

有機塩素化合物を含むアルカンの芳香族化反応におけるガリウム担持ゼオライトの活性

(埼玉工大) ○井野晴洋* (神奈川県庁) 松本佳久

(神奈川産業技術センター) 高見和清・高橋亮

(石川島播磨重工業) 西野順也・伊東正皓 (室蘭工大) 上道芳夫

含ガリウムゼオライトは廃ポリオレフィン熱分解物の高効率石油化学原料化触媒として検討されている。しかし反応原料内に不純物として有機塩素化合物が存在する場合、反応中に発生する塩化水素により触媒が不可逆的に劣化することが知られている。今回、*n*-オクタン/1-クロロヘキサン混合物をモデル反応物としてガリウム担持アルミニウムシリケート触媒の活性の経時変化について検討したところ元素換算で4.5wt%のガリウムを担持させた系では1.0wt%担持させた系および水熱合成法により得たガリウムシリケートとくらべて顕著に長寿命化することが明らかになった。

1. 緒言

石油資源の有効利用、地球温暖化ガスの排出抑制、廃棄物の適正処理の観点から、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リサイクル技術が近年特に求められている。

これまでの研究により含ガリウムゼオライトは C_3 ~ C_{10} のアルカンのみならずポリオレフィン熱分解物についてもベンゼン・トルエン・キシレン(BTX)といった芳香族化合物へと良好な収率で転化する触媒となることが明らかにされた。しかしこの触媒反応においては、原料となる廃ポリオレフィンに有機塩素化合物が混在している場合、反応中に発生した塩化水素がゼオライト結晶中の金属の引き抜きを起こし活性および選択率を低下させる点が大きな問題となっている。

今回、*n*-オクタン/1-クロロヘキサン混合物を廃ポリオレフィン熱分解物のモデル化合物として用いることにより、アルミニウムゼオライトに酸化ガリウムを担持した触媒について耐塩素性能を検討した。

2. 実験

触媒の調製は以下の手順で行った。市販のH-ZSM-5ゼオライト(Si/Al=15)に対し酸化ガリウム粉末が金属元素換算で1.0wt%および4.5wt%となるように秤量しそれぞれ遊星ボールミル中20分間物理混合した後、20% H_2/N_2 気流中585°Cで固層還元した(それぞれGZ-1.0、GZ-4.5と表記する)。また、水熱合成法により調製したガリウムシリケート(PGS-40, Ga 4.7wt%)も参照触媒として用いた。

各触媒を加圧成型後粉砕して14-28meshに整粒し、0.1gを反応管に充填して450~550°Cに加熱した。Ar気流中 $5.2 \times 10^{-2} g/h$ の*n*-オクタンを触媒と反応させガスクロマトグラフィー質量分析機(GC-MS)によりBTX収率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。同様に、*n*-オクタン/1-クロロヘキサン($3.9 \times 10^{-2} g/h$, $1.3 \times 10^{-2} g/h$)混合物を触媒と反応させそのBTX収率を測定した。

3. 結果と考察

GZ-1.0による*n*-オクタン転化反応におけるBTX収率の経時変化を図1に示した。反応初期では550°Cにおける収率が最も高く、温度上昇による反応エネルギーの向上が活性に影響を与えていることを示している。一方、反応時間の経過とともに550°CにおけるBTX

収率は急激に低下し、1200 分後の収率は最大時に対して 5%に低下するが 450°C における収率の低下はゆるやかであり、1200 分後の収率は最大時の 83%まで保たれる。反応後のコーク析出量は 550°C 反応時では触媒の 5.1wt%であるのに対し 450°C では測定限界 (0.5wt%)以下である。このことから、連続反応における触媒活性の低下はコークが触媒上に析出し活性点を阻害したことが原因であると考えられる。反応後の GZ-1.0 を 550°C 空気気流中 24 時間処理してコークを燃焼した後に再び *n*-オクタン転化反応を行うと BTX 収率がほぼすることもこの結果を支持する。また、各触媒について 450°C における BTX 収率の経時変化を図 2 に示した。いずれもほぼ同様の挙動を示し、この温度では触媒の活性に大きな差がないことがわかる。このことは簡便な物理混合法により調製し、また高価なガリウム量を 1/4 以下に減らした触媒でも今回の条件下では水熱合成法により得た触媒と同等の活性が得られることを示している。

次に、これらの触媒により *n*-オクタン/1-クロロヘキサン混合物を転化した際の BTX 収率の経時変化を図 3 に示した。GZ-1.0 および PGS-40 では反応開始とともに急速に BTX 収率が低下して 100 分後には 10%以下にまでなるのに対し、GZ-4.5 では活性の低下はゆるやかであり 1200 分後にも BTX 収率は 30% 以上に保たれる。このように耐久性が向上した原因は現在のところ明らかにされていないが、GZ-4.5 は GZ-1.0 の 4.5 倍以上の期間で活性を保っていられることから、酸化ガリウムによる量論的な作用ではなく触媒的な作用が関与していると考えられる。

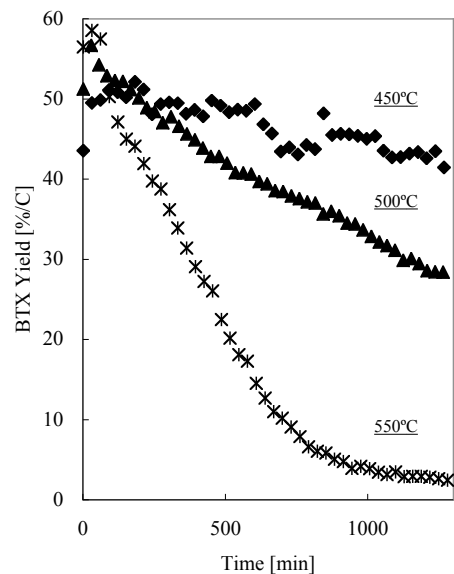


図 1 GZ-1.0 による *n*-オクタン転化反応における BTX 収率の経時変化

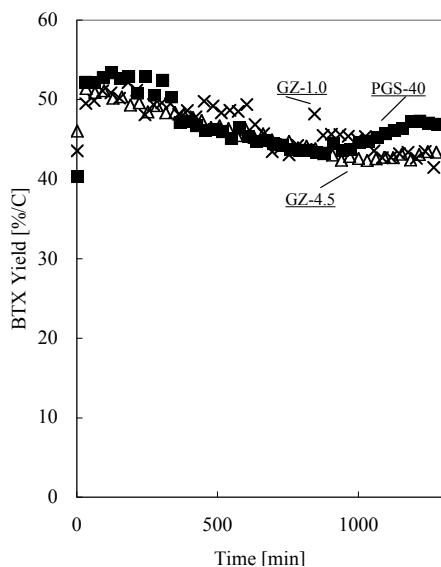


図 2 各触媒による *n*-オクタン転化反応における BTX 収率の経時変化

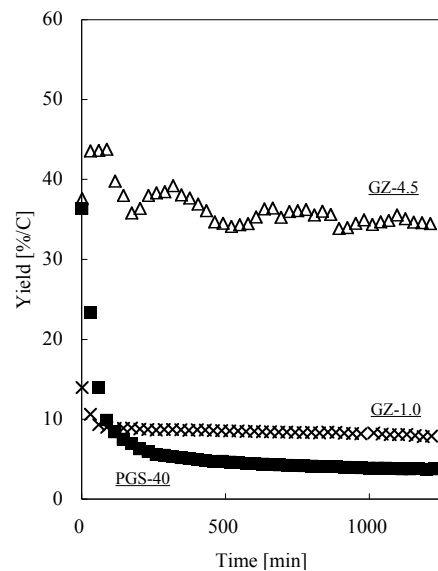


図 3 各触媒による *n*-オクタン/1-クロロヘキサン転化反応における BTX 収率の経時変化

* Mail: h-ino@sit.ac.jp; TEL: 048-585-6842