

P-11 複数の金属元素を担持したゼオライトによる ポリオレフィンの石油化学原料化触媒の開発

(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

より高効率なポリオレフィンの石油化学原料化触媒の開発を目的として、複数の金属酸化物を担持させたゼオライトを合成し、*n*-オクタンなどを用いてその触媒活性を検討した。その結果、ガリウムとニッケルをそれぞれ 1wt%, 0.5wt%担持させた ZSM-5 ゼオライトにおいて、従来のガリウムのみを担持させた系よりも芳香族化合物収率が向上することが明らかになった。

1. 緒言

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などの廃プラスチックは、含ガリウムゼオライト触媒を用いることにより芳香族化合物などの有用な石油化学原料に変換することが可能となった。中でも ZSM-5 などのアルミノシリケートにガリウムを担持させた触媒はガリウムシリケート触媒と比べて、ガリウムが少量でも同等な BTX (ベンゼン、トルエンおよびキシレン)の収率が得られるという利点がある。

そこで本研究ではその触媒性能をより向上させることを目的とし、ZSM-5 にガリウムとともにさらにもう一種類の金属元素を担持させその反応挙動を調べた。

2. 実験

触媒は市販の H-ZSM-5(Si/Al=15)を基材として $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ を金属換算で 1wt%、そして $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pd}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ もしくは $\text{Pt}(\text{NH}_4)_4\text{Cl}_2$ を含浸法により担持させ、550°Cで1時間乾燥した後 20% H_2/N_2 気流中 585°Cで3時間固相還元した。これ以降は触媒を ZGaMt(x)と表記する。ただし Mt は金属(Ni, Zn, Pd, Pt)、x は金属換算での Mt の重量百分率。また Ni については $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の代わりに $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2$ とクエン酸を混合した水溶液を用いて同様の手順で調製した触媒も得た(ZGaNi-c(x))。さらに参照触媒として $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ のみを担持させた触媒も調製した(ZG)。これらの触媒は反応に用いる際には粉末を加圧成型した後 14-28mesh のサイズになるよう砕いて使用した。各触媒 0.1g を管状反応器に充填して 500°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。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(TG)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 ZGaNi-c(0.5)、ZGaNi(0.5)、ZGa についてはアンモニア昇温脱離 (NH_3 -TPD) 測定により、触媒試料 0.1g を 20°C/min で昇温して酸点の強度分布の検討を行った。さらにゼオライト上の酸化ニッケル粒子の分布を調べるため、ZGaNi-c(0.5)、ZGaNi(0.5)を透過型電子顕微鏡にて観察した。

3. 結果と考察

各触媒における *n*-オクタン連続反応時の BTX 収率を表 1 に示した。

ZGaPd (0.5)、ZGaPt(0.5)においては反応時間とともに BTX 収率が急速に低下し、20 時間反応時には反応初期の 10 分の 1 以下の収率となった。反応後の析出コーク量はそれぞれ触媒の 5wt%、8wt%と ZGa の 3wt%に比べて多く、Pd、Pt は今回の金属組成では触媒機能の向上に適さないことが示された。また ZGaZn (0.5)では BTX 収率は 51%と低く Ga と Zn は互いに触媒作用を阻害し合うことが明らかになった。

ZGaNi(0.5)の *n*-オクタン反応時の BTX の初期収率は 58%と ZGa による値(60%)よりわずかに

低い値を示しており、ニッケル添加による影響はほとんど見られなかった。一方 ZGaNi-c(0.5)における初期収率は 65%であり ZGaNi(0.5)と比べて向上した。しかし ZGaNi-cの Ni含有量を増やすと BTX 収率は低下した。ZGaNi (0.5)と ZGaNi-c(0.5)の TEM 像(図 1)の観察結果からと ZGaNi-c(0.5)では細孔内にある微細な粒子が多いのに対し ZGaNi (0.5)ではゼオライトの外に大きな結晶が多く存在していることがわかる。クエン酸は触媒焼成時に分解すると思われることから、クエン酸が直接触媒作用に関与しているのではなくニッケルイオンをクエン酸でキレート配位させたことにより焼成時の酸化ニッケル粒子の分散を助け、ゼオライト上の酸点との相互作用が変化したものと推測される。

つぎに触媒表面の酸点の強度分布を NH₃-TPD 法により測定した(図 2)ところ、ZGa と ZGaNi(0.5)ではピーク形状にはほぼ変化がなく、ニッケル担持による影響は見られなかった。一方 ZGaNi-c(0.5)では低温側のピーク形状は変化していないのに対しブレンステッド酸点に対応する高温側ピークの高さは約 60%低くなった。ガリウムのみではクエン酸と共に含浸をしてもこのようなピーク強度の低下は見られなかった。このことからクエン酸でキレートしたニッケルによりブレンステッド酸点のみを選択的に制御できる可能性が示唆される。

以上のことからガリウムとともにクエン酸でキレートしたニッケルを ZSM-5 に含浸することにより、ガリウムのみを担持させた系よりも BTX の収率が高い触媒を得られることが示された。<謝辞>本研究は基盤技術研究促進事業の一環として NEDO から委託された。

表 1 各触媒の *n*-オクタン連続反応時収率

	BTX 収率 (1h) [%]	BTX 収率 (20h) [%]	反応率(1h) [%]
ZGaNi(0.5)	58	48	98
ZGaNi-c(0.5)	65	52	87
ZGaNi-c(1.0)	59	51	91
ZGaNi-c(2.0)	58	47	87
ZGaZn	51	36	82
ZGaPd	57	6	72
ZGaPt	62	3	86
ZGa	60	54	97

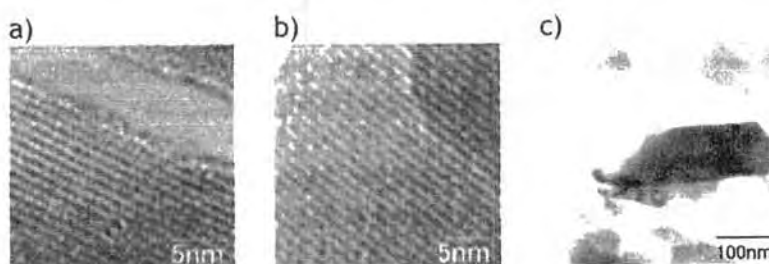


図 1 金属担持 HZSM-5 の TEM 像 a) ZGaNi-c(0.5) b) ZGaNi(0.5) c) ZGaNi(0.5)中の NiO 結晶

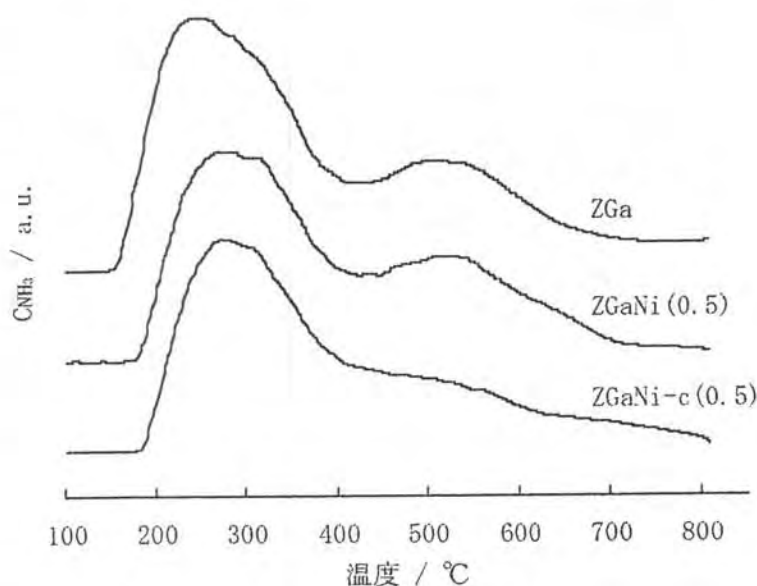


図 2 NH₃-TPD法によるアンモニア脱離挙動

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