連続式攪拌槽型反応器によるポリエチレンの熱分解

—圧 力 の 影 響—

村 田 勝 英・佐 藤 健 二

三井造船(株) 千葉研究所[†]

手 島 英 夫

名古屋大学工学部 化学工学科^{††}

ポリマーの熱分解に及ぼす分解圧力の影響を調べるため、高密度ポリエチレンの熱分解を、 440°C 、 $1\sim 8\text{ atm}$ の加圧下で、連続式攪拌槽型反応器を用いて行い、以下のような結果を得た。

- 1) 分解圧力が高くなると、分解速度は顕著に減少し、 8 atm では、 1 atm の分解速度の約 $1/2$ になる。
- 2) 分解圧力が高くなると、分解ガス、分解油、かん液の分子量はそれぞれ減少する。
- 3) 分解圧力が高くなると、反応器内での泡立ちが抑えられ、より安定な運転が行える。

緒 言

再資源化を目的とする廃プラスチックの熱分解に関する研究が各方面で行われているが、廃プラスチックの熱分解装置は、系内に酸素がもれ込むのを防ぐため、および反応器内での泡立ちを抑えるため、数気圧から 10 気圧 程度の加圧下で運転されるのが望ましい。しかし、古くから数多く行われているポリマーの熱分解に関する研究は、大気圧下または減圧下で行われており、加圧下で熱分解実験を行い、分解圧力が分解速度ならびに分解生成物組成に及ぼす影響を調べた例はない。

著者らは、以前、高密度ポリエチレンの副生物であるローポリマーの熱分解実験 (5 kg/hr 規模) を大気圧下で行い¹⁾、その結果に基づいて実装置 ($1,000\text{ kg/hr}$ 規模) を建設し、運転を行った²⁾。その結果、実装置の反応器は、同一温度条件で比較すると、実験装置の反応器の約 $1/2$ の処理能力 ($\text{kg-products/kg-reactor content}\cdot\text{hr}$) しか達成することができないことがわかった。その際、実装置の運転は上記の理由により数気圧の加圧下で行ったが、ポリマーの熱分解が液相内の反応であることを考慮すると、この処理能力の差を十分説明することはできなかった。このため、改めてポリエチレンを種々の圧力下で熱分解し、分解圧力が分解速度ならびに生成物組成に及ぼす影響を詳細に調べることを目的として本研究を実施した。

1. 実 験 法

1・1 試料

使用したポリエチレンの試料は、市販の高密度ポリエ

チレンで、前報³⁾の大気圧下での実験に使用したのと同じ銘柄のものである。物性値を Table 1 に、分子量分布を Fig. 9 に示す。

本試料の灰分および残留炭素は、それぞれ 0.037 、 $0.10\text{ wt}\%$ と少ないので、実験中反応器に蓄積する不揮発性成分の量は無視できる。

1・2 実験装置および操作

実験装置図を Fig. 1 に示す。本装置は、前報³⁾で高密度ポリエチレンを大気圧下で熱分解した際用いた装置と同じものである。実験操作も加圧下という点を除けば、ほぼ同じであるので、大気圧下での操作と異なる点を中心に以下説明する。

本装置では、プラスチック押し出し機をメルター兼原料供給ポンプとして使用した。実験中、押し出し機の吐き出し口付近での圧力は、反応器内の圧力に応じて $30\sim 40\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ が実測されたが、この程度の圧力に対してはなんら支障なく、長時間にわたって加熱溶融されたポリエチレンを安定した状態で反応器に供給することができた。

反応器から留出した生成物は、凝縮器 (4) で冷却され、液状物とガス状物に分けられ、前者は受器 (5) に、後者は圧力制御弁 (13)、ガスメータ (7) を経由して系外へ出る。系内の圧力は、この圧力制御弁により調整したが、いったん設定すれば圧力はほとんど変化することなく一定値に保つことができた。

反応温度の調整は、バーナーコックの開度を調節することにより、LPG の燃焼量を変化させて行った。なお、反応温度は 440°C 一定とし、圧力を $1\sim 8\text{ atm}$ の範囲で変化させた。

液状生成物は、受器 (5) で積算量が読み取られる一方、

[†] 〒290 市原市八幡海岸通り 1

^{††} 〒464 名古屋市中千種区不老町

Fig. 1 Experimental apparatus for thermal degradation of polymers

1: Extruder, 2: Combustor, 3: Reactor (total volume 20 liter, working volume 12 liter), 4: Condenser, 5: Vessel, 6: Bin, 7: Gas meter, 8: Gas meter, 9: Vessel, 10: Agitator, 11: Level gauge, 12: Heating coil, 13: Pressure control valve, 14: Pressure gauge, 15: Valves, T1-T5: Thermocouples

Fig. 2 Accumulation of volatilized products and amount of reactor content in CSTR

Table 1 Properties of high density polyethylene

Specific gravity	0.953
Ash content	0.037 wt%
Conradson carbon	0.01 wt %
Higher calorific value	11700 cal/g
Number average molecular weight	9090
Weight average molecular weight	80200

間歇的に系外へ取り出される。この際、減圧されるとともに液状生成物の中の低沸点物の一部が蒸発し、ガス状物（溶解ガス）となる。溶解ガスの量は分解圧力により変化するが、室温、加圧下でガス状のものと溶解ガスの区別はさほど重要ではないと考えられたので、両者を合わせたものを分解ガスと称し、全留出物に占める割合ならびに組成を示した。すなわち、分解留出物は分解ガス（室温、大気圧下でガス状のもの）と分解油（室温、大気圧下で液状のもの）に区別される。

Fig. 3 Percentages of gaseous products

Table 2 The results of gaschromatographic analyses of gaseous products

Component	Degradation condition			
	440°C 1 atm (mol %)	440°C 2 atm (mol %)	440°C 4 atm (mol %)	440°C 6 atm (mol %)
H ₂	3.0	3.3	2.8	2.1
CH ₄	8.9	11.5	15.2	19.8
C ₂ H ₆	11.9	15.1	19.0	21.7
C ₂ H ₄	7.0	6.5	6.0	5.7
C ₃ H ₈	13.7	15.9	16.5	15.8
C ₃ H ₆	16.5	17.6	15.8	14.4
i-C ₄ H ₁₀	0.3	0.3	0.5	0.2
n-C ₄ H ₁₀	8.4	8.8	7.9	6.3
i-C ₄ H ₈	3.7	4.0	3.3	2.4
C ₄ H ₈ -1	7.3	7.1	5.8	4.0
C ₄ H ₈ -2	0.1	0.1	0.1	0.1
C ₄ H ₆ -1, 3	1.1	0.4	0.3	2.6
C ₅ -	11.9	8.1	6.2	4.1
C ₆ -	6.3	1.3	0.6	0.8
M _n	45.5	41.2	38.8	36.7

ここで、分解留出物（分解ガス＋分解油）の積算重量と、反応器内液（かん液）の滞留量（供給量－留出量）を各時間において測定し、プロットしたものを Fig. 2 に示す。これは 440°C, 6 atm での実験結果であるが、他の条件での実験でもまったく同様な結果が得られた。両者ともほぼ直線で近似され、反応器内は定常状態が保たれていると考えられる。分解留出物の留出速度は、Fig. 2 に示す積算重量の勾配から求めた。

反応実験終了後、かん液を、反応器内温度を 150°C まで下げてから受器 (9) に抜き出し、重量を測定した。この重量と全供給量と全留出量の差から計算した滞留量を比較したところ、実測の方がつねに 30~40 g 少なかったが、この差は滞留量の 1% 以下と少ないので、反応器の壁などに付着して回収しきれなかったものとして計算値の方を採用し、以下の解析を行った。

1・3 分析方法

分解ガス、分解油、かん液および原料の分析は、すべ

Fig. 4 Carbon number distributions of gaseous products

Fig. 5 Average molecular weight of gaseous products

Table 3 The results of gaschromatographic analyses of liquid products

Carbon number	Degradation condition					
	440°C, 1 atm			440°C, 8 atm		
	n-paraffin (wt %)	n-olefin-1 (wt %)	others (wt %)	n-paraffin (wt %)	n-olefin-1 (wt %)	others (wt %)
3		0.00			1.20	
4		0.19			3.05	
5		0.76			5.46	
6	1.12	1.11	0.08	3.82	1.89	0.86
7	1.68	1.46	1.03	4.04	1.75	2.16
8	1.75	1.64	1.82	3.96	1.51	3.94
9	2.00	1.52	1.37	3.85	1.07	2.78
10	2.55	2.66	0.49	3.87	1.47	1.74
11	3.18	3.05	1.09	3.74	1.21	1.34
12	3.33	2.91	1.24	3.67	1.14	1.68
13	2.97	2.45	1.04	3.54	1.04	1.75
14	2.74	2.67	0.65	3.29	1.11	1.32
15	2.58	2.33	0.63	3.12	0.77	1.51
16	2.40	2.11	0.37	2.84	0.60	1.41
17	2.15	2.18	0.52	2.39	0.44	0.86
18	2.05	2.06	0.50	2.04	0.31	0.44
19	2.03	1.71	0.56	1.74	0.20	0.44
20	2.03	1.49	0.53	1.56	0.17	0.47
21		3.47			1.51	
22		3.45			1.22	
23		3.11			0.89	
24		2.53			0.63	
25		2.10			0.47	
26		6.48			0.72	

cf. totals of the three component are shown for carbon numbers 3 to 5 and 21 the above.

て既報⁴⁾の方法に従ったので、本報では説明を省略する。

2. 実験結果

2・1 分解生成物

1) 分解ガス 分解ガスの留出物に占める割合を Fig. 3 に、炭素数分布を Fig. 4 に、平均分子量を Fig. 5 に示す。また組成の詳細を Table 2 に示す。

分解温度を一定に保ち、分解圧力を高くすると、留出物に占める分解ガスの割合はほぼ直線的に増加し、炭素数分布は低分子量側に移動するように影響をうける。また分解ガスは、エタン、プロパン、プロピレンなどを主成分とする平均分子量がプロピレン程度の低級炭化水素ガスである。

炭素数分布ならびに平均分子量は、分解圧力の上昇と

Fig. 6 Carbon number distributions of liquid products

Fig. 7 Average molecular weight of liquid products

Fig. 8 Iodine numbers of liquid products

ともに低分子量側に変化する一方、エチレン、プロピレン、ブテン-1などの1-オレフィン類は分解圧力が低くなると増加し、メタン、エタン、プロパンなどパラフィン類は逆の傾向を示す特徴がある。

Fig. 9 Molecular weight distributions of reactor contents and raw polyethylene

Fig. 10 Average molecular weight of reactor contents

Fig. 11 Iodine numbers of reactor contents

2) 分解油 分解油は灯油程度の分子量を有する、わずかに黄色味をおびた透明な液体である。

Table 3 に分析結果を示す。分解油には $C_8 \sim C_{30}$ の直鎖パラフィンおよびモノオレフィンが含まれるが、ゴレイカラム使用のガスクロマトグラフィー分析では、炭素数5以下および21以上のものについてはパラフィンとオレフィンの区別は困難であったためひとまとめにして示した。また直鎖パラフィン、モノオレフィン以外の

Fig. 12 Rate of volatilization

Fig. 13 Rate of double bonds formation

成分もガスクロマトグラム上には現れるので、それらをまとめてその他の成分として区別した。

分解油についても、分解圧力が高くなると直鎖パラフィンが増加し、1-オレフィンが減少する傾向がみられる。

炭素数分布を Fig. 6 に、平均分子量を Fig. 7 に示す。分解油の炭素数分布についても分解圧力の影響がみられ、分解圧力が高くなると炭素数分布は低分子量側に移動する。また平均分子量も分解圧力の上昇とともに顕著に減少する。

Fig. 8 は分解油のヨウ素価の測定結果を示すが、分解圧力による変化は顕著でない。

3) かん液 分解条件におけるかん液を観察すると、沸騰中の灯油のようにさらさらとした液体で粘稠性は見られなかったが、常温まで冷却すると茶褐色をした固体ワックス状のものになった。

かん液の GPC による分子量分布の測定結果を Fig. 9 に、沸点上昇法により測定した平均分子量を Fig. 10 に、ヨウ素価の測定結果を Fig. 11 に示す。

かん液の分子量分布についても分解圧力の影響があり、分解圧力が高くなると分子量分布は低分子量側へ移動する。また圧力が 1 atm から 8 atm による間に、かん液の平均分子量は 1,130 から 650 に減少するという結果が得られた。分解油とかん液の分子量を比較すると、分解油はかん液が 4~5 回の分解を受けたものに相当する。

2・2 分解速度

ポリエチレンの分解速度の測定結果を Figs. 12, 13 に示す。Fig. 12 の分解留出速度は、反応器において単位時間、単位滞留量あたり生成する分解留出物の量を表

し、これは Fig. 2 に示す留出物の積算量の勾配を滞留量で割算したものである。また Fig. 13 は、分解油中に含まれる C-C 二重結合の量 (Fig. 8 に示す分解油のヨウ素価から求める) と分解ガス中に含まれる C-C 二重結合の量 (Table 2 に示す分析結果から求める) の合計を単位時間、単位滞留量当たりで表したもので、これを二重結合生成速度と称する。

Figs. 12, 13 は分解留出速度、二重結合生成速度のいずれもが、分解圧力の影響を顕著にうけることを示しており、例えば、大気圧下の分解にくらべ、8 atm の加圧下での分解では、分解留出速度は約 1/2 に減少する。

3. 考 察

前章に示した実験結果から、分解の際の圧力はポリエチレンの熱分解に対して影響を与えると判断される。すなわち、分解温度一定のまま分解圧力を上げると、分解ガス、分解油、かん液はそれぞれ低分子量化の傾向を示し、同時に分解速度は小さくなる。

Figs. 12, 13 に示すように、分解圧力を 1 atm から 8 atm に上げると、分解速度は約 1/2 に減少するが、これは前述のローポリマーの熱分解装置での処理能力の不足割合とほぼ一致するので、実験装置から実装置へスケールアップした結果、予定の処理能力が出なかったのは、主として圧力が異なったためと推定される。

実験結果が示すように、分解圧力を高くすると分解生成物が低分子量化するので、ポリエチレンの熱分解処理において、より軽質な成分を多く得たい場合には、圧力を上げることが望ましいが、その際、分解速度も下がる (本反応系では温度、圧力を定めると分解速度も決まっ

てしまい、温度、圧力、滞留時間の三つを独立に変化させることはできない) 点を考慮して装置の設計ならびに運転が行われる必要がある。

一方、運転操作上から見ると、大気圧下での分解操作の場合、反応器内の泡立ちが激しく、液面変動が大きい。ため、器内が不安定であるのに対し、圧力を上げると、器内の泡成ちは少なくなり、安定した運転が行えるようになることがわかった。

以上の点を総合すると、ポリエチレンの熱分解処理は、分解速度は若干小さくなる不利はあるが、3~5 atm 程度の加圧下で行うのが適当と考えられる。

結 言

本報では、ポリエチレンの熱分解実験を、連続式攪拌槽型反応器を用いて行い、ポリエチレンの分解速度および分解生成物組成が、分解圧力に影響をうけることを見出し、熱分解装置の設計ならびに運転を行う際には、圧力の影響を考慮することが必要である旨述べた。

しかし、本報では、ポリエチレンの熱分解が、なぜ圧力の影響をうけるかという点については十分検討するまでに至っていない。ポリマーの熱分解が、液相内均一反

応であるとする、本報で得られた結果を十分理解することは、現在のところ困難であるが、前報³⁾で述べたように、ポリエチレンの熱分解は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ので、ランダム開裂が低分子量化を伴う液相内の反応であることを疑う余地はないとして、留出物を生成する際の反応である末端からの開裂が、はたして液相内均一反応であるかどうか、すなわち、気液2相間にわたる不均一反応ではないかという点をも含めた検討が今後の課題と考えられる。またこの圧力の影響を調べることは、ポリマー熱分解の基本的問題にも関連するので今後さらに詳細な実験を行い、十分現象を把握したうえで結論を出す必要があると考えられる。

Literature cited

- 1) Kitaoka, Y. and K. Murata: *Nenryo Kyokai-shi*, 50, 791 (1971)
- 2) Murata, K.: *Mitsui Zosen Giho*, 85, 23 (1974)
- 3) Murata, K., K. Sato and H. Teshima: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 7, 64 (1981)
- 4) Murata, K. and T. Makino: *Nippon Kagaku Kaishi*, 1973, 2414

(1981 年 1 月 9 日受理)

Thermal Degradation of High Density Polyethylene by Use of a Continuous Flow Stirred Tank Reactor

—On the effect of pressure—

Katsuhide Murata and Kenji Sato

Chiba Lab., Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ichihara 290

Hideo Teshima

Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya 464

Thermal degradation of high-density polyethylene was carried out by use of a CSTR under pressures of 1–8 atm at 440°C to study the effect of pressure on the thermal degradation of polymers.

The following results were obtained.

- 1) The pressure has a striking effect on the degradation rate of polyethylene. The degradation rate decreases to half with the elevation of pressure 1–8 atm.
- 2) The molecular weight of gaseous product, liquid product and reactor contents decrease with the elevation of degradation pressure.
- 3) The elevation of pressure decreases the foaming phenomena in the reactor and makes the operation more stable.