

接触分解反応場で進行する水素移行反応を活用した 重質油およびバイオマス資源からの軽質炭化水素製造

(信州大) しまだ いおり
嶋田 五百里

1. 緒言

流動接触分解 (FCC) プロセスおよび残油流動接触分解 (RFCC) プロセスは重質油を分解してガソリン等の高付加価値成分に転換する技術であり、石油のノーブルニュースの観点から重要な役割を担っている。また、近年では製油所の脱炭素化に向けた戦略の一つとして、バイオマス資源や廃プラスチックなどの共処理による軽質炭化水素への転換での活用も期待されている。重質油やバイオオイル、プラスチック熱分解油などは複雑な組成を持つ混合物であり、その反応もクラッキング、異性化、水素移行反応など多岐にわたるため、FCC および RFCC プロセスの効率化のためには極めて複雑な反応システムを理解して制御することが求められる。

我々はモデル物質を用いた反応試験や機械学習を導入した反応解析により、重質油やバイオマス資源、廃プラスチックの接触分解反応機構の解明に取り組むとともに、水素移行反応が生成物選択性に強く影響することを明らかにしてきた。水素移行反応は接触分解反応場で進行する 2 分子間での水素の授受反応であり、オレフィンを水素化してパラフィンに転換することで生成ガソリンのオクタン価を下げる反応と認識され、従来の触媒設計ではその抑制が求められてきた。一方、非水素雰囲気下で反応が進行する接触分解プロセスにおいて、水素移行反応は成分間での水素の分配を制御するという重要な役割を担っていることも事実である。我々は水素移行反応活性の高い RFCC 触媒を用いて反応試験を行い、水素移行反応の活用によって難分解性の重質成分の分解が可能になることや、バイオマスマップグレーディングに必要な脱酸素化の選択性を改善できることなどを確かめた。これは、複雑な混合物である原料の中で、水素が豊富に含まれる成分から水素不足の成分に水素を再分配することができたためと考えられる。これらの成果は水素移行反応の理解と制御を達成することで FCC/RFCC プロセスの更なる効率化が期待できることを示唆する。本発表ではこれらの研究成果について紹介する。

2. 多環芳香族の接触分解反応

重質油中には難分解性の多環芳香族炭化水素が多く含まれており、その効率的な分解が求められている。従来、多環芳香族は残油水素化脱硫 (RDS) プロセスにおいて芳香環の一部が水素化されたのち、RFCC プロ

セスにおいて飽和環が分解されることで軽質成分へ転換されると考えられており、非水素雰囲気下の RFCC における多環芳香族の分解は考えられてこなかった。そこで我々は、RFCC 反応場での多環芳香族の分解を目指し、共存物質からの水素供与の効果について検証した。

2 環芳香族および 3 環芳香族のモデル物質としてそれぞれ 1-メチルナフタレン (1-MN) と 9-メチルアントラセン (9-MA) を用い、*n*-ヘキサデカン (*n*-C₁₆) 共存下での接触分解反応試験を行った。その結果を Fig. 1 に示す¹⁾。ここで 2 環芳香族および 3 環芳香族の転化率は、原料および生成物中に含まれる 2 環芳香族または 3 環芳香族の物質量を基準に計算しており、アントラセンからフェナントレンへの異性化やアルキル基の移動、脱離、付加などの影響を受けず、2 環芳香族または 3 環芳香族が転化したかどうかを議論することができる。Fig. 1 より、2 環芳香族は比較的安定であったが、3 環芳香族は 60% を超える転化率を示した。このことから、水素供与体共存下において 3 環芳香族の分解が進行することが確かめられた。

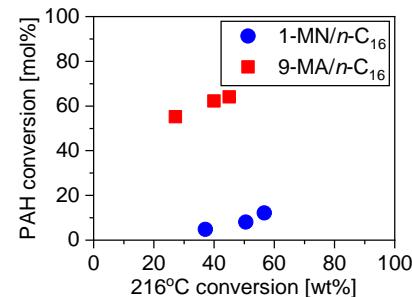


Fig. 1 Conversion of 2-ring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from catalytic cracking of 1-MN/*n*-C₁₆ and conversion of 3-ring PAH from catalytic cracking of 9-MA/*n*-C₁₆ (PAH 20 mol%, RFCC equilibrium catalyst, 516 °C).¹⁾

9-MA/*n*-C₁₆ 混合接触分解における生成物収率を Fig. 2 に示す²⁾。比較のために *n*-C₁₆ 単独での接触分解の結果も示した。9-MA/*n*-C₁₆ 混合接触分解では *n*-C₁₆ 単独接触分解と比較して単環芳香族、縮合 2 環芳香族 (ナフタレン類)、非縮合 2 環芳香族 (ジヒドロアントラセン、ジヒドロフェナントレン、ビフェニル類)、コークが増加することが確かめられた。ここで、単環芳香族、縮合 2 環芳香族、コークは反応の進行とともに増加するの

に対して、非縮合 2 環芳香族は反応の進行とともに減少した。この結果より、単環芳香族、縮合 2 環芳香族、コークは最終生成物であるのに対し、非縮合 2 環芳香族は反応中間体であることが示唆された。

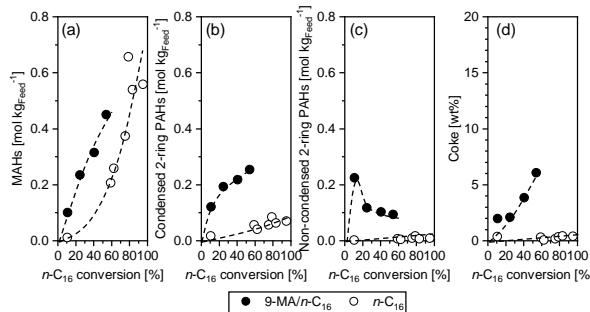


Fig. 2 Yield of (a) monocyclic aromatic hydrocarbons (MAHs), (b) condensed 2-ring PAHs, (c) non-condensed 2-ring PAHs and (d) coke from catalytic cracking of 9-MA/n-C₁₆ (20:80 molar ratio) and n-C₁₆ (RFCC equilibrium catalyst, 500 °C).²⁾

RFCC 原料に含まれる成分の中で水素供与能が期待できるものとして、パラフィンだけでなく芳香族側鎖やRDSで生成するナフテン環などが考えられる。そこで、n-C₁₆に加え、芳香環側鎖のモデル物質としてドデシルベンゼン (DDB)、ナフテン環構造のモデル物質としてテトラリン (Tet) を用いた。また、水素供与能を持たないと考えられる不活性物質としてトルエン (Tol) を用いた。これらの物質を 9-MA と混合して接触分解反応試験を行った結果を Fig. 3 に示す²⁾。パラフィンだけでなく、ナフテンやアルキルベンゼンが共存する場合にも 3 環芳香族転化率が増加する傾向が見られた。特に Tet を混合した場合には反応初期から極めて高い 3 環芳香族転化率を観測した。このとき、生成物中にはナフタレンが多く存在したことから、Tet の脱水素化により放出された水素が 3 環芳香族に受け渡されることで分解が進行したことが示唆される。一方、n-C₁₆を混合した場合にはn-C₁₆の転化率が増加するにつれて3 環芳香族転化率も徐々に増加する傾向を示した。9-MA/DDB 混合接触分解においては、3 環芳香族転化率は 9-MA/n-C₁₆ 混合系をわずかに上回る程度であった。一方で、水素供与能がないと考えられる Tol を混合した場合にも 3 環芳香族転化率の増加が観察されたが、この 3 環芳香族の添加の大部分はコーク生成に起因することが確かめられた。それに対し、水素供与体が共存することでコーク生成量が抑制されていることから、水素供与体の共存は 3 環芳香族の分解促進とコーク生成抑制の効果があることが示唆された。

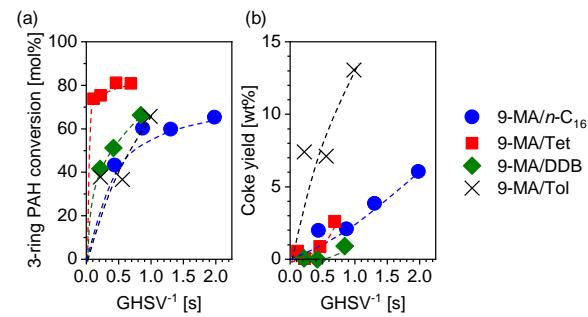


Fig. 3 (a) 3-ring PAH conversion and (b) coke yield from catalytic cracking of different feedstock (9-MA 20mol%, RFCC equilibrium catalyst, 500 °C).²⁾

以上の結果に基づき、3 環芳香族の接触分解反応機構を Fig. 4 に示す²⁾。パラフィンや芳香環側鎖のクラッキングおよび環化反応によってナフテン環が生成し、その脱水素化によって芳香族が生成する過程で水素が放出される。3 環芳香族はその水素を受け取ることで部分的に水素化され、非縮合 2 環芳香族を形成する。しかしながら、芳香環の水素化は可逆反応であり、飽和環の脱水素化は速やかに進行するため、3 環芳香族の水素化・脱水素化の平衡は脱水素側に大きく偏っていると考えられる。それでも、わずかに生成する飽和環のクラッキングが進行することで単環芳香族や縮合 2 環芳香族へと分解が進行する。

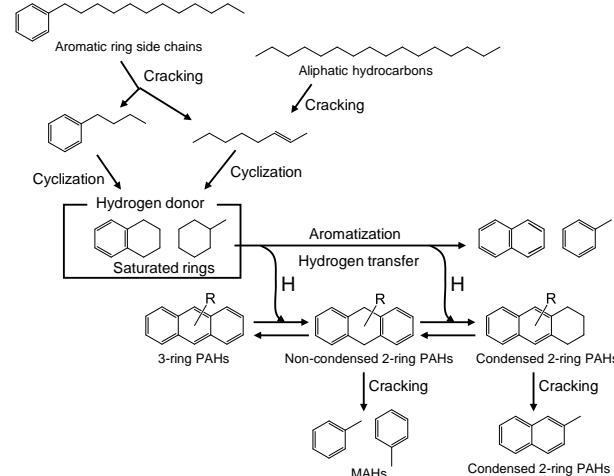


Fig. 4 Proposed reaction mechanism for catalytic cracking of 3-ring PAHs in the presence of hydrogen donors.²⁾

RDS プロセスでは一部の芳香環が水素化されてナフテン環が生成することが知られており、ナフテン環は RFCC プロセスにおける分解活性点と考えられてきた。しかし、ナフテン環からの水素供与により RFCC プロセスでの多環芳香族の分解が進行することが確認できたことから、RDS プロセスは単なる RFCC プロセスの前処理にとどまらず RFCC プロセスへの水素導入とい

う役割も担うことが示唆される。また、重質油原料に含まれるパラフィン類や芳香環側鎖も水素供与能を持つことが確かめられたことから、RDS/RFCC 全体最適化のためには成分間での水素の授受を考慮する必要があることが示唆された。

最近では製油所の脱炭素化に向けてプラスチックの共処理によるケミカルリサイクルも期待されている。プラスチック熱分解油は水素を豊富に含み、接触分解反応場で水素供与体として機能することが期待される。そこで、3種類のプラスチック（PE、PP、PS）の熱分解油を調製し、9-MAとの混合接触分解反応試験を行った。その結果をFig. 5に示す。3種類のプラスチック熱分解油の中でもPE熱分解油と混合した際に3環芳香族転化率が高くなつた。また、PP熱分解油とPS熱分解油ではどちらも同程度の3環芳香族転化率を示したが、コーク収率に大きな差が見られた。PS熱分解油は芳香族性が高く水素含有量が少ないので水素供与能が弱く、3環芳香族に水素が十分に供与されないためにコークが生成する。一方、PEやPPの熱分解油と混合した際にはコーク生成が抑制され、3環芳香族が軽質成分に転換された。すなわち、ポリオレフィン系のプラスチック熱分解油を添加することで重質油中の多環芳香族の分解促進とコーク生成抑制が可能となつた。この結果から、RFCCプロセスにおけるプラスチックの共処理は、プラスチックの再資源化のみならず重質油分解を促進する効果も持つことが示唆された。

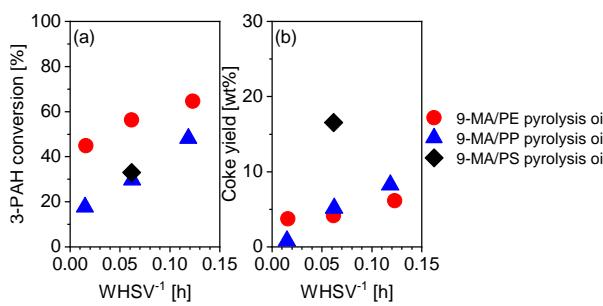


Fig. 5 (a) 3-ring PAH conversion and (b) coke yield from catalytic cracking of 9-MA and plastic pyrolysis oil (9-MA 10wt%, RFCC equilibrium catalyst, 500 °C).

3. バイオオイルの共処理

再生可能資源であるバイオマスを用いた石油代替に向けて、様々な石油精製プロセスにおけるバイオオイルの共処理が検討されている。そのうちの多くのプロセスは水素化反応プロセスであるが、バイオオイルの含酸素量が多いことから水素消費量が多くなることや強い発熱反応が進行するためにプロセス制御が困難に

なることなどの課題が挙げられている³⁾。一方、RFCCは外部水素を導入しない安価なプロセスであり、効率的な共処理技術の実現が期待されている。

非水素雰囲気下で反応が進行するRFCCでの共処理では、CO₂、CO、コークとしての脱酸素化が進行しやすいが、これらの脱酸素形態は炭素損失を伴う。一方、H₂Oとして脱酸素化できるとバイオ原料中の炭素資源を効率的に炭化水素に転換できる。すなわち、外部水素を導入することなくH₂Oとしての脱酸素化を進行させることが重要な課題となる。そこで注目されるのが水素移行反応である。水素移行反応において含酸素化合物が水素受容体として働くことで、非水素雰囲気下でもH₂Oとしての脱酸素が進行する。このとき、受け渡された水素はH₂Oとして系外に排出されるため、生成され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を増収することが期待できる。

我々はバイオオイルおよび重質油のモデル物質としてそれぞれグアイアコールとテトラリンを用い、温度や接触時間を変更して接触分解反応試験を行つた。生成物の酸素基準収率をFig. 6に示す。いずれの温度においても、接触時間の増加に伴つてメトキシフェノール類とベンゼンジオール類が減少し、フェノール類が増加した。この結果から、グアイアコールの脱酸素はベンゼンジオール、フェノールを経由して逐次的に進行することが示唆された。ただし、グアイアコールからフェノールまでの脱酸素化は速やかに進行するものの、フェノール類から单環芳香族炭化水素への脱酸素化の進行は遅く、律速段階となる。また、反応温度が上昇すると脱酸素反応が加速されるものの、COとしての脱酸素経路も並行して進行することが確かめられた。同様の結果はテトラリンの代わりにプラスチック（PEおよびPP）熱分解油を共存させた場合でも観測された。

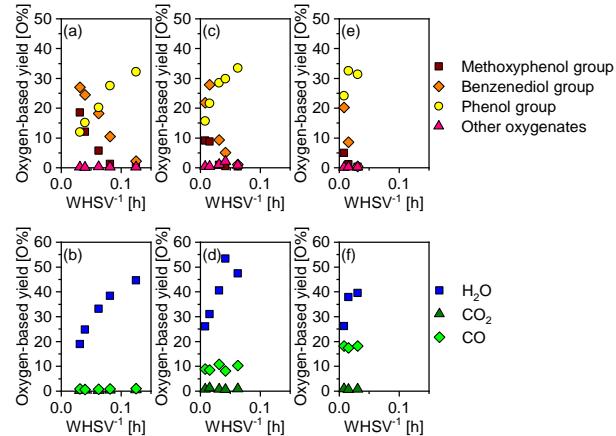


Fig. 6 Oxygen-based yield of reaction products from catalytic cracking of guaiacol/Tet (40:60 molar ratio) at different temperatures. (a)(b) 450 °C; (c)(d) 500 °C; (e)(f) 550 °C.

さらに、実際のバイオオイルを用いた接触分解反応試験にも取り組んだ。セルロースおよびリグニンをグアイアコール、水、酢酸とともに加圧熱処理し、加溶媒分解を起こすことでバイオオイルを調製した。得られたバイオオイルを重質油モデル物質である *n*-エイコサン (*n*-C₂₀) と混合して接触分解反応を行った。RFCC触媒の劣化度を変えて実験を行った際の結果を Fig. 7 に示す⁴⁾。RFCC触媒中のゼオライトの結晶格子サイズ (UCS) は触媒の劣化度の指標であり、水熱劣化によるゼオライトからの脱AIが進行するほどUCSは小さくなり、それに伴って水素移行反応活性も低下する。Fig. 7 に示されるように、UCS が大きいほど含酸素化合物、CO₂、CO の収率が減少し、炭化水素収率が増加した。すなわち、水素移行反応活性を高めることで H₂O としての脱酸素経路が活性化されることが確かめられた。さらに、*n*-C₂₀単独での接触分解生成物に比べてバイオオイルとの共処理での生成物の方がオレフィン/パラフィン比が高い結果となった。この結果から、オレフィンよりも含酸素化合物の水素受容能が高いことが示唆され、共処理において水素移行反応を促進することで H₂O としての脱酸素化の促進とオレフィン類の収量の両立ができる可能性を示すことができた。

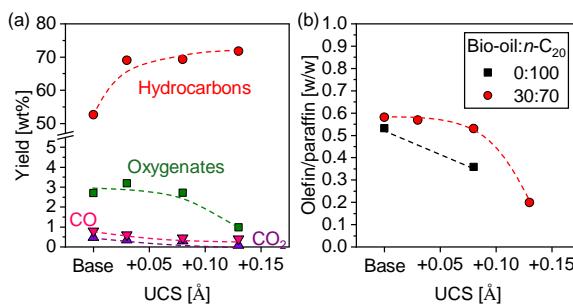


Fig. 7 (a) Reaction product yields and (b) olefin/paraffin ratio from catalytic cracking of bio-oil/*n*-C₂₀ (30:70 weight ratio) on RFCC catalysts with different zeolite UCS (500°C, WHSV = 16 h⁻¹).⁴⁾

4. 油脂の接触分解・脱酸素化

バイオオイルだけでなく、油脂も石油代替資源として注目されている。生産量の多い食用油だけでなく、非可食油や廃食油の利用が期待される。また、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。RFCCプロセスを用いた油脂の接触分解により、脱酸素化と軽質炭化水素への転換が進行することが多くの研究で報告されている。

我々は、飽和脂肪酸トリグリセリドを中心とした油脂原料を用いて接触分解反応の検討を行った⁵⁾。トリ

ラウリン (C12 トリグリセリド) を原料に用いた反応試験の結果を Fig. 8 に示す。主な反応生成物は炭化水素、含酸素化合物、CO₂、CO、H₂O、コークであり、反応の進行とともに含酸素化合物が減少して炭化水素が増加したことから脱酸素反応が進行したことが示唆される。これらの反応試験の結果から、我々は飽和脂肪酸トリグリセリドの接触分解反応機構として Fig. 9 のような反応経路を提案した。この反応経路では、油脂の分解で生じた軽質炭化水素の環化・脱水素化によって水素が放出され、その水素をエステル結合の脱酸素に利用することで H₂O としての脱酸素が進行する。すなわち、水素移行反応の観点からみると、油脂は水素供与体としても機能することができる。これにより、油脂の接触分解では外部水素を導入しなくても H₂O としての効率的な脱酸素化が可能となる。また、油脂の水素化能は特に不飽和脂肪酸を含む油脂で強く、不飽和脂肪酸トリグリセリドの接触分解反応では自身に含まれるエステル結合の脱酸素だけでなく共存物質への水素供与も可能であることが確かめられている^{6,7)}。

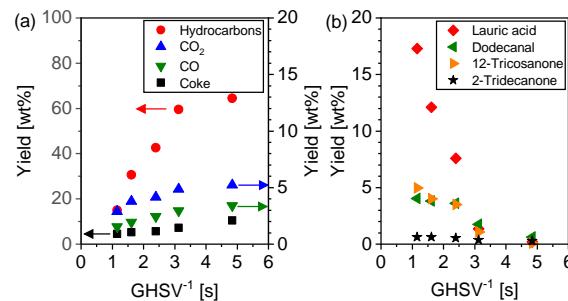


Fig. 8 Reaction product yields from catalytic cracking of trilaurin (RFCC equilibrium catalyst, 470 °C).⁵⁾

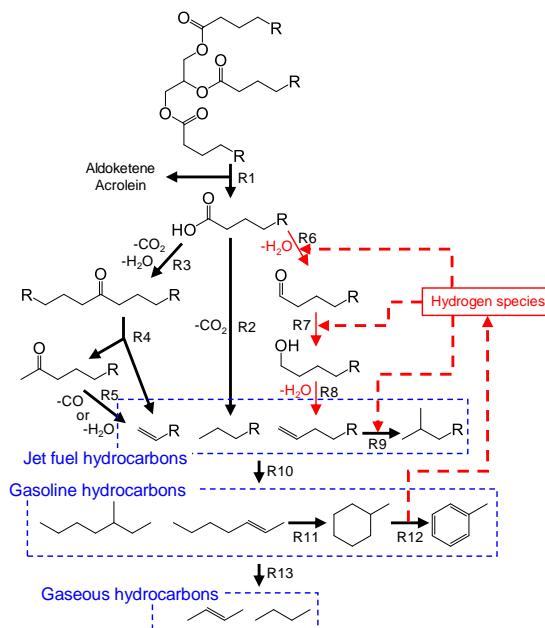


Fig. 9 Proposed reaction mechanism for catalytic cracking of saturated triglycerides.⁷⁾

5. 機械学習を用いた反応解析

RFCCプロセスの原料となる重質油やバイオオイル、廃プラスチック油などは組成が極めて複雑で、なおかつ水素移行反応を考慮した時の成分の組み合わせの数は膨大であり、反応場においてどのような相互作用が重要なのかを明らかにするのは困難である。我々は、重質油とバイオオイルのモデル物質28種を用いた反応試験データを対象とし、複雑な反応系に対する機械学習を利用した反応モデル構築に取り組んだ。一般に機械学習では予測精度と解釈可能性にトレードオフの関係があることが知られているが、我々の研究において解釈可能性の高い線形回帰モデルに物理化学に基づく特微量エンジニアリングを導入することで高予測精度かつ高解釈可能性な予測モデル構築が可能であることを見出した⁸⁾。

我々の研究で考慮した特微量をTable 1に示す。基本特微量(反応温度、接触時間、入口濃度)に加え、原料間の相互作用を表現する濃度交差項を組み込んだ。さらに、反応速度論や反応工学に基づいて変換された特微量を追加し、LASSOによる線形回帰モデルを構築した。

Table 1 Descriptors used in model construction

Basic descriptors	
Temperature	T
Contact time	t
Feedstock concentration	$X_i (i = 1 - 28)$
Additional descriptors (Physics-based feature engineering)	
Concentration interaction	$X_i X_j (i, j = 1 - 28)$
Arrhenius type temperature	$\exp(-E_a/RT)$
Reaction rate	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i$ $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j$
Concentration change (Differential reactor)	$\exp(-E_a/RT) \cdot X_i t$ $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i X_j t$
Concentraition change (Integral reactor)	$X_i \exp(-kt)$ $X_i^2 / (X_i + (kt)^{-1})$
Intermediate term	X_i / X_j $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i / X_j$ $\exp(-E_a/RT) \cdot X_i / X_j t$

基本特微量のみを用いて構築したLASSOモデルにおける実測値と予測値の関係をFig. 10に示し、物理化学に基づく特微量エンジニアリングを施したLASSOモデルでの結果をFig. 11に示す⁹⁾。基本特微量のみのモデルでは予測精度が悪かったのに対し、物理化学に基づく特微量エンジニアリングによってすべての生成物収率を高い精度で予測できるようになった。さらに、LASSOモデルの標準回帰係数から重要な反応の組み合わせを解釈できる可能性も示すことができた。

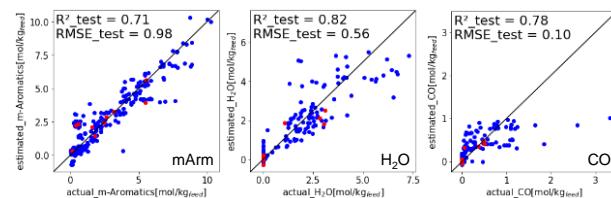


Fig. 10 Relationship between measured and predicted yield from LASSO model with basic descriptors.

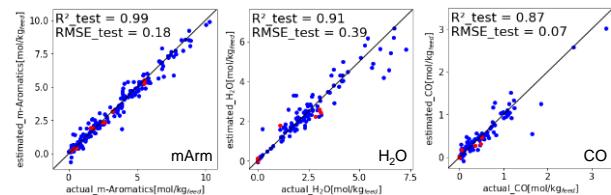


Fig. 11 Relationship between measured and predicted yield from LASSO model with physics-based feature engineering.

さらに、原料中に含まれる成分の分子構造を分子ファンガープリントによって表現し、原料が含む様々な部分構造の濃度をモデルの説明変数として取り入れることを検討した。その結果、モデルの予測精度が向上したことに加えて、学習データに含まれていない原料の反応についても予測できることが確かめられた¹⁰⁾。現状はモデル物質を用いた反応試験データを対象としているが、今後は実際の重質油やバイオオイルの反応予測に展開することで、RFCCプロセスの複雑な反応系において重要な反応因子を抽出しつつ生成物組成を予測するモデルの構築が期待でき、RFCCプロセスの重質油処理能力の向上やバイオマス資源および廃プラスチック原料の共処理における最適化などへの適用も期待される。

- I. Shimada *et al.*, Fuel, **161**, 207-214 (2015).
- I. Shimada *et al.*, Fuel Process. Technol., **232**, 107267 (2022).
- S. van Dyk *et al.*, Biofuels Bioprod. Biorefining, **13**, 760-775 (2019).
- I. Shimada *et al.*, J. Jpn. Petrol. Inst., **61**, 302-310 (2018).
- I. Shimada *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., **56**, 75-86 (2017).
- I. Shimada *et al.*, J. Chem. Eng. Jpn., **51**, 778-785 (2018).
- I. Shimada *et al.*, J. Jpn. Petrol. Inst., **63**, 10-19 (2020).
- I. Shimada *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., **62**, 21087-21099 (2023).
- 嶋田, 第53回石油・石油化学討論会, 2B11 (2023).
- 嶋田, 第54回石油・石油化学討論会, 1E12 (2024).