

学 位 論 文 題 名

クリーンガソリン合成のための金属

－固体酸二元機能触媒の設計

学位論文内容の要旨

近年、ガソリン自動車の普及により環境問題が深刻化している。オクタン価向上剤としてガソリン中に添加されている芳香族は発ガン性で物質であるため、その除去が必要である。そこで、クリーン且つ高オクタン価な非芳香族ガソリン基材としてジメチルペンタン類が注目されている。ジメチルペンタン類のオクタン価は芳香族に匹敵する。本研究の目的は、ジメチルペンタン類の高収率合成を実現する金属-固体酸二元機能触媒の設計である。ジメチルペンタン類の合成ルートには、(1)*n*-ヘプタン骨格異性化反応、(2)メチルシクロヘキサン異性化・開環反応がある。いずれも金属-固体酸二元機能触媒が必要である。

n-ヘプタン骨格異性化では、白金担持ヘテロポリ酸系触媒($\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Cs}2.5(\text{PW}))$), $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{1.5}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Cs}2.5(\text{SiW}))$, $\text{Rb}_{2.1}\text{H}_{0.9}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}(\text{Rb}2.1)$)と白金担持固体酸触媒($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, WO_3/ZrO_2)を用いた。これら触媒の中で、Pt- WO_3/ZrO_2 および Pt- $\text{Cs}2.5(\text{SiW})$ が、これまでに報告されている Pd- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ や Pt/H β に匹敵する高い異性化選択率を示すことを見出した。また、固体酸性質を評価する新規なベンゾニトリル昇温脱離法を開発し、これを用いて固体酸性質と選択性の関係を系統的に調べた。異性化選択率が高かった Pt- WO_3/ZrO_2 および Pt- $\text{Cs}2.5(\text{SiW})$ の担体では、強い酸性点に由来する 700 K の脱離ピークが小さいことが確認された。Pd- $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ では、 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の担持量が低いほど高い異性化選択率を示し、700 K の脱離ピークも小さいことが確認された。これらのことから、触媒表面の酸強度の抑制が、*n*-ヘプタン骨格異性化選択率の向上に効果的であることが明らかに

なった。

一段法メチルシクロヘキサン異性化・開環反応に有効な金属-固体酸二元機能触媒を検討した結果、Ir/H- β が高活性・高選択的にジメチルペンタン類を最大収率 18%で合成することが出来た。触媒の反応特性は、Ir と担体の組合わせによって3つに分類することができ、環異性化には固体酸が、水素開環には金属状態の Ir が作用していることが明らかになった。また、環異性化反応には平衡が存在し、その平衡値が 45%であることがわかった。

Ir/H- β 上でのメチルシクロヘキサン異性化開環反応の生成物組成を追跡した結果、先ず、固体酸上でシクロペンタン類(ジメチルシクロペンタン類とエチルシクロペンタン)へと異性化した後、Ir サイト上で開環してメチルヘキサン類、ジメチルペンタン類が二次生成物として逐次的に生成することが明らかとなった。クラッキング生成物は、メチルヘキサン類、ジメチルペンタン類から生成すると推定できる。Ir/H- β で 2-メチルヘキサンおよび 2,4-ジメチルペンタンの反応特性を追跡した結果、2,4-ジメチルペンタンでは、クラッキングはほとんど進行しなかった。一方、2-メチルヘキサンではクラッキングが容易に進行した。この際、C₃と *iso*-C₄の割合が少なかったことからクラッキングは、Ir 上での水素化分解によって進行すると結論した。また、ジメチルペンタン類は、メチルヘキサンの骨格異性化でも生成すると推定できる。5員環であるメチルシクロペンタン開環反応とメチルヘキサン骨格異性化反応の速度を比較したところ、開環反応の速度が圧倒的に速かった。このことから、ジメチルペンタン類は、シクロペンタン類の開環によってのみ生成することを明らかにした。Ir はメチル基非置換の C-C 結合を優先的に切断することから、ジメチルペンタン類はジメチルシクロペンタン類の開環によって生成することが分かった。このことから 5員環の開環がジメチルペンタン類の収率向上に大きく寄与することを明らかにした。

この知見を基に、収率向上の方策として、(1)環異性能が高い触媒と開環能が高い触媒を物理混合した触媒、(2)環異性化(1 段目)と水素化開環(2 段目)を別々の触媒で行なう二段法プロセスを検討した。

Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂とIr/Al₂O₃を物理混合した触媒では、Ir/Al₂O₃の混合量の増加に伴い、ジメチルペンタン類の収率も向上したが、大きな収率向上は認められなかった(最大収率20%)。Ir/Al₂O₃によってメチルシクロヘキサンが直接開環してメチルヘキサンが生成したか、あるいはIr/Al₂O₃の劣化が激しいために収率が向上しなかったものと考えられる。

二段法プロセスでは、1段目にはPt/H-βが、2段目にはIr/Al₂O₃が最適であることを見出した。これらの触媒による二段法プロセスにおいて反応条件を最適化したところジメチルペンタン類を30%収率で合成することが出来た。また、2段目を環異性化能も有するIr/H-βとしたところ、ジメチルペンタン類を32%収率で合成することが出来た。この値は、ジメチルペンタン類の平衡組成の77%に相当し、本プロセスが有効であることを実証できた。

以上、本研究で得られた知見は、C₇アルカン変換反応によるクリーンガソリン合成の実現に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫

副 査 教 授 中 村 博

副 査 教 授 坂 入 信 夫

副 査 准教授 神 谷 裕 一

学 位 論 文 題 名

クリーンガソリン合成のための金属

－ 固体酸二元機能触媒の設計

ガソリン自動車の保有台数の増加や大型化によってガソリン消費量が増加している。これによる環境問題が深刻化している。オクタン価を向上させるためにガソリンには芳香族化合物が添加されているが、芳香族フリーなクリーンガソリンの使用が望ましい。ジメチルペンタン類は芳香族に匹敵する高いオクタン価を有しており、クリーンガソリン基材として注目されている。本博士論文は、ジメチルペンタン類の高収率合成を実現する金属-固体酸二元機能触媒およびその反応システムに関する研究である。

メチルシクロヘキサン異性化・開環反応を、一段法と二段法の二つのシステムで検討した。一段法では、Ir/H- β が高活性・高選択率を示し、ジメチルペンタン類を最大収率 18% で生成することを見出した。この二元機能触媒において、環異性化は固体酸上で、水素化開環は Ir 上で進行していることを明らかにした。Ir/H- β 上でのメチルシクロヘキサン異性化・開環反応の接触時間依存性から、メチルシクロヘキサンがシクロペンタン類(ジメチルシクロペンタン類とエチルシクロペンタン)へと異性化し、それに続く開環によりジメチルペンタン類が逐次的に生成することが明らかとなった。メチルシクロペンタン開環反応とメチルヘキサン骨格異性化の反応速度の比較から、メチルシクロペンタン開環反応の速度が圧倒的に速く、メチルヘキサン類の骨格異性化によるジメチルペンタン類生成の寄与はほとんどない。また、Ir はメチル基非置換の C-C 結合を優先的に切断することから、エチルシクロペンタンの生成を抑制することが、ジメチルペンタン類収率向上の指針となることを示した。

これらの知見を基に、更なる収率向上の方策として、(1)環異性化能が高い触媒と開環能が高い触媒を物理混合した触媒(一段法の改良)、(2)環異性化(1 段目)と水素化開環(2 段目)を別々の触媒で行なう二段法プロセスの実証試験に取り組んだ。

メチルシクロヘキサン環異性化反応に対して、Pt-H₄SiW₁₂O₄₀/SiO₂が低転化率領域での

エチルシクロペンタン選択率が低いことが分かった。また、担持 Ir 触媒の中で Ir/Al₂O₃ が最も高い開環活性を示すことが分かった。両者を物理混合した触媒による一段法は、Ir/H-βよりも高収率でジメチルペンタン類を生成することが期待できる。実際、物理混合触媒は、Ir/H-βによる一段法よりもジメチルペンタン類収率が向上したが(20%)、大幅な向上には至らなかった。

続いて、二段法プロセスを検討した。一段目には異性化のみを進行させる Pt/H-βを、二段目には Ir/Al₂O₃ を用い反応条件を最適化した結果、ジメチルペンタン類を最大収率 30% で合成することが出来た。また、2 段目を環異性化能も有する Ir/H-βとしたところ、ジメチルペンタン類を 32%収率で合成することが出来た。この値は、ジメチルペンタン類の平衡組成の 74%に相当し、本二段法プロセスがメチルシクロヘキサン異性化・開環反応によるジメチルペンタン類合成に有効であることが実証された。

以上のように申請者は、C7 アルカン変換反応によるクリーンガソリン合成プロセスの構築に不可欠な金属－固体酸二元機能触媒の研究を行い、金属－固体酸二元機能触媒の触媒機能の解明、およびそれらを最大限に発揮させる二段法プロセスの構築とその実証を行った。審査員一同は、これらの成果を高く評価するとともに、研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。