

## P- 5 ガリウムシリケート触媒を用いた RPF の石油化学原料化

(神奈川県産総研) ○松本佳久\*・高見和清・高橋 亮・井野晴洋・木村皓一  
(石川島播磨重工業株式会社) 西野順也・伊東正皓  
(室蘭工業大学) 上道芳夫

比重差選別により回収した RPF のガリウムシリケート成形触媒によるベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX) および水素への変換を試みた。熱分解/接触反応/ガスクロマトグラフ (Pyro/Cat/GC) 法により熱分解生成物全量を触媒層に通じた結果、LDPE の場合と比べ、RPF で激しい活性低下が観察された。一方、熱分解過程での塩素濃度低減による効果を調べるため、小型熱分解装置で回収した RPF 熱分解油の連続反応を試みた。PVC[1wt%]/LDPE および LDPE 熱分解油と比較し、RPF 分解油で最も著しい劣化が観察され、初期発生水素量が、油中塩素濃度と相関があることがわかった。

### 1 はじめに

廃プラスチック中の約 50% を占めるポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP) を石油化学原料である BTX および水素に効率的に変換する触媒の開発を目的としている。本発表では、開発中の触媒について、容器包装リサイクル法で定める“その他プラスチック”の再資源化物である比重差選別 RPF への適用可能性を調べるとともに、塩素等被毒物質許容濃度の把握を目的に行った検討結果を報告する。

### 2 実験方法

(触媒) MFI 構造を有するガリウムシリケートの成形触媒 (アルミナバインダー) [日本化学工業製] を各反応に用いた。

(RPF) 岡崎市で回収された容リ法回収廃プラを比重差選別し、乾燥・成形などの各工程を経たポリオレフィン濃度約 95wt% の RPF を用いた。

(RPF 熱分解油) 上述 RPF を 150g/15min の半回分式小型油化装置により熱分解し、回収された油をそのまま連続改質反応に用いた。

(塩素濃度の分析) フラスコ燃焼法+イオンクロマトグラフにより、RPF および熱分解油中の塩素濃度を測定した。

(反応実験) Pyro./Cat./GC および熱分解油連続反応により、それぞれ生成物の経時変化を追跡し、触媒を評価した。

#### ① Pyro/Cat/GC による触媒評価

磁性体箱のキューリーポイントへの急速加熱現象を利用し、590℃、5sec で熱分解を行った。1 回の熱分解試料量は、0.2~0.4mg とした。熱分解層と GC/質量分析器 (MS) の間に設置した触媒層を 550℃、各インターフェース温度を 250℃ に設定し、熱

分解生成物の接触反応、反応生成物の GC/MS 分析を行った。触媒は、1mmφ 円柱成形体 15mg を用いた。反応管、インターフェース部内壁による影響を調べるため、あらかじめ同温度、無触媒条件で反応測定を行った。

#### ② 熱分解油連続反応による触媒評価

RPF 熱分解油と同様に回収した LDPE 熱分解油、PVC[1wt%]/LDPE 熱分解油を、それぞれ固定床連続式反応装置に約 3g/h で連続供給し、アルゴン気流中、540℃、0.2~0.4MPa で反応を行った。触媒は、約 0.6g 用いた。水素および C1~C5+ の炭化水素ガスについては、オンライン接続された GC により 40 分間隔で定量を行った。一定時間反応後、反応器下流の加圧捕集器中の液体生成物を回収し、キャピラリー GC により BTX を定量した。

反応停止後、反応器内を Ar バージし、所定温度において希釈酸素による触媒再生を行った。反応・再生を繰り返し、再生後の反応初期活性の変化について再生条件による影響を調べた。

### 3 結果および考察

#### ① Pyro/Cat/GC

図1(a)に、1回目のRPFのPyro/Cat/GCで得られたトータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。図1(b)には、無触媒のPyro/GCの結果を示す。触媒の有無にかかわらず、主ピークはスチレンであった。無触媒で見られる直鎖炭化水素による複数のピークは、触媒により消失し、代わってBTXが生じた。Pyro/Cat/GC測定を繰り返し、TICの各生成物成分ピーク面積比の変化から触媒劣化挙動を調べた。同様に調べたLDPEの場合と比べ、RPFでは急速に失活することがわかった。RPFの塩素濃度が5300ppmと高いことが、一因と考えられる。

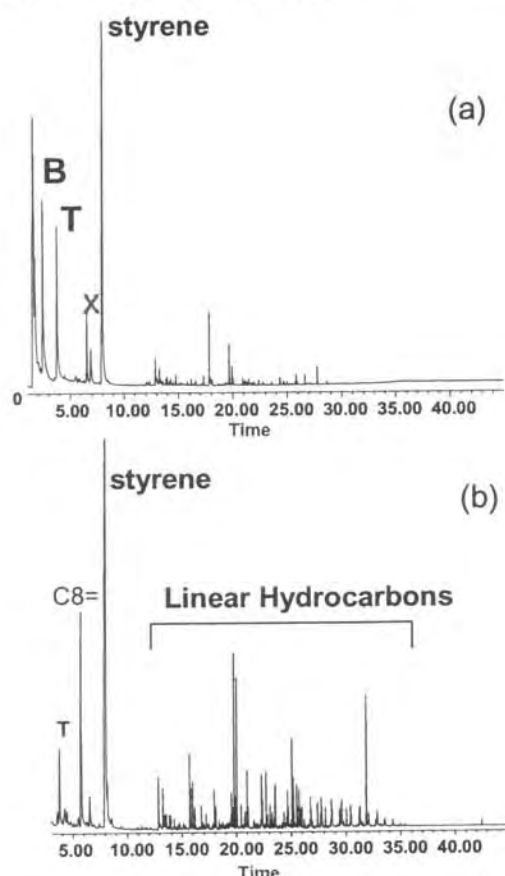


図1 Pyro/Cat/GCで得られたTIC  
(a)触媒有り,(b)触媒無し

#### ② 熱分解回収油の固定床連続式反応

RPF、LDPE、およびPVC[1wt%]/LDPEの各熱分解油の塩素濃度は、それぞれ、2500、200、800ppmであった。LDPE熱分解油中

には、反応器残留塩素分が混入していたため、別のガラス製反応器を用いて塩素フリーのLDPE熱分解油を得た。各熱分解油について、同条件下で連続反応を行ったときの、水素収率の経時変化を図2に示す。図2中には、PE分解油モデル物質として用いたn-ドデカンの結果もあわせて示す。

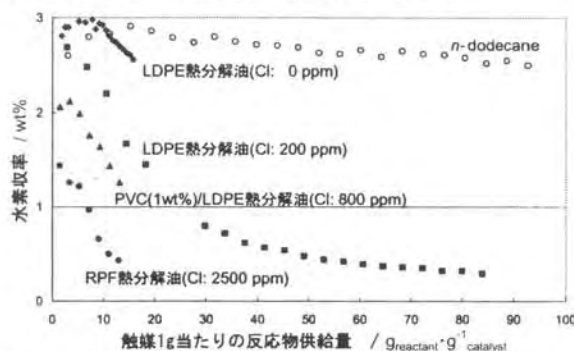


図2 塩素濃度の異なる各種熱分解油の連続改質時に生成する水素収率の経時変化

RPF熱分解油は、熱分解前のRPFに比べ、塩素濃度がほぼ半減(5300から2500ppmへ)している。しかし、他熱分解油と比較すると、RPF熱分解油で特に失活が激しいことがわかる。反応初期発生水素量は、油中の塩素濃度が増加するにつれて減少した。また、塩素フリーのLDPE熱分解油とn-ドデカンと比較すると、初期発生水素収率はほぼ同じであるが、LDPEの場合、他熱分解油と同様に劣化速度が大きいことがわかる。

炭化により劣化した触媒を酸素により燃焼再生することが可能である。しかし、再生に際してもシンタリングなどの劣化が進行するため、慎重な再生方法の検討が必要である。再生による劣化の進行が比較的遅い低濃度酸素を用いた穏和な再生とRPF反応を繰り返した場合においても、再生後の初期活性の回復率が低いことから、塩素等触媒毒による非可逆的な劣化が進行していることが推察された。

#### 4 まとめ

比重差選別RPFが、触媒の劣化に対し、多大な影響を与えることがわかった。また、開発中触媒について、塩素濃度200ppmでも大きい影響を受けることがわかった。

\*matumoto@kanagawa-iri.go.jp、TEL : 046-236-1500