

新しい遷移金属含有ミクロ-メソ多孔性複合体の 創製とその触媒作用の解明

三重大学 大学院工学研究科 石原 篤

Generation of Novel Transition Metal-containing Microporous Mesoporous Composites
and Elucidation of Their Catalytic Function

Atsushi Ishihara

Graduate School of Engineering, Mie University

混錬法を用いゼオライトと酸化物を混合した複合担体を調製し、その担体へ活性種である Ni、Mo、Pt を含浸法により担持し、Pt/NiMo 触媒を作製した。大豆油を原料として用いた環化脱水素化分解反応を検討した。Pt/NM/ β (37) 60Al を水素圧 1.0 MPa、反応温度 500°C で反応させることにより 100% の転化率、17wt% の低いガス選択率、52wt% の最も高いガソリン選択率を示した。ゾル-ゲル法で作製した Pt/NM/ β (11) 75Al(sg) は、水素圧 0.5 MPa、反応温度 580°C の条件で、ガス選択性が 19wt% に抑えられ、66wt% の高い輸送用燃料選択性、13wt% の高い芳香族収率を示した。

In this study, zeolite-alumina composite supports were prepared using alumina as a mesoporous matrix component. Nickel, molybdenum and platinum were added into the supports by a conventional impregnation method and then the catalysts were sulfided with hydrogen sulfide. We examined the effect of pore structure and acid sites on the activity and the selectivity of products in the dehydrocyclization-cracking reaction of soybean oil. From FT-IR measurements of liquid products, all catalysts showed 100% conversion at 580°C even under the condition 0.5 MPa. Alumina was found to be optimal for the matrix component. Pt/NM/ β (11) 75Al(sg) showed the lower gas selectivity of 19wt%, the higher transport fuel (C5-C18) selectivity of 66wt%, the aromatic yield of 13wt% under the condition 0.5 MPa and 580°C.

1. はじめに

化石燃料の燃焼は CO₂ の排出量を増加させるため、カーボンニュートラルな輸送燃料の製造が求められている¹⁾。我々はこれまで油脂の水素化分解処理によるガソリン製造、あるいは 1.0 MPa 未満の低圧水素条件下での水素化処理により油脂から芳香族を選択的に製造する環化脱水素化分解が可能であることを報告してきた²⁾。これらの反応に用いられる触媒には、水素化や脱水素反応に寄与する Ni、Mo あるいは Pt、分解反応に寄与する酸点を持つゼオライトが含まれる。またゼオライトの酸点での分解反応を促進するための大きな細孔径を持つマトリックスの導入が重要な因子となる。そこで本研究では、油脂の反応に対するゼオライトおよび酸化物の種類の影響と触媒調製法の影響を検討した。通常、芳香族選択性を向上させる場合は ZSM-5 が用いられるが、 β -ゼオライトを用いた触媒においても芳香族選択性の向上が見出されたので報告する²⁾。

一方、近年重質留分の需要が減少しているものの、世界的にはガソリンなどの軽質留分は需要が高いため、接触分解による軽質留分への転換において高活性で高選択的な触媒の開発が求められている³⁻⁸⁾。接触分解で用いられる一般的な触媒は強い酸強度とマイクロ孔を持つゼオライトと、弱い酸強度とメソ孔を持つマトリックスを混合した混合触媒が用いられている。このような物質は遷移金属を担持することにより、重質炭素資源の水素化分解にも用いることができる。本研究では、触媒粒子の内側にマイクロ孔を、外側にメソ孔を有するゼオライト含有階層構造触媒を、ゼオライト調製時に同時にゲル骨格補強法 (Gel Skeletal Reinforcement, GSR) を用いることにより 1 ステップで調製した。さらに *n*-ドデカンの接触分解反応におけるそれらの反応性について検討し、調製した階層構造触媒が高い活性を示すことが分かった⁴⁾。

2. 実験方法

2.1 PtNiMo担持マイクロ-メソ階層構造触媒を用いた大豆油の環化脱水素化分解

複合担体は、ゼオライトとして β (37), β (11), KL(6.1), Z(24), マトリックスとして Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , バインダーとしてアルミナゾルを用いて、混錬法およびゾル-ゲル法で調製した。混錬法では、ゼオライト 25 wt%, マトリックス 60wt%, バインダー(Al_2O_3 として)15 wt%の比率でイオン交換水と混錬し、500°Cで3時間焼成した。ゾル-ゲル法では、ゼオライト 25wt%, マトリックス 75wt%の比率で、ゼオライト、アルコキシドおよびアルコールの懸濁液を加水分解し、乾燥後 600°Cで3時間焼成した。担体への Ni と Mo の担持は、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いて MoO_3 が 16wt%, NiO が 3.3wt%となるように含浸法で行い、500°Cで3時間焼成した。その後 Pt の担持は、 $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い Pt が 1wt%となるように含浸法で行った。触媒のサンプル名は混錬法では Pt/NM/ β (37) 60Matrix, ゾル-ゲル法では Pt/NM/ β (37) 75Al(sg) のように示した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, N_2 吸脱着測定, NH_3 -TPD, TG-DTA を行った。大豆油の環化脱水素化分解反応は、固定床流通式反応装置で触媒 1.0g を用いて行った。まず、 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 流量 30 cc/min, 400°Cの条件で、3時間予備硫化を行った後、水素圧 0.5 MPa, 1.0 MPa, WHSV6.4 h^{-1} , 反応温度 420 -580°C, 大豆油 100wt% の条件で反応を行った。生成物は、GC-FID および GC-TCD を用いて定量した。

2.2 ゲル骨格補強シリカとゼオライトの同時発生によるマイクロ-メソ階層構造触媒の調製と反応性の解析

ゼオライト含有階層構造触媒は、コロイダルシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、 H_2O 、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド (TPAOH) を用いて水熱合成法で作製した。ゼオライト調製時に、同時に GSR 法の補強溶液としてヘキサメチルジシロキサン (HMDS) と無水酢酸 (AA) 溶液を加えた。ステンレス製の密封乾燥容器を用い、150°Cで48時間保持して結晶化を行い、その後焼成を 550°Cで6時間行った。作製した触媒は硝酸アンモニウムを用いてカチオン交換を行った。ゼオライト含有階層構造触媒の表記は、GSR-10HS-H-ZSM-5 を例にすると、骨格補強を表す GSR、 SiO_2 に対する補強溶液中の HMDS のモル比 0.1 に 100 をかけた値として 10、HMDS の略称 HS、カチオンの型 H^+ を表す H (C の場合、カチオンは Na^+) を ZSM-5 の前に表記する。触媒のキャラクタリゼーションとして、XRD, XRF, TEM, 窒素吸脱着および NH_3 -TPD 測定と TGA によるコ

ーク定量を行った。反応は、固定床流通式反応装置を用い、触媒 1.0 g、500 °C、*n*-ドデカン (*n*-C₁₂H₂₆) 1.3 ml/min、80 秒間の条件で行った。その後窒素 (30 mL/min) を用い、気体および液体生成物を回収し、GC-FID で分析した。

3. 結果と考察

3.1 PtNiMo担持マイクロ-メソ階層構造触媒を用いた大豆油の環化脱水素化分解

Fig. 1 の XRD の結果より、すべての反応前後の触媒でマトリックスの存在を示すピークとゼオライトの結晶を示すピークがみられたが、金属化合物のピークが現れなかったため、これらは担体上に高分散状態であると考えられる。

Table 1 の窒素吸脱着測定の結果より、反応前後で表面積および細孔容積のわずかな減少が見られたが、大きな変化はなく、580°C の高温下でも安定な触媒であった。TG-DTA の結果より、400°C から 600°C で大きな重量低下と発熱を示し、反応後残留物であるコークの燃焼によるものだと考えられる。

大豆油の脱水素化分解反応を行い、580°C での結果を Table 2 および 3 にまとめた。大豆油の転化率は、液体生成物の FT-IR 測定におけるカルボニル基のピーク強度の変化より求

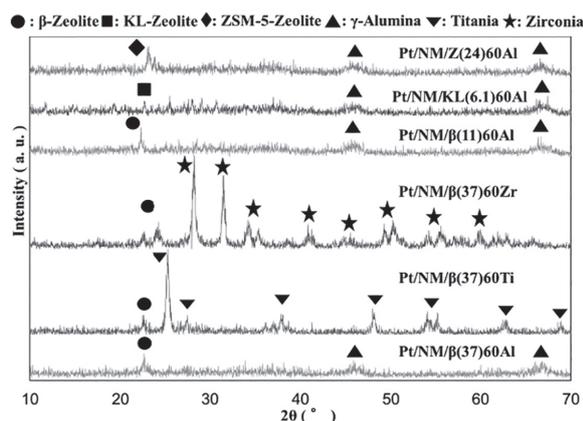


Fig. 1 XRD patterns of each fresh catalyst.

Table 1 Surface properties and amount of NH₃ adsorption and desorption of the fresh catalyst.

| Catalyst | BET | | | BJH | | | NH ₃ | |
|---------------------|-------------------------|---|--------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | SA* (m ² /g) | PV* _{total} (cm ³ /g) | PD* _{ave.} (nm) | SA* (m ² /g) | PV* (cm ³ /g) | PD* _{peak} (nm) | ads. (10 ⁻⁴ mol/g) | des. (10 ⁻⁴ mol/g) |
| Pt/NM/β(37)60Al | 262 | 0.49 | 7.5 | 226 | 0.47 | 10.6 | 5.7 | 4.0 |
| Pt/NM/β(37)60Ti | 145 | 0.32 | 8.9 | 64 | 0.29 | 28.6 | 3.9 | 2.8 |
| Pt/NM/β(37)60Zr | 138 | 0.21 | 6.2 | 38 | 0.19 | 3.3 | 3.1 | 2.9 |
| Pt/NM/β(11)60Al | 254 | 0.48 | 7.5 | 219 | 0.45 | 10.6 | 8.2 | 7.6 |
| Pt/NM/KL(6.1)60Al | 217 | 0.48 | 8.8 | 220 | 0.48 | 10.6 | 4.5 | 4.2 |
| Pt/NM/Z(24)60Al | 224 | 0.48 | 8.6 | 227 | 0.47 | 10.6 | 6.5 | 6.1 |
| Pt/NM/β(37)75Al(sg) | 316 | 0.63 | 8.0 | 242 | 0.59 | 10.6 | 6.9 | 6.2 |
| Pt/NM/β(11)75Al(sg) | 302 | 0.74 | 9.9 | 246 | 0.71 | 10.6 | 7.4 | 7.1 |

* : SA ; surface area, PV ; pore volume PD ; pore diameter

Table 2 Selectivity of products, Aromatics yield, iso/n ratio, RON and conversion (580°C).

| Catalyst | Selectivity (wt.%) | | | | | | | | | | Con v. (%) |
|-------------------|--------------------|-------------|-------------------|-----------------|------------------|------|-----------------|---------------|----------------|--------------|------------|
| | Pres. (MPa) | Gas (C1-C4) | Gasoline (C5-C11) | Kero. (C12-C14) | Diesel (C15-C18) | C19- | CO ₂ | Aroma. (wt.%) | iso/n (C5-C14) | RON (C5-C14) | |
| Pt/NM/β(37)60Al | 0.5 | 19 | 51 | 2.9 | 11 | 9.3 | 6.7 | 9.8 | 1.1 | 77 | 100 |
| Pt/NM/β(37)60Ti | 0.5 | 28 | 44 | 4.1 | 8.6 | 7.6 | 8.1 | 9.7 | 0.68 | 77 | 100 |
| Pt/NM/β(37)60Zr | 0.5 | 19 | 41 | 2.7 | 7.0 | 23 | 7.2 | 9.0 | 0.69 | 79 | 100 |
| Pt/NM/β(11)60Al | 0.5 | 29 | 48 | 4.0 | 6.1 | 6.0 | 8.0 | 11 | 1.1 | 80 | 100 |
| Pt/NM/KL(6.1)60Al | 0.5 | 25 | 44 | 2.3 | 6.5 | 12 | 9.5 | 9.6 | 0.99 | 82 | 100 |
| Pt/NM/Z(24)60Al | 0.5 | 25 | 45 | 3.9 | 8.7 | 7.9 | 8.9 | 9.7 | 0.68 | 77 | 100 |

Table 3 Selectivity of products, Aromatics yield, iso/n ratio, RON and conversion (580°C).

| Catalyst | Selectivity (wt.%) | | | | | | | | | | Con v. (%) |
|---------------------|--------------------|-------------|-------------------|-----------------|------------------|------|-----------------|---------------|----------------|--------------|------------|
| | Pres. (MPa) | Gas (C1-C4) | Gasoline (C5-C11) | Kero. (C12-C14) | Diesel (C15-C18) | C19- | CO ₂ | Aroma. (wt.%) | iso/n (C5-C14) | RON (C5-C14) | |
| Pt/NM/β(37)75Al(sg) | 0.5 | 20 | 49 | 2.8 | 12 | 7.7 | 6.7 | 13 | 0.56 | 78 | 100 |
| Pt/NM/β(11)75Al(sg) | 0.5 | 19 | 49 | 6.5 | 10 | 6.9 | 8.7 | 13 | 0.69 | 71 | 100 |
| Pt/NM/β(37)60Al | 1.0 | 30 | 48 | 3.6 | 5.2 | 4.5 | 9.0 | 11 | 0.71 | 76 | 100 |
| Pt/NM/β(11)60Al | 1.0 | 28 | 49 | 4.0 | 7.5 | 4.0 | 8.0 | 16 | 0.60 | 76 | 100 |
| Pt/NM/β(37)75Al(sg) | 1.0 | 41 | 39 | 1.3 | 4.9 | 1.3 | 12 | 9.7 | 0.73 | 86 | 100 |
| Pt/NM/β(11)75Al(sg) | 1.0 | 35 | 44 | 4.2 | 6.3 | 2.4 | 8.2 | 11 | 0.80 | 78 | 100 |

めており、いずれの触媒でも 580℃までの昇温により転化率は増加し 100 % に達した。SiO₂/Al₂O₃=11 の β-ゼオライトを用いてゾル-ゲル法で調製した Pt/NM/β (11)75Al(sg) 触媒では、水素圧 0.5MPa, 580℃の条件下で 66wt% の液体燃料留分 (C5-C18) の選択率を示し、ガスは 19wt% に抑えられた。また、SiO₂/Al₂O₃=37 の β-ゼオライトを用いてゾル-ゲル法で調製した Pt/NM/β (37)75Al(sg) 触媒では、水素圧 1.0MPa, 580℃の条件下で 12wt% の最も高い CO, CO₂ 選択率を示した。SiO₂/Al₂O₃=11 の β-ゼオライトを用いて混練法で調製した Pt/NM/β (11)60Al 触媒では、水素圧 1.0MPa, 580℃の条件下で 16 wt% の最も高い芳香族化合物収率を示した。実験結果より、マトリックス成分に TiO₂ を用いるとガス生成が多く、ZrO₂ を用いると分解が進行せず、Al₂O₃ がこの反応に適していることが分かった。

3.2 ゲル骨格補強シリカとゼオライトの同時発生によるマイクロ-メソ階層構造触媒の調製と反応性の解析

Fig. 2 に補強液の増加による生成する階層構造触媒の構造変化の様子を示した。Fig. 3 に示すように、XRD 測定により作製したゼオライト含有階層構造触媒は 100HMDS /SiO₂ モル比が 13 以下の場合に ZSM-5 に特徴的なピークを示し、補強溶液量を増加させると ZSM-5 のピークの減少が見られた。Fig. 4 に BJH 細孔径分布、Table 4 に窒素吸脱着測定

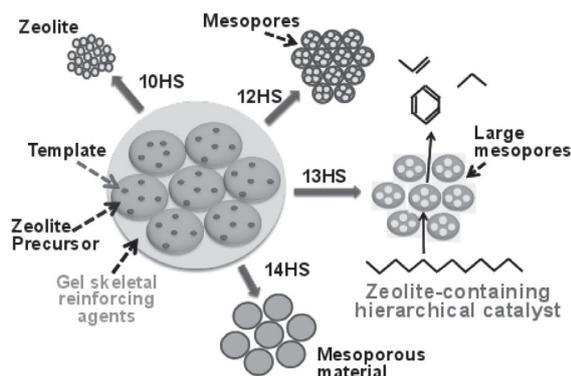


Fig. 2 Hypothetical images of zeolite-containing hierarchical catalysts prepared using different amounts of the gel skeletal reinforcing agents.

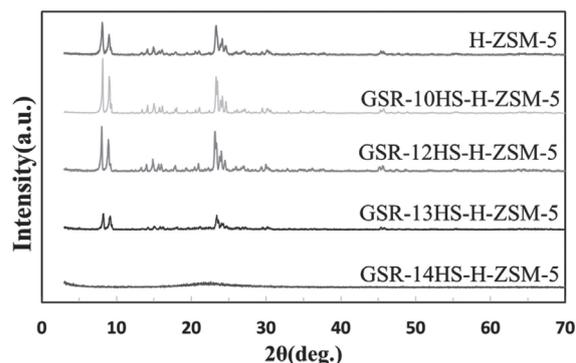


Fig. 3 XRD patterns of hierarchical GSR-xHS-H-ZSM-5 catalysts, where x = 10, 12, 13 or 14.

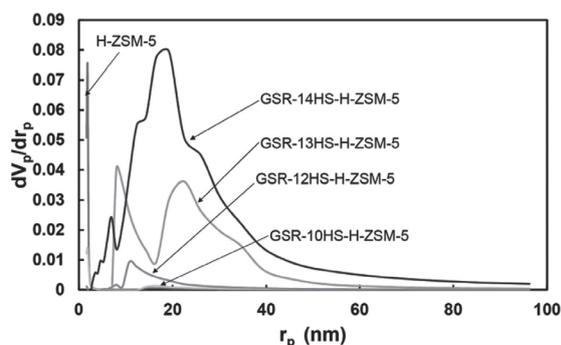


Fig. 4 BJH pore size distributions of hierarchical catalysts.

Table 4 Pore properties of each sample obtained by nitrogen adsorption-desorption measurement

| Catalyst | BET Surface Area (m ² /g) | t-plot micropore surface area (m ² /g) | t-plot external surface area (m ² /g) | t-plot micropore volume (cm ³ /g) | Total Pore volume (cm ³ /g) | Average Pore diameter (nm) | BJH Surface area (m ² /g) | BJH Pore volume (cm ³ /g) | BJH Pore diameter (nm) |
|------------------|--------------------------------------|---|--|--|--|----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| H-ZSM-5 | 467 | 466 | 1.6 | 0.22 | 0.23 | 2.01 | 36 | 0.043 | 3.7 |
| GSR-10HS-H-ZSM-5 | 429 | 421 | 2.8 | 0.19 | 0.21 | 1.94 | 11 | 0.029 | 3.7 |
| GSR-12HS-H-ZSM-5 | 371 | 345 | 27 | 0.14 | 0.25 | 2.69 | 9.4 | 0.093 | 22 |
| GSR-13HS-H-ZSM-5 | 277 | 180 | 98 | 0.048 | 0.87 | 12.6 | 72 | 0.77 | 16(42) |
| GSR-14HS-H-ZSM-5 | 175 | 57 | 115 | 0.019 | 1.68 | 38.3 | 170 | 1.70 | 39 |

Table 5 Conversion, product distribution and properties of gasoline fraction

| Catalyst | Product distribution (wt.%) | | | | | Parameters in gasoline fraction | | | | |
|------------------|-----------------------------|-------------------|------|-----------|-----------|---------------------------------|-----------|-----------------------|-----|--|
| | C1- C4 | Gasoline (C5-C11) | C12- | Conv. (%) | Reco. (%) | Olefin / Paraffin | iso- / n- | multi / single branch | RON | |
| H-ZSM-5 | 55 | 45 | 0.19 | 90 | 95 | 1.06 | 1.82 | 0.27 | 87 | |
| GSR-10HS-H-ZSM-5 | 74 | 26 | 0 | 85 | 93 | 1.39 | 1.30 | 0.69 | 108 | |
| GSR-12HS-H-ZSM-5 | 65 | 35 | 0 | 98 | 99 | 2.47 | 1.18 | 0.46 | 105 | |
| GSR-13HS-H-ZSM-5 | 68 | 32 | 0 | 97 | 97 | 2.94 | 1.17 | 0.46 | 108 | |
| GSR-14HS-H-ZSM-5 | 72 | 28 | 0 | 93 | 94 | 1.58 | 4.4 | 0 | 102 | |

の結果を示した。12HS および 13HS 階層構造触媒では、10-40 nm に及ぶ大きな細孔径のメソ孔が得られ、特に 13HS 触媒では大きなメソ細孔容積を示した。

一方、10HS 触媒ではほとんどメソ細孔が得られず、14HS 触媒ではほとんどがメソ細孔から構成されていた。以上より、12HS、13HS 触媒はマイクロ細孔とメソ細孔からなる階層構造であることがわかった。

Table 5 に接触分解反応における生成物分析の結果を示す。HZSM-5 と比較して骨格補強を行った 12HS と 13HS ではパラフィン量が減少し、オレフィン量が増加、芳香族量がわずかに減少した。このことから、これらの触媒では H-ZSM-5 と比較して水素移行が抑えられたことによって、オレフィン量が増加したと考えられる。また、12HS 階層構造触媒においてガソリン留分である C5-C11 の割合が 35 wt% で最も高い選択率を示した。さらに、階層構造触媒では多分枝 / 単分枝比が増加し、iso-/n- 比が減少した。このことは、メソ細孔を有する階層構造のため、物質の拡散が促進され分解が促進されたことが関係していると考えられる。

4. 結論

PtNiMo を担持したマイクロ-メソ階層構造触媒を調製した。大豆油を原料として用いた環化脱水素化分解反応において、ゾル-ゲル法で作製した Pt/NM/ β (11) 75Al(sg) が高活性および高選択率を示すことが分かり、水素圧 0.5 MPa、反応温度 580°C の条件で、低いガス選択性 19wt%、高い輸送用燃料選択性 66wt%、高い芳香族収率 13wt% を示した。

ZSM-5 調製時にゲル骨格補強法を適用することにより、ゼオライトと 10nm 以上の大きなメソ孔を同時に含む階層構造触媒を調製することができた。また、これらの触媒は H-ZSM-5 単独触媒よりも高い *n*-ドデカンの分解活性を示した。

5. 謝辞

本研究は、平成 29 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

共同研究者の森 広気氏、森 和哉氏、白崎雄大氏、橋本忠範氏、那須弘行氏に深く感謝いたします。

6. 参考文献

- 1) A. Ishihara, D. Kawaraya, T. Sonthisawate, K. Kimura, T. Hashimoto, H. Nasu, J. Mol. Catal. A:Chem., 396 (2015) 310.
- 2) Y. Shirasaki, H. Nasu, T. Hashimoto, A. Ishihara, Fuel Process. Technol., 194 (2019) 106109.
- 3) A. Ishihara, A review paper, Fuel Process. Technol., 194 (2019) 106116.
- 4) A. Ishihara, K. Mori, K. Mori, T. Hashimoto, H. Nasu, Catal. Sci. Technol., 2019, 9, 3614.
- 5) K. Tatebe, et al., Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57, 14394.

- 6) H. Oono, et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 233 (2016) 163.
- 7) D. Kawaraya, T. Sonthisawate, et al., *Fuel Process. Technol.*, 161 (2017) 8.
- 8) T. Tsukamoto, et al., *Catal. Today*, 303 (2018) 123.