

流通操作のプラスチック熱分解に関する Kinetics

村田 勝英

1. はじめに

本項では流通操作のプラスチック熱分解におけるKinetics、動力学について説明する。

高分子熱分解の動力学とは、ランダム開裂とか解重合（モノマー開裂）という高分子熱分解の反応機構に基づいて反応の速度式を組み立て、それを解いて高分子の分解率（重量減少率）、分子量の変化などを求めようとするものである。しかし、高分子の熱分解機構が複雑であること（第1図に定説を示す）、分解に関与する反応物、生成物ともに多数の成分からなること（分布関数で示される）などから、一般に複雑な数式の展開となる。

従来行われた高分子熱分解の動力学的研究は、すでに成書などにもまとめられているので^{1,2,3)}、興味のある方はそれらを参考にして頂きたい。

しかし、従来、数多く行われているこれら高分子熱分解の動力学に関する研究は、もっぱら回分操作の熱分解についてなされたもので、そのままでは、それらを最近の熱分解油化プロセ

スに使われている流通操作の熱分解に適用することはできない。

ここでは、改めて回分操作と流通操作の違いを述べるとともに、回分操作の熱分解と流通操作の熱分解を結びつける一連の基礎式を説明し、それらに基づいて、一般の熱分解油化プロセスに適用できる流通操作の高分子熱分解に関する動力学式を展開する。

このような理由で、前回までの説明からは廃プラスチック処理に数式は無縁と思われるが、今回だけは数式をふんだんに使った話になる。ただし、著者の本意が式の展開にあるのではなく、無粋な式を並べる意図・目的は別なところにある。すなわち、プラスチック熱分解におけるKineticsから工業的的油化装置に至る道筋を俯瞰することにより、

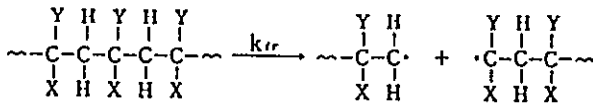
- ①プラスチック熱分解における回分操作と流通操作の関係を明確にする
 - ②プラスチック熱分解における反応設計に指針を与える
 - ③数多くの研究がある高分子熱分解の動力学なる分野（回分操作の熱分解）と、プラスチックの熱分解油化（流通操作の熱分解）を結びつけたい
 - ④プラスチック熱分解にこのような研究分野が存在することを知らせ、プラスチック熱分解の研究をますます盛んにしたい
- このような趣旨に沿い、次つぎと現れる式の

由来はさておき、文章の大意は読み取って頂けるように配慮したつもりであるので、煩雑な式

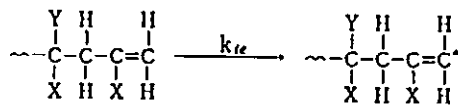
のところは絵として眺め、先へ読み進んで頂きたい。

第1図 高分子の熱分解機構

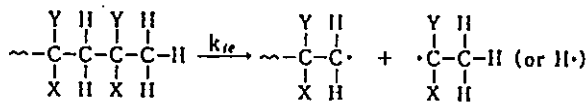
ランダム開始



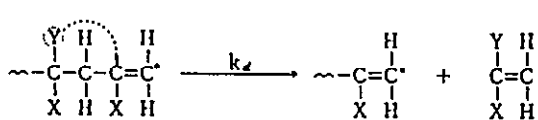
末端開始



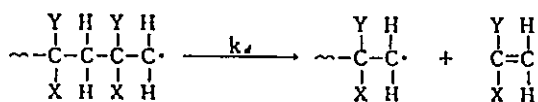
or



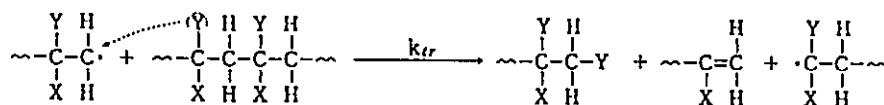
解重合(モノマー開裂)



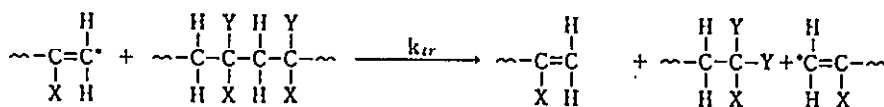
or



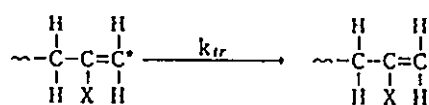
ラジカル移動(ランダム開裂)



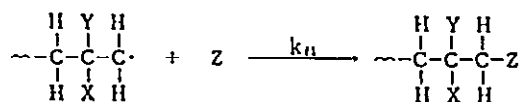
or



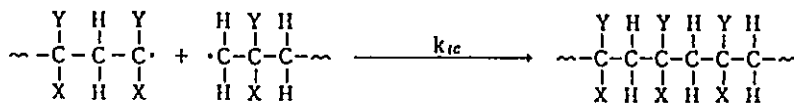
1分子停止



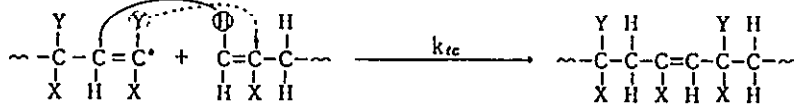
or



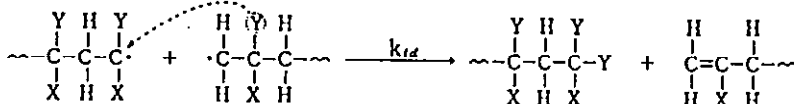
2分子停止再結合



or



不均化停止



2. 回分操作の動力学式と流通操作の動力学式

第2図に回分操作の反応器と流通操作の反応器(分解留出型反応器)を模式的に示す。

回分操作は非定常操作である。従って、回分操作の熱分解における動力学式は、高分子を熱分解した際の試料の分解率、モル数、固有粘度、重合度分布、平均重合度(もしくは分子量分布、平均分子量)など諸量の時間変化を、動力学定数(分解の速度定数、留出限界重合度、初期重合度など)を使って表すものである。ここで留出限界重合度とは、分解生成物のうち、その反応条件(温度、圧力)で留出可能な最も分子量の大きい成分の重合度をいう。定義から、重合度が留出限界重合度より大きい成分、すなわち、重合度が $L+1$ より大きい成分は反応器から留出しない。

回分操作での諸量 X は一般に式(1)のような関数形で表すことができる。(1)式的具体化は熱分解機構に基づいて行われるが、当該する高分子の k, L, DP_0 を知れば、(1)式から、任意の時間における諸量 X を計算することができる。当然ながら、熱分解機構が異なれば(1)式の内容も異なる。

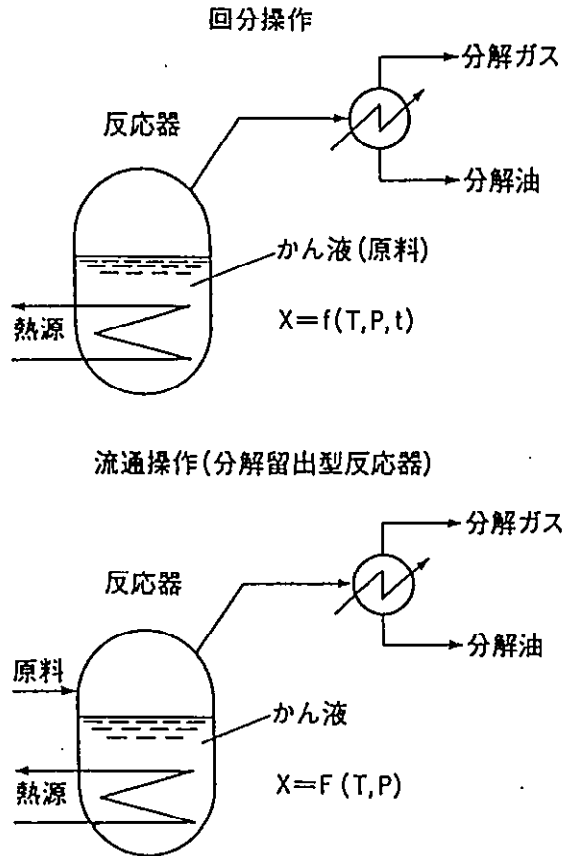
$$X = f(t, k, L, DP_0) \quad (1)$$

t : 時間, k : 分解の速度定数,

L : 留出限界重合度, DP_0 : 初期重合度

一方、流通操作で行われる熱分解は、定常状態にあると見なす。従って、流通操作の動力学式は、反応器に滞留する高分子(かん液)の諸量、すなわち重合度分布、平均重合度(もしくは分子量分布、平均分子量)、平均滞留時間、分解速度、反応器容積などを、同じく

第2図 高分子熱分解の反応器



動力学定数を使って表すものである。当然のことながら、流通操作の動力学式に時間依存の項は含まれない。

流通操作の動力学式は、一般に(2)式のように表される。すなわち、流通操作の動力学式を使えば、当該する高分子の k, L, DP_0 から反応器のなかに滞留する分解途上の高分子(かん液)の諸量 X を、机上の計算で求めることができる。

$$X = F(k, L, DP_0) \quad (2)$$

従来高分子熱分解の動力学に関する研究は、もっぱら回分操作の熱分解について行われ、最近の廃プラスチックの熱分解油化装置に適用できるような、流通操作の熱分解に関する動力学式は、一般には知られていない。言い方を換えれば、従来の研究は(1)式的具体化を目的として行われ、著者が1980年当時行った研究⁴⁾を除けば、(2)式的具体化を目的とした高分子熱分解の動力学に関する研究はないといってよい。

理由は、高分子熱分解の動力学に関する従来の研究は、反応機構を仮定し、その仮定した反応機構により、高分子の熱分解挙動を説明する

ことに主眼が置かれ、大量の廃プラスチックを処理するための熱分解など対象としてはいないからである。

ここではまず、(1)式と(2)式を関連づける基礎式を説明する。すなわち、回分操作の動力学式を流通操作の動力学式に変換する方法について述べ、その後、種々の熱分解機構について、流通操作の動力学式を各論的に求めてみる。次にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンの各実測データと、ここで導いた流通操作の動力学式から得られる結果とを比較し、分解留出型反応器における動力学の有効性、高分子の熱分解挙動などについて考察する。

3. 基礎式

ここでいう流通操作の反応器は、前報までにたびたび説明した分解留出型反応器である(第2図)。反応器内の温度は一樣で、かん液の滞留量も一定とする。また、回分操作の動力学式を導出するに当たってなされた仮定は、流通操作にも成り立つものとする。

ここで、m.u.moleなる単位を定義する。これは、monomeric unit moleの略で、重合度 DP の高分子1モルは、 DP [m.u.mole]に相当するとして定義され、さらにm.u.moleにモノマーの分子量 a を掛ければ、高分子の重量となる。すなわち、重合度 DP の高分子が n モル存在する場合、m.u.mole単位では nDP [m.u.mole]の高分子が存在し、重量単位では $anDP$ [重量単位]の高分子が存在することになる。以下の基礎式では、このm.u.moleとモルが使われる。理由は、モノマーの分子量が異なる種々の高分子にも同じ動力学式が適用できるように一般化を図ったためである。

初期重合度 DP_0 の高分子1 m.u.moleを分解したとき(回分操作)、 t 時間後に反応器に存在する重合度 DP のものモル数が n_{DP} であるとすれば、分解留出型反応器について、 t 時間前から $t+dt$ 時間前に供給された高分子 Qdt [m.u.

mole]のうち、現在反応器に残っている重合度 DP のもののモル数は、 $(Qdt) n_{DP}$ であるので、分解留出型反応器に滞留する重合度 DP のもののモル数 N_{DP} 、および成分量 M_{DP} [m.u.mole] はそれぞれ次式で表される。 Q は供給速度 [m.u.mole/h]。

$$N_{DP} = \int_0^{\infty} Q n_{DP} dt \quad (3)$$

$$M_{DP} = \int_0^{\infty} Q DP n_{DP} dt \quad (4)$$

また、 $t \sim t + dt$ 間に供給された高分子のうち、現在反応器に残っているのは $(Qdt) \cdot (1-C)$ [m.u.mole] であるので、以下の関係式が成立する。 C は回分操作の熱分解による分解率 (重量減少率) で、 $1-C$ は残存率を表す。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \int_0^{\infty} Q(1-C) dt \quad (5)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \int_0^{\infty} Q \frac{1-C}{\overline{DP}_{n,t}} dt \quad (6)$$

$$\overline{DP}_n = \frac{\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP}}{\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP}} \quad (7)$$

$$\bar{t} = \frac{1}{Q} \sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \int_0^{\infty} (1-C) dt \quad (8)$$

$$V_R = v_m Q \bar{t} \quad (9)$$

ここで、分解により重合度が L 以下となった成分は、反応器から速やかに留出するものとする。従って、 $\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP}$ 、 $\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP}$ はそれぞれ反応器に滞留する成分 (かん液) の全量 [m.u.mole] および全モル数を表す。

これらの式に、従来の研究によってすでに得られている、回分操作の熱分解の重合度分布 n_{DP} 、分解率 C 、重合度 $\overline{DP}_{n,t}$ などに関する式を代入すれば、分解留出型反応器における諸量を表す各式を導くことができる。以下にそれらを具体的に示す。

4. 流通操作の動力学式—I (単分散ポリマーの場合)

ここでは、高分子が単分散ポリマーである場合の、流通操作の動力学式を導く。

高分子は、一般には多分散ポリマーであるが、

順序として、ここではまず重合度 DP_0 の単分散ポリマーを分解留出型反応器に供給するとした場合の動力学式を考え、次節で多分散ポリマーについて考えることにする。

ランダム開裂の場合

分解留出型反応器にもつばらランダム開裂で分解するとされる高分子が供給された場合の動力学式を導く。

回分操作、初期重合度 DP_0 の単分散ポリマー 1 m.u.mole がランダム開裂したときの t 時間後の重合度分布を表す式が、Jellinek¹¹⁾ により (10)、(11) 式のように求められている。

$DP < DP_0$ のとき

$$n_{DP} = (1/DP_0) e^{-(DP-1)\tau} \{ (DP_0 - DP - 1) e^{-2\tau} - 2(DP_0 - DP) e^{-\tau} + (DP_0 - DP + 1) \} \quad (10)$$

$DP = DP_0$ のとき

$$n_{DP_0} = (1/DP_0) e^{-(DP_0-1)\tau} \quad (11)$$

ここで、 $\tau = k_{tr} t$ (k_{tr} : ランダム開裂の速度定数) である。

これらを使って分解留出型反応器の動力学式を導く。まず式(10)、(11)を式(3)、(4)に代入して積分を行うと、 N_{DP} 、 M_{DP} が次のように得られる。

$$N_{DP} = (Q/k_{tr}) \cdot 2 / (DP(DP^2 - 1)) \quad (12)$$

$$M_{DP} = (Q/k_{tr}) \cdot 2 / (DP^2 - 1) \quad (13)$$

$DP = DP_0$ のとき

$$N_{DP_0} = (Q/k_{tr}) \cdot 1 / (DP_0(DP_0 - 1)) \quad (14)$$

$$M_{DP_0} = (Q/k_{tr}) \cdot 1 / (DP_0 - 1) \quad (15)$$

Eqs. (10)~(13) からつぎの2式を得ることができる。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{k_{tr}} \cdot \frac{1}{L(L+1)} \quad (16)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{Q}{k_{tr}} \left[\frac{2L+1}{L(L+1)} - \frac{1}{DP_0} \right] \quad (17)$$

さらに式(16)、(17)を式(7)、(8)、(9)に代入すれば、流通操作/ランダム開裂の場合の、かん液の平均重合度 \overline{DP}_n 、平均滞留時間 \bar{t} 、反応器容積 V_R がそれぞれ求められる。

$$\overline{DP}_n = 2L + 1 - L(L+1)/DP_0 \quad (18)$$

$$\bar{t} = \frac{1}{k_{tr}} \left[\frac{2L+1}{L(L+1)} - \frac{1}{DP_0} \right] \quad (19)$$

$$V_R = \frac{v_m Q}{k_{tr}} \left[\frac{2L+1}{L(L+1)} - \frac{1}{DP_0} \right] \quad (20)$$

また、かん液の重合度分布は以下の式で表される。

$DP_0 > DP \geq L+1$ のとき

$$w_{DP} = \frac{2}{DP^2 - 1} \left[\frac{2L+1}{L(L+1)} - \frac{1}{DP_0} \right] \quad (21)$$

$DP = DP_0$ のとき

$$w_{DP_0} = \frac{1}{DP_0 - 1} \left[\frac{2L+1}{L(L+1)} - \frac{1}{DP_0} \right] \quad (22)$$

ここで、一般に高分子の初期重合度 DP_0 は留出限界重合度 L と比較して大きい、すなわち、 $DP_0 \gg L$ と考えられるので、式(18)~(22)における $1/DP_0$ は他の項と比較し無視できる。従って、式(18)~(22)はさらに以下のように簡略化できる。

$$\overline{DP}_n = 2L+1 \quad (23)$$

$$i = (1/k_{ir}) \cdot (2L+1)/(L(L+1)) \quad (24)$$

$$V_R = (v_m Q/k_{ir}) \cdot (2L+1)/(L(L+1)) \quad (25)$$

$DP_0 > DP \geq L+1$ のとき

$$w_{DP} = [2/(DP^2 - 1)] \cdot \{L(L+1)/(2L+1)\} \quad (26)$$

$DP_0 = DP_0$ のとき

$$w_{DP_0} = \{1/(DP_0 - 1)\} \cdot \{L(L+1)/(2L+1)\} \quad (27)$$

分解がランダム開裂のみによって進行し、かつ重合度が L 以下になった成分は反応器から速やかに揮発、留出するとすれば、流通操作/ランダム開裂の場合、かん液の平均重合度は原料の初期重合度、分解の速度定数の値に関係なく、常に $2L+1$ となる。また平均滞留時間は分解速度定数 k_{ir} と L を与えれば決定され、さらに $v_m Q$ (原料の Volume flow rate) を与えれば、反応器の大きさが求められる。

ランダム開始、解重合、不均化停止の場合

このような分解機構のプラスチックが、分解留出型反応器で熱分解油化される場合を考える。この反応機構の場合、さらに条件を加え、平均連鎖長 $\bar{\epsilon}$ と DP_0 の大小関係により 2 ケースに分けて考察する必要がある。連鎖長とは、いったん分解が始まったとき、その分解の連鎖が続く数。

a) $\bar{\epsilon} \gg DP_0$ のとき $\bar{\epsilon}$ が DP_0 より十分大である場合には、いったん分解が始まると、その分子が全部なくなるまで分解が続くので、残りの高分子(この場合はかん液)の重合度は DP_0 の

ままである。重量減少率は次式で与えられる¹⁾。

$$-\ln(1-C) = (DP_0 - 1) k_{ir} t \quad (28)$$

式(5)、(6)に式(28)を代入して積分すれば、次の2式が得られる。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{k_{ir} DP_0 (DP_0 - 1)} \quad (29)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{Q}{k_{ir} (DP_0 - 1)} \quad (30)$$

この2式を式(7)~(9)に代入すると以下の関係式が得られる。

$$\overline{DP}_n = DP_0 \quad (31)$$

$$i = 1/(k_{ir} (DP_0 - 1)) \quad (32)$$

$$V_R = v_m Q / \{k_{ir} (DP_0 - 1)\} \quad (33)$$

b) $\bar{\epsilon} < DP_0$ のとき この場合の分解率および平均重合度は、回分操作の熱分解に対して次のように求められている¹⁾。

$$-\ln(1-C) = A t \quad (34)$$

$$\frac{1}{2L+1} \left[\ln \left(1 - \frac{2L+1}{DP_0} \right) - \ln \left(1 - \frac{2L+1}{\overline{DP}_{n,t}} \right) \right] = k_{ir} t \quad (35)$$

ここで、 $A = k_d \sqrt{2v_m k_{ir}/k_{td}}$ であり、 k_i 、 k_{td} はそれぞれ解重合および不均化停止の速度定数を表す。式(34)、(35)を式(5)、(6)に代入すると次式が得られる。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{Q}{A} \quad (36)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{2L+1} \left[\frac{1}{A} - \left(1 - \frac{2L+1}{DP_0} \right) \frac{1}{(2L+1)k_{ir} + A} \right] \quad (37)$$

さらに以下の関係式が導かれる。

$$\overline{DP}_n = \frac{2L+1}{1 - \left(1 - \frac{2L+1}{DP_0} \right) \frac{A}{(2L+1)k_{ir} + A}} \quad (38)$$

$$i = 1/A \quad (39)$$

$$V_R = v_m Q/A \quad (40)$$

このように分解機構の違いだけでなく、結果は DP_0 と $\bar{\epsilon}$ の大小関係によっても異なる。 $\bar{\epsilon} \gg DP_0$ のときには、平均重合度は DP_0 のまま変わらず、平均滞留時間 \bar{t} は留出限界重合度 L に関係せず、初期重合度 DP_0 と速度定数 k_{ir} によって決まる。

一方、 $\bar{\epsilon} < DP_0$ のときには、平均重合度 \overline{DP}_n も、平均滞留時間 \bar{t} も DP_0 にはほとんど依存せず、 L と k_{ir} によって決まる。

末端開始、解重合、1分子停止または不均化停止の場合

a) $\bar{\epsilon} \gg DP_0$ のとき この場合、前述のようにいったん分解が始まるとその分子がなくなるまで連鎖が続くので、1分子停止でも不均化停止でも同じ結果を与える。分解率は次式で表され、かん液の重合度は原料の重合度から変化しない。

$$-\ln(1-C) = 2k_{tc}t \quad (41)$$

式(5), (6)に式(41)を代入して積分を行うと次式が得られる。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{Q}{2k_{tc}} \quad (42)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{2k_{tc}DP_0} \quad (43)$$

同様に式(42), (43)を式(7)~(9)に代入すると、以下の結果が得られる。

$$\overline{DP}_n = DP_0 \quad (44)$$

$$\bar{i} = 1/2k_{tc} \quad (45)$$

$$V_R = v_m Q / 2k_{tc} \quad (46)$$

ランダム開始の場合と異なり、この場合の平均滞留時間は初期重合度に依存しない。

b-1) $\bar{\epsilon} < DP_0$ で1分子停止のとき 分解率および平均重合度は次式で表される。

$$(1-C)/(\overline{DP}_{n,t}) = 1/(DP_0) \quad (47)$$

$$C = (2k_{tc}\bar{\epsilon}/(DP_0))t \quad (48)$$

この場合、ポリマーの残存率 $1-C$ は、時間の経過とともに直線的に減少し、一定時間 $t_0 (= DP_0/2k_{tc}\bar{\epsilon})$ を経過すると零になるので、反応器中に滞留時間が t_0 を超えるものは存在しない。式(5)~(6)の積分範囲を $0 \sim t_0$ として同様な関係式を求めると、以下の結果が得られる。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{DP_0 Q}{4k_{tc}\bar{\epsilon}} \quad (49)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{2k_{tc}\bar{\epsilon}} \quad (50)$$

$$\overline{DP}_n = DP_0/2 \quad (51)$$

$$\bar{i} = DP_0/(4k_{tc}\bar{\epsilon}) \quad (52)$$

$$V_R = v_m Q DP_0/(4k_{tc}\bar{\epsilon}) \quad (53)$$

b-2) $\bar{\epsilon} < DP_0$ で不均化停止のとき $\overline{DP}_{n,t}$ および分解率は次式で表される。

$$(1-C)/\overline{DP}_{n,t} = 1/DP_0 \quad (54)$$

$$C = (k_d^2 k_{tc} v_m / (k_{td} DP_0)) \cdot t^2 \quad (55)$$

式(5)~(9)に式(54), (55)を適用すると以下の結果が得られる。ここで、 $A = k_d \sqrt{k_{tc} v_m / k_{td} DP_0}$ である。

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} M_{DP} = \frac{2Q}{3A} \quad (56)$$

$$\sum_{DP=L+1}^{DP_0} N_{DP} = \frac{Q}{DP_0 A} \quad (57)$$

$$DP_n = (2/3)DP_0 \quad (58)$$

$$\bar{i} = 2/(3A) \quad (59)$$

$$V_R = 2v_m Q / (3A) \quad (60)$$

以上で単分散ポリマーの動力学式の説明を終了し、次に多分散ポリマーの動力学式を説明する。

5. 流通操作の動力学式-II (多分散ポリマーの場合)

多分散ポリマーについても、単分散ポリマーの場合と同様な方法で、流通操作の熱分解に関する諸量を導くことができる。

ここでは例として、初期重合度分布が最確分布で表されるとした高分子が、ランダム開裂で分解する場合について流通操作の動力学式を導く。

ここで最確分布は次式で表される。

$$\varphi(DP) = DP q^2 e^{-qDP} \quad (61)$$

定義により、

$$\int_0^{\infty} \varphi(DP) dDP = 1 \quad (62)$$

ここで q は分解後の多分散ポリマーの平均分子量の逆数で、原料のものを q_0 とすると、ランダム開裂の場合には次式が良い近似で成立する。

$$q - q_0 = k_{tr}t \quad (63)$$

回分操作による多分散ポリマーの分解後の重合度分布を n_{DP}^* とすると n_{DP}^* は単分散ポリマーの場合の n_{DP} と原料の重合度分布から次式のように表される。

$$n_{DP}^* = n_{DP_0} \varphi(DP_0) \Big|_{DP_0=DP} + \int_{DP+1}^{\infty} n_{DP} \varphi(DP_0) dDP_0 \quad (64)$$

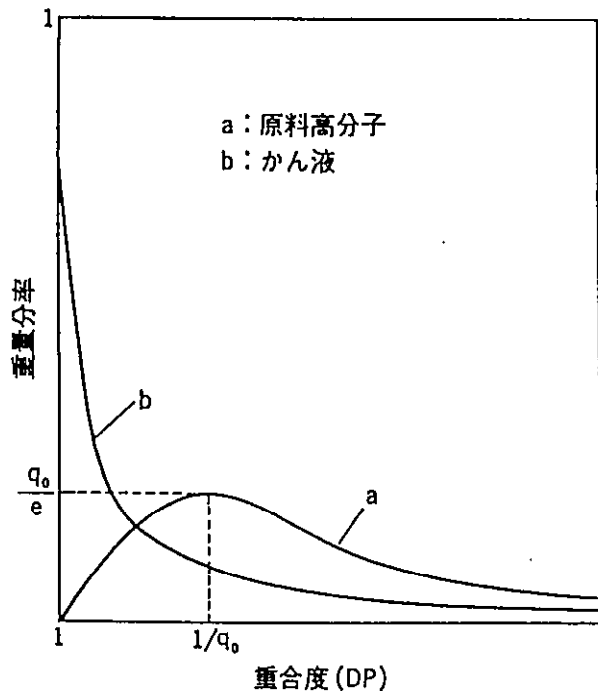
上式の右辺第1項は、原料の重合度 DP のものがそのまま残留する量を表し、第2項は $DP+1, DP+2, \dots, DP_0, \dots, \infty$ の分子からそれぞれ得られる重合度 DP のものの量を表す。式(64)に式(10), (11), (61)を代入して n_{DP}^* を求め、さらに、式(63)を使って式(3), (5)の積分を行うと、多分散ポリマーを流通操作で熱分解したときの M_{DP}^* , N_{DP}^* (原料が多分散ポリマーのとき M_{DP}, N_{DP} をこのように表す)が求められる。演算結果を以下に示す。

$$N_{DP}^* = \frac{Q}{k_{ir}} e^{-q_0 DP} \left[\frac{q_0^2}{2DP-1} + \frac{2q_0}{(2DP-1)^2} + \frac{2}{(2DP-1)^3} + e^{-q_0} \left\{ 2q_0 \left(\frac{1}{2DP} - \frac{1}{2DP+1} \right) + \frac{1}{2DP} - \frac{2}{2DP+1} + \frac{1}{2DP+2} + \frac{2}{(2DP)^2} - \frac{2}{(2DP+1)^2} \right\} \right] \quad (65)$$

$$M_{DP}^* = DP N_{DP}^* \quad (66)$$

ここで $DP_0^* (=1/q_0)$ が20~1000である場合について電子計算機で求めた $(k_{ir}/Q) \sum_{DP=1}^{\infty} M_{DP}^*$, $(k_{ir}/Q) \sum_{DP=1}^{\infty} N_{DP}^*$ の近似値を第1表に示す。この結果と式(65), (66)から計算されるかん液の重合度分布および式(61)で表される原料の重合度分布を

第3図 流通操作/多分散ポリマーランダム開裂するときの重合度分布



第3図に示す。

また、かん液の平均分子量 \overline{DP}_n^* は次式で定義されるが、種々の L および DP_0^* に対して求めた \overline{DP}_n^* の値を同じく第1表に示す。

$$\overline{DP}_n^* = \sum_{DP=L+1}^{\infty} M_{DP}^* / \left(\sum_{DP=L+1}^{\infty} N_{DP}^* \right) \quad (67)$$

\overline{DP}_n^* の値は、単分散ポリマーのときと同様に、ほぼ $2L+1$ に近いことが分かる。

以上述べた例以外の分解機構、重合度分布を有するポリマーについても、同様な方法により、流通操作の熱分解に関する動力学式を導くことができる。

6. 考察

ここまで、代表的な分解様式について分解留外型反応器におけるかん液の平均重合度、重合度分布、平均滞留時間などを表す式を導いたが、以下、これら動力学的に導かれた結果と、分解留外型反応器を使って高分子を実際に熱分解して得られた結果とを比較し、各種高分子の分解挙動について考察するとともに、動力学式の有効性を論じることとする。

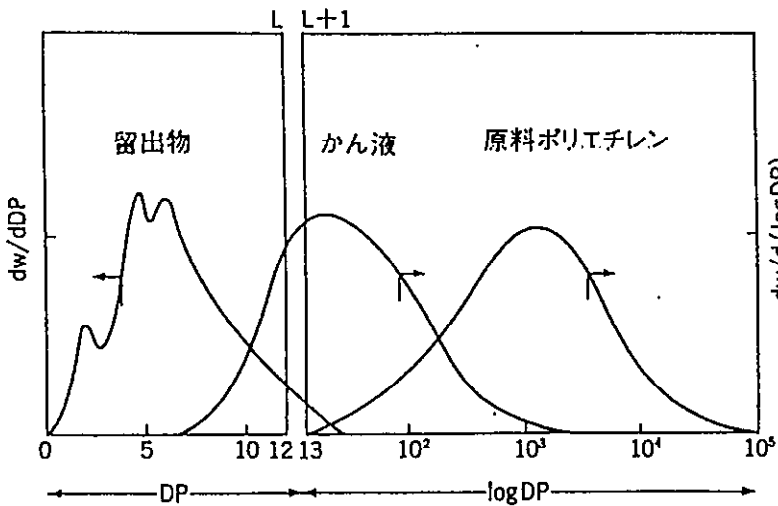
ポリエチレンの場合 第4図に分解留外型反応器でポリエチレンを熱分解したときの分解留出物、かん液、原料高分子の重合度分布を示す。また第5図にランダム開裂から予測されるそれぞれの重合度分布を示す。

ここで第4図はポリエチレンを大気圧下、 410°C で熱分解したときのデータで、既報⁹⁾に示した図と同じものである。一方、ランダム開裂の理論からは、第5図に示すように分解留出物の各成分は同じ割合で生成するので、重合度分布は重合度に比例した直線で表される。またかん液の重合度分布は(21), (22)式で表される。原料の重合度分布は便宜的に単分散ポリマーとして示したが、一般に $DP_0 \gg L$ であるので、式(26), (27)が使える。すなわち、(26), (27)式は DP_0 に関係ないので、単分散ポリマーでなく多分散ポリマーを原料としても理論上は単分散ポリマーと同じ結果(かん液の重合度分布)を与える。

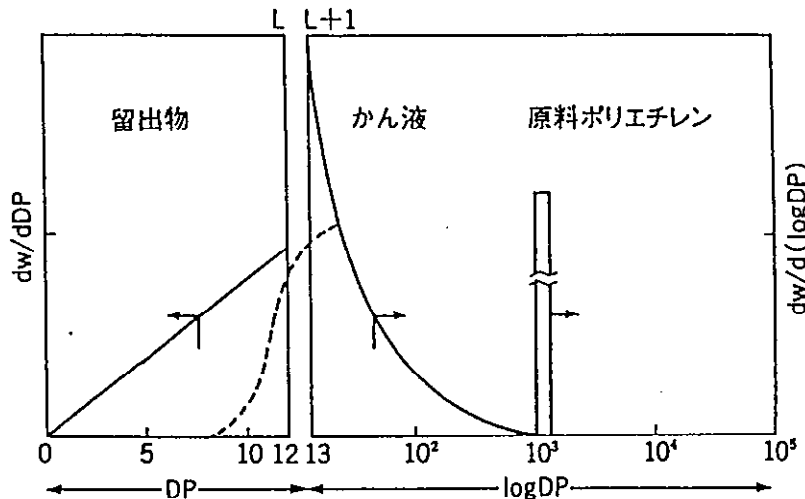
一般の蒸留操作で知られているように、混合物を特定のある沸点で明確に分離することはできない。従って、第5図で重合度 L 以下の成分が留出物、 $L+1$ 以上の成分がかん液というような単純な分離は実際には起こらないので、留出物とかん液の区分がある程度S字型をした分離曲線で表されるとすると、予測されるかん液の重合度分布は、実測のかん液にほぼ近似できる(点線で示す)。

ポリエチレンのかん液の平均分子量は、大気圧下、 410°C の実験では765である。これに対し、ランダム開裂の理論からは、式(2)に $L=12.5$ (炭素数25の成分が留出限界成分)を代入して、728と計算され、良い一致をみる。

第4図 ポリエチレンの分解生成物の重合度分布—
流通操作/実験結果



第5図 ポリエチレンの分解生成物の重合度分布—
流通操作/ランダム開裂の理論による予測



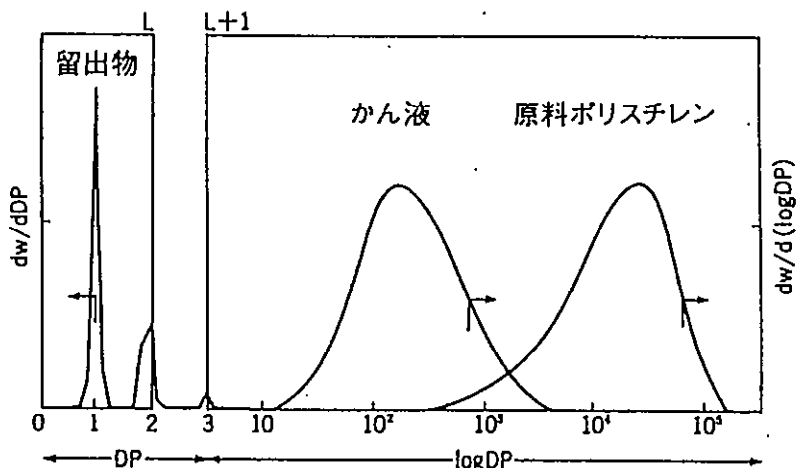
同様に、分解温度 430°C の例では、かん液の平均分子量は実測では985、動力学式からは784となり、分解温度が高くなるに従って差が大きくなる傾向がみられるが、理論的な考察のみから導かれた結果としては、良く一致しているとみなしうる。ポリエチレンのように、ランダム開裂が優勢な高分子(ポリエチレン以外ではポリプロピレン)については、ランダム開裂の理論から導かれる動力学式は、かん液の性状を知る上では十分役に立つ結果を与える。

一方、留出物(分解油+分解ガス)の方は実測の重合度分布と、ランダム開裂の理論から予測される分布曲線の一致は良くない。留出物の重合度分布はモル数一定とはなっておらず、分布の中心も低分子量側にある。実測の分布には常に炭素数3, 9にピークがあり一様でない。

話は飛ぶが、ポリエチレンの熱分解は併起する2つの反応からなる。すなわち、原料高分子が低分子量化してかん液に至る過程はランダム開裂、かん液から留出物が生成する反応は、末端からの開裂によるとされる。留出物の重合度分布がランダム開裂から予測される結果と異なるのは、留出物の生成がランダム開裂に基づく生成物ではなく、末端からの開裂による生成物であるためである。ともあれ、高分子熱分解の動力学は留出物の生成機構については、ほとんど何もいっていない。留出物については別の理論が必要である。

ただし、プラスチックの熱分解油化装置を開発するという実用面からは、留出物の性状を知ることよりは、むしろかん液の性状を知ることの方が重要であるので、当面するプラスチックの熱分解油化プロセスに対しては、ここで述べた高分子熱分解の動力学が有効な指針を与えられらる。

第6図 ポリスチレンの分解生成物の重合度分布—
流通操作/実験結果



ポリスチレンの場合 ポリスチレンを流通操作/大気圧下、350°Cで熱分解した場合の重合度分布を第6図に示す。ポリスチレンのかん液の重合度分布は、ランダム開裂の理論から予測される結果とは異なり、かなり高分子量側に位置する。また、留出物の分布がランダム開裂から予測されるモル数一定の分布と異なることも明白である。

ポリスチレンは、熱分解すると50~60%がモノマーとして回収され、比較的解重合が起きやすい高分子として知られている。しかし、ポリスチレンについても、ランダム開裂が起きることが認められており、Malhotraら⁹⁾は、GPCによる詳細な実験に基づき、ポリスチレンはランダム開裂によって低分子量化し、末端からの開裂によって留出物を生成すると述べている。

ポリスチレンの熱分解も、ポリエチレンと同様にランダム開裂と末端からの開裂の併起反応と考えられるが、ポリスチレンの場合、末端からの開裂速度が比較的大きいため、ランダム開裂の理論から予測される結果とのずれが大きくなる。

ポリスチレンの低分子量化について、通常の場合ではかん液の平均分子量は2万以下とはならず、ポリエチレンと比較すれば高分子量側で停止するが、それはポリスチレンのランダム開裂がそこで停止するためではなく、末端からの開裂が相対的に早いために、低分子量化が追い

つかないこと、および分解の平均連鎖長が比較的大きいためである。

回分操作と流通操作の違いは、単に物理的な混合の違いであるので、回分操作の反応についてなされた仮定は、流通操作の反応にも成立する。従って、もし流通操作の動力学で得られた結果と実測の結果に不都合が生じれば、それは最初の反応機構にまでさかのぼって反省されるべきものである。

本稿では、併起反応の動力学式を扱っていないが、ポリスチレンのように、ランダム開裂と末端から

の開裂が相半ばするような場合には、高分子の熱分解が併起反応であるとした扱いが必要である。

7. おわりに

高分子熱分解における流通操作の動力学は、回分操作の熱分解と流通操作の熱分解を結びつける、かん液の性状を予測するなど、プラスチックの熱分解油化プロセスにとっては基本となる情報を与える。式の展開が難解である点を差し引いても、今後さらに研究が進んで当然の分野と考える。

ここで述べた流通操作の高分子熱分解の動力学は、まだその一部(単純な系)を取り扱ったものに過ぎず、反応機構の面でも反応操作の面でも、より現実に即した取り扱いが望まれる。このような点を踏まえた今後の検討課題をまとめると、

- 1) ここで述べた流通操作の動力学は、分解留出型反応器について行ったもので、抜き出しがある場合、すなわちビスプレ型反応器には適用できない。それを行うためには、別の基礎式に基づく動力学が必要である。
- 2) 複数の反応が併起する分解機構の場合の動力学は今後の課題。
- 3) 従来の動力学から分解留出物の生成物

分布を予測することはできない。

すなわち、流通操作の動力学も含め、従来
の高分子熱分解の動力学は、かん液の重合度
分布の変化の説明はするが、留出物について
はほとんど何も述べていない。

ただし、2)、3)項は回分操作、流通操
作共通の課題。

最後に、このような複雑な式の展開からなる
話につきあって頂いた読者諸兄に感謝するとと
もに、プラスチックの油化プロセスにこのよう
な動力学を持ち込んだことに対するご批判・ご
意見を頂ければ幸いです。

参考文献

1) H. H. G. Jellinek: "Encyclopedia of Poly-
mer Science and Technology", p. 740, Inters-
cience, New York (1966)

2) L. Reich and S. S. Stivala: "Elements of
Polymer Degradation", McGraw Hill, New
York (1971)
3) R. H. Boyd: "Thermal Stability of Poly-
mers", p. 47, Marcel Dekker, New York
(1970)
4) 村田勝英: 化学工学論文集, 8, 155(1982)
5) 村田勝英: 化学経済, Vol. 41(4月号),
41(1994)
6) 村田勝英: 化学経済, Vol. 41(7月号),
62(1994)
7) 村田勝英: 化学経済, Vol. 41(9月号),
79(1994)
8) 村田勝英: 化学経済, Vol. 42(5月号),
69(1995)
9) S. L. Malhotra, J. Hesse and L. P. Blan-
chard: Polymer, 16, 81(1975)

第1表 流通操作/ランダム開裂の理論から計算される
動力学データ

$DP_0^* \left(\frac{k}{Q}\right) \sum_{DP=1}^{\infty} M_{DP}^* \left(\frac{k}{Q}\right) \sum_{DP=1}^{\infty} N_{DP}^*$	\overline{DP}^*			
	$L=1$	$L=5$	$L=10$	$L=20$
20	2.9726	2.5516	3.0063	9.927 17.621 31.961
50	3.0002	2.5641	3.0693	10.595 19.519 36.969
100	3.0095	2.5682	3.0915	10.864 20.402 39.838
200	3.0140	2.5702	3.1024	11.003 20.892 41.689
300	3.0155	2.5709	3.1058	11.047 21.044 42.267
400	3.0162	2.5713	3.1073	11.068 21.119 42.564
500	3.0165	2.5715	3.1081	11.078 21.159 42.719
1000	3.0173	2.5719	3.1094	11.095 21.217 42.964