

# 北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL  
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第20号

昭和55年 3月

## 目 次

### — 報文 —

- 流動層における気泡の挙動.....富田 稔・安達富雄.....(1)
- 横型攪拌槽の液混合におよぼす仕切板の影響.....三浦正勝.....(7)
- ポリスチレンの熱分解とその分解速度.....斉藤喜代志・富田 稔.....(17)

工業技術院

北海道工業開発試験所

# 流動層における気泡の挙動

富田 稔, 安達 富雄

## 1. 緒 言

流動層内では、分散板を通して吹き込まれたガスの一部は気泡となって成長しながら上昇し、層内のガスと粒子の複雑な挙動を引き起している。したがって、層内で発生する気泡の大きさ、上昇速度、形状などを知ることは、流動層装置の特性を求めるためにきわめて重要なことである。気泡の挙動に基づいて流動層の特性を解明しようとする研究は、1960年頃から数多くなされてきている。

流動化開始状態にある層内に吹き込まれた単1気泡の挙動は、理論および実験的な研究によってかなり明らかにされている。Davidsonら<sup>1)</sup>およびHarrisonら<sup>2)</sup>は気泡の体積と上昇速度の関係を示し、これらの結果を彼らの成書<sup>3)</sup>にまとめている。Reuter<sup>4)</sup>は、2次元流動層および傾いた流動層の壁面に現われた気泡の写真観察から、気泡とその周辺の粒子の動きを明らかにした。Roweら<sup>5)</sup>は、気泡上昇の抗力と浮力が釣り合うものとして、その低抗係数 $C_d \approx 3$ を求めている。

気泡群の挙動についても多くの研究がなされている。Yasuiら<sup>6)</sup>は光透過法により、Lannau<sup>7)</sup>は電気容量法により気泡群中の気泡の上昇速度を求めている。Baumgartenら<sup>8)</sup>は $\gamma$ 線吸収法によって気泡径とその成長速度を測定している。桐栄ら<sup>9)</sup>は電気容量法とX線写真によって気泡の形、大きさおよび上昇速度を測定して、気泡の上昇速度におよぼす気泡間の影響を示した。小林ら<sup>10)</sup>は光透過法によって気泡径とその上昇速度を測定し、それらにおよぼす層径の影響について考察している。国井ら<sup>11)</sup>は電気容量法により気泡頻度、気泡径および上昇速度を測定し、これらにおよぼす層径の影響と気泡の会合の回数について考察している。また、Whiteheadら<sup>12)</sup>は、大きな流動層における気泡の上昇速度を光透過法によって測定し、気泡の上昇速度がガス流速と分散板からの高さに比例して増加することを示している。

このように、流動層内における気泡径と上昇速度について多くの研究がなされているが、層径を

広く変えた研究は少ない。また、その結果も研究によって異なっており、気泡径と上昇速度についての一般的な関係は明らかになっていない。そこで本研究では、層径の影響を考慮した気泡径と上昇速度との関係を知るために、層径を変えて空気-砂系流動層における気泡頻度とホールドアップ分布を測定して気泡径と上昇速度を計算により求め、その結果を実験式にまとめた。

## 2. 実験方法

実験装置は内径21.4、37.8および59.9cm、高さ100cmの透明アクリル製円筒形の流動層である。分散板は、厚さ1mmの鉄板に1mmの孔を正3角形配列であけた多孔板の間に250または200メッシュの金鋼をはさんだものである。流動化ガスの整流部として、分散板の下部に直径1.2cmのガラス球を充填した。流動化粒子は豊浦標準砂で、その性状をTable 1に示した。流動化ガスとして室温の空気を使用した。空気はルーツプロアによりバッファタンクに送入し、手動弁により流量を調節し、オリフイスメーターで流量を測定して装置に送入した。装置の寸法と実験条件の主なものをTable 1にまとめて示した。

気泡の頻度とホールドアップの測定は、Fig. 1に示した電気容量プローブを使用し、層内の空間率の変化を検出して行った。プローブの検出端を流動層の上部から所定の位置に挿入し、各実験条件の下で測定した。気泡頻度はプローブからの信号を60秒間デジタルカウンタで計数して測定した。カウンタの感度は、ペン書きオシログラフによる結果と等しくなるように調整した。気泡のホールドアップはプローブからの信号をデジタル積分器により60秒間積分して、流動化開始状態の値と比較することによって測定した。測定された積分値と流動層内の空間率との間の直線性を、流動化開始状態にある層内に検出端を徐々に挿入してその積分値と挿入割合から検定した。その結果は良好な直線関係を示した。

**Table 1 Experimental condition**

Fluidized bed

inner diameter	21.4, 37.8, 59.9 cm
height	ca. 100 cm
height of settled bed	ca. 65 cm

Distributor

hole diameter	0.1 cm
pitch	1.5 cm
ratio of hole area	1.1 %

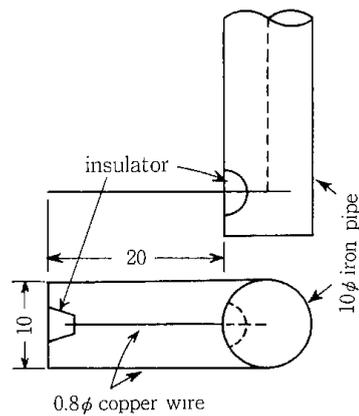
Particle (Toyoura sand)

particle size	size [ $\mu\text{m}$ ]	wt. %
	> 295	0.2
	246 - 295	8.2
	208 - 246	29.8
	175 - 208	51.6
	147 - 175	8.8
	< 147	1.4

mean size	202 $\mu\text{m}$
absolute density	2.65 $\text{gr}/\text{cm}^3$
$U_{mf}$	4.0 $\text{cm}/\text{sec}$
void fraction at $U_{mf}$	0.47
sphericity	0.69
angle of repose	33 deg.

Fluid (air at room temp. and 1 atm.)

fluidizing gas velocity 10 - 20  $\text{cm}/\text{sec}$



**Fig. 1 Capacitance probe**

### 3. 実験結果

#### 3・1 気泡頻度

分散板からの高さを変えて半径方向の気泡頻度分布を測定し、その断面における気泡頻度の平均値を求めた。その結果をFig. 2に示す。気泡頻度

は、分散板から約20cmの高さまでに急激に減少し、それ以上の領域では少し減少する。層径が37.8と59.9cmの流動層では、気泡頻度の分布はほぼ同じ傾向を示すが、層径21.4cmの流動層ではやや少ない値を示している。しかしながら、ガス流速が小さい場合には、いずれの流動層においても、ほぼ同様な気泡頻度の分布を示した。

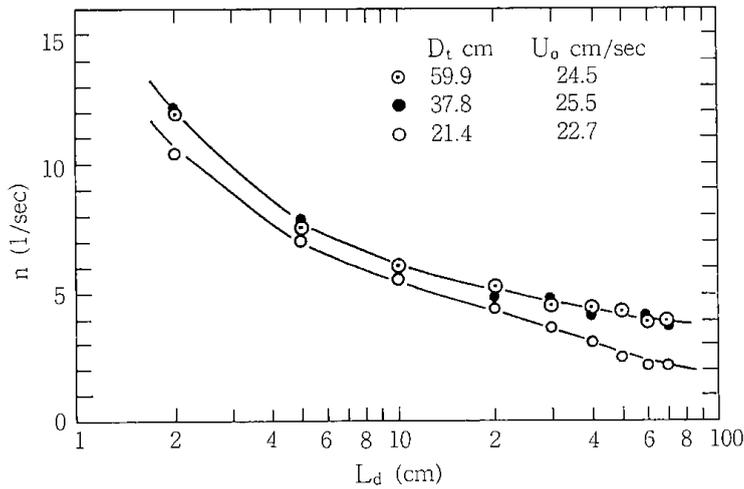


Fig. 2 Longitudinal distribution of bubble frequency

#### 3・2 気泡のホールドアップ

気泡頻度と同様にして、分散板からの高さを変えて、その断面における気泡のホールドアップの平均値を求めた。その結果をFig. 3に示す。分散板の直上における気泡のホールドアップは大きく、分散板から10cm位までに急激に減少し、それ以上の領域ではほぼ一定になり、さらに上層部では少し大きくなっている。そして、層径が21.4cmの流動層における気泡のホールドアップは、他の流動層に比べてやや大きい値を示している。

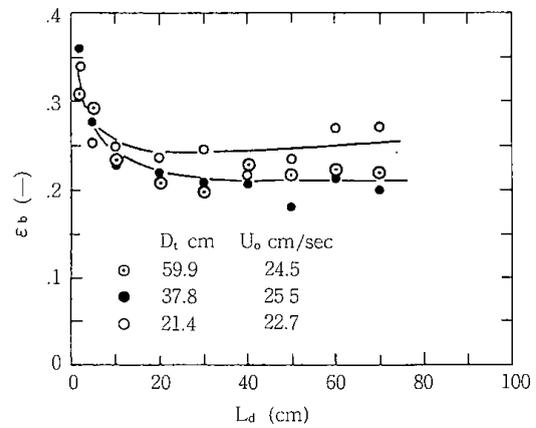


Fig. 3 Longitudinal distribution of bubble hold-up

### 4. 考 察

#### 4・1 気泡の上昇速度

流動層が気泡相と濃厚相から成立しているものとした2相説に従えば、気泡の上昇速度  $U_b$  は次式によって求められる<sup>13)</sup>。

$$U_b = \frac{U_o - (1 - \varepsilon_b - \varepsilon_b \alpha - \varepsilon_b \beta) U_{mf}}{\varepsilon_b \left\{ 1 + (\alpha + \beta) \varepsilon_{mf} - \left( \frac{1 - \varepsilon_b - \varepsilon_b \alpha - \varepsilon_b \beta}{1 - \varepsilon_b - \varepsilon_b \beta} \right) \beta \varepsilon_{mf} \right\}} \quad (1)$$

ここで、 $U_c$  はガス流速、 $U_{mf}$  は流動化開始時のガス流速、 $\alpha$  はクラウドの気泡に対する体積割合、 $\beta$  はウェイクの気泡に対する体積割合、 $\varepsilon_b$  は気泡のホールドアップ、 $\varepsilon_{mf}$  は流動化開始時の空間率である。また、 $\alpha$  は次式によって与えられる。

$$\alpha = \frac{(1 - \varepsilon_b - \varepsilon_b \beta) U_{mf}}{(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_{mf} U_b - (1 - \varepsilon_b - \varepsilon_b \beta) U_{mf}} \dots (2)$$

実験によって得られた気泡のホールドアップを(1)、(2)式に代入し、 $\beta = 0.22^{13)}$ として試行計算によって気泡の上昇速度を求めた。その結果をFig. 4に示す。気泡の上昇速度は、分散板の直上で急激に増加するが、分散板から10~20cmの高さまでにほぼ一定になり、上層部ではやや減少する傾向がある。また、層径21.4cmの流動層における気泡の上昇速度は流動層に比べてやや遅い値を示している。

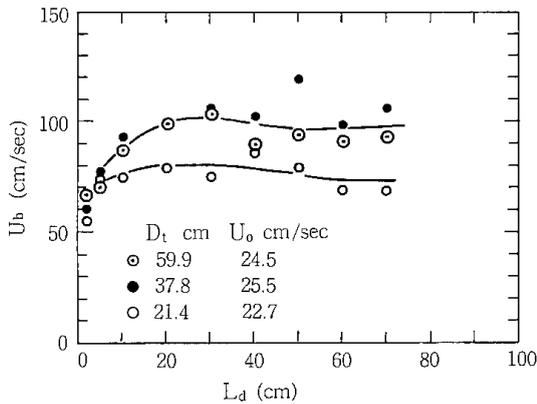


Fig. 4 Longitudinal distribution of bubble velocity

#### 4・2 気泡径

気泡頻度  $n$  と気泡径  $D_b$  との関係は次式<sup>13)</sup>であらわされる。

$$D_b = \frac{3(1 + \beta) \varepsilon_b U_b}{2n} \dots (3)$$

実測による  $\varepsilon_b$  と  $n$  および計算による  $U_b$  を(3)式に代入して求めた気泡径をFig. 5に示す。層径37.9と59.9cmの流動層における気泡径は、分散板から約20cmの高さまでに急激に成長し、それ以上の領域ではあまり成長していない。しかしながら、層径21.4cmの流動層では分散板から30cm以上の領域でも、気泡径は分散板からの高さに比例して成長している。

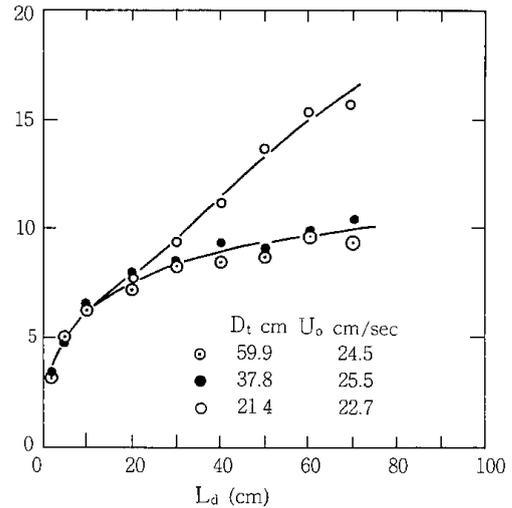


Fig. 5 Longitudinal distribution of bubble diameter

#### 4・3 気泡径と上昇速度の関係

流動層における気泡の直径と上昇速度との関係については、次式によって表現されることが多い。

$$U_b = K_b (g D_b)^{1/2} \dots (4)$$

ここで、 $K_b$  は流動ガス、粒子および層径などによって定まる係数である。(4)式を変形すると、

$$K_b^2 = \frac{U_b^2}{g D_b} \dots (5)$$

流動層内の気泡の運動は、その会合と分裂も含めて非定常であり、それによって引き起こされる濃厚相の流れも複雑である。したがって、気泡の運動を理論的に表現することは困難である。そこで、次に示す4個の無次元項を選んで、気泡径と上昇速度の関係を示す実験式を求めてみる。

$$\left( \frac{U_b^2}{g D_b} \right) = \alpha \left( \frac{\Delta U^2}{g D_t} \right)^\beta \left( \frac{D_t}{D_b} \right)^\gamma (1 - \varepsilon_b)^\delta \dots (6)$$

ここで、 $\Delta U = (U_o - U_{mf})$ 、そして  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  は定数であるとする。実験条件とその測定値を(6)式に代入して最小2乗法によって各定数を求めた。その結果、得られた実験式は次のとおりである。

$$\left( \frac{U_b^2}{g D_b} \right) = 26.3 \left( \frac{\Delta U^2}{g D_t} \right)^{0.7} \left( \frac{D_t}{D_b} \right)^{0.9} (1 - \varepsilon_b)^{6.3} \dots (7)$$

(7)式による  $K_b^2 = U_b^2 / (g D_b)$  の計算値と実験値による値との比較をFig. 6に示す。両者は±25%の範囲で一致している。しかしながら、(7)式は、気泡の挙動の機構に基づいたものでないので、流動化ガス、粒子、分散板、装置の構造などによる

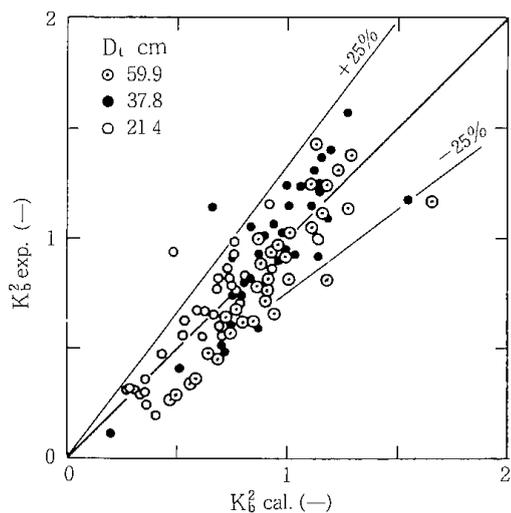


Fig. 6 Comparison of experimental and calculated values for  $K_b^2$

影響を表現することは出来ない。したがって、より正確な気泡の挙動を示す関係式を得るためには、気泡の会合と分裂も考慮した気泡相互間の関係、器壁による影響、分散板による影響などを含めた解析と、その結果の総合化による検討が必要であろう。

## 5. 結 論

層径 21.4, 37.8, 59.9cm の空気-砂系流動層における気泡の頻度とホールドアップ分布を測定し、2相モデルに基づいた計算により気泡径とその上昇速度を求めた。この結果から、層径の影響を含めた気泡径と上昇速度の関係を示す実験式として(7)式を得た。

## Literature cited

- 1) Davidson, J.F., R.C. Paul, M.J.S. Smith and H.A. Duxbury: Trans. Instn. Chem. Engrs. Lond., **37**,323 (1959)
- 2) Harrison, D. and L.S. Leung: Trans. Instn. Chem. Engrs. Lond., **40**,146 (1962)
- 3) Davidson, J.F. and D. Harrison: "Fluidised Particles", Cambridge University Press (1963)
- 4) Reuter, H.: Chem. Ind. Tech., **35**, 98 and 219 (1963)
- 5) Row, P.N. and B.A. Partridge: Symposium on the Interaction between Fluids and Particles, Instn. Chem. Engrs. Lond., p. 135 (1962)
- 6) Yasui, G. and L.N. Johanson: A.I.Ch.E. Journal, **4**,445 (1958)
- 7) Lanneau, K.P.: Trans. Instn. Chem. Engrs. Lond., **38**,125 (1960)
- 8) Baumgarten, P.K. and R.L. Pigford: A.I.Ch.E. Journal, **6**,115 (1960)
- 9) Toei, R., R. Matsuno, H. Ishii and H. Kojima: Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan), **29**,851 (1965)
- 10) Kobayashi, H., F. Arai, T. Chiba and Y. Tanaka: Kagaku Kogaku (Chem. Eng., Japan), **33**,274 (1969)
- 11) Kunii, D., K. Yoshida and I. Hiraki: Proc. Intern. Symp. on Fluidization, Natherlands Univ. Press, Amsterdam (1967)
- 12) Whitehead, A.B., D.C. Dent and G.N. Bhat: Powder Tech., **1**,143 (1967)
- 13) Tomita, M. and T. Adachi: J. Chem. Eng. Japan, **6**,196 (1973)

## Nomenclature

$C_d$	= drag coefficient	[—]
$D_b$	= bubble diameter	[cm]
$D_t$	= bed diameter	[cm]
$g$	= acceleration of gravity	[cm/sec <sup>2</sup> ]
$K_b$	= coefficient in eq.(4)	[—]
$L_d$	= bed level from distributor	[cm]
$n$	= bubble frequency	[1/sec]
$\Delta U$	= $U_o - U_{mf}$	[cm/sec]
$U_b$	= velocity of bubble rising	[cm/sec]
$U_{mf}$	= superficial velocity of fluidizing gas at incipient fluidization	[cm/sec]
$U_o$	= superficial velocity of fluidizing gas	[cm/sec]
$\alpha$	= arbitrary constant in eq.(6)	[—]

$\alpha$	= ratio of cloud volume to bubble volume	[—]
$\beta$	= arbitrary constant in eq.(6)	[—]
$\beta$	= ratio of wake volume to bubble volume	[—]
$\gamma$	= arbitrary constant in eq.(6)	[—]
$\delta$	= arbitrary constant in eq.(6)	[—]
$\varepsilon_b$	= hold-up of bubbles (volume fraction of bubbles)	[—]
$\varepsilon_{mf}$	= void fraction at incipient fluidization	[—]

## Behavior of Bubbles in Fluidized Beds

Minoru TOMITA and Tomio ADACHI

Frequency and hold-up of bubbles in three fluidized beds of 21.4, 37.8 and 59.9 cm in diameter were measured with a capacitance probe. Diameter and rising velocity of the bubbles were evaluated by analyzing the measured results based upon a two phase model for fluidized bed. An experimental correlation was evaluated between the bubble diameter and rising velocity in the fluidized beds, including the effect of bed diameter.

# 横型攪拌槽の液混合におよぼす仕切板の影響\*

三 浦 正 勝

横型攪拌槽内の流れ方向の液の混合を抑制する目的で、槽内の攪拌翼の間に仕切板を取り付けて、仕切効果に及ぼす操作条件および仕切板の形状について検討を行った。実験は回分槽で行い、槽端に注入した微量のKClのトレーサー液が槽内全体に均一になるに要する時間を測定した。仕切板を取り付けた横型攪拌槽内の液の混合特性は仕切板及び攪拌翼で区分された各Cellが完全混合槽と仮定する直列完全混合槽列モデルで近似できた。また4タイプの仕切板について液混合の抑制効果を検討し、効果的な仕切板を見出した。

## 緒 言

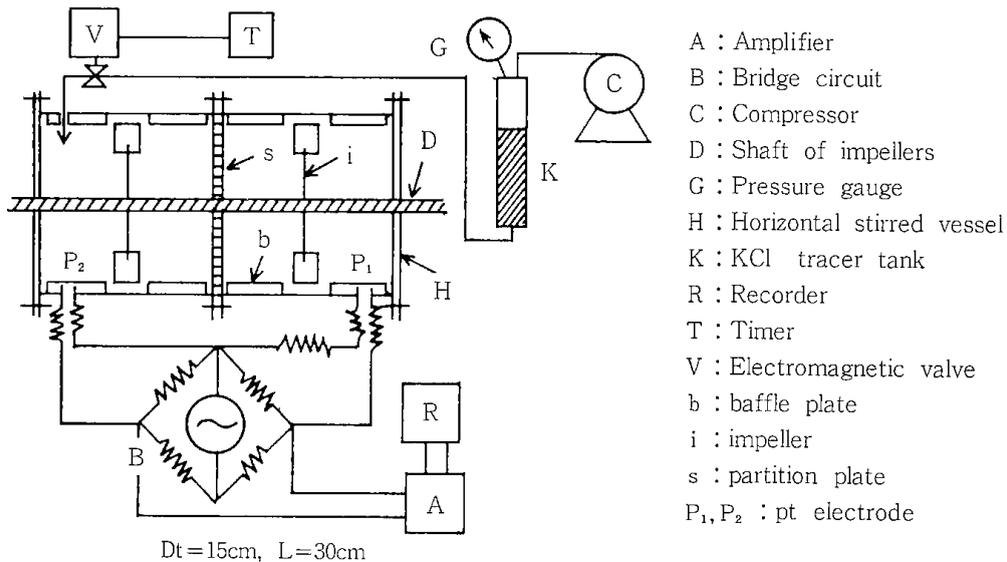
横型攪拌槽は、現在常用されている充填塔と比較して液単位体積当りの気液接触能力が大きく、圧力損失が少ないなどの特徴に加え、吸収液に懸濁液、高粘度液も使用できるので実用装置として開発が期待されている。しかし、槽数が少ない横型攪拌槽を流通系で用いる場合、液流量が比較的少ない条件では、槽内の液混合状態は完全混合に近く実用化には、混合特性の改善が重要な課題である。

本報では、横型攪拌槽内液の流れ方向の混合を抑制するために、槽内の2翼間に仕切板を取り付

け、仕切効果を回分実験で実測し、直列完全混合槽列モデルにより実験結果を検討し、仕切効果におよぼす仕切板の開孔比と形状および操作条件との関係を検討した。この回分の実験結果は流通系にも充分適用しうると考えている。

## 1. 実験装置および実験方法

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。横型攪拌槽は、邪魔板条件で槽径 15cm、槽長 30cm である。図示の如く槽内の軸方向の中心部に仕切板を、仕切板と槽壁との中央に攪拌翼を取り付けた。攪拌翼は安藤ら<sup>2)</sup>と同様の形状と寸法比の4枚羽根タービン型を使用した。仕切板として開孔比  $\alpha$  ( $\alpha =$ 仕



- A : Amplifier
- B : Bridge circuit
- C : Compressor
- D : Shaft of impellers
- G : Pressure gauge
- H : Horizontal stirred vessel
- K : KCl tracer tank
- R : Recorder
- T : Timer
- V : Electromagnetic valve
- b : baffle plate
- i : impeller
- s : partition plate
- P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> : pt electrode

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

\* 化学工学協会第9回秋期大会（福岡1975年10月19日）において発表

切板の開孔部面積 ÷ 攪拌槽の断面積)と形状の異なる4タイプ、9種類を試作し使用した。仕切板の形状を Fig. 2 に示す。仕切板(a)は、肉厚 1 mm、または 3 mm の板に 192 個の孔を開けた多孔板型、(b)は肉厚 1 mm の板の中央に孔を 1 個開けた単孔板型、(c)は 2 枚の100メッシュ金網の間に(b)の単孔板型 ( $\alpha = 0,75$ , 厚み 3 mm) を入れ両金網の間に空間を設けた金網 2 枚合せ型、(d)は(c)の金網の代

りに(a)の多孔板(肉厚 1 mm)を用いた多孔板 2 枚合せ型である。

実験は液回分槽で行った。実験方法は安藤ら<sup>2)</sup>と同様に槽内に水を入れ、トレーサーとして微量の塩化カリウム水溶液を Fig. 1 に示した電極 P<sub>2</sub> 点上部に瞬時に加え、電極 P<sub>1</sub> および P<sub>2</sub> におけるトレーサー濃度差の時間的変化をペン書きオシログラフで記録した。

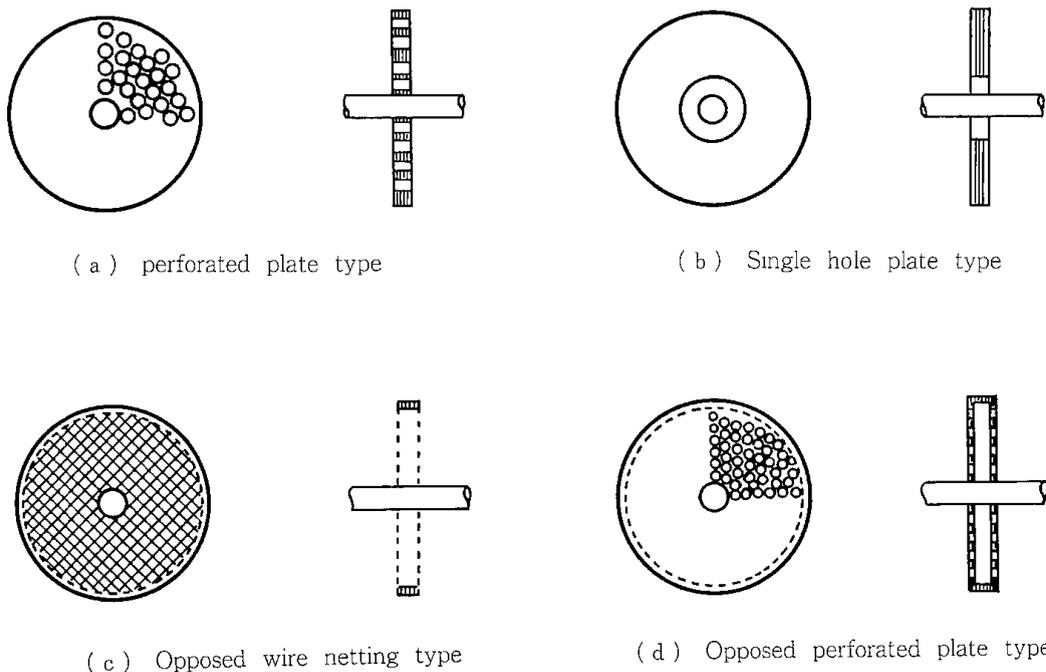


Fig. 2 Schematic diagram of partition plates

## 2. 実験結果および考察

### 2・1 槽内におけるトレーサー濃度差の経時変化

横型攪拌槽内における Cell 1 と Cell 4 のトレーサー濃度差の経時変化の代表例を Fig. 3 に示す。チャート最下部の目盛は経過時間を示し、1目盛が1秒間である。トレーサー投入前後において、ベースラインは若干異なるが、十分な時間経過後の

ペン位置を基準に、時間  $t$  におけるペンの振れ  $\Delta h$  を求めた。その  $\Delta h$  と  $t$  の関係を Fig. 4 の片対数グラフに示す。図より、 $\Delta h$  はトレーサー投入直後の数秒間後には時間の経過とともに指数関数的に減少し、安藤ら<sup>2)</sup>の単段翼を用いた場合と同様に次式の関係が成立していることがわかる。

$$\Delta c = K \exp(-t/\tau) \dots \dots \dots (A)$$

この実験結果を次に示す混合モデルを使って検討した。

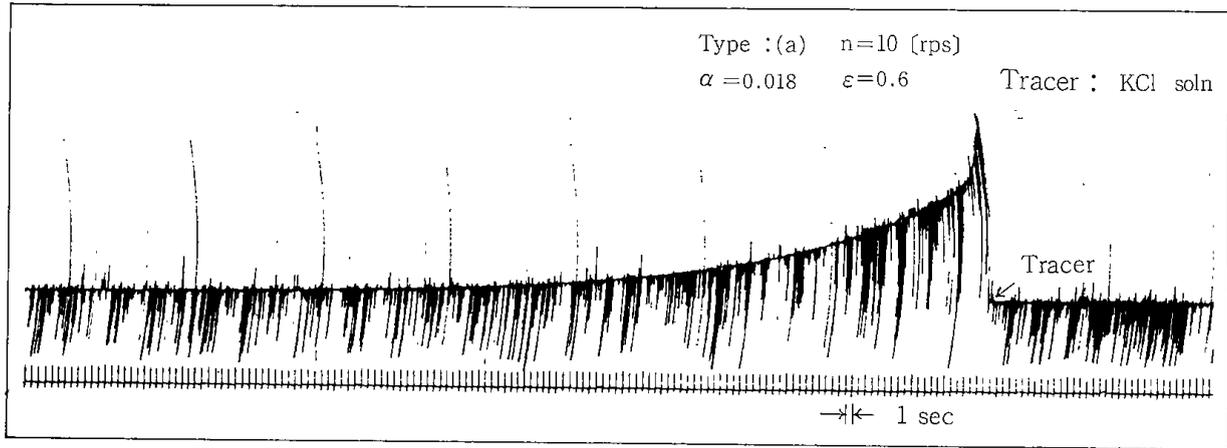


Fig. 3 Typical data for response curve of concentration

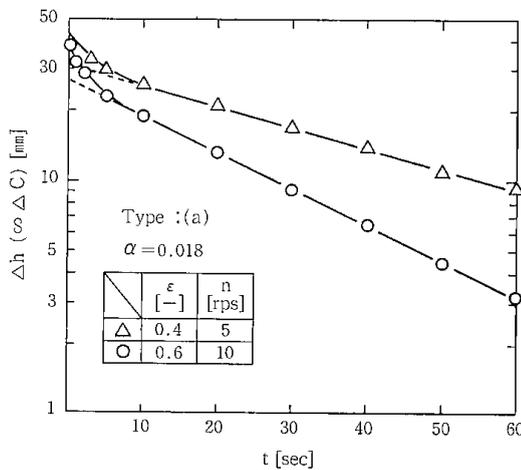


Fig. 4 Relation between concentration difference ( $C_1 - C_4$ ) and time  $t$

### 2・2 液混合モデル

#### 2・2・1 仕切板を取り付けた液混合モデルと液混合時間

液混合過程のモデル図を Fig. 5 に示した。攪拌翼あるいは仕切板によって4等分された Cell 1~

Cell 4 がそれぞれ完全混合槽であると仮定し、さらに攪拌翼によって区分された完全混合槽 Cell 1 と Cell 2 および Cell 3 と Cell 4 間の液交換(移動)流量を  $Q$ 、仕切板によって区分された完全混合槽 Cell 2 と Cell 3 の液交換流量を  $q$  とするとき、この  $Q$  と  $q$  の両者が槽内全体の液混合を支配すると仮定した。各 Cell の液量は全液量  $V$  の  $1/4$  であるから、各 Cell のトレーサ濃度を  $C_1 \sim C_4$  とすると各槽のトレーサについての物質収支式は Eqs. (1) ~ (4) となる。

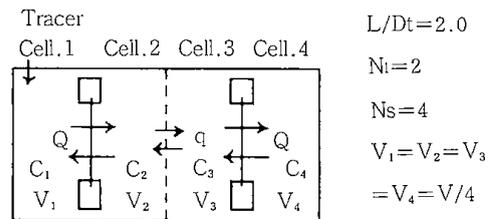


Fig. 5 Liquid mixing model (installed partition plate)

$$\text{Cell 1 : } \frac{V}{4} \cdot \frac{dC_1}{dt} = Q(C_2 - C_1) \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{Cell 2 : } \frac{V}{4} \cdot \frac{dC_2}{dt} = Q(C_1 - C_2) + q(C_3 - C_2) \dots\dots(2)$$

$$\text{Cell 3 : } \frac{V}{4} \cdot \frac{dC_3}{dt} = q(C_2 - C_3) + Q(C_4 - C_3) \dots\dots(3)$$

$$\text{Cell 4 : } \frac{V}{4} \cdot \frac{dC_4}{dt} = Q(C_3 - C_4) \dots\dots\dots(4)$$

$$t=0; C_1=1.0, C_2=C_3=C_4=0 \dots\dots\dots(5)$$

Eqs. (1)~(4)を Eq. (5)の初期条件のもとに解くと、各 Cellの濃度の時間的变化は Eqs. (6)~(9)となる。

$$C_1(t) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{8Q}{V}t\right) + \frac{Q^2}{4(Q^2+q^2-q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \\ + \frac{Q^2}{4(Q^2+q^2+q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q+\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(6)$$

$$C_2(t) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{8Q}{V}t\right) + \frac{Q\sqrt{Q^2+q^2}-Qq}{4(Q^2+q^2-q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \\ - \frac{Q\sqrt{Q^2+q^2}+Qq}{4(Q^2+q^2+q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q+\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(7)$$

$$C_3(t) = \frac{1}{4} - \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{8Q}{V}t\right) - \frac{Q\sqrt{Q^2+q^2}-Qq}{4(Q^2+q^2-q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \\ + \frac{Q\sqrt{Q^2+q^2}+Qq}{4(Q^2+q^2+q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q+\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(8)$$

$$C_4(t) = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} \exp\left(-\frac{8Q}{V}t\right) - \frac{Q^2}{4(Q^2+q^2-q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \\ - \frac{Q^2}{4(Q^2+q^2+q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q+\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(9)$$

上式より、Cell 1 と Cell 4 の濃度差 $\Delta C$ の時間的变化は Eq. (10)となる。

$$\Delta C = C_1(t) - C_4(t) = \frac{Q^2}{2(Q^2+q^2-q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \\ + \frac{Q^2}{2(Q^2+q^2+q\sqrt{Q^2+q^2})} \exp\left\{\frac{-4(Q+q+\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(10)$$

Eq. (10)の第1項と第2項を比較すると  $t$  が十分大きい範囲では第1項 $\gg$ 第2項である。Fig. 6に  $q/Q=0.1$ として Eqs. (6)~(9)から試算した無次元濃度 $\bar{C}_1 \sim \bar{C}_4$ と無次元時間 $\phi$ の関係を示す。 $t=0$ において、Cell 1における槽内液のトレーサ無次元濃度 $\bar{C}_1$ は1.0であり、他の槽の $\bar{C}_2, \bar{C}_3, \bar{C}_4$ は0である。これは Eq. (5)の初期条件であり、さらに時間の経過とともに各 Cellのトレーサ濃度が同一濃度に漸近していく状態が示されている。ここで、Cell 2とCell 3は仕切板で区切られており、その影響が $\bar{C}_2$ と $\bar{C}_3$ に直接あらわれ仕切効果が

大きいほど、 $\bar{C}_2$ と $\bar{C}_3$ の差は大きくなる。Fig. 7にEq. (10)から同様に試算した無次元濃度差 $\Delta \bar{C}$ とEq. (10)の第2項を無視できるとして、試算した無次元濃度差 $\Delta \bar{C}'$ と経時変化との関係を示した。同図より、 $\phi > 0.1$ では、 $\Delta \bar{C}$ と $\Delta \bar{C}'$ との差は無視でき、さらに、 $\Delta \bar{C}$ と $t$ との関係は片対数紙上で直線となることがわかる。このことは、Cell 1とCell 4の濃度差 $\Delta C$ は混合初期の短時間を除いて、第2項を無視した第1項のみの次式 Eq. (11)で近似できることを意味している。

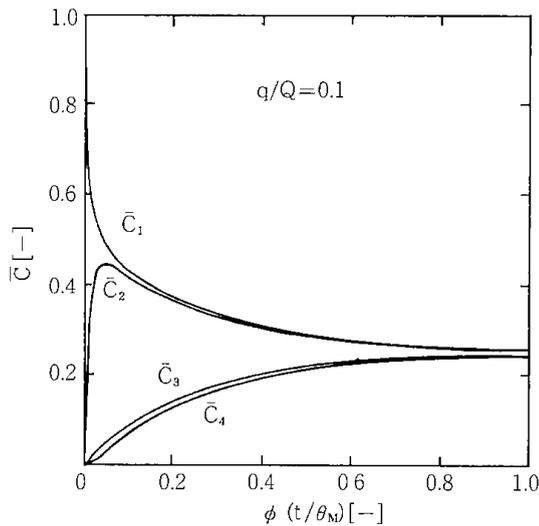


Fig. 6 Relation between  $\bar{C}$  and  $\phi$  [ $=t/\theta_M$ ]

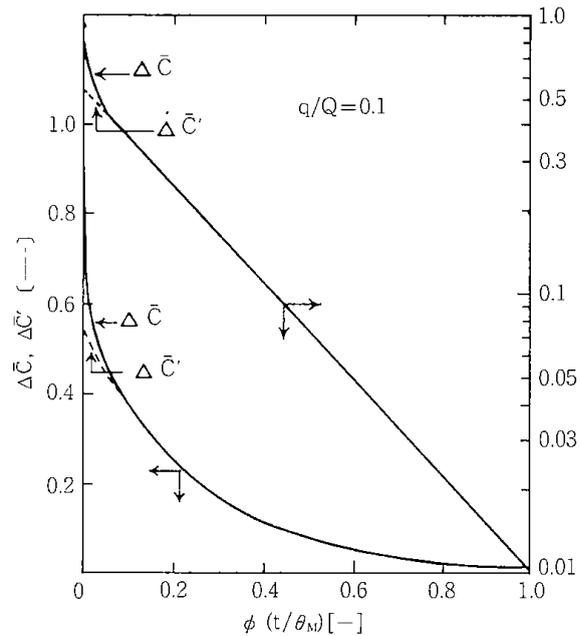


Fig. 7 Relation between  $\Delta\bar{C}$ ,  $\Delta\bar{C}'$  and  $\phi$

$$\Delta C' = C_1(t) - C_4(t) = \frac{Q_2}{2(Q^2 + q^2 - q\sqrt{Q^2 + q^2})} \exp\left\{-\frac{4(Q+q-\sqrt{Q^2+q^2})}{V}t\right\} \dots\dots\dots(11)$$

Eq. (11)はトレーサー濃度の差の経時変化より得た先の実験式 Eq. (A)と一致している。このことにより、本実験結果は各Cellが完全混合槽と仮定した Fig. 5 の直列完全混合槽列モデルで十分近似できると考えられる。これらにより、混合時間  $\theta_M$  と緩和

和時間  $\tau$  との関係を安藤ら<sup>2)</sup>と同様に定義した。即ち、仕切板を取り付けた本実験においても、混合時間  $\theta_M$  は98%平衡に至るに要する時間  $4\tau$  とした。したがって、Eq. (11)より混合時間  $\theta_M$  は Eq.(12)で示される。

$$\theta_M \equiv 4\tau = \frac{V}{Q+q-\sqrt{Q^2+q^2}} \dots\dots\dots(12)$$

### 2・2・2 液交換流量比 $q/Q$ の算出

仕切板を有する横型攪拌槽の仕切板における液交換流量  $q$  は、Eq.(12)に実測した混合時間  $\theta_M$  と単段の攪拌翼における液交換流量  $Q$  を代入することにより算出できる。また無次元化した液交換流量比  $q/Q$  は単段の混合モデル<sup>2)</sup>および Fig.5 に示した仕切板を取り付けた混合モデルの混合時間より、下記のごとく算出できる。ここで単段の横型攪拌槽の装置条件は槽長と槽径の比  $L/Dt$  は 1.0、攪拌翼数  $N_i$  は 1、Cell 数  $N_s$  は 2 であり、同一槽径で仕切板を取り付けた場合の装置条件は、 $L/Dt$  は 2.0、 $N_i$  は 2、 $N_s$  は 4 である。それぞれの混合時間を  $\theta_{M1}$ 、 $\theta_M$  とすると、 $\theta_{M1}$  は次式で与えられており<sup>2)</sup>、 $\theta_M$  は Eq.(12)で

$$\theta_{M1} = \frac{V_1}{Q_1} \dots\dots\dots(13)$$

示されている。

単段の槽内体積  $V_1$  は仕切板挿入装置の  $1/2$  であるから、 $2V_1 = V$  である。また攪拌翼1個における液交換流量は2つの装置間でかわらないものと仮定すると  $Q_1 = Q$  であり Eq.(13)は  $\theta_{M1} = \frac{V}{2Q} \dots\dots\dots(13)'$  となる。これらの式より、液交換流量比  $q/Q$  を求めると次式となる。

$$\frac{q}{Q} = \frac{2\theta_{M1}(\theta_M - \theta_{M1})}{\theta_M(\theta_M - 2\theta_{M1})} \dots\dots\dots(14)$$

Eq.(14)により、単段翼を用いた場合の混合時間  $\theta_{M1}$  と仕切板挿入時の混合時間  $\theta_M$  を実験的に求めることによって、仕切板と攪拌翼における液交換流量比  $q/Q$  を計算することができる。

以下、実測した緩和時間  $\tau$  より、Eq.(12)に従って混合時間  $\theta_M$  を、Eq.(14)により液交換流量比  $q/Q$  を求め実験結果を検討する。

### 2・3 無次元混合速度 $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ とフルード数 $N_{Fr}$ との関係

仕切板を取り付けた槽についての無次元混合速度 $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ と槽内流動状態を規定するフルード数 $N_{Fr}(=Di \cdot n^2/g)$ との関係を Fig.8 に示した。同図内の破線は Fig.1 に示した装置から、仕切板を取り除いた2段翼の場合の無次元混合速度である。これは図中の実線で示した単段の混合速度と単段や別途求めた仕切板を取りはずした混合モデルなどから求めた推定線である。これと比較して、仕切板を取り付けた場合の $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ は著しく減少

しており、仕切板の有無が混合に大きな影響を与え、仕切板の開孔比 $\alpha$ が小さいほど混合時間が長くなることを示している。又、Fig.2の(a)~(c)タイプの仕切板を用いた実験においては、無次元混合速度 $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ はフルード数 $N_{Fr}$ が増加するにつれて徐々に低下している。一方、(d)タイプの仕切板においては、 $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ は $N_{Fr}$ によらずほぼ一定値を示している。(d)タイプの仕切板の構造は2枚の多孔板に空間を設けて重ね合わせたものであり、この仕切板内のわずかな緩衝部が混合に大きな影響を与えたと考えられる。

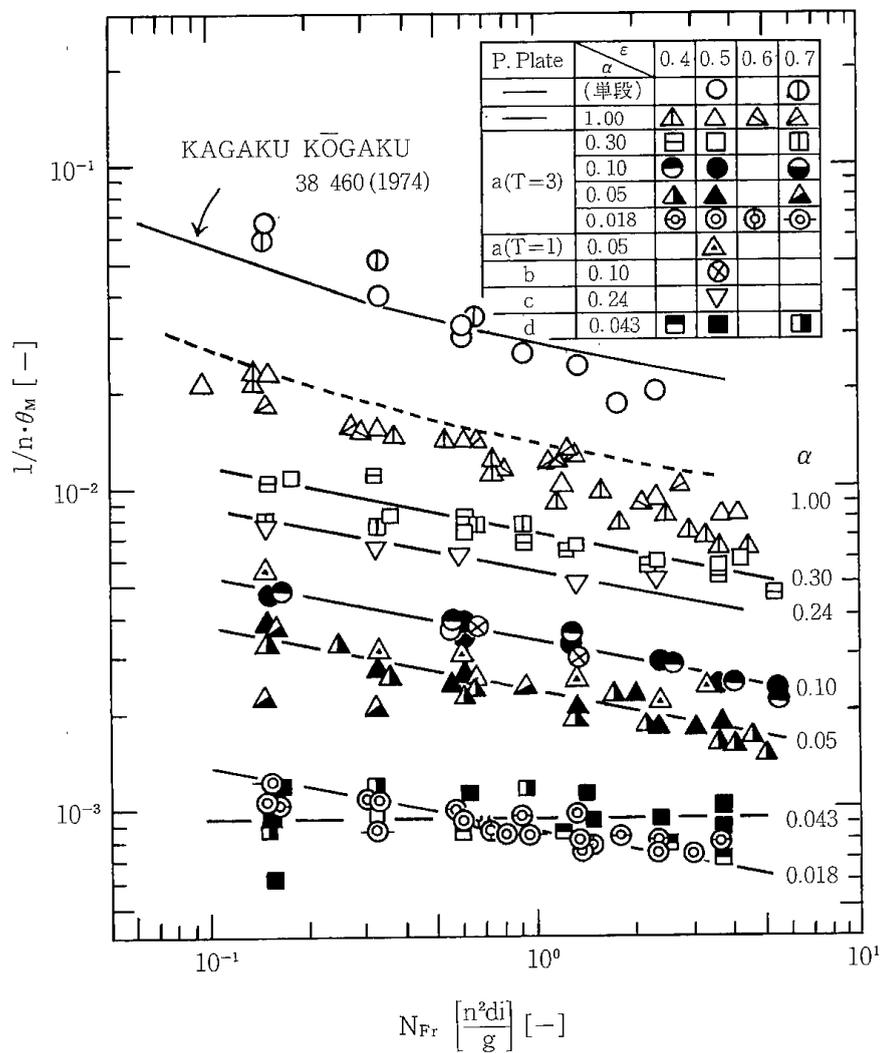


Fig. 8 Relation between  $1/n \cdot \theta_M$  and  $N_{Fr}$

## 2・4 仕切板の厚みの影響

開孔比が0.05の(a)タイプの仕切板を用い、厚みTが1mmと3mmの2種について仕切板の厚みの影響を調べた。その結果をFig. 8中に示した。Tが1mmの無次元混合速度 $(n \cdot \theta_M)^{-1}$ はTが3mmの場合の値よりわずかであるが、明らかに大きくなっている。このことから仕切板の厚みの大きい方が仕切効果も大きいことがわかる。

## 2・5 液交換流量比 $q/Q$ とフルード数 $N_{Fr}$ との関係

仕切板を有する横型攪拌槽の混合時間 $\theta_M$ を実測し、Eq.(14)を用いて液交換流量比 $q/Q$ を算出した。Eq.(14)の $\theta_{M1}$ の値は安藤らの値<sup>11)</sup>と本実験で測定した単段翼の実測値を用いている。 $q/Q$ とフルード数 $N_{Fr}$ との関係をFig. 9に示す。図より、 $q/Q$ は $N_{Fr}$ や $\varepsilon$ などの操作条件による影響は少なく、ほぼ一定値を示すが、仕切板の開孔比の大きさ及び形状によって変化し、これらに依存していることがわかる。

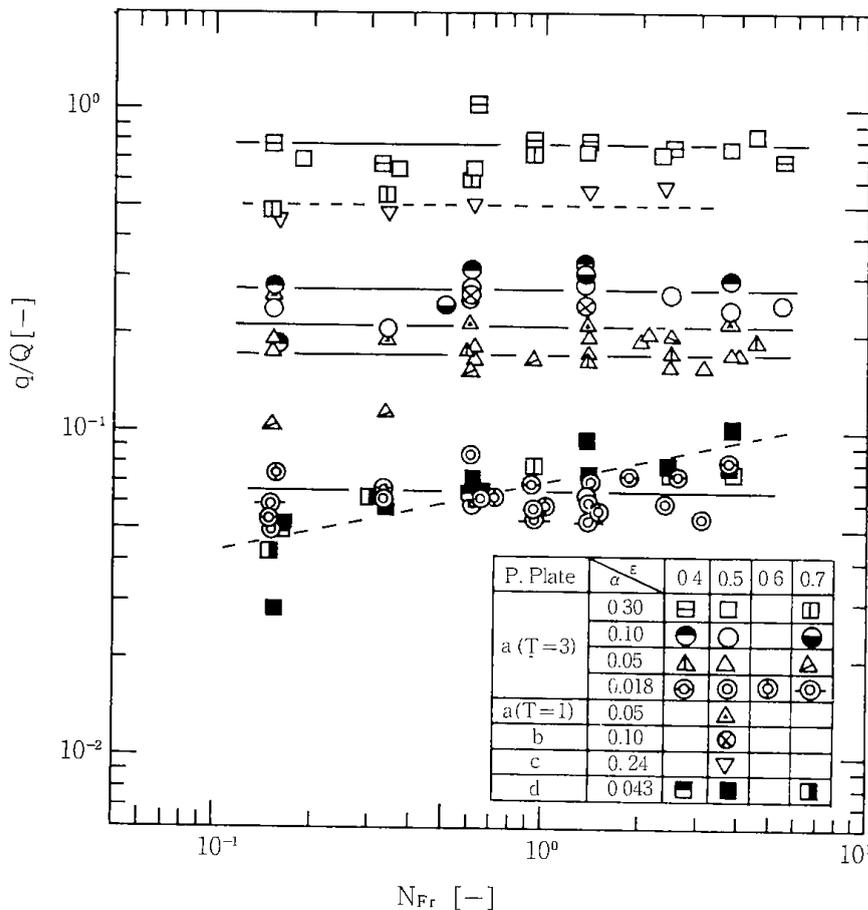


Fig. 9 Relation between  $q/Q$  and  $N_{Fr}$

## 2・6 液交換流量比 $q/Q$ と仕切板の開孔比 $\alpha$ との関係

Fig. 10は $q/Q$ と $\alpha$ との関係を示す。図より(a), (b), (c)と各タイプの仕切板における $q/Q$ は仕切板の開孔比 $\alpha$ とほぼ比例関係にあることがわかる。図中の実線は次式で示される。

$$\frac{q}{Q} = 2 \cdot \alpha^{0.8} \dots \dots \dots (15)$$

タイプ(d)の空間部を設けた仕切板では、Eq.(14)

の関係よりもさらに液交換流量比 $q/Q$ が低下しており、仕切効果が優れていることがわかる。一方、タイプ(d)と同様の空間を有する金網2枚合せのタイプ(c)の仕切板は、金網の厚みが板と比べ0.3mmと薄いため、空間部と厚みの影響が相殺され、仕切板(d)とは異なった挙動を示したものとする。

従って、横型攪拌槽内の液混合を抑制する効果的な仕切板は、ある厚みを有する2枚の多孔板を合わせ、内部に空間を設け、このわずかの空間部が緩衝帯となるタイプ(d)の仕切板であるとする。

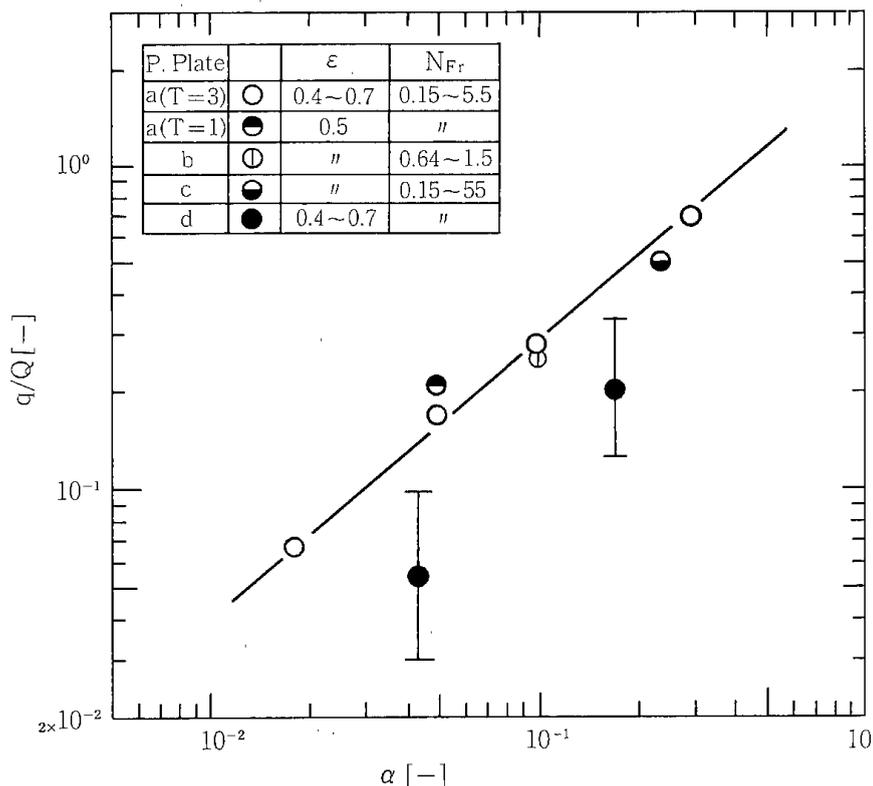


Fig.10 Correlation between  $q/Q$  and  $\alpha$

### 3 結 言

流通系横型攪拌槽の流れ方向の液混合を抑制する目的で槽内に仕切板を取り付けて実験を行った。実験は液回分系でトレーサー液の槽内における緩和時間を実測し、混合モデルを使って解析して下記の結果を得た。

1. 仕切板を取り付けた横型攪拌槽内の液混合特性は、仕切板および攪拌翼で区切られた槽内の各部分が完全混合槽と仮定した直列完全混合槽列モデルで十分近似できることを見だし、その機構を明らかにした。すなわち槽内の液混合は仕切板および攪拌翼における完全混合槽間の液交換流量  $q$  および  $Q$  に支配される。
2. 液交換流量比  $q/Q$  は 1 枚構成の仕切板では翼の回転速度、槽内の液量、仕切板の形状による影響が少なく、主に仕切板の開孔比に依存することがわかり、その関係式を求めた。
3. 多孔板 2 枚合せタイプの仕切板は、開孔比が他のタイプと同じ場合、仕切効果を示す液交換流量比  $q/Q$  が小さく、非常に効果的な仕切板であることを見い出した。

### 〔付 記〕

本報文は室蘭工業大学化学工学科拡散講座において、安藤公二助教授の御指導のもとで行った研究の結果である。

### 〔謝 辞〕

本研究に際し終始御指導いただいた室蘭工業大学化学工学科杉田治八郎教授、安藤公二助教授に深く感謝の意を表します。またまとめにあたって有意義な御意見等をいただきました北開試の福田課長ならびに実験装置、器具、仕切板の製作等に御協力下さいました室蘭工業大学の村守事務官、上村技官、学生の笹谷氏、横型攪拌槽本体の製作に協力戴いた北開試の西川技官の各氏に感謝の意を表します。

## Literature cited

- 1) 宮内照勝：“流系操作と混合特性” 続・新化学講座  
日刊工業新聞社
- 2) 安藤公二, 原 弘, 遠藤一夫：化学工学 **35** 806  
(1971)
- 3) S. N. Ganz, M. A. Lokshin. Zhprikl. khim **31**  
191 (1958)
- 4) 内山久：化学工学 **25** 561 (1961)
- 5) 美坂康有：北学位論文 (1967)
- 6) 上和野満雄, 山本一夫, 永田進治, 化学工学 **31**  
365 (1967)
- 7) 後藤廉平 “物理化学実験法” 共立全書 P 103  
~104
- 8) 安藤公二 化学装置 2月号 (1975)
- 9) 福田, 佐藤, 安藤, 宇治, 遠藤 化学工学協会, 第  
39年会, D 110
- 10) 安藤公二, 武田力, 高森憲雄, 村守俊昭, 室工大研  
究報告 (理工編) **7**, 147 (47)
- 11) 安藤公二, 福田隆至, 遠藤一夫 化学工学 **38**, 460  
(1974)
- 12) 安藤, 福田, 佐藤, 遠藤 化学工学 **38**, 540 (1974)
- 13) 安藤, 村守, 及川 室工大研究報告 (理工編) **8**  
115 (48)
- 14) 安藤公二, 遠藤一夫 化学工学 **37** 528 (1973)
- 15) 三浦, 福田, 安藤, 遠藤 化学工学協会第9回秋季  
大会 B 314
- 16) 福田, 三浦, 橋本, 安藤 室工大研究報告 (理工編)  
**9** 245 (1976)

## Nomenclature

$C_i$ : $i$ 槽におけるトレーサ濃度 $\Delta C$ : トレーサ濃度差 $\bar{C}_i$ : $i$ 槽における無次元濃度 $\Delta \bar{C}$ : 無次元濃度差 $D_i$ : 横型攪拌槽内径 $\Delta h$ : ペンの振れ高さ $K$ : 比例定数 $L$ : 横型攪拌槽長さ $n$ : 攪拌翼の回転速度 $N_{Fr}$ : フルード数 $N_i$ : 攪拌翼の数 $N_s$ : 槽 (Cell) 数 $T$ : 仕切板の厚み $t$ : 時間	$[\text{mol}/\text{cm}^3]$ $[\text{mol}/\text{cm}^3]$ $[\text{—}]$ $[\text{—}]$ $[\text{cm}]$ $[\text{mm}]$ $[\text{—}]$ $[\text{cm}]$ $[\text{r.p.s.}]$ $[\text{—}]$ $[\text{—}]$ $[\text{mm}]$ $[\text{sec}]$	$\theta_M$ : 混合時間 $Q$ : 攪拌翼における液交換流量 $q$ : 仕切板における液交換流量 $V_i$ : 各槽 (セル) における液量 $V$ : 横型攪拌槽内の全液量 $\alpha$ : 仕切板の開孔比 $\alpha = \frac{\text{開孔部総面積}}{\text{槽内断面積}}$ $\varepsilon$ : 槽内液量率 $\varepsilon = \frac{\text{槽内全液量}}{\text{槽内全体積}}$ $\tau$ : 緩和時間 $\phi$ : 無次元時間 $\phi = [t / \theta_M]$	$[\text{sec}]$ $[\text{cm}^3/\text{sec}]$ $[\text{cm}^3/\text{sec}]$ $[\text{cm}^3]$ $[\text{cm}^3]$ $[\text{—}]$ $[\text{—}]$ $[\text{—}]$ $[\text{—}]$ $[\text{sec}]$ $[\text{—}]$
---	---	--	--

# Effect of Partition Plates on Mixing of Liquids in a Horizontal Stirred Vessel

Masakatsu MIURA

To control mixing of liquids in the flow direction in a horizontal stirred vessel, partition plates were installed between two impellers in the batch type vessel. The influence of operating conditions on the effect of the partition, and shape was investigated.

Effects of the partition plates were studied by measuring the time to attain a uniform distribution of KCl tracer injected at one side of the vessel the diffusion of KCl tracer injected from one side of the vessel to the time of even distribution in the stirred vessel was measured. These results were expressed by the model of the perfectly mixed cells series, in which each cell in the vessel between the impeller and the partition plate is assumed to be a perfectly mixed cell. Four types of the partition plates were tested. One of them showed efficient mixing control. (These results might be applicable to the flow type horizontal stirred vessel.)

# ポリスチレンの熱分解とその分解速度

齊藤喜代志 富田 稔

## 1 緒 言

プラスチック廃棄物は腐敗せず、焼却すると悪臭ガスや不完全燃焼による残渣物が生成するので、その処理対策が重要な問題となっている。ポリスチレン(以下PSとする)廃棄物の処理についてもその対策が検討されている。PSは熱分解するとスチレン単量体を多く生成するポリマーとして知られており<sup>1)~5)</sup>、熱分解によって生成するスチレン単量体を再生利用することは資源の有効利用の面からも有益である。

著者らはプラスチック廃棄物の有効利用のために、流動層装置を用いて燃焼処理<sup>6,7)</sup>やガス化<sup>8,9,10)</sup>および乾留分解法による液化<sup>11)</sup>処理を行ってきた。本研究ではPSの熱分解によって有用な物質を回収するための基礎研究としてPSの熱分解反応過程を検討した。

PSの熱分解に関する研究は1930年に発表されたStaudingerらの研究<sup>12)</sup>によって始められた。彼らは、大気圧下で310~350°CでPSを熱分解し、生成物の成分は単量体、2量体、3量体であると報告している。つづいて、Madorskyら<sup>13,14)</sup>は真空下、318~348°CでPSの揮発速度を測定して分解生成物の成分などから反応機構の研究を行い、活性化エネルギーを55Kcal/molと報告し

ている。また、Noffzら<sup>15)</sup>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。村田ら<sup>16)</sup>は大気圧下、330~370°Cで反応速度論的考察を行うと共に、分解生成物の成分をn-パラフィンの沸点から推定し、分解温度が高くなるにつれてスチレン単量体、2量体、3量体の割合が増加すると報告している。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<sup>13,17,18,19)</sup>。

PSの熱分解機構は、一般にラジカル移動をとまなう連鎖反応機構であると言われているが、従来のほとんどの研究は液状生成物が得られる温度領域で行われており、その温度範囲も比較的狭い。そこで著者らは、PSの熱分解過程に関する基礎的知見を得るために、液状生成物の得られない低温度から比較的広い温度範囲180~430°CでPSを等温下で熱分解し、残留物と留出油の分子量分布をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCとする)で測定して、生成物に対する分解温度と時間の影響を調べた。また、熱分解物が4つのグループに別れて分解が進行しており、量的変化を追ってみると逐次反応および併発反応を伴なう複合反応と考えられた。

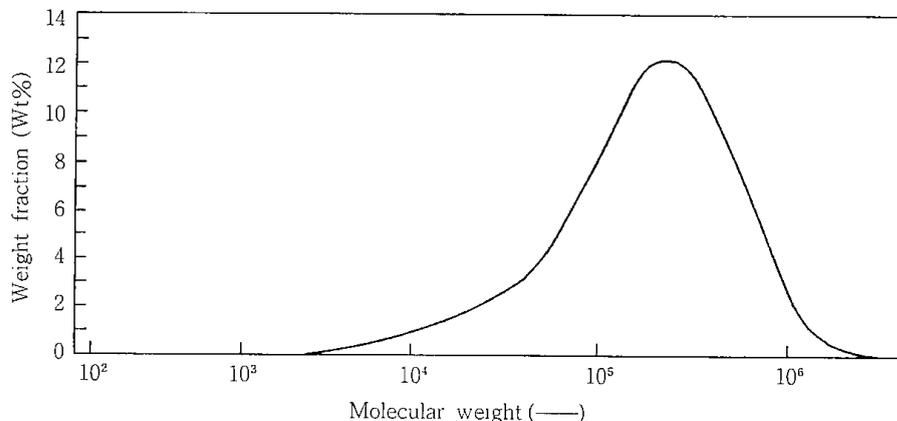


Fig. 1 GPC curve of polystyrene sample

西崎<sup>20)</sup>は 240~385°C で生成物を 3 成分とし、逐次反応として解析しているが、実験値と計算値との偏差が大きく併発反応は無視できないと考えられた。著者らの複合反応モデルで解析すると実験値と計算値は良好な一致を示した。

## 2 実 験

### 2・1 試 料

熱分解に用いた試料は市販されている粒状の PS で、その比重は 1.05、灰分は 0.01%，総発熱量は 9,925 cal/g である。また、試料 PS の分子量分布の曲線を Fig. 1 に示す。その分子量は 2,150 ~ 2,300,000 の間に分布し、数平均分子量  $\bar{M}_n$  は 8,100、重量平均分子量  $\bar{M}_w$  は 286,000 である。

### 2・2 実験装置および方法

熱分解の実験は Fig. 2 に示した装置を使用して行った。

反応容器は内径 30mm、長さ 200mm のガラス製であり、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。分解温度は反応器内の試料部分と分解生成物の留出口に熱電対を入れて測定した。

実験はあらかじめ反応容器を所定の分解温度に設定しておき、試料 2.5g を一度に投入して反応を開始した。試料を投入した後、試料部分の温度が設定温度にまで回復するのに 3 ~ 20 分かかっ

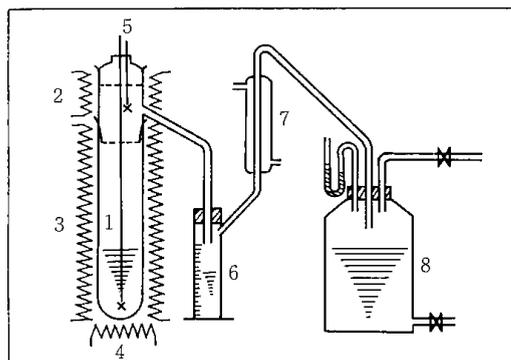


Fig. 2 Apparatus for the thermal degradation of polystyrene

1: Reactor, 2~4: Electric furnace, 5: Thermocouple, 6: Oil trap, 7: Condenser, 8: Gas holder

たが、この時間内では分解生成物の留出は認められず、設定温度に達した時を反応開始時間とした。所定の時間反応させた後、残留物を急冷して反応容器と共に秤量し、留出する液状生成物は水冷コンデンサーで冷却してトラップで捕集して秤量した。反応器内の温度分布は均一であるので、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た。Fig. 3 に PS の熱分析曲線を示す。

DSC 曲線の変化は、吸熱反応が 180°C 付近から徐々に起こり、温度の上昇と共に増加して、390°C 付近をピークとして、420°C で反応が終了することを示している。また、TG 曲線の変化は、反応に

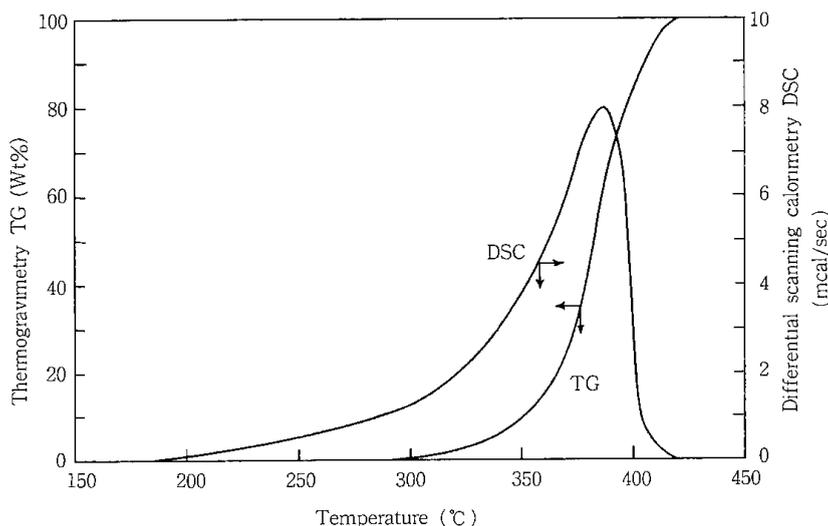


Fig. 3 Thermal analysis curves of polystyrene

Heating rate: 2.5°C/min, Sample weight: 8.1mg,

Flow rate of N<sub>2</sub>: 100ml/min

**Table 1** Material balance of classified products from degradation of polystyrene\*) and their weight average molecular weights

Temp	Time	Residue						Distillate
		A		B		C		D
		wt%	$\bar{M}_w$	wt%	$\bar{M}_w$	wt%	$\bar{M}_w$	wt%
200	925	77.0	285100	19.4	18300	3.6	1300	0
	1860	64.9	260600	28.6	15400	6.5	1220	0
	2973	59.8	255000	34.5	15000	5.7	1200	0
	4320	51.0	240000	42.8	13200	6.2	1350	0
220	450	79.8	267500	16.1	18400	4.1	1045	0
	960	70.4	265900	24.7	17600	4.9	1015	0
	1980	55.0	260500	35.0	11800	10.0	1250	0
	2855	41.0	240900	45.0	11600	14.0	1260	0
	4320	25.0	220000	59.0	10100	16.0	1350	0
260	470	67.0	242000	23.0	15400	10.0	1150	0
	960	50.0	230800	31.0	14200	15.5	1147	3.5
	1980	25.0	159600	42.0	10300	26.0	1285	7.0
	2280	12.0	105000	50.3	8300	27.7	1231	10.0
	4320	5.0	70000	45.2	7400	28.5	1259	21.3
280	450	59.3	178400	26.3	16000	12.0	1106	2.4
	980	36.1	126400	35.2	14100	20.7	1054	8.0
	1980	11.5	96800	47.1	12400	22.4	1138	19.0
	2880	4.0	71300	45.0	8000	26.0	1067	25.0
	4320	1.0	45000	40.0	6600	22.0	1100	37.0
340	10	69.5	190000	22.7	19000	7.8	845	0
	100	10.2	52500	49.4	15500	14.4	590	26.0
	233	1.0	42800	29.8	9300	17.2	674	52.0
	360	0.1	37500	13.0	6200	12.0	796	74.9
	504	0.0	0	3.4	4100	8.6	762	88.0
360	18	41.9	77600	42.5	21200	8.5	752	7.1
	30	30.5	70500	40.3	20500	10.0	783	19.2
	69	6.2	50400	28.2	17200	20.1	715	45.5
	125	0.4	38500	12.2	11000	24.1	694	63.3
	259	0.0	0	1.2	3100	13.9	750	84.9
400	2	36.0	70000	45.7	20600	14.3	453	4.0
	4	16.0	57200	43.0	18100	18.3	524	22.7
	6	4.9	48000	31.7	14900	27.3	512	36.1
	8	1.7	40200	25.1	12800	28.8	450	44.4
	17	0.0	0	7.7	8100	35.5	440	56.8
	23	0.0	0	3.0	5500	30.6	471	66.4
	43	0.0	0	0.5	3000	15.9	519	83.6
430	1	5.7	50400	41.1	13800	8.9	455	44.0
	2	0.6	45500	25.5	11800	7.5	430	66.4
	3	0.0	0	11.1	8100	6.9	357	82.0
	4	0.0	0	6.0	6200	4.0	320	90.0

★) polystyrene A :  $\bar{M}_w$  310000, 89.0wt%  
B :  $\bar{M}_w$  22200, 11.0wt%

よる重量減少が290°C付近から徐々に起こり、360°C付近から急激になり、420°Cで終了することを示している。これらの熱分解特性から、本研究における実験温度範囲を180~430°Cとした。

### 2・3 分析方法

試料PS、残留物および留出油の分子量分布の測定は東洋曹達工業K.K製のGPC(HLC-801A)を使用して行った。PS、残留物の分子量分布は東洋曹達製スチレンゲルカラムGMH6(×2)、留出油の分子量分布は同じくG2000H<sub>8</sub>(×2)を用いて測定した。溶離液には、テトラヒドロフラン(流速1.55 ml/min, 圧損失50kg/cm<sup>2</sup>)を用い、分離温度は40°Cとした。検出器は示差屈折計である。溶質濃度が低い範囲では重量割合が屈折率に正比例<sup>21)</sup>するので測定濃度を0.5%とした。また、溶出カウントと分子量の検量は標準ポリスチレンを用いて行った。

留出油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。カラム:アピエゾングリースL 3m, 分離温度:150°C, キャリア速度:30 ml/minである。

ガス状生成物はきわめて少量(0.2wt%)であったため、特に分析を行わなかった。

### 2・4 グループ別生成割合および反応率の算出法

後述するようにGPC測定結果によると残留物は3つの化合物群から成るとみなされ、各々、高

分子量順にA, B, Cグループとして扱った。一方、反応器からの留出油をDグループとし、GPC分析では単量体から7量体まで含まれている。CグループとDグループは分子量150で成分が重複するが、相互の重複面積割合を重量割合に換算するとほぼ等しいので、生成割合の算出には影響がないと判断した。また、測定濃度を0.5%以下としていることから、各々の成分の記録紙上の面積は重量に等しい。したがって、A+B+C+D=1となり、この関係により各々の生成割合を算出した。

### 3. 実験結果と考察

PSの熱分解生成物A, B, CおよびDグループの分解温度と時間による $\bar{M}_w$ と重量割合の実験結果をTable.1に示す。

#### 3・1 留出油

##### 3・1・1 生成割合の変化

本実験においては、PSが熱分解によって低分子化して気化し、留出したものを留出油とした。

温度範囲180~280°Cでは分解時間を0~4,320分として実験を行った。留出油は240°C以上で得られ、280°Cで4,320分では収率が約37wt%であった。温度300°C以上ではDグループの生成量が急激に増加するようになり、340°Cで504分では88.0wt%, 430°Cで4分では90wt%であった。

熱分解温度の増加とともに低分子の分解が顕著に増加することが明らかである。

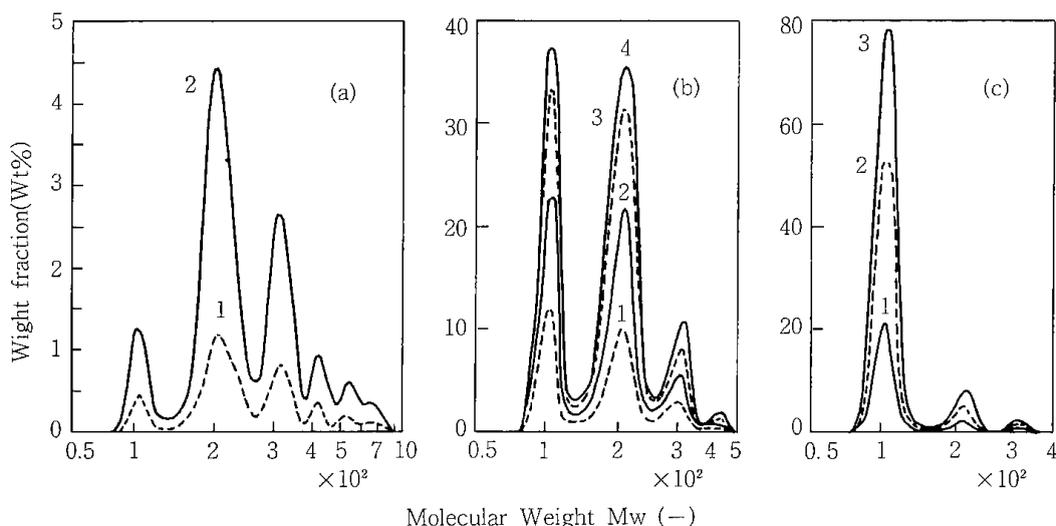


Fig. 4 Change of GPC curves for distillates of thermal degradation of polystyrene

(a) 260°C, 1: 1980min, 2: 4320min

(b) 340°C, 1: 100min, 2: 233min, 3: 360min, 4: 504min

(c) 400°C, 1: 4min, 2: 17min, 3: 43min

### 3・1・2 分子量分布の変化

分解温度 260, 340, 400°Cにおける分子量分布を Fig. 4 に示す。いずれの温度においても分子量分布曲線は分子量 90~123, 150~255, 280~340, 370~460, 480~570, 580~830 の中心に 6 つのピークを示し、各ピーク成分の平均分子量は、それぞれ単量体, 2 量体, 3 量体, 4 量体, 5 量体および

6~7 量体に対応している。留出油は 6 成分から成るとみなすことができる。Fig. 4 における各成分の生成割合を分解温度および反応時間ごとに示したのが Fig. 5 である。留出油中の各成分割合は反応時間によって変化しないが、分解温度によって異なる。

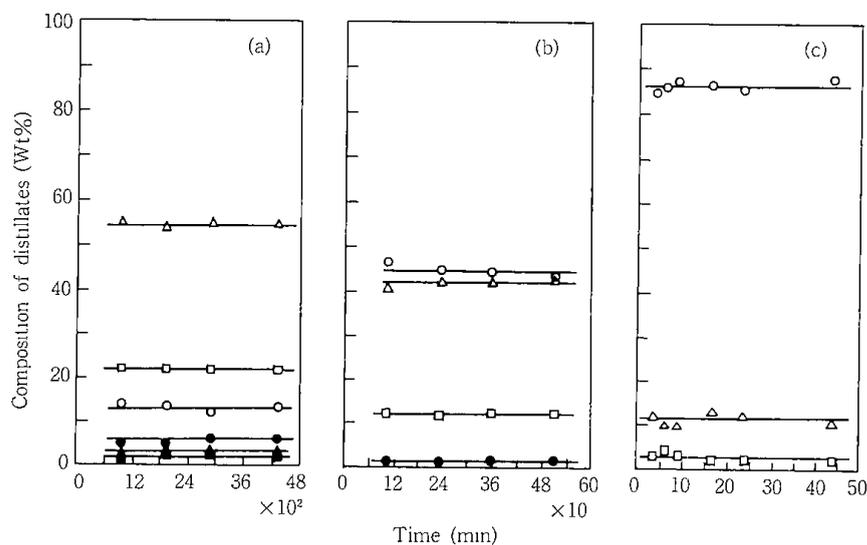


Fig. 5 Effect of time on the composition of distillates

(a) 260°C, (b) 340°C, (c) 400°C

○ : Monomer, △ : Dimer, □ : Trimer, ● : Tetramer, ▲ : Pentamer, ■ : Hexamer and Heptamer

### 3・1・3 分解温度による重量平均分子量と成分割合の変化

留出油中の  $\bar{M}_w$  と成分割合に与える分解温度の影響を Fig. 6 に示す。留出油の  $\bar{M}_w$  は 240°C から 280°C までは 275~250, 300°C から 430°C までは 160~115 までである。留出油の  $\bar{M}_w$  は 2 段階となって、それぞれの温度範囲ではほとんど変化していない。

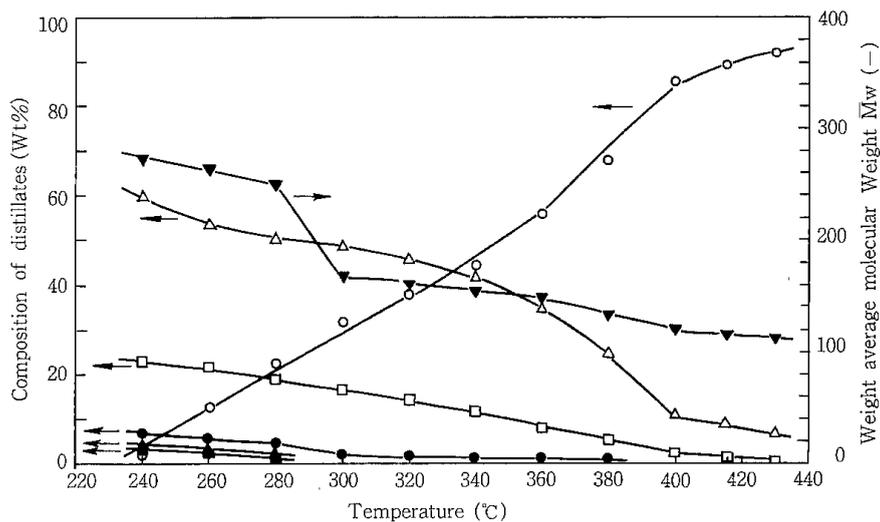
温度範囲 240°C から 280°C で得られた留出油中には 7 量体までの成分が含まれており、単量体の割合は 240°C で 2.8wt%, 280°C で 22.6wt% と、分解温度の上昇につれて急激に増加している。温度範囲が 300~430°C になると、留出油は 3 量体までの成分となって、単量体は 32.0~92.0wt% に増加している。 $\bar{M}_w$  が 300°C を境に変化する原因は 300°C 以下で生成する D グループ中に 4 量体から 7 量体成分が含まれるためである。

### 3・1・4 単量体成分の組成

単量体成分の組成を詳細に知るために GLC で

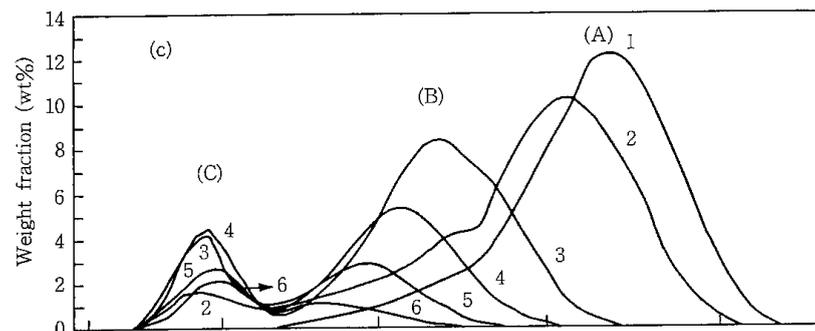
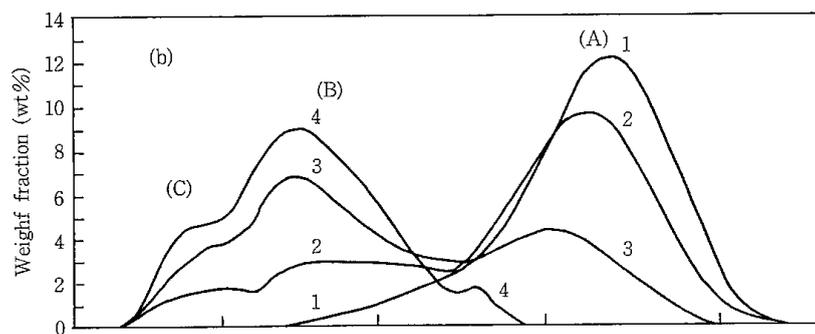
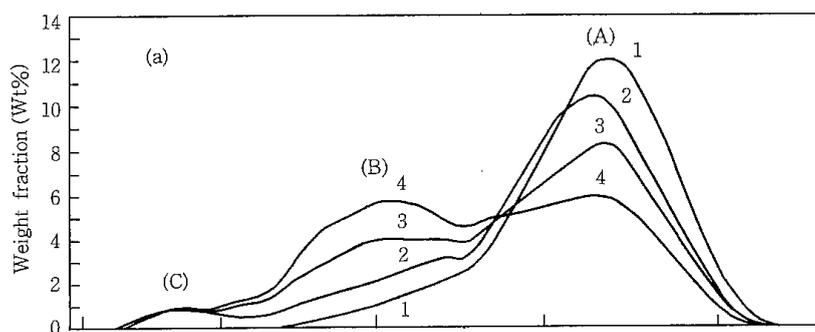
分析した結果、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、クメン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが含まれていることが分かった。Table. 2 に分解温度 240~430°C における留出油の平均組成値を示す。ベンゼンは微量であるため無視した。トルエン、エチルベンゼンおよび  $\alpha$ -メチルスチレンの割合は 240°C を除いていずれも 3.0wt% 以下で、分解温度による影響をあまり受けていない。クメンは分解温度の上昇につれて減少している。スチレンは 240°C で、17.9wt% であるが 430°C になると 95.0wt% となっている。

以上のことから、PS を熱分解して得られる留出油は、分解温度の上昇と共に単量体成分に富むものに変化し、その組成もモノマー成分が多くなっている。したがって、PS を熱分解によってスチレン単量体化してその有効利用を図るためには、高温領域での分解が有利である。



**Fig. 6 Effect of temperature on the composition of distillates and the weight average molecular weight**

○ : Monomer, △ : Dimer, □ : Trimer, ● : Tetramer, ▲ : Pentamer, ■ : Hexamer and Heptamer, ▼ : Mw



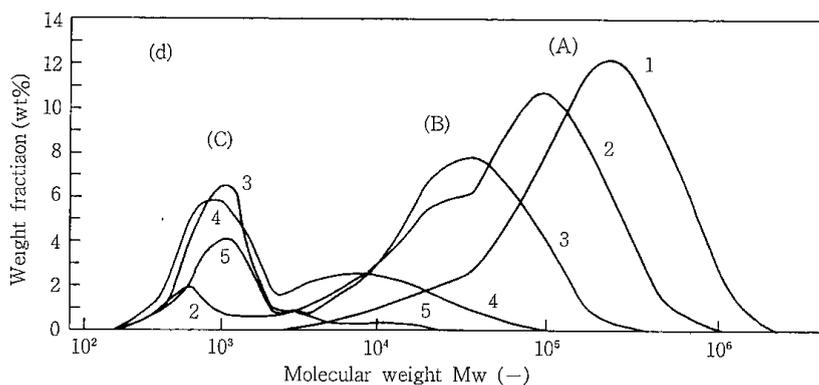


Fig. 7 Change of GPC curves for residues of thermal degradation of polystyrene

- (a) 200 °C, 1: PS, 2: 925min, 3: 2973min, 4: 4320min  
 (b) 260 °C, 1: PS, 2: 470min, 3: 1980min, 4: 4320min  
 (c) 340 °C, 1: PS, 2: 10min, 3: 100min, 4: 233min, 5: 360min, 6: 504 min  
 (d) 400 °C, 1: PS, 2: 0.1min, 3: 4min, 4: 17min, 5: 43min

Table 2 Composition of the distillates from the thermal degradation of polystyrene

Component	Temperature					
	240 °C (wt%)	280 °C (wt%)	340 °C (wt%)	360 °C (wt%)	415 °C (wt%)	430 °C (wt%)
Benzene	TRACE	TRACE	TRACE	TRACE	TRACE	TRACE
Toluene	3.6	0.5	2.0	1.8	1.6	1.3
Ethylbenzene	10.7	1.3	1.1	0.9	0.3	0.1
Styrene	17.9	53.1	76.5	87.7	95.4	95.0
Cumene	64.3	42.0	18.4	8.9	2.5	3.2
$\alpha$ -methylstyrene	3.5	3.1	2.0	0.7	0.2	0.4

### 3・2 残留物

#### 3・2・1 残留物の分子量分布および重量平均分子量

PSの熱分解による残留物の分子量分布を測定し、分解温度時間経過による変化を調べた。その測定例をFig. 7に示す。試料PSの分子量分布は2,150~2,300,000であるが、残留物の分子量分布は、いずれの分解温度においても分子量37,000~2,300,000(Aグループとする)と2,150~37,000(Bグループとする)および150~2,150(Cグループとする)の3つのグループに分かれて分布している。このことから残留物は3グループの化合物群から成るとみなした。

A, B, Cグループの分子量分布は分解温度反応時間の増加とともに低分子量側へ移行し、各々

のグループの $\bar{M}_w$ も、Table. 1に示すように、反応の進行とともに大幅に減少する。このことは、ポリマー主鎖C-C結合のランダム切断を示唆しているが、3つの化合物群として変化して行くことは確かであり、近似的にでも反応を追跡するためには好都合である。

#### 3・2・2 各グループの量的変化

留油の生成しない分解温度200°Cの場合をFig. 7(a)に示す。Aグループのピークは時間経過とともに小さくなり、BグループとCグループのピークが大きくなってAグループがBグループとCグループに分解することを示唆している。さらに時間経過とともにBグループはCグループに分解することが予想され、この温度では逐次、併発反応が起きていることを推察させる。

留出油が生成する分解温度 260, 340, 400°Cでの残留物の GPC 曲線を Fig. 7(b)(c)(d) に示す。

これらの温度では、Aグループのピークは時間経過とともに小さくなり、Bグループのピークにかくれてしまうようになる。Bグループのピークは260°Cでは時間とともに大きくなっているが、340°C, 400°Cでは小さくなって行き、Bグループがさらに分解されてゆくことが明らかである。C

グループのピークは、260°Cでは時間とともに大きくなっており、340°C, 400°Cではある時間まで大きくなり、その後は小さくなる時間経過を示している。これは、高温ほどPSの熱分解が活発になってCグループもさらに分解され留出油であるDグループに変化するためと考えられる。これら温度でのグループの変化はA→B→C→Dの逐次反応が一層明確に起きていることを示唆している。

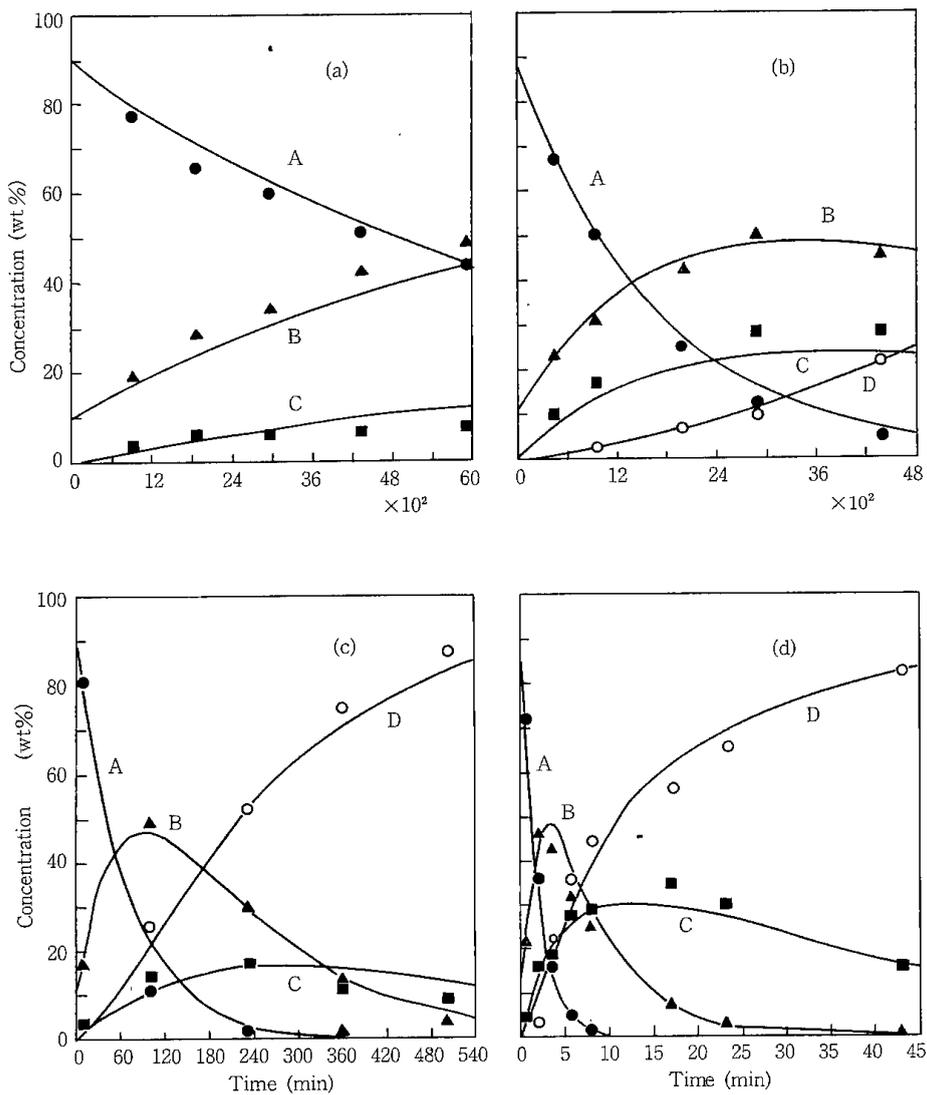


Fig. 8 Concentration vs. time curves on the thermal degradation of polystyrene

(a) 200 °C, (b) 260 °C, (c) 340 °C, (d) 400 °C

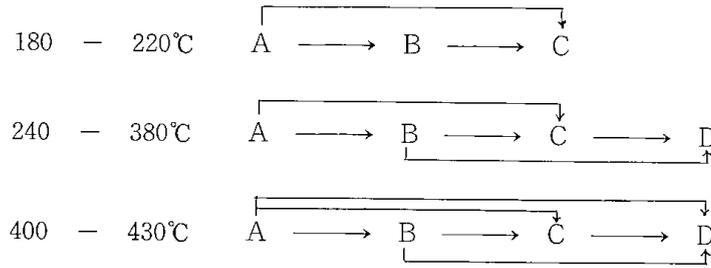
● : A, ▲ : B, ■ : C, ○ : D

— : Calculated value

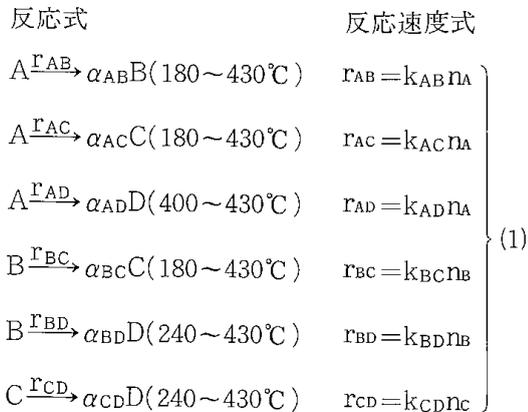
### 3・3 熱分解速度

PSの熱分解生成物の分子量分布を測定した結果によれば、生成物をA, B, Cグループおよび留出油であるDグループの4グループに分けて考えることができる。各グループの反応時間による変化をTable 1とFig. 8に示す。Fig. 8の各グループ別変化の様子から、A, Bグループが熱分解によってCグループを経てDグループに逐次的に変化して行くことが一層明らかであり、Fig. 8(c)(d)

からDグループの濃度がCグループ濃度より反応開始から高い傾向にあるのは併発反応も起きている結果である。前項でも、逐次反応と併発反応の生起が予想されたことおよび生成物の性状変化から分解温度で反応過程が異なることが予想されたことから以下の反応経路を想定した。各グループは反応進行によって平均分子量が変化するが反応性は一様な1つの物質として取扱った。



熱分解反応を次のような6つの1次不可逆反応から成る複合反応とすると、各反応式と反応速度式は式(1)のように表わされる。



ここで、 $r_{ij}$ はグループ*i*からグループ*j*への反応速度(mol/min),  $\alpha_{ij}$ はグループ*i*からグループ*j*への反応のモル数変化を示す係数,  $k_{ij}$ はグループ*i*からグループ*j*への反応速度定数(1/min),  $n_i$ はグループ*i*のモル数(mol)。また、添字*i, j*はグループA, B, C, Dを示す。

グループA, B, C, Dについての物質収支式は、式(1)の関係から次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dn_A}{dt} &= -(k_{AB} + k_{AC} + k_{AD})n_A \\ \frac{dn_B}{dt} &= \alpha_{AB}k_{AB}n_A - (k_{BC} + k_{BD})n_B \\ \frac{dn_C}{dt} &= \alpha_{AC}k_{AC}n_A + \alpha_{BC}k_{BC}n_B - k_{CD}n_C \\ \frac{dn_D}{dt} &= \alpha_{AD}k_{AD}n_A + \alpha_{BD}k_{BD}n_B + \alpha_{CD}k_{CD}n_C \end{aligned} \right\} (2)$$

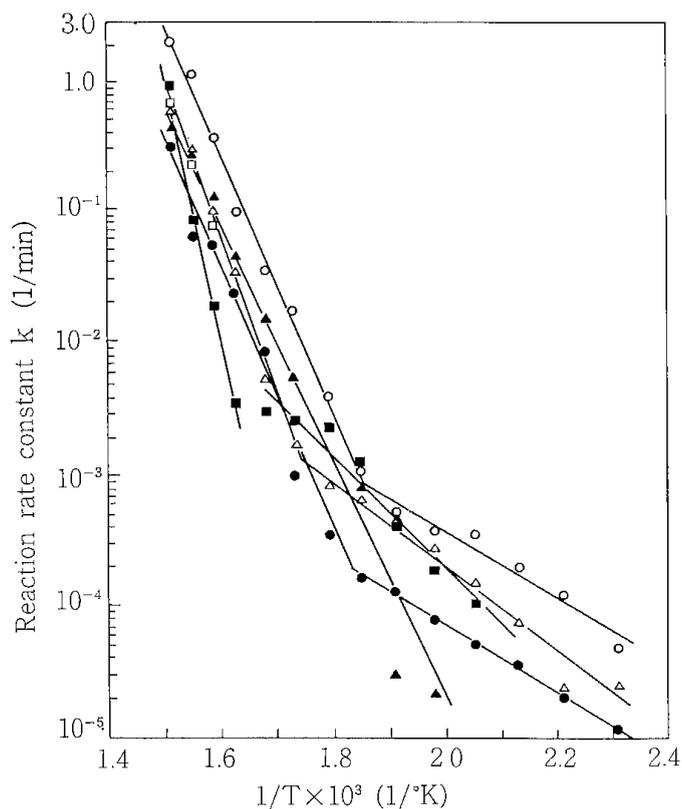
ここで、 $t$ は反応時間(min)である。 $\alpha_{ij}$ と $n_i$ は次のように表わされる。

$$\alpha_{ij} = M_i/M_j \quad (3), \quad n_i = W_i/M_i \quad (4)$$

ここで、 $M_i$ はグループ*i*の分子量,  $W_i$ はグループ*i*の重量である。

式(2)に式(3)と(4)を代入して整理すると次式が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dW_A}{dt} &= -(k_{AB} + k_{AC} + k_{AD})W_A \\ \frac{dW_B}{dt} &= k_{AB}W_A - (k_{BC} + k_{BD})W_B \\ \frac{dW_C}{dt} &= k_{AC}W_A + k_{BC}W_B - k_{CD}W_C \\ \frac{dW_D}{dt} &= k_{AD}W_A + k_{BD}W_B + k_{CD}W_C \end{aligned} \right\} (5)$$



**Fig. 9 Arrhenius plot of the reaction rate constants for the thermal degradation of polystyrene**

○ :  $k_{AB}$ , △ :  $k_{AC}$ , □ :  $k_{AD}$ , ● :  $k_{BC}$ , ▲ :  $k_{BD}$ , ■ :  $k_{CD}$

**Table 3 Reaction rate constants for the thermal degradation of polystyrene**

For the reaction A→B

at 180–280°C  $k_{AB} = 2.99 \times 10 \exp(-11.8 \times 10^3/RT)$

at 300–430°C  $k_{AB} = 3.71 \times 10^{14} \exp(-46.0 \times 10^3/RT)$

For the reaction A→C

at 180–320°C  $k_{AC} = 1.89 \times 10^3 \exp(-16.9 \times 10^3/RT)$

at 340–430°C  $k_{AC} = 2.55 \times 10^{17} \exp(-56.6 \times 10^3/RT)$

For the reaction A→D

at 400–430°C  $k_{AD} = 2.66 \times 10^{20} \exp(-66.3 \times 10^3/RT)$

For the reaction B→C

at 180–300°C  $k_{BC} = 2.07 \times 1.0 \exp(-10.8 \times 10^3/RT)$

at 320–430°C  $k_{BC} = 7.62 \times 10^{13} \exp(-46.8 \times 10^3/RT)$

For the reaction B→D

at 260–430°C  $k_{BD} = 6.84 \times 10^{12} \exp(-42.3 \times 10^3/RT)$

For the reaction C→D

at 240–360°C  $k_{CD} = 3.04 \times 10^4 \exp(-19.8 \times 10^3/RT)$

at 380–430°C  $k_{CD} = 5.04 \times 10^{30} \exp(-99.0 \times 10^3/RT)$

反応速度定数  $k_{ij}$  を次のようにして決定した。各グループの変化速度式である式(5)をRunge-Kutta-Gill 法により数値積分して解き、その計算値と実験値との偏差が最小になるような  $k_{ij}$  の値を Simplex 法を併用した試行法によって求めた。得られた  $k_{ij}$  の Arrhenius plot を Fig. 9 に示す。また Table. 3 に Fig. 9 から求めた活性化エネルギーを用いて表示した分解反応速度定数を示す。

反応  $A \rightarrow B$ ,  $A \rightarrow C$ ,  $B \rightarrow C$  についての活性化エネルギーの値は  $280^\circ\text{C}$ ,  $320^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  を境界として、高温側では 46.0, 56.6, 46.8 Kcal/mol, 低温側では 11.8, 16.9, 10.8 Kcal/mol である。留出油が得られる反応  $A \rightarrow D$ ,  $B \rightarrow D$ ,  $C \rightarrow D$  の活性化エネルギーについては、 $A \rightarrow D$  と  $B \rightarrow D$  は 66.3, 42.3 Kcal/mol,  $C \rightarrow D$  は  $360^\circ\text{C}$  を境界として、高温側で 99.0 Kcal/mol, 低温側では 19.8 Kcal/mol である。スチレンモノマーの生成速度を 1 次反応として取扱った場合の活性化エネルギーは  $240 \sim 360^\circ\text{C}$  で 49.0 Kcal/mol,  $380 \sim 430^\circ\text{C}$  では、81.0 Kcal/mol との値を得た。低温側の 49.0 Kcal/mol は、村田ら<sup>16)</sup>が求めた  $330 \sim 370^\circ\text{C}$  における活性化エネルギー 55.0 Kcal/mol に近い値である。高温側の 81.0 Kcal/mol の値は、反応  $C \rightarrow D$  の高温領域での活性化エネルギー 99.0 Kcal/mol に近い値であり、いずれも大きい値であった。低温側で活性化エネルギーが小さい理由は融解や伝熱など物理的な分子配列変化による因子が影響していると考えられているが詳細は不明である。

以上のようにして得られた反応速度定数を使用して式(5)によって求めた各グループの計算値を Fig. 8 に実線で示した。実測値と計算値との一致は良好である。したがって、本実験に使用した PS

の熱分解過程は式(5)と Table. 3 に示した反応速度定数によって近似的に表現できることがわかった。

#### 4 結 論

ポリスチレンの熱分解を回分式の反応器を用いて、 $180 \sim 430^\circ\text{C}$  の比較的広い温度範囲において等温下で行い、留出油と残留物を得て、それらの分子量分布を GPC で測定し、ポリスチレンの熱分解過程を調べた。

熱分解温度の低温領域 ( $180 \sim 220^\circ\text{C}$ ) では留出油が得られず、残留物の低分子化だけが起った。高温領域 ( $240 \sim 430^\circ\text{C}$ ) では、残留物の低分子化が著しく進行すると共に留出油が得られ、高温になるほどその生成量が増加した。

留出油はスチレン単量体から 6 ~ 7 量体の分子量分布をもち、6 つの成分から成ることを示した。

各成分の生成割合は、反応時間によって変化せず、高温ほどスチレンモノマーに富んだものが生成した。

残留物の分子量分布は、分子量 150 ~ 2,150, 2,150 ~ 37,000 および 37,000 ~ 2,300,000 の 3 つのピークを示し、3 グループから成っており、高温になるほど低分子量グループの増加が著しかった。

ポリスチレンの熱分解反応を 1 次不可逆反応から成る複合反応として取扱い、反応速度式を数値解法によって解き、反応速度定数を試行法によって求めた。得られた定数のアレニウスプロットによる活性化エネルギーは、低温側で 10 ~ 20, 高温側で 40 ~ 99 Kcal/mol であった。得られた反応速度定数を用いた熱分解速度式からの計算値は実験値と良い一致を示した。

### Literature cited

- 1) 武末知行, 石油誌, 14, 44(1971)
- 2) 安藤 宏, 猪俣 紀, 阿部敏次, 松沢貞夫, 清水征生, 宮崎 繁, 燃料協会誌, 53, 646(1974)
- 3) 山本 真, 鈴木 勇, 山中静夫, 日化, 1976, 802
- 4) 黒木 健, 沢口孝金, 池林信彦, 池村 紘, 崎川範行, 日化 1976, 1766
- 5) 黒木 健, 本田 孟, 関口優紀, 小川太一, 沢口孝志, 池村 紘, 日化, 1977, 894
- 6) 斉藤喜代志, 西崎寛樹, 産業公害 7, 429(1972)
- 7) 斉藤喜代志, アメリカ国特許, 3843339
- 8) 斉藤喜代志, 北開試技術資料 7, 36(1978)
- 9) 斉藤喜代志, アメリカ国特許, 3945810
- 10) 斉藤喜代志, 日本国特許, 828664
- 11) 斉藤喜代志, 加我晴生, 化学系 7 学協会連合東北地方大会講演予稿集, 75(1979)
- 12) H.Staudinger, A.Steinhofer, Ann. Chem., 571, 35 (1935)
- 13) S.L.Madorsky, J.Polym. Sci., 9, 133(1952)
- 14) S.L.Madorsky, D.McIntyre, J.H.O'Mara and S.Straus, J.Research Nat'l Bur. Standards, 66A, 307(1962)
- 15) D.Noffz, W.Benz, W.Pfab, Z.Anal. Chem., 235, 121 (1968)
- 16) 村田勝英, 牧野忠彦, 日化, 1975, 1241
- 17) H.H.G.Jellinek, J.Polym. Sci., 3, 850(1948)
- 18) N.Grassie, W.W.Kerr, Trans, Faraday Soc., 55, 1050 (1959)
- 19) D.A.Anderson, E.S.Freeman, J.Polym. Sci., 54, 253(1961)
- 20) 西崎寛樹, 日化, 1976, 331
- 21) 日本化学会編: 実験化学講座 8, 高分子化学上, p 120 丸善 (1956)

# Thermal Degradation of Polystyrene and its Reaction Rate

Kiyoshi SAITOH and Minoru TOMITA

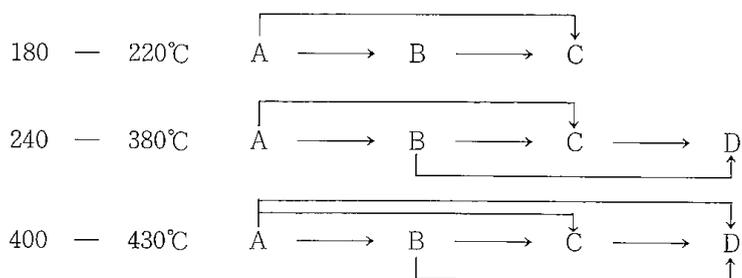
Thermal degradation of polystyrene (molecular weight distribution 2150–2300000) was carried out in a batch reactor isothermally in the temperature range from 180 to 430 °C under the atmospheric pressure. The products were sampled as residues and distillates, and their molecular weight distributions were measured with a gel permeation chromatography (GPC). The thermal degradation process was discussed on the basis of the results obtained.

The distillates were produced in the temperature range from 240 to 430 °C, but no distillates were obtained in the range from 180 to 220 °C. The molecular weight of the residue and the distillate were in the ranges from 150 to 2300000 and from 90 to 830, respectively.

By the GPC measurements it was found that the distillates consisted of styrene monomer to heptamer components and the monomer content increased with the increase of temperature.

Furthermore, from changes of the GPC curves with times and temperatures, the products as a whole were considered to consist of four groups, namely, A group of which weight averaged molecular weight ( $\bar{M}_w$ ) ranged from 37000 to 2300000, B group of which  $\bar{M}_w$  ranged from 2150 to 37000, C group of which  $\bar{M}_w$  ranged from 150 to 2150, and D group which was corresponding to the distillates and of which  $\bar{M}_w$  ranged from 90 to 830.

Quantitative changes of these groups with the progress of the reaction suggested the occurrence of mixed reactions, as follows :



The reaction rate constants for each reaction were determined by a trial and error method, and the calculated rates agreed with the observed ones within a deviation of  $\pm 0.05$ .

---

北海道工業開発試験所報告  
第 20 号

昭和55年3月31日 印刷  
昭和55年3月31日 発行

発行日 工業技術院北海道工業開発試験所  
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号  
電話 011 (851) 0 1 5 1  
印刷所 正文舎印刷株式会社  
札幌市白石区菊水2条1丁目4番27号  
電話 011 (871) 7 1 5 1

---

**REPORTS OF  
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT  
LABORATORY, HOKKAIDO**

**No. 20 March 1980**

---

**Contents**

— Scientific Papers —

Behavior of Bubbles in Fluidized Beds

..... Minoru TOMITA and Tomio ADACHI.....(1)

Effect of Partition Plates on Mixing of Liquids  
in Horizontal Stirred Vessel

..... Masakatsu MIURA.....(7)

Thermal Degradation of Polystyrene and its  
Reaction Rate.....

..... Kiyoshi SAITO and Minoru TOMITA.....(17)

---

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido  
2-J6 17-Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan