

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 24 日現在

機関番号：31308

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25340125

研究課題名(和文) 低品位バイオエタノールからの新規高選択的プロピレン合成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of new process of selective propylene synthesis from crude bioethanol

研究代表者

山崎 達也 (Yamazaki, Tatsuya)

石巻専修大学・理工学部・教授

研究者番号：60174653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：バイオエタノールからのアセトンを経由したプロピレン選択的合成プロセスの開発を行った。本反応条件下では、In系触媒は活性を示さなかったが、Co/CeO₂とPt/Al₂O₃を物理混合した触媒で、アセトンを経由したプロピレン生成が確認された。両触媒の最適混合比は2：1であった。

触媒に含まれるPtはプロピレン生成という点に関してはむしろ触媒毒となっている。一方、有機酸法はCo分散性を向上し、プロピレン生成を促進した。酸化亜鉛や酸化ランタンによる担体修飾はアセトアルデヒドからアセトン生成を促進し、Cuの添加も電子的相互作用によりアセトン生成選択性が向上させた。

研究成果の概要(英文)： Selective synthesis processes of propylene from bio ethanol was studied. Under our reaction condition, In₂O₃ catalysts showed less activity for the process, but new mixture catalyst with ratio of Co/CeO₂ to Pt/Al₂O₃ is 2 showed high selectivity for propylene synthesis via acetone as intermediate.

Pt contained in the catalyst rather acts as poison for the propylene synthesis. Co/CeO₂ catalysts prepared by using organic acid method were improved Co dispersion, and promoted the propylene yield. Co/CeO₂ modified by zinc oxide and lanthanum oxide promotes the acetone produced from acetaldehyde, and Cu added in the catalysts also enhanced acetone selectivity by electronic interactions Cu.

研究分野：触媒工学

キーワード：バイオエタノール プロピレン コバルト触媒

1. 研究開始当初の背景

バイオエタノールはバイオマスから合成されるエタノールであり、化石資源を補完する資源として注目されている。特にバイオエタノールを化成品の原料としてより効率的に利用するプロセスは、大気中の二酸化炭素を固定化できることから、カーボンニュートラルよりもより積極的な地球温暖化ガス削減プロセスである「カーボンマイナス」となる可能性を秘めている。

しかしバイオエタノールには多量の水や原料や酵素に由来する不純物も含まれている。そのため、自動車燃料に利用するためには、水や不純物を限りなくゼロにするまで精製しなくてはならない。そのため、高度な精製を行っていない低品位のバイオエタノールを、より付加価値の高い物質に触媒化学的に変換する試みに注目が集められている。

エタノールからの低級オレフィン合成は、バイオエタノールの有効利用法の1つとして注目されている。メタノールからの低級オレフィン合成はMTO反応といわれ¹⁾、MFI系ゼオライトやSAPO系触媒を用いた工業プロセスがすでに稼働中である。しかし、エタノールを原料とした研究(Ethanol-to-olefin)はいくつかの研究論文が提出されているものの、未だ大きな成果にはつながっていない。

当研究室では、NiをMFIゼオライトに担持したNi/MFI触媒が、芳香族化合物の生成を抑制して、ブテンとプロピレン生成選択性を向上させると報告してきた²⁾。しかし、この反応プロセスは「エタノールのオリゴマー化反応」と「反応中間体のメタセシス化やクラッキング反応」に基づくものであり、C3、C4オレフィンが混在して生成することは避けられず、プロピレン生成選択性の改善が解決すべき問題となって残っていた。

東京工業大学の岩本らは2012年、In₂O₃系触媒がエタノールからアセトンを経由して選択的にプロピレンを生成すると報告した³⁾。このプロセスは複雑であるが、アセトンを経由して中間体とすることがポイントである⁴⁾。

本研究ではそれら既往の研究をヒントとして、アセトンを経由したルート(CH₃OH →

CH₃COCH₃ → CH₃CH=CH₂)でプロピレンを合成することにより、生成選択性を向上させようと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、石油化学の基幹原料であるプロピレンをバイオマスから合成するための第一段階として、既往の研究により見いだされた“実バイオエタノールの水蒸気改質反応において、水素とアセトンが支配的に生成すること”に着目し、低品位バイオエタノールからアセトンを経由したルートで高選択的にプロピレンを生成する新しい触媒反応プロセスを構築することを最終目標として、プロピレン生成に適した基本的な反応システムの構築とそれに利用される触媒の最適化を行うことを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 既報のIn系触媒について調査するとともに、In₂O₃をさまざまなナノ多孔性担体に担持した触媒を調製し、やや過酷な反応条件下で評価した。また、活性向上を意図して、いくつかの金属種を添加したIn₂O₃系触媒を調製し、プロピレン生成反応の及ぼす金属および担体の効果について検討した。

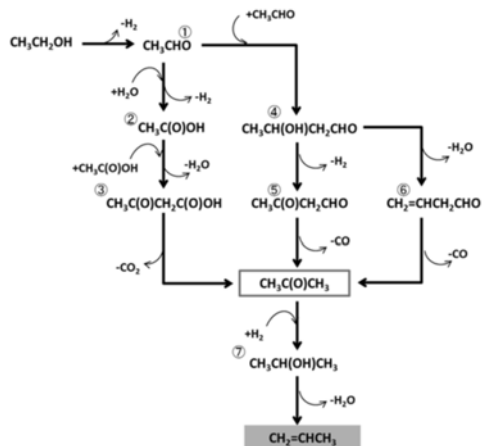
(2) 水蒸気改質反応で比較的多くのアセトンと水素を生成すると報告されているCo/CeO₂系触媒⁵⁾、水素化・脱水反応触媒であるPt/Al₂O₃触媒を組み合わせた複合触媒に注目した。これら2つの触媒を組み合わせたシステムを試験し、実バイオエタノールからプロピレンを高選択的に合成する触媒を開発するための基礎的知見を蓄積する。

(3) それまでの研究結果を踏まえて、プロピレンの高選択的合成を可能とするべく触媒の最適化を進めた。ここでは、2つの触媒系(Co/CeO₂およびPt/Al₂O₃)の混合比および、それぞれの触媒系の最適化を進めた。また、実バイオエタノールの反応特性についても詳細に解析し、水または微量不純物の与える影響やそれらの共存効果についても反応論的および物理化学的に評価した。

(4) ethanol-to-propyleneプロセスの前段であるアセトン生成を受け持つCo/CeO₂触媒は低温活性が低い。そこで、エタノール転化活性の向上とアセトン生成選択性の向上を意図して、Co担持法の改善を進めるとともに、助触媒の添加あるいは担体修飾を行った。また、アセトンの水素化および脱水反応を受け持つPt/Al₂O₃系触媒については、Ptの役割を再検討し、副反応との関係を議論した。

4. 研究成果

(1) In系触媒
既報で活性が報告されているIn系触媒について、常圧固定床流通法で試験した。反応温



Scheme 1 岩本らによって提案されたアセトンを経由するプロピレン生成メカニズム⁴⁾

度(673 Kあるいは773K)、反応液供給量は基本的には0.1~0.2 mL/minである。

反応物には三和澱粉製のトウモロコシ由来のバイオエタノールを使用した。エタノール濃度は約89 wt%、残りの成分の約11 wt%は水である。また、微量成分(1%以下)として亜硫酸、アセトアルデヒド、プロパノールなどが含まれている。比較のため、試薬用のエタノールも用いた。バイオエタノールおよび試薬用エタノールはそのまま、あるいは水/エタノールモル比1あるいは3になるように希釈した水溶液を反応物とした。

反応試験の結果、 In_2O_3 触媒では高いプロピレン生成活性は認められなかった。また、 In_2O_3 の高分散化を意図して様々な担体へのIn担持も行ったが、ここでも高活性は得られなかった。In触媒はエタノール転化活性が低いため、高SV条件下では十分なプロピレン生成量が得られないと判断した。

(2) 複合系触媒

アセトン生成活性をもつ触媒 Co/CeO_2 とアセトンの水素化脱水反応に活性をもつ触媒 ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ など) を調製し、それらを複合化して触媒系とした。触媒調製は、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ に3 wt%に相当するPtを含む塩化白金酸水溶液を、そして CeO_2 (JRC-CEO-5) に10 wt%のCoを含む酢酸コバルト水溶液をそれぞれ含浸担持し、乾燥後、773 Kで焼成し、 $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および Co/CeO_2 触媒とした。

2つの触媒を2層に配置、あるいは物理混合 (mix) した反応システムにより活性試験を行った。

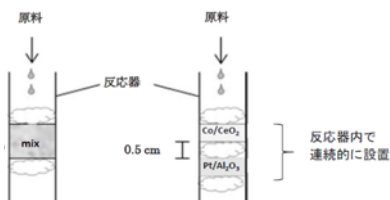
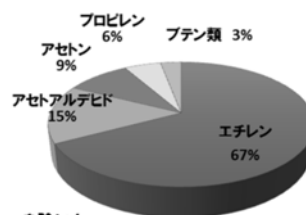


図1 物理混合触媒 (左図) および2層触媒 (右図) の構造

2つの触媒を2層あるいは物理混合して設置した反応系では、ジエチルエーテルとエチレンの生成が多かったが、それ以外の生成物としては図2に示すようなものが生じた。ブテンに比べて高いプロピレン生成率が認められている。生成物全体としてのC3およびC4オレフィンの生成量が少ないが、簡単にエタノールに戻すことが可能な生成物を原料の一部と見なすと、プロピレンの生成選択性はかなり高いと言える。

これは2つの触媒の協奏的な効果により、アセトンを経由したルートでプロピレンを生成したためと判断された。特に、mix触媒のプロピレン選択性は高く(図3)、CoとPt活性点が物理混合により近接したため、協奏効果がより効率化したためと考えられる。そこで以下ではmix触媒について論じる。

プロピレン生成速度はアセトン生成速度と



EtOHとDEEを除いた
主生成物分布

図2 複合触媒による典型的な生成物分布、W/E=1、673 K、EtOH

関連していたが、アセトアルデヒドとは負の相関をしていた。アセトアルデヒドがアセトンルートにおけるプロピレン生成の第一反応中間体であるとすれば、アセトアルデヒド生成速度がプロピレン生成のオーバーオール速度に関わらない程度に速いことを意味している。

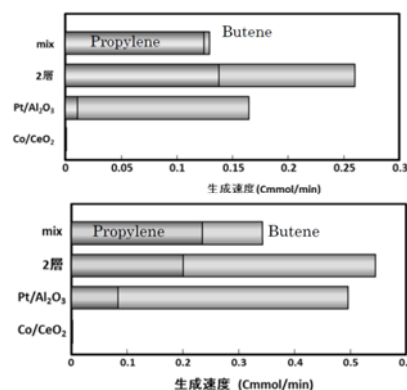


図3 $\text{Co}/\text{CeO}_2+\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等量物理混合層触媒の30minにおけるプロピレンおよびブテン生成速度; 触媒量: 0.2 g + 0.2 g、ただし単独触媒は0.2g、供給量 0.2mL/min、温度: 673K、上段: EtOH(1:1)水溶液、下段: バイオエタノール

(3) 不純物の影響

バイオエタノールを用いるとモデル物質よりもプロピレン生成量が増大する傾向にあった。そこで、バイオエタノール中に含まれる不純物の反応に及ぼす効果を検討した。

反応物に水を加えると、プロピレン選択性が向上した。これは、水蒸気改質反応が促進され、「アセトンを経由するプロピレン生成ルート」が活性化されたためと考えられる。この結果は、本触媒系においてアセトンルートによるプロピレン生成ルートが存在することを裏付けるものと言える。

バイオエタノールを反応物としたときには、プロピレンおよびブテン生成率が向上したが、特にブテンが多く生成された(図3)。これはバイオエタノールの含水量が少ないため、あるいは不純物の影響で、オリゴマー化反応ルートがより活性化されたためと推測された。

次にバイオエタノールに含まれる微量不純物の影響について検討した。まず、バイオエタノールに微量含まれ、プロピレン生成の中間体の1つであるアセトンを一定量添加した反応液について、そのプロピレン生成速度を検討してみた。しかし、わずかなプロピレン生成速度の増加が導かれたものの、その増加

量は添加したアセトン量に相当しており、アセトンが化学的に触媒を活性化した可能性は否定された。

次に0~200 ppmの亜硫酸をW/E = 3のエタノール水溶液に添加したときのCoAl(2:1)触媒のプロピレン生成速度を検討したが、この程度の亜硫酸の添加も大きな変化を引き起こさなかった。これより、バイオエタノールのプロピレンの生成速度の向上に亜硫酸は直接的な影響を与えていないと言える。

(4) 触媒混合比の効果

Co/CeO₂とPt/Al₂O₃あるいはCo/CeO₂とAl₂O₃のような2つの触媒の協奏的な効果が2つの触媒を物理混合することでより効率的に起こり、アセトンルートからのプロピレン生成に活性と高い選択性を示した。プロピレンおよびブテン類の生成速度は2つの触媒の混合比によって大きく変化し、CoPt(2:1)触媒あるいはCoAl(2:1)触媒がより高いプロピレン生成活性を示した(図4)。これはアセトンルートによるプロピレン生成においては、初段の水蒸気改質反応が重要な役割を担っていることを示唆している。

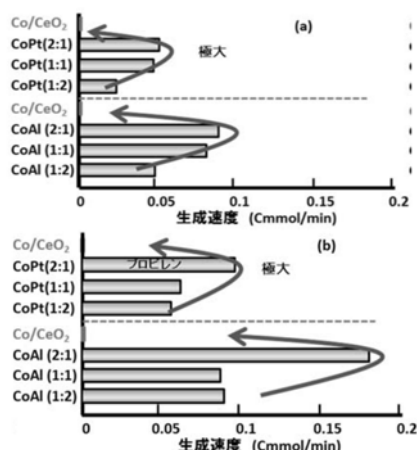
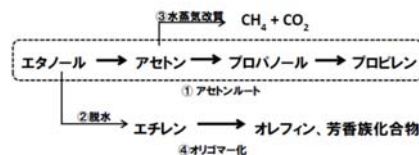


図4 様々な触媒のプロピレン生成速度: 触媒量 0.2g (W/F = 1.25 min), W/E = 3, F = 0.2 mL/min, (a)EtOH, (b)BioET。

バイオエタノールを反応物とすると、エタノール水溶液よりもプロピレン生成速度が増加した。これは、バイオエタノール中の何らかの不純物が触媒を改質し、プロピレン生成に対してポジティブな影響を与えたためと考えられる。詳細は不明だが、複数の不純物による共同効果の可能性が示唆される。

(5) Ptの効果

Ptを担持していないAl₂O₃を使った混合触媒系(CoAl系)の方がむしろプロピレン生成速度が速かった(図4)。CoPt(2:1)およびCoAl(2:1)において、副生した軽質ガス成分の分析を行ったところ、Ptを含んだ触媒は、W/E = 3の条件において比較的多くのCH₄とH₂を生成した。下記の反応スキームから、Ptの効果について検討してみると、Ptはscheme 2の③に示す水蒸気改質反応を促進して、CH₄およびH₂の生成を促進し、プロピレンへの中間体



Scheme 2

であるアセトンを分解させることから、プロピレン生成に対して毒作用を示したと考えられる。また、ブテン生成を比較すると、おおむねPtを含む触媒の方が生成速度が大きくなっていった。これは、Ptを有するPt/Al₂O₃がエタノールあるいはエチレンのオリゴマー化を促進するという結果と矛盾せず、Pt/Al₂O₃中のPtがオリゴマー化を促進することにより、プロピレン生成選択性をさらに低下させる要因となっていることが示された。

(6) 有機酸添加効果

マロン酸(M)、クエン酸(C)、あるいはリンゴ酸(R)を加えて調製したCo/CeO₂を含む触媒系(Co/CEO(X)-ALO)では、ブテン生成速度を低く抑えたまま、プロピレン生成速度が増加した(図5)。COパルス吸着法で見積ったCoサイト数はプロピレン生成活性と相関しており、有機酸がCo前駆体であるCo₃O₄粒子をより小さく高分散させ、結果としてCo⁰サイトを増やすように作用したものと見える。

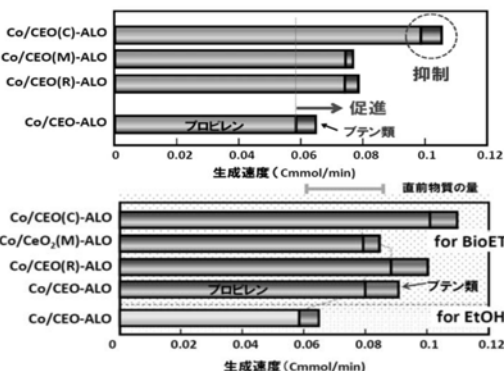


図5 有機酸を添加して調製した触媒のC3およびC4オレフィン生成速度、上段: EtOH、下段: BioET、773K、W/E = 3 (C): クエン酸、(M)マロン酸、(R): リンゴ酸

(7) 担体修飾効果

Co/CeO₂系触媒のアセトン生成活性を高めるため、Co/CeO₂触媒の担体およびCo種への修飾によるエタノール転化活性およびアセトン生成活性向上を試みた。

<ZnOにより担体修飾>

Co-ZnO(n)/CeO₂触媒はZn(NO₃)₂水溶液をCoと共浸して調製した。反応条件はW/E = 9、773 K、触媒量 0.1 g、反応物流速 0.2 mL/minとした。nはZnO担持量で0~15wt%である。

おもな生成物はCo/CeO₂のそれらと変わらなかった。ただし、アセトン生成量およびCO₂生成量はZnO添加量に対して火山型の相関を示した。一方、アセトアルデヒド生成量にそのような依存性は認められなかった(図6)。

この火山型相関の原因を明らかにするため、

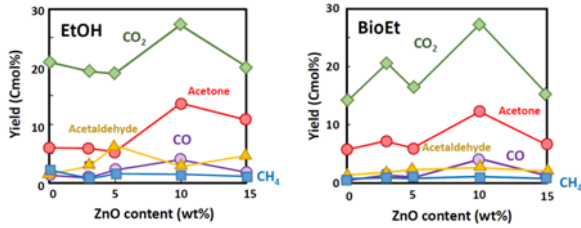


図6 含炭素生成物生成量のZnO添加量依存性、773K、W/E=9、反応物:EtOH(右図)、BioEt(左図)

触媒キャラクタリゼーションを行ったところ、ZnO添加でCo⁰活性点の前駆体であるCo₃O₄粒子が高分散化したことが示された。一方、ZnO添加量の増加は比表面積の減少を導くとともに、セリアのナノ細孔表面を被覆することが示唆された。このような2つの相反する作用が、アセトン生成に関する火山型相関の原因の1つと考えられる。

<希土類酸化物による担体修飾>

次にいくつかの希土類酸化物による担体改質を行い、その効果について触媒物性変化と反応特性の点から考察した。

LaあるいはPr酸化物は硝酸塩からCoと共担持し、焼成してLn₂O₃添加触媒(Co-Ln/CeO₂触媒)とした。Ln₂O₃担持量は3wt%とした。反応条件は前項と同じである。

試薬用エタノールでは、Co-La/CeO₂触媒のCO₂生成率はCo/CeO₂とほぼ同じだったが、COおよびCH₄生成量が減少した。これは触媒表面での炭素種の酸化がやや促進される傾向にあることを示している。エタノール転化率はLaの添加により向上しているが、その傾向は反応後期まで続いている。また、含炭素生成物の生成量も経時的にほとんど変化がなく触媒の安定も高いことがわかる(図7)。

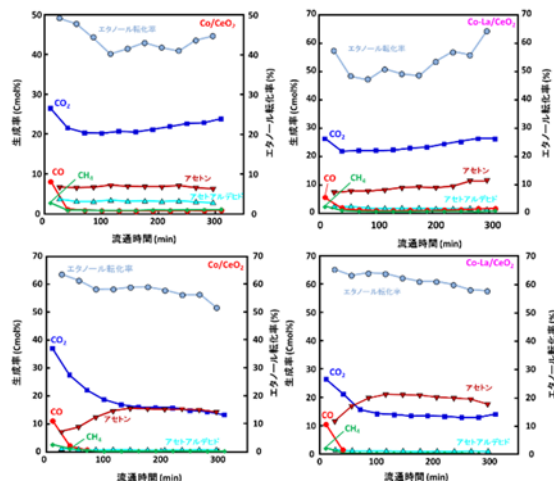


図7 Laを添加した触媒のエタノール転化率および含炭素生成物生成量の経時変化 W/E=9、773K；上段：試薬用エタノール、下段：バイオエタノール

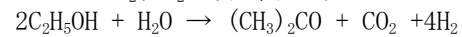
一方、バイオエタノールの場合には、エタノール転化活性が経時的に徐々に低下していくが、この傾向はLaを添加しても変わらなかった。La添加の有無にかかわらず経時的にCO₂生成量が減少し、それに反してアセトン生成量が増加する傾向にあり、70分以降でアセトン生成量がCO₂生成量を上回っている。これは、バイオエタノール中の不純物が、La添加

によって改質されたCoサイトに大きな影響を与え、COを生成しないアセトン生成ルートを促進する一方、エタノール水蒸気改質反応とアセトアルデヒドの脱カルボニル化を抑制したものと考えられる。

<La源の変化による反応特性の変化>

次に調製に用いるLa塩の種類がアセトン生成反応特性に及ぼす影響と担体の状態や金属Coの分散性や担持状態に与える影響を検討した。La₂O₃添加触媒の調製に用いたLa塩類としては、(Ca): La₂(CO₃)₃、(Ch): LaCl₃、(A): La(CH₃COO)₃、(S): La₂(SO₄)₃である。触媒調製は基本的に今までと変わらないが、水にもエタノールにも不溶な炭酸ランタン1.5水和物に関しては、物理混合法を利用した。なお、反応条件は前項と同様である。

初期活性時の含炭素生成物分布を図8に示す。Co-La(S)/CeO₂では、他の触媒と異なり両反応物ともにアセトン生成選択性が高いことがわかる。また、アセトン生成量はCO₂生成量を上回っており、特に試薬用エタノール反応時にはCO₂生成量の約2倍に達している。したがって、この触媒系では、エタノールがアセトンとCO₂、H₂に分解する反応ルート



が主として起こっていると考える。

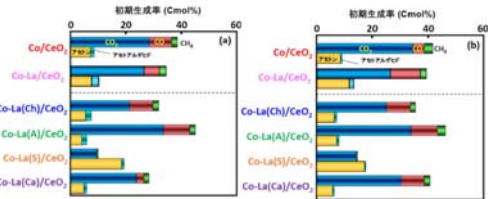


図8 Laを変えて調製したCo-La(x)/CeO₂触媒の含炭素生成物生成率、773K、W/E=9、初期活性時 反応物:EtOH(左図)、BioEt(右図)ただし、(Ca): La₂(CO₃)₃、(Ch): LaCl₃、(A): La(CH₃COO)₃、(S): La₂(SO₄)₃

(8) Co修飾効果

Coの電子状態を改質する目的で第一遷移系列金属を添加したCo/CeO₂系触媒のアセトン生成特性を検討した。Fe、Ni、Cuを添加金属とし、それらの硝酸塩水溶液を金属源とし、Coと同時に含浸し、焼成後触媒とした。反応条件は前項と同様である。

反応初期活性時の含炭素生成量を見ると、試薬用エタノールとの反応では、Feの添加によりCO₂およびCO生成活性が向上しアセトンの生成量も増えている。この触媒ではエタノール転化率が高かったことから、Feの助触媒効果によるエタノール転化活性の向上がアセトン生成を高めたものと考えられる(図9)。

一方、Cuを添加するとCO₂およびCO生成量は減少するが、アセトン生成選択性が向上していた。これもCuによる助触媒効果と言えるが、エタノール転化率が高くないので、アセトンからCO₂やCOへの分解をCuが抑制した可能性がある。XRD等およびCOパルス吸着実験等の結果から、各触媒の特性の違いはCo粒子の物理的構造に由来するものではなく、Coと添加金属との間の電子的な相互作用だと考えられる。

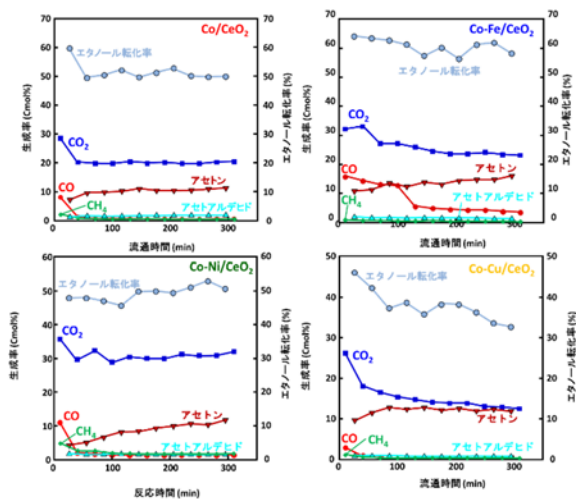


図9 試薬用エタノールを反応物とした時の各触媒の含炭素生成物の経時変化 773K、W/E=9

Cu 添加触媒のエタノール転化率のみが反応時間の経過に伴って大きく低下した。これは、CO₂ 生成量の経時的低下とも連動している。これは他の触媒に比べて Co-Cu/CeO₂ 触媒の活性サイト数が非常に小さかったことと関連していると言える。

参考文献

- 1) 室井高城 触媒懇談会ニュース No. 46 (2012) 触媒学会シニア懇談会
- 2) 山崎達也、菊池尚子、加藤雅裕、岡田佳枝、吉川卓志、和田守、*J. Japan Petroleum Institute*, **52**, 239 (2009)
- 3) 水野翔太・黒澤美佳・田中大士・岩本正和 第 109 回触媒学会研究発表会 (東京) 2A05, 108 (2012)
- 4) 志賀昭信・田中大士・岩本正和 第 110 回触媒学会研究発表会 (福岡) (2012)
- 5) 門馬政利・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守 第 105 回触媒学会研究発表会 (京都)
- 6) T. Yamazaki, N. Kikuchi, M. Katoh, T. Hirose, H. Saito, T. Yoshikawa, M. Wada, *Appl. Catal. B: Environ.* **99** (2010) 81.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 7 件)

- ① 渡邊裕亮・小野寺香・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Pt 系触媒による実バイオエタノールからのプロピレン生成選択性に及ぼす遷移金属の添加効果」第 112 回触媒討論会 2013.9.19 (秋田)
- ② 渡邊裕亮・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Co-Pt 系混合触媒

によるバイオエタノールからのプロピレン合成に及ぼす添加物の効果」

- ③ 第 112 回触媒討論会 2014.3.27 (豊橋) 齋藤貴志・菊池尚子・渡邊裕亮・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「バイオエタノールからのプロピレン合成反応に及ぼす Co 系触媒の担体複合化の効果」平成 27 年度化学系学協会東北大会 2014.9.21 (米沢)
- ④ 齋藤貴志・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「様々な方法で調製した Co 系触媒によるバイオエタノールからのプロピレン合成反応特性」第 114 回触媒討論会 2015.3.23 (武蔵野市)
- ⑤ 澤尻拳太・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Co/CeO₂ 系触媒によるバイオエタノール水蒸気改質反応特性に及ぼす担体修飾の効果」平成 27 年度化学系学協会東北大会 2015.9.13 (弘前)
- ⑥ 菊池尚子・齋藤祥太・澤尻拳太・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Co/CeO₂ 系触媒のバイオエタノール水蒸気改質第 115 回触媒討論会 2015.9.17 (津市)
- ⑦ 澤尻拳太・菊池尚子・山崎達也・加藤雅裕・吉川卓志・和田守「Co/CeO₂ 系触媒のバイオエタノール水蒸気改質反応特性に及ぼす金属修飾効果」第 116 回触媒討論会 2016.3.21 (堺市)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○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

山崎 達也 (YAMAZAKI, Tatsuya)

石巻専修大学・理工学部・教授

研究者番号：60174653

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：