ポリエチレンの熱分解液化回収における 各種充てんガスおよび添加物の影響*

下田隆信**, 武末知行**, 池村 紘**

Effect of Atmosphere and Added Materials on Recovery of Liquid Products by Thermal Decomposition of Polyethylene*

by Takanobu Shimoda**, Tomoyuki Takesue** and Tadashi Ikemura**

Summary : For the purpose of recovering petrochemical resources from polymers, thermal decomposition of polyethylene under pressure in the presence of various gases and materials was examined and the liquid hydrocarbons were recovered. The results are summarized as follows :

- 1) The minimum temperature of decomposition liquefaction of polyethylene was dependent on the charged gases and decreased in the following order: $\text{CO}_2 < \text{CO} < \text{He} < \text{H}_2$.
- 2) The degree and the method of polymerization of the specimens had little effect on the yield of normal paraffins from $\text{C}_3 \sim \text{C}_{14}$ in the 250°C distillation fraction.
- 3) The use of sands (sea sand) and steel balls as added materials increased the low boiling point fraction in the liquid product.

1 緒 言

プラスチック廃棄物処理の問題については、近年各方面より調査研究が行なわれ、その結果が種々報告されている^{1)~4)}。プラスチックのうちはん用樹脂の一つであるポリエチレン（以後 PE と略記する）の分解については、Madorsky ら⁵⁾が減圧下で比較的低温（320~410°C）における揮発速度を求め、複雑な速度式を提出し、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_7$ の分解生成物の *n*-パラフィンと定性している。また神戸、柴崎ら⁶⁾は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、環状生成物は少量であることを報告している。Tsuchiya ら⁷⁾も同様に C_{10} までの成分を同定定量した。しかし、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処理のための種々な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知見を報告した例は少ない。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利用の一環として、先に発ぼうポリスチレン廃物の水素化分解によるエチルベンゼンの回収⁸⁾について報告したが、本報では主として PE に各種充てんガス、および各種添加物を加え、加圧熱分解を行った場合における反応諸条件の影響を比較検討した結果について述べる。

2 実 験

2.1 実験装置および方法

* 昭和 48 年 3 月 6 日受理

本研究を「プラスチック類の熱分解液化に関する研究(第1報)」とする。

** 日本大学理工学部工業化学科 (101 東京都千代田区神田駿河台 1-8) Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Nihon University (1-8 Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101)

内容 300 ml のステンレス製電磁回転かくはん式オートクレーブ（日東高圧製材質 SUS 27）を使用し、試料 PE 10 g を封入後、オートクレーブ中の空気を各種充てんガスにて置換し、一定初圧までガスを圧入する。その後かくはんしながら加熱分解を行った。また一定量の H_2O （イオン交換水）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。昇温時間は 100°C まで 20 min、300°C まで 40 min 前後の速度で、回転かくはん数は 0~750 rpm で、温度の測定はオートクレーブ用熱電対^{脚注 1)}を使用した。所定温度に到達した時点を反応開始時とし、一定時間反応を行った後、取り出し、扇風機によって冷却した。液状生成物はひょう量し液化率^{脚注 2)}とし、比重、屈折率を測定した。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。

2.2 試 料

(a) PE 反応に使用した試料は市販のペレット状（日本ユニカー製 DFD 2005）でその粘度平均分子量は 20×10^4 、融点 115°C、密度 0.918、メルトインデックス 1.2、灰分 0.013 wt% 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そのまま使用した。

(c) H_2O はイオン交換水を使用した。

(d) Fe 粉は 60~80 メッシュ、海砂は 20~30 メッシュ、鋼球は直径 1 cm のものを使用した。

2.3 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

脚注 1) この熱電対は自動温度制御装置にも接続されている。

脚注 2) Rate of Liquefaction

$$= \frac{\text{The Weight of Liquid Product (g)}}{\text{Sample Weight of PE (g)}} \times 100$$

トグラフィーを用い, SE-30, 3 m カラム, 温度 50~250°C, He ガス流速 30 ml/min で定性を行った。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製し, それにより定量した。液状生成物中の主成分は $C_6 \sim C_{13}$ の *n*-パラフィンと *n*-オレフィンであった。反応温度 400°C 以下では芳香族の生成はなく^{脚注 3)}, 液状生成物のピークは 100 以上にも及び, このすべてを定量することは不可能なため, $C_6 \sim C_{13}$ までの *n*-パラフィンの収率を求め, 分解の目安とした。Fig. 1 に液状生成物のガスクロマトグラムを示した。

(b) ガス状生成物: ガス状生成物の分析はオートクレーブを冷却後, ガス捕収ビンに試料を取り出し, ガスクロマトグラフィーで標準ガス試料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. 2 にガス状生成物のガスクロマトグラムを示した。

3 実験結果および考察

Fig. 1 Gas-chromatograms of Liquid Products of Thermal Decomposition

Fig. 2 Gas-chromatograms of Gas Products of Thermal Decomposition

脚注 3) 反応生成物の IR スペクトルで $3,030\text{ cm}^{-1}$, $1,500 \sim 1,600\text{ cm}^{-1}$ および $860 \sim 900\text{ cm}^{-1}$ 付近の芳香核に由来する特性吸収が見られないこと, ガスマススペクトルにおいて, $C_6H_6^+$ のイオンピーク ($m/e=78$) が見いだされなかったこと, さらに無水塩化アルミニウムと芳香核との錯体形成による着色がみられなかったことなどから芳香族の生成はないといえる。

3.1 反応温度の影響

各種充てんガス初圧を $5\text{ kg/cm}^2\text{G}$, 反応時間 5 min, 無触媒で各反応温度をかせ加熱分解した場合における液化率の変化を 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てんガスでも反応生成物は完全固型物であった。また各種充てんガスを使用した場合の PE 分解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 340°C であった。 CO_2 充てんの場合, 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 $11.8\text{ kcal/kg}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{deg}$ と他の充てんガス CO $7.4\text{ kcal/kg}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{deg}$, H_2 $7.0\text{ kcal/kg}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{deg}$, He $7.2\text{ kcal/kg}^{-1}\cdot\text{mol}\cdot\text{deg}$ 等^{脚注 4)} に比し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 充てんの場合, 反応生成物のオレフィン分が, 前述の最低液化条件で 70~76 vol% とかなり多いことなどから, 脱水素反応の併起に伴う吸熱反応⁵⁾ 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 充てんの場合, カルボニル化反応^{脚注 5)} や水素添加反応^{脚注 6)} の併起による発熱反応¹⁰⁾ 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 $C_6 \sim C_{13}$ までの *n*-パラフィンの収率を示した。

3.2 各種添加物の影響

Fig. 5 に H_2O , 海砂および鉄粉を添加した場合と無添加で He ガス置換した場合との比較を示した。 H_2O を添加したとき液化率は 93 wt%, 海砂では

* Rate of liquefaction

$$= \frac{\text{The weight of liquid products (g)}}{\text{Sample weight of PE (g)}} \times 100$$

Fig. 3 Relation between Reaction Temperature and Rate of Liquefaction

脚注 4) Hougén, Watson: "Chemical Process Principles", Part 1 (John Wiley, 2nd ed., 1954).

脚注 5) 極く微弱であるが, 反応生成物の IR スペクトルにカルボニル化合物の $C=O$ 伸縮振動に基づく $1,700\text{ cm}^{-1}$ の吸収がみられる。

脚注 6) 反応生成物の IR スペクトルにオレフィンの $C=C$ 伸縮振動に基づく $1,650\text{ cm}^{-1}$ および面外変角に基づく $800 \sim 1,000\text{ cm}^{-1}$ の吸収が著しく減少している。

Fig. 4 Relation between Reaction Temperature and Yield of C_5-C_{11} n-Paraffin

* Same as in Fig. 3

Fig. 5 Relation between Reaction Temperature and Rate of Liquefaction

Fig. 7 Relation between Reaction Time and Rate of Liquefaction

* Same as in Fig. 3

Fig. 8 Relation between Initial Pressure and Rate of Liquefaction

90 wt%, 鉄粉では 88 wt% であった。同一条件で無添加では 85 wt% と低く、明らかに添加物による影響を示した。H₂O はその反応温度 380°C、反応時圧力 50 kg/cm²・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、PE の分解時における局部過熱を抑制し、液化率を高めたものとする。Fig. 6 に示されるように試料 10 g に対し、H₂O 添加量は 5 g、海砂、鉄粉の場合 8~9 g が最適であった。

3.3 反応時間の影響

各種充てんガス下での分解では反応温度は 340°C が最適であったので、温度を一定にして反応時間および充てんガス初圧を変化させた場合を Fig. 7 と Fig. 8 に示した。その結果反応時間は 5 min、充てんガス初圧は 5 kg/cm²・G が高液化率をうる条件であった。反応時間がこれ以上になると時間経過とともにガス化が進行し、炭素析出が急激に発

* Same as in Fig. 3

Fig. 6 Relation between Amount of Added Material and Rate of Liquefaction

生した。

3.4 反応生成物の見かけの平均分子量^{脚注 7)}

各反応温度における液状生成物は暗かっ色であるが、自製の蒸留装置で 250°C 沸点カット留液は無色透明、低粘性液体である。この留分について、平均分子量 $=0.5 \times (\text{平均沸点})^{1.54^{11)}$ の式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 が 145、 H_2 、 CO 、 He 、 CO_2 が 125~140 前後の値を示した。これに対し鉄粉、鋼球および海砂を使用した場合 120~125 の値を示し、各種充てんガスふん囲気で分解した場合に比し 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 ふん囲気で H_2O を添加した場合には他のガスふん囲気だけの場合に比し、分子量変化がゆるやかであった。これは局部過熱等によって起こる急激なラジカル反応が H_2O の存在により幾分抑制されたためであろう。

3.5 250°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の反応時間および充てんガス初圧との関係を Fig. 10 に示した。各種充てんガス下および添加物を加えた場合、オレフィン含有量は初圧が高くなるほどまた反応時間が長くなるほど低下し一定になる傾向があり、Fig. 11 に示すような結果を得た。減圧分解で得られた反応生成液のオレフィン含有量につき神戸、柴崎らは n -パラフィンと n -オレフィンがほぼ等量生成したと報告しているが、筆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 60~80 vol%^{脚注 8)}、臭素価 65~80 であった。Fig. 12 に反応温度と添加物との関係を示した。 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ の n -パラフィン収率は海砂、鋼球等を使用した場合の方が各種充てんガスをを用いて熱分解した場合よりやや多くなって

Fig. 10 Relation between Initial Pressure and n -Olefin

Fig. 11 Relation between Reaction Time and n -Olefin

Fig. 12 Relation between Reaction Temperature and Yield of $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$ n -Paraffin

いる。これは、これら熱媒体と PE との接触によって加熱表面積が大となり、PE の均一な分解を促進したことによるものと考えられる。各炭素数の組成分布状態は Fig. 13 のように $\text{C}_7 \sim \text{C}_{18}$ 成分が比較的多くみられたが、特定炭素数のものが特に多量生成されるようなことはなかった。

3.6 反応生成物の IR スペクトル

Fig. 14 (1) に反応生成物の He ガス充てん下の三形態、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

脚注 7) 分解生成液が少量のため JIS 規格に基づく 100 ml エンダラー蒸留装置が使用不可能なため、自製の蒸留装置 (10 ml ノースフラスコ) を用い、その蒸留曲線により求めた留出液で見かけの平均分子量を求めた。

脚注 8) 神戸らの測定法はガスクロによる面積百分率法であり、筆者らは臭素価法であるため、差異が生じたものと考えられる。

Fig. 13 Carbon Number Distribution of Liquid Products from Thermal Decomposition of PE

Fig. 14 IR Spectrum of Products Resulted from Thermal Decomposition of PE

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 5 min, He 初圧 5 kg/cm²・G 反応生成物) では 725 cm⁻¹ に現れる -CH₂- の炭素骨格振動の特性吸収が強くあらわれていることから, 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 ×印の末端二重結合と ○印の内部二重結合の吸収が強くでていることから, その存在が高いことを示している。グリース (反応温度 320°C, 反応時間 5 min, He 初圧 5 kg/cm²・G 反応生成物) では 725 cm⁻¹ の吸収が小さくなり, -CH₂- PE 主鎖の切断がかなりあったことを示している。また 815~820 cm⁻¹ の *cis*-, *trans*- の C=C の吸収および -C-C-

* Same as in Fig. 3

Fig. 15 Relation between Average Molecular Weight of Sample and Rate of Liquefaction

の伸縮振動の吸収, さらに 1,595~1,600 cm⁻¹ の C=C の吸収が少しあらわれていることから, 短鎖に切断されて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 5 min, He 初圧 5 kg/cm²・G 反応生成物) では 725 cm⁻¹ の -CH₂- における吸収がさらに減少し, それに代って 1,595~1,600 cm⁻¹ の吸収が明りょうにあらわれ, 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あまりないように考えられる。Fig. 14 (2), (3) に各種充てん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, 各種充てんガス, H₂O, 海砂および鋼球においてもほとんど変化がみ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ないことがわかる。

3.7 試料重合度の影響

試料 PE の重合度と液化率および C₅~C₁₁ の *n*-パラフィン収率との関係を図に示した。Fig. 15 より明らかに試料 PE の重合度の液化率に及ぼす影響はほとんどなく, また 250°C 沸点カット留分についての見かけの平均分子量の影響は重合度の増加とともに幾分上昇する傾向がみられた。

3.8 回転かくはん速度の影響

PE の熱分解には熱エネルギーの均一な伝ばが必要であることがわかったので, 添加物の代りに回転かくはん速度を種々かえ, 均一な温度分布をつくるようにして, その液化率に対する影響を検討してみた。試料 30 g, 反応温度 320~400°C, 反応時間 5 min, H₂ 初圧 5 kg/cm²・G に一定し, 回転数を 0~750

Table 1 Effect of the Number of Stirring

Temp.(°C)	320	340	360	380	400
Stirring (rpm)					
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

rpm にそれぞれかえ、反応させた結果を Table 1 に示した。表中の L, G, W はそれぞれ完全液化、グリースおよびワックス状を現している。前記でも明らかなように H_2 ふん囲気で回転数 0 rpm の場合の液化温度は 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、回転かくはんをすることによって、PE の分解における形態変化が 1 ランクずつ低下する傾向がみられた。例えば反応温度 340°C で完全液化 (回転数 0 rpm) したものが同一反応条件で、回転数を 100 rpm にすると形態変化は G または L となり、250 rpm にすると W になった。すなわち、熱の均一化操作が逆に PE の分解を抑制したような結果となった。このことから PE 等の熱可塑性プラスチックの熱分解液化においては、高速かくはんは必要ではなく低速かくはんで十分であり、むしろ添加物を入れて分解する方が効果的である。高速かくはんが分解をあたかも抑制したように働いたのは、高速かくはんによってかくはん棒のまわりに溶融 PE がまきつき熱伝導を悪くしたことと、熱の放散等があいまって、このような現象を呈したものと考えられる。

4 総 括

1) 市販の PE を回転かくはん式オートクレーブを使用し、各種充てんガスおよび添加物の存在下で加圧熱分解を行ない、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の影響について比較検討した。

2) 各種充てんガス存在下での PE の最適液化条件は反応時間 5 min, 充てんガス初圧 $5\text{ kg/cm}^2\text{G}$, 回転かくはん数 100 rpm, 反応温度は充てんガスに CO , He , H_2 を使用した場合は 340°C , CO_2 の場合は 320°C で液化率は 87~93 wt% であった。

3) 添加物として H_2O 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 wt% を得た。また熱伝導度の大きい鋼球や鉄粉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。

4) 各種充てんガス加圧下における分解生成物の成分にはほとんど変化がみられなかった。

5) 試料重合度および製造法の相違による液化率への影響は認められなかった。

本研究に御協力いただいた黒木健氏および、本学学生湯田貞順、渡辺孝両氏に感謝の意を表す。

文 献

- 1) 安藤 宏, 資源, 181, 31 (1972).
- 2) 滝原 享, 塩ビとポリマー, 12, (6), 28 (1971).
- 3) 山田 衛, プラスチック廃棄物処理要覧, 251 (1971).
- 4) 鍋島淑郎, 親本俊弥, 塩ビとポリマー, 12, (6), 12 (1972).
- 5) Madorsky, S.L., Traus, S., *J. Polymer Sci.*, 4, 639 (1949).
- 6) 神戸博太郎, 柴崎芳夫, 高化, 28, 641 (1963).
- 7) Tsuchiya, Y., Sumi, K., *J. Polymer Sci.*, 8, 415 (1963).
- 8) 武末知行, 石油誌, 14, (1), 44 (1971).
- 9) Natta, C., Pino, P., Mantica, E., *Chimica e Industria*, 32, 201 (1950).
- 10) 触媒学会編, 触媒工学講座, 第6巻, 触媒反応 (1) 水素化, 325 (1965) 地人書館.
- 11) 飯牟礼清, 石油製品事典, 109 (1969) 産業図書.