

## 1-2

# ポリ塩化ビニルの熱分解におよぼす共存酸化物の影響

○舩田優子、宇田哲也、平沢政広（東北大・多元研）

金属酸化物共存時のポリ塩化ビニル（PVC）の不活性ガス雰囲気下における熱分解生成物を GC/MS 分析を用いて同定し、金属酸化物の PVC 熱分解におよぼす影響を検討した。実験では、PVC と種々の金属酸化物の混合物を He 流通下 800℃で反応させた。実験結果から、PVC 単独での熱分解と比べて  $\text{CH}_4$  や  $\text{C}_2\text{H}_4$  などの気体生成物の生成量は金属酸化物の種類にあまり依存せず、一方、 $\text{C}_6\sim\text{C}_{14}$  の液体生成物の生成量は酸化物により異なることがわかった。

### 1. 緒言

ポリ塩化ビニル（PVC）は安価で優れた性質を有し、農業用品や家庭用品などに広く使われている。しかし、廃棄された PVC を焼却あるいは油化リサイクルする際には、HCl や有機塩素化合物が生成し、処理装置の腐食や環境汚染の原因となる。このため、HCl や有機塩素化合物を生成しない PVC 処理プロセスの開発は、廃プラスチックの処理や油化技術において重要である。

これまでに当研究室では、金属酸化物と PVC の高温反応における金属の塩化・還元プロセスについての基礎研究を行ってきた<sup>(1)</sup>。このなかで、TG-MS 分析による  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{ZnO}/\text{PVC}$  系の反応の解析により、 $\text{ZnO}$  共存時には、低温域における  $\text{Zn}$  の塩化反応により通常の PVC の脱 HCl 反応<sup>(2)</sup>とは異なる分解反応機構をとり、より高温域でのベンゼンの生成も減少することが推定された。このことから、適当な酸化物を選択することにより、PVC の熱分解を HCl や有機塩素化合物の生成量を低減した条件で行なうことが可能ではないかと考えられる。このようなプロセスの構築を目指し、本研究では基礎的な知見を得るため、GC/MS 分析を用いて種々の金属酸化物共存下での PVC の熱分解生成物を同定し、熱分解におよぼす金属酸化物の影響を検討した。

### 2. 実験

実験試料として、金属酸化物（ $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ）および PVC 粉末を用いた。PVC と金属酸化物の混合物（PVC: metal oxide = 2:1 in mol, PVC = 250mg）をペ

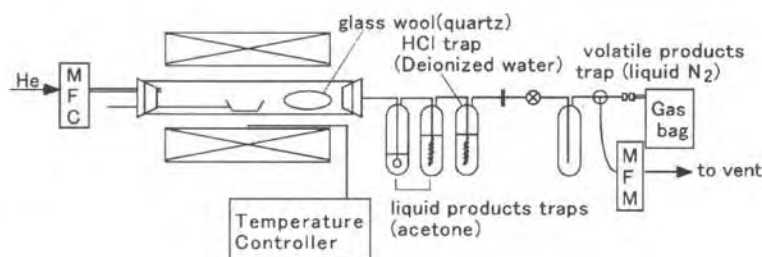


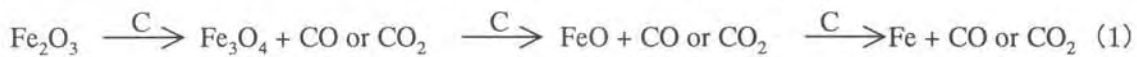
Fig.1 Experimental apparatus.

レットに成型し試料とした。Fig.1 に実験装置の概略を示す。He 流通下、炉を 800℃に昇温し、サンプルを乗せたポートを炉内に挿入して熱分解を開始する。反応時間は 10 min とした。石英管内に充填した石英ウールによりすすを取り除き、アセトンによって有機化合物を捕集する。蒸留水によって HCl を、ガスバッグによってガス生成物を捕集する。液体生成物およびガス生成物を GC/MS を用いて定量分析を行なった。また、石英管やガス流通系内に付着した有機物を THF に溶解し、成分組成を調べた。

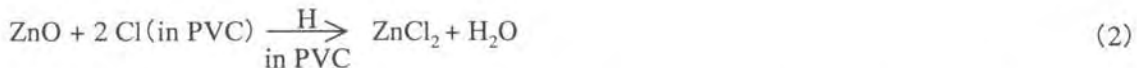
### 3. 結果と考察

Fig.2, Fig.3 に種々の金属酸化物を含む PVC の熱分解で生成したガスおよび液体生成物の収量を

示す。ガス生成物は C<sub>1</sub>~C<sub>3</sub> の脂肪族炭化水素および CO, CO<sub>2</sub> であり、Fig.2 から CO, CO<sub>2</sub> を除く炭化水素ガスの生成量に対する金属酸化物の添加による影響は小さいことがわかる。ここで、炭化水素ガスは、PVC 熱分解過程での生成と、熱分解で生成した有機物の炉内滞在中での再分解による生成が考えられる。今、金属酸化物の影響が小さいことから、炭化水素ガスの生成要因は主として後者によるものと推定される。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加時の大量の CO, CO<sub>2</sub> の生成は式 (1) のような反応によると推測される<sup>(1)</sup>。



一方、Fig.3 に示すように、液体生成物はベンゼンを主成分とする C<sub>6</sub>~C<sub>14</sub> の芳香族炭化水素であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や ZnO を添加すると、液体生成物量が大きく減少している。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の添加時には、式 (1) の反応による CO, CO<sub>2</sub> の増加に伴い、液体生成物の生成量が減少したと考えられる。また、もっとも液体生成物の生成量の小さい ZnO/PVC 系の場合、当研究室における従来の研究から、220~400℃以下の低温域において、ZnO と PVC の間で式 (2) の反応が進行すると推測されている<sup>(1)</sup>。



本研究の反応では、残渣中のカーボン量が PVC 単独のときに比べて非常に大きく、PVC 中の C の 5~6 割がカーボン(不定形)に転換された。このことから、本研究の実験条件においても式 (2) の反応が進行し、PVC 中の H がこれにより H<sub>2</sub>O に転換し、残りの C がカーボンとなって、液体生成物の生成量が減少したと考えられる。

なお、CaO, PbO, 希土類酸化物を添加した場合、PVC 単独の熱分解との大きな差は見られなかった。

#### 4. 結言

金属酸化物共存時の PVC 熱分解では、炭化水素ガスの生成量は金属酸化物の影響をあまりうけず、液体生成物の生成量は金属酸化物により異なることがわかった。

【文献】(1) B.Zhang et al., Mater. Trans., **41** (2000) ,1342.

(2) I.C.McNeill et al., Polym. Deg. Stab., **49** (1995) ,181.

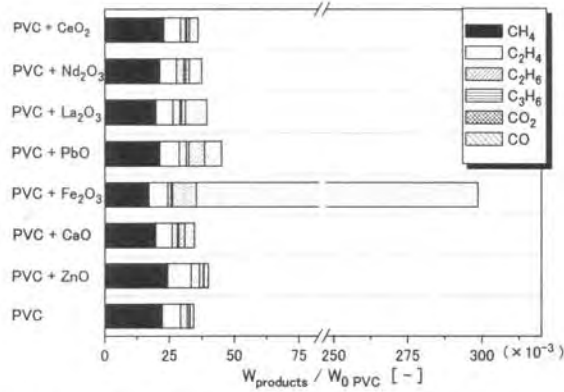


Fig.2 Weight of the gas fraction collected during of pyrolysis of PVC.

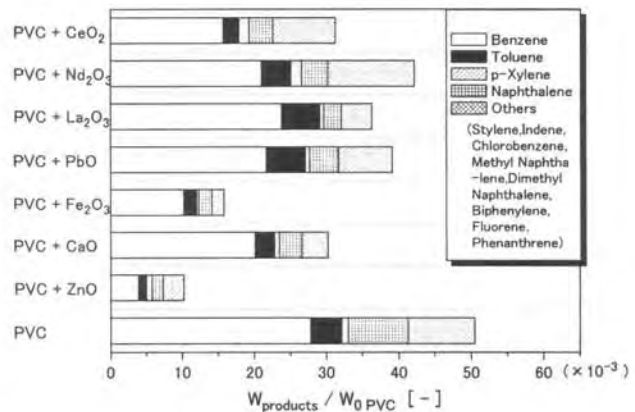


Fig.3 Weight of the liquid fraction collected during of pyrolysis of PVC.