## 研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テ	- 一マ 和文) AB	副生グリセリンの改質反応を利用した完全植物由来バイオディーゼル製造技術の開発							
研究テーマ (欧文) AZ		Development of totally biomass derived Bio-diesel oil by using reforming technology of glycerin from vegetable oil							
研究代表名	ከ <b>ጶ</b> ከታ cc	姓)スズキ	名)トシミツ	研究期間 в	2004 ~ 2005 年				
	漢字 CB	鈴 木	俊 光	報告年度 YR	2005年				
	<b>□-マ</b> 字 cz	Suzuk i	Toshimitsu	研究機関名	関西大学				
研究代表者 cp 所属機関・職名		関西大学 教授							

概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。)

ディーゼル機関はガソリン機関より効率が良く、二酸化炭素排出量が少なく環境に優しいが、石油由来の軽油にはイオウが含まれ、ディーゼル機関燃料として望ましくない芳香族化合物が多く存在し、排気ガス中の黒煙が問題となる。本研究では、イオウ、芳香族化合物を含まない脂肪酸のメチルエステルからなるバイオディーゼル油製造に際し副生するグリセリンの有効利用について行った。

植物油は脂肪酸のグリセリンエステルであり、このものとメタノールのエステル交換により、脂肪酸メチルエステルを製造する際に、およそ10%のグリセリンが副生する。今後、多量のバイオディーゼル油を製造するに当たりグリセリンの有効利用を行う必要がある。

本研究では、グリセリン(C3H8O3)の水蒸気改質により、COとH2からなる合成ガスの製造を目的として行った。

 $C_3H_8O_3 + H_2O \longrightarrow 3CO + 4H_2$ 

Dumesicらはこの反応を水の中で白金またはニッケル触媒を用いて行うことを提案しているが、高圧になること、 生産性が低いなどの難点があり、本研究では気相、連続法で合成ガスの製造課可能な高活性、長寿命触媒の開発を 行った。

担体として、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、反応温度 500-600 °C、H<sub>2</sub>O/glycerin=10, W/F=13.4g-cat h/molの供給速度において、 遷移金属の活性序列を検討したところ、Ru≒Rh>Ni>Ir>Co>Pt>Pd>Fe の順になり、この序列はメタンの水蒸気改質と 同じ序列であった。

Ruを 0.5%担持した触媒について , Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO および Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの担体について検討したところ、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が優れた性能を示した。

Ruの担持量について検討したところ、3wt%程度で最大に達し、600 ℃ではほぼ100%の転化率となった。この触媒を用いて、触媒寿命について検討したところ、少なくとも、24hは安定した活性を維持し、触媒劣化の原因となる炭素析出量も、6 hr後と24 h後において変化がなかったことより、長寿命触媒が得られたと考えられた。

キーワード FA	グリセリン	水蒸気改質	ルテニウム	触媒反応

## (以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA				研究課題番号 🗚					
研究機関番号 AC				シート番号					

発表文献 (この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。)											
雑誌	論文標題GB	Production of Hydrogen by Steam Reforming of Glycerin on Ruthenium Catalyst									
	著者名 GA	T. Hirai et al.	雑誌名 gc	Energy & Fuels							
	ページ GF	1761~1762	発行年 GE	2	0	0	5	巻号 GD	1 9	(4)	
雑誌	論文標題GB										
	著者名 GA		雑誌名 GC								
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD			
雑誌	論文標題GB										
	著者名 GA		雑誌名 GC								
	ページ GF	~	発行年 GE					巻号 GD			
図書	著者名 HA										
	書名 HC										
	出版者 нв		発行年 HD					総ページ HE			
図書	著者名 HA										
	書名 HC										
	出版者 нв		発行年 HD					総ページ HE			

## 欧文概要 EZ

Biomass based fatty acid methyl ester so called bio-diesel fuel has recently received much attention, due to sulfur free and carbon neutral nature. This is produced by ester exchange reaction of vegetable oil with methanol. In this process, glycerin is produced as a by-product. This research was aimed at the effective utilization of glycerin to give synthesis gas or hydrogen..

Dumesic reported reforming of glycerin in water at 250-300°C with various metal catalysts to give hydrogen. Although the reaction in liquid phase has advantage that the catalyst does not suffer from deactivation by carbon deposition, the reaction must be carried out at high pressure of 2 to 3 MPa.

This work was performed in order to find an effective catalyst for steam reforming of glycerin in vapor phase.

Various precious metal loaded on  $La_2O_3$  catalysts were examined, and the order of activity was found to be as follows: Ru =Rh>Ni>Ir>Pt>Pd>Fe. This order is quite similar to that of steam reforming of methane on silica. Ruthenium (Ru) was found to the most effective catalyst in the reforming of glycerin with steam at  $H_2O/glycerin$  ratio of 10, and 600 °C, affording glycerin conversion of nearly 100%.

As a support material of Ru, following metal oxides, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were examined at Ru loading level of 0.5 wt%, and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was found to be the most effective support material of the steam reforming of glycerin

Loading level of Ru on  $Y_2O_3$  was examined and 3 wt% to  $Y_2O_3$  was found to be the best level. On  $Y_2O_3$ , carbon deposition was minimum level and at least a run for 24 hr, no increases in the amount of carbon deposited on the catalyst, was observed except the small amount of initial carbon formation.