

熱分解GC/MSを利用した廃プラスチック改質触媒の評価

資源・生活技術部 資源エネルギーチーム

松本佳久
高見和清
井野晴洋
高橋亮
西野順也
伊東正皓
上道芳夫

石川島播磨重工業株式会社

室蘭工業大学

熱分解 GC/MS 装置の熱分解炉と GC インターフェース間に触媒反応器を導入し、ポリエチレン (PE) 含有廃プラスチック熱分解成分をベンゼン、トルエンおよびキシレン (BTX) などの芳香族石油化学原料へ変換するガリウム含有ゼオライト触媒の評価を行った。触媒として用いるガリウム/珪素元素比 (Ga/Si) の異なるガリウムシリケート (GS) を水熱合成し、高密度 PE (HDPE) 熱分解成分の芳香族化活性の評価、X線回折測定 (XRD) および比表面積測定 (BET) を行った。芳香族化活性について Ga/Si の影響を調べた結果、最適な Ga/Si の存在が示唆された。実廃プラスチックとして容器包装リサイクル法に基づき回収、製造された RPF について、同様に芳香族化活性を評価した結果、極少量の RPF によって被毒と考えられる触媒劣化の進行が確認された。本評価法は、廃プラスチック改質触媒の初期活性を迅速に評価することが可能であり、触媒組成の最適化および被毒劣化を調べる有効な手法となることがわかった。

キーワード：熱分解、ポリエチレン、RPF、廃プラスチック、触媒、GC/MS、ガリウムシリケート、芳香族化

1 はじめに

PE は、熱分解により幅広い炭素数分布を持つワックス状の直鎖炭化水素混合物へ変換できることが知られている。熱分解の際、ZSM-5 などの固体酸ゼオライト触媒を用いることで、この直鎖構造を分岐構造へと異性化、改質し、高品質なガソリン留分が得られる。上道ら^{1),2),3)}は、ZSM-5 などアルミノシリケート系ゼオライトに変えて、GS を用いることで、PE を BTX へ選択的に変換できることを見出した。我々は、この GS 触媒の実用化を目指し、活性、選択性および寿命の向上を目指した触媒改良を実施している。これまで、触媒評価は主に PE 熱分解油を連続供給する固定床反応装置により行ってきた。この場合、熱分解油を冷却回収するため、軽質留分およびオレフィン濃度が低く、実装置で想定される熱分解ガスの改質と反応条件が異なる。実用化触媒開発においては、想定される実用化装置により近い反応条件での評価・検討が望まれる。

そこで、PE 熱分解成分全量を触媒層へ導入しうる装置として、熱分解/GC 装置への触媒反応管の設置を試み、改質触媒の評価手法としての本装置の有効性を調べたので報告する。

2 実験

2.1 触媒調製 [GSの水熱合成]

濃度比の異なる硫酸ガリウム、ケイ酸ナトリウムを含む水性ゲルを出発材料とし、構造規制剤として臭化テトラプロピルアンモニウムを用い、160°C、24hの水熱反応で MFI 構造を有する Na⁺ 型の GS (Na-[Ga]-MFI) を調製した。これを硝酸アンモニウム水溶液によりイオン交換し、NH₄⁺-[Ga]-MFI とした後、550°C で 2 時間焼成し、H⁺ 型の GS (H-[Ga]-MFI) を得た。参照用触媒として H⁺ 型の GS 粉末触媒 [PGS40：日本化学工業製] を用いた。

2.2 廃プラスチック

反应用プラスチックとして、HDPE [出光製]、低密度 PE (LDPE) [日本ポリケム製] および RPF を用いた。実廃プラスチックである RPF は、愛知県において容器包装リサイクル法に基づき回収された一般廃棄物系廃プラスチックについて、比重差選別処理により PE 濃度を増加させる処理を経て製造されたものを用いた。表 1 に用いた RPF の平均組成を示す。GS 被毒物質として、塩素、窒素および灰分が含まれていることがわかる。

表1 用いたRPFの平均組成

| | | | | | | |
|------------------------|------|------|-----|-----|------|-----|
| Polyolefin content (%) | 95% | PE | PP | PS | | |
| | | 71 | 25 | 4 | | |
| Halogen content (ppm) | Cl | Br | F | | | |
| | 5300 | <30 | <35 | | | |
| CHNO analysis (%) | C | H | N | O | Ash | |
| | 83.6 | 14.0 | 0.6 | 1.5 | 1.3 | |
| Metal in Ash (ppm) | Mg | Al | Si | Ca | Ti | Fe |
| | 220 | 1300 | 730 | 470 | 4400 | 280 |

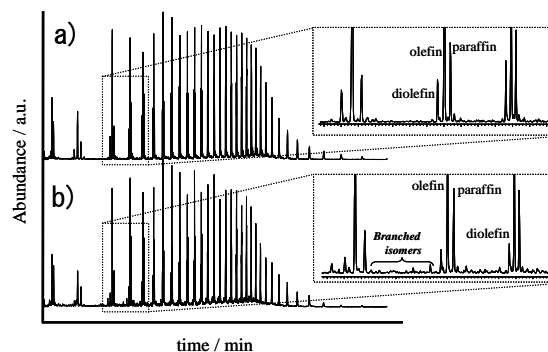


図2 空触媒管によるPE熱分解生成物評価

表2 調製したGS触媒の相対結晶化度および比表面積

| Gel source Si/Ga | Ga content* / wt% | Relative crystallinity** | Surface area / m ² g ⁻¹ |
|------------------|-------------------|--------------------------|---|
| 5 | 16.7 | 58 | 70 |
| 6 | 14.3 | 112 | 106 |
| 7 | 12.5 | 139 | 139 |
| 10 | 9.1 | 220 | 242 |
| 15 | 6.3 | 276 | 357 |
| 21 | 4.5 | 328 | 395 |
| 36 | 2.7 | 271 | 405 |
| 57 | 1.7 | 309 | 362 |
| 107 | 0.9 | 370 | 422 |
| 143 | 0.7 | 539 | 424 |
| 215 | 0.46 | 392 | 412 |

* : {Ga/(Ga+Si)}x100

** : high x half breadth of peak at 2θ = 8.0° in XRD pattern

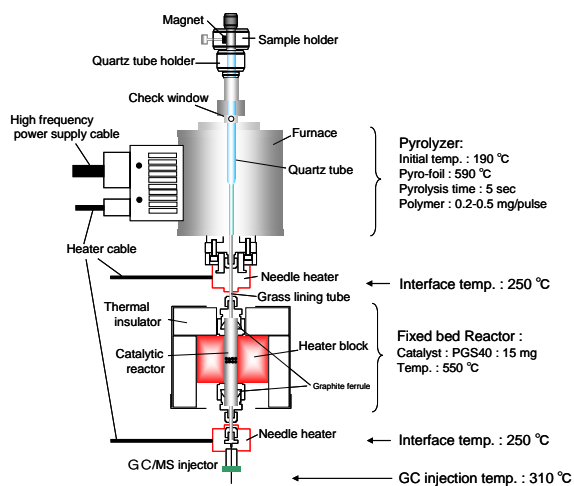


図1 触媒評価装置概要

2.3 触媒評価装置

キューリーポイント熱分解装置（日本分析工業 JHP-5）とガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS；Agilent Technology HP6890 GC/MS system）の間に触媒層を設置した触媒評価装置概要を図1に示す。ヘリウム流通下、473Kに予熱した熱分解装置中に、キューリー点1037Kの磁性体筒にくるんだPEあるいはRPF 0.1-0.2mgを投下し、約5分経過後、10秒間、誘導加熱することで熱分解（1037K）を行った。熱分解装置と触媒加熱炉および触媒加熱炉とGC注入口は、ガラスライニングされたステンレス管で接続され、それぞれ523Kに保温して用いた。触媒は、ステンレス反応管に20-100mg充填し、内部触媒温度が823Kになる条件で実験を行った。GC分析条件は、以下のとおりである。キャリアガス：ヘリウム、注入口温度：583K、オープン：323K(5min)-10K/min-553K(10min)、カラム：HP-5MS（5% phenylmethylsiloxane, 30m×320μm×0.25μm）、GC/MSインターフェース設定温度：553K。反応終了後、磁性体筒を取り出し、初期重量との差から熱分解率を求めた。RPFの改質評価では、塩素など被毒物質による劣化挙動を調べるため、熱分解を繰り返すことで熱分解生成物をパルス的に触媒層に導入し、生成物の変化を追跡した。

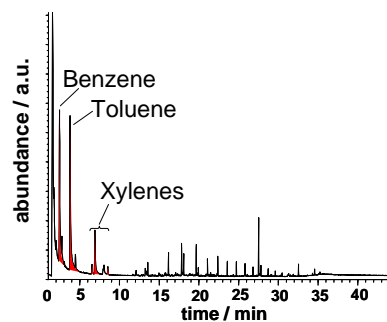


図3 触媒改質評価で得られるTIC

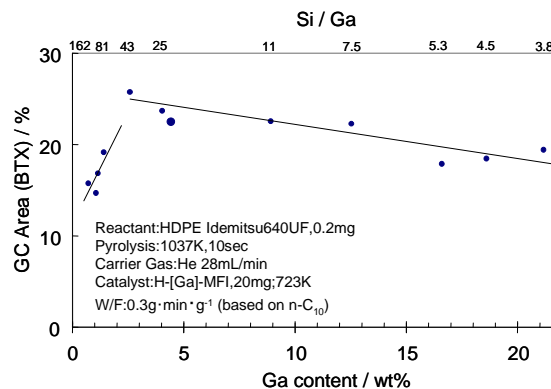


図4 Ga含有量とBTXのGC面積百分率の関係

3 結果および考察

3.1 無触媒条件での熱分解生成物評価

新たに導入した反応器壁の触媒効果を調べるため、空の触媒反応管を設置して、LDPE および HDPE の熱分解を行った。図2に得られたGC/MS トータルイオンクロマトグラム(TIC)を示す。一般的な熱分解GCで知られる広い炭素数分布をあらわすパイログラムと同様の結果が得られた。同一炭素数の各炭化水素は、直鎖のオレフィン、ジオレフィンおよびパラフィンからなり、オレフィンが最も多いことがわかる。既報⁶⁾のフラスコ中で熱分解した生成油は、熱分解反応器内の滞留時間が長いとオレフィン濃度が低く、また、軽質留分が少ないため、本評価手法の場合とは、反応基質としての組成が異なる。実プロセスで触媒層に導入されるオレフィン濃度は不明だが、パラフィンのオレフィン経由の芳香族化を想定すると、高いオレフィン濃度がBTX収率増加に有利である。しかし、オレフィンの増加は、副反応の併発も同時に増加するため注意深い評価が必要である。図2より、芳香族化合物の生成は無く、触媒評価の際に問題となる反応器壁による影響は小さいことがわかった。しかし、熱分解率が定まらず、また、高分子量成分の系内吸着などにより、触媒層への正確な熱分解ガス通過量が不明なため、触媒改質時に生成物収率の評価は困難である。

3.2 H-[Ga]-MFIの水熱合成とSi/Gaの最適化

出発原料のSi/Ga組成比を変えて、骨格を構成するSi/Ga比の異なるH-[Ga]-MFIを調製し、XRD測定を行った。ピーク強度は異なるものの、調製した全ての触媒について、MFI構造を示す結晶パターンが得られた。表2に調製した各触媒について、原料Si/Ga比、Ga含有量、相対結晶化度($\theta=8^\circ$ ピークの高さ×半値幅)およびBET比表面積を示す。Ga含有量が9.1wt%以上では、相対結晶化度および比表面積が小さく、より多くの非晶質部分の存在が予想される。図2に参照触媒PGS40を用いてLDPE熱分解成分の改質を行った時に得られたTICを示す。図1では確認できなかったBTXによるピークが現れていることがわかる。前述のように、収率としての評価が難しいことから、TICより求めるBTXピーク面積比を触媒評価指標として用いた。図3には、調製したSi/Gaの異なる各触媒について、BTXピーク面積比の総和を指標としてHDPE改質活性の比較を行った結果を示す。図3より、最適なGa含有量(3.4wt%)が存在することが示唆された。Ga含有量が小さいと、表面酸点が減少するため活性が低下するものと考えられる。一方、Ga含有量が大きくなると、酸点は増加するが、結晶化度および比表面積が低下するため活性が低下するものと考えられる。しかし、骨格外にあるGa

種が芳香族化活性に有効に機能するという報告^{4,5)}が示すように、結晶化度および比表面積が低下する割合に比べ、活性低下の程度は小さいことがわかった。

3.3 RPFのGS触媒による改質

図5-aに参照触媒PGS40を用いてRPF熱分解成分の改質を行った時に得られたTICを示す。図5-bには、無触媒時、熱分解成分のTICを示す。RPF平均組成のポリスチレン(PS)濃度は4%と少ないが、熱分解成分中に比較的大きなPS由来のスチレンモノマーピークが観察された。熱分解率が50wt%以下と低いことから、PEに比べ熱分解温度が低く分解しやすいPSが優先的に分解していると考えられる。PEの熱分解率を向上させるためには、1037K、10secより厳しい熱分解条件が必要といえる。図6には、同じPGS40を触媒層に充填したまま、RPF熱分解+改質を繰り返した時のTICの変化を示す。熱分解の回数を重ねるごとにTIC保持時間10min以降に幅広く分布する直鎖炭化水素ピークが増加することがわかる。

図7は、LDPEおよびRPFの熱分解成分をPGS40触媒層にパルス導入して改質した場合のBTX面積比の変化を、熱分解率より計算した単位触媒あたりの熱分解ガス処理量に対してプロットしたものである。図7は、触媒に対して1/10処理量(重量換算)までの経時変化を示してある。LDPEの場合に比較して、RPFでより速く触媒が失活していることがわかる。我々はすでに熱分解油の連続改質実験でLDPEに比べ、RPFで素早い劣化が進行することを報告⁶⁾している。今回の熱分解GCを応用した評価法では、熱分解油連続実験に比べ、1/100以下の微量の反応処理量で失活挙動を確認することができた。

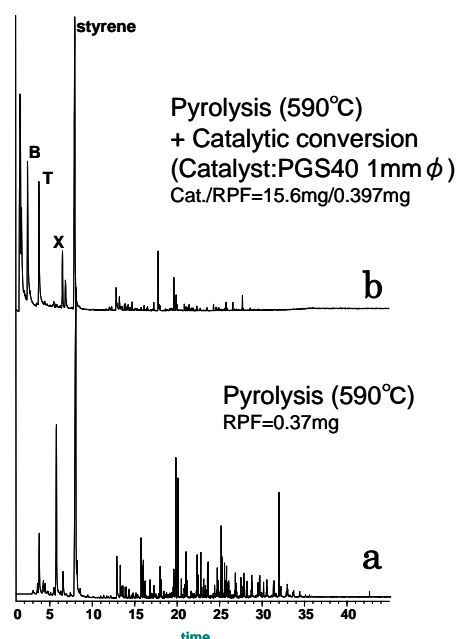


図5 RPF熱分解と接触改質のTIC

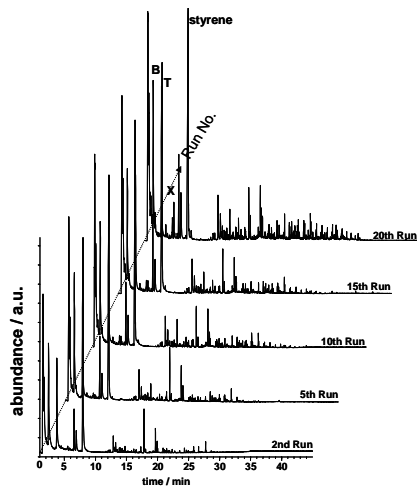


図6 RPF熱分解ガス・パルス連続改質時のTICの変化

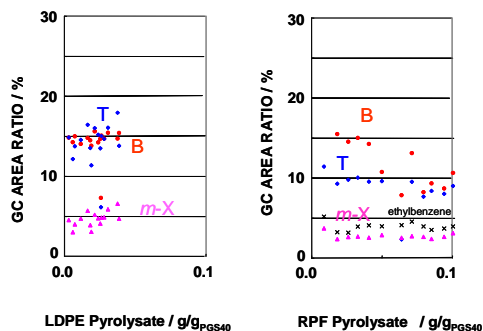


図7 熱分解ガス・パルスの連続改質による触媒劣化挙動

表1にあるRPF中の触媒被毒物質と考えられるものの中で比較的濃度の高い塩素については、GS触媒中のガリウムと塩化物を形成することが懸念される。塩素被毒により、ガリウム上の活性点が失われるだけでなく、高温反応

時にはガリウム塩化物の昇華など、脱ガリウムによりゼオライト骨格構造も破壊する可能性が考えられる。

4 まとめ

熱分解GC/MSを応用した本手法が、廃プラスチックのケミカルリサイクル用触媒の初期活性迅速評価に有効であることがわかった。本評価手法は、触媒組成の最適化や実廃プラスチック中の微量被毒物質による触媒劣化を、より迅速に評価する方法として有効である。

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、基盤技術研究促進事業「廃プラの高効率石油化学原料化技術開発」として平成13年度から5年間の計画で実施されているものである。

文献

- 1) K.Takuma, Y.Uemichi and A.Ayame ; *Appl.Catal.A*, **192**, 273-280 (2000).
- 2) Y.Uemich and T.Suzuki ; *Chem. Lett.*, 1137 (1999).
- 3) K.Takuma, Y.Uemichi, M.Sugioka and A.Ayame ; *Ind.Eng.Chem.Res.*, **40**, 1076-1082(2001).
- 4) S.Jia, S.Wu and Z.Meng ; *Appl.Catal. A*, **103**, 259-268 (1993).
- 5) A.Raichle, S.Moser, Y.Traa, M.Hunger and J.Weitkamp ; *Catal.Comm.*, **2**, 23-29(2001).
- 6) 高橋, 高見, 松本, 井野, 木村, 西野, 伊東, 上道; 神奈川県産業技術総合研究所研究報告, **10**, 84(2004).

Evaluation of the Catalyst for Conversion of Waste Plastics into Aromatics using Pyro-GC/MS

Yoshihisa MATSUMOTO, Kazukiyo TAKAMI, Haruhiro INO,
Ryo TAKAHASHI, Jun-ya NISHINO, Masa-aki ITO and Yoshio UEMICHI

Conversion of low density polyethylene(LDPE) pyrolysate over gallium-containing zeolite catalysts were studied using a fixed bed reactor which was inserted in pyrolysis GC/MS. Pyrolysis was carried out at 1037 K for 10 sec in He. The following catalytic reactor was operated at 823K. MFI type zeolites were used as gallium-containing catalyst materials. The skeletal Ga/Si element ratio in zeolite was optimized so as to attain the highest conversion of LDPE into aromatics. The deactivation behaviors of the catalyst were investigated during pulse feeding of LDPE or refuse paper and plastic fuel(RPF) pyrolysate into the reactor. The catalyst was more quickly deactivated during feeding of RPF than that of LDPE. This deactivation by RPF seemed to depend on poisoning by chlorine in RPF. This reaction system was able to clarify the initial activities of catalysts and the deactivation behavior at smaller feeding than a usual fixed-bed reactor.