Original Paper

Special Articles: Current Status of Alternative Aviation Fuel

特集：代替ジェット燃料最前線

Development of Bimodal Catalysts for Jet-fuel Synthesis
via Fischer-Tropsch SynthesisDaisuke ISHIHARA^{*1}, Yuzhou JIN^{*2}, and Noritatsu TSUBAKI^{*2}

(Received October 17, 2013)

代替ジェット燃料製造のための FT 合成用バイモダル触媒の開発

石原大輔^{*1}, 金 玉洲^{*2}, 椿 範立^{*2}

Jet fuel synthesis from biomass syngas via Fischer-Tropsch synthesis was firstly conducted using Co/ZrO₂-SiO₂ bimodal catalyst in a slurry-phase reaction process. To break the limitation of classic ASF distribution law, a part of olefin was added into the reaction with the syngas to enhance the selectivity of C₈-C₁₆ selectivity, suppressing the formation rate of lighter hydrocarbons. The employed bimodal catalyst exhibited higher activity and higher selectivity than the uni-modal catalyst. It was clarified that the mesopores of the bimodal catalyst accelerated the mass transfer efficiency because the reactants and products here were heavier than those in conventional slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis. Simultaneously, micropores of the bimodal catalyst realized the high dispersion of the supported cobalt particles, tuning the balance between dispersion and reduction degree of the supported cobalt. ZrO₂ acted as not only building blocks for the micropores of the bimodal spatial structure, but also as a promoter for Co/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst chemically. The comprehensive effect derived from bimodal spatial effect and ZrO₂ promoter effect realized the high activity of the Co/ZrO₂-SiO₂ bimodal catalyst. With the aid of the added 1-decene, new C-C bond formation was initiated and more carbene was connected to 1-decene, resulting in the boosted C₈-C₁₆ selectivity.

Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒を用いてスラリー相 FT 合成を行い、バイオマスガスからジェット燃料の選択合成を試みた。FT 生成物の ASF 分布を打破するために、少量のオレフィン合成ガスと共に添加することで、ジェット留分である C₈-C₁₆ の選択率が向上し、軽質炭化水素の生成を抑制した。バイモダル触媒は大きな細孔のみを有する触媒或いは小さな細孔のみを有する触媒と比べると、活性、炭化水素選択性共に高くなった。また、本反応系は従来の FT スラリー相合成と比べると、生成物が重質化になった。これは、バイモダル触媒のメソポアがこれらの原料および生成物の物質移動を加速させたためであると考えられる。同時にバイモダル触媒のマイクロポアが担持されたコバルト触媒の分散度を向上させ、コバルト粒子の還元度と分散度のバランスを調節した。ZrO₂ が単なるバイモダル触媒のマイクロポアの構築材料だけではなく、Co/SiO₂ 触媒に対して助触媒でもあったので、バイモダル触媒の空間効果と ZrO₂ の助触媒効果が同時に発揮され、Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒の高活性を実現した。添加されたオレフィンは触媒表面のカルベンと新しい炭素-炭素結合を引き起こし、ジェット留分である C₈-C₁₆ の選択率をアップさせた。

Key Words

Jet fuel, Fischer-Tropsch synthesis, Bimodal catalyst

※1 Eco-Innovation Research, Kao CO, Ltd.
1334, Minato, Wakayama-shi, Wakayama 640-8580, Japan
※2 Department of Applied Chemistry, School of Engineering,
University of Toyama
3190, Gofuku Toyama 930-8555, Japan

※1 花王(株) エコイノベーション研究所
〒640-8580 和歌山県和歌山市湊1334番地
※2 富山大学大学院理工学研究部
〒930-8555 富山県富山市五福3190

1. 緒 言

FT 合成の主な反応は、(1) 式で表され、高温、高压下で金属状態の鉄 (Fe) やコバルト (Co)、ルテニウム (Ru) などが活性をもつ。

生成する炭化水素は炭素数 1 ~ 100 程度まで幅広く分布し、一般には ASF 分布に従うとされ、特定の炭素鎖成分を選択的に得ることは困難であると考えられている。

FT 合成により得られる燃料は、液体燃料が必要不可欠な航空用燃料製造技術として期待されている。わが国のジェット燃料の JIS 規格が準拠している ASTM (American Society for Testing and Materials) においても 2009 年 9 月に FT-SPK (Synthetic Paraffin Kerosene) の合成ジェット燃料 50% 混合が ASTM D7566 Annex1 規格として承認され、2011 年には Bio-SPK が ASTM D7566 Annex2 規格として追加承認された。EU での航空会社に対する炭素税措置も決定されるなど全世界でバイオジェット燃料の開発に向けた取り組みが加速化しつつある中で、BTL はその中心になると期待されている。

一方、ジェット燃料の化学組成は、米国 Boeing 社の基準では炭素数 C_{11} を中心とする C_8 - C_{16} 程度の炭化水素混合物である。そのため、バイオマスを高温でガス化し、FT 合成によりディーゼル燃料を合成する技術である BTL-FT 法で、ジェット燃料留分を得るためには、選択的に C_8 - C_{16} 留分を合成しなければならない。

本研究では、自己調達可能なオレフィンを合成ガスと共に添加し、FT 合成により、添加オレフィンの増炭反応をほどよく進行させ、ASF 分布のピークが C_6 - C_8 あたりから C_{10} - C_{12} まで緩やかに重質化方向へシフトすることで、ジェット燃料留分 (C_8 - C_{16}) 収率を最大限に向上することを目的とする。しかしその一方で、この反応プロセスに、従来の FT 合成触媒を用いた場合、原料が合成ガスだけではなく、長鎖オレフィンも原料であり、生成物も平均として炭素連鎖がより長くなり、液相 FT 反応における原料ならびに生成物の物質移動効率が一層低下するという問題が生じる。また、液相反応における物質移動効率の向上のためには、より大きなナノ細孔を持つ触媒が望ましいが、その場合も一般的に細孔径の大きな触媒では比表面積の急激な低下が起り、担持される金属成分の分散度が低下し、触媒活性が低下するという問題も生じる。この双方の問題を克服するために、我々はバイモダル触媒の導入を提案する。

バイモダル触媒とは、メソポアとマイクロポアの大きさが異なる大小 2 種類の細孔を有する二元細孔構造触媒である。バイモダル触媒の概念図を Fig. 1 に示す。マイクロポアが、必ずメソポアの内壁に位置する。

バイモダル触媒が持つメソポアは原料及び生成物の拡散速度を向上させ、マイクロポアは活性金属の表面積を増加させる。この双方の効果によって反応効率を飛躍的に向上させることができる。

バイモダル触媒の利用は、気相、液相、超臨界相のなど

Fig. 1 Bimodal catalyst concept

の各触媒反応で、触媒表面積の低下や、反応器内あるいは触媒粒子内における原料の拡散が遅い、生成物の脱出が遅い、触媒の見かけの活性 (TOF) が低いなどの原因で触媒の活性が不足している場合には有効な改善策となる。

当研究室では、これまでに、石炭または天然ガスから合成軽油を製造する FT 反応、メタンと炭酸ガスから合成ガス製造、バイオマスから水素製造などで高い触媒活性を示すバイモダル触媒を開発し、その有用性を確認している。

これまで、バイモダル触媒の調製法としては、シリカなどの酸化物担体を王水などの強酸やアルカリ処理により調製する方法が知られていた。しかし、これらの調製法では、大小 2 種類の細孔径の精密制御は困難であり、さらに特定の酸化物担体に限定されていた。

当研究室では、Fig. 2 に示すように単一のメソポアを持つシリカゲルに、金属酸化物ゾルを含浸させ、シリカ細孔内でナノ粒子の自己組織化法を進行させて、マイクロポアを生成させる手法により、汎用的に精密かつシンプルにメソポアとマイクロポアを有するバイモダル触媒の開発に成功した¹⁾。

この調製法では、金属酸化物ゾルを変えれば、複数の金属酸化物を有するバイモダル触媒の調製も可能である。これまでにマイクロポアを助触媒効果がある金属酸化物ゾルで形成させることで、さらに高活性なバイモダル触媒の開発にも成功している²⁾。

また、金属酸化物ゾル含浸法だけでなく、シリカ担体の細孔内に直接 Fe-Cu-K などの活性金属成分を共沈させてバイモダル触媒を調製する手法も開発している³⁾。

さらにバイモダル触媒だけでなく、シリカ担体細孔内で、水熱合成を行いチタニアシリケート (TS) のナノ粒子を積み上げて調製する手法により、3 種類の細孔径を有するトリモダル触媒の開発にも成功している⁴⁾。

Fig. 2 Preparation method of bimodal supports

本研究では、金属酸化物ゾル含浸法により、Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒を調製し、スラリー相 FT 合成を行い、バイオマスガスからジェット燃料の選択合成を試みた。

2. 実験

2.1 原料

出発原料には、Co(NO₃)₂·6H₂O (関東化学社製) を用いた。担体には、SiO₂ (富士シリシア化学社製 CARIACT Q-3, Q-50, 70-500 mesh) を用いた。ジルコニアゾルは日板研究所社製 セラミカ G401 を用いた。

2.2 ZrO₂-SiO₂ バイモダル担体の調製

シリカ担体に、ジルコニアゾルを、Incipient-Wetness (IW) 法により、超音波で振動させながら1時間かけて含浸した。この時、ジルコニアゾルの担持量が 20 wt% になるように調製した。

含浸後、アスピレーターで減圧下、1時間静置した。その後、空気下 12 時間 120℃ で乾燥した。乾燥後、マッフル炉にて、2℃/min で、400℃ まで昇温させ、2時間保持し、焼成を行ない、ZrO₂-SiO₂ バイモダル担体を調製した。

2.3 Co 担持触媒の調製 (担体:SiO₂ (Q-3), SiO₂ (Q-50), ZrO₂-SiO₂ バイモダル)

各種担体に、硝酸コバルト水溶液を、Incipient-Wetness (IW) 法により、超音波で振動させながら1時間かけて含浸した。この時、コバルトの担持量が 10 wt% になるように調製した。含浸後、アスピレーターで減圧雰囲気下、1時間静置した。その後、120℃ で一晩乾燥させた。乾燥後、マッフル炉にて、2℃/min で、400℃ まで昇温させ、2時間保持し、焼成を行った。焼成した触媒は、還元炉にて、100% 水素 (80 ml/min) を流し、400℃ まで3時間で昇温させ、400℃ で 10 時

間還元を行った。還元終了後、窒素に切り替えて常温まで冷却した後、1% 酸素 (15 ml/min) で表面不動化処理を4時間施し、10 wt% Co 担持触媒を得た。

2.4 触媒のキャラクタリゼーション

XRD により触媒構造の解析を行った。Co 結晶子径は、シェラー式を用い、 $2\theta = 45^\circ$ のピークから求めた。(装置 Rigaku RINT2400, 測定条件: X 線源 Cu K α 1, 管電流 20 mA, 管電圧 40 kV, スキャンスピード 2°/min)。

触媒の細孔径分布、表面積、細孔容積は、N₂ 吸着測定法により求めた (装置 AUTOSORB-1)。Co 還元特性は、Co が酸化物状態である各触媒に対して、H₂-TPR 測定により解析を行った (装置 BELCAT-B-TT)。測定条件は以下であった。: 焼成後の触媒 0.2 g を石英製マイクロリアクターに導入した。還元ガスには、5% 水素を用い、サンプル中を流通させた後、3Å モレキュラーシーブスに導入し、水を除去した後に TCD にて測定した。

2.5 触媒活性評価試験

2.5.1 反応操作

Fig. 3 に示されたように、リアクターには、内容積 85 ml セミバッチ式オートクレーブを用いた。溶媒である n-ヘキサデカン 20 ml と、すり潰した触媒 1 g をリアクターに入れ、0.1 MPa 合成ガス (H₂/CO = 2.0) を流速 40 ml/min で流し、常温から 240℃ まで、1時間 20 分かけて昇温、240℃ で 1 時間触媒の還元を行った。このとき回転数を 1200 rpm でリアクター内を攪拌した。還元後、一旦温度を 200℃ まで下げてから W/F = 10 g h mol⁻¹ となるように流速を調節した。1.0 MPa まで昇圧し、その後、240℃ まで昇温した。240℃ に達した時点を実験開始とし、1-デセン 20 mol% (CO 基準) を滴下した。1-デセンの滴下には自動注入ポンプを用いた。

Fig. 3 The flow-type batch configuration for Fischer-Tropsch Synthesis

2.5.2 反応条件

反応温度 240℃, 反応圧力 1.0 MPa, 反応時間 8 h, 合成ガス $H_2/CO = 2.0$ ($H_2 = 65.16\%$, $CO = 31.8\%$, $Ar = 3.04\%$), $W/F = 10 \text{ g h mol}^{-1}$, 1- デセン = 20 mol% (CO 基準)

2.5.3 生成物の分析

C_1 - C_5 成分の分析はオンラインの Shimadzu GC-8A (FID Porapak Q カラム) で行い, CO , CO_2 の分析は, Shimadzu GC-14B (TCD 活性炭カラム) で行った。 C_6 - C_{30} 成分の分析は, 反応終了後, アイストラップ内の生成物とリアクター内の生成物を混合させた後, その中に内部標準物質としてデカヒドロナフタリン ($C_{10}H_{18}$) を加え, Shimadzu GC-14B (FID Silicone SE-30 カラム) にて分析した。

3. 実験結果および考察

3.1 バイモダル担体の細孔分布

N_2 吸着法により求めた SiO_2 (Q-50) 担体と ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体の細孔分布を Fig. 4 に示す。調製した ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体では, 56.7 nm と 3.9 nm に二つのピークトップを有することが確認できる。56.7 nm のメソポアは, SiO_2 (Q-50) 担体の細孔径に由来し, 3.9 nm のマイクロポアは, ジルコニアゾル粒子同士の自己組織化で形成された細孔に由来する。

マイクロポアの深さは, SiO_2 (Q-50) 担体のメソポアの減少値から見積もることができる。例えば, 今回調製した ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体では, メソポアの細孔径は, SiO_2 (Q-50) のメソポアが 64.7 nm に対し, ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体では, 56.7 nm と Q-50 に比べ 8.0 nm 減少していることから, ミク

ロポアの深さは, おおよそ 4 nm 程度であった。

3.2 バイモダル担体の表面積・細孔容積

Table 1 に SiO_2 (Q-3), SiO_2 (Q-50), ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体の特性を示す。BET 表面積は, SiO_2 (Q-50) が $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ に対し, ZrO_2 - SiO_2 バイモダル担体では, $321 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ と大幅に増加していることが確認できる。細孔容積は, SiO_2 (Q-50) が 1.33 ml g^{-1} に対し, ZrO_2 - SiO_2 バイモダルでは, 0.82 ml g^{-1} と 5 分の 3 程度に減少しているが, これは SiO_2 (Q-50) 細孔内にゾル粒子が設計通り確実に侵入したためであると考えられる。

表面積の増加と細孔容積の低下は, メソ細孔内にミクロポアが形成していることを確認する指標になるが, 今回調製したバイモダル担体は, 表面積が増加し, 細孔容積が減少していることから, メソポア細孔内にミクロポアが形成していることが分かった。

3.3 Co 担持バイモダル触媒の特性

Fig. 5 にそれぞれの触媒の XRD スペクトルを示す。 Co/ZrO_2 - SiO_2 バイモダル触媒は, Co/SiO_2 (Q-50) 触媒よりもピークが小さくブロードであった。シュラー式を用い, $2\theta = 45^\circ$ のピークから求めた Co 結晶子径は, Co/SiO_2 (Q-50) 触媒が 16 nm, Co/ZrO_2 - SiO_2 バイモダル触媒が 13 nm, Co/SiO_2 (Q-3) 触媒が 4.5 nm であった。 Co/ZrO_2 - SiO_2 バイモダル触媒は Co/SiO_2 (Q-50) 触媒と Co/SiO_2 (Q-3) 触媒の間の値を示し, Co 結晶子径は, 担体の表面積の大きさに依存するような傾向を示した。

各触媒の還元特性についても調べた。Fig. 6 にそれぞれ

Fig. 4 The pore size distributions of Q-50 and the bimodal pore supports (A) SiO_2 (Q-50). (B) ZrO_2 - SiO_2 bimodal pore support. The weight ratio of zirconia from Zirconia sol to Q-50 silica was 20%

Table 1 Characteristics of SiO_2 (Q-3), SiO_2 (Q-50) and ZrO_2 - SiO_2 bimodal catalyst support

Support	BET of support ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Peak top diameter (nm)	Pore volume (ml g^{-1})
SiO_2 (Q-3)	546	3.0	0.30
ZrO_2 - SiO_2 bimodal	321	3.9, 56.7	0.82
SiO_2 (Q-50)	112	64.7	1.33

Fig. 5 The XRD patterns of various catalysts. cobalt loading: 10 wt%. ZrO_2 - SiO_2 bimodal catalyst : the weight ratio of zirconia from zirconia sol to Q-50 silica was 20%

Fig. 6 TPR spectra of different catalysts with Co loading 10 wt%. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal catalysts: the weight ratio of silica sol to Q-50 silica was 20%

の触媒のTPR曲線を示す。その結果、いずれのCo触媒でも、280～300℃と300～320℃付近に大きく2つのピークが確認できた。低温側でのピークは、 $\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ への還元由来で、高温側でのピークは $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ への還元由来ピークであると考えられる。還元温度については、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒が280℃と305℃、 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒が285℃と310℃、 Co/SiO_2 (Q-3 触媒) が、297℃と317℃と、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒、 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒、 Co/SiO_2 (Q-3) 触媒の順に、還元温度が高くなった。さらに100℃～400℃までのピーク面積は、 Co/SiO_2 (Q-3) 触媒が3377090 $\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒が4793216 $\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}$ 、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒が7414081 $\mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}$ と Co/SiO_2 (Q-3) 触媒が最も還元されにくく、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒が最も還元されやすかった。これは、Co結晶粒径が、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒、 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒、 Co/SiO_2 (Q-3) 触媒の順に小さくなり、Coが小さいほど、 SiO_2 担体表面との相互作用が大きくなるため、還元されにくかったと考えられる。

3.4 FT合成反応評価結果と ZrO_2 の役割

まず各種Co担持触媒を用いて、オレフィンを添加せずにスラリー相FT合成反応を行った結果をTable 2に比較する。

$\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒では、既存触媒である Co/SiO_2 (Q-3) 触媒、 Co/SiO_2 (Q-50) 触媒に比べ高い活性を示した。また副生成物である CO_2 、 CH_4 の生成濃度も既存触媒と同程度まで低減されていた。 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒は、副生成物が少なく、高い C_{5+} 収率を示すことが確認できた。 SiO_2 (Q-3) に担持された Co/SiO_2 (Q-3) 触媒は平均細孔径が小さいので、典型的な拡散律速挙動を示し、転化率が低かった。小さい細孔径のため、炭素連鎖成長確率 α

Fig. 7 Hydrocarbon distribution in FTS with 1-decene addition

Reaction conditions: P (total) = 1.0 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, $\text{W}/\text{F} = 10 \text{ g h mol}^{-1}$, $T = 513 \text{ K}$, added 1-decene 20 mol% in CO case and $\text{F}(\text{decene}) = 0.021 \text{ ml/min}$

CO Conversion : non. = 70%, add. 1-decene = 69%

も小さかった。 SiO_2 (Q-50) シリカに担持された Co/SiO_2 (Q-50) 触媒は平均細孔径が大きいので、典型的な触媒表面律速挙動を示し、転化率も低かった。大きい細孔径のため、炭素連鎖成長確率 α も増えた。 $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒ではバイモダル構造の空間促進効果があり、拡散律速ならびに触媒表面律速現象を解消できた。更に ZrO_2 がバイモダル触媒のマクロポアの構築材料だけではなく、 Co/SiO_2 触媒に対して助触媒効果もあり²⁾、これらの複合的な促進効果が $\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒の高い活性を実現した。

次に、バイモダル触媒を用いて、オレフィンを添加しながらスラリー相FT合成反応を行った結果をFig. 7に示す。CO転化率には、オレフィン添加有無による大きな差は見られなかった。炭化水素生成物分布については、オレフィン未添加では、 C_8 を中心に $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ 程度の炭化水素が主生成物であるのに対し、オレフィン添加では、 C_{11} を中心に $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ 程度と、オレフィン未添加の場合と比べより長鎖の炭化水素が主生成物として得られた。

これはオレフィン添加により、添加されたオレフィンと触媒の CH_2 から新しい炭素連鎖成長反応を起こし、炭化水素分布が長鎖側にシフトし、ジェット留分である $\text{C}_8\text{-C}_{16}$ の収率を向上させたものと考えられる。

以上の結果から、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ バイモダル触媒は、触媒の細孔径、金属分散度、金属還元度、触媒の比表面積、金属比表面積を総合的に調節し、更にバイモダル触媒の空間効果と ZrO_2 の助触媒効果も活かし、高いジェット燃料の合成能力を実現した。

Table 2 FTS performances of various catalyst

Catalyst	CO Conversion (%)	Selectivity(%)				C_{5+} Yield ($\text{C-mmol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	α
		CH_4	CO_2	C_{2-4}	C_{5+}		
Co/SiO_2 (Q-3)	51	20.6	4.2	19.1	56.2	9220	0.76
$\text{Co/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ bimodal	70	18.2	3.8	15.7	62.4	10252	0.79
Co/SiO_2 (Q-50)	23	16.8	3.5	14.2	65.6	4177	0.80

Reaction conditions: P (total) = 1.0 MPa, $\text{CO}/\text{H}_2 = 1/2$, $\text{W}/\text{F} = 10 \text{ g h mol}^{-1}$, $T = 513 \text{ K}$

4. 結 言

Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒を用いてスラリー相 FT 合成を行い、バイオマスガスからジェット燃料の選択合成を試みた。FT 生成物の ASF 分布を打破するために、少量なオレフィンを合成ガスと共に添加し、ジェット留分である C₈-C₁₆ の選択率を向上し、軽質炭化水素の生成を抑制した。バイモダル触媒は大きな細孔のみを有する触媒或いは小さな細孔のみを有する触媒と比べると、活性、選択性共に高くなった。本反応系は従来の FT スラリー相合成と比べると、原料および生成物が共に重質化になり、バイモダル触媒のメソポアがこれらの原料および生成物の物質移動を加速させたと考えられる。同時にバイモダル触媒のマイクロポアが担持されたコバルト触媒の分散度を向上させ、コバルト粒子の還元度と分散度のバランスを調節した。ZrO₂ が単なるバイモダル触媒のマイクロポアの構築材料だけではなく、Co/SiO₂ 触媒に対して助触媒でもあったので、バイモダル触媒の空間効果と

ZrO₂ の助触媒効果が同時に発揮され、Co/ZrO₂-SiO₂ バイモダル触媒の高活性を実現した。添加されたオレフィンは触媒表面のカルベンと新しい炭素—炭素結合を引き起こし、ジェット留分である C₈-C₁₆ の選択率をアップさせた。

文 献 : References

- 1) Tsubaki, N.; Zhang, Y.; Sun, S.; Mori, H.; Yoneyama, Y.; Li, X.; Fujimoto, K., *Catal. Commun.*, **2**, 311-315 (2001)
- 2) Zhang, Y.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N., *Chem. Commun.*, 1216-1217 (2002)
- 3) Zhang, Y.; Bao, J.; Nagamori, S.; Tsubaki, N., *Applied Catalysis A: General*, **352**, 277-281 (2009)
- 4) Zhang, X.; Tao, K.; Kubota, T.; Simamura, T.; Kawabata, T.; Matsuda, K.; Tsubaki, N., *Applied Catalysis A: General*, **405**, 160-165 (2011)