— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (4), p. 735~741)

© 1985 The Chemical Society of Japan

活性炭触媒によるポリエチレンの分解

(1984 年 10 月 18 日 受理)

上道 芳夫*・葛蒲 明己・金塚 高次・加納 久雄

接触反応によりポリエチレン (PE) の分解生成物の組成を制御することを目的として、活性炭触媒によるその接触分解を 477~526°C, 固定床流通系で行なった。活性炭はポリエチレンの分解による芳香族炭化水素の生成に有効な触媒で、とくにヤン殻活性炭が高活性であった。反応温度 526°C, 接触時間 31.6 g-cat・min/g-PE の条件下でのヤン殻活性炭による分解生成物は $C_1 \sim C_{12}$ 成分に分布し、とくに C_7 成分が多くその大部分はトルエンであった。そしてこのとき六員環形成が可能な C_6 以上の成分の約 70 wt % が芳香族炭化水素であった。このような活性炭上での分解生成物の組成は、従来知られていたポリエチレンの熱分解あるいは固体酸系の触媒を用いたときのそれとはいじりしく異なっていた。生成物の組成は反応温度、接触時間に大きく依存したが、最大 37 wt % の芳香族炭化水素が得られた。そして分解反応は活性炭表面での水素引き抜きで開始されるラジカル機構で説明可能であった。

1 緒 言

廃プラスチック再資源化の基礎研究として、ポリエチレンの熱分解¹⁾²⁾とともに無水塩化アルミニウム³⁾、シリカ-アルミナ⁴⁾⁵⁾、ゼオライト⁶⁾などの固体酸触媒を用いた接触分解についても検討されている。分解生成物の有効利用の見地からは、ポリエチレンを単に低分子化するのみでなく生成物の組成を高度に制御することが重要で、さらに生成物選択性にフレキシビリティをもたせることができればより好ましいと考えられる。これまでの研究^{1)~6)}では、熱分解における広い沸点範囲に分布する直鎖脂肪族炭化水素の生成と、固体酸触媒による C_8 , C_4 成分の選択的生成が明らかになっているだけである。もちろんこのような生成物分布は反応条件により変化するが、根本的な分布の変化は生じない。したがって生成物選択性をよりフレキシブルにするためには、性質の異なる触媒による基礎データの集積が必要と考えられる。

そこで著者らは、これまでほとんど検討されていない固体酸以外の触媒を用いてポリエチレンの分解を行なったところ、活性炭上で芳香族炭化水素が多量生成するという興味ある結果を得た。

本報では、ポリエチレンの分解に対する活性炭の触媒作用について詳細な知見を得るため、接触時間、反応温度などの反応パラメーターの生成物組成に対する影響と分解機構について検討した

結果について述べる。

2 実 験

2.1 実験装置

ポリエチレンの分解反応装置は既報⁷⁾と同様であり、その概要のみ記述する。ポリエチレンをメルター内、300°C, 窒素ガス雰囲気下で熔融し十分脱気したのち、窒素ガスで加圧 (0.3~0.5 kg/cm²G) し熔融ポリエチレンを一定速度で反応器に供給した。反応器は内径 15 mm の Pyrex ガラス管からなり、内部に活性炭触媒 3.0 g を充填した。反応は 477~526°C で通常 3 時間行なった。また生成した芳香族成分の further reaction の解明を目的として、炭素数 6~9 の芳香族炭化水素の反応をガスクロマトグラフを用いたパルス法で行なった。このときの反応管には内径 3 mm, 長さ 100 mm の Pyrex ガラス管を使用し、反応温度 500°C, キャリヤーガス (ヘリウム) 流速 50 ml/min, パルスサイズ 0.4 μ l, 触媒量 50 mg (32~42 メッシュ) の条件下で行なった。

2.2 生成物の分析

分解生成物はガスクロマトグラフィーで分析した。水素は活性炭カラム (1 m $\times$ 3 mm i. d.), $C_1 \sim C_4$ 成分は VZ-10 カラム (2 m $\times$ 3 mm i. d.) を用い定量した。 C_5 以上の成分は Silicone OV-101 カラム (50 m $\times$ 0.25 mm i. d.) で分離、定量したが、このとき内部標準物質としてシクロヘキサンを用いた。パルス反応では水素の定量は行なわず、上記 OV-101 カラムのみを用いて全炭化水素生成物を分析した。

2.3 試料および触媒

ポリエチレンはこれまでと同様 UBEC 180 N (宇部興産製, 平均分子量 1.3×10^4 , 密度 0.90 g/ml) を使用した。パルス反応に用いたベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, プロピルベンゼンはいずれも東京化成特級試薬をそのまま使用した。

7) A. Ayame, T. Yoshida, H. Kanoh, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 17, 226(1975).

室蘭工業大学工業化学科, 050 室蘭市水元町

- 1) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, 1973, 2414.
- 2) 沢口孝志, 黒木 健, 磯野達男, 池村 紘, 日化, 1977, 565.
- 3) 山口 格, 上口泰治, 伊藤利通, 大北 哲, 後藤富雄, 日化, 1976, 1171.
- 4) 山本 真, 日化, 1978, 1547.
- 5) Y. Uemichi, A. Ayame, Y. Kashiwaya, H. Kanoh, *J. Chromatogr.*, 259, 69(1983).
- 6) A. Ayame, Y. Uemichi, T. Yoshida, H. Kanoh, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 22, 280(1979).

Table 1 Comparison of product compositions obtained over three activated carbon catalysts and effects of reaction temperature and reaction time on the composition

Catalyst	A				B		C
Contact time (g-cat·min/g-PE ^{a)})	34.3	31.6	31.6		27.3	33.3	
Reaction temperature (°C)	477	502	526		526		526
Reaction time (min)	10	10	10	170	10	170	10
Composition (wt%)							
Hydrogen	0.2	0.4	0.5	0.1	0.5	0.1	0.4
Normal paraffins	48.7	53.8	52.3	36.3	58.6	40.9	53.8
Isoparaffins ^{b)}	2.7	6.0	3.8	2.5	5.5	3.0	3.9
Olefins	10.3	6.6	6.3	21.9	10.6	21.5	6.3
Aromatics	26.9	30.1	37.0	9.1	24.8	8.7	35.6
H. B. P ^{c)}	9.6	3.1	0	30.1	0	25.8	0

a) PE: Polyethylene.

b) Cycloparaffins (less than 1.5%) are included.

c) High-boiling-point products.

触媒の活性炭は三菱化成製ダイアソープ（ヤン殻原料，水蒸気賦活性炭，密度 0.45 g/ml，灰分 1.5%，BET 表面積 1060 m²/g，4～8 メッシュ：以後活性炭 A とする），ダイアホープ（石炭原料，水蒸気賦活性炭，密度 0.48 g/ml，灰分 3.3%，表面積 1020 m²/g，9～16 メッシュ：活性炭 B），および関東化学製活性炭（ヤン殻原料，表面積 1430 m²/g，4～8 メッシュ：活性炭 C）の 3 種を使用した。これらの活性炭を 1 mol/l の硝酸で洗浄したのち，600°C で 3 時間排気焼成し反応に供した。

3 結果と考察

3.1 各活性炭の比較

一般に活性炭は原料，製造法などによりその触媒能，吸着能が異なるとされている。そこで 3 種類の活性炭を用いてポリエチレ

ンの分解に対する触媒能を比較した。図 1 では各活性炭による分解生成物の炭素数分布を示し，また熱分解の場合とも比較している。さらに表 1 には生成物を水素，直鎖パラフィン，分枝パラフィン，オレフィン，芳香族および高沸点成分の 6 グループに分類したときの組成を，そしてその組成に対する反応温度と反応時間の影響も示している。ここで高沸点成分（H. B. P: high-boiling-point products）は GLC で検出されなかった成分⁸⁾で，その組成は不明であるが少なくとも炭素数 24 以上の炭化水素と推測された⁹⁾。図 1 から明らかなように活性炭 A，C ではほぼ同じ炭素数分布が得られたのに対し，活性炭 B では C₆，C₇ 成分の収率が低く，分布はやや幅広であった。しかし熱分解生成物の分布と比較するとどの活性炭触媒でも分解促進効果が顕著であった。表 1 の反応初期（10 min）の生成物組成においても活性炭 A，C では

Fig. 1 Product distribution as a function of carbon number in catalytic and thermal degradations at 526°C

Feed rate of polyethylene: 0.095 (Cat. A), 0.110 (Cat. B), 0.090 (Cat. C) and 0.060 g/min (thermal)

* Reaction time

Fig. 2 The amount of coke deposited as a function of reaction time at 526°C and $W/F=27\sim33$ g-cat·min/g-PE

8) 生成量は内部標準を用いて求めたが，H. B. P のみを対象にし適切な分析条件（カラムの種類も含めて）を設定すると GLC でも検出される可能性はある。

9) Y. Uemichi, Y. Kashiwaya, M. Tsukidate, A. Ayame, H. Kanoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2768(1983).

同等の結果が得られたが、活性炭Bでの芳香族生成量は少なかった。以上の結果から3種の活性炭のなかでAとCはほぼ同じ性質を有すると見なされるが、活性炭Bは分解および環化活性ともにやや劣ると考えられた。活性炭の活性点はその表面構造と密接に関連すると考えられているが不明な点が多く、本研究でも明らかでない。しかし活性炭A、Cはヤシ殻を、Bは石炭を原料としたもので、このような原料の違いも異なる活性を示す要因のひとつと推測される。

一方、これまで比較的良好に研究されているシリカ-アルミナ上でのポリエチレンの分解では、生成物は C_{14} 以下に分布するが芳香族生成量は約10 wt%にすぎなかった⁹⁾。また図1に示したように熱分解の生成物はきわめて広く分布し、芳香族炭化水素は生成しなかった。これらの結果も考慮すると活性炭による分解生成物の組成はきわめて特異的であり、その触媒作用はおおいに注目される。

3.2 活性の経時変化

上に述べたように活性炭AとCのポリエチレンの分解に対する触媒能はほぼ同等と考えられたので、以下ではAとBを用いた。

図1には活性炭Aでの170分後の生成物の炭素数分布も示している。反応初期にくらべると分布は幅広になり、熱分解の分布と似てくるのがわかる。活性炭Bでも170分後にはAとほとんど同じ分布が得られた。さらに表1に示した組成の経時変化からわかるように、芳香族生成量は反応時間とともに減少し170分後には活性炭A、B両触媒上で約9%となった。したがって分解生成物の炭素数分布および組成の経時変化は活性炭Aにおいてより大きいことがわかった。このような経時変化はコーク析出に起因する触媒の失活によると考えられた。そこで反応後の触媒重量増加から求めたコーク析出量の反応時間依存性を測定した。その結果を図2に示す。活性炭Aではコーク析出速度は時間とともに減少し、3時間後ではコークはほとんど析出しなかった。一方、活性炭Bでは析出量は反応時間にほぼ比例して増加し、この傾向は4時間以上もつづいた。コークの析出は触媒表面積のいちじるしい低下を引き起こし、反応3時間で0.34 g/g-catのコークが析

Fig. 3 Pore size distribution determined by N_2 adsorption

V : Pore volume with a diameter
r : Pore radius

出したときの表面積は活性炭Aで71, Bでは220 m^2/g であった。これらの値は反応前の表面積のそれぞれ1/15, 1/5に相当し、活性炭Aの表面積はいちじるしく減少していることが明らかになった。図3は $-195^\circ C$ での窒素の吸着等温線を基にCranston-Inkley法¹⁰⁾で計算した活性炭の細孔分布を示している。各細孔径での細孔表面積の合計(累積表面積)は活性炭Aで350, Bでは725 m^2/g となり、BET表面積(A, Bについてそれぞれ1060, 1020 m^2/g)よりいずれも小さかった。このことは図3に示した細孔径より小さい細孔が存在することを示唆し、活性炭Aの細孔は大部分直径10 Å以下に分布すると考えられる。この結果、活性炭Aの細孔径はBのそれより小さいことは明らかである。したがって細孔径の小さい活性炭Aではコークによる細孔の閉塞が起こりやすく、同程度のコークが析出してもそれによる表面積の減少、ひいては活性の低下が活性炭Bより大きくなったものと理解される。このように触媒の失活は細孔径に依存することが示唆されたが、同様の現象は固体酸系のシリカ-アルミナとCaXゼオライト触媒の場合でも認められており、より細孔径の小さいCaXの活性低下はシリカ-アルミナのそれよりいちじるしく大きかった⁹⁾。

以上のように、活性炭AとBではその初期活性および活性の持続性に差があったが、本質的な触媒作用は変わらないと考えられる。よって以下の実験ではAのヤシ殻活性炭のみを用いた。

3.3 反応温度の影響

477~526 $^\circ C$ における活性炭触媒Aによるポリエチレンの分解生成物の炭素数分布を図4に示した。また組成の反応温度依存性は表1に示してある。これらのデータは反応初期のもので、以後とくにことわらないかぎり分布、組成は初期値で表わす。炭素数分布、組成は反応温度に大きく依存し、芳香族炭化水素の選択的生成には高温ほど有利であった。

3.4 接触時間の影響

分解生成物の炭素数分布と接触時間の関係を図5に示す。接触時間の増大につれて分布は低分子側へ移行し、フラグメントの二次的分解が促進されたことを示している。図6-(a)は全生成物の、図6-(b)は六員環形成が可能な C_6 以上の成分の組成に対す

Fig. 4 Effect of reaction temperature on product distribution obtained over activated carbon A at $W/F=34.3$ (477 $^\circ C$) and 31.6 g-cat·min/g-PE (502 and 526 $^\circ C$)

10) 触媒学会編, “触媒工学講座4 触媒基礎測定法”, 地人書館(1964) p. 79.

Fig. 5 Effect of contact time on product distribution obtained over activated carbon A at 526°C

Fig. 6 Effect of contact time on product composition obtained over activated carbon A at 526°C

(a) Total products, (b) Products of $C_8 \leq$
 x: Hydrogen, ●: Normal paraffins, △: Isoparaffins,
 ○: Olefins, □: Aromatics, ▲: H. B. P

る接触時間の影響をみたものである。これらの結果は接触時間の短い領域では直鎖パラフィン、オレフィンが生成し、接触時間が増大するとそれらのフラグメントが逐次的に環化して芳香族炭化水素となるか、あるいはさらに分解することを示唆している。したがって環化反応は分解が十分進んでいないマクロフラグメントの段階では起こらないと考えられる。このことは C_{12} 以上の芳香族炭化水素はほとんど検出されていないことから妥当であろう。

C_6 以上の成分中での芳香族成分の割合は接触時間とともにいちじるしく増加した (図 6-(b)) が、生成物全体では図 6-(a) のように $W/F \approx 30$ g-cat·min/g-PE 以上でやや減少した。この減少は芳香族炭化水素の生成速度よりそれらがさらに反応して消滅する速度の方が大きいことを示唆している。そこで芳香族炭化水素の further reaction についての知見を得るため、ポリエチレンの分解で生成した芳香族の主成分であったベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼンの活性炭上での反応をバ

Fig. 7 Material balance based on carbon atom in reactions of aromatic hydrocarbons over activated carbon A with a pulse reactor

Fig. 8 Yield of main products in reactions of ethylbenzene (a) and propylbenzene (b) over activated carbon A with a pulse reactor

(a) ○: Benzene, △: Toluene, ●: Styrene
 (b) ○: Benzene, △: Toluene, ●: Ethylbenzene + Styrene, □: Allylbenzene + β -Methylstyrene + Indene

ルス法で検討した。その結果を図 7, 8 に示す。図 7 はパルス回数とともに反応の物質収支が高くなることを示しているが、ベンゼン環に結合したアルキル基が大きいほど小パルス回数で低い物質収支を示した。この低い物質収支は反応物、中間体あるいは生成物が活性炭上に強く吸着することによるもので、したがって芳香族炭化水素は炭素数の増加につれてコークとして析出する可能

Fig. 11 Molar distribution of the products as a function of carbon number in catalytic and thermal degradations at 526°C and $F=0.095$ (activated carbon A) and 0.060 g-PE/min (thermal)

したがって、同数の炭素原子をもつならパラフィン< α -オレフィン< α,ω -ジオレフィンの順に反応性が高くなると考えられる。活性炭表面には環化およびユーク析出過程で脱水素により生じたきわめて水素化能の強い活性水素が存在し¹⁵⁾、(5)式の反応は容易に起こると考えられ、さらに α,ω -ジオレフィンに α -オレフィンよりもっと強い水素受容体として作用しその反応性はより高いであろう。(5)式で生成したラジカルは開裂する前にさらにもう1個の水素と結合し飽和すること、すなわちオレフィンの水素化が起こり得る。生成物中に多量の飽和成分が含まれたのはこのためと考えられ、芳香族炭化水素にくらべ水素の生成量が少なかった¹⁶⁾ことはこの推定の妥当なことを裏づけると考えられる。したがって反応初期では α,ω -ジオレフィンの生成は認められなかったが、この結果からそれが生成しなかったとはいいい切れない。なぜなら生成後ただちに反応(水素化、分解、環化、二重結合異性化など)したことが考えられるからである。

上に述べたような活性炭上でのラジカル機構は熱的ラジカル機構とはやや異なる。熱分解におけるラジカルの安定化反応は他の分子からの水素の引き抜き(分子間水素移行反応)か、あるいは他のラジカルとのカップリングである¹⁴⁾が、これらは活性炭上での水素付加による安定化((4)式)よりも起こりにくいと考えられる。このことは熱分解では一度生成したラジカルは安定化するまでになんども β -開裂をくり返すことを意味する。したがって第一級ラジカルの β -開裂で生成するエチレンが多くなり、図11のように mol% 表示では C_2 成分でピークをもつ分布が得られる。なお H.B.P. はその組成が不明なので図11は H.B.P. (64.5 wt%) を除いた分布である。一方、活性炭上では β -開裂後の第一級ラジカルは安定化される確率が高く、主ラジカル種は水素引き抜きによる第二級のものと考えられる。第二級ラジカルは末端以外のどの炭素原子上でも生成可能で、それら第二級ラジカルの β -開裂からは種々の炭素数の生成物が得られるはずである。このように考えると図11に示した活性炭上での生成物が比較的均等に分布していることを説明できる。このラジカル安定化が容易に起こるということは、分解がいちじるしく促進されているに

Table 2 Composition of aromatics formed over activated carbon A at 526°C and $W/F=31.6$ g-cat $\cdot$ min/g-PE

Carbon No.	Component	Composition (wt%)
6	Benzene	18.1
7	Toluene	56.3
8	Ethylbenzene	8.1
	<i>m</i> - + <i>p</i> -Xylenes	3.4
	<i>o</i> -Xylene	5.3
	Styrene	0.1
9	Cumene	0.3
	Propylbenzene	1.0
	<i>m</i> - + <i>p</i> -Ethyltoluenes	1.3
	<i>o</i> -Ethyltoluene	1.4
	Trimethylbenzenes	0.4
	Indan	0.5
	Indene	0.2
10	Butylbenzene	0.1
	<i>o</i> -Diethylbenzene	0.1
	1-Methyl-2-propylbenzene	0.2
	Naphthalene	1.9
	Others	0.8
11	Methylnaphthalenes	0.4
12	Dimethylnaphthalenes	0.1

もかわらずガス成分などの低分子化合物への分解を抑制し、環化可能な C_6 以上の成分を相対的に増加させることになり、芳香族炭化水素の生成には好都合である。

本研究のような反応温度下(500°C 前後)では熱的分解もかなり起こる(図1)ので、活性炭上での分解には当然熱分解の影響も含まれる。とくに分解の開始反応には熱的反応が大きく影響する可能性がある。それは、ポリエチレンの触媒外表面あるいは細孔内への拡散が十分速いとは考えにくく、触媒活性点まで拡散する間に熱的に分解する確率はきわめて高いと考えられるからである。したがって(1)式の接触開始反応の反応物は必ずしもポリエチレンそのものとはかぎらず、熱的反応で生成した長鎖のパラフィン、オレフィンである可能性が高いと考えられる。

表2はポリエチレンの分解で生成した芳香族炭化水素の組成を示しているが、これらの生成は、すでに述べたような経路で低分子化した直鎖パラフィン、オレフィンがさらに触媒上で脱水素環化されたとして説明できる。ここで環化する前のオレフィンは末端にのみ二重結合をもつとはかぎらない。(1)式のラジカルはさらに脱水素されることもあり、そのときには(6)式のように内部二重結合をもつオレフィンが生じる。

また水素化、脱水素が容易に起こることは二重結合異性化反応が起こり得ることを意味する。生成物中には、おそらくこのような反応で生じたと考えられる Δ^2 -オレフィン-アルケンが確認された。さらにこれら Δ^2 -オレフィン-アルケンの環化も起こるのであろう。活性炭上でパラフィン、オレフィンから芳香族炭化水素が生成することはすでに報告されている¹⁴⁾が、どの程度脱水素された段階で環化するかは不明で、本研究でも環化のメカニズムは明らかでない。

表2の芳香族主成分は環化のさいに末端の炭素が直接六員環形

15) 大勝靖一, 山崎慶重, 長 哲郎, 石油誌, 22, 164(1979).

16) たとえば 526°C, $W/F=31.6$ g-cat $\cdot$ min/g-PE のときの生成物組成を mol% で表示すると、芳香族炭化水素は 20.4, 水素は 13.3 mol% であった。

成に関与したとき生じるベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, プロピルベンゼン, ブチルベンゼンと, 末端以外の炭素間で六員環を形成したとき生じる *o*-キシレン, *o*-エチルトルエン, *o*-ジエチルベンゼン, 1-メチル-2-プロピルベンゼンなどであった。インダン, ナフタレンは生成したアルキルベンゼンがさらに環化縮合したものであろう。ここでキシレン, エチルトルエンのメタあるいはパラ異性体¹⁷⁾も相当量生成したが, これらはオルト体からの異性化物とは考えられなかった。なぜならオルト体とメタ(あるいはパラ)体の比は接触時間に依存せず, また *o*-キシレンのバルス反応の結果でも異性化は起こらなかったからである。したがってそれらの生成経路は現段階では不明である。

4 結 論

活性炭触媒によるポリエチレンの分解について検討し, 以下の結果を得た。

(1) ヤシ殻と石炭を原料とする3種類(2種がヤシ殻原料)の活性炭すべてがポリエチレンの低分子化そして芳香族炭化水素生成に高い活性を示し, とくに石炭系よりヤシ殻活性炭が高活性

であった。

(2) 触媒活性はコーク析出により低下したが, そのとき細孔の閉塞が起こり細孔径の小さい活性炭でより大きな活性低下が認められた。

(3) 生成した芳香族炭化水素は炭素数6~12の成分で, なかでもトルエンがもっとも多かった。芳香族生成量は反応温度, 接触時間に大きく依存したが最大37 wt%の値が得られた。この値は六員環形成が可能なC₆以上の成分の約70%にも相当した。また生成物の炭素数分布では, ベンゼン, トルエンの生成に起因してC₆, C₇成分が多かった。このような活性炭上での生成物分布は従来知られていた熱分解あるいは固体酸系の触媒によるそれとはいちじるしく異なり, 接触反応により分解生成物組成を高度に制御するという観点からおおいに注目される結果であった。

(5) 反応は活性炭表面での水素引き抜きで生じるラジカル中間体を経て進行し, ポリエチレンの分解で生成した比較的低分子の直鎖状脂肪族炭化水素がさらに触媒上で脱水素環化され相当する芳香族炭化水素になると推測された。

終りに, 本研究を行なうにさいし, 活性炭試料を御提供下さった三菱化成工業株式会社に感謝の意を表します。

17) メタとパラ異性体は分離されていない。

Degradation of Polyethylene over Activated Carbon Catalyst

Yoshio UEMICHI*, Akimi AYAME, Takaji KANAZUKA and Hisao KANOH

*Department of Industrial Chemistry, Muroran Institute of Technology,
Mizumoto-cho, Muroran-shi 050 Japan*

In order to control the composition of the products in degradation of polyethylene (PE) by means of a catalytic method, catalytic effects of activated carbon on the degradation were investigated at 477~526°C by using a fixed-bed flow system. Activated carbon made from coconut was more effective for the formation of aromatics than the carbon sample made from coal, and therefore the coconut carbon was used mainly for further studies. The degradation products obtained at 526°C and with the contact time of 31.6 g-cat·min/g-PE were distributed among C₁~C₁₂ fractions with a maximum yield at C₇ fraction which consisted mostly of toluene. Thirty seven wt% of the products were aromatics, the amount of which corresponded to 70 wt% of the C₆~C₁₂ fractions that were capable of forming the six-membered ring structure. Such product composition was largely dependent on the contact time and reaction temperature. However, the composition was different from that revealed so far in thermal degradation or catalytic degradations over solid acid catalysts. The degradation reaction over activated carbon is explained by assuming radical intermediates that were formed over the catalyst surface by abstraction of hydrogen atoms.