

2-2 金属酸化物混合下でのポリエチレンテレフタレート の熱分解：生成炭素化合物への酸化物の影響

(東北大多元研) ^{てらかどおさむ} ○寺門 修 ・ ^{ひらさわまさひろ} 平澤政廣*

【概要】 当研究室では、プラスチックの熱分解に及ぼす金属酸化物(MO)の影響を研究している。本研究ではポリエチレンテレフタレート(PET)について金属酸化物を混合し、その熱分解挙動および生成物、特に生成炭素化合物について調査した。ZnO あるいは希土類酸化物 (Ln_2O_3) を添加すると繊維状の炭素化合物が生成することが見いだされた。単結晶 ZnO 上で PET を熱分解させると、(000-1)面で繊維状化合物が得られたことから、酸化物中の酸素が熱分解残渣の形態生成に重要な影響を及ぼしていると考えられる。また、 Fe_2O_3 あるいは Ln_2O_3 添加により得られる炭素化合物はメソ孔が発達しており、フミン質などについて良好な吸着特性を示すことがわかった。

【緒言】

廃プラの中で大きな割合を示す PET について、熱分解で生じる昇華性物質は配管を侵食するなどの問題が知られている。一方、日本で年間 500 万トン生じる製鋼ダストは鉄鋼業において再利用されることが多いものの、含有する亜鉛が高炉に影響するためにその利用はなお制限されている。プラスチックの熱分解において金属酸化物を添加することは触媒効果を期待できると同時に、用いる金属化合物を適切に選択することにより、金属化合物の有効利用ならびに亜鉛、鉛といった有価金属の回収方法の開発も期待できる。そこで本研究では、このようなプロセスの構築を目指し基礎的な知見を得るため、種々の金属酸化物共存下での PET の熱分解生成物を調査し、金属酸化物の構造並びに触媒作用が及ぼす PET の熱分解への影響について検討することを目的とした。

【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用いた。これ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、ヘリウム流中 800°C にて熱分解を行った。得られた固体生成物を SEM 観察、XRD 等で分析した。また TG により、PET-金属酸化物系の熱分解挙動を検討した。

【結果と考察】

Fig.1 に PET-酸化物混合系の TG 結果を示す。従来研究どおりに、PET は 400 °C 付近で重量減少を示した。酸化物添加系についても同様であるが、ZnO 並びに CuO を加えた系では、重量減少が低い温度で開始する。GC-MS の結果より、ベンゼンなどの化合物が放出されていることが分かった。図中矢印で示す温度より高温で試料残渣の色が茶色から黒色に変化していることが目視で認められたことから、400 °C 付近での重量減少の後の段階において炭化過程が進行していると推測される。Fig.2 に PET-ZnO 系の熱分解残渣物の走査電子顕微鏡写真を示す。直径 1 μm 程度の繊維状の物質が形成されることがわかる。また、同様な繊維状化合物が PET 共重合ポリマーやポリブチレンテレフ

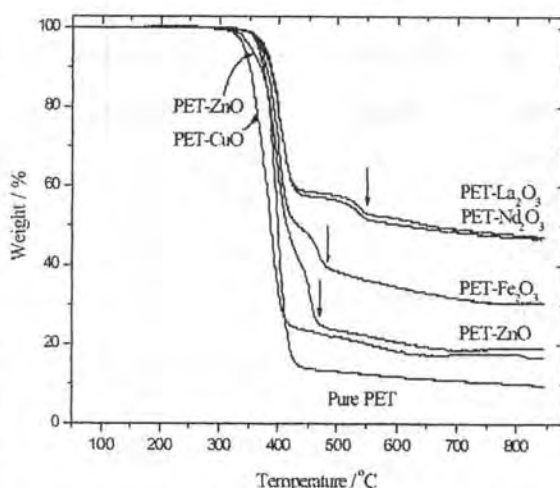


Fig. 1 TG curves of PET-metal oxide mixtures (Atmosphere: 100 ml/min He flow).

タレート(PBT)に酸化亜鉛を添加した系でも得られた。電子線プローブ X線マイクロアナリシス(EPMA)測定により、これら繊維状のものはZnを含まず、炭素からなっていた。各温度での熱分解残渣をSEM観察したところ、このような形態は熱分解の始まる320°C程度の低温からすでに形成されることがわかった。また、希土類酸化物系ではさらに細かい(<100 nm)繊維状炭素化合物が生成し、酸化鉄を用いた場合は平板上のものが生成した。

PET粉末をZnO単結晶上で熱分解させたところ、(000-1)面において針状炭素化合物が得られ、亜鉛原子が向く(0001)面ではこのような化合物が得られなかったことから、酸化物中の酸素原子においてこのような形状生成の触媒的活性があると推定された。

得られた炭素化合物について、その形態から活性炭としての利用が考えられる。この点に関し、濃塩酸にて洗浄し金属化合物を取り除いた試料の窒素ガス吸脱着等温線をFig.3に示す。Pure PETやMnOを添加した系と比較するとZnO、Fe₂O₃、Nd₂O₃系では吸脱着のヒステリシスが高相対圧側で見られる。BET法で求めた比表面積の結果並びにBJH法により得たメソ孔面積から得たメソ孔比の結果をTable1に示す。表より、これらの系ではメソ孔が発達していることが分かる。また、酸洗浄によりBET比表面積が増加していることから、これらメソ孔は金属化合物によるナノスケールのキャビティーによるものが多いと推測される。このことに関し、比較的分子サイズの大きいフミン酸(HA)ならびにメチレンブルー(MB)の水溶液10mlと上記酸洗浄を行った炭素試料10mgを試験管に入れて室温で2時間振とう攪拌することで吸着特性を調べた結果をTable2に示した。メソ孔の発達した系については、BET比表面積の大きい市販の活性炭などより良好な吸着特性があることがわかった。



Fig.2 SEM image of pyrolysis residue of PET-ZnO mixture.

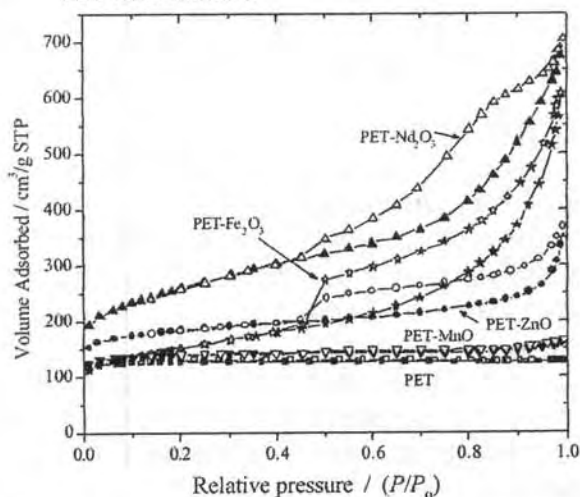


Fig.3 Adsorption-desorption isotherms of nitrogen at 77 K on the carbonaceous compounds obtained from PET - metal oxide mixture. Closed symbol: adsorption, Open symbol: desorption.

Table1 BET surface area and mesopore ratio of acid-treated pyrolysis product of PET-metal oxide mixture

Oxide	Nd ₂ O ₃	ZnO	MnO	Fe ₂ O ₃	None
BET area / m ² g ⁻¹	902	625	468	458	442
Mesopore ratio / %	71	42	7	~100	~0
BET area without HCl treatment / m ² g ⁻¹	128				

Table2 Adsorbed amount of HA and MB by acid-treated carbonaceous compounds obtained from the reaction of PET-metal oxide mixture.

	Fe ₂ O ₃	La ₂ O ₃ Nd ₂ O ₃	ZnO	CuO
MB (%)	76	92-96	39	4
HA (%)	48	42-44	41	3

* [連絡先] 平澤政廣 E-mail: hirasawa@tagen.tohoku.ac.jp Tel. Fax. 022-217-5176