

## プラスチック熱分解における圧力の効果

村田 勝英

### 1. はじめに

高分子の熱分解は、本来、液相または固相の反応であり、常識的には反応そのものが圧力の影響を受けることはないと考えられるが、本当にそうであろうか。

筆者はかつて(1971年当時)、低重合度ポリエチレンの熱分解装置の開発に携わった経験があるが、その際、大気圧下で行った熱分解実験のデータに基づいて装置を設計し、その装置(1.5 t/h)を加圧下で運転したところ、所定の分解速度が得られなかった経験がある。

両者の違いは、規模が異なるのを除けば反応器の圧力のみで、実験は大気圧、実装置の運転は約4気圧(3 kg/cm<sup>2</sup>-G)で行われた。同一温度で比較すると、実装置の反応器の処理能力(分解留出速度: kg-留出物/kg-かん液・時間)は、実験装置のその約60%であった。

そのとき筆者は、いずれの反応器もかくはん機により内容物は十分混合されており、器内の温度分布は無視できるという状況下で、“加圧下では分解生成物の留出が抑えられるから”という単純な物理的理由のみでこの結果を説明できるのであろうか、という疑問を抱いた。

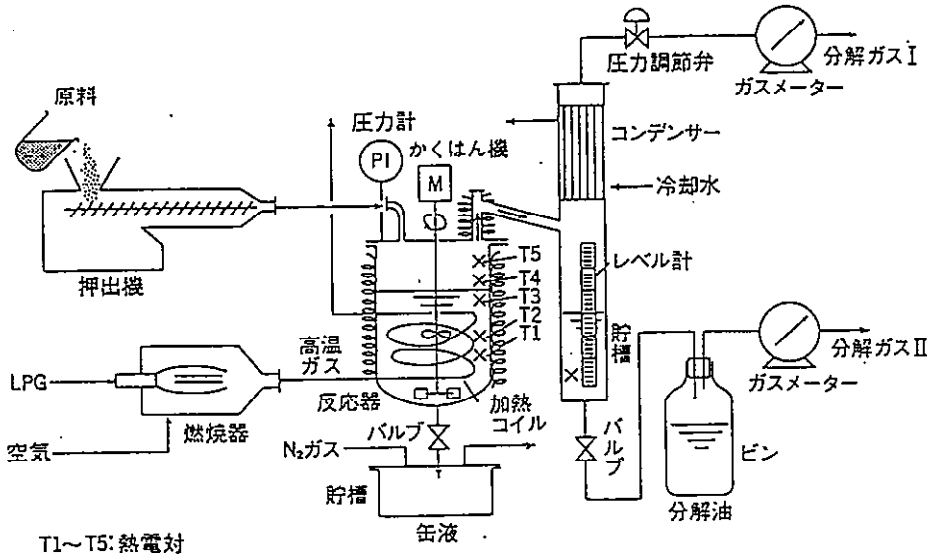
このため、“加圧下での熱分解実験を改めて行う必要があるのでは”と考え、後日、後述するような実験装置を製作し、ポリエチレンならびにポリプロピレンの加圧下での熱分解実験を実施したところ、分解圧力はプラスチックの熱分解に顕著な影響を与えるという実験結果が得られた。

本稿では、ポリエチレンならびにポリプロピレンを種々の圧力下で熱分解した著者らの実験結果<sup>1,2)</sup>を説明し、高分子の分解速度ならびに分解生成物組成が分解圧力によって変化することを改めて示すとともに、それらに基づいて、プラスチック(高分子)の熱分解に圧力の効果がある理由を考えてみる。

一方、廃プラスチックの熱分解油化装置は、系内に酸素がもれ込むのを防ぐため、また反応器内液(かん液)のFoamingを抑制し、安定な運転を行うために、数気圧から10気圧程度の加圧下で運転することが望ましい。しかし、古くから数多く行われている高分子の熱分解に関する研究は、筆者らの実験を除けば、すべて大気圧下または減圧下で行われており、高分子をあえて加圧下で熱分解したという実験例は報告されていない。

このような点からも、高分子の熱分解に圧力の影響が存在する(かどうか)ということを変更して議論するのも意義あることと考える。

第1図 プラスチックの熱分解装置



一致するようにペレットの供給速度を調整する。定常状態では供給速度、留出速度、かん液の量、温度、圧力が一定となる。

ここで、滞留量（かん液の量）と分解生成物の積算留出量のプロット例を第3図に示す。図に示されるように、滞留量、留出量ともに安定しており、第3図は本反応系が定常な運転状態にあることを示す。当然のことながら、他の操作条件でも

まったく同様な結果が得られた。

第3図に示す積算留出量のこう配が留出速度を表す。この留出速度を滞留量で割り算した量、すなわち、 $[\text{kg}-\text{留出物}/\text{kg}-\text{かん液}\cdot\text{時間}]$ を分解留出速度と称する。分解留出速度は時間の逆数の次元を有し、既報<sup>3)</sup>でも述べたが、滞留時

## 2. 圧力の効果を示す実験例

### 2-1 ポリエチレンの場合<sup>1)</sup>

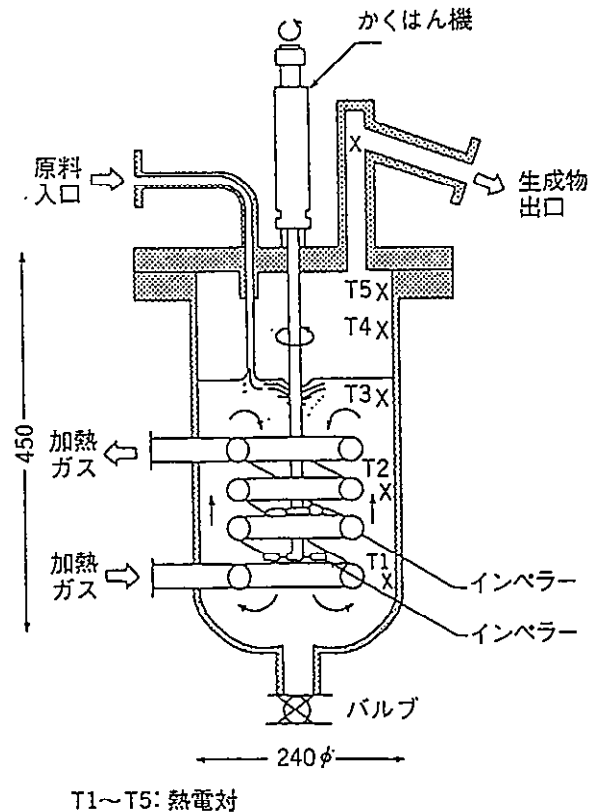
#### (1) 実験方法

第1図に示す実験装置を使ってポリエチレンの加圧下での熱分解を行った。第1図に示す反応器はいわゆる分解留出型反応器である。その特徴については本シリーズ<sup>3,4,5)</sup>のなかですでに繰り返し説明しているが、肝要な点をもう一度述べると、分解留出型反応器では運転条件として温度、圧力を設定すれば、滞留時間は測定される量、すなわち従属変数となることである。

反応器の詳細を第2図に示す。反応器の全容積は20l、うち液部の容積は12lである。ここで、X印は温度計測点を示し、T-1, 2, 3は液相の温度を、T-4, 5は気相の温度を計測している。

まず、押し機を使ってポリエチレン・ペレット約5kgを反応器にフィードし、次に所定の分解温度、分解圧力まで昇温、昇圧する。途中、留出物が生成し始めたら、それに見合う量のペレットをフィードし、反応器内の滞留量が一定になるように調節する。最終的には、所定の温度、圧力下、連続操作で留出速度と供給速度が

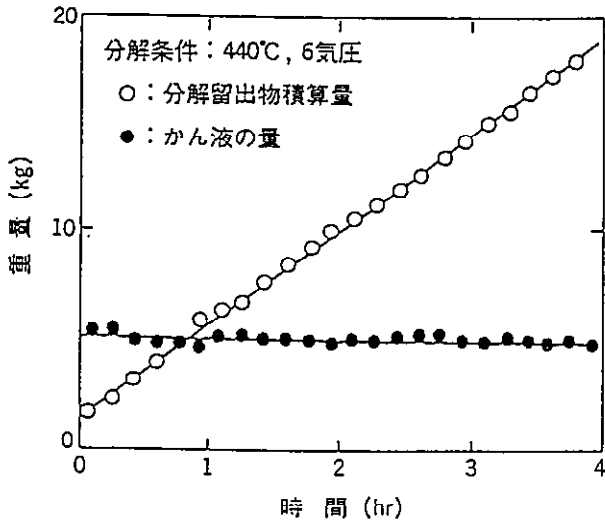
第2図 反応器の詳細



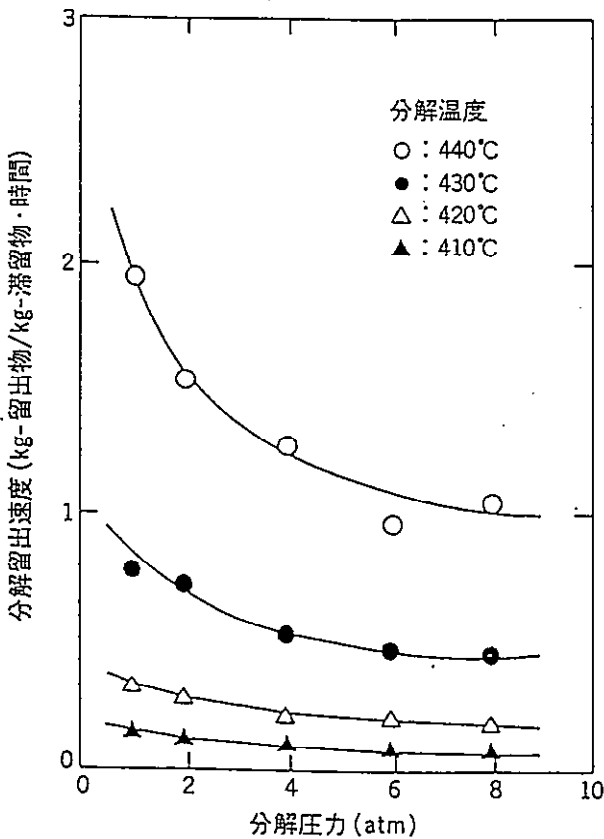
T1~T5: 熱電対

間の逆数に等しい。また、分解留出物（分解ガス+分解油）に含まれて系外に留出するC-C二重結合を定量し、このC-C二重結合の生成速度を滞留量で割り算した量、すなわち、 $[\text{mol}-\text{二}$

第3図 分解油生成物の積算留出量とかん液の滞留量



第4図 分解留出速度に及ぼす圧力の効果 (ポリエチレン)



重結合/kg-かん液・時間] を二重結合生成速度と定義する。高分子の熱分解では、高分子のC-C結合が1つ切れると、分解後のいずれかの分子にC-C二重結合が1つ生成する。すなわち、C-C結合の切断とC-C二重結合の生成には1対1の関係があるという意味で、この二重結合生成速度が高分子の熱分解におけるもっとも直接的な分解速度を表現する。

(2) 実験結果

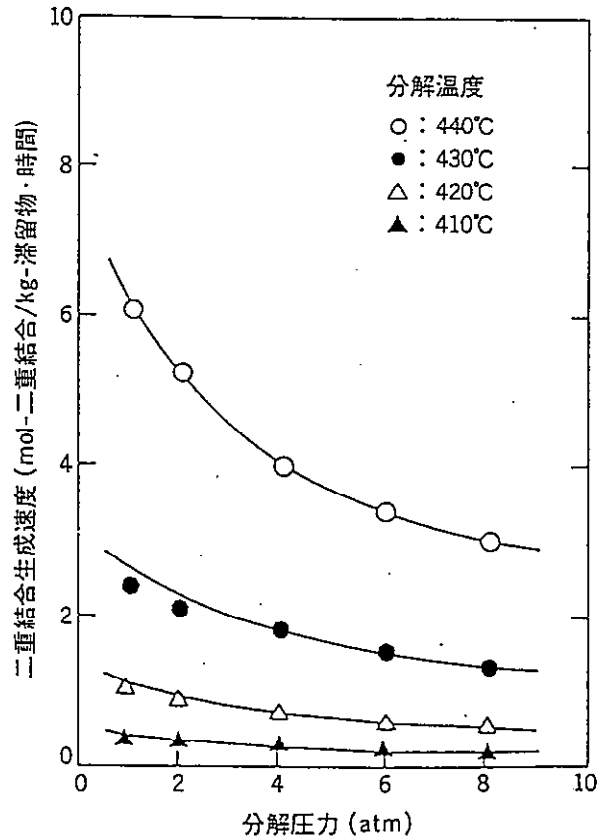
分解速度：

ポリエチレンの分解留出速度を第4図に、二重結合生成速度を第5図に示す。

分解圧力を大気圧から8気圧に昇圧すると、分解留出速度、二重結合生成速度とも約半分減少し、両速度とも顕著な圧力依存性を示す。ちなみに、4気圧での分解速度は、(分解温度にかかわらず) 1気圧での分解速度の約60%で、冒頭述べた実験装置(大気圧)と実機(4気圧)の結果の違いを説明している。

同一圧力の分解速度をアーレニウスプロット

第5図 二重結合生成速度に及ぼす圧力の効果 (ポリエチレン)



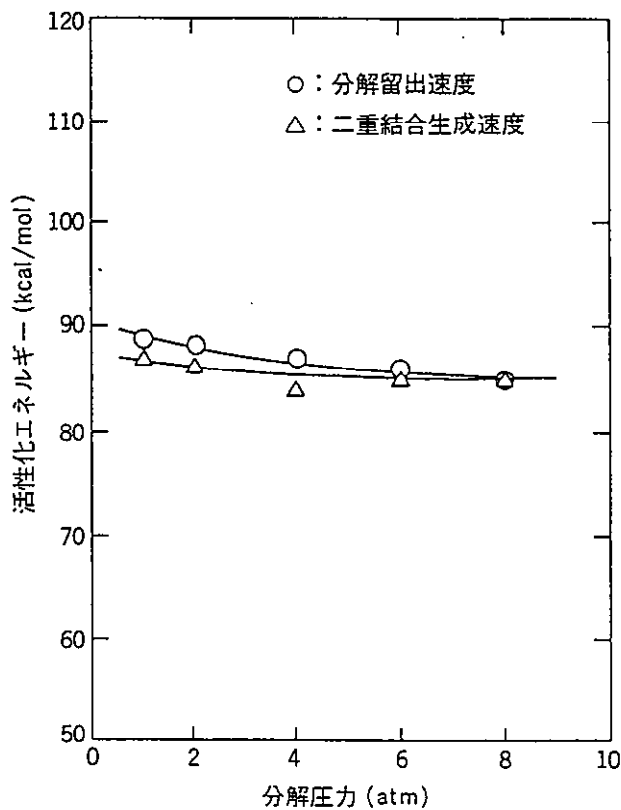
すれば、そのこう配からポリエチレンの分解の活性化エネルギーが求められる。分解留出速度と二重結合生成速度からそれぞれ求めた活性化エネルギーは、分解圧力にかかわらず87~89 Kcal/molであった。これを第6図にプロットする。

分解の活性化エネルギーはC-C結合の結合解離エネルギーに相当し、ここで求めた活性化エネルギー87~89Kcal/molは、ポリエチレンのC-C結合の結合解離エネルギー約90Kcal/molにほぼ等しい。一般に、ある事象が物理的な現象である場合には、その変化過程の活性化エネルギーは10Kcal/mol以下とされる(これ以上の場合には化学的過程と考える)。ここで測定された分解の活性化エネルギーは、通常の物理過程のそれと比較し格段に大きい、すなわち、本反応系(分解留出型反応器)は反応律速の系である。

分解生成物:

分解生成物組成にも分解圧力の影響が現れる。ポリエチレンの分解ガス組成を第1表に、分解

第6図 熱分解の活性化エネルギー(ポリエチレン)

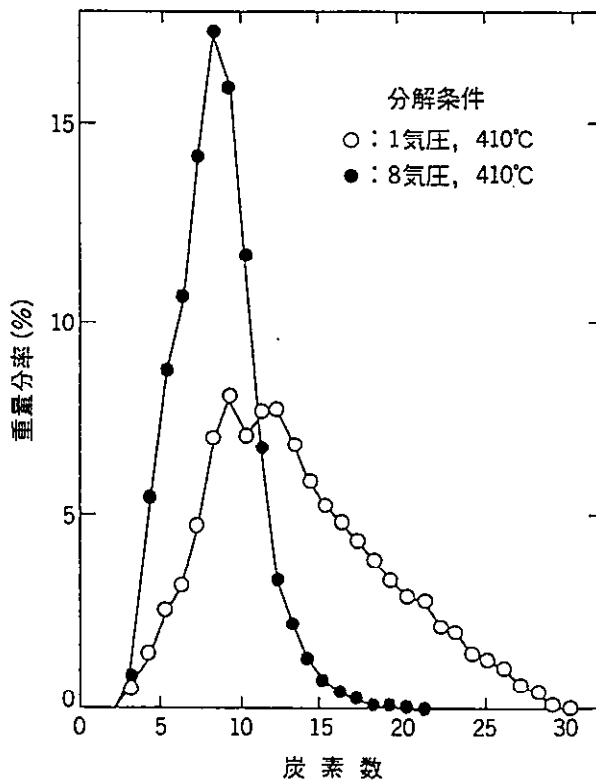


油の炭素数分布を第7図に、かん液の分子量分

第1表 分解ガスの組成(ポリエチレン)

成分	分解条件			
	1atm	8atm	1atm	8atm
	410°C (mol%)	410°C (mol%)	440°C (mol%)	440°C (mol%)
H <sub>2</sub>	1.6	2.5	3.0	2.1
CH <sub>4</sub>	14.5	20.0	8.9	19.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	18.5	25.1	11.9	22.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6.5	3.2	7.0	5.0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	15.8	18.9	13.7	17.4
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18.4	12.4	16.5	13.8
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.2	0.3	0.3	0.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	7.8	7.5	8.4	6.9
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -1	6.5	3.3	7.3	3.9
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2.9	2.1	3.7	2.6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> -2	1.6	1.0	0.1	0.1
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> -1,3	3.6	2.8	1.1	0.2
C <sub>5</sub> -	2.1	0.9	11.8	4.5
C <sub>6</sub> -	0.0	0.0	6.3	0.9
平均分子量	37.9	34.8	45.5	36.1

第7図 分解油の炭素数分布(ポリエチレン)

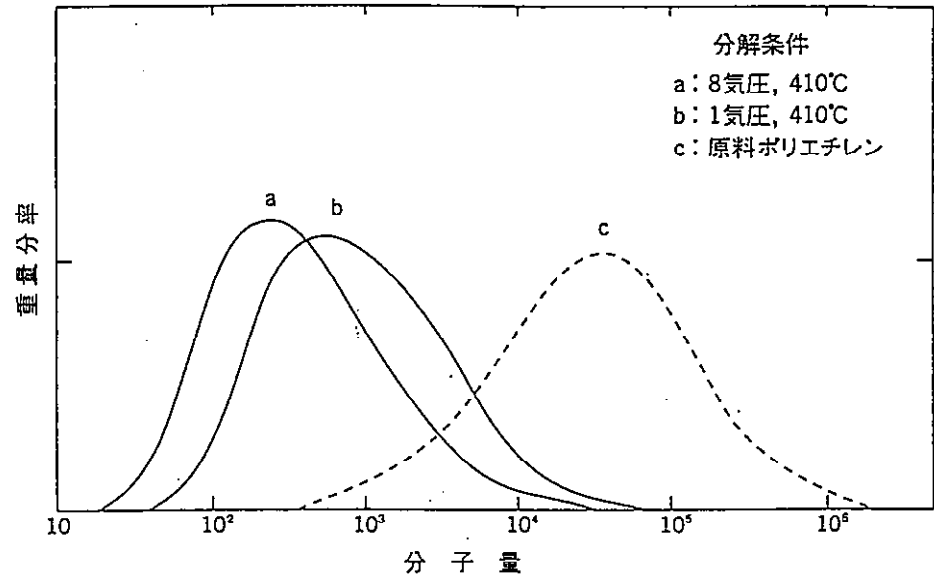


布を第8図に示す。分解油については平均分子量も合わせ示した(第9図)。

いずれのデータも分解生成物組成が分解圧力によって変化することを示している。

分解圧力を上げると、分解ガス、分解油、かん液の平均分子量ならびに分子量分布は低分子量側にシフトする。

第8図 かん液の分子量分布 (ポリエチレン)



### 2-2. ポリプロピレンの場合<sup>2)</sup>

ポリプロピレンの加圧下での熱分解実験は、ポリエチレンの場合と同じ装置を使い、同様な方法で行った。以下、実験結果を記す。

#### (1) 分解速度

ポリプロピレンの分解留出速度と二重結合生成速度の測定結果を第10, 11図に示す。分解圧力はポリプロピレンの分解速度にも顕著な影響を与える。ポリプロピレンの熱分解における活

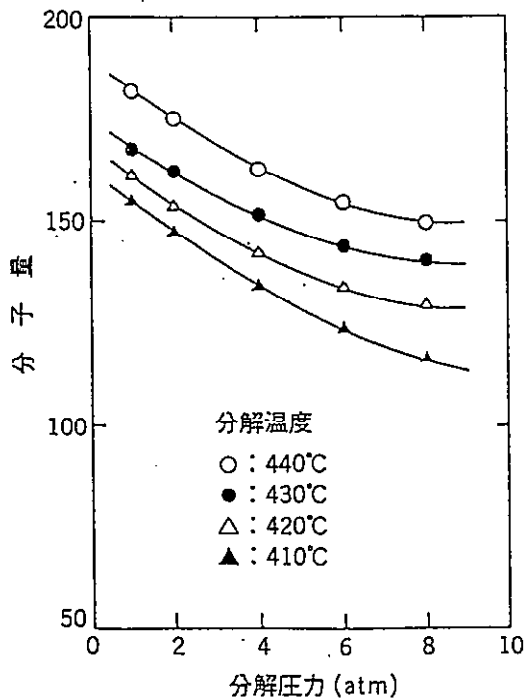
性化エネルギーを計算すると、59.7Kcal/molであった。

#### (2) 分解生成物

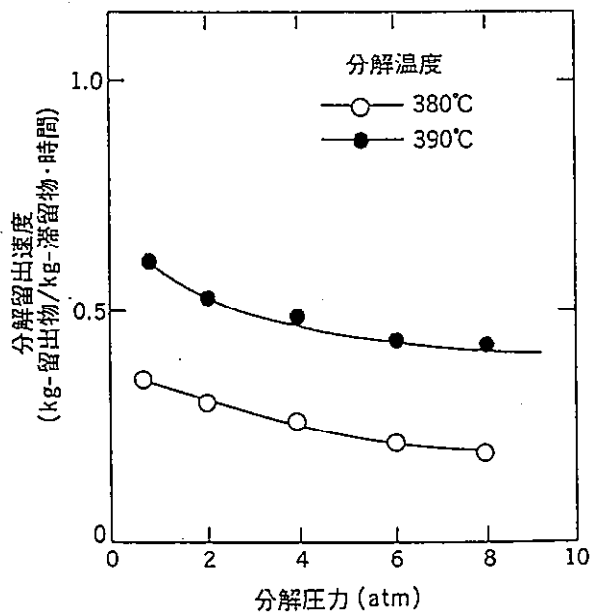
ポリプロピレンの分解ガスを第2表に、分解油の炭素数分布を第12図に、分解油の平均分子量を第13図に示す。ポリプロピレンの分解生成物にも、ポリエチレン同様、分解圧力の効果が存在する。

第12図に示すポリプロピレンの分解油の炭素

第9図 分解油の平均分子量 (ポリエチレン)



第10図 分解留出速度に及ぼす圧力の効果 (ポリプロピレン)



数分布は、直鎖パラフィンの沸点を基準に整理した炭素数分布である。

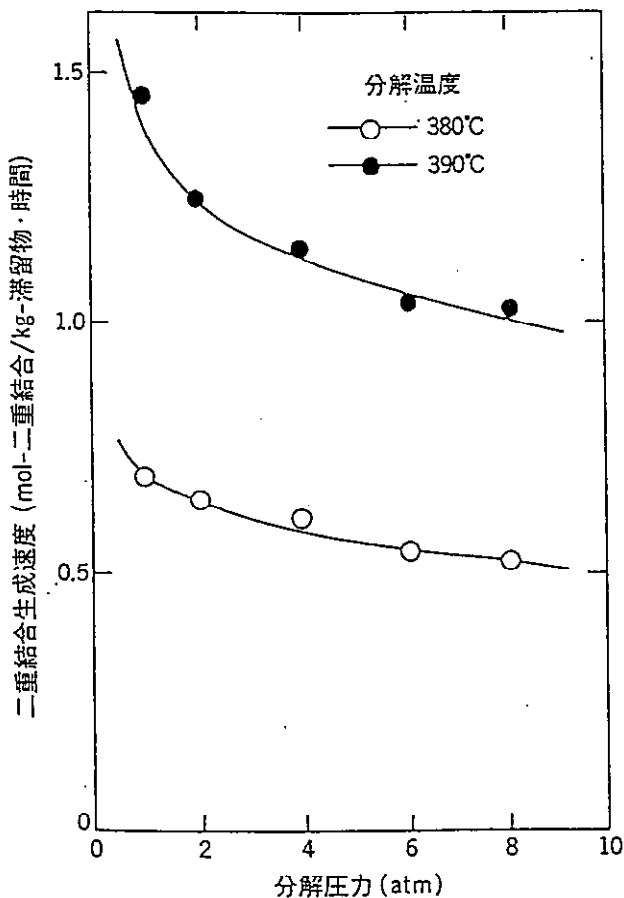
作成方法など、詳細な内容については文献<sup>6)</sup>を参照されたい。

### 2-3 ポリスチレンの場合

ポリスチレンを加圧下で熱分解した報告は見当たらないが、稲葉ら<sup>7)</sup>はかくはん槽型回分式分解装置を用いて、減圧下(5 mmHg)の分解と大気圧下の分解を比較し、気相の条件が液相部(分解しつつあるポリスチレン)の分子量分布に影響を与える、すなわち、減圧下の方が分子量分布は高分子量側にあることを報告している。

ポリスチレンの分解に対する圧力の影響は、データこそ少ないが、ポリエチレン、ポリプロピレンの加圧下での熱分解から予測されると結果と矛盾しない。

第11図 二重結合生成速度に及ぼす圧力の効果 (ポリプロピレン)



### 3. 高分子の熱分解における 圧力の効果と分解機構

従来、高分子の熱分解過程(反応そのもの)に圧力の影響があると述べた例はないが、前述したポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンの熱分解における圧力の効果は、単に“圧力によって生成物の留出が抑制されるから”という物理的な効果でもって説明できる範囲を超えている。すなわち、これらの結果からは、高分子の熱分解においては分解圧力は反応そのもの(C-C結合の切断)に直接関与すると考えざるを得ない。以下、その根拠と理由を列挙する。

圧力が反応に直接関与すると考える根拠:

(1) 同一温度のもとで分解圧力を上げると、例えば1気圧から8気圧に昇圧すると、ポリエチレンの分解留出速度は約2分の1に減少する(第4図)、留出物の平均分子量が約6分の5に小さくなるのを考慮すると、留出物のモル生成速度は5分の3に減少する。加圧下の運転時

第2表 分解ガスの組成(ポリプロピレン)

成分	分解条件			
	1atm (mol%)	2atm (mol%)	4atm (mol%)	6atm (mol%)
H <sub>2</sub>	0.10	0.32	0.39	0.52
CH <sub>4</sub>	6.49	16.13	15.11	17.08
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	9.49	15.74	16.94	18.42
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0.31	0.77	0.94	1.08
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2.92	2.92	3.61	3.74
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	54.29	52.14	51.04	48.67
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.13	0.11	0.12	0.13
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0.14	0.11	0.13	0.14
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7.66	4.49	4.83	4.45
1,3-C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	1.08	0.51	0.46	0.37
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	12.52	4.94	4.41	3.74
n-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.66	0.27	0.27	0.22
i-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0.21	0.06	0.07	0.05
C <sub>6</sub>	4.00	1.49	1.67	1.40
平均分子量	46.1	38.7	38.8	37.6

分解温度: 390°C

に反応器に留出物相当成分が蓄積するようなことはなく、定常状態が保たれるので、圧力の変化は留出物のモル生成速度に影響を与える。

(2) C-C二重結合の生成とC-C結合の切断には1対1の対応が存在するが、二重結合生成速度は反応物(原料高分子)に含まれて流入する二重結合の量と生成物(留出物)に含まれて流出する二重結合の量の差から求められるので、二重結合生成速度が圧力を高くすると小さくなるということは、反応器内に二重結合の蓄積があるか、さもなくば二重結合の生成速度、すなわちC-C結合の切断速度そのものが小さくなっているかのいずれかである。

本実験では、圧力を上げててもかん液の二重結合が漸増してカーボン化が進むというような現象は起こらず、二重結合濃度は一定値に保たれ、定常な運転が可能であった。圧力を上げると、二重結合の生成速度が減少する。すなわち、圧力はC-C結合の切断速度に関与すると考えられる。

(3) 本反応系は前述のように反応律速の系

である。圧力を上げてても反応律速の系であることに違いはないので、圧力を上げると反応生成物が異なる、すなわち圧力を変えると反応も変わると解釈することができる。

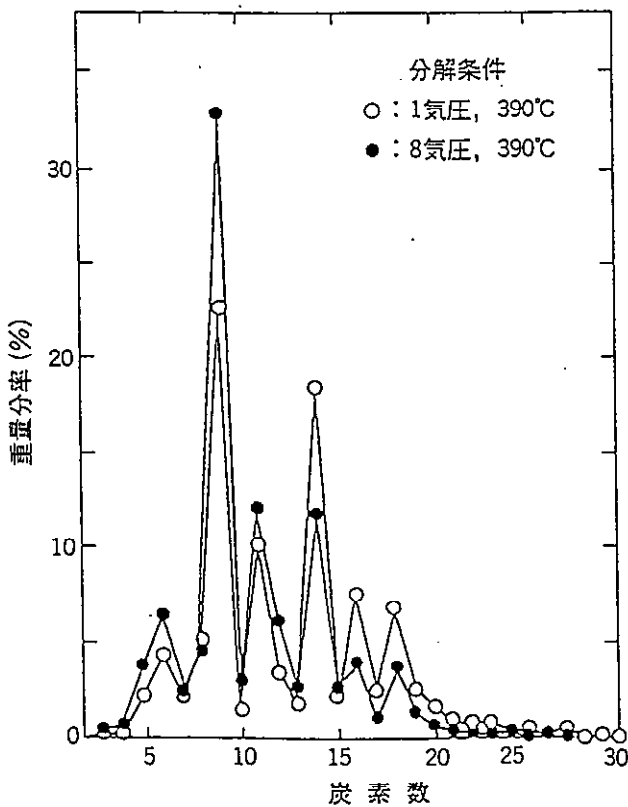
圧力が反応に直接関与する理由:

プラスチックの熱分解の解説を進めるにあたり、筆者はいままで高分子の熱分解機構の話にはあえて触れずにきたが、圧力の作用機構を説明するにあたっては、若干なりと熱分解機構に触れないわけにはいかない。ただし、ここではマクロな説明にとどめ、詳細な熱分解機構についてはいずれ稿を改めて説明したい。

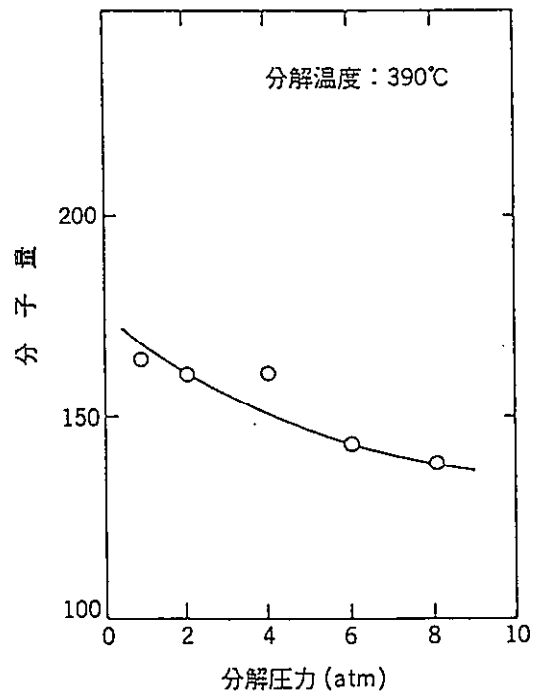
本反応系には必ず液相と気相が存在する。反応器の中で高分子が熱分解し、液相から気相に移り留出したものを生成物としている。このような系では、分解が液相で起き、続いて留出(物理過程)が起きるとしても、定常状態では、分解速度=留出速度とならざるを得ず、留出もまた反応であるという変なことになる。しかも、分解留出速度から求めた活性化エネルギーは87~89Kcal/molと大きく、本反応系は間違いなく反応律速の領域にある。

このようなジレンマを解消する唯一の考え方は、留出即分解、すなわち分解が気液界面で起

第12図 分解油の炭素数分布(ポリプロピレン)



第13図 分解油の平均分子量(ポリプロピレン)

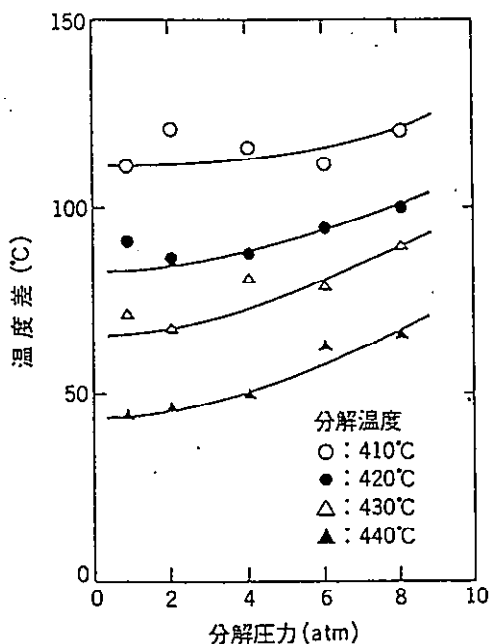


きていると考えることである。では留出物が生成する際の分解が気液界面で起きるとすると、どのようなことになるかを考えてみる。

かん液が留出物に変化する際のエンタルピー変化について考察する。留出物が生成する際の反応が気液界面で起きる不均一反応であるとすると、熱分解は吸熱反応であるので、生成物の温度は反応物の温度より下がらなければならない。例えば、かん液の長い分子がそのまま蒸発して気相に移り、そこで分解して留出物になるという経路を考えると（エンタルピー変化のみを考える場合、Hessの法則によりどのような反応経路を設定してもよい）、分解に必要な熱量は分解生成物の顕熱から補われなければならないので、そのぶん気相の温度は下がらなければならない<sup>(註1)</sup>。それでは実際に気相-液相間に温度差はあるのであろうか。

反応器内の気相-液相間の温度差を実測した結果を第14図に示す。これは第1, 2図の反応器でいえば、T-3とT-4間の温度差を表す。ここでT-1, 2, 3は同一温度(分解温度)、T-4, 5も同一温度を示し、液相、気相に温度分布は認められなかった。

第14図 反応器の液相-気相間の温度差(ポリエチレン)



すなわち、分解留出型反応器によってポリエチレンを熱分解した場合、温度、圧力によって変化はするが、液相と気相の間には明確な温度差が存在する。反応器の外壁温度は反応器内温度と等しくなるように制御されたこと、温度差が40~120°Cと比較的大きいことから、この温度差が放熱による冷却効果でないことは明らかである。

ここで気液間の温度差に相当する顕熱と分解熱が等しいとしてその温度差を推算してみる。分解熱 $\Delta H$ が(1)式(炭化水素の分解に合う、ここでは式の精度は不問とする)で表され、温度差 $\Delta T$ が(2)式で計算されるとする。

$$\Delta H = 50,000 \left[ \frac{1}{M_P} - \frac{1}{M_R} \right] (\text{Btu/lb}) \dots\dots (1)$$

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_P} \text{ (°C)} \dots\dots\dots (2)$$

$\overline{C_P}$ : 平均比熱,  $\Delta H$ : 25°C, 1気圧での分解熱  
 $M_P, M_R$ : 生成物, 反応物の分子量

注1) 水が蒸発する場合のように、液相、気相の成分が同じであれば、このような気液間の温度差は原則としては生じない。

例えば、410°C, 1 atmの分解例では、液相の平均分子量が765, 気相の平均分子量が240, 平均比熱を0.67Kcal/kg·°Cとして計算すると、 $\Delta T = 137^\circ\text{C}$ が得られる。同様に440°C, 1 atmでは、 $\Delta T = 76^\circ\text{C}$ である。実測値はそれぞれ110°C, 42°Cであるが、概算結果としては十分よく一致しているといえる。

以上の議論はポリプロピレン, ポリスチレンにもそのまま当てはまる。

結論を繰り返すと、ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリスチレンの結果に基づくものではあるが、高分子の熱分解においては、分解圧力は反応そのもの(C-C結合の切断)に直接関与する。

筆者が分解留出型反応器の特徴は、温度・圧力を設定すると系の諸量(分解速度, 分解生成物など)が一義的に決まってしまうとたびたび述べているのは以上のことを踏まえて、のことである。



#### 4. あとがき

ポリエチレンの分解留出速度をプロットしてみても、「ええっ何だこれは」と思ったことを今でも覚えている。それがあまりにも見事な圧力依存性を示していたのと、これを世の中に理解してもらうには長い年月を必要とするだろうなという予感があったためである。このような思い入れもあって、本稿の内容は圧力の反応への関与に重点がおかれている。

これとは別に、熱分解油化プロセスにおける圧力の問題としては、前述したような酸素の漏れ込みとか、Foamingを防ぐこと以外に、圧力を上げることにより分解生成物の分子量分布を調整する（軽質化する）ことができるという効

果を忘れてはならない。

いずれにしろ圧力の効果は、プラスチックの熱分解油化プロセスを考えるうえで、今後さらに検討すべき重要テーマの1つであろう。

#### 引用文献

- 1) 村田勝英, 佐藤健二, 手島英夫, 化工論文集, 8, 279 (1982)
- 2) 村田勝英, 佐藤健二, 燃料協会誌, 61, 776 (1982)
- 3) 村田勝英, 化学経済, Vol. 41(4月号), 41(1994)
- 4) 村田勝英, 化学経済, Vol. 41(9月号), 79(1994)
- 5) 村田勝英, 化学経済, Vol. 41(7月号), 62(1994)
- 6) 村田勝英, 牧野忠彦, 日本化学会誌, 1975, 192
- 7) 稲葉敦, 井上博愛, 化工論文集, 7, 602 (1981)