

(J.E.E.P) ○村田勝英*
(岡山大・工) 阪田祐作

1. 緒言

高分子の熱分解は液相もしくは固相での反応であり、反応圧力が反応そのもの、例えば反応速度とか反応生成物組成に影響することはないと考えられてきたが、著者らはポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)を流通操作の熱分解装置を用いて熱分解した際に反応圧力が反応速度ならびに反応生成物組成に顕著な影響を与えることを発見した^{1, 2)}。

しかし高分子の熱分解に圧力の効果が現れる理由については十分検討されたとは言えない。ここではあらためて流通操作の熱分解について述べると共に、そこから演繹される高分子の熱分解機構についても考察する。

2. 流通操作の高分子熱分解装置

図1は著者らが用いた流通操作の熱分解装置である。以下操作を述べる。

原料高分子は市販のペレット状のものをを用い、押出機を使用して熔融状態にして反応器に供給する。反応器は内容積 20 リットルの容器で、液部は約 12 リットルを占める。外部加熱方式で熱分解に必要な熱量が供給される。また攪拌機が備えられており器内は十分良く攪拌され、反応器内での温度分布はないといつてよい。

たとえばPEの場合には410°C以上になると分解生成物が留出を開始し、冷却系に入る。本装置の冷却系はベントコンデンサで構成されており、ここで凝縮し液状となった分解生成物、

分解油は下部の受器に溜まる。一方、コンデンサで凝縮しないガス状の成分、分解ガスはガスメータを経由して系外に出る。

押出機を使ってペレットを所定量(5kg程度)フィードし、所定の温度・圧力まで加熱・昇圧する。分解物の留出が始まったらそれに見合う量のペレットを供給し、反応器内の滞留量が一定になるように調節する。定常状態では、所定の温度・圧力下、留出速度と供給速度が等しくなる。すなわち缶液量が一定になる。

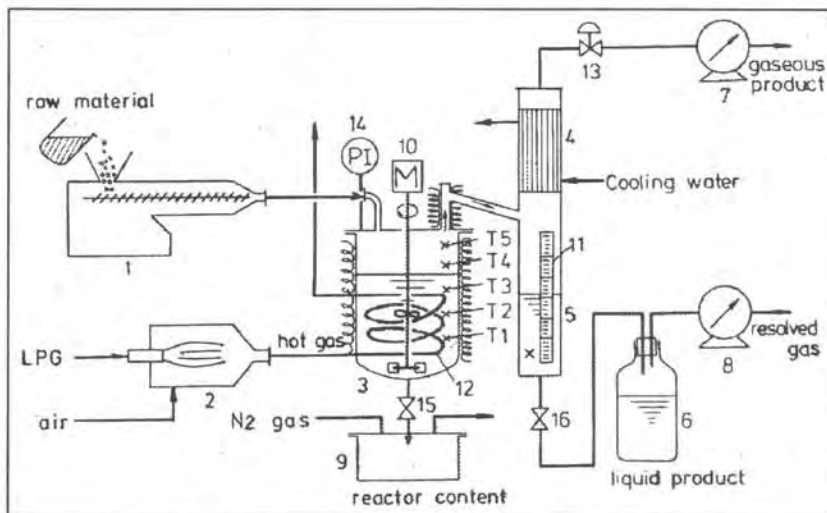
また缶液のヨウ素価は分解温度・圧力によって異なるが、サンプリングして分析した結果、10~20の範囲でほぼ一定であった。すなわち本装置の定常運転中は缶液の二重結合濃度も一定とみなしうる。

3. 実験結果と考察

図2, 3にPEの分解速度の圧力による変化を示す。

図2の分解留出速度[1/hr]は単位時間当たり単位缶液量当たり留出する分解生成物の量である。また図3の二重結合生成速度[$\text{mol-double bond/kg-reactor content/h}$]は単位時間当たり単位缶液量当たり生成する二重結合(原料の二重結合は無視でき、缶液の二重結合は一定であるので生成物に含まれて留出する二重結合)の量である。

図2, 3からいずれの速度も顕著な圧力依存性を示すことがわかる。



- 1: Extruder, 2: Combuster,
3: Reactor (total volume 20L)
4: Condenser, 5: Receiver
6: Bin, 7, 8: Gas meters
9: Vessel, 10: Agitator,
11: Level gauge
12: Heating coil
13: Pressure control valve
14: Pr. gauge, 15, 16: Valves
T1-T5: Thermocouples

Fig.1 Experimental Setup

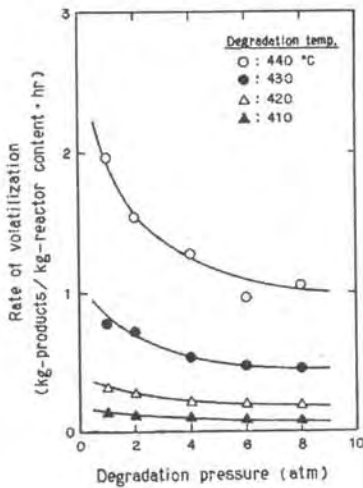


Fig.2 Rate of Volatilization (PE)

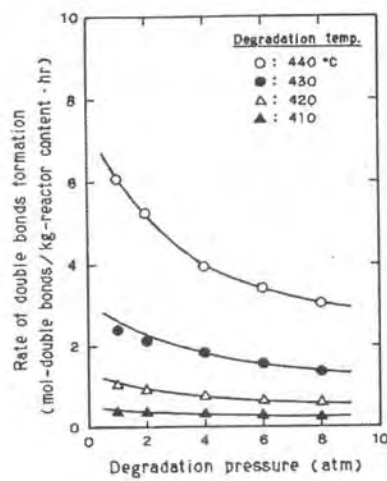


Fig.3 Rate of Double Bond Formation (PE)

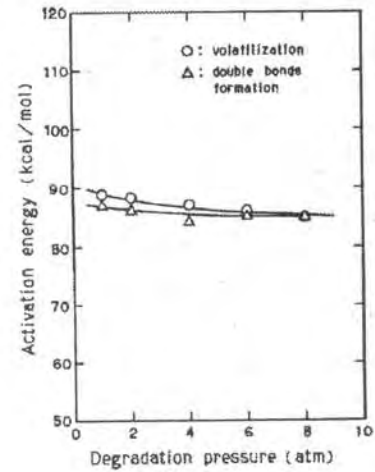


Fig.4 Activation Energy (PE)

図4は図2, 3に示す両速度から反応の活性化エネルギーを計算してプロットしたものである。いずれもほぼ同様な値を示し、この活性化エネルギーが85kcal/mol以上あるということは本反応過程が反応律速であることを示している。しかるに図1に示す本反応系には気液界面が存在し、反応生成物は反応器内で液相からガス相に移ってから留出する。このことは留出そのものが反応過程であることを意味する。またPP, PSについても同様な圧力依存性が確認されたので、高分子における圧力の効果は一般性のある事象と推測される。

これらの考察から高分子の熱分解で留出物を分解生成物とする場合には、その生成過程は気液間の移動を伴う不均一系の反応であると推測される。

一方、原料から缶液に至る低分子量化の過程は液相で起きる均一系の反応と考えられる。またこの低分子量化の過程はランダム開裂によると考えられる。

以上の考察をを総合すると高分子の熱分解過程は以下のような機構によると考えられる。

高分子の熱分解は、C-C結合の数に比例する反応、すなわちランダム開裂と、分子数に比例する反応、すなわち末端からの開裂という二つの開裂が併起する反応系であり、前者は液相内で起きる高分子が低分子量化する際の反応、後者は気液界面で起きる不均一系の反応である。

高分子の熱分解にガス側の条件が関与するのは後者の分解留出物が生成する際の反応が気液界面で生じる不均一系反応であるためと考えられる。

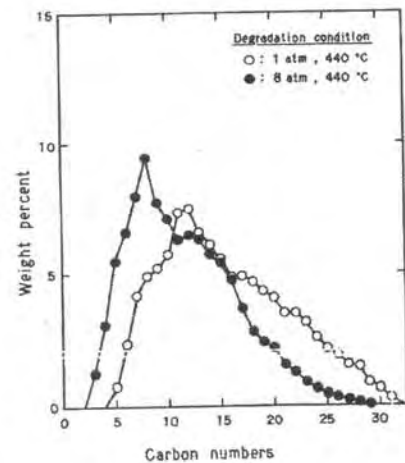


Fig.5 Pressure effect on oily product derived from PE

図5はPEの熱分解における分解油の炭素数分布を示す。このように反応圧力は生成物組成にも顕著な効果を示す。

4. 結言

ここで述べた分解機構は高分子熱分解のマクロなメカニズムについて規定している。このマクロなメカニズムが、従来述べられている、開始、モノマー開裂、巻き戻し反応、ラジカル移動、停止などからなるミクロなメカニズムと整合性があるかどうかということは今後検討する予定である。

参考文献

- 1) 村田, 佐藤, 手島: 化工論文集, 8, 155, 1982
- 2) 村田, 佐藤: 燃料協会誌, 776 (NO.61), 1982

*Tel:03-3508-1734 E-mail:muratak@i-t-i.co.jp