

Pt 搾持耐水性ルイス酸・塩基触媒を用いたセルロースから C3・C4 炭化水素への転換

(早稲田大学*・アストモスエネルギー**・高知大学***) ○松本 まつもと みおり 実穂*・細川 みひろ 実穂*・
大淵ゆきの*・小河 脩平***・恩田 歩武***・浜口 達弥**・齋木 貴史**・関根 泰泰***

1. 緒言

LPガスはC3・C4炭化水素を主成分とする燃料で、容易に液化できるため可搬性に優れ、温室効果ガスや有害物質の排出量が少ないとから低環境負荷であるといえる。一方、化石資源由来であるため、原料を再生可能資源で代替する必要がある。そこで我々は豊富に存在するセルロースを原料としたLPガス生成を目指した。先行研究ではPt 搾持ゼオライト触媒により、セルロースを低温でC3・C4炭化水素にワンポット直接変換できることが報告されており、Ptが炭化水素生成に寄与することが明らかになっている¹⁾。この手法は、外部水素や犠牲剤を用いないため低環境負荷であるが、ゼオライト担体は反応物による細孔閉塞によって再利用が困難であるという課題がある。本研究では、再利用可能な新規触媒や反応条件を検討し、収率の向上を目指した。

2. 実験

TiO₂, ZrO₂, Ta₂O₅, CeO₂, Zr_{0.5}M_{0.5}O_{2-δ} (M=Mg, Ca, Sr) Zr_{1-x}Mg_xO_{2-δ} ($x = 0.1, 0.3, 1$)を担体とし、1wt%Ptを含浸法によって担持した触媒を使用した。セルロースは乾式ボールミルによって前処理を行った。通常試験では、30 mLのオートクレーブにセルロース0.25 g、触媒0.25 g、純水20 mLを入れ、窒素雰囲気で攪拌(600rpm)しながら、170°Cで12 h反応を行った。生成物の分析にはGC-TCD, GC-FID, HPLC, TOCを用いた。

3. 結果および考察

金属酸化物のルイス酸・塩基が糖変換に有効であるという報告がある²⁾。そこで、ルイス酸を持つ金属酸化物(ZrO₂, TiO₂, Ta₂O₅, CeO₂)にPtを担持した触媒を使用してセルロース変換試験を行った。その結果、ZrO₂使用時にC3・C4炭化水素が高選択率かつバランスよく得られた。さらに、ZrO₂に2族元素をドープすることで塩基部位を導入した。1wt%Pt/Zr_{0.5}M_{0.5}O_{2-δ} (M=Zr, Mg, Ca, Sr)を用いて、セルロース変換試験行った結果、Mgドープ時にC3・C4炭化水素が高収率かつ高選択率で得られた。以上の結果より、MgドープZrO₂を担体に使用した。

まず、Mgドープ効果の検証のため、Mgドープ触媒とMgO混合触媒の比較を行った。その結果、MgO混合触媒使用時には軽質炭化水素割合が高かったのに対し、Mgドープ触媒使用時にはC3・C4炭化水素が高収率かつ高選択率で得られた。これは、Mgド

ープによってルイス酸・塩基が増強されるとともに、MgO使用時と比較して糖の過分解が抑制されたためであると推測される。

次に、収率向上を目指して反応条件変化試験を行った。温度を170–220°Cで変化させた結果、温度上昇に伴って炭化水素生成量は増加した。また、200°C以上ではCO₂生成量が急増した。この結果から、反応温度は170–190°Cが適切であることが明らかになった。反応時間を12–168 hで変化させた結果、炭化水素生成量は時間に比例せず、反応初期の方が生成量は多かった。この結果から、長時間試験では圧平衡による制約や触媒失活の影響があることが推測された。窒素加圧によって圧力を1–2.5 atmで変化させた結果、加圧するほど炭化水素生成量は減少した。この結果から、空間体積の増加や反応物量の減少により、気体生成に伴う管内圧力上昇を抑制することで、収率が向上する可能性が考えられた。

以上の結果を踏まえ、最大収率を目標として、反応温度180°C、反応時間12 hの条件でセルロース0.05 gを繰り返し反応させた。このとき、反応毎に生成気体の除去や触媒の追加を行った。生成気体の累積収率をFig. 1に示す。生成気体中のC3+C4炭化水素の選択率を高く保ちながら、転化率を向上できたことで、セルロース0.05 gからの最大収率を達成した。

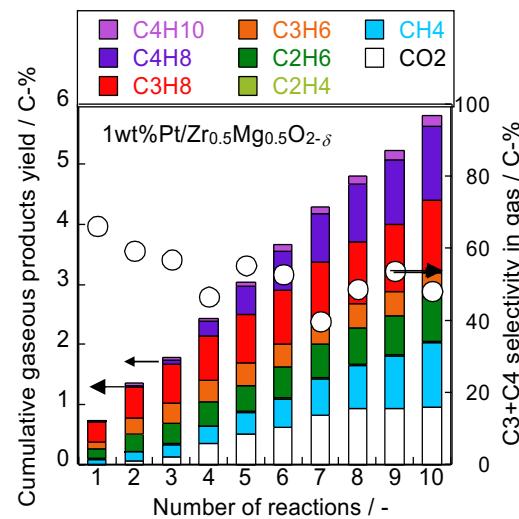


Fig. 1 Cumulative yield (C-%) of gas products in repeated tests using 1wt%Pt/ZrMgO_{2-δ}.

1) S. Ogo *et al.*, *ChemistrySelect*, **2017**, *2*, 6201.

2) M. Kim *et al.*, *ChemCatChem*, **2019**, *12*, 350.

3) Y. Ofuchi *et al.*, *RSC Adv.*, **2025**, *15*, 16869–16878.