[一般論文]

ポリプロピレンのラジカル転移型接触分解
における反応制御

加藤 啓応, 上村 知弘, 関根 泰*, 藤元 薫

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻, 113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

(平成 10 年 11 月 9 日受理)

廃棄プラスチックのケミカルリサイクルについて、ポリプロピレン (PP) の水添接触分解油化を回分式で行った。触媒には 5 wt% 鉄担持活性炭を用い、反応温度 673~693 K、初期 H₂ 圧 4.0 MPa において 1 時間反応を行ったところ、固体生成物が著しく減少し、液収率の向上が見られた。同時に、重質留分の接触水素化分解によって生成油は熱分解の場合より軽質化した。また、683 K において反応ガスを H₂ と Ar で比較したところ、反応時間 0.5~1.0 h において H₂ による分解の促進が確認された。さらに、683 K での反応において初期 H₂ 圧を変化させたところ、~3.0 MPa においては H₂ 圧の増加とともに分解が進行したが、4.0 MPa~では分解が抑制されたことから、PP の接触分解において H₂ が大きく関与していることが確かめられた。

1. 緒 言

我が国におけるプラスチックの生産量は年間 1300 万 t を超え、それとともに廃棄量も増加の一途をたどっている^{1,2)}。しかし、その優れた様々な特徴のために廃棄プラスチック (廃プラ) の処理は非常に難しく、埋立地の減少や焼却に伴う有毒ガスの発生などと相まって、新たな処理方法の検討および実用化が早急に求められている³⁾。そのようなものの一つにリサイクルが挙げられるが、中でも廃プラを接触分解して油化するケミカルリサイクルはクローズドシステムで行える上、一般廃棄物系のような混合廃プラにも対応できることから注目を集めている^{4~7)}。

これまでに廃プラのケミカルリサイクルについてはいくつかの報告がある。Taghiei らは H-ZSM-5 などを触媒として用い、ポリエチレン (PE) やポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリプロピレン (PP) などの混合廃プラスチックを石炭と共処理した結果、693~723 K、H₂ 圧 5.5 MPa のもとで 1 時間反応することによって 90% 以上の転化率、および 70% 以上の液収率を得た⁸⁾。Joo らは NiMo/Al₂O₃ を触媒に用い、703 K、H₂ 圧 8.7 MPa、反応時間 1 時間において、PET や PE、ポリスチレン (PS) などのプラスチックを石炭や石油残さと共に共処理した結果、各々を単独処理した場合より高い転化率 (89~95%) を得た⁹⁾。また、ポリオレフィン系炭化水素の分解はラジカル的に進行することが知られているが、Ibrahim らは混合プラスチック (PE 95%, PP 5%) の分解において高温高圧 (~723 K、H₂ 圧 3.4 MPa) での *in-situ* ESR 測定を行った結果、硫黄化合物による分解の促進、H-ZSM-5 や NiMo/Al₂O₃ によるラジカルの水素化などが確認された¹⁰⁾。

さらに、H-ZSM-5 や REY などのゼオライト、TiO₂ や SiO₂-Al₂O₃ などの酸性触媒、MgO などの酸塩基触媒、NiMo/Al₂O₃ などの石油精製触媒や活性炭等々、触媒についても詳細

に検討されており^{8)~15)}、一般的に塩基性触媒より酸性触媒の方が高活性であると報告されている¹³⁾。上道らは PS の分解に H-ZSM-5 を用いた際、PP と共処理することによって PP から PS へ水素が移行し、コーキングが抑制されることを示した¹⁴⁾。川合らは PE の分解に最も高活性だった SiO₂/Al₂O₃ についてキャラクタリゼーションを行った結果、結晶化度が低く強酸点が少ないものが混合廃プラの処理に適していることを見出した¹⁵⁾。

廃プラのケミカルリサイクルに対する問題点としては、コストが高いこととプロセスが複雑なことが挙げられる。これに対し我々は、安価な鉄担持活性炭触媒 (Fe/A.C.) を使用し、一段で接触分解することによってプラスチックを選択的に油化するフューエルリサイクルを提案し、検討を進めてきた^{16),17)}。触媒に関しては、安価であるだけでなく、実プロセスにおいて分解残さなどとともに取り出したとき、焼却によって減容化とともに熱回収も期待される。

ポリオレフィン系炭化水素の分解はラジカル的に進行するため¹⁰⁾、ガス化を抑制しつつナフサや灯油といった低沸点および中間留分を選択的に得るためには、反応系内の炭化水素ラジカル分解と水素化という相反する二つの反応のバランスを制御しなければならない。今回、我々は PP の分解において、高圧 (~4.0 MPa (NTP)) の H₂ 共存下、当研究室で超重質油の接触分解用に開発された Fe/A.C.¹⁸⁾ を用い、炭化水素ラジカルを接触分解あるいは接触水素化することにより、選択的な油化を試みた。

2. 実験方法

2.1. 触媒調製

触媒は含浸法で以下のように調製した 5 wt% Fe/A.C. を用いた。20~40 mesh の活性炭 (白鷺 G; 武田薬品) 所定量を純水に浸し、アスピレーターを用いて 2 時間脱気した。これをかくはんしながら、ひょう量した Fe(NO₃)₃·9H₂O を少量の純水に

* 連絡先

Fig. 1 Schematic Diagram of Batch Reactor

溶解させたものを加え、さらに1時間脱気した。これをマントルヒーターで蒸発乾固し、さらに空气中 373 K で 12 時間放置した。次に、120 cm³/min で H₂ を流しながら 723 K まで昇温し、そのまま 1 時間ホールドして還元処理を行った。その後 673 K まで降温し、20 vol% H₂S/H₂ 混合ガスを 120 cm³/min で流しながら 1 時間予備硫化したものを反応に用いた。

2.2. 反応

反応には内容積 70 cm³ のステンレス製耐圧反応器を用い、回分式で反応を行った。装置の概略を Fig. 1 に示す。原料には未使用のビーズ状ポリプロピレン (PP; 三井化学 J700, Mn=54,000, Mw=260,000) を 15.0 g 用い、触媒所定量とともに反応器に導入した後、銅製のガスケットを用いてシールを行った。反応ガスで内部の空気を 3 回パージした後、反応ガスを所定量充てんし、バンドヒーターを取り付けた。反応器を 70 回/min で振とうしながら昇温し、反応器内底部付近が反応温度に達してから時間を反応時間とした。なお、昇温に要した時間は 10~15 分で、触媒の有無、反応ガスの種類などによって多少異なるものの、その影響は無視しうる。反応終了後、バンドヒーターをはずし、室温まで空冷した。

2.3. 分析

ガス成分はテドラバッグに採り、ガスクロマトグラフ (GC-FID) (SHIMADZU GC-8A, Active Alumina, 3 mm (i.d.)×1.5 m, 348 K) で C1~C5 を、GC-TCD (SHIMADZU GC-3B, Molecular Sieve 5A, 2 mm (i.d.)×2 m, 337 K) で H₂ を定量した。

液体生成物はアスピレーターを用いて吸引ろ過することにより固体と分離し、n-C14~n-C17 を内部標準として蒸留ガスクロマトグラフ (SHIMADZU GC-14A, Silicone OV-1, 2 mm (i.d.)×2 m, 273~613 K, 10 K/min) から蒸留曲線を得た。液体生成物の分析は拡張 ASTM D2887 に準拠した方法で行い、その沸点範囲によって Table 1 のように分類した。

吸引ろ過残留物はトルエンで洗浄し乾燥後、トルエン不溶分を固体生成物 (Solid) として定量した。なお、Solid には未分解プラスチック (ローポリマー) や過分解炭化水素 (コークお

Table 1 Boiling Range of Liquid Products

Naphtha	~443 K
Kerosene	~503 K
Gas oil	~613 K
Vacuum gas oil (V.G.O.)	~798 K
Residue	798 K ~

PP 15.0 g, 5 wt% Fe/A.C. 0.0 g or 0.45 g, H₂ 4.0 MPa (NTP), 1 h.

Fig. 2 Pyrolysis and Catalytic Cracking of PP

Fig. 3 Consumption of H₂

よびコーク前駆体) が含まれると思われるが、本研究においてはこれらを区別することができないため、すべての和として求めた。また、触媒を用いた反応について、反応後に触媒とローポリマーとの分離が可能な場合は、SHIMADZU GEMINI で BET 比表面積を測定した。

3. 結果および考察

3.1. 熱分解と接触分解における生成物分布の反応温度依存性

PP の水添分解における生成物分布の反応温度依存性を熱分解 (触媒なし)、接触分解 (触媒あり) それぞれについて調べた。結果を Fig. 2 に、またそのときの H₂ 消費量を Fig. 3 に示

す。まず、生成物分布を見ると、熱分解においてはわずか10～20 Kの違いにも係わらず、反応温度の影響が非常に大きいことが分かる。673 Kから683 KではSolid, すなわちトルエン不溶分が20 wt%も減少し、液収率が増加している。693 Kでは分解がさらに進行し、より軽質な生成油が得られた。

一般に、ポリオレフィン系プラスチックの熱分解は反応温度の影響を大きく受けることが知られており¹⁹⁾、また熱重量分析(TG)を用いた研究において、PPは623 K付近で分解が開始し、663 K付近から分解が急激に進行すると考えられている²⁰⁾。本研究のような回分式での分解においても、これらと同様な結果が得られることが分かった。ただ、Naphtha収量は反応温度に大きく影響されるにも係わらず、Gas Oilなどの中間留分はほとんど変化していないが、これはポリマーから重質留分、中間留分、軽質留分と逐次的に分解が進行しているためであると考えられる。次に、触媒を用いた接触分解の結果を見ると、やはり反応温度を上げることで分解が進行し、より軽質な生成油が得られているが、その影響は触媒のない熱分解の場合ほど顕著ではない。

各温度における触媒の効果を見てみると、673 KではSolidが15 wt%も減少し液体成分も大きく軽質化しているが、反応温度の上昇とともに熱分解と接触分解の差が小さくなっていることが分かる。これは、本反応のように熱分解と接触分解が並行して起こっている場合、わずか10 K程度にも係わらず、反応温度を上げると接触分解より熱分解の方が促進され、結果として熱分解が反応全体を支配するためと考えられる。

H₂消費量を見ると(Fig. 3)、熱分解・接触分解とも反応温度に対して単調に増加しており、さらに接触分解におけるH₂消費量はいずれの温度においても、熱分解のおよそ2倍となっている。これはFe/A.C.が、それほど強くはないものの、水素化能を有するためであり、炭化水素ラジカルや生成オレフィンへの水素付加によるものであると考えられる。また、熱分解で消費されたH₂に関して、反応器内壁を金メッキした実験や、反応器内に片側を閉じたガラス管を入れ、さらにその中にPPや触媒を仕込んだ実験を行った。その結果、本実験とはほぼ同様な水素消費量を示したことから、熱分解におけるH₂の消費は反応器内壁の触媒効果ではなく、気相H₂と炭化水素ラジカルとの衝突によるものと考えている。

反応後の触媒のBET比表面積を測定したところ、反応前は950 m²/gであったものが683 Kでは320 m²/g以上、693 Kでは190 m²/g程度となり、反応温度が高いと触媒表面積の低下が早まるという結果が得られた。なお、673 Kにおいては、ローポリマーと思われる白色粉末状の固体残さが多量に生成し、触媒を分離することができなかったため、BET測定を行えなかった。

3.2. 触媒量とH₂の関係

熱分解と接触分解で大きく結果が異なった673 Kでの反応において、触媒量を変化させて分解を行った。生成物分布をFig. 4に、H₂消費量をFig. 5に示す。生成物分布からは、PPに対してわずか1 wt%の触媒を添加することでSolidが10 wt%以上減少しており、液収率が大幅に向上していることが分かった。また、ガス化を進行させることなく液体生成物の軽質化が進行していることから、本触媒がPPの分解油化に有効であること

PP 15.0 g, 5 wt% Fe/A.C. 0.0-0.45 g, H₂ 4.0 MPa (NTP), 673 K, 1 h.

Fig. 4 Effect of Catalyst Weight in Catalytic Degradation of Polypropylene

Fig. 5 Consumption of H₂ and Catalyst Amount

が示された。ただ、触媒量をこれ以上増加させてもSolidはあまり減少せず、軽質化は頭打ちの傾向にある。

前述の通り、Fe/A.C.は元々超重質油の接触分解用に本研究室で開発された触媒であり、プラスチックの分解油化においては、V.G.O.やResidueといった重質留分の接触分解が期待された。しかし、これまでの結果から本触媒にはSolidのうち、比較的分子量の小さいものの分解を促進する効果もあることが分かった。

次にH₂消費量について、全H₂消費量(◇)は反応に用いた触媒量と正の相関があることが分かる。これは、H₂共存下で本触媒を用いたため、炭化水素ラジカルやオレフィンの接触水素化、あるいは重質留分の接触分解によってH₂が消費されたからである。しかし、Eq. (1)に従って触媒単位量あたりの有効H₂消費量(■)をプロットすると、触媒量と負の相関があることが分かった。

$$\begin{aligned} & \text{(触媒単位量あたりの有効 H}_2 \text{ 消費量)} \\ &= \{ \text{(接触分解における H}_2 \text{ 消費量)} \\ & \quad - \text{(熱分解での H}_2 \text{ 消費量)} \} / \text{(触媒量)} \quad (1) \end{aligned}$$

触媒を用いた系におけるH₂の消費については、

PP 15.0 g, 5 wt% Fe/A.C. 0.45 g, H₂ or Ar 4.0 MPa (NTP), 683 K.

Fig. 6 Product Distribution by Reaction Gas (H₂ or Ar)

がメインパスであると考えられる。H₂は反応終了時においても数 MPa 程度は反応器内に残存しており、反応においては十分な量であると考えられる。その上で上記のような結果が得られたということは、「気相 → 触媒上で活性化」の過程が律速になっていると考えられる。ただ本実験では、気相から触媒表面への拡散、表面での吸着、解離、水素化サイトへの拡散といった様々な活性化のプロセスのうち、どこが律速になっているのかは不明である。また、反応後の触媒の BET 比表面積を測定したところ、触媒量が増加すると比表面積が減少するという傾向が得られた。つまり、触媒量の増加によって触媒表面が H 不足になると、触媒がポリマーから H を引き抜くことによって炭化水素の過分解・環化が起これ、触媒表面にコークあるいはコーク前駆体のようなものが析出する。これらが細孔をふさいだり、活性点を被毒するなどして触媒表面積の低下や活性の劣化を引き起こすと考えられる。

3.3. 反応ガスの分解への寄与と生成物分布の経時変化

これまで水素雰囲気下での接触分解における Fe/A.C. の効果について検討してきた結果、本触媒は重質留分の分解だけではなく Solid の分解も促進することが分かった。次に、接触分解における H₂ の効果について検討する。PP 15.0 g に対する触媒量を 3 wt% (0.45 g) に固定し、初期圧 4.0 MPa 一定の下、反応ガスを H₂ と Ar で比較した。反応時間 0.5～5.0 h における生成物分布の経時変化を Fig. 6 に示す。また、Fig. 7 には H₂ 雰囲気での反応における H₂ 消費量を、Table 2 にはそれぞれの反応ガスを用いた場合における反応後の触媒の BET 比表面積を示す。

まず、生成物分布であるが、反応時間 0.5 h では反応ガスによる違いがほとんど見られない。この反応時間ではまだポリマーの熱分解が十分でなく、触媒が機能できるほど低分子化が進行していないため、反応全体が熱分解に支配されていると考えられる。次に、反応時間 0.5～1.0 h について、Ar 雰囲気では Residue と Solid の和がほとんど変化しておらず、液体成分もあまり軽質化が進んでいない。一方、H₂ 雰囲気では Solid が激減し、この時間領域で大きく分解が進行している。この結果は

Fig. 7 Consumption of H₂

Table 2 BET Surface Area of Fe/A.C. before/after Reaction

Reaction time [h]	0.0	2.0	5.0
BET surface area [m ² ·g ⁻¹]			
Ar	950	10	1
H ₂	950	340	110

PP 15.0 g, 5 wt% Fe/A.C. 0.45 g, H₂ or Ar 4.0 MPa (cold), 683 K.

Scheme 1 Scheme of Radical Chain Reaction

Initiation	(1) R ₁ -R ₂ → R ₁ ·+R ₂ ·
Chain reaction	(2) R ₁ · → R ₃ ·+C ₂ or C ₃ (3) R ₂ ·+R ₄ → R ₂ +R ₄ ·
Termination	(4) R ₅ ·+R ₆ · → R ₅ +R ₆ = (5) R ₇ ·+R ₈ · → R ₇ -R ₈
Fe/A.C.+H ₂	(6) R ₉ ·+H· → R ₉

Solid の分解に H₂ も関与していることを示す。

Fe/A.C. は酸性触媒でも塩基性触媒でもなく中性であるため、本反応はラジカル的に進行していると考えられる。このような反応を説明するものとして Scheme 1 に示すような反応機構がよく知られている。

まず、(1) 熱によって C-C 結合がラジカル的に解離する。そこで生じた炭化水素ラジカルは (2) β-開裂によって低分子炭化水素を生成するか、(3) 他の分子から H ラジカルを引き抜いて新たな炭化水素ラジカルを生成する。この連鎖反応は (4) 炭化水素ラジカル同士の不均化、あるいは (5) 再結合によって停止する。この反応機構において (1), (2) は分子量が減少する反応、(3), (4) は分子量が変化しない反応、(5) は分子量が増加する反応である。また、触媒と H₂ が共存する場合は、(6) 炭化水素ラジカルを接触水素化することができる。

673 K 以下の反応や短時間反応 (～1 h) では、運動性の乏しい高分子量炭化水素ラジカルが比較的多く存在し、(5) のよ

うな再結合によって生成油が重質化しやすい状態にある。そこに H_2 共存下触媒を用いると、(6) のように炭化水素ラジカルが水素化され、再結合が抑制される。このように生成油の重質化が抑制された結果、Solid の分解が促進されたように見えると考えられる。逆に、693 K 以上の反応においては、炭化水素ラジカルは (2) や (3) 式の反応が優勢に起こるため、触媒による炭化水素ラジカルの水素化がこのような反応を停止してしまうことになり、熱分解と接触分解でほとんど差がなくなってしまうと考えられる (Fig. 2)。

反応時間が 2.0 h になると、反応ガスによる生成物分布の違いがやや小さくなり、さらに 5.0 h ではほとんど差がないという結果が得られた。これに関しては、触媒の劣化が考えられる。つまり、重質留分の接触分解に関して触媒の活性は反応時間 2.0~5.0 h において劣化してしまい、あとは熱分解のみが起きている。この結果、2.0 h 以後については反応時間とともに反応が熱分解に支配されたと考える。

反応時間 5.0 h について、反応ガスの種類に係わらず非常に類似した生成物分布となったが、得られた液体生成物を見るとその違いは歴然としている。 H_2 雰囲気において、反応時間 0.5 h ではやや黄色に着色した、室温ではワックス状のものが得られたが、反応時間とともに色がうすくなり、5.0 h では無色透明なさらさらした液体が得られた。一方、Ar 雰囲気においては、反応時間 0.5 h の液体生成物は H_2 雰囲気气得られたものとはほぼ同じ性状であり、反応時間とともに粘度が小さくなるのも同じであるが、液色は反応時間が長くなるにつれて濃くなり、2.0 h で赤、5.0 h では黒に着色していた。Ar 雰囲気においては多環芳香族化合物の生成が示唆されるが、かなり高沸点なものと考えられ、GC では特定できなかった。

接触分解に関して、反応時間 1.0 h 程度で触媒活性が劣化しているのではないかと前述したが、Fig. 7 からは H_2 雰囲気での反応における H_2 消費量が反応時間 5.0 h でもまだ増加の傾向にあり、接触水素化に関しては触媒活性は持続していると考ええる。また、Ar 雰囲気においてはいずれの反応時間においても、極く微量ながら反応後のガス成分に H_2 が検出されたことから、炭化水素が触媒によって過分解されており、分解生成油の芳香族化やコークの析出による触媒表面積の低下、活性点の被毒などが懸念される。反応前後における触媒の BET 比表面積を測定した結果 (Table 2)、 H_2 雰囲気よりも Ar 雰囲気において表面積の低下が激しいことが分かった。逆に、 H_2 は触媒による炭化水素の過分解を抑制し、触媒活性を持続させる効果もあると考えられる。

3.4. H_2 圧依存性

PP の水添接触分解において、ラジカルやオレフィンの接触水素化、触媒活性の持続など H_2 には様々な効果があることが分かったが、より詳細な検討を行うため、初期全圧 4.0 MPa (一定) の下、Ar をバランスとして H_2 分圧を変化させた。反応温度 683 K、反応時間 1.0 h とし、生成物分布および H_2 消費量を Fig. 8 に示す。なお、本反応において Ar は全く不活性であり、生成物分布の Ar 圧依存性がないことは確認している。

Ar のみでは Solid が 11 wt%、Residue が 17 wt% もあり非常に重質な油が得られたが、 H_2 がわずかに 1.0 MPa 程度存在するだけでそれらの分解は大きく促進されている。そして、 H_2 分

PP 15.0 g, 5 wt% Fe/A.C. 0.45 g, $H_2 + Ar = 4.0$ MPa (NTP), 683 K, 1 h.

Fig. 8 Effect of H_2 Partial Pressure

圧の増加とともに Solid が減少し、液体成分も軽質化しているが、 H_2 分圧 3.0 MPa あたりで頭打ちの傾向が見られた。 H_2 消費量に関しては生成物分布と同様、 H_2 分圧とともに直線的に増加しているが、 H_2 分圧 3.0~4.0 MPa で若干頭打ちの傾向が見て取れる。

前節の反応機構において、 H_2 雰囲気得触媒を用いることによって炭化水素ラジカルを水素化することができ (6)、673 K 以下では再結合 (5) の抑制、693 K 以上では連鎖反応 (2)、(3) の停止と、その効果は反応温度によって異なると述べた。Fig. 8 からは H_2 圧についても同様のことが示唆される。

つまり、初期 H_2 圧 3.0 MPa 以下では気相 H_2 の触媒表面への拡散・吸着が遅く、活性化された水素の量は少ないと考えられる。したがって、触媒は反応器内に存在する炭化水素ラジカルのうち、より高分子量で運動性が乏しいものを水素化することによって再結合、すなわち重質化を抑制していると考えられる。一方、初期 H_2 圧 4.0 MPa 以上においては触媒表面での H_2 の活性化は十分速く、活性化された水素は多いと考えられる。その結果、触媒は比較的分子量が小さく再結合しにくい炭化水素ラジカルまで水素化してしまい、連鎖反応を停止する。この効果は接触分解による分解の促進と打ち消し合うため、Fig. 8 のように軽質化が H_2 圧に対して頭打ちになると考えられる。

4. 結 論

PP の接触分解油化において、 H_2 共存下で 5 wt% Fe/A.C. を触媒として用いることにより、固体生成物が減少して液収率が向上するとともに、ガス化を進行させることなく生成油を軽質化できることが分かった。

初期全圧 4.0 MPa、反応温度 683 K における生成物分布の経時変化について、反応ガスを H_2 と Ar で比較することにより、本反応はオレフィンの接触水素化のほかに炭化水素ラジカルとの接触水素化、重質留分の接触分解が並行して起きていることが分かった。触媒によるローポリマーの分解については、より低温 (~673 K) でその効果が大きく、反応温度が高くなるとその効果は小さくなった。一方で H_2 は触媒表面上での炭化水

素の過分解によるコークの析出を抑制し、触媒活性を持続させることが分かった。

また、炭化水素ラジカルの水素化には再結合の抑制すなわち重質化の抑制と、ラジカル連鎖反応の停止すなわち分解の抑制という相反する作用があり、低温あるいは低 H_2 圧では前者が、高温あるいは高 H_2 圧では後者が優勢になることが分かった。

References

- 1) Izawa, H., *PETROTECH*, **19**, (10), 58(1996).
- 2) Tomikawa, M., *Enerugi-Shigen*, **17**, (2), 25(1996).
- 3) Shibuya, H., *Kagakukogyo*, **7**, 548 (1994).
- 4) Ohkatsu, Y., *Kagakukogyo*, **7**, 529 (1994).
- 5) Kusakawa, N., *Kagakukogyo*, **7**, 534 (1994).
- 6) Miyake, A., *Kobunshi*, **46**, (6), 406 (1997).
- 7) Miyake, A., *PETROTECH*, **20**, (11), 943 (1997).
- 8) Taghiei, M. M., Feng, Z., Huggins, F. E., Huffman, G. P., *Energy Fuels*, **8**, 1228 (1994).
- 9) Joo, H. K., Curtis, C. W., *Energy Fuels*, **10**, 603 (1996).
- 10) Ibrahim, M. M., Seehra, M. S., *Energy Fuels*, **11**, 926 (1997).
- 11) Songip, A. R., Masuda, T., Kuwahara, H., Hashimoto, K., *Energy Fuels*, **8**, 136 (1994).
- 12) Hirose, T., Azuma, N., Morioka, Y., Ueno, A., Okada, M., *Shokubai*, **39**, (2), 111 (1997).
- 13) Nishio, S., Ueno, A., Ookita, H., Kakuta, N., *Shokubai*, **36**, (5), 342 (1994).
- 14) Uemichi, Y., Watanabe, M., Sugioka, M., Proceeding for the 80th Shokubaitoronkai (A), 116 (1996).
- 15) Kawai, K., Shimamoto, K., Kiso, Y., Proceeding for the 80th Shokubaitoronkai (A), 115 (1996).
- 16) Nakamura, I., Fujimoto, K., *Catalysis Today*, **27**, 175 (1996).
- 17) Nakamura, I., Fujimoto, K., *Sekiyu Gakkaishi*, **39**, (3), 245 (1996).
- 18) Fujimoto, K., Aimoto, K., Nozaki, T., Asano, T., Nakamura, I., *Preprint Div. of Petrol. Chem. ACS*, **38**, (2), 324 (1993).
- 19) Ootani, H., Tsuge, S., *Kobunshi*, **46**, (6), 394 (1997).
- 20) Murata, K., Akimoto, M., *Nippon Kagaku Kaishi*, (6), 774 (1979).

Summary

Reaction Control in Radical-transforming Catalytic Degradation of Polypropylene

Keio KATO, Tomohiro KAMIMURA, Yasushi SEKINE, and Kaoru FUJIMOTO

Dept. of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

For the purpose of chemical recycling of plastic wastes, catalytic degradation and liquefaction of Polypropylene (PP), subjected to high pressure H_2 was examined with a batch reactor. Iron supported active carbon (Fe/A.C.) acted to decrease solids and also increase liquid yield in condition of 673-693 K at H_2 pressure of 4.0 MPa (NTP) for 1 h. Compared with thermal degradation, liquid products became

lighter because residue produced was degraded by the catalyst. Compared H_2 with Ar as reaction gas at 683 K, degradation of PP was promoted by H_2 in 0.5-1.0 h. In the results of the effect of H_2 pressure, degradation of PP was proceeded as the increase of H_2 under 3.0 MPa but was suppressed over 4.0 MPa. These results show that H_2 plays an important role in catalytic degradation of PP over Fe/A.C. catalyst.

Keywords

Polypropylene, Catalytic degradation, Iron catalyst, Active carbon support, High pressure hydrogen, Liquefaction