

No.17

March 1978

REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 17 号

昭和 53 年 3 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

は　じ　め　に

昨年、高分子廃棄物の資源化技術に関する研究の試験所報告第15号を出版したが、昭和50年環境庁の特別研究終了後も経常研究として、各種高分子の資源化の研究に取り組んでいる。エネルギーの節約、再利用は資源小国である我が国の永久の研究課題の一つである。高分子は石油のカタマリであり、この有効な再利用の手段及び方法の開発は重要な研究課題として今後も取り上げて行く所存である。

第1章では主に塩化ビニール，ポリスチレンの熱分解に関する研究を，第2章ではフェノール，ホルムアルデヒド，及びメラミン樹脂の水素化分解の基礎研究を報告し第3章ではその他の報告をまとめ出版する。

第3部長　山　口　弘

高分子廃棄物の資源化技術に関する研究（第 2 報）

はじめに

目 次

〔熱 分 解〕

1. 塩化ビニル樹脂の熱分解～コンピューター・シミュレーション～..... 1
田村 勇
2. ポリスチレンの熱分解.....12
斉藤喜代志, 荒木富安
3. 流動層によるポリスチレンの熱分解に及ぼす酸素濃度の影響.....17
西崎寛樹, 遠藤一夫*
4. 回分式流動層によるポリスチレンの熱分解における操作条件の影響.....23
西崎寛樹, 遠藤一夫*

〔水素化分解〕

5. フェノール, ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解.....30
森田幹雄, 広沢邦男
6. メラミン樹脂の水素化分解.....36
広沢邦男, 森田幹雄

〔熱分解装置〕

7. ポリスチレン廃棄物の酸化分解処理法.....42
西崎寛樹
8. 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.....50
西崎寛樹, 榊原三樹男*
吉田邦夫,** 遠藤一夫*
9. 気固系流動層の分散板に関する研究.....58
斉藤喜代志

* 北海道大学工学部

** 東京大学工学部

塩化ビニル樹脂の熱分解

～コンピューター・シミュレーション～

田村 勇

緒 言

当試験所では、プラスチック廃棄物の分解処理を媒体流動層により行うことを中心に、一連の実験的検討を進めている。媒体流動層の処理温度は、他の装置に比較して高く、処理速度が速いメリットをもっているが、これは処理されるプラスチック粒子が、熱的にも化学的にも非定常な状態で、分解が進行しているためと考えられる。したがって、プラスチックの廃棄物処理プロセスの設計、操作条件の決定の際、この点についての考慮が必要であろう。

そのため、本報では非定常熱分解過程に関して、PVCの脱塩化水素反応をモデルとして、電子計算機により数値解析を行い検討した。その結果、いくつかの知見を得たので報告する。

1 基礎式および数値解法

計算に使用した基礎式は

$$C\rho\left(\frac{\partial\theta}{\partial t}\right)=\frac{\partial}{\partial r}\left(k\left(\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)\right)-K\rho\frac{\partial\gamma}{\partial t} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} -\frac{d\gamma}{dt} &= k' (1-\gamma)^{\frac{2}{3}} \\ k' &= Ae^{-\frac{F}{RT}} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

境界条件として

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)_{r=R} &= \frac{hR}{k} (\theta_w - \theta_R) \\ \left(\frac{\partial\theta}{\partial r}\right)_{r=0} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

初期条件として

$$\left. \begin{aligned} t=0 \text{ で } \theta(r) &= \theta_0 \\ t \geq 0 \text{ で } \theta_w &= T_w, \text{ given} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

また、個々の粒子全体の反応率 $\gamma(t)$ は、

$$\gamma(t) = \int_0^R 4\pi r^2 \gamma(r) dr / \frac{4}{3}\pi R^3 \quad (5)$$

つぎに、 $t \geq 0$ で、 $\theta(r) = T_w$ と仮定したとき、云い換えれば粒子内に温度分布をもたず、瞬時に一定の処理温度となり、その後、温度一定で反応が進行

したときの $\gamma(\tau)$ を $\gamma'(\tau)$ とし、 $1-\gamma'(\tau)$ と $1-\gamma(\tau)$ の比を η とした。

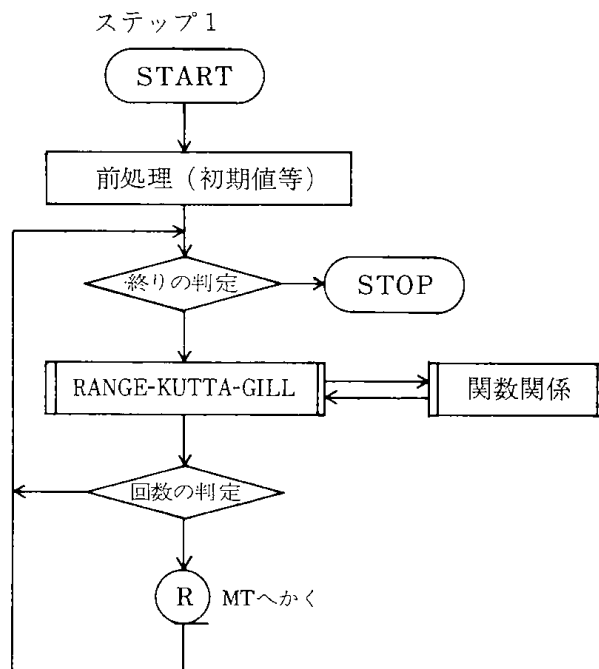
つまり、

$$\eta = \frac{1-\gamma'}{1-\gamma} \quad (6)$$

なお、数値解析は、Rを半径方向に8等分し、階差方程式に置きかえ、多元一次連立常微分方程式とし、Runge-Kutta-Gill法により、HITAC-8250型電子計算機により行った。

計算および計算結果のXYプロッターによる作図の手順を簡単に表1に示す。ステップ1では、関数

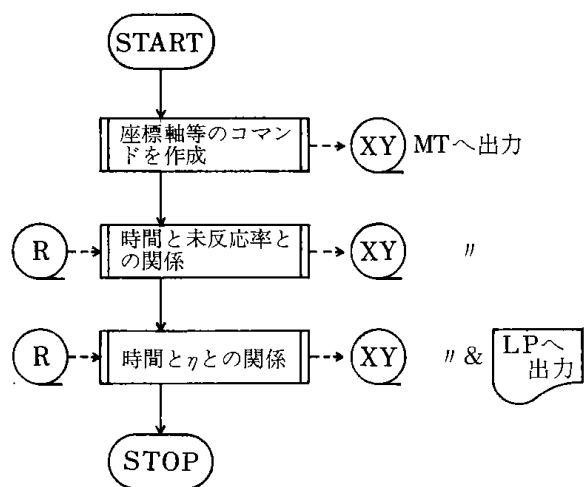
表1 計算作図の手順



関係をサブルーチン化し、計算結果は10回に1度、磁気テープに出力した。また、計算は未反応率が0.001より小さくなるまで継続した。ステップ2では、磁気テープ上の計算結果および座標軸等をXYプロッターの出力コマンドに変換し、ステップ3でXY

(2)

ステップ2



ステップ3



プロッターにより結果を作図した。

物性値としては、前報と同じく、 $K=50\text{Kcal/mol}$ 、活性化エネルギーとして 35Kcal/mol とした。また $C=0.30\text{Kcal/kg}$ 、 $^{\circ}\text{C}$ 、 $K=0.22\text{Kcal/m, hr}$ 、 $^{\circ}\text{C}$ 、 $\rho=1,100\text{kg/m}^3$ としたときの R に対応した実時間を参考までに図中に示した。

2 計算結果と考察

図1に $hR/k=10.0$ 、 $T_w=400^{\circ}\text{C}$ のときの粒子内の温度の時間的経過を示した。最初 $\tau=0$ 近くで、表面と中心とでは温度が約 250°C 近くの差を示すが、無次元時間 $\tau=1.8$ くらいではほぼ 400°C となり一定となる。

図2は、図1と同一の条件のときの、粒子内の各点での未反応率の時間的変化および粒子全体としての未反応率の時間的変化を示す。粒子全体としての未反応率が 0.01 となる無次元時間は 2.2 くらいである。

図3から図7に、 $hR/k=20.0$ のときの T_w をパラメーターとして、粒子全体としての未反応率と無次元時間との関係及び η と無次元時間との関係を示す。 T_w は 325°C から 400°C まで 25°C きざみにとっている。図3～図7の各図において、両方の曲線とも一番下側の曲線は $T_w=450^{\circ}\text{C}$ のときの関係を示し、順次 25°C ずつ低くなり、一番上の曲線は $T_w=325^{\circ}\text{C}$ のときの関係を示している。

図3において、無次元時間 τ が 0.4 程度までは η は

減少し、 0.4 前後で極小値をとり、その後急速に増大する。処理温度 T_w が高いほど急速に減少するが、回復もまた速く、 T_w が低ければこれと逆の傾向を示す。また $\tau \geq 1.0$ で、 η は T_w の違いによらず、 $\eta=1.0$ に漸時収斂する。無次元時間 $\tau=1.0$ 程度で η は 0.2 ほどであり、 $\tau=10.0$ で η は 0.85 ほどの値をとる。実際の処理時間は通常、 $1.0 < \tau < 10.0$ （実時間では図3の条件では $5.40 \sim 54.0\text{sec}$ ）であることが多い。

図3での無次元時間 τ は熱等の物理的定数によってのみ定まる決まる値なので、その値が一定値を示しても、対応する実時間の値が異なれば分解反応の程度は一般に異なる。したがって、図3では $\tau=5.40\text{sec}$ であるが、 $\tau=21.6, 86.4, 345.6, 1382.6\text{sec}$ のときの未反応率と無次元時間 τ との関係および η と無次元時間 τ との関係をそれぞれ、図4、図5、図6および図7に示す。熱的物性値が一定とすれば、粒子径 R がそれぞれ、 $4.0, 8.0, 16.0, 32.0\text{mm}\phi$ のときの関係を示していると考えられる。パラメーターは図3と同じである。

図4では無次元時間 τ が 1.0 までは粒子径が図3に比べ2倍となったことにより伝熱の影響を受け、 η は小さな、未反応率は大きな値を示すが、 $\tau > 1.0$ では η は図3とほぼ同一の挙動を示している。また、図5、図6、図7と、無次元時間 1.0 に対応する実時間が增大しても、図3および図4と同一の傾向を示している。

つぎに、処理温度をパラメーターとし、図3～図7の各図の η と τ との曲線群の包絡線を考える。これは η の値の下限を示すと同時に、 τ が増大するときの各条件下での η の漸近線となり、 $\tau \gg 1.0$ では η はこの曲線上の値をとると仮定しても大きな誤差は生じない。また図3～図7の包絡線はほぼ同一の曲線と見なすことができた。

図8にこの $hR/k=20.0$ のときの包絡線を示した。この曲線により、 $\tau > 0.5$ のときの η の下限、したがって、 $1-\gamma'$ の値がわかれば $1-\gamma$ （未反応率）の上限がわかり、また、 $\tau > 2.0$ では、 η の値を示すと考えても實際上大きな誤差は生じない。言い換えれば、粒子内の未反応率の計算とその積分をしなくとも上記の関係によって個々の粒子の操作範囲内の未反応率の時間的変化が把握できる。

次に、図9および図10、図11、図12、図13は、無次元時間 $\tau=1.0$ が実時間 $t=21.6\text{sec}$ に対応し、 hR/k がそれぞれ $\infty, 10.0, 5.0, 2.0, 1.0$ のときの未反応率と無次元時間との関係および η と無次元時間と

の関係を示す。パラメーターは図3～図7と同じく T_w であり、その値も同様である。

図には示さなかったが、 $hR/k=20.0$ のときと同様に、 hR/k が一定であれば、 η の包絡線が存在し、同様の性質を持つことが一連の計算から確認できた。

図14に hR/k をパラメーターとしたときの、 η の包絡線と時間との関係を示した。 hR/k が小さくなるにつれて右側に平行移動したような傾向を示している。実際の媒体流動層による熱分解処理の場合、 $hR/k > 5.0$ の場合が大半であるが、 hR/k の η の包絡線への影響は $\tau=1.0$ のとき比較的大きく、 $\tau > 1.0$ にしたがって少くなる傾向を示す。

結 言

媒体流動層によるプラスチック廃棄物の分解処理装置の適切な設計のため、PVCの脱塩化水素反応をモデルとして、分解過程の電子計算機によるシミュレーションを行い、次の結論を得た。

- 1) hR/k が一定のとき、実際に処理を行う条件内では、 η と τ との関係を示す曲線群は R , T_w の値によらず、一定の包絡線に漸近する。
- 2) したがって、個々の条件下で計算を行わずとも、その関係から未反応率の予測が可能である。また、 hR/k を6段階に変化させ、 η vs. τ の包絡線を算出した。

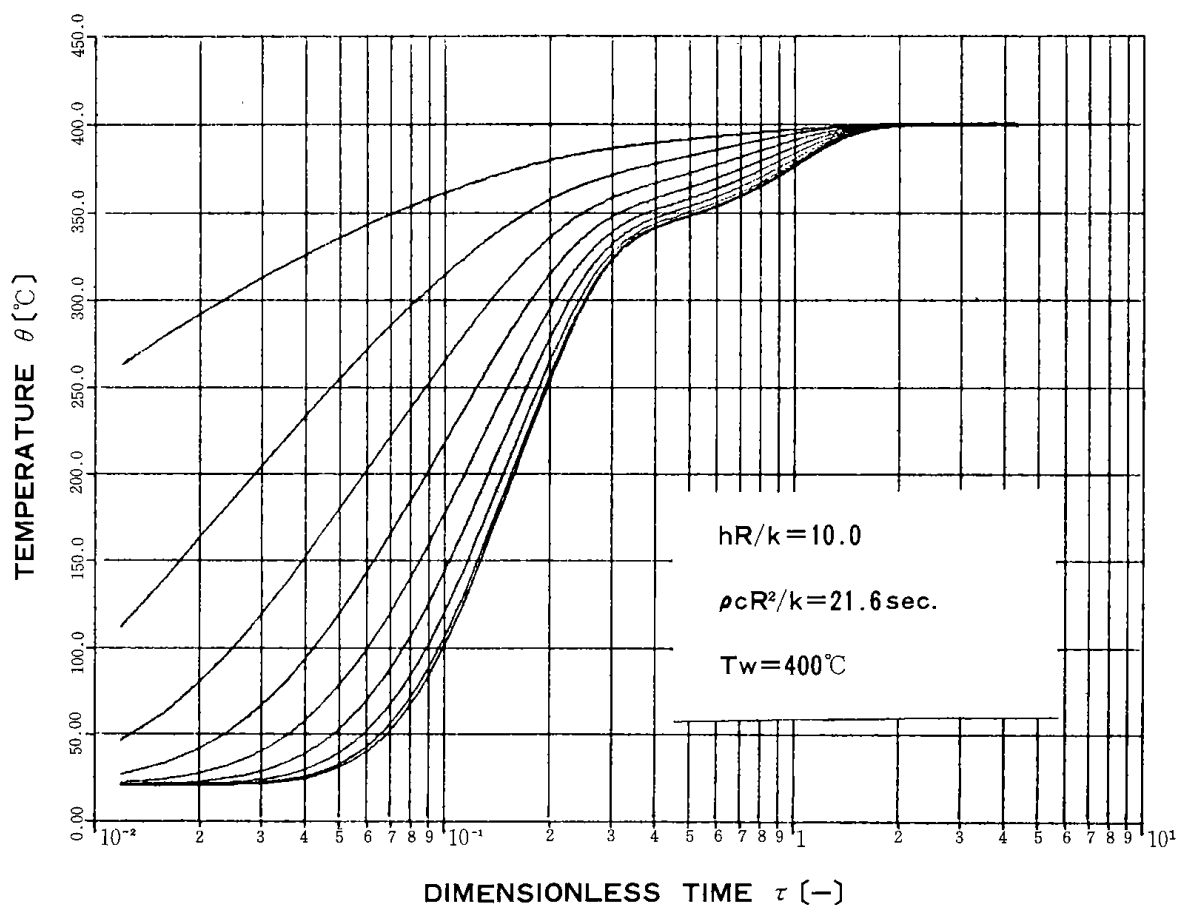


図1 粒子内温度分布の時間的变化
($hR/k=10.0$, $\rho c R^2/k=21.6 \text{ sec.}$, $T_w=400^\circ\text{C}$)

(4)

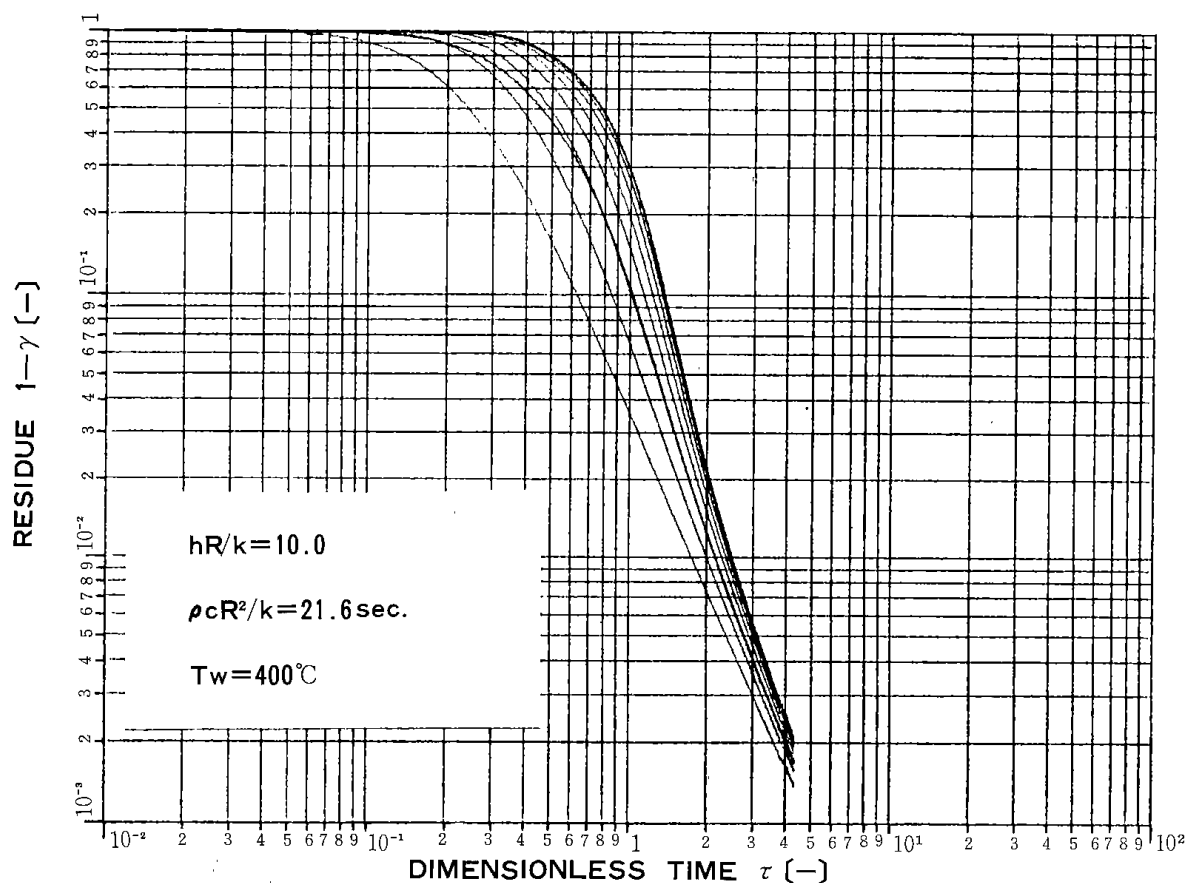


図2 粒子内未反応率の時間的变化
 $(hR/k=10.0, \rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}, T_w=400^\circ\text{C})$

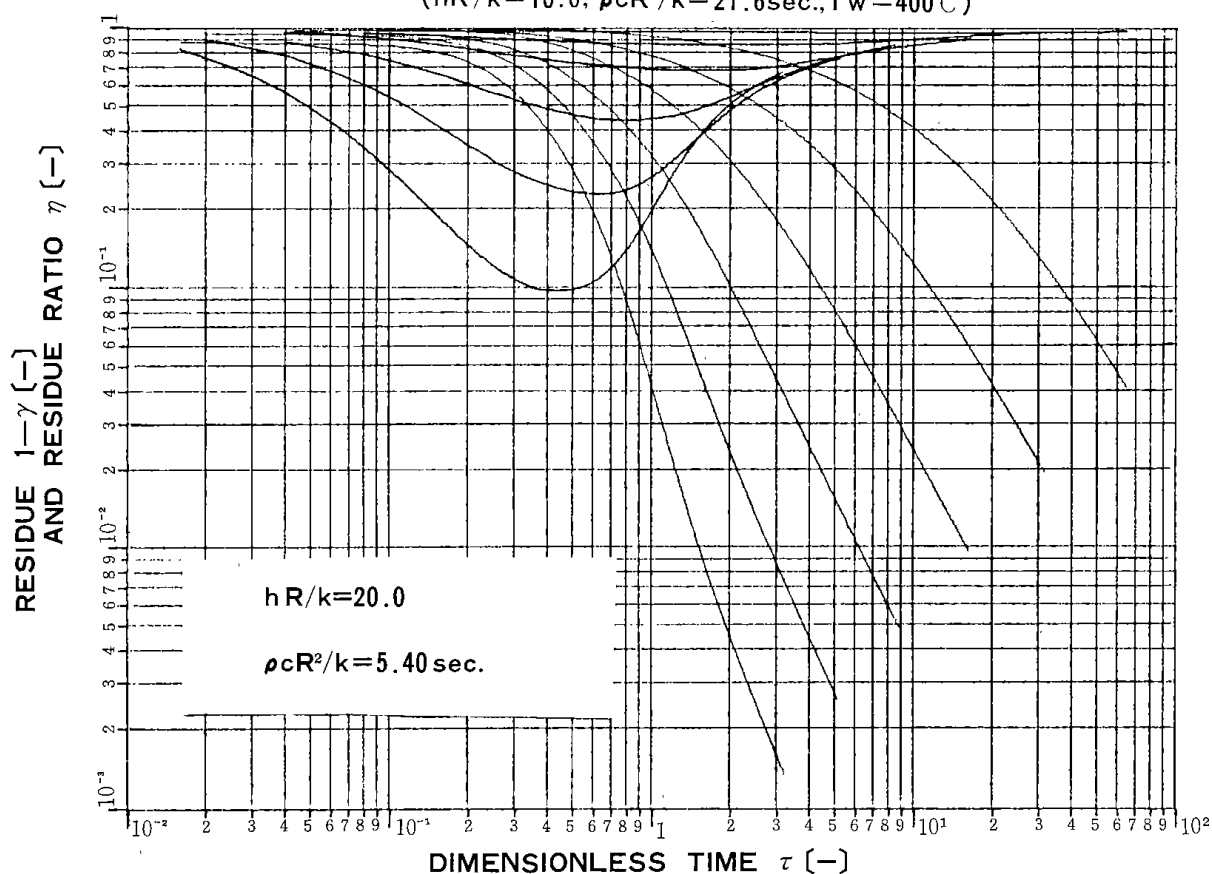


図3 未反応率及び未反応率比と無次元時間との関係
 $(hR/k=20.0, \rho cR^2/k=5.40 \text{ sec.})$

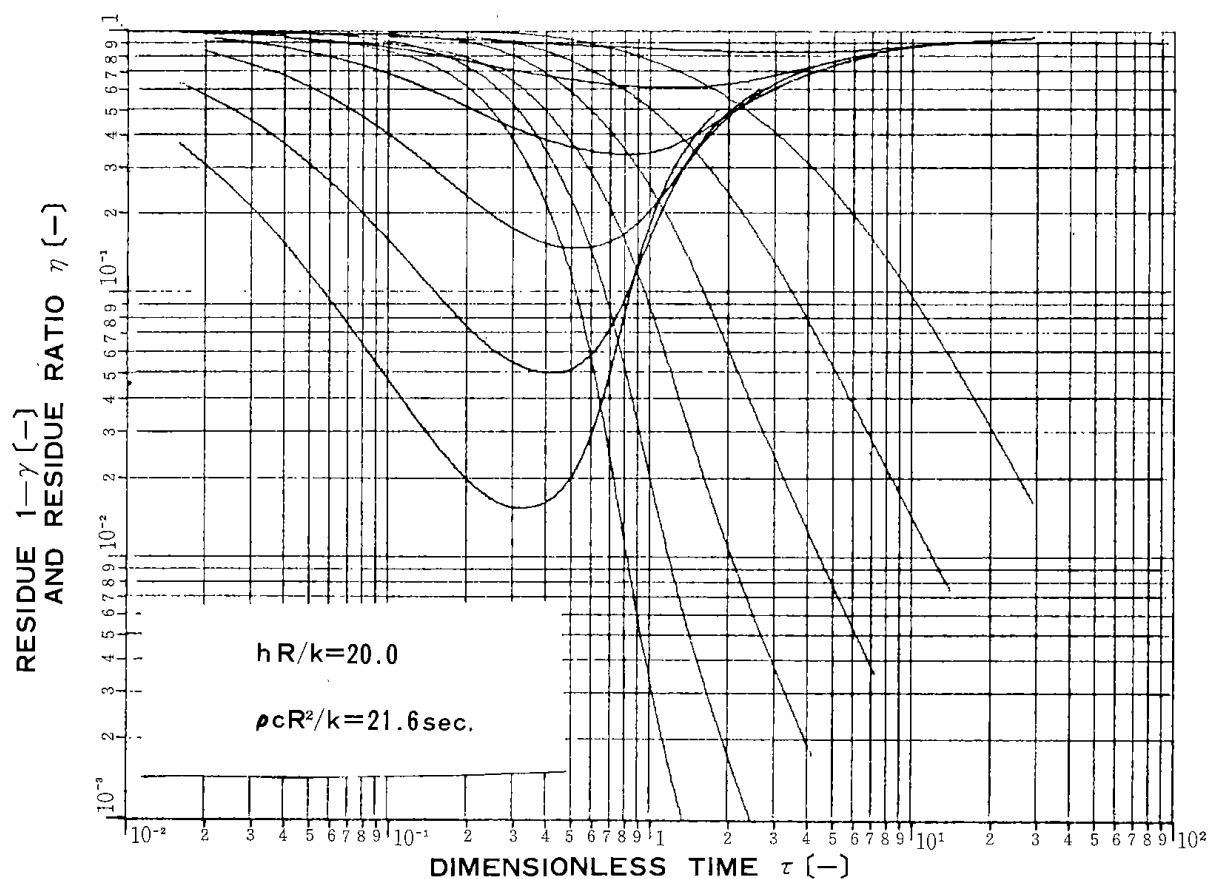


図4 未反応率及び未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=20.0$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

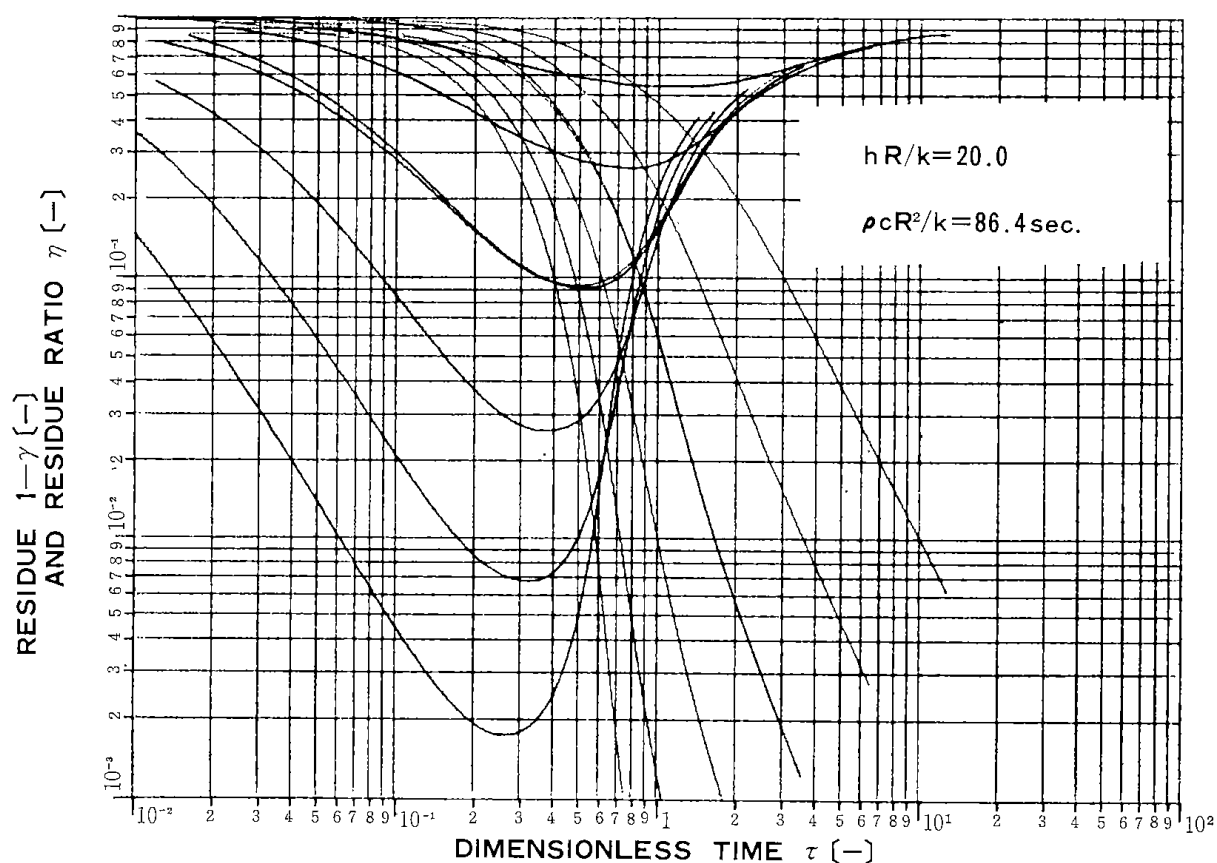


図5 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=20.0$, $\rho cR^2/k=86.4 \text{ sec.}$)

(6)

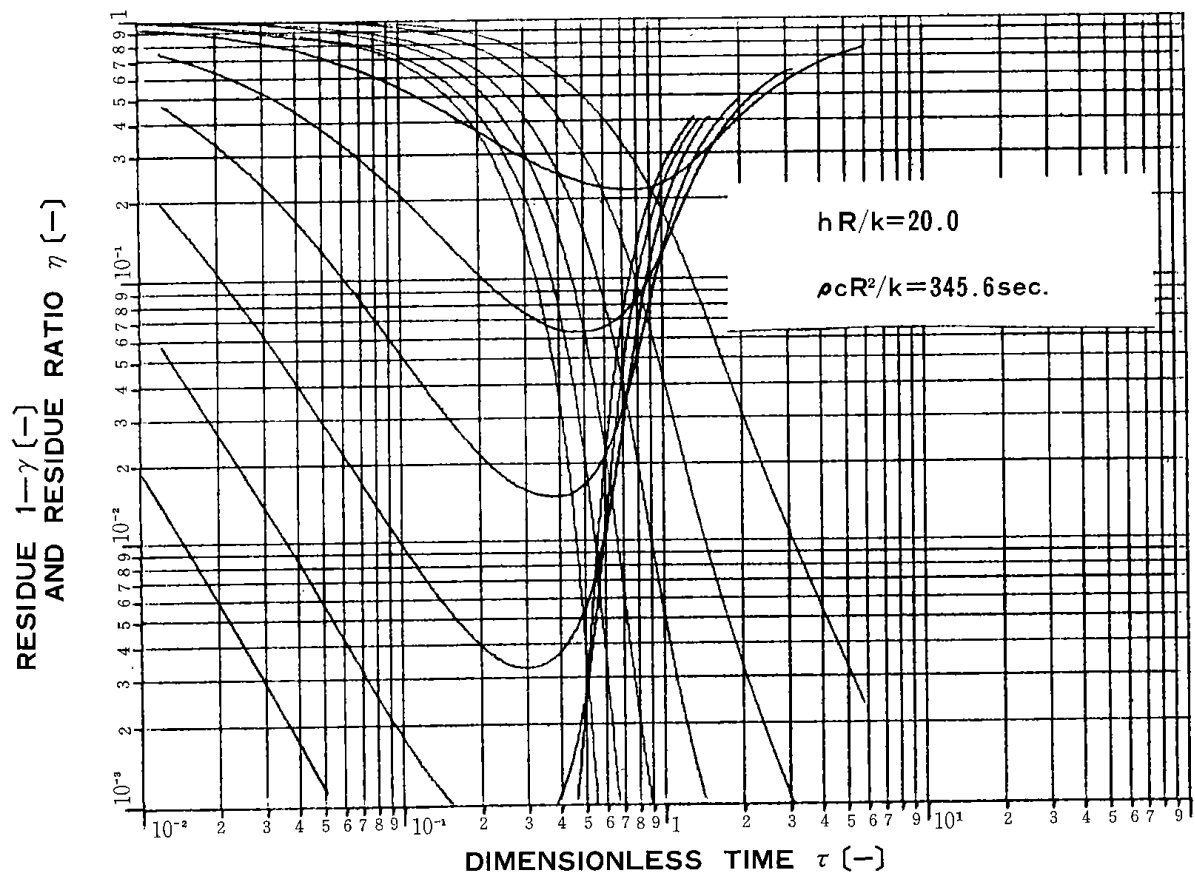


図6 未反応および未反応比と無次元時間との関係
($hR/k=20.0$, $\rho cR^2/k=345.6\text{sec.}$)

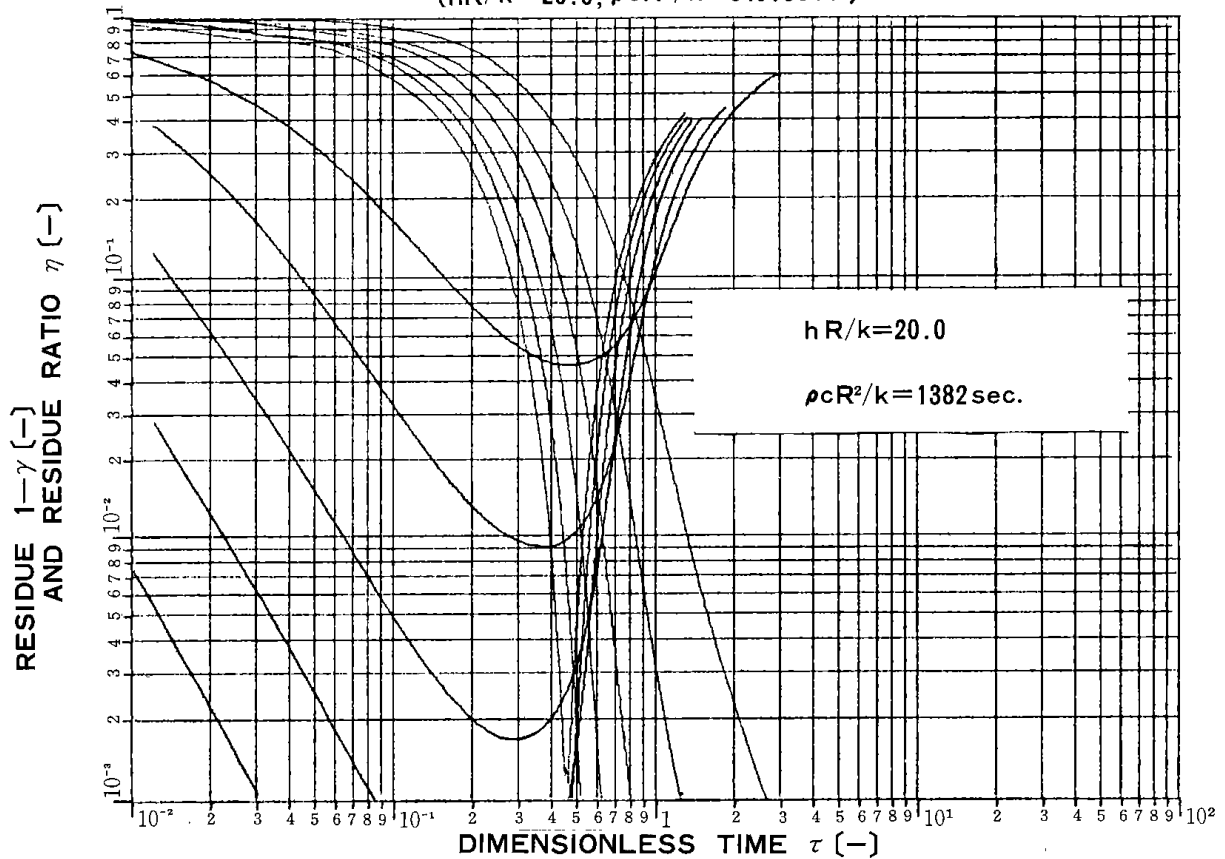


図7 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=20.0$, $\rho cR^2/k=1382\text{sec.}$)

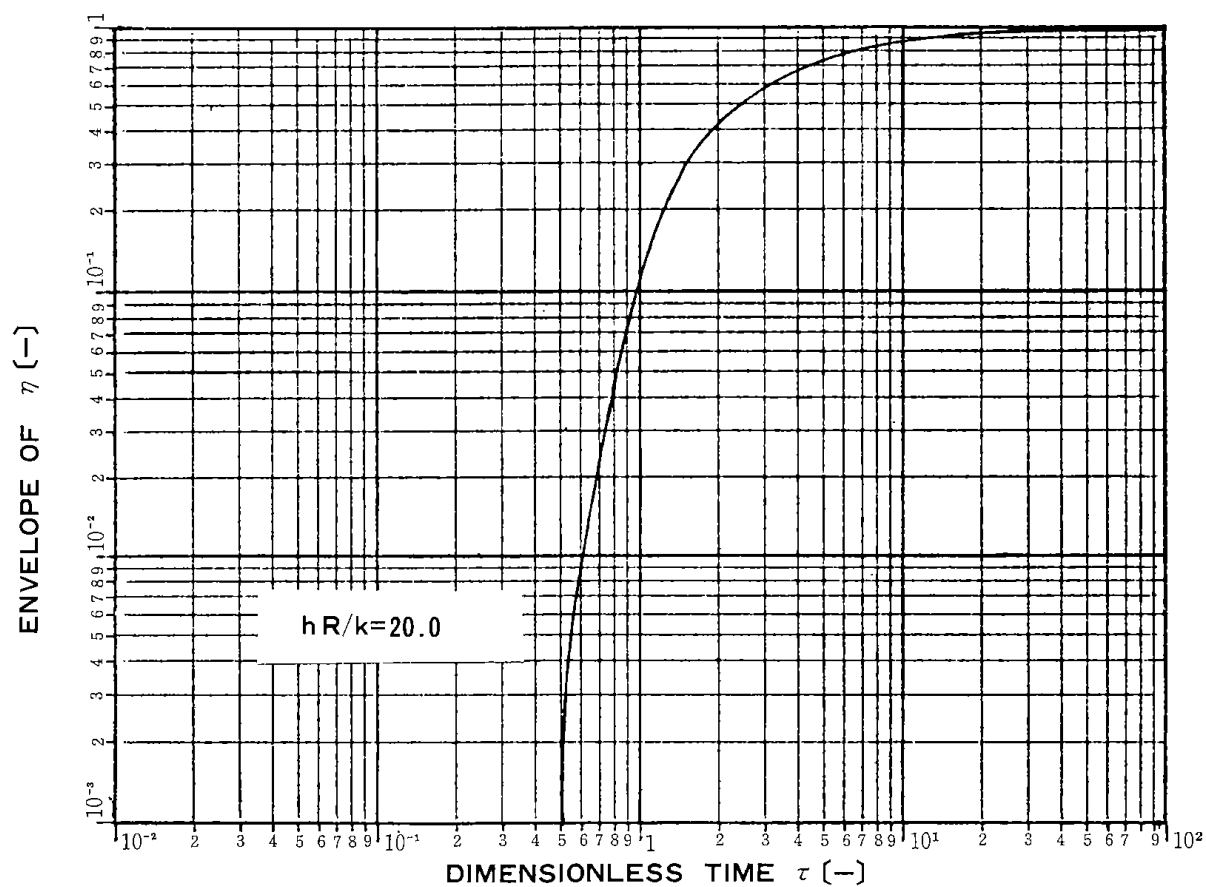


図8 未反応率比の包絡線
($hR/k=20.0$)

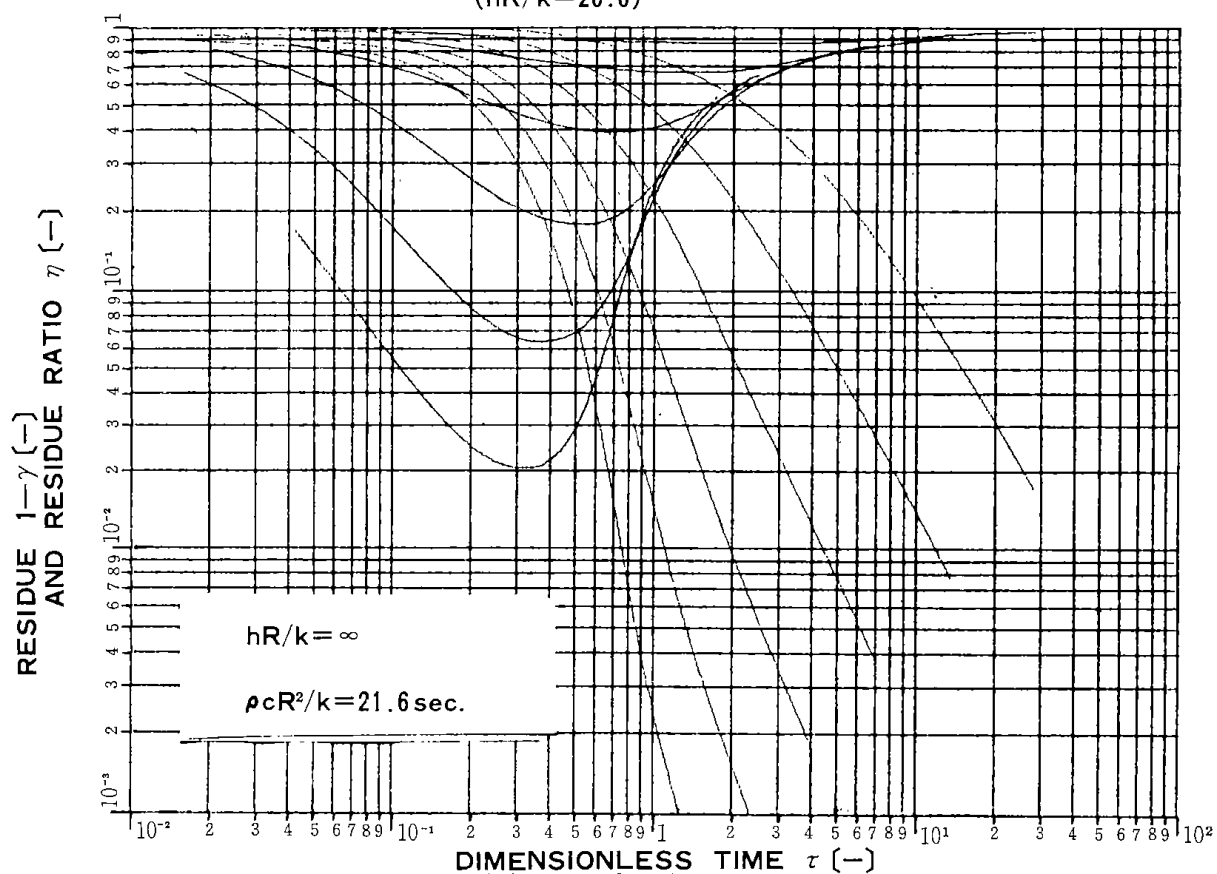


図9 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=\infty$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

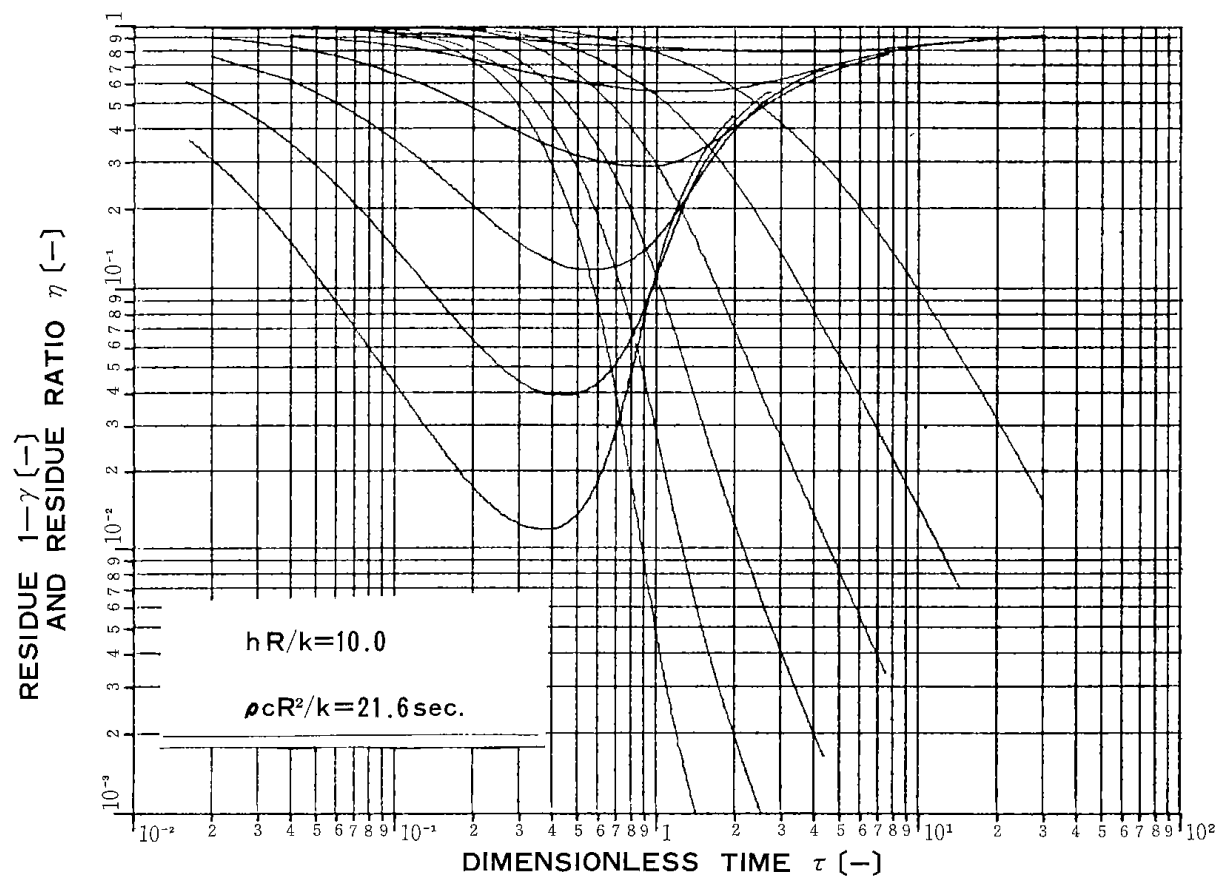


図10 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=10.0$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

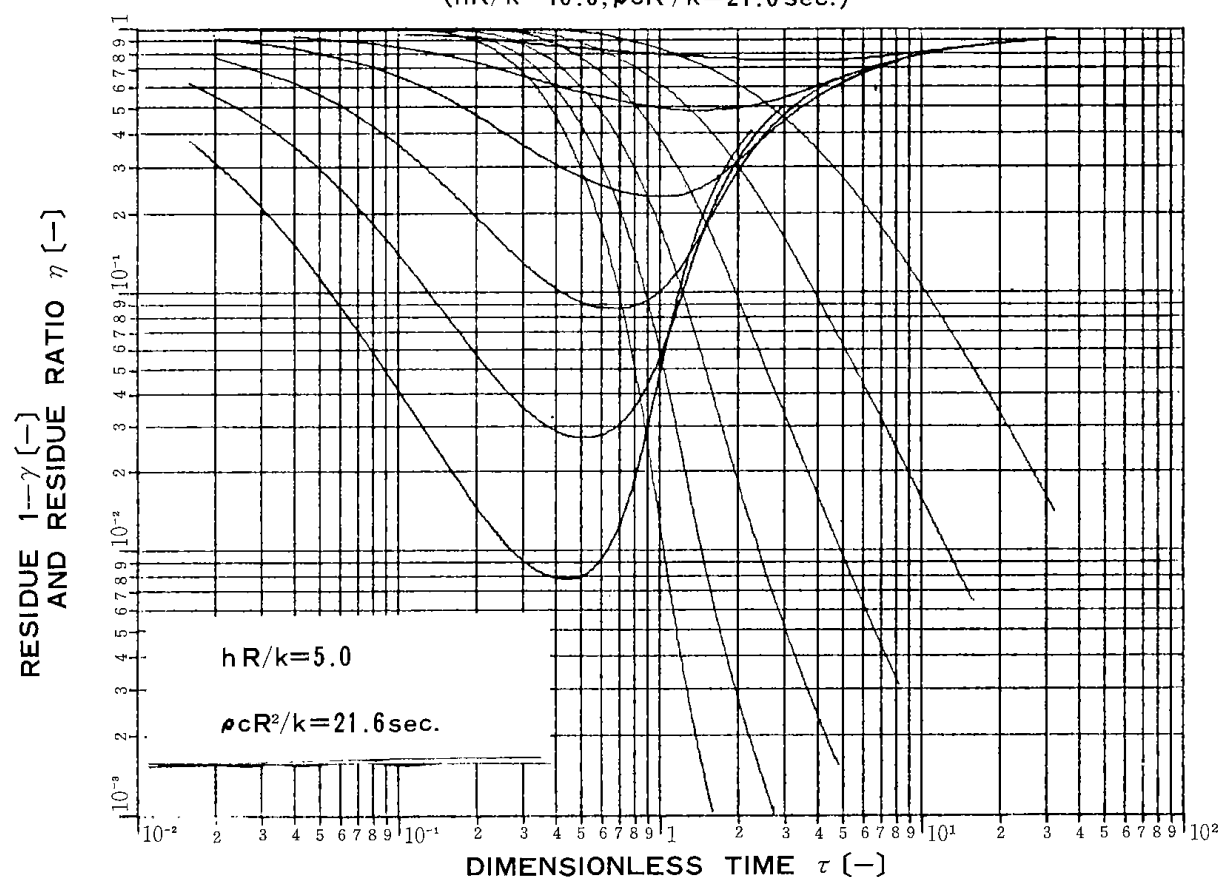


図11 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=5.0$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

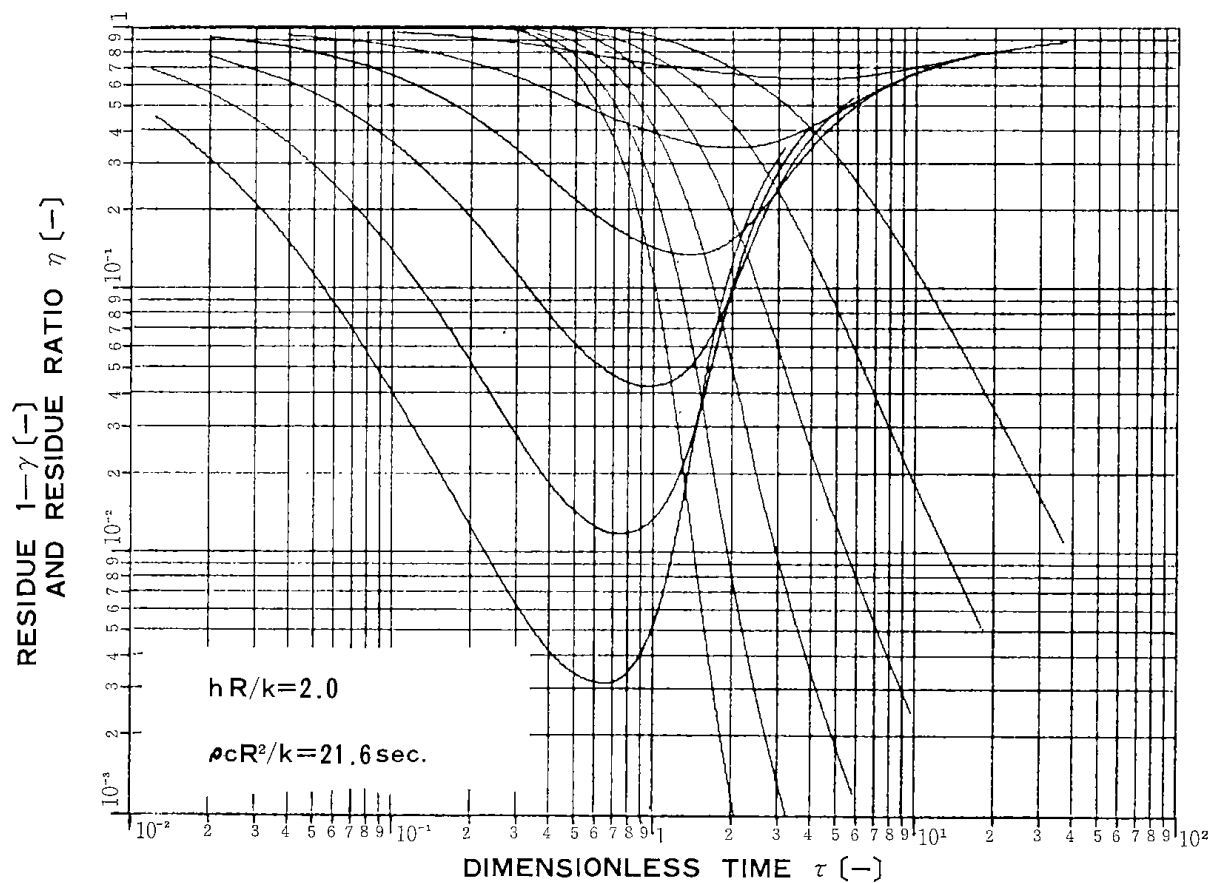


図12 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=2.0$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

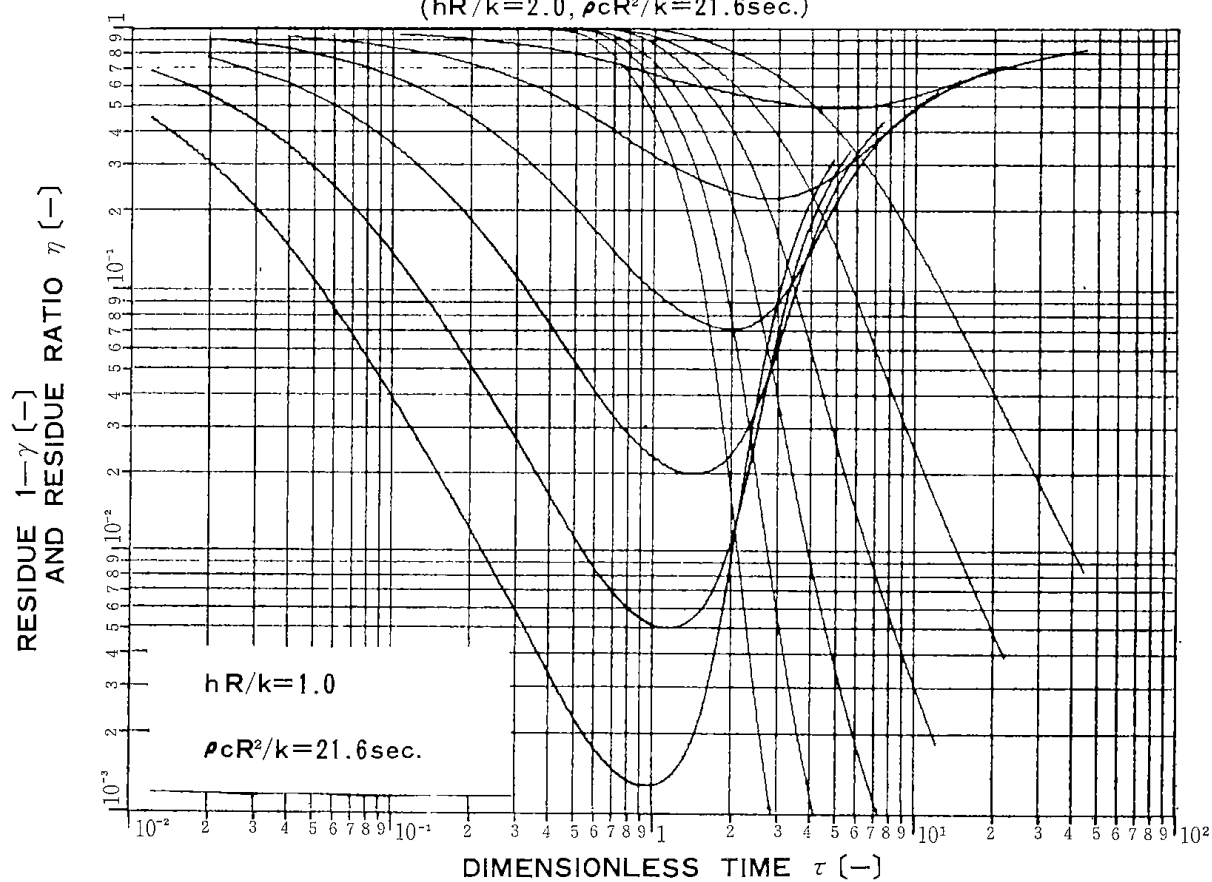


図13 未反応率および未反応率比と無次元時間との関係
($hR/k=1.0$, $\rho cR^2/k=21.6 \text{ sec.}$)

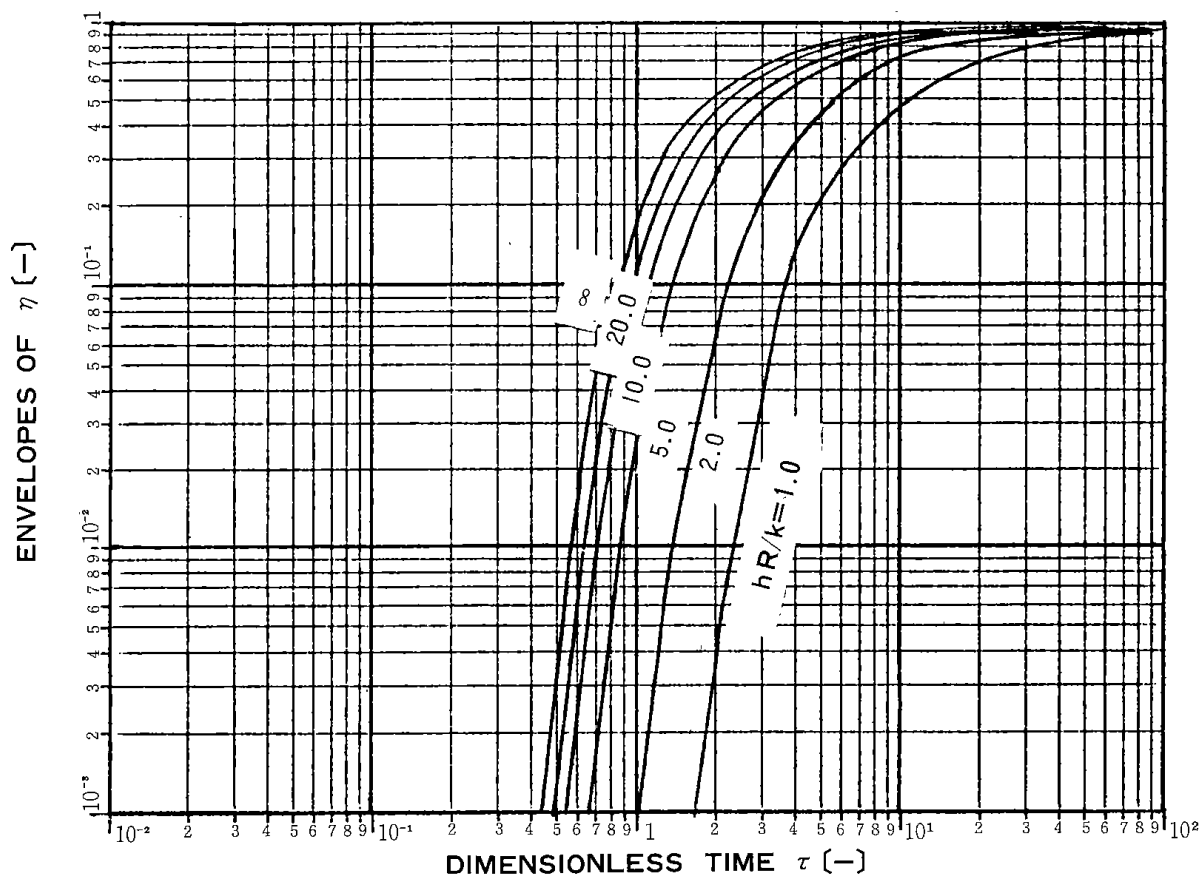


図14 未反応率比の包絡線
(パラメーター hR/k)

Nomenclature

K: dehydrochlorination heat of PVC [Kcal/mol]

R: radius of a PVC particle [m]

T_w : treating temperature [°C]

c: specific heat of PVC [Kcal/kg,°C]

h: heat transfer coefficient at PVC particle surface [Kcal/m²,hr,°C]

k: thermal conductivity of PVC [Kcal/m,hr,°C]

k' : reaction velocity constant of eq. 2 [1/hr]

r: radial distance from the center of a PVC particle [m]

t: time [hr]

γ : decomposition fraction of a PVC particle as a whole [—]

γ' : decomposition fraction of a PVC at the constant temperature T_w [—]

η : residue ratio (eq. 6) [—]

θ : temperature [°C]

ρ : density of a PVC particle [kg/m³]

τ : dimensionless time ($=tk/c\rho R^2$) [—]

Thermal degradation of PVC

(Simulation with electronic computer)

by Isamu TAMURA

In order to design the appropriate process for the decomposition of plastics treatment, decomposing process of a plastics particle was examined by the numerical analysis with electronic computer. As the decomposing material, PVC particle was considered. The group of curves which showed $\eta(=\frac{1-\gamma}{1-\gamma'})$ vs. τ had an envelope, and the envelope itself consisted the asymptote of the group of curves. From the envelope curve, it was possible to estimate the decomposing fraction without any calculation in the range of time for practical treatment.

ポリスチレンの熱分解

齊藤喜代志, 荒木富安

緒 言

ポリスチレン(PS)廃棄物は熱分解するとスチレンモノマーを生成するポリマーとして知られており, 生成するスチレンモノマーを高収率に得て, 再生利用することは資源の有効利用の面から有益である。

PSの熱分解に関する研究は1930年代にStaudingerら¹⁾の研究によって始められた。

彼らは, 大気圧下で310~350℃でPSを熱分解し, 生成物の成分は単量体~3量体であると報告している。Noffzら²⁾は熱分解ガスクロマトグラフィーを利用して分解生成物を同定している。さらに, 液状生成物中の成分変化から反応機構を考察したり, 留出物量および試料の重量減少から分解速度を求めた研究も行われている。

しかし, 従来の研究は分解温度370℃の温度領域までがほとんどである。

著者らはPSの熱分解に関する基礎的データを得るため, 回分式の反応器を用い, 温度範囲320~415℃において, 等温下で熱分解した。液状生成物の分子量分布および残留物の重量平均分子量($\bar{M}_w$)をゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)で測定し, 生成物に対する分解温度の影響を調べた。

また, 熱分解反応速度定数を重量減少速度とスチレンモノマーの生成速度から求めて比較した。

1 実 験

1・1 実験装置および操作方法

熱分解の実験は図1に示した装置を使用して行った。反応容器は内径5 mmφ, 高さ5 mmのアルミニウム製であり, 外部から電気炉で加熱して, 反応容器内が一定温度になるように調節した。分解温度は反応容器の低部で測定した。ガスふん囲気は純窒素ガスをピリガロール溶液を通して使用した。

実験はあらかじめ反応器内を所定の分解温度に設定しておき, 試料を投入して行った。試料を投入し

た後, 反応容器の低部の温度が設定温度にまで回復するのに, 分解生成物の留出は認められず, 設定温度に達した時を実験開始時間とした。所定の時間反応させた後, 残留物を急冷して反応器と共に秤量した。また, 留出した液状生成物はガラスウールで捕らえ, 水冷コンデンサーで冷却した後, 容器と共に一定時間毎に秤量した。反応器内の温度分布は均一であるため, 分解によって気化したものはすべて留出するものと考えられる。

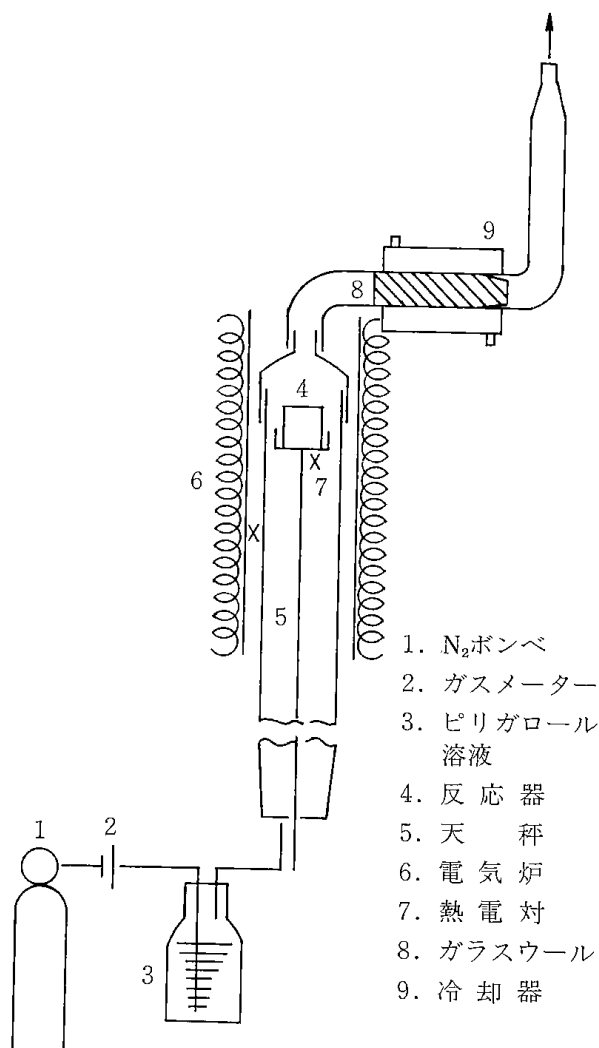


図1 熱分解装置

1・2 試料

実験に使用した試料は市販されている粒状のPSである。比重は1.05、灰分は0.01%である。GPCで測定した $\bar{M}_w$ は286,000である。総発熱量は9,960 cal/gである。

1・3 分析法

試料、残留物および液状生成物の $\bar{M}_w$ の測定は東洋曹達工業K.K.製のGPCを使用して行った。測定条件は、充てん剤としてスチレンゲルカラム(試料、残留物用としてGMH 6, 液状生成物用としてG2000 H 8), 溶離液としてテトラヒドロフラン(流速1.50 ml/min, 圧損失50 kg/cm²) 温度42℃とした。検出器として示差屈折計を用いた。測定濃度は0.04~0.2%とした。溶出カウントと分子量の関係は標準PSを用いて検量した。

液状生成物中の単量体の組成分析はガスクロマトグラフィー(GLC)を使用して行った。測定条件はアピエゾングリースL 3 m, 温度150℃, Heガス30 ml/minである。

ガス生成物はききわめて少量であったため、分析を行わなかった。

1・4 測定因子の影響

1・4・1 ガス流速の影響

試料30mgを用いて、窒素ガス流速20~500 ml/minの範囲、分解温度340, 400℃を等温下でガス流速を変えて測定した結果を図2に示した。流速100 ml/min

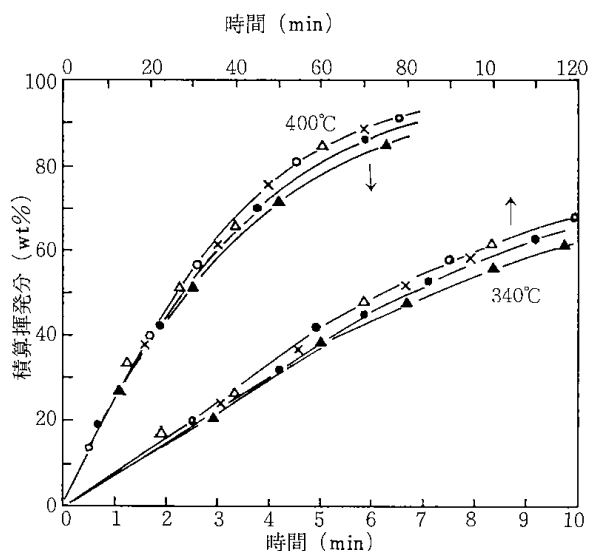


図2 窒素ガス流速の影響

試料量: 30mg
○: 20 ml/min, △: 50 ml/min, ×: 100 ml/min,
●: 300 ml/min, ▲: 500 ml/min.

以下の積算揮発曲線が一定になっている。

1・4・2 試料重量の影響

昇温速度2.5℃/min, 窒素ガス流速30 ml/minで試料5.5~60mgと重量を変えて測定した結果を図3に示した。試料の重量30mg以下の積算揮発曲線が一定になっている。

以上の予備実験の結果からガス拡散, 伝熱の影響を考慮して, 実験条件を窒素ガス流速30 ml/min, 試料重量30mgとした。

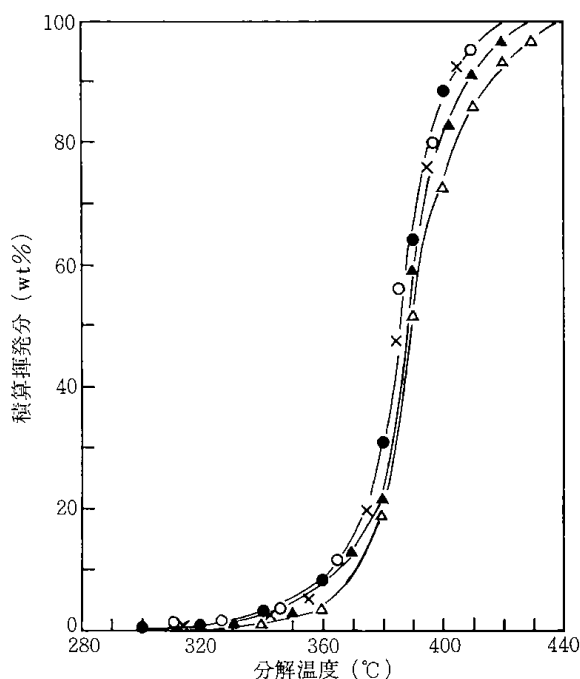


図3 試料重量の影響

昇温速度2.5℃/min, 流速30 ml/min
●: 5.5 mg, ○: 15 mg, ×: 30 mg,
▲: 45 mg, △: 60 mg

2 実験結果と考察

2・1 液状生成物

本実験において, PSが熱分解によって低分子化して気化し、留出したものを液状生成物とした。温度範囲320~340℃では分解時間を120分まで実験を行い, その収率24~68wt%であった。360~415℃では液状生成物の収率が85wt%に達するまで実験を行った。

実験結果の例として, 分解温度360℃における分子量分布を図4に示す。いずれの温度においても分子量分布は90~123, 150~255, 280~340, 370~460の4つのピークを持ち, 各ピークの平均分子量は, それぞれ単量体, 2量体, 3量体, 4量体の分子量に対応していることがわかる。

(14)

図4における各ピークの生成割合を時間経過について示したものが図5である。いずれのピークも時間によって変化せず一定で、この傾向は他の温度についても同様であった。

液状生成物の生成割合に与える分解温度の影響を

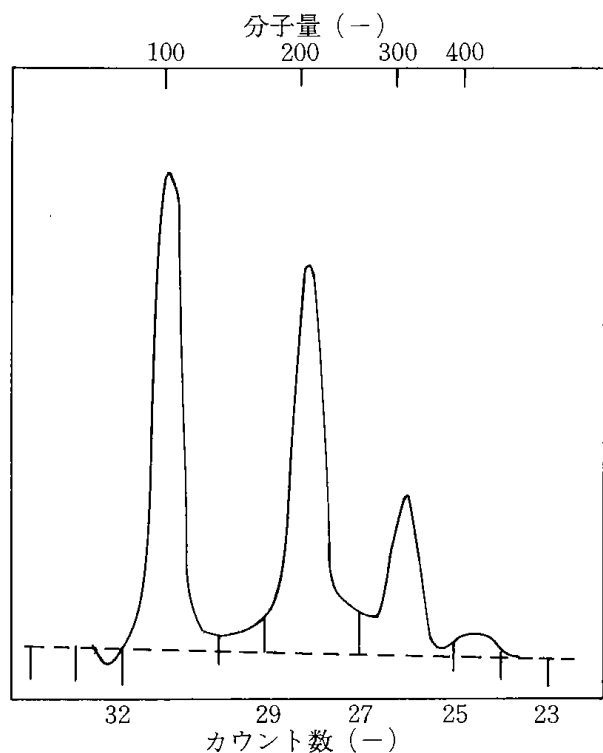


図4 熱分解生成物のクロマトグラム
360°C, 40分

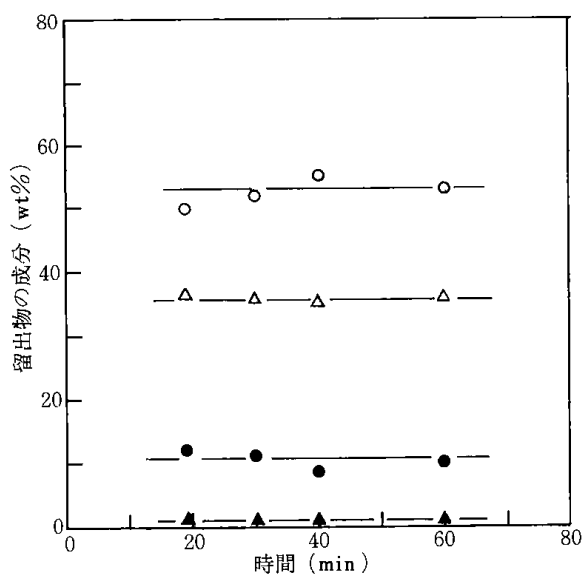


図5 留出物の成分に関する時間の影響
360°C ○: 単量体, △: 2量体,
●: 3量体, ▲: 4量体

図6に示す。温度範囲320~380°Cで得られた液状生成物は4量体までとなり、単量体は34~70wt%に増加している。温度範囲400~415°Cになると、液状生成物は3量体まで低分子化され、単量体が大部分(82.5~86wt%)を占めるようになる。

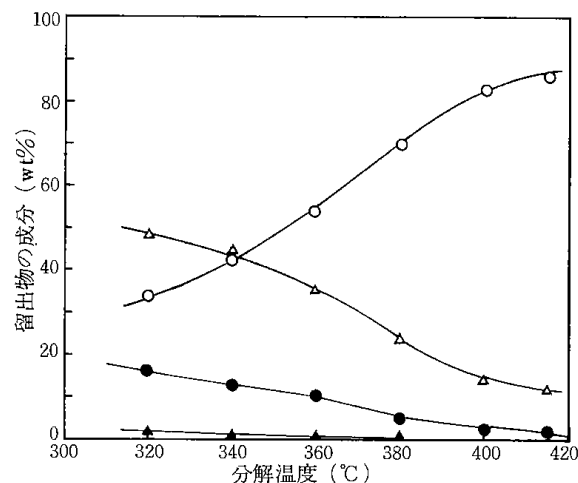


図6 留出物の成分と分解温度の関係
○: 単量体, △: 2量体,
●: 3量体, ▲: 4量体

さらに、単量体の成分を詳細に知るためにGLCで分析した結果、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、クメン、 α -メチルスチレンなどが含まれている。

分解温度によって顕著に変化するスチレンモノマーを図7に示す。スチレンモノマーは320°Cで20wt%であるものが、415°Cになると77wt%となっている。

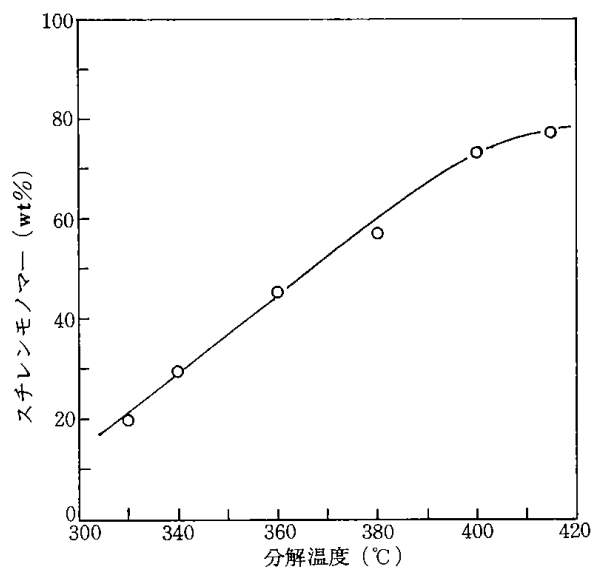


図7 スチレンモノマーと分解温度の関係

以上のことから、P Sを熱分解して得られる液状生成物は、分解温度の上昇と共に低分子化され、その組成も単純化し、スチレンモノマーの収率が多くなることがわかった。

2・2 残留物の分子量低下

P Sの熱分解による残留物の $\bar{M}_w$ を測定し、反応率の関係を図8に示す。 $\bar{M}_w$ と反応率は分解温度に影響

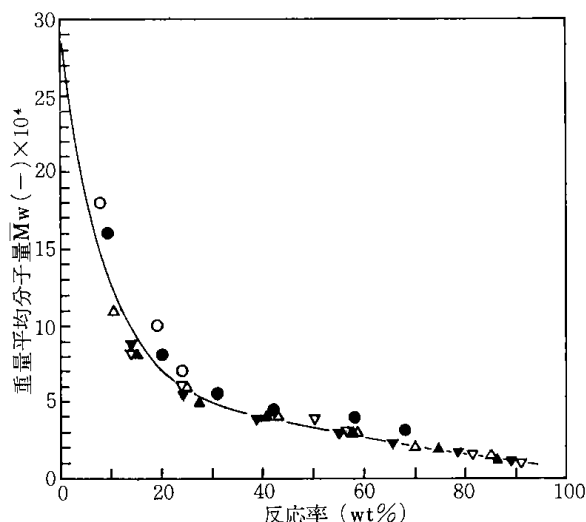


図8 反応率の関数としての残留物の分子量

○ : 320℃, ● : 340℃, △ : 360℃,
▲ : 380℃, ▽ : 400℃, ▼ : 415℃.

響されず、バラツキも小さいが、試料量が20wt%を減少する間に、試料の $\bar{M}_w$ の $\frac{1}{2}$ まで急激に低下され、それ以後は徐々に低下されている。

Jellinek³⁾とMadorskyら⁴⁾は浸透圧法と粘度法を用いて、P Sの熱分解による残留物の平均分子量を測定しているが、著者らの結果も同様な傾向を示している。

すなわち、P Sの熱分解は初期に活発に低分子化が促進され、その低分子化したものが、複雑な連鎖反応機構によって、さらに気化されるまでに低分子化されたものが留出すると考えられる。

2・3 熱分解速度

P Sの熱分解において、時間経過ごとに残留物と留出物を秤量しているので反応器内の重量減少速度と留出速度は対応している。P Sの熱分解反応を重量減少速度から求めると、つぎの(1)式が成立すると仮定する。

$$dX/d\theta = KX \quad (1) \quad \therefore \ln X = K\theta \quad (2)$$

ただし $X = 1 - x$

X : 未反応率 (wt%)

x : 反応率 (wt%)

θ : 時間 (min)

K : 速度定数 (1/min)

分解温度320~415℃の未反応 ($\log X$) 対時間(θ)の関係を図9に示している。プロットは直線となるため、(1)式が成立し、分解速度はP Sの重量の1次に比例することがわかる。各々の分解温度における勾配より速度定数 K を求めた。

それら、 K の値によるアレニウスプロットを図10に示している。活性化エネルギーの値は360℃を境界として、高温側(380~415℃)では67Kcal/mol, 低温側(320~360℃)では47Kcal/molの値を得た。

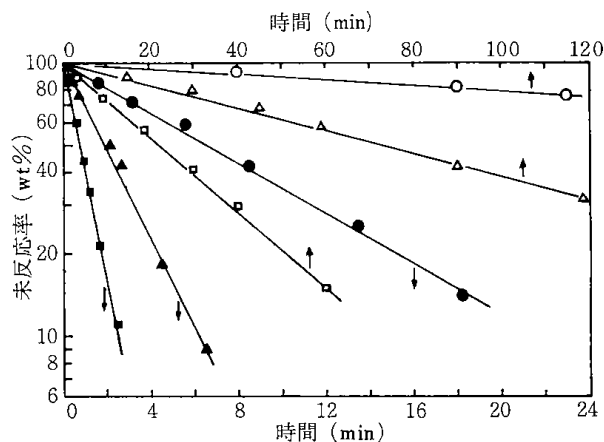


図9 重量の減少速度

○ : 320℃, △ : 340℃, □ : 360℃,
● : 380℃, ▲ : 400℃, ■ : 415℃.

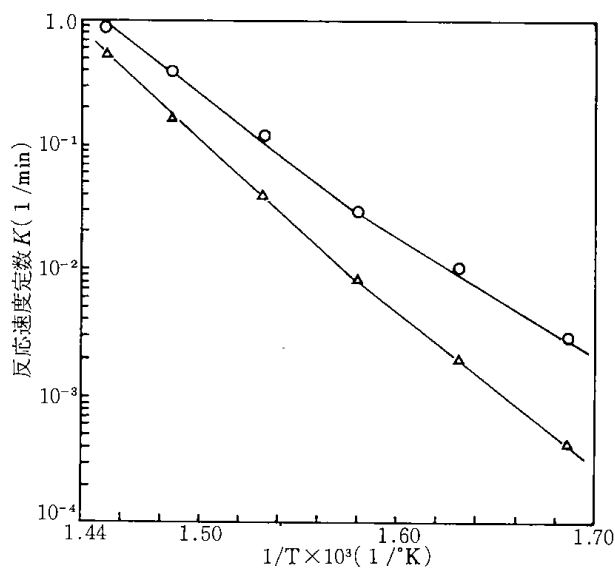


図10 反応速度定数のアレニウスプロット

○ : 重量減少速度,
△ : スチレンモノマーの生成速度.

これらのことから、分子量の異なる同族列の集合体である P S は、高温側では主として強い結合が分断され、低温側では弱い結合が分断されるものと推定される。

また、スチレンモノマーの成分は、各分解温度とも時間経過に対して一定で、生成量は時間経過に依存するので、スチレンモノマーの生成速度を 1 次反応として取扱うことができる。

アレニウスプロットを図10に示している。活性化エネルギーは重量減少速度と同様に360℃を境界として、高温側では70Kcal/mol、低温側では54Kcal/molの値を得た。

Madorsky⁴⁾ は真空中318～348℃でP Sの揮発速度を測定し、活性化エネルギーを55 Kcal/molを得ているし、村田ら⁵⁾ は大気圧下、330～370℃でスチレンモノマーの生成速度から活性化エネルギー55 Kcal/molを得ている。

著者らが分解温度320～360℃で重量減少およびスチレンモノマーの生成速度から求めた活性化エネルギーは、Madorskyら⁴⁾ および村田ら⁵⁾ の値と一致することがわかった。

結 言

P S の熱分解を回分式の反応器を用い、温度範囲320～415℃で等温下で実験を行い、次のような結論を得た。

液状生成物の分子量分布と残留物の重量平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した。液状生成物の分子量分布は単量体、2量体、3量体、4量体の分子量にそれぞれ対応し、平均分子量を持つ4つのピークを示した。各ピーク間の生成割合は、反応時間によって変化せず一定であり、高温ほど低分子量物が多く、スチレン単量体(320℃で20wt%, 415℃で77wt%)に富んだものが生成した。残留物の重量平均分子量は、熱分解の初期に急激に低下した。

ポリスチレンの熱分解反応について、重量減少速度とスチレンモノマーの生成速度を1次反応と取扱い、得られた定数のアレニウスプロットの活性化エネルギーは、それぞれ360℃を境界にして高温側で67と70 Kcal/mol、低温側で47と54 Kcal/molとほぼ一致した。

参考文献

- 1) H.Staudinger, A.Steinhofer, Ann.Chem., 571,35 (1935)
- 2) D.Noffz, W.Benz, W.Pfab, Z.Anal.Chem., 235,121 (1968)
- 3) H.H.G.Jellinek, J.polym.Sci., 3, 850 (1948)
- 4) S.L.Madorsky, J.polym.Sci., 9, 133 (1952)
- 5) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, 1975, 1241.

Pyrolysis of Polystyrene

by Kiyoshi SAITO
and Tomiyasu ARAKI

The study was carried out in degradation of polystyrene by using the Thermogravimetric method. The experiment conditions were the temperature range of 320～415℃, the sample weight of 5.5～60 mg and N₂ flow rate of 20～500ml/min. The weight-loss and produced materials such as styrene, dimer, trimer and tetamer were analysed, and the kinetics was discussed.

流動層によるポリスチレンの熱分解に及ぼす酸素濃度の影響

西崎寛樹・遠藤一夫

ポリスチレンの熱分解による液状物の生成に関して、回分式の内径35mmφ 流動層を用いて、0～21%の範囲における酸素濃度の影響について検討した。そのガス流速範囲は2.0～4.0cm/secである。

総括分解速度を1次として、液の流出速度と流動層内の重量減少速度は対応しているとすれば、次式が成立する。

$$R_w = dw/d\theta = (k_o^* + k_a^* \cdot y^{0.8}) \times w$$

ここで、 R_w ：重量減少速度 $dw/d\theta$

w ：重量割合

k_o^* , k_a^* ：酸素がない場合とある場合の分解定数

$$k^* = k_o^* + k_a^* \cdot y^{0.8}$$

y ：酸素濃度

θ ：分解時間

400～500℃では酸素が18%の場合に液の収率が最も多く70wt%を越えた。

緒 言

ポリスチレンの熱分解は高分子化合物の熱安定性という見地から研究が進められてきたが、廃棄物処理などの社会的要求を満足する熱分解に関する操業上の知見は必ずしも多くはない。

すなわち、熱分解によって液化あるいはガス化を目的とする場合、その反応操作条件と分解生成物との関係、処理量と装置規模との関係を与える装置設計に関する知見は現状ではまだ不十分である。

熱分解操作には、いわゆる乾留法、ロータリーキルン法、パイプスチル法、流動層法、スクリュウ法などが試みられているが、装置容量あたりの処理能力について評価すれば通常流動層による方法が優れていると思われる。部分酸化法、接触分解法を伴う場合には装置特性の制御面からも利点が少なくない。

流動層による無機固形物質の熱分解、低級炭化水素の熱分解に関する研究は多いが、プラスチック類の液化を目的とした場合の分解反応操作に関する研究はほとんど見当たらない。

本報は上述の知見を補うことを目的として、伝熱媒体粒子群を含む回分式流動層による熱分解と部分酸化とが並列に行われている場合について、その反応操作条件とポリスチレンの熱分解生成収率、分解反応に関する実験的検討を行ったものである。すなわち、等温反応を仮定して、入口ガス中の酸素濃度の影響、温度、流動化ガス速度などを変え、これらの操作条件と総括反応速度定数との相関関係を導き、液化を目的とする最適操作に関する酸素濃度の影響、分解速度などについて検討を加えている。

1 実験装置および実験方法

使用した実験装置の概要を図1に示した。流動層は内径35mmφのパイレックスガラス管を使用し、その外周を1.5KWの電気炉によって加熱し、装置内温度を一定に保った。

使用したポリスチレンは表1に示す市販の汎用品 ($\bar{M}_w = 170,000$)でありペレット状をなしている。流動層体としての砂の性質を表1に示す。

次に実験方法について述べる。

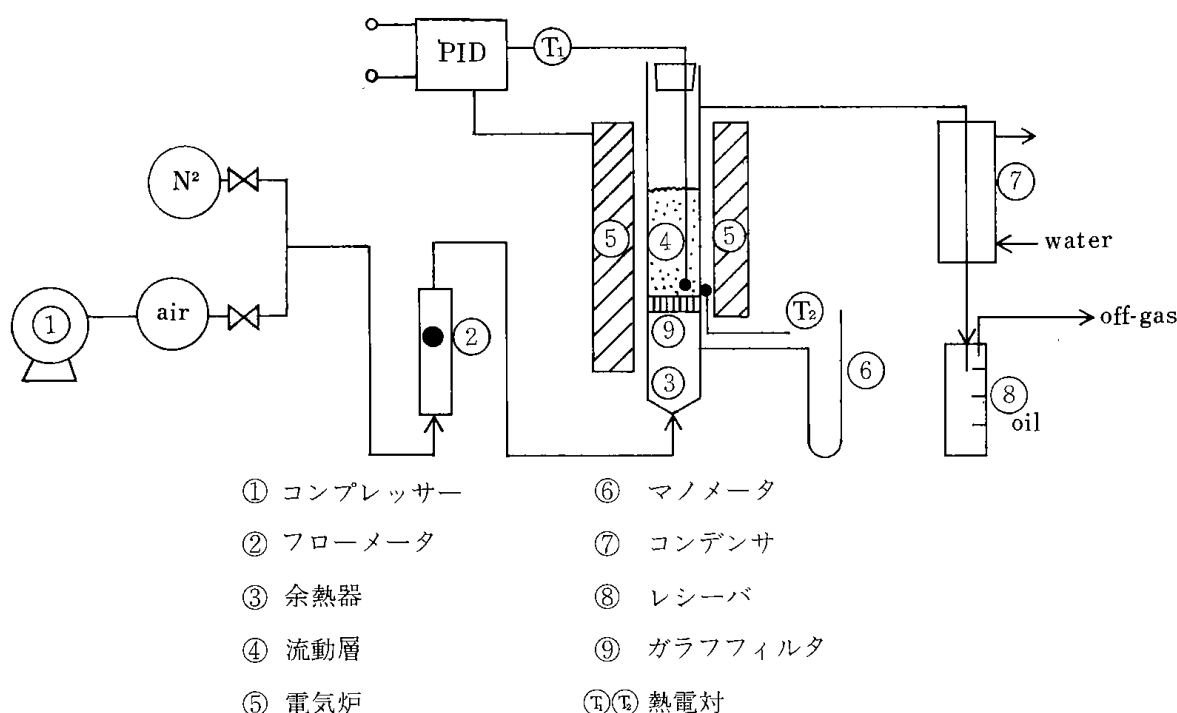


図1 熱分装置の概略

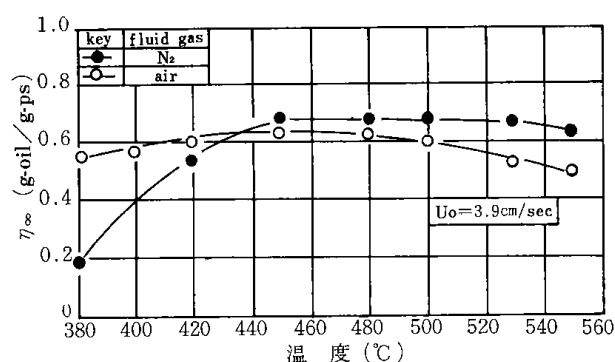


図2 温度と液生成量の関係

表1 物性値

Polystyrene	cylindrical pellet (2.4φ×3.60mm)
	$\rho_s = 1.05 \text{ g/cm}^3$
	$C_p = 0.65 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$
	$\bar{M}_v = 170,000$
Silica-sand	$d_p = 0.105 \sim 0.345 \text{ mm}$
	$\bar{d}_p = 0.233 \text{ mm}$
	$\rho_b = 1.40 \text{ g/cm}^3$
	$\rho_s = 2.65 \text{ g/cm}^3$
	$C_p = 0.2 \text{ cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$
	$\epsilon_{mf} = 0.55$ [—]
	$U_{mf} = 3.7 \text{ cm/sec}$

伝熱媒体として用いた砂の平均粒径はほぼ0.02cmであり、100gの砂を反応装置に入れ、層高を10cmに保った。

次に流動化ガスを一定の線速度 u_o で供給し、流動層内が設定温度 t_r ($=t_g$ 槽内ガス温度)に達するよう

に電熱加熱を行い、以後PID制御した。 t_r は380～550°Cである。層内全体の温度が定常状態に達したのち、試料を投入した。投入ポリスチレンの質量は、層内温度の低下を防ぐため、媒体砂の質量に比して十分小さく5gにとった。投入後、生成ガスを常温の水で冷却し留出した液状物の量を一定時間間隔ごとに測定した。

以上の方法により得られた留出速度曲線を使ってポリスチレンの流動層による油分留出速度を求めた。

2 実験結果および考察

2・1 温度の影響

分解によって生ずる油分をほぼ12°Cの水温度で冷却した場合に得られる最終留出率 η_{∞} [wt%]と、分解温度 t_r との関係を図2に示した。 η_{∞} は加熱時間 θ が十分大きい状態の値であり、本実験条件下で得られる原料投入量に対する最大留出量である。媒体砂が十分流動化している状態についてのみ実験を行ったが、窒素気流中で酸化反応を伴わぬ場合には、450°C以下で油分の留出率 η_{∞} は低く未分解状態であるが、450°Cを越えると η_{∞} はほぼ68%と一定になり、約30%が気体、残り約2%が固形残渣となる。 t_r が530°C以上になると再び η_{∞} が小さくなるが、これは油分が再分解してガス化するためと考えられる。空気気流中では η_{∞} が $t_r = 400 \sim 500^\circ\text{C}$ でほぼ一定値60%

を示す。流動層による本実験中のデータはそれぞれ等温条件で得られたものであるが、同一試料について昇温条件下10℃/minで窒素気流中で測定した熱天秤の重量変化曲線からは、約350℃から分解が開始し約450℃で終了することが認められた。

設定温度 t_r 中に試料をおいた場合、油分補収トラップ内に油分が補収されたと認められるまでの時間は、本実験範囲ではほぼ2分以内であり、その挙動を図3に示した。この時間おくれの主因はいまだ明らかではないが、設定温度が高いほど、時間おくれ θ は減少する。熱分解残査の分子量分布の時間的变化について行った実験²⁾についても類似な傾向が認められる。

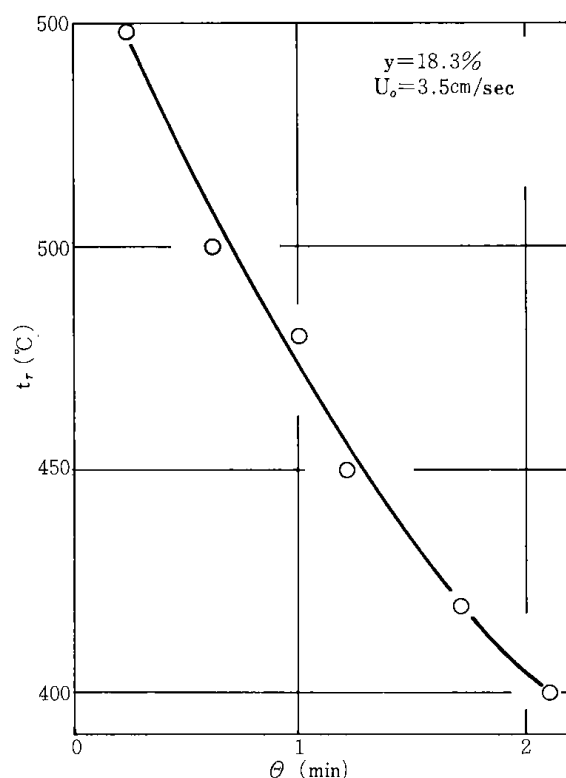


図3 液生成までの時間

試料加熱時間からこの時間 θ おくれを引いた時間を θ とし、 θ と $1-\xi$ ，すなわち、反応管内の未分解油分率との関係を示したのが図4である。図示より、 $d\xi/d\theta$ を求め、油分留出率 ξ と加熱時間 θ との関係を表例について、図3，4に示した。 ξ は所定の時間までに留出した油分 η の η_∞ に対する比である。 $1-\xi$ は反応管内に残留している未分解油分にはほぼ相当する。図示より $1-\xi = 1$ に対応する時間 θ は、各データともに零にはなっていない。設定温度が高いほどこの時間おくれが減少する傾向が認められ、設定温度が高いほど ξ のおくれは小さくな

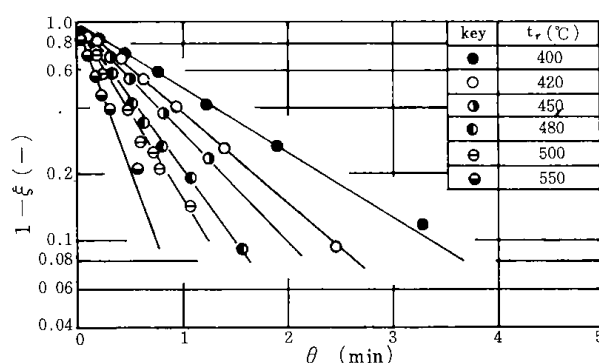


図4 1次式近似

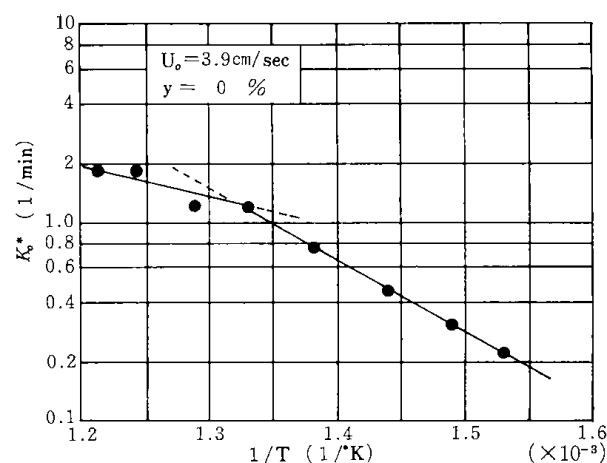


図5 アレニウスプロット

る。このおくれの主因を熱伝導にあるものと仮定して、ここでは図上の勾配のみに着目して、留出速度 R ，すなわち $d\xi/d\theta$ を求め、速度定数 k_o の温度および酸素濃度に関する挙動を検討した。

図4の勾配から

$$\frac{\log(1-\xi)_1 - \log(1-\xi)_2}{\theta_1 - \theta_2} = \frac{\Delta \log(1-\xi)}{\Delta \theta} = k_o^* \quad (1)$$

が得られ、上式の微分形は次のようになる。

$$R = \frac{d\xi}{d\theta} = -k_o^* (1-\xi) \quad (2)$$

窒素気流中では酸素を伴わぬ熱分解速度のみが検出されるが、図4と同様なプロットを行い得られた勾配 k_o^* と、温度との関係を図5に示した。ほぼ480～500℃を境にして、 k_o^* は温度に対して異なる傾向を示している。図2では現れなかったが、この温度は液化反応がガス反応に移行する遷移温度を表すものと考えられよう。

Madorsky¹⁾らの実験あるいは熱天秤データの解析からは約300～400℃では、活性化エネルギー E はほぼ50～60kcal/molと報告されている。同様に著者の

(20)

液相回分実験²⁾からも50kcal/molである。しかし、流動層においては分解温度が高いためにこれらの値とは異なり³⁾、加熱空気による媒体中での熱分解では、みかけの活性化エネルギーは12kcal/mol程度、空素気流中では17kcal/mol程度となる。

本実験結果の図4から分解速度を求め、その温度に対する挙動として求めた活性化エネルギー相当量 E は380~480℃の範囲では

$$k_o^* = 8.56 \times 10^4 e^{-E^*/RT} \quad (3)$$

$$E^* \approx 17,000 [\text{cal/mol}]$$

となる。

上述の実験結果から、酸素濃度が著しく小さい場合にはほぼ500℃近傍が液化を目的とする場合の最適温度であり、空気流については、最適温度は低下し450℃程度となることがわかった。しかし、450℃以下では、酸化に伴う分解が進行するため不活性気流中よりも油分収率は大きくなる。

2・2 酸素濃度による影響

油分の最終留出率 η_∞ と流動化ガス中の酸素濃度 y [vol %] との関係を図6に示した。ある設定条件下で酸素濃度のみを変えた場合には、 η_∞ は y とともに増加する。温度が低いほど酸素濃度による影響は顕著に現れる。 y が18%近傍では分解温度によらず本実験範囲内では、 η_∞ は約70%に近づいている。すなわち酸素濃度が18%の近傍では、分解温度の変動に対して油分収率の変動は小さく現れることになる。

図4と同様の方法により、温度 t_r をパラメータとしてそれぞれの y に対する $(1-\xi)$ と θ との関係を表す曲線の勾配から k^* を求めた。それぞれの y に対しては、前出式(2)と同型の関係 $d\xi/d\theta = k^*(1-\xi)$ が成立する。得られた k^* と酸素濃度ゼロすなわち窒素気流中の k_o^* との差 $k^* - k_o^*$ と y の関係を、温度 t_r をパラメータとして図7に示した。図示より $y < 20$ では直線関係を示し、 y の増加とともに $(k^* - k_o^*)$ も増加する。図7より

$$k^* = k_o^* + k_a^* y^a, \quad a = 0.8, \quad k_a^* = 4.8 \times 10^{-2} \quad (4)$$

式(1)の関係から留出速度 R は

$$d\xi/d\theta = R = k_o^*(1-\xi) + k_a^* y^a (1-\xi) \quad (5)$$

上式中、 $\xi \rightarrow 1$ 、すなわち液化収率が最大の場合には、 w すなわち投入試料に対する未分解残渣の質量比は0に近づき、したがって、分解過程においても近似的には $1-\xi \approx w$ とおきうると仮定すれば、式(5)より槽内原料の質量減少速度 R_w は

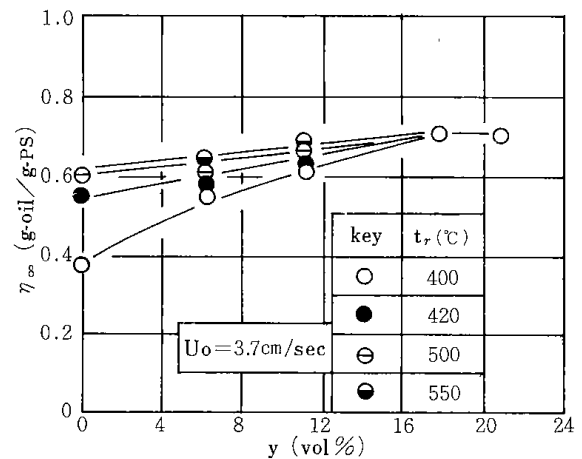


図6 酸素濃度の影響

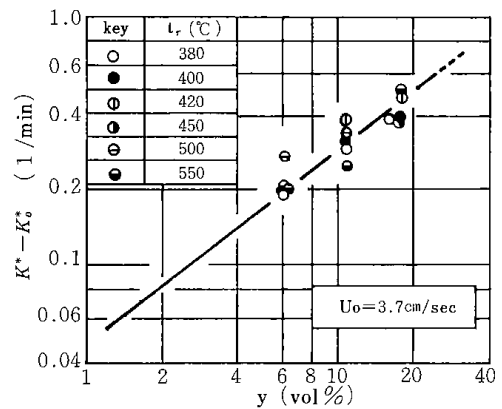


図7 速度定数と酸素濃度の関係

$$R_w = \frac{dw}{d\theta} = [k_o^* + k_a^* y^a] w \quad (6)$$

と表されることになる。

S をポリスチレン、 l を油分、 g をガスとすると上記の実験式より総括の反応はみかけ上次のような並発反応と考えられよう。



式(6)~(8)の関係から窒素気流中での分解反応は、ポリスチレン残渣質量比 w のみに比例する。すなわち、流動化速度がある程度以上大きく、流動化開始速度の3倍程度の条件下で行われた本実験においては、熱分解は1次反応的に進行する。

酸化を伴う反応では酸素濃度と、残渣質量比の両者によって分解が規定されるために、分解物表面への酸素の拡散速度が影響を与え、したがって k^* は k_a^* に比して空筒速度と大きな相関を有することになり、また、拡散の影響などのため上記式(8)のごとく、分解生成油分量が酸素量に直接比例せぬことも考えら

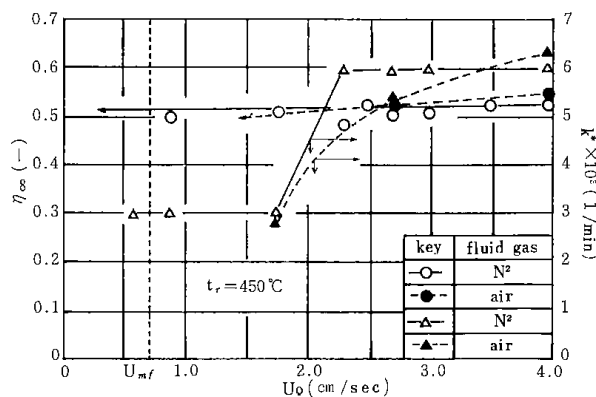


図8 ガス流速の影響

れる。

図8に、 k^* と空筒速度 u_o の関係を示した。流動化開始速度の約3倍を越えれば k^* は空筒速度の影響を受けぬことがわかったが、その挙動に関しては明らかではない。

結 言

流動層によりポリスチレンを熱分解し、留出油を得ることを目的として、小型回分流動層によってその最適温度条件および酸素濃度による影響を実験的に検討した。

熱媒体として混入した砂の流動化状態が良好である場合には、流入ガス速度は熱分解反応速度にほとんど影響を与えず、層内温度400～500℃の範囲内において下記の実験式を得た。

不活性気流中：

$$R_o = dw/d\theta = k_o^* w$$

$$k_o^* = 8.56 \times 10^4 e^{-17,000/RT}$$

k_o^* は、ほぼ480℃を境にして、温度に対して異なる挙動を示している。

酸素を含む気流中：

$$R_w = dw/d\theta = (k_o^* + k_a^* y^a) w$$

$$k_a^* = 4.8 \times 10^{-2} : y < 20$$

$$a = 0.8$$

酸素濃度 y がほぼ18%近傍では、分解温度400～500℃の範囲内では、油分生成率はほぼ一定値70%を示した。

酸素濃度が18%程度であれば、油分収率の低下を伴わずに熱分解速度を高めるという実操作の要求が満足されるという知見を得た。

使用記号

C_p	=heat capacity	[cal/g·°C]
$\bar{d}_p$	=mean size of particles	[mm]
d_p	=particle distribution	[mm]
E	=activation energy	[cal/mol]
E^*	=activation energy defined by Eq.(3)	[cal/mol]
g	=gaseous product	[g]
k	=rate constant for a first-order reaction	[1/min]
k^*	=coefficient of Eq.(1)	
l	=liquid product	[g]
$\bar{M}_v$	=viscometric average molecular weight	[g/mol]
R	= $d\xi/d\theta$	[1/min]
R	=gas constant(1.98)	[cal/mol·K]
R_w	=reaction rate by loss of weight method $dw/d\theta$	[1/min]
S	=solid product, polystyrene	[g]
T	=absolute temperature	[K]
t_g	=gas temperature	[°C]
t_r	=bed temperature	[°C]
U_{mf}	=minimum fluidization velocity	[cm/sec]
u_o	=superficial fluid velocity(measured on an empty tube basis) through a bed of solid	[cm/sec]
w	=fractional wight= $1-\xi$	[—]
y	=concentration of oxygen in the fluid gas	[vol%]
ε_{mf}	=void fraction of bed at minimum fluidization condition	[—]
η	=fractional distillate of liquid product	[—]
η_∞	=total fractional distillate of liquid product	[—]
θ	=induction time of thermal decomposition	[min]
θ	=time	[min]
ξ	=distilling rate, η/η_∞	[—]
ρ_B	=bulk density	[g/cm³]
ρ_s	=solid density	[g/cm³]
<Subscripts>		
a	=oxygen contained in the gas	
o	=inert gas	

Literature cited

- 1) Madorsky, S. L.: "Thermal Degradation of Organic Polymers" p. 61, John Wiley & Sons, Inc. (1964)
- 2) Nishizaki H.: *J. Chem. Soc. Japan*, 331(1976)
- 3) Nishizaki H.: *ibid.*, 1481 (1976)

Effect of Oxygen Concentration on Thermal Decomposition of Polystyrene in Fluidized Bed

Hiroki NISHIZAKI and Kazuo ENDOH

Thermal decomposition of polystyrene was studied in a batch fluidized bed of 35mm ID under atmospheric pressure, at temperatures ranging from 380 to 550°C, with gas rate from 0.5 to 4.0cm/sec, the gas containing oxygen to 21.0 vol%.

The overall reaction rate was found to obey the first-order equation. The distilling rate of liquid product proceeded comparatively to the rate of loss-weight. The result obtained was

$$R_w = dw/d\theta = (k_o^* + k_a^* y^{0.8})w$$

where R_w : reaction rate by loss of weight method $dw/d\theta$

w : fractional weight

k_o^* , k_a^* : coefficients of rate equation in the inert gas and the gas contained oxygen, respectively

y : oxygen concentration

θ : reaction time after the induction period

When the y is about 18% and the temperature from 400 to 500°C, the liquid product yield was maximum over 70 wt%.

(化学工学論文集, **3**, 219~223 (1977))

回分式流動層によるポリスチレン熱分解における油分生成への操作条件の影響

西崎寛樹, 遠藤一夫

緒 言

高分子産業廃棄物の処理とその資源化が今日社会的問題となり、大量処理、低コストの工業装置開発が要望されている。しかし、多くの熱分解プロセスは処理コスト、操作の安定性等、実用装置として用いるには未だ検討の余地が少なくない。

高分子を熱分解して、有効利用を図らうとする場合、その熱分解機構に関する知見が必要となるが、分解機構を考慮した反応装置の化学工学的な研究がほとんど行われず、装置特性の解析が明らかでないことが開発の遅れの主因であろう。

筆者らは、これまで乾留方式によるポリスチレンの液相熱分解¹⁾、流動層による熱分解の媒体粒子による影響²⁾、流動層におけるポリスチレンと酸素との反応³⁾、パイロットプラントによるポリスチレンの流動熱分解⁴⁾、などに関して研究を進めてきた。

本報は、通常流動層による方法がすぐれていると思われるので、回分式流動層を用いて流動層内における操作因子—例えば、ガス速度、投入量、媒体粒子の量(層高)、温度など—の影響について実験的に検討し、この熱分解反応の工業反応速度に関する知見を得たので報告する。

1 実験装置および実験方法

実験装置の概要を図1に示す。反応管は内径35mmφで、分散板からの高さが500mmパイレックス製を使用した。分散板として内部に粒径30μmのガラス焼結板を使用した。流動化ガスは窒素を用い、流量計を通してガス速度を調節した。また、流動粒子として、標準セメント砂(豊浦)を使用した。電熱により加熱し設定温度に保持するように制御した。定常に至ったのち試料を反応管上部から一定量投入した。反応管から発生するガスを冷却器により凝縮し、得た分

解生成油を計量した。受器内の液と生成ガスはそれぞれガスクロマトグラフィーにより分析した。

流動粒子とポリスチレンの性状を表1に示した。

表1 物 性 値

Polystyrene	$d_p=2.4\phi\times 3.60$	mm
	$\rho_s=1.05$	g/cm ³
	$C_p=0.6$	cal/g·°C
	$M_v=170,000$	
Silica-sand	$d_p=0.105\sim 0.345$	mm
	$\bar{d}_p=0.233$	mm
	$\rho_B=1.40$	g/cm ³
	$\rho_s=2.65$	g/cm ³
	$C_p=0.2$	cal/g·°C
	$\epsilon_{mf}=0.55$	—
	$U_{mf}=3.7$	cm/sec.

2 実験結果

流動化ガス流速 U_0 、流動層層高 L_c 、ポリスチレン(PS)投入量 W 、分解温度 t_p などの条件によって、生成油の最終収率 Y と、その中に含まれるスチレンモノマーの量 M 、生成油の留出速度 r_o がどのようになるかを比較検討した。留出速度については、最終油分収率の場合100%熱分解が完了したと仮定し、油分の留出率 η と時間 θ との関係を片対数グラフにプロットし、直線近似して、その直線の傾きを油分留出速度定数 K とした。その一例を図2に示した。

2・1 流動層高の影響

本実験における熱分解反応の条件のうち、流動層高が油分生成量、生成速度などに関係すると考えられる。

ここでは、熱分解温度を450°C、PS量5g、空筒基準常温常圧時のガス流速 U_0 が2.7cm/secの場合に

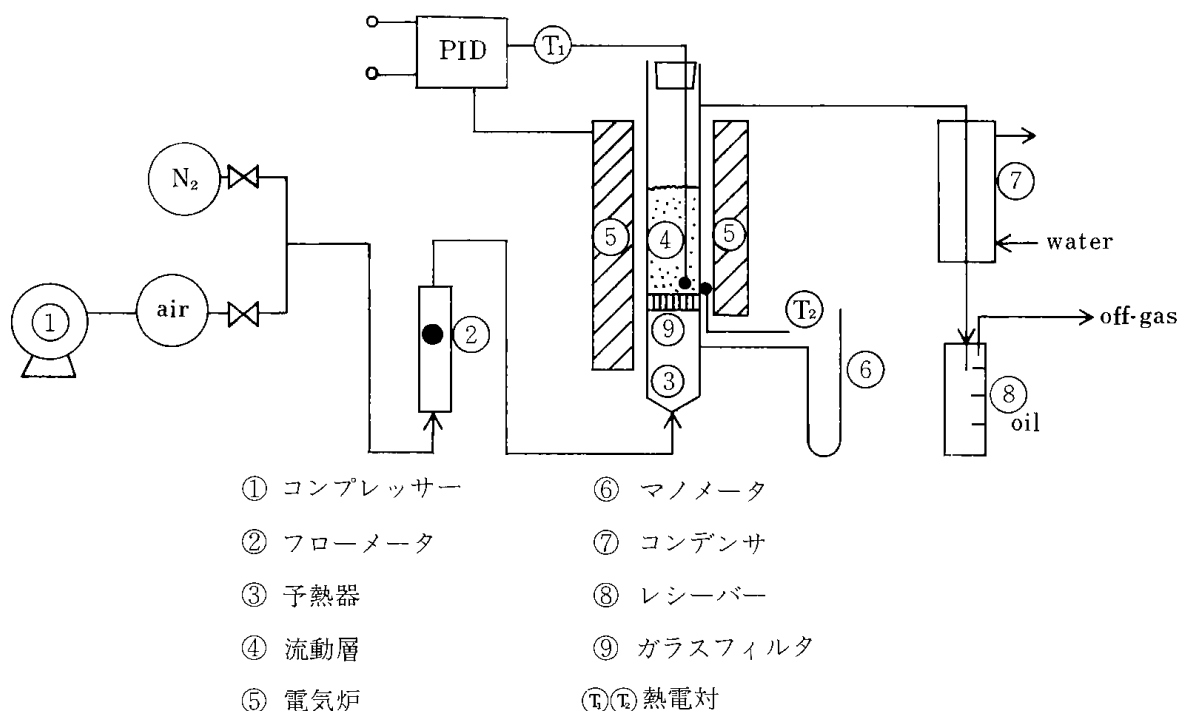


図1 熱分解装置の概略

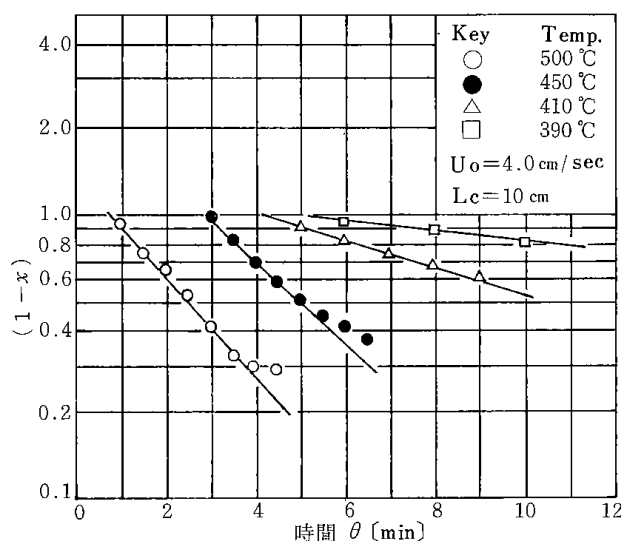


図2 1次反応近似

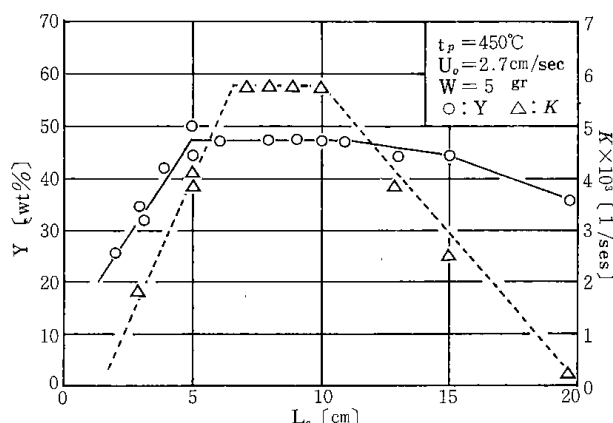


図3 流動層高の影響

ついて、媒体粒子（流動粒子）の量を0から200g即ち層高 L_c を0～20cmの範囲で変えて、その影響を検討した。本実験の結果を図3に示す。図3に示す如く、生成油の投入PSに対する生成率 Y は L_c が約4cmから12cmまでが最も高く一定値は約60%を示している。この範囲の層高を越えると生成率 Y は低くなる。4cm以下ではPS量に対する媒体砂の量が少ないために流動化が行われず、流動状態が不安定となったり、チャンネリングやふき抜けが生ずるためであろう。 L_c が12cm以上では媒体量が多く、PSが一旦分散し、分解が行われたのち、再び留出するまでの拡散に時間がかかり、二次分解が行われるため層高が影響してくるものと考えられる。

前述の方法により求めた速度定数 K も生成率 Y と同様に L_c が5cmから12cmまで最高値で一定となり、この範囲を越えると小さくなる。この理由も生成率 Y によらず原因と同じであると考えられる。特に5cm以下では層高と投入量に対する媒体量の絶対的な不足によるものであろう。12cm以上では層高による拡散と粒子の混合によるものであろう。最高値を示す範囲が、他の条件が一定の場合の安定操作範囲である。

2・2 PS投入量の影響

前節の結果によれば、媒体量を一定に保った場合PSの投入量が油分収率に対して影響すると考えら

れる。このことを検討するため、分解温度 450°C 、 $U_o=2.7\text{cm/sec}$ 、層高 $L_c=10\text{cm}$ の条件下でPS量 $2\sim 20\text{g}$ についてえられた結果を図4に示した。PSの投入量に対する油分の生成率 Y は、投入量 W とともに増加する。 $6\sim 20\text{g}$ では W は Y に比例するが、 $2\sim 6\text{g}$ で急激な変化がみられる。このようなPS量による生成率の変化は、主に分解生成ガスと流動化不活性ガスとの分圧の変化によるものと考えられる。別に行った連続流動層によると、 450°C で媒体 2kg に対しPSを 1kg/hr で供給すると 90% 以上 95% の油分生成率が得られた。したがって、生成ガスの分圧が高まるとこれは 90% 台にまで上昇するものと考えられる。また、この範囲ではホールドアップの限界(媒体量当りの供給可能量)には至っていないものと考えられる。

2・3 ガス流速の影響

窒素ガスの流速 U_o を 0 から 4.0cm/sec まで変え、 Y と K との関係について図5に示した。分解温度は 450°C 、

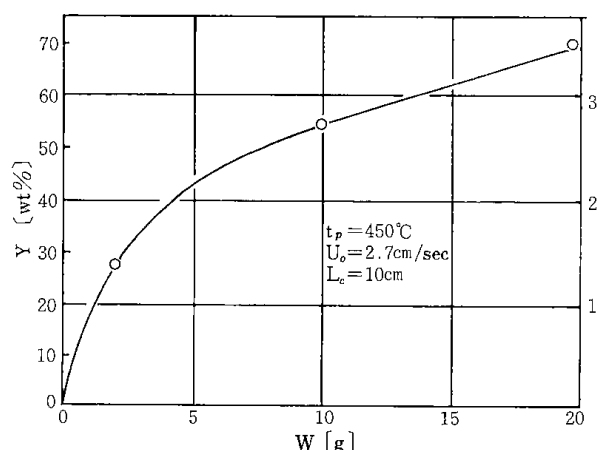


図4 ポリスチレンの投入量の影響

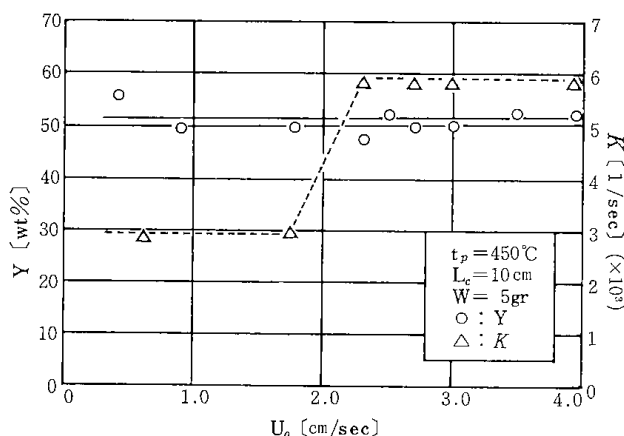


図5 ガス流速の影響

層高 10cm 、投入PSは 5g である。 U_o によって Y はほとんど変化せず一定値を示すが、 K は U_o が 2.0cm/sec 前後で急に増加し、再び一定になる。 450°C における流動化開始速度、 U_{mf} は約 1.0cm/sec であるから、その約2倍以上の U_o が本実験条件下では安定な流動化状態を保つ範囲である。 2.0cm 以下では十分な流動化が行われていないためにチャンネリングにより留出速度が小さくなると思われる。即ち、 $U_o=2.5$ 以上が拡散律速のない熱分解反応の範囲として取扱える。

2・4 温度の影響

上述の如く、 L_c 、 W 、 U_o 等の影響をそれぞれ検討し、えられた知見にもとづいて、 $L_c=10\text{cm}$ 、 $W=5\text{g}$ 、 $U_o=2.7\text{cm/sec}$ における温度の影響を、 Y と K について図6に示した。 380 から 480°C まで温度の上昇とともに Y は増加するが、 480°C からは一定値 62% に達する。 550°C 以上になるとガス化が起り Y は若干低下する。 K は温度とともに急に上昇する。この K をArrhenius plotしたのが図7であり、この関係から 400°C から 530°C の温度範囲では活性化エネルギー相当値は約 17Kcal/mol となる。図示の如く、Arrhenius plotはほぼ 400°C を前後してその挙動を異にしている。すなわち、ほぼ 400°C を境として反応機構を異にするものと推定する。

生成油中のスチレンモノマーの含有率を分析すると、図8の如く温度とともに直線的に増加し、 550°C では 94% に達し、原料当りでは約 60% の収率に相当する。したがって、流動層を用いて熱分解しモノマーを回収する場合には高温(500°C 以上)で分解するのが適当と考えられる。ダイマー、トリマー等は分解温度が低いほど多くなる。これはモノマーの生成速度よりもダイマー、トリマーを含む油分留出速度が速いためであろう。

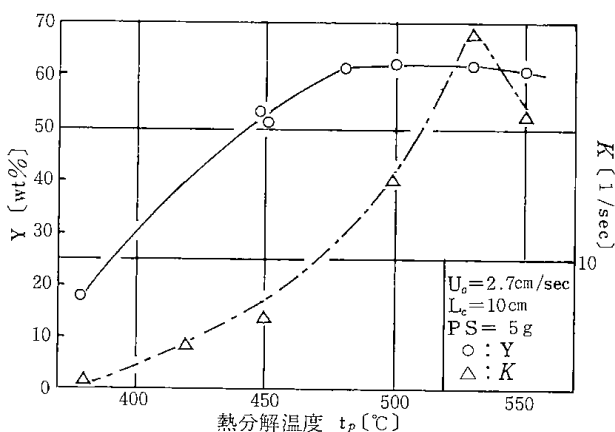


図6 反応温度の影響

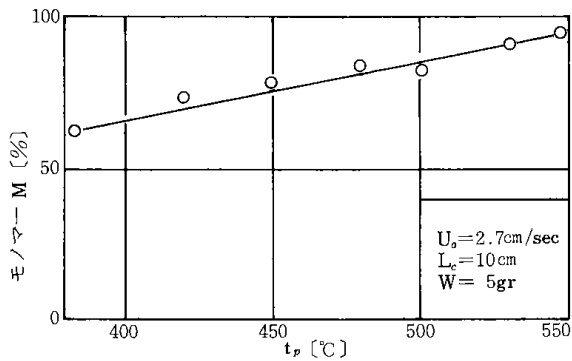


図7 反応温度とスチレン生成速度

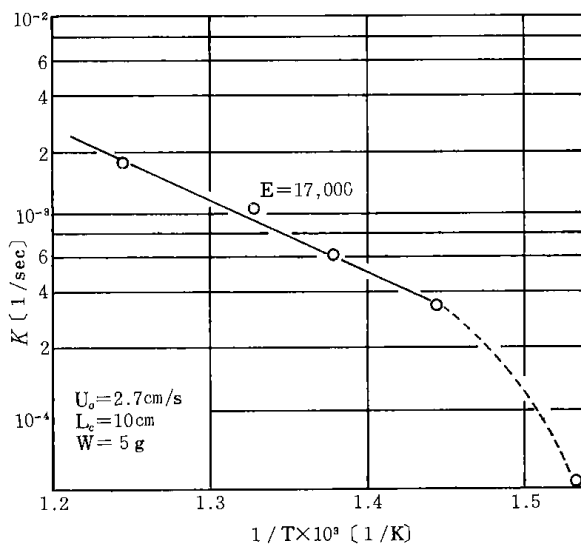


図8 アレニウスプロット

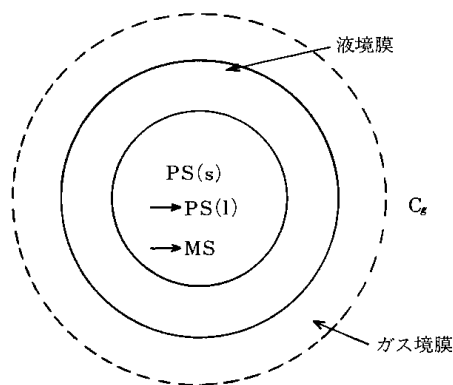
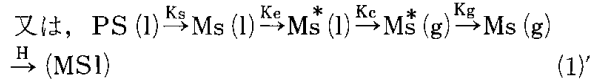


図9 反応粒子モデル

3 考 察

P S 粒子は流動層内に投入後ただちに槽内温度に達すると仮定し、図9に示すような異相系の反応過程モデルを考える。



上式それぞれの速度式を次のようにおく。

$$R = - \left(\frac{dC_{PS}}{d\theta} \right) = K_s (C_{PS} - C_{M1}) = K_e (C_{M1} - C_{M1}^*) \quad (2)$$

$$\left(\frac{dC_{Mg}}{d\theta} \right) = K_g (C_{Mg}^* - C_{Mg})$$

$$K_c = \frac{C_{Mg}}{C_{M1}} \quad (2')$$

ただし、 K_e は気液平衡定数、 C_{PS} 、 C_M 、 C_{M1}^* 、 C_{Mg}^* 、 C_{Mg} は反応進行過程におけるP S、モノマースチレン(MS)の各反応過程における濃度である。

定常 C_{M1}^* 、 C_{Mg}^* を消却すると(2) (2') から次式となる。

$$R = K(C_{PS} - \frac{C_{Mg}}{K_c}), \text{ 但し } \frac{1}{K} = \left(\frac{1}{K_g \cdot K} + \frac{1}{K_l} \right) + \frac{1}{K_s}$$

$$\text{または } = \frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_s}$$

ここに C_{PS} は投入量に対する未変化P Sの割合であり、 $C_{PS,0}(1-X)$ に等しい。 C_{Mg} は全ガス中のスチレンモノマーの重量割合である。 C_{Mg} は流通ガスによりたえず持ち出されているが、冷却されて液として回収できる。この留出液は外部冷却によるため槽内ガス濃度と平衡の関係は成立せず、凝縮速度とガス中のモノマー濃度とは次のような関係で表される。

$$R' = \frac{dC_l}{d\theta} = K_H C_{Mg} \quad (4)$$

C_l は液濃度で、最終生成物は $C_l + C_g$ となる。液化率を α とすると、 $C_l = C_{PS,0} \cdot \alpha \cdot x$ 、 $C_g = C_{PS,0} \times (1 - \alpha)x$ であり、したがって総括反応速度は

$$R = K(C_{PS,0} - C_l - C_g) = K C_{PS,0} (1 - x) = K \left[C_{PS,0} - C_l \left(1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \right] \quad (5)$$

ここに $x = \frac{C_l \left(1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)}{C_{PS,0}}$ である。

C_l をP S投入量あたりの液の割合 $C_{l,0}$ [g/g-PS] にとると、 $R = K \left\{ 1 - C_{l,0} \left(1 + \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \right\}$ (5')

式(5')に実験より求めた K を代入し、各条件にお

ける総括反応速度 R を求める。 $R = R' = R''$ とすれば、式(3)は

$$R = \frac{K_c \cdot K_H \cdot K}{K + K_c \cdot K_H} (1 - x) \quad (6)$$

気液平衡定数 K_c 、および凝縮の物質移動係数 K_H をそれぞれ 1 と仮定すれば $R = K / (1 + K) \cdot (1 - x)$ となる。

K_g が液膜抵抗支配であるとすれば、式(3)中の K は $1/K = \frac{1}{K_l} + \frac{1}{K_g}$ とおける。式(5)において、ガス流速 2.0 以下は $1/K = \frac{1}{K_l}$ の範囲となり、 $U_o = 2.3$ 以上では $1/K = \frac{1}{K_g}$ となる。式(5)と(6)から $K = \frac{K}{(1+K)}$ または $K = \frac{K}{1-K}$ である。 PS の投入量による液収率の変化は K_c および K_H を含む関係であり、 L_c による変化は K_g または K_g を含む関数に含まれている。すなわち、

$$K_l = f(U_o), K_H \cdot K_c = f(W_{PS}), K_g \text{ (or } K_g) = f\left(\frac{U_o}{L_c}\right) \quad (7)$$

液側移動係数 K_l は、 $U_o < 2.3$ で律速であるから、式(6)、(7)から実験値 K を代入すると次式がえられる。

$$K_l = \frac{K}{1-K} = 0.006U_o + 0.995 \quad (U_o < 2.3) \quad (8)$$

液の留出率 α は原料 PS の投入量によって決まり次の関係が成立する。

$$\begin{aligned} \alpha &= A \cdot C_{Mg} \\ C_{Mg} &= G_s / (G_s + G_N) \\ G_s &= B \cdot C_{PS,o} \end{aligned} \quad (9)$$

A 、 B は凝縮および蒸発に関する係数であり、 G_s は生成ガス量 [g/sec]、 G_N は流通窒素ガス量 [g/sec]、 C_{Mg} 、 $C_{PS,o} = W_{PS}$ は式(1)の定義による量である。これらに実験値を代入して次のようになる。

$$\alpha = \frac{A \cdot B \cdot C_{PS,o}}{B C_{PS,o} + G_N}$$

条件： $A = 4.81 [1/\text{sec}]$
 $B = 0.00057 [\quad]$
 $t = 450^\circ\text{C}$
 $U_o = 2.7 [\text{cm/sec}]$
 $L_c = 10 [\text{cm}]$
 $G_N = 0.0308 [\text{g/sec}]$
 $P_{N_2} = 0.00143 [\text{g/cm}^3]$ (10)

各実験層高について、ガス側拡散係数 K_g は本実験の範囲内で次のようになる。条件は $U_o = 2.7 \text{ cm/sec}$ 、 $K_g = 6 \times 10^{-3} 1/\text{sec}$ 、 $L_c > 10 \text{ cm}$ 、 $C_{PS,o} = 5 \text{ gr}$ である。

$$K_g = 0.053 \frac{U_o}{L_c} - 0.0069 \quad (11)$$

したがって、 $5 < L_c < 10$ 、 $2.3 < U_o$ 、 $\frac{W_{PS}}{W_s} < 0.2$ であれば反応律速段階と考えられる。但し、 W_s は媒体砂量で、 W_{PS}/W_s はホールドアップである。

$$K_s = Z \cdot \exp(-17,000 \text{ cal}/RT) \quad (12)$$

$$Z = 8.56 \times 10^4, 400 < t < 500 [^\circ\text{C}]$$

式(8)、(10)、(11)、(12)式は本実験をモデル化し、えられた実験式であり、それぞれの係数は実験範囲、操作条件により変動することが推定される。しかし、小型ではあっても、本実験は実用操作条件について行われたものであり、えられた実験式は U_o 、 L_c 、 W_{PS}/W_s 、 t 、等の関点を評価する場合、有効な知見となりうるであろう。

結 言

流動層を用いた熱分解によるポリスチレンの液化を目的として、流動化ガス流速、流動層高、媒体量に対する原料の量の割合 (ホールドアップ)、温度などについて、液化反応条件を検討した。気・液の異相系反応として物質移動を考慮した総括反応過程を仮定し、本実験条件下における各速度係数を実験結果から求め、相関式を導びいた。

反応速度律速と認められる条件をみいだしているが、仮定した反応過程は PS 粒子そのものについてであり、一般的には流動層全体における気泡相と濃厚相との物質移動との関係、回分的な方法と連続的な方法との対比についても実験的検討が必要と考えている。

謝 辞

本研究は、当所と日揮㈱の共同開発による流動層熱分解プロセス⁶⁾に関する基礎研究の一部である。研究を進めるにあたり御指導いただいた当所前第3部長三井茂夫氏に感謝いたします。

使用記号

A,B : constants in Eq(9)
 C : concentration of materials in Eqs(2), (2'), (4) and (5) (gr/gr-Feed PS)
 C_{PS0} : concentration of polystyrene at initial time(g)
 G_N : N_2 rate (gr/sec)
 G_S : product gas rate (gr/sec)
 H_u : $=W(PS)/W(S)$ polystyrene hold up (wt%)
 K : reaction rate constant at Eq(3)
 K_c : gas-liquid equilibrium constant
 K_G : rate constant at Eq(3')
 K : overall reaction rate constant
 k_g : styrene monomer liquid-gas transfer coefficient
 K_H : condensed rate constant
 K_L : styrene monomer liquid-liquid transfer coefficient
 K_S : polystyrene decomposition reaction rate constant
 K_O : oil distilling rate constant
 L_c : height of fixed bed (cm)
 M, M_S : styrene monomer constants (wt%)
 M_S^* : styrene monomer at liquid film
 P_N : N_2 density (at 25°C)

PS : polystyrene
 R : overall reaction rate
 R : gas constant
 R : reaction rate at Eq(2)
 Y_o : oil distilling rate
 T : temperature (°K)
 t, t_p : temperature (°C)
 U_o : superficial fluid velocity (measured on an empty tube basis) through a bed of solids (cm/sec)
 U_{mf} : superficial fluid velocity at minimum fluidizing condition (cm/sec)
 W_S : weight of sand (gr)
 W_{PS} : weight of PS (gr)
 X : weight fraction of reactant converted in feed
 Y : oil yield (wt%)
 Z : pre-exponential factor in the Arrhenius expression
 α : liquefaction fraction
 θ : reaction time
 η : fractional distillate of liquid product
 [Subscript]
 g : gaseous state
 l : liquid state

参考文献

- 1) Nishizaki, H.: *J. Chem. Soc. Japan.* 331(1976)
- 2) Nishizaki, H.: *ibid* 1481(1976)
- 3) Nishizaki, H. and Endoh, K. : *Chem. Engn. Japan*, vol.3, No.3, (1977)
- 4) Mitsui, S. Nishizaki, H. and Yoshida, K. : *Fluidization Technology* II 561 (1976)
- 5) Madorsky, S. L. : "*Thermal Degradation of Organic Polymers*" P.61, John Wiley and Sons, Inc. (1964)
- 6) Japan Gasolin Co., Ltd. Report "JGC" Fluidized Cracking Process"

Effects of Operation Conditions on Thermal Decomposition of Polystyrene in Fluidized

Hiroki NISHIZAKI, Kazuo ENDOH

For developing a converting process from solid polystyrene waste to oily product, thermal decomposition of polystyrene was studied by the batch fluidized bed of 35mm ID under an atmospheric pressure, at temperature ranging from 380°C to 550°C, with fluidized gaseous rate from 0.5 to 4.0cm/sec, in nitrogen gas.

The overall reaction was found to obey the first-order rate equation. The distilling rate of liquid product proceeded comparativity with the rate of loss-weight. The result obtained was the experimental functions of u_0 , L_c and W_{ps}/W_s at this condition, where U_0 :superficial fluid velocity (measured on an empty tube basis) through a bed of solids (cm/sec), L_c :height of fixed bed(cm), W_{ps} :weight of polystyrene (gr), W_s :weight of sand that is fluidizing particle (gr).

When the conditions were $5 \leq L_c \leq 10$, $2.3 \leq U_0$, $W_{ps}/W_s \leq 0.2$, $400^\circ\text{C} \leq T_r \leq 500^\circ\text{C}$, this reaction process was shown the chemical reaction rate controlling.

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解

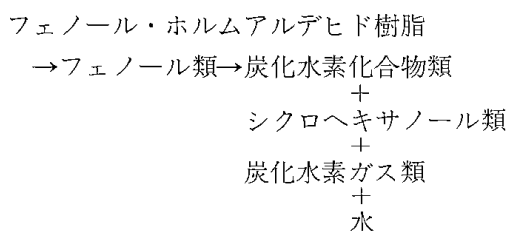
森田幹雄, 広沢邦男

フェノール樹脂廃棄物の処理方法の検討の一つとして、塩化亜鉛存在下におけるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解を行い、反応条件と分解生成物中に含まれるフェノール類成分を検討し、反応の進行にともなうガス、液状生成物への転化率と生成するフェノール類の量的変化から、塩化亜鉛存在下におけるフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解反応経路を考察した。

反応条件としては、反応温度が300～400℃、反応水素圧は約160 kg/cm²、塩化亜鉛添加量の $\frac{1}{2}$ ～1倍が適切条件であった。

生成物中に含まれるフェノール類の成分は、フェノール、2-, 3-, 4-メチルフェノール、2,6-, 2,4-, 3,5-, 2,3-, 3,4-ジメチルフェノール、2,4,6-, 2,3,6-, 2,3,5-トリメチルフェノールであった。

また、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂は大略以下に示す逐次的な経路で水素化分解するものと整理される。



緒 言

フェノール樹脂を加熱してゆくと300℃以上の温度で熱分解して、その大部分が縮重合した炭素状物質に転化することから¹⁾、フェノール樹脂廃棄物から活性炭を得ようとする研究がなされている²⁾。

一方、フェノール樹脂を水素加圧下で接触分解すればそのほとんどがガスと液状物に転化し、生成した液状物中には多量のフェノール類が含有されることがわかった³⁾。

水素化分解法によりフェノール樹脂廃棄物から収率よくフェノール類を回収するための基礎資料を得ることを目的として、塩化亜鉛存在下においてフェノール・ホルムアルデヒド樹脂を水素化分解し、反応温度、反応水素圧力、塩化亜鉛添加量、反応時間などの反応条件の検討と液状生成物中のフェノール類の確認を行い、ガスや液状生成物への転化率の変化からフェノール・ホルムアルデヒド樹脂の水素化分解反応経路を考察した。

1 実 験

1・1 試薬および試料の作製

和光純薬工業社製特級フェノール 500 g と特級ホルマリン 500 g (37%) を塩酸とカ性ソーダの存在下で縮重合させ⁴⁾、減圧下160℃で硬化し、破碎して実験試料とした。

水素化分解触媒として用いた塩化亜鉛は同じく和光純薬工業社製特級品であり、水素は市販ボンベ詰めのものをそのまま用いた。

1・2 反応装置と反応方法

反応装置はSUS32製300ml電磁誘導攪拌式オートクレーブである。このオートクレーブに試料と塩化亜鉛合せて15～20 g を入れて水素を詰めたのち、昇温速度4℃/minで所定の反応温度まで昇温し、所定の時間反応させた。

1・3 反応後の試料の処理と生成物の分析法

反応終了後オートクレーブを放冷し、ガスはガスホルダーに全量を捕集して測定し、分析に供した。

そして、このガスをガスクロマトグラフを用いて分析してガス生成量を求めた。

液状生成物はスポイトを用いてオートクレーブより取り出し、その一部を自製の単蒸留装置(約15ml)に採取し、蒸留して230℃までの留出留分(以下230℃留分と呼ぶ)の生成率を求めた。また、230℃留分中の酸性油分量は、10%カ性ソーダ水溶液への溶解量として求め、酸性油成分の同定は5mの30%シリコンDC-550カラムを用い、140℃の温度でフェノール成分をガスクロマトグラフで分取し、IR吸収スペクトルの測定により行った。

オートクレーブ中の固体残渣は、円筒ろ紙に移しソックスレー抽出器を用いてエタノールで十分に洗滌して、その不溶分からフェノール樹脂の転化率を求めた。

2 実験結果と考察

2・1 ノボラック樹脂とレゾール樹脂の反応性と分解生成物の比較

フェノールとホルムアルデヒドを、酸性触媒下で縮合して得られるノボラック樹脂は一次元的な分子構造を、塩基性触媒下で得られるレゾール樹脂は、三次元網目状の架橋構造をもっとされている⁵⁾。

このような分子構造の違いによる樹脂の反応性の違いと分解生成物の違いについて先づ比較検討した。

ノボラック樹脂とレゾール樹脂を反応温度350℃、反応時間2時間、反応水素圧130~140kg/cm²、試料：塩化亜鉛=7g:7gの反応条件下で水素化分解した結果を一例として表1に示した。

いずれの樹脂の場合もその100%近くが、エタノール可溶分に転化する。これは熱分解反応と対照的な水素化分解反応の特徴である。

表1 ノボラックとレゾール樹脂の反応性の比較

反応条件	温度:350℃ 時間:2hr. 反応圧:130~140kg/cm ² 試料:ZnCl ₂ =7g:7g	
樹脂	ノボラック	レゾール
転化率	96.4	96.1
~230℃留分生成率	74.7	81.2
~230℃留分中酸性成分量(vol%)	53	46
ガス生成量(wt%)	6.9	2.3
酸性成分組成(mol%)		
フェノール	43.4	37.8
2-メチルフェノール	16.7	15.2
3-+4-メチルフェノール	22.6	24.4
2,6-ジメチルフェノール	1.7	2.0
2,4-ジメチルフェノール	7.1	8.7
3,5-ジメチルフェノール	2.7	4.5
2,3-ジメチルフェノール	1.7	2.2
3,4-ジメチルフェノール	0.8	1.3
2,4,6-トリメチルフェノール	0.9	1.1
2,3,6-トリメチルフェノール	0.6	0.6
2,3,5-トリメチルフェノール	1.8	2.1
ガス組成(mol%)		
CH ₄	11.3	13.8
C ₂ H ₆	5.7	3.3
C ₃ H ₈	31.3	37.2
i-C ₄ H ₁₀	36.1	36.8
n-C ₅ H ₁₂	11.7	6.6
i-C ₅ H ₁₂	11.7	6.6

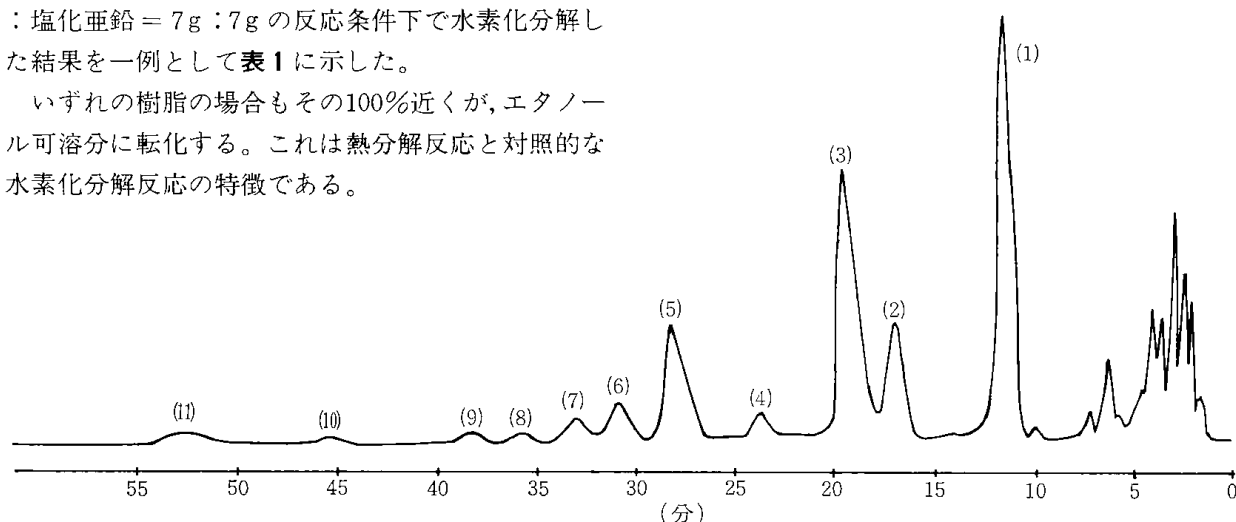


図1 ノボラック樹脂水素化分解生成油ガスクロマトグラムの一例

- (1) フェノール (2) 2-メチルフェノール (3) 3-+4-メチルフェノール (4) 2,6-メチルフェノール
 (5) 2,4-ジメチルフェノール (6) 3,5-ジメチルフェノール (7) 2,3-ジメチルフェノール
 (8) 3,4-ジメチルフェノール (9) 2,4,6-トリメチルフェノール
 (10) 2,3,6-トリメチルフェノール (11) 2,3,5-トリメチルフェノール

レゾール樹脂と比較してノボラック樹脂の場合、ガス生成量が多いこと、230℃留分の生成量が少ないこと、230℃留分中の酸性油分量が多いことに差はあるが、エタノール可溶分への転化率はほぼ等しい結果が得られた。

図1に、反応温度300℃、反応水素圧150～160kg/cm²、反応時間2時間の反応条件下でノボラック樹脂を水素化分解したときの酸性油成分のガスクロマトグラムを一例として示した。

熱分解反応ではメタ位にメチル基を有するフェノール類がほとんど生成しない⁶⁾のに対して、塩化亜鉛の接触作用により異性化反応、不均化反応が生起するためか⁷⁾塩化亜鉛存在下における水素化分解反応ではこれらの化合物が相当量生成した。

表1中のフェノール成分の定量分析結果は、図1に示した定性分析結果とフェノール類のモル感度⁸⁾に基づき算出したものである。

樹脂の種類による酸性油組成、水素化分解ガス組成に大きな相違は見られなかった。

このように、転化率、酸性油組成、水素化分解ガス組成に大差がないことから、ノボラック樹脂とレゾール樹脂の反応性にも大きな相違がないものと見なして、以後の実験ではノボラック樹脂を代表試料として水素化分解反応を検討した。

2・2 反応条件の検討

2・2・1 塩化亜鉛量の影響

塩化亜鉛添加量を変えて水素化分解反応を検討した結果を図2に示した。

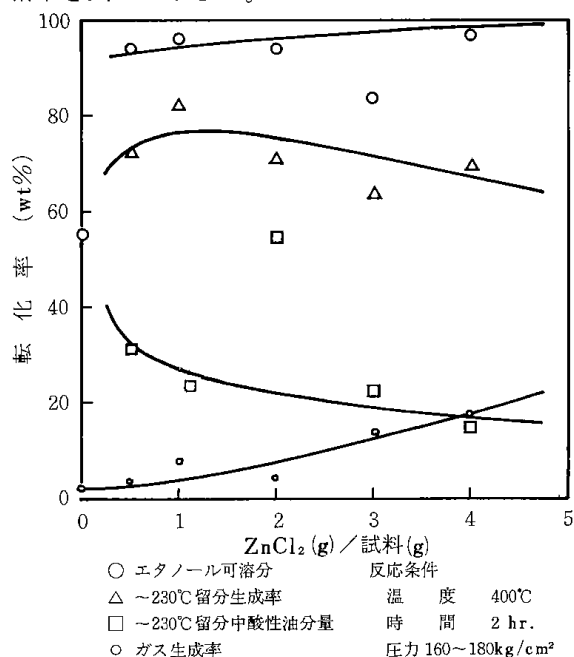


図2 塩化亜鉛量の影響

塩化亜鉛を添加しない場合には、55%の炭素状物質と2%のガスが生成したが、他は水を主体とする液状物で230℃留分は、測定可能なほど生成しなかった。塩化亜鉛を加えると液状物の生成率が著しく増し、試料重量に対して塩化亜鉛量を $\frac{1}{2}$ 倍から4倍変えた場合では、転化率は93%から97%、ガス生成率は3%から17%、230℃留分量は72%から81%と増えたのち69%となった。また、230℃留分中の酸性油分量は30%から15%に減少した。

このように、塩化亜鉛添加量が多くなると転化率は高くなってガスの生成量も多くなるが、液状物生成量と酸性油分量は逆に減少してフェノール類をより多く回収しようとする観点からは好ましくない。塩化亜鉛量としては酸性油分が最も多く生成する塩化亜鉛(g)/フェノール樹脂(g)= $\frac{1}{2}$ 程度が好ましいと考えられるが、230℃留分生成量の多い塩化亜鉛(g)/フェノール樹脂(g)=1も適量と考えられるので、以後の実験はこの条件下で行った。

2・2・2 反応水素圧の影響

反応水素圧について、検討した結果を図3に示した。転化率は反応水素圧10kg/cm²の31%から200kg/cm²の96%となって、水素圧が高くなるほど、水素化分解反応は促進されていることが明らかである。ガス生成量、230℃留分生成量も反応水素圧の増加とともに増したが、これらは160から200kg/cm²の反応圧下では転化率と同じく一定となる傾向を示した。一方、230℃留分中の酸性油分量は、水素圧が高く反

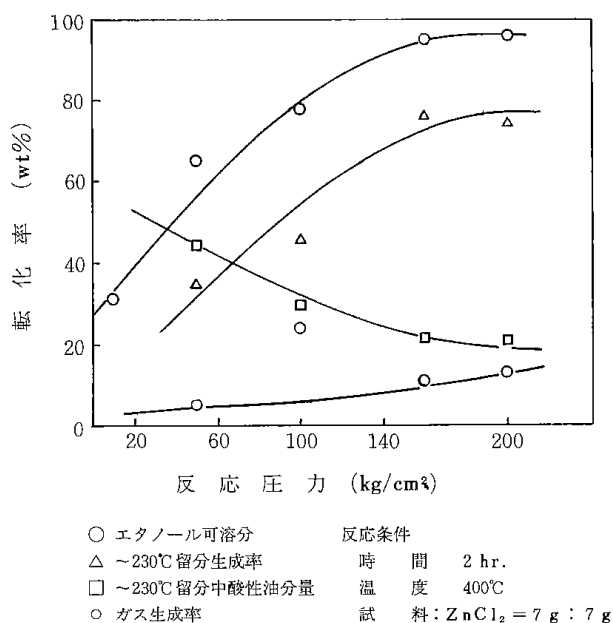


図3 反応圧力の影響

応が進行するにつれて減少した。

フェノール樹脂の水素化分解反応では、樹脂分子の架橋結合が切断された部分に水素が結合したり、フェノール分子のベンゼン核に水素が付加したり、ヒドロキシル基が水素化分解されたりして反応が進行すると考えられることから、反応水素圧は高いことが好ましい。しかし、ベンゼン核への水素付加反応や脱ヒドロキシル反応の生起が好ましくないことや反応水素圧160kg/cm²以上では、樹脂のエタノール可溶分への転化率がほとんど変化していないため、反応水素圧は160kg/cm²程度が適切であると考えられる。

2・2・3 反応温度の影響

反応温度について検討した結果を図4に示した。合成高分子化合物の分解温度を考えると250℃低い

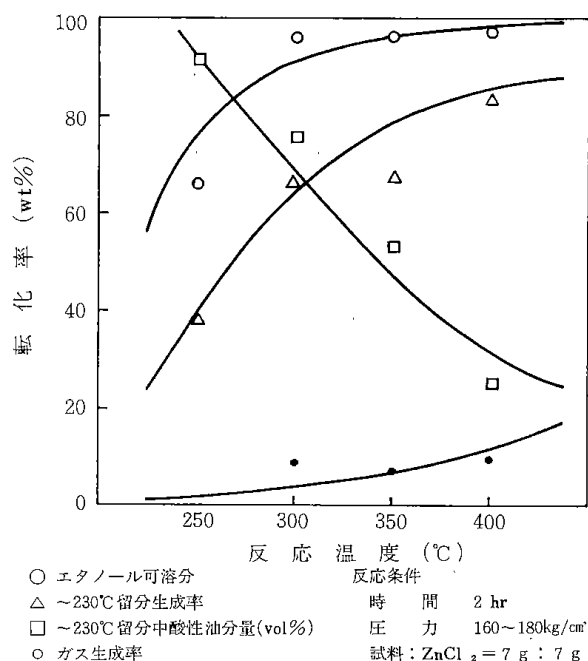


図4 反応温度の影響

温度でも樹脂の65%がガスと液状物に転化し、300℃の温度では95%が転化してこの反応温度以上では、樹脂が速やかに分解される。230℃留分、ガス生成量も反応温度が高くなると増加して400℃ではそれぞれ83%、9%となった。しかし、230℃留分中に含まれる酸性油分量は反応温度が低くて、分解反応がそれほど進行していない場合ほど多く、反応が進むにつれて少なくなって250℃での92%から400℃の場合の25%まで減少した。

脱ヒドロキシル反応と炭化反応は、反応温度が高くなると支配的になることが予想されることから、フェノール樹脂をフェノール類に転化するためには反応温度は低いほうがよいと考えられる。しかし、

250℃の反応温度では反応速度が遅いことと、400℃では炭化物がほとんど生成しないことを考え合わせると、反応温度としては300~400℃が適当であると考えられる。

2・2・4 反応時間の影響

400℃と350℃の反応温度で反応時間について検討した結果を図5に示した。いずれの反応温度の場合にも反応時間の経過とともに転化率、ガス生成量は

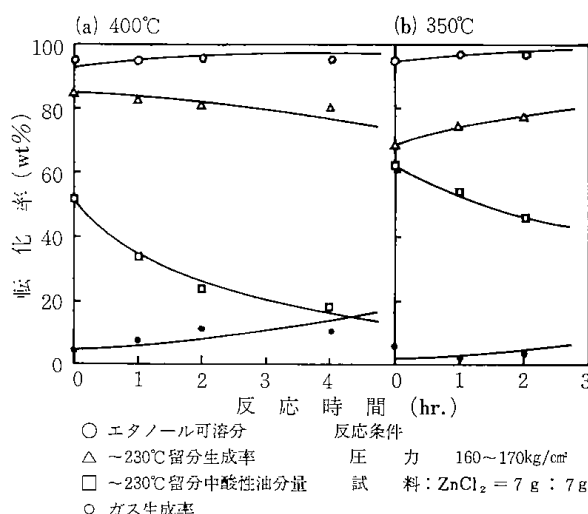


図5 反応時間の影響

増した。230℃留分生成量は350℃の場合には増しているが、400℃では逆に減少した。しかし、350℃の場合にはさらに分解反応が促進するとガス生成量が増大し、それとともに230℃留分生成量が減少して400℃の場合と同一傾向を示すものと考えられる。

230℃留分中のフェノール類の量は350℃、400℃のいずれの反応温度の場合も反応時間の経過とともに減少していて、一度生成したフェノール成分がさらに分解されることを示唆している。

2・3 水素化分解反応経路

これまで述べてきたように、エタノール可溶分への転化率が小さい反応の初期段階においては、ガス生成量は少なく、分解した樹脂のほとんどすべてが酸性油で占められている。例えば、図4の反応温度250℃の場合において38%の230℃留分が生成して、その92%を酸性油が占めていることや図5の350℃の場合において反応時間0時間の時点で68%の230℃留分が生成して、その中に酸性油が62%占めている結果から明らかである。

このことは、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂分子中の水酸基の切断よりも架橋メチレン部分が優先的に水素化分解されて、樹脂分子がフェノール類に先づ分解されることを示唆している。そして、さ

→フェノール類→炭化水素化合物類
+
シクロヘキサノール類
+
炭化水素ガス類
+
水

フェノール樹脂廃棄物を対象にすれば、樹脂の大部分がパルプ質などのフィラーとの混合物であるためにフィラーの同時分解も必要となる。塩化亜鉛触媒によってパルプ質などは、ガスと油に水素化分解

- 1), 鶴田, 中戸川, 工化 54. 577(1951)
- 2), 北川, 結城, 真田, 工化 73. 2100 (1970)
- 3), 森田, 広沢, 三井, 日本化学会第31秋季大会講演予稿集 (1974) P 687
- 4), 間中, 山下 “プラスチック” 日刊工業 (1960) P 163
- 5), 三羽忠広 “合成樹脂の化学” 技報堂 (1969) P 210, P 212
- 6), 反応温度400℃, 反応時間2時間, 反応水素圧40 kg/cm², 無触媒下で生成するフェノール成分には 3.5-, 2.3-, 3.4-ジメチルフェノール, 2.3.6-, 2.3.5-トリメチルフェノールはほとんど含まれていない。3-メチルフェノールの生成については検討していない。
- 7), 触媒学会編 “触媒便覧” 地人書館 (1967) P 101, P 106
- 8), 日本化学会編 “実験化学講座 続 9” 丸善 (1965) P 364
- 9), 森田, 広沢, 日化 9 1556 (1975)
反応温度 425℃, 反応時間 1 時間, 塩化亜鉛存在下で m-クレゾールを水素化分解すると, 炭化水素ガス類, 脂肪族炭化水素類, トルエンの他に 3-メチルヘキサノールが生成する。
- 10) A. Lind bald, Ing. Vetonshaps Akad.-Handl. '107, 7 ~ 59 (1931)
- 11) A. H. Weiss, Tex. Res. J. Sep., 529 (1972)

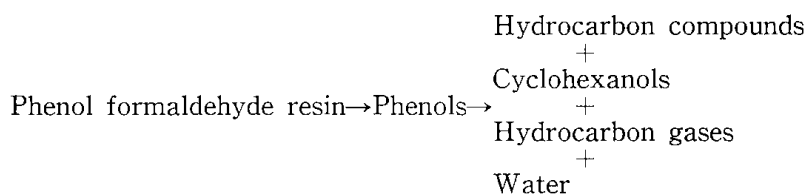
Hydrocracking of Phenol Formaldehyde Resin

Mikio MORITA, and Kunio HIROSAWA

In an attempt to dispose phenol formaldehyde resin wastes to recover petrochemical resources from them, the hydrocracking reaction of phenol formaldehyde resin in the presence of zinc chloride was investigated at the reaction temperature from 250 to 400°C, the reaction pressure from 20 to 200 kg/cm² and the nominal reaction time from 0 to 5 hr., using a 300 ml autoclave equipped with a magnetic drive stirrer.

The results are summarized as follows:

- (1) As the reaction conditions preferred, the reaction temperature was about 300° to 400°C, the reaction pressure was about 160 kg/cm² the amount of zinc chloride was about 1/2 to 1 fold of sample weight.
- (2) The phenols contained in the hydrocracking liquid product were phenol, 2-, 3-, 4-methyl phenol, 2,6-, 2,4-, 3,5-, 2,3-, 3,4-dimethyl phenol and 2,4,6-, 2,3,6- 2,3,5-trimethyl phenol.
- (3) Phenol formaldehyde resin might be expressed to be consecutively hydrocracked in the presence of zinc chloride into phenols, hydrocarbon compounds, cyclohexanols, hydrocarbon gases and water following the scheme.



メラミン樹脂の水素化分解

広沢邦男, 森田幹雄

メラミン樹脂廃棄物の処理と有効利用に関する基礎研究の一つとして、金属酸化物(主に酸化ニッケル)の存在下でメラミン樹脂をメタンとアンモニアへ水素化分解するための反応条件について検討した。

メラミン樹脂の水素化分解反応は、約200℃から始まり、350℃では90%以上が分解される。メタンやアンモニアなどのガス状物質への転化反応は、300℃以上の温度で急激に起るようになり、反応温度が高い場合ほど増加した。

反応水素圧力も高い場合ほど分解は進行し、ガス状物への転化量も増加した。

酸化ニッケル存在下では、反応温度400℃、反応時間5時間で樹脂のほぼ100%が水素化分解し、このときの水素消費量は試料重量に対して14%、ガス状物への転化率は68%であり、37%のアンモニアと31%のメタンが生成した。すなわち、メラミン樹脂を収率よくメタンとアンモニアへ転化できることが明らかになった。

緒 言

メラミン樹脂は、尿素樹脂とともにアミノプラスチックと呼ばれる樹脂群の代表的樹脂の一つで、メラミンとホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られる無色透明着色自由な熱硬化性合成樹脂である。

我国における1975年の全プラスチック生産量は、経済情勢の変化により、1974年をピークとして、5年前のレベルまで大巾に後退せざるを得なかった模様である。

メラミン樹脂の生産量は、このような状況下で、1973年の14万トンから1975年の8万トンへと減少したが、不燃性、耐熱性、電気特性等のすぐれた特性を利用した機械、電機用材や塗料用では、むしろ増加の傾向も示している¹⁾。

メラミン樹脂の合成縮合硬化反応についてや、その反応機構についての研究は²⁾³⁾古から多数行われているが、メラミン樹脂の処理を目的とした研究は焼却における燃焼特性や材料としての熱安定性を知るために、熱天秤を用いた研究⁴⁾や熱分解処理に関する研究⁵⁾のなかで、他の多くのプラスチックのなかにメラミン樹脂を扱った例はあるが、メラミン樹脂そのものに注目した研究はほとんどみられない。

メラミン樹脂などのアミノ系樹脂の熱分解処理では、シアンやシアン化水素ガスが副生し、二次公害が惹起することが予想される。

本実験においては、メラミン樹脂を水素化分解し、メタンとアンモニアに転化することを試みた。水素化分解諸条件、反応生成物の性状について検討した結果を報告する。

1 実 験

1・1 試 料

実験に使用したメラミン樹脂は、和光純薬製特級メラミンと同37%ホルムアルデヒドを1モル対3モルの割合で混合し、攪拌しながら85~90℃の温度で還流下4時間反応させて得られる沈澱物を、真空乾燥器中で4時間加熱縮合させて作ったフィラーの混合していない樹脂であり、これを粉碎して試料とした。性状を図1に示した。

水素は、市販ボンベ詰めのを、触媒として用いた金属酸化物は市販特級品であり、そのまま使用した。

1・2 装置および実験方法

実験装置は、内容積300ccのSUS32製電磁誘導攪拌式オートクレーブである。

約10gの試料と1gの触媒(特に記さない場合は1g)をオートクレーブに入れ、水素を所定圧詰めたのち、500r.p.mの攪拌をしながら、4℃/分の昇温速度で所定の反応温度まで昇温し、所定の時間反応させた。反応時間は昇温後の見かけの反応時間と

して示した。

反応時間終了後、直ちに加熱炉を下げた放冷し、オートクレープ内容物を分析に供した。

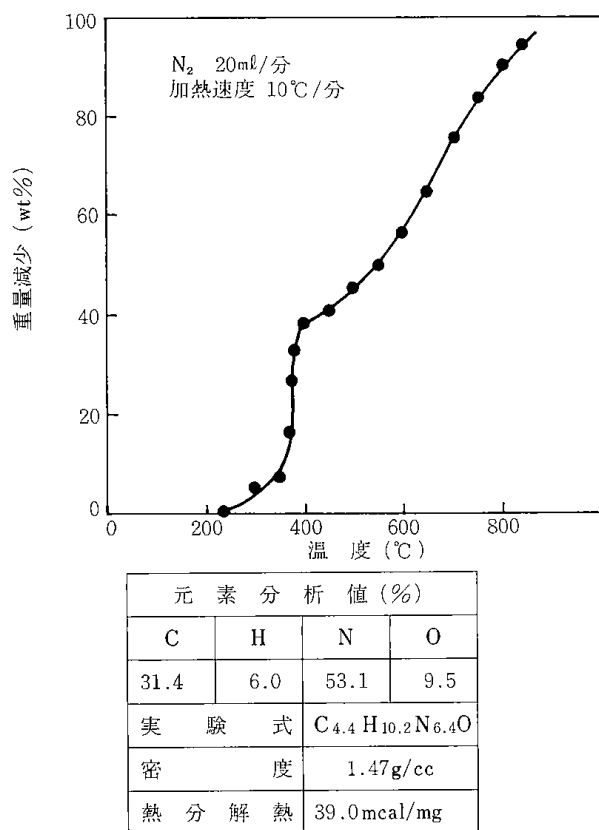


図1 メラミン樹脂の性状

1・3 生成物の分析と反応率の算出法

反応終了後のガスを、硫酸水溶液中に通し、アンモンニヤなどの硫酸可溶性成分の生成量を求め、通過したガスは、ガスホルダーに全量捕集した。これをガスクロマトグラフィーで定量分析し、炭化水素ガス生成量と反応水素量を求めた。ガスクロマトグラフィー分析条件は、H₂, CH₄, CO, CO₂を3m活性炭カラムで、C₁~C₄炭化水素ガスを5mの3%スクアランカラムを用いて、それぞれ110℃と室温で分離して行った。

水素化分解残渣と触媒は、No 5 A円筒ろ紙に移し、エタノールで溶解物がなくなるまでソックスレー抽出し、その不溶残量から、全反応率を求めた。水素化分解反応率を次の式で表した。

$$\text{全反応率} = \left[1 - \frac{\text{エタノール不溶分量} - \text{触媒量}}{\text{試料重量} + \text{反応水素量}} \right] \times 100$$

硫酸可溶成分への転化率

$$= \left(\frac{\text{吸収後硫酸水溶液重量} - \text{吸収前硫酸水溶液重量}}{\text{試料重量} + \text{反応水素量}} \right) \times 100$$

ガスへの転化率

$$= \left[\frac{\text{生成ガス重量}}{\text{試料重量} + \text{反応水素量}} \right] \times 100$$

+ 硫酸可溶成分への転化率

エタノール可溶分への転化率 = 全転化率 - ガスへの転化率

$$\text{反応水素量} = \frac{\text{減少水素量}}{\text{試料重量}} \times 100$$

2 実験結果と考察

2・1 水素化分解生成物

室温でガス状の生成物は、炭化水素ガス、一酸化炭素と硫酸水に吸収される塩基性物質であり、炭化水素ガスはメタンが98%以上を占め、エタン、プロパンが微量成分として含まれている。ガス状の塩基性物質の主成分はアンモンニヤであり、その他に微量のメチルアミンが含まれている。

ソックスレー抽出の際に、ソックスレー抽出器の上部に白色結晶として析出するエタノール可溶成分は、質量数44をもつと推定され、昇華性である。また、この成分以外のエタノール可溶成分は、樹脂とほぼ同じ赤外吸収スペクトルを示すことから、低分子化され、部分的に水素化された樹脂状物質と考えられる。

熱分解時に生成するようなシアンやシアン化水素ガスの生成は、本実験では確認されなかった。

2・2 金属酸化物の触媒作用

ニッケル、亜鉛、鉄、カルシウムの酸化物およびモレキュラーシーブ5 Åの触媒作用を、反応温度400℃、反応時間3時間、水素初圧60kg/cm²の条件下でメラミンおよびメラミン樹脂を水素化分解することによって比較した。結果を表1に示した。

オートクレープの壁効果のためかメラミンおよびメラミン樹脂ともに無触媒下で90%以上が水素化分解される。

モレキュラーシーブ5 Åでは、全反応率、ガス状物への転化率が無触媒のときよりも低く、マイナスの触媒効果を示している。

ニッケル、亜鉛、鉄、カルシウム酸化物の中ではカルシウム酸化物は触媒作用を示さない。他の遷移金属酸化物にほぼ同じ触媒活性を示すことが明らかであり、全反応率や反応水素量が酸化ニッケルの場合に幾分高いことから、以後の実験では酸化ニッケルを触媒として用いた。

2・3 触媒量の影響

酸化ニッケル触媒量の効果を反応温度400℃、反応時間3時間、水素初圧60kg/cm²の条件下で調べ、

表1 酸化物の触媒作用

反応条件：温度：400℃，時間：3 hr
 H_2 初圧：60kg/cm²，
 触媒/試料=1/10

試料	触媒	転化率	硫酸可溶分への転化率	ガス状物への転化率	エタノール可溶分への転化率	反応水素量
			(wt%)	(wt%)	(wt%)	(g/g)
メラミン	NiO	95.4	46.8	68.4	27.0	0.124
	M.S.	89.0	29.4	61.6	27.4	0.092
	—	95.3	49.6	72.6	22.7	0.133
メラミン樹脂	NiO	95.6	33.6	61.7	33.9	0.133
	ZnO	92.2	33.1	65.8	26.4	0.018
	FeO	92.8	35.2	63.7	29.2	0.125
	CaO	81.6	33.4	52.6	29.0	0.079
	—	90.1	29.8	50.7	39.4	0.075

結果を図2に示した。触媒量が多い場合ほど、メラミン樹脂の水素化分解は促進されることが明らかである。全反応率は、触媒量/試料量=5/10で100%であるが、ガス状物への転化率は触媒量/試料量=1/10以上ではほぼ一定である。

このことから、触媒量/試料量=1/10が適量であることがわかり、以後の実験条件はこの比に定めた。

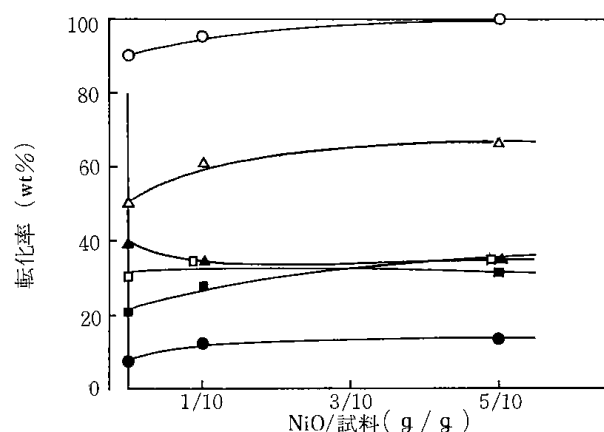
2・4 メラミンとメラミン樹脂の反応性の比較

作製した試料メラミン樹脂の反応性を調べるために、メラミンの水素化分解を行い、結果を比較した。

(表2)

メラミンは、反応温度300℃で50%が、400℃では95%が水素化分解される。そして、400℃では47%のアンモンニヤと22%のメタンが生成する。

メラミン樹脂は300℃の反応温度で64%が水素化分解されるが、アンモンニヤやメタンへの転化率は



○ 全反応率
 ▲ ガス状物への転化率
 □ 硫酸可溶成分生成率
 ● 反応水素量
 ▲ エタノール可溶成分生成率
 ■ 炭化水素ガス生成率

反応条件：温度：400℃ 時間：3 hr
 H_2 初圧 60kg/cm²

図2 NiO触媒量の影響

表2 メラミンとメラミン樹脂の反応性の比較

反応条件：時間：3 hr，触媒/試料=1/10
 初圧：60kg/cm²

試料	反応温度	全反応率	硫酸可溶分への転化率	ガス状物への転化率	エタノール可溶分への転化率	反応水素量
	(℃)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(g/g)
メラミン	300	53.4	9.5	17.2	36.2	0.051
	350	69.6	25.6	45.0	24.6	0.078
	400	94.5	46.8	68.4	26.1	0.124
メラミン樹脂	250	34.2	0	2.3	31.9	0.004
	300	64.2	1.3	3.8	60.4	0.035
	350	90.5	23.3	52.7	37.8	0.106
	400	95.6	33.6	61.7	33.9	0.133
	450	98.2	36.3	68.6	29.6	0.128

メラミンの場合より低い。しかし、350℃以上になるとガス状物への分解がメラミンの場合と同じように顕著になる。350℃以上ではメラミン、樹脂ともに反応性に差がみられなくなる。

また、メタンとアンモンニヤの生成割合を比較してみると、メラミンの場合がアンモンニヤの生成量が多いのに対して、樹脂ではメタンの生成割合が多くなっている。これは明らかに架橋したメチレンブリッジに担当する分子構造の差に帰因すると考えられる。

2・5 反応水素圧の影響

反応温度400℃、反応時間3時間の条件下において水素反応圧の影響を検討した。結果を図3に示した。

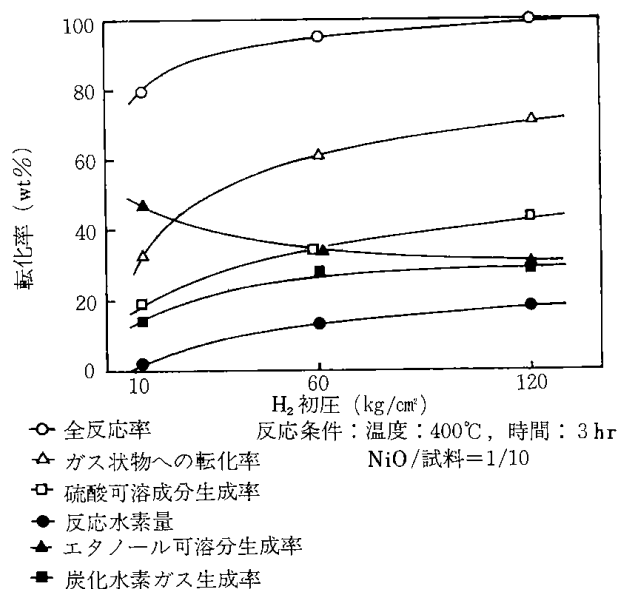


図3 水素圧の影響

メラミン樹脂の水素化分解反応は、水素濃度の減少する方向に進むことから、水素圧は高い程好ましいことが予想される。

図3の結果から明らかなように、水素圧が高い場合ほど全反応率も増加し、アンモンニヤやメタンガスなどのガス状生成物も増加していて、水素化分解反応が一層促進されていることがわかる。

しかし、本実験においては装置の仕様上からの制限と水素初圧60kg/cm²の条件下でも十分に水素化分解反応が進行することから、主として水素初圧60kg/cm²の条件で実験を行うこととなった。

2・6 反応温度の影響

図4に、反応温度の影響を調べた結果を示した。

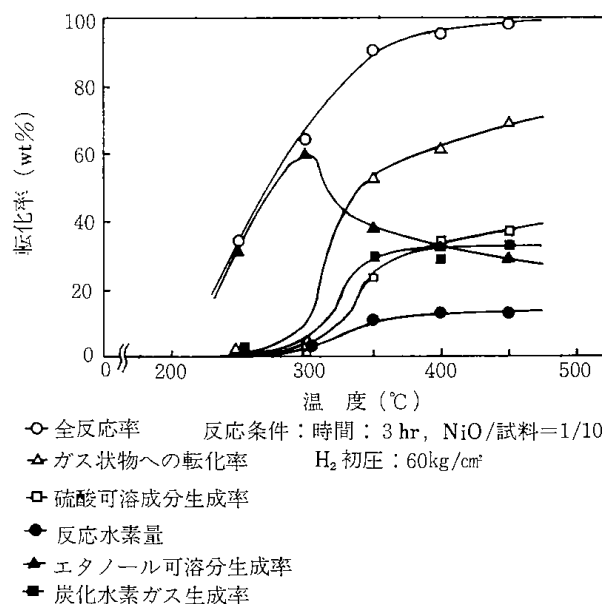


図4 反応温度の影響

メラミン樹脂の水素化分解反応は、熱分解反応が始まる温度とほぼ等しい200℃付近から始まり、350℃では90%以上が分解される。300℃近辺までの分解反応は主としてエタノールに可溶性成分への分解反応であるが、300℃を越える温度ではガス状物質への分解反応が顕著に起るようになり、それと同時に反応水素量も急激に増加している。ガス状物への転化反応は、反応温度が高いほど好ましいことが明らかである。しかし、反応温度が高くなると生成したアンモンニヤが水素と窒素に解離する量も多くなると予想される。

表3に、生成ガス中の窒素量から解離したアンモンニヤ量を、推算してみた結果を示した。反応条件が異なるために明確な傾向はないが、生成したアン

表3 生成アンモンニヤの解離量

反応温度 (℃)	時 間 (hr)	水素初圧 (kg/cm ²)	全反応率 (wt%)	硫酸可溶分へ の 転 化 率 (wt%)	アンモンニヤの 解 離 量 (wt%)	ガス組成 (mol%)			
						CO	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
300	3	60	63.5	0	—	52.8	5.6	38.8	2.3
350	3	60	87.8	24.9	2.4	5.2	4.3	89.9	0.4
400	8	60	100	38.9	1.7	8.5	3.0	81.2	5.2
450	8	120	100	28.8	2.7	4.3	4.0	86.0	3.0

モンニヤの2～3%が解離すると算出される。

2・7 反応時間の影響

図5は、反応温度400℃にて反応時間の影響を調べた結果である。

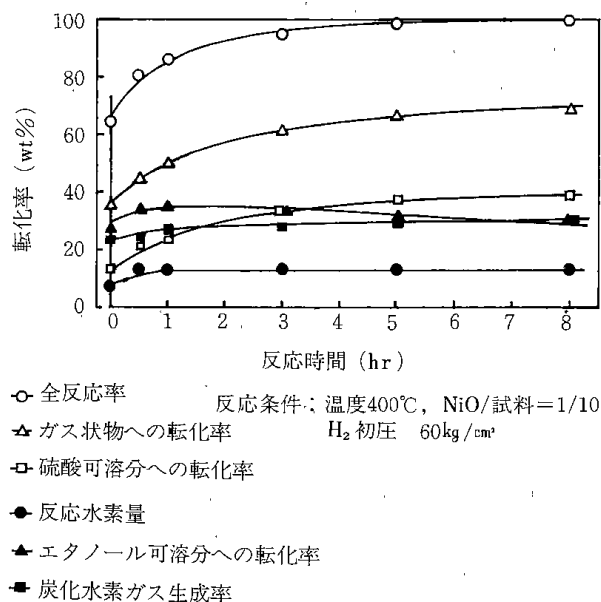


図5 反応時間の影響

反応時間0時間、すなわち、昇温過程だけで樹脂の64%が水素化分解され、その後反応時間とともに全反応率、ガス生成率、反応水素量は増加し、反応時間5時間で樹脂のほぼ100%が水素化分解された。この時点でのガス状成分への転化率は68%、反応水素量は試料重量に対して14%であり、この時間以後では一定になる傾向がある。また、エタノール可溶性成分の生成率は反応時間1時間近辺で極大を示したのち、減少する傾向を示した。

2・8 メラミン樹脂の水素化分解反応過程

合成高分子化合物の分解反応は、C-C結合のランダムな切断を経る分解過程や規則的な結合の切断過程や炭素状物への縮重合反応過程を経る反応に大別される。

メラミン樹脂の水素化分解は、最終的にはメタンとアンモンニヤへの分解反応であることが本実験の結果から明らかになった。しかし、メタンやアンモンニヤへの分解は、樹脂分子が直接これらの化合物へ転化するのではなく、ランダムな結合の切断が中間の反応過程で起きて最終的にはメタンとアンモンニヤへの選択的な分解過程を経ると考えられる。

本実験のように、水素化分解反応をエタノール可溶成分への転化率、ガス状成分への転化率で表わせば図4、図5から明らかなように、メラミンの水素化分解反応過程を次のような逐次反応として表示されよう。すなわち反応が進行するとともに、エタノール可溶成分の生成率とガス状成分の生成率が増加している。さらに反応が進行するとエタノール可溶成分の量が減少し、ガス状成分は一層増加している。メラミン樹脂は、一度エタノールに可溶性部分水素化された低分子変成オリゴメラミン樹脂化合物に転化し、これがさらに水素化分解されて、メタンとアンモンニヤに転化する逐次反応であるとみることができる。

謝 辞

本研究を進めるに際して、種々貴重な助言をいただいた廃棄物工学研究所所長(前第3部長)三井茂夫氏に対して、心より感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 工業調査会編「プラスチック」vol. 27, 6, (1976)
- 2) 村橋俊介, 小田良平, 井本稔編集「プラスチックハンドブック」朝倉書房(1969)
- 3) 岩倉義男, 垣内弘「近代工業化学」第17巻 朝倉書房(1966) P. 220, P. 340
- 4) 本田ら「用水と廃水」vol. 15, No. 6, 691, (1973)
- 5) 山田ら「用水と廃水」vol. 15, 706, (1973)

Hydrocracking of Melamine-Formaldehyde Resin

Kunio HIROSAWA and Mikio MORITA,

In an attempt to dispose melamine-formaldehyde resin wastes to recover some useful industrial raw materials, hydrocracking of melamine-formaldehyde resin in the presence of nickel oxide was investigated at the reaction temperature from 200 to 450°C, the reaction pressure from 40 to 180 kg/cm² and the nominal reaction time from 0 to 8 hrs, by using a 300 ml autoclave equipped with a magnetic drive stirrer.

The results are summarized as follows:

- (1) Hydrocracking of melamine-formaldehyde resin started at the temperature of 200°C and produced methane and ammonia above the temperature of 300°C. This reaction was accelerated in the higher temperature.
- (2) Hydrogen pressure was one of the most important factors which determined the hydrocracking and higher pressure was preferable.
- (3) At the reaction condition of the temperature of 400°C, for the time of 5 hrs melamine-formaldehyde resin completely hydrocracked and hydrogen consumption was amounted to 14 wt% of sample and 31 wt% of methane and 37 wt% of ammonia were produced.

The experiments showed the possibility that melamine-formaldehyde resin was effectively hydrocracked into methane and ammonia.

ポリスチレン廃棄物の酸化分解処理法

西崎 寛樹

緒 言

ポリスチレンはプラスチック中で生成量が第3位であり、発泡スチロール、容器、食器、工業材料、日用品などに広く使用されている。また合成ゴムなどの共重合合成樹脂にもタイヤとして使用されている。

廃棄されるポリスチレンは、化学製造工業、流通系、食品工業などから多く出ているが、今日では排出量の50%以上は回収され、再生加工品として市販されている。

本報告は、ポリスチレンが熱分解によりほとんどモノマー化することに着目し、流動層反応装置を用いて部分酸化による熱分解処理を行った結果について検討したものである。

いまだモノマー回収が企業ベースとはなっていないが、熱分解装置を設計する際に必要な物質収支および熱収支、必要酸素量と生成油量の収率予測について報告する。

1 実 験

1・1 実験装置および操作

図1に内径150mmφの流動層反応装置のフローを、

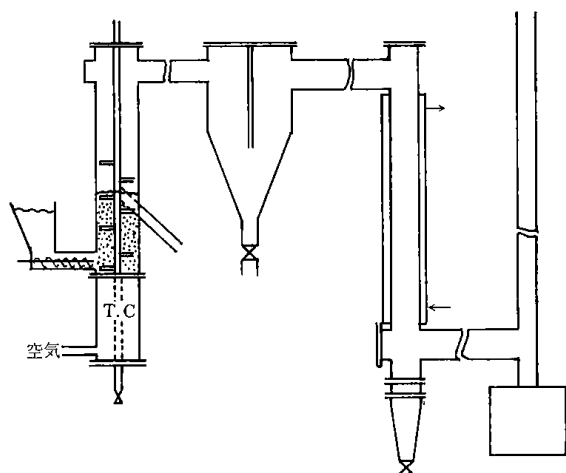


図1 150mmφ 流動熱分解実験装置

図2に500mmφ、図3に1200mmφのそれを示した。

流動層として砂、その他の無機粒子を充填し、下部に分散板を付し下部から空気を送る。この空気により粒子が流動状態を形成する。加熱は150φについては層外部から電熱加熱を行う。500φ以上についてはプロパン、重油などを燃焼して行う。一定温度400℃以上に達したならば、スクリュューフィーダーにより廃ポリスチレンを一定量送入する。図に付した攪拌は原料供給と同時に進行。分解生成物は冷却器により液を生成し、残りはガスとなる。

1・2. 原 料

実験に用いた原料は、ポリスチレンチップ、ポリスチレンブロック(3cmφ×4cm)などである。

流動粒子は平均径0.2mmの豊浦砂、0.7mmの相馬砂、および三河硅砂である。

1・3 分 析

生成ガスおよび生成液はガスクロによって分析した。分析条件については別報により示されたい。

2 結 果

500mmφ装置による実験条件および生成物を表1-a,bに示した。生成油および生成ガスの原料当りの収率については図4に示した。温度上昇により液収率は低下しているが、LPGの燃焼排ガスによる加熱よりも空気による酸化の方が液収率は高い。装置が小さくなるとこの収率は低下している。

500mmφにより得られた油分の性状と油の燃焼試験結果を表2-a,bに示した。生成油は非常に良好な燃焼性を示している。生成油を精製しスチレンモノマー96%以上のものとすれば、重合が可能でそのポリマーはグレードBのペレット(食品関係以外の使用)となる。

表2に1200mmφの実験条件および結果を示した。分解油の収率は $162/213=76\text{wt}\%$ であるが、生成ガスは非常に多成分にわたり酸化物についてもCOが多いなど不完全な酸化反応である。

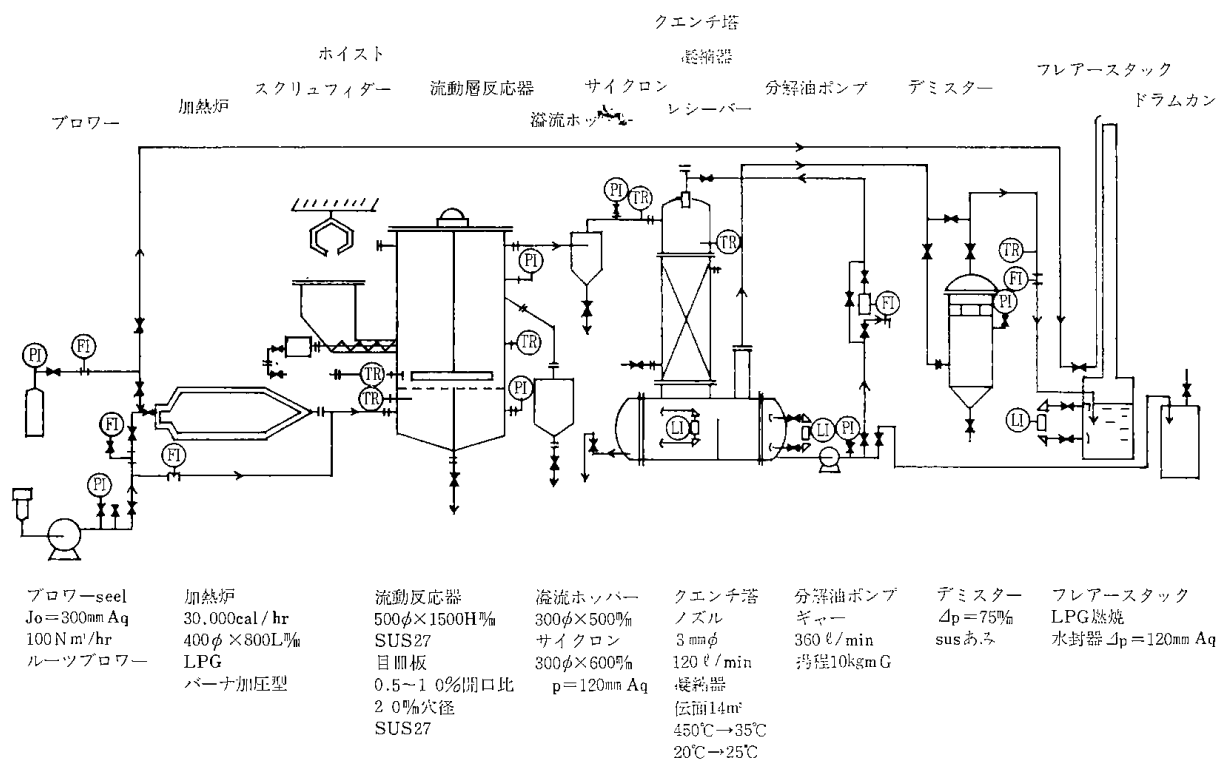


図2 500mmφ流動層反応器による実験フローシート

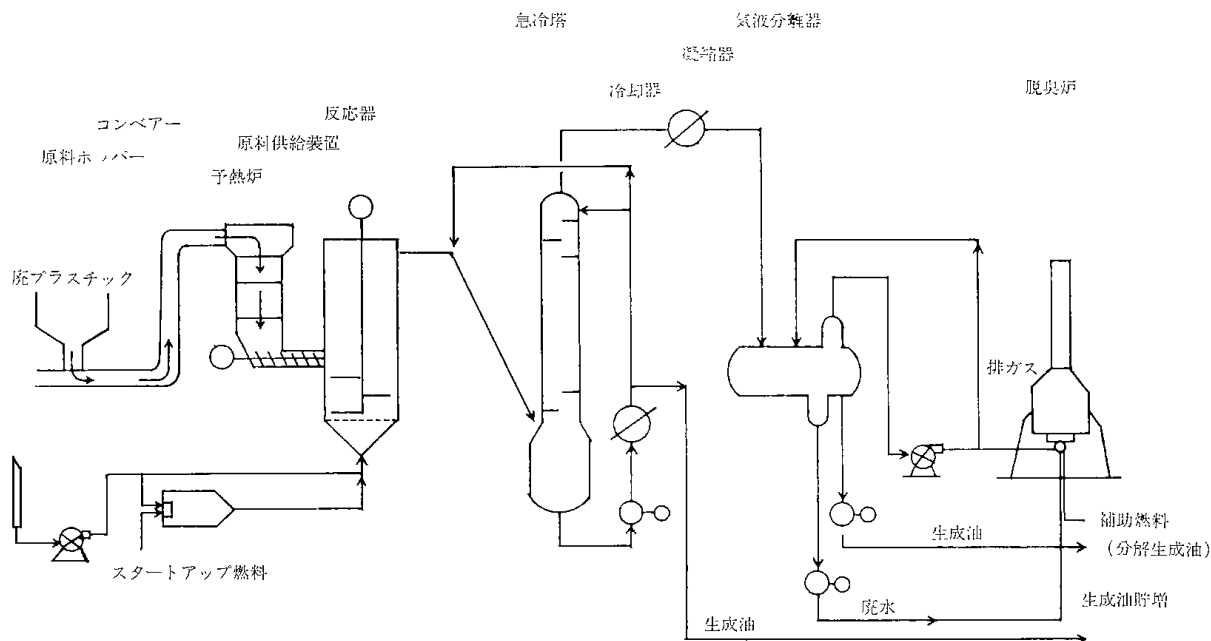


図3 JFCプロセス (1200mmφ)

本プロセスの運転結果から、生成油を燃料として使用する場合の経済評価を表3に示した。本表からプラスチックトン当たり300円の収入が見込まれることになる。焼却のみの場合には本表の(B)がゼロで

あることを考えると有効であろう。

このような部分酸化をともなう熱分解プロセスを設計するためには、物質収支およびエンタルピーバランスから分解に必要な熱量や必要酸素量を推定す

表 1 - a 500mmφ 流動層生成物

Exp. No.	21		22		23		24		25	
T_i (°C)	650		630		652		622		630	
T_b (°C)	490		450		442		430		465	
$U_{o\text{ air}}$ (c/s)	7.2		7.0		7.0		7.0		6.8	
V_{air} (Nm ³ /h)	50.9		49.5		49.4		49.4		47.5	
LPG (Nm ³ /h)	1.14		0.98		1.05		0.95		1.0	
F_{ps} (kg/h)	33.3		33.3		27.2		31.1		27.0	
V_{out} (Nm ³ /h)	46.8		46.1		46.8		47.2		44.6	
	(mol%)	(wt% of F)	(mol%)	(wt% of F)	(mol%)	(wt% of F)	(mol%)	(wt% of F)	(wt% of G)	(wt% of F)
N ₂	85.9	—	84.8	—	83.3	—	82.7	—	84.1	—
O ₂	7.6	—	5.7	—	6.7	—	6.0	—	2.5	—
CO ₂	6.3	4.7	8.5	6.3	9.7	8.9	10.8	8.8	12.3	10.9
CH ₄	0.2	0.2	1.0	1.1	0.3	0.4	0.5	0.5	1.1	1.3
Oil yield (wt%)		56.1		86.8		79.8		82.9		74.0
ベンゼン		0.1		0.3		0		0.08		0
トルエン		0.06		0.4		0		0.2		0.07
エチルベンゼン		0.06		0.2		0.2		0.4		0.07
スチレン		28.2		43.4		39.5		40.0		36.8
Dimer		} 27.7		} 42.4		} 40.1		} 42.2		} 37.4
Trimer										
高沸点										
Total		61.0		94.2		89.1		92.2		86.5

表 1 - b 500mmφ 流動層生成物

Exp. No.	26		27		28		29	
T_i (°C)	—		240		—		250	
T_b (°C)	520		490		470		480	
$U_{o\text{ air}}$ (c/s)	3.9		4.6		5.7		5.0	
V_{air} (Nm ³ /h)	27.5		32.5		40.2		35.5	
F_{ps} (kg/h)	19.4		8.0		42.7		43.0	
V_{out} (Nm ³ /h)	26.4		30.6		40.0		41.0	
	(mol%)	(wt% of F)	(mol%)	(wt% of F)	(mol%)	(wt% of F)	(wt% of G)	(wt% of F)
N ₂	82.3	—	83.8	—	79.4	—	68.4	—
O ₂	5.1	—	5.6	—	1.4	—	1.0	—
CO ₂	8.7	5.8	9.2	18.9	15.3	7.7	22.9	6.2
CH ₄	3.9	3.8	1.4	3.8	3.9	2.6	2.0	2.0
スチレン	—	—	—	—	—	—	5.1	5.1
H ₂ O	—	—	—	—	—	—	0.6	0.1
Oil yield (wt%)		64.4		67.9		82.0		82.0
ベンゼン		1.4		0		0		0.02
トルエン		2.0		0.1		0.08		0.66
エチルベンゼン		0.8		35.0		0.7		0.33
スチレン		29.0				42.6		51.27
Dimer		} 31.2		} 30.8		} 38.6		} 7.73
Trimer								
高沸点								
Total		74.0		90.6		92.3		95.37

べきである。以下、計算による酸素量、生成油率、加熱量とその実測値とを比較検討した。

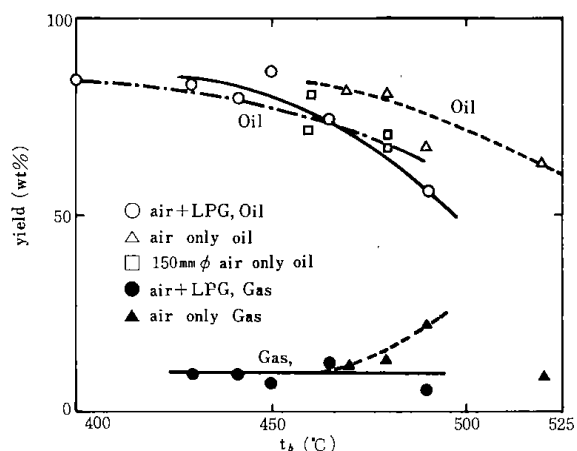


図4 500mmφの生成物収率

表2-a 分解油性状〔代表例〕

比 重	0.948	(g/m ³) at 25°C
引 火 点	37.0	(°C)
流 動 点	-40	(°C)
粘 性 係 数	1.334	(g/cm·sec) at 20°C
発 熱 量	9,510	(kcal/kg)
残 炭 量	5.20	(wt %)
S 分	0.02	(wt %)
灰 分	0.06	(wt %)
水 分	0.5	(wt %)

表2-b 廃ポリスチレンの熱分解回収油の燃焼試験結果

項	目	値
油 量	(l/hr)	290
バーナ前油圧	(kg/cm ² G)	3.2
バーナ前空気圧	(kg/cm ² G)	4.0
油 温	(°C)	40
ウインドボックス圧力	(mmH ₂ O)	52
炉内圧力	(mmH ₂ O)	3
ダンパー上流圧力	(mmH ₂ O)	350
ダンパー開度		3.4
CO ₂	(%)	12.0
フレーム長さ	(m)	0.8
フレーム径	(m)	1.2
備 考		燃焼良好

3 150mmφ実験について

表1の実験結果にもあるように、ポリスチレンの分解を次のように仮定する。

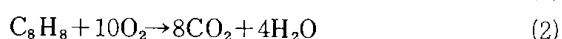


表3 経済性検討

試 算 方 式	コ ス ト
設 備 費	140,000千円
処 理 能 力	2,310ton/年
ユーティリティーズ	
電 力 (8円/kWh)	70KW 4,435千円/年
冷 却 水 (5円/m ³)	25m ³ /h 990
燃 料 (-)	(分解油)
小 計	(5,425)
固 定 費	
労 務 費 (250万円/年)	4人/日×0.5 5,000千円/年
補 修 費 (BLの3%)	4,200
償却 (年9%償却, 10%残)	14,000
租税・保険 (2%)	2,800
管 理 費 (3%)	4,200
設 備 金 利 (5%)	7,000
小 計	(37,200)
処理費合計 (A)	42,625千円/年
廃プラton 当り	18.45千円/ton
回収油評価 (B)	(収率75wt%, 25円/kg) 43,312.5千円/年
操 業 経 費 (B-A)	687.5千円/年
廃プラton 当り	300円/ton

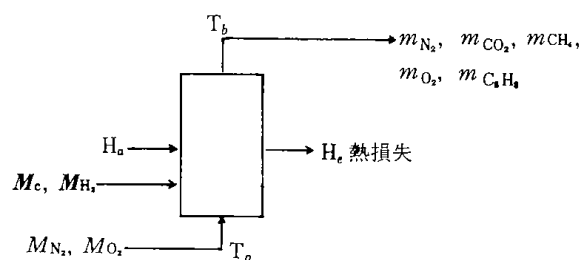


図5-a 150mmφによる分解モデル

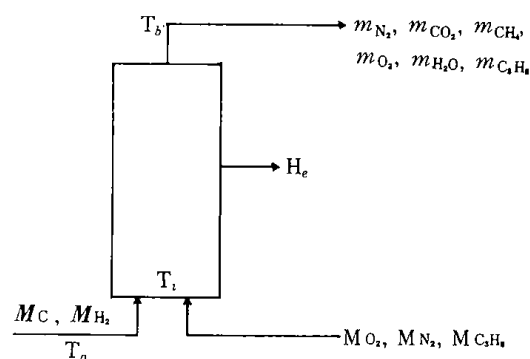


図5-b 500mmφプロパン送入時の分解モデル

表4 150mmφの元素収支, エンタルピー収支

	実験条件				実 測 値						元 素 収 支			エンタルピー収支	
	$T(^{\circ}\text{C})$	$F(\text{kg}\cdot\text{PS}/\text{h})$	$U_o(\text{cm}/\text{s})$	$V(\text{Nm}^3/\text{h})$	$\varepsilon(=\text{C}_8\text{H}_8)$	M_{O_2}	m_{O_2}	ΔM_{O_2}	m_{N_2}	$\text{O}_2(\text{mol}\%)$	$m_{\text{C}_8\text{H}_8}$	m_{CO_2}	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	γ	ω
1	400	2.5	2.0	126.4	64	0.493	0.136	0.357	1.857	5.8	0.964	0.288	0.144	0.040	0.104
2	400	1.9	6.0	379.1	42	1.945	1.250	0.695	7.319	13.5	0.931	0.552	0.276	0.060	0.091
3	460	2.8	4.0	252.7	72	0.880	0.432	0.448	3.310	10.3	0.955	0.360	0.180	0.061	0.116
4	460	1.4	2.0	126.4	64	0.880	0.486	0.394	3.312	11.6	0.961	0.312	0.156	0.051	0.112
5	480	3.1	4.0	252.7	67	0.795	0.488	0.307	2.990	12.9	0.969	0.248	0.124	0.051	0.120
6	480	2.3	2.0	126.4	70	0.536	0.250	0.286	2.016	9.8	0.971	0.232	0.116	0.047	0.118
7	460	1.9	2.0	"	81	0.649	0.411	0.238	2.440	13.3	0.976	0.192	0.096	0.047	0.123
8	430	2.14	2.0	"	56	0.576	0.428	0.148	2.167	15.6	0.985	0.120	0.060	0.043	0.128
9	400	4.2	2.0	"	84	0.293	0.228	0.065	1.104	16.3	0.994	0.048	0.024	0.037	0.131
10	460	1.56	4.0	252.7	44	1.579	1.075	0.504	5.942	14.3	0.945	0.408	0.204	0.061	0.110

150mmφについては入口, 出口の酸素濃度しか分析していないため, 図5-aのプロセス概念図により計算する。

計算に先立ち, 次のような仮定をおく。

1. ダイマー, トリマー, 高沸点成分をすべてモノマーとして扱う。
2. 式(1), (2)以外のガスは生成していないとする。
3. 入口ガス量と出口ガス量はほぼ等しいとする。

以上の仮定から, 元素収支により 1) 消費酸素量とスチレンモノマー C_8H_8 の生成率との関係, 2) 熱損失を仮定した場合の所要加熱量の推定を行う。

図5において M_c は原料1kg-molの中にある炭素のモル数で, ポリスチレンのモノマー単位を基礎とした場合には8である。 M_H は同様に水素のモル数で4となる。 M_{H_2} , M_{O_2} は送入空気中の原料1kg-mol当りの窒素および酸素のモル数である。 m_{H_2} , m_{O_2} , m_{CO_2} , $m_{\text{H}_2\text{O}}$, $m_{\text{C}_8\text{H}_8}$ はそれぞれ生成物の対原料kg-mol当りの窒素, 酸素, 炭酸ガス, 水, スチレンの生成kg-mol数である。ここで, $m_{\text{H}_2}=M_{\text{N}_2}$ とする。 T_o , T_b は雰囲気および流動層温度($^{\circ}\text{C}$), H_a , H_e は装置の加熱量, 熱損失量(kcal)である。

酸素, 炭素, 水素の元素収支方式を次のようにおく。

$$\text{O}_2: M_{\text{O}_2} - m_{\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2} + 1/2 m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

$$\text{C}: M_c = m_{\text{CO}_2} + 8 m_{\text{C}_8\text{H}_8} \quad (4)$$

$$\text{H}_2: M_{\text{H}_2} = m_{\text{H}_2\text{O}} + 4 m_{\text{C}_8\text{H}_8} \quad (5)$$

($M_{\text{O}_2} - m_{\text{O}_2}$)は消費酸素量で ΔM_{O_2} とおき, (3)~(5)から $m_{\text{C}_8\text{H}_8}$ との関係を求めると次式となる。

$$\Delta M_{\text{O}_2} = 10(1 - m_{\text{C}_8\text{H}_8}) \quad (6)$$

$$m_{\text{C}_8\text{H}_8} (\text{kg-molモノマー/kg-mol}\cdot\text{PS})$$

$$= \varepsilon (\text{kg-モノマー/kg-PS})$$

であって,

表5 エンタルピー収支の数値

$$C_{p\text{O}_2} = 7.67 \text{ kcal/kg-mol}^{\circ}\text{C}, \text{ at } 327^{\circ}\text{C}$$

$$C_{p\text{N}_2} = 7.20 \quad "$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 11.31 \quad "$$

$$C_{p\text{oil}} = 0.65 \text{ kcal/kg}\cdot^{\circ}\text{C} = C_{pv}$$

$$T_{bp} = 144^{\circ}\text{C} = 417^{\circ}\text{K}$$

$$\Delta H_v = 21 \times 417/104 = 84.5 \text{ kcal/kg}$$

$$Q_g = 1,051,960 \text{ kcal/kg-mol}$$

$$Q_g^* = 10,115 \text{ kcal/kg}$$

$$\Delta M_{\text{O}_2} \left(\frac{\text{kg-mol}\cdot\text{O}_2}{\text{kg-mol}\cdot\text{PS}} \right) = V_{\text{O}_2} \left(\frac{\text{Nm}^3\cdot\text{O}_2}{\text{kg}\cdot\text{PS}} \right) \times \bar{M} \left(\frac{\text{kg}\cdot\text{PS}}{\text{kg-mol}\cdot\text{PS}} \right) \div 22.4 \left(\frac{\text{Nm}^3}{\text{kg-mol}\cdot\text{O}_2} \right)$$

であるから(6)式は次のようになる。

$$V_{\text{O}_2} = 2.154(1 - \varepsilon) \quad (6')$$

3・2 エンタルピー・バランス

酸化を伴う熱分解装置のエンタルピーは国井の式がある²⁾。これを(3)~(5)式にしたがって整理すると

$$(\alpha + \beta + \omega) = (\varepsilon + \gamma + \delta) \quad (7)$$

となる。 α は熱分解効率で炭化物が生成しない場合には $\alpha = 1$ となる。 β は原料総発熱量当りの全予熱量で本実験では $\beta = 0$, ω は系外からの加熱量÷総発熱量であって電熱加熱しているが未知数とする。

ε は前出の油分生成率, γ は生成物の持出す熱量÷総発熱量, δ は損失量÷総発熱量 $=H_e/Q_g$

$$Q_g = 1,051,960 (\text{kcal/kg-mol}\cdot\text{PS})$$

したがって ω は次によって求められる。

$$\omega = (\varepsilon + \gamma + \delta) - 1 \quad (7')$$

ε は消費酸素量の関係(6)または(6)'から, δ は0.10

表6 500mmφ の元素収支とエンタルピー収支

	26	27	28	29	21	22	23	24	25
M_{O_2}	1.382	3.961	0.918	0.805	1.490	1.449	1.771	1.549	1.715
$M_{C_6H_6}$	0	0	0	0	0.159	0.137	0.179	0.142	0.172
m_{O_2}	0.322	0.994	0.061	0.044	0.496	0.366	0.535	0.423	0.192
ΔM_{O_2}	1.060	2.967	0.857	0.761	0.994	1.083	1.236	1.126	0.523
$V_{O_2} (N m^3/kg)$	0.228	0.639	0.185	0.164	0.214	0.233	0.266	0.243	0.328
m_{N_2}	5.180	14.882	3.453	3.028	5.605	5.451	6.654	5.827	6.488
m_{CO_2}	0.550	1.634	0.665	1.104	0.411	0.546	0.775	0.761	0.943
m_{CH_4}	0.246	0.249	0.170	0.089	0.013	0.064	0.024	0.035	0.084
$m_{C_6H_6}$	0.901	0.765	0.896	0.862	1.000	0.975	0.967	0.954	0.936
m_{H_2O}	0	0.442	0.076	0.374	0.61	0.52	0.80	0.68	0.78
γ	0.059	0.097	0.049	0.053	0.07	0.062	0.07	0.063	0.071
ε^*	0.84	0.765	0.856	0.862	0.893	0.888	0.898	0.894	0.880
$V(CH_4)$	0.053	0.054	0.037	0.019	0.003	0.014	0.005	0.008	0.018
δ	0.060	0.088	0.060	0.068	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
V_{O_2}	0.331	0.430	0.313	0.325	0.285	0.274	0.270	0.272	0.280
β	0	0	0	0	0.036	0.033	0.043	0.035	0.040

ε^* は(8)' 式からの推算値

と仮定し, γ の基礎となる m_{CO_2} , m_{H_2O} を元素収支から $m_{CO_2}=8(1-m_{C_6H_6})$, $m_{H_2O}=4(1-m_{C_6H_6})$ として計算する。測定値および計算値を表4に示した。

生成物はガス, 油分, 水分から成っているため, $\gamma = (\gamma)_{\text{gas}} + (\gamma)_{\text{oil}} + (\gamma)_{\text{H}_2\text{O}}$ とする。

$$\begin{aligned}
 (\gamma)_{\text{gas}} &= (C_{pN_2} \cdot m_{N_2} + C_{pO_2} \cdot m_{O_2} \\
 &\quad + C_{pCO_2} \cdot m_{CO_2}) (T_b - T_o) / Q_g \\
 (\gamma)_{\text{oil}} &= m_{C_6H_6} \{ C_{pO_2} (T_{bp} - T_o) \\
 &\quad + C_{pv} (T_b - T_o) + \Delta H_v \} / Q_g \\
 (\gamma)_{\text{H}_2\text{O}} &= (18/104) m_{H_2O} \{ (1) (100 - T_o) \\
 &\quad + 540 + (0.5) (T_b - 100) \} / Q_g^*
 \end{aligned}$$

ここで計算に必要な値を表5に示した。(7)' 式により得られた γ および $\omega (=Q)$ を表4に示した。

4 500mmφ 実験について

4・1 空気のための部分酸化による場合

表1によると生成ガス中に若干の CH_4 が生成しているが, これを考慮に入れて元素収支をとり, CH_4 , CO_2 の実測値から $m_{C_6H_6}$ と m_{H_2O} を推算する。

$$C: M_C = m_{CO_2} + m_{CH_4} + 8m_{C_6H_6} \quad (3)'$$

$$O_2: M_{O_2} = m_{O_2} = m_{CO_2} + 1/2 m_{H_2O} \quad (4)'$$

$$H_2: M_{H_2} = m_{H_2O} + 4m_{C_6H_6} + 2m_{CH_4} \quad (5)'$$

$$m_{C_6H_6} = \{ M_C - (m_{CO_2} + m_{CH_4}) \} / 8 \quad (3)''$$

(3)'' を(5)' に代入すると,

$$m_{H_2O} = M_{H_2} - 4m_{C_6H_6} - 2m_{CH_4}$$

$$m_{H_2O} = 1/2 (2M_{H_2} - M_C + m_{CO_2} - 3m_{CH_4}) \quad (5)''$$

$$m_{CO_2} = V_{\text{out}} (N m^3/h) ((CO_2) \text{mol} \%)$$

$$\times \left(\frac{1}{22.4 N m^3/kg \cdot \text{mol } CO_2} \right)$$

$$\div \frac{F(\text{kg/h})}{104(\text{kg-PS/kg-mol} \cdot \text{PS})}$$

m_{CH_4} も m_{CO_2} と同様に計算する。

測定値およびこれにより求めた推定値を表6に示した。

エンタルピーバランスは次式となる²⁾

$$\begin{aligned}
 V(CH_4) (Q_{CH_4}/Q_w) \\
 = 0.3279 (Q_g^*/1000) (1 - (\varepsilon + \gamma + \delta)) \quad (8)
 \end{aligned}$$

ここで, $a = 1$, $\beta = 0$, $\omega = 0$ とおいた。 $Q_{CH_4}/Q_w = 3.12$ であり, したがって次式となる。

$$V(CH_4) = 1.063 (1 - (\varepsilon + \gamma + \delta)) \quad (8)'$$

$$\begin{aligned}
 (\gamma)_{\text{gas}} &= \{ C_{pN_2} \cdot m_{N_2} + C_{pCO_2} \cdot m_{O_2} \\
 &\quad + C_{pCO_2} \cdot m_{CO_2} + C_{pCH_4} \cdot C_{CH_4} \} (T_b - T_o) / Q_g
 \end{aligned}$$

$$(\gamma)_{\text{oil}} = \{ C_{pO_2} \varepsilon (T_b - T_o) + 84.5 \varepsilon \} / Q_g^*$$

$$(\gamma)_{\text{H}_2\text{O}} = (18/104) m_{H_2O} \{ (1) (100 - T_o) \\ + 540 + (0.5) (T_b - 100) \} / Q_g^*$$

$$C_{pCH_4} = 12.6 \text{ kcal/kg-mol} \cdot ^\circ\text{C, at } 327^\circ\text{C}$$

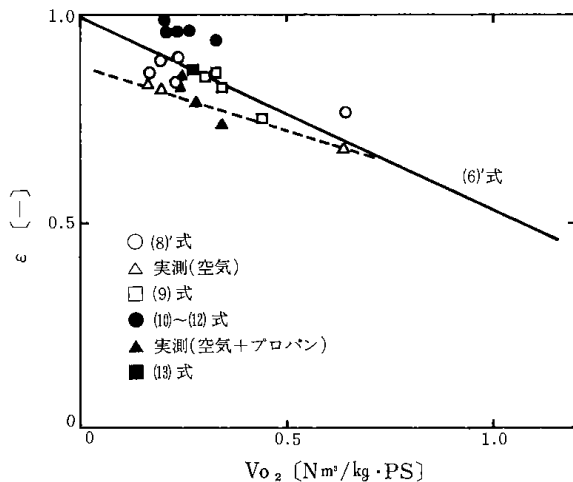
(8)' 式から損失熱 δ は平均0.07とおける(表6)。

また必要酸素量 V_{O_2} ($N m^3/kg$) の式は次式となる。

$$\begin{aligned}
 V_{O_2} &= 0.556 + 1.658 (\gamma + \delta) - V(CH_4) \\
 &\quad \times (0.44) - (0.495) \varepsilon \quad (9)
 \end{aligned}$$

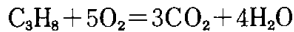
(9) 式により求めた V_{O_2} を表6に示した。

(48)

図6 油分収率 ε と必要酸素量の関係

4・2 プロパン排ガスを送入した場合

プロパンの燃焼生成ガスの項が付加される。



ここにプロパンは完全に燃焼して流動層に送入されたとする。この概念図を図5-bに示した。

元素収支は、

$$\begin{cases} \text{C: } M_{\text{C}} + 3M_{\text{C}_3\text{H}_8} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{CH}_4} + 8m_{\text{C}_2\text{H}_4} & (10) \\ \text{O}_2: M_{\text{O}_2} - m_{\text{O}_2} = m_{\text{CO}_2} + 1/2m_{\text{H}_2\text{O}} & (11) \\ \text{H}_2: M_{\text{H}_2} + 4M_{\text{C}_3\text{H}_8} = m_{\text{H}_2\text{O}} + 4m_{\text{C}_2\text{H}_4} + 2m_{\text{CH}_4} & (12) \end{cases}$$

となる。4.1節と同様にして $m_{\text{C}_3\text{H}_8}$ および $m_{\text{H}_2\text{O}}$ を求めて表6に示した。 $\delta = 0.07$ として(9)'式を用い V_{O_2} とその関係が求められる。

$$\begin{aligned} V_{\text{O}_2} &= 0.556 + 1.658(\gamma + \delta - \beta) \\ &\quad - V(\text{CH}_4)(0.44) - (0.495)\varepsilon \end{aligned} \quad (13)$$

ここに β は入口ガスの熱量で次式である。

$$\beta = \{C_{p\text{O}_2} \cdot M_{\text{O}_2} + C_{p\text{N}_2} \cdot M_{\text{N}_2} + C_{p\text{C}_3\text{H}_8} \cdot M_{\text{C}_3\text{H}_8}\} (T_i - T_o) / Q_g$$

$$C_{p\text{C}_3\text{H}_8} = 37.1 \text{ kcal/kg-mol, at } 527^\circ\text{C}$$

$$C_{p\text{O}_2} = 8.1 \quad \text{''} \quad \text{''}$$

$$C_{p\text{N}_2} = 7.5 \quad \text{''} \quad \text{''}$$

(13)式により計算した値を表11に示した。本表からみると流動層中に C_3H_8 と O_2 を送入する方が空気の場合より若干必要酸素量が少なくなる。

以上の結果を $V_{\text{O}_2} (\text{Nm}^3/\text{kg})$ と ε の関係として、まとめて図6に示した。1200mmφ流動層の実測値は表7の通り、その値が非常に低くなっているが、表7の分析値からもわかるように、可燃性ガス (CO , H_2 , $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$) が排出し二次分解によるガス化が起きていることによると考えられる。

ポリスチレンの分解については(6)'式による V_{O_2} と ε の関係がほぼ成立すると考えられる。

表7 1200mmφ装置の運転結果

操 作 条 件	結 果
空気量, 流動用 190Nm ³ /h シール用 5 "	回収油量 162l/h 油分密度 0.95g/ml 回 収 率 76wt%
廃ポリスチレン処理量 213kg/h	生成ガス kg/h mol%
分解層内温度 490℃	H ₂ 0.09 0.5
炉 頂 温 度 530℃	N ₂ 193.5 77.4
消費酸素量	CO 16.25 6.5
$\text{O}_2 = 195 \times 0.21/213$ $= 0.192$	O ₂ 1.14 0.4
	CO ₂ 43.71 10.2
	C ₁ 1.43 1.0
	C ₂ 5.45 2.2
	C ₃ 2.62 0.7
	Total 99.0
	C ₂ 0.06
	C ₃ 0.76
	C ₄ 2.10
	C ₅ 1.64
	C ₆ 1.94
	C ₇ 0.84
	C ₈ 0.18
	B 1.42
	T 2.82
	E.B 0.08
	O-X 0.02
	sty 1.22
	Total 13.24

5 結 言

ポリスチレンの熱分解におけるエンタルピーバランスの計算例を示した。実験値により物質収支とエンタルピーバランスについて考察し、必要酸素量と油分収率との推算を行い、ほぼ実用的な値を得ることができた。ポリスチレンをはじめ他のポリマーの分解についても、油分収率を上げるにはガス化を防ぐようフリーボード(流動層の上の部分)での酸化や二次分解が起これないように操作しなければならない。1200mmφで ε が V_{O_2} に対し少なく出たのは、フリーボードでの二次分解反応によるものであろう。

謝 辞

終りに、本報をまとめるにあたり助言下さった廃棄物工学研究所三井茂夫氏(前第3部長)北海道大学教授遠藤一夫氏、東京大学工学部助教授吉田邦夫氏、共同研究を行った日揮㈱に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 西崎寛樹, 伊勢隆, 熱管理と公害, Vol.26(7),
33 (1974)
- 2) 国井大蔵, 化学工学, **29**, 286 (1965)

Pyrolysis of Polystyrene Waste by Partial Oxidation in Fluidized Bed

by Hiroki NISHIZAKI

This is the basis of feasibility for partial oxidation processes of polystyrene wastes by an air, which can be operated without heat supply. The study was carried out in several kinds of fluidized bed reactor, 15, 30, 50, 120cm ID. The results concerning analysis of gas and liquid products, material and enthalpy balances was discussed.

(公害と対策, Vol. 13 No. 8, 859~865)

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

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(A P P)の流動層による熱分解を行った。A P P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110mmの層内に連続的に供給した。A P Pの部分酸化によって、流動層温度を400℃から640℃の範囲に十分維持することができ、A P Pはガスと油に熱分解された。

ガスと油の収量はそれぞれ7～36wt%と50wt%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。

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¹⁾²⁾。

アタクチックポリプロピレン(以下A P Pと略記する)はアイソタクチックポリプロピレン(以下I P P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の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^{3)～10)}。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、安藤らのスクリュエ熱分解法¹¹⁾と黒木らの固定層によるガス反応¹²⁾¹³⁾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¹⁴⁾¹⁵⁾。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℃と低い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A P Pの分解を流動層で行ったときの、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。

1 実 験

・ 1・2 試料および流動粒子

本研究に用いた試料のA P Pは三井石油化学㈱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A P P 1が12000～14000, A P P 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A P P 1とA P P 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。A P P原料および標準P P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 0.105～0.345mm, 平均径 $\bar{d}_p=0.233$ mm, 真比重 $\rho_s=2.65$ g/cm³,

かさ密度 $\rho_B = 1.40 \text{ g/cm}^3$ 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。

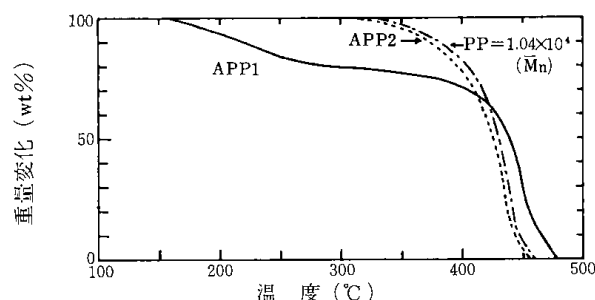


図1 TG曲線(1.66cm/sec)

昇温速度: 10°C/min , 試料: 5 mg

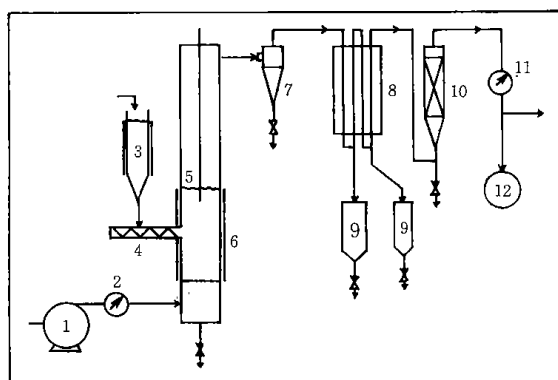


図2 実験装置

1: ブローヤ, 2: ガスメータ, 3: APP溶融槽
4: スクリューフィーダ, 5: 流動層, 6: 外部加熱炉, 7: サイクロン, 8: 冷却器, 9: 受器,
10: デミスター, 11: ガスメーター, 12: ガス分析計

1・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製で内径110mm, 分散板上の円筒部全長1000mmである。分散板はSUS-27製の多孔板で開孔比1.0%, 孔径1.0mm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鋼網が付けてある。流動層側方に原料APPを導入するためのスクリュ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, 900mmの位置に熱電対を挿入した。

試料のAPPは内径110mmの電気加熱槽で溶融し,

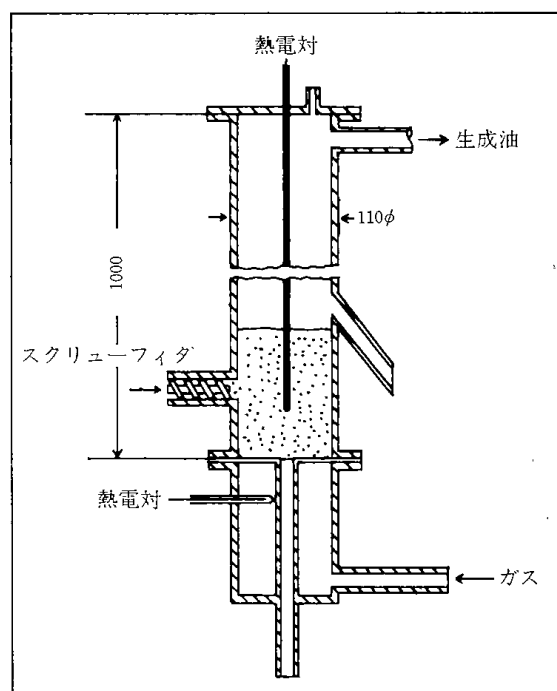


図3 流動層

160°C の一定温度に加熱されたスクリュ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。APP2についてはさらにスチールウールを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。

1・3 実験操作

まず, 所定の反応条件になるまで, 2kg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

表1 実験結果の1例

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 ~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 ₆	3.66	(4.4)	7.70	(8.4)	13.01	(12.4)	16.40	(7.9)
C ₃ H ₈	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 ₅ 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	

した。CO₂, C₂H₄, C₂H₆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。

C₃H₆, C₃H₈, ブタジエン, プテン類, プタン類のC₄成分, ペンタジエン, ペンタン類, ペンテン類のC₅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℃であった。C₄成分はC₄H₈, C₅成分はC₅H₁₀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エ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(C₇~C₃₀)および標準ポリスチレン(600~4000)を用いて行った。

原料APPの分子量はベンゼンを溶媒とした1%以下の溶液の固有粘度をUbbelohde粘度計を用い30

℃で測定した。分子量の決定は次式¹⁶⁾によった。

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

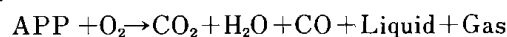
ここで, $[\eta]$ は濃度0に内挿した固有粘度, $[M]$ は粘度平均分子量である。

2 実験結果および考察

2・1 生成物の収率

実験条件は, 分解温度が400~640℃, 流動化空気線流速(U₀)は空筒基準常温換算で3.0~6.0cm/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_{CO₂, H₂O, 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¹⁷⁾。

$$Y_{Gi} = \frac{(\text{C}_i\text{H}_j) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_o} \times \frac{M_{GiHj}}{F}$$

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

$$Y_{\text{CO}_2} = \frac{(\text{CO}_2) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_o} \times \frac{Mc}{F}$$

$$Y_{\text{CO}} = \frac{(\text{CO}) \cdot V}{22.4} \times \frac{273}{273 + t_o} \times \frac{Mc}{F}$$

$$Y_{\text{H}_2\text{O}} = w / F \times 100 \left(1 - \frac{16}{18} \right)$$

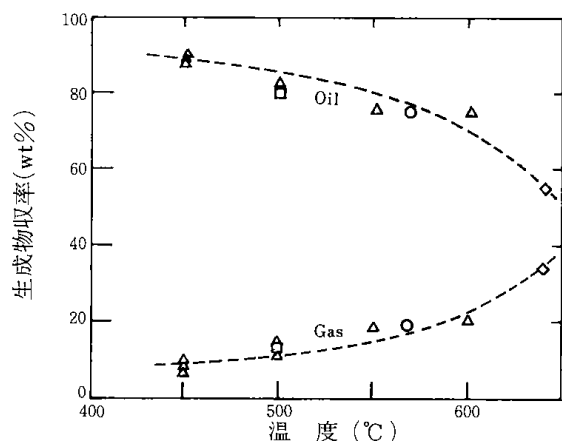


図4 温度と生成物の関係

U_o (cm/sec) —

Δ : 3.0, $\square$: 4.0, $\circ$: 5.0, $\diamond$: 6.0

ただし,

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

(C_iH_j) , (CO_2) , (CO) : 生成ガスの濃度 (vol%)

V : 生成したガスの量 (l/hr)

t_o : 分析温度 (ガス量測定温度) で定温 ($^{\circ}C$)

$M_{C_iH_j}$, M_C , M_{O_2} , M_{H_2O} : それぞれ生成物の分子量で, C_iH_j は水素, 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。

2・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APP2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⁹⁾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 $^{\circ}C$ で80wt%が600 $^{\circ}C$ では20wt%へと激減しているが、流動層では500 $^{\circ}C$ で同じく約80wt%が600 $^{\circ}C$ に温度が上昇しても約70wt%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。

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。APP2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_6 とも温度上昇とともに増加の傾向を示している。

2・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 $^{\circ}C$, ガス速度が4.0cm/sec, 供給速度が2.03, 2.75, 3.57 kg/hrの条件で行った。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ほぼ一定となった。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, 1.06wt%と減少傾向を示した。

2・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 $^{\circ}C$ 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 $^{\circ}C$ で測定したが、分解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 $^{\circ}C$ 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、APP1の方がAPP2の生成油とくらべて粘性が低く、APP1では $\mu=0.0118\sim0.0285$ poiseであり、APP2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、APP1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10730cal/gであった。

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沸点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¹⁸⁾、次式で定義されるものである。

$$K = \sqrt[3]{T_{bp}/d}$$

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

(54)

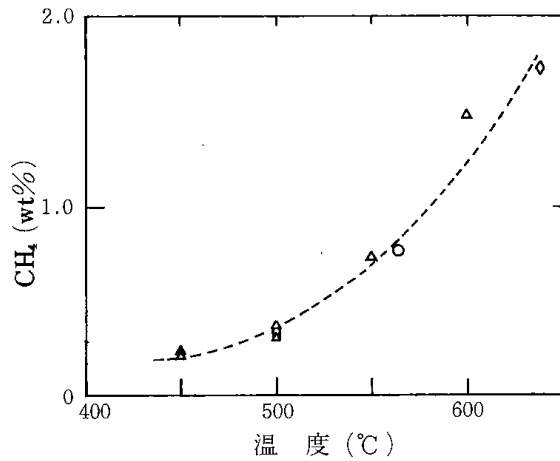


図5 メタン収率 (APP2)

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

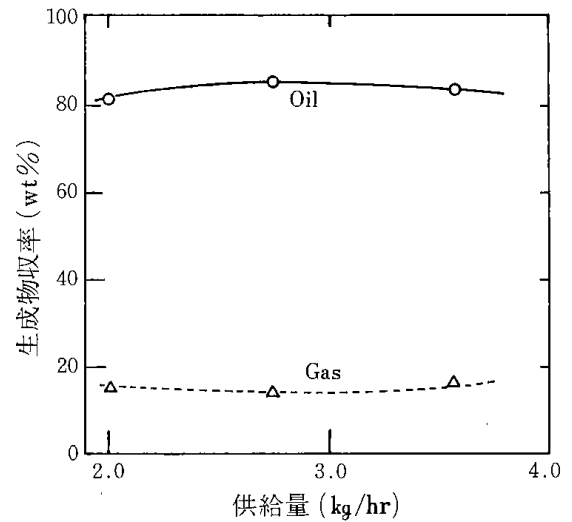
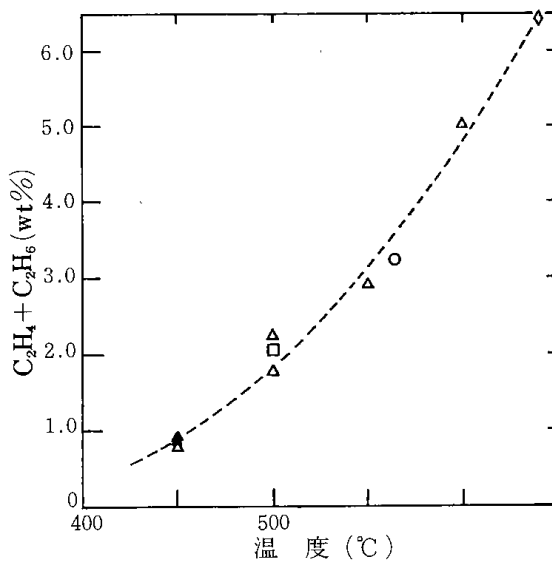


図8 供給量の影響

分解温度: 500°C, U_o : 4.0 cm/sec

図6 C₂成分の収率 (APP2)

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

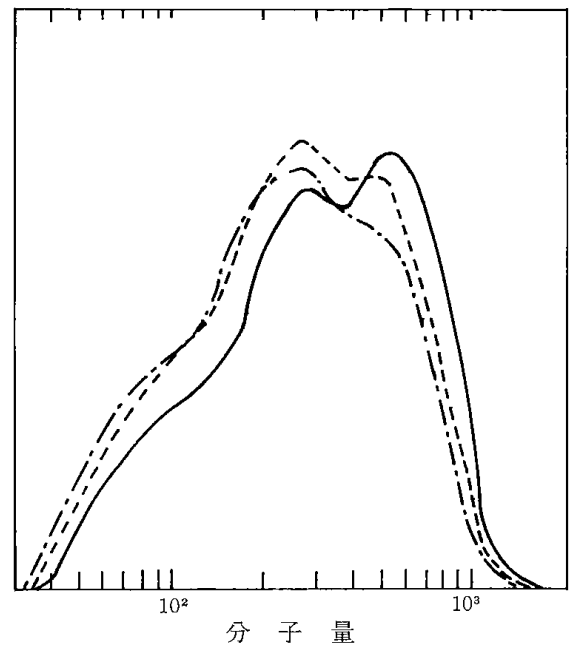
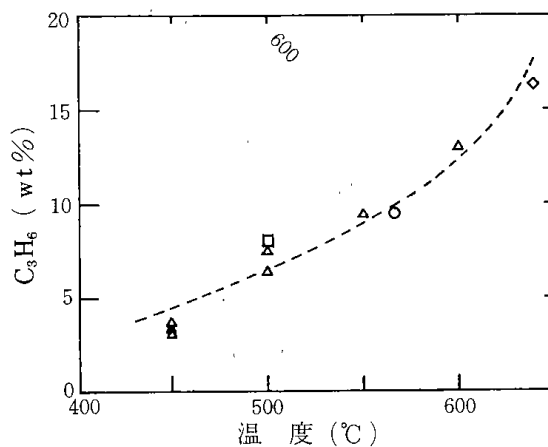


図9 分子量分布 (APP1)

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

図7 C₃H₆の収率 (APP2)

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

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。

2・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エ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。

表2 生成油の性状

No.	Temperature (°C)	U_o (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	0.0338	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						11050				

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

図9はAPP1を原料として500℃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として示したものである。黒印がAPP1で、白印がAPP2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、APP2の方がAPP1にくらべて分子量が*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℃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_o の変化を示しているが、APP1およびAPP2とも U_o の影響は小さい。

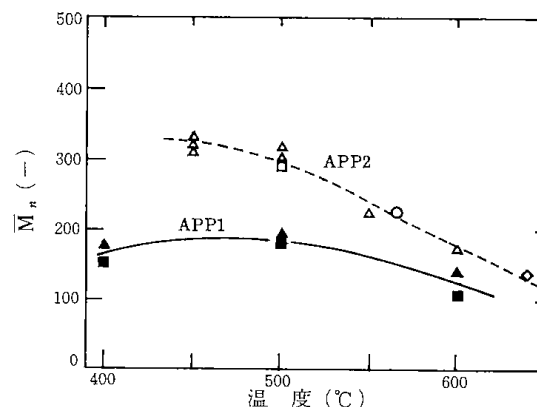


図10 生成油の平均分子量の温度変化

U_o (cm/sec) —

△▲: 3.0, □■: 4.0, ○: 5.0, ◇: 6.0

$\bar{M}_w / \bar{M}_n$ 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℃以上の留出温度ではボトムの温度が360℃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℃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ンニアン原

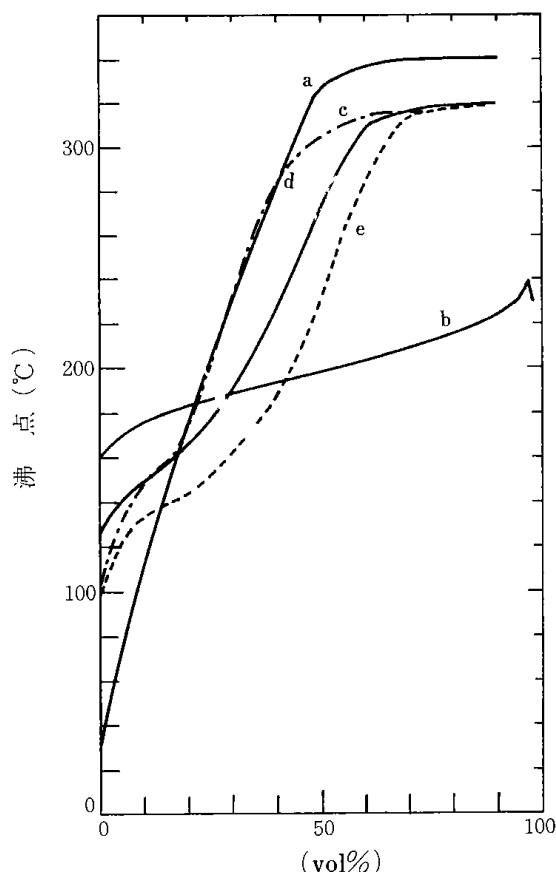


図11 生成油の蒸留曲線

a : イラニアン原油, b : 灯油, c : 分解油
No 25, d : No.34, e : No.35

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¹²⁾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¹⁴⁾¹⁹⁾²⁰⁾。

この原因は流動層は伝熱がよく、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反応器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、酸化生成物を推進させるのに役立っている。

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った。本研究はA P P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) 生成油分はイラニア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。

謝 辞

終りに、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(前第3部長)三井茂夫氏、A P P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課長に心から感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) H. Sinn, *Chem.-Ing.-Tech.*, **46**, 579(1974).
- 2) 市川道雄, 安藤 宏, 石油誌, **18**, 559(1975).
- 3) S. L. Madorsky, S. Straus, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **53**, 361(1954).
- 4) 小方芳郎, 松山一夫, 工化, **71**, 100(1968).
- 5) L. A. Wall, S. Straus, *J. Polym. Sci.*, **44**, 313 (1960).
- 6) A. R. Coverhill, G. W. Taylor, *Polymer*, **16**, 193(1965).
- 7) 松崎 啓, 大沢善次郎, 今井十裕, 工化, **70**, 2360(1967).
- 8) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, **1975**, 192.
- 9) 飯田武揚, 飯田武夫, 野崎 弘, 鋤柄光則, 日化, **1976**, 837.
- 10) Y. Tsuchiya, K. Sumi, *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 1599(1969).
- 11) 猪俣 紀, 安藤 宏, 阿部敏次, 松沢貞夫, 清水征生, 燃協誌, **53**, 715(1974).

- 12) 黒木 健, 沢口孝志, 羽島利生, 河島 徹,
池村 紘, 日化, **1976**, 322.
- 13) 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.
- 14) S. Mitsui, H. Nishizaki, K. Yoshida,
"Fluidization Technology", Hemisphere Pub.
Co. (1976) Vol. 2, p. 561.
- 15) 西崎寛樹, 吉田邦夫, 遠藤一夫, 化工,
41, 19(1977).
- 16) N. Kuwabara, S. Higashide, M. Nakata,
M. Kaneko, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 285(1969).
- 17) 功力泰碩, 国井大蔵, 富永博夫, 酒井朝也,
真淵俊介, 竹重浩祐, 石油誌, **16**, No.3, 232(1973).
- 18) W. L. Nelson, "Petroleum Refinery Engineer-
ing", 4 th. Ed., Mc Grow Hill (1958)p. 81.
- 19) 西崎寛樹, 日化, **1976**, 331.
- 20) 黒木 健, 沢口孝志, 池林信彦, 池村 紘,
崎川範行, 日化, **1976**, 1766.

Oil Recovery from Atactic Polypropylene by Fluidized-bed Pyrolysis

Hiroki NISHIZAKI, Mikio SAKAKIBARA, Kunio YOSHIDA
and Kazuo ENDOH

Pyrolysis of atactic polypropylene (APP) by means of fluidized bed was studied. APP was melted and then fed continuously into a bed of 110mm 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 7~36wt% and above 50wt%, 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.

(日本化学会誌, No.12, 1899~1906 (1977))

気固系流動層の分散板に関する研究

齊藤喜代志

緒 言

気固系流動層については、その流動状態の良否を把握することが困難であるが、いくつかの検出器を使用した研究がなされている。そのうち、本研究では、外置式の差圧測定法を分散板の各孔に取り付け、圧力降下の変動を時間的に記録し、流動状態の解析のために、指数を表示する方法を利用した。流動層底部の分散板の開口比を変えて分散板の各孔の流動状態を測定し、また、層高、空気流速を変えて、流動状態におよぼす影響をしらべた。

1 実験方法および試料

流動層の流動化状態は、透明容器の外部からの観察によって経験的に判別が可能だが、本研究においては、通常の流動状態を示す範囲内で、各々の場合の流動状態の良否を比較検討するために、流動圧力降下(分散板孔における流速)変動の割合 X を使用した。図1aは、流動圧力降下の変動を記録したものである。

流動圧力降下変動の割合 X (%)

$$= \frac{\text{黒塗り部分の面積}}{\text{静止層から最高層までの全面積}} \times 100 \dots (1)$$

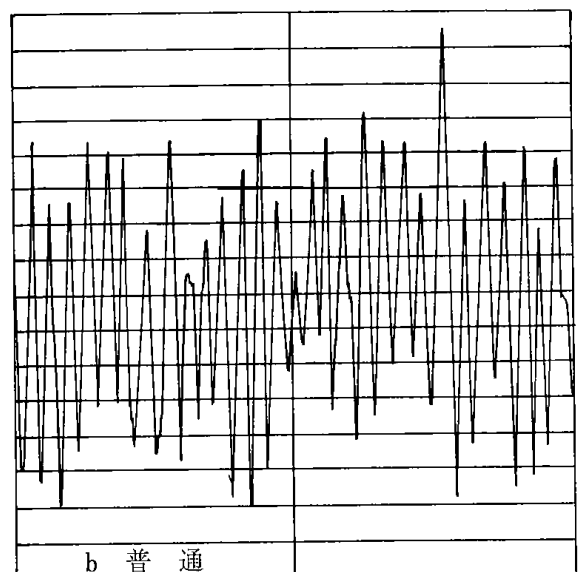
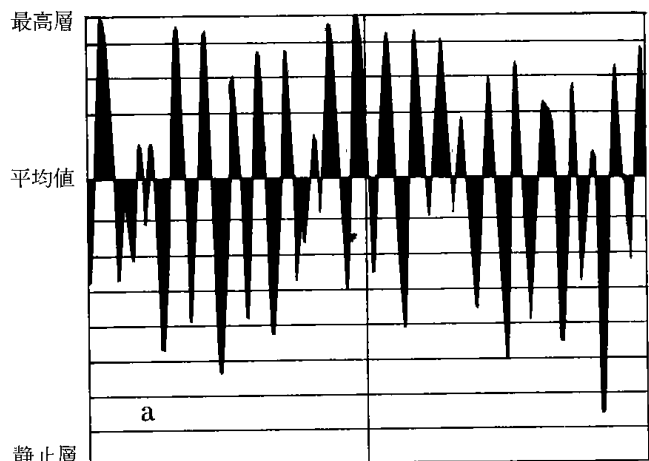
(1)式は、流動層内におけるガスと粉体の混合の不均一性をあらわし、本研究では、この値が小さくなるほど、流動状態は良好であると判定した。図1bは普通の流動状態を示し、図1cはスラッシング状態を示している。圧力変動は8秒間の記録をとり、その波形記録から算出した。この程度の時間で、波形曲線の不均一性の再現性は良好であった。

実験装置のフロースキームは図2で、ルーツブロアーからタンク、オリフィスを経て、直径200mmの鋼管に空気を送っている。分散板概略図は図3で、16個の孔があり、内径が4mm、6mm、8mmのノズルを付け変えることができ、ノズルの入口付近とノズルの内部における圧力の差の時間的変動を測定した。測

定箇所は、分散板0mm(中心)、40mm(中間)、80mm(壁側)の3点である。

圧力変動は、固有振動数2000Hz以上のステンレス製のダイヤフラム差圧発信器と、それに追従する記録装置で記録させたため、実験で変動する圧力降下の振動数に比べて十分に大である。

試料は、アルミナセメントをフルイ分けたもので



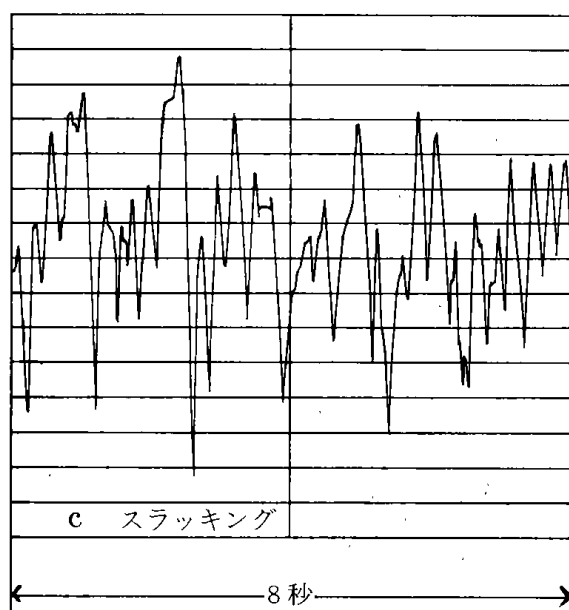
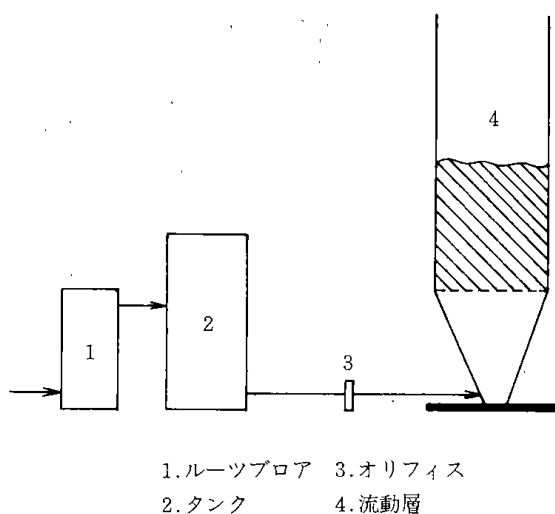


図1 流動層の時間的変動状態



1. ルーツプロア 3. オリフィス
2. タンク 4. 流動層

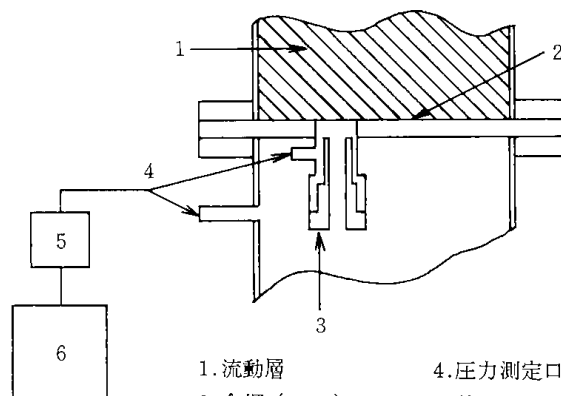
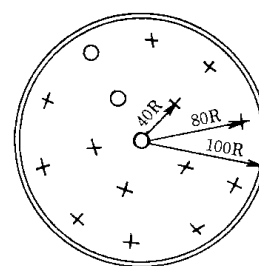
図2 フロシート

平均粒径0.29mm, 流動化開始速度10cm/sec. 比重2.7である。試料の性質の基準としては, 流動化開始速度を用いた。

2 実験結果

2・1 流動層内の観察

アクリル板でできた直方体の容器に粉体を入れ, 粉体層の底面の中心部に図4のように小さな空気送入口を一個もうけて空気を吹き込むと, 気泡は, 上昇中に横に広がり, 粉体層を崩壊して空気は逃れて行く。ここで, 気泡と粉体層が運動する流動領域と外方の静止する領域に分れ, 流動領域は上に広くな



1. 流動層 4. 圧力測定口
2. 金網 (120μ) 5. 差圧発信器
3. ノズル (4.6.8φ) 6. 記録計

図3 分散板概略図

って扇形となる。

2・2 流動層の分散板

円筒形流動層においては, 上述の観察から分散板の空気流入孔を多数設けると, 多数の気泡が同時に発生し, これらが集まって大きな気泡となり, スラッキングが生ずる可能性が大となる。したがって, 分散板の開口比を小さくするか, 分散板の孔を小さくする方がスラッキングを防止するうえで, 有効と考えられる。内径200mm, 静止層高240mmで, 分散板の開口比0.64%, 1.44%, 2.55%にした場合に対するXと ΔP の関係を図5aに, その流動状態における圧力降下変動の波形を図5bに示す。

これらのXおよび波形から, 分散板の開口比が小さくなるとともに, 良好な流動状態に近ずいていくことを示す。けれども, 分散板の開口比が小さくなると, 分散板による圧力損失が大きくなるため, 実装置の場合は, 圧力損失による経済性を考慮する必要がある。

2・3 分散板の孔の位置による不均一性

流動層の動きは, 発生した気泡が層底から上昇すると, その周囲から粉体が崩れてきて層底をふさぐために, 分散板はある速さで閉鎖される。そのため, 気体の吹き込み流速, 層高, 分散板の開口比によって, 分散板の各孔の流動状態は変化することになる。

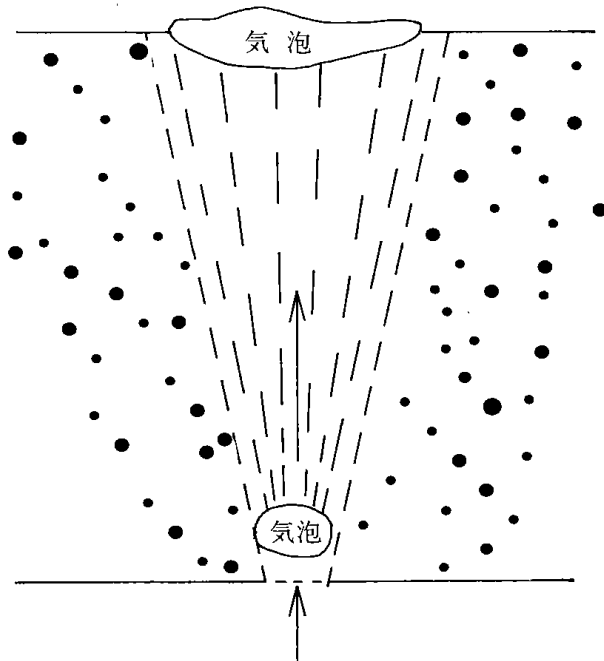
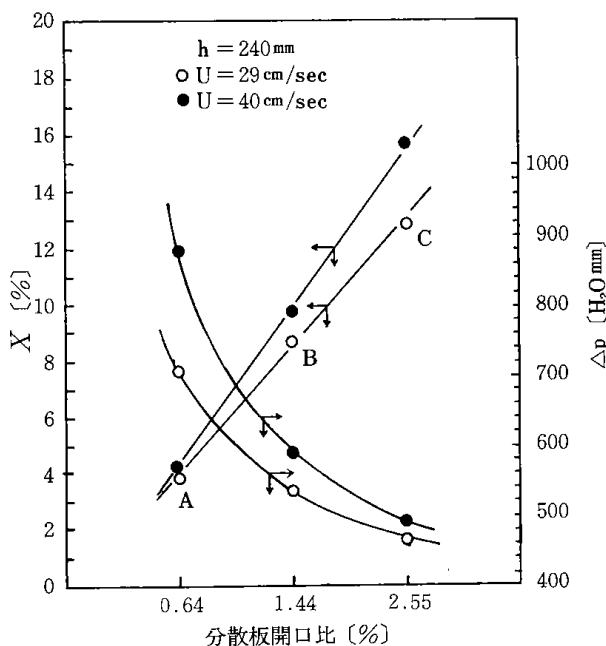


図4 流動層の観察

図5a 分散板開口比による X と Δp の関係

空筒速度22~44cm/sec. 層高80~320mm, 分散板開口比0.64%, 1.44%, 2.55%のとき, 分散板0mm(中心), 40mm(中間), 80mm(壁側)の X と高層による変化を図6a, 6b, 6cに示す。各々の分散板の開口比が層高80mmのとき, 空筒速度を大きくしても X が比例して大きくなる傾向がでていない。これは, 層高が浅いために, 流動が局部的となり, 粉体と気体が接触しない部分ができているものと予想される。

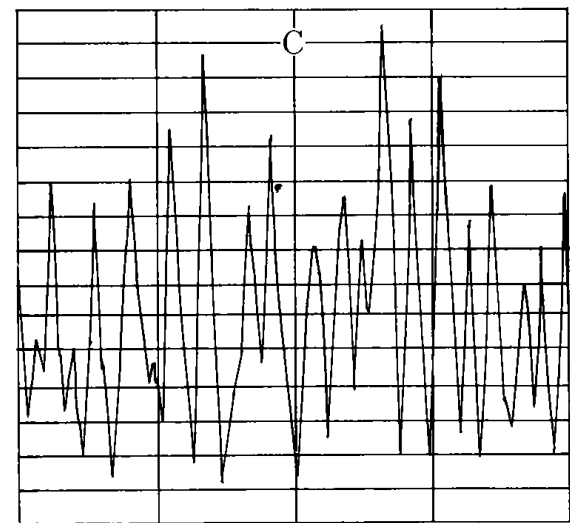
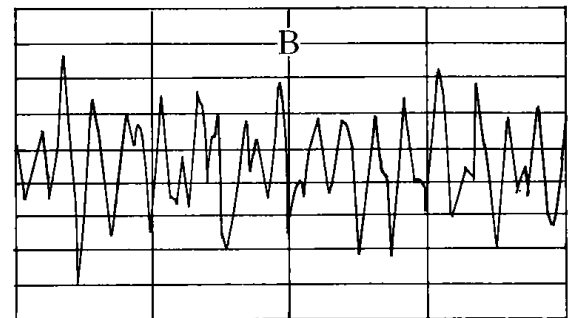
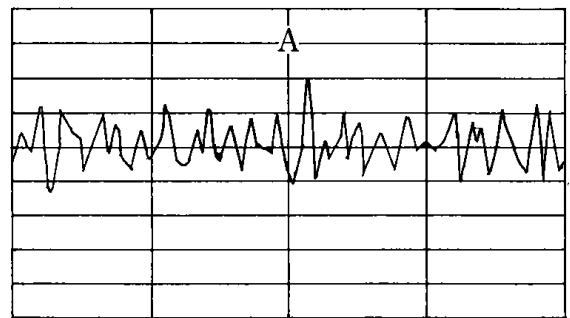


図5b 圧力降下変動波形

開口比2.55%のとき, 層高160mmまで上述の傾向がでている。各々の分散板の開口比が層高240mm以上では, 空気流速を大きくすると比例して不均一性は大きくなる。場所についての, 不均一性については, 0mm>40mm>80mmの順となる。すなわち, 流動層の中心部と壁側とは, 気体と固体の接触, 混合度が違うと考えられる。

2・4 流速および層高による流動性能

濃度, 温度などを均一にするためには, 層内の粒子の混合が十分おこなわれる必要がある。そのため各々の分散板で, 流速と層高による流動層の不均一

性が最小になる良好な条件を調べる必要がある。

図7a, 7b, 7cは、分散板0mm(中心)で、流速一定での K と層高との関係を示す。実験範囲内で、各流速での流動層不均一性は、流速の増加とともに大きくなり、また、分散板の開口比が大きいほど大きくなっている。

分散板開口比0.64%では、流速と層高が変わっても流動性能の変化は少なく、良好な流動性を示している。分散板開口比1.44%では、層高が320mmで接近している。分散板開口比2.55%では、層高80mmで接近しているように見えるが、図6bのように流動が局

部的になるためと考えられ、全体的に不規則である。

2・5 気泡の振動数

気泡として流動層内を上昇するガス(空気)量は流動化開始速度以上であり、吹き込み流速と流動化開始速度の差に相当する量が気泡となって上昇するとされている。測定された変化の振動数を気泡の発生頻度と考え、1秒間の波形記録より求めた。

図8は、気泡の振動数と層高の関係を示す。周期的な変動は、空気流速と層の深さの増加に伴って大きくなるが、気泡の振動数は、層高によって決まり、空気流速、分散板の開口比に関係しない。

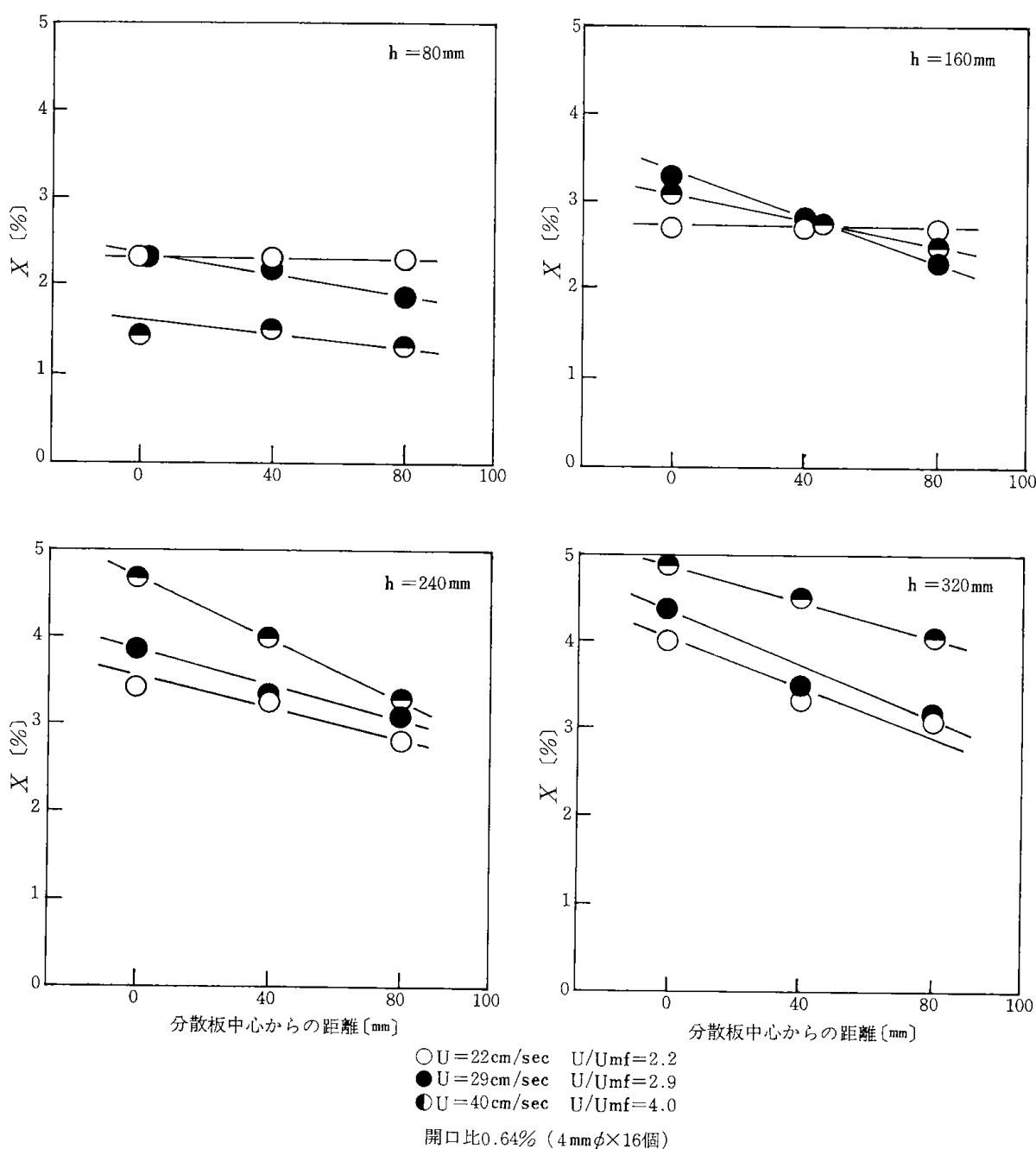


図6a 層高別による X と分散板中心からの距離との関係

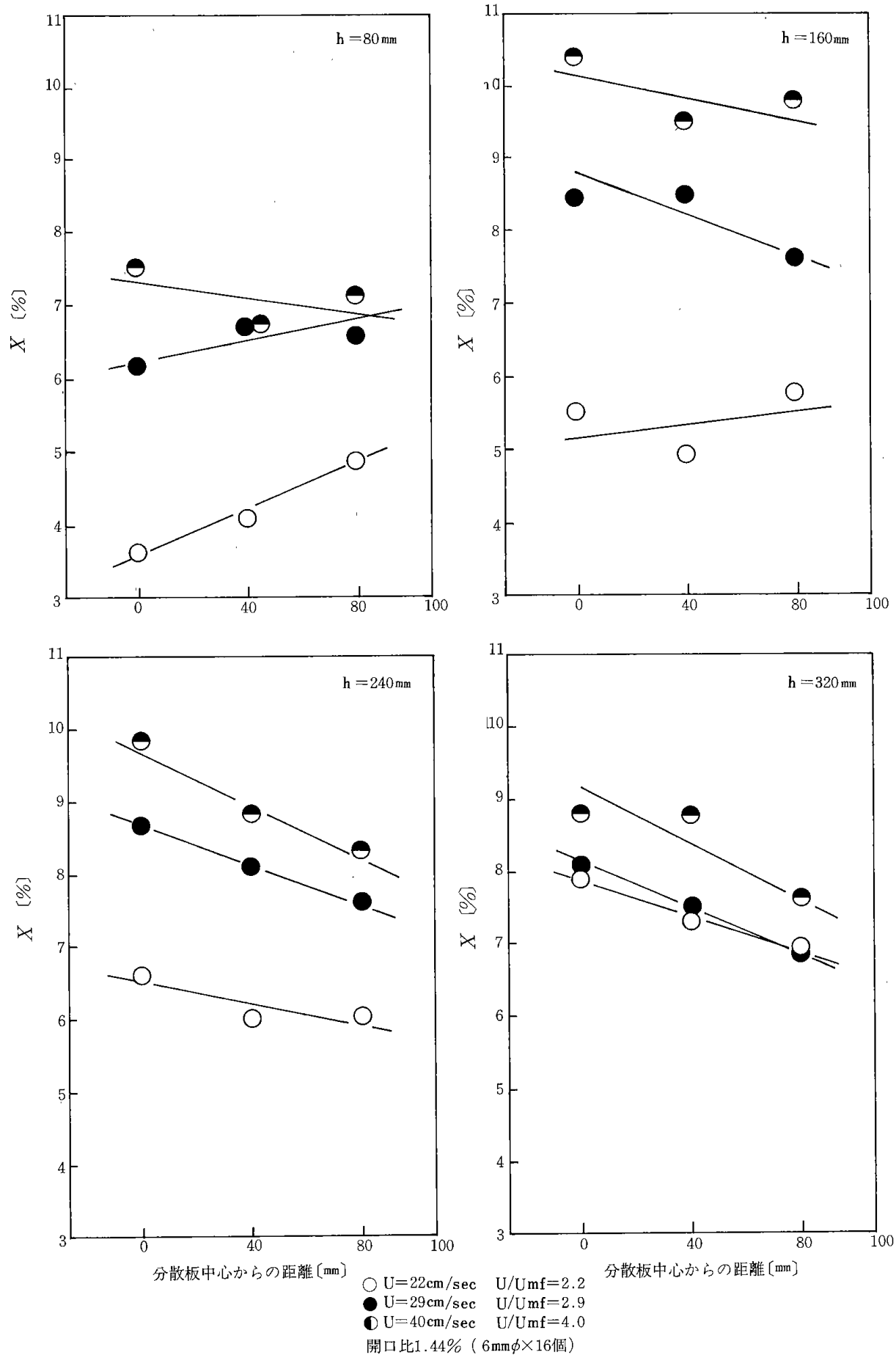


図 6 b 層高別による X と分散板中心からの距離との関係

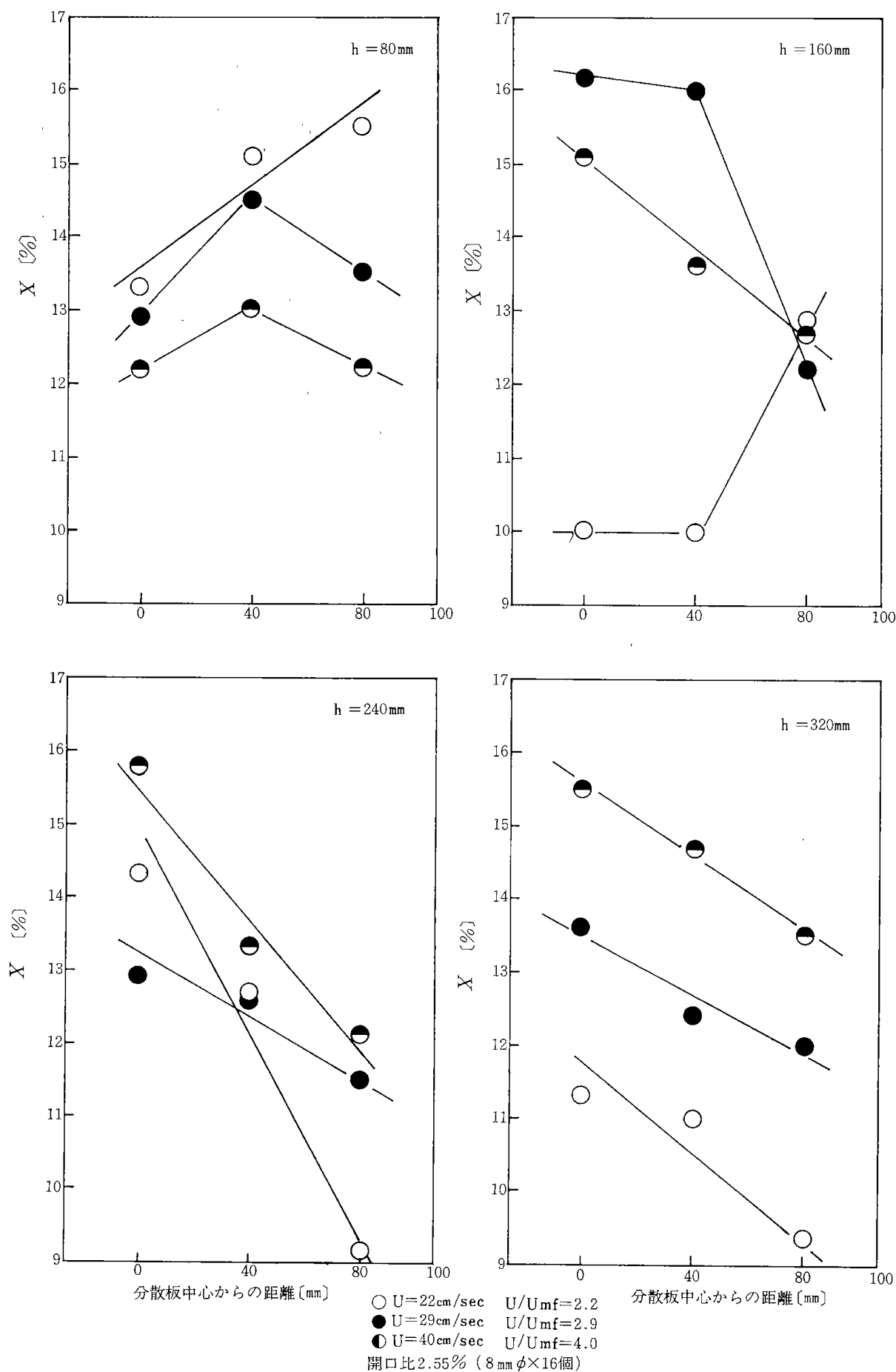


図 6c 層高別による X と分散板中心からの距離との関係

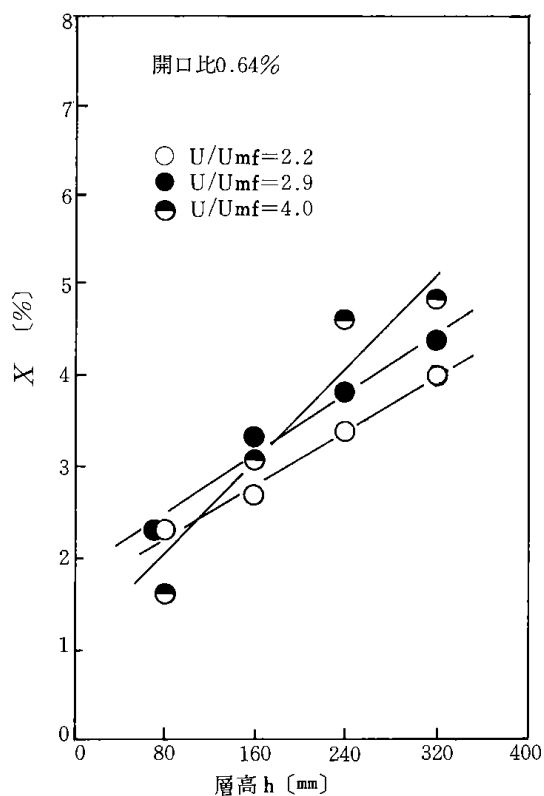
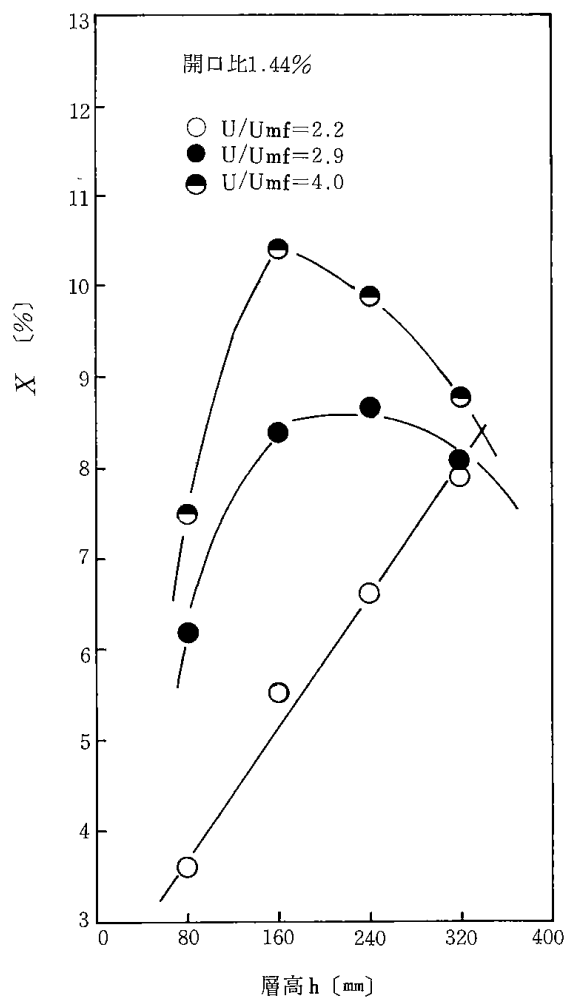
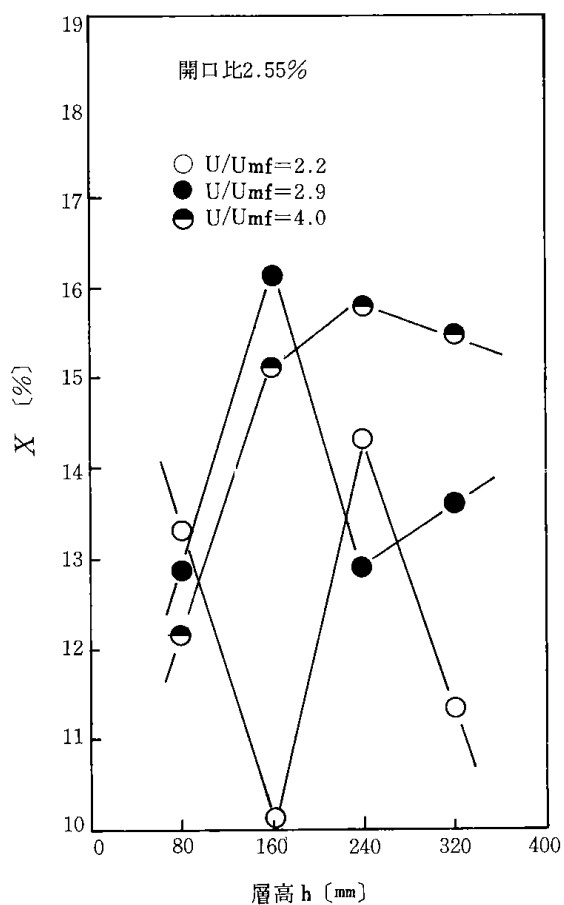
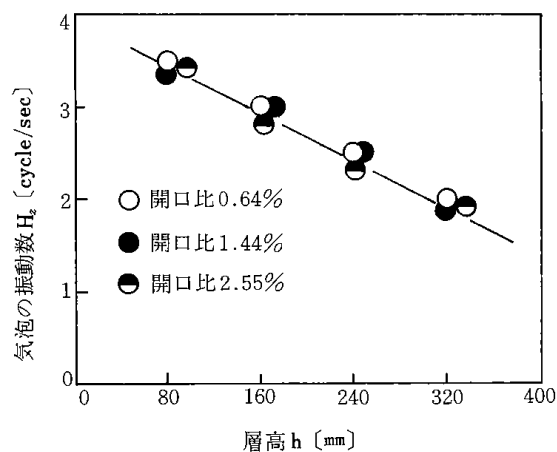
図7 a X と層高の関係図7 b X と層高の関係図7 c X と層高の関係

図8 気泡の振動数と層高の関係

結 言

分散板の開口比を変えて、分散板の各孔の流動状態を測定し、層高・空気流速の流動状態におよぼす影響をしらべるため、流動層圧力降下の変動の波形記録から流動圧力降下変動の割合 X を表示する方法より、各々の条件における流動状態を比較した。

その結果、1) 分散板の開口比が小さくなると良好な流動状態を示すが、分散板の圧力損失が大きくなる。2) 分散板の各孔の流動状態は不均一で、中心 > 中間 > 壁側の順となった。3) 分散板の開口比が 0.64 % の場合には、流速、層高によらず流動化状態が比較的均一であった。4) 実験範囲内で、気泡の振動数は層高によってのみ変化した。

以上の事がらを、流動化反応などの実装置を設計する場合には、十分考慮することが望ましいとおもわれる。

謝 辞

この研究は公害資源研究所で行ったもので、公害第 4 部第 2 課長河村良男氏にお礼申します。

使用記号

Umf : 流動化開始速度 [cm/sec]
 h : 静止層高 [mm]
 X : 流動圧力降下変動の割合 [%]
 ΔP : 圧力損失 (H₂O mm)
 U : 空筒平均流速 [cm/sec]
 Hz : 気泡の振動数 [cgcle/sec]

Study on Distributor of Fluidized Bed

by Kiyoshi SAITO

The effect of fluidization was studied on measuring the pressure vibration at the distributor. The experimental apparatus were consisted with the polymethacrylate tube of 200mm ID, the nozzle of the distributor of 4,6,8mm ID, and diaphragm type differential pressure gauge. The fluidized particles were used alumina cement of 0.29 mm dia, Umf=10 cm/sec. The experiment conditions were $u_0=29\sim40$ cm/sec, bed height=80~320 mm, open area=0.64, 1.44, 2.55%. The results of this study that in the fluidization most uniformity was at the open area of 0.64% independent of gas velocity and bed height.

北海道工業開発試験所報告

第 17 号

昭和53年 3 月30日 印刷

昭和53年 3 月31日 発行

発 行 所	工業技術院北海道工業開発試験所
	札幌市豊平区東月寒41-2
	電 話 011 (851) 0 1 5 1
印 刷 所	協進印刷株式会社
	札幌市東区北23条東7丁目
	電 話 011 (751) 3 8 6 0
