

プラスチック熱分解における分解生成物について

村 田 勝 英

はじめに

プラスチックの分解生成物ならびに分解速度は、プラスチックの種類、分解温度、分解圧力、反応器の形式などによって変化する。ここでは、廃プラスチックの熱分解油化プラントで一般に使われている分解留出型反応器（第1図、注1）を用いて、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）およびポリスチレン（PS）を熱分解した場合の分解生成物について解説する。

注1）分解留出型反応器では、

温度、圧力を運転条件として設定すれば、その他の量、例えば、分解生成物組成、分解速度、滞留時間（分解留出速度の逆数となる）などは測定される量（従属変数）となる。

1. 分解生成物の全体像

プラスチックを熱分解した際の生成物は、第1図を参照して、分解ガス（室温でガス状のもの）、分解油（室温で液状のもの）、かん液（反応器に滞留する、原料プラスチックが低分子量化したものの）の3成分である。ただし、かん液は系外に取

り出される本来の意味での生成物（Product）ではなく、反応器の中身をサンプリングして調べたらこうなるというものである。これら3成分をまとめていう場合には分解生成物と称し、分解ガス＋分解油をいう場合には分解留出物と称する。

第2図は、分解留出型反応器を使用してPEを熱分解した際に得られる分解生成物の分子量分布を、多少、模式化して示したもので、原料PEの分子量分布も合わせて示す。また、PSの同様な分子量分布関係図を第3図に示す。ここでPSの場合、分解ガスの生成量は分解留出物の0.1～0.15重量%と少ないので、図に分解ガスの分布は事実上表れない。PPに関する同様な関係図は残念ながら手元にないが、PE、PSと異なるのは分解留出物の形状のみで、各生成物の分布は同様な関係図となる。

PEの熱分解における原料および各生成物の分子量分布の相対的位置関係は、分解条件（温度、圧力）により多少の変動はあるものの、基本的に第2図で代表することができる。ちなみに同図はPEを410°C、大気圧下で熱分解した場合のデータを示したものであるが、各生成物の分子量分布は、分解温度が上がれば高分子量側に移動し、下がれば低分子量側に移動する。一方、分解圧力が上がれば低分子量側に移動し、下がれば高分子量側に移動する（注2）。

この関係を分解生成物の平均分子量で示すと、第4図のようになる。すなわち、かん液、分解油、

分解ガスとも、分解温度が高くなると分子量は大きくなる。第5、6図に示すように、PP、PSについて同様なことがいえる。

高分子の熱分解生成物について、若干の考察を加えながらまとめると、高分子は熱分解されると、低分子量化して過渡的生成物であるかん液になり、そのかん液がさらに分解して分解油および分解ガスになる。このかん液は高分子が加熱、熱分解されて分解留出物に至る過程での中間生成物と考えられるが、その分子量分布は原料高分子が低分子量化してかん液に至る速度と、かん液がさらに分解し、分解留出物となって消失する速度との動的平衡関係によって決定される。

注2) 以下、圧力の効果に関する記述を省略する。プラスチックの熱分解における圧力の効果については項を改めて述べるものとする。

2. 各 論

2-1 かん液

PE、PP、PSのかん液の諸性状を第1表にまとめる。

PEのかん液は、平均分子量が約1100、モノマー単位でいえば40程度にまで低分子量化された、いわゆるローポリマーである。室温ではもちろん固体であるが、通常、200°C以上では液状となる。

分解中のPE、すなわち分解温度のかん液を観察すると、あたかも石油類の蒸留試験を行っているような錯覚を受ける。分解温度のかん液はさらさらとした液体で、灯油が沸騰しているかのごとく、液全体から細かい泡を発生しながら、分解留出物を生成している。

分解中のPPについてもPEとほぼ同様なことが観察されるが、PSの

かん液はより粘稠(ねんちゅう)である。粘度の高い液体、たとえば、お粥(かゆ)がブツブツと煮立っているような状態でPSは分解する。

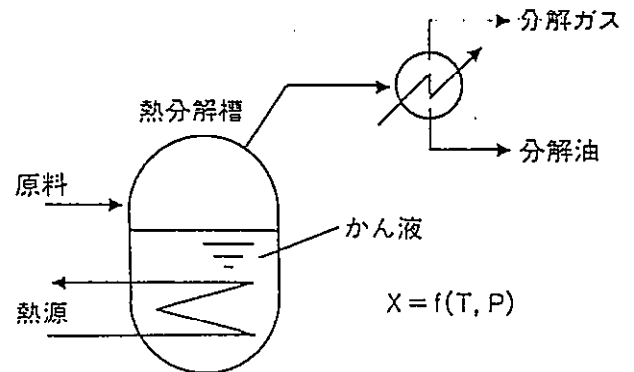
実験に用いた原料の比重はPE、PP、PSでそれぞれ0.953、0.906、1.050であった。かん液の比重を原料のそれと比較すると、PEでは大幅に小さくなっているが、PPでは違いが小幅に、PSになると原料とあまり変わらない。

粘度について、PSのかん液の粘度が他と比較して大きいのは分解挙動から直観的に理解できるが、PEとPPでは順番が逆になる。これは直鎖系炭化水素と分枝系炭化水素という構造上の違いによると理解される。

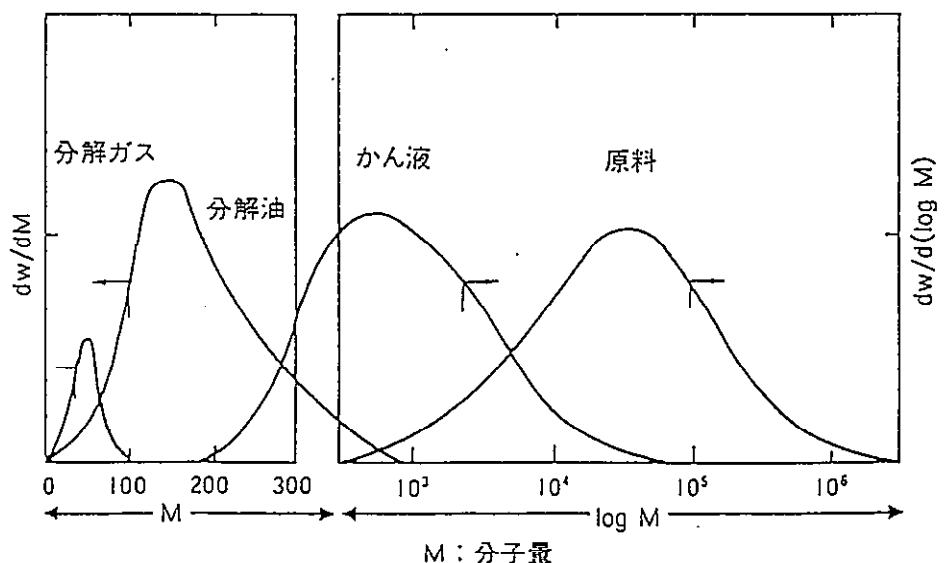
その他の残留炭素、引火点、発熱量、ヨウ素価などについても樹脂によってそれぞれ違いがある。

熱分解油化補償を設計するには加熱装置としての伝熱係数とか流動状態を推定する必要があるが、反応器に入っているのがかん液であるという

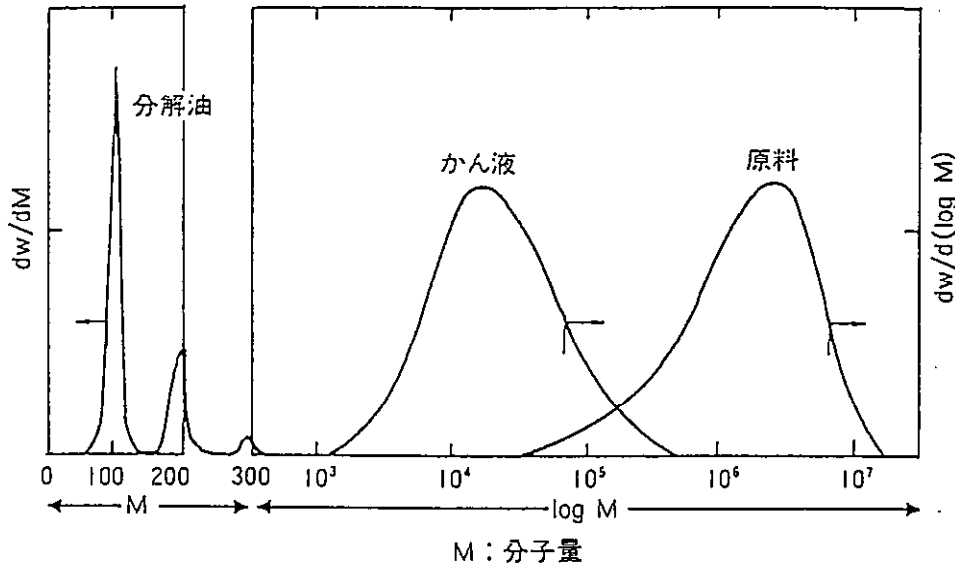
第1図 分解留出型反応器



第2図 ポリエチレンの分解生成物および原料の分子量分布



第3図 ポリスチレンの分解生成物および原料の分子量分布



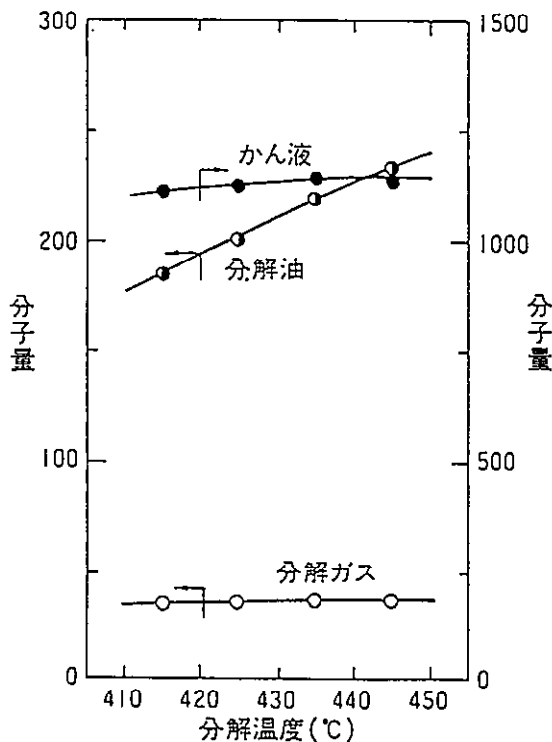
意味で、かん液の性質を知ることが重要である。また、熱分解油化プロセスにおける課題の1つ、反応器の伝熱面におけるコーキングの抑制もかん液の問題である。

2-2 分解油

3樹脂の分解油の諸性状を第2表に、炭素数分布を第7、8、9図に示す。

分解油は、高分子が分解して低分子量化し、反応器の中でいったん気相に移ってから留出したもの

第4図 分解生成物の平均分子量 (ポリエチレン)

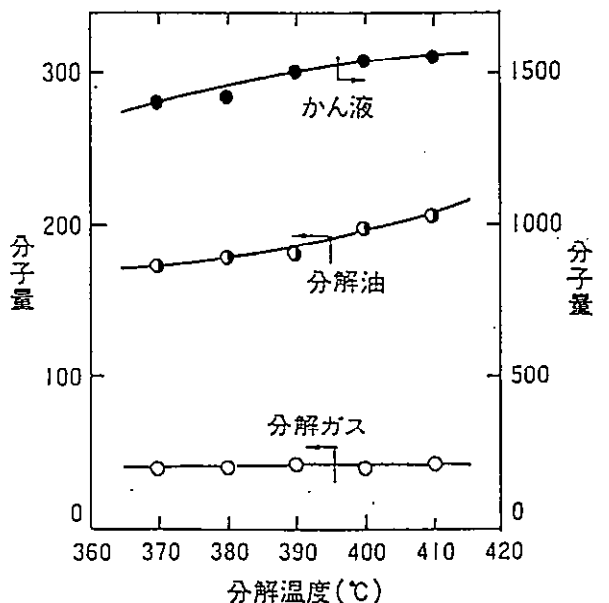


ので、それが系外に取り出される過程で、もしくは取り出されてから冷却され、室温では液状となったものである。

PEの分解油をガスクロで分析すると、 C_3 から C_{30} 程度までの成分がスペクトル状に含まれたデータが得られ、各炭素数ごとにパラフィン、1-オレフィン、両端が二重結合になったジオレフィンが存在する。第7図では、各炭素数ごとにこれらをひとまとめに示した。

PEの分解油は平均分子量のみを比較すれば灯油に相当する油であるが、沸点範囲が広く、ガソリン分、軽油相当分も含まれる。燃料油としての適合性では、オクタン価は小さいのでガソリンエンジンには不向きであるが、セタン価は比較的大きいと考えられるのでディーゼルエンジンの燃料油としては有望であろう。

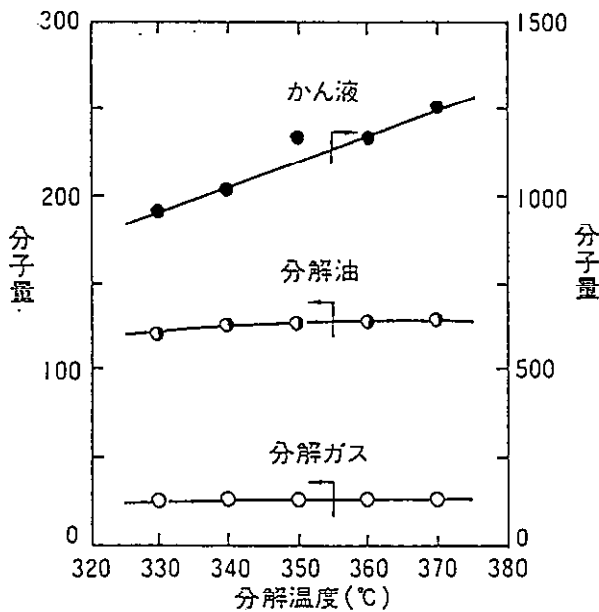
PEの分解油は原料の化学構造から、当然のことながら直鎖成分がほとんどを占めるので、分解条件（分解温度が高いとなりやすい、経験では



435°C以上) によってはワックス状になることがある。しかし、このワックスはいわゆるパラフィンワックスのような固いろう状のものではなく、指でつつけば容易に崩すことができる程度のものであり、人間の体温では油状に戻る。第2表のデータを見ても分かるように、50°Cでの粘度は1.39~3.25cstで、バーナー燃焼するのであれば十分すぎるほど低い粘度であり、これ以上の軽質化をはかる必要はない。

PPの分解油は少し黄色みを帯びた透明できれいな液体である。第8図に炭素数分布を示す。

第6図 分解生成物の平均分子量 (ポリステレン)



第1表 かん液の性状

	分解温度 (°C)	比重 (25°C)	粘度(160°C) (cst)	灰分 (wt%)	残留炭素 (wt%)	引火点 (°C)	高位発熱量 (cal/g)	平均分子量	ヨウ素価 (g-I ₂ /100g)
PE	400	0.867	122	0.053	0.24	296	11,180	1,150	12.8
	415	0.896	364	0.145	0.26	290	11,130	1,220	16.9
	425	0.902	522	0.210	0.35	287	11,140	1,240	19.2
	435	0.911	769	0.222	0.47	278	11,150	1,260	20.2
	445	0.918	727	0.313	0.82	281	10,990	1,260	21.8
PP	370	0.890	71.7	0.061	0.10	209	10,840	1,410	27.1
	380	0.893	76.0	0.071	0.11	217	10,700	1,430	28.9
	390	0.898	85.6	0.100	0.11	221	10,760	1,510	32.1
	400	0.903	119	0.079	0.13	235	11,700	1,550	32.8
	410	0.905	211	0.104	0.14	244	10,650	1,560	35.4
PS	330	1.049	21.5×10 ²	0.012	2.65	160	9,960	915	4.97
	340	1.050	35.0 //	0.021	2.39	163	10,000	1,053	5.39
	350	1.050	141 //	0.024	2.58	188	9,910	1,348	5.61
	360	1.051	225 //	0.024	2.73	179	9,860	1,340	5.67
	370	1.054	790 //	0.025	3.91	192	9,900	1,520	6.72

のポリプロピレンの分解油の炭素数分布は以下のようにして作成したものである。

PPの分解油をガスクロで分析すると、大小あわせ400本以上のピークが現れる。これらをいちいち同定したうえで炭素数分布を作成するのは事実上困難であるため、次のような工夫をする。

非極性固定相液体を有するカラムを用いてガスクロ分析を行うと、PPの分解油に含まれる各成分が沸点順に溶出したガスクロマトグラムが得られるが、このクロマトグラムを直鎖パラフィン基準に整理する(内部標準として一連の直鎖パラフィン、C₅~C₃₀を用い、各炭素数の直鎖パラフィンが現れる位置をあらかじめ確認しておく)。

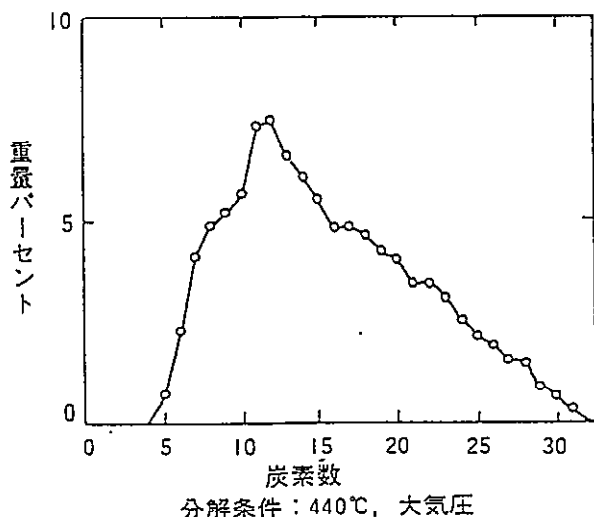
たとえば、n-C₉H₂₀のピークとn-C₁₀H₂₂のピークの間位置するピーク(20本以上ある)は、沸点が150.8°C(n-C₉H₂₀の沸点)と174.0°C(n-C₁₀H₂₂の沸点)の間にある成分と考えられるが、これらをひとまとめにして炭素数10に属する成分というように区分し、その合計ピーク面積から重量分率を算出する。各炭素数の重量分率を相当する炭素数を横軸にプロットすると第8図が得られる。このようにして得られた炭素数分布をnpグラムと称する。

第8図、すなわちPPの分解油のnpグラムはこのようにして作成された直鎖パラフィン基準の炭素数分布であるので、沸点が直鎖パラフィンの

第2表 分解油の性状

	分解温度 (°C)	比 重 (15°C)	粘度(50°C) (cst)	灰 分 (wt%)	残留炭素 (wt%)	引 火 点 (°C)	高位発熱量 (cal/g)	平 均 分 子 量	ヨウ素価 (g-I ₂ /100g)
PE	400	0.768	1.39	0.001	0.004	<25	11,130	181	82.3
	415	0.779	1.45	<0.001	0.005	<25	11,150	185	87.5
	425	0.785	1.90	<0.001	0.003	<25	10,890	201	85.3
	435	0.793	2.40	<0.001	0.005	28	10,970	219	83.7
	445	0.799	3.25	<0.001	0.006	32	10,890	232	83.5
PP	370	0.761	1.06	<0.001	0.004	<25	10,910	174	150
	380	0.767	1.18	<0.001	0.002	<25	10,970	179	148
	390	0.771	1.26	<0.001	0.004	<25	10,900	182	146
	400	0.775	1.50	<0.001	0.004	<25	10,860	200	143
	410	0.776	1.56	<0.001	0.003	<25	10,760	207	140
PS	330	0.9260	0.892	0.001	0.009	41	9,890	122	138
	340	0.9324	0.982	0.001	0.010	40	9,940	127	162
	350	0.9342	1.040	0.001	0.016	41	9,760	128	171
	360	0.9367	1.066	0.001	0.017	40	9,870	129	170
	370	0.9394	1.082	0.001	0.030	41	9,710	130	161

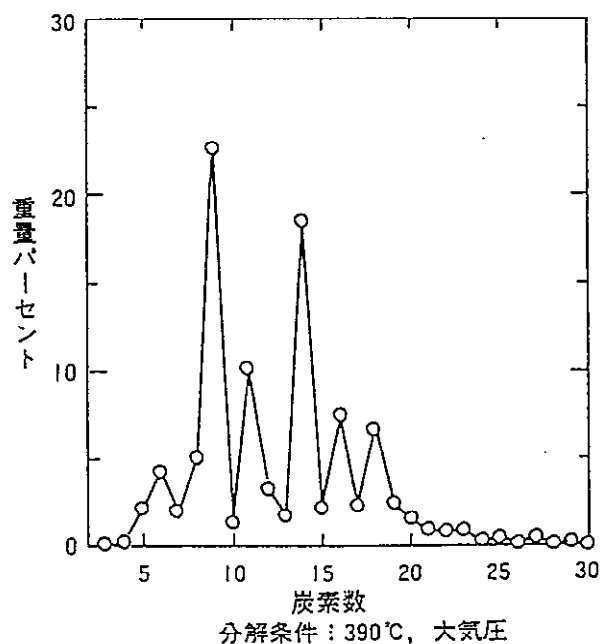
第7図 分解油の炭素数分布 (ポリエチレン)



それに対応することを意味し、プロットされた各点に帰属する成分の実際の炭素数は、かならずしも横軸の炭素数とは一致しない。一般に、炭素数が同じであれば直鎖パラフィンの沸点は分枝パラフィンの沸点より高いので、第8図には実際の炭素数がグラフ上の炭素数より大きい成分も含まれる。また np グラムには、作成するうえで成分の同定をする必要がない、分解油の全体像を表現できるなどの特徴がある。

第8図に示すように、PPの np グラムでは、炭素数 6, 9, 11, 14, 16, 18などがピーク成分となっているが、これらピーク成分となる炭素数は分解条件が変わっても変化せず、PPの分解油

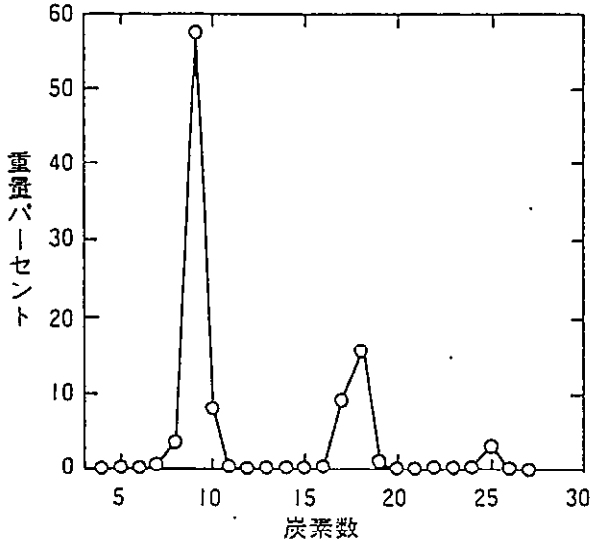
第8図 分解油の炭素数分布 (ポリプロピレン)



に関して常にこの形状が保たれる。また、ピーク成分となる炭素数に、たとえば3の倍数というような規則性がないが、これに直鎖パラフィン基準で区分したためであり、実際には第3表に示すように、第8図の各ピーク成分にはそれぞれ対応するプロピレンの量体成分が含まれることが分かっている。

すなわち、C₆にはプロピレンの2量体、C₉には3量体、C₁₁には4量体、C₁₄には5量体、C₁₆には6量体、C₁₈には7量体が帰属する。このよ

第9図 分解油の炭素数分布 (ポリステレン)



分解条件: 370°C, 大気圧

第3表 プロピレン量体成分の沸点と直鎖パラフィン基準の炭素数

炭素数 (8 図の横軸)	炭素数が意味する 沸点範囲 (°C)	プロピレン の量体成分	沸 点 (°C)
6	36.1~ 68.7	2 量体	62.2
9	125.7~150.8	3 //	136.2
11	174.0~197.8	4 //	192.0
14	235.3~252.5	5 //	236.4
16	270.6~286.8	6 //	272.7
18	320.2~317.0	7 //	302.9

第4表 ポリステレンの分解油に含まれる主な成分

炭素数 (第9図の横軸)	成 分
7	ベンゼン
8	トルエン
	エチルベンゼン
9	スチレン (モノマー)
	クメン
	アリルベンゼン
10	α-メチルスチレン
18	スチレンの2量体
25	// の3量体

うに量体成分の生成量が多いのがPPの熱分解の特徴でもある。

PPの分解油の諸性状については第2表に示した。PPの分解油は粘度も低く、さらさらとしており、かつPEの分解油のようにワックス状になることもない。燃料油として適しているばかりでなく、水添して他の用途に使うというようなこと

第5表 ポリエチレンの分解ガス組成

成 分	分 解 温 度	
	415°C (mol%)	445°C (mol%)
H ₂	5.1	6.0
CH ₄	14.2	12.0
C ₂ H ₄	8.0	8.9
C ₂ H ₆	19.4	15.4
C ₃ H ₈	21.4	19.6
C ₃ H ₆	17.2	17.9
1-C ₄ H ₈	4.5	6.3
i-C ₄ H ₈	0.0	0.1
n-C ₄ H ₁₀	7.6	10.3
i-C ₄ H ₁₀	0.1	0.1
C ₅	2.5	3.4
平均分子量	35.8	37.5

第6表 ポリプロピレンの分解ガス組成

成 分	分 解 温 度	
	380°C (mol%)	410°C (mol%)
H ₂	1.5	0.9
CH ₄	12.0	7.8
C ₂ H ₄	0.7	0.7
C ₂ H ₆	11.4	9.0
C ₃ H ₈	37.0	37.9
C ₃ H ₆	7.4	4.9
1-C ₄ H ₈	0.0	0.0
i-C ₄ H ₈	28.6	37.5
n-C ₄ H ₁₀	0.8	0.7
C ₅	0.6	0.6
平均分子量	41.3	44.0

も期待される。

第9図は、PPの場合と同様な方法で作成したPSの分解油の炭素数分布、すなわちPSのnpグラムである。

PSのnpグラムは炭素数9, 18, 25に偏在した分布をしているが、それぞれモノマー, 2量体, 3量体が帰属する。PSについても量体成分が多く生成するといえるが、PSの場合、とくにモノマーの生成割合が多く、約50%に達する。量体成分以外の成分も含め、PSの分解油に含まれる主な成分を第4表にまとめる。C₇にはベンゼン, C₈にはトルエン, C₉にはエチルベンゼン, スチレン, クメン, C₁₀にはアリルベンゼン, α-メチルベンゼンが含まれる。

第7表 ポリスチレンの分解ガス組成

成分	分解温度	
	330°C (mol%)	370°C (mol%)
H ₂	15.5	11.4
CH ₄	21.1	26.7
C ₂ H ₄	20.3	17.0
C ₂ H ₆	4.3	10.7
C ₃ H ₆	31.5	20.7
C ₃ H ₈	5.3	10.2
C ₄	2.0	3.3
平均分子量	27.3	27.5

ポリスチレンの分解油の粘度は約 1cst で、水の粘度とほぼ同じである。燃やすと煤（すす）が出やすいが、これはベンゼン環を含むことによる。しかし、適当な燃焼条件を選べば完全燃焼させることは可能である。

2-3 分解ガス

分解ガス組成の測定例を第5, 6, 7表に示す。

PE, PP, PSいずれの分解ガスもそれぞれ特徴ある内容となっている。たとえばPEではメタン、エタン、プロパン、プロピレンが多く、エチレンは以外に少ない。またPPではプロピレン、イソブテン、エタン、メタンなどが多い。PSについては分解ガスの発生量自体が極端に少ないので、組成うんぬんしてもあまり意味はない。

分解ガスの生成量（分解留出物に占める割合）は、PE, PP, PSについてそれぞれ4~7%, 3~6%, 0.1~0.15%である。分解留出型反応器では灰分など微量の不揮発性成分を除けば、プラスチックはほぼ100%留出することが前提となっている。したがって分解油得率の期待値は、PE, PPではおよそ95%, PSでは99.9%である。

4. おわりに

本稿ではPE, PP, PSを分解留出型反応器で熱分解した際の分解生成物について説明した。PE, PP, PSの熱分解では、第1図のような分解留出型の反応器を採用する限り、ここに示したデータと大きな違いはでないと考える。

従来、プラスチックの熱分解油化に関するデータは数多く提出されているにもかかわらず、必ずしも一定の結果が得られていない。その理由は、冒頭にも述べたように、プラスチックの熱分解生成物が分解条件（温度、圧力）ならびに反応型式により変化するからである。

引用文献

- (1) 村田勝英, 化学経済, Vol.41(4月号), 41(1994)
- (2) 村田勝英, 化工論文集, 8; 155 (1982)
- (3) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 1973, 2414
- (4) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 1975, 192
- (5) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 1975, 1241

Appendix A 分枝パラフィンの沸点推算

—— Wiener 法による ——

Wiener の方法は構造式のみを知って分枝パラフィンの沸点を推算する方法で、ポリプロピレンの分解生成物にも適用することができる。以下推算法を述べる。

推算すべき分枝パラフィンの沸点と、それと炭素数の等しい直鎖パラフィンの沸点との差は次式で与えられる。

$$\Delta t = 98 \frac{\Delta \omega}{n^2} + 5.5 \Delta P \text{ [}^\circ\text{C]} \quad (\text{A-1})$$

ここで、 $\Delta t = t_o - t_b$, $\Delta \omega = \omega_o - \omega$, $\Delta P = P_o - P$

n ; 炭素数

t_o, ω_o, P_o ; 直鎖パラフィンの標準沸点, 経路数^{*1}, 偏極数^{*2}

t_b, ω, P ; 推算すべき分枝パラフィンの標準沸点, 経路数, 偏極数

である。

直鎖パラフィンの標準沸点 t_o , 経路数 ω_o , 偏極数 P_o はそれぞれ次式で表わされる。

$$t_o = 745.42 \log(n + 4.4) - 689.47 \text{ (}^\circ\text{C)} \quad (\text{A-2})$$

$$\omega_o = (n^3 - n) / 6 \quad (\text{A-3})$$

$$P_o = n - 3 \quad (\text{A-4})$$

ここで、ポリプロピレンの分解によって得られる分枝パラフィンの経路数 ω , 偏極数 P は、各シリーズの生成物によって異なり、それぞれ以下の式で表わすことができる。

C_{3m} シリーズ

$$\omega = (n^3 + 3n^2 - 6n) / 9 \quad (\text{A-5})$$

$$P = (2n - 3) / 3 \quad (\text{A-6})$$

C_{3m+1} シリーズ

$$\omega = (n^3 + 3n^2 - 9n + 5) / 9 \quad (\text{A-7})$$

* 1 経路数 : 分子内の任意の 2 個の炭素間の結合数の和

* 2 偏極数 : 三つの C-C 結合をへだてた炭素原子の組の数

$$P = (2n - 2) / 3 \quad (A-8)$$

C_{3m+2} シリーズ

$$\omega = (n^3 + 3n^2 - 3n - 5) / 9 \quad (A-9)$$

$$P = (2n - 4) / 3 \quad (A-10)$$

式(A-5)～(A-10) は、経路数、偏極数の定義にしたがい、各シリーズについて帰納法的に求めたものである。以上の関係式により、ポリプロピレンの分解によって得られる分枝パラフィン群の沸点を推算することができる。

計算例：炭素数9の分枝パラフィン(2,4-ジメチルヘプタン)について示す。これは C_{3m} シリーズに属するので、 $n=9$ とすると、

$$\text{式(A-5)から} \quad \omega = 102$$

$$\text{式(A-6)から} \quad P = 7$$

$$\text{式(A-2)から} \quad t_0 = 150.8^\circ\text{C}$$

$$\text{式(A-3)から} \quad \omega_0 = 120$$

$$\text{以上から、} \quad \Delta\omega = \omega_0 - \omega = 18$$

$$\Delta P = P_0 - P = -1$$

$$\text{式(A-1)から} \quad \Delta t = 16.3^\circ\text{C}$$

すなわち、 $t_b = t_0 - \Delta t = 134.5^\circ\text{C}$ が得られる。