

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京工業大学 物質理工学院	助教	木村 健太郎

研究テーマ

バイオマス由来ジェット燃料製造を可能とする金属内包ゼオライト触媒の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

現在、航空分野では非化石資源由来のジェット燃料が求められており、バイオマス由来パラフィンの活用が急務とされている。しかし、バイオマス由来炭化水素は、直鎖かつ炭素数16～18の炭化水素であるため、(1) 低温流動性が低い、(2) 融点が高い、(3) 炭素数が多く、低温環境下での使用が強いられる航空燃料への使用は困難とされる。一般に、航空燃料は炭素数が9～15かつ側鎖を持つ炭化水素とされている。したがって、バイオマス由来炭化水素から航空燃料を合成するには、直鎖炭化水素を脱水素・異性化し、かつ炭素数を3～5個程度減少させるクラッキングを可能とする技術開発が必須となる。

既存の触媒としてはPtを担持したゼオライト触媒を使用し、直鎖炭化水素をPt表面上で脱水素し、その後酸点上でのプロトン供与により異性体を生成させる。このとき、②で生成されたオレフィンが水素化されると安定化される一方、酸点上でクラッキングが起こるとバイオマス由来航空燃料(iso-C9-15)が生成される(図1)。このように、バイオマス由来航空燃料を生成する反応経路としては、異性化を2回以上行った後、クラッキングを1回に留めることが必須となる。直鎖炭化水素の異性化が1回の場合、クラッキング時に生成される炭化水素は直鎖炭化水素となる。このため、航空燃料の規格に該当する炭化水素は20-30%程度しか得られない。クラッキングを抑制する方法としては、(1) アルカリ土類金属の担持により酸点の強度および量を減少させ、クラッキングを抑制する、あるいは(2) 細孔径を狭めてクラッキングしやすい多分岐鎖を持つ炭化水素の生成を抑制する、方法が検討されているが、これらの方法では異性化反応のみとなり、航空燃料の生成に至らない。したがって、バイオマス由来炭化水素(炭素数16～18)から異性化およびクラッキングを独立的に制御した反応プロセスはなく、航空燃料(炭素数9～15, 分岐鎖を持つ炭化水素)を高選択的に生成するプロセスが求められる。

本研究では、炭素数12のドデカンを原料として、まずパラフィンの脱水素およびクラッキング後の異性化炭化水素を水素化するPt種の位置について検討する。これを実施するために、Pt種をゼオライト内部に固定化させた触媒を開発および使用した。これにより、Pt種を固定化すべき位置について明らかにする。また、ゼオライト骨格により酸点へのアクセス性およびアルカリ土類金属により酸点性状制御により、バイオマス由来航空燃料を生成する反応経路である、異性化を2回以上行った後、クラッキングを1回に留める、触媒プロセスの構築に取り組んだ。

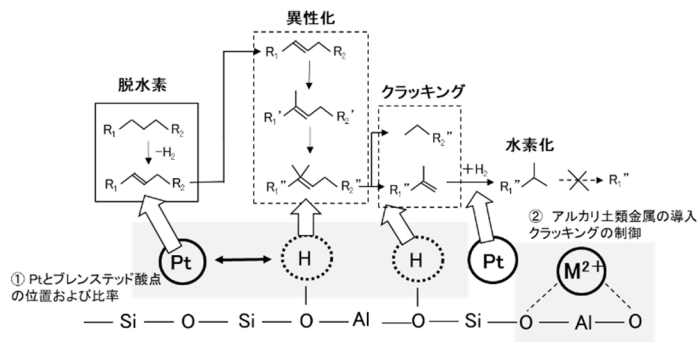


図1 本研究で取り扱う検討事項

2. 研究成果および考察

2.1 Pt内包ゼオライト触媒(Pt@Beta)の開発およびPt位置による本反応への効果

Pt内包ゼオライト触媒は、異性化炭化水素の拡散性を考慮し、拡散し易いと想定されるBetaゼオライト触媒内部にPtを固定化した(Pt@Beta)。調製した触媒は、XRD, N₂吸着測定により、Beta型のゼオライトであることが確認された。Pt内包ゼオライト触媒のTEM像および熱処理後の形態を図2に示す。図2より、Pt粒子が微粒子で担持されていることがわかる。一方、一般的な含浸担持により触媒を調製する

と、粗大な金属粒子が確認された。また、空気雰囲気下にて700℃、5hの熱処理を加えても、金属粒子の大きさは3 nm程度と小さい粒子が維持された。Ptの位置を明確化するために、Beta細孔内に拡散可能なトルエンとトリメチルベンゼンを使用した、その結果を図3に示す。Pt/Betaの場合、どちらの化合物も水素化された。一方、Pt@Betaの場合、トルエンが水素化されたのに対し、トリメチルベンゼンの水素化はPt/Betaと比べ、進行してなかった。これは、PtがBetaゼオライト内部に固定化されていることを示唆しており、Pt@Beta触媒の調製に成功した。Ptの位置を変更した際のドデカンの異性化クラッキング反応結果を図4に示す。反応は固定床流通反応装置、反応温度は250℃で行った。本試験では、原料にドデカンを用いており、C12からC3～5個減少させた炭化水素を目的物とした。図4より、同W/F(触媒接触時間)では、Pt@Beta触媒の場合、Pt/Beta触媒に比べ原料の転化率が低いことがわかる。また、MgOを担持したPt-Mg@Beta触媒においても、C12の転化率の変化が低いことから、Ptの脱水素反応が起きていないことが想定される。これに対し、Pt/Beta触媒では、MgOを担持することでPt/Beta触媒に比べ目的物収率を大きく上昇した。このことより、Ptはゼオライト外表面近傍にまず脱水素反応を生起させること、そして酸点はMg種を導入することにより異性化クラッキング反応が制御されることが明らかとなり、ゼオライト外表面近傍にPt種を固定化することが重要であると示唆される。

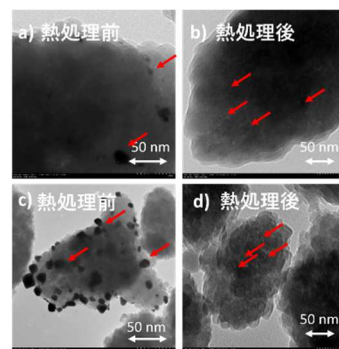


図2 Pt内包Betaゼオライト触媒のTEM像 (a,c) 含浸担持, (b, d) 金属内包

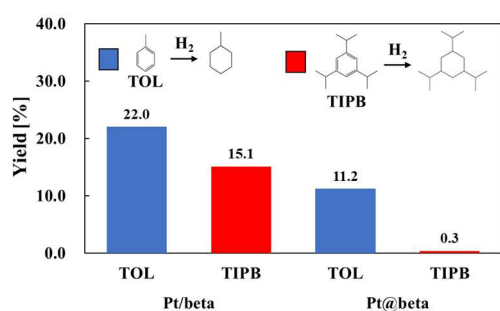


図3 Pt内包Betaゼオライト触媒を用いた形状選択的水素化反応結果

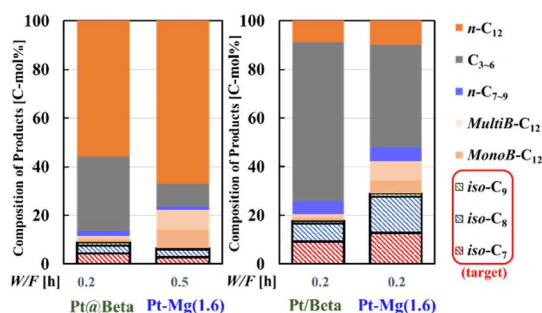


図4 Pt内包Betaゼオライト触媒を用いたドデカンの異性化クラッキング反応

2.2 ゼオライト骨格(MFI, Beta)および酸点の性状が与える効果

炭化水素の異性化・クラッキング反応では、パラフィンがPt上で脱水素され、その後オレフィンが酸点上での異性化・クラッキング、再度Pt表面上での水素化によりイソパラフィン類が生成される。ただし、異性化された炭化水素は分岐鎖を有する化合物であり、炭化水素の酸点へのアクセス性が細孔の大きさにより制限される可能性がある。そこで、まず細孔径の異なるMFIとBetaおよび酸点の性状制御のためにMgOの担持効果について検討した。

図5では、MFIおよびBetaゼオライトを用いた際の炭化水素の反応結果を示す。Beta触媒は、W/Fが小さいとき、MFI骨格の場合と比べ分岐鎖を有するiso-C12が多く、これはMgOを導入した場合であっても同様な傾向を示した。さらに、W/Fを大きく(触媒接触時間を延長)することで、クラッキング反応が促進した。このとき、得られる炭化水素はiso-C7, iso-C8が多く、MFI構造と比べると選択的なク

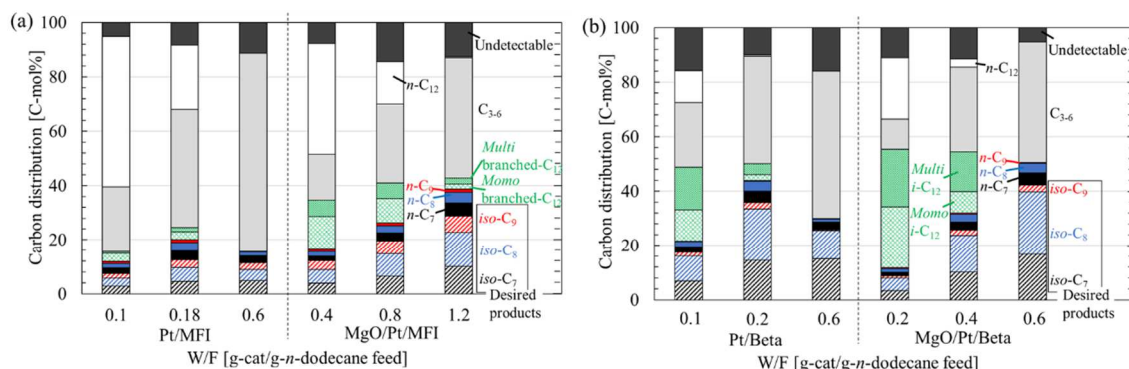


図5 ゼオライト骨格とMgO担持による異性化・クラッキング反応結果 (a)MFI, (b)Beta

ラッキングが生起したことが示唆された。このことより、炭化水素が異性化されると、分岐鎖を有した嵩高い化合物が形成されるため、立体障害的な観点から考えると、Beta型ゼオライトの方がMFIゼオライトと比べ細孔径が大きく、炭化水素の異性化が促進したと考えられる。

2.3 ゼオライト骨格の変更

2.1, 2.2項ではPtがゼオライト外表面近傍に存在すること、および大きなゼオライト細孔を用いることで炭化水素の異性化が促進することを明らかにした。本項では、酸点の強度を変更し、異性化クラッキングの更なる制御に取りくんだ結果を示す(図6)。一般に、ゼオライトの酸点はAlにより生み出されるが、Al以外の元素においても酸点の発現が可能であり、今回は酸強度が低下するFe種をAl種の代わりに用いた。図6から、Fe-MFIを用いた場合通常のMFI(Al)に比べ、iso-C12が残存しているにも関わらず、目的物が同程度であることがわかる。これは、さらに触媒に接触させることで、目的物が生成されることを示しており、Feによる酸点を使用した方が選択的なクラッキングが可能であることが考えられる。

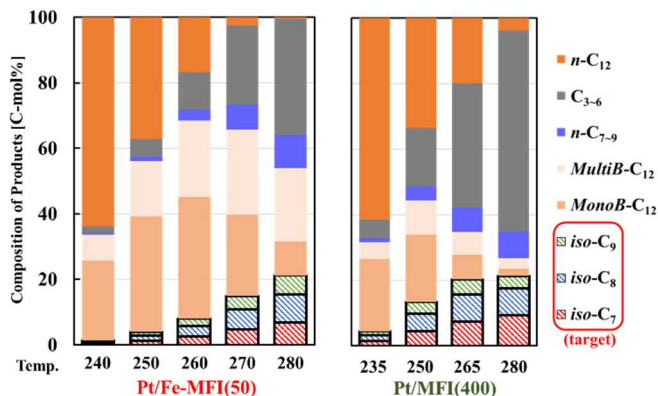


図6 Pt担持Fe-MFIゼオライト触媒を用いた際の反応結果 (左: Si/Fe比=50, 右: Si/Al比=400)

3. 将来展望

本反応では、炭化水素の異性化クラッキング反応では、Pt種をゼオライト外表面近傍で固定化し、炭化水素の脱水素反応を生起させる。また、酸点はAl種より強度の低い酸点を形成する金属種が有効である。したがって、ゼオライト骨格にFe種もしくはGa, B等の元素を使用した酸点強度の制御により更なる選択反応の実現が期待される。

4. 研究発表

1. Pt-Mg 担持ゼオライト触媒による長鎖アルカンの異性化・分解反応の制御, 土屋 匠, 雑賀隆志, 木村健太郎, 藤埴大裕, 多湖輝興, 第53回石油・石油化学討論会 2023年10月26日
2. 金属担持シリカゲルを前駆体としたMFIゼオライト内包金属微粒子触媒の開発, 浅海礼智, 後藤秀和, 木村健太郎, 多湖輝興, 第132回触媒討論会 2023年9月14日
3. 直鎖炭化水素の異性化・分解反応におけるPt担持ゼオライト触媒の活性制御, 土屋匠, 雑賀隆志, 木村健太郎, 多湖輝興, 第131回触媒討論会 2023年3月16日
4. 金属担持シリカゲルのゼオライトへの転換による金属内包BEA ゼオライトの調製, 浅海 礼智, 木村 健太郎, 多湖 輝興, 化学工学会 第88回年会 2023年3月17日
5. Controlling Catalytic Activities for Hydroisomerization and Hydrocracking of Long-chain Alkane using Pt-Mg-supported Zeolite Catalysts, Kentaro KIMURA, Takashi SAIKA, Takumi TSU CHIYA, Hiroyasu FUJITSUKA, Teruoki TAGO, Journal of the Japan Petroleum Institute, in press