

ポリエチレンの芳香族化反応における ガリウム系ゼオライト触媒の耐久性評価

(神奈川県産業技術センター¹・石川島播磨重工業(株)²・室蘭工業大学³)
 ○高橋亮^{*1}・高見和清¹・井野晴洋^{1**}・松本佳久^{1***}・西野順也²・伊東正皓²・上道芳夫³

ポリエチレンの芳香族化反応に用いるガリウム系ゼオライト触媒の耐久性評価を行った。ポリエチレン熱分解油の芳香族化反応と希釈酸素による触媒再生を繰り返し行い、触媒活性の経時変化を調べた。総運転時間 1000 時間の試験を行った結果、H-[Ga]-ZSM-5 が徐々に失活したのに対し、H-[Ga, Al]-ZSM-5 は安定した活性を維持することを見出した。

1. はじめに

現在国内で排出される廃プラスチック中の約 50%を占める PE などのポリオレフィンを、ガリウム系ゼオライト触媒を用いて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) 等の石油化学原料に転換する技術開発を行っている。本研究では、触媒の耐久性に関する知見を得るため、PE 熱分解油の芳香族化反応について反応と触媒再生を 1000 時間にわたって繰り返す試験を行い、触媒活性の経時変化を検討した。

2. 実験方法

N₂ 雰囲気下、450°Cで PE の熱分解を行って PE 熱分解油をあらかじめ調製し、反応に供した。PE 熱分解油の芳香族化反応は、図 1 に示す固定床連続式反応装置を用いて行った。触媒として H-[Ga]-ZSM-5 または H-[Ga, Al]-ZSM-5 を用いた。2.0 g の触媒を固定した反応管に PE 熱分解油を 1.3 g/h (W/F = 90 g-cat · min/g-react) で連続供給し、Ar キャリア中、反応圧 0.4 MPa、反応温度 530°C で 24 時間反応を行い、液状の生成物を回収した。系内を Ar でパージした後、500°Cで 2.5% O₂ を 3 時間、さらに 20% O₂ を 8 時間流通させて炭化失活した触媒を再生し、再び Ar でパージしながら 530°C に昇温した。再生サイクルも、パージ時間を含めて 24 時間とした。この反応・再生のサイクルを繰り返し行い、触媒活性の変化を調べた。なお、生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行った。

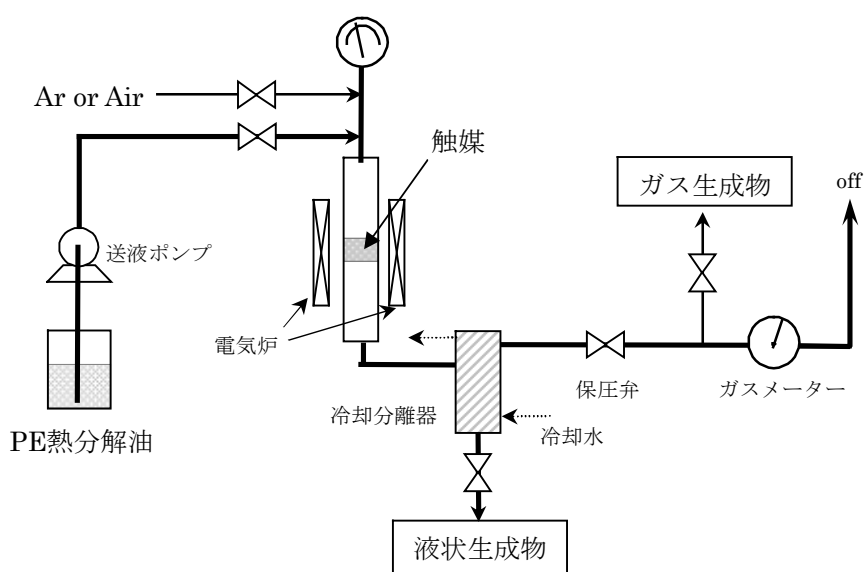


図 1 反応装置概略図

3. 結果と考察

ガリウム系ゼオライト触媒を用いて PE 熱分解油の芳香族化反応を実施し、触媒活性の経時変化を調べた。反応では BTX および水素が主生成物であったが、その他にメタン、エタン、エチレン、プロパン、プロピレン等のガス生成物や、BTX 以外の芳香族炭化水素が生成した。図 2(a)に H-[Ga]-ZSM-5 を、図 2(b)に H-[Ga,Al]-ZSM-5 を用いた場合の BTX 成分および水素の収率の変化を示す。前述のように PE 熱分解油は 24 時間連続供給しており、図中の 1 点は各反応サイクルにおける生成物収率の平均値を示している。各反応サイクル終了後、希釈酸素により炭化失活した触媒の再生を行う再生サイクルを計 24 時間行い、反応・再生の繰り返しが長期的に触媒に及ぼす影響について検討した。どちらの触媒を用いても、試験開始直後の BTX 合計の収率は約 50%であった。H-[Ga]-ZSM-5 では BTX 収率は試験時間の経過とともに徐々に減少し、試験開始から 1000 時間経過した時点での BTX 収率は 30%と、初期活性の 60%に低下することがわかった。生成物の内訳については、ベンゼン (B) とトルエン (T) の減少の割合が特に大きいことがわかった。一方、H-[Ga,Al]-ZSM-5 では BTX 収率は試験開始直後に比べるとわずかに減少したが、試験時間 300 時間以降は 43~47%の間で安定的に推移し、生成物の内訳もほぼ一定であった。以上の結果から、PE 熱分解油の芳香族化反応において H-[Ga,Al]-ZSM-5 は H-[Ga]-ZSM-5 よりも優れた耐久性を有しており、試験時間 1000 時間は安定した活性を維持することが明らかになった。本講演では、それぞれの触媒の試験前後の触媒特性 (XRD、BET 表面積、NH₃-TPD) の変化についても報告する。

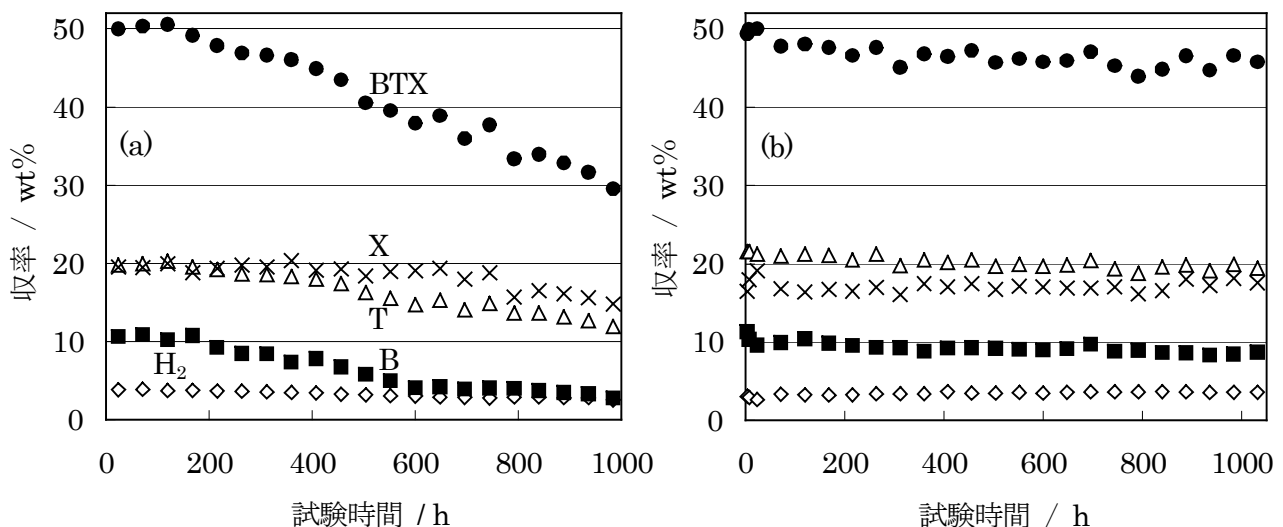


図2 ガリウム系ゼオライト触媒による PE 熱分解油の芳香族化反応活性の経時変化
(a) H-[Ga]-ZSM-5; (b) H-[Ga,Al]-ZSM-5

<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。

*rtakahas@kanagawa-iri.go.jp TEL:046-236-1500 (代)、FAX 046-236-1525

現所属:埼玉工業大学; *現所属:神奈川県庁