

ゼオライト触媒のコーク前駆体除去を目的とした 2成分系超臨界流体中でのトルエンの不均化反応

日大生産工(院)○菊池健太 日大生産工 佐藤敏幸，岡田昌樹，日秋俊彦

日大総科研大学院 八嶋建明

【緒言】

近年，超臨界流体中でゼオライト触媒を用いた反応を行うとコーク前駆体の生成沈着が抑制され，触媒寿命が長くなることが報告されている¹⁾。しかし，超臨界流体を用いた反応の報告例をみると，ゼオライト触媒がメソポーラス構造を持つものに限定されている。これは，拡散係数と圧力が反比例の関係にあるというChapman-Enskogの式と拡散係数と細孔径が比例の関係にあるparallel pore modelの式により原因が示される²⁾。すなわち，臨界圧力を必要とする超臨界流体中で細孔径が小さいゼオライト触媒を用いて反応を行うと，反応物の細孔内への拡散係数が小さくなり，触媒の細孔内への反応物の拡散が抑制され，反応活性が減少するという問題点がある。

そこで本研究では，細孔径が0.7 nm未満のゼオライト触媒にも超臨界流体反応に適応させるために，超臨界状態の反応物にさらに超臨界状態の不活性なガスを添加し，希釈により反応物の粘性を低下させることで細孔内への拡散を助長し，超臨界流体中での反応性の低下を防ぎ，かつコーク前駆体除去をも行うことを目的とした。

【実験】

モデル反応にはトルエン [$T_c=318.6^\circ\text{C}$, $P_c=4.13\text{ MPa}$] の不均化反応を用い，不活性ガスには以下の4種を選択した。

- ・ヘリウム [$T_c=-267.9^\circ\text{C}$, $P_c=0.23\text{ MPa}$]
- ・アルゴン [$T_c=-122.5^\circ\text{C}$, $P_c=4.86\text{ MPa}$]
- ・窒素 [$T_c=-146.9^\circ\text{C}$, $P_c=3.39\text{ MPa}$]
- ・二酸化炭素 [$T_c=31.0^\circ\text{C}$, $P_c=7.38\text{ MPa}$]

まず，ガス封入用バルブのついたSUS316製回転式反応器(10 ml)を用いて各種不活性ガスの添加による反応性の変化について検討

した。反応器に所定量のトルエンとゼオライト触媒としてH-MOR(0.1g)を仕込み，封をした後，所定圧力の不活性ガスをボンベより仕込んだ。反応器を 350°C の金属熔融塩浴に投入し反応を開始させ，15分経過後に反応器を冷水に浸すことで反応を停止させた。反応後にメタノールで反応器内を洗浄し，触媒と液体を完全に回収し固液分離をした後，溶液と触媒を分析した。また，触媒活性の経時変化(触媒寿命)について検討を行うために固定床流通式反応装置(Fig.1)を用いて反応を行った。

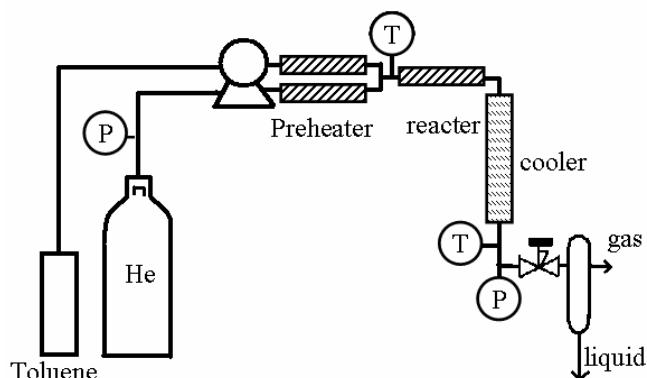


Fig.1 固定床流通式反応装置図

実験条件は 350°C ，time on stream 240分， $W/F=1.13\text{ g h/mol}$ ，ポンプの流量は 1.0 ml/min で行なった。トルエン単一成分のみで反応を行う際には，ポンプよりトルエンを送液して背圧弁にて圧力を調節し反応を行った。トルエンと不活性ガスの混合系にて反応を行う際には，まず背圧弁のしぼりを反応系の全圧の値になるように調節しておき，その後，所定量のガス圧で反応管内を満たし，トルエンを送液することで反応を開始させた。

Removal of Coke Precursors from Zeolite Catalysts for the Disproportionation of Toluene using Binary System of Supercritical Fluid

Kenta KIKUCHI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO, Tatsuaki YASHIMA
and Toshihiko HIAKI.

【結果と考察】

まず、SUS316製回分式反応器にてトルエン単一成分のみを用いた時の超臨界トルエンの最適反応圧力について検討した結果、5 MPaの時に最大転化率を得た。これは、超臨界流体を反応に用いた時に臨界点近傍にて観測される密度の大幅な揺らぎがトルエンの最大転化率を与えた要因となったと考えられる。次に、この時のトルエンの反応圧力5 MPaに、各種不活性ガスを添加した時の影響について検討したところ、ヘリウムを $P/P_c=25$ で添加した時に最大転化率を得た。ここで、横軸を P/P_c でグラフ化したところ各種不活性ガスの添加効果に規則性が確認できなかったため、横軸を各種不活性ガス/トルエンのモル比として表したところFig.2のようになった。Fig.2よりほぼモル比が0.6の時に各種不活性ガスを添加した時の最大転化率がまとまった。おそらく、この触媒反応での最大転化率を与えるための各種不活性ガスの適切なモル比が存在するのではないかとと思われる。次に、トルエンにヘリウムを添加した時の触媒活性の経時変化について、固定床流通式反応装置を用いて実験を行なった。結果をFig.3に示す。初期の触媒活性はトルエン0.3 MPaの時の方が高い転化率を与えたが、その後触媒活性が大きく低下していくことが分かる。超臨界トルエンを用いた反応では、初期の転化率が低くなるが、時間経過に伴う触媒活性の低下は緩やかであり、またヘリウムを添加した時では高い転化率と触媒活性の低下の緩和が同時に見られた。

この時使用した触媒のsoft cokeの抽出量をGCMSで分析した。soft coke物質としてジフェニルメタンやその誘導体が報告されているので³⁾、溶液中のジフェニルメタン類の総量を比較した。GCMSのクロマトグラムの総面積の比は、トルエン0.3 MPa：トルエン5 MPa：トルエン5 MPa+ヘリウム $P/P_c=25$ では1：190：145となり、超臨界流体存在下ではジフェニルメタン類の抽出が効果的に行なえていたことが分かった。またヘリウムを添加した時ではトルエンのみの反応の時より抽出量がわずかに少なく、ヘリウムを添加することで、抽出量が下がってしまったことが分かった。しかし、生成物の着色状態を比較すると、超臨界トルエンのみの時は黄色に着色したのに対し、ヘリウム

添加時にはほとんど着色が認められなかった。これは、トルエン単独では重合や縮合がかなり進んだsoft coke物質を抽出していたことを示唆している。また、TG測定により触媒に付着したhard cokeの量を比較した。その結果、重量変化はそれぞれ、トルエン0.3 MPaの時は10.17%，トルエン5 MPaの時は6.04%，トルエン5 MPa+ヘリウム $P/P_c=25$ の時は7.81%だった。ヘリウム添加により、細孔内で生成する初期のsoft cokeが抽出され、触媒寿命が改善されたと考えられる。

以上の結果から、H-MORを用いるトルエンの不均化反応では、高い転化率と長い触媒活性の両方を実現するためには、超臨界トルエンと超臨界ヘリウムの組み合わせが適当であるということが分かった。

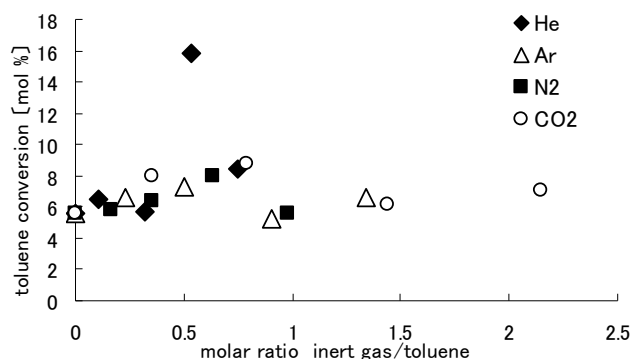


Fig.2 各種不活性ガス添加時の転化率のモル比依存性

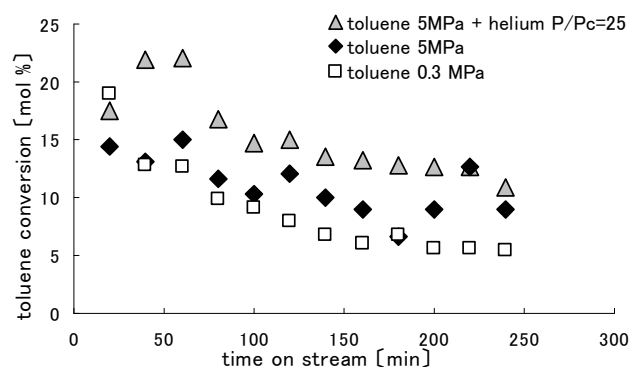


Fig.3 固定床流通式反応装置を用いたH-MORの触媒活性の経時変化

【参考文献】

- 1) L.M.Petkovic. et al. Journal of Catalysis 234 (2005) 328
- 2) 化学工学協会編 改定五版 化学工学便覧 丸善 (1988) P1111
- 3) D.Martin and M.Guisnet Journal of Catalysis 188 346–352 (1999)