

2-2 ポリプロピレンの直接ガス化 (1) 連続分布速度論による分解速度解析とガス組成の解析

(産総研) ○小寺洋一*・三村直樹、(高分子分解研) 黒木健

連続分布速度論によりポリプロピレン熱重量分析データをランダム分解、鎖末端分解、再結合の3つの総括反応で解析し、それぞれの速度論的パラメーターを算出した。モル数基準で得られるこれらの速度論パラメーターを理論式を参考に組合せると従来の重量基準の解析手法で得られる値と一致した。連続分布速度論をポリプロピレン・珪砂の熱重量分析に適用すると珪砂混合による揮発速度の変化は鎖末端分解のパラメーターの変化に反映することが分かった。

1. 緒言

プラスチックの熱分解油化・ガス化装置の開発、実用化を検討するにあたって重要な検討事項に分解効率の評価解析がある。最大分解速度を知り、これを生成物収率予測から装置設計等に役立てることである。一般に分解速度は、しばしば低分子成分の揮発速度で代用される。しかしながら、分解の本質は高分子鎖の開裂による低分子化であり、低分子成分の揮発には熱伝導や物質移動が反応速度や生成物組成に強く影響している。

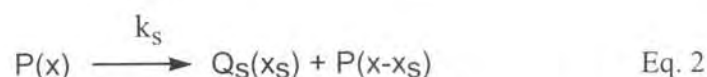
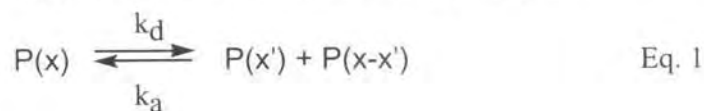
連続分布速度論は高分子化合物の主鎖開裂に伴う分子量分布の経時変化から低分子化速度を算出する代表的手法であり、分解過程の反応解析に利用できる。従来の典型的総括速度論手法は、内在する各種反応との関連を考慮することが困難であったが、我々はラジカル素反応をランダム分解、鎖末端分解、再結合の3つの総括的反應で整理し、熱分解に伴う揮発の速度と内在する化学反応の関連を速度論的に明らかにした(1,2)。

プラスチックへの熱移動や低分子生成物の揮発を促進する手法として砂を熱媒体として利用する方法が、NTT オートリースの NEDO プロジェクト (水平移動床油化装置)、三菱重工の実証プラント (牛久市) で実用化されている。しかし、熱媒体の化学的・物理的役割は定量的に分析されておらず、とりわけ触媒によるポリマーの直接的分解は今後重要な反応制御技術になると期待されることから、これら熱媒体存在下での反応を各素反応に考慮した速度論として統一的に記述する必要がある。

本報告は従来の総括速度論とは異なる連続分布速度論を用いて、ポリプロピレン (PP) を例にとり上記の課題について検討を試みたものである。

2. 理論

重量変化をシグモイド型曲線を表現する経験式に当てはめる従来の熱重量分析による速度論とは異なり、本報告の速度論の目的は、熱分解に伴う試料重量の経時変化と分解を構成する3つの総括反応 (ランダム分解、鎖末端分解、再結合) との関連を理論化することにある。PP の熱分解機構は Rice-Herzfeld および Rice-Kossiakoff 機構で近似されるラジカル機構で進行すると考えられる。これら素反応を分子量変化の観点から PP がランダム分解生成物と鎖末端分解 (Q_s) を与える反応に単純化した。再結合も考慮して連続分布速度論では対象となる総括反応を Eq. 1 と 2 のように表記し、定温分解のモル数と重量の経時変化式は Eq. 3 および 4 のように誘導できる(Ref. 1,2)。



*Tel. 029-861-8045, y-kodera@aist.go.jp

$$dn/dt = k_d n - k_a \rho_m n^2/m \quad \text{Eq. 3}$$

$$dm/dt = -k_s x_s n \quad \text{Eq. 4}$$

$$dy/dt = -y(k_d k_s x_s)/(k_a \rho_m) \quad \text{Eq. 5}$$

ここで、 n は試料のモル数、 ρ_m は比重、 m は試料重量、 y は揮発物の平均分子量、 k_d 、 k_s 、 k_a はそれぞれランダム分解、鎖末端分解、再結合の反応速度係数で $k_d = A_d \text{Exp}(-E_d/RT)$ 、 $k_s = A_s \text{Exp}(-E_s/RT)$ 、 $k_a = A_a \text{Exp}(-E_a/RT)$ とする。

定温分解の場合、加熱時間に伴う重量変化曲線の変曲点での傾きは Eq. 5 で表される(Ref. 2)。

3. 実験

PP 試料はグラントポリマー社汎用PP(重量平均分子量約10万)の500から700 μm の粉碎試料を用い、砂として、JIS規格に従い粒度調整された珪砂(3から8号、#3-#8で表す)を用いた。熱重量分析はTA Instruments社Model HiRes TGA2950を用いてヘリウム気流40cc/min条件下で行った。熱分解ガス組成の検討には、石英ガラス試験管を用い、PP粉末またはペレットを窒素雰囲気下金属浴で熱分解を行った。

4. 結果と考察

PP(10mg)の定温分解を400, 420, 440 $^{\circ}\text{C}$ で、またPP(10mg)・珪砂(#5, 40mg)を400 $^{\circ}\text{C}$ で行った(Fig.1)。Eq3 や 4 の反応速度係数に用いる頻度因子の値はPEやPSの場合(2)と同じ値 $A_a=6 \times 10^9 \text{ mL/mol}\cdot\text{min}$ 、 $A_d=6 \times 10^{12}$ 、 $A_s=6 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ としたとき理論値と測定値がよく一致した。活性化エネルギーは $E_a=70.6-80.51$ 、 $E_d=178.3-179.3$ 、 $E_s=136.9-146.1 \text{ kJ/mol}$ が得られた。珪砂を混合して分解すると揮発速度に変化が生じた。この実験例では揮発速度が速くなった。 A_s の値を変え、 $A_a=6 \times 10^9 \text{ mL/mol}\cdot\text{min}$ 、 $A_d=6 \times 10^{12}$ 、 $A_s=9 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ としたとき理論値と測定値が一致し(Fig.1, with sand 400 $^{\circ}\text{C}$ の実線)、 $E_a=70.6-80.51$ 、 $E_d=178.3-179.3$ 、 $E_s=136.9-146.1 \text{ kJ/mol}$ が得られた。PPのみの熱分解の解析で得られる頻度因子を用いた場合は理論値と測定値は一致しなかった(Fig.1, 破線)。揮発速度の変化が鎖末端分解によるオリゴマー成分生成反応の速度論的パラメーターの頻度因子 A_s の変化として解析できた。

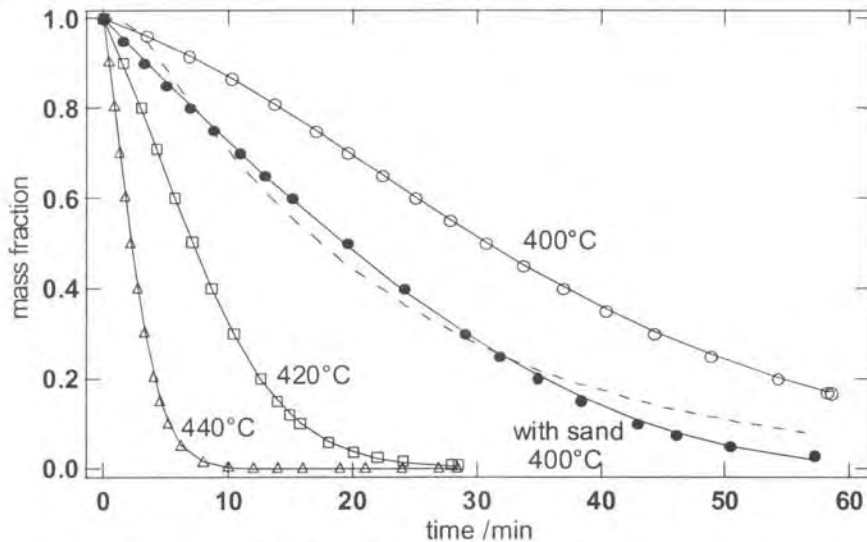


Fig. 1 Mass fraction as a function of time for isothermal experiments of PP and PP+Sand (plots with model calculations (solid and dashed lines).

理論から熱重量曲線に変曲点があり、接線の傾きの関係式 Eq.5 を PP 熱分解データに適用すると $\ln(A_d A_s x_s / A_a \rho_m) = 34.9$ 、 $E = E_d + E_s - E_a = 244 \text{ kJ/mol}$ が得られた。これらの値は従来法による解析の文献値と一致した。

常圧の窒素雰囲気下、PP 試料を入れた試験管を金属浴で加熱して得られたガスを分析した。水平移動床ガス化装置で得られるメタン、エチレン、プロパンなどが含まれる組成とは異なり、プロピレンの選択性が高かった。発表では反応機構と関連付けて考察を行う。

引用文献

- 1) Kodera, Y., McCoy, B. J., *Energy Fuels*, **16**, 119-126 (2002).
- 2) Kodera, Y., McCoy, B. J., *J. Jpn. Petroleum Inst.*, **46**, 155-165 (2003).