

酸化セリウム修飾ガリウムシリケートによる ポリエチレンの芳香族化反応

資源・生活技術部 資源エネルギーチーム

高橋 亮
高見 和清
松本 佳久
井野 晴洋
木村 皓一
西野 順也
伊東 正皓
上道 芳夫

石川島播磨重工業株式会社

室蘭工業大学

ポリオレフィ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シリケートの性能を向上させるため、種々のバインダーによる触媒の修飾を試みた。ポリエチレン (PE) 熱分解油の芳香族化反応について検討したところ、酸化セリウムで修飾すると触媒上へのコーク析出が抑制され、芳香族化活性および触媒活性持続性が向上することを発見した。

キーワード：ポリエチレン，芳香族化反応，ガリウムシリケート，酸化セリウム，ケミカルリサイクル

1 はじめに

現在国内で排出される廃プラスチックの約半分を占めるPEなどのポリオレフィンを、石油化学原料であるベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX) および水素に効率よく転換できる触媒として、MFI型のゼオライトであるガリウムシリケートが知られている¹⁾。一般に成形触媒の性能は用いるバインダーによって異なるが、本触媒系に関してはバインダーに関する詳細な検討は行われていない。そこで本研究では、ガリウムシリケート触媒の性能向上を目的とし、Inuiらが低級炭化水素の芳香族化反応に有効であったと報告しているCeO₂/SiO₂²⁾などの種々のバインダーを用いて触媒を修飾し、PE熱分解油の芳香族化反応について検討した結果を報告する。

2 実験

ガリウムシリケート (日本化学工業製, Si/Ga = 22.5, PGS) と種々のバインダーを物理混合し、加圧成形、粉碎して12-24 meshに整粒して反応に供した。混合比は、PGSを80 wt%, バインダーを20 wt%とした。なおバインダーとして用いた10 wt% CeO₂/SiO₂は含浸法により調製した。

PE熱分解油は既報³⁾に従って調製し、固定床連続式反応装置を用いて芳香族化反応を行った。1.0 gの触媒を固定した反応管にPE熱分解油を3.3 g/h (W/F = 18 g-cat · min/g-react) で連続供給し、Ar気流中、反応温度500°C、反応圧0.4MPaで反応を行った。生成物の分析はGCにより行い、触媒上に析出したコークの定量はTGで行った。

表1 種々のバインダーを用いたガリウムシリケート触媒によるPE熱分解油の芳香族化反応

| バインダー | 収率 / wt% | | | | | コーク ^{*4} / wt% |
|---|----------------|------|------|------|------|----------------------------|
| | H ₂ | ベンゼン | トルエン | キシレン | HBTX | |
| なし | 3.0 | 3.3 | 15.2 | 22.7 | 44.3 | 5.0 |
| Al ₂ O ₃ ^{*1} | 3.5 | 5.0 | 17.7 | 22.0 | 48.2 | 10.7 |
| Al ₂ O ₃ | 3.2 | 3.6 | 16.4 | 24.0 | 47.2 | 6.8 |
| SiO ₂ ^{*2} | 3.0 | 3.7 | 16.6 | 23.5 | 46.7 | 5.0 |
| 10 wt% CeO ₂ /SiO ₂ ^{*2} | 2.8 | 4.1 | 16.9 | 22.6 | 46.4 | 4.4 |
| 10 wt% CeO ₂ /SiO ₂ ^{*3} | 2.4 | 4.7 | 18.7 | 24.5 | 50.3 | 4.1 |

*1: 2 mmφに成形して使用, *2: Aerosil 130, *3: Aerosil 200, *4: コーク = g-coke / (g-cat + g-coke) × 100

反応条件：バインダー 20 wt%, 触媒量 1.0 g, PE熱分解油 3.3 g/h (W/F=18), 反応温度 500°C, 反応時間 4.5 h

3 結果および考察

種々のバインダーを用いて成形したPGSを用い、PE熱分解油の芳香族化反応を行った結果を表1に示す。PGSを単独で用いた場合に比べて、バインダーを用いた方がいずれも水素およびC6-C8の芳香族化合物合計 (HBTX) の収率が高かった。中でも10 wt% CeO₂/SiO₂ (AEROSIL 200) をバインダーとして用いた場合はHBTX収率が50.3%と最も高い値が得られ、コーク析出量も少ないという良好な結果が得られた。

酸化セリウム修飾PGSと、成形PGS (Al₂O₃ バインダー20 wt%, 2 mm φ) の反応活性の経時変化を図1に示す。酸化セリウム修飾PGSは成形PGS40よりも高い水素収率とHBTX収率を示し、活性低下の度合いも比較的緩やかであった。

酸化セリウムで修飾した触媒の耐久性について知見を得るため、図2に500°CにおいてPE熱分解油芳香族化反応と希釈酸素による触媒再生を繰り返し行った結果を示す。反応-再生サイクルを繰り返すごとにプロピレンの収率は徐々に増加したが、水素およびHBTXの収率は1回目とほぼ同じ値を保っており、本触媒はPE熱分解油の芳香族化反応に有効な触媒であることが確認された。

続いて、酸化セリウムによる修飾の効果について知見を得るため、NH₃-TPD法により触媒表面の酸性点について調べた。結果を図3に示す。酸化セリウム修飾により触媒表面の酸点数が大きく減少しているが、これは酸化セリウムにより表面酸点が中和されたためと考えられる。また、触媒表面の酸点について詳細な情報を得るため、これらの触媒にピリジンを吸着させてIRスペクトルを測定したが、酸化セリウム修飾により酸点の総数は減少したもののLewis酸点とブレンステッド酸点の比率は変化せず、TPDで得られた情報を支持する結果となった。このように、酸化セリウムはPGSの表面酸点を中和することにより、炭化水素鎖の過度の分解によるガス化を抑制して芳香族化選択性を向上させるとともに、触媒上へのコーク析出を抑制して芳香族化活性を持続させるものと推論した。

4 まとめ

PEの芳香族化反応において、ガリウムシリケート触媒のバインダーについて検討した。10 wt% CeO₂/SiO₂をバインダーとして用いると、触媒表面酸点が中和されて触媒上へのコーク析出が抑制され、芳香族化活性および触媒活性持続性が向上することがわかった。

文献

- 1) K. Takuma, Y. Uemichi, M. Sugioka and A. Ayame; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076 (2001).
- 2) T. Inui, T. Yamada, A. Matsuoka and S.B. Pu; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 4827 (1997).
- 3) 高橋 亮, 高見和清, 松本佳久, 井野晴洋, 木村皓一, 西野順也, 伊東正皓, 上道芳夫; 神奈川県産業技術総研究所研究報告, **10**, 84 (2004).

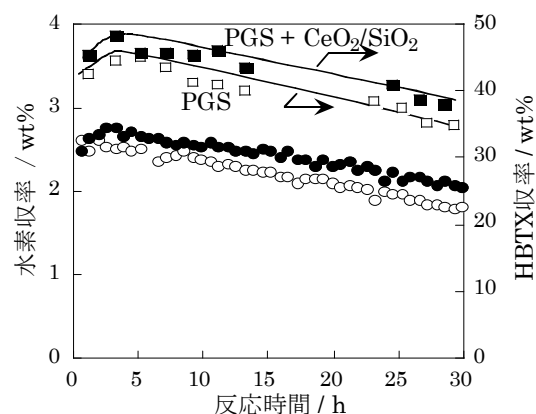


図1 PE熱分解油芳香族化反応の経時変化

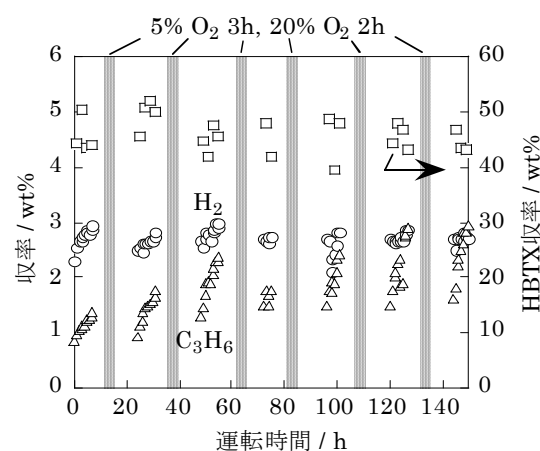


図2 PE熱分解油による触媒の耐久性試験

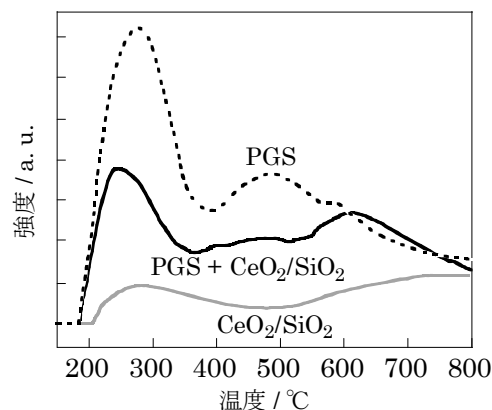


図3 各触媒のNH₃-TPDスペクトル