

まつもとよしひさ ひよしかつのり
(神奈川県産業技術総合研究所) ○松本佳久*・日吉勝則

1. 緒言

PS 単独熱分解に比べ、PE、PP との共処理の場合に液化収率が高く、炭化率が低い事が知られている。これは PE、PP 分解時に生じる水素が PS 分解に有効に働くためと考えられる。そこで我々は PE、PP に代わり、水素供与能をもつ溶媒中での PS の分解挙動について溶媒種の影響を調べるとともに、金属触媒添加時の触媒の効果について検討した。

2. 実験方法

PS は市販のペレット (M_w :288000) を使用した。溶媒は、テトラリン (THN)、デカリン (DECA) および 1-メチルナフタレン (1-MN) の市販品をそのまま用いた。分解反応は、SUS 製小型オートクレーブ中において PS、溶媒および触媒の所定量を仕込み、水素加圧 (3.0MPa) 下、375°C で一定時間反応を行った。触媒は、市販 Pd/活性炭、二硫化モリブデン粉末、CoMo/Al₂O₃ の他、含浸法により調製した Mo/活性炭触媒を使用した。

反応後の生成物は、常温ガス状成分 (G)、メタノール可溶成分 (MS)、メタノール不溶成分 (MI)、および THF 不溶固形成分 (S) に分離した後、それぞれ定性・定量分析を行った。今回行った反応条件では G、S 成分量は非常に少なかったため、生成物の評価は主に MS、MI について行った。

3. 結果及び考察

THN、DECA、1-MN について溶媒による比較を行った。この結果、水素供与性の高い THN 中で分解

した場合に最も高い分解率を示した (図 1)。水素加圧雰囲気において MS 中の主要生成物となるエチルベンゼン、トルエンおよびイソプロピルベンゼンの中で特にトルエンが THN 中で増加する事がわかった (図 2)。THN のみを用いたブランク実験ではトルエンの生成は認められず、生成トルエンは PS 由来のものである事を確認した。また、回分反応の場合、スチレン収率は、反応温度に達し、30 分経過後にはほぼ 0% になる事がわかった。水素供与性の比較的高い THN 中における高い液化率、およびエチルベンゼンを上回るトルエン収率に関して次の三つの反応過程について考察した。

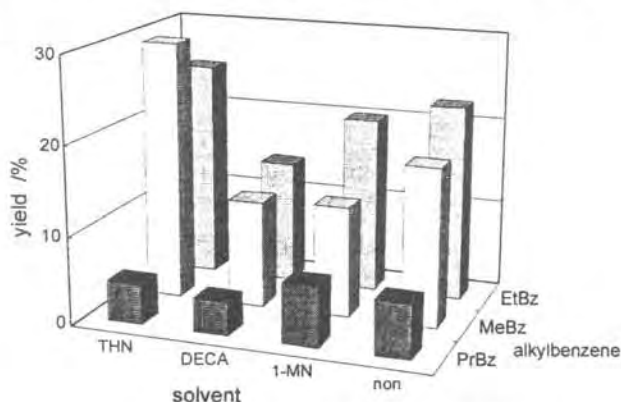


図 2 溶媒による主要生成物の比較

- ①溶媒ラジカルの高分子主鎖からの水素引抜き
- ②①で生じる高分子三級ラジカルの β 壊裂による低分子化の促進
- ③溶媒からの水素移動による低分子ラジカルの安定化

①について、共役系の広がりが大きい高分子三級ラジカルと溶媒ラジカルとの安定性の差異により主鎖中央部での水素引き抜きが起こりやすいと考えた。これに続いて②の β 壊裂が起こる事で低分子化が促進され、分解率が増加するものと考えた。

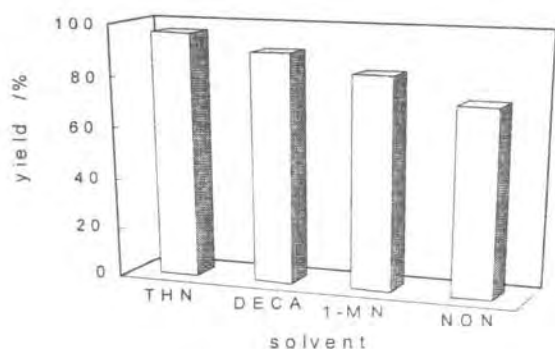


図 1 溶媒による液化率 (MS 収率) の比較

*〒243-0435 海老名市下今泉 705-1

TEL: 0462-36-1500, FAX: 0462-36-1525

e-mail: matumoto@kanagawa-iri.go.jp

無溶媒系においても三級ラジカルの形成は起こるが、分子内水素移動による場合は主鎖中央部でのラジカル形成は考えにくく、また、分子間の水素移動に関しても嵩高い高分子間では移動確率が低いと考えた。③に関しては、既に提案されている熱分解反応機構から考察すると、分解で生じるベンジルラジカルが溶媒からの水素引き抜きにより安定化され、トルエンを生じるものと考えられる。

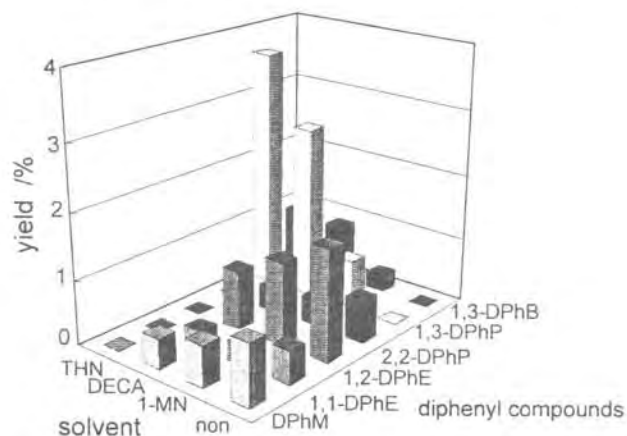


図3 ジフェニル基を有する化合物の生成物分布

さらに、このベンジルラジカル経由の他の逐次的反応に着目してジフェニル化合物について詳細に調べると(図3)、溶媒種によりかなり生成物分布が異なる事がわかった。THN 中ではジフェニルエタンがほとんど形成しないのに対し、DECA、1-MN 中、および無溶媒系ではこれが比較的多く生成した。すなわち溶媒水素の供与性が低い場合、あるいは溶媒がない場合は、ベンジルラジカルが水素を引き抜いて安定化するより前に二量化等の逐次反応が起こり、トルエン生成量が減るものと考えられる。同様に THN 中では 1,3-ジフェニルプロパン収量が増加する事がわかった。これもトルエンと同様に基になるラジカル種の水素化安定化による影響と考えられる。

次に溶媒系で金属触媒を添加した場合について検討した。触媒添加により、大幅に分解率が低下することがわかった。この分解率の低下は溶媒の水素供与性すなわち脱水素の容易さと関連している事がわかった。水素供与性の高い溶媒ほど分解率の低下が著しい事がわかった(図4)。未分解成分である MI 成分の分子量分布を無溶媒系と比較すると溶媒系でより高分子量のものであり、分解抑制効果が高い事がわかった(図5)。分解抑制は高分子ラジカルの水素化によるものと考えられるが、図4, 5の結果から、溶媒由来の

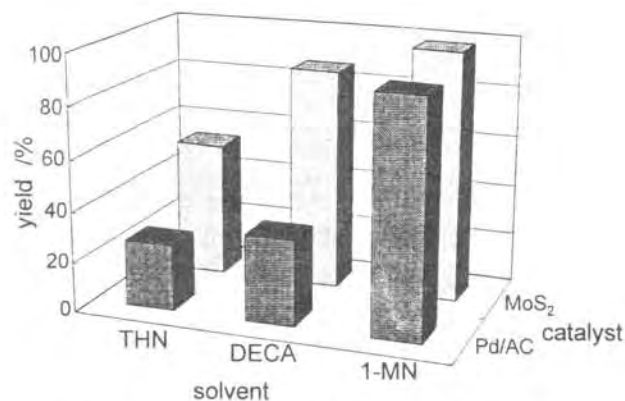


図4 触媒存在下での液化率(MS 収率)の比較

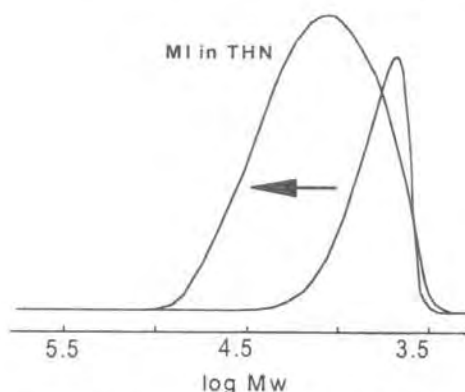


図5 THN による MI 成分の分子量変化

水素が、この水素化反応に関与している事が示唆された。触媒による比較を行うと、脱水素能の高い触媒ほど分解抑制効果が顕著であり、Pd 担持活性炭では水素供与性の比較的低い DECA 中においても分解が抑制される事がわかった(図4)。

4. まとめ

無触媒系において水素供与性の高い THN 溶媒が水素原子の伝達役として機能し、低分子ラジカルに水素を与え、生じた溶媒ラジカルが高分子主鎖から水素を引き抜く結果、主鎖中央部でのβ解裂が進行し、分解が促進されると考えた。

触媒系では溶媒脱水素が優先的に進行し、触媒上にある溶媒由来の解離水素による高分子ラジカルの水素化、分解抑制が示唆された。

本討論会では、以上回分反応の結果の他、連続反応を行った結果についても報告する。

なお、本研究は科学技術庁の科学技術振興、調整費(H7, 8, 9)による「環境保全と資源の持続的利用に資する廃棄物リサイクルシステムの開発に関する研究」の一環として行ったものである。