

# コブラ由来バイオオイルの水素化改質の多機能触媒の設計

(東京農工大学) <sup>つなかわとしや</sup> 綱川隼矢、<sup>せんえいか</sup> 銭衛華

## 1. 緒言

ジェット燃料からの CO<sub>2</sub> 排出は地球温暖化を促進する要因の一つであり、これを受けて、航空業界は 2050 年までに CO<sub>2</sub> 排出量を半分にまで削減することを目指して掲げている。この目標を達成するためには、バイオジェット燃料の使用が必要不可欠である。そこで本研究では、近年ココナッツの生産での廃棄物であるコブラを水蒸気分解で製造したバイオオイル(Copra-BO)を改質するバイオジェット燃料製造法に着目した。Copra-BO には C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 炭化水素(20-30%)に加え、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 遊離脂肪酸(40-50%)、含酸素化合物(10%程度)および少量のトリグリセリドが含まれている。Copra-BO をバイオジェット燃料に変換するために、脂肪酸の脱炭酸反応、含酸素化合物の水素化脱酸素反応および炭化水素の異性化とクラッキング反応が同時に起こる多機能触媒を設計する必要がある。そこで本発表では、アルカリ土類金属酸化物を ZSM-5 に担持し、さらに Pt を担持した多機能触媒を調製し、Copra-BO の改質を行った。

## 2. 実験

### 2.1. 触媒調製

多機能触媒は含浸法によって調製した。アルカリ土類金属硝酸塩水溶液を ZSM-5 に含浸させ、触媒 MeO/ZSM-5 触媒を調製した。さらに Pt を担持させ、Pt/MgO/ZSM-5 触媒を調製した。

### 2.2. 回分反応器による触媒性能評価

オートクレープによる Copra-BO の改質を、水素圧力 0-2 MPa、反応温度 300-340°C、反応時間 3-6 h で行った。Pt を含む触媒は、水素化還元(400°C、3 h)を行った。得られた気体生成物、液体生成物の分析を GC によって定性および定量した。

## 3. 結果および考察

Copra-BO の改質反応において、気体生成物として、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 炭化水素、CO、CO<sub>2</sub> が、液体生成物として、C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> 炭化水素が生成された。CO<sub>2</sub> の発生、C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> 炭化水素の増加、脂肪酸の減少より、アルカリ土類金属酸化物での脂肪酸の脱炭酸が起こったことが示唆された。また、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 炭化水素の生成より ZSM-5 による水素化クラッキングが起こったことがわかる。

Table 1 に各触媒および各反応条件での Copra-BO 中の脂肪酸の転化率( $x_{\text{FFA}}$ )、脂肪酸脱炭酸率( $S_{\text{DCO}}$ )、バイオジェット燃料留分である C<sub>7</sub>-C<sub>14</sub> 炭化水素収率( $Y_{\text{JF}}$ )を示した。二機能触媒におけるアルカリ土類金属酸化物による影響では、MgO/ZSM-5 の  $S_{\text{DCO}}$  が最大であったが、 $Y_{\text{JF}}$  は最も低い値となった(Entry 1-3)。反応条件について、触媒量(Entry 1, 4, 5)および反応時間(Entry 4, 8)を増加させたところ、 $x_{\text{FFA}}$ 、 $S_{\text{DCO}}$ 、 $Y_{\text{JF}}$  が向上することがわかった。

水素圧力は 1 MPa の時、いずれのパラメータも最高値となった(Entry 4, 6, 7)。 $S_{\text{DCO}}$  は 1 MPa の時より低くなった。これは、DCO より HDO が進みやすいことが考えられる。

次に三機能触媒を用いた Copra-BO の改質を行ったところ、二機能触媒の時と類似した生成物状態となった。二機能触媒との比較を行うと、 $S_{\text{DCO}}$  と  $Y_{\text{JF}}$  が減少した。これは、Pt の含有による触媒中の MgO サイトと ZSM-5 の酸サイト割合の減少に起因していて、Pt が起こす反応が起こらなかった。しかし、反応中に生成されるコークが減少していることがわかった。そのため、Pt によるコーク抑制を見ることができた。

## 4. 結論

固体塩基/固体酸での二機能触媒では、Copra-BO 中の脂肪酸の脱炭酸率、炭素鎖の水素化クラッキングが起こっていることが確認できた。また、Pt の担持によってコーク生成が抑制されることがわかった。

Table 1 The result of test on diverse reaction condition.

| Entry | Catalyst<br>(supported<br>by ZSM-5) | Reaction Condition      |                           |                         | $x_{\text{FFA}}$<br>[%] | $S_{\text{DCO}}$<br>[%] | $Y_{\text{JF}}$<br>[%] | $w_{\text{coke}}$<br>[wt%] |
|-------|-------------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|
|       |                                     | $W_{\text{cat}}$<br>[g] | $P_{\text{H}_2}$<br>[MPa] | $t_{\text{rea}}$<br>[h] |                         |                         |                        |                            |
| 1     | MgO                                 | 0.5                     | 1                         | 3                       | 47.0                    | 63.3                    | 14.0                   | 1.13                       |
| 2     | CaO                                 | 0.5                     | 1                         | 3                       | 68.9                    | 62.2                    | 17.4                   | 1.83                       |
| 3     | BaO                                 | 0.5                     | 1                         | 3                       | 58.2                    | 54.8                    | 15.5                   | 1.05                       |
| 4     | MgO                                 | 1                       | 1                         | 3                       | 86.4                    | 57.5                    | 22.6                   | 1.16                       |
| 5     | MgO                                 | 1.5                     | 1                         | 3                       | 88.9                    | 75.0                    | 31.6                   | 1.79                       |
| 6     | MgO                                 | 1                       | 0                         | 3                       | 69.8                    | 55.7                    | 16.5                   | 0.91                       |
| 7     | MgO                                 | 1                       | 2                         | 3                       | 74.8                    | 53.1                    | 20.1                   | 0.90                       |
| 8     | MgO                                 | 1                       | 1                         | 6                       | 83.4                    | 68.1                    | 25.2                   | 3.54                       |
| 9     | Pt, MgO                             | 1                       | 1                         | 6                       | 86.5                    | 56.6                    | 21.6                   | 1.84                       |