

(様式11)

論文審査の要旨（課程博士）

生物システム応用科学府長 殿

審査委員 主査           錢 衛華           ㊞

副査           神谷 秀博           ㊞

副査           富永 洋一           ㊞

副査           赤井 伸行           ㊞

副査           稲澤 晋           ㊞

学位申請者	<u>          物質機能システム学 専修 平成 25 年度入学 学籍番号 13701193          </u> 氏名 陳 寧
申請学位	博士 (工学)
論文題目	Study on Hydrodeoxygenation and Isomerization of Fatty Acid Esters over Bifunctional Zeolite-Supported Metal Catalysts
論文審査要旨 (2,000 字程度)	
<p>再生可能な資源である植物油から高品質燃料や化成品への製造は注目されている。植物油の主成分であるトリグリセリドは長い炭素鎖を持つ脂肪酸からなるエステルで、不飽和脂肪酸の割合も高い (&gt;50%)。そのため、粘度が高く、酸化されやすいといった欠点があり、そのままでは燃料としての品質が低く、改質処理が必要となる。植物油の改質法の一つとして、水素化精製では、一般的に硫化モリブデン系触媒 (NiMo/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等) の存在下で、トリグリセリドや脂肪酸に含まれた酸素を完全に除去し、炭素数が 15-18 の直鎖炭化水素への転換を考えている。得られた炭化水素は石油由来のパラフィンと匹敵する燃焼性質を有するが、融点が高く、低温流動性が良くない。また、硫化触媒は反応進行に伴い硫黄分が触媒上から脱離し、失活が早いといった問題点がある。一方、還元ニッケルや貴金属触媒も脱酸素反応に高活性を示すが、これらの触媒を用いた脱酸素反応は主に脱カルボニル経路により進行し、液体収率が低下することと、副生される一酸化炭素はさらに水素とのメタネーション反応を進行させ、水素消費量が大幅に増加するといった問題点がある。</p> <p>また、生成物の低温流動性を高めるため、異性化反応を促進するゼオライトを担体として用いた研究例が増えてきた。しかし、このような二元機能触媒は従来の脱酸素金属とゼオライトを簡単に組み合わせたもので、金属の脱酸素機能および担体の選択異性化機能が同時脱酸素・異性化反応には対応できないと考えられる。その理由として、活性金属種は脱酸素と異性化の両方に働くため、単一金属での活性が足りない。また、セタン価の高い単分岐炭化水素への選択異性化反応を促進するため、ゼオライトの形状選択性の向上が考慮されていない。</p> <p>そこで本研究では、活性金属種の脱酸素機能およびゼオライトの形状選択性を向上させることを目的とし、助金属添加および担体の表面酸点修飾により、脂肪酸エステル (植物油やモデル化合物) の同時脱酸素・異性化用新規な高性能二元機能触媒に関する研究を行った。また、触媒の微細構造と反応活性との関連性を見出すことで、表面反応メカニズムの解明を本研究の位置づけとした。本論文は5章から構成されており、各</p>	

章の概要を以下に示すこととする。

第1章「緒言」では、植物油の水素化精製法、脂肪酸エステル類の脱酸素触媒、植物油の同時脱酸素・異性化触媒に関する既往研究を系統的にまとめ、触媒開発に関する課題等を挙げた。これらをもとに本研究の位置づけや目的を述べた。

第2章「還元ニッケル-モリブデン触媒を用いた植物油およびラウリン酸メチルの同時脱酸素・異性化反応」では、担体の酸性および細孔構造と触媒の前処理法（還元温度）の活性・選択性への影響を検討した。まず、ジャトロファオイルの水素化反応を行い、還元ニッケル-モリブデンの脱酸素活性と SAPO-11 担体の高異性化選択性を見出した。次に、NiMo/SAPO-11 触媒を選定し、還元温度を 400 °C から 550 °C まで変化させ、モデル化合物であるラウリン酸メチルの水素化反応および触媒構造解析を行った結果から、還元温度を増加させると、Mo<sup>4+</sup>種の割合が増加しており、触媒の脱酸素活性が高くなっていることに対して、Mo<sup>5+</sup>種の割合が減少しており、触媒の異性化選択性が低下していることが解明された。さらに、Ni/SAPO-11 と Mo/SAPO-11 の比較実験から、ニッケル金属粒子と Mo<sup>4+</sup>種との相乗効果が水素化脱酸素反応に重要な影響を及ぼすことを解明した。よって、水素化脱酸素と異性化を同時に進行させるため、450 °C の還元温度が最適であることを明らかにした。

第3章「Pt/SAPO-11 と PtSn/SAPO-11 触媒を用いたパルミチン酸メチルの同時脱酸素・異性化反応」では、スズなどの第二金属種を添加したことによる Pt/SAPO-11 触媒の構造・活性への影響を検討した。まず、様々な第二金属種 (Re, Cu, Pd と Sn) を Pt/SAPO-11 触媒に添加し、Sn 添加した触媒は最も高異性化選択性を示すことを見出した。次に、Sn/Pt 比を変化させ、調製した触媒の活性評価をパルミチン酸メチルの水素化反応で、構造解析をプローブ分子吸着の FTIR および TEM などで検討した。高活性・高選択性を得るため、Sn/Pt 比の制御が重要であり、Sn/Pt=2 の PtSn 触媒が最も高い性能を示した。触媒上に形成した SnO<sub>2x</sub>種は弱いルイス酸性を持ち、反応物中のカルボニル基の吸着と活性化を促進することにより、水素化脱酸素活性が高くなった。In-situ プロピオン酸吸着の FTIR 測定から、Pt-SnO<sub>2x</sub>相乗効果に基づいた表面反応メカニズムを提案した。また、Pt-Sn 合金相の存在は異性化反応の進行に有利であることを明らかにした。

第4章「コア-シェル構造を有する ZSM-22 ゼオライト担持 Pt 触媒を用いたパルミチン酸メチルの水素化反応における単分岐異性体の選択的生成」では、シェルとなるシリカのコーティング量やコアとなるゼオライトの Si/Al 比による触媒の脱酸素活性、異性化および単分岐異性体の選択性への影響を検討した。シリカコーティングを 20%まで増加させると、ゼオライトの形状選択性が高くなり、パルミチン酸メチルの水素化反応で単分岐異性体の生成が向上した。しかし、シリカコーティングで触媒の活性が低下した。CO-FTIR と TEM 測定から、Pt(111)結晶面を露出する Pt 粒子は脱酸素反応に高活性を示すことを判明した。コアゼオライトの Si/Al 比を減少することにより、単分岐の生成率を維持しつつ、異性体の収率を高めることに成功した。また、第三章で解明した Sn の促進効果を利用することにより、PtSn/ZSM-22@SiO<sub>2</sub>触媒を調製し、Pt 触媒の活性を向上した。

最後に第5章「結論」では、各章の要約と本論文の結論をまとめた。

以上、本論文はゼオライト担持金属二元機能触媒による脂肪酸エステルの水素化脱酸素および異性化反応に関して記したものである。新規な還元 NiMo 触媒、PtSn 触媒及びコア-シェル構造ゼオライトを設計し、脂肪酸エステル類の同時脱酸素・異性化反応に高活性を示すことを見出し、またこれについて新規な学術的知見を得た。さらに、触媒の構造解析により「金属-金属酸化物相乗効果」に基づいた表面反応メカニズムを提案した。