

博士論文

等温反応器による廃プラスチックの熱分解解析および
脱塩処理に関する研究

(Study of the isothermal degradation and dechlorination of plastic
waste)

2024年3月

GLEN KHEW MUN LOONG

山口大学大学院創成科学研究科

目次

第1章 緒言.....	3
1-1 工業的背景.....	3
1-2 既往の研究.....	6
1-3 研究目的.....	24
第2章 廃プラスチック成分の等温反応器による熱分解解析.....	25
2-1 概要.....	25
2-2 実験装置および実験方法.....	26
2-2-1 実験試料	26
2-2-2 示差熱重量同時熱分解装置を用いた熱分析	28
2-2-3 等温における昇温過程	31
2-3 反応モデルの提案.....	32
2-3-1 一次反応モデル	32
2-3-2 二段階逐次反応モデル	35
2-4 結果と考察.....	38
2-4-1 一次反応による近似	38
2-4-2 二段階逐次反応による近似	43
2-4-3 アレニウスプロット	47
2-4-4 GC-MS による中間体の検討.....	52
2-5 結言.....	54
第3章 塩化ビニルの低温熱分解におけるカリウム・カルシウムを用いた添加物による補足効果と触媒効果の調査.....	56
3-1 概要	56
3-2 実験装置および実験方法	57
3-2-1 実験試料	57
3-2-2 示差熱重量同時熱分解装置 (TG)	59
3-2-3 全有機炭素計による生成塩化水素量の同定	61
3-2-4 GC-MS による熱分解中に生じるガスの成分の調査.....	63
3-2-5 SEM-EDS を用いた残渣の観察および元素含有率の測定	64

3-3 結果と考察	65
3-3-1 塩素発生率の測定結果	65
3-3-2 熱分解中に生じるガス成分の測定結果	71
3-3-3 残渣の元素含有率の測定結果	78
3-3-4 添加物の影響による塩素の取り込み挙動	82
3-3-5 添加物の収率変化による検討	85
3-4 結言	90
第4章 結言	92
記号表	95
参考文献	96
謝辞	99

第 1 章 緒言

1-1 工業的背景

現代社会において、廃棄プラスチックは深刻な環境課題として注目を浴びている。Fig. 1-1-1 に示しているように、日本では、2016年の時点で1450万トンのプラスチックが生産され、一人当たりのプラスチックの生産量だと、米国の次に最も多い国であった¹⁾。

プラスチックの生産が増えながら、プラスチックの廃棄も多くなる。その結果、大量のプラスチックが海洋に流出し、漁業や観光への影響など様々な問題を引き起こしている²⁾。年間480～1,270万トンのプラスチックが世界の河川等から海洋に流入し、2050年には海洋中のプラスチックが魚の数を上回ると言われている²⁾。これは海洋プラスチック問題といわれ、開発途上国を含む世界全体の課題として対処する必要がある。2017年の中国が廃プラスチックの輸入を禁止したことを筆頭に、東南アジア諸国も輸入禁止とする動きが見られている³⁾。これを受けて、今まで輸出分の廃プラスチックも含めて国内で海洋に流れ出るごみの削減に向けた取組の推進が必要である。

プラスチックの処理に関しては、近年、プラスチックをリサイクルして循環させる風潮が高まっている。リサイクルは「マテリアルリサイクル」、「ケミカルリサイクル」、「サーマルリサイクル」の、3つの方法に大きく分けられている。プラスチックを原料として再利用することがマテリアルリサイクルという。ケミカルリサイクルは熱や圧力を加える、あるいは化学的な方法を用いてプラスチックを元の石油や基礎化学原料まで分解させるというリサイクル方法である。そして、サーマルリサイクルは、廃プラスチックを燃焼させ、エネルギー回収を行う方法である。それぞれのリサイクルの有効利用率は23%、4%、56%であることがわかる⁴⁾。しかしながら、サーマルリサイクルの場合、回収されたエネルギー量が高いにも関わらず、微量のダイオキシンの発生を防ぐことができないだけでなく⁵⁾、燃焼後に残る灰には強い毒性がある。

また、マテリアルリサイクルの内訳の19%は廃プラスチックの海外輸出が占めている。輸出が制限、禁止が考えられる世界情勢であり、マテリアルリサイクルが不可能な廃棄物も続々と埋立に回されていたため、処理方法の見直しが急務である。

そこで、リサイクルの内訳の中に最も小さい割合が占めているケミカルリサイクルが注目されている⁷⁾。熱分解を用いるケミカルリサイクルを通して、プラスチックをより効率的に循環させるため、探究が必要とされている。ケミカルリサイクルを利用すれば廃プラスチックを分解させ、製品製造に必要な原料物質に変え、確保する事ができると考えられる。そして、マテリアルリサイクルが不可能な廃棄物の多くをケミカルリサイクルを通して、ダイオキシンや汚染ガスなどを放出せずに大幅に削減できると考えられる。

しかし、ケミカルリサイクルの場合、設備投資額が大きく、サーマルリサイクルよりもコスト的に不利である⁸⁾。それに加えて、塩素、臭素、フッ素等などのプラスチック添加物の処理も主要な課題となっている。廃棄プラスチックの内訳を調べると、その中で最も占める割合をポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンが占めている。したがって、これらのプラスチック成分に対する効果的な処理方法を見つけることは、環境保護とリサイクルの観点から極めて重要である。ポリスチレンとポリエチレンの処理に焦点を当てることで、廃プラスチックの大部分を対象にした解決策の一步を踏み出すことができる。

さらに、Fig. 1-1-2 に示すように、ポリ塩化ビニルが次に最も多い成分の一つである。⁹⁾ しかし、塩化ビニルをそのまま燃焼させることは、塩化水素やタールの発生によって焼却炉への損傷やダイオキシンの発生による健康被害のリスクを引き起こすことが問題視されている。この課題に対処するために、多くの研究が実施されているがプラスチック製品は異なる成分から製造されているため、それぞれの成分は熱や化学的特性において異なる挙動を示している。廃棄プラスチックの熱分解を調査する際には、各成分の特性を深く理解することが不可欠である。

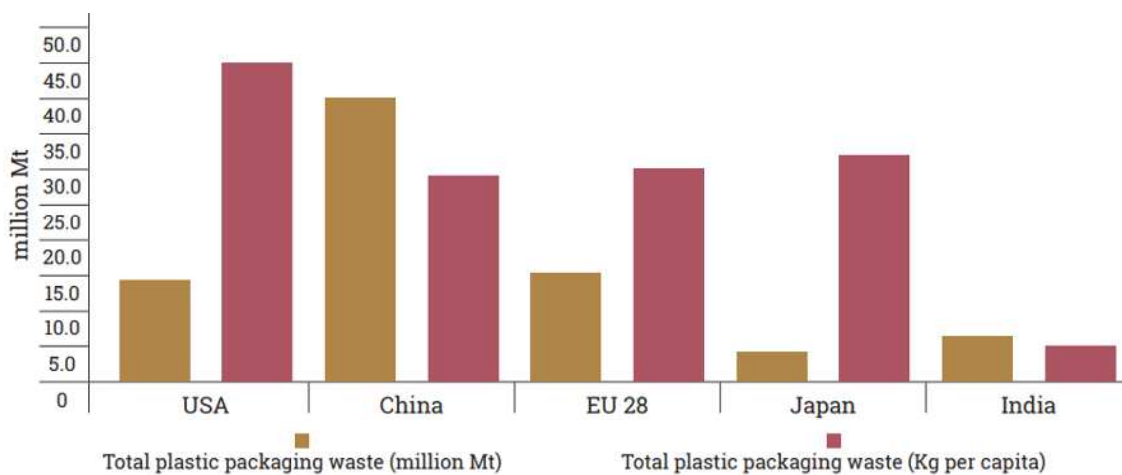


Fig. 1-1-1 Plastic packaging waste generation (Million Mt)

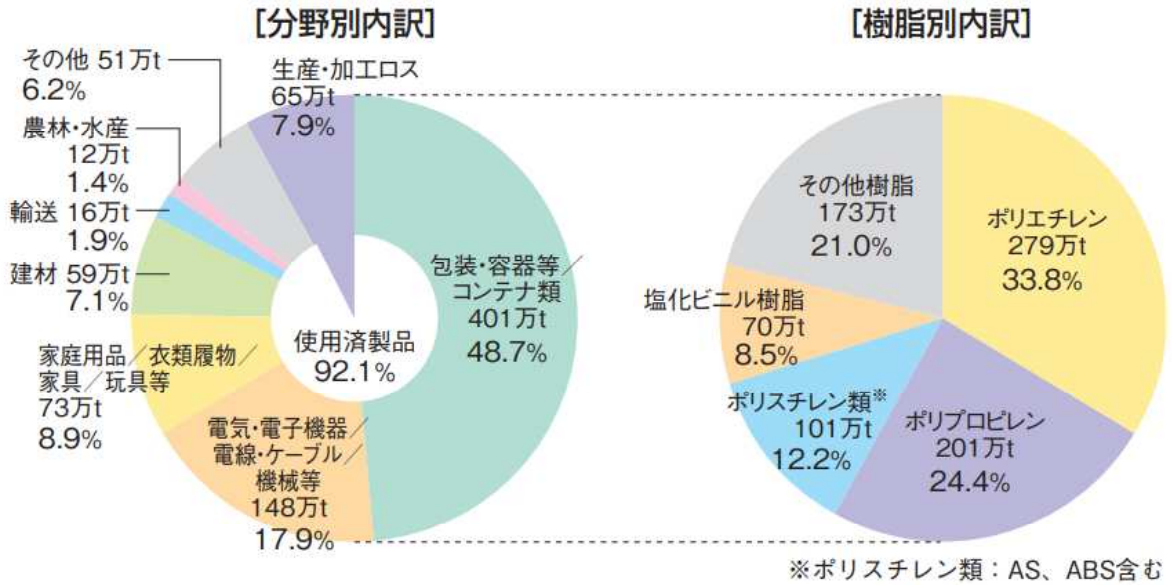


Fig. 1-1-2 Composition of plastic waste in Japan⁹⁾ (2022)

1-2 既往の研究

近年、廃プラスチックの再利用、無公害が要請され、多くの技術、システム開発中である。熱分解による燃料油を製造技術もその一つであり、一般廃棄物を対象にした自家発電用のプラントも稼働中である。以下にプラスチックの熱分解に関する研究例を示す。

Xuら¹⁰⁾はポリプロピレン（以下PP）、低密度ポリエチレン（以下LDPE）、ポリ塩化ビニル（以下PVC）3種類のプラスチックにおける熱分解の性質を調べた。示差熱重量同時測定装置（以下TG）を用いて時間とともに昇温速度 100 K/min, 300 K/min, 500 K/min で 1173 K まで加熱実験を行った。TG 結果を Fig. 1-2-1 に示す。Fig. 1-2-1 を見てわかるように、PVC における熱分解が2段階存在しており PP と LDPE が1段階しか存在しないことを示した。そして、昇温速度を上げることによって、熱分解のピークが高温側に移行する様子がみられた。Coats-Redfern と Criado などの model-fitting 法を用いて、この3種類の試料における熱分解モデルを推測することもできた。

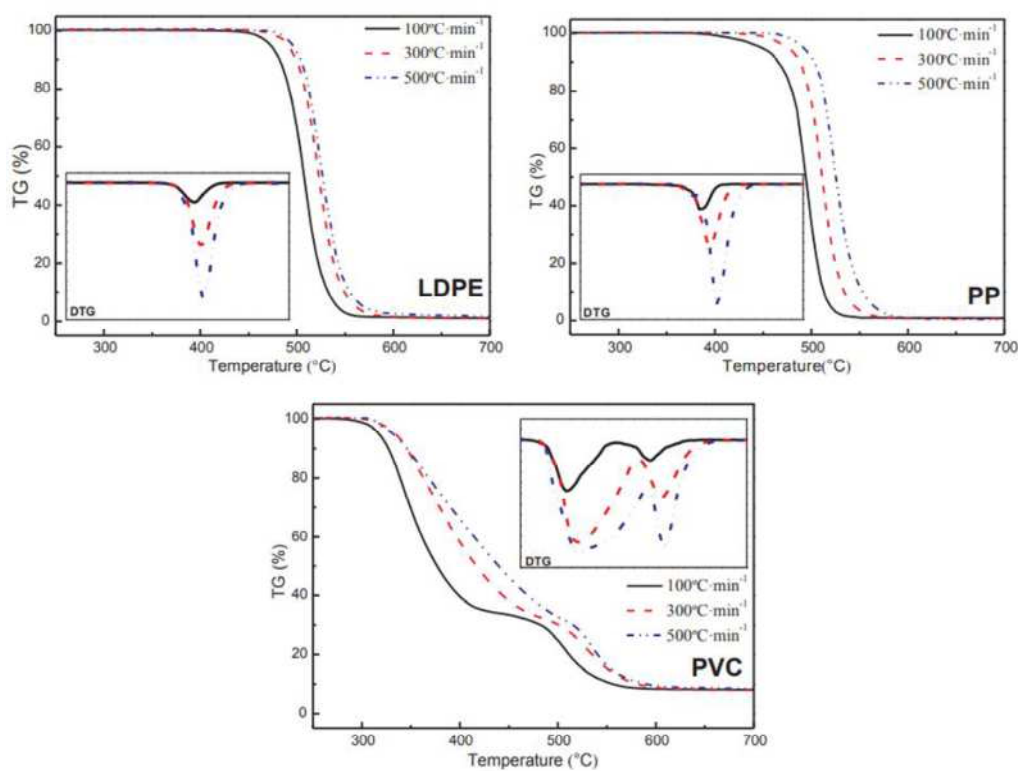


Fig. 1-2-1 TG curves of three plastics at different heating rate.

Wuら¹¹⁾は都市廃棄物(MSW)の中の6種類のプラスチック試料とそれを混合したものを用いて昇温速度 1 K/min, 2 K/min, 5.5 K/min の下で同様な実験を行った。加えて、その熱分解における反応の

熱分解モデルも以下の式のように定義した.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^n \quad (1-2-1)$$

ここで, X は反応率, k は反応速度定数, n は反応次数である. 実験結果を Fig. 1-2-2 に示す. ただし 1, 2, 3 の曲線はそれぞれ昇温速度 1 K/min, 2 K/min, 5.5 K/min の結果である. 実験結果から, 高密度ポリエチレン(以下 HDPE), LDPE, ポリスチレン(以下 PS), ポリプロピレン(PP)と ABS 樹脂がにおける熱分解が一段階反応を示し, 一つの反応式で表現することができた. しかし, Fig. 1-2-2(b)をみると Xu らの結果と同様に PVC の影響により混合プラスチックにおける熱分解が 2 段階存在することが分かった. 次に, Wu らは 6 つのプラスチックを混合し, 同様な実験を行った. 混合プラスチックの割合を以下の Table 1-2-1 に示し, 混合プラスチック 2 は MSW の比率に従って調製されたものである. 各要素がお互いに影響しないという結論が出た.

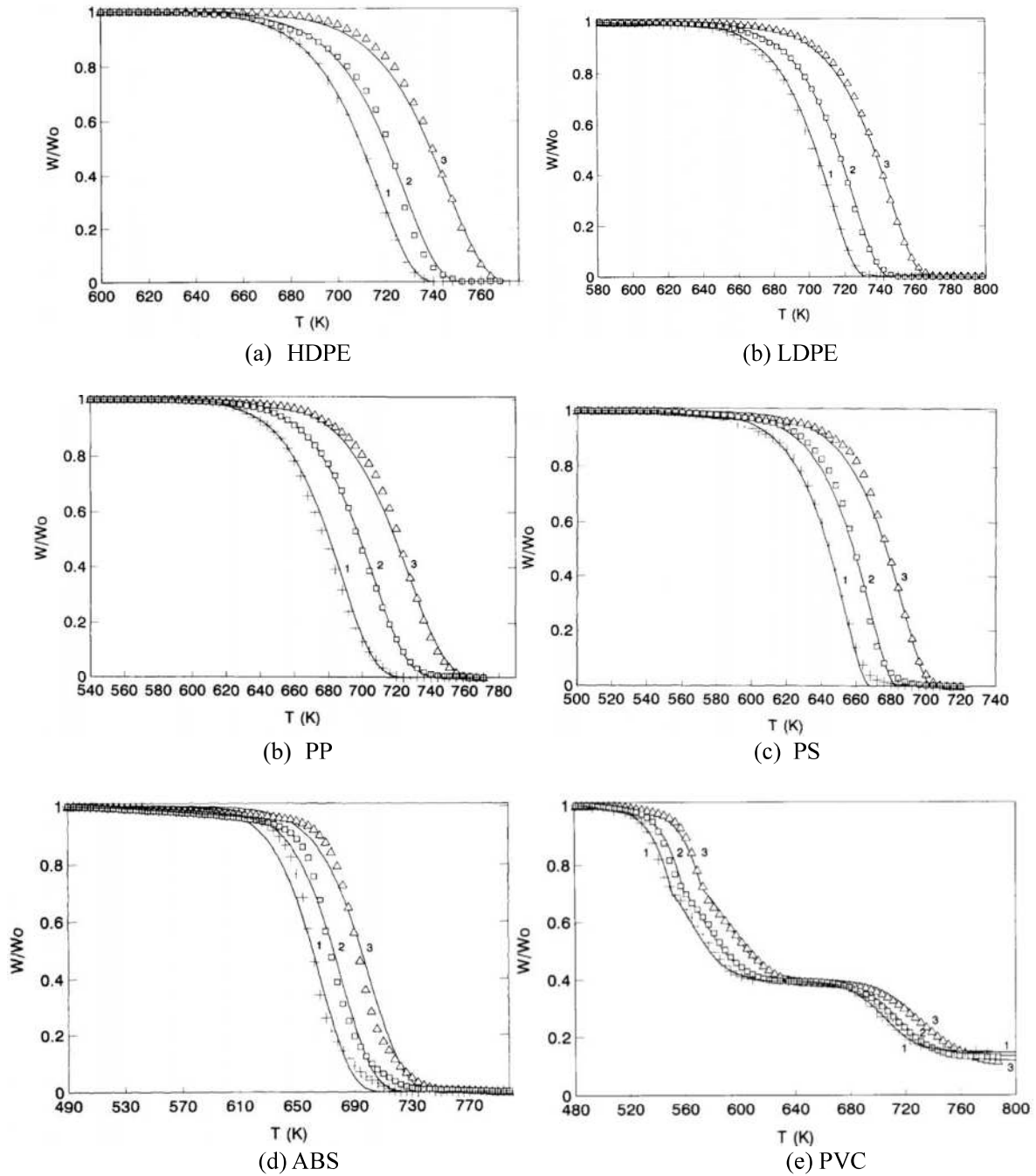


Fig. 1-2-2 Comparison of computed values of residual weight fraction with experimental data at different heating. +, \square , \triangle : Experimental; - : Computed.

Table 1-2-1 Weighting Factors (F_i) of Component Plastics (i) Commonly Used in Taiwan Area According to Amounts of Supply/Demand (S/D), and to Composition of Municipal Solid Wastes (MSW).

Plastic i	Composition 1 (F_i) ^a	Composition 2 (F_i) ^b
1(HDPE)	0.10	0.35
2(LDPE)	0.12	0.35
3(PP)	0.13	0.10
4(ABS)	0.08	—
5(PS)	0.10	0.10
6(PVC)	0.47	0.10

^aContribution according to S/D.

^bContribution in MSW.

Rohit ら¹²⁾も実際の廃プラスチックの混合を用いて熱分解について解析を行った。昇温速度が熱分解による生成物とその割合にどのような影響があるかを調べることが目標となった。そして、滞留時間と生成物収率の関係についても調査した。この研究では、インドからの廃プラスチックの混合を試料として、昇温速度 5 K/min, 10 K/min, 20 K/min と 40 K/min で昇温し続けるという実験を行った。混合プラスチックの割合は以下の Table 1-2-2 に示す。混合プラスチックの TG 測定結果は Fig. 1-2-3 でプラスチックの場合が Fig. 1-2-4 に示す。Fig. 1-2-4 をみると、昇温速度が高いほど反応のピークが高温側に移行する様子がみられた。そして、混合廃プラスチックの場合、2 段階の反応が起こることが分かった。Fig. 1-2-4 を見てわかるように、反応の第 1 段階が PS と PP に支配されることが示唆された。

Table 1-2-2 Component analysis of mix plastic waste before and after segregation.

Plastic type	Plastic Identification code	Before Segregation (%)	After segregation (%)
PE-HDPE	2	54.3	58.6
PE-LDPE	4		
PP	5	23.7	26.9
PET	1	5.3	5.6
PS	6	6.8	8.8
PVC	3	7.8	—
Others (Thermosets)	7	2.1	0.1

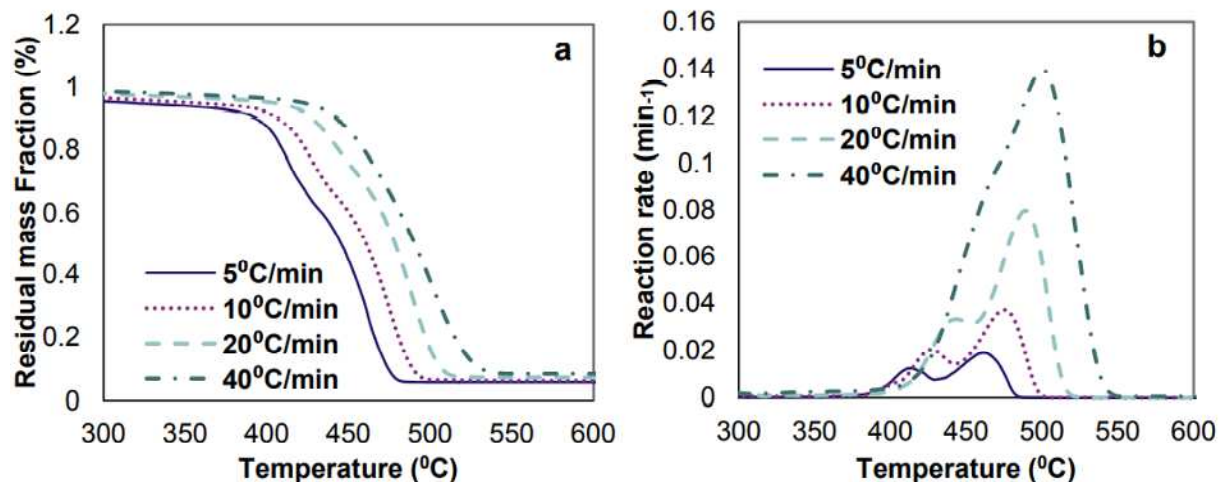


Fig. 1-2-3 TG analysis for mixed plastic waste at different heating rates; (a) Residual mass loss vs. temperature curve; (b) Reaction rate vs. temperature curve

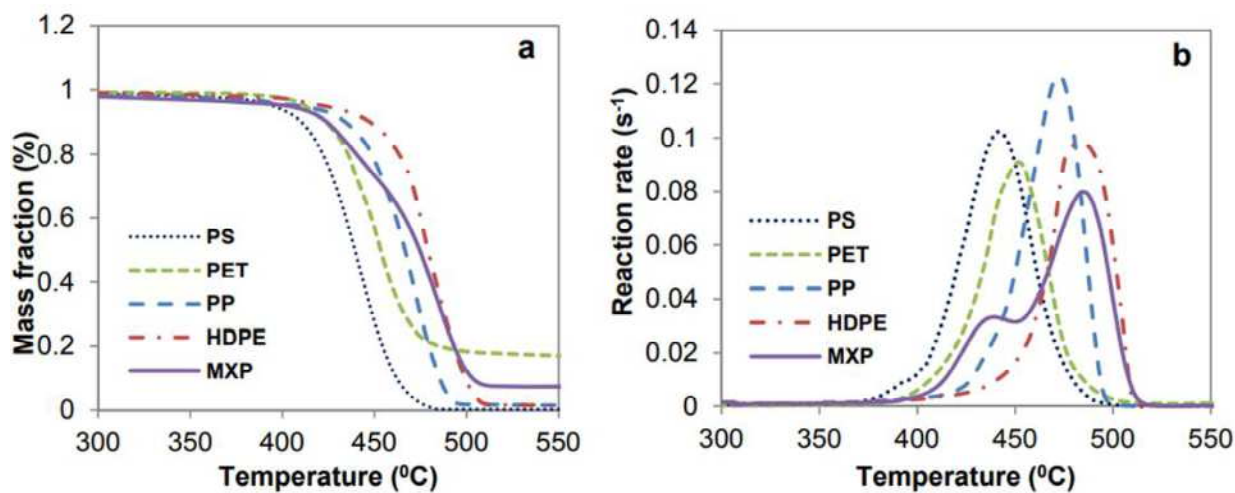


Fig. 1-2-4 TG analysis of individual plastic waste at a heating rate of 10 K/min; (a) Residual mass loss vs. temperature curve; (b) Reaction rate vs. temperature curve.

小山ら¹³⁾はポリスチレン，ポリプロピレン，ポリエチレンを混合したプラスチックの熱分解速度を，Distributed Activation Energy Model (以下 DAEM) により解析を行った．熱分解反応速度の測定は，熱天秤による重量減少特性を基本とした．昇温速度 4.7, 9.5, 19.7 K/min で 1,037 K まで昇温し，1,073 K で一定時間保持した後，固形残渣量を測定した．加熱実験結果を以下の Fig. 1-2-5 に示す．ただし， V は熱分解した量， V^* は熱分解量である．Fig. 1-2-5 をみてもとめると，約 633 K から熱分解が始まり，約 773 K で終了した．この TGA を基に，Miura 法に従い，活性化エネルギー E と V/V^* および k_0 の関係をもとめた．熱分解速度定数自身を一つの物性値をみなし，処理する廃プラスチック毎に予め実測して設計や運転等に利用するのがよいと結論付けている．

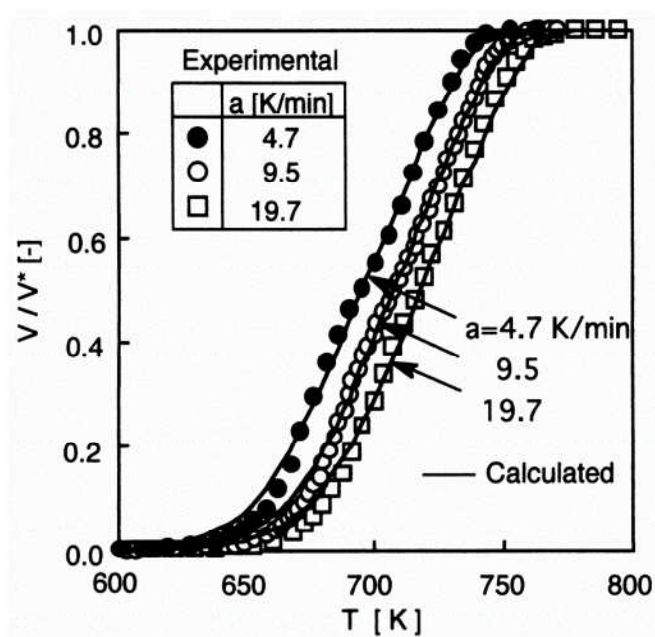


Fig. 1-2-5 Weight loss curve for the Mix-A sample at three different heating rates and those calculated using the DAEM.

熱分解における研究の中にプラスチック成分を試料として実験を行い、算出した活性化エネルギーを比較することが多いのである。Westerhoutら¹⁴⁾はHDPE, LDPE, PS, PP四種類のプラスチックを用いて、その検討を行った。その四種類プラスチック成分における活性化エネルギーを算出した結果を以下のTable 1-2-3に示す。この結果はみても、四種類のプラスチック成分における活性化エネルギーはHDPE > LDPE > PP > PSの順番で並べられる。それと似たような結果はKimら¹⁵⁾の研究にもみられた。KimらはPSとPP、二種類のプラスチック成分を用いて、TG測定実験を行った。Westerhoutらの研究と目的が異なるが、同じように活性化エネルギーの比較検討を行った。Table 1-2-4をみても、PSとPPの活性化エネルギーがそれぞれ164 ~ 249 kJ mol⁻¹, 208 ~ 288 kJ mol⁻¹の範囲であり、明らかにPSよりPPの方が活性化エネルギーが大きく、Westerhoutらの結果と同じだとわかった。そして、PPとPEにおける熱分解の比較をする研究がAboukaskら¹⁶⁾に行われてきた。AboukaskらはPEとPPが廃プラスチックの最も重要な成分だと述べていて、それらの熱分解を改善するために、熱分解モデルと活性化エネルギーの検討を行った。この研究では2, 10, 20と50 K min⁻¹, 四つの昇温速度でTG測定実験を行った。複数の反応モデルによる活性化エネルギーの結果を以下のTable 1-2-5に示す。この結果をみても反応モデルによって様々な範囲が得られたが一般的にPPよりPEの方が活性化エネルギーが高いとわかった。様々な研究の結果をみてわかるように、条件にも関わらず、プラスチック成分における活性化エネルギーがPS < PP < PEの順番で並べられるとわかった。

Table 1-2-3 Fitted First-Order Kinetic Parameters (70-90% conversion) for Different Polymers.

polymer	k_0 (s ⁻¹)	E_{act} (kJ/mol)	$k_{703 K}$ (10 ⁻³ s ⁻¹)	r^2
HDPE	1.9×10^{13}	220	0.9	0.97
LDPE1	1.0×10^{15}	241	1.2	0.96
LDPE2	9.8×10^{11}	201	1.1	0.95
PP1	3.2×10^{15}	244	2.4	0.94
PP2	2.2×10^{11}	188	2.4	0.94
PS	3.3×10^{13}	204	22.9	0.96

^a Only gives indication of experimental uncertainty.

Table 1-2-4 Kinetic Parameters of PS and PP.

Authors	T (°C)	X (wt.%)	n	A	E (kJ mol ⁻¹)
Kim et al. (waste lubricating oil)	300-500	0-100	1.35	334.29	282-448 (334)
This study (polystyrene)	300-500	0-100	0.32	60.6	164-249 (221)
This study (polypropylenc)	300-500	0-100	0.01	42.08	208-288 (221)

Table 1-2-5 Activation energies of HDPE, LDPE and PP obtained by Coats–Redfern method.

Model	HDPE		LDPE		PP	
	Activation energy (kJ/mol)	Correlation coefficient	Activation energy (kJ/mol)	Correlation coefficient	Activation energy (kJ/mol)	Correlation coefficient
P2	94 ± 25	0.98818	90 ± 14	0.98818	73 ± 15	0.99043
P3	61 ± 17	0.98546	59 ± 10	0.98546	45 ± 22	0.99166
P4	42 ± 12	0.98435	48 ± 21	0.98435	31 ± 18	0.99265
A2	98 ± 10	0.99712	95 ± 9	0.99712	105 ± 20	0.98299
A3	97 ± 30	0.99698	69 ± 15	0.99698	66 ± 23	0.98109
A4	72 ± 21	0.99665	70 ± 11	0.99665	47 ± 19	0.97834
R2	248 ± 10	0.99778	214 ± 8	0.99778	201 ± 17	0.99072
R3	270 ± 11	0.99812	265 ± 16	0.99812	187 ± 11	0.99688
D1	406 ± 25	0.99044	395 ± 10	0.99044	320 ± 7	0.99231
D2	450 ± 19	0.99517	444 ± 13	0.99517	335 ± 20	0.99494
D3	520 ± 10	0.99123	487 ± 19	0.99123	342 ± 28	0.99120
D4	480 ± 14	0.99543	436 ± 23	0.99543	383 ± 9	0.99394
F1	317 ± 11	0.99682	312 ± 17	0.99682	222 ± 11	0.98461
F2	497 ± 18	0.97645	457 ± 22	0.97645	313 ± 19	0.95565
F3	500 ± 20	0.95345	489 ± 25	0.95345	376 ± 16	0.93568

様々な研究をみてみると試料がそのまま熱分解してガスとして排出されることが多いが、二段階あるいは複数の分解も確認された。例えば、WuらとXuらによる研究だと、PSの熱分解には一段階の反応しか見られていないがPVCとそれを混合したものを同じように熱分解実験をおこなうと、途中、熱分解の傾向が変わっていて、複数の段階が報告された。Tuffiら¹⁷⁾はポリPP、PE、PET、PSという廃プラスチックの主成分とそれを混合したものについて熱分解の検討を行った。混合プラスチックの割合は以下のFig. 1-2-6に示す。まず、単体プラスチックをTG-DTA測定を用いて熱分解の解析を行った。そして、Fig. 1-2-6に示した割合を用いて混合プラスチックも同様な測定実験を行った。混合プラスチックによる実験結果は以下のFig. 1-2-7に示す。Fig. 1-2-7をみてわかるように、プラスチックの割合によって、熱分解の第二段階が現れることがある。特に、PSの高い割合で、全体的な反応のピークに影響すると示した。

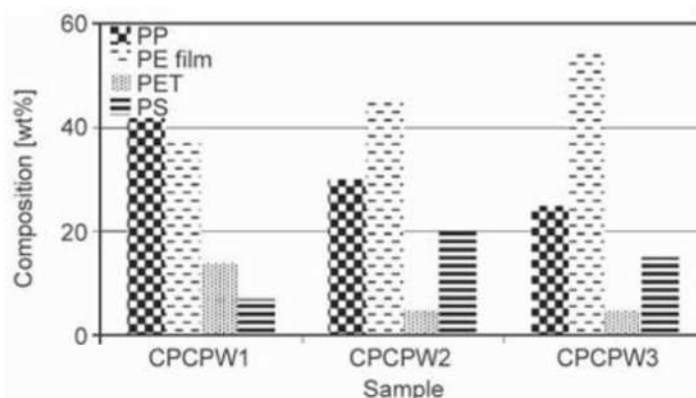


Fig. 1-2-6 Most representative polymers in CPCPW and their composition in the simulated samples with respect to just the four most representative packaging plastic.

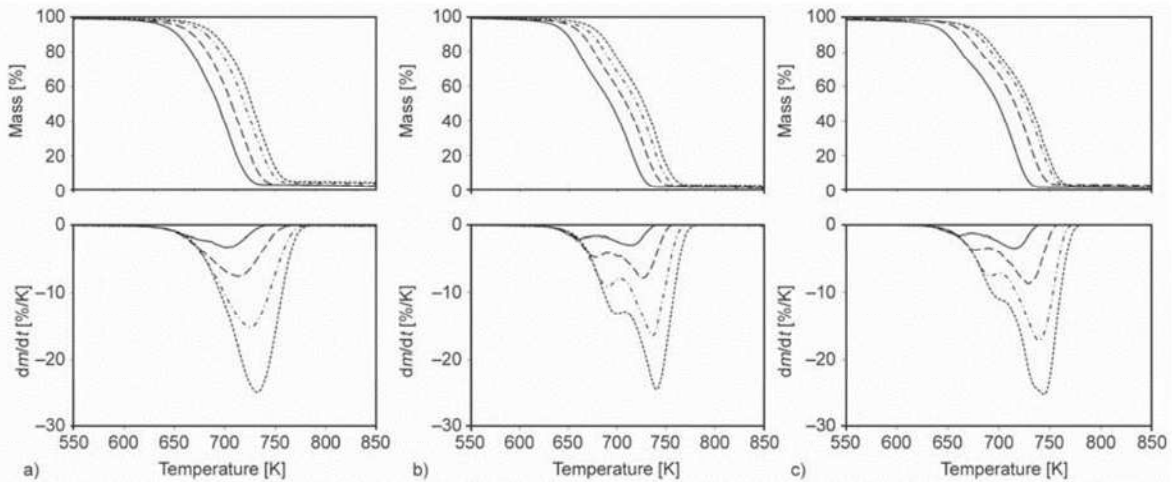


Fig. 1-2-7 TG and DTG curves at different heating rates (from 2 to 15 K·min⁻¹, from left to right) for the simulated plastic mixture: (a) CPCPW1, (b) CPCPW2, (c) CPCPW3.

Zhang ら¹⁸⁾はEPS（空気 98%，2%PS）という特殊なポリスチレンで四つの昇温速度で加熱実験を行い、熱分解中の反応率に対する反応速度の変化をグラフ化した。その結果を以下の Fig. 1-2-8 に示す。左の図をみてわかるように、反応のピークが一つしか存在しなく、昇温速度を上げることによって、そのピークも少しずつ右の方にずれていくことがわかった。この研究を参考とした Chen ら¹⁹⁾がポリメタクリル酸メチル PMMA を試料として実験を行い、同じ傾向がみられた。Fig 1-2-9 をみても昇温速度を上げて反応のピークが一段階しかみられなく Zhang らに挙げられた結果と同じである。

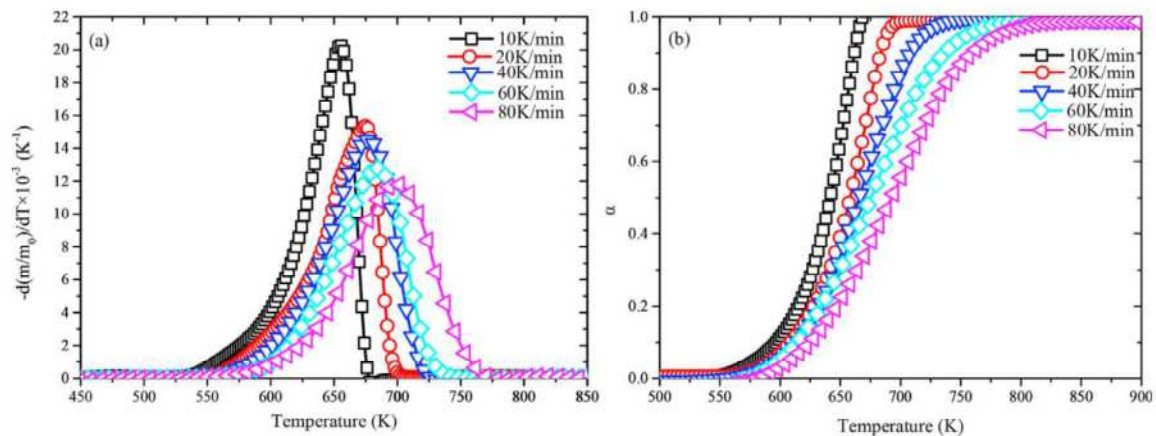


Fig. 1-2-8 The derivative mass loss curves and conversion rate curves of EPS.

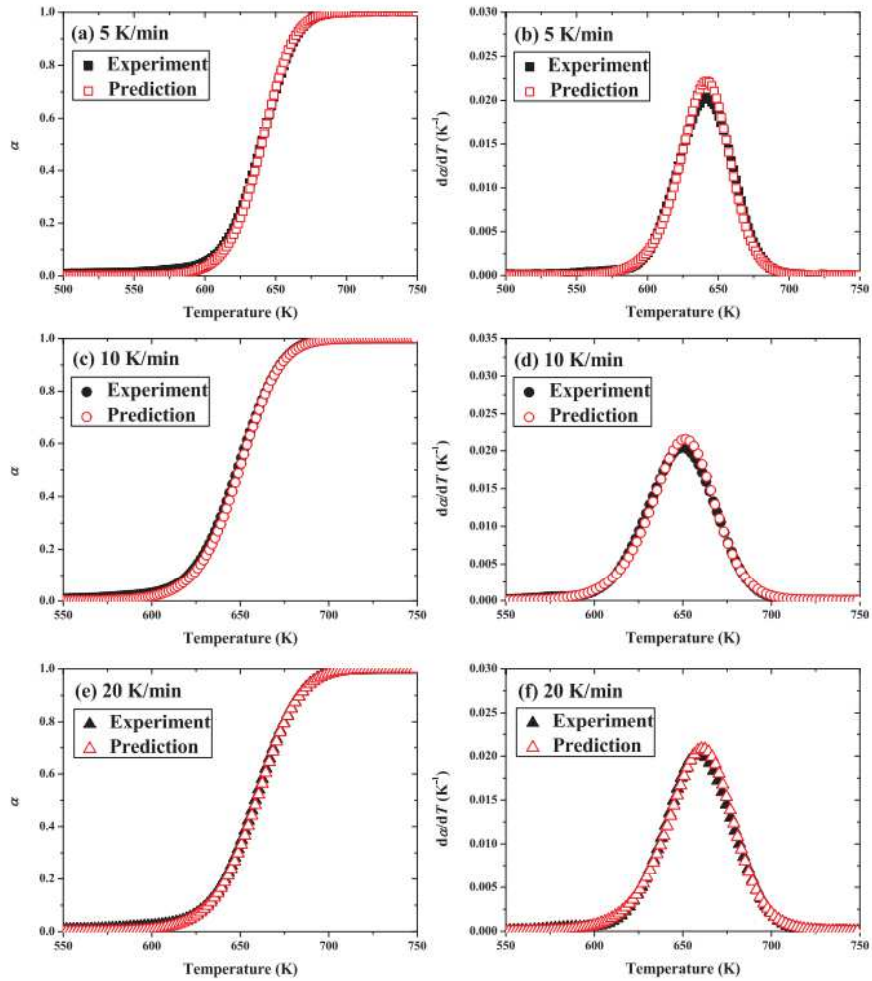


Fig. 1-2-9 Comparison of experimental and predicted thermogravimetric curves at 5, 10 and 20 K/min.

様々な研究の中で熱分解による生成物もよく調べられているが実験条件によって結果が変わるとわかった。Jayarama ら²⁰⁾はポリスチレンを含め、様々な合成ポリマを試料として TG 測定実験を行った。そして、熱分解中、GC/MS 測定を用いて、生成物を確認することが一つの目的であり、検討の結果を以下の Fig.1-2-10 に示す。(b)をみると、ポリスチレンにおける熱分解の最終生成物はほとんどスチレンモノマーとダイマーだと報告された。Ibrahim ら²¹⁾も膨大な文献を収集し、廃ポリスチレンについて議論した。ほとんどの既往研究における実験結果の中にスチレンモノマー、ダイマー、ベンゼンなど存在しており、生成物がさらに熱分解するということが報告された。

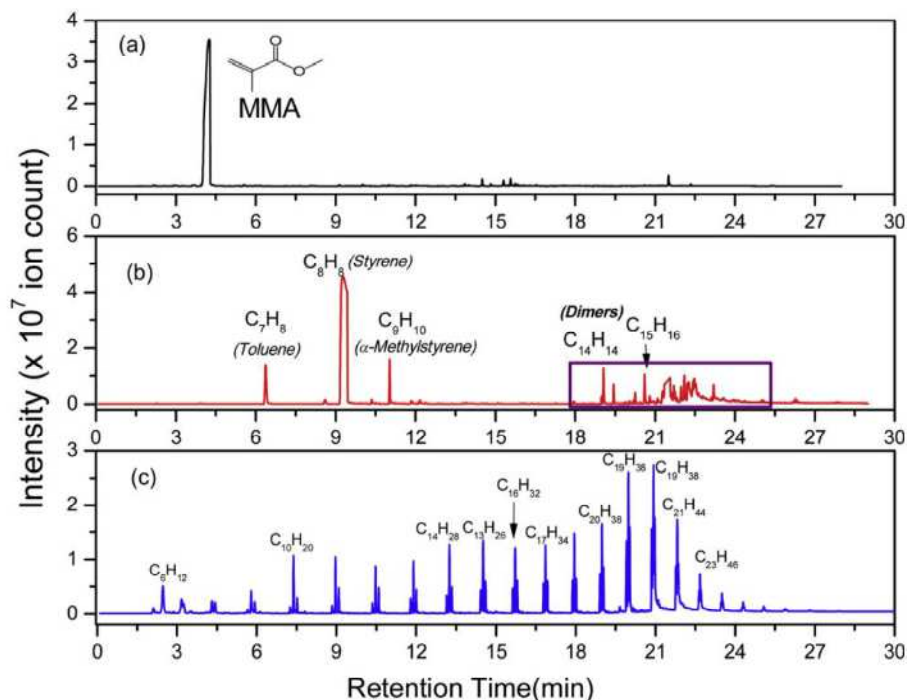


Fig. 1-2-10 GC/MS total ion chromatograms of pyrolysates when (a) PMMA, (b) PS, and (c) UHMWPE were fast pyrolyzed at 500 °C.

既往の研究者によって PVC の熱分解について調査が行われた。Torres ら²²⁾は熱天秤を用いて、高速加熱 (200 °C/min) と低速加熱 (20 °C/min) で熱分解を行い、PVC の質量の変化について調査を行った。以下の Fig. 1-2-11 に結果を示す。PVC の熱分解は 250~411°C の低温の場合に塩化水素などが発生する脱塩素化と、411°C 以上の高温の場合に残留している炭化水素の分解の 2 つに分かれているとした。また、化学物質除去剤(炭酸水素ナトリウム、酸化カルシウム、炭酸ナトリウム+酸化亜鉛混合)と吸着剤(アルミナ、NaX 型ゼオライト)を質量比 1 で PVC と一緒に混ぜて熱分解を行い、塩化水素ガスの除去効果について検討を行った。結果を Table 1-2-6 に示す。化学物質除去剤としては炭酸ナトリウム+酸化亜鉛混合を使用したときに塩素保持率 71 wt% と最も高く、吸着剤としてはアルミナが(最大の)塩素保持率 19 wt% と最も高い値を示したとしている。

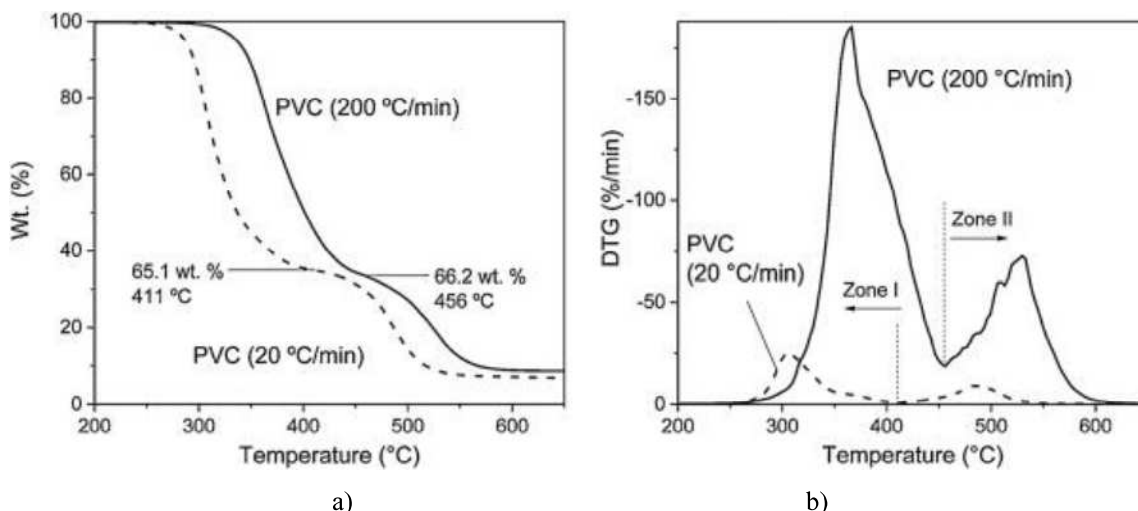


Fig. 1-2-11 a) TGA and b) DTG profiles of pure PVC using N₂ at heating rates of 20 and 200 °C/min.

Table 1-2-6 Chlorine retention measured by EDS of TGA chars obtained in the pyrolysis of PVC at 550 °C (from 50 °C at 200 °C/min) using different chlorine removers.

Sample	Cl retention (wt. %)
PVC	0 ^a
PVC + Chem-NaHCO ₃	49
PVC + Chem-CaO	63
PVC + Chem-Na ₂ CO ₃ -ZnO	71
PVC + Ads-Al ₂ O ₃ -1	13
PVC + Ads-Al ₂ O ₃ -2	19
PVC + Ads-NaX	8

^a Cl retention of 0.003 wt. %; Cl content in 550 °C pyrolyzed char is below 0.02 wt. %.

また、PVC に金属酸化物を添加した試料に対して脱塩を行うことで塩化水素の排出を抑制する方法について、数多くの研究がなされてきた。以下にそれらの研究の一部を示す。

寺門ら²³⁾は PVC (またはポリ塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体, PVDCcp) と金属酸化物を混合して、800 °Cで熱分解することによる塩化水素発生量の抑制について調査した。試料をモル比 [酸化物/ポリマー = 0.5] で混合してペレット成形し、横型電機炉に設置した石英製反応管内で熱分解反応を行った。炉内の高温部の温度が 800 °Cに安定した後、アルミナ製の反応ブーツに入れた試料を低温部から反応部へ導入し、10 分の熱分解を行った。発生する塩化水素は水トラップにより回収し、イオン濃度計により測定した。結果を Table 1-2-7 に示す。その中で、(PVC に含まれる全ての塩化水素の量を 100%としたときの) 塩化水素発生量は、酸化亜鉛が 36%、酸化カルシウムが 51%であり、金属酸化物には高い塩素捕捉効果があることを報告している。

Table 1-2-7 Ratio of Cl captured at water trap and the Ratio of Cl captured at water trap and the initial chlorine for the pyrolysis of PVC- initial chlorine for the pyrolysis of PVC- and PVDCcp – PVDCcp – metal oxide mixture ([polymer] : [oxide] metal oxide mixture ([polymer] : [oxide] = 2:1 in molar ratio) at 800 °C.

Oxide	None	ZnO	Fe ₂ O ₃	CaO	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃
PVC	92	36	69	51	3	25
PVDC	~100	16	75	66	71	65

様々な金属化合物の中で、アルカリ金属は添加物としてよく使用できると多くの報告例に述べられた。Breb²⁴⁾は、様々な金属化合物を使用して HCl の放出を抑制する効果について、さまざまなアルカリ金属と共に調査を行った。複雑な重合体混合物の熱分解と触媒分解は、大気圧で 450°C でバッチプロセスで行われ、混合物には、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体 (ABS) およびポリ塩化ビニル (PVC) が、重量比 3/3/2/1/1 で含まれていた。この中にはポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、臭素系難燃材、およびアンチモン酸化物シナジスト (ABSeBr) も含まれている。また、異種原子 (窒素, 臭素, 塩素) を除去するための鉄 (FeOOH および Fe-C 複合体) およびカルシウム (CaCO₃ および Ca-C 複合体) ベースの触媒の効果も研究された。異種原子の量と分布の変化は NP グラム曲線を使用して記述され、Fig. 1-2-12 に示されているように、炭素複合触媒は塩素の除去率が高い一方、対応する Fe および Ca の純粋化合物よりも分解油中の窒素の量が増加することが示された。この結果から、塩素の除去には炭酸カルシウムが効果的であることが確認された。Lopez ら²⁵⁾は同様の研究を行い、炭酸カルシウム (CaCO₃) を添加剤として加えた場合にも同様の結果が得られたと報告している。

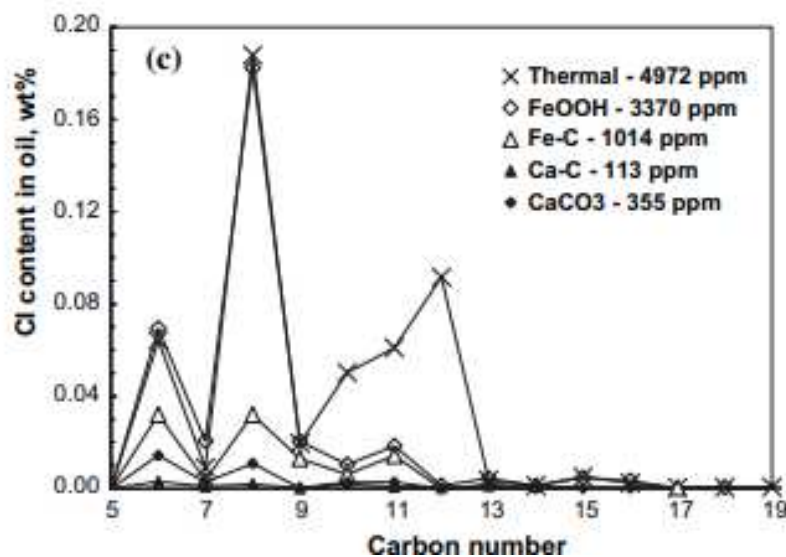


Fig. 1-2-12 N-NP gram of liquid products obtained during decomposition of PE/PP/PS/ABS-Br/PVC(3/3/2/1)mixture using Fe- and Ca- based catalyst at 450°C.

Zhu ら²⁶⁾の研究では、ポリ塩化ビニル (PVC) の熱分解が TG-FTIR によって定性的に分析され、Ca系添加物の HCl 除去効率も TG-FTIR を用いて半量的に研究した。さらに、熱力学的平衡モデル化も行われ、PVC および異なる添加物を含む混合物からの HCl の生成を理解するために使用されました。実験結果によると、PVC の熱分解は、HCl と炭化水素の放出を伴う 2 つの段階で行われた。ほとんどの塩素は HCl に変換され、他の種類の塩素化合物はほとんど検出されなかった。Ca系添加物の添加により、PVC の第 2 段階の質量減少が延長されたが、最大の HCl 濃度が現れる時間には影響を与えなかった。最大の HCl 濃度は添加剤量の増加に従って減少し、つまり、Ca/Cl モル比が増加すると HCl の除去効率が增加したが、ある値まで Ca/Cl 比が増加すると、添加剤量の増加に比例しなくなりました。酸化カルシウム (CaO) は効果的な添加剤であり、カルシウムと塩素の最適なモル比は約 1.5~2.6 という結果を示し、Fig. 1-2-13 に示すように、異なる添加剤に対して、コスト、HCl の除去効率、および添加剤の利用効率に基づいて異なる Ca/Cl 比が選択されるべきである。このように、アルカリ金属は、生成される不揮発性の塩化物塩が水溶性で固体残渣から容易に分離可能であるため、HCl の放出を減少させるのに最も効果的であると報告されている²⁷⁾。

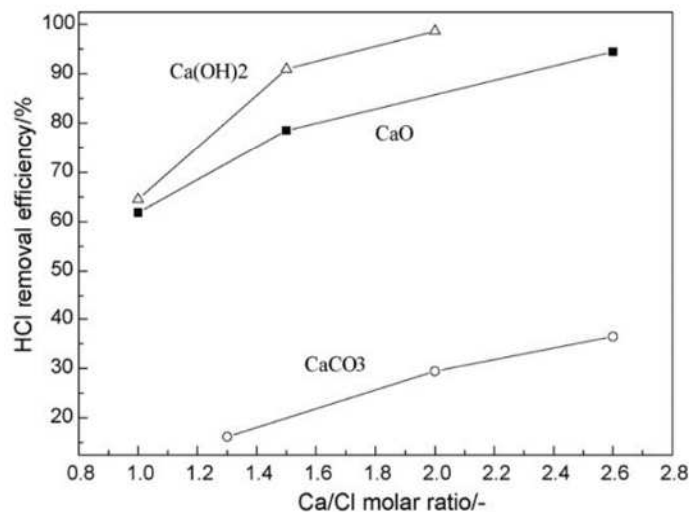


Fig. 1-2-13 HCl removal efficiency by different Ca-based additives.

酸化物の添加についても Gupta ら²⁸⁾の研究によって、適切な添加物の選択の重要性を示唆している³⁾。マスバランス方程式によると、 Al_2O_3 、 Sb_2O_3 、 ZrO_2 、 MoO_3 は揮発性の塩化物を形成するが、 CuO を除く残りの酸化物は低級金属塩化物に還元されると分かった。TG 実行終了時の残留質量は反応のマスバランスによって分析され、これらの結果を Table 1-2-8 にまとめた。すべての不揮発性金属酸化物は高温で金属に還元されるが、 Cu_2Cl_2 は全く影響を受けないことが報告されている。不揮発性金属酸化物からの不揮発性金属塩化物の最大生成は 300°C ($\pm 10^\circ\text{C}$) で観察され、これらの金属塩化物はポリ塩化ビニルの分解の初期段階から還元されると考えられている。

Table 1-2-8 Products formed during the degradation of PVC in the presence of metal oxide.

no.	metal oxide	reaction	remarks
1	SnO_2	H_2O & SnCl_4	promotes PVC degradation
2	Fe_2O_3	H_2O & FeCl_3 with subsequent decomposition to FeCl_2	
3	TiO_2	H_2O & TiCl_4 with subsequent decomposition to TiCl_3	
4	CuO	H_2O & CuCl_2	promotes PVC degradation
5	Al_2O_3	H_2O & AlCl_3 with volatilization of AlCl_3	
6	Sb_2O_3	H_2O & SbCl_3 with sublimation of SbCl_3	
7	CeO_2	H_2O & CeCl_4 with subsequent decomposition to CeCl_3	
8	ZrO_2	H_2O & ZrCl_4 with volatilization of ZrCl_4	
9	Cr_2O_3	H_2O & CrCl_3 with subsequent decomposition to CrCl_2	
10	MoO_3	H_2O & MoCl_6 with volatilization of MoCl_6	
11	V_2O_5	H_2O & VCl_5 with decomposition to VCl_3	
12	Cu_2O	H_2O & Cu_2Cl_2	promotes PVC degradation

T-T. Meng ら²⁹⁾も同様に、PVC 中の塩素の捕獲と脱塩素化生成物に着目し、TG 測定と水平管状炉の実験を通して、低温 (310°C) における PVC と異なる金属酸化物 (CaO 、 ZnO 、 CuO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3) の反応機構を比較検討した。TG 結果を Fig. 1-2-14 に示す。 ZnO 、 CuO 、 Al_2O_3 のように金属イオンの半径が小さい場合、PVC+金属酸化物の熱分解の外挿開始温度は低くなる傾向があった。またこの中でも、ピーク温度が低い CuO や ZnO は PVC と直接反応していることを示唆しており、ピーク温度が大きく低下しない他の金属酸化物は、PVC から解離した HCl と反応したということを示唆している。このことから、金属酸化物と PVC の反応様式は、ピーク温度によって決定することができるとしている。加えて、PVC 残渣における元素含有量、およびそれらの分配比を Table 1-2-9 にまとめた。PVC 残渣中の C および H の含有量はそれぞれ 79.2~90.3% および 6.5~8.1% の範囲であった。また、 CaO と CuO は De-Cl PVC の塩素含有量を減少させた。これらより、著者らは、PVC の熱分解における金属酸化物添加による塩素回収の理論的根拠が示され、より良い塩素固定効果を得るためには、金属イオンの小さい金属酸化物を選択することが重要だとしている。また、異なる酸化物中で金属イオンによって結果が変わることが明らかとなった³⁰⁻³³⁾。

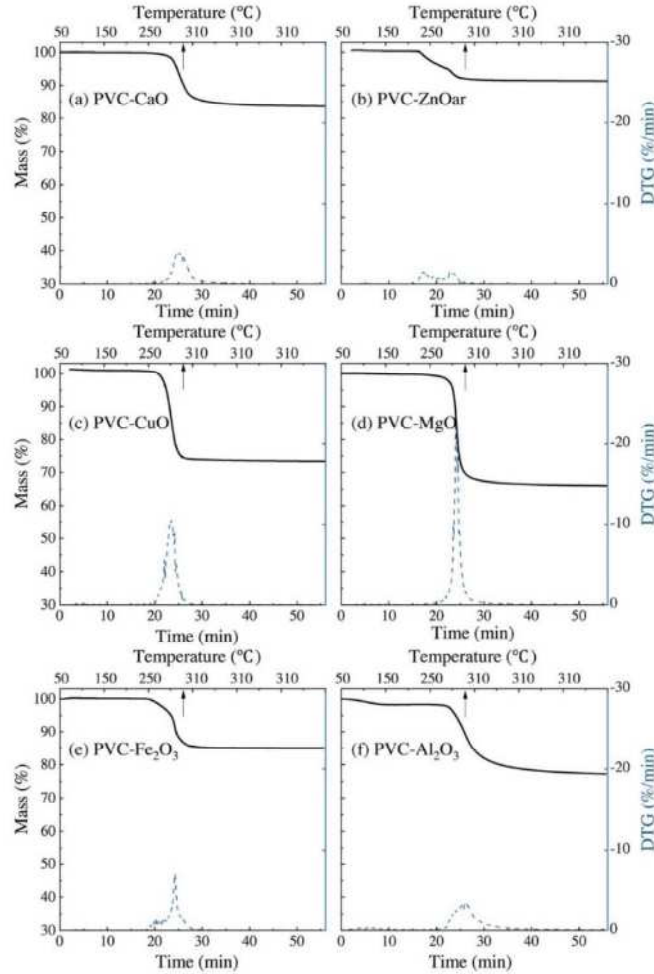


Fig. 1-2-14 TG and DTG curves of PVC-MO_x at 310 °C

Table 1-2-9 Contents and distributions of C, H, Cl and O elements in De-Cl PVC

Sample	Contents in De-Cl PVC/ wt%					Distributions in De-Cl PVC/ wt% ^a		
	C	H	Cl ^b	O ^c	C/H	C	H	Cl
PVC	90.27 ± 3.04	8.05 ± 0.15	2.49 ± 0.73	-	11.22 ± 0.04	83.82 ± 6.69	59.77 ± 4.92	1.55 ± 0.36
PVC-CaO	84.44 ± 0.18	7.03 ± 0.03	1.26 ± 0.02	7.27 ± 0.19	12.01 ± 0.05	79.3 ± 2.08	52.82 ± 1.47	0.8 ± 0.03
PVC-ZnOar	85.80 ± 1.15	6.98 ± 0.11	2.23 ± 0.06	4.99 ± 1.22	12.29 ± 0.24	97.02 ± 0.50	63.18 ± 1.18	1.7 ± 0.04
PVC-CuO	81.33 ± 0.52	7.02 ± 0.03	2.92 ± 0.11	8.72 ± 0.39	11.58 ± 0.11	90.39 ± 2.38	62.43 ± 1.28	2.2 ± 0.04
PVC-MgO	79.91 ± 0.33	6.54 ± 0.33	1.39 ± 0.10	12.16 ± 0.35	12.25 ± 0.63	74.42 ± 1.77	48.69 ± 2.69	0.88 ± 0.04
PVC-Fe ₂ O ₃	79.19 ± 0.13	7.10 ± 0.22	2.02 ± 0.11	11.68 ± 0.21	11.16 ± 0.37	92.62 ± 3.47	66.5 ± 4.44	1.6 ± 0.14

a: 100×amount of the element (C, H, Cl) in De-Cl PVC/amount of the element (C, H, Cl) in PVC;

b: analyzed by oxygen bomb combustion-AgNO₃ titration method;

c: analyzed by subtraction.

Chen ら³⁴⁾の研究によって炭酸化合物を用いた実験が行われた。K₂CO₃ がポリ塩化ビニール (PVC) と木粉 (WP) の高速共熱分解に及ぼす影響が研究された。熱重量分析 (TGA) を使用して熱分解特性を調査し、熱重量分析実験は固定ベッド反応器で実施された。Fig. 1-2-15 から、K₂CO₃ の添加により、固体残渣が増加し、試料の重量損失が減少したことを示した。動力学的な方法によって活性化エネルギーと前指数因子が決定され、WP の添加が PVC の熱分解の第 1 および第 2 段階の活性化エネルギーを減少させることがわかった。K₂CO₃ が添加された場合、混合物の第 1 段階の活性化エネルギーは増加し、第 2 段階の活性化エネルギーは減少した。固体生成物の分析によれば、K₂CO₃ は熱分解によって生成される HCl を効果的に捕捉でき、環式芳香族炭化水素の生成を促進することが分かった。

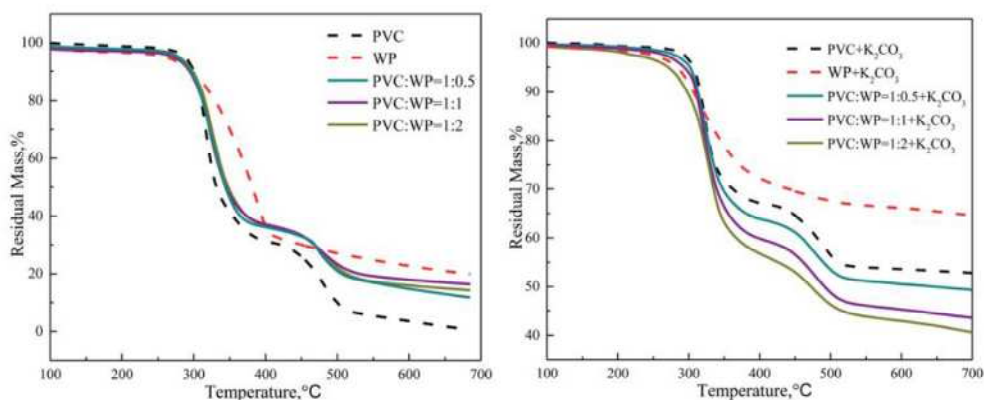


Fig. 1-2-15 The TG curves of PVC, WP and their mixtures.

中澤ら³⁵⁾は焼却又は火災時に塩化水素の発生を抑制するために、PVC に塩化水素捕捉剤として、炭酸カルシウム (CaCO₃) および炭酸リチウム (Li₂CO₃) を配合した建築材料用 PVC の作成し、その塩化水素捕捉剤の最適組成を検討した。配合比を変えた捕捉剤を PVC レジンに配合した試料を電気炉内で燃焼させ、吸収瓶に入れた純水で排気に流れてきた HCl を回収し、水酸化ナトリウムによる中和滴定で発生した塩化水素濃度の測定を行った。結果を Fig. 1-2-16 に示す。Fig. 1-2-16 から見て取れるように、筆者らはモル比 [炭酸カルシウム/炭酸リチウム = 3] 付近の時に効率的な HCl の捕捉効果が得られると示した。

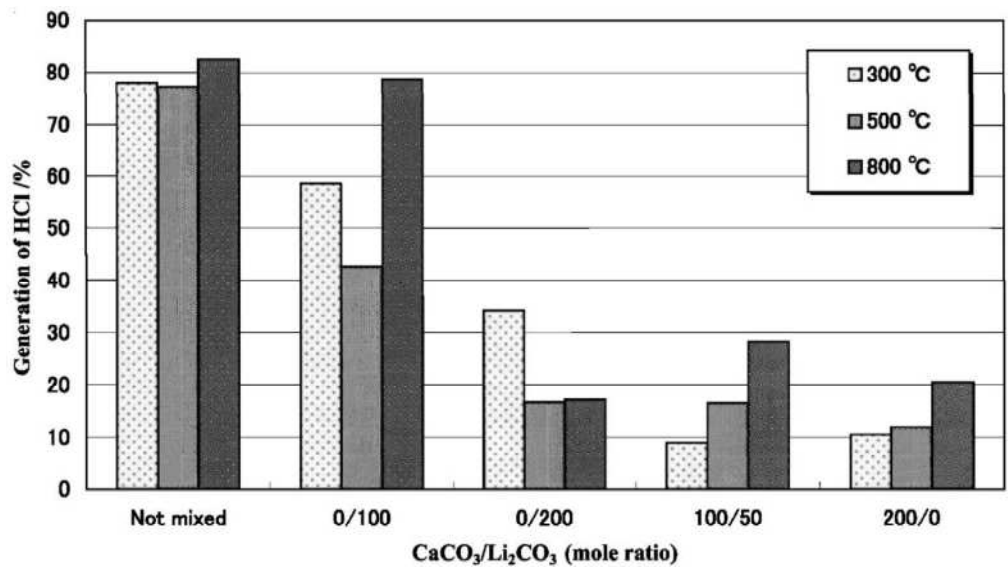


Fig. 1-2-16 Generation of HCl caused by the PVC combustion with various CaCO₃/Li₂CO₃ ratios at 300 °C, 500 °C and 800 °C (wall materials of no treatment).

1-3 研究目的

ケミカルリサイクルを活用して、廃棄プラスチックを安全に処理する開発が不可欠である。そのためには、ますます多様化する成分を個別に熱分解調査する必要がある。また、廃棄プラスチック成分の中で次に多いのは、ポリ塩化ビニルが、ケミカルリサイクルの際には、塩化水素の生成で腐食が主要な課題となり、その対応が非常に難しいことわかる。この成分の熱分解が二段階に分かれているため、異なる生成物が熱分解の各段階で発生することを考慮し、個別の対策を検討することが重要である。特に、低温域での第一段階である脱塩素化に焦点を当てることで、炭化水素の熱分解を抑制し、塩化水素の効果的な処理が可能になる可能性がある。さらに、ポリ塩化ビニルを効率的に処理するために、塩化水素を抑制するという手法も既存の研究によって述べられている。廃域物であるバイオマス燃焼灰の成分にはアルカリ金属が存在するため、塩化水素を捕捉する潜在能力があると考えられている。

以上の背景から、本研究では、廃プラスチックのサーマルリサイクルのために、その主要成分である、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリエチレン成分の熱分解速度の適切なモデル化を行い、さらに、塩化ビニルの熱分解によって生成された塩化水素発生量におよぼすアルカリ金属の影響を調査することを目的とした。

第2章 廃プラスチック成分の等温反応器による熱分解解析

2-1 概要

プラスチックのケミカルリサイクルを理解するためには、最も主要な成分であるポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの熱分解を詳細に調査する必要がある。既存の研究では、非等温条件下での熱分解に関する報告がほとんどであり、昇温速度や設定温度などの多くのパラメータが影響を与えているため、解析が複雑とわかった。そのため、本研究では「等温条件」下での詳細な解析を行い、二つの反応モデルを用いてプラスチックの熱分解過程の再現性を確認した。

2-2 実験装置及び方法

2-2-1 実験試料

実験には粉末状のプラスチックを使用した。プラスチック粉末には、主要の三成分に数えられるポリスチレン(9003-53-6, Sigma-Aldrich Co. LLC), ポリプロピレン(9003-07-0, Sigma-Aldrich Co. LLC), ポリエチレン(9002-88-4, Sigma-Aldrich Co. LLC)を用いた。山路ら³⁷⁾によって測定された, それぞれの平均粒子径 D_p を Table 2-2-1 に示す。粉末試料の付着水分による熱分解への影響を小さくするために, 粉末試料はシリカゲルの入ったデシケーター内で, 1 日以上乾燥させたものを使用した。使用された試料の写真を以下の Fig. 2-2-1 に示す。

Table 2-2-1 Average particle size of plastics

Type	PS	PP	PE
D_p [μm]	185	188	198



(a) PS



(b) PP



(c) PE

Fig. 2-2-1 Plastic Specimens

2-2-2 示差熱重量同時熱分解装置を用いた熱分析

試料の熱的性質を検討するために、示差熱重量同時測定装置(以下 TG)を用いて、設定温度を変更した際の各プラスチックの収率およびその変化速度を求めた。TG の概略図と加熱部の詳細図をそれぞれ Fig. 2-2-2, Fig. 2-2-3 に示す。

TG 測定を用いた熱分析の説明を行う。PS, PP, PE の実験条件を Table 2-2-2 に示す。以下に実験手順を示す。

- 1) TG 本体(島津製作所 製, Thermo Plus EVOII TG8120), パソコンの電源を起動した。その後, He ボンベを開き, MS-IF controller((株)リガク 製)を起動させて He の供給量 0.3 SLM, 装置内部を不活性雰囲気とした。
- 2) パンを本体の天秤の左右に置いてゼロセットし, この質量差を基準とした。このときパンは, Al のものを使用した。
- 3) リファレンス側のパンにアルミナ Al_2O_3 を 5 ± 1 mg 乗せた。
- 4) サンプル側のパンに測定試料を 6 ± 1 mg 乗せた。
- 5) パソコン上で昇温速度, 使用したパン, リファレンス試料などの各種パラメーターを入力した。例えば, PE の設定温度 400°C , 昇温速度 10 K/min における TG 測定の設定を Fig. 2-2-4 に示す。
- 6) 試料投入口を閉じ, 装置経路に漏れがないことを確認した後, 昇温を開始し, 設定した保持時間までの熱分解の様子を測定した。
- 7) 保持時間が終了したところで実験終了とした。その後解析ソフトを起動し, 質量減少率などを求めた。

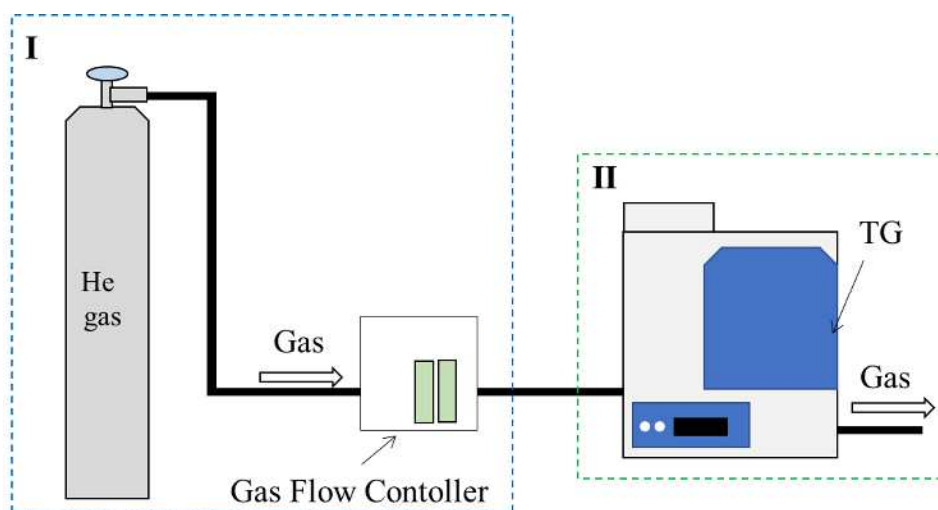


Fig. 2-2-2 Experimental setup of Thermogravimetric Analysis

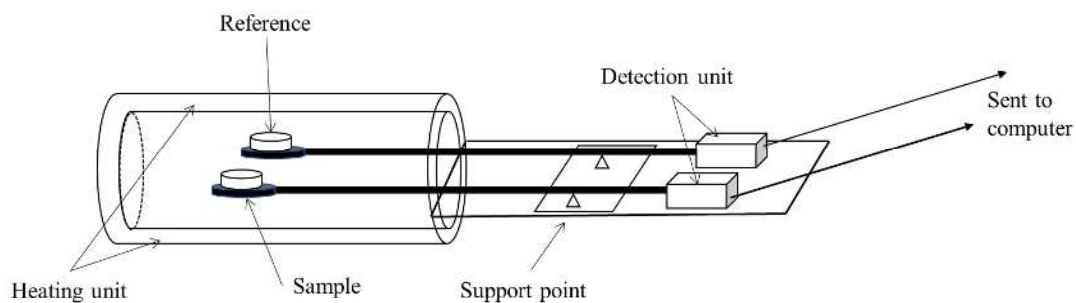


Fig. 2-2-3 Detailed drawing of heating section (II)

Table 2-2-2 TG experiment condition (PS, PP, PE)

Heating rate [K/min]	10, 100
Setting temperature T_s [K] (for PS)	623, 633, 643, 653, 663, 673
For PP	673, 683, 693, 703
For PE	673, 683, 693, 713
Carrier gas	He
Pan ingredients	Aluminum
Reference sample	Al_2O_3

プログラム名 PE10 400 210 参照... ▶ RUN

開始温度 4.1 °C サンプル時間 1.0 秒 容量 0.3 Mbyte 測定時間: 4時間 10分

	設定温度	単位	昇温速度	単位	保持時間	単位	MS	記録	実行回数	戻り
1	400.0	°C	10	°C/min	60	min	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	1	<input type="checkbox"/>
2							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
3							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
4							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
5							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
6							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
7							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
8							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
9							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
10							<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

行挿入 行削除

次画面 すべてクリア

デフォルト設定 デフォルト表示

ファイル登録 閉じる

Fig. 2-2-4 Settings of heating condition

2-2-3 等温における昇温過程

1 章にも述べたように、本研究は「等温」という条件の下でプラスチックにおける熱分解を解析を行った。そのため、プラスチック試料が設定温度 T_S に到達し、一定になってから解析を行うことにした。その例は、以下の Fig. 2-2-5 に示す。Fig. 2-2-5 は PS における加熱過程の温度の変化や収率の減少などを表すものである。この例をみてみると、PS が $T_S = 633 \text{ K}$ まで加熱し、その温度を一時間ほど保持した。昇温速度が 10 K/min で室温から設定温度に到達するまで 2182 秒 程かかった。ここから解析を行うため時間が $t = 0 \text{ s}$ で、収率を $y = 1$ として初期条件を定義した。この一時間における収率の変化をもとに反応速度解析を行っていくことにした。

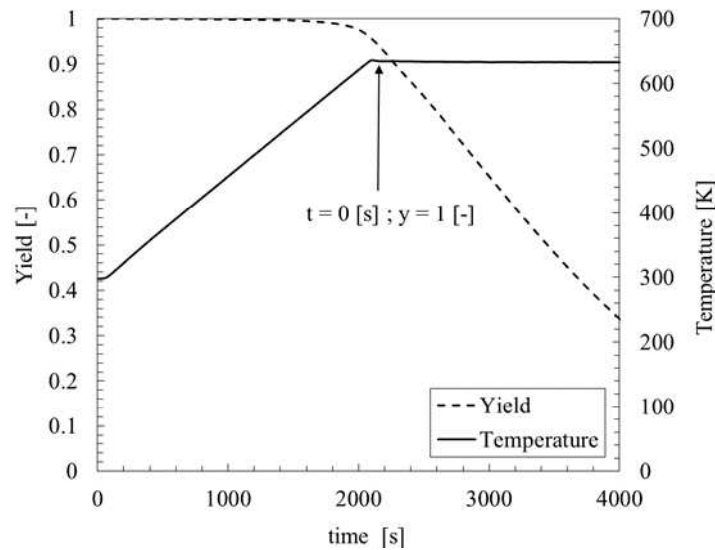


Fig. 2-2-5 Heating process of PS (633 K)

2-3 反応モデルの提案

2-3-1 一次反応モデル

プラスチック成分の熱分解を表現するために、様々な反応モデルが提案されていて、その中で一次反応モデルがプラスチック種類にもかかわらず、広い範囲で適用できると既往研究が分かった。Encinar ら³⁷⁾は一次反応モデルが他の複雑な反応モデルより比較的に関数パラメータが少なく、実用的というメリットがあると報告された。そして、Yao ら³⁸⁾ と Nisar ら³⁹⁾は一次反応モデルを含め、廃プラスチックにおける活性化エネルギーを検討するために、様々な反応モデルを用いて比較してみた。その結果、一次反応モデルによる結果は相関係数、 R^2 が最も高く、他の反応モデルよりも廃プラスチックに最適だと報告した。このように、一次反応は既往研究によって、一般的によく使われている反応モデルであるため、本研究による解析にも適用ではないかと提案された。

一次反応モデルを式 2-3-1-1 に示す。ただし、A と B はそれぞれ、プラスチック試料と最終的な生成物と想定して、 K_1 は一次反応における反応速度定数となっている。



この反応を数式で表すために、以下のように定義されている。 W_A は時刻 t におけるプラスチック試料 A が残った質量である。式 2-3-1-2 をみると、一次反応においては試料の質量が反応速度に比例することがわかる。熱分解が進行するとともに試料の質量が減少するため、右辺に負号をつける必要がある。

$$\frac{dW_A}{dt} = -K_1 W_A \quad (2-3-1-2)$$

そして、式 2-3-1-3 を解いた結果を以下のように示す。ただし、 W_{A0} は初期条件で、試料 A の最初の質量を表すものである。 W_A/W_{A0} は W_{A0} に対する W_A の割合を示し、収率である。

$$\frac{W_A}{W_{A0}} = e^{-K_1 t} \quad (2-3-1-3)$$

式 2-3-1-3 を方対数グラフで表す時に、以下のように式の変形ができる。このようにして、方対数グラフにすると、もし 1 次反応に従えば、収率曲線は直線で表される。

$$\ln \left(\frac{W_A}{W_{A0}} \right) = -K_1 t \quad (2-3-1-4)$$

等温の下で、プラスチック成分における熱分解が進行している時に、式4で表現できるのであれば、一次反応モデルの適合性を確認することも可能である。Fig. 2-3-1はポリエチレンにおける熱分解中、横軸を時間、縦軸を $\log(W_A/W_{A0})$ として方対数のグラフを示している。実験結果はプロットで表示され、各設定温度によるプロットが定点 $(t, \log(W_A/W_{A0})) = (0, 1)$ を通る直線として近似したものも作成した。この結果を見てみると、温度が低い時にプロットがほぼ一直線で表現でき、近似線と一致することがみられるため、この温度領域における熱分解が一次反応モデルで表されると考えられる。つまり、低温条件下では式1と想定した通りに、プラスチック試料が一定の反応速度定数で、ガスとして生成物に分解すると示唆できる。

本解析においては、エクセルを用いて、いくつかの K_1 の値を実行し、実験結果と比較して最も適合する曲線を見つけることによって決定することになる。 K_1 を算出することにより、収率曲線の再現ができ、アレニウスプロットで反応パラメータの妥当性を検討することも可能である。

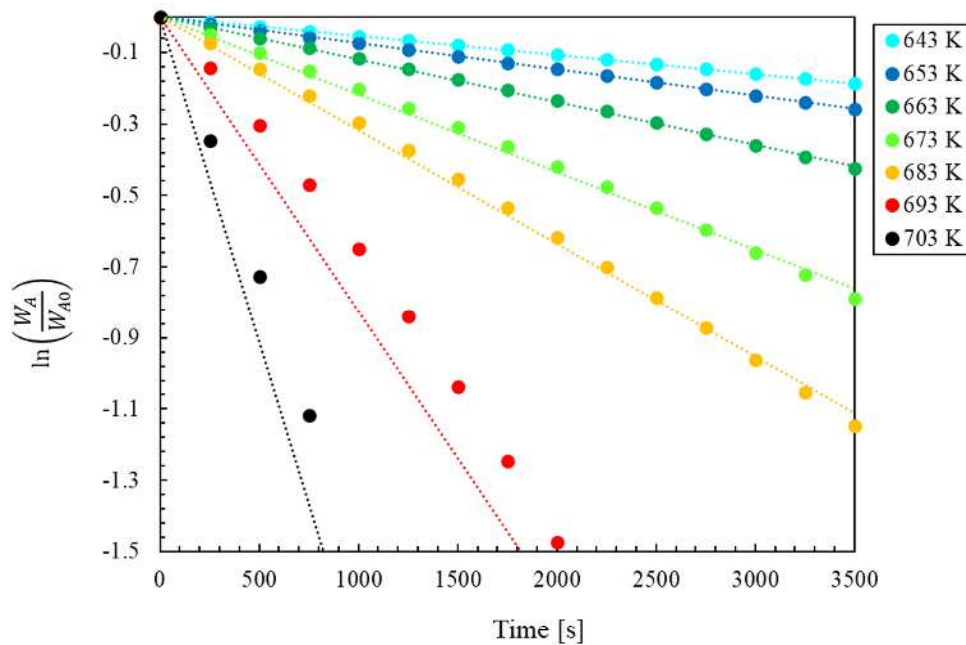


Fig. 2-3-1 A graph of $\ln [W_A/W_{A0}]$ against time (Polyethylene)

しかし、Fig. 2-3-1 を見てわかるように、673 K あたりから実験データと解析線とで誤差が生じ、設定温度 $T_s = 693 \text{ K}$ 以降は実験結果は完全に直線で表現できないと判断した。そのために、高い温度領域における熱分解が一次反応モデルで説明できなく、別の反応モデルが必要と考えられる。

2-3-2 二段階逐次反応モデル

Fig. 2-3-1 からわかるように、直線で近似できないプロットも存在しており、その時における熱分解が一次反応モデルで表現できないと考えられる。その温度領域における熱分解を表すために、別の反応モデルが必要とされる。

既往研究によって、プラスチックにおける熱分解中、最終の生成物の他に、様々な化合物の存在が確認された。Ibrahim ら²¹⁾の調査によると、ポリスチレンにおける熱分解から得られた生成物が変わっており、加熱温度の依存性があると報告されている。特に、高温時にはスチレンの生成が減少し、一方で C₂-C₄ の増加がわかった。このように、ポリスチレン試料の熱分解は更に反応が起こり、異なる生成物が形成される可能性を示唆している。同様の結果は Krishna²⁰⁾らの研究によって確認されており、スチレンのダイマーとモノマーが同時に存在しており、ポリマーから分解してダイマーになり、さらにモノマーとして排出されるという複数プロセスの存在が示唆された。

このように考えると、高温におけるプラスチックの熱分解過程が試料から最終生成物になるというより、なんらかの生成物になってからさらに化学反応し、ガスとして排出されると示唆できる。最終生成物が発生するまで、様々な反応が起きると考えられるため、各反応を一つ一つ表せる式を出すことが困難である。そのため、その間の過程による全ての反応生成物を"中間体"というものとして考えた反応モデルを提案した。

中間体を取り入れることによって、二段階以上に分けられる反応モデルが必要とされる。本研究では、多段階のプロセスを簡略するために、二段階の反応としたモデルを考えてみた。具体的にいうと、プラスチック試料が中間体になるということを第一段階の熱分解として、それから中間体が最終生成物に熱分解する段階を逐次的におきると考えられる。そうすると一次反応モデルと異なり、既往研究で報告された中間生成物の存在も十分考慮したモデルになる。しかし、プラスチックにおける分解は二段階、あるいはそれ以上の複数段階が存在するとしても、各反応が独立に起こると仮定してしまうと、大きな誤差が現れると報告された³⁹⁾。各反応がお互いに影響することを考慮せず、モデルを提案した結果、不連続的な解析結果になるとわかった。そのため、第一段階目と第二段階目の相互作用を考慮したモデルにすべきであり、プラスチック試料が全てガスに熱分解しきるまで二つの段階が同時に進行していくと考えられ、二段階逐次反応モデルと呼ばれる。イメージとしては以下ようになる。K₂とK₃はそれぞれ第一段階目と第二段階目の反応速度定数である。



第一段階目と第二段階目における反応速度はそれぞれ式 2-3-2-2 と式 2-3-3-3 に示す。第一段階目は

前節に使った一次反応モデルの仮定で第二段階目は第一段階目における増加量を考慮しながらガスの発生を表す微分方程式である。

$$\frac{dW_A}{dt} = -K_2 W_A \quad (2-3-2-2)$$

$$\frac{dW_B}{dt} = K_2 W_A - K_3 W_B \quad (2-3-2-3)$$

式 2-3-2-2 の解は一次反応モデルと同様に解いていくと以下の式 7 になる。

$$\frac{W_A}{W_{A0}} = e^{-K_2 t} \quad (2-3-2-4)$$

実験結果と比較するために、収率として残る A と B の足し算を表す式が必要である。試料の質量に対して B の質量を表すので式 2-3-2-4 を式 2-3-2-2 で割って計算した結果を以下の式 2-3-2-5 になる。

$$\frac{dW_B}{dW_A} = \frac{K_2 W_A - K_3 W_B}{-K_2 W_A}$$

$$\frac{dW_B}{dW_A} = -1 + \frac{K_3}{K_2} \frac{W_B}{W_A} \quad (2-3-2-5)$$

そして、式 2-3-2-4 も用いて式 2-3-2-5 を (A: $W_{A0} \rightarrow W_A$, B: $0 \rightarrow W_B$) という積分範囲で解いていく。その結果を式 2-3-2-6 に示す。

$$\frac{W_B}{W_{A0}} = \frac{K_2}{K_2 - K_3} (e^{-K_3 t} - e^{-K_2 t}) \quad (2-3-2-6)$$

よって、固体・液体として残った収率を試料 A (式 2-3-2-4) と中間体 B (式 2-3-2-6) の和を y として考えられ、式 2-3-2-7 で表現できる。

$$y = \frac{W_B}{W_{A0}} + \frac{W_A}{W_{A0}} = \frac{K_2}{K_2 - K_3} (e^{-K_3 t} - e^{-K_2 t}) + e^{-K_2 t} \quad (2-3-2-7)$$

K_2 と K_3 が K_1 と同様に非線形非定常プログラムを用いて、最適な値を算出する。算出した K_2 と K_3 を用いると解析結果は実験結果とどれほど一致するかが比較でき、アレニウスプロットによる検討で妥当性を確認することも可能である。

2-4 実験結果及び考察

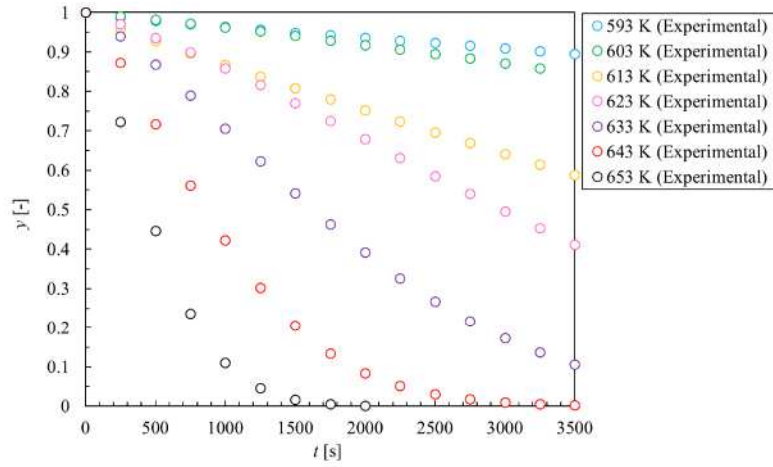
2-4-1 一次反応による近似

Fig. 2-4-1 に TG を用いた PS, PE, PP の熱重量測定結果を示す。ここで、横軸は最高温度に達成してから時間 t [s], 縦軸は試料質量を $t = 0$ s の時の質量で割った収率 y [-] とした。以下の TG の反応設定温度 T_s は、室温から等速で昇温させた試料の最終到達温度である。

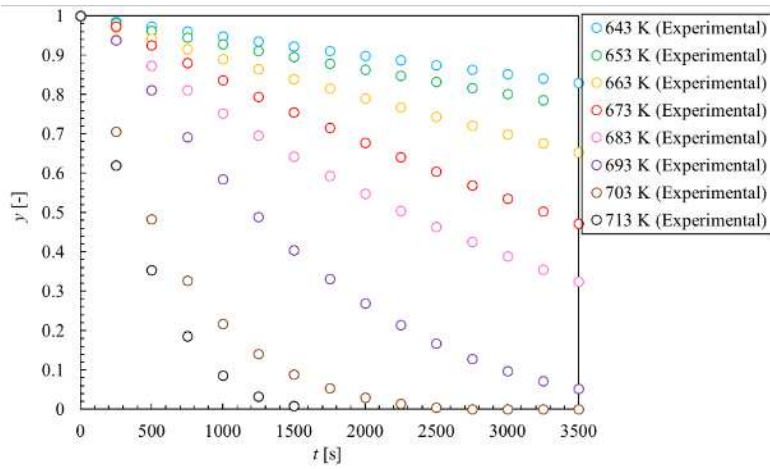
Fig. 2-4-1 (a) を見てみると、 T_s に達した後、熱分解の様子が見られ、時間の経過とともに反応が進行する様子が見られた。そして、 T_s を上げていくと熱分解が急速に進行するという傾向もみられた。 $T_s = 643$ K の場合、収率が 0 に近づいて熱分解が終了することがわかった。つまり、 T_s は 643 K 以上の場合、保持時間 3600 s の間に試料がすべて熱分解したと考えられる。 $T_s = 653$ K の時に、保持時間の影響が小さい迅速な熱分解が行われる結果となった。一方、 $T_s = 623, 633$ K の場合は保持時間が 3600 s を超えても熱分解が終わっていきなくゆっくり進む様子が見られた。特に $T_s = 623$ K の時に、 $t = 3600$ s の時点で収率は 0.401 とゆるやか低下することが分かった。この場合、試料を完全に分解させるのに、比較的何倍の時間も必要とされていて、効率的に悪いと思われる。よって、PP の熱分解に適切な温度は $T_s = 643$ K 以降だと考えられる。

次に(b) の PE についてみてみると、PS と同様に設定温度を上げると反応がより迅速に進行することがわかった。しかし、3000 s の間に収率が 0.1 まで熱分解できるのは $T_s = 703$ K 以降の場合という結果となった。この結果からプラスチックの種類によって試料が全て分解するのに最適な設定温度が異なると考えられる。

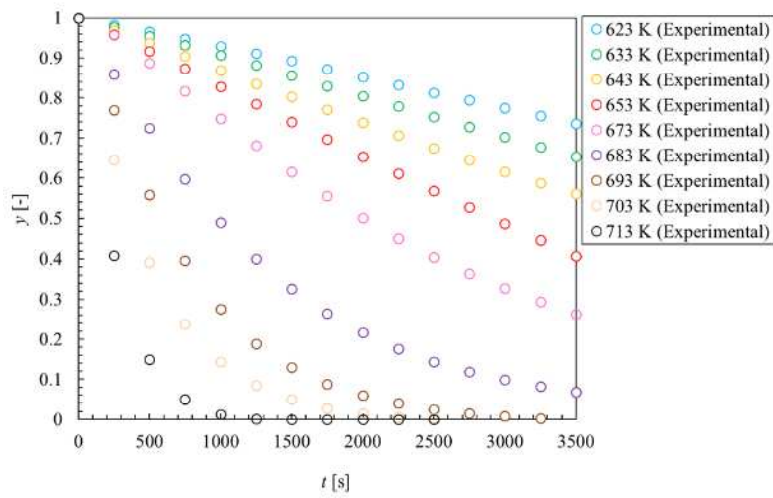
PP も同様な結果を示しており、 $T_s = 693$ K 以降、3600 s の間に試料が全て熱分解して、設定温度を上げるほど熱分解がより迅速に進行する様子が見られた。この TG 結果から、PS, PE, PP は設定温度が高いほど反応速度が大きくなることが確認できた。特に PS は $643 \text{ K} < T_s < 673 \text{ K}$ の範囲で、PE では、 $703 \text{ K} < T_s < 723 \text{ K}$ の範囲で、PP では $693 \text{ K} \leq T_s < 713 \text{ K}$ の範囲で熱分解が活発化していると考えられる。



(a) PS



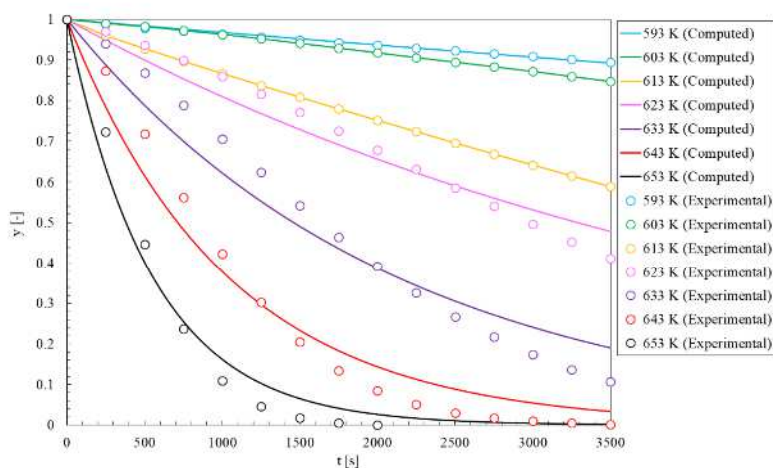
(b) PE



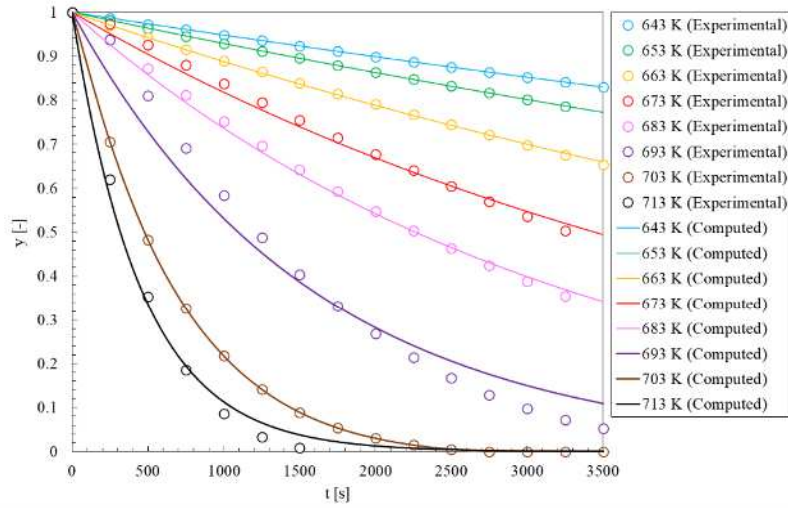
(c) PP

Fig. 2-4-1 Yield curve of plastic sample under an isothermal degradation

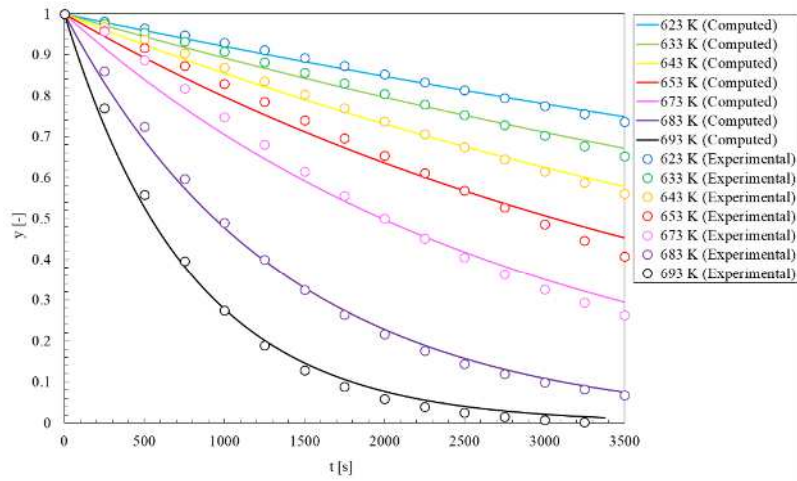
2-3 節に述べたように、本研究は一次反応、二段階逐次反応という二種類のモデルを使って解析を行うことが目的である。まず、一次反応モデルで検討を行うために、非線形最小二乗法を用いて式 2 の K_1 を算出した。その K_1 を用いた式のグラフを以下の Fig. 2-4-2 に示す。そして、出したグラフと実験結果を比較するための相関係数、 R^2 と各設定温度における数 K_1 を Table 2-4-1 に示す。Fig. 2-4-2 をみても T_S が上がっていくと解析結果は実験結果と一致しなくなる傾向がみられた。これも Table 2-4-1 での R^2 の減少に反映された。例えば、Fig. 2-4-2(a) の場合、 $T_S = 593 \text{ K}$ の時に、解析結果は実験結果ほぼ同じ曲線で表現できる一方、 $T_S = 643 \text{ K}$ になると、二つの結果が離れていって、 R^2 にも 5% の減少がみられた。PE にも、 T_S が低い場合、解析結果が実験結果と一致していたが $T_S = 693 \text{ K}$ からは相関係数が急激に小さくなった。それから R^2 が上がっていたが、そこから不安定な結果になると推測できる。PE の結果は PS と比較すると、高い R^2 を示す温度範囲が広いとわかった。そして、PP の場合、 $T_S = 653 \text{ K}$ から R^2 の減少が現れ、解析対象となる設定温度からするとかなり早いである。この結果によって、一次反応モデルが「低温」における熱分解しか適用せず、プラスチック試料によって“低温”となる温度範囲が変わると考えられる。本解析では R^2 が 0.98 以下の結果が「不正確」とみなされ、二段階逐次反応モデルで同様に検討を行っていくことにした。



(a) PS



(b) PE



(c) PP

Fig. 2-4-2 First-order reaction model

Table 2-4-1 Correlation coefficient of first-order reaction model

(a) PS

T_s [K]	K_1	R^2
593	3.24E-05	0.9997
603	4.45E-05	1.0000
613	1.46E-04	0.9985
623	2.11E-04	0.9403
633	4.74E-04	0.9462
643	9.70E-04	0.9500
653	1.82E-03	0.9802
663	3.64E-03	0.9844

(b) PE

T_s [K]	K_1	R^2
643	5.32E-05	1.0000
653	7.37E-05	1.0000
663	1.19E-04	1.0000
673	2.01E-04	0.9995
683	3.06E-04	0.9982
693	6.32E-04	0.9593
703	1.52E-03	0.9977
713	2.18E-03	0.9933

(c) PP

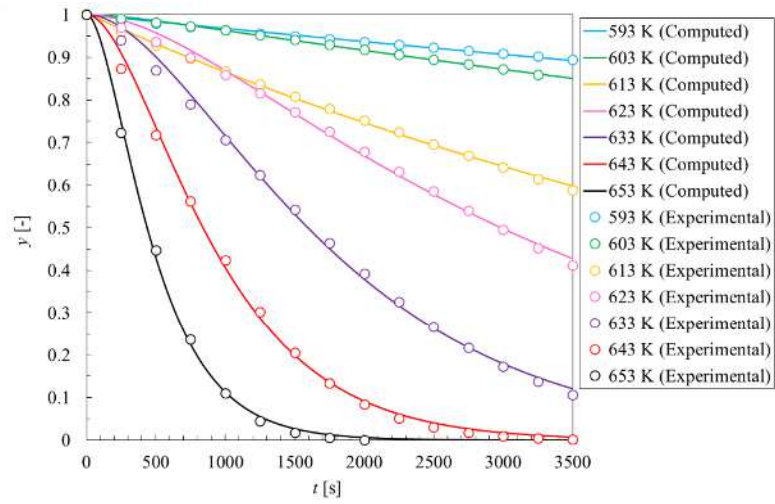
T_s [K]	K_1	R^2
623	8.26E-05	0.9915
633	1.14E-04	0.9873
643	1.57E-04	0.9921
653	2.26E-04	0.9762
673	3.49E-04	0.9787
683	7.39E-04	0.9962
693	1.28E-03	0.9938
703	1.90E-03	0.9984
713	3.69E-03	0.9976

2-4-2 二段階逐次反応による近似

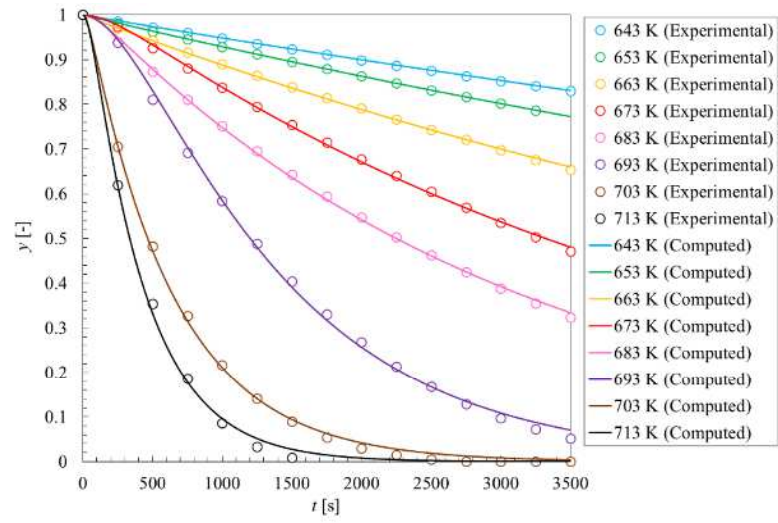
次に、設定温度が高い領域でも収率曲線を再現するために、二段階逐次反応モデルを用いて同様な解析を行った。同様に非線形最小法を用いて、実験結果と合うように最適な K_2 と K_3 の値を算出した。その値を用いた式 9 をグラフ化し、以下の Fig. 2-4-3 に示す。そして、各設定温度の反応速度定数とその時の相関係数を Table 2-4-2 に示す。Fig. 2-4-3 をみてみると、一次反応モデルで再現できなかった収率曲線を二段階逐次反応モデルでより高い相関係数で再現できた。例えば、Fig. 2-4-3(a) から $T_S = 623$ K の時、前節で再現できなかった曲線は今回二つの反応速度定数を用いると、解析結果は実験結果とほぼ一致するような曲線となった。これが PE と PP の二段階逐次反応モデルによる近似線にも見られた。この結果だけで、「高温」におけるプラスチック成分の熱分解が逐次反応モデルで再現できると考えられる。

次に、Table 2-4-2 をみてみると両方の反応モデルにおける R^2 が高い設定温度が存在することもわかった。例えば、PS における熱分解だと $593 \text{ K} \leq T_S \leq 613 \text{ K}$ の範囲で、一次反応モデルでも二段階逐次反応モデルでも両方も 0.99 以上の R^2 で再現できた。しかし、 $T_S = 623$ K 以降、実験結果が一次反応モデルで再現できなくなることが Table 2-4-1 ではっきりわかった。一方、二段階逐次反応モデルを使うことによって、同じ $T_S = 623$ K における熱分解は 0.9964 の R^2 でより正確に表現できた。このように、一次反応モデルで再現が不可能になったのは $T_S = 613$ K の時、熱分解が一次反応から二段階逐次反応に移行し始める温度であるためだと考えられる。その理論で PE と PP の場合は熱分解が一次反応から逐次反応に切り替わる温度がそれぞれ $T_S = 683$ K と $T_S = 643$ K だと示唆できる。

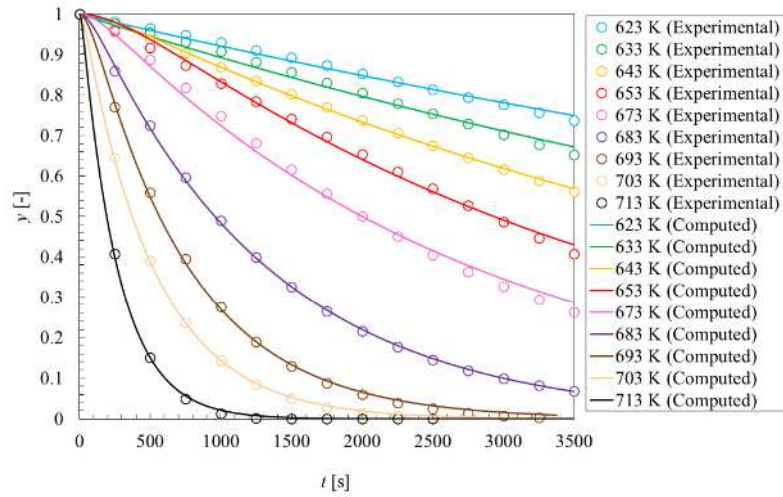
一方、設定温度にもかかわらず、二段階逐次反応モデルによる解析結果の R^2 が高く、妥当性があると考えられる。一次反応モデルと違い、「不正解」あるいは R^2 が 0.98 以下の結果がみられなく、設定温度がどれほど高くても、相関係数の減少もほぼないとわかった。特に、PS と PE の二段階逐次反応モデルによる結果は全て相関係数が 0.99 以上となっている。PP の場合でも $T_S = 633$ K の他に、二段階逐次反応モデルは一次反応モデルと比較的に相関係数が高く、より正確な解析結果だと確認できた。相関係数という基準だけをみると全ての温度範囲における熱分解は式 9 のように二段階で表現しやすいと判定される。その場合、三種類のプラスチック成分における熱分解中、中間生成物も存在すると示唆できる。しかし、各反応モデルをさらに妥当性を確認するために、算出した反応速度定数を用いて、アレニウスプロットによる検討が必要である。



(a) PS



(b) PE



(c) PP

Fig. 2-4-3 Two-step consecutive reaction model

Table 2-4-2 Correlation coefficient of two-step consecutive reaction model

(a) PS

$T_s [K]$	K_2	K_3	R^2
593	6.25E+00	3.25E-05	0.9915
603	4.07E-03	4.98E-05	1.0000
613	4.42E-02	1.48E-04	0.9986
623	1.42E-03	3.13E-04	0.9964
633	1.25E-03	9.01E-04	0.9978
643	2.00E-03	2.00E-03	0.9979
653	5.21E-03	2.96E-03	0.9980
663	1.12E-02	5.52E-03	0.9965

(b) PE

T_s [K]	K_2	K_3	R^2
643	0.94613	5.29E-05	1.0000
653	0.94613	7.37E-05	1.0000
663	0.04687	1.20E-04	0.9999
673	0.00489	2.23E-04	0.9999
683	0.01016	3.22E-04	0.9996
693	0.00273	8.66E-04	0.9984
703	0.02843	1.61E-03	0.9981
713	0.01851	2.49E-03	0.9959

(a) PP

T_s [K]	K_2	K_3	R^2
623	6.09E+04	8.2E-05	0.9915
633	1.16E+02	1.1E-04	0.9873
643	5.90E-03	1.7E-04	0.9985
653	3.02E-03	2.7E-04	0.9952
673	7.84E-03	3.7E-04	0.9973
683	1.30E-02	7.9E-04	0.9997
693	1.39E-02	1.4E-03	0.9989
703	4.09E-02	2.0E-03	0.9990
713	6.98E-02	3.9E-03	0.9989

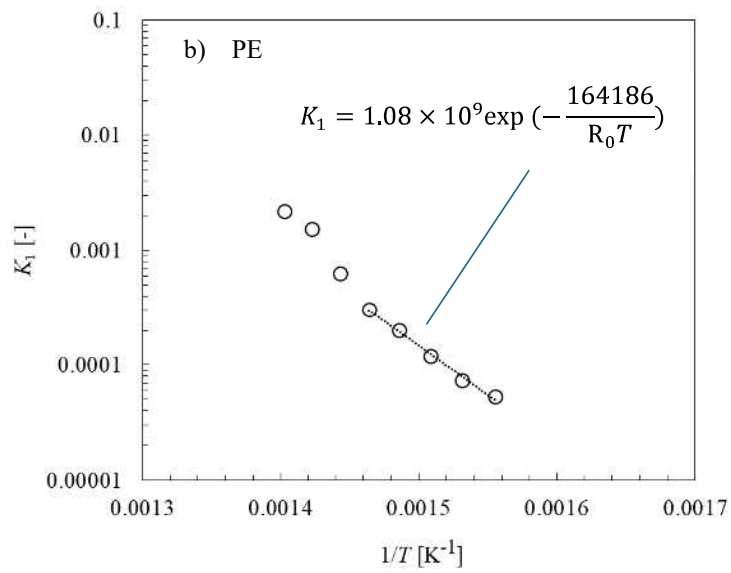
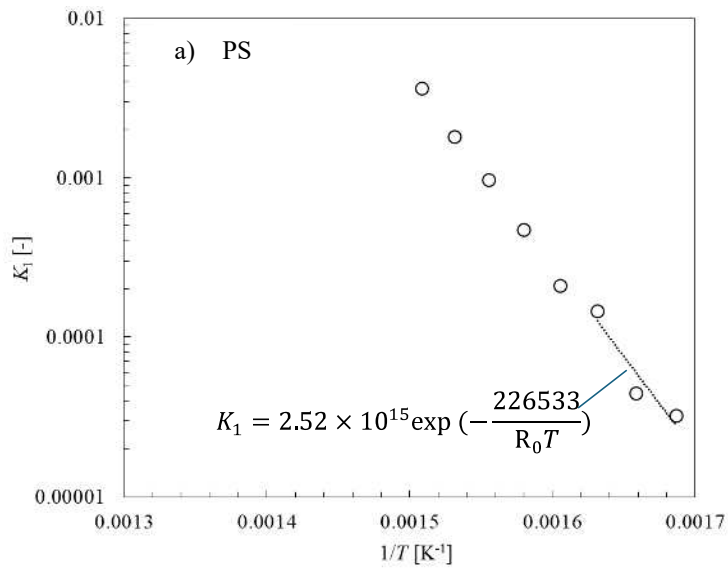
2-4-3 アレニウスプロット

算出した K_1, K_2, K_3 を反応速度定数を縦軸，温度の逆数 $1/T$ を横軸としてアレニウスプロットを作成した．まず，一次反応モデルによるアレニウスプロットの結果を以下の Fig. 2-4-4 に示す．Fig. 2-4-4 の結果をみてみると，全てのプロットはある程度一直線で表すことができるとわかった．ただし，次反応モデルは低温における熱分解しか適用できないため，その温度範囲内のプロットに最適な近似線を作成した．例えば，PS の場合，一次反応モデルは $593 \text{ K} \leq T_s \leq 613 \text{ K}$ の範囲でしか適用できないため，近似線もその範囲内にとどまった．PE と PP も同様に，それぞれ $643 \text{ K} \leq T_s \leq 683 \text{ K}$ ， $623 \text{ K} \leq T_s \leq 643 \text{ K}$ の範囲内で近似線ができた．

そこで式 2-4-3 のアレニウスの式を基にして，各資料における熱分解の頻度因子 K_0 ，活性化エネルギー $-\Delta E$ を算出することができた．

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{TR_0}\right) \quad (2-4-3-1)$$

式 2-4-3-1 で算出した一次反応モデルによる活性化エネルギーと頻度因子を以下に Table 2-4-3 に示す．算出した ΔE をみてみると三種類のプラスチック成分の分解しにくさが $PP < PE < PS$ で表されるとわかった．PE と PP のは先行研究と同じ傾向が見られたが一般的に熱分解しやすい PS が異なる結果が得られた．よって，低温における熱分解の場合，活性化エネルギーの傾向が変わると示唆できる．先行研究の結果から，三種類のプラスチック成分の熱分解のピーク温度が $649 \text{ K} < T < 673 \text{ K}$ の範囲であり，一次反応モデルが適用する範囲ではないことも原因だと考えられる．ただし，等温の下で行った熱分解の研究が少ないため，本研究の結果が先行研究と直接に比較するのは困難だと思われ，この結果だけで結論がつけにくかった．



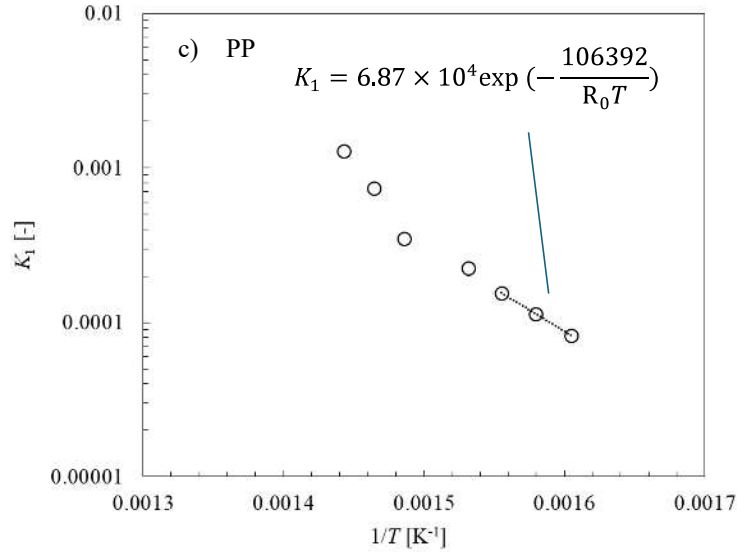
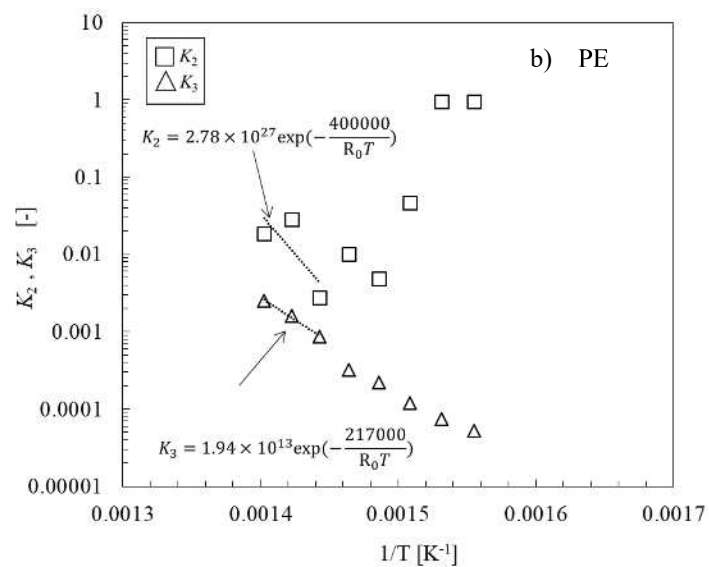
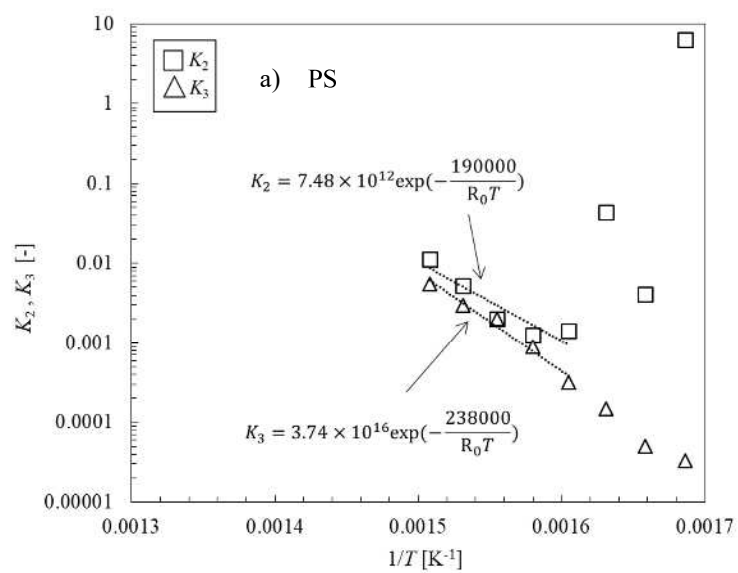


Fig. 2-4-4 Arrhenius Plot of the First-Order Reaction Model

Table 2-4-3 Kinetic Parameters of the First-Order Reaction Model

	PS	PE	PP
E [kJ mol ⁻¹]	227	164	106
A [-]	2.52×10^{15}	1.08×10^9	6.87×10^4

次に、二段階逐次反応モデルを用いて、同様な検討を行った。しかし、二段階逐次反応モデルの場合、 K_2 と K_3 、二つの反応速度解析が存在するため、各設定温度に二本の近似線を作成した。その結果を Fig. 2-4-5 に示す。今回、一次反応モデルと異なる結果がみられた。Fig. 2-4-5 (a) をみると、温度が高い領域内ではプロットが一つの直線上にあると考えられる。しかし、設定温度が低くなればなるほど、反応速度定数のプロットが近似線から外れることがみられた。特に、一次反応モデルで表現できた温度範囲は二段階逐次反応モデルでプロットのばらつきが大きいとわかった。設定温度が低い場合、反応速度定数も低いはずなのに K_2 の結果には正反対の傾向がみられた。つまり、高い相関係数で収率曲線が再現できた二段階逐次反応モデルは、アレニウスプロットで表現できないこともあるとわかった。これで PS の場合、二段階逐次反応モデルで適用できる温度範囲 $623 \text{ K} \leq T_s \leq 663 \text{ K}$ だと判断した。一方、 K_3 の結果をみると、 K_1 とほぼ同じ傾向となっており、近似線から大きく外れるプロットが見られなかった。PE と PP も同様に二段階逐次反応モデルで異常な点があるところが多いとわかった。両方も同じような外れがみられ、それぞれ $693 \text{ K} \leq T_s \leq 713 \text{ K}$ と $653 \text{ K} \leq T_s \leq 703 \text{ K}$ の範囲で反応速度定数が適応できると判断した。このようにして、等温における熱分解の解析を行うことによって、二種類の反応がみられ、温度が上がっていくと一次反応から二段階逐次反応に移行すると考えられる。



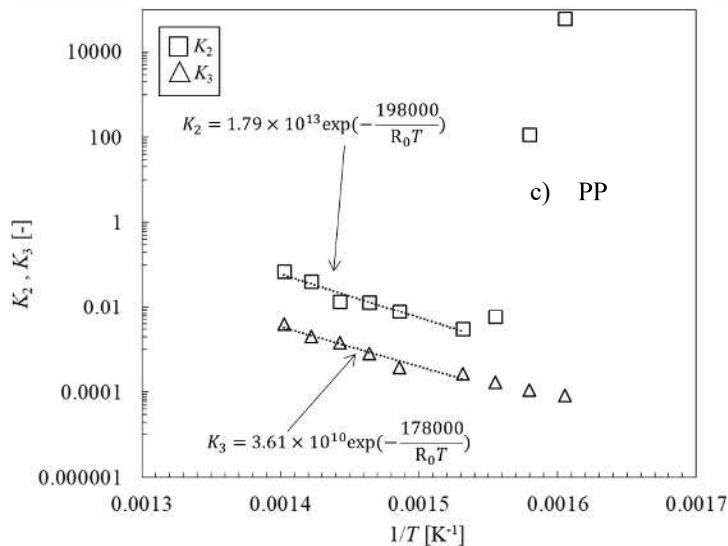


Fig. 2-4-5 Arrhenius Plot of the Two-Step Reaction Model

次に、Table 2-4-4 をみてみると、二段階逐次反応モデルの K_2 と K_3 における活性化エネルギーがわかった。二種類のプロットに分けられているため、活性化エネルギーもそのように分けられている。まず K_2 の方をみてみると、活性化エネルギーの範囲は $190 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 396 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、文献よりかなり広い結果である。 K_3 の場合、活性化エネルギーは $178 \text{ kJ mol}^{-1} < E < 238 \text{ kJ mol}^{-1}$ の範囲に入っており、文献とほぼ変わらない結果となった。

そして、各試料の活性化エネルギーを比べてみると K_2 の場合は $\text{PS} < \text{PP} < \text{PE}$ という傾向がみられ、 K_1 と異なることがわかった。この結果で、反応速度モデルにより、活性化エネルギーの傾向がかわると示唆できる。つまり、温度を変えることによって、あるプラスチック成分が他の成分より、分解しやすくなると考えられている。しかし、 K_3 の結果をみてみると $\text{PP} < \text{PE} < \text{PS}$ となっており、 PS と同じ傾向であった。アレニウスプロットの結果を含み、 K_3 は K_1 と何かの関係があるのではないかと考えられる。

以上のことから、逐次反応について、カーブフィッティングした結果は、高温領域でアレニウスの式に従うことが分かった。実際に、プラスチックの熱分解プロセスで活用することを想定すれば、すべての温度範囲で、同じ熱分解モデルで表現できることが望ましいと考える。例えば、逐次反応モデルのアレニウスプロットで得られた K_2, K_3 の相関線を用いて、低温領域がどの程度再現できるかである。あるいは、一次反応モデルと逐次反応モデルの合成である。

Table 2-4-4 Kinetic Parameters of the Two-Step Reaction Model

	PS		PE		PP	
	K_2	K_3	K_2	K_3	K_2	K_3
ΔE [kJ mol ⁻¹]	190	238	396	217	198	178
A [-]	7.48×10^{12}	3.74×10^{16}	2.78×10^{27}	1.94×10^{13}	1.79×10^{13}	3.61×10^{10}

2-4-4 GC-MSによる中間体の検討

また、ガスクロマトグラフ質量分析システム（GC-MS）測定を用いて、熱分解中のポリスチレンからの生成物について検討を行った。まず、投入口を設定温度まで加熱し、ポリスチレン粉末を落下させ、生成ガスの質量に応じて分離・検出する。本検討は設定温度 $T_S = 593$ K, 623 K, 653 K に設定し、各設定温度は「一次反応モデル」、「二段階逐次反応モデル」とそれ以降の温度領域を示すものである。設定温度にもかかわらず、分子量 104 であるスチレンモノマーが最も多く検出されているため、生成強度が注目された。生成強度は以下の Fig. 2-4-5 に示す。その結果、104 を表すピークが 3 回検出されていて、ポリスチレンモノマーだけではなく、連結しているダイマー、トリマーも存在すると考えられる。そして、設定温度により、それぞれの検出挙動が異なることが分かった。特に、設定温度が最も低いである 593 K の時、強度ピークがあまりにも低く、生成物が検出されていない。TG の結果にも示されたように、その時、試料が 0.1 しか分解せず。熱分解が進行しないという結果と定性的に一致している。設定温度が高くなると、検出された総合量が多くなり、熱分解が進行していると確認された。

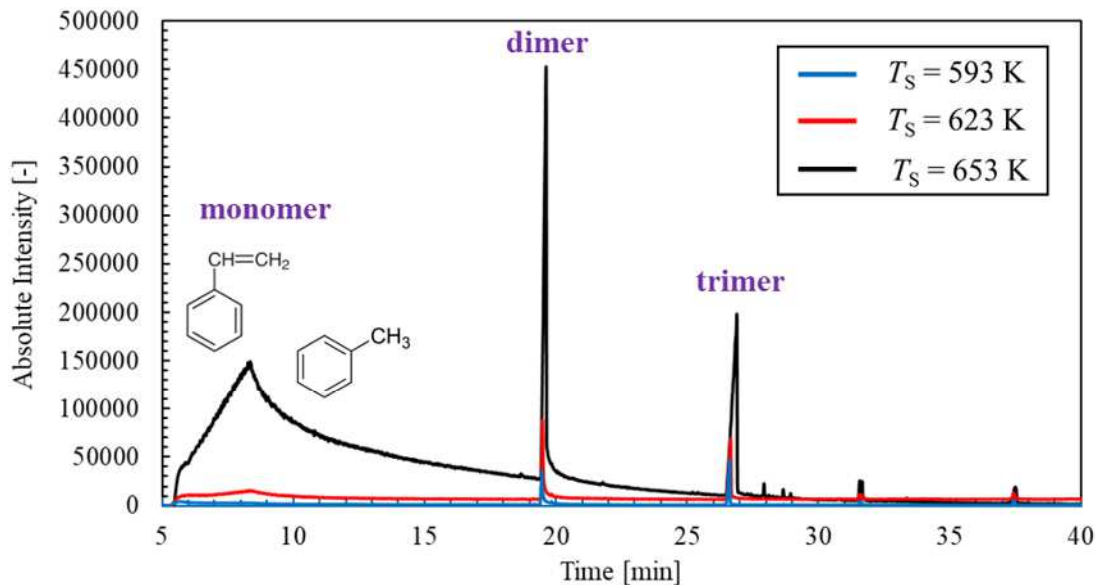


Fig. 2-4-5 GC-MS result during the thermal degradation of PS

次に、各設定温度におけるスチレンモノマー、ダイマー、トリマーで占められている面積を比較し、以下の Table 2-4-5 に示す。この比較を見てみると、「一次反応モデル」が適用する温度領域から「二段階逐次反応モデル」の温度領域へ転機すると面積の割合が小さくなることが分かった。つまり、設定温度が高くなると、ダイマやトリマーから分解してからモノマーになり、分解が一段階ではなく、複数段階が存在することが確認され、反応モデルが妥当と考えられる。温度が高くなると、ほとんどの試料がスチレンのモノマーまで熱分解するが、「一次反応モデル」の温度領域では、ダイマーやトリマーのよう中間体になる熱分解が停止すると示唆される。

Table 2-4-5 Comparison of dimer/trimer to monomer under the thermal degradation of polystyrene

Heating Temperature	593 K	623 K	653 K
Ratio of monomer to dimer/trimer	0.75	0.83	2.52

2-5 結言

本研究で「等温」の下で PS, PE と PP における熱分解について解析を行った。ある設定温度において、プラスチック試料がどれほど熱分解するかを TG 測定で実験を行った。主に、一次反応モデルと二段階逐次反応モデル、二種類の反応モデルを用いて、反応速度定数 K_1 , K_2 と K_3 を算出し、実験結果をどれほど再現できるかという検討を行ってきた。そして、アレニウスプロットを用いて算出した反応速度定数のをさらに検討した。得られた知見を以下のように示す。

1. 一次反応モデルを用いると、低温における収率曲線しか再現できなかった。PS, PE, PP の場合、一次反応モデルが適応する温度範囲はそれぞれ $593\text{ K} \leq T_s < 623\text{ K}$, $643\text{ K} \leq T_s < 693\text{ K}$ と $623\text{ K} \leq T_s < 653\text{ K}$ である。しかし、二段階逐次反応モデルはほとんどの温度範囲は、0.98 以上の相関係数で収率曲線の再現ができた。
2. アレニウスプロットの結果によって、高い相関係数を示している二段階逐次反応は低温における反応速度定数は近似線からずれることがみられた。その時、設定温度が低いのに高い反応速度定数を示し、理論と正反対の結果となってしまった。なので、二段階逐次反応モデルが高温における熱分解しか再現できないと考えられる。PS, PE と PP では二段階逐次反応モデルが適用できる温度範囲はそれぞれ $623\text{ K} \leq T_s \leq 663\text{ K}$, $693\text{ K} \leq T_s \leq 713\text{ K}$ と $653\text{ K} \leq T_s < 713\text{ K}$ である。この結果によって、低温の場合、プラスチック試料が一段階の反応で分解してガスとして排出された一方、加熱温度を上げていくと、ガスが発生する前に、融解しているプラスチックにおける複数段階の等温における熱分解が確認された。その時、最終のガスではなくて、中間体として様々な化合物が発生し、そこから更に熱分解が進行していくことが示唆できる。
3. アレニウス式を用いて活性化エネルギーを算出するために、一次反応モデルは K_1 , 二段階逐次反応モデルは K_2 と K_3 にわけられている。一次反応モデルによる活性エネルギーは $PP < PE < PS$ という順番となった。しかし K_2 と K_3 の場合、活性エネルギーの順番はそれぞれ $PS < PP < PE$ と $PP < PE < PS$ である。反応モデルによって、活性化エネルギーの傾向が変わるとわかった。 K_3 による傾向が K_1 と同じだが全体的にみると本研究で示した結果は先行研究と異なることがわかった。
4. ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) 測定を用いて、熱分解中のポリスチレンからの生成物について検討を行った。温度 $T_s = 593\text{ K}$, 623 K , 653 K に設定し、各設定温度は「一次反応モデル」、「二段階逐次反応モデル」とそれ以降の温度領域を示すものである。スチレンのモノマーだけではなく、ダイマー、トリマーの存在も確認された。「一次反応モ

デル」が適用する温度領域から「二段階逐次反応モデル」の温度領域へ転機するとダイマー・トリマーの割合が小さくなることが分かった。つまり、設定温度が高くなると、ダイマーやトリマーから分解してからモノマーになり、分解が一段階ではなく、複数段階が存在することが確認された。

第3章 塩化ビニルの低温熱分解におけるカリウム・カルシウムを用いた添加物による補足効果と触媒効果の調査

3-1 概要

PVC が含まれる廃プラスチックをケミカルリサイクルする際、熱分解中における塩化水素の生成はかなり困難である。したがって、アルカリ金属との反応によって生成した塩は安定しており、水に溶解し、取り除くことができると考えられた。このため、様々な金属混合物を添加物として使用して、PVC の熱分解実験が行われたという研究が報告された。ただし、これまでの研究はほとんどが高温で行われており、脱塩素化だけでなく、炭化水素の熱分解も活発に起こっていることが挙げられる。そのため、カロリーの低下が重要な課題となっている。本研究では、PVC に金属酸化物を添加し、573 K 付近で低温熱分解を行う。それにより HCl を捕捉し、バイオマス燃焼灰の成分の内、どの成分が塩素の捕捉剤として適切であるかについての調査を目的とした。

3-2 実験装置及び方法

3-2-1 実験試料

以下の Fig. 3-2-1-1 に本実験で使用する試料の実物を示す。Fig. 3-2-1-1 (a) は PVC (9002-86-2, Sigma-Aldrich Co. LLC) を示す。PVC の熱分解によって排出される塩化水素の捕捉剤として、アルカリ金属が効果的だと既存の研究に証明された。バイオマス燃焼灰中に約 26.0%含まれている CaO を選択した。市販の CaO (1305-78-8, Sigma-Aldrich Co. LLC) は購入後しばらく経過すると大きな塊になってしまう。そこで、その塊をミル (Tube Mill 100 Control, IKA Mills, Germany) で粉砕したものを使用した。Fig. 3-2-1 (b) に粉砕後の CaO 粉末を示した。また、燃焼灰には、カリウム系化合物も含まれるそこで、塩化水素の捕捉効果を持つ炭酸カリウム (K_2CO_3 , 584-08-7, Sigma-Aldrich Co. LLC) を選択した。Fig. 3-2-1-1 (c) に K_2CO_3 粉末の写真を示した。また、Ca 系の塩素補足材として、炭酸カルシウム ($CaCO_3$, 471-34-1, Sigma-Aldrich Co. LLC) を選択した。Fig. 3-2-1-1 (d) に $CaCO_3$ 粉末の写真を示した。粉末試料は、使用前に少なくとも一晩デシケーターに入れて水分を除去した。また、各試料粉末の粒子径を Table 3-2-1-1 に示す。



(a) Polyvinyl chloride



(b) Calcium oxide



(c) Potassium carbonate



(d) Calcium carbonate

Fig 3-2-1-1 Pictures of the powder sample.

Table 3-2-1-1 Particle size of PVC and additives.

Powder Sample	Particle size [μm]
Polyvinyl chloride	260
Calcium oxide	40
Potassium carbonate	8
Calcium carbonate	42

3-2-2 示差熱重量同時熱分解装置 (TG)

PVC と捕捉剤との熱分解過程を調査するため、TG (Thermo Plus EVOII TG8120, Rigaku, Japan) を用いた。実験装置の概略図を Fig. 3-2-2-1 に示す。キャリアガスは He とし、MS-IF controller ((株)リガク製) を用いて流量の制御 (I) を行った。PVC の熱分解は塩化水素の発生を伴うため、Fig. 3-2-2-1 の (III) に示す通り、TG の排気口からつながるチューブにガス洗浄瓶 (宇部理化学製) を取り付けた。ガス洗浄瓶の中には炭酸水素ナトリウム水溶液が入っており、排気をバブリングさせることで塩化水素の回収を行った。実験後に回収した水溶液 (炭酸水素ナトリウム + 塩酸) は全有機炭素計を用いて、炭素量を測定した。

また、TG を行う条件を Table 3-2-2-1 に、昇温の設定グラフを Fig. 3-2-2-2 に、実験手順を以下に示す。

- 1) TG 本体 (I)、パソコンの電源を起動した。その後、He ボンベを開き、MS-IF controller を起動させて He ガスを 0.2 SLM で供給し、装置内部を不活性雰囲気とした。
- 2) 150 ml の炭酸水素ナトリウム水溶液が入ったガス洗浄瓶を、TG の排気口からつながるシリコンチューブに取り付けた。排気をバブリングさせることで発生した塩化水素の捕集を行った。
- 3) 直径 5 mm、深さ 8 mm のアルミニウム製パンを本体の天秤の左右に置いてゼロセットを行い、質量差を補正した。
- 4) サンプル側のパンに PVC を乗せ、試料投入口を閉めた後質量を記録した。
- 5) PVC が入ったパンを取り出し、添加物を同じパンに入れた (IV)。その後、試料が入ったパンを熱天秤に戻し、再度試料投入口を閉じた。
- 6) パソコン上で、試料の質量、昇温速度、使用するパンの材質などのパラメータを入力した。昇温過程は乾燥と熱分解の 2 段階とした。
- 7) 経路に漏れがないか確認したのち昇温を開始し、設定した保持時間まで熱分解による質量減少を測定した。
- 8) 保持時間が終了したのち、ガス洗浄瓶を経路から取り外し、回収液をメスフラスコにて 250 ml になるように純水で希釈した。
- 9) 希釈した溶液の炭素量を全炭素含有量によって測定した。

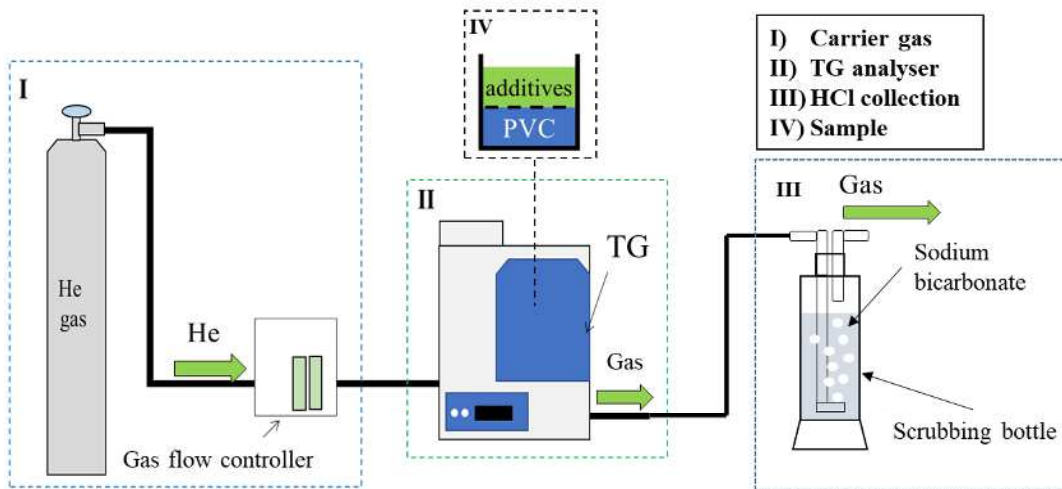


Fig. 3-2-2-1 Path diagram of TG

Table 3-2-2-1 TG experimental condition

Mass of PVC [mg]	20.3±0.3 or 10.16±0.24 or 5.25±0.22	
Carrier gas	He	
Flow rate [SLM]	0.2	
Pan ingredient	Al	
Reference concentration of sodium bicarbonate [ppm]	36 or 90	
Process	Dehydration	Pyrolysis
Heating rate [K/min]	20	10
Setting temperature T_s [K]	383	573
Holding time [min]	10	30

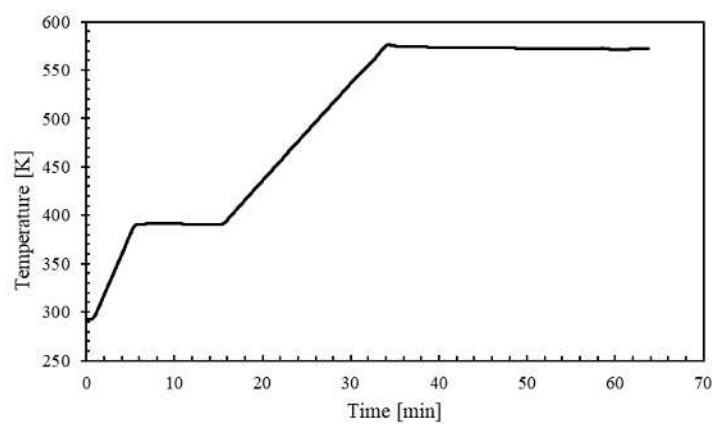


Fig. 3-2-2-2 Temperature condition during TG experiments.

3-2-3 全有機炭素計による生成塩化水素量の同定

本研究中で PVC の脱塩によって生成された塩化水素は、炭酸水素ナトリウム水溶液を入れたガス洗浄瓶を用いて回収を行った。炭酸水素ナトリウムは塩化水素と反応すると、以下の式 3-2-3-1 に示すように流入してきた塩化水素と同じモル数の二酸化炭素が排出される。したがって、実験前と実験後の炭酸水素ナトリウム水溶液中の炭素量を測定することで、実験中に生成された塩化水素の量を知ることができる。そこで全有機炭素計 (島津製作所 製, TOC-Vcph) を用いて、実験後の回収液の炭素量の測定を行った。Fig. 3-2-3-1 に全有機炭素計の原理を図に示す。本研究では、炭酸水素ナトリウム中に溶け込んでいる二酸化炭素の影響を取り除くためシリンジポンプで通気処理を行った。通気処理を行った試料を燃焼管内で 680 °C で燃焼させ、冷却・除湿させた燃焼生成物が NDIR (非分散型赤外線式ガス分析部) で検出される。

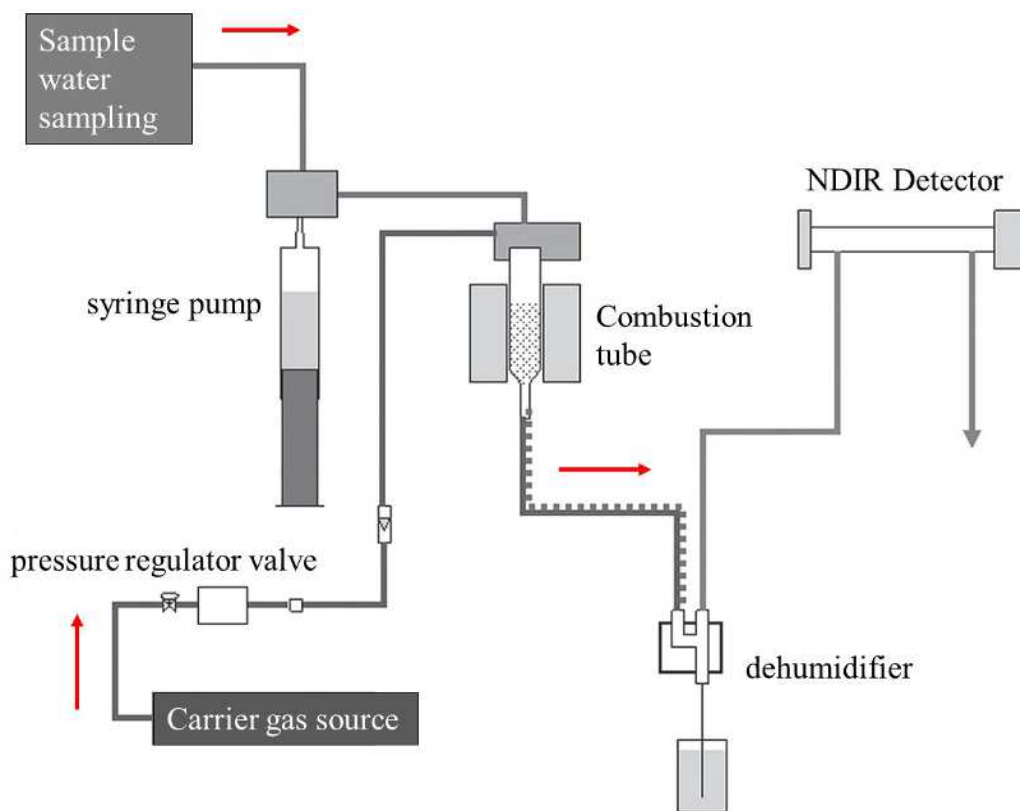
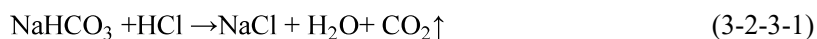


Fig. 3-2-3-1 Principle of the total organic carbon analyser⁴⁰⁾.

実験前、実験後の炭素量、また塩素発生率を算出している。塩素発生率 x_{Cl} [%] の算出式を以下の式 3-2-3-1 に示す。

$$x_{Cl} = \frac{n_{C,0} - n_{C,after}}{\frac{m_{PVC}}{M_{PVC}} \times 10^{-3}} \times 100 \quad (3-2-3-1)$$

ただし、 $n_{C,0}$: 熱分解前の炭素量[mol], $n_{C,after}$: 熱分解後の炭素量[mol], m_{PVC} : PVC の投入質量 [mg], M_{PVC} : 塩化ビニルの分子量 (= 62.5 g/mol) である。分子は炭素の減少量 [mol] であり、炭素の減少量は塩化水素の排気量[mol]となるため、分子は塩化水素の排気量 [mol]と等価となる。分母は PVC 投入量 [mol] であり、塩化ビニルモノマー 1 mol から塩化水素が 1 mol 発生するため、分母は投入した PVC から発生する塩化水素の量 [mol] である。つまり、添加物に塩化水素を補足する効果があるならば、ガス洗浄瓶内の炭素の減少量が小さくなる、つまり分子が小さくなるため、塩素発生率 x_{Cl} が減少する。

3-2-4 ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS)

PVC と添加物を同時に加熱した場合の生成物とその生成挙動を調査するため、ガスクロマトグラフ質量分析システム (GCMS-QP2010 Ultra, Shimadzu, Japan) (以下 GC-MS) を用いて実験を行った。GC-MS の簡略的な経路図を Fig. 3-2-4-1 に示す。キャリアガスは He とし、MS-IF controller ((株)リガク製) を用いて流量の制御を行った。

また、TG 測定条件を Table 3-2-4-1 に、昇温の設定グラフを Fig. 3-2-4-1 に示した。実験手順は以下のとおりである。

- 1) GC-MS 本体、パソコンの電源を起動した。その後、He ボンベを開き、MS-IF controller ((株)リガク製) を起動させて He ガスを 0.2 SLM で供給し、装置内部を不活性雰囲気とした。
- 2) パンに PVC を乗せ、はかりで質量を記録した。その後、添加物を添加し、はかりで質量を記録した。
- 3) パンを挿入口にセットし、パソコン上で各種パラメータを入力した。TG と同様に、昇温過程は乾燥と熱分解の 2 段階とした。
- 4) 昇温を開始し、設定した保持時間までの生成ガス分析を行った。

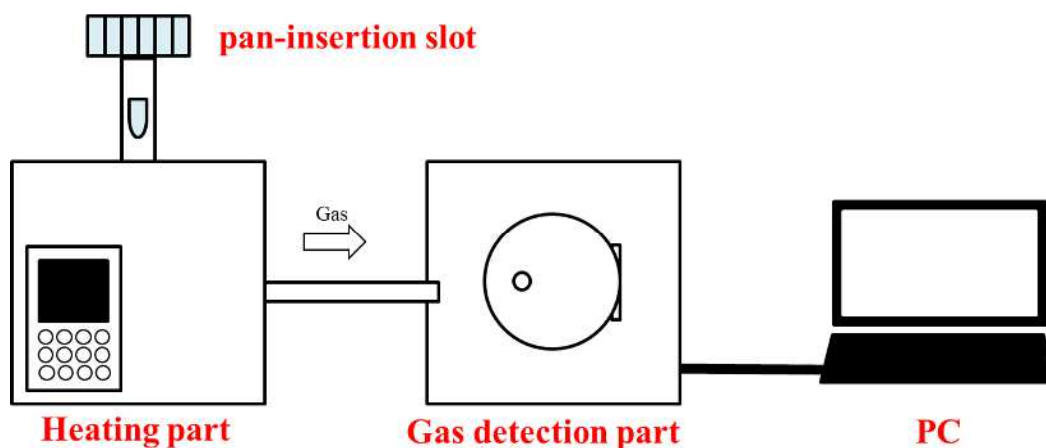


Fig. 3-2-4-1 Path diagram of GC-MS.

Table 3-2-4-1 Gas chromatography conditions

Input mass [mg]	0.22±0.02	
Carrier gas	He	
Flow rate [SLM]	0.20	
Starting temperature [K]	353	
Process	Dehydration	Pyrolysis
Heating rate [K/min]	10	10
Last temperature [K]	383	573
Holding time [min]	5	30

3-2-5 サーマル電解放出形走査電子顕微鏡 (SEM-EDS)

熱分解後の添加物の表面観察に加え、添加物によって HCl が捕捉されているか否かを定性的に調査するため、サーマル電界放出形走査電子顕微鏡 (JSM-7600F, JEOL, Japan) (以下 SEM)による、エネルギー分散型 X線分析 (以下 EDS 分析) を熱分解後の添加物部分に行った。SEM-EDS の簡略的な図を Fig. 3-2-5-1 に示す。加速電圧とエミッション電流はそれぞれ 15 kV と 49.60 μ A で 2000 倍率の条件下で可視化を行った。

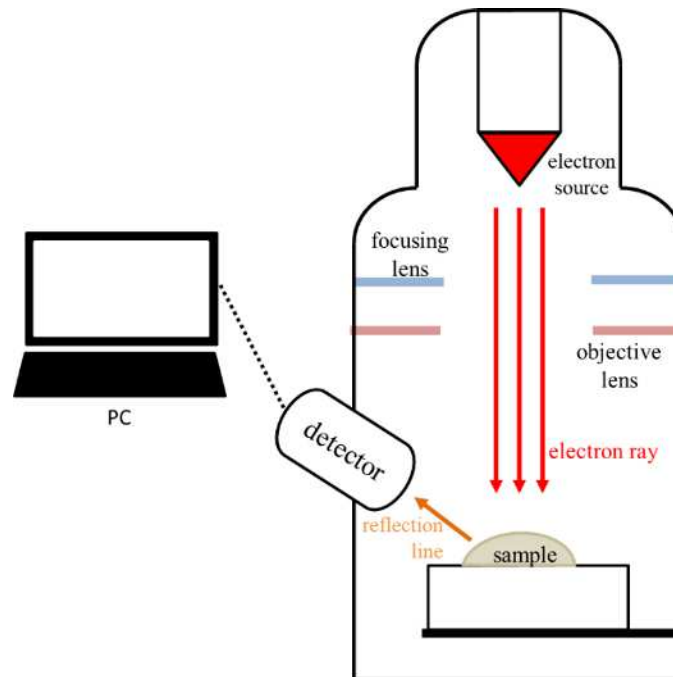


Fig. 3-2-5-1 Path diagram of SEM-EDS

3-3 実験結果及び考察

3-3-1 塩素発生率の測定結果

添加物の影響を調査するために PVC の熱分解中に生成した塩化水素の量を測定して評価を行った。Table 3-3-1-1 に TG での実験条件を示す。それぞれの試料を添加した場合の測定結果と算出結果を Table 3-3-1-2 に示す。また、Fig. 3-3-1 に塩素発生率をまとめたグラフを示す。

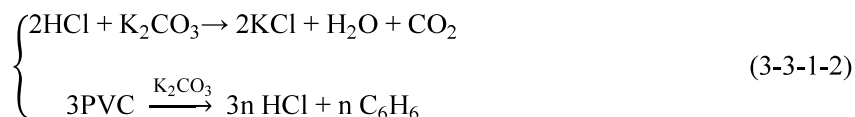
Fig. 3-3-1 より、PVC のみの場合、その塩素発生率は約 55 %であった。PVC のみで熱分解を行った場合でも、PVC に含まれる塩化水素の 45%程は確認されなかった。原因として、ガス洗浄瓶までの経路中での凝縮された結果、生成物の一部分はトラップされる可能性もある。また、倉持ら⁴¹⁾や寺門ら²³⁾は、873 K 以上の温度で熱分解を行った場合、PVC に含まれる塩化水素の内、92 %が発生するとしている。よって、300°Cで熱分解を行った場合、完全に脱塩が完了しないと考えられるため、脱塩を 100 % 完了させるためには、573 K よりも高温で熱分解をする必要があることが分かった。

酸化カルシウムを添加すると、モル比が 0.5 で塩素発生率は約 30%まで低下した。さらに酸化カルシウム添加量を増加すると、バラツキを伴うものの、塩素発生率がさらに減少していく傾向があることも分かった。これは Sea ら²⁷⁾の、CaO の添加によって塩化水素の生成を抑制できたという結果と一致する。また、Zhu ら²⁶⁾の結果と同様に発生した塩化水素に対して、式 3-3-1-1 のような反応があり、塩化カルシウムが生成されると考えられる。



しかし、酸化カルシウムの添加による塩素発生率の低減には限界があり、モル比が 3 付近になるように添加量を増加させても、塩素発生率は約 20%に収束することが分かった。本研究はミリグラムのスケールで実験を行ったため、2つの試料間の接触面積が限られていることが原因だと考えられる。つまり、酸化カルシウムを入れることによって、塩化水素を捕捉することができるが、その効果には上限があることが分かった。

炭酸カリウム添加の結果について、モル比が 0.444 において、塩素発生率は 40 %程度となり、捕捉効果を示すことが分かった。しかし、モル比が 0.664 において塩素発生率は 56%~58%程度となり、モル比が 0.881 において塩素発生率は 34%~39%となることが分かった。つまり、モル比が 0.664 までは、捕捉効果と触媒効果が混在するため、酸化カルシウムの方が炭酸カリウムよりも補足効果が大きくなることが分かった。よってモル比が 0.664 までは、炭酸カリウム添加の場合、次式の反応が同時に進行していることが示唆された。



モル比が 0.7 を超えると、既往研究の結果³⁴⁾と同様に、捕捉効果により、式(3-3-1-3)に従って、塩素発生率が減少し、一定値に漸近していくことが分かった。



炭酸カルシウム添加の結果について、モル比が 0.5 において、塩素発生率は 33 %～38%程度となり、捕捉効果を示すことが分かった。このとき、酸化カルシウム添加の場合と同様に、式 3-3-1-4 の反応により、塩化カルシウムが生成され则认为られる。



しかし、モル比が 0.5 を超えると塩素発生率が増加することが分かった。特に、モル比が 1.5 を超えると、塩素の発生率が 60%以上になり、単独の PVC の時より脱塩が進んでいくとみられた。これより、炭酸カリウムと同様に、炭酸カルシウムには PVC の脱塩を促進する触媒効果があり、(3-3-1-5)式のように反応が進んでいくものと考えられることが分かった。



その時、素発生率が一定値に漸近する原因を考え、TG 実験中の試料の状態は Fig. 3-3-1 の通りであり、発生した塩化水素と酸化カルシウムの接触頻度を考慮すると、捕捉効果に限界があると認められる。

したがって、添加物の種類や量によって、PVC から発生する塩化水素の量や分解速度への影響が変わり、同じ補足効果が表れるとしても、捕捉能力の強度が異なることが分かった。特に、捕捉能力の強度について、モル比 1 未満では酸化カルシウム>炭酸カリウム≒炭酸カルシウム、モル比 1 以上では炭酸カリウム≒酸化カルシウム>>炭酸カルシウムである。

Table 3-3-1-1 Experimental conditions for the TOC analysis.

Additive	Additive mass m_{add} [mg]	Mass of PVC m_{PVC} [mg]	Mol ratio $n_{\text{add}}/n_{\text{PVC}}$ [-]	Mass ratio $m_{\text{add}}/m_{\text{PVC}}$ [-]
none	0	20.1	0	0
CaO	8.4	20.2	0.463	0.416
	12.1	20.0	0.674	0.605
	16.0	20.1	0.887	0.796
	20.1	20.1	1.11	1.00
	14.8	10.3	1.60	1.44
	27.6	10.2	3.02	2.71
CaCO ₃	14.5	20.2	0.448	0.718
	35.4	20.1	1.10	1.76
	25.3	9.92	1.59	2.55
K ₂ CO ₃	19.9	20.3	0.444	0.980
	29.9	20.4	0.664	1.47
	39.7	20.4	0.881	1.94
	50.9	20.6	1.12	2.47
	35.2	10.4	1.53	3.38

Table 3-3-1-2 Experimental results for the TOC analysis.

(a) PVC + CaO

Additive	mol ratio $n_{\text{add}}/n_{\text{PVC}} [-]$	Before Experiment $n_{\text{C},0} [\text{mol}]$	After Experiment $n_{\text{C},\text{after}} [\text{mol}]$
CaO	0	1.04×10^{-3}	8.63×10^{-4}
			8.56×10^{-4}
			8.61×10^{-4}
	0.463	4.18×10^{-4}	3.17×10^{-4}
			3.13×10^{-4}
			3.13×10^{-4}
	0.674	4.18×10^{-4}	3.45×10^{-4}
			3.43×10^{-4}
			3.42×10^{-4}
	0.887	4.18×10^{-4}	3.17×10^{-4}
			3.15×10^{-4}
			3.05×10^{-4}
	1.11	4.18×10^{-4}	3.32×10^{-4}
			3.32×10^{-4}
			3.36×10^{-4}
	1.60	4.31×10^{-4}	4.03×10^{-4}
			4.02×10^{-4}
			4.01×10^{-4}
	3.02	4.31×10^{-4}	4.00×10^{-4}
			4.00×10^{-4}
			3.92×10^{-4}

(b) PVC + CaCO₃

Additive	mol ratio $n_{\text{add}}/n_{\text{PVC}} [-]$	Before Experiment $n_{\text{C},0} [\text{mol}]$	After Experiment $n_{\text{C,after}} [\text{mol}]$
CaCO ₃	0	1.04×10^{-3}	8.63×10^{-4}
			8.56×10^{-4}
			8.61×10^{-4}
	0.448	1.08×10^{-3}	9.67×10^{-4}
			9.68×10^{-4}
			9.53×10^{-4}
	1.10	1.08×10^{-3}	9.23×10^{-4}
			9.18×10^{-4}
			9.10×10^{-4}
	1.59	1.06×10^{-3}	9.53×10^{-4}
			9.57×10^{-4}
			9.48×10^{-4}

(c) PVC + K₂CO₃

Additive	mol ratio $n_{\text{add}}/n_{\text{PVC}} [-]$	Before Experiment $n_{\text{C},0} [\text{mol}]$	After Experiment $n_{\text{C,after}} [\text{mol}]$
K ₂ CO ₃	0	1.04×10^{-3}	8.63×10^{-4}
			8.56×10^{-4}
			8.61×10^{-4}
	0.444	4.28×10^{-4}	3.00×10^{-4}
			3.03×10^{-4}
			3.02×10^{-4}
	0.664	4.24×10^{-4}	3.43×10^{-4}
			3.37×10^{-4}
			3.37×10^{-4}
	0.881	4.26×10^{-4}	2.96×10^{-4}
			2.77×10^{-4}
	1.12	4.18×10^{-4}	3.75×10^{-4}
			3.75×10^{-4}
			3.68×10^{-4}

	1.53	4.31×10^{-4}	3.88×10^{-4}
			3.90×10^{-4}
			3.86×10^{-4}

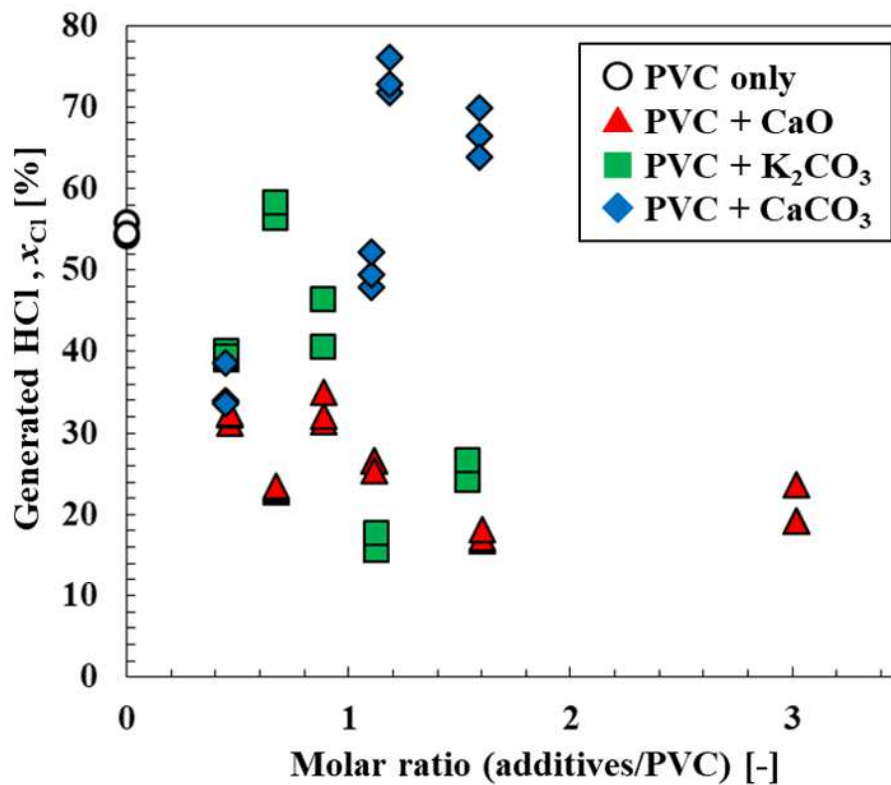


Fig. 3-3-1 Generated HCl from PVC (with and without additives) under a low-temperature pyrolysis (573 K)

3-3-2 熱分解中に生じるガス成分の測定結果

Table 3-3-2-1 に試料条件を示す。平等な比較するため、添加物と PVC の割合をできる限り統一する必要がある、モル比 1 を目指して試料を作った。

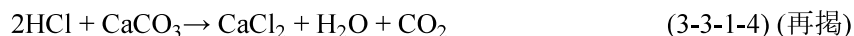
Fig. 3-3-2-1 に各条件の結果を示す。主に検出された分子量として、18, 36, 44, 78 が存在した。ここでは、系から存在しうる物質として、18 を水(H₂O), 36 を塩化水素(HCl), 44 を二酸化炭素(CO₂), 78 をベンゼン³⁻²⁻¹)とした。Fig. 3-3-2-1 (a) より、水が実験開始直後から検出される。これは装置の経路内に残留していたものが検出されたものだと考えられる。また、520 K 付近で熱分解によって生成した塩化水素も検出され、それと同時にわずかながら PVC 中の炭化水素の熱分解が生じるため、ベンゼンの生成も確認された。

Fig. 3-3-2-1 (b) より、CO₂が検出されている。これは試料の酸化カルシウムが空気中の二酸化炭素と反応して一部が炭酸化していたためだと考えられる。また、塩化水素と塩化カルシウムが同じタイミングで発生しているため、式 3-3-1-1 のような反応が起こっていると考えられる。



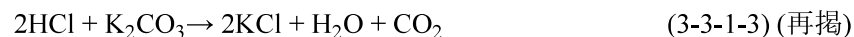
よって、酸化カルシウムには塩化水素の捕捉効果があると考えられる。式 3-3-1-4 による反応は脱塩の傾向と同様におおよそ 24 min から始まり、34 min からグラフがなめらかになるので、本実験の条件だと反応が 10 分程度起きていると確認された。

Fig. 3-3-2-1 (c) より、塩化水素、水、二酸化炭素が同じタイミングで検出されているため式 3-3-1-4 のような反応が起こっていると考えられる。



ただし、二酸化炭素は Fig.3-2-1(b)と比較しても、ピーク強度が半分であるため、炭酸カルシウムには塩化水素の捕捉効果はほぼないと考えられる。

Fig. 3-3-2-1 (d) より、塩化水素、水、二酸化炭素が同じタイミングで検出されているため、式 3-3-1-3 のような反応が起こっていると考えられる。



よって、炭酸カリウムには塩化水素の捕捉効果があると考えられる。そして、水のピークが小さく 2 つ確認された。1 つ目のピークは塩化水素の発生より早く起き、最初に述べた装置の経路内にある

残留物の影響であり、2つ目のピークが反応による水の生成であると示している。これらの結果は全有機炭素計での結果と一致する。

塩化水素の検出挙動から考察するため、PVCの質量を0.20 mgに換算した状態で、それぞれの条件における塩化水素のピークとベンゼンのピークを比較したものをFig. 3-3-2-2 (a),(b)にそれぞれ示す。ただし、時刻20 min～57 min (503 K～573 K)のものである。Fig. 3-3-2-2 (a)より、塩化水素のピーク高さは順番に、炭酸カルシウム添加>酸化カルシウム添加>炭酸カリウム添加>PVCのみとなっている。また、炭酸カリウムを添加した場合、塩化水素の生成開始が4-6分程度遅くなり、立ち上がりが急になっている。

次に、Fig. 3-3-2-2 (a)と(b)の両グラフの面積を用いて添加物の違いによる塩化水素の発生量を比較した。Table 3-3-2-2は、 C_6H_6 に対するHClの面積比 σ と、各添加物下での結果 σ_{add} を、純粋なPVCの結果 σ_{PVC} と比較したものである。CaOと K_2CO_3 を添加した場合、面積比はそれぞれ約11%と19%低下した。 C_6H_6 の放出が一定であると仮定すると、これらの低下は両添加剤のHCl取り込み効果によるものと考えられる。一方、 $CaCO_3$ を添加した場合には約1%の低下が観察されたことから、 $CaCO_3$ は他の2つの添加剤に比べて反応性がほとんどないことが示唆された。これらのGC-MS分析の結果は、全有機炭素計の結果と定性的に一致している。

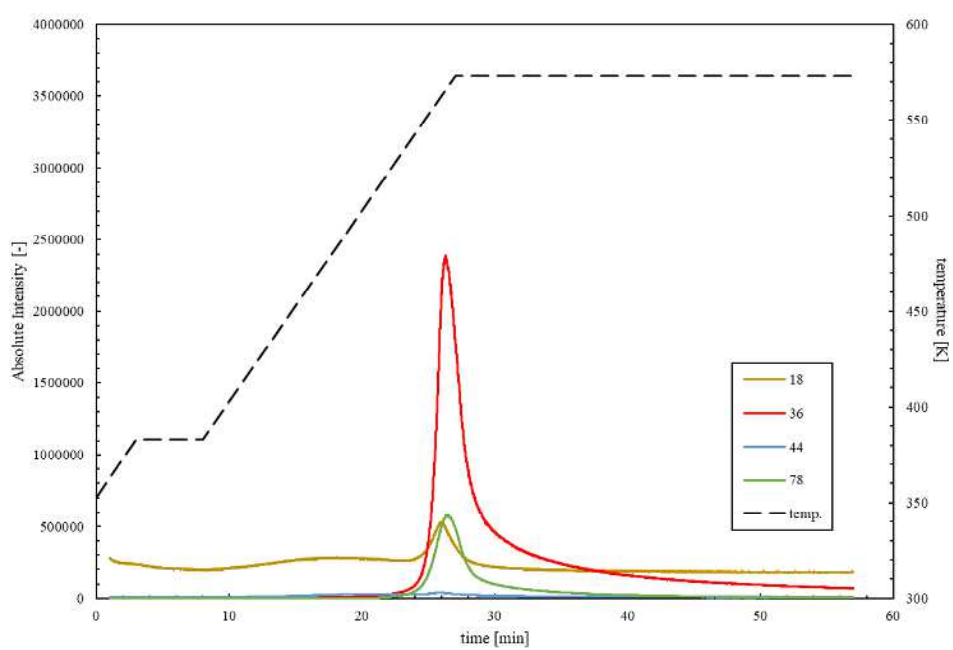
また、Fig. 3-3-2-2 (a),(b)より、炭酸カルシウムの場合、塩化水素とベンゼンのピーク高さも他の3条件と比較して、最も高くなっている。これは全有機炭素計の結果と同様に、モル比が1を超えると、塩素の発生率が高くなり、ここから触媒効果が支配的になるということと定性的に一致する。また、塩化水素の捕捉効果がほぼないと考えられる。

炭酸カリウム添加において、塩化水素の面積はPVCのみと比較して35%程減少しており、ベンゼンの面積は20%程減少しているため酸化カルシウムより低い結果となった。これより、炭酸カリウムはPVCの熱分解を阻害しており、塩化水素の排出の抑制に優れているだけでなく、炭化水素の分解も最低限まで抑えられ、今のところは本研究の目的を果たすのに最適な添加物だと思われる。

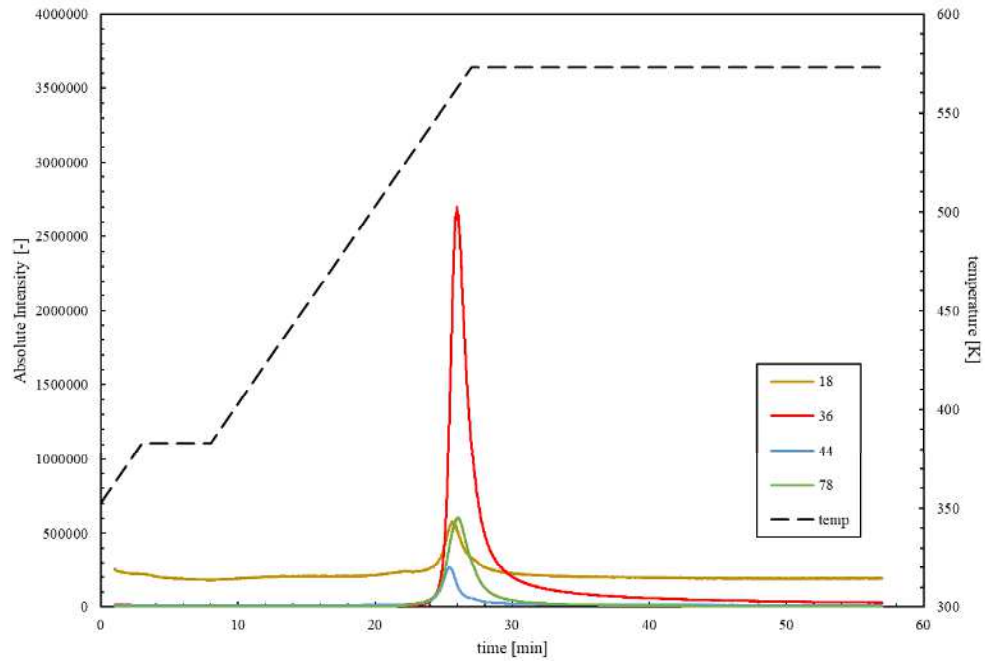
ここで、PVCが573 Kで完全に脱塩されるか否かを、GC-MSによって調査する。Table 3-2-3に実験条件を示す。加茂ら⁴²⁾より、773 Kまで加熱すれば完全に脱塩するため、573 Kで30min保持した後、773 Kまで加熱し20分保持した。Fig. 3-3-2-3に分子量36(塩化水素)の測定結果を示す。20 min (520 K)から97 minまでのピーク面積に対する57 min (573 K)から97 min (773 K)までのピーク面積の比は0.149であった。これより、PVCを573 Kまでの加熱した場合、PVCに含まれる塩化水素の内15%が発生しないと分かった。よって、Poerschmannら⁴³⁾が述べているように、脱塩を100%完了させるためには、573Kよりも高温で熱分解をする必要があることが分かった。

Table 3-3-2-1 GC-MS Sample Conditions

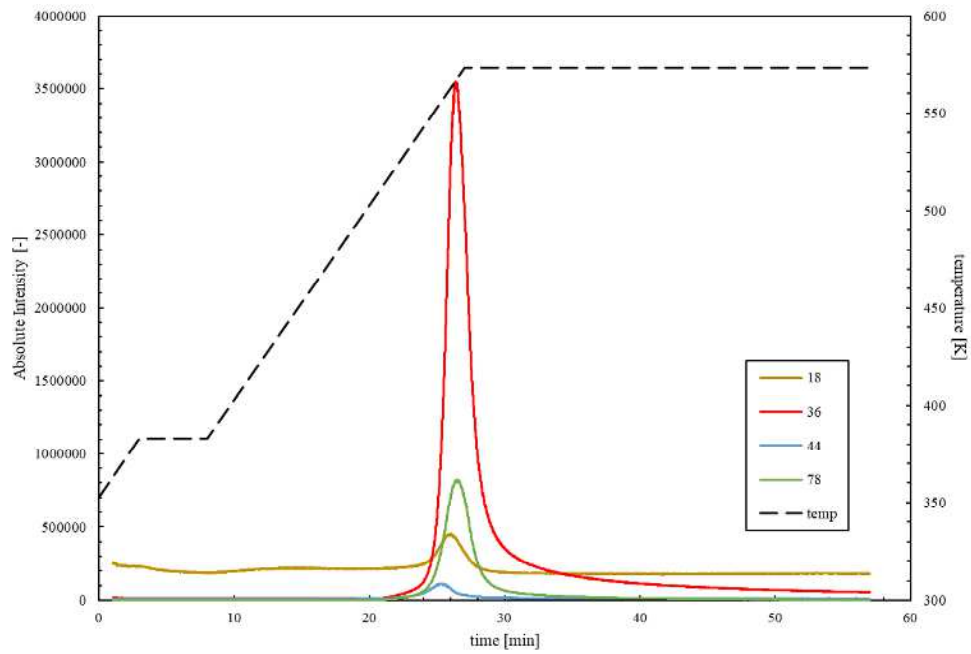
Additive	Additive mass m_{add} [mg]	Mass of PVC m_{PVC} [mg]	Mol ratio $n_{\text{add}}/n_{\text{PVC}}$ [-]	Mass ratio $m_{\text{add}}/m_{\text{PVC}}$ [-]
none	0	0.24	0	0
CaO	0.21	0.20	1.17	1.05
CaCO ₃	0.41	0.24	1.07	1.70
K ₂ CO ₃	0.50	0.23	0.983	2.17



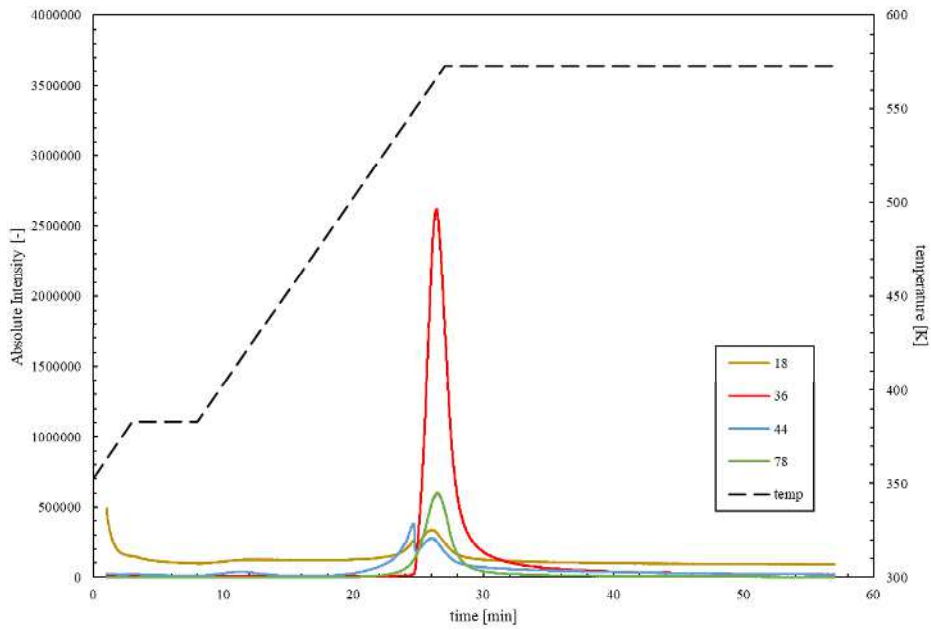
(a) PVC only



(b) CaO + PVC

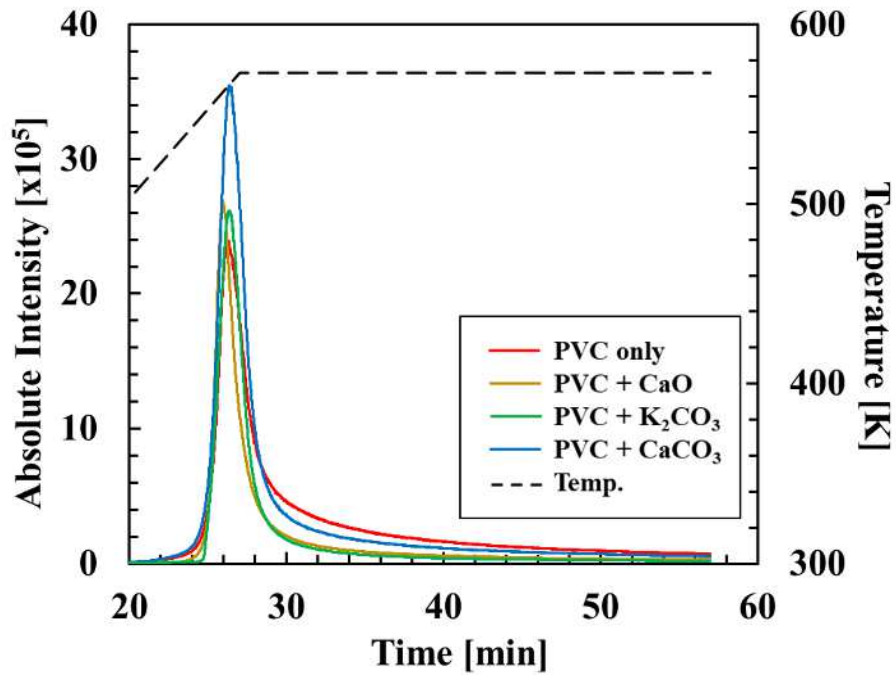


(c) CaCO₃ + PVC

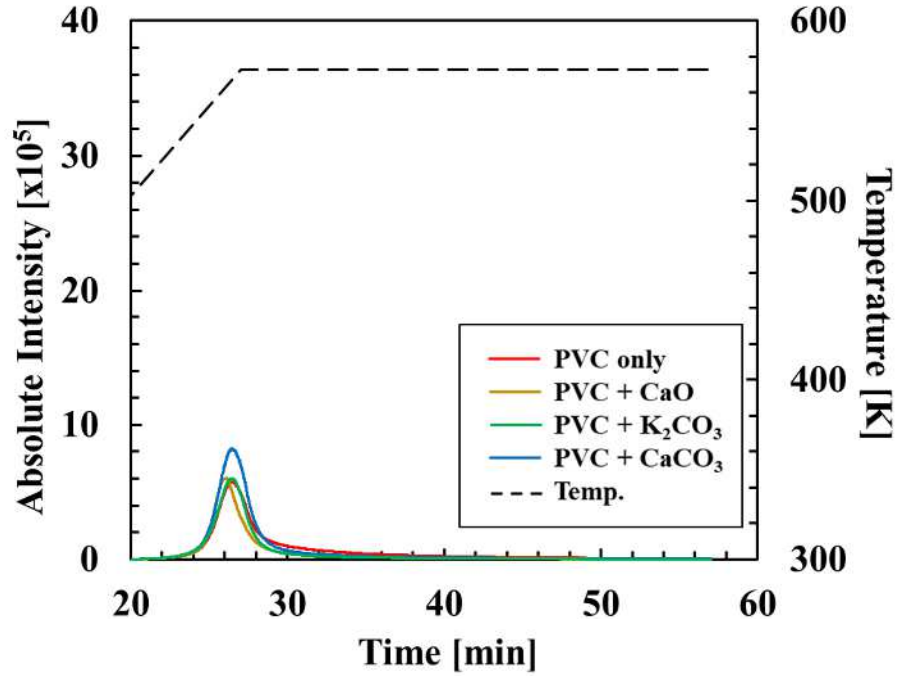


(d) K_2CO_3 + PVC

Fig. 3-3-2-1 Time course peak of chemical substances released during decomposition of PVC and additive



(a) Intensity peak of HCl (molar mass 36)



(b) Intensity peak of C_6H_6 (molar mass 78)

Fig. 3-3-2-2 Time course of absolute intensity peaks of HCl and C_6H_6 during low-temperature pyrolysis (573 K) of PVC (with and without additives)

Table 3-3-2-2 Area ratio from absolute intensity peak of HCl and C_6H_6 during low-temperature pyrolysis (573 K) of PVC (with and without additives)

Sample	σ (Area covered by HCl /Area covered by C_6H_6)	$\sigma_{add}/\sigma_{PVC}$
PVC only	4.54	1.00
PVC + CaO	4.02	0.89
PVC + K_2CO_3	3.67	0.81
PVC + $CaCO_3$	4.48	0.99

Table 3-3-2-3 Gas chromatography conditions

Input mass [mg]	0.46		
Carrier gas	He		
Flow rate [SLM]	0.20		
Starting temperature [K]	353		
process	Dehydration	Pyrolysis 1	Pyrolysis 2
Heating rate [K/min]	10	10	10
Last temperature [K]	383	573	773
Holding time [min]	5	30	20

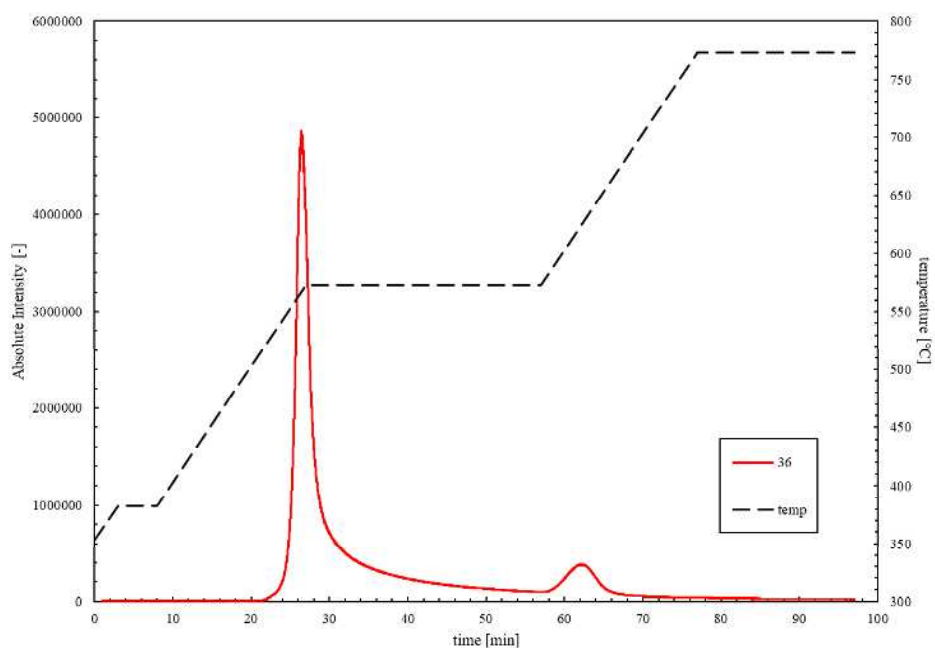


Fig. 3-3-2-3 Gas chromatography results (PVC only, Max 773 K)

3-3-3 残渣の元素含有率の測定結果

熱分解後の固形残渣を用いて、EDS 分析を行った。ただし、いずれの場合もモル比 1 付近の条件のものである。結果を Fig. 3-3-3-1(a),(b),(c)に示す。元素によって色が異なり、色の光度はその元素が含まれる濃度を表している。それぞれの試料での各元素の質量比を比較したものを Table 3-3-3-1 に示す。

Fig. 3-3-3-1 を全体的に確認すると、脱塩が起きた後の残留物には塩素の存在が確認され、3つの添加物に塩素の補足効果があると考えられる。しかし、捕捉した塩素が存在する場所が異なることだけでなく、塩素の捕捉量が添加物によって異なると 3-3-1 と 3-3-2 節でわかった。

酸化カルシウム添加について、Fig. 3-3-3-1 (a)より、塩素原子が存在する場所とカルシウム原子が存在する場所が一致しているため、塩化カルシウムが存在していると分かる。(ただし、酸素が検出されている場所もあるため、酸化カルシウムのまま残っている部分もある。) また、Table 3-3-3-1 より、塩素が 20 wt%以上検出されていると分かる。この量は3つの添加物の中で最も塩素の質量比が大きい。よって、酸化カルシウムは塩素捕捉剤として機能すると考えられる。

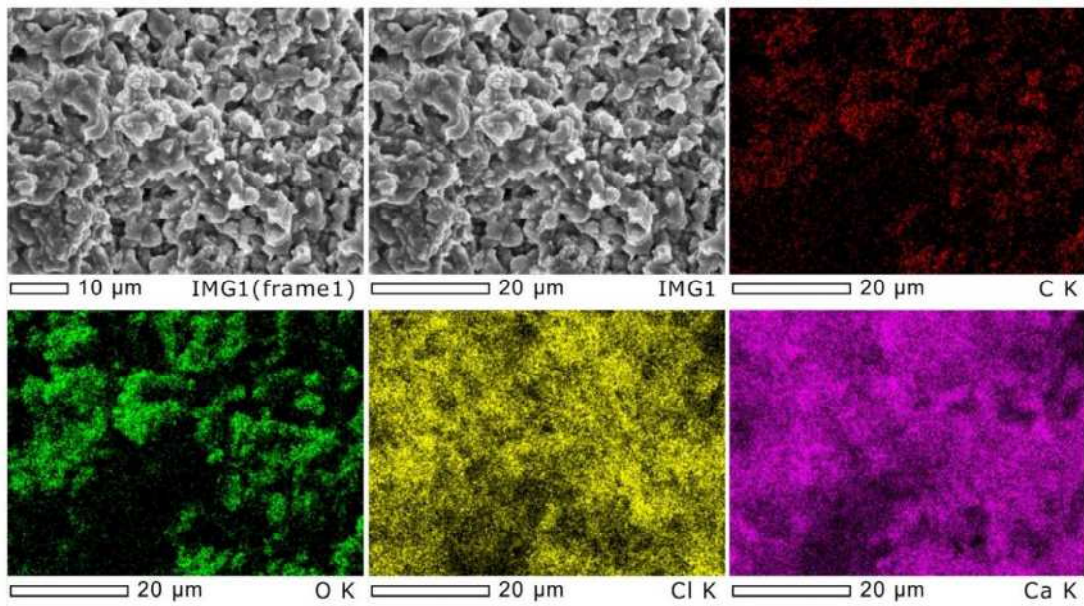
炭酸カルシウム添加について、Fig. 3-3-3-1 (a)より、カルシウムと塩素が検出された部分が一致しているとは言えず、カルシウムと炭素と酸素が検出された部分が一致している場所も多いため、発生した塩化水素と反応せずに炭酸カルシウムのまま残っていると考えられる。Table 3-3-3-1 より、塩素の質量比も 2.41 wt %と塩素濃度はかなり低く検出された。捕捉効果が多少あるにも関わらず、塩素の取り組みが少なく、GC-MS の結果によると脱塩と塩化水素の熱分解を促進する効果がみられた。Lipik ら⁴⁴⁾も我々と同様に炭酸カルシウムを用いて塩化水素捕捉効果について検討を行った結果、加熱温度が 723 K 以上であれば、塩化水素捕捉剤として効果的であると分かった。また、Lopez²⁵⁾らの研究にも炭酸カルシウムが炭化水素の熱分解を促進すると結論付けられている。よって、低温 (573 K 付近) における熱分解の場合、炭酸カルシウムは塩素捕捉剤として適していると断言はできない。

炭酸カリウム添加について、Fig. 3-3-3-1 (c)より、カリウムと塩素が検出された部分が一致しているため、塩化カルシウムが存在していると分かる。(ただし、炭素と酸素が検出されている場所もあるため、炭酸カリウムのまま残っている部分もある。) また、Table 3-3-1 より、塩素の質量比は 15 wt%以上検出されていると分かる。これより、酸化カルシウム程ではないが、炭酸カリウムは塩素捕捉剤として機能すると考えられる。

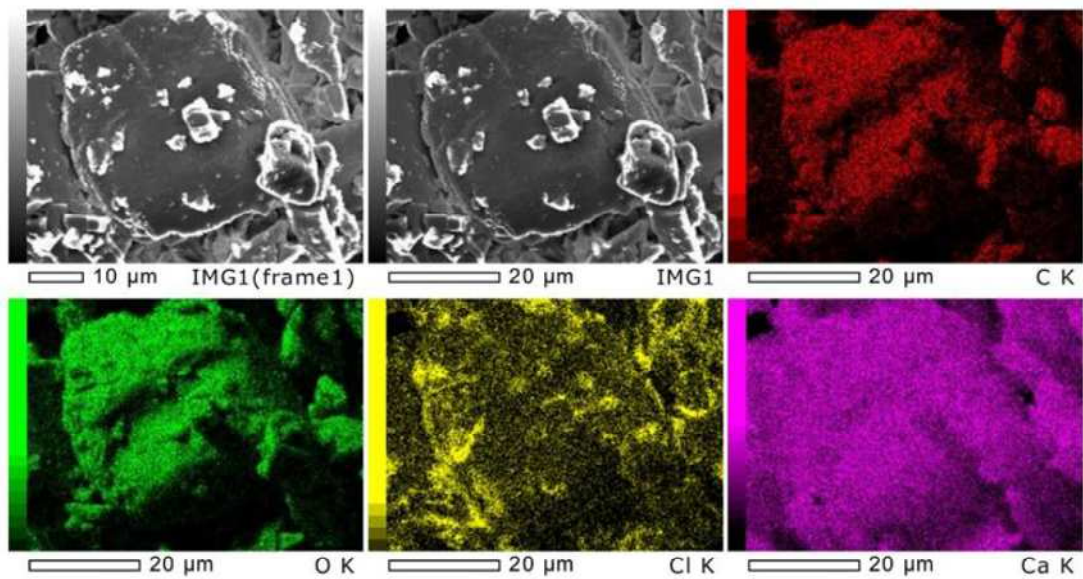
Table 3-3-3-2 には 塩素の原子数に対して、アルカリ金属の原子数を表す比率、 β を示している。 β は以下の式 3-3-3-1 で定義されており、残留物に含まれる塩化物の割合をおおよそ推定することができる。

$$\beta = \frac{\text{atomic percentage of chlorine [\%]}}{\text{atomic percentage of potassium or calcium [\%]}} \quad (3-3-3-1)$$

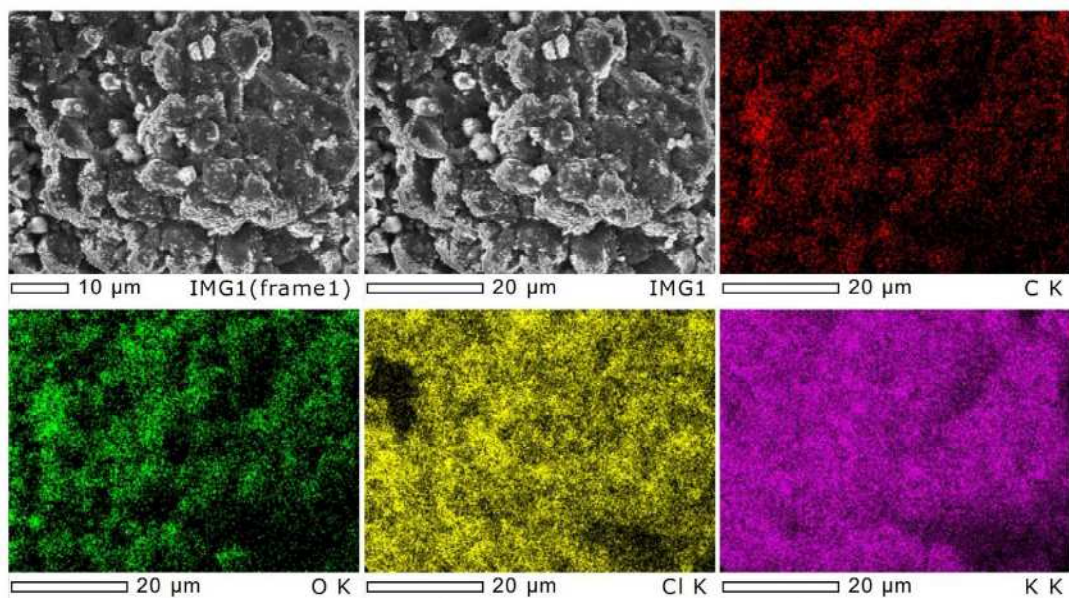
理論的には、 CaCl_2 と KCl の存在金属に対する塩素の原子比 β_{Theo} は、それぞれ 2 と 1 になるはずである。しかし、低温熱分解では CaO 、 K_2CO_3 、 CaCO_3 による影響で β の値はそれぞれ 0.65, 0.31, 0.07 であった。 CaO と K_2CO_3 の添加における β は理論値の約 30% であるのに対し、 CaCO_3 はわずか 4% である。塩素のわずかな割合が脱塩素化されなかったことを考慮しても、3 つの添加物間で捕捉能力に明らかな差があることがわかり、前回の分析結果とほぼ一致した。



(a) PVC + CaO



(b) PVC + CaCO₃



(c) PVC + K₂CO₃

Fig. 3-3-3-1 SEM-EDS images of the solid residue after undergoing thermal degradation.
(molar ratio of additives to PVC:1)

Table 3-3-3-1 Weight and atomic percentage of solid residue after undergoing thermal degradation. (molar ratio of additives to PVC :1)

PVC + CaO	Element	C	O	Cl	Ca	Total [wt%]
	wt%	11.71	31.28	20.73	36.27	99.99
PVC + CaCO ₃	Element	C	O	Cl	Ca	Total [wt%]
	wt%	11.08	48.36	2.41	38.15	100
PVC + K ₂ CO ₃	Element	C	O	Cl	K	Total [wt%]
	wt%	9.65	21.26	15.10	53.99	100

Table 3-3-3-2 Ratio of atomic percentage between chlorine and alkaline metal (potassium/calcium)

Residue sample	β	$\beta_{\text{Theor.}}$
PVC + CaO	0.65	2
PVC + K ₂ CO ₃	0.31	1
PVC + CaCO ₃	0.07	2

3-3-4 添加物による塩素の取り込み挙動

Table 3-3-2-2 を用いて、GC-MS 分析から得られた σ の値を用いると、ガス収率に占める HCl の割合を推定することができる。このことから、以下の式を用いて、純粋な PVC と比較した場合の HCl 収率の経時変化を計算した。

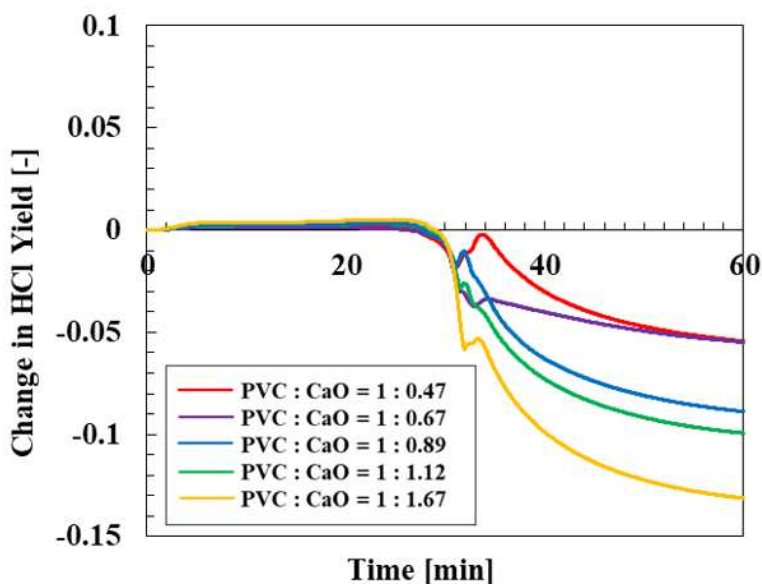
$$\text{Change in HCl yield} = g_{\text{add.}} * r_{\text{add.}} - g_{\text{PVC}} * r_{\text{PVC}} \quad (3-3-4-1)$$

ただし、 g_{PVC} [-], $g_{\text{add.}}$ [-] はそれぞれ純粋な PVC と添加物混合物の熱分解におけるガス収率を示している。そして、 r_{PVC} [%], $r_{\text{add.}}$ [%] はそれぞれのガス収率に占める HCl の割合である。

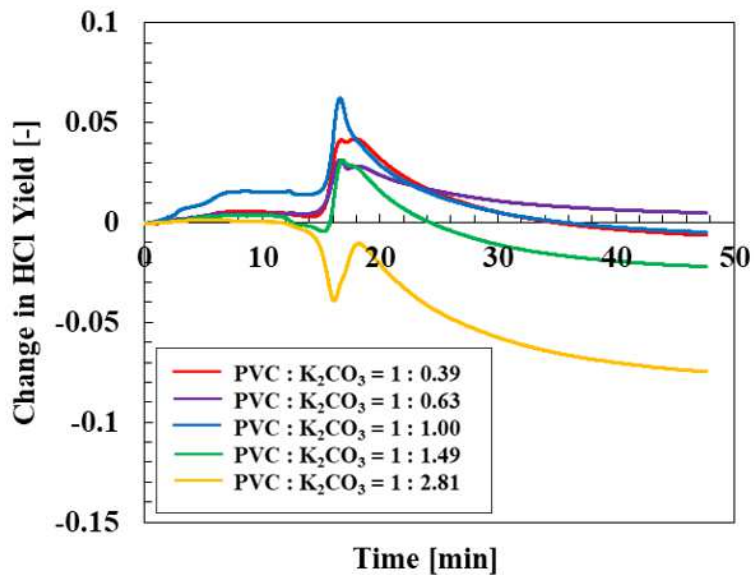
Fig. 3-3-4-1 (a) は、CaO のモル比が増加するにつれて、加熱過程における HCl の排出量が減少していることを示している。特に、モル比が 1.67 に達すると、放出される HCl が約 15% 程度で減少していることが分かった。また、最初の減少の後、グラフはモル比に関係なくわずかな上昇を示していることがみられた。Fig. 3-2-2-1 に示したように、アルミのパンへの試料の配置により、PVC と添加物との反応は、主に中央部分で起こると予測される。塩化物の層が形成されると、残りのガスは底部に蓄積する。そして、最終的には押し出がグラフの上昇を原因だと考えられる。その結果、空洞ができることで接触面積が増え、より多くの反応が起こるようになり、その結果、その後の HCl 放出量はさらに減少する。しかし、PVC と添加物との接触面積が限られているため、定常値に収束し、それ以上の反応は徐々に減速して停止する。

Fig.3-3-4-1(b) は、 K_2CO_3 を添加した場合、初期に放出された HCl が増加することを示している。CaO と同様に、 K_2CO_3 の添加は HCl の発生を捕捉する効果があるが、触媒効果も同時に発生するため、モル比が 1 未満では抑制効果は比較的にあまりにも見られなかった。例えば、モル比が 1:0.6 の場合、HCl 収率の変化は常に 0 以上であり、純粋な PVC よりも HCl の発生が多いことを示している。これは、触媒効果がより支配的であることが示しており、全有機炭素計による結果と一致している。CaO と異なり、初期の触媒効果により、より大量のガスが添加物の下に閉じ込められ、アルミのパンから押し出されたときに、より急激なスパイクを引き起こしている。しかし、HCl 収率の変化は、時間の経過とともに減少することが確認されており、これは主に捕捉効果によるものである。モル比が 1 を超えると、最初の急激な上昇は小さくなり、捕捉効果がより支配的になることを示している。HCl 収率の変化は、CaO を添加剤として使用した場合と同様に、徐々に減少し定常値に収束している。 K_2CO_3 については、モル比が 1:2.81 の場合、グラフは約 7.40% の HCl 収率の減少を示している。

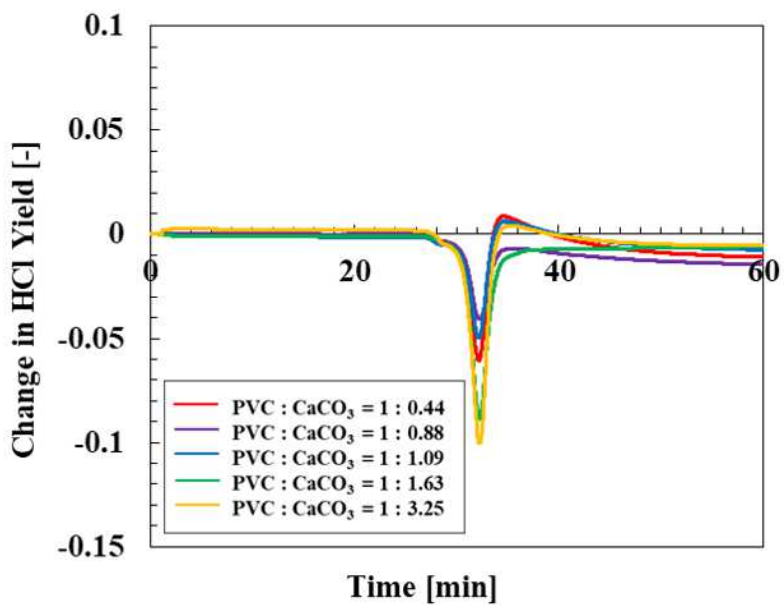
Fig. 3-3-4-1(c)では、どの条件でもグラフが大きく低下しており、 CaCO_3 添加による HCl 排出量の減少を示している。この低下は、モル比が大きくなるにつれて急激になるが、持続する時間は非常に短い。これは、添加物の触媒効果によるものと考えられ、PVC の脱塩素化を促進し、その結果、式 3-3-1-4 に示すように CaCl_2 が形成される。途中の捕捉効果の存在は、モル比に関係なく起こるが、その後、グラフは同じ速度で瞬時に回復し、排出量は純粋な PVC に近い。モル比 3 でも、HCl 排出量の減少は 2.0%未満であり、全体として、添加物としての CaCO_3 が HCl の放出を捕捉する効果はほとんどないことが改めて証明された。



a) PVC + CaO



b) PVC + K₂CO₃



c) PVC + CaCO₃

Fig. 3-3-4-1 Difference in HCl yield over time in comparison to that of pure PVC.

3-3-5 添加物の収率変化による検討

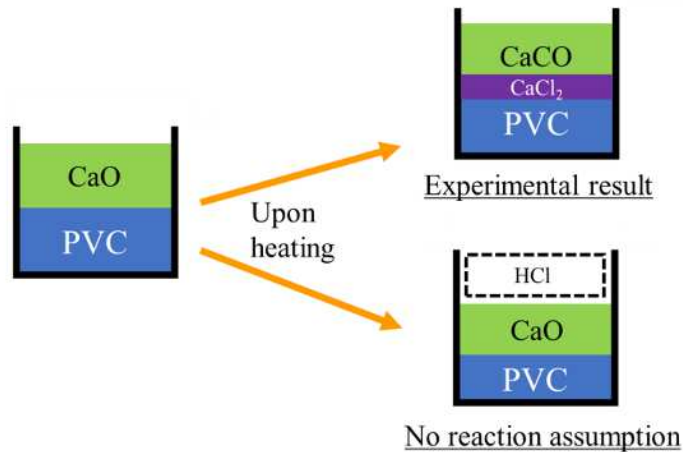
ここまでの検討から明らかになるように、酸化化合物には塩化水素の捕捉する効果を持っており、添加物によって、補足効果の強度が異なることが確認された。次に、添加物の捕捉能力をより明確にするために、固形の収率から検討を行った。

以下の Fig. 3-3-5-1 に、代表的に、設定温度 $T_S = 260$ °C で PVC と酸化カルシウムを混合した場合 (モル比 : 1) の熱分解の結果を示す。Fig. 3-3-5-1(a) は PVC は酸化カルシウムとアルミパンで混合した場合における反応を図化している。PVC が酸化カルシウムと反応しないと仮定すると、脱塩素化による塩化水素の放出は固体の質量減少として反映される。ただし、既存の研究によれば、塩化水素は酸化カルシウムと反応するとわかっており、アルミパンの中央部分に塩化カルシウムが生成する可能性があると考えられる。実際には、TG 測定を行い、固形の収率は Fig. 3-3-5-1(b) の実線に示している。ただし、固形物は熱分解中の PVC の質量, W_{PVC} 、生成した塩化カルシウムの質量, W_{CaCl_2} と残存している酸化カルシウムの質量, W_{CaO} で構成されている。

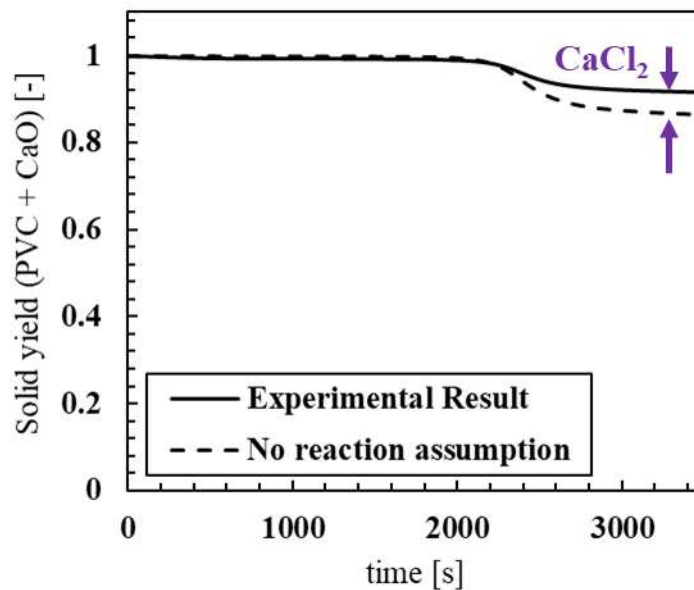
一方、PVC のみの収率曲線を用いて、塩化水素は添加物と反応しないという仮定のもとで、熱分解中の PVC の質量, W_{PVC} と酸化カルシウムの投入量 $W_{CaO,o}$ の比率を考慮した収率曲線を点線で示している。実験値による曲線 (実線) と解析結果 (点線) の収率曲線を以下のように定義される。Fig. 3-3-5-1 (b) から、点線より実験曲線による最終収率の方が高く、塩化物の生成が確認された。

$$\text{Experimental result : } \frac{W_{PVC} + W_{CaCl_2} + W_{CaO}}{W_{PVC,o} + W_{CaO,o}} \quad (3-3-5-1)$$

$$\text{No reaction assumption : } \frac{W_{PVC} + W_{CaO,o}}{W_{PVC,o} + W_{CaO,o}} \quad (3-3-5-2)$$



(a) Schematic diagram illustrating the change in solid yield under two situations



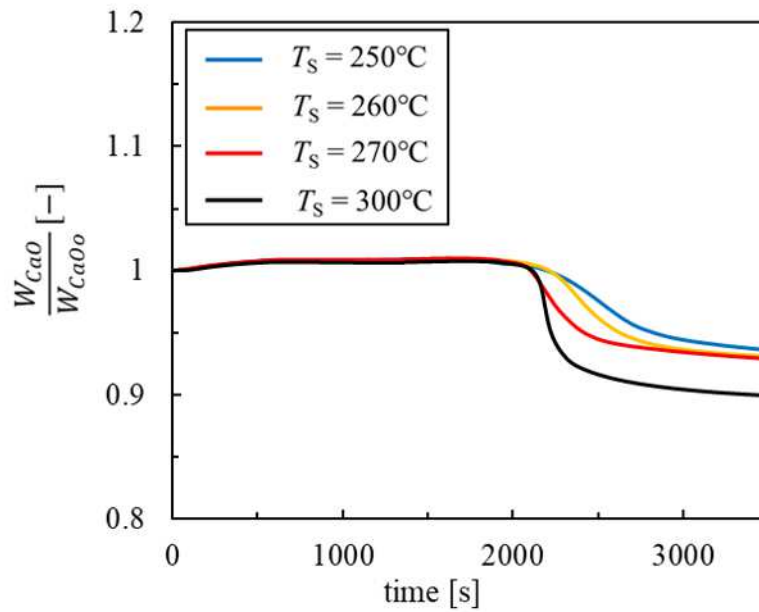
(b) Solid yield from the thermogravimetric analysis

Fig. 3-3-5-1 Comparison of the experimental solid yield of PVC+CaO (molar ratio: 1) to an assumption that no uptake happened

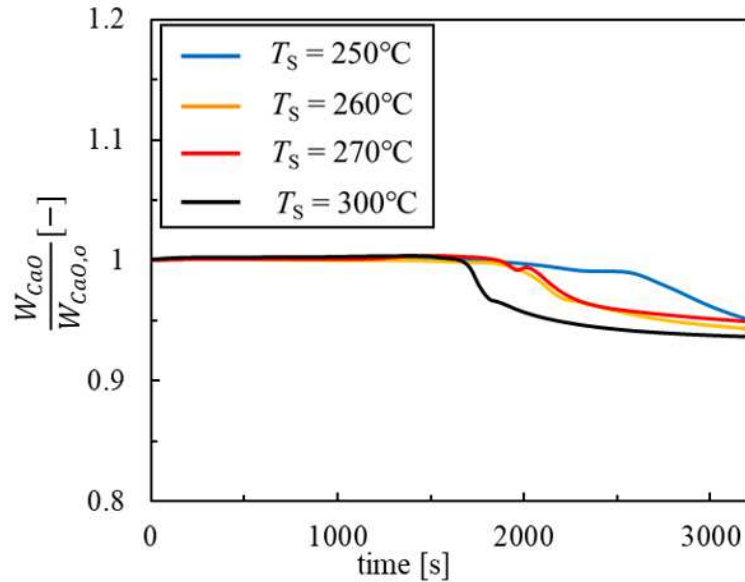
また、実線と点線の差を取ることで、固体に取り込まれる塩化物の量（紫）を計算することが可能である。本検討について、 W_{CaCl_2} から、未反応の W_{CaO} を推測し、投入した質量 $W_{CaO,o}$ で割り算すると、残存している酸化カルシウムの割合、 $W_{CaO}/W_{CaO,o}$ を求めることができる。そして、設定温度をかえながら固形 $W_{CaO}/W_{CaO,o}$ を算出した。また、酸化カルシウムのモル比が 1 と 3 の場合は以下の Fig. 3-3-5-2 に示す。

Fig. 3-3-5-2(a)から、設定温度が 250°Cの場合、約 2000 s 経ってからグラフが減少しており、塩化

水素との反応によって酸化カルシウムが消費されることが分かった。この時、試料が設定温度に到達し、捕捉効果が表れるが、時間が十分に経過すると、グラフは特定の定常値に収束する。そして、設定温度が高くなると捕捉効果によるグラフの減少が顕著になっており、反応が活発になることが分かった。各設定温度における定常値をみると、設定温度が 250°C から 270°C まではほぼ変化がないが 300°C になると、 $W_{CaO}/W_{CaO,o}$ の減少が明らかになり、反応で消費された酸化カルシウムも多くなると示唆される。Fig. 3-3-5-2(b)にも同様な傾向がみられ、反応速度と消費量は設定温度の依存性を持つと示唆される。



(a) Molar ratio of CaO to PVC: 1



(b) Molar ratio of CaO to PVC: 3

Fig. 3-3-5-2 Yield of CaO upon reaction with HCl

また、添加物の量によって、 $W_{\text{CaO}}/W_{\text{CaO,o}}$ の定常値が変化することが分かった。設定温度が 300°C では、モル比が1および3それぞれ0.89と0.92に収束し、定常値が2%の差がみられ、後者の場合、反応が若干に低下しているように見える。全有機炭素計の結果 (Fig. 3-3-1) に示されたように、酸化カルシウムのモル比が1と3の時、 x_{Cl} は約0.3～0.2に収束し、捕捉効果には僅かな変化しか見られなく、酸化カルシウムによる捕捉効果の限界だと示唆される。一方、Fig. 3-3-5-2の検討においては、酸化カルシウムの添加量を考慮することで、モル比を1から3まで上げると、 $W_{\text{CaO}}/W_{\text{CaO,o}}$ の値に大きな影響を及ぼす。特に、添加物の投入量は分母で示されているので、捕捉効果の差が僅かにもかわらず、添加量を3倍にすることによって $W_{\text{CaO}}/W_{\text{CaO,o}}$ の値は減少してしまう。

全体的にみると、モル比や設定温度と関係なく、十分な時間が経過すると $W_{\text{CaO}}/W_{\text{CaO,o}}$ は特定の定常値に収束することが明らかになった。定常値が主に「添加物の取り込み速度」と「塩化水素の拡散速度」という二つの要因で支配されていると考えられる。脱塩された塩化水素は添加物と反応し、粒子の表面に塩化物の層が生成される。そして、塩化物の層が、残存している塩化水素が粒子の中心まで浸透せず、反応が徐々に進行しにくくなる。本検討においてはTG装置で加熱実験を行ったため、塩化水素の滞留時間がかなり短くて未反応の者が瞬間的にキャリアガスで流される可能性が高い。したがって、脱塩が完了したにも関わらず、ガス状の塩化水素が個体の添加物との接触時間が短いため、反応が完了せず、流されてしまうことが示唆される。添加物により、反応速度が変わ

るため、それぞれ異なる定常値に収束したが、一般的に拡散速度は反応速度よりも高い傾向があり、本検討のスケールでの加熱実験では、完全な反応が発生しない証拠となる。質量の減少を測定するために、TG 測定が非常に便利であるものの、依然として添加物とより効率的に反応させるために、滞留時間を延ばせる加熱機器が必要とされる。したがって、拡散の影響を抑え、添加物の能力を最大限に活かすことが可能となる。

3-4 結言

本研究では PVC の低温熱分解によって発生した塩化水素に対して、酸化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムを添加した場合のそれぞれの試料の塩素捕捉効果について検討を行った。具体的には、熱天秤を用いて熱分解を行い、回収した塩化水素を全有機炭素計により測定することで、各添加物による塩化水素の捕捉効果、添加量による捕捉効果の変化について検討を行った。また、熱分解 GC-MS によって各添加物を添加した場合のガスの種類と発生挙動から、SEM-EDS によって熱分解後の残渣の成分を調べることによって、捕捉効果の評価を行った。その結果、以下の知見を得られた。

1. 酸化カルシウムには塩素捕捉効果がある。モル比 0.5 で塩素発生率は 20% となり、添加量を増加させていくと、塩素発生率は 20% 程に収束する。また、PVC における塩化水素の放出を抑制する可能性がある。
2. 炭酸カルシウムについて、モル比が 0.5 において、塩素発生率は 33%~38% 程度となり、捕捉効果を示すことが分かったが、モル比が 0.5 を超えると塩素発生率が増加することが分かった。特に、モル比が 1.5 を超えると、塩素の発生率が 60% 以上になり、単独の PVC の時より脱塩が進んでいくとみられた。これにより、PVC の熱分解を促進する作用がある。
3. 炭酸カリウムの添加量がモル比 0.6 付近とき、触媒効果により HCl の発生を促進する。そこから添加量を増やしてモル比が 0.7 を超えると、塩素捕捉効果があり、更に添加量を増やすと、塩素発生率 20% 付近に漸近する。
4. 熱分解 GC-MS の結果より、塩化水素だけではなく、ベンゼンの発生も確認され、各添加物による生成物への影響を検討した。炭酸カルシウムを添加することにより脱塩素化だけではなく、炭化水素の熱分解も促進される。573 K での熱分解において、PVC 中に含まれる塩素の内、15% が脱塩されずに試料内に残っていることが分かった。
5. SEM-EDS の結果より、割合が異なるが発生した塩化水素と反応することで、塩化カルシウムと塩化カルシウムとして残渣内に存在する。
6. (1),(2),(3) より、HCl 捕捉能力の強度について、モル比 1 未満では酸化カルシウム > 炭酸カリウム ≒ 炭酸カルシウム、モル比 1 以上では炭酸カリウム ≧ 酸化カルシウム >> 炭酸カルシウムである。
7. 次に、添加物の捕捉能力をより明確にするために、固形の収率から残存している酸化カルシウムの割合、 $W_{CaO}/W_{CaO,0}$ を求めることができる。設定温度が高くなると捕捉効果によるグラフの減少が顕著になっており、時間が十分に経過すると、グラフは特定の定常値に収束す

る.

8. 検討のスケールでの加熱実験では、拡散速度は反応速度よりも高い傾向があり、添加物とより効率的に反応させるために、滞留時間を延ばせる加熱機器が必要とされる.

4章 結言

本研究では、廃プラスチックの様々な成分に関する熱分解解析を行った。特に、廃プラスチックの中で最も割合が高い成分であるポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリ塩化ビニルを用いて検討を行った。ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレンの熱分解のモデル化を行い、ポリ塩化ビニルのみの熱分解だけではなく、アルカリ金属を添加して塩化水素を抑制する方法を検討した。各検討内容の概要と得られた知見について以下に示す。

廃プラスチック成分の等温反応器による熱分解解析

既存の研究と異なり、本研究は等温という条件下で収率の変化を解析しながら「一次反応モデル」と「二段階逐次反応モデル」でフィティングを行った。この検討により得られた知見を以下に示す。

1. 一次反応モデルを用いると、低温における収率曲線しか再現できなかったが二段階逐次反応モデルはほとんどの温度範囲は、0.98以上の相関係数で収率曲線の再現ができた。PS, PE, PPの場合、一次反応モデルが適応する温度範囲はそれぞれ $593\text{ K} \leq T_s < 623\text{ K}$, $643\text{ K} \leq T_s < 693\text{ K}$ と $623\text{ K} \leq T_s < 653\text{ K}$ である。
2. 各反応モデルの妥当性を確認するために、それぞれの反応速度定数でアレニウスプロットで検討した。アレニウスプロットの結果によって、高い相関係数を示している二段階逐次反応は低温における反応速度定数は近似線からずれることがみられた。その時、設定温度が低いのに高い反応速度定数を示し、理論と正反対の結果となってしまった。なので、二段階逐次反応モデルが高温における熱分解しか再現できないと考えれる。PS, PE と PP では二段階逐次反応モデルが適用できる温度範囲はそれぞれ $623\text{ K} \leq T_s \leq 663\text{ K}$, $693\text{ K} \leq T_s \leq 713\text{ K}$ と $653\text{ K} \leq T_s < 713\text{ K}$ である。この結果によって、低温の場合、プラスチック試料が一段階の反応で分解してガスとして排出された一方、加熱温度を上げていくと、ガスが発生する前に、融解しているプラスチックにおける複数段階の等温における熱分解が確認された。その時、最終のガスではなくて、中間体として様々な化合物が発生し、そこから更に熱分解が進行していくことが示唆できる。
3. アレニウス式を用いて活性化エネルギーを算出するために、一次反応モデルは K_1 , 二段階逐次反応モデルは K_2 と K_3 にわけられている。一次反応モデルによる活性エネルギーは $PP < PE < PS$ という順番となった。しかし K_2 と K_3 の場合、活性エネルギーの順番はそれぞれ $PS < PP < PE$ と $PP < PE < PS$ である。反応モデルによって、活性化エネルギーの傾向が変わるとわ

かった。K₃による傾向がK₁と同じだが全体的にみると本研究で示した結果は先行研究と異なることがわかった。

4. ガスクロマトグラフ質量分析システム (GC-MS) 測定を用いて、「一次反応モデル」、「二段階逐次反応モデル」が適用する温度領域内で、熱分解中のポリスチレンからの生成物について検討を行った。スチレンのモノマーだけでなく、ダイマー、トリマーの存在も確認された。「一次反応モデル」が適用する温度領域から「二段階逐次反応モデル」の温度領域へ転機するとダイマー・トリマーの割合が小さくなることが分かった。つまり、設定温度が高くなると、ダイマーやトリマーから分解してからモノマーになり、分解が一段階ではなく、複数段階が存在することが確認された。

塩化ビニルの低温熱分解におけるカリウム・カルシウムを用いた添加物による補足効果と触媒効果の調査

廃プラスチックの中で、次に割合が最も大きいである塩化ビニルにおける熱分解の調査を行った。PVC の低温熱分解によって発生した塩化水素に対して、酸化カルシウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウムを添加した場合のそれぞれの試料の塩素捕捉効果について検討を行った。具体的には、塩化ビニルを熱重量測定しながら、生成ガスが炭化水素ナトリウムと反応させ、回収した塩化水素を全有機炭素計により測定することで、各添加物による塩化水素の捕捉効果、添加量による捕捉効果の変化について検討を行った。また、熱分解 GC-MS によって各添加物を添加した場合のガスの種類と発生挙動から、SEM-EDS によって熱分解後の残渣の成分を調べることによって、捕捉効果の評価を行った。その結果、以下の知見を得られた。

1. 酸化カルシウムには塩素捕捉効果がある。モル比 0.5 で塩素発生率は 20% となり、添加量を増加させていくと、塩素発生率は 20% 程に収束する。また、PVC における塩化水素の放出を抑制する可能性がある。
2. 炭酸カルシウムについて、モル比が 0.5 において、塩素発生率は 33%~38% 程度となり、捕捉効果を示すことが分かったが、モル比が 0.5 を超えると塩素発生率が増加することが分かった。特に、モル比が 1.5 を超えると、塩素の発生率が 60% 以上になり、単独の PVC の時より脱塩が進んでいくとみられた。これにより、PVC の熱分解を促進する作用がある。
3. 炭酸カリウムの添加量がモル比 0.6 付近とき、触媒効果により HCl の発生を促進する。そこから添加量を増やしてモル比が 0.7 を超えると、塩素捕捉効果があり、更に添加量を増やすと、塩素発生率 20% 付近に漸近する。
4. 熱分解 GC-MS の結果より、塩化水素だけではなく、ベンゼンの発生も確認され、各添加物による生成物への影響を検討した。炭酸カルシウムを添加することにより脱塩素化だけではな

く、炭化水素の熱分解も促進される。573 Kでの熱分解において、PVC中に含まれる塩素の内、15%が脱塩されずに試料内に残っていることが分かった。

5. SEM-EDSの結果より、割合が異なるが発生した塩化水素と反応することで、塩化カルシウムと塩化カルシウムとして残渣内に存在する。
6. (1),(2),(3)より、HCl捕捉能力の強度について、モル比1未満では酸化カルシウム>炭酸カルシウム≡炭酸カルシウム、モル比1以上では炭酸カルシウム≧酸化カルシウム>>炭酸カルシウムである。

塩化ビニルの熱分解解析および添加物による塩化水素の取り込み速度の調査

PVCの熱分解をより詳細に解析した。PVCの熱分解過程を表現するために、既存の研究や3章から得られた結果を用いてモデル化した。また、添加物を使用して、PVCから放出された塩化水素の取り込み速度を調査した。設定温度を変えながら、取り込み速度へ及ぼす影響も数値化した。その結果、以下の知見を得られた。

1. GC-MSの結果により、PVCの熱分解が290℃では絶対強度が最高点を記録し、塩化水素の生成とベンゼンの生成が最も活発な温度であることが示された。その後、生成物の検出が減少し、熱分解が徐々に停止すると確認された。そのため、熱分解の脱塩素化を評価するためには、250℃から300℃までの設定程度が最適だと判断された。
2. 既存の研究によって、PVCの熱分解が二段階に分かれると述べられるため、2章で使用された「二段階逐次反応モデル」を用いて検討した。TGの結果からは、設定温度が300℃の場合、熱分解が非常に進行し、等温に到達する前に、収率曲線が緩やかになったことが示された。「二段階逐次反応モデル」では実験結果の再現は困難であった。よって、既往の研究における反応モデルを用いた検討が必要である。
3. PVCに酸化カルシウムあるいは炭酸カルシウムを添加することで、塩化水素の取り込み挙動を調査した。酸化カルシウムについては、設定温度が高くなると取り込み速度が高くなることが分かった。一方、モル比1の場合、炭酸カルシウムについては触媒効果が支配的であったが、時間が経過すると捕捉効果が表れる結果となった。
4. 添加物の捕捉能力をより明確にするために、固形の収率から残存している酸化カルシウムの割合、 W_{CaO}/W_{CaO_0} を求めることができる。設定温度が高くなると捕捉効果によるグラフの減少が顕著になっており、時間が十分に経過すると、グラフは特定の定常値に収束する。検討のスケールでの加熱実験では、拡散速度は反応速度よりも高い傾向があり、添加物とより効率的に反応させるために、滞留時間を延ばせる加熱機器が必要とされる。

使用記号

D_p	:	平均粒子径	[μm]
T_s	:	設定温度	[K]
t	:	時間	[s]
y	:	収率	[-]
W_{AO}	:	プラスチック試料の最初の質量	[kg]
W_A	:	時刻 t におけるプラスチック試料 A が残った質量	[kg]
W_B	:	時刻 t における中間体 B の質量	[kg]
K_1	:	一次反応モデルによる反応速度定数	[-]
K_2, K_3	:	逐次反応モデルによる反応速度定数	[-]
ΔE	:	活性化エネルギー	[kJ mol ⁻¹]
A	:	頻度因子	[-]
x_{Cl}	:	塩素発生率	[%]
$n_{C,0}$:	熱分解前の炭素量	[mol]
$n_{C,after}$:	熱分解後の炭素量	[mol]
m_{PVC}	:	PVC の投入質量	[g]
M_{PVC}	:	塩化ビニルの分子量	[g/mol]
$\sigma_{add.}$:	GC-MS における C ₆ H ₆ に対する HCl の面積比 (添加物付き)	[-]
σ_{PVC}	:	GC-MS における C ₆ H ₆ に対する HCl の面積比 (添加物なし)	[-]
β	:	残渣のアルカリ金属に対する塩素の原子数 (実験値)	[-]
β_{Theor}	:	残渣のアルカリ金属に対する塩素の原子数 (理論値)	[-]
g_{add}	:	熱分解におけるガス収率 (添加物付き)	[-]
g_{PVC}	:	熱分解におけるガス収率 (添加物なし)	[-]
r_{add}	:	生成ガス中の HCl の割合 (添加物付き)	[%]
r_{PVC}	:	生成ガス中の HCl の割合 (添加物なし)	[%]

参考文献

- 1) United Nations Environment Programme, UNEP. Single Use Plastics: A Roadmap for Sustainability (Rev. ed.). 2018;6.
- 2) “プラスチックを取り巻く状況と資源循環体制の構築に向けて”(最終閲覧日 2019 年 2 月 5 日)
<https://www.env.go.jp/policy/hakusyo/r01/html/hj19010301.html> “プラスチック削減プログラム”
- 3) 東京都環境局資源循環推進部 “プラスチック削減プログラム ~プラスチックの持続可能な利用に向けて~”(平成 31 年度)
- 4) China's waste ban is a wake-up call for Japan. (最終閲覧日 2020 年 9 月 6 日)
<https://www.japantimes.co.jp/opinion/2018/05/30/commentary/japan-commentary/chinas-waste-ban-wake-call-japan/>
- 5) 一般社団プラスチック循環利用協会, “法人プラスチックリサイクルの基礎知識”, (2020)
- 6) The world's first 'infinite' plastic. (最終閲覧日 2021 年 9 月 7 日)
<https://www.bbc.com/future/article/20210510-how-to-recycle-any-plastic>
- 7) 府川伊三郎, 旭化成株式会社, 日本のプラスチックリサイクルの現状と課題 (PET 対 PE・PP・PS・EPS), 2019.
- 8) Chemical Recycling Won't Solve The Plastic Crisis As Over 50% Of Carbon Contained Gets Lost. (最終閲覧日 2021 年 10 月 6 日)
<https://www.forbes.com/sites/emanuelabarbiroglio/2020/06/06/chemical-recycling-wont-solve-the-plastic-crisis-study-finds/?sh=94c72cb53d6c>
- 9) 一般社団法人プラスチック循環利用協会, “プラスチックリサイクルの基礎知識”, (2023)
- 10) Fanfan Xu, Bo Wang, Dan Yang, Junhui Hao, Yingyun Qiao and Yuanyu Tian, "Thermal degradation of typical plastics under high heating rate conditions by TG-FTIR: Pyrolysis behaviours and kinetic analysis", Energy Conversion and Management, Volume 171, 1 September 2018, P.P 1106-1115
- 11) Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang,* and Jwo-Luen Hor, “On the thermal treatment of plastic mixture of MSW : pyrolysis kinetics”, Waste Management, Volume 13, 1993, P.P 221-235.
- 12) Rohit Kumar Singh, Biswajit Ruj, A.K. Sadhukhan, P.Gupta, “Impact of fast and slow pyrolysis on the degradation of mixed plastic waste: Product yield analysis and their characterization” Journal of the Energy Institute 92, 6, (2019), p.p 1647-1657.
- 13) 小山 俊太郎, 山田 良吉, “混合プラスチックの熱分解反応速度定数”, 化学工学論文集 27, 3(2001), p.p 403-406.
- 14) Westerhout, Rwj, J. Waanders, Jam Hans Kuipers and van Wpm Wim Swaaij, Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene and polystyrene modeling, experimental determination and comparison with literature models and data, *Industrial & Engineering*

Chemistry Research 36 (1997) p.p 1955-1964.

- 15) Kim, Seung-Soo and Seungdo Kim. "Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor." *Chemical Engineering Journal* 98 (2004) p.p 53-60.
- 16) A. Aboulkas, K. El harfi, A. El Bouadili, Thermal degradation behaviors of polyethylene and polypropylene. Part I: Pyrolysis kinetics and mechanisms, *Energy Conversion and Management* 51, (2010) p.p 1363-1369.
- 17) R. Tuffi, S. D'Abramo, L. M. Cafiero, E. Trinca, S. Vecchio Cipriotti, "Thermal behavior and pyrolytic degradation kinetics of polymeric mixtures from waste packaging plastics", *EXPRESS Polymer Letters* 12, (2018) p.p 82-99.
- 18) Li A, Zhang W, Zhang J, Ding Y, Zhou R. Pyrolysis Kinetic Properties of Thermal Insulation Waste Extruded Polystyrene by Multiple Thermal Analysis Methods, *Materials* 13 (2020) p 5595.
- 19) Ruiyu Chen, Quanwei Li, Xiaokang Xu, Dongdong Zhang, Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of representative non-charring polymer waste with micron particle size, *Energy Conversion and Management* 198 (2019) p 111923.
- 20) J.V. Jayarama Krishna, Oleg P. Korobeinichev, R. Vinu, Isothermal fast pyrolysis kinetics of synthetic polymers using analytical Pyroprobe, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 139 (2019) p.p 48-58.
- 21) Maafa IM, Pyrolysis of Polystyrene Waste: A Review, *Polymers (Basel)* 13 (2021) p 225.
- 22) D. Torres, "Hydrochloric acid removal from the thermogravimetric pyrolysis of PVC", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 149, August 2020, 104831
- 23) 寺門修, "塩素系ポリマーの熱分解による生じる塩素化合物の固定化", 化学工学会第40回秋季大会, セッション ID: A125, 2008
- 24) Brebu M, Bhaskar T, Murai K, Muto A, Sakata Y, Uddin MA. Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability*. 2005;87(2):225-230.
- 25) López A, de Marco I, Caballero BM, Laresgoiti MF, Adrados A. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology*. 2011;92(2):253-260.
- 26) Zhu HM, Jiang XG, Yan JH, Chi Y, Cen KF. TG-FTIR analysis of PVC thermal degradation and HCl removal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008;82(1):1-9.
- 27) Oh SE, Kwon WT, Kim SR. Dehydrochlorination characteristics of waste PVC wires by thermal decomposition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2009;15(3):438-441.
- 28) Gupta MC, Viswanath SG. Role of metal oxides in the thermal degradation of poly(vinyl chloride). *Ind. Eng. Chem. Res*. 1998;37:2707-2712.
- 29) Meng TT, Zhang H, Lü F, Shao LM, He PJ. Comparing the effects of different metal oxides on low temperature decomposition of PVC. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2021;159:105312.
- 30) Kosuda T, Okada T, Nozaka S, Matsuzawa Y, Shimizu T, Hamanaka S, Mishima S. Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc(II) oxide.

- Polymer Degradation and Stability*. 2012;97(4):584–591.
- 31) Sivalingam G, Karthik R, Madras G. Effect of metal oxides on thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl chloride) and their blends. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2003;42:3647–3653.
 - 32) Zhang B, Yan X, Shibata K, Uda T, Tada M, Hirasawa M. Thermogravimetric-mass spectrometric analysis of the reactions between oxide (ZnO, Fe₂O₃ or ZnFe₂O₄) and polyvinyl chloride under inert atmosphere. *Materials Transactions*. 2000;41:1342–1350.
 - 33) Ji M, Chen L, Que J, Zheng L, Chen Z, Wu Z. Effects of transition metal oxides on pyrolysis properties of PVC. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020;140:211–220.
 - 34) Chen Z, Chen L, Ji M, Wu Z. Catalytic pyrolysis of PVC and biomass using K₂CO₃ for HCl adsorption and upgrade of the bio-oil. *Sustain. Energy Fuels*. 2021;5:4368–4376.
 - 35) 中澤克仁, “ポリ塩化ビニルの熱分解時に発生する塩化水素の抑制”, *The Chemical Society of Japan*, 2001, No. 1, p. 45-53 1-2-4
 - 36) 山路啓人, “プラスチック粉末の熱分解挙動および反応解析に関する研究”, 平成 30 年度 山口大学院修士論文, 2019
 - 37) J.M. Encinar, J.F. González, Pyrolysis of synthetic polymers and plastic wastes. Kinetic study, *Fuel Processing Technology* 89 (2008) p.p 678-686.
 - 38) Yao, Z., Yu, S., Su, W., Wu, W., Tang, J., & Qi, W. Kinetic studies on the pyrolysis of plastic waste using a combination of model-fitting and model-free methods. *Waste Management & Research*, 38, (2020) 77–85.
 - 39) Jan Nisar, Ghulam Ali, Afzal Shah, Munawar Iqbal, Rafaqat Ali Khan, Sirajuddin, Farooq Anwar, Raqeeb Ullah, Mohammad Salim Akhter, Fuel production from waste polystyrene via pyrolysis: Kinetics and products distribution, *Waste Management* 88 (2019) 236-247.
 - 40) 中上英人, 株式会社島津製作所分析計測事業部, “全有機体炭素計 (TOC) の紹介”, http://www.jeta.or.jp/jeta127/pdf/kangikyoku/No106_TOC.pdf, 閲覧日時 2022 年 12 月 28 日
 - 41) 倉持秀敏, “廃木材+PVC の熱分解過程における HCl の排出挙動”, 第 17 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 2006
 - 42) 加茂 徹, “廃プラスチックの熱分解におけるハロゲン化合物の反応に対する共存物質の影響”, プラスチック化学リサイクル研究会, 第 9 回, 受賞講演 4, 2006 年 8 月
 - 43) J. Poerschmann, “Hydrothermal carbonization of poly(vinyl chloride)”, *Chemosphere*, Volume 119, 2015, Pages 682-689
 - 44) Lipik VT, Martsul VN, Abadie MJM. Dehydrochlorination of PVC compositions during thermal degradation. *Eurasian ChemTechn. Journal*. 2002;4:25–29.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、多忙にも関わらず研究を進め、考え方を適切かつ丁寧にご助言、御指導を賜りました田之上健一郎教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、研究室内の報告会、ゼミ等で様々なご助言、多大なご支援を下さいました国次浩司助手に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、研究の指針について適切かつ丁寧なご助言を下さいました三上真人教授、望月信介教授、蔣飛助教授、白石僚也准教授に心より御礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、実験装置の操作や議論において大変ご協力いただいた眞田宣明支援員に対し、深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、多大な御尽力を頂きました、共同研究者である修士1年の岡田京大氏に深く感謝致します。

多くの苦楽を共に分かち合い、本研究を遂行するにあたり、様々な御協力を頂きました、修士2年の下門直幹氏、藤井ひとみ氏、WANG TIANSHU氏、陳碧深氏に深く感謝致します。そして、機械エネルギー制御工学研究室、修士1年の、藤井幹也氏、福井悟史氏、横川賀信氏、学士4年の堺谷大介氏、坂本安規氏、三美和也氏、山根雄大氏、木田孟氏に感謝致します。

最後に、勉学に専念できる環境を与え、大学生活において暖かく見守って下さった家族、苦楽を共にし、様々な経験を共有した友人に心から感謝致します。

令和6年3月