

(神奈川県産業技術総合研究所) ○松本佳久 高橋 亮

1 緒言

広い炭素数分布をもつポリエチレン熱分解油を、化学原料であるベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン (B. T. X. E.) などの芳香族炭化水素および水素に選択的に変換する触媒開発を目的に、酸化ガリウム (Ga_2O_3) と H-ZSM5 から、物理混合+固相還元法により Ga/H-ZSM5 ゼオライト触媒を調製した。熱分解油モデル化合物として n-ドデカン(C12)を用いた固定床連続分解反応を行い、芳香族化反応について、種々金属イオン交換 ZSM5 と比較検討を行った。

2 方法

Ga/H-ZSM5 触媒の調製⁽¹⁾⁽²⁾ : Ga_2O_3 (Aldrich Chem., 99.999+%) および H-ZSM5 (N. E. CHEMCAT, Si/Al=15~150) を用いた。両粉末を所定量、遊星ボールミルにより物理混合 (200rpm, 10min) した。物理混合触媒を固定床流通式反応器中に約 1g 充填し、前処理後、C12 連続反応を行った。反応開始前、水素気流中、550℃、2h 保持して触媒前処理をおこなった。比較参照用触媒として、Pt-ZSM5、Pd-ZSM5、Ni-ZSM5、Ru-ZSM5 (N. E. CHEMCAT) を用いた。

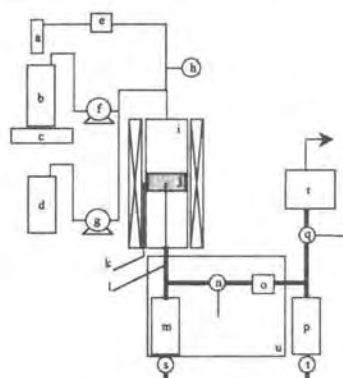


図 1 Schematic diagram of a fixed bed flow reactor system.
a: gas cylinder b: reactant tank c: balance d: detergent tank e: flow controller
f: feed pump g: pump h: pressure gauge i: tubular reactor (SUS 1,300mm, i.d.:10mm)
j: catalyst k: thermocouple l: thermocouple for catalyst-bed
m: trap vessel under reaction pressure n: gas sampling valve for GC-FID
o: back pressure regulator p: trap vessel at 5°C (atmospheric pressure)
q: gas sampling valve for GC-TCD r: gas meter s: liquid sampling valve
t: liquid sampling valve u: thermostat at 80°C

C12 連続反応 : Ar 気流中 (6NL/h)、反応系圧力 (0.4MPa) にて触媒温度が所定温度に到達後、3.5g/h で C12 を連続供給し、反応を開始した。反応器下流に設置した高压捕集器 (30℃、0.4MPa) および常圧捕集器 (10℃、常圧) で回収された液体生成物をそれぞれキャピラリーGC により定性・定量をおこなった。また、水素および低級炭化水素などのガス状成分については、連続反応中オンライン GC により、水素については 20 分間隔で、低級炭化水素については 40 分間隔で定量をおこなった。用いた反応装置フローを図 1 に示す。

3 結果および考察

還元処理前後の物理混合触媒の比較を図 2 に示す。還元処理により活性が低下する事がわかる。また、図 3 に示すように還元処理により低級炭化水素中のアルケンが増加し、脱水素機能が増加する事がわかる。図 4 は、Ga 量の増加により、全芳香族選択性が著しく増加する事を示している。また、図 5 に示すように Ga/H-ZSM5 では芳香族化に有利となる反応温度増加に対し、軽質ガスが減少傾向にある事がわかった。これは他の金属イオン交換 ZSM5 において、温度増加とともに著しい軽質ガス増加があるのと比べ、対照的である。図 6 に Ga/H-ZSM

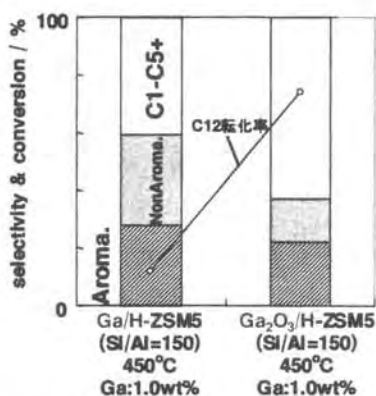


図2 還元処理による活性および選択性への影響

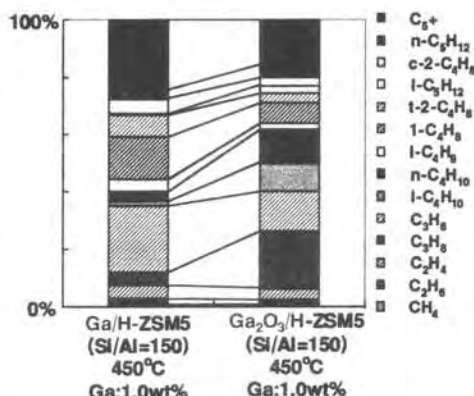


図3 還元処理による軽質炭化水素ガス組成の変化

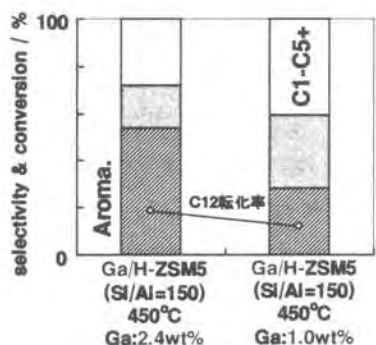


図4 Ga 添加量による影響

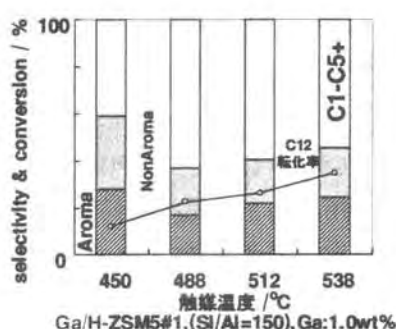


図5 反応温度による影響

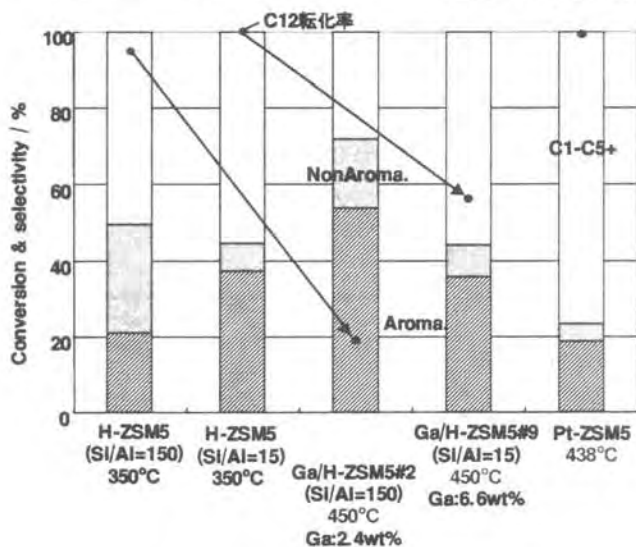


図6 Ga/H-ZSM5 と H-ZSM5 の比較

が不足しているためと考えている。

5 結言

比較的容易な物理混合法で得た触媒により、Ga の効果が発現できた。より炭素数の多い直鎖炭化水素を用い、ポリエチレン熱分解油の化学原料化に役立てたい。

(1) G.L.Price, V.Kanazirev, *J.catal.* **126**,267-278(1990)

(2) A.Raichle, S.Moser, Y.Traa, M.Hunger, J.Weitkamp, *Catal.commun.* **2** (2001)23-29

5 と H-ZSM5 (Si/Al=15 および 150) について、C12 転化率および生成物選択性について比較した結果を示す。Ga の導入により C12 転化率が著しく減少し、分解活性が低下する事がわかる。H-ZSM5 では表面酸点の多い低 Si/Al 触媒ほど活性が高く、芳香族選択性も高い。一方、Ga を導入した場合、活性の序列は同じものの、芳香族選択性は逆転している事がわかる。但し、芳香族成分中には、二環のナフタレン等も含まれており、より高い単環芳香族選択性が望まれる。

Ga 導入による活性の低下は、還元により生じた Ga 粒子が、表面酸点を阻害し、C-C 結合解裂活性が低下するためと考えている。軽質ガス中のアルケンの増加も Ga による脱水素反応の促進によるものと考えられ、特に増加するプロピレンの増加は、ゼオライト細孔内で多量化、環化、脱水素することで芳香族選択性増加に大きく寄与するものと考えられる。低 Si/Al の H-ZSM5 について、Ga 導入による芳香族選択性の増加（軽質ガスの減少）が無いのは、表面酸量に比べ、添加 Ga 量