

分解留出型反応器を用い、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)の単独および混合系について、熱分解における水素化の影響を検討した。水素化を伴う分解では、熱分解に比べて不飽和度の減少、軽質留分の増加が見られた。また、特に残渣の組成に大きな違いが見られ、水素化熱分解では熱分解に比べて、残渣に含まれる芳香族分が大きく減少した。さらに、混合プラスチックの熱分解ではレジン分、アスファルテン分が生成したが、水素化熱分解ではこれらの生成が抑制された。ラジカルの水素キャッピングによって、熱分解のラジカル連鎖反応における再結合や重合、縮合、環化等の副反応を抑制しつつ分解できることが分かった。

## 1. 緒言

当研究室では混合廃プラスチックの連続処理を目標に、安価でディスポーザブルな鉄担持活性炭触媒(Fe/A.C.)を用いたポリオレフィン系プラスチックのラジカル転移型接触水素化熱分解における共存  $H_2$  の効果について検討してきた。代表的なポリオレフィンであるPPやPSを用いて回分式反応を行ったところ、 $H_2$ 消費量の増加に伴って生成油の軽質化が進行した。これは、ラジカルやオレフィンの水素化することによって重質化反応が抑制され、熱分解における分解と重質化の競合が分解に有利な方向に促進されるためと結論付けた。

本研究では、再結合等の2次反応の影響を抑制するべく半回分式反応器を導入し、気化した生成物を気流で速やかに反応系外に排出するようにした。これを用いてPE、PP、PSの熱分解、接触分解、水素化熱分解等を行い、触媒や共存  $H_2$  の効果を検討した。

## 2. 実験

原料には未使用でビーズ状のPE、PP、PSを単独あるいは混合して用いた。混合プラスチックの混合比はPE/PP/PS = 43/28/28とした。(PSを混合回収した場合を想定。99年度神奈川県調査での一般廃棄物分類データを参考。PET、PVC、PVDCは除く。)耐圧式反応器(SUS 316, 300 cm<sup>3</sup>)を用い、原料70.0 g、5 wt% Fe/A.C. 0または2.1 g、 $H_2$  + Ar 3.0 MPa、500 cm<sup>3</sup>/min、 $H_2$ /Ar = 3/0、2/1、1/2、0/3、攪拌速度600 rpm、の条件で反応を行った。気化した生成物は気流と共に留出した後トラップで冷却され、液面計に溜まる。液体の留出がほとんど見られなくなった時点で反応を停止し、室温まで速やかに空冷した。サンプルは20分毎に採取した。液体成分の分析には蒸留ガスクロマトグラフを用い、沸点分布を得た。特にC15以下の留分については主な成分を同定し、オレフィンとパラフィンの合計に対するオレフィンの重量比( $o/(o+p)$ )を求めた。気体成分はガスクロマトグラフを用いて分析した。反応器内の残渣は薄層クロマトグラフィーによって飽和分、芳香族分、アスファルテン分、レジン分の4成分に分離し、その

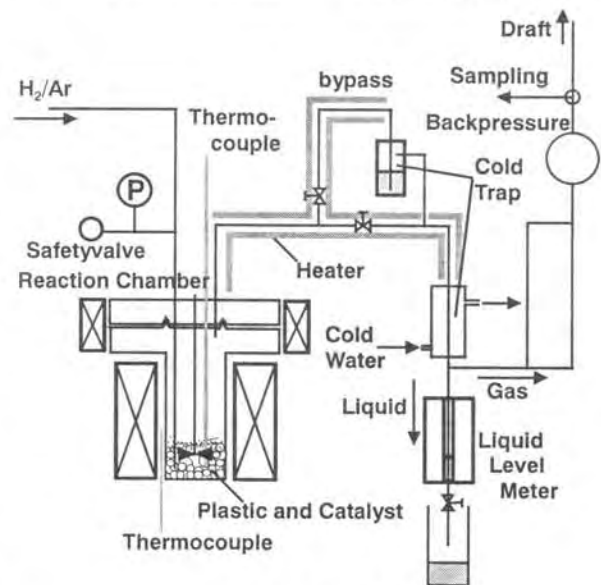


Fig. 1 反応装置

組成を調べた。

### 3. 結果と考察

まず、PS 単独で反応を行った結果を Fig. 2 に示す。PS の分解生成物はおよそ 7 割が液体成分で、3 割は反応器内に残渣として残り、気体成分はほとんど生成しなかった。液体成分ではモノマー留分が 8 割、ダイマー留分が 2 割で、トリマー以上の留分は含まれなかった。液体留出速度が  $H_2$  分圧の増加に伴って遅くなり、分解速度の抑制効果が見られた。これはラジカルの水素化によって熱分解のラジカル連鎖反応が抑制されたためと考えられる。 $H_2$  分圧の増加に伴って不飽和度が減少し、モノマー留分の選択率も増加した。また、残渣の H/C 比を測定したところ、Ar 雰囲気気で 0.69、 $H_2$  雰囲気気で 0.82 であった。このことから、いずれのケースでも縮合多環芳香族の生成が示唆され、水素化による不飽和度やラジカル濃度の減少によって多環芳香族の生成量は変化するとと思われる。

次に PE 単独で、熱分解 (Ar 雰囲気、無触媒反応) と接触水素化熱分解 ( $H_2$  雰囲気、触媒反応) を行った。Fig. 3 は液体生成物の沸点分布比較である。沸点性状に大きな違いは見られないが、高沸点留分ほど接触水素化熱分解の方が PE 構造を保ったままの生成物がより選択的に得られた。

Table 1 には PE 単独と混合プラスチックの場合の残渣について示した。このように接触水素化は液体成分のオレフィン比を減少させる。また、残渣の成分では芳香族分が減少し、飽和分が増加した。

混合プラスチックについても接触水素化熱分解と無触媒水素化熱分解を比較した。液体成分の沸点分布にはやはり大きな違いは見られなかったものの、触媒を用いることでオレフィン比が減少した。残渣については PE 単独処理の場合と異なり、レジン分、アスファルテン分の生成が認められたが、触媒を用いた反応では芳香族分の減少、飽和分の増加に加え、レジン分、アスファルテン分の生成を抑制した。レジン分、アスファルテン分は異種のプラスチック由来の生成物同士が再結合等を起こして生成すると思われるが、水素化レベルの向上によってこれらの生成が抑制できたことから、水素化によるラジカル濃度や不飽和度のコントロールが再結合や重合、環化といった副反応を抑制しつつ分解するために重要であると思われる。

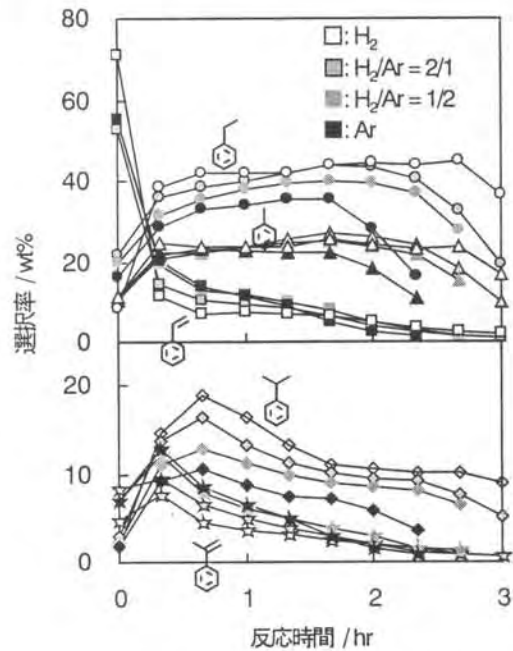


Fig. 2 PS の分解生成油における主なモノマー、ダイマーの選択率の  $H_2$  分圧依存性  
PS 70.0 g, Fe/A.C. 2.1 g, Ar +  $H_2$  3.0 MPa, 500  $cm^3/min$ , 643 K, 600 rpm.

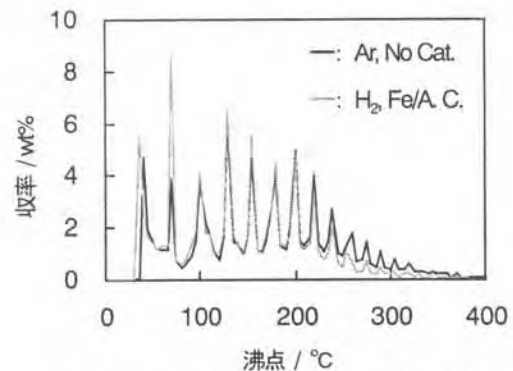


Fig. 3 PE の分解生成油の沸点分布比較  
PE 70.0 g, Fe/A.C. 0 or 2.1 g, Ar or  $H_2$  3.0 MPa, 500  $cm^3/min$ , 723 K, 600 rpm.

Table 1 液体成分のオレフィン比および残渣の成分

PE/PP/PS 触媒	100/0/0		43/28/28	
	有	無	有	無
o/(o+p)	0.29	0.31	0.43	0.47
飽和分	67.1	33.4	64.5	23.5
芳香族分	32.9	66.6	33.7	64.9
レジン分	-	-	1.8	4.4
アスファルテン分	-	-	-	7.2