[Letter]

Deoxygenation of Bio-oil over Reduced Catalysts

Takehisa MOCHIZUKI*, Makoto TOBA, and Yuji YOSHIMURA

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

(Received March 8, 2011)

The upgrading of a fast pyrolysis bio-oil was studied with different catalysts in a small batch reactor. The catalysts were reduced Ni/SiO₂, Co/SiO₂, Pt/SiO₂, Pd/SiO₂ and sulfided CoMo/Al₂O₃ catalysts. The experiments were carried out at H₂ pressure 1-5 MPa, and temperature range of 300-350°C. Reduced Co/SiO₂ catalyst showed the highest activity and highest aromatics selectivity for deoxygenation of guaiacol because this catalyst showed high activity for direct deoxygenation (DDO) of phenol giving mostly benzene.

Keywords

Deoxygenation, Bio-oil upgrading, Guaiacol, Cobalt silica catalyst, Jatropha husk, Biomass

1. 緒言

輸送用燃料の石油依存度低減や地球環境保全の観点から、再生可能資源であるバイオマス、特に食糧と競合しない非食糧系バイオマスの輸送用燃料化が期待されている。ジャトロファは食糧系作物が適さない土地でも生育可能、毒成分を含む等の理由から、非食糧系バイオマスとして注目されている。特にジャトロファ中に含まれる油脂類(約20 wt%)はバイオディーゼル燃料として有用であり、既に一部の地域で使用され始めている。しかし、約80 wt%を占める残渣の利用技術が確立しておらず、残渣を有効利用することができれば、より経済性を高めることができると考えられる。

ジャトロファ残渣中には、セルロース、ヘミセルロース、リグニンおよび微量の油脂成分が含まれており、急速熱分解により、リグニンから芳香族含酸素化合物、油脂から脂肪酸に転換することが可能である。さらに、得られた芳香族含酸素化合物や脂肪酸から脱酸素することにより、ガソリンの高オクタン価基材である芳香族炭化水素や軽油成分へと転換することが可能である。

これまで、脱酸素触媒としては、脱硫触媒と同等の硫化物触媒が用いられる傾向にあるが、高い転化率を維持するため、高温、高水素圧下で反応する必要がある^{1,2)}。しかし、芳香環の水素化によるオクタン価の低減や不飽和結合への硫黄分の付加などが問題とされている。一方、貴金属触媒も検討されているが、Ptの高担持(1~5 wt%)が必要とされる^{3,4)}。そこで本研究では、模擬バイオオイルとしてグアイアコールおよび木質系タールを用い、種々の還元触媒を用いて脱酸素反応を行い、芳香環の水素化(オクタン価低減)を最小限に抑え、脱酸素能が高い触媒の探索を行った。

2. 実験

2.1. 触媒調製

遷移金属触媒は、いずれもSiO₂(富士シリシア社製Q-10)に硝酸塩水溶液を金属換算で20 wt%となるようincipient wetness法により担持し、一晚乾燥後、空气中450°Cで焼成を行った。貴金属触媒は、金属換算で1 wt%担持し、以下同様の手順を用いた。その後、金属への還元が十分進行するように、水素中400°C、2時間還元して反応に使用した。参照としてCoMo/Al₂O₃を360°C、2時間硫化して用いた。

2.2. 触媒活性評価

活性試験は、模擬バイオオイルとして、グアイアコール0.25 g + 溶媒(テトラデカン)4.75 g、もしくは木質系タール(C:69.2 wt%, H:7.3 wt%, O:23.3 wt%, N:0.2 wt%, S:50 ppm)2.5 g + 溶媒(ヘキサデカン)2.5 gを用い、触媒0.25 g、振動型バッチ式オートクレーブにて、水素初期圧5~7 MPa、300~350°C、1~3時間、脱酸素反応を行った。生成物の分析にはGC-FID、GC-MSおよび元素分析を用いた。

3. 結果と考察

Table 1に各種触媒を用いたグアイアコールの脱酸素反応結果を示す。参照の硫化CoMo/Al₂O₃は、約78%のグアイアコール転化率を示すが、主生成物がフェノール(約50%)であり、次いでシクロヘキサノン、シクロヘキサノール、ベンゼンであり、脱酸素率は著しく低かった。Ni/SiO₂、Co/SiO₂は100%の転化率を示すが、Ni/SiO₂ではシクロヘキサノールが主生成物であり、脱酸素率は低い。一方、Co/SiO₂では、フェノールやシクロヘキサノールの生成はほとんど見られず、ベンゼン、シクロヘキサンが主に生成し、90%以上の脱酸素率を示した。Pd/SiO₂は、Ni/SiO₂と同様な傾向を示すが、芳香環の水素化がさらに進行してお

“還元触媒によるバイオオイルの脱酸素反応”

望月剛久*, 鳥羽 誠, 葭村雄二

(独)産業技術総合研究所 新燃料自動車技術研究センター, 305-8565 茨城県つくば市東1-1-1 つくば中央第5事業所

*連絡先, E-mail: tmochizuki@aist.go.jp

Table 1 Conversion and Yield for the Deoxygenation of Guaiacol over Several Catalysts

	CoMo/Al ₂ O ₃	Ni/SiO ₂	Co/SiO ₂	Pd/SiO ₂	Pt/SiO ₂
Conversion[%]	77.8	100	100	99.3	70.9
Rate of deoxygenation[%]	18.4	43.6	92.8	59.3	55.6
Yield[%]					
Naphthene	12.8	30.3	39.7	49.0	31.6
Aromatics	5.7	13.2	53.1	10.2	24.0
Alcohol	7.4	54.0	1.7	28.2	12.2
Ketone	2.3	1.5	4.7	9.6	0.8
Phenol	49.7	0.5	0.6	0.7	0.7
Others	0	0.3	0.2	0.9	1.6

Reaction condition: Temperature 300°C, Hydrogen pressure 1 MPa, Reaction time 1 h.

り、シクロヘキサノールが主生成物となった。また、Pt/SiO₂ は、転化率が約 71%と今回用いた触媒の中で最も低いが、フェノールの生成はほとんど見られず、ベンゼンの生成は Co/SiO₂ に次いで高い。以上の結果から、グアイアコールの脱酸素反応機構の概略を **Scheme 1** に示す。いずれの触媒を用いてもグアイアコールに対する反応性は高く、アニソールの生成もほとんど見られないため、容易にフェノールが生成すると考えられる。一方、Co/SiO₂ では、シクロヘキサノールやシクロヘキサノールの生成はほとんど見られず、高いベンゼン選択率を示すことからフェノールからの直接脱酸素反応(DDO)によりベンゼンが生成していると考えられる。一方、他の触媒では、シクロヘキサノールもしくはシクロヘキサノールが多く生成していることから、フェノールの水素化反応(HYD)が主に進行していると考えられる。ベンゼンを高選択的に得るためには、いずれの触媒を用いてもフェノールに対する反応性が重要であることが分かった。

Scheme 1 Reaction Mechanism of Guaiacol Deoxygenation

Fig. 1 に木質系タールの脱酸素反応結果を示す。ここで芳香族指標 (Index of aromatics) とは、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノールの 6 種の化合物に占める、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼンの割合を示している。硫化 CoMo/Al₂O₃ 触媒の脱酸素率は約 45%であり、還元触媒 (Pt/SiO₂ を除く) に比べて低く、水素圧を 7 MPa まで上昇させても脱酸素率は 51%とわずかに増加したのみであり、芳香族指標は著しく低下した。また、硫化 CoMo/Al₂O₃ 触媒を用いた場合のみ、反応生成物中の硫黄濃度が約 120 ppm と増加し、反応生成物中への硫黄分の付加が観察された。

一方、今回用いた触媒の中で Ni/SiO₂ が最も高い脱酸素率を示すが、芳香環が水素化され、芳香族指標が低い。また、Co/SiO₂, Pd/SiO₂ は、ほぼ同程度の脱酸素率を示すが、Co/SiO₂ が最も高い芳香族指標を示し、ガソリン留分の収率も最も高い値を示した。

Reaction condition: Temperature 350°C, Hydrogen pressure 5 MPa (*7 MPa), Reaction time 3 h.

Fig. 1 Deoxygenation of Woody Tar over Several Catalysts

謝辞

本研究は JST-JICA プロジェクト (地球規模課題対応国際科学技術協力事業) 非食糧系バイオマスの輸送用燃料化基盤技術により行われた。ここに記して謝意を表す。

References

- 1) Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C., *Appl. Catal. B: Environ.*, **101**, 239 (2011).
- 2) Donnis, B., Egeberg, R.G., Blom, P., Knudsen, K.G., *Top. Catal.*, **52**, 229 (2009).
- 3) Fisk, C.A., Morgan, T., Ji, Y., Crocker, M., Crofcheck, C., Lewis, S.A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **358**, 150 (2009).
- 4) Mäki-Arvela, P., Kubickova, I., Snäre, M., Eränen, K., Murzin, D.Y., *Energy & Fuels*, **21**, 30 (2007).