

## 二機能水素化処理触媒を用いた PFAD の脱酸素・異性化・クラッキング反応の制御

(東京農工大) ○川野 優生・金 基訓・銭 衛華

### 1. 緒言

航空産業では CO<sub>2</sub> 排出量を低減するために、代替燃料であるバイオジェット燃料の利用が必要となっている。バイオジェット燃料は、酸性担体に活性金属を担持した触媒を用いて植物油を水素化脱酸素・異性化・クラッキングさせる製造法が知られている。しかし、収率が低く（最大 33%）、食物と競合する可能性があるという問題がある [1]。本研究は、食物と競合しない廃棄物であるパーム油由来脂肪酸留分 (PFAD) からバイオジェット燃料を製造するための水素化脱酸素・異性化・クラッキング活性を有する二機能触媒を設計し、高収率を達成することを目的とした。触媒の活性金属には高い脱酸素活性・異性化活性がある PtSn を用い、担体には高いクラッキング活性がある ZSM-5 型ゼオライトを用いた [2]。活性金属の Sn/Pt 比及び ZSM-5 の Si/Al 比が、PFAD の水素化処理反応に及ぼす影響を検討した。

### 2. 実験方法

水熱合成法により HZSM-5 を合成した後、同時含浸法で PtSn を担持し、PtSn(x)/ZSM-5(y) (x : Sn/Pt = 0.5 ~ 2, y : Si/Al = 30 ~ 60) を調製した。Pt の担持量は 0.3 wt% とした。触媒解析には H<sub>2</sub>-TPR、XPS、XRD、NH<sub>3</sub>-TPD を用いた。また、触媒の活性試験を固定床流通式反応器で行った。原料として PFAD 及びモデル化合物であるパルミチン酸を用い、反応温度 375 ~ 425°C、水素圧力 3 MPa、液空間速度 (LHSV) 5 h<sup>-1</sup> の条件で水素化反応を行った。反応前には、触媒の水素化還元を 400°C / 3 h で行った。生成物は GC-FID 及び GC-TCD、GC-MS にて分析を行った

### 3. 結果と考察

#### 3.1 Sn/Pt 比による PFAD 水素化処理反応への影響

PFAD を用いた活性試験では、C<sub>1-18</sub> 炭化水素が主に生成された。転化率は全ての触媒において反応温度の上昇に伴って上昇し、Sn/Pt = 1, 2 において高い値 (65.8 ~ 87.3%) を示した。異性化炭化水素の選択率は反応温度及び Sn/Pt 比による影響が見られなかった。Fig. 1 にはバイオジェット燃料留分である C<sub>7-14</sub> 炭化水素の収率を示した。反応温度及び Sn/Pt 比の上昇に伴って収率は上昇し、反応温度 425°C、Sn/Pt = 2 において最大収率 28.0% が得られた。H<sub>2</sub>-TPR より、Pt は容易に還元されるが Sn はほとんどが酸化物

として存在していることが示された。XPS より、Sn/Pt 比が高いほど Sn<sup>0</sup> に対する Sn<sup>2+</sup>、Sn<sup>4+</sup> の割合が高くなることが示された。NH<sub>3</sub>-TPD より、Sn/Pt 比が高いほど強い酸点が減少し、弱い酸点が増加することが示された。強い酸点は ZSM-5 に由来するもので Sn 担持によって酸点が被覆されたために減少したと考えられる。弱い酸点は SnO<sub>x</sub> に由来するもので Sn 担持によって増加したと考えられる。Sn 酸化物による脱酸素活性の向上、強い酸点の減少による過剰なクラッキング反応の抑制、弱い酸の増加による適度なクラッキング反応の促進が影響し、Sn/Pt = 2 において C<sub>7-14</sub> 炭化水素収率が最大になったと考えられる。

#### 3.2 Si/Al 比による PFAD 水素化処理反応への影響

パルミチン酸を用いた活性試験では、C<sub>1-16</sub> 炭化水素が主に生成された。転化率は反応温度の上昇及び Si/Al 比の低下に伴って上昇した。C<sub>15-16</sub> 炭化水素選択率は反応温度の上昇及び Si/Al 比の低下に伴って低下した。C<sub>7-14</sub> 炭化水素収率は Si/Al 比による差が見られなかった。NH<sub>3</sub>-TPD より、Si/Al 比が低いほど酸量が多くなることが示された。酸量の増加により脱酸素活性及びクラッキング活性が向上するが、ZSM-5 の細孔に入り込んだ反応物は細孔内に捕らわれ、クラッキング反応が連続的に起きてしまうため、C<sub>7-14</sub> 炭化水素収率が上昇しなかったと考えられる。

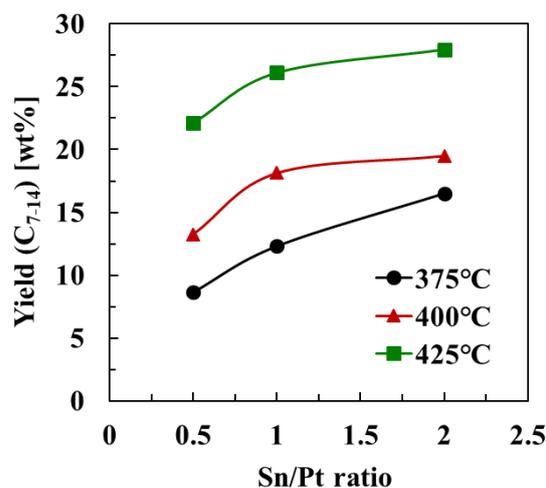


Fig. 1 Effect of Sn/Pt ratio on yields of C<sub>7-14</sub> hydrocarbon.

- [1] L. N. Silva, I. C. P. Fortes et al., *Fuel*, 164, 329-338 (2016)  
 [2] N. Chen, Y. Ren, E. W. Qian, *J. Catal.*, 334, 79-88 (2016)