

ガリウム系触媒を用いた *n*-オクタンの芳香族化反応

(神奈川県産総研) ○井野晴洋*・松本佳久・高見和清・高橋 亮・木村皓一
(石川島播磨重工業株式会社) 西野順也・伊東正皓
(室蘭工業大学) 上道芳夫

ポリエチレンやポリプロピレンの芳香族化反応に有効な触媒として知られているガリウム系固体酸触媒の性能を向上するために *n*-オクタンの芳香族化をモデル反応として用い、触媒組成および反応条件について検討した。HZSM-5 (Si/Al=15) と酸化ガリウムを物理混合した後水素処理して得た触媒の芳香族化活性が最も高く、ガリウムシリケートより約 100°C 低い温度においても反応が進行することがわかった。また、アンモニア吸着昇温脱離法および赤外分光法による測定から、水素処理によって触媒表面の活性点の性質に変化が生じることを示した。

1. 緒言

近年、地球温暖化や石油資源の枯渇、ダイオキシン類の排出が大きな社会問題となっており、廃プラスチックの処理法においても従来の埋め立て・焼却処分に代わる、より環境負荷の低い処理法が求められている。

このような状況の中でガリウム系触媒を用いて廃プラスチックを芳香族化合物などの石油化学原料へと変換する方法は資源の有効利用、CO₂ ガスの排出抑制の効果が大きいと予想され実証化に向けた研究がなされている。

そこで、ガリウム系触媒の組成が反応挙動に及ぼす影響や、触媒物性に関する詳細な知見を得ることによってより触媒性能を向上させることを本研究の目的とした。

2. 実験

Ga 含有 HZSM-5 触媒として市販の HZSM-5 (Si/Al=15) と酸化ガリウム粉末を Ga 量が 4.5wt% となるように秤量しボールミルにより 3 時間物理混合したもの (GZ-MIX) およびそれを 20%H₂/N₂ 気流中 585°C で 6 時間固相還元したもの (GZ-RED) を用いた。これらの触媒は反応に用いる際には粉末を 14-28mesh に成型した。また水熱合成法により調製し、1mm ベレットに成型したガリウムシリケート (PGS-40, Si/Ga=25) も触媒として用いた。各触媒 0.1g を管状反応器に充填して 550°C に加熱し、アルゴン気流中 (50ml/min) 0°C で飽和させた *n*-オクタン蒸気を通じて連続反応させた。GZ-RED については 450°C でも反応を行った。生成物はサンプリングバルブを通じて一定間隔ごとにガスクロマトグラフィー質量分析器 (GC-MS) によりその組成の経時変化を測定した。反応終了後、乾燥空気気流中 (100ml/min) で熱重量測定を行って触媒上のコークの析出量を算出した。

一方、ガリウム系触媒によるアルカンの芳香族化反応においては、固体酸触媒表面の酸点の性質が大きく関与していることが知られており、反応収率の向上には表面物性の知見が必要である。そこでアンモニア昇温脱離 (NH₃-TPD) 測定により、触媒試料 0.1g を 20°C/min で昇温して温度と脱離アンモニア量の関係を調べて酸点の強度分布の検討を行った。また、触媒試料にピリジンを吸着させ、減圧中加熱処理した後拡散反射赤外分光スペクトル (DRIFT) を測定することにより、酸点の性質について詳細な検討を行った。

3. 結果と考察

GZ-MIX、GZ-RED および PGS-40 の連続反応時のベンゼン、トルエンおよびキシレン合計 (BTX) の収率を図 1 に示した。GZ-MIX においては反応温度 550°C での 23 時間連続反応時の BTX 収率は平均 41% と PGS-40 の値 (平均 37%) とほぼ同等の値を示し、さらに長時間反応後も BTX 収率の低下はほとんど見られなかった。23 時間連続反応後のコーク量は触媒重量の 1% であり PGS-40 の値 (3%) と比べて低いことから、GZ-MIX は長時間連続反応に適した触媒となることが示された。

一方 GZ-RED では、反応温度 550℃での BTX の初期収率は 75%であったが反応時間の経過とともに急速に BTX 収率が低下し、23 時間反応後の BTX 収率は 3%であった。反応終了時のコーク析出量は触媒重量の 9%であり、*n*-オクタン回収率が増加していることから触媒表面に析出したコークが反応を阻害していると考えられる。そこで反応温度を 450℃にしたところ、23 時間連続反応時の BTX 平均収率は 54%でコーク析出量は触媒重量の 2%となった。このことから GZ-RED は他の触媒に比べて活性が高く、より低温で使用可能な触媒となることが示された。

次に NH₃-TPD 法により酸性点の強度分布を調べた結果を図 2 に示す。PGS-40 に対して GZ-MIX および GZ-RED の重量あたりのピーク面積比はそれぞれ 1.35 および 1.36 である。これは今回調製した Ga 含有ゼオライトの結晶骨格中の Si に対する金属元素 (Al, Ga) の比率が PGS-40 と比べて高いため、単位重量あたりの酸点量が多いことを示している。また GZ-MIX と GZ-RED ではピーク温度や形状に明らかな違いが生じた。これは GZ-MIX を水素処理することにより一部の Ga₂O₃ 種が還元され、触媒表面上での相互作用により酸点の性質に変化が生じたことによるものと思われる。

そこで触媒表面の酸点の性質を詳細に調べるために、これらの触媒にピリジン蒸気を導入し、加熱減圧処理した後の IR スペクトルを測定した。200℃加熱減圧処理後のスペクトル(図 3)において、GZ-MIX ではルイス酸点と結合したピリジンに由来する 1460cm⁻¹ のピークが不明瞭であるのに対し水素処理した GZ-RED では明瞭なピークが現れており、水素処理により性質の異なる酸点が生成したことを示している。これは NH₃-TPD 測定によるピークの形状変化と対応づけられる。またこの酸点が *n*-オクタンの芳香族化における GZ-RED の触媒活性の向上に寄与していると考えられる。

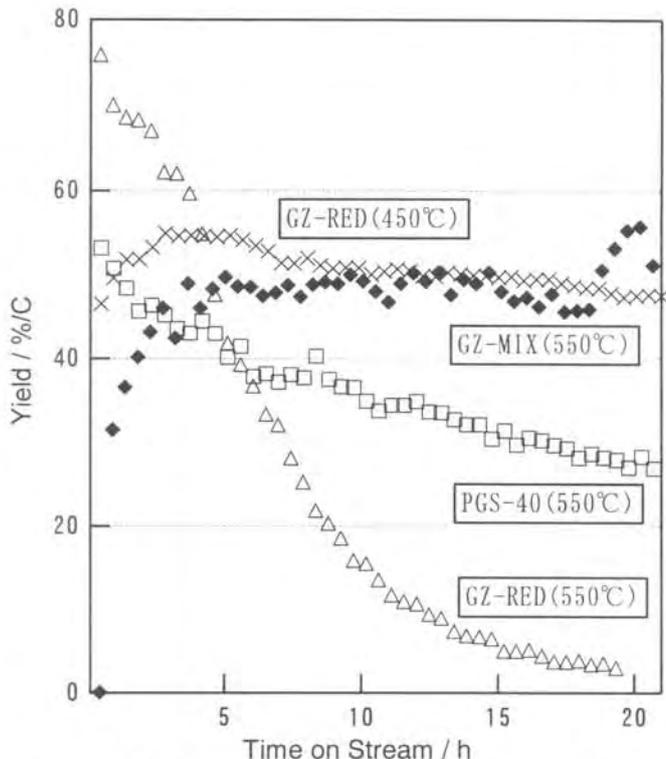


図 1 各種ゼオライト触媒による *n*-オクタン転化反応における BTX 収率の経時変化

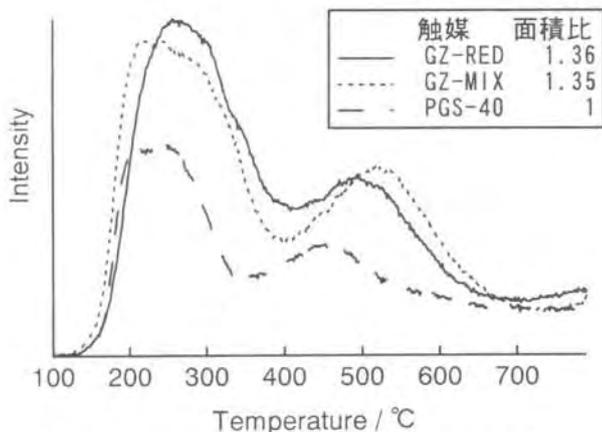


図 2 NH₃-TPD法によるアンモニア脱離挙動

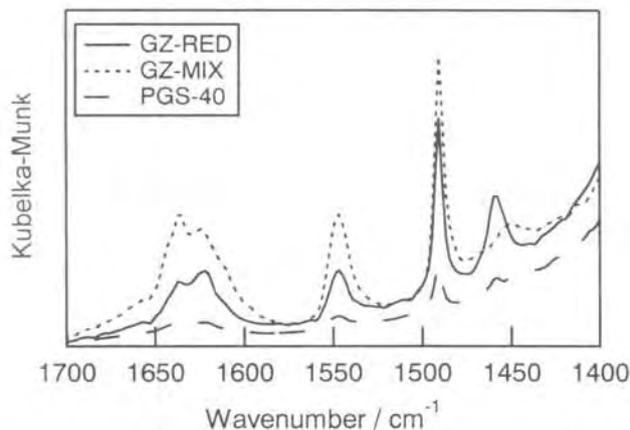


図 3 200℃加熱処理後のピリジン吸着 IR スペクトル

* Mail: inoharu@kanagawa-iri.go.jp; TEL: 046-236-1500(代)