

Pt 担持ゼオライト系触媒を用いる 長鎖 n-パラフィンの水素化異性化・分解反応制御

(東工大*・京都大**) ○雑賀 隆志*・藤墳 大裕**・多湖 輝興*

1. 緒言

植物由来の炭化水素(n -C₁₆₋₁₈)からの航空機燃料(iso -C₁₀₋₁₅)の製造では、分解反応による炭素数減少(3~6個の炭素)と異性化反応による分岐鎖の形成が必要となる。この反応は水素化異性化分解反応により実施されており、固体酸を持つゼオライトに貴金属触媒を担持した二元機能触媒が有効である。本反応系では過度な分解反応の進行により、炭素数が4以下の軽質成分が多く生成し、目的の生成物の収率が低下する課題が存在する。

一方、当研究室では、 n -C₁₂をモデル原料とした iso -C₇₋₉の選択合成に対して、10員環ゼオライトであるMFI(ZSM-5)を基材としMgOとPtを担持したMgO/Pt/ZSM-5触媒を開発しており、過分解反応の抑制と目的 iso -パラフィンの収率向上に成功している¹⁾。本研究では、ZSM-5以外のPt担持ゼオライトへのMgO担持の有効性を検討するために大細孔を持ち、ZSM-5より高い活性が期待されるPt/BEAに対してMgO担持を行った。MgO/Pt/BEA上で水素化異性化・分解反応を行い、 iso -C₇₋₉の収率および過分解反応の抑制にMgO担持の影響について検討した。

2. 実験

触媒にはSi/Al = 50のBEA型ゼオライト(東ソーHSZ-900 960HOA)を用いた。Pt源にH₂PtCl₆水溶液を、Mg源に硝酸マグネシウムを用い、含浸法によりBEAに担持した。Pt担持量は0.5 wt%で固定した。MgO担持量は0~1.2 wt%とした。このとき、Mgと酸点量の比(Mg/Al)は、0~1.0である。

n -C₁₂水素化異性化・分解反応は、常圧固定床流通式反応器を用いて行った。 n -C₁₂は水素、窒素と併給した。反応時間は1 h、反応温度は250 °C、W/F (W: 触媒量 [g], F: 原料供給速度 [g- n -dodecane·h⁻¹]) = 0.3, 0.6 h, 供給原料比H₂/ n -C₁₂ = 13 [mol/mol]とした。生成した液体とガスは全量を捕集し、GCにて分析を行った。生成物は目的生成物(iso -C₇₋₉)、中間生成物(n -C₇₋₉, iso -C₁₂)、軽質成分(C₃₋₆)、未反応原料(n -C₁₂)に分類し、目的生成物収率と転化率から触媒性能を評価した。また、分解生成物におけるC_m/C_{12-m}($m = 3,4,5$)の比から過分解の有無を評価した。

3. 結果と考察

図1にMgO担持したBEAにおけるNH₃-TPDの結果を示す。BEAの酸点量を示すピーク面積はMgO担持量の増加にしたがい減少し、担持量1.2 wt%では強酸点に起因するアンモニアの脱離が観

察されなかった。

図2に異なるMgO担持量のPt担持BEA触媒の活性試験の結果を示す。Pt/BEAではW/Fが増加するにしたがい n -C₁₂転化率と目的 iso -パラフィン収率が向上した。しかし、C_m/C_{12-m}($m = 3,4,5$)比が大きな値を示し、過分解反応の進行が確認された。Pt/BEAにMgOを担持することにより、C_m/C_{12-m}($m = 3,4,5$)比が1に近づき、過分解反応の抑制と目的 iso -パラフィン収率向上が確認された。これはMgO担持により酸量が減少し、過分解反応が抑制されたためである。しかしMgO担持量0.6 wt%以上のMgO/Pt/BEAでは、生成物は主に iso -C₁₂であり、分解反応が抑制さえることが示された。

以上より、Pt/BEAに対してMgO担持量を調整することで過分解反応を抑制するとともに、目的 iso -パラフィン収率の向上を達成した。

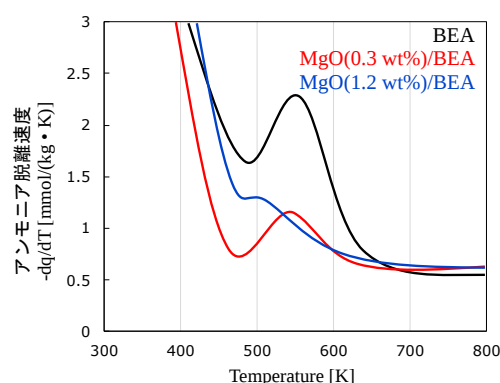
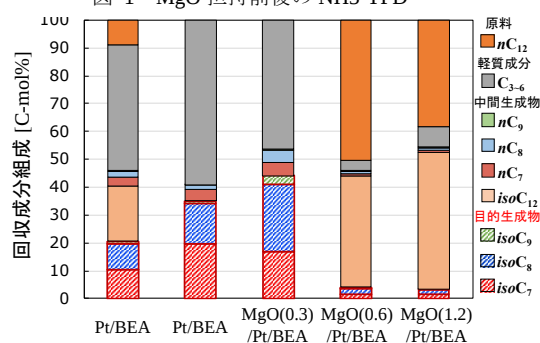


図1 MgO担持前後のNH₃-TPD



	Pt/BEA	Pt/BEA	MgO(0.3)/Pt/BEA	MgO(0.6)/Pt/BEA	MgO(1.2)/Pt/BEA
転化率 [%]	92	100	100	50	61
C ₉ /C ₉ (mol/mol)	7.8	15.2	2.4	1.4	2.5
C ₄ /C ₈ (mol/mol)	2.8	2.9	1.1	0.8	1.7
C ₅ /C ₇ (mol/mol)	1.5	1.0	0.9	0.6	1.5
目的生成物収率 [C-mol %]	21	35	44	4.2	3.5
W/F	0.2	0.6	0.6	0.6	0.6

図2 異なるMgO担持量の触媒上での n -C₁₂水素化異性化分解反応生成物(250°C, 60min)

1) Fujitsuka, H. Journal of the Japan Petroleum Institute, 63, (5), 297-307 (2020)2593 (2008)