

2023年度 JPECフォーラム

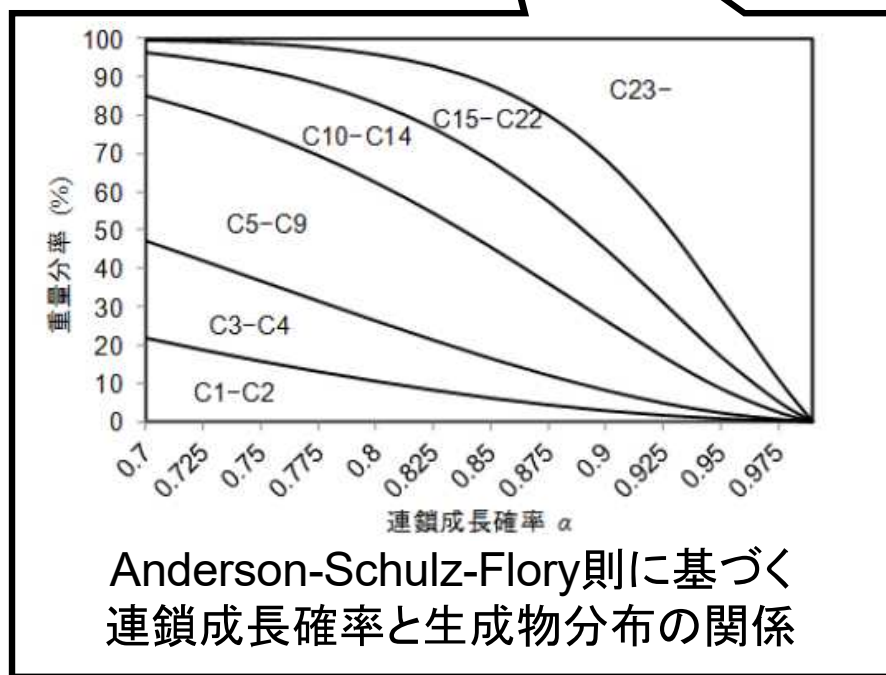
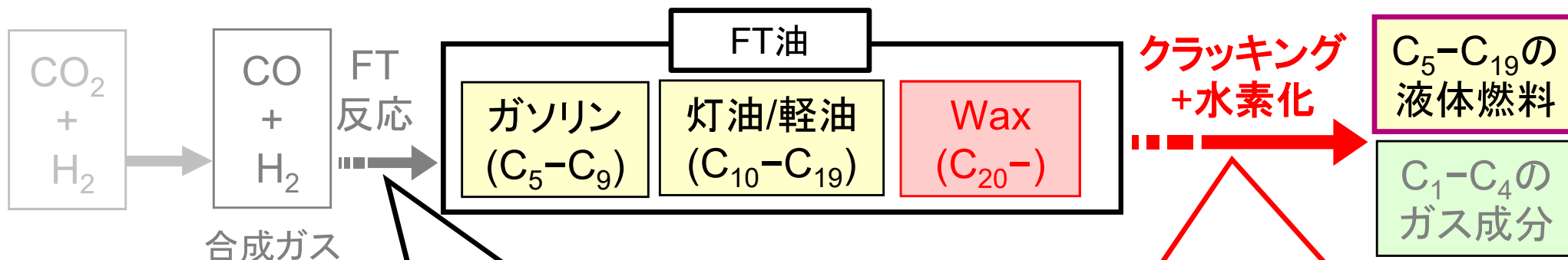
# FT生成油の分解・改質技術の開発

2023年5月10日

横浜国立大学

—禁無断転載・複製 ©横浜国立大学 2023—

# 研究背景: FT油の接触分解



水素化・脱水素触媒 + 固体酸触媒

Pt      ゼオライト

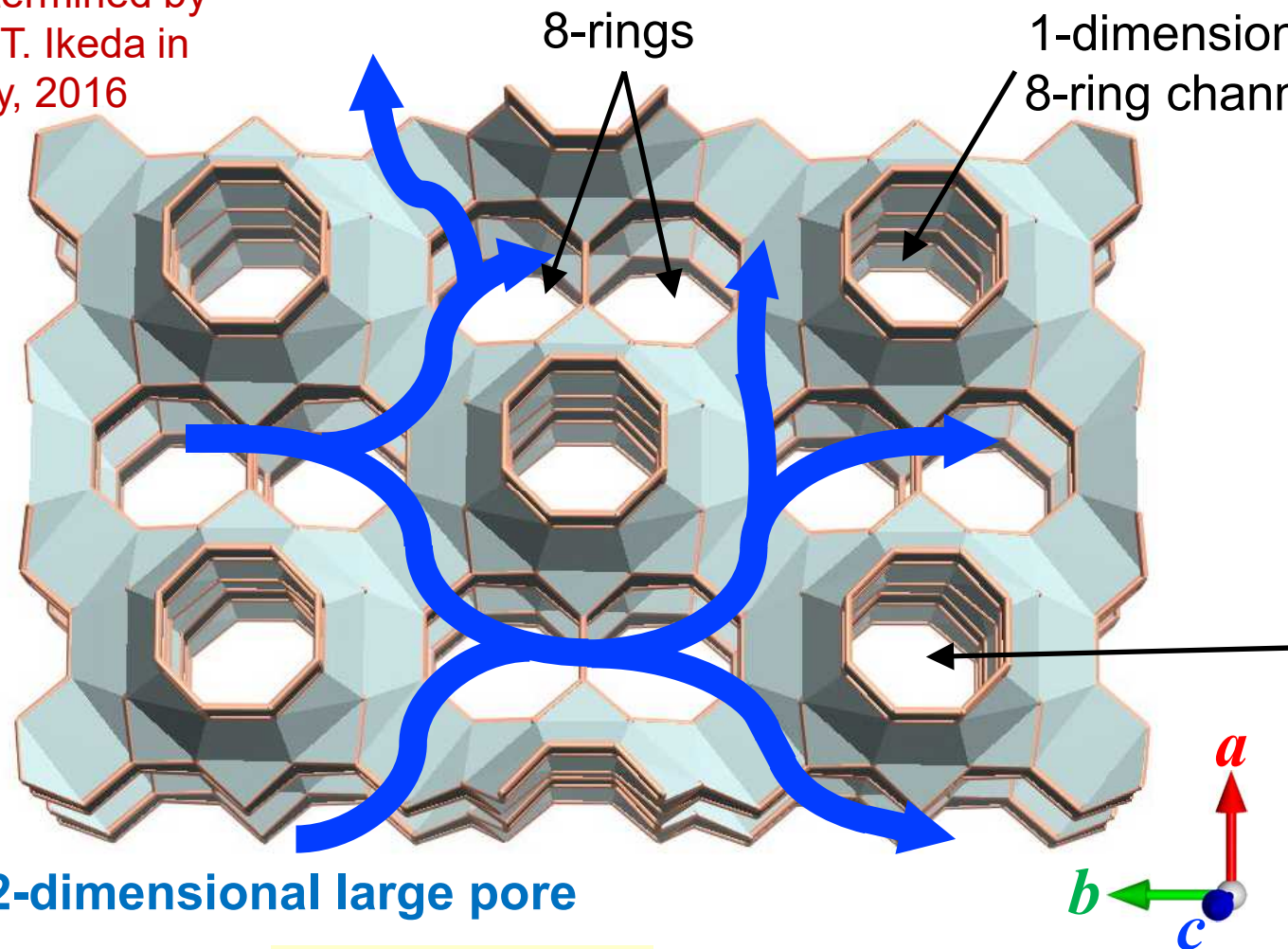
課題

C<sub>20</sub>+のWax成分を含む混合系において

- ① C<sub>20</sub>+成分の優先的な分解
- ② C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>の低級炭化水素成分の抑制を両立する

# Pore structure of YNU-5 (YFI)

Determined by  
Dr. T. Ikeda in  
May, 2016



2-dimensional large pore

**12-12-8R** 3-dimensional

**12R** : 0.78 × 0.60 nm

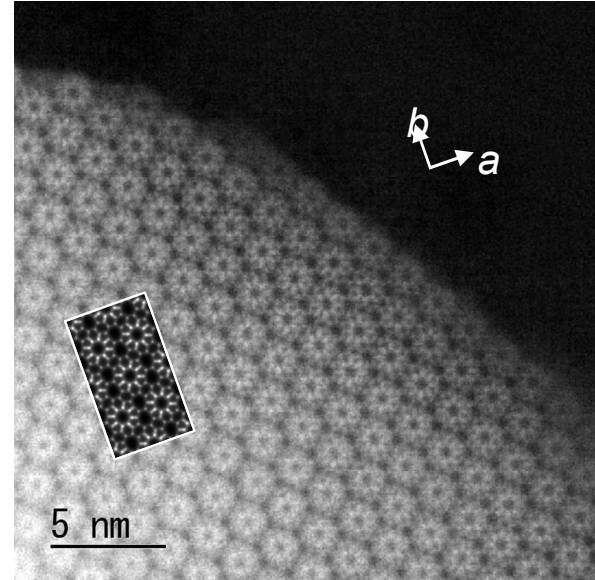
**8R** : 0.45 × 0.34 nm

**8R** 1-dimensional, isolated

**8R** : 0.38 × 0.38 nm

**Si/Al = 8-9**

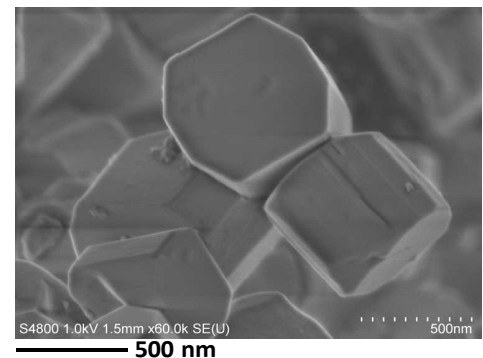
instability after dealumination  
is expected



HAADF-STEM image

Taken by  
Dr. N. Hiyoshi

isolated  
1-dimensional  
8-ring channel

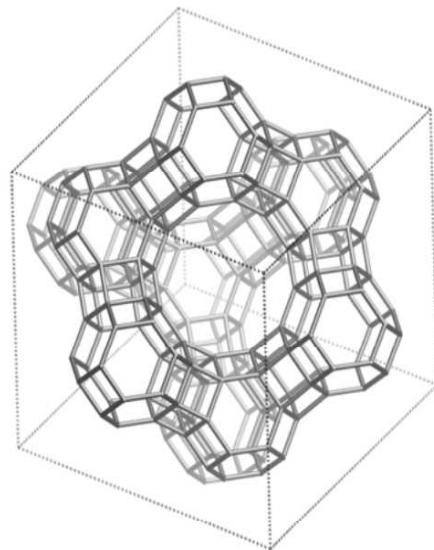


FE-SEM image

N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han,  
S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)

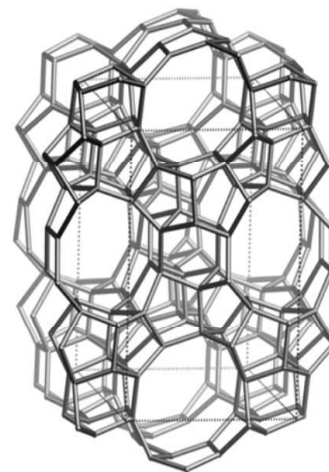
# ゼオライト骨格構造と酸強度との関係

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
ca. 110



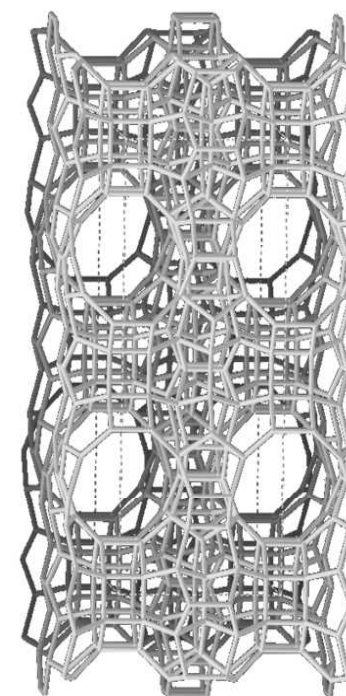
**FAU** 12-ring

**120**



**MFI** 10-ring

**140**



**YFI** 12/8-ring

**150**

$\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$

アルミノシリケートの酸強度の指標

weak

Acid strength

strong

小さなミクロ孔に由来する酸点ほど  
高い酸強度を示す傾向がある。

# ZSM-5を触媒とするヘキサンクラッキングにおけるPt/SiO<sub>2</sub>の効果

- ZSM-5(15)を酸触媒とし, Pt/SiO<sub>2</sub>との混合比の影響について検討。
- ✓ Pt/SiO<sub>2</sub>の量を半量にしても水素化・脱水素は十分に進行。
- ✓ C6異性体(主成分はパラフィン)の生成量は減少。

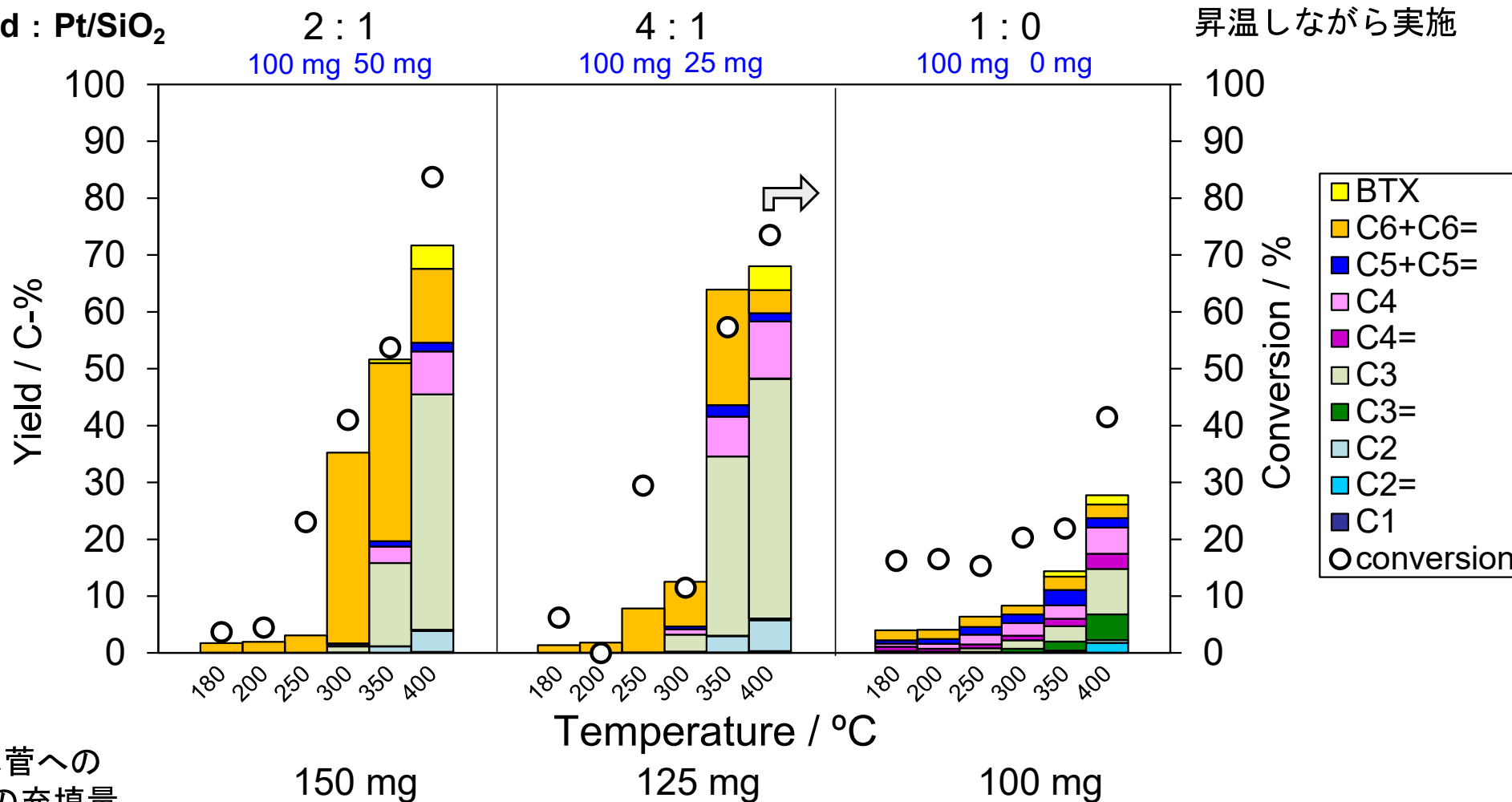
H<sub>2</sub>/hexane = 19  
TOS: 2 min

ZSM-5が100 mg  
となるように充填

## ZSM-5 (Si/Al = 15) as the solid acid

170→400°Cまで順次  
昇温しながら実施

Solid acid : Pt/SiO<sub>2</sub>



反応管への  
触媒の充填量

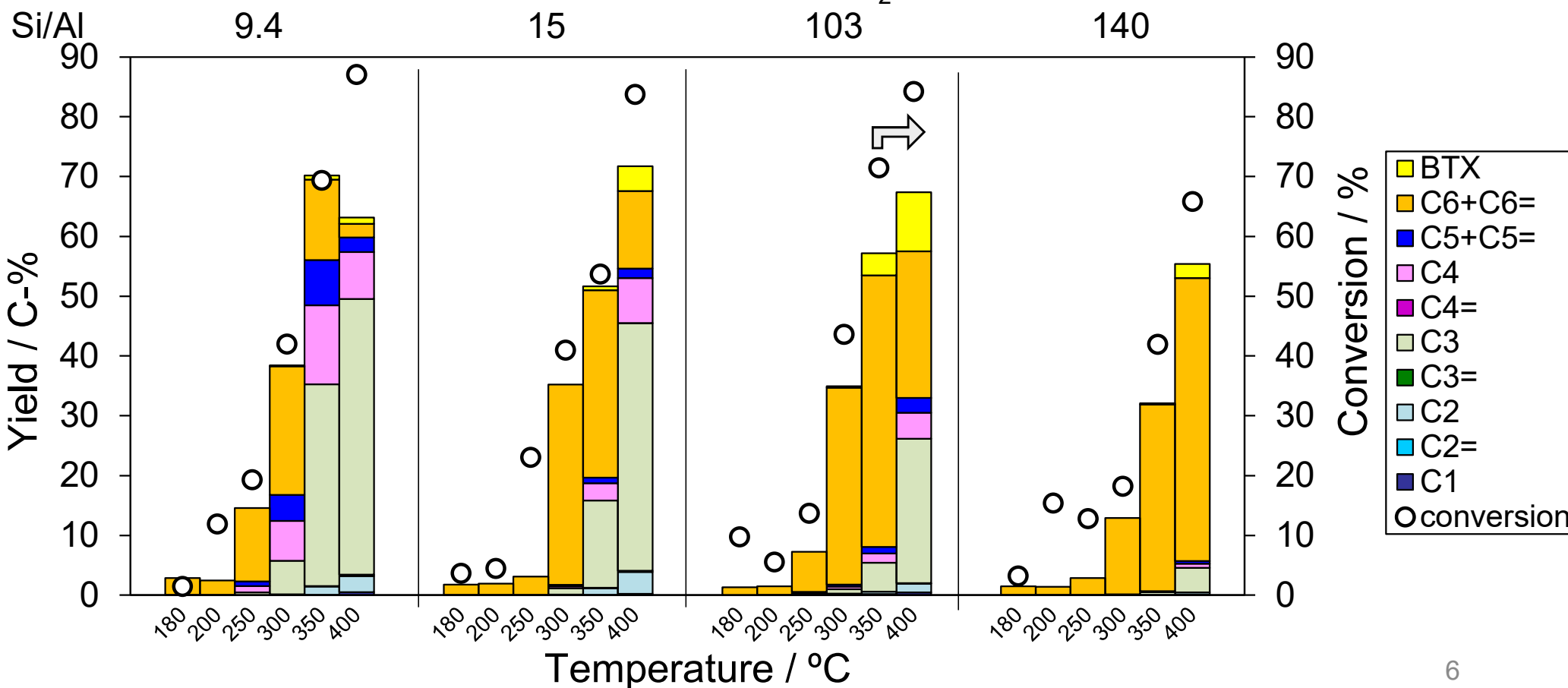
# クラッキング性能の比較: YNU-5 > ZSM-5

- **ヘキサン**クラッキングでYNU-5 と ZSM-5 の固体酸としての挙動を比較。
- 低温側より順次所定温度で反応を行い、各温度での反応結果を比較。
- ✓ **強酸性** YNU-5 の場合、反応温度300°Cでクラッキングが顕著になる。
- ✓ ZSM-5 の場合、350°Cでクラッキングが顕著になる。50°Cの違いは酸強度の違いを反映している。

**Solid acid : Pt/SiO<sub>2</sub> = 2 : 1**

H<sub>2</sub>/hexane = 19  
TOS : 2 min

Catalyst: YNU-5 + Pt/SiO<sub>2</sub>    ZSM-5 + Pt/SiO<sub>2</sub>    deAl-YNU-5+ Pt/SiO<sub>2</sub>    ZSM-5+ Pt/SiO<sub>2</sub>





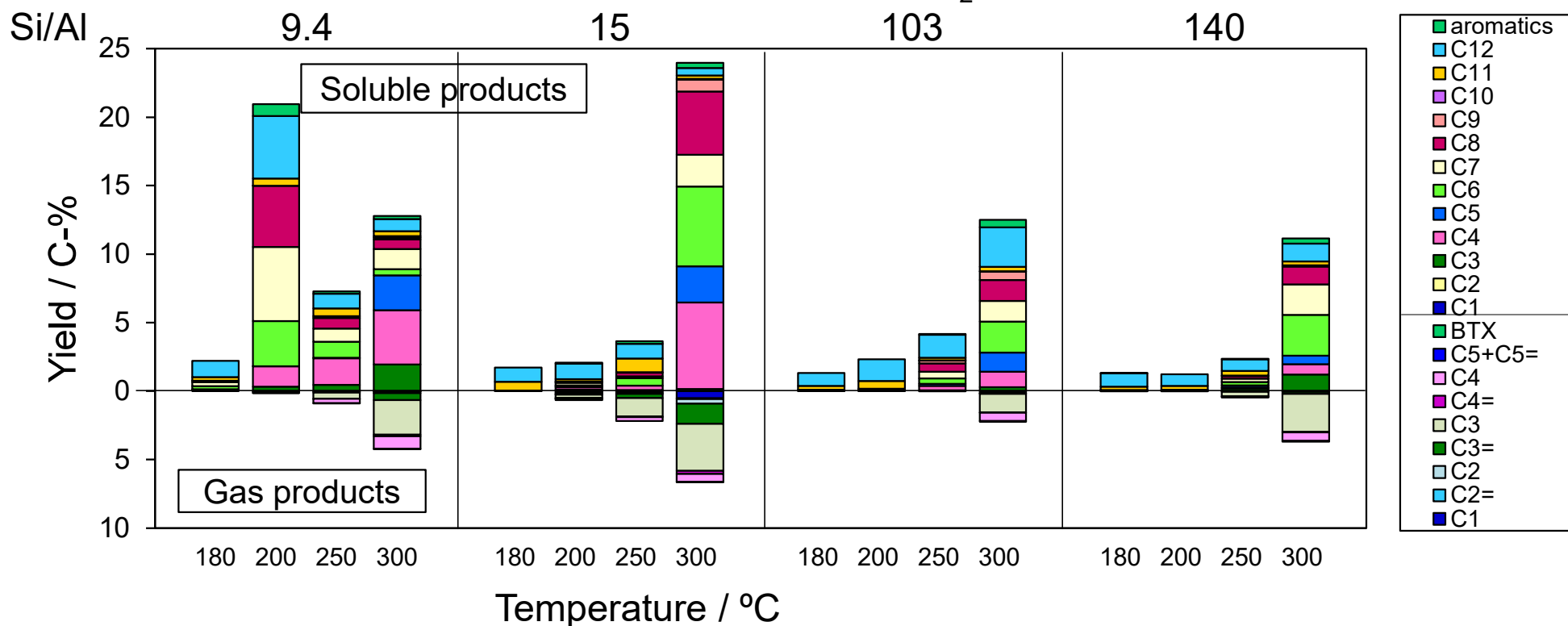
# クラッキング性能の比較: YNU-5 > ZSM-5

- ドデカン(C12直鎖パラフィン)を基質として反応を実施。
- 低温側より順次所定温度で反応を行い, 段階的に昇温, 各温度での反応結果を比較。
- ✓ 強酸性YNU-5 の場合, 反応温度200°Cでもクラッキングが顕著(過分解はしていない/250°Cで失活の兆候が見られる)。
- ✓ ZSM-5(15)では反応温度300°Cに上げて初めてクラッキングが顕著となる(酸強度の違い)。

$H_2/C_{12}H_{26} = 3.49$   
 $W/F = 1.90$   
 TOS: 0-3 min

**Solid acid : Pt/SiO<sub>2</sub> = 2 : 1**

Catalyst: YNU-5 + Pt/SiO<sub>2</sub>    ZSM-5 + Pt/SiO<sub>2</sub>    deAl-YNU-5+ Pt/SiO<sub>2</sub>    ZSM-5+ Pt/SiO<sub>2</sub>

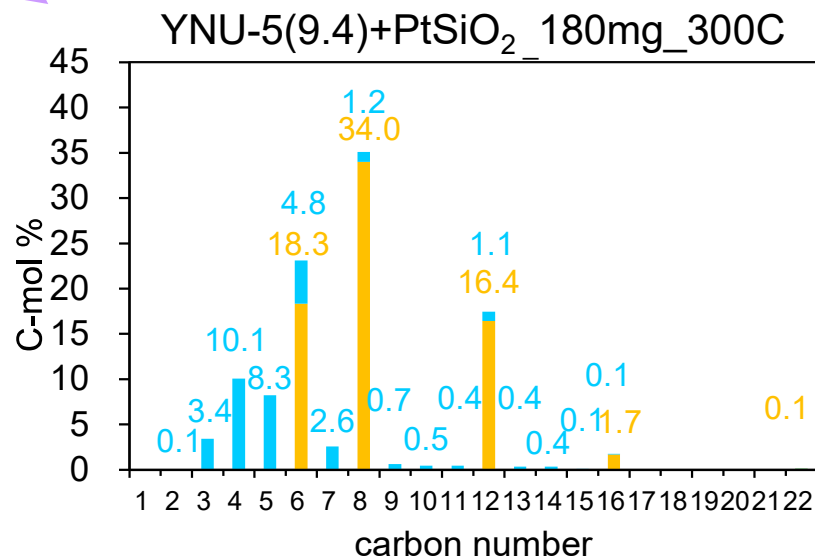
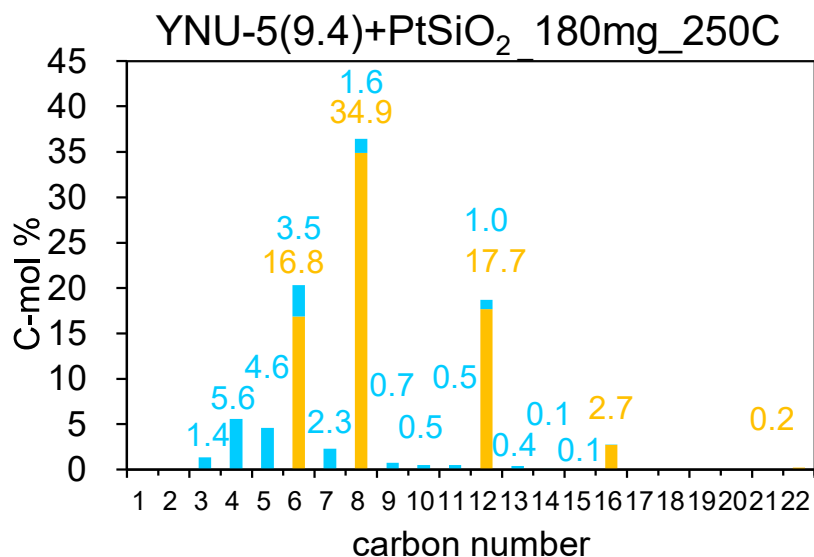
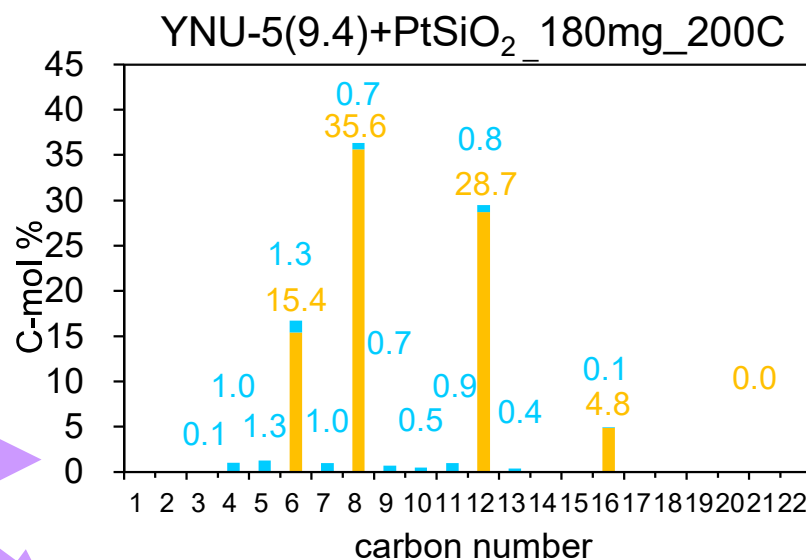
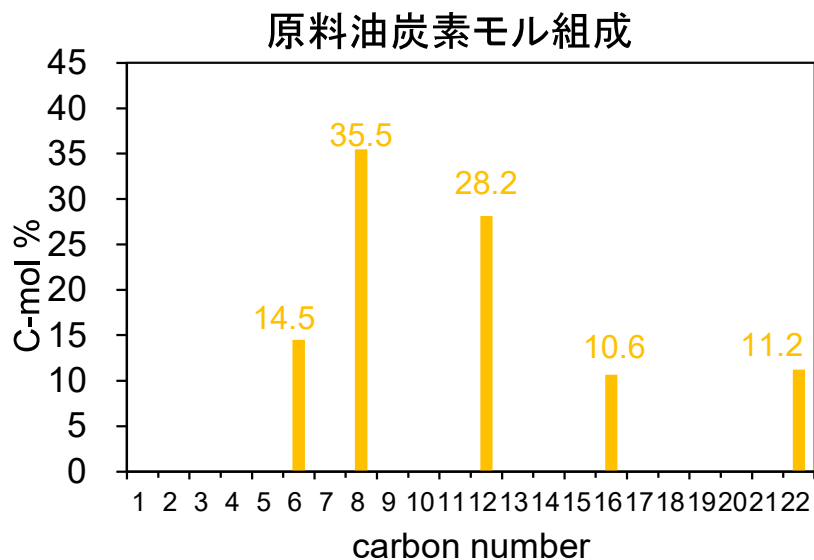


C <sub>5</sub> <sup>+</sup> yield [C-%]	2.1	18.3	4.7	6.6	1.7	1.7	3.1	17.1	1.3	2.3	3.7	10.5	1.3	1.2	2.1	8.8
C <sub>5</sub> <sup>+</sup> selectivity [C-%]	94.7	90.7	59.7	40.4	99.3	65.9	55.6	57.1	99.3	99.3	90.5	75.2	98.4	98.6	73.9	61.9

# 疑似FT油の分解試験 [YNU-5(9.4)+Pt/SiO<sub>2</sub>]

- ✓ 200°Cの時点でC16+の分解が優先的に進行し，軽質成分が少量生成。
- ✓ 250°CでC12の分解も進行し，軽質成分が増加。
- ✓ C8以下の軽質成分の分解は，300°Cでも進行しにくい。

**凡例**  
**水色**：原料以外の成分  
 (異性化 and/or 分解)  
**オレンジ色**：原料

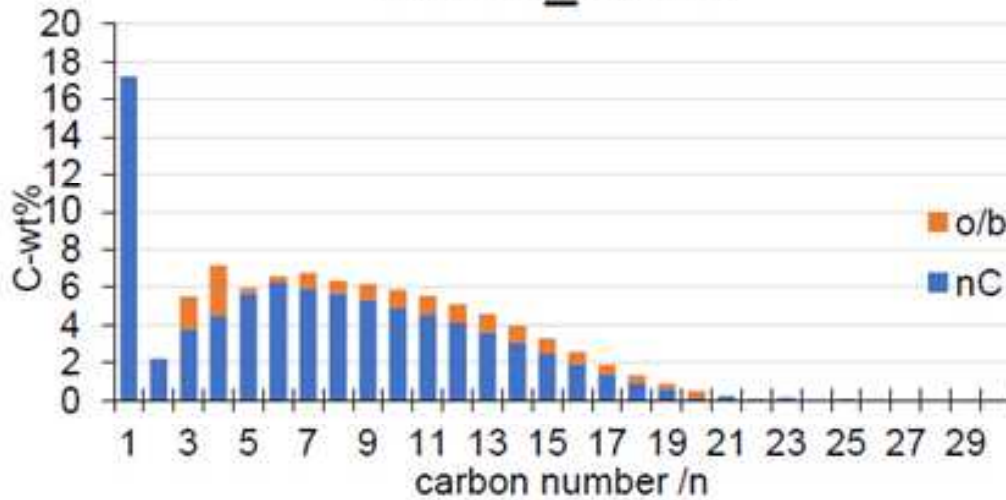




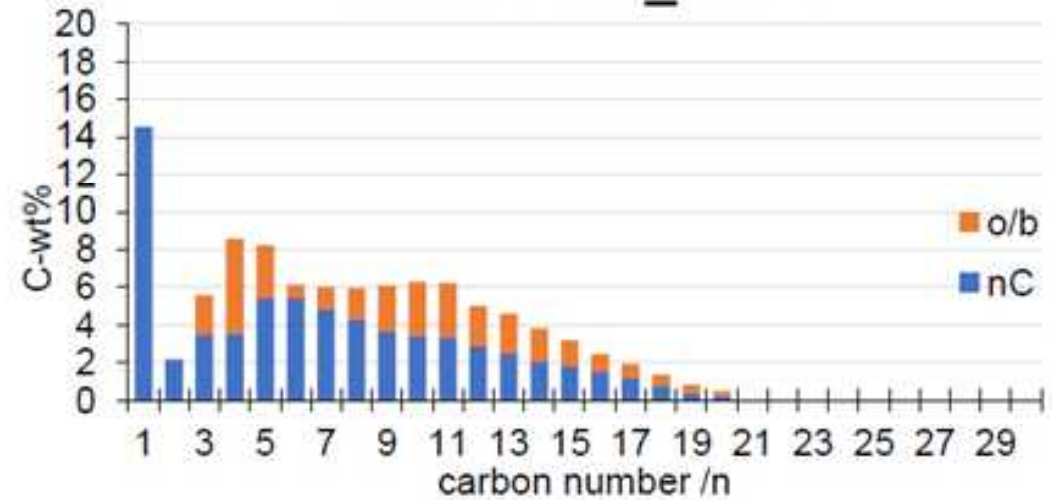
# Co触媒とZSM-5とのハイブリッド効果(名古屋大学)

- ・ゼオライトの効果により, 210°C程度でも長鎖を切断
- ・分布の変化が顕著

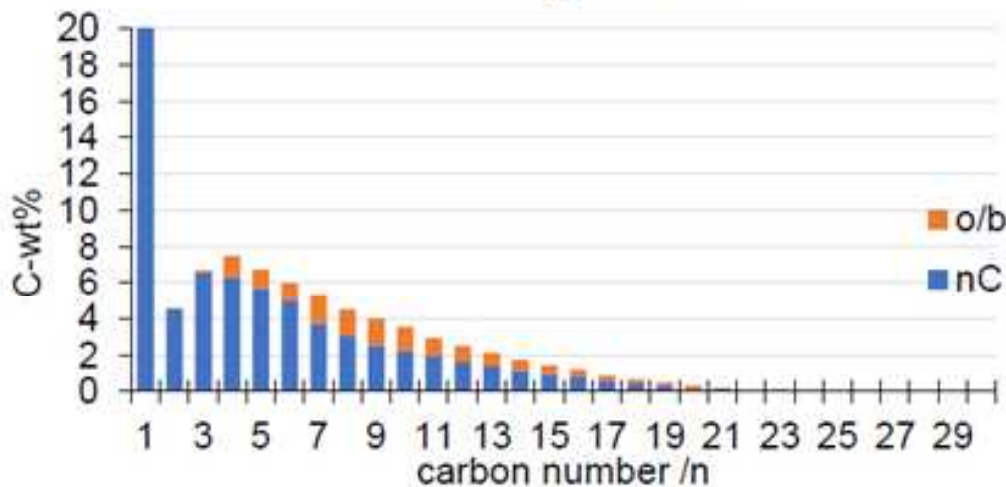
CoAl-8\_200°C



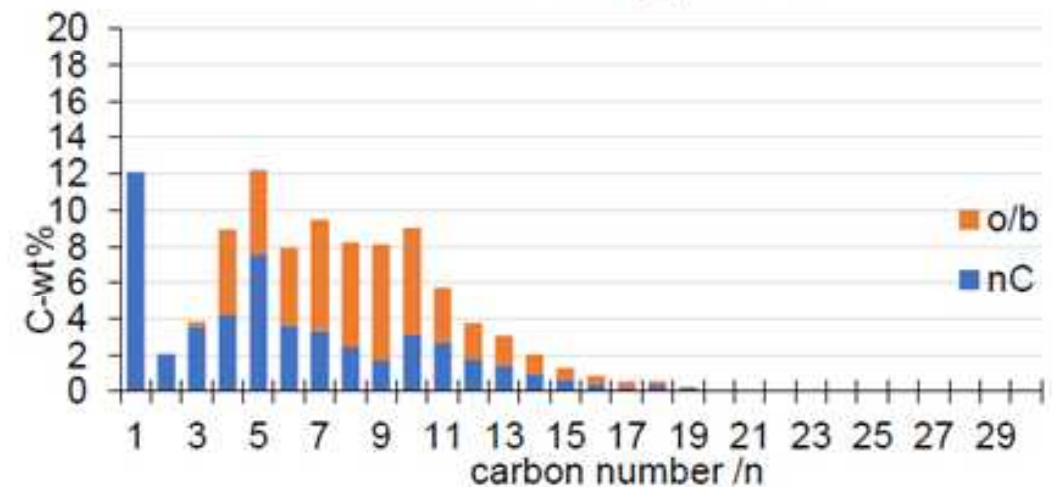
CoAl-8+ZSM\_200°C



CoAl-8\_210°C



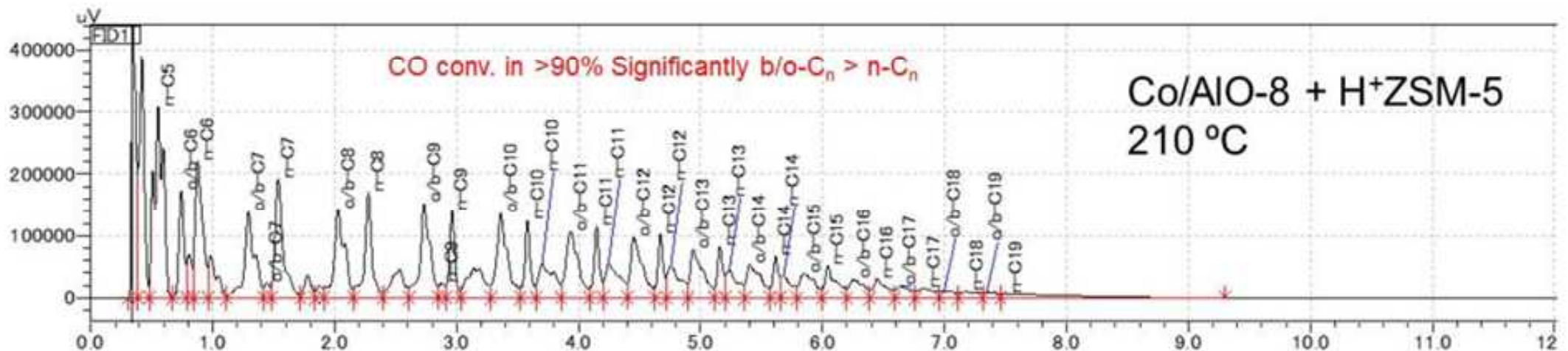
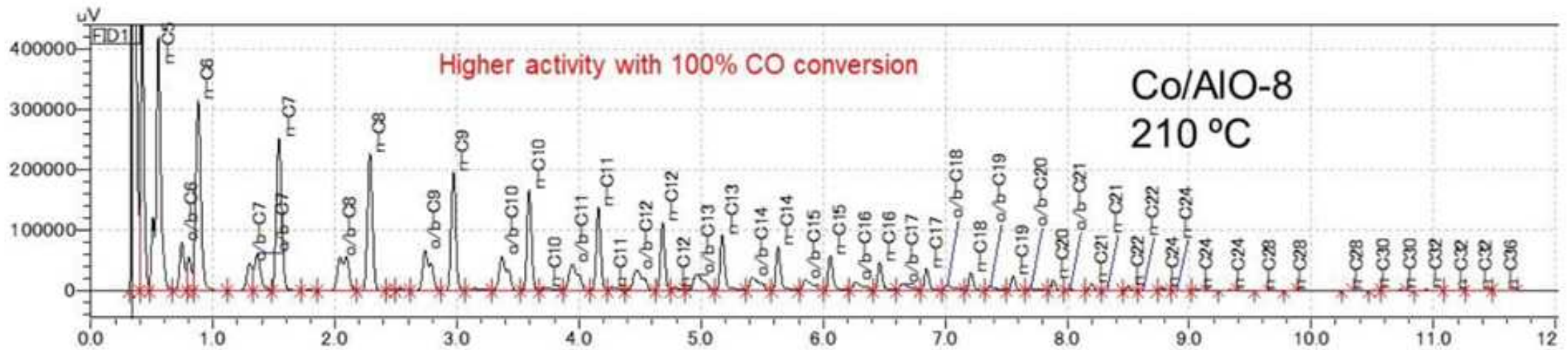
CoAl-8+ZSM\_210°C



# Co触媒とZSM-5とのハイブリッド効果(名古屋大学)

- ・ZSM-5との複合化時にC20+の生成量が減少
- ・異性体の生成量が増加

## GCチャート(参考)



# まとめ

---

- YNU-5触媒は強い固体酸性を持ち，ZSM-5に比べて低温でのクラッキング活性が高い。
- Si/Al = 9.4のYNU-5は炭素析出の傾向がやや強いが，条件により炭素析出を抑えられる。
- YNU-5, ZSM-5いずれも，低温領域でC<sub>20</sub>+成分の選択的な分解を可能にする。

本発表内容は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託事業として行った研究成果である。ここに謝意を表す。