効率的な油脂からの炭化水素燃料製造技術の開発への貢献が期待される。

一方で, 課題も残されている。これまでの検討では重質油分解用の RFCC 触媒を用いてきた。しかし, 油脂は重質油とは分子構造が異なるうえに, 水素移行反応を積極的に脱酸素化に利用するなど求められる反応特性も異なる。そのため, 油脂に適した触媒材料や触媒構造は重質油分解触媒とは異なる可能性がある。実際に, 触媒のゼオライトだけでなく, 触媒マトリックスも脱酸素化に影響する可能性が近年報告されている^{14), 35)}。今後, 触媒材料や構造と反応活性の関係について明らかにするとともに, 油脂の効率的な転換に向けた触媒設計, プロセス設計が求められる。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 (15K21038, 18K14050) および日揮・実吉奨学会研究助成の支援を受けて行われた。ここに感謝の意を表す。

References

- 1) Kubičková, I., Kubička, D., *Waste Biomass Valorization*, **1**, (3), 293 (2010).
- 2) Gosselink, R. W., Hollak, S. A. W., Chang, S. W., van Haveren, J., de Jong, K. P., Bitter, J. H., van Es, D. S., *ChemSusChem*, **6**, (9), 1576 (2013).
- 3) Arun, N., Sharma, R. V., Dalai, A. K., *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **48**, 240 (2015).
- 4) Kordulis, C., Bourikas, K., Gousi, M., Kordouli, E., Lycourghiotis, A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **181**, 156 (2016).
- 5) Huber, G. W., Iborra, S., Corma, A., *Chem. Rev.*, **106**, (9), 4044 (2006).
- 6) Huber, G. W., Corma, A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, (38), 7184 (2007).
- 7) Smith, B., Greenwell, H. C., Whiting, A., *Energy Environ. Sci.*, **2**, (3), 262 (2009).
- 8) Ong, Y. K., Bhatia, S., *Energy*, **35**, (1), 111 (2010).
- 9) Taufiqurahmi, N., Bhatia, S., *Energy Environ. Sci.*, **4**, (4), 1087 (2011).
- 10) Dupain, X., Costa, D. J., Schaverien, C. J., Makkee, M., Moulijn, J. A., *Appl. Catal. B: Environ.*, **72**, (1-2), 44 (2007).
- 11) Doronin, V. P., Potapenko, O. V., Lipin, P. V., Sorokina, T. P., Buluchevskaya, L. A., *Petrol. Chem.*, **52**, (6), 392 (2012).
- 12) Černý, R., Kubů, M., Kubička, D., *Catal. Today*, **204**, 46 (2013).
- 13) Corma, A., Huber, G., Sauvanaud, L., Oconnor, P., *J. Catal.*, **247**, (2), 307 (2007).
- 14) Shimada, I., Kato, S., Hirazawa, N., Nakamura, Y., Ohta, H., Suzuki, K., Takatsuka, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, (1), 75 (2017).
- 15) Vogt, E. T. C., Weckhuysen, B. M., *Chem. Soc. Rev.*, **44**, (20), 7342 (2015).
- 16) Gates, B. C., Katzer, J. R., Schuit, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes," McGraw-Hill, New York (1979).
- 17) Shimada, I., Takizawa, K., Fukunaga, H., Takahashi, N., Takatsuka, T., *Fuel*, **161**, 207 (2015).
- 18) Takatsuka, T., *PETROTECH*, **40**, (4), 257 (2017).
- 19) Sousa-Aguiar, E. F., Trigueiro, F. E., Zotin, F. M. Z., *Catal. Today*, **218-219**, 115 (2013).
- 20) Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mackay, A., Cheung, P. T. C., Liu, J., *Fuel*, **71**, (11), 1291 (1992).
- 21) Leung, A., Boocock, D. G. B., Konar, S. K., *Energy & Fuels*, **9**, (5), 913 (1995).
- 22) Pham, T. N., Sooknoi, T., Crossley, S. P., Resasco, D. E., *ACS Catal.*, **3**, (11), 2456 (2013).
- 23) Vonghia, E., Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Leung, A., *Energy & Fuels*, **9**, (6), 1090 (1995).
- 24) Shimada, I., Nakamura, Y., Ohta, H., Suzuki, K., Takatsuka, T., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **51**, (9), 778 (2018).
- 25) Chang, C.-C., Wan, S.-W., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, (12), 1543 (1947).
- 26) Kitamura, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, (6), 1606 (1971).
- 27) Moldoveanu, S. C., "Pyrolysis of organic molecules with applications to health and environmental issues," ed. by Moldoveanu, S. C., *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, 28, Elsevier, Amsterdam (2010), pp. 471-526.
- 28) Shimada, I., Nakamura, Y., Kato, S., Mori, R., Ohta, H., Suzuki, K., Takatsuka, T., *Biomass Bioenergy*, **112**, 138 (2018).
- 29) Potapenko, O. V., Doronin, V. P., Sorokina, T. P., Krol, O. V., Likhobolov, V. A., *Appl. Catal. A: General*, **516**, 153 (2016).
- 30) Chisti, Y., *Biotechnol. Adv.*, **25**, (3), 294 (2007).
- 31) Suzuki, K., "Euglena: Biochemistry, Cell and Molecular Biology," eds. by Schwartzbach, S. D., Shigeoka, S., Springer International Publishing, Cham (2017), pp. 285-293.
- 32) Hurd, C. D., Blunck, F. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, (10), 2419 (1938).
- 33) Taylor, R., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, (12), 1730 (1979).
- 34) Corma, A., Huber, G. W., Sauvanaud, L., O'Connor, P., *J. Catal.*, **257**, (1), 163 (2008).
- 35) Wang, H., Lin, H., Zheng, Y., Ng, S., Brown, H., Xia, Y., *Catal. Today*, **319**, 164 (2019).

要 旨

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

嶋田 五百里^{†1)}, 松本 拓也^{†2)}, 太田 晴久^{†2)}, 高塚 透^{†3)}^{†1)} 信州大学繊維学部, 386-8567 長野県上田市常田3-15-1^{†2)} (株)ユージェナ, 230-0046 横浜市鶴見区小野75-1^{†3)} 千代田化工建設(株), 220-8765 横浜市西区みなとみらい4-6-2

油脂からの石油代替燃料および化学品原料の製造を目指し、流動接触分解（FCC）プロセスにおける油脂の脱酸素反応機構について検討した。飽和脂肪酸トリグリセリドを原料に用いた接触分解反応試験の結果から、外部水素を導入しないにもかかわらず H_2O としての脱酸素化が支配的に進行することを確認した。これは接触分解反応場で進行する水素移行反応の寄与によるものと考えられる。さらに、水素移行反応による H_2O としての脱酸素化はオレフィンの水素化よりも優先して進行することが示唆されたことから、油脂の接触分解において水素移行

反応を促進することで、炭素損失を抑制した効率的な脱酸素化と高付加価値な炭化水素製造を達成できる可能性が示された。また、原料の不飽和度や分子構造が接触分解・脱酸素化に及ぼす影響について検討し、その最適化によって脱酸素反応の速度や H_2O 選択性の向上と多環芳香族炭化水素生成の抑制を両立できる可能性を見出した。これらの知見を活かすことで、FCC プロセスを用いた安価かつ効率的な油脂からの炭化水素燃料製造技術の開発への貢献が期待される。

.....