

2026年度 JPECフォーラム

廃食油の共存下での直留軽油の水素化脱
硫反応に関する研究

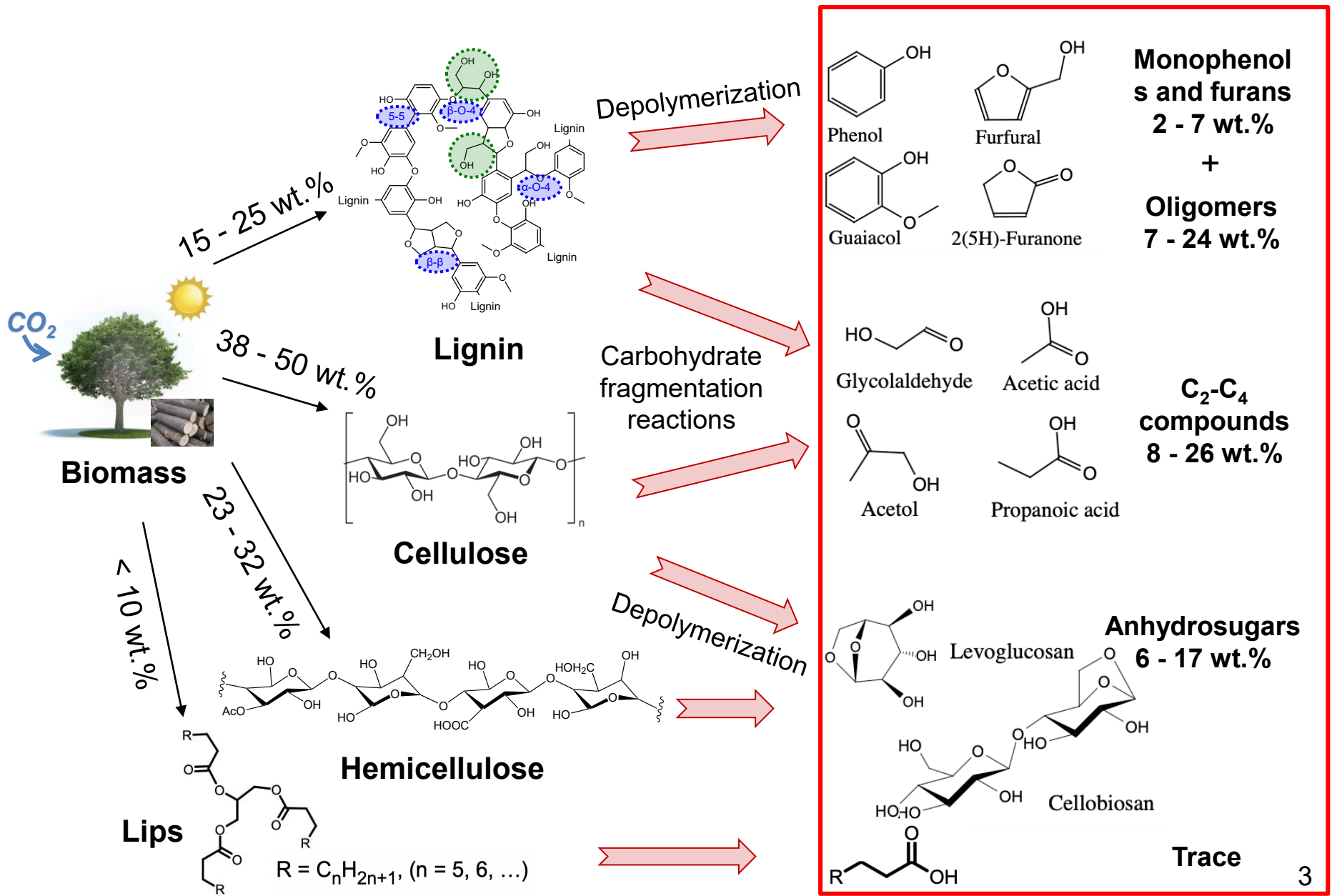
2026年5月12日

東京農工大学/銭 衛華

目次

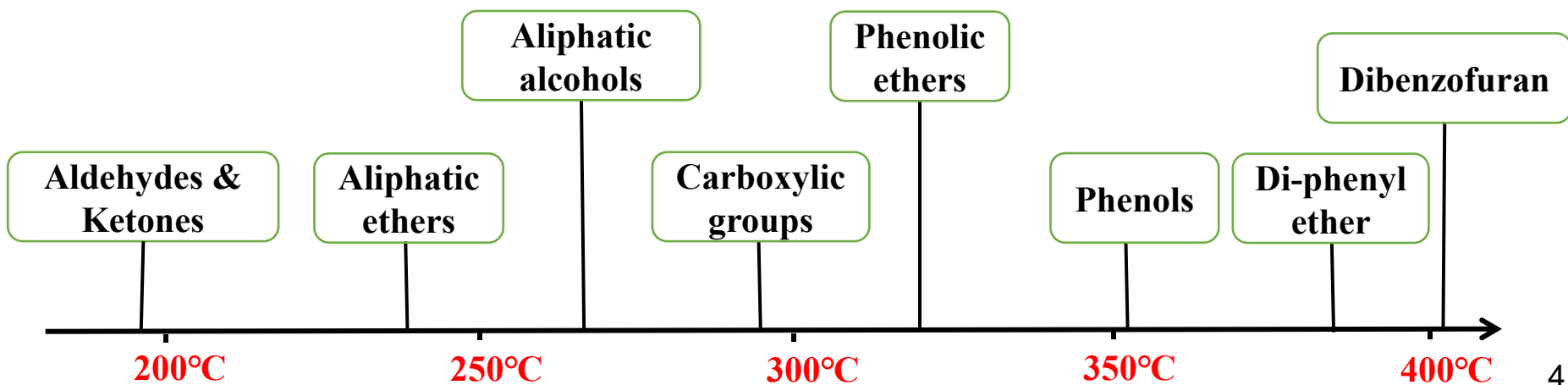
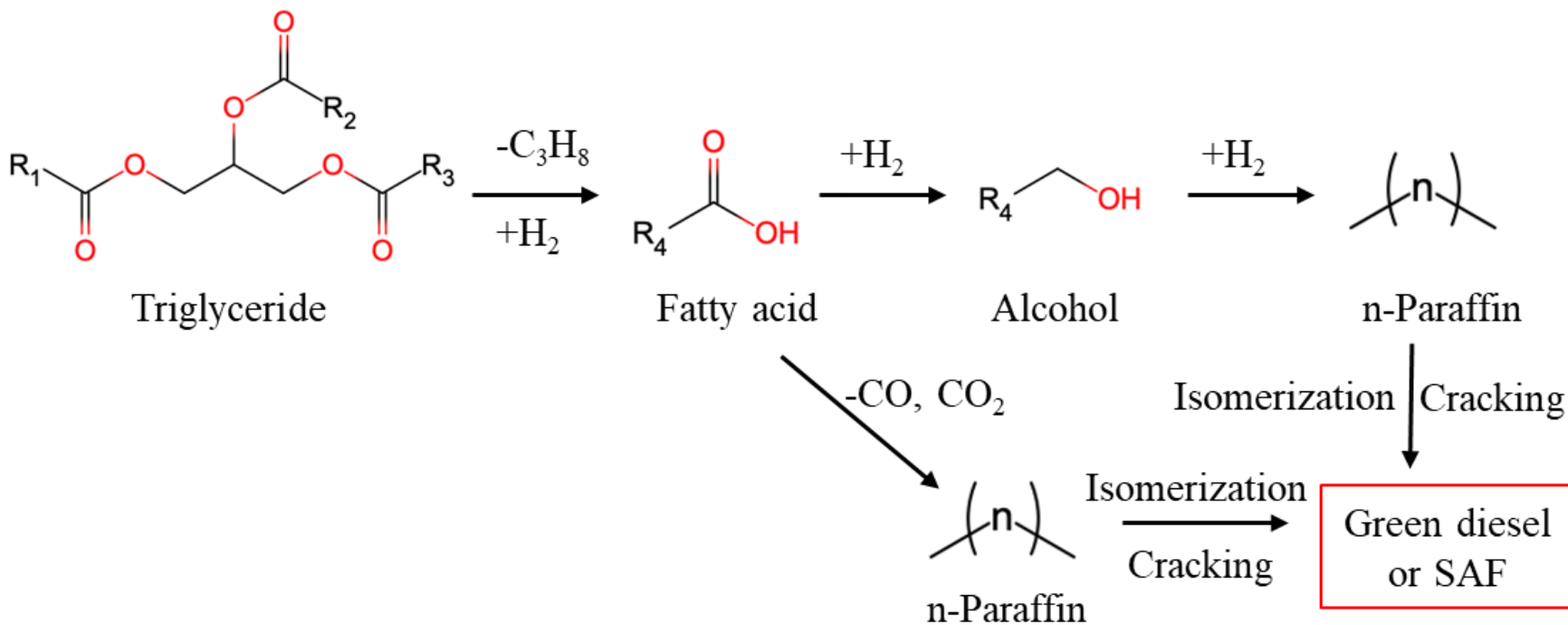
- 背景
- 軽油水素化脱硫反応特性の解析
- 軽油水素化脱硫反応に及ぼす含酸素モデル化合物の影響
- 軽油水素化脱硫反応に及ぼす廃食油の影響の解析
- 軽油と廃食油との共処理運転条件の検討
- まとめ

熱分解バイオオイルの成分

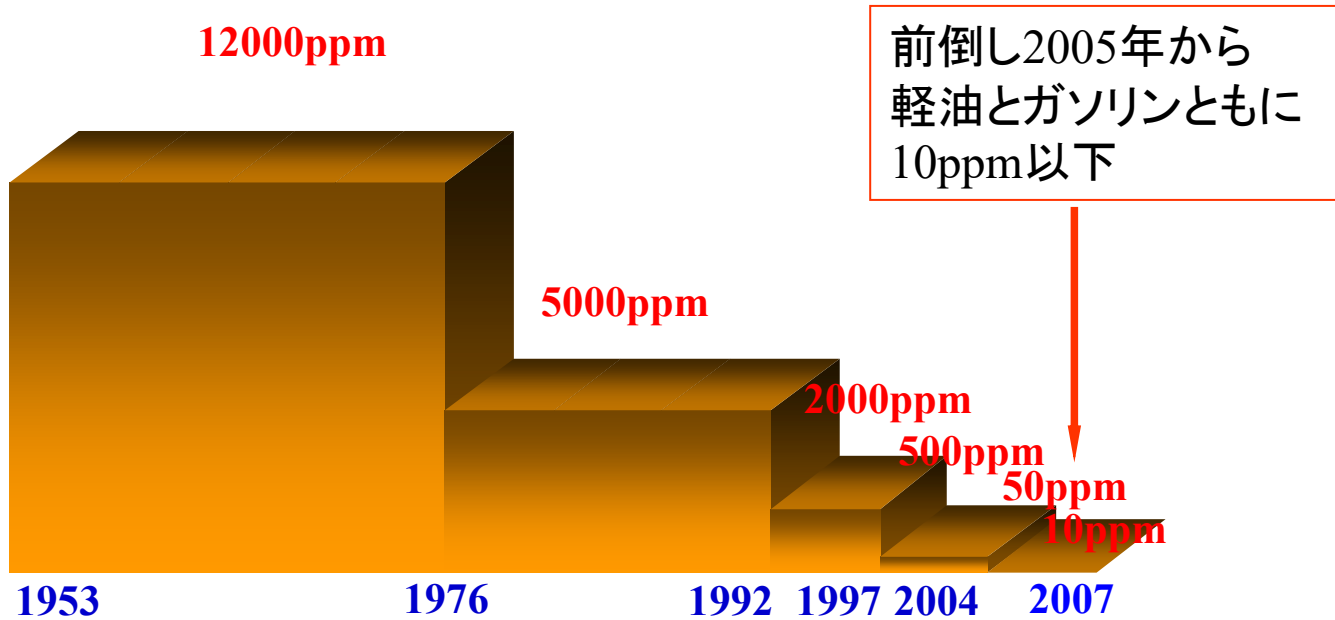


[1] A.P. Pinheiro Pires; et al. Energy & Fuels, 33 (2019) 4683-4720.

バイオオイルからのグリーン燃料油の製造

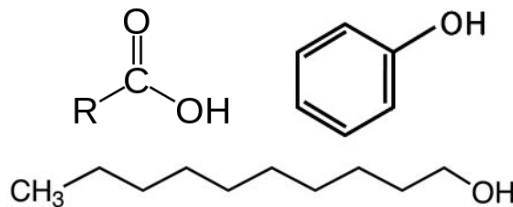


軽油中の硫黄分の規制と石油業界の取り組み



軽油とバイオオイルの共処理によるグリーン燃料製造

バイオオイル

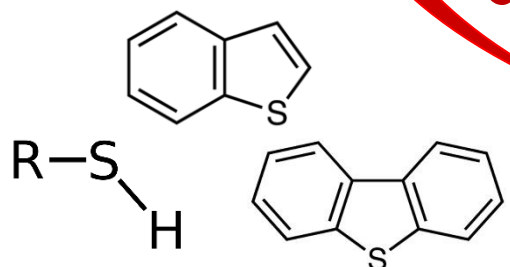


10~50 wt%の酸素分が含まれている
不安定で粘性が高く、腐食性があり、低発熱量

① 水素化脱酸素素(HDO)

新規バイオオイル
水素化処理設備

軽油 (灯油)



有機硫黄化合物

既存の水素化処理設備
Co-Processing

② 水素化脱硫(HDS)

Gディーゼル・SAF

Primary advantages:

- ① Capital expenditure ↓
- ② SAF volumes ↑
- ③ Faster implementation

水素化脱硫
装置過剰

主要な課題

- 1) バイオオイルの酸素化合物の水素化脱酸素素反応(HDO)に不明な点が多い
- 2) 水素化脱硫(HDS)と脱酸素素(HDO)の同時反応はほとんど不明

研究目的

水素化処理プロセスを用いた灯軽油留分等と廃食油やトール油等低炭素由来の原料の共処理を対象として、共処理配合比率による反応成績や脱硫触媒性能への影響、脱酸素反応機構等基礎的なデータを、モデル原料や実原料を用いて収集し、共処理の装置運転の指針とするとともに新たな触媒設計指針の獲得につなげる。

研究方法

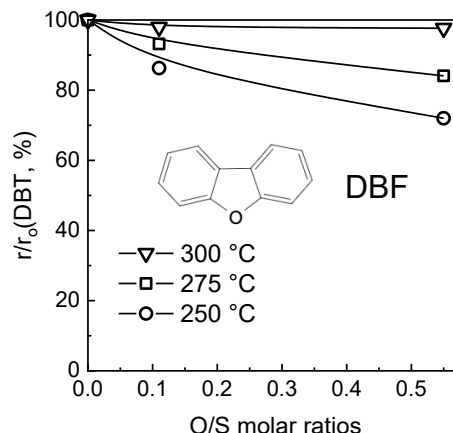
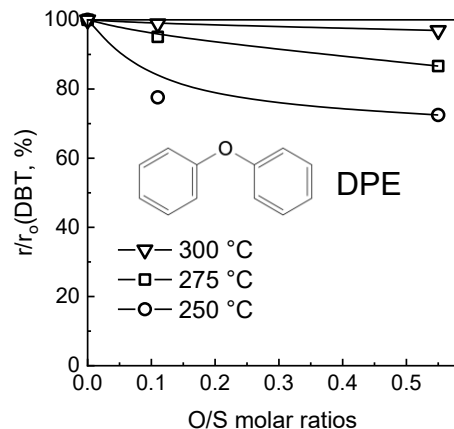
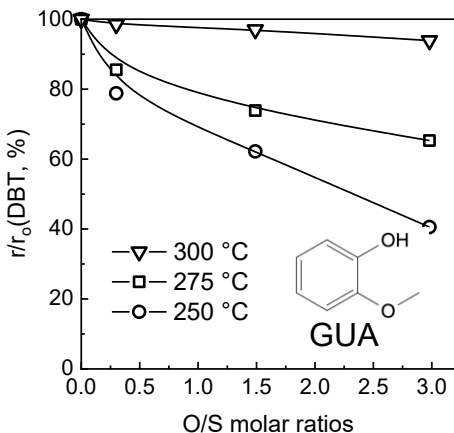
- 1) 含酸素モデル化合物の水素化脱酸素反応 (HDO) およびDBTの水素化脱硫反応 (HDS) 機構を解明する。
- 2) 各々の酸化物がDBTの水素化脱硫 (HDS) 反応機構に及ぼす影響を解明する。
- 3) 含酸素分実油 (廃食油やトール油等) の水素化脱酸素反応機構及び実軽油の水素化脱硫反応機構を解明する。
- 4) 各々の含酸素モデル化合物が含硫黄分実油 (軽油) の水素化脱硫 (HDS) 反応機構に及ぼす影響を解明する。
- 5) 含酸素実油と軽油と異なる混合割合で混合する原料の水素化共処理の基礎データの収集および水素化共処理における軽油のHDSに対する含酸素分実油の影響を解明する。

2024年度成果: 含酸素化合物の共存下でのジベンゾチオフェンの水素化脱硫反応

【実施内容】 ①ジベンゾチオフェン (DBT) の水素化脱硫 (HDS) ; ②グアイアコール (GUA) の水素化脱酸素反応 (HDO) ; ③DBTとGUA、ジベンゾフラン (DBF) およびビフェニルエーテル (DPE) 等の含酸素化合物の水素化共処理を実施し、Langmuir-Hinshelwoodモデルを用いた動力学解析を実施した。

【成果】 ①GUAのHDO反応経路はDBTのHDSよりも複雑で、活性化エネルギー及び吸着熱のいずれもDBTより大きいこと ; ②DBTと酸素化合物との水素化共処理の際、同じ活性サイトへ競争吸着より、DBTのHDSを阻害すること ; ③DBTのHDSへの影響はGUA > DPE, DBF の順で減少し、酸素化合物の競争吸着能力に依存すること

含酸素化合物の濃度の影響 (O/S molar ratios)



反応条件: GUA/
DBF/ DPE + DBT,
圧力 5 MPa; H₂/oil,
500 (v/v); WHSV,
30 h⁻¹

各々の反応の活性化エネルギー

反応経路	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)
① Guaiacol → Bezenediol	108
② Guaiacol → Phenol	111
③ Phenol → Benzene	119
④ Phenol → Cyclohexane	104
⑤ Benzene → Cyclohexane	120

各々の反応の活性化エネルギー

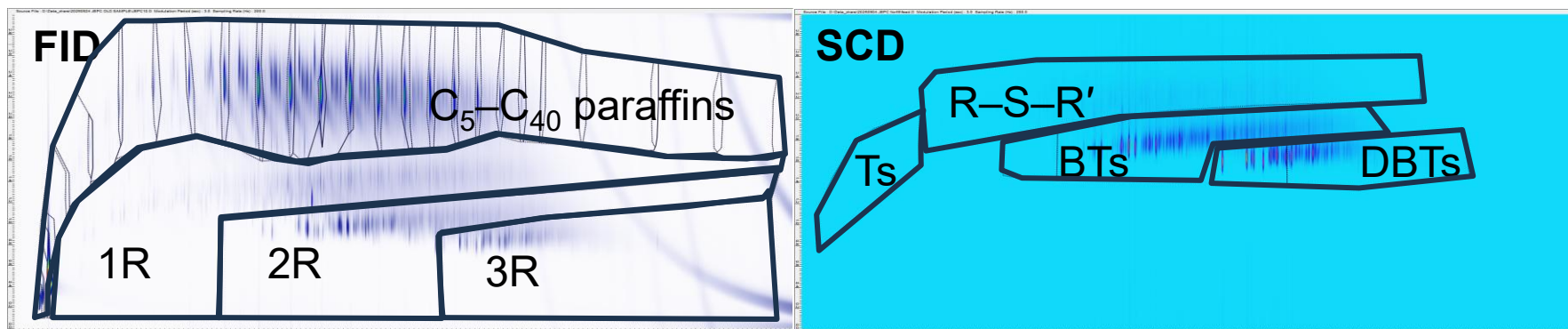
反応経路	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)
① DBT → BP	104
② BP → CHB	85.0

各反応物の吸着熱

	DBT	GUA	DBF	DPE
$-\Delta H$ (kJ/mol)	59.7	80.6	55.3	60.1

軽油の分析

① GC×GCを用いた軽油分析法の確立



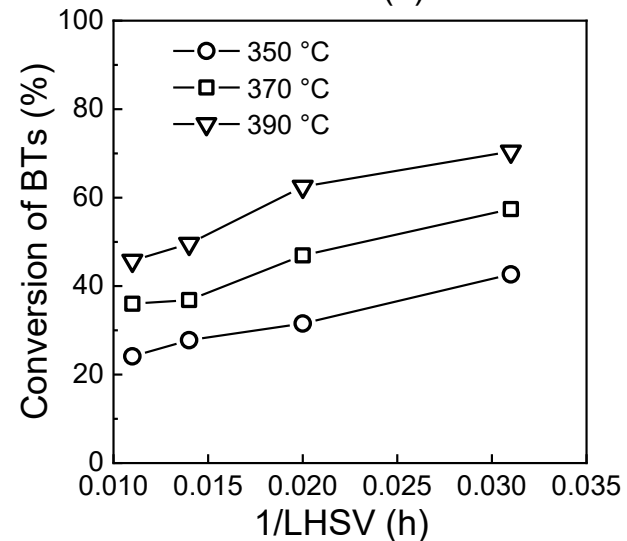
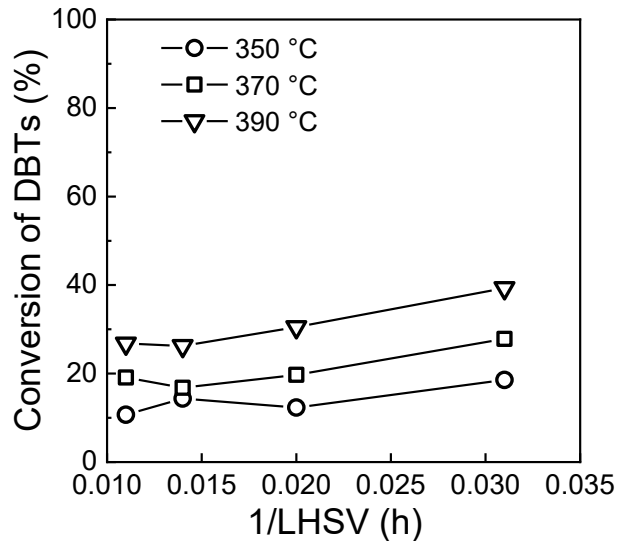
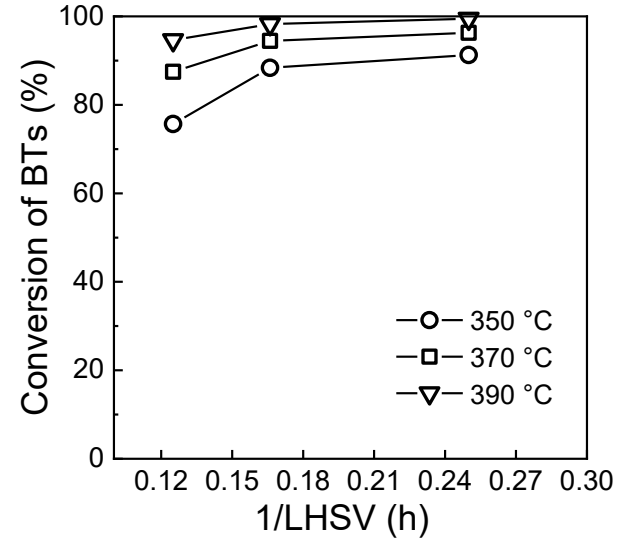
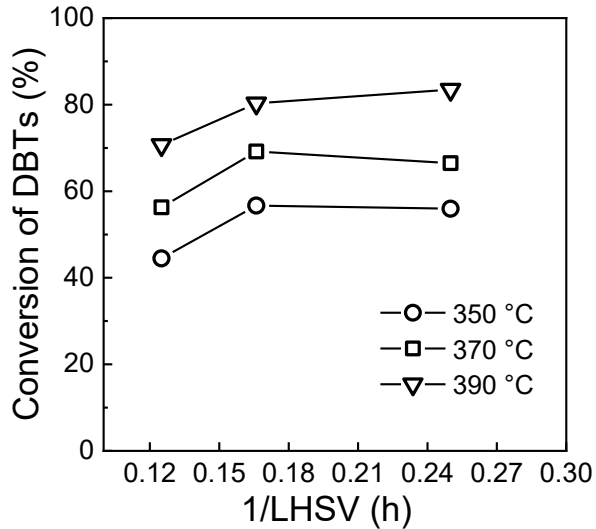
含硫黄成分：BTs 44.8%；DBTs 40.6%；Others 14.6%；全硫黄分：約1.43wt%

② 分析装置：TS-5000H + ND-500 硫黄（S）と窒素（N）の分析

表1. 測定結果

試料名	窒素				硫黄			
	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	推定値 (ppm)	測定値 ($\mu\text{g/g}$)	平均値 ($\mu\text{g/g}$)	RSD (%)	推定値 (ppm)
軽油	100.9	100.0	0.8	1000	14300	14300	1.1	9000
	99.2				14100			
	99.8				14500			

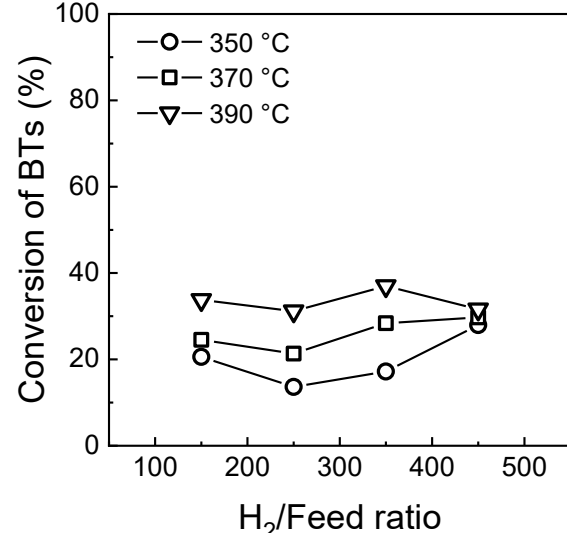
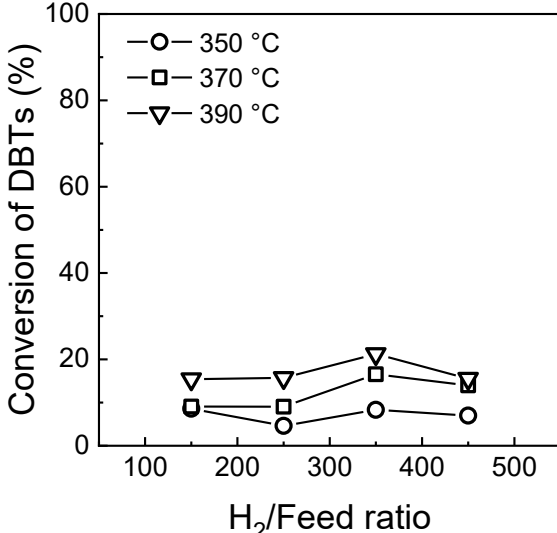
軽油の水素化脱硫反応におけるLHSVの影響



実験条件：原料：JPEC軽油、圧力 3MPa、 H_2/oil 150、350/375/390 °C、LHSV 4-86 h^{-1}

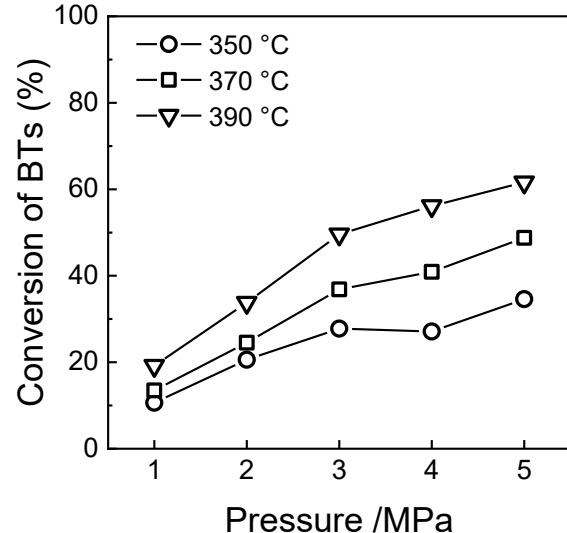
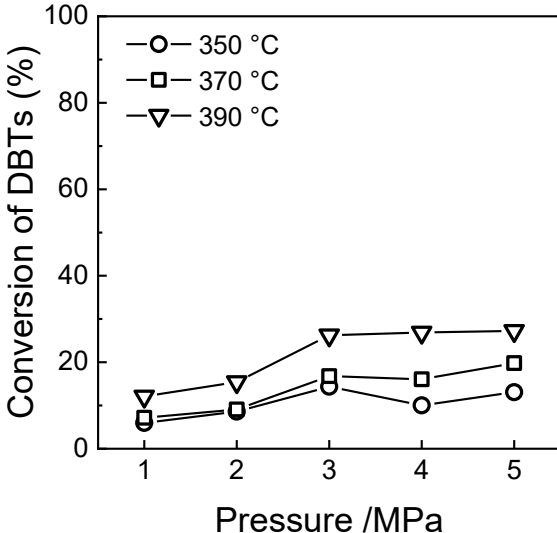
軽油水素化脱硫反応におけるH₂/Oil比及び水素圧力の影響

H₂/Oil比の影響



実験条件：原料：JPEC軽油、圧力 2 MPa、350/375/390 °C、LHSV 68 h⁻¹

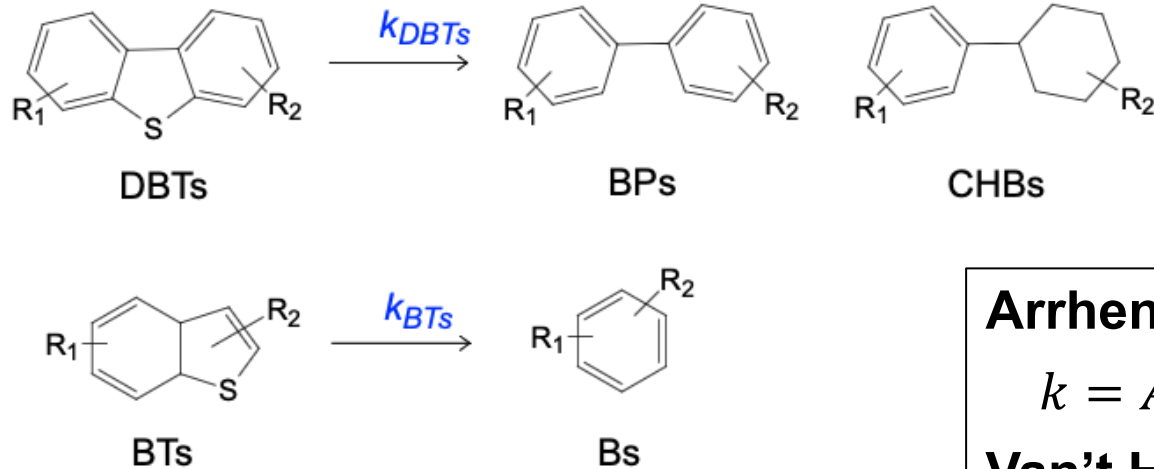
水素圧力の影響



実験条件：原料：JPEC軽油、H₂/oil 150、350/375/390 °C、LHSV 68 h⁻¹

軽油のHDS動力学解析方法

1) 軽油の反応経路図 (Lumpedモデルにより簡易化した反応経路図)



Arrhenius式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Van't Hoff式

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

2) Langmuir-Hinshelwood型反応速度式

$$r_{DBTs} = \frac{k_{DBTs} K_{DBTs} p_{DBTs}}{A} \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2}}$$

$$r_{BTs} = \frac{k_{BTs} K_{BTs} p_{BTs}}{A} \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2}}$$

$$A = 1 + K_{DBTs} p_{DBTs} + K_{BTs} p_{BTs}$$

r_i : 成分*i*の反応速度 [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]

k_i : 反応速度定数 [$\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]

K_i : 成分*i*の吸着定数 [Pa^{-1}]

p_i : 成分*i*の分圧 [Pa]

X: 含酸素化合物

軽油水素化脱硫反応の動力学解析結果

■ 軽油のHDS反応におけるDBTsおよびBTs反応速度定数 k と吸着平衡定数 K

反応温度/ °C	反応速度定数 [$10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]		吸着平衡定数 K [MPa $^{-1}$]		
	k_{DBTs}	k_{BTs}	$K_{\text{DBTs}} \times 10^{-4}$	$K_{\text{BTs}} \times 10^{-4}$	$K_{\text{H}_2} \times 10$
350	1.07	4.72	1.905	1.584	1.018
370	2.25	8.13	1.264	1.132	0.930
390	4.52	13.5	0.859	0.826	0.853

■ 各々の反応速度定数の指前因子と活性化エネルギー

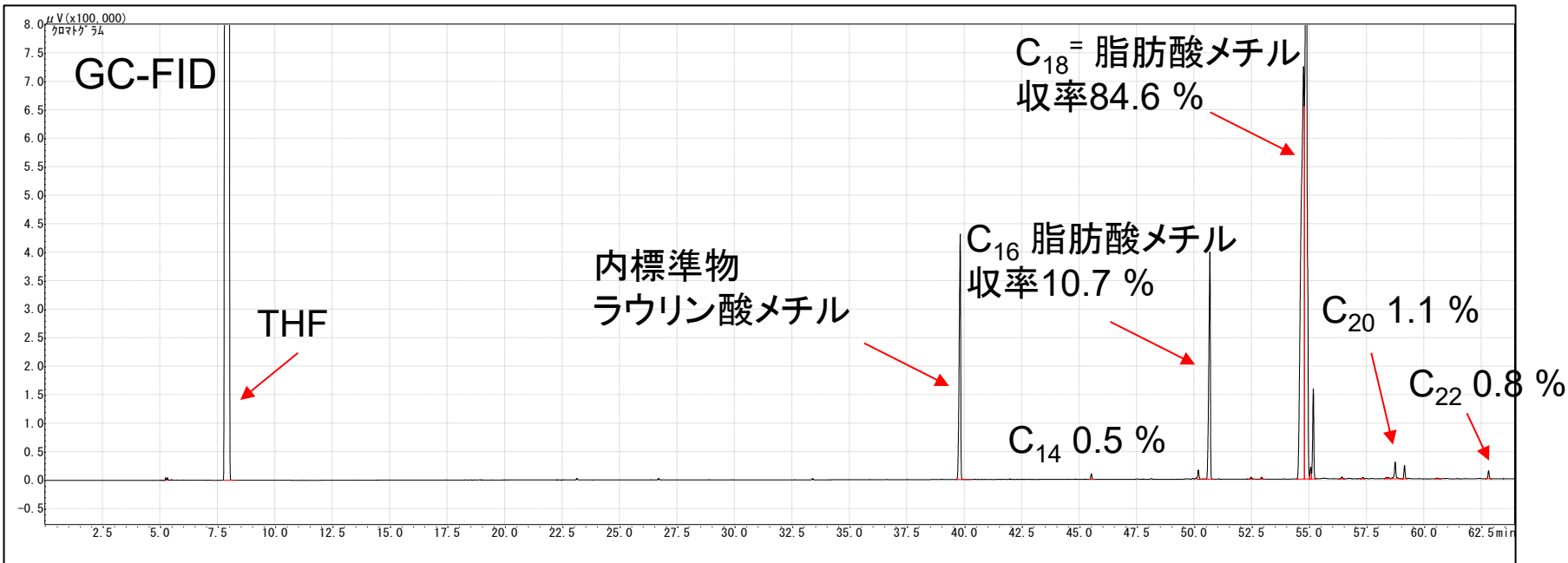
反応経路	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	指前因子(A)
DBTs → BPs	124	2.59×10^9
BTs → Bs	90	1.79×10^7

■ 各々の反応物の吸着熱

	DBTs	BTs	H ₂
$-\Delta H$ (kJ/mol)	68.4	56.0	15.2

廃食油の分析：脂肪酸メチルエステル化試料

■ エステル交換とエステル化後生成物の分析



反応条件：

メチル化試薬150mL：無水メタノール：ヘキサン：濃硫酸＝75：25：1（体積比）

反応時間：2h 反応温度：90度 廃食油：3g

Other: 2.3%

■ 廃食油中トリグリセリド由来脂肪酸組成

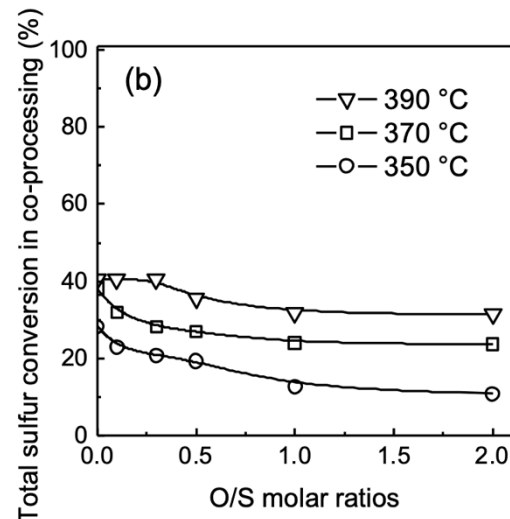
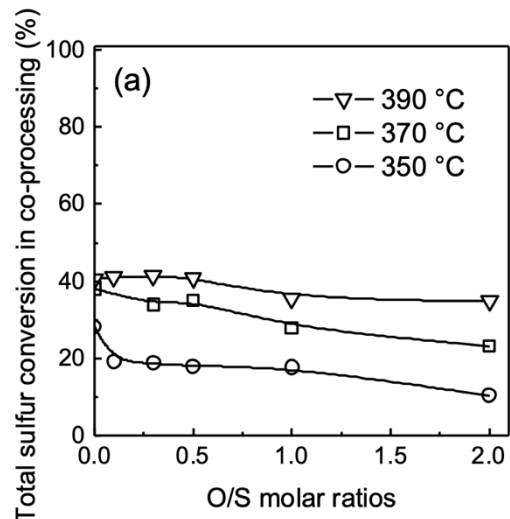
Type	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0
wt%	0.5	10.7	0.4	40.7	40.4	3.2	0.5	0.6	0.8

パルミチン酸(MP, C16:0);オレイン酸(MO, C18:1);リノール酸(ML, C18:2)

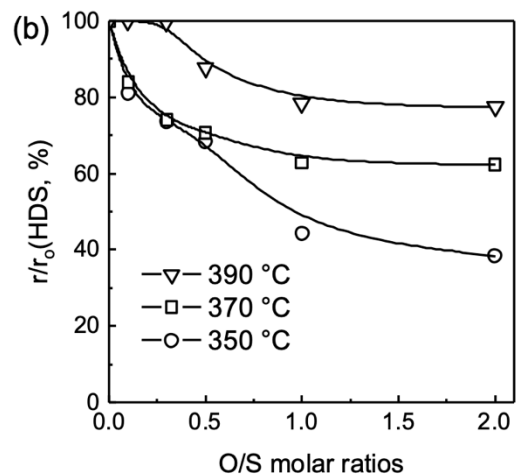
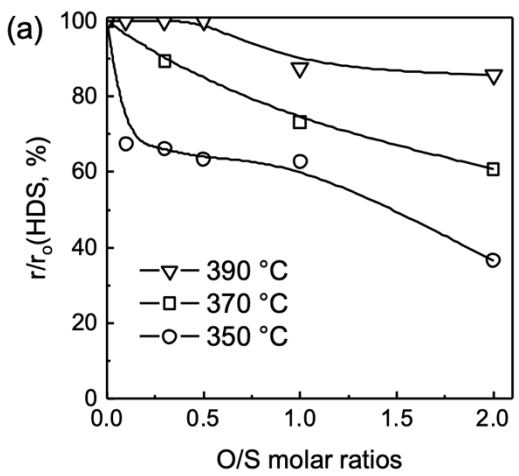
軽油水素化脱硫反応に及ぼす含酸素化合物の影響

リノール酸メチルの影響 (ML, C18:2)

パルミチン酸メチルの影響 (MP, C16:0)



Conversion of total sulfur in straight-run gas oil (SRGO) at different O/S ratios and temperatures for co-processing with ML (a) and MP (b).

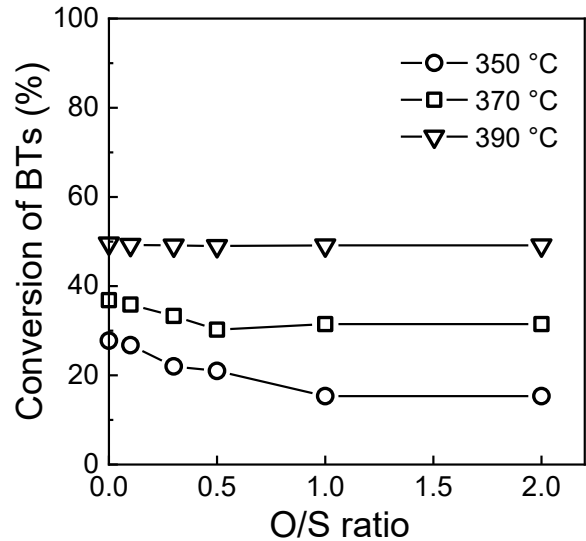
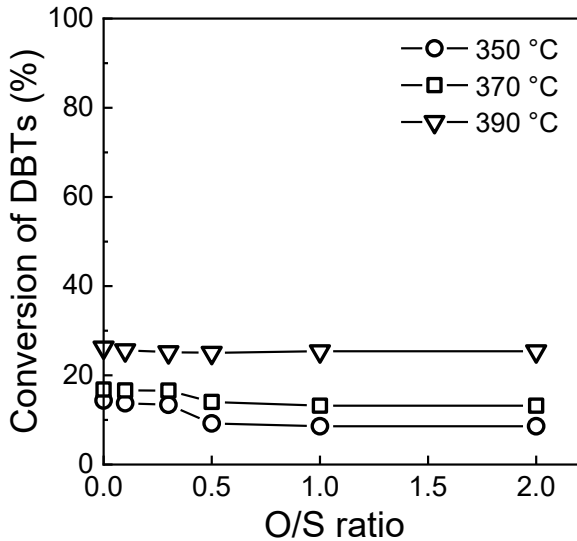


Effect of ML (a) and MP (b) on the HDS rate of straight-run gas oil (SRGO) in co-processing 15

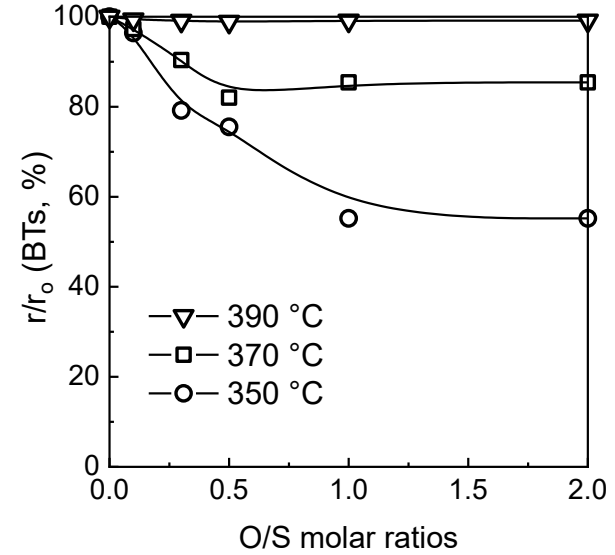
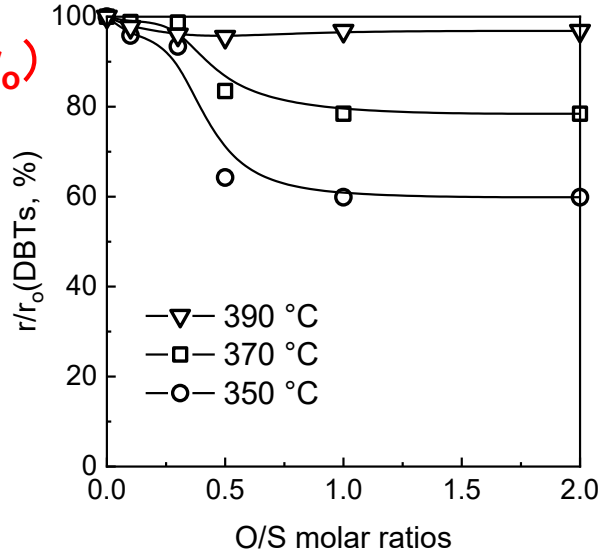
軽油水素化脱硫に及ぼす含酸素化合物の影響

リノール酸メチルの影響 (ML, C18:2)

転化率 (%)



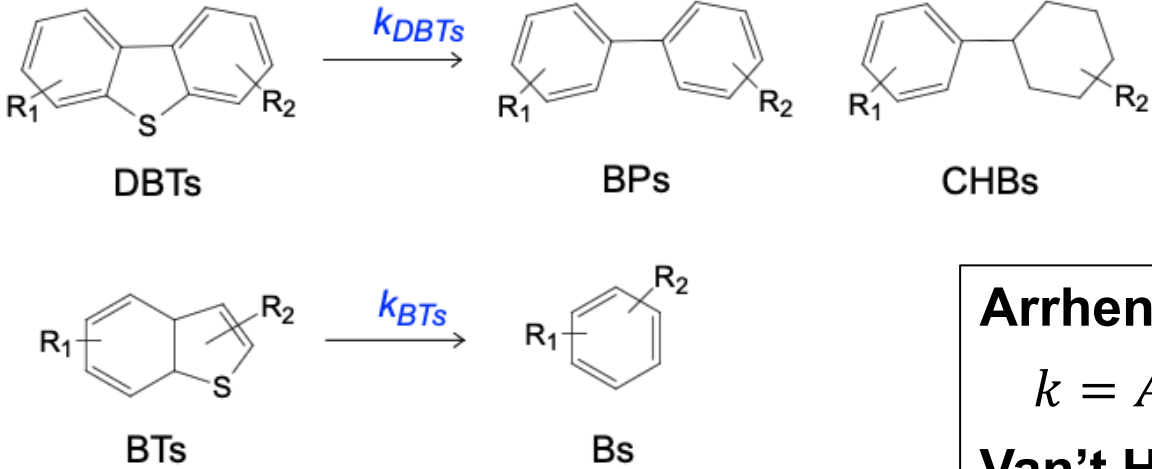
相対脱硫速度 (r/r₀)



実験条件： JPEC軽油とリノール酸メチル、 3 MPa, H₂/oil 150、 350/375/390 °C、 LHSV 68 h⁻¹

軽油水素化脱硫への含酸素化合物の影響の動力学解析

1) 軽油の反応経路図 (Lumpedモデルにより簡易化した反応経路図)



Arrhenius式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Van't Hoff式

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

2) Langmuir-Hinshelwood型反応速度式

$$r_{DBTs} = \frac{k_{DBTs} K_{DBTs} p_{DBTs}}{A} \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2}}$$

$$r_{BTs} = \frac{k_{BTs} K_{BTs} p_{BTs}}{A} \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2}}$$

$$A = 1 + K_{DBTs} p_{DBTs} + K_{BTs} p_{BTs} + K_X p_X$$

- r_i : 成分*i*の反応速度 [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]
- k_i : 反応速度定数 [$\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]
- K_i : 成分*i*の吸着定数 [Pa^{-1}]
- p_i : 成分*i*の分圧 [Pa]
- X: 含酸素化合物

X: 含酸素モデル化合物

共処理の動力学解析結果

■ HDS反応におけるDBTsおよびBTsの反応速度定数 k と各化合物吸着平衡定数 K

反応温度 / $^{\circ}\text{C}$	反応速度定数 [$10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]		吸着平衡定数 K [MPa^{-1}]
	k_{DBTs}	k_{BTs}	$K_{\text{ML}} \times 10^{-6}$
350	1.11	4.14	2.201
370	2.41	8.01	1.501
390	5.00	14.9	1.048

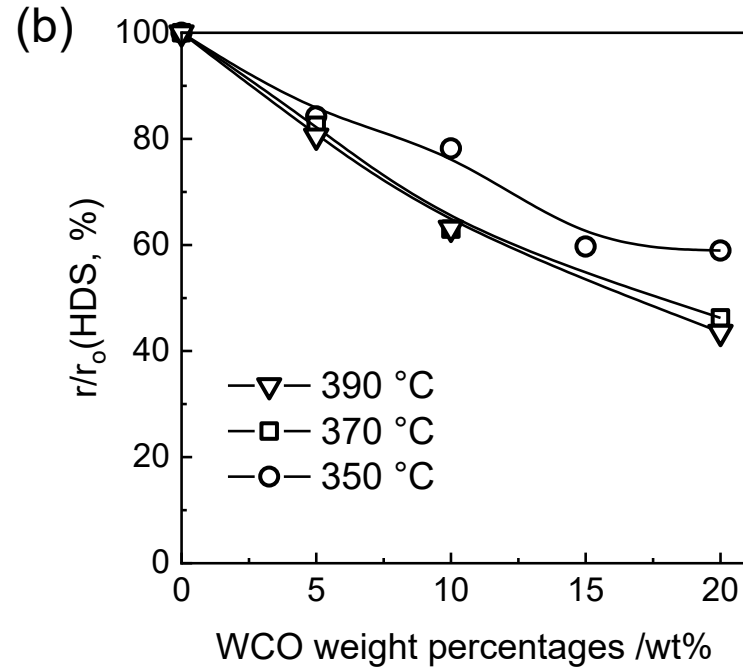
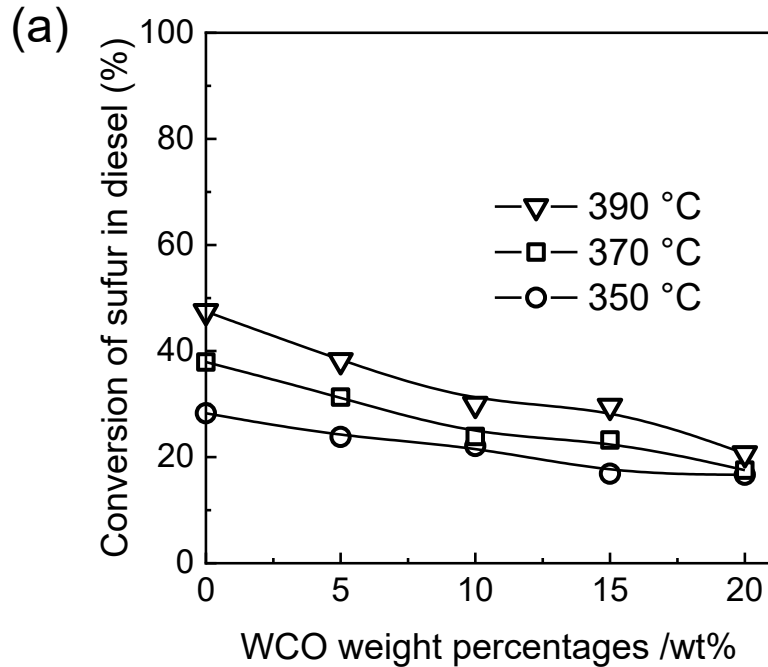
■ 各々の反応の活性化エネルギー

反応経路	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	指前因子(A)
① DBTs \rightarrow BPs	129	7.91×10^9
② BTs \rightarrow Bs	110	6.89×10^8

■ 各反応物の吸着熱

	DBTs	BTs	H_2	ML
$-\Delta H$ (kJ/mol)	68.4	56.0	15.2	63.7

軽油水素化脱硫反応に及ぼす廃食油の影響 (脱硫率変化)

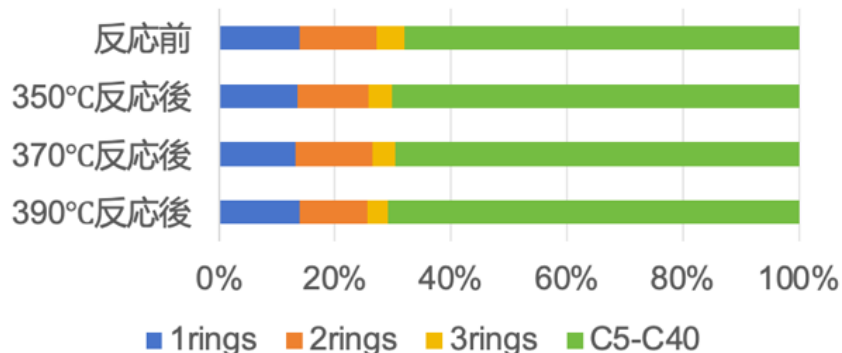


Effect of waste cooking oil (WCO) on conversion (a) and HDS reaction rate (b) of straight-run gas oil (SRGO) in co-processing.

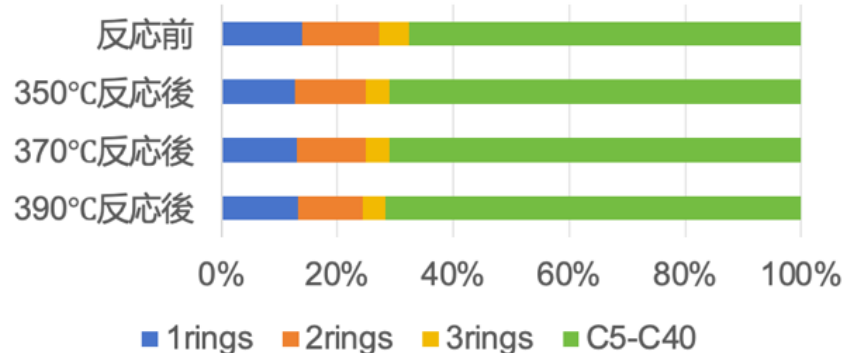
反応条件：原料：軽油および廃食油、圧力 3 MPa、 H_2/oil 150、
350/375/390 °C、LHSV 68 h^{-1} .

軽油水素化脱硫反応に及ぼす廃食油の影響(組成変化)

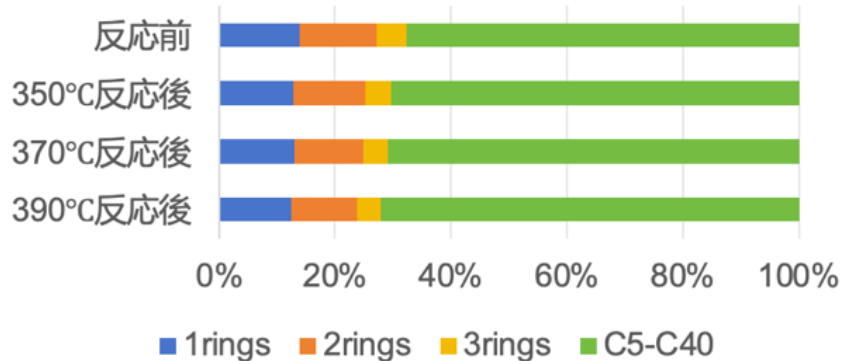
(a) 軽油—廃食油共処理前後における生成物組成の変化 (廃食油添加量：5%)



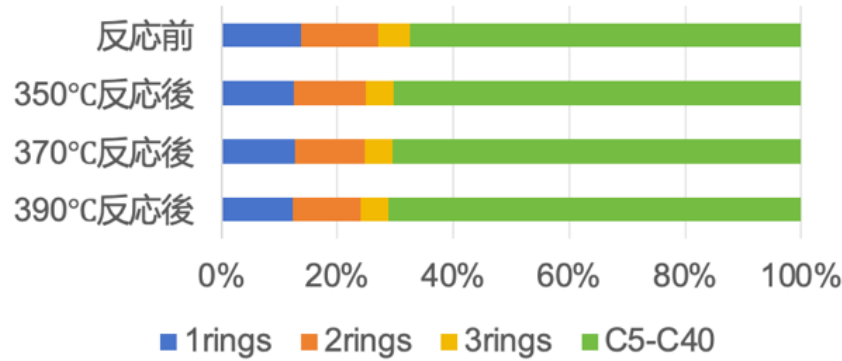
(b) 軽油—廃食油共処理前後における生成物組成の変化 (廃食油添加量：10%)



(c) 軽油—廃食油共処理前後における生成物組成の変化 (廃食油添加量：15%)



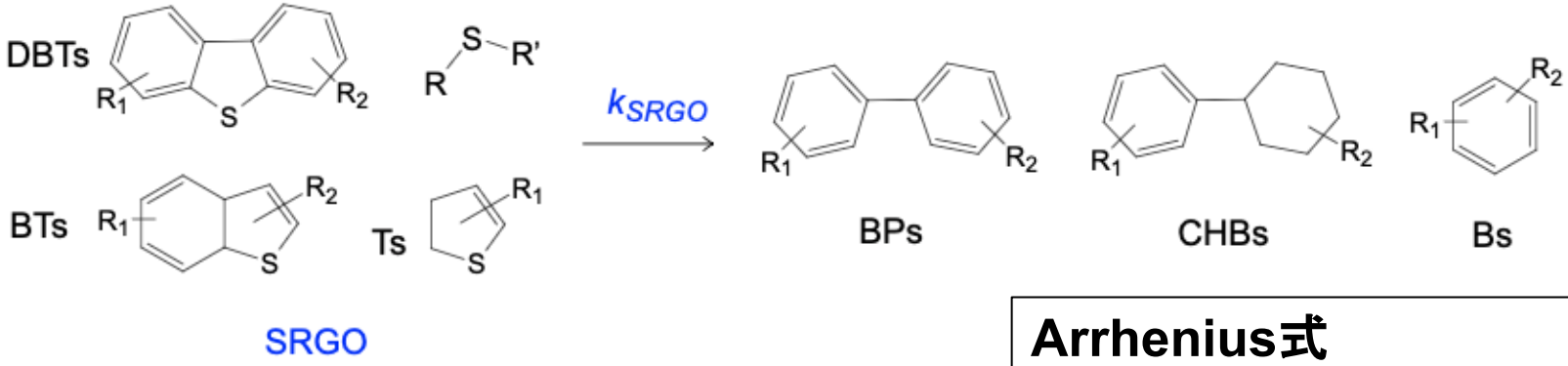
(d) 軽油—廃食油共処理前後における生成物組成の変化 (廃食油添加量：20%)



GC×GC-FID分析による軽油—廃食油水素化共処理前後の生成物組成変化

軽油水素化脱硫への廃食油影響の動力学解析

1) 軽油の反応経路図 (Lumpedモデルにより簡易化した反応経路図)



2) Langmuir-Hinshelwood型反応速度式

$$r_{SRGO} = \frac{k_{SRGO} K_{SRGO} p_{SRGO}}{A} \frac{K_{H_2} p_{H_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2}}$$

$$A = 1 + K_{SRGO} p_{SRGO} + K_{WCO} p_{WCO}$$

SRGO: 軽油 **WCO: 廃食油**

Arrhenius式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Van't Hoff式

$$\ln \frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} = -\frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

- r_i : 成分*i*の反応速度 [mol·h⁻¹·g⁻¹_{cat}]
- k_i : 反応速度定数 [mol·h⁻¹·g⁻¹_{cat}]
- K_i : 成分*i*の吸着定数 [Pa⁻¹]
- p_i : 成分*i*の分圧 [Pa]
- X : 含酸素化合物

水素化共処理の動力学解析結果

■ HDS反応におけるDBTsおよびBTsの反応速度定数 k と各化合物吸着平衡定数 K

反応温度 / °C	反応速度定数 [$10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$]	吸着平衡定数 K [MPa^{-1}]	
	k_{SRGO}	$K_{\text{SRGO}} \times 10^{-1}$	$K_{\text{WCO}} \times 10^{-6}$
350	1.56	2.683	2.956
370	3.08	1.872	2.132
390	5.83	1.334	1.568

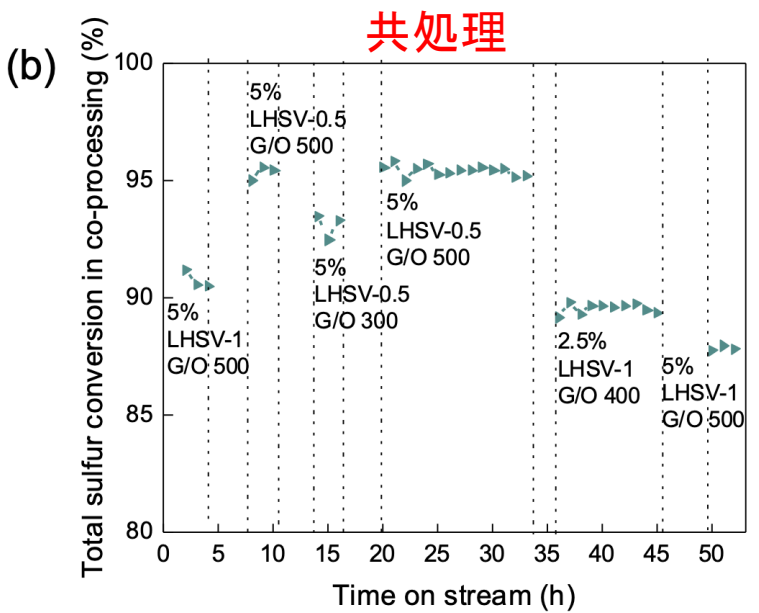
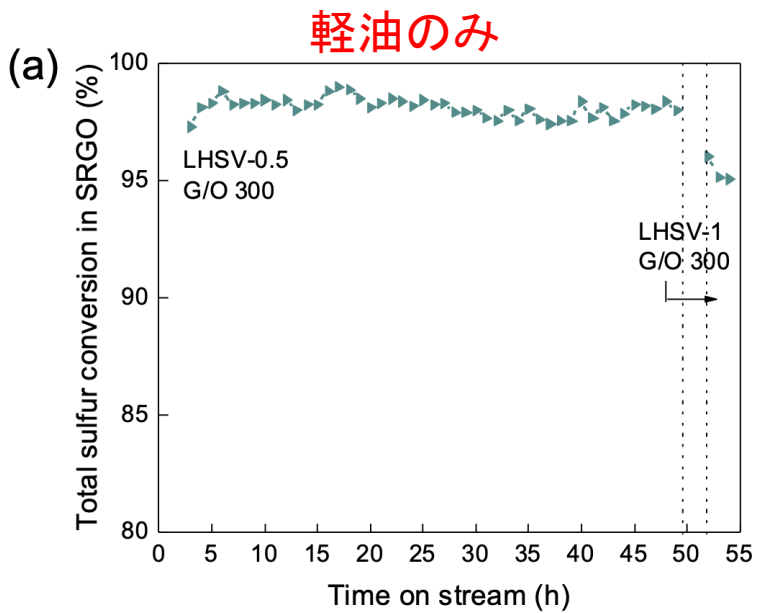
■ 各々の反応の活性化エネルギー

反応経路	活性化エネルギー E_a (kJ/mol)	指前因子(A)
① SRGO → BPs	113	5.0×10^8

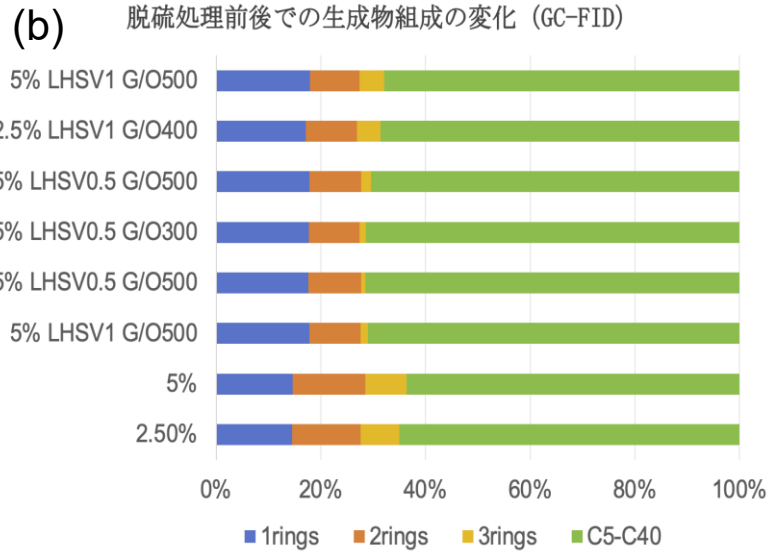
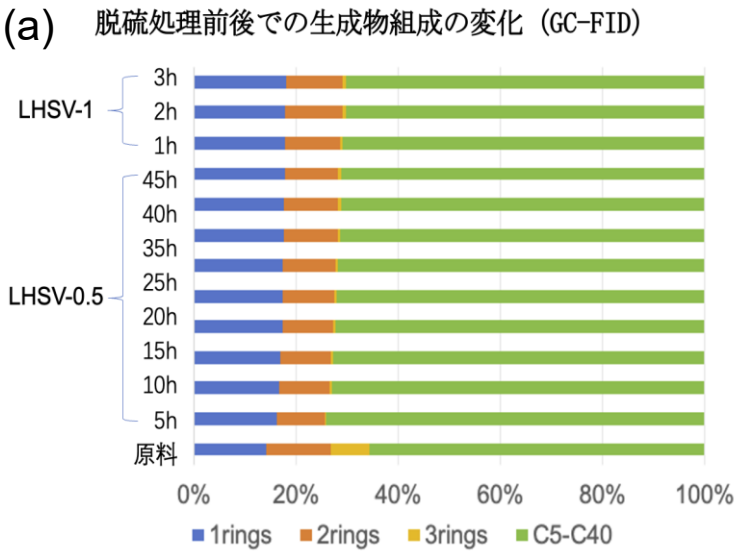
■ 各反応物の吸着熱

	SRGO	WCO
$-\Delta H$ (kJ/mol)	60.0	54.5

水素化共処理における廃食油添加量・運転条件の影響



Total sulfur conversion in only SRGO (a) and co-processing with WCO (b)



まとめ

(1) 軽油とリノール酸メチル (ML) との水素化共処理を行い、MLの添加有り無しでの軽油水素化脱硫反応の動力学解析を実施した。

①軽油中のジベンゾチオフェン類 (DBTs) より、ベンゾチオフェン類 (BTs) の反応性が高く、反応条件に影響を受けやすいことが分かった。

②軽油の水素化脱硫反応へのMLの添加影響において、高い温度 (390℃) で脱硫速度への障害が小さく、350℃及び375℃でML添加量の増加による障害が大きくなった。

③それぞれの吸着熱はDBTs > MP > BTsの順で減少し、競争吸着より、DBTsよりもBTsへのMLの添加障害が大きくなることが示唆された。

(2) 軽油と廃食油との水素化共処理を行い、軽油の水素化脱硫反応に対する添加した廃食油の影響と動力学解析を実施した。その結果、廃食油成分は軽油成分よりも大きな吸着平衡定数を示し、活性点への優先的吸着を通じて軽油のHDS反応を強く障害することが示唆された。この障害挙動は、リノール酸メチルを用いたモデル共処理系と比較してより顕著であった。

まとめ

(3) 廃食油添加有無で、それぞれ50時間連続運転試験を実施し、市販触媒の安定性を評価した。無添加の際、脱硫率が安定することに対して、共処理時脱硫率が低下、また廃食油の混合比率を上げるとその傾向は顕著となることから、HDO反応がHDS反応より優先して進むことが示唆された。運転条件の変更は一定程度解消されるが、処理能力の低下や触媒劣化を早めるリスクがある。



既存の脱硫触媒のみで共処理を行うことは難しい、もしくは非常に低混合率に限定される。解決策として、軽油脱硫装置で共処理を行うためには、触媒システムの変更が必要。例えば、触媒メーカーが有する脱酸素触媒、脱硫触媒の中から性能の高いものを選択し、組み合わせる。ただし、混合比率には一定の制約が生じる可能性が高いことから、将来的に混合比率を上げることを目指す場合、HDOとHDS反応を効率的に行うことが出来る触媒の開発を進めることが必要だと思われる。

謝辞

本研究は経済産業省の補助により
(一財)カーボンニュートラル燃料技術センターが
実施する技術開発事業の一環として
行われたものです。

ここに記し謝意を表します。