(日本化学会誌, 1977, (12), p. 1899~1904)

流動層熱分解によるアタクチックポリプロピレンからの油の回収¹⁾²⁾

(1977 年 4 月 18 日 受理)

西崎 寛樹*・榊原三樹男***・吉田 邦夫**・遠藤 一夫***

アタクチックポリプロピレン(APP)の流動層による熱分解を行なった。APP は溶解したのちで、空気によって砂粒子を流動化した内径 110 mm の層内に連続的に供給した。APP の部分酸化によって、流動層温度を 400°C から 640°C の範囲に十分維持することができ、APP はガスと油に熱分解された。

ガスと油の収量はそれぞれ 7~36 wt% と 50 wt% 以上であった。得られた油の粘性、燃焼熱、沸点、分子量などの物理的性質と流動層の流動条件との関係を検討し、生成油が燃料油の代替物として十分再利用できることを見いだした。

1 緒 言

合成高分子工業の発達にともない高分子廃棄物の量もしだいに増大し、その処理法の開発が種々検討されている。そのさい、高分子廃棄物は純粋の炭化水素であるので、資源として有効利用をはかることができれば望ましく、すでに二三のそれを指向した技術開発例をみることができる³⁾⁴⁾。

アタクチックポリプロピレン(以下 APP と略記する)はアイソタクチックポリプロピレン(以下 IPP と略記する)を製造するさいに副生する無定形高分子である。生産プロセスの改善や触媒の開発などにより副生する割合は減少してきているが、従前からの堆積量も多く、また依然としてわが国のポリプロピレン生成量(年間約 60 万 ton)の 5~8% 程度の量が排出されているが、その大部分が焼却や埋立などの方法で処分されているにすぎない。

ポリプロピレン廃棄物の処理法の一つとして熱分解に関する研究は主として分解速度、分解生成物の組成、反応機構、添加物の影響、分解生成物の構造決定など基礎的事項について報告されている^{5)~12)}。しかし、工業的な観点からの熱分解反応に関する研

究は少なく、安藤らのスクリー熱分解法¹³⁾と黒木らの固定層によるガス化反応¹⁴⁾¹⁵⁾などがあるにすぎない。したがって、熱分解利用プロセスを開発するためには、ベンチスケール、パイロットスケールの装置によるデータの蓄積が必要と考えられる。

著者らは、すでに高分子廃棄物の資源化技術として、ポリスチレンの流動層による熱分解技術の開発を行なってきた¹⁶⁾¹⁷⁾。この方法は大量の連続処理ができること、空気を流動化ガスとしているため部分燃焼によって熱量を自己補給しながら熱分解を進行させることができること、分解温度が 400~640°C と低いため簡単な操作で液化できることなどを特徴とする。

本報告は上記の利点に着目して同様に APP の分解を流動層で行なったときの、分解生成物の化学的性質に与える操作条件の影響を示したものである。

2 実 験

2.1 試料および流動粒子

本研究に用いた試料の APP は三井石油化学(株)のもので比重($d_{15/4}$) 0.811, 元素比 C:H=85.7:14.3, 粘度平均分子量は APP 1 が 12000~14000, APP 2 が 9000~11000 の固有融点をもたない白色状の無定形高分子である。ここで APP 1 と APP 2 の違いは単にロットの差である。このようにロットが違っただけで性質が変わっているのが廃棄物の特徴である。原料 APP および標準 PP の窒素気流中での熱重量曲線を図 1 に示した。

流動粒子は豊浦標準砂で、粒子径範囲 0.105~0.345 mm, 平

1) この報文を“高分子の熱分解に関する研究(第3報)”とする。

2) 前報(第2報), 西崎寛樹, 日化, 1976, 1481.

* 工業技術院 北海道工業開発試験所, 061-01 札幌市豊平区東月寒

** 東京大学工学部化学工学科, 113 東京都文京区本郷

*** 北海道大学工学部合成化学工学科, 060 札幌市北区

3) H. Sinn, *Chem.-Ing.-Tech.*, 46, 579(1974).

4) 市川道雄, 安藤 宏, 石油誌, 18, 559(1975).

5) S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 53, 361(1954).

6) 小方芳郎, 松山一夫, 工化, 71, 100(1968).

7) L. A. Wall, S. Straus, *J. Polym. Sci.*, 44, 313(1960).

8) A. R. Coverhill, G. W. Taylor, *Polymer*, 16, 193(1965).

9) 松崎 啓, 大沢善次郎, 今井十裕, 工化, 70, 2360(1967).

10) 村田勝英, 牧野彦彦, 日化, 1975, 192.

11) 飯田武揚, 飯田武夫, 野崎 弘, 鋤柄光則, 日化, 1976, 837.

12) Y. Tsuchiya, K. Sumi, *J. Polym. Sci., A-1*, 7, 1599(1969).

13) 猪俣 紀, 安藤 宏, 阿部敏次, 松沢貞夫, 清水征生, 燃協誌, 53, 715(1974).

14) 黒木 健, 沢口孝志, 羽島利生, 河島 徹, 池村 紘, 日化, 1976, 322.

15) 黒木 健, 沢口孝志, 関口優紀, 小川太一, 久保 隆, 池村 紘, 日化, 1976, 328.

16) S. Mitsui, H. Nishizaki, K. Yoshida, "Fluidization Technology", Hemisphere Pub. Co. (1976) Vol. 2, p. 561.

17) 西崎寛樹, 吉田邦夫, 遠藤一夫, 化学工学, 41, 19(1977).

Fig. 1 TG curves for polypropylene in N_2 stream (1.66 cm/sec)

Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Sample weight: 5 mg

Fig. 2 Experimental apparatus

1: Blower, 2: Gas flowmeter, 3: Melter of APP, 4: Screw feeder, 5: Fluidized bed, 6: External heater, 7: Cyclone, 8: Condenser, 9: Reservoir, 10: Demister, 11: Gas flowmeter, 12: Gas analyzer

均径 $\bar{d}_p = 0.233 \text{ mm}$, 真比重 $\rho_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$, カサ密度 $\rho_B = 1.40 \text{ g/cm}^3$ である。その流動化開始速度 u_{mf} は常温で 3.5 cm/sec である。

2.2 実験装置

実験装置のフローシートは図2に示した。試料供給部, 流動層反応部, 空気供給部および生成油と生成ガスの回収部から構成されている。

流動層反応器の詳細は図3に示した。反応器は SUS-27 製の内径 110 mm, 分散板上の円筒部全長 1000 mm である。分散板は SUS-27 製の多孔板で開孔比 1.0%, 孔径 1.0 mm で, その直上に砂の落下を防ぐために 200 メッシュのステンレススチール網が付けてある。流動層側方に原料 APP を導入するためのスクリーフィーダーを設けた。流動層反応器外部は反応温度を一定にたもつように電気加熱し, $\pm 5^\circ\text{C}$ の範囲でオン・オフ制御した。反応器中心部には温度測定用として分散板上 50, 500, 900 mm の位置に熱電対を挿入した。

試料の APP は内径 110 mm の電気加熱槽で溶融し, 160°C の一定温度に加熱されたスクリーフィーダーを通して反応器に導入した。また空気はコンプレッサーから定圧弁を通したのち, 乾式積算流量計により定量し, 反応器下部へ供給した。

分解生成物は霧状の油および炭素状析出物を含むガスで, 空冷式サイクロン, 水冷式熱交換器により冷却し, 油状生成物を凝縮分離して回収した。APP 2 についてはさらにスチールウールを

Fig. 3 Detail of fluidized reactor

充てんしたデミスターなどにより油分回収率の増加をはかった。生成ガスは乾式流量計により計量したのち, 一部は分解ガスの分析のため枝管から連続的に氷トラップを通して水流ポンプで吸引した。

2.3 実験操作

まず, 所定の反応条件になるまで, 2 kg の砂を流動層反応器上部から充てんし, 空気により一定流速で流動化し, 電気加熱により昇温した。所定の反応温度に達したのち, 温度の安定性を確認し, あらかじめ設定しておいた原料供給速度で溶融 APP を供給する。原料供給開始後 30 分~1 時間は, 流動層内の温度および圧力がはげしく変動するので, 定常状態になるまで 2 時間以上の連続運転を行なったのち, 流量, 生成量, 原料供給量の測定およびガス分析を行なった。

ガス状生成物はガスクロマトグラフ法で定量した。 H_2, O_2, N_2, CH_4, CO の分析は充てん剤にモレキュラーシーブ 5A, キャリヤーガスにアルゴンを使用した。 CO_2, C_2H_2, C_2H_4 の分析は充てん剤にポラパック P, キャリヤーガスにヘリウムを使用した。 C_2H_6, C_3H_8 , ブタジエン, プテン類, プタン類の C_4 成分, ペンタジエン, ペンタン類, ペンテン類の C_5 成分までの分析は充てん剤に, リン酸トリトリル, キャリヤーガスにヘリウムを用いた。分析温度は 40°C であった。 C_4 成分は C_4H_{10} , C_5 成分は C_5H_{12} を代表値とした。

生成油量は空冷サイクロン, 水冷熱交換器およびデミスター, 氷トラップにより回収されたものを分液漏斗を用いて水を除去して求めた。APP 1 については水冷熱交換器までに回収された値そのままを, APP 2 についてはデミスター, トラップなどの回収可能量を含めた値とした。

水の生成量は分液漏斗から得られた値を用いた。

生成油の分析において, 密度は浮上式密度計, 粘度は Ostwald 粘度計, 発熱量はボンブ熱量計, 分子量はゲルパーミューションクロマトグラフ (GPC), 沸点は Engler 蒸留装置, C, H 比は元素分析計をそれぞれ使用した。ここで GPC による分子量の同定と検量は標準直鎖パラフィン ($C_7 \sim C_{30}$) および標準ポリスチレン (600~4000) を用いて行なった。

原料 APP の分子量はベンゼンを溶媒とした 1% 以下の溶液

Table 1 Typical pyrolysis data in fluidized bed

Experimental No.	21	26	30	38
Temperature (°C)	450	500	600	640
Air velocity (cm/sec)	3.0	3.0	3.0	6.0
App feed rate (kg/sec)	5.78×10^{-4}	5.56×10^{-4}	5.56×10^{-4}	7.22×10^{-4}
Product yield	(wt%) (vol%)	(wt%) (vol%)	(wt%) (vol%)	(wt%) (vol%)
Oil	85.21	80.65	75.19	51.73
$C_1 \sim C_5$				
CH ₄	0.25 (0.8)	0.32 (0.9)	1.48 (3.7)	1.74 (2.2)
C ₂ H ₄	0.44 (0.8)	1.10 (1.8)	2.59 (3.7)	4.02 (2.9)
C ₂ H ₆	0.48 (0.5)	1.18 (1.5)	2.48 (3.3)	2.52 (1.7)
C ₃ H ₈	3.66 (4.4)	7.70 (8.4)	13.01 (12.4)	16.40 (7.9)
C ₃ H ₆	0.17 (0.2)	0.39 (0.4)	0.44 (0.4)	0.65 (0.3)
C ₄ H ₈	0.89 (0.8)	1.71 (1.4)	— (—)	6.37 (2.3)
C ₄ H ₁₀	1.80 (1.3)	1.99 (1.3)	— (—)	2.42 (0.7)
O ₂	(0.04)	(0.001)	(—)	(0.1)
N ₂	(79.4)	(73.1)	(66.9)	(68.5)
CO	1.85 (7.8)	0.68 (2.6)	— (—)	1.66 (2.8)
CO ₂	0.86 (3.6)	2.15 (8.2)	2.19 (7.3)	5.40 (9.1)
H ₂	0.01 (0.3)	0.02 (0.4)	0.12 (2.3)	0.15 (1.5)
H ₂ O	0.38	0.11	0.50	0.83
Mass balance	96.0	98.0	98.0	94.0

の固有粘度を Ubbelohde 粘度計を用い 30°C で測定した。分子量の決定は次式¹⁸⁾によった。

$$[\eta] = K[M]^\alpha (K=33.8 \times 10^{-5}, \alpha=0.67)$$

ここで, $[\eta]$ は濃度 0 に内挿した固有粘度, $[M]$ は粘度平均分子量である。

3 実験結果および考察

3.1 生成物の収率

実験条件は、分解温度が 400~640°C、流動化空気線流速 (U_0) は空筒基準常温換算で 3.0~6.0 cm/sec、原料供給速度は 1.8~4.0 kg/hr、流動層静止層高は 14 cm の一定である。

反応は

収率の算出法は酸素を含む生成物 $Y_{CO_2, H_2O, CO}$, ガス状生成物 Y_G , 液状生成物 Y_L についてのおの次の式によって計算した¹⁹⁾。

$$Y_{G_i} = \frac{(C_i H_j) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_0} \times \frac{M_{G_i H_j}}{F}$$

$$Y_L = \varepsilon / F \times 100$$

$$Y_{CO_2} = \frac{(CO_2) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_0} \times \frac{M_C}{F}$$

$$Y_{CO} = \frac{(CO) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_0} \times \frac{M_C}{F}$$

$$Y_{H_2O} = w / F \times 100 \left(1 - \frac{16}{18} \right)$$

ただし,

$Y_{G_i}, Y_L, Y_{CO_2}, CO, H_2$: 生成物の原料に対する生成率 (wt%)

$(C_i H_j), (CO_2), (CO)$: 生成ガスの濃度 (vol%)

V : 生成したガスの量 (l/hr)

t_0 : 分析温度(ガス量測定温度)で定温 (°C)

$M_{C_i H_j}, M_C, M_{O_2}, M_{H_2O}$: それぞれ生成物の分子量で, $C_i H_j$ は

18) N. Kuwabara, S. Higashida, M. Nakata, M. Kaneko, *J. Polym. Sci., A-2*, 7, 285 (1969).

19) 功力泰碩, 岡井大蔵, 富永博夫, 酒井朝也, 真淵俊介, 竹重浩祐, 石油誌, 16, No. 3, 232 (1973).

水素, メタン ~ C_5 までを示し, M_C は炭素の分子量, M_{O_2} は酸素, M_{H_2O} は水の分子量を示す。

F : 原料 APP の供給速度 (kg/hr)

ε : 油分の生成速度 (kg/hr)

w : 水の生成速度 (kg/hr)

生成物の収率は表 1 および図 4~9 に示した。

3.1.1 反応温度の影響: 図 4 は原料供給量を約 2 kg/hr の一定にした場合の反応温度による油分収率とガス状生成物の収率を示したものである。ガス状生成物はガス状生成物の総量である。本図は APP 2 を原料とした場合であるが、温度上昇とともに液化が減少しガス化へ移行している。黒木ら¹¹⁾の固定床流通型反応器と比較すると、PP と APP の相違はあるにせよ、液化収率の温度による影響が流動層ではかなり少ない。すなわち、液収率で比較すると、固定床の場合 500°C で 80 wt% が 600°C では 20 wt% へと激減しているが、流動層では 500°C で同じく約 80 wt% が 600°C に温度が上昇しても約 70 wt% であり、大きな減少ではない。ガス化率についても固定床ほどの温度による増加はみられない。また、空気による酸化反応のために炭素の析出はほとんどみられない。

Fig. 4 Effect of reaction temperatures on products yield (APP-2)

U_0 (cm/sec) —
 Δ : 3.0, $\square$: 4.0, $\circ$: 5.0, $\diamond$: 6.0

Fig. 5 Proportion of CH_4 in products (APP 2)

U_0 (cm/sec) —
 $\triangle$: 3.0, $\square$: 4.0, $\circ$: 5.0, $\diamond$: 6.0

Fig. 6 Proportion of C_2 fraction (APP 2)

U_0 (cm/sec) —
 $\triangle$: 3.0, $\square$: 4.0, $\circ$: 5.0, $\diamond$: 6.0

Fig. 7 Proportion of C_3H_8 (APP 2)

U_0 (cm/sec) —
 $\triangle$: 3.0, $\square$: 4.0, $\circ$: 5.0, $\diamond$: 6.0

図4においては、流動化ガス速度の影響をも合わせて示した。APP 2 の場合、ガス流速を 3.0~6.0 cm/sec と変えても、その影響はほとんど現われず、温度による影響のみがいちじるしく現われた。

図5~7には生成ガス組成の中のおもなものをプロットした。 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 とも温度上昇とともに増加の傾向を示している。

3.1.2 原料供給速度の影響：図8は原料の供給速度のみを変えた場合の油分とガス総量の収率を示したものである。温度は 500°C、ガス速度が 4.0 cm/sec、供給速度が 2.03, 2.75, 3.57

Fig. 8 Effect of feed rate of APP 2 on yield of products

Reaction temperature: 500°C, U_0 : 4.0 cm/sec

Fig. 9 Molecular weight distribution (APP 1)

Reaction temperature: 500°C

U_0 (cm/sec):
 —: 2, ---: 3, - - - : 4

kg/hr の条件で行なった。この範囲では油分およびガス量の収率は原料の供給速度による影響を受けずば一定となった。また、ガス組成についてもほとんど変化せず、 CO_2 のみが前記供給速度に対してそれぞれ 2.86, 2.32, 1.06 wt% と減少傾向を示した。

3.2 油状生成物の性状

生成油分は空冷サイクロンと水冷熱交換器凝縮器とから得られたものについて性状を調べた。生成油は黄色あるいは黒褐色の半透明液体で、分解温度により粘性が異なるものが得られる。生成油の 250°C 留出温度以下の成分をガスクロマトグラフ法により分析すると C_{22} 、 C_{23} 成分が多く含まれていた。

処理条件と測定結果を表2に示した。

比重は 15.6°C で測定したが、温度による影響を若干受け低い温度で大きく、高い温度で小さくなっている。

粘度は 50°C で測定したものであるが、一般に熱分解温度が高くなると低下する傾向を示した。また、APP 1 の方が APP 2 の生成油とくらべて粘性が低く、APP 1 では $\mu=0.0118\sim0.0285$ poise であり、APP 2 では $\mu=0.011\sim0.0575$ poise と低い粘度でかなりの差がみられた。この差は図1からもわかるように原料の熱分解特性によるものと考えられる。すなわち、APP 1 のように低い温度から分解が開始するものほど、生成物油分の粘性も低く現われる。

生成油分の発熱量は分解条件や原料の差により変わることなく、ほぼ一定で平均値は 10730 cal/g であった。

Table 2 Properties of produced oil

No.	Temperature (°C)	U_0 (cm/sec)	F (kg-feed/hr)	d_{oil}	μ^* (poise)	Q_{oil} (cal/g)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	K	T_{bp} (°C)
(APP 1)										
5	400	3.0	2.27	0.836	0.0246	10710	175	260	11.99	285
7	400	4.0	2.43	0.841	0.0194	10350	152	228	11.81	271
11	500	3.0	2.30	0.826	0.0233	10740	194	315	12.19	295
12	500	4.0	2.31	0.830	0.0215	10710	184	298	12.08	287
15	600	3.0	2.24	0.814	0.0143	10890	143	242	12.18	269
18	600	4.0	2.27	0.815	0.0118	10630	107	194	12.06	256
(APP 2)										
21	450	3.0	2.08	0.829	0.0559	10680	331	686	12.27	312
22	450	3.0	2.10	0.828	0.0332	10690	322	669	12.15	310
24	450	3.0	2.00	0.815	0.0575	10410	314	711	12.46	309
25	500	3.0	1.89	0.810	0.0416	10230	309	699	12.39	305
26	500	3.0	2.00	0.812	0.0433	10880	333	805	12.40	311
29	550	3.0	2.00	0.814	0.0543	10910	226	630	12.35	308
30	600	3.0	2.00	0.804	0.0110	10820	173	514	12.07	235
32	500	4.0	2.03	0.810	0.0338	10760	293	687	12.47	300
33	500	4.0	2.75	0.810	0.0388	10600	311	687	12.44	295
34	530	4.0	3.57	0.806	0.0198	10790	297	712	12.45	285
35	565	5.0	2.00	0.812	0.0147	10880	229	495	12.19	266
38	640	6.0	2.60	0.819	0.0126	10790	141	438	11.88	239
APP				0.811		11050				

* $\mu=50^\circ\text{C}(122^\circ\text{F})$, ** $d_{oil}=15.6^\circ\text{C}(60^\circ\text{F})$.

Engler 蒸留曲線の 50% 点を生成油の平均沸点 T_{bp} としたが、 T_{bp} については高い温度で分解した生成物ほど低い温度になる傾向を示した。

特性係数 K は油の性質を示す値として用いられ²⁰⁾、次式で定義されるものである。

$$K = \sqrt{T_{bp}}/d$$

ここで、 T_{bp} は Rankine で求めた沸点、 d は $60^\circ\text{F}(15.6^\circ\text{C})$ における比重を示す。

石油類では 11.40~12.65 程度であり、APP 生成油は 11.81~12.47 となり、石油類にきわめて近い値を示している。ここで用いた T_{bp} は Engler 蒸留の 50% 留出温度であり、表 2 の T_{bp} も同じ値である。

3.2.1 油分生成物の分子量：生成油分の 50% 以上の量が T_{bp} 300°C を越えるためガスクロマトグラフによる分析が困難である。したがってゲルパーミューションクロマトグラフを用いて、生成油の数平均分子量および重量平均分子量を計算した。

図 9 は APP 1 を原料として 500°C の温度で分解した場合の GPC 曲線である。分子量が約 250 と約 700 とに二つのピークを示している。

平均分子量は図 9 のような GPC 曲線から次式にしたがって計算した。

$$\bar{M}_n = \sum M_i N_i / \sum N_i = \sum H_i / \sum (H_i / M_i)$$

$$\bar{M}_w = \sum M_i W_i / \sum W_i = \sum H_i M_i / \sum H_i$$

ここで、 $\bar{M}_n$ 、 $\bar{M}_w$ は数平均および重量平均分子量、 M_i 、 N_i 、 W_i は i 成分の分子量とその数および重量割合、 H_i は図 9 のような曲線の i 成分の高さを示す。

図 10 は、GPC 曲線から計算した $\bar{M}_n$ の値を熱分解温度を変数

Fig. 10 Effects of reaction temperature and air velocity on average molecular weight of oil

U_0 (cm/sec) —

▲: 3.0, ■: 4.0, ○: 5.0, ◇: 6.0

として示したものである。黒印が APP 1 で、白印が APP 2 を原料とした場合の生成油である。原料による生成油の分子量には相違がみられ、APP 2 の方が APP 1 に比べて分子量が高く、とくに低い温度ではその差が大きくなっている。両原料とも温度が高くなると低分子化する傾向を示し、600°C 以上で分解すると 100~130 の数平均分子量となっている。また、図 10 に示した記号は流動化ガス速度 U_0 の変化を示しているが、APP 1 および APP 2 とも U_0 の影響は小さい。

$\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は生成物の分子量の広がりを示し、生成油の分子量は数 10 から数 1000 まで非常に幅広く分布している。

生成油の性質を明らかにするために、原油や灯油と Engler 蒸留曲線を比較した。

図 11 はその結果である。常圧蒸留のため 310°C 以上の留出温度ではボトム温度が 360°C 以上となり、そのためボトム成分の分解により生成した量を示している。留分温度が 300°C 以下の軽質分ではいずれの生成油分も、もっとも流動性のあるイラ

20) W. L. Nelson, "Petroleum Refinery Engineering", 4th. Ed., McGraw Hill (1958) p. 81.

Fig. 11 Representative distillation curves of oil produced

a: Iranian crude oil, b: Kerosene, c: Oil produced from APP2 in Exp. No. 25, d: In Exp. No. 34, e: In Exp. No. 35

ニアソ原油より留出量が多い。生成油は 30~60% が灯油留分以下の油分であり、使用目的により簡単な留分カットを行なうだけで、燃料油としての価値は高いと考えられる。

流動層を用いた熱分解は、固定層¹⁴⁾にくらべ、生成物の液化率が高く、その分子量や沸点も高い。このことはポリスチレンの熱分解についても同様の傾向が示されている¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾。

21) 西崎寛樹, 日化, 1976, 331.

22) 黒木 健, 沢口孝志, 池林信彦, 池村 紘, 崎川範行, 日化, 1976, 1766.

この原因は流動層の伝熱がよく、分解速度を高くしていること、空気を流動化ガスとしているために、酸素が分解速度に関与していると考えられ、また流動化ガスは分解生成物を流動層内から系外へと運搬する役割をもち、これらの作用により固定層、その他の装置にくらべていちじるしく原料の滞留時間が短くなっていることによると考えられる。

また本プロセスの特徴は、熱分解によって炭化物が析出しないことである。これは流動粒子に付着するような炭化物は酸素により酸化されるためであり、酸化生成物はさらに熱分解を推進させるのに役立っている。

4 結 言

空気を流動化ガスとする連続式流動層反応装置を用いて、アタクチックポリプロピレンの熱分解液化実験を行なった。本研究は APP の液化による処理プラントを設計・建設するための資料を得るためのものである。下記の結論を得た。

- (1) 流動層プロセスは固定層にくらべ液化収率が高く、液化プロセスとして適している。
- (2) 熱分解は温度の影響を大きく受ける。
- (3) 本方法は炭素の析出がないことから長時間の運転に耐えるが、生成物中に水が含まれるため、脱水の必要がある。
- (4) 生成油分はイラン原油より軽質であり、側鎖をもったモノオレフィンが主成分で石油系油分と類似しており、良質の燃料として使用できる。

最後に、本研究を進めるにあたり種々の助言を賜った廃棄物工学研究所長三井茂夫氏、APP 原料の支給に協力下さり多くの情報を受けた日本ゼオン株式会社エンジニアリング部の方々、石油原料を提供下さった出光石油株式会社苫小牧営業所の木尾勝長に心から感謝の意を表します。

Oil Recovery from Atactic Polypropylene by Fluidized-bed Pyrolysis†

Hiroki NISHIZAKI*, Mikio SAKAKIBARA***, Kunio YOSHIDA**
and Kazuo ENDOH***

* Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido;
Higashi-Tsukisamu, Toyohira-ku, Sapporo-shi 061-01 Japan

** Department of Chemical Engineering, University of Tokyo;
Bunkyo-ku, Tokyo 113 Japan

*** Department of Chemical Process Engineering, Hokkaido
University; Kita-ku, Sapporo-shi 060 Japan

Pyrolysis of atactic polypropylene (APP) by means of fluidized bed was studied. APP was melted and then fed continuously into a bed of 110 mm I.D. where sand particles were fluidized by air. Temperature of the bed was sustained enough by partial oxidation of APP in the range from 400°C to 640°C, and APP was decomposed to gas and oil.

The yields of gas and oil were 7~36 wt% and above 50 wt%, respectively. Physical properties such as viscosity, heat of combustion, boiling temperature and molecular weight of produced oil were studied with relation to operation conditions of fluidized beds, and it was found that oil can be reutilized as a good substitute for fuel oil.

† Studies of Thermal Degradation of High Molecules. III.