

## プラスチック熱分解における分解速度について

村田 勝 英

### 1. はじめに

プラスチックが熱分解する速さ、すなわち分解速度は、プラスチックの熱分解に関する研究をするうえでの、重要な測定項目の1つであるが、その定義は各研究者によって異なり一定しない。また、プラスチックの分解速度は、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も変化する。

ここではまず、プラスチックの熱分解における“熱分解速度のいろいろ”を紹介し、プラスチックの分解速度にも種類があることを説明する。その上で、実測例としてポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)およびポリスチレン(PS)を、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)※1)を用いて熱分解した際の分解速度、ならびに熱重量分析から求めた分解速度(DTG)を紹介する。

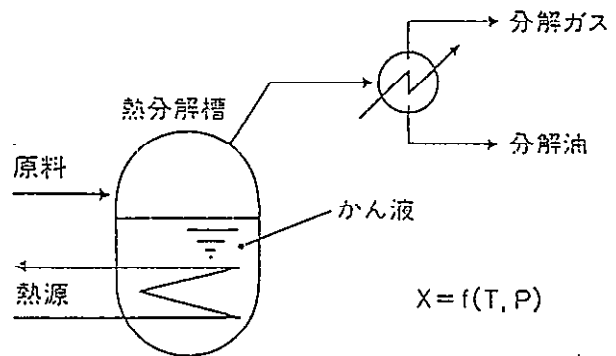
さらに、混合プラスチックの熱分解挙動から、熱分解反応における異種ポリマー間の相互作用について考察する。

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。

第1図 分解留出型反応器



### 2. 熱分解速度のいろいろ

プラスチックの分解速度の定義が研究者によって一定しない理由の1つは、分解速度を求めるためには熱分解の進展状況を定量的に表現する必要があるが、その際に、測定する量が研究者によって異なることであり、理由の2つ目は、分解速度の表現に違いがある(より直接的に言えば単位が異なる)ことである。

分解速度の定義の違いは、回分操作と流通操作の間でとくに顕著で、このことが回分操作でとられたデータは数多く発表されているにもかかわらず、それらが一概に流通操作の熱分解(熱分解油化装置)に適用されないことへの理由の1つとも

なっている。

分解速度の定義は、プラスチック熱分解の本質にもかかわる事項を含むので、以下にやや詳しく述べる。

## 2-1 熱分解の定量

プラスチックの熱分解速度を求めるためには、熱分解の程度を定量的に表現する必要があるが、その際、熱分解がどれくらい進んだかを知るために測定する量としては、以下のようなものがあげられる。

- ①試料の重量減少
- ②留出物の量
- ③平均分子量、もしくは分子量分布の変化
- ④固有粘度の変化
- ⑤C—C二重結合の増加

プラスチック（高分子）の熱分解がC—C結合の開裂反応（もしくは側鎖の離脱反応）であるという立場に立てば<sup>注2)</sup>、上記の①～⑤のなかでは、C—C二重結合の増加が最も直接的な分解量を表す。なぜなら、高分子の熱分解においては、C—C結合の開裂が1回起きると、C—C二重結合（C=C）が1つ生成するという関係があり、C—C結合の開裂とC—C二重結合の生成には、1対1の対応が成立するからである。

この1対1の関係は、高分子の側鎖が離脱する熱分解においても成立する。例えば、ポリ塩化ビニルが熱分解して塩化水素を生成する際にも、塩化水素と二重結合が1対1の割合で生成する。

プラスチックの熱分解によって生じる二重結合は、かん液、分解油、分解ガスのそれぞれにオレフィン類として生成する。かん液および分解油中の二重結合はヨウ素価、または臭素価を測定することにより求め<sup>注3)</sup>、分解ガス中の二重結合はガスクロ分析の結果から算出するのが普通である。

注2) 高分子の主鎖がすべてC—C結合でできているわけではないが、本稿では話の内容を単純化するため、C—C結合に限定して論を進める。

注3) ヨウ素価（臭素価）は、試料100gと反応する

ヨウ素（臭素）の量と定義される。また、ベンゼン環の二重結合はヨウ素価（臭素価）にはカウントされない。すなわち、ベンゼンのヨウ素価（臭素価）は0.0である。

前報<sup>(4)</sup>で紹介した、分解留出型反応器を使ったPE、PP、PSの熱分解に関する研究<sup>(4), (5), (6)</sup>では、かん液のヨウ素価が一定であること、すなわち、反応器の二重結合濃度が定常状態に保たれていることをあらかじめ確認したうえで、分解速度の測定を行った。

分解留出型反応器による熱分解操作では、見掛け上、かん液の二重結合は一定値に保たれ、生成した二重結合は、分解ガスと分解油に含まれるオレフィン類として全量留出する。このかん液の二重結合が一定濃度に保たれるということが、分解留出型反応器における定常状態の定義でもある。

うがった考えではあるが、C—C二重結合を生成するという意味で、プラスチックの熱分解装置はC—C二重結合の製造装置という見方もできる。

厳密さはさておき、回分操作の熱分解と分解留出型反応器（流通操作）の熱分解の違いは、かん液の二重結合濃度が時間とともに変化する（回分操作）か、変化しない（分解留出型）かである。この違いは分解速度のみならず、分解生成物組成にも影響を与える。

C—C二重結合に関する話が長くなったが、プラスチックの熱分解処理という立場に立てば、分解速度は①または②の測定が必要である。一般には少量の試料を回分操作で熱分解する場合には重量減少を扱い、多量のプラスチックを流通操作で熱分解する場合には留出量を扱う。

平均分子量もしくは分子量分布の測定は、分子量の減少からC—C結合の切断数が計算できるため、高分子熱分解の動学的考察をする目的で行われることが多い。

試料を回分操作で熱分解し、熱分解の進展状況をかん液の分子量の変化としてとらえ、動学的考察を行う。また、固有粘度はその値から平均分子量が求められるという意味で、平均分子量のケースに帰着する。

このように、プラスチックの熱分解速度は、研究者がそれぞれの意図・目的に合うように測定量

を工夫するので、一定の定義とはならない。分解速度データを参照したり、報告したりする場合には、この点を十分明確にする必要がある。

## 2-2 分解速度の表現

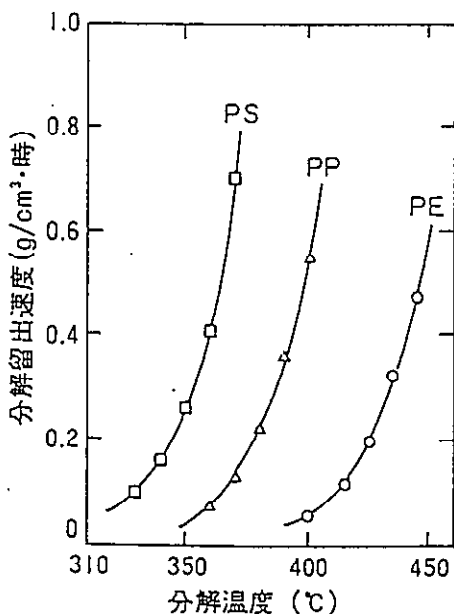
測定量が同じでも、分解速度の表現（単位のとりに方）に違いがあることがある。例えば、留出物または重量減少に着目した場合には、a～cのような速度表現があり、分子数、またはC-C二重結合に着目した場合にはd～fのような表現がある。

- a [kg-留出物/h], もしくは [kg-重量減少/h]
- b [kg-留出物/kg-かん液・h], もしくは [l/h]
- c [kg-留出物/l-反応器容積・h]
- d [mol-分子/h], [mol-二重結合/h]
- e [mol-二重結合/kg-かん液・h]
- f [mol-二重結合/l-反応器容積・h]

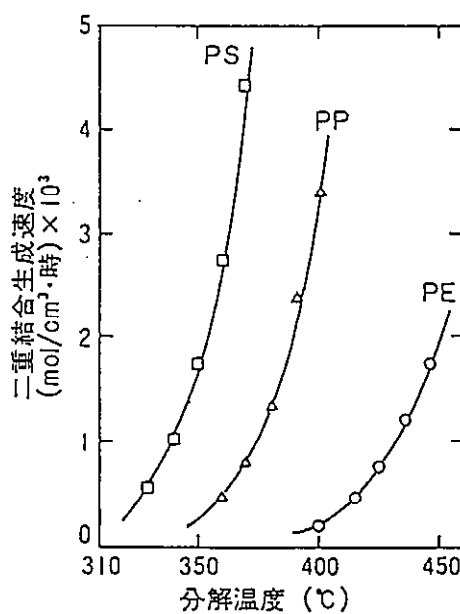
単位の取り方にはこのほかにもいろいろ異なった表現が考えられるが、ここでは使用される頻度が比較的高い例を示した。これらのなかで、aとdは回分操作の場合に使われ、b、c、e、fは流通操作、とくに分解留出型反応器の場合に使われる。

以上のように、一口に熱分解速度といってもい

第2図 単味プラスチックの分解留出速度



第3図 単味プラスチックの二重結合生成速度



ろいろな種類があるので、十分注意して読み取る必要がある。そういう著者自身もいろいろな分解速度を使い分ける張本人で、その場その場で都合のよい定義の分解速度を用いるので読者も注意されたい。

## 3. 分解留出型反応器で求める分解速度

ここでは、分解留出型反応器を使ってPE, PP, PSを熱分解した場合の分解速度を示す。

3-1項ではPE, PP, PSを単味で熱分解した場合の分解速度、3-2項では混合プラスチックの分解速度を示し、それらが単味プラスチックの分解留出速度とどのように関係づけられるかを説明する。

### 3-1 単味プラスチックの場合

第2, 3図に分解留出型反応器でPE, PP, PSを個別に熱分解した場合の分解速度を示す。第2図は分解留出速度（単位時間、単位容積当たり留出する分解ガス+分解油の量 [g-留出物/cm³-反応器容積・h]）、第3図は二重結合生成速度（単位時間、単位容積当たり分解ガス+分解油に含まれて留出するC-C二重結合の量 [mol-二重結合/cm³-反応器容積・h]）の分解温度に

対する変化を示す。分解圧力は大気圧である。

第2, 3図に示すように、PE, PP, PSには（これら3樹脂に限らないが）、それぞれ固有の分解温度範囲があり、それを外れると事実上、熱分解操作はできなくなる。

例えば、PSの熱分解は320～370°Cの温度範囲で行われ、これ以上高い温度ではPSの分解が激しくなり過ぎて、反応器に安定な液相部を維持

することが困難になる。一方、これ以下の温度では留出速度が小さく、定常状態になるまでの時間がかかり過ぎるし、実用面でも採用されない。

PP, PEについても同様なことがいえ、分解温度の範囲はそれぞれ350~400°C, 400~450°Cである。

### 3-2 混合プラスチックの場合

以下の説明では、簡単化するため次のような略号を用いる。

E\*P: PE, PPの混合プラスチック (等量混合)

P\*S: PP, PSの混合プラスチック (等量混合)

S\*E: PS, PEの混合プラスチック (等量混合)

E\*P\*S: PE, PP, PSの混合プラスチック (等量混合)

上述のように、大気圧下の熱分解では、370°C以上のPSを分解留出型反応器で安定に分解することは難しい。一方、400°Cより低い温度では、PEの分解留出速度は極めて小さく、少量の分解ガスは生成するが、分解油相当分は事実上留出しない。

この2種類のプラスチックを混合すれば果たして、熱分解処理できるのであろうか。結論からいえばできるが、その場合の分解温度と分解速度の関係はどうなるのか、また分解生成物に影響が現れるのであろうか。

ここで、 $R_E$ ,  $R_P$ ,  $R_S$ を単体プラスチック (PE, PP, PS)のそれぞれの分解留出速度、 $R_{E*P}$ ,  $R_{P*S}$ ,  $R_{S*E}$ ,  $R_{E*P*S}$ を各混合プラスチックの同様な分解留出速度とすると、異種ポリマー間の相互作用を無視すれば、単体プラスチック

の分解留出速度と混合プラスチックの分解留出速度の間には以下の関係式が成立する。すなわち、分解留出型反応器の特徴として、混合プラスチックの分解留出速度は、単体プラスチックの分解留出速度の調和平均として表される。

式誘導の詳細については説明を省略するが、関心のある方は既報<sup>16)</sup>を参照していただきたい。

$$\frac{2}{R_{E*P}} = \frac{1}{R_E} + \frac{1}{R_P} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{2}{R_{P*S}} = \frac{1}{R_P} + \frac{1}{R_S} \dots\dots\dots(2)$$

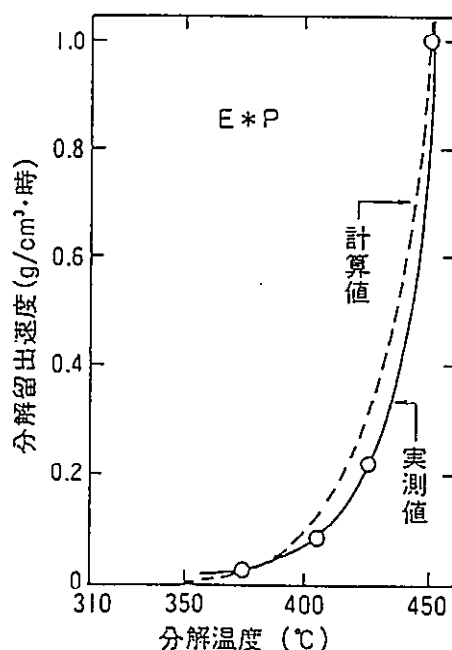
$$\frac{2}{R_{S*E}} = \frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_E} \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{3}{R_{E*P*S}} = \frac{1}{R_E} + \frac{1}{R_P} + \frac{1}{R_S} \dots\dots\dots(4)$$

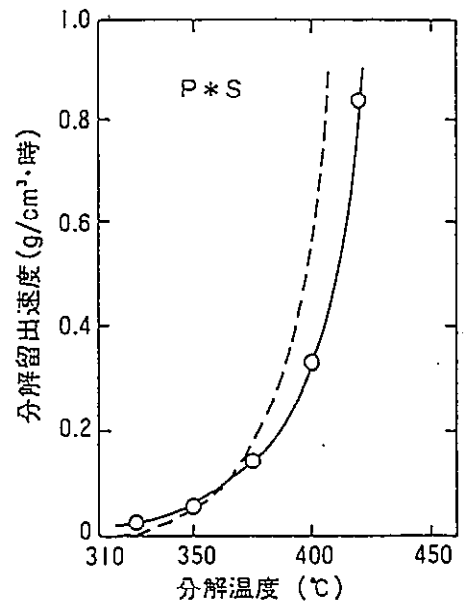
第4~7図に混合プラスチックの分解留出速度を示す。実線が実測結果、点線が単体プラスチックの分解速度から(1)~(4)式を使って計算した結果である。

ただし、第2図をみても分かるように、370°Cより高い温度でのPSの分解留出速度の実測値はないが、これより高い温度でPSの速度値が必要な場合には、分解留出速度のアーレニウスプロットを高温側に延長して必要な値を求めた。PEについては、低温側にアーレニウスプロットを延長し、必要な値を求めた。PPの場合も同様である。

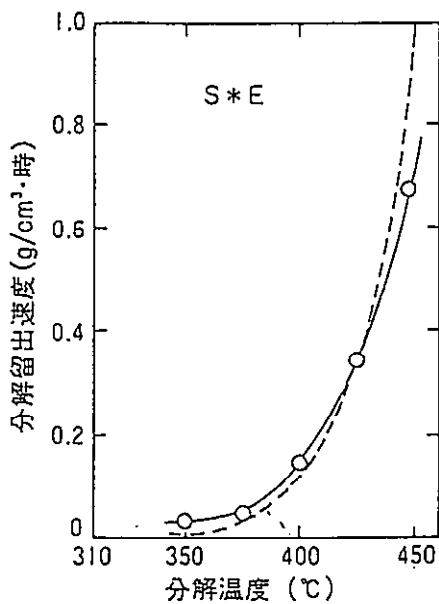
第4図 混合プラスチックの分解速度 (PE\*PP)



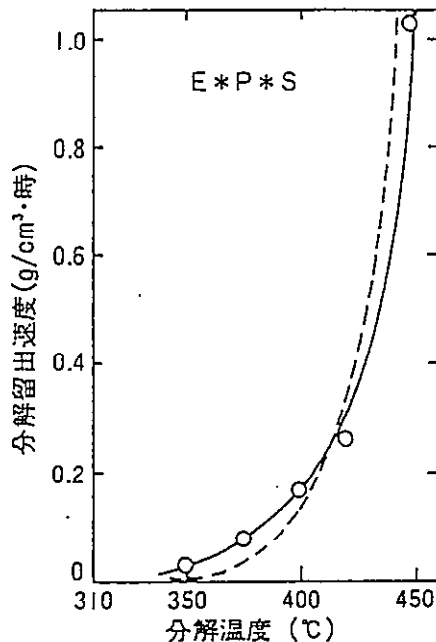
第5図 混合プラスチックの分解速度 (PP\*PS)



第6図 混合プラスチックの分解速度 (PS\*PE)



第7図 混合プラスチックの分解速度 (PE\*PP\*PS)



450°CのPSはいったいどうなっているのだろうか。

S\*Eの場合、高温側で実測値が計算値より小さくなるのは、PSの分解速度が小さくなったためである。(3)式にPE単味の分解速度 $R_E$ と実測のS\*Eの分解速度 $R_{S*E}$ を代入して $R_S$ を逆算すると、450°CでのPSの分解留出速度は1.00となる。これはアーレニウスプロットを延長して求めたPSの分解留出速度の約20分の1である。

第4～7図では、実測の分解留出速度と計算で求めた分解留出速度の間には一定の傾向がみられる。すなわち、低温側では実測値が計算値より大きく、高温側では計算値が実測値より大きい。

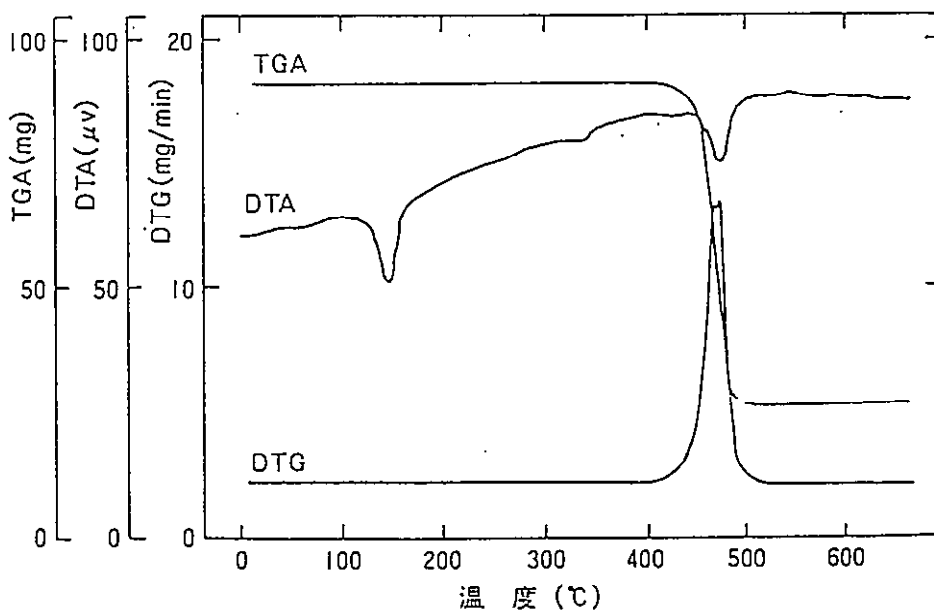
PEとPSの混合物(S\*E)を例にとると、350°Cでの分解留出速度は、実測値が0.029、計算値が0.0061である。すなわち、PEの低温側での分解留出速度は、第2図から予測されるほどには小さくならず、PSの影響を受けて約5倍にも大きくなり、分解留出型の熱分解操作が成立するようになる。

逆に、高温側では計算値の方が実測値より大きくなる。同じくPEとPSの混合物を例にとると、450°Cでは $R_{S*E}$ の実測値が0.73、計算値が1.13で、実測値の方が約1.5倍大きくなっているが、当然のことながら、この温度でもPE、PSの混合物は安定に反応器にとどまり、分解留出型の熱分解操作が可能である。

以上のように、混合プラスチックの熱分解では、低温側では分解しやすいプラスチックが、分解しにくいプラスチックの分解を助け(分解を早め)、高温側では分解しにくいプラスチックが分解しやすいプラスチックの分解を抑制し、安定な分解操作が可能になるように働く。

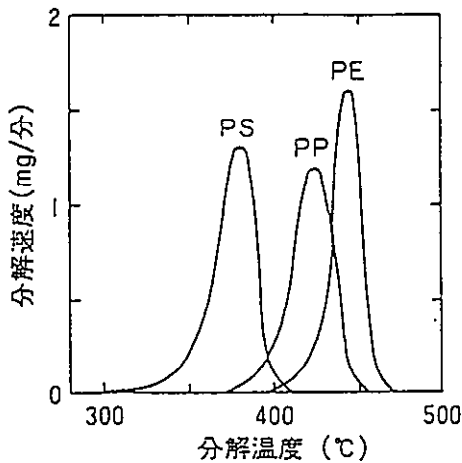
さらに簡単に言えば、分解温度範囲の異なるプラスチックを混合して熱分解したとしても、適当な中間温度で折り合いが付き、所定の分解留出型

第8図 ポリエチレンの熱分析

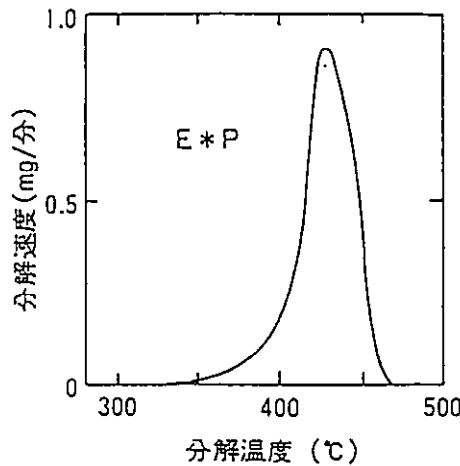


昇温速度4.4°C/分, N<sub>2</sub>雰囲気

第9図 単体プラスチックのDTG曲線



第10図 混合プラスチックのDTG曲線 (PE\*PP)



は省略し、とくに混合プラスチックの分解速度を調べるという目的で、DTGにのみ着目し、熱分解における異種ポリマーの相互作用を説明する。

注4) 重量減少速度を表す。前述の分類では①-aに属する。

第9図にPE, PP, PSのDTGを示すが、各プラスチックの分解温度領域が明白に示されている。

例えば、PEとPSとでは分解温度の重なりはほとんどない。

また第10~13図に各混合プラスチックのDTGを示す。第9図と第10~13図を比較すると、明らかに混合の影響が存在することが分かる。2つ以上のプラスチックを混ぜ合わせると、程度の差こそあれ、必ず分解温度の高いプラスチックが、より低い温度から分解を開始するように影響を受ける。

E\*Pの場合、単純に第9図のDTGを合成すれば、PEのピークは445°C付近にくるはずであるが、第10図では427°Cにきており、明らかにPEが低めの温度から分解を開始するように影響を受けている。

P\*Sの場合には、混合の影響がさらに顕著に現れる。第9図に示すPP, PSのDTGを単純に合成すれば、380°Cと424°C付近に2つのピーク

操作が可能となる。

#### 4. 熱重量分析で求める分解速度

ここではもう1つの分解速度、熱重量分析で求める分解速度の例を示す。

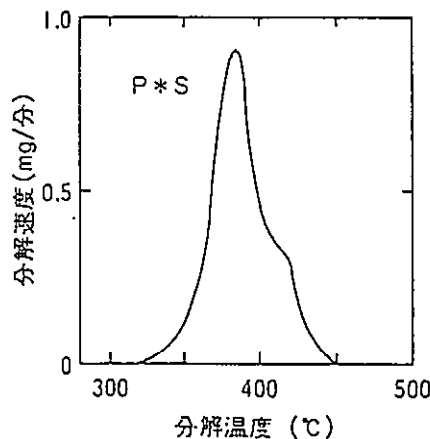
熱分析は高分子の熱的特性を知る手段としてよく用いられるが、第8図にPEの熱分析結果を示す。

PEを不活性ガス雰囲気下で加熱すると、100°Cまでは何の変化もみられないが、120°C付近からDTA (示差熱曲線) に吸熱ピークが現れる。この温度領域ではTGA (熱重量曲線), DTG (微分熱重量曲線) に変化は認められないので、PEに相転移、または融解に相当する変化が生じていることを示す。

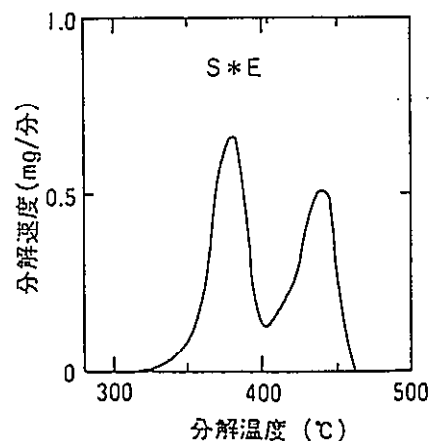
TGAおよびDTGに380°C付近まで変化は認められないが、400°Cを過ぎると重量減少 (TGA) は顕著になり、その速度 (DTG, mg/分) も急激に増大する。また、DTAにおいても著しい吸熱がみられ、明らかに熱分解が生じていることを示している。

PP, PSについても、同様な熱分析の結果を示すことができるがここで

第11図 混合プラスチックのDTG曲線 (PP\*PS)

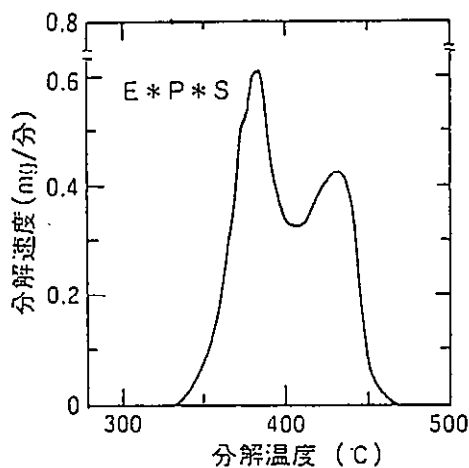


第12図 混合プラスチックのDTG曲線 (PS\*PE)



クが存在するはずであるが、実際には第11図に示すように、P\*SのDTGには385°C付近にただ1つのピークしか現れず、PPのピークはPS側に吸収されてしまう。

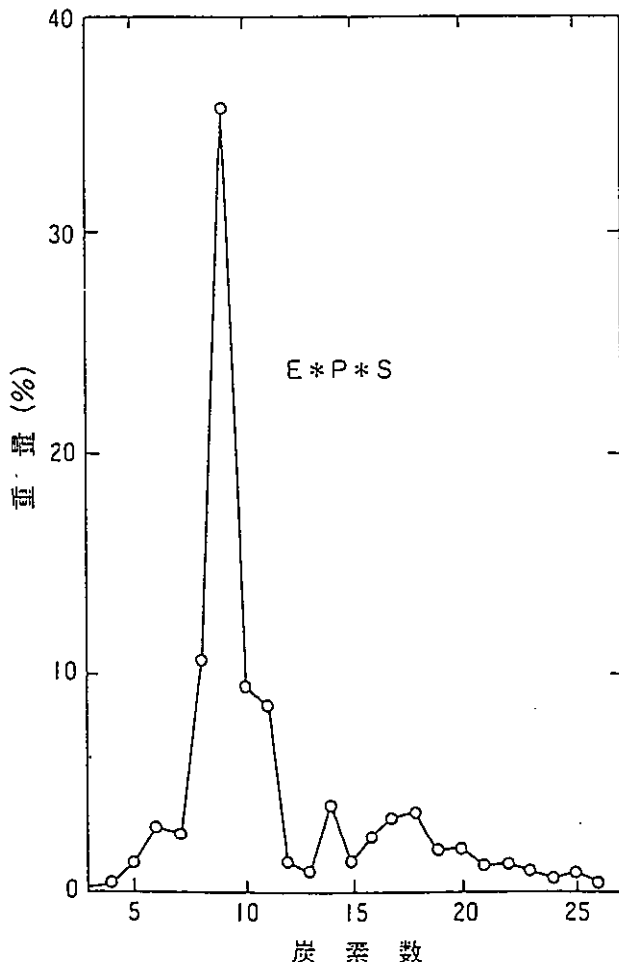
第13図 混合プラスチックのDTG曲線 (PE\*PP\*PS)



S\*Eでは、第12図に示すように2つのピークが存在するが、PE単独の場合と比較し、ピークの鋭さが失われ、すそ野が低温側に広がっている様子が分かる。

E\*P\*Sの場合、第13図に示すように、

第14図 混合プラスチックの分解油の炭素数分布



クは2つとなり、S\*Eの2つのピークがPPの存在により持ち上がったような形状となる。

混合の効果はP\*Sに最も大きく現れ、ついでE\*P、S\*Eの順である。また、PSの分解ピークは、混合することにより少しずつ移動するが、このPSのピークは、単味PS、S\*E、E\*P\*S、P\*Sでそれぞれ380、382、384、386°Cである。PP、PSとの相互作用が最も大きいことが分かる。

### 3-3 混合の効果

プラスチックを混合して熱分解すると、分解速度にその影響が現れるが、分解生成物には現れない。

混合プラスチックを熱分解すると、分解温度の高い方のプラスチックが個別に分解した場合より低い温度で分解を開始するようになる。この理由は、より低温で分解する方のプラスチックが先に分解し、その際発生するラジカルが、より高温で分解するプラスチックにとって、通常より低い温度にもかかわらず、分解を開始するのに必要なラジカルが豊富に存在するのと同じ状況をつくるためである。

また、P\*SがS\*Eより混合効果が大きいのは、PPの第3級水素の引き抜き反応が、PEの第2級水素を引き抜く反応より容易に起きるためと考えられる。

一方、分解生成物に混合の効果は現れない。ガスクロマトグラム、もしくは炭素数分布でみる限り、混合プラスチックの分解生成物は、単味プラスチックの分解生成物の和として表され、新たな成分が生成することはない。

分解生成物について多くは述べないが、混合プラスチックの分解生成物の例として、第14図にE\*P\*Sの分解油の炭素分布 (npグラム) を示す。他の混合プラスチックの分析結果などについては既報<sup>(6)</sup>を参照されたい。

## 5. おわりに

改めて感じたが、プラスチック (高分子) の熱

分解ほど、各人各様の反応速度を定義する反応系は、ほかにながような気がする。それがまた、不自然とも思われず受け入れられる。本文であげたもの以外にも、脱離する側鎖、特定の官能基などを定盤することもある。

一方、高分子熱分解の動力学 (Kinetics) という分野がある。そこでは高分子熱分解の反応機構とか反応速度式が扱われるが、多くは、ラジカル移動を伴う連鎖反応機構を仮定して速度式を立て、それらと個々の高分子の熱分解挙動とを比較し、特徴を述べるというものである。しかし、この高分子熱分解の動力学では、反応機構とか高分子の構造を調べることを目的とする場合が多く、内容も各論的でかつ回分操作のデータしか扱えないので、熱分解油化プロセスの開発に関しては無力である。

熱分解油化プロセスの設計に分解速度は当然必要な値と考えられるが、こと流通操作の反応実験で得た分解速度となると、データは途端に少なく

なる。流通操作を前提とする廃プラスチックの熱分解油化に関する報告でも、そのなかで分解生成物組成とか回収率の記述はあるが、整理された分解速度が報告されることはまれである。

筆者は、このあたりが現在の熱分解油化プロセスの課題の1つであろうと考えている。正確な分解速度がだせない装置は、物質収支を取りにくいとか、定常状態の維持が難しいという意味で不完全な装置である場合が多い。プラスチックの熱分解油化技術を発展させるため、今後はこのような点を考慮した研究が望まれる。

#### 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, 化学経済 Vol. 41 (7月号), 62 (1994)
- (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
- (6) 村田勝英, 秋本 実, 日本化学会誌1979, 774