

(室蘭工大) ○山口 洋平・上道 芳夫

## &lt;緒言&gt;

当研究室では、廃プラスチックを石油化学原料に分解するケミカルリサイクル技術の開発を目指している。ポリオレフィン触媒存在下で分解すると選択性が著しく向上し、石油化学原料の高収率回収が可能になる。前報<sup>1)</sup>ではガリウムシリケート触媒によるポリオレフィンの芳香族化について報告した。芳香族化は水素の生成を伴うので、水素の回収も有効なリサイクル技術になると考えられる。本研究では、低密度ポリエチレン (LDPE) からの水素回収触媒の探索を行い、Ga 担持 FSM-16 触媒が高活性なことを見出したので報告する。

## &lt;実験&gt;

触媒として FSM-16 (豊田中央研究所) に Ga (金属換算で 4 wt%) を含浸担持した Ga/FSM-16 を使用した。また比較のため H-ZSM-5 と SiO<sub>2</sub>、およびそれらに Ga を担持した触媒も使用した。LDPE の分解は、溶融状態の LDPE を連続的に触媒層に供給する固定床流通式反応装置を用いて、反応温度 525 °C、触媒量 0.2 g、LDPE 供給速度 0.007~0.04 g/min、反応時間 15 min の条件で行った。生成物の分析には GC (FID、TCD) を用いた。また、触媒上に析出したコークを酸素気流中で燃焼 (500°C、5 h) 除去することにより触媒の再生を行った。

## &lt;結果と考察&gt;

Fig. 1 は熱分解および触媒存在下での LDPE 分解生成物の収率を示している。SiO<sub>2</sub>系では熱分解と同様にワックスが多量生成したが、FSM-16 と H-ZSM-5 系では分解が著しく促進され、軽質成分が選択的に得られた。いずれの触媒系でも Ga を担持すると水素の収率が向上し、同時に FSM-16 と H-ZSM-5 系では芳香族炭化水素の収率も増大した。よって、水素は脱

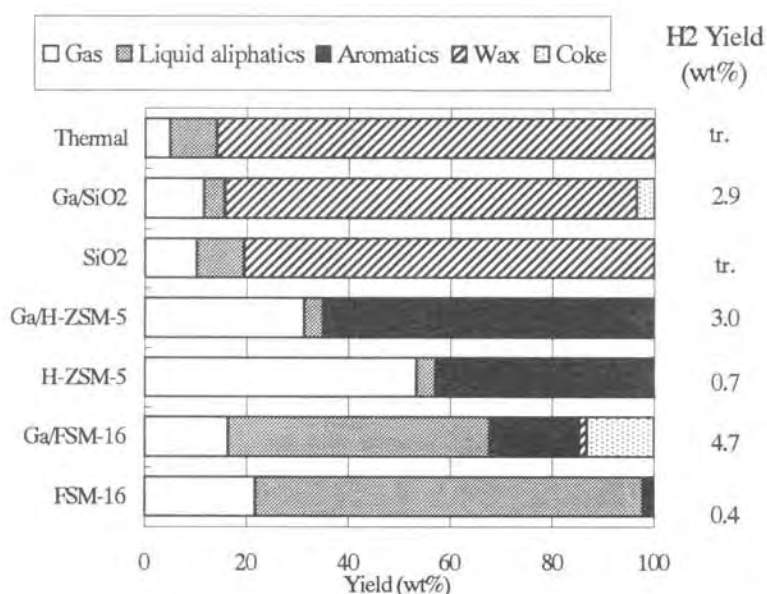


Fig.1 Yields of products obtained from degradation of LDPE over various catalysts at 525 °C

水素環化による芳香族化過程で生成すると考えられる。細孔径が大きい (2.7 nm) Ga/FSM-16 では単環芳香族がさらに縮合・重質化を経てコークにまで成長するため、より高い水素収率が得られると推測される。しかし、Ga/FSM-16 は Ga/H-ZSM-5 よりも脱水素環化能が低いと考えられるので、触媒の脱水素環化能と水素生成量は必ずしも対応しないことがわかった。その理由として水素の脱離形態の違いが考えられる。Fig.2 に C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 成分の Olefins/Paraffins 比を示す。Ga/FSM-16 ではこの比が大きく、脱水素環化過程で発生した水素原子は分子状で気相に脱離しやすいことを示している。一方、Ga/H-ZSM-5 では Olefins/Paraffins 比が小さく、水素原子はオレフィンに付加してパラフィン形成に利用される割合が高いことを示唆している。

Ga/FSM-16 触媒で得られたガス生成物の組成を Fig.3 に示している。ガス状炭化水素の生成は少なく、水素濃度は 88 vol% であった。また本法では、原理的に CO フリーの水素が得られるので回収水素の燃料電池への利用も容易になると考えられる。

Ga/FSM-16 はコーク析出により失活し、水素収率は初期の 4.7 % から 45 分後の 3.3 % まで低下した (Fig.4)。しかし、酸素雰囲気下でコークを燃焼除去すると触媒活性は回復した。反応と再生を 3 度繰り返したが、その都度初期活性が再現された。

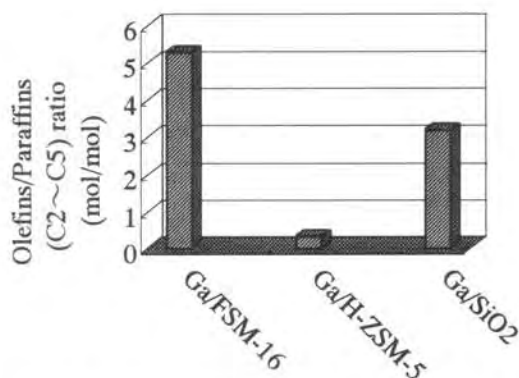


Fig.2 Molar ratio of olefins/paraffins of the C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> products obtained from degradation of LDPE over Ga-containing catalysts at 525 °C.

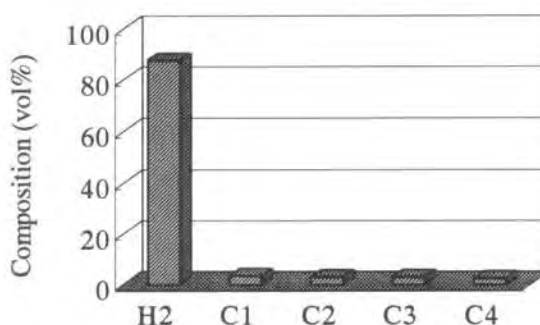


Fig.3 Composition of gaseous products obtained from degradation of LDPE over Ga/FSM-16 at 525 °C.

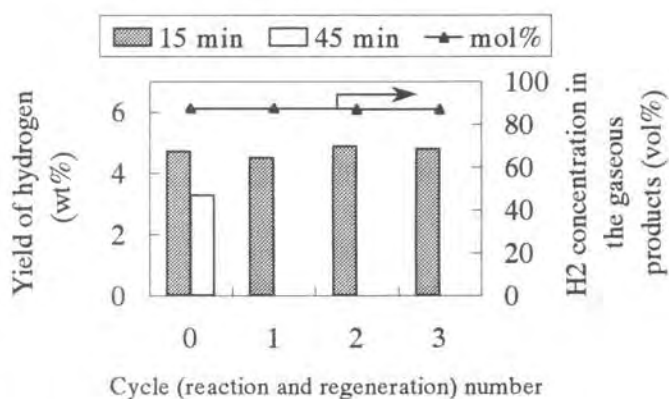


Fig.4 Effect of catalyst regeneration on the yield of hydrogen obtained from degradation of LDPE over Ga/FSM-16 at 525 °C.

1) K.Takuma, Y.Uemichi, M.Sugioka, A.Ayame, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 1076 (2001)