—— 一般論文 ——

酸化物および貴金属触媒を用いた固定床反応器における
C9 石油樹脂の脱フッ素反応

(1999 年 10 月 21 日受理)

糸井 泰*・井上正美†

C9 石油樹脂の脱フッ素反応を貴金属および酸化物触媒を用い、固定床流通反応器によって行った。水素雰囲気下において、Pt-アルミナ触媒が 225 °C で 60% の脱フッ素活性を示した。窒素雰囲気下では、チタニア触媒が石油樹脂を分解することなく高い活性 (70%) を示した。

1 緒 言

石油 C9 留分を Friedel-Crafts 触媒、例えば三フッ化ホウ素を触媒として得られる C9 石油樹脂は、一般に黄褐色を示し、特有のにおいがあり、熱などに対して不安定である。これを高温高压下で二重結合、ベンゼン環を触媒的に水素化すると、無色透明、無臭、耐熱性に優れた樹脂を得ることができ、ホットメルト接着用粘着付与剤、プラスチック改質剤として広く用いられている。

この C9 石油樹脂を水素添加する際に、樹脂中に微量に含まれるフッ素化合物が還元されてフッ化水素となり、反応系中に遊離し、反応器を腐食させて設備の老朽化が加速される原因となる。このため、石油樹脂中に含まれるフッ素分をあらかじめ除去することが求められている。

本研究では、石油樹脂を水素化する前工程として脱フッ素反応を導入するために用いる触媒の探索および反応条件について検討を行い、各種触媒の脱フッ素活性、副反応として起こる石油樹脂の分解性についての知見を得たので報告する¹⁾。

2 実 験

2.1 試 薬

C9 石油樹脂は、三井化学精製 (PR120, フッ素含有量 40 ppm) を用いた。Pt-アルミナ触媒, Pd-シリカ触媒, Pd-活性炭触媒は、エヌイー・ケムキャット精製を用いた。アルミナ触媒 (GB), シリカアルミナ触媒 (D および SA), シリカ触媒 (Silbeed N) は、水澤化学精製を用いた。チタニア触媒 (CS200) は、堺化学精製を用いた。

2.2 流通式反応器

固定床流通式 (アップフロー) 反応器 A (内容積 25 mL) および反応器 B (1 L) は、いずれもステンレス鋼製を用いた。

Fig. 1 に示す反応器 A では、デカリンに溶解し樹脂溶液タンクに貯えられた石油樹脂溶液は、送液の途中で溶液にキャリアー

ガスとして水素あるいは窒素ガスを混合し、送液ポンプによって触媒層に送られた。このとき、ガス圧は、背圧弁によって一定の圧力に保った。石油樹脂溶液は、触媒と一定時間接触しながら反応器の下部より上部へ送られた後、生成物タンクに集めた。また、反応器 B では、原料タンクで溶解された石油樹脂は保温し、そのまま、ポンプによって触媒層へ送られた。この場合も途中で溶解樹脂と窒素ガスを混合し、加熱された触媒層に一定の速度で送られた。溶解樹脂は、反応器に充填した触媒層に一定時間接触しながら反応器の下部より上部へ送られ、生成物タンクに集めた。

2.3 フッ素の分析方法

デカリンに溶解して脱フッ素を行った樹脂溶液から、190 °C 35 mmHg の条件下、電磁攪拌しながらデカリンを留去し、残留樹脂をそのまま分析した。

脱フッ素率の算出は、反応前後の樹脂を酸水素炎硫黄定量装置 (東科精機機精製 TSN-L) によって燃焼させ、生成した水をイオンクロマトグラフ (ヒューレットパッカード製 IC-7000P) によるアニオン分析を行い、フッ素含有率の差から求めた。

樹脂の平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ (東ソー精製 HCL-8020) を用いて分析した。用いた石油樹脂の数平均分子量 (M_n) は 1070, 重量平均分子量 (M_w) は 1645 であった。

3 結果と考察

3.1 水素雰囲気下における Pd および Pt 担持触媒を用いた石油樹脂の脱フッ素反応

Pd や Pt など貴金属担持触媒が炭素-炭素結合、炭素-硫黄結合、炭素-ハロゲン結合などの水素化分解を行うことはよく知られている²⁾。

しかしながら、本実験系のように高温下での脱フッ素処理では石油樹脂の炭素-炭素結合の分解を伴い、分子量の低下、収率の低下および分解生成物の混入などが起こり望ましくない。そこで、炭素-炭素結合の切断を抑制し、フッ素のみを選択的に除去する触媒がその性能として求められる。そこで、炭素-炭素結合の切断が起こらない温度域で Pt および Pd 触媒を用い、水素雰囲気下、石油樹脂の脱フッ素反応を行い、脱フッ素活性ならびに樹脂

荒川化学工業株式会社研究所, 538-0053 大阪市鶴見区鶴見 1-1-9

† 富山大学工学部, 930-8555 富山市五福 3190

Fig. 1 Fixed-bed reactor used in the defluorination of petroleum resin.

の分解性を調べた。反応は、内径1.6 cm、長さ10 cmの円筒状触媒充填管に、破碎して1から2 mmにふるい分けされた触媒を充填した流通式反応器(A)を用い、石油樹脂100 gをデカリン300 gに溶解した液をLHSV 0.5 h⁻¹、水素圧力1.5 MPa、225 °Cにて反応させた。結果をTable 1に示す。

反応温度225 °Cにおいて、無触媒ならびにPd触媒では、脱フッ素も樹脂の分解も起こらない。これ以上の反応温度では樹脂の分解による分子量低下が認められた。一方、Pt触媒では、脱フッ素率50–60%に達したが、樹脂の分解は起こらなかった。以上の結果より、Pt-アルミナ触媒を用いた場合には、反応条件として水素雰囲気下、反応温度225 °Cが適していた。

担体の影響を調べたところ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカ、チタニアに50–70%の脱フッ素活性が認められた。シリカアルミナ(SA)でフッ素の収支を調べたところ、樹脂より除かれたフッ素のうち、44%が水素気流中から放出され、24%がシリカアルミナに吸着されていた。一方、マグネシアでの活性がほとんど認められないことより、この反応は両性あるいは酸性酸化物上で触媒的に進行していることがわかった。

3.2 窒素雰囲気下における酸化物触媒を用いた石油樹脂の脱フッ素反応

窒素雰囲気下、3.1の結果より、種々の酸化物を触媒とし、石油樹脂の脱フッ素を試み、脱フッ素活性ならびに樹脂の分解性を調べた。結果をTable 2に示す。

マグネシア、アルミナ、シリカアルミナでは脱フッ素活性が低く、チタニアで50%以上の活性を示した。一方樹脂の分解は、チタニア触媒では最も少なく良好な結果を示した。

2種のシリカアルミナ、DとSAでは、シリカ成分の多いSA(60%)がD(10%)よりも高い活性を示した。これらの結果から塩基性酸化物より両性酸化物、酸性酸化物の脱フッ素活性が高い傾向を示した。また、反応後の回収樹脂の分子量変化はチタニアが最も少なく、樹脂の分解性が低い。

フッ素化合物は窒素ガス雰囲気において酸化物触媒によって分解流出することから水素化分解生成物とは考えられないので、樹脂の末端オレフィンあるいはベンゼン環に強く配位結合した三フッ化ホウ素が分解遊離したものと推察される。

Table 1 Defluorination of C9 petroleum resin over noble metal catalysts under hydrogen atmosphere

Catalyst	Defluorination	Average molecular weight	
	%	M_n	M_w
None	0	1070	1645
0.5% Pd-charcoal	0	1075	1640
0.5% Pd-silica	0	1070	1640
0.5% Pt-alumina	60	1070	1625
2.0% Pt-alumina	50	1075	1640

a) Fixed-bed reactor(A) was used. Reaction solution was prepared by dissolving 100 g of C9 petroleum resin (M_n 1070, M_w 1645, fluorine contents 40 ppm) in 300 g of decalin. The reaction was carried out under LHSV 0.5 h⁻¹, and hydrogen pressure 1.5 MPa at 225 °C.

Table 2 Defluorination of C9 petroleum resin over various metal oxide catalysts under nitrogen atmosphere

Catalyst	Defluorination	Average molecular weight	
	%	M_n	M_w
None	0	1070	1645
Alumina (GB)	40	1055	1630
Silica-alumina (D)	35	1065	1650
Silica-alumina (SA)	45	1040	1625
Silica (Silbead N)	53	1065	1640
Titania (CS200)	63	1075	1650
Magnesia	23	1055	1610

a) Fixed-bed (B) reactor was used. Reaction solution was prepared by dissolving 100 g of C9 petroleum resin (M_n 1070, M_w 1645, fluorine contents 40 ppm) in 300 g of decalin. The reaction was carried out under LHSV 0.5 h⁻¹, and hydrogen pressure 1.5 MPa at 225 °C.

3.3 種々の反応条件下におけるチタニア触媒の脱フッ素活性

3.2の結果より、脱フッ素活性の高いチタニアに注目し、反応条件が脱フッ素活性に及ぼす影響を調べた。

また、実用試験を目的として、反応は、内容積1 Lの流通式反応器(B)を用い、溶融した石油樹脂を窒素圧力0.1 MPa、窒素流

量 200 mL/min の条件下, 反応温度, LHSV を変えて反応させた. 結果を Table 3 に示す.

Table 3 の結果より, 反応温度が 200 °C から 250 °C に上昇するに伴い脱フッ素活性は上昇した. 一方, LHSV 値を 0.25 h⁻¹ から 1.0 h⁻¹ へ 4 倍に増大させると, 石油樹脂と触媒の接触時間が短くなるにしたがって脱フッ素率は低下する傾向を示した.

また, 樹脂分解性は温度が高いほど, また LHSV 値が小さいほど高い傾向を示した. LHSV 0.25 h⁻¹, 反応温度 250 °C でいくぶん分子量の低下が認められたが, これ以上に LHSV を大きくすると分子量の低下が認められなくなった.

本触媒系は, 炭素-炭素結合とフッ素化合物に対して同時に働くが, 分解の対象となるフッ素化合物が微量であるため, 反応温度をできるだけ低くして炭素-炭素結合の切断を抑制する温度域

Fig. 2 Time course of defluorination of C9 petroleum resin over titania catalysts under nitrogen atmosphere. C9 petroleum resin (M_n 1070, M_w 1645, fluorine contents 40 ppm) and titania (CS200) were used. The reaction was carried out under nitrogen pressure 0.1 MPa at 225 °C.

Table 3 Defluorination of C9 petroleum resin over titania catalysts under nitrogen atmosphere

Reaction Temperature/°C	LHSV h ⁻¹	Defluorination %	Average molecular weight	
			M_n	M_w
200	0.25	25	1070	1645
225	0.25	48	1070	1650
250	0.25	70	1050	1610
200	0.50	30	1070	1650
225	0.50	46	1070	1650
250	0.50	63	1060	1645
200	1.00	26	1075	1655
225	1.00	38	1075	1640
250	1.00	50	1065	1645

a) Fixed-bed reactor(B) was used. C9 petroleum resin (M_n 1070, M_w 1645, fluorine contents 40 ppm) and titania (CS200) were used. The reaction was carried out under nitrogen pressure 0.1 MPa.

で脱フッ素を行うことが必要である. 以上の結果より, LHSV 0.25 h⁻¹ では, 反応温度 250 °C から分解が始まり, 200 °C では逆に反応が遅いので, 反応温度 225 °C が望ましい.

3.4 チタニア触媒の脱フッ素活性の経時変化

次に, 本チタニア触媒の脱フッ素活性の持続性を連続反応によって調べた.

反応は, 内容積 1 L の流通式反応器(B)を用い, 反応温度 225 °C, 窒素圧力 0.1 MPa, 窒素流量 200 mL/min の条件下, 溶解した石油樹脂を LHSV 1.0 h⁻¹ にて連続して 48 時間反応を行った. 結果を Fig. 2 に示す.

単位時間に一定量の触媒に接触する石油樹脂の量が多ければ多いほどフッ素化合物が触媒に接触する時間が短くなり, 脱フッ素率が低下すると考えられる. ここでは, LHSV を 1.0 h⁻¹ と大きくして反応を行ったところ, 48 時間連続的に反応を行っても 48 % の活性を持続し, 長時間連続反応が可能な触媒と考えられた.

本実験に用いたチタニア触媒の反応前後の X 線回折像を測定

Fig. 3 X-Ray powder pattern of titania catalyst.

した。結果を Fig. 3 に示す。

反応前後共に結晶性のよいチタニアの回折ピークのみが観察され、フッ素化合物は観察されなかった。

これまでに C9 留分を重合する際に用いる三フッ化ホウ素のフッ素分がどのような形で石油樹脂中に結合し残っているのかを明らかにされた例は知られていない。存在量が微量であるためその結合状態を観察する方法が困難であり、 ^{19}F -NMR によってもピーク自体が観察されない³⁾。石油樹脂中のフッ素は、重合の機構から、炭素-炭素二重結合に付加あるいは配位した形の三フッ化ホウ素と推察されている。

また、触媒上で分解されたフッ素化合物の挙動に関しては、シリカやアルミナでは、フッ素化合物の生成、触媒上への不可逆的な吸着、あるいは窒素ガスやデカリン溶液中に混合溶解して系外へ排出されていることなどが考えられる。

4 結 論

石油樹脂に含まれる微量のフッ素分を分解除去する触媒の探索

と触媒活性についてデカリン溶液および溶融樹脂を用いて検討を行った。

水素雰囲気での反応では Pt-アルミナ触媒が反応温度 225 °C において石油樹脂の分解を抑制してフッ素を 50–60% 分解する。

また、窒素雰囲気での酸化物触媒では、チタニアが樹脂の分解を伴うことなく最も良好な活性と耐久性を示した。

遊離したフッ素は一部担体と結合し、残りはキャリアーガスとともに流出した。

- 1) 糸井 泰, 日特開 平04-110305(1992).
- 2) E. F. Ewing, R. B. Secor, J. G. Warner, U.S. Patent 2391312(1945); G. A. Mills, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1485 (1949).
- 3) 石油樹脂 PR-120 (三井石油化学製) を 400 MHz NMR (Varian Unity Inova 400) を用い、376 MHz にて ^{19}F -NMR を測定したが、フッ素に関する情報は得られなかった。

Defluorination of C9 Petroleum Resin in the Presence of Metal Oxide Catalysts and Noble Metal Catalysts on Fixed-Bed Reactor

Yasushi ITO^{*} and Masami INOUE[†]

Research Division of Arakawa Chemical Industries Co. Ltd.; 1-1-9 Tsurumi, Tsurumi-ku, Osaka-shi 538-0053 Japan

[†]Faculty of Engineering, Toyama University; 3190 Gofuku, Toyama-shi 930-8555 Japan

Defluorination of C9 petroleum resin was carried out over noble metal and metal oxide catalysts with fixed-bed reactor. Under hydrogen atmosphere, Pt-alumina catalyst decomposed 60% of fluorine compounds at 225 °C. Under nitrogen atmosphere, titania catalyst showed higher activity (70%) without the decomposition of petroleum resin.

~~~~~