

高分子化合物の熱分解反応による液化回収反応

Liquid Products of Polymer Compounds by Thermal Decomposition

下田 隆 信, 三 浦 英 雄

Takanobu SHIMODA, Hideo MIURA

市販のポリエチレン（以後 PE と略記する）を回転攪拌式オートクレーブを使用して、各種充填ガスおよび添加物存在下で加圧熱分解を行い、液状炭化水素を効率よく生成するための基礎的反應諸条件の影響について比較検討し、下記の結果を得た。

- 1) 各種充填ガス存在下での PE の最適液化条件は反応時間5min, 充填ガス初圧 5kg/cm^2 , 回転攪拌速度100rpm, 反応温度は充填ガス CO, He, H₂ を使用した場合は 340°C , CO₂ の場合は 320°C で液化率は87~90wt%であった。
- 2) 添加物として H₂O を使用した場合、分解時における局部過熱を抑制し、最高液化率93wt%を得た。また、熱伝導度の大きいスチールボールを使用すると熱媒体として有効に作用し、温度分布が均一になり、低沸点留分が増加した。
- 3) 各種充填ガス加圧下における分解生成物の成分には、殆ど変化が認められなかった。

キーワード：Liquefaction, Water, Polyethylene, Thermal decomposition, Pressure

1 緒言

プラスチックは成形加工が容易で、耐水性、耐薬品性、耐候性などが優れているなどの特性を備えているために、崩壊し難く、放置しておくとも長時間そのままの形を保ち、燃焼すれば有害ガスを発生し、しかも発熱量が高く、燃焼炉を損傷するなど種々の問題を起こし甚だ厄介である。そこでプラスチックを分解して、有効資源として活用する処理技術が各方面で研究開発され、その結果が種種報告されている。^{1)~4)}プラスチックのうち汎用樹脂の一つであるポリエチレンの分解に関しては減圧下での比較的低温における揮発速度を求め、複雑な速度式を提出し⁵⁾、C₄~C₇の分解生成物のn-パラフィン定性している。同様に減圧下での分解生成物をガスクロマトグラフィーで分析し、n-パラフィンとn-オレフィンが等量生成し⁶⁾、環状生成物は少量であることを報告している。これらはいずれ

も減圧下における熱分解での反応機構や反応生成物の組成分析が主体であり、プラスチック廃棄物のための種々の反応条件および加圧下における詳細な液化温度範囲を示すような基礎的な知見を報告した報告例は少ない。筆者らはプラスチック廃棄物より石油化学資源の有効回収を目的として、PEに各種充填ガス及び添加物を加え、熱分解液化を行った場合における反応条件の影響について比較検討した結果について報告する。

2 実験

2.1 試料

- (a) PE. 反応に使用した試料は市販のペレット状（名古屋樹脂製）で、粘度平均分子量は 20×10^4 , 融点 115°C , 密度0.918, MI 1.2, 灰分0.013wt% のものを使用した。

- (b) 水素, 一酸化炭素, 二酸化炭素, ヘリウムは市販のボンベ入りのものを使用した。
 (c) H_2O はイオン交換水を使用した。

2.2 実験装置および方法

内容300mlのステンレス製電磁回転攪拌式オートクレーブを使用し, 試料 PE10g を封入後, オートクレーブ中の空気を各種充填ガスにて置換し, 一定初圧までガスを圧入する。その後攪拌しながら, 加熱分解を行った。また一定量の H_2O を加えて, He ガスで, 置換後同様の操作で分解させた場合もあわせて検討した。昇温速度は $100^{\circ}C$ まで20min, $300^{\circ}C$ まで40min 前後の速度で, 攪拌速度は $0\sim 750rpm$ で, 温度調整はオートクレーブ用熱電対を使用した。所定温度に達した時点から反応開始時とし, 一定時間反応を行った後, 取り出した。液状生成物は秤量し, 液化率とした。またガス状生成物は終圧を測定し, ガスクロマトグラフィーによりガス組成を定性, 定量分析した。

3. 反応生成物の定性定量

(a) 液状生成物: 定性分析は島津製4B-PT ガスクロマトグラフィーを用い, SE-30, 温度 $50\sim 250^{\circ}C$, He ガス流速 $30ml/min$ で定性した。液組成分析は試料中の n-パラフィン成分について標準試料により, 検量線を作成し, それにより定量した。液状生成物中の主成分は $C_5\sim C_{13}$ の n-パラフィンと n-オレフィンであった。反応温度 $400^{\circ}C$ 以下では芳香族の生成はなく, 液状生成物のピークは100以上にも及び, このすべての定量は不可能なために, $C_5\sim C_{13}$ までの n-パラフィンの収量を求め, 分解の目安とした。Fig.1 (a) に液状生成物のガスクロマトグラフィーを示した。
 (b) ガス状生成物の分析はオートクレーブを冷却後, ガス捕集ビンに試料を取り, ガスクロマトグラフィーで, 標準ガスにより定性確認および定量を行った。ガス状生成物は CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 が主で, C_4H_{10} が微量に存在し, その組成はほぼ一定で, 反応条件により特定成分に多少の増減が見られる程度であった。Fig.1 (b) にガス状生成物のガスクロマトグラフィーを示した。

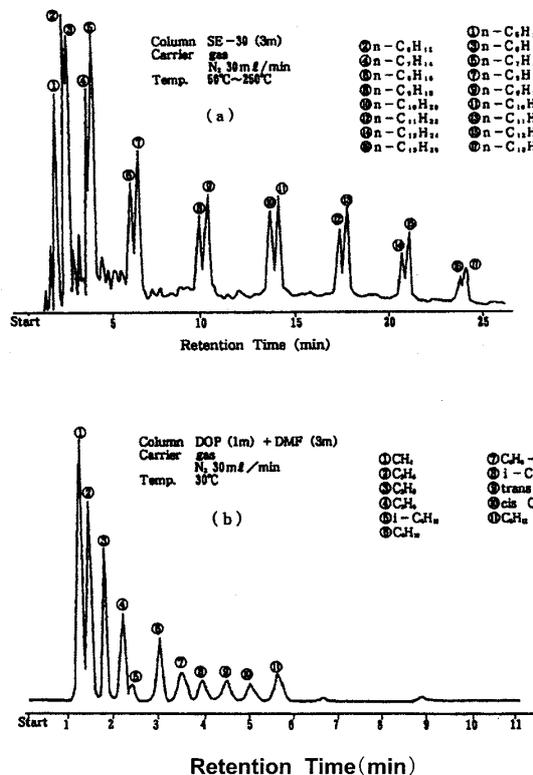


Fig. 1 Gas-chromatogram of liquid and gas products in thermal decomposition of PE

図 1

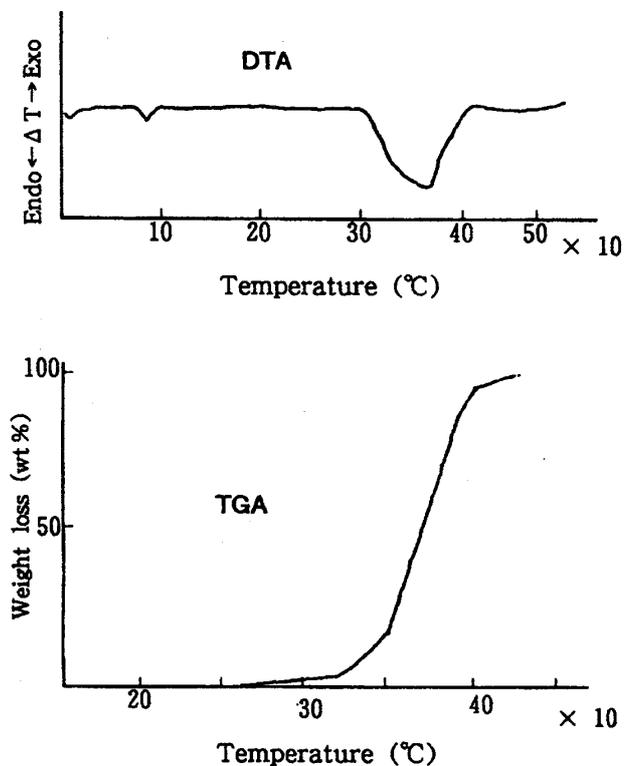


Fig. 2 Differential thermal analysis and thermogravimetric curves for polyethylene

図 2

4 実験結果および考察

4.1 示差熱曲線 (DTA) および熱重量曲線 (TGA)

高分子化合物の熱的性質を知る方法として熱分析が行われ、PE について実験を行う前に試料 PE の DTA (示差熱分析) と TGA (熱重量曲線) を示差熱分析を行った。その結果を Fig.2 に示した。80°C まではいずれの曲線にも変化が認められないが、90°C 付近からは DTA に吸熱ピークが始まるのが認められる。この温度付近では TGA には変化が認められないので、PE の転移または融解に相当する相変化が起きていることを示している。300°C 付近までは DTA に変化は認められないが、260°C 付近より徐々に重量減少が始まっているが、この緩やかな重量減少は分解よりもポリマー中の低沸点成分の揮発が主として起こっているものと考えられる。320°C 付近から始まる大きな吸熱ピークは TGA 曲線における顕著な重量減少からわかるように、主鎖切断による熱分解反応が起きていることを示している。本実験に用いた PE の活性化エネルギーを Freeman-Carroll 法⁷⁾ により求めた結果、69.0Kcal/mol を得た。他の研究者による PE の窒素雰囲気中での熱分解反応における活性化エネルギーは Madoskyら⁸⁾ の 72.5 Kcal/mol、Igarashiら⁹⁾ の 73.5Kcal/mol が得られているが、これよりもやや低い結果となった。

4.2 反応諸条件

各種充填ガス初圧を $3\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ 、反応時間 5min、無触媒で各反応温度を変え加熱分解した場合の液化率の変化を Fig.3 に示した。本装置を使用した場合、反応温度 300°C 以下ではいずれの充填ガスでも反応生成物は完全固形物であった。また各種充填ガスを使用した場合の PE 分解時における最低液化温度は CO_2 の場合 320°C、 CO 、 He および H_2 が 320°C であった。 CO_2 充填の場合、異常に低い最低液化温度を示したのは CO_2 の 400°C での定圧モル比熱が $11.8\text{kcal/kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{deg}$ と他の充填ガス CO が $7.4\text{kcal/kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{deg}$ 、 H_2 が $7.0\text{kcal/kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{deg}$ 、 He が $7.2\text{kcal/kg}^{-1} \cdot \text{mol} \cdot \text{deg}$ 等¹⁰⁾ に比べ著しく大きいことから、大きい熱含量によって必然的に PE の分解液化温度を低下させたものと考えられる。また CO_2 充填の場合、反応生成液のオレフィン分が、前述の最低液化条件で 70~76% とかなり多いことから、脱水素反応の併起による吸熱反応が、さらに熱含量を高める一因となったものと考えられる。 CO および H_2 充填の場合は、カルボニル化反応や

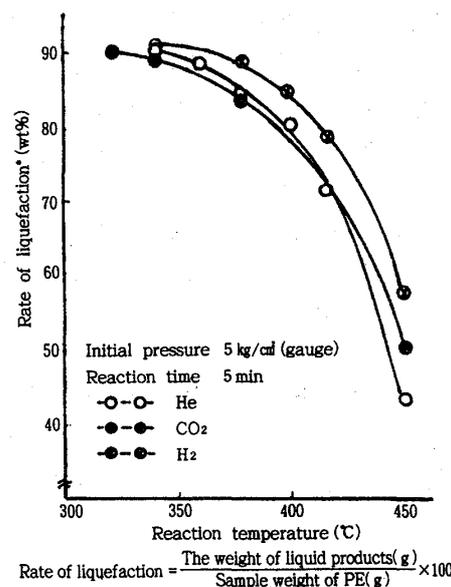


Fig. 3 Relation between reaction temperature and rate of liquefaction

図 3

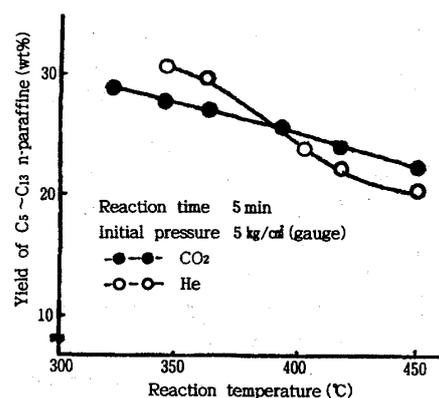


Fig. 4 Relation between reaction temperature and yield of C₅~C₁₃ n-paraffine

図 4

水素添加反応の併起による発熱反応で熱含量を低下させ、結果的にやや高い最低液化温度が得られたものと考えられる。Fig.4に $\text{C}_5 \sim \text{C}_{13}$ までの n-パラフィンの収率を示した。Fig.5に H_2O 、海砂およびスチールボールを添加した場合と無添加で He ガス置換した場合と比較した。380°C において H_2O を添加したときは液化率は 93wt%、海砂では 90wt%、スチールボールは 91wt% であった。無添加では 85wt% と低く、明らかに添加物による影響を示している。 H_2O はその反応温度 380°C、反応圧力 $50\text{kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ から考えて、水蒸気の状態で作作用していると考えられ、更に、PE の分解は融点以上の温度においては発熱であるから、分解時にこの水蒸気がほぼ均一な温度分布を与えること

により、局部過熱を抑制し、スチームクラッキングのような状態となり、主鎖の切断、二重結合の転移、連鎖移動、重合および異性体などの反応を緩慢に進行させ、ガス化が抑制されて、液化率を高めたものと考えられる。試料10g に対して、 H_2O 添加量は5ml、海砂は5~8g が最適であった。反応時間は時間経過とともにガス化が進行し、炭素析出が急激に発生した。反応時間5min が最適であった。

4.3 250°C沸点カット留分中のオレフィン含有量

臭素付加法により求めたオレフィン分と充填ガス初圧との関係を Fig.6 に示した。各種充填ガス下での

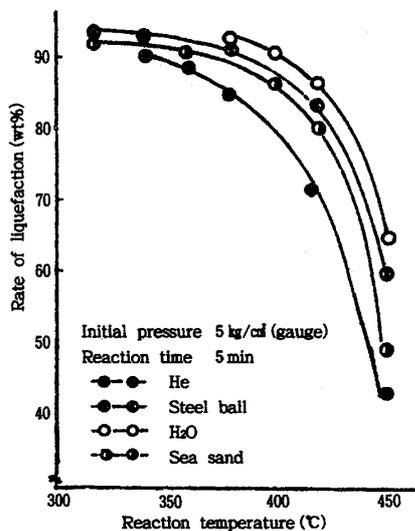


Fig. 5 Relation between reaction temperature and rate of liquefaction

図 5

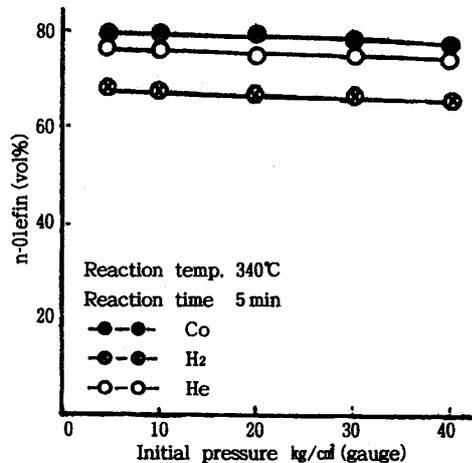


Fig. 6 Relation between reaction Initial pressure and n-olefin

図 6

オレフィン含有量は初圧が高いほど、低下する傾向があった。減圧下で得られた反応生成液中のオレフィン含有量について、神戸、柴崎ら⁶⁾ は n-パラフィンと n-オレフィンが等量生成したと報告しているが、著者らの行った臭素価法から求めたオレフィン含有量では、250°C沸点カット留分では60~80wt%、臭素価65~80であった。Fig.7に反応温度と添加物との関係を示した。C₅~C₁₃の n-パラフィン収率は海砂、スチールボール等を使用した場合の方が各種充填ガスを用いて熱分解した場合より多くなっている。これは、これらの熱媒体と PE との接触により加熱表面積が大となり、PE の均一な熱分解を促進したことにものと考えられる。各炭素数別の組成分析を Fig.8 に示した。一般に、パラフィン系炭化水素は炭素数の少ないもの程熱に対して安定であり、増加するにしたがって分解が容易になる。炭素数が多くなるほど中央より分解しやすくなるといわれ、また C₅ を単位として分裂しやす

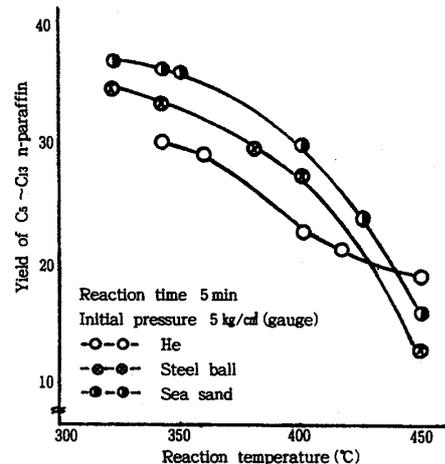


Fig. 7 Relation between reaction temperature and yield of C₅~C₁₃ n-paraffin

図 7

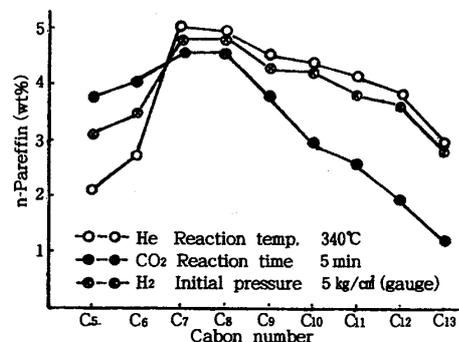


Fig. 8 Carbon number distribution of liquid products from thermal decomposition of PE

図 8

いという報告¹¹⁾もあるが、本実験においては $C_7 \sim C_8$ 成分が比較的多く確認されたが、特定の炭素数のものが特に多く生成されるようなことはなかった。

4.4 反応生成物の見かけの平均分子量

各反応温度における液状生成物は暗褐色である。分解生成液が少量であるためJIT規格にもとづく100mlのエングラーフラスコ蒸留装置が使用不可能なために、自製の蒸留装置を用いて求めた。250°C沸点カット留分は無色透明、低粘性液である。この留分について、平均分子量 $=0.5 \times (\text{平均沸点}) + 54$ の式¹²⁾により求めた見かけの平均分子量をFig.9に示した。最高液化条件で得られた生成液についてみると H_2O の場合が145、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 He の場合が125~140前後の値を示し、これに対して熱媒体を使用した場合には120~125の値を示し、各種ガス雰囲気中で分解した場合に比べ10~20前後低い結果が得られた。傾向としては反応時間が長いほど、また反応温度が高いほど低下した。 He 雰囲気中で H_2O を添加した場合には、他のガス雰囲気だけの場合に比して、分子量変化曲線が緩慢であった。これは局部過熱などによって起こる急激なラジカル反応が H_2O の存在によって幾分抑制されたためと考えられる。

4.5 反応生成物のIRスペクトル

Fig.10反応生成物の He ガス充填下での三形態、すなわちワックス、グリースおよびオイル（液化物）のそれぞれのIRスペクトルを示した。ワックス（反応

温度300°C、反応時間5min、 He 初圧 $5kg/cm^2 \cdot G$ 反応生成物)では $725cm^{-1}$ に現れる $-CH_2-$ の炭素骨格振動の特性吸収が強く出ていることから、 PE 主鎖があまり切断されていないことを示している。また \times 印の末端二重結合と \circ 印の内部二重結合の吸収が強く出ていることから、その存在が高いことを示している。グリース状（反応温度320°C、反応時間5min、 He 初圧 $5kg/cm^2 \cdot G$ 反応生成物)では $725cm^{-1}$ の吸収が小さくなり、 $-CH_2-$ PE 主鎖の切断がかなりあったことを示している。また $815 \sim 820cm^{-1}$ の $cis-$ 、 $trans-$ の $C=C$ の吸収および $-C-C-$ の伸縮振動の吸収、さらに $1595 \sim 1600cm^{-1}$ の $C=C$ の吸収が少し出ていることから、短鎖に切断されて生成した $n-$ パラフィン、 $i-$ パラフィンおよびオレフィンがかなり生成してきていることを示している。オイル（反応温度340°C、反応時間5min、 He 初圧 $5kg/cm^2 \cdot G$ 反応生成物)では $725cm^{-1}$ の $-CH_2-$ における吸収がさらに減少し、それに代わって $1595 \sim 1600cm^{-1}$ の吸収が明瞭

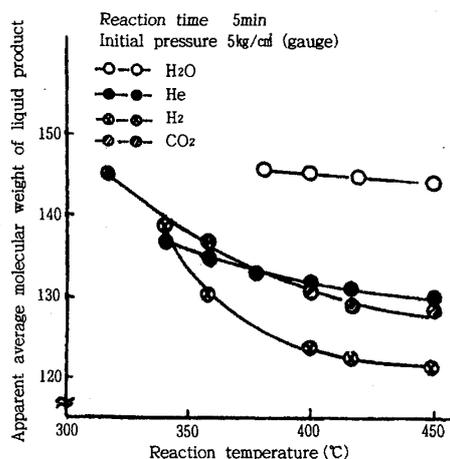


Fig. 9 Relation between apparent average molecular weight of liquid product and reaction temperature

図9

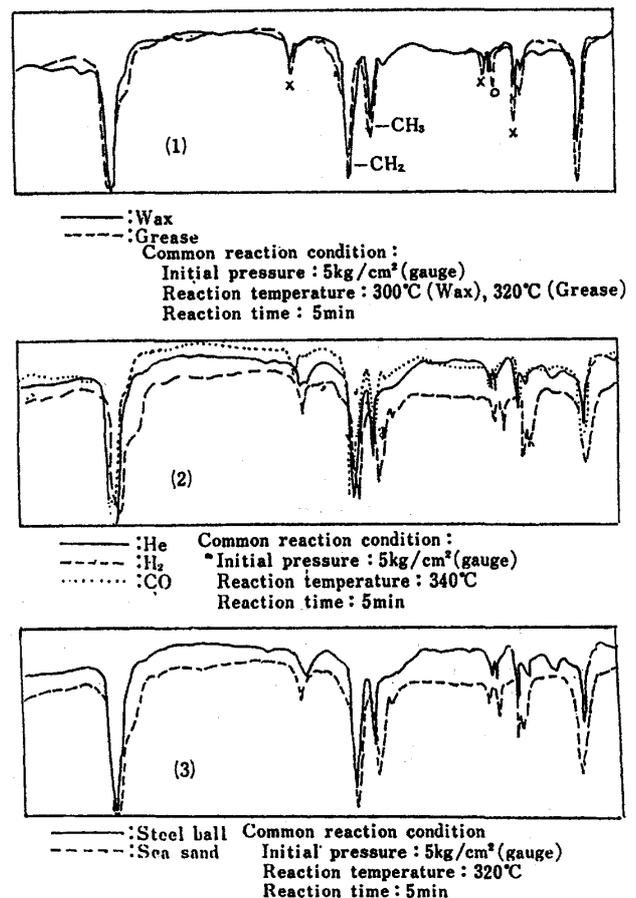


Fig. 10 IR Spectrum of Products Resulted from Thermal Decomposition of PE

図10

に現れ、C=Cの存在が強く示されている。またグリース状に比べて cis -, trans - の C=C の吸収差があまりないことから、完全液化物になっても cis -, trans - 異性体間の生成における増減はないように考えられる。Fig.10 (2) (3) に各種充填ガスおよび添加物を使用した場合における完全液化物の IR スペクトルを示した。各種充填ガス、H₂O、海砂およびステンレスボールにおいても殆ど変化が認められないことから、この条件下では芳香族やカルボニル化合物は生成されてないことが確認された。

4.6 回転攪拌速度の影響

PE の熱分解には熱エネルギーの均一な伝播が必要であることがわかったので、添加物の代わりに回転攪拌速度を変化させ、均一な温度分布をつくるようにして、生成物の状態変化に対する影響を検討した。試料 30g、反応温度 320~340°C、反応時間 5min、H₂ガス初圧 5kg/cm² に一定し、回転数 0~750rpm にそれぞれ変化し、反応させた結果を Table 1 に示した。表中の L, G, W は完全液化、グリース、ワックス状を表している。前記でも明らかなように H₂雰囲気での回転数 0rpm の場合の変化温度は 340°C (完全液化) である。それ故 320°C では熱の均一な分布をもたせれば G または L になるのではないかと考え、回転数を増加させたところ表のように全く逆の結果が得られた。すなわち、回転攪拌することによって、PE の分解時における形態変化が 1 ランクずつ低下する傾向が見られた。例えば反応温度 340°C で完全液化 (回転数 0rpm) したものが、同一条件で回転数 100rpm にすると形態変化が G または L となり、250rpm にすると W になった。すなわち、熱の均一化操作が逆に分解を抑制するような結果と

表 1

Temp (°C) Stirring (rpm)	320	340	360	380	400
0	G(or)W	L	L	L	L
100	W	G(or)L	L	L	L
250	W	W	G	L	L
500	W	W	W	G	L
750	W	W	W	W	L

L:liquid G:grease W:wax

Table 1. Effect of the number of stirring

なった。このことから PE などの熱可塑性プラスチックの熱分解液化においては、高速攪拌は必要ではなく、低速攪拌で充分であり、むしろ添加物を入れて分解する方が効果的である。高速攪拌が分解をあたかも抑制したように働いたのは高速攪拌によって、攪拌棒の周りに熔融 PE が巻き付き熱伝導を悪くしたことと、熱の放散等が相まってこのような現象を呈したものと考えられる。

4.7 反応機構

PE の熱分解機構については、Tsuchiya, Sumi ら¹¹⁾ によるラジカル機構、井上ら¹²⁾ によるポリマーラジカル末端より 3~4 の炭素数のものが、PE 分子の屈曲性によって巻き取られていくとする考えなどがあるが、一般に Rice ら¹³⁾ のラジカル機構による連鎖反応で進行するものと考えられる。開始反応はポリマーの不規則性により生じる弱結合の切断ならびに C-C 結合の無差別切断からなり、ラジカルを生じる。この弱結合は酸素の存在、鎖中の二重結合、三級炭素に近接する弱 C-C 結合および枝分かれなどによる。それにとまらぬ PE 鎖中の水素引き抜きで次々にラジカルが生成し、ここで出来たラジカルは PE 鎖中より熱的にはるかに不安定であるために容易に小さいラジカルとオレフィンに分解するものと考えられる。この分解に要する活性化エネルギーは (R₁·-オレフィン + R₂·) において、R₁· が低級なものほど大きいために、大きな分子量のラジカルが次々に分解し、低分子化していくものと考えられる。また反応温度が低い場合、主として分子の中央よりの切断が起こり、反応温度が高い場合は、β-rule により、分子末端の切断が起こることからも実験結果がそれを示している。ただこの場合、Rice の熱分解機構では成長反応においては、R·-R + CH₂=CH₂ のようにエチレンが多く生成されるはずであるが、実験結果ではプロピレンもかなり生成されている。エチレンが生じる際に分子内移動反応 (R·-R-CH-CH₂-R, R·+CH₂-CH-CH₂-R, R-CH-CH₂-R) 分子間移動反応 (R-CH₂-R + R·-R-CH-R + RH, R-CH-R-R-CH-CH₂+RH) のラジカル移動反応と競争する。停止反応 (R·+R·-R-CH=CH₂+RH, R·+R·-R+R) のような Disproportion かの Combination により不活性化する。プロピレンがかなり多いことは反応容器として、オートクレーブを使用しているために容器による接触分解、熱分解によるラ

ジカル生成からのオレフィンが接触作用をうけ容易にカルボニウムイオンを生成することによるものも含まれているものと考えられる。Fig.11に反応図式を示した。

5. 総括

高分子化合物より、有効物質の回収を目的として、圧力下で、各種充填ガス、添加物を使用して、分解し、液状炭化水素を効率よく生成するための基礎的反応諸条件について検討した。

1. 添加物としてH₂Oを使用した場合、分解時における、局部過熱を抑制し、最高液化率93%を得た。また、熱伝導度の大きいスチールボールを使用すると、熱媒体として有効に作用し、温度分布が均一になり、低沸点分が増加した。
2. 各種充填ガス存在下での最適液化条件は反応時間5min、回転速度100rpm、ガス初圧5kg/cm²・G、反応温度は充填ガスにCO、He、H₂を使用した場合は340°C、CO₂の場合は通常よりも低い最低液化温度を示し、320°Cで液化率は87~93wt%であった。
3. 各種充填ガス加圧下における分解生成物への影響は殆ど変化はみられなかった。

6. 文献

- 1) 安藤 宏, 資源, 181, 31 (1982)
- 2) 滝原 淳, 塩ビポリマー, 12, (6), 28, (1981)
- 3) 山田 敬, プラスチック廃棄物処理要覧, 251, (1981)
- 4) 鍋島淑郎, 親本俊弥, 塩ビポリマー, 12, (6), 1981
- 5) J. P. Luongo. J. Appl. poly. tci, 13. 30 (1970)
- 6) 神戸博太郎, 柴崎芳夫, 高化, 29, 641, (1964)
- 7) E. T. Freeman, B. Carrol. J. phyt. chem, 62. 394 (1968)
- 8) Madortky, T. L. J. polymer Tci, 4, 69 (1949)
- 9) Igarathi. Kambe. Report of Aeronanu. Intt. the Waiw of Tokyo. 28. 376. 145 (1983)
- 10) Haugen, Xatton : chemical. Procett Prici - ple. Part 1
- 11) 武末知行, 石油誌, 14 (1), 44 (1971)
- 12) 飯牟礼渚, 石油製品事典, 109, (1979) 産業図書
- 13) Ttuchi, Y. Tumi. J. Polym. Toc, 6, 415 (1983)
- 14) 井上. 高化. 23. 241 (1976)
- 15) F. O. . Rice, W. R. Jontton. J. Amer. Chem, 54. 3529 (1942)

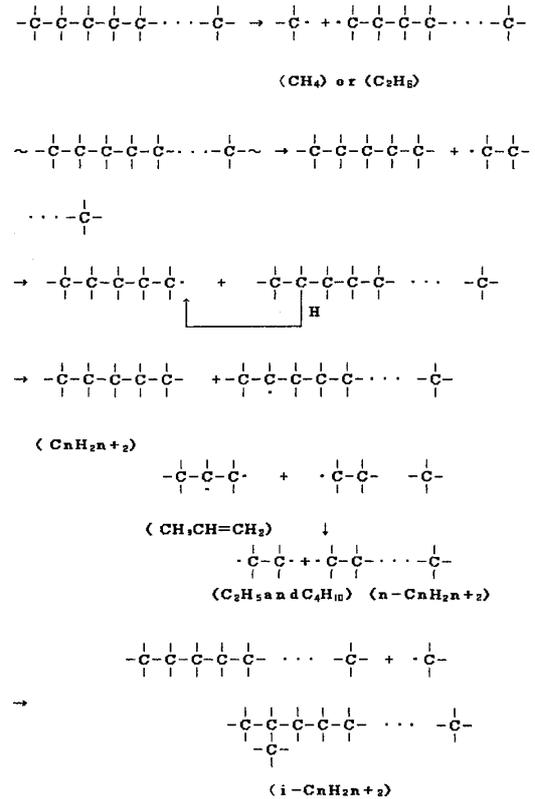


Fig. 11 Mechanism for thermal decomposition PE under pressure

図11