

PET と金属酸化物の混合加熱処理による 熱分解生成物

(名古屋大学大学院工学研究科) ^{すぎやま けんじ} 杉山 健二・ ^{てらかど おさむ} 寺門 修・ ^{ひらさわ まさひろ} 平澤 政廣*

筆者らは、ポリエチレンテレフタレート (PET) に金属酸化物を混合することで、様々な形態の炭素化合物を得ることを見出し、前回の研究会で報告した。ZnO, 希土類酸化物を添加すると繊維状、Fe₂O₃を加えるとフレーク状の炭素化合物が得られるが、気・液生成物についてはこれまで詳細に調べられていない。そこで、本研究ではこれらの酸化物存在下での熱分解生成物の定量分析を行い、酸化物の影響について調査を行った。また、金属の酸化還元挙動について実験的検討を行った。

[緒言]

当研究室では製鋼ダストの中で亜鉛を多く含有する電炉ダストや、磁石材料製造プロセスで生じる希土類酸化物を多く含むスラッジの有効利活用を念頭において、各種の酸化物系廃棄物と廃プラとの混合加熱処理に関する基礎研究を行っている。

PET は熱分解の際に昇華性物質であるテレフタル酸や安息香酸を生成するため、廃プラスチック油化プラントにおける配管の腐食および閉塞が問題となっている。最近、ZnO や希土類酸化物を添加することにより、サブミクロンオーダーの熱分解残渣炭素化合物が生成することを見出したが[1]、気・液体分解生成物については調査されていない。本研究では、金属酸化物を適切に選択することにより、テレフタル酸などの有機酸を抑制することができるプロセスの構築を目指し、その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不活性ガス雰囲気中における PET 熱分解生成物を同定し、金属酸化物が PET 熱分解におよぼす影響について検討した。

[実験]

PET は三菱レイヨン社から提供されたペレット(MA-525, Inherent viscosity: 0.78)を 0.25mm 以下にふるいわけしたものをを用いた。PET 試料と各種金属酸化物をモル比で PET : 酸化物 = 2:1 に機械混合したものを試料として使用し、ヘリウム流 (100ml/min)中 700 °Cにて 15 分間熱分解を行い、その後ガス成分を完全にガスバッグ中に捕集させるために更に 5 分間ヘリウムを流した。回収した気・液体成分を GC/MS を用いて、定性・定量分析を行った。GC カラムは、液体成分 (ベンゼンとトルエンを除く) については Agilent DB-5m、気体成分およびベンゼンとトルエンについては HP-PLOTQ を用いた。分析の定量誤差は 10% 程度、4-Acethylbenzoic acid については 30% 程度であった。また、揮発した金属化合物を HCl にて溶解し、ICP 発光分析法によって定量を行った。

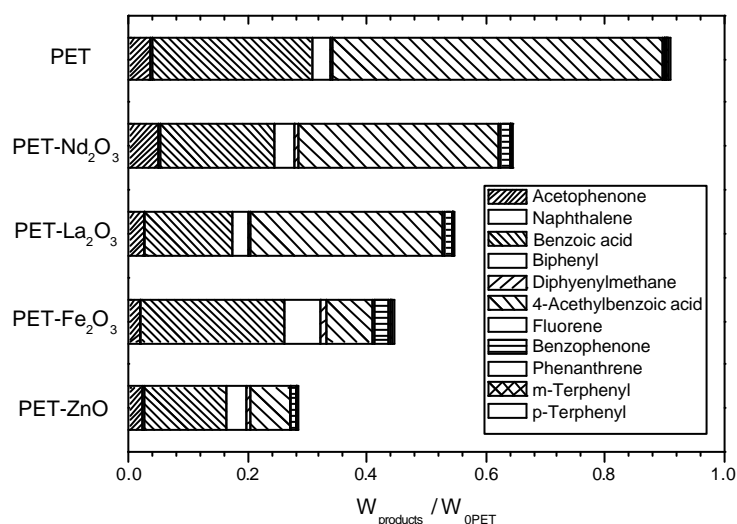


Fig.1 Product yields of liquid except benzene and toluene. Each compound of the stack bar corresponds rightward to that downwards in the legend.

[結果と考察]

Fig.1 に液体成分、Fig.2 にベンゼン

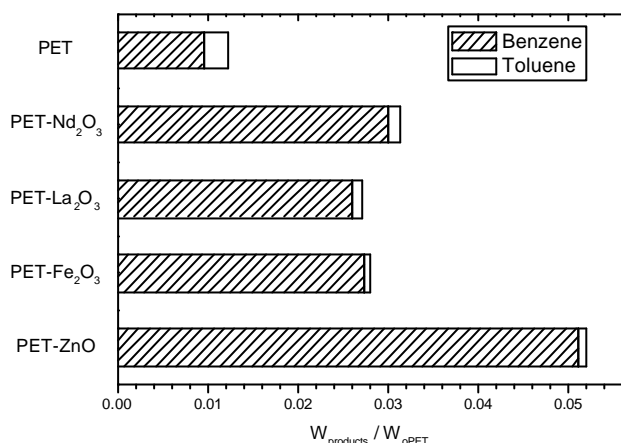


Fig.2 Results of quantitative analysis of benzene and toluene.

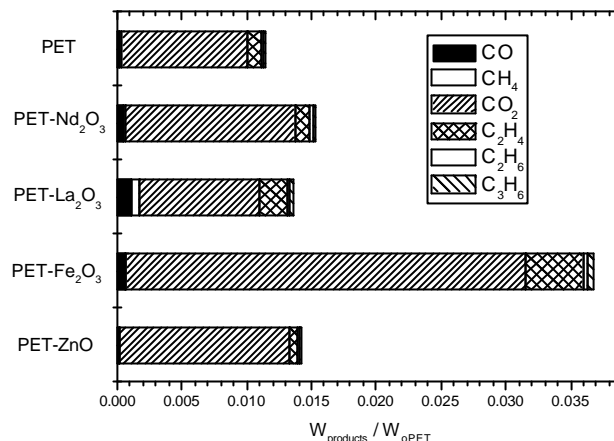


Fig.3 Comparison of gaseous product yields.

Table 1 The evaporated amount of zinc from the pyrolysis of PET-ZnO mixture at different temperature.

Temperature()	500	600	700	800
Evaporated amount of zinc (%)*	0.3	0.7	2.3	11.8

*: $100 \times (\text{amount of evaporated zinc}) / (\text{total amount of zinc in the initial sample})$.

およびトルエンの定量分析結果を示す。酸化物を添加することにより、C7以上の大きな液体化合物、とりわけテレフタル酸、安息香酸、4-アセチル安息香酸の生成が抑制されることがわかった。また、ベンゼン・トルエンの生成量が増加することが分かった。これは、吉岡らが報告したように[2]、金属酸化物の添加によって、テレフタル酸や安息香酸のカルボキシル基が脱離し、ベンゼンを生成したためと考えられる。

Fig.3にガス成分の結果を示す。金属酸化物を混合しても、全体のガス生成量はあまり変化しなかったが、PET-Fe₂O₃については2倍以上発生することがわかった。熱分解残渣のXRD分析においてFeが生成していることから、酸化鉄の還元によるものと考えられる。一方、ZnOについても反応後、反応石英管の低温部において金属光沢が見られたことから、還元されて生成したZnが揮発したのと考えられる。ICPの結果より、Znの2%程度が揮発していることが確認された。Table 1に500-800でのZnの揮発量を示した。他の金属酸化物については、蒸発が確認されなかったことから、本結果は以前当研究室で報告したPVC系の結果[3]と同様に、PETを用いてもZnOを含有する電炉ダストからZnとFe(固体中に残存)が分離できる可能性を示唆するものである。

[結言]

金属酸化物を添加することにより、C7以上の液体生成物の減少が認められた。また、ベンゼンの収量が増加したことから、金属酸化物の添加によって、テレフタル酸や安息香酸のカルボキシル基が脱離し、ベンゼンを生成したと考えられる。また、ガス生成物については、Fe₂O₃を添加した試料では、CO₂の収量の増加が顕著であった。これは、残渣のXRD分析により、Fe₂O₃がFeに還元され、この還元過程においてCO₂が生成したことによると思われる。一方、ZnOの系についても同様に還元反応が起き、Zn金属が揮発したことが認められた。現在、ZnFe₂O₄のような模擬電炉ダストを使い、ZnとFeの分離の可能性、ならびに以前報告した炭素材料について種々の実験的検討を行っているところである。

[参考文献]

- (1) O. Terakado and M. Hirasawa, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73** (2005) 248-256.
- (2) T. Yoshioka, T. Handa, G. Grause, Z. Lei, H. Inomata and T. Mizoguchi, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **73** (2005) 139-144.
- (3) B. Zhang, X.Y. Yan, K. Shibata, T. Uda, M. Tada and M. Hirasawa, *Mater. Trans. JIM*, **41** (2000) 1342-1350.

*E-mail: hirasawa@numse.nagoya-u.ac.jp, Tel. Fax: 052-789-5309