

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：12605

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2016

課題番号：16K14475

研究課題名(和文) 非可食植物油を高選択的に直鎖炭化水素に転換する水素化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of Hydrotreating Catalysts for Selective Conversion of Inedible Vegetable Oil to Hydrocarbon with Linear Carbon Chain

研究代表者

銭 衛華 (Qian, Eika W.)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00302919

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：非可食植物油PFADの水素化処理において、脱炭酸反応、異性化反応及びクラッキング反応等の副反応を抑制するとともに偶数直鎖炭化水素を高選択的に生成する触媒の開発を行なった。アルミナ等に担持したMo系触媒において、Moに対する助触媒の種類や添加量、担体の種類及び表面酸特性は、触媒上の活性種の形成や構造に大きな影響を与え、植物油の水素化処理反応における様々な反応経路に大きく影響することを明らかにした。また、流通式ラボスケール装置を作成し、高性能なMo系触媒を用いた実油PFADの水素化処理を行い、転化率が95%以上、偶数直鎖炭化水素n-C16+n-C18の選択性が90%以上の開発目標を達成した。

研究成果の概要(英文)：To produce hydrocarbons with linear carbon chain and even carbon number from inedible vegetable oil, e.g., palm oil fat acid distillate (PFAD), the novel catalysts with high selectivity for hydrodeoxygenation, and controlled activities for decarboxylation, isomerization, and cracking were developed. In the alumina-supported Mo-based catalysts, it was found that the kinds and addition amount of promoters significantly influenced the reaction pathways in hydrotreating of vegetable oil. Further, it was observed that the kinds of supports and their surface acid properties remarkably affected the formation and structure of active phases on Mo-based catalysts. Also, several catalysts with good performance were developed. A fixed bed flow reaction system with lab-scale was designed and manufactured, and the reaction results in the hydrotreating of PFAD showed > 95% of conversion of PFAD, and > 90% of selectivity of n-C16+n-C18, indicating that the target of this study was reached.

研究分野：触媒工学

キーワード：バイオマス利用 水素化触媒 植物油 モリブデン触媒 偶数直鎖炭化水素 PFAD

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災を契機に、エネルギーの需要が供給に対して相対的に高まっていることを踏まえ、省エネ技術開発の強化、社会実装の推進が期待されている。パラフィン系潜熱蓄熱材 (PCM: 主に直鎖炭化水素  $C_{16}$  (ノルマルヘキサデカン:  $n-C_{16}$ ) 及び  $C_{18}$  (ノルマルオクタデカン:  $n-C_{18}$ ) から構成されている) を利用する住宅・オフィスの省エネシステムへの応用研究も、盛んに行われている。現状では、石油化学品として提供されてきた PCM のコストが高い。一方、図1に示したように植物油の組成であるトリグリセリドは主に  $C_{14} \sim C_{18}$  の偶数炭鎖数の脂肪酸で構成され、反応のみを進行することができれば、植物油を高選択的に  $n-C_{16}$  と  $n-C_{18}$  に転換することができる。このことより、パラフィン系潜熱蓄熱材のコストを削減することができ、パラフィン系潜熱蓄熱材を利用する省エネシステムの社会実装を推進できる。

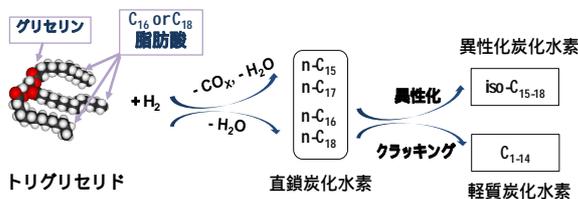


図1 植物油からの炭化水素生成反応機構: 反応で、偶数炭化水素; 反応で、奇数炭化水素; 反応で、異性化炭化水素、反応では、 $C_{14}$  以下の軽質炭化水素が生成される。

2. 研究の目的

本研究では、非可食植物油であるパーム油脂肪酸留出物 (PFAD) を原料として、潜熱蓄熱剤 (PCM) の主成分である偶数炭化水素 ( $n-C_{16}$ 、 $n-C_{18}$ ) を製造するため、触媒の活性金属と担体との相互作用を解明し、植物油の水素化処理における脱炭酸反応 (図1反応) 異性化反応 (図1反応) 及びクラッキング反応 (図1反応) 等の副反応を抑制するとともに偶数直鎖炭化水素を高選択的に生成する高性能な触媒の開発を行なった。

3. 研究の方法

(1) 植物油の水素化処理反応経路の解明: アルミナ等に担持した Mo 系触媒を用いて、ラウリン酸メチルを植物油のモデル化合物として、流通式反応装置を用いた水素化処理反応を行い、各生成物を同定・定量し、水素化反応経路の解析を行なった。

(2) 活性金属種の探索および担体表面酸特性・細孔構造の影響の解明: 様々な担体に担持した Mo 触媒に助触媒を添加・調製し、これらの触媒を用いて、PFAD の水素化反応を行い、触媒の XPS、 $NH_3$ -TPD 等の解析を行なった。これらの結果より、触媒構造に与える活性金属種や担体の表面酸特性・細孔構造

の影響を調べた。また、触媒の活性化方法の影響を検討した。

(3) 植物油由来多様な原料油への対応性の検証: 流通式ラボスケール装置を作成し、新規 Mo 系触媒を用いた PFAD やジャトロファオイル (JO) の水素化処理を行い、実油の水素化反応性を評価した。また、実油の水素化転化率が 95% 以上、目的化合物である偶数直鎖炭化水素 ( $n-C_{16} + n-C_{18}$ ) の選択性が 90% 以上の開発目標を目指し、反応条件の最適化を行なった。さらに約 100 時間の運転を行い、触媒寿命や安定性を検討した。

4. 研究成果

(1) 植物油の水素化処理反応経路

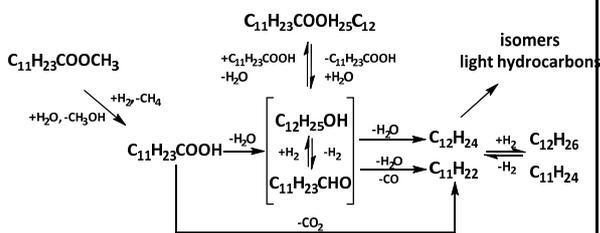
図1に示したように植物油の水素化反応は非常に複雑で、ここで  $CoMo/Al_2O_3$  触媒を調製し、予備硫化処理及び水素化還元処理をそれぞれ行い、モデル化合物であるラウリン酸メチルの水素化反応を高圧流通式反応装置で実施した。

表1 硫化した  $CoMo/Al_2O_3$  触媒上でのラウリン酸メチルの水素化反応結果

	300°C	325°C	350°C
Conversion (%)	94.27	98.27	99.47
Selectivity (%)			
$C_{5-10}$	1.64	0.65	1.05
$i-C_{11}$	0.43	0.07	0.03
$C_{11}^{\pm}$	0.62	1.23	0.27
$n-C_{11}$	3.18	5.49	8.65
$i-C_{12}$	0.19	0.40	0.43
$C_{12}^{\pm}$	10.83	17.09	2.72
$n-C_{12}$	26.88	56.33	81.59
$C_{12+}$	3.08	2.60	0.34
Alcohols	50.11	14.50	3.36
Esters	3.05	1.64	1.55

表1には硫化処理した  $CoMo/Al_2O_3$  触媒の活性試験結果を示した。各温度において、主な生成物はラウリン酸メチルの直接水素化脱酸素反応 (HDO) 由来ノルマル  $C_{12}$  飽和炭化水素 ( $n-C_{12}$ )、 $C_{12}$  オレフィン ( $C_{12}^{\pm}$ ) であった。また、脱炭酸反応 (DCO) 由来飽和及び不飽和  $C_{11}$  炭化水素 ( $n-C_{11}$  および  $C_{11}^{\pm}$ ) や異性化反応より  $C_{12}$  および  $C_{11}$  炭化水素異性体 ( $i-C_{12}$  および  $i-C_{11}$ ) およびクラッキング反応より、 $C_{10}$  以下の炭化水素 ( $C_{5-10}$ ) も生成された。さらに反応温度の上昇に伴い、転化率が増大し、中間体であるアルコール類 (Alcohols) や脂肪酸とアルコール類からできたエステル類の選択性が低くなることが分かった。

表2には水素化還元処理した  $CoMo/Al_2O_3$



スキーム 1 ラウリン酸メチルの水素化反応経路

触媒の活性試験結果を示した。硫化処理した触媒の場合と同様な生成物が生成された。これらの結果を元に、スキーム 1 にラウリン酸メチルの水素化反応メカニズムを提案した。

次に、表 1 と表 2 に示したデータを比べると、硫化処理した触媒の方が高い転化率および高い目的化合物である偶数炭化水素 ( $n$ - $C_{12}$ ) の選択性を示した。反応温度 300 において、硫化処理した触媒では約 94 % の転化率があるが、還元触媒では、23 % しかなかった。HDO 選択率を示す  $n$ - $C_{12}$  選択率においても、どの反応温度域においても、硫化処理した触媒の方が水素還元処理した触媒よりも約 3 倍以上高い値を示した。これらの結果より、CoMo/ $Al_2O_3$  触媒に硫化処理の方が適していることがわかった。

表 2 水素還元処理した CoMo/ $Al_2O_3$  触媒上でのラウリン酸メチルの水素化反応結果

	300°C	325°C	350°C
Conversion (%)	23.00	48.26	73.09
Selectivity (%)			
$C_{5-10}$	2.70	1.18	1.69
$i$ - $C_{11}$	0.64	0.93	2.07
$C_{11}^=$	2.63	3.45	7.05
$n$ - $C_{11}$	0.16	0.18	0.54
$i$ - $C_{12}$	4.43	9.86	20.39
$C_{12}^=$	9.79	17.44	26.88
$n$ - $C_{12}$	1.52	3.34	4.70
$C_{12+}$	36.02	38.98	16.42
Alcohols	40.45	23.51	18.98
Esters	1.66	1.12	1.27

(2) 活性金属種および担体表面酸特性・細孔構造の影響

助触媒 Ni や Co を添加した NiMo/ $Al_2O_3$  および CoMo/ $Al_2O_3$  触媒を調製し、助触媒の添加効果を検討した。図 2 に触媒 Mo/ $Al_2O_3$ 、CoMo/ $Al_2O_3$ 、NiMo/ $Al_2O_3$  での PFAD の水素化反応結果を示した。この図より、HDO 選択率は Mo > CoMo > NiMo の順番となり、DCO 選択率はそれとは逆の順番：NiMo > CoMo > Mo になることがわかった。これは、Co や Ni を加えたことで、DCO 反応が劇的に

促進され、その分 HDO 反応が抑制されたためと考えられる。また、目的生成物である  $n$ - $C_{16}$  +  $n$ - $C_{18}$  選択率に関しては、Mo /  $Al_2O_3$  触媒の場合、300 において最も選択率が高く、86.3 % という結果が得られた。一方、各温度での水素化反応における中間体であるアルコール類やエステル類の選択性を比較すると、水素化活性の順番は、DCO 選択率の順番と同じ Mo < CoMo < NiMo の順で大きくなり、Mo のみ担持した触媒では水素化活性が不十分であることがわかった。これらの結果より、Mo に対する助触媒の種類はそれぞれの反応経路に大きく影響を与えることが明らかにした。

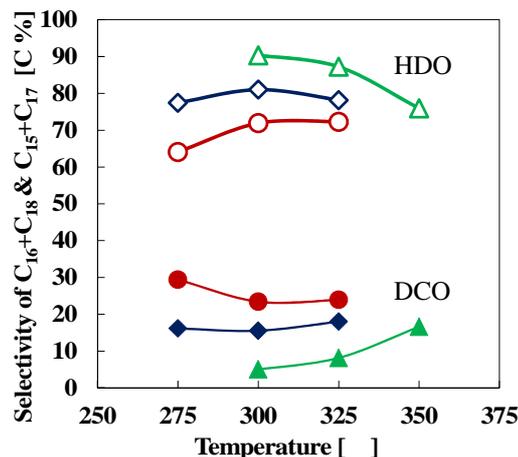


図 2 異なる触媒上での PFAD 水素化反応における HDO および DCO 選択性の温度依存性 (Mo/ $Al_2O_3$ :  $\blacktriangle$ 、CoMo/ $Al_2O_3$ :  $\bullet$ 、NiMo/ $Al_2O_3$ :  $\blacklozenge$ )

次に、水素化反応における Mo/ $Al_2O_3$  触媒への Co の添加効果を調べるため、硫化処理した Mo/ $Al_2O_3$ 、CoMo/ $Al_2O_3$  (異なる Co/Mo 比) を用いた活性試験を行った。また、比較のため硫化処理した Co/ $Al_2O_3$  触媒も使用した。Co を添加した全ての CoMo 触媒の活性が Mo 触媒より高かった。モリブデンのみの触媒では、脱酸素の能力が足りなかったが、Co を添加することで、含酸素化合物中間体の選択率が約 5 % から約 1 % へ低下させ、脱酸素活性が向上することがわかった。一方、Co のみの触媒では、転化率が著しく低下し、生成物中の含酸素化合物の割合も約 60 % まで上昇し、Co のみでも活性、選択率ともに低くなることがわかった。さらに、Mo 触媒への Co の添加によって DCO 反応がより有利に進むこともわかった。

これらの結果より、Mo に対する助触媒の添加量も水素化反応経路に大きく影響を与えることが明らかにした。

続いて、異なる構造および酸特性をもつ担体に Co や Mo を担持した触媒を調製し、水素化反応を行った。その結果、担体の種類や表面酸特性は水素化反応経路や活性に大きな影響を与えることが分かった。また、これ

らの原因を究明するため、触媒解析を行なった。硫化処理した CoMo 触媒の NH<sub>3</sub>-TPD 測定を行い、NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルの波形処理を行い、各触媒上の酸量を算出した。Co を添加すると、担体より全酸量が減少し、主に強い酸点のほうが増加することがわかった。また、硫化後の触媒の XPS 測定を行い、触媒上の Mo 種や Co 種の割合を算出し、表 3 にまとめた。Mo 種の割合から、Co を添加することで Mo<sup>4+</sup>種より、Mo<sup>5+</sup>種もしくは Mo<sup>6+</sup>種の割合が大きくなることになり、活性試験の結果と合わせると、Mo<sup>4+</sup>種は HDO 反応の活性点であることが示唆された。また、Co 種の割合から、CoMoS 相が触媒の水素化活性を高め、HDO 反応に有利に働くことが示唆された。一方、Co 添加量が多くなると、CoMoS 相の他に Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 相が形成されることがわかった。Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> 相の存在によって、DCO 反応が促進されると考えられる。以上の結果から HDO 反応の活性点は、MoS<sub>2</sub> や CoMoS、DCO 反応の活性点は、主に Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> であることが示唆された。

表 3 異なる触媒の Co 2p の XPS 測定結果

Catalyst	Co		CoMoS		Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	
	BE [eV]	% atom	BE [eV]	% atom	BE [eV]	% atom
Mo	228.8	67.2	230.7	6.9	232.6	25.9
CoMo	782	43.0	779.8	14.4	778.2	44.0
Co	782	73.8	-	-	778.2	26.2

### (3) ラボスケール装置を用いた植物油由来多様な原料油への対応性の検証

流通式ラボスケール装置（触媒充填量 10ml）を試作し、いくつかの開発した Mo 系触媒を用いた PFAD やジャトロファオイル（JO）の水素化処理を行なった。モデル化合物の場合と比べると、実油の水素化反応性は低かったが、反応条件を最適化することで、モデル化合物と類似した結果が得られた。この結果より、実油の場合でも、モデル化合物と同様な反応経路を経て、水素化反応が進んでいることが示唆された。

また、JO と PFAD による原料の影響を比較した。図 3 に、各温度に対する、左縦軸が n-C<sub>16</sub> + n-C<sub>18</sub> の選択率で、右縦軸が異性化生成物とクラッキング生成物の合計の選択率を示している。この図より、n-C<sub>16</sub> + n-C<sub>18</sub> 選択率に関しては原料オイルによる影響はあまり見られないが、異性化生成物とクラッキング生成物の合計の選択率をみると、JO の方が PFAD よりも更に異性化・クラッキング反応が進んでいることがわかった。これは、スキーム 1 に示したように、異性化・クラッキング反応の反応経路は、飽和炭化水素より不飽和炭化水素のほうが起こりやすいためと考えられる。また、JO と PFAD の原料組成を比較すると、JO の方が PFAD より二重結合の割合が高

いため、JO においては、異性化生成物とクラッキング生成物の合計の選択率が PFAD より高くなったと考えられる。これらの結果をふまえ、本研究では、いずれの植物油や植物油のような原料油も対応可能が、JO よりも不飽和脂肪酸の含有量の少ない PFAD のほうがより良い結果になってくることが分かった。

続いて、触媒の寿命および安定性を検討するため、PFAD 原料に最適な Mo 触媒を用いて、合計約 100 時間の実油の水素化反応を実施した。運転期間において、PFAD の転化率が 95% 以上、偶数直鎖炭化水素 (n-C<sub>16</sub> + n-C<sub>18</sub>) の選択率が 90% 以上であった。さらに、約 100 時間の運転期間において、明らかな触媒の失活は見られなかった。

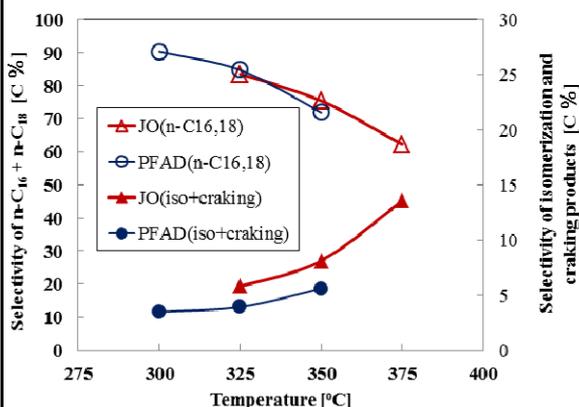


図 3 JO および PFAD の水素化反応における n-C<sub>16</sub> + n-C<sub>18</sub> および異性化生成物 + クラッキング生成物の合計の選択性の比較

### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

竹原 聡, 陳 寧, 金 基訓, 富永 弘之, 銭 衛華, 植物油の選択的な水素化処理触媒の構造及び反応機構の解明, C07, 石油学会第 59 回年会 (第 65 回研究発表会), 2016 年 5 月 23 日 (東京都江戸川区タワ-ホール船堀)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 炭化水素組成物の製造方法及び触媒  
 発明者: 銭 衛華  
 権利者: 東京農工大学  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2016-173967  
 出願年月日: 2016/09/06  
 国内外の別: 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

6．研究組織

(1)研究代表者

錢 衛華 (QIAN, W. Eika)

東京農工大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00302919

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

竹原 聡 (TAKEHARA, Satoshi)

東京農工大学・大学院 BASE・M2 学生

陳 寧 (CHEN, Ning)

東京農工大学・大学院 BASE・D3 学生