

天然由来ポリイソプレンからの液体燃料生成のための固体酸触媒の開発

環境材料科学研究室 山内 洋樹
指導教員 佐藤 一則

1. 緒言

環境負荷および石油資源の枯渇が危惧される中で、石油代替エネルギーとして再生可能なバイオマスが注目されている。現在、バイオマス起源の自動車用燃料としてバイオエタノールが主に利用されているが、その原料はサトウキビ、トウモロコシなどの食料であるため、燃料を製造するのに食料を大量に消費するという深刻な問題が生じており、食料外のバイオマスからの液体燃料生産が必須となっている。以上の観点から、本研究ではバイオ燃料源として、非食性で安価で大量に入手可能なイソプレン構造を基本とする高分子のゴム類化合物に着目し、この化合物からガソリン類似の液体燃料を製造するための基礎技術を確立することを目的とし、脱蛋白質天然ゴムを液体燃料に転換できる固体触媒の開発研究および同接触反応に対する触媒活性因子を明らかにする研究を行った。固体触媒として表面に酸性質を持つ固体酸触媒、さらに固体酸触媒に金属触媒を加えた金属担持固体酸触媒を用い、ゴム成分からの液体燃料生成に適した触媒の検討を行った。

2. 実験手法

固体酸触媒として、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SO_4/ZrO_2 および SiO_2 、さらにこれらの固体酸触媒にPt、PdあるいはNi金属をそれぞれ1 wt%–10 wt%で担持させた金属担持固体酸触媒を作製した。 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ はゾルゲル法により、また SO_4/ZrO_2 は含浸法により作製した。金属は、 NaBH_4 水溶液を用いる液相還元法により固体酸表面に担持させた。ゴム成分には脱蛋白質化天然ゴムを用いた。脱蛋白質化天然ゴム10 gと触媒0.5 gまたは1 gを混合し、オートクレーブに入れ密閉したのち、 N_2 を0.1~1 MPaまで加圧充填した。反応温度は300°C、反応時間は1時間とした。分解後の生成物は、イオン交換水を満た

したフラスコ中に捕集し、その成分をガスクロマトグラフ質量分析器(G1800B GCD system, Hewlett-Packard)によって分析した。

3. 実験結果および考察

ゴム成分の分解後、淡黄色の液体が生成し、オートクレーブ内には黒褐色の粘着性の高い液状生成物が残った。この反応系では、気体成分の直接捕集が困難なため、原料の反応前重量、残留物量および液体成分量の差から気体成分量を算出した。固体酸触媒の活性比較を図1に示した。 SiO_2 と SO_4/ZrO_2 は同程度の活性であったが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ が SiO_2 や SO_4/ZrO_2 に比べ高い触媒効果を示したことから、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ に焦点を当て、詳細な検討を行った。本反応系による接触分解反応において、窒素気圧は高圧ほど転換率が高くなった。また、脱蛋白質天然ゴム量に対して最適な触媒量が存在し、多量の触媒量では転換率は増加するが、気体成分生成が促進され、液体成分への転換率が減少した。図2に転換率における $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ の焼成温度依存性を示した。焼成温度573~773Kの範囲で高い転換率が得られた。アンモニア昇温脱離法($\text{NH}_3\text{-TPD}$)による酸強度測定において、573~773Kで焼成した $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ は他の温度域で焼成したものに比べ強い酸強度を持つことから、酸強度が転換率と関係があることを示した。図3に転換率に及ぼす金属担持の効果を示した。PdまたはPt担持により転換率が増加した。また、Pd担持により液体成分は増加し、気体成分は減少した。1~10 wt%の範囲ではPd担持量を変えても、転換率および液体生成物の成分に大きな差は見られなかった。 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ の結果およびPd金属の持つ効果から、Pd担持触媒は無担持触媒より酸強度が弱くなるものの、Pd金属表面において脱水素化や水素化反応が速やかに促進されるため

転換効率が増加することが示された。液体生成物の主な成分(図4)は、トルエン、p-キシレン、1-メチル-4-[1-メチルエチル]-ベンゼンをはじめとする環式不飽和炭化水素であり、液体燃料としての利用に高い可能性が在ることを見出した。天然ゴム(ポリイソプレン)の分解反応機構としては、天然ゴム分子にブレンステッド酸点のプロトン(H⁺)が付加しカルベニウムイオンが生成し、3配位の炭素カチオンのβ位のC-C結合が切断(β-開裂)され、新たなカルベニウムイオンが生成される。β-開裂で生成されたカルベニウムイオンではさらに分解反応が進行する。主な成分である1-メチル-4-[1-メチルエチル]-ベンゼンの場合、生成したカルベニウムイオン同士が頭-尾結合し、さらに環化して、1-メチル-4-[1-メチルエチル]-シクロヘキセンとなり、これが脱水素化されて1-メチル-4-[1-メチルエチル]-ベンゼンになるものと考えられる。このような反応過程では、SiO₂・Al₂O₃で見られた酸強度と転換率の関係および金属(Pd)担持SiO₂・Al₂O₃でのPdの役割と酸強度の関係から、この分解反応に2元的な機能を持たせた触媒、すなわち、金属と酸点を組み合わせた触媒が有用であると結論される。

4. 結論

イソプレン構造を持つ天然ゴム(脱蛋白質化)の液体燃料化において固体酸触媒および金属担持固体酸触媒により、C₇-C₁₀の環式不飽和炭化水素を主成分とする液体成分が生成できた。Pd金属の存在でSiO₂・Al₂O₃の酸強度はわずかに弱くなるものの、Pd金属表面において脱水素化や水素化反応が速やかに促進されるため転換効率が高まることを見出し、金属と酸点の2元機能により高い活性が得られる機構を明らかにした。

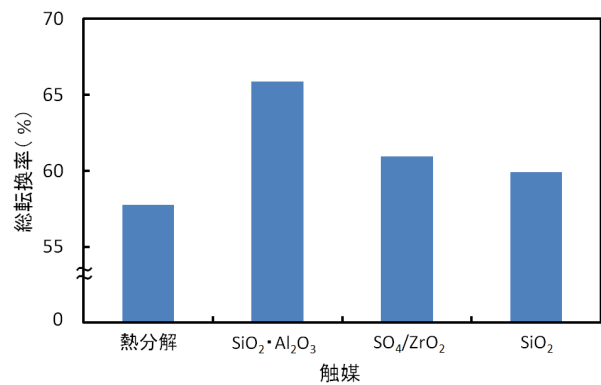


図1. 固体酸触媒の活性比較

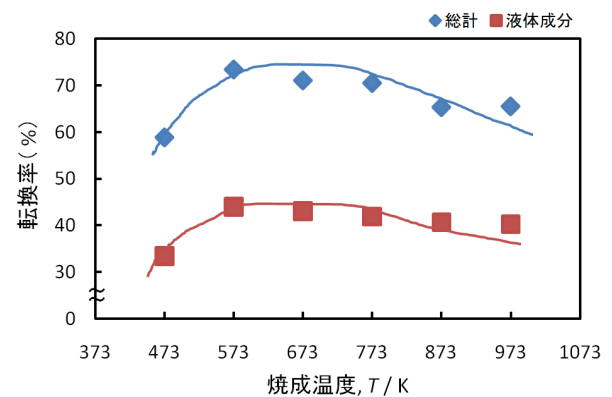


図2. 転換率の焼成温度依存性

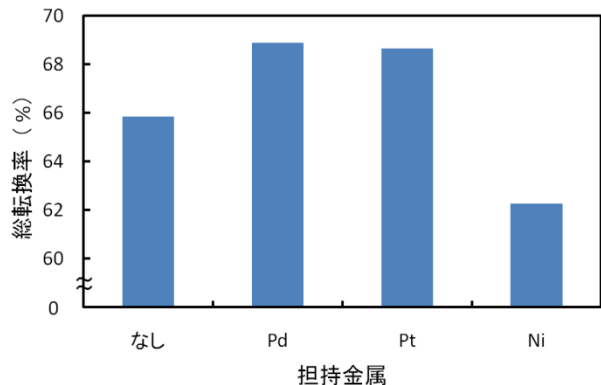


図3. 転換率の金属担持効果

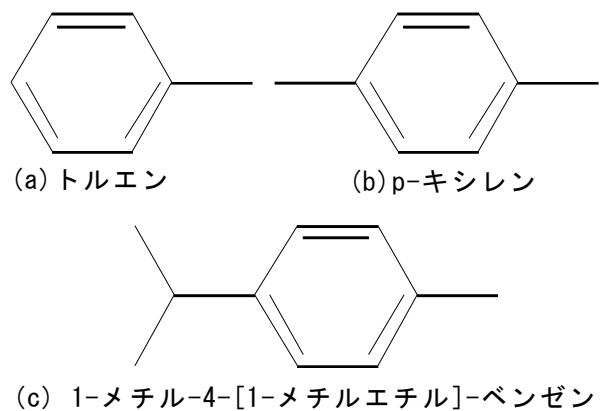


図4. 液体生成物の主な成分