

神奈川県産業技術総合研究所・松本佳久

炭化水素高分子の主鎖切断に対し、固体酸触媒が有効に働く。しかし、通常の反応温度域である 350℃以上での主鎖切断は、主として熱的に進行し、触媒は主に、熱分解で生じた低分子化合物の逐次的反応の促進に寄与するものと考えられる。PE、PP と比べ触媒炭化による劣化が激しいといわれる PS の場合、熱分解により約 70wt%の収率でスチレンモノマー(SM)が生じ、この SM が触媒炭化へ大きく寄与している。PS の炭化水素溶液を用いた PS 連続分解および SM による触媒炭化挙動を各種ゼオライト触媒について比較した結果、両反応系ともに触媒上の炭素堆積量は、FAU > MOR > MFI の順となる事がわかった。また、生成物分布も触媒結晶形に大きく依存している事がわかった。

1 序

ゼオライト系の触媒を用い、PE、PP および PS の付加重合系炭化水素プラスチック廃棄物から品質の高い液体燃料や BTX 等の化学原料へ変換するケミカルサイクル技術に関する研究が数多く行われている。こうした固体酸触媒による炭化水素の変換反応では必ず、触媒の炭化による劣化が問題となるが、とりわけ PS による炭化が著しい事が報告されている。高分子主鎖の切断には固体酸触媒による寄与が考えられるが、通常の反応温度域である 350℃以上では熱による寄与がより大きいと予想される。熱分解で生じた低分子化合物の逐次的反応の促進が、触媒の役割として大きいと考えられる。PS の場合、熱分解により約 70wt%の収率で SM が得られ、この SM が触媒炭化へ大きく寄与していると予想される。そこで本発表では PS 炭化水素溶液を用いた PS 連続分解時の触媒炭化挙動と SM による各種ゼオライトの炭化挙動とを比較した結果について述べる。

2 実験

<PS 連続分解反応による各種ゼオライトの炭化挙動>

連続分解反応は、固定床反応装置を用い、Ar ガス加圧(約 0.4 MPa)雰囲気中、触媒層温度 450℃にて PS の cis-デカリン溶液(5.3 wt%)を連続供給し、反応を行った。反応器出口捕集器より、一定間隔で生成物を採取し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により分解率を、GC により生成物の定量を行った。また、軽質ガス成分はオンライン接続した GC により C1~C5 成分について定量した。

<SM による各種ゼオライトの炭化挙動>

管状反応器中に触媒を充填し、窒素あるいは水素ガスを同伴ガスとして SM 蒸気(0℃、0.15%)を通じ、反応(100~500℃)を行った。反応器出口に接続したガスクロマトグラフィー(GC)により SM 転化率、各生成物収率の経時変化を追跡した。この際、GC により検出できない高沸点成分(U)は、転化率と同一した生成物(ベンゼン(B)、トルエン(T)、エチルベンゼン(EB))収率の和との差として評価した。また、この高沸点成分は、出口ガスの冷却捕集物の GC-質量分析(GC-MS)測定により定性を行った。

反応後、室温まで放冷し、取り出した触媒について、酸素中での熱重量分析(TG)を行い、堆積炭素量を求めた。

3 結果

<PS 連続分解反応による各種ゼオライトの劣化挙動>

今回行った反応条件において、PS はほぼ完全に分解する。同反応条件下の、触媒上の炭素堆積量は、FAU >> MOR > MFI の順となる。MOR および MFI では、炭化による劣化の進行にともない熱分解生成物である SM 収率が増加する。一方、FAU では時間経過にともない EB が増加するが、SM の増加は観察されない。

<SMによる各種ゼライトの炭化挙動>

図1には、反応温度450°CにおけるSM転化率の経時的変化を示した。触媒結晶形により、初期活性の低下の様子が異なる。図2は、反応開始36分後のSM転化率とその時の生成物選択率を示した。どの触媒系も未同定成分がかなり多い。また、FAUのみEBが相当量生成している。図3には最終転化率とその時の炭素堆積量を示した。結晶形で比較すると、炭素堆積量は、PS連続分解の場合と同様に、FAU > MOR > MFIとなる。

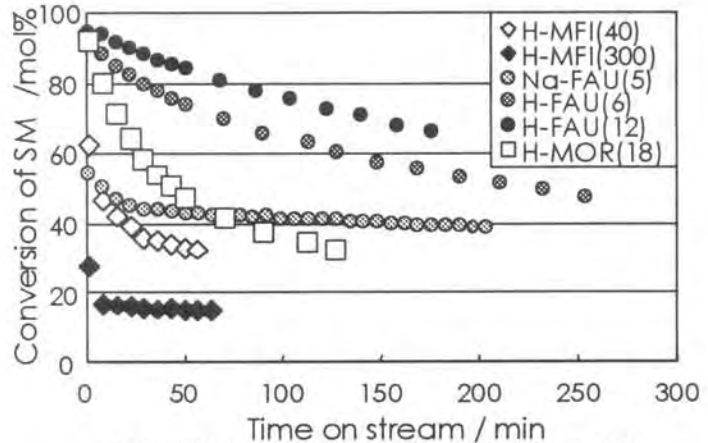


図1 各触媒によるSM転化率の経時的変化の比較

4 考察

MFI型は、単環芳香族炭化水素が入り出すのに十分な大きさの細孔径を有するが、FAUやMORよりも小さく、細孔が3次的に連結しており、しかも多環芳香族の生成を許す大きな空洞部を持たないため堆積炭素量が少ないと考えられる。

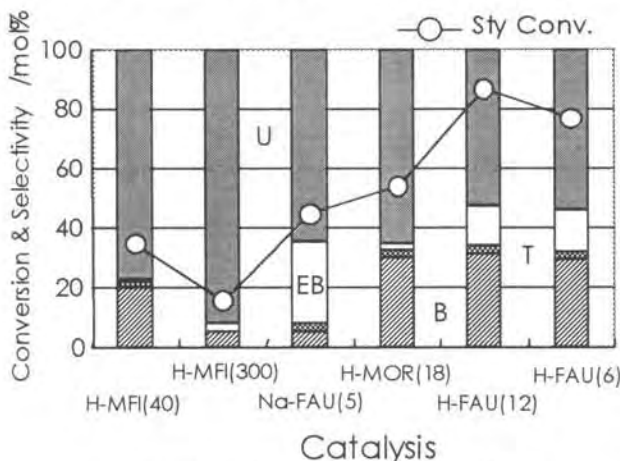


図2 各触媒による生成物分布の比較

これに対し、FAUは3次的細孔構造を有するが、大きな空洞部を有する事、MORでは細孔が1次元である事が原因で堆積炭素量が多いと考えられる。炭化量測定に用いたTGの微分曲線より、MFIでは細孔外表面における炭化率が大きく、MOR、FAUではこれが小さい事が示唆された。生成物について、FAUにおけるEBの生成は、炭化の過程で生じる水素によるSMの水素化で生成すると考えられる。MFIについては、炭化量が少なく、水素が不足しているためEBがあまり生成しないものと考えられる。MORは炭化量が比較的多いが、細孔が1次元構造のため、炭化で生

じた水素がSM水素化に有効に働かないと推測できる。PS連続分解の場合、溶媒であるデカリンの分解および脱水素により、PS由来の生成物の正確な定量は困難であるが、FAUの場合にSM収率が低い事は、FAUがSM反応で高い転化率を示した結果と一致している。

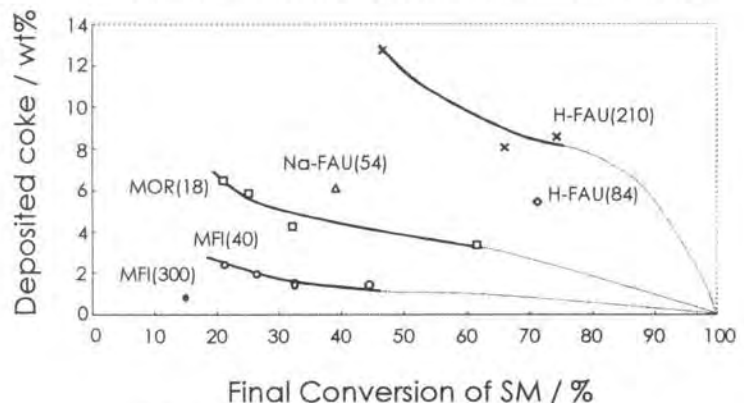


図3 各触媒の転化率と堆積炭素量の比較

5 結論

触媒結晶形により炭化量が大きく異なり、PS分解とSM分解で同じ序列を示した。特にFAUでは炭化が激しく、この炭化と同時にEBの生成が特徴的である。PS分解では、触媒炭化とともにSM収率が増加しており、これは分解開始が主に熱分解による事を示している。一次生成物であるSMは、触媒上で逐次的に多量化、酸分解、脱水素炭化、水素化などの反応を経て生成物となる。この際、触媒結晶形が重要となる。PSのデカリル化技術の一つとして既存FCCプロセッサの利用があげられるが、PSによる激しい炭化を触媒成分の改善により、制御可能である事がわかった。