

## P- 6

# ポリオレフィンの石油化学原料化ケミカルリサイクルのための高活性ガリウム触媒の開発

(室蘭工大) ○西崎貴洋・千田卓也・清野章男・田熊一彦・上道芳夫\*  
杉岡正敏・菖蒲明己  
(神奈川県産総研) 松本佳久 (石川島播磨重工) 伊東正皓・西野順也

廃プラスチックを芳香族炭化水素と水素へ選択的に分解する石油化学原料化ケミカルリサイクル技術を確認するため、高活性 Ga 触媒の開発について検討した。触媒の酸性と脱水素能の最適化を図り、ガロアルミノシリケートが高活性・高選択性を示す触媒であることを明らかにした。この触媒による 525°Cでのポリエチレンの分解における BTX (ベンゼン、トルエン、キシレンの総称) の収率は、従来の Ga 触媒よりも高い 63.5wt%に達した。

### <緒言>

当研究室では、廃プラスチックの接触分解による石油化学原料化ケミカルリサイクル技術の開発を目指しており、ガリウムシリケートがポリオレフィンの芳香族炭化水素と水素への転換に有効な触媒であることを報告している。<sup>1)</sup> 本研究では、より高活性・高選択性を示す Ga 触媒を開発する研究の一環として、種々の Ga 含有 MFI 型ゼオライト触媒を用いて低密度ポリエチレン (LDPE) の接触分解を行った。

### <実験>

使用した触媒は、Si/Ga および Si/Al 比が異なる 6 種類の H-Ga,Al-Si、H-Ga-Si (Si/Ga=22.5)、H-ZSM-5 (Si/Al=15) に含浸法で Ga を金属換算で 4wt%担持した Ga/H-ZSM-5、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と H-ZSM-5 を 1:9 の割合で物理混合した Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 であった。全ての触媒は空气中 550°Cで 3 時間焼成後使用し、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/H-ZSM-5 はさらに 550°C2 時間の水素処理とその後 500°C1 時間の空気処理を行った。LDPE の分解は触媒 0.2g を充填した固定床流通式反応装置を用いて、反応温度 450°C~575°C、W/F=5~15 g-cat・min/g-LDPE の条件で 15 分間行った。分解生成物の分析には GC を使用し、触媒上に析出したコークの定量は TG で行った。

### <結果と考察>

Fig.1 には Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、H-ZSM-5、6 種類の H-Ga,Al-Si を用いた場合の LDPE 分解生成物の収率を示した。括弧内の数字は H-Ga,Al-Si の Si/Ga および Si/Al 比を表している。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独では LDPE の分解活性が低く、生成物の約 60%は常温で固体状のワックス成分であった。一方、酸性を有するその他の触媒を用いたときはワックス成分は

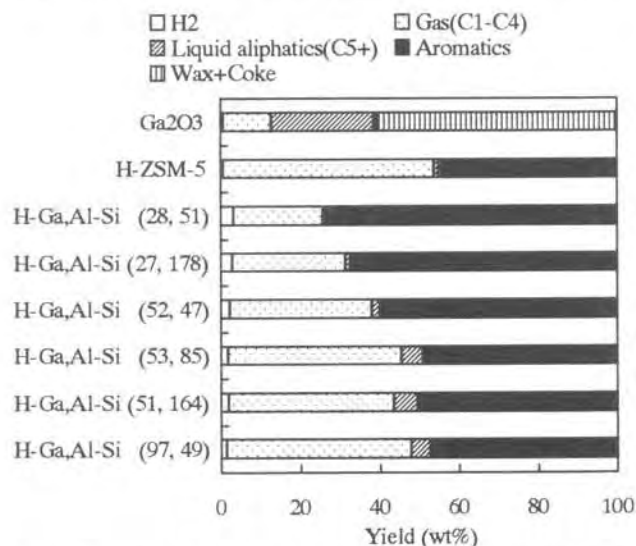


Fig.1 Yields of products obtained from degradation of LDPE over various catalysts at 525°C and W/F of 10 g-cat・min/g-LDPE.

ほとんど生成せず、ガスおよび液体成分が選択的に得られた。また、H-Ga,Al-Si での芳香族炭化水素と水素の収率は触媒の Si/Ga および Si/Al 比に大きく依存した。Fig.2 には、種々の H-Ga,Al-Si による LDPE の分解で得られた BTX と水素の収率を示した。これらの収率は特に Si/Ga 比依存性が大きく、Ga 含有量が多い触媒ほど、BTX と水素の生成には高活性であった。さらに、Ga 含有量が同程度なら、Al 含有量の多い触媒が有効である傾向が見られ、Si/Ga=28、Si/Al=51 の触媒が最も高活性であった。

Table.1 では最高活性を示した H-Ga,Al-Si とこれまでに報告されている H-Ga-Si や Ga/H-ZSM-5 を用いたときの芳香族炭化水素、水素の収率およびコークの析出量を比較した。H-Ga,Al-Si 上での BTX の収率は H-Ga-Si、Ga/H-ZSM-5 よりも約 5wt% 高い 63.5wt% に達した。また、触媒の失活の原因となるコークの析出量は H-Ga-Si に次いで少ないことが TG 分析で明らかとなり、活性持続性の点でも期待できる。

ポリオレフィンから芳香族炭化水素と水素を高収率で得るためには、触媒の酸性と脱水素能のバランスが重要であると考えられる。そこで Fig.3 では、種々の Ga 触媒の酸性質をモデル反応 (2-プロパノールの脱水 (175°C) とクメンの分解 (250°C)) に対する触媒活性で評価した。H-Ga,Al-Si は骨格内 Al が形成する酸点によって H-Ga-Si よりも酸強度が高い触媒であることがわかった。また、含浸法で調製した Ga/H-ZSM-5 よりも Ga は高分散していることが推測される。すなわち、H-Ga,Al-Si は他の Ga 触媒と比較して酸性と脱水素能が共に高く、かつ、両者のバランスが適当であることが高活性を示す要因と考えられる。

<謝辞> 本研究の一部は基盤技術研究促進事業の一環として NEDO から委託された。

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

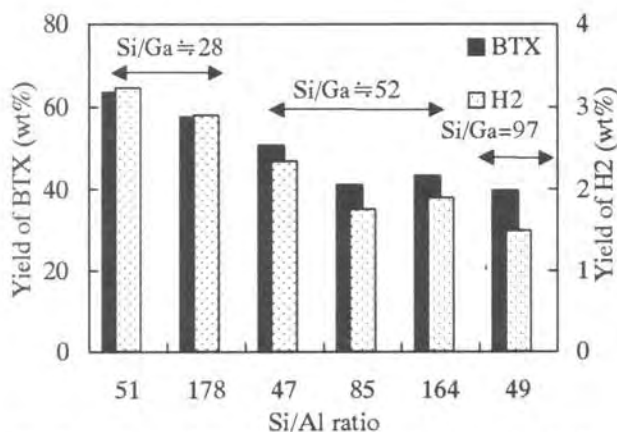


Fig.2 Effect of Si/Ga and Si/Al ratios on the yields of BTX and H<sub>2</sub> obtained from degradation of LDPE over various H-Ga,Al-Si at 525°C and W/F of 10 g-cat · min/g-LDPE.

Table.1 Yields of aromatics, H<sub>2</sub> and coke obtained from degradation of LDPE over various Ga-modified MFI-type catalysts at 525°C and W/F of 10 g-cat · min/g-LDPE.

Catalyst	Yield (wt%)			Coke <sup>a)</sup> (%)
	Aroma.	BTX	H <sub>2</sub>	
H-Ga-Si	67.4	58.1	3.1	0.58
Ga/H-ZSM-5	69.6	58.8	3.2	1.66
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ZSM-5	71.7	61.9	3.2	1.26
H-Ga,Al-Si <sup>b)</sup>	73.6	63.5	3.2	0.76

<sup>a)</sup> Coke (%) = g-coke / (g-cat + g-coke) × 100

<sup>b)</sup> Si/Ga=28, Si/Al=51

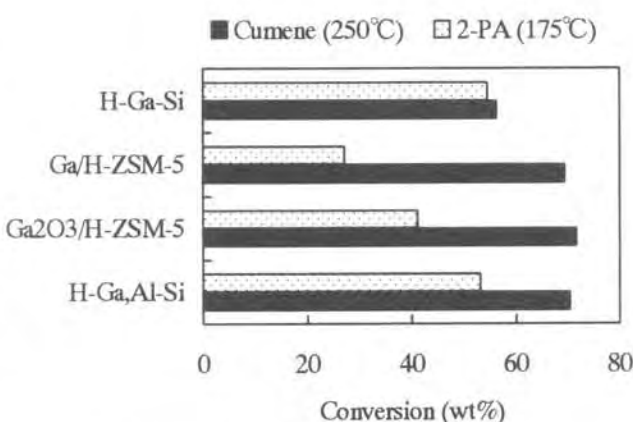


Fig.3 Catalytic activities of various Ga-modified MFI-type catalysts for 2-PA dehydration and cumene dealkylation.

\* (Tel/Fax) : 0143-46-5724

(E-mail) : uemichi @ mmm.muroran-it.ac.jp