Original Paper

Influence of Iron Chloride on Hydrocracking of Waste Plastics
Using Coal TarYusuke KAKUTA *¹, Katsumi HIRANO *¹, Motoyuki SUGANO *², and Kiyoshi MASHIMO *¹

(Received June 6, 2006)

コールドタル重質成分を用いた廃プラスチックの水素化分解処理における塩化鉄の影響

角田雄亮*¹, 平野勝巳*¹, 菅野元行*², 真下 清*¹

When waste plastics that include chlorine-containing plastics, such as polyvinyl chloride (PVC), are used for a blast furnace, a chlorine-containing gas generated during pyrolysis may corrode the equipment. Then, the melt process mixed with PVC, polyethylene, polypropylene, polystyrene, coal tar (HOB) and Fe_2O_3 as the antichlor agents were examined to stabilize chlorine that was detached from PVC to form iron chloride. After the melt process, these were hydrocracked to produce oil. The result that chlorine was stabilized by iron oxide and formed iron chloride on the melt process was confirmed and reported. Subsequently, the influence of iron chloride on the hydrocracking process was examined. The following results were obtained;

- (1) FeCl_2 and FeCl_3 promote polymerization of the product, and chlorine, which is generated from FeCl_3 by pyrolysis, is distributed in the product.
- (2) When Fe_2O_3 is added on the melt process excessively, the dispersion of chlorine can be controlled by Fe_2O_3 to fix chlorine generated from FeCl_3 .
- (3) However, it is necessary to remove the iron chloride before the hydrocracking process because they promote polymerization of the products.

Key Words

Dechlorination, Polyvinyl chloride, Hydrocracking

1. 緒 言

プラスチックは軽量かつ丈夫で、耐腐食性、加工性等に優れているため多量に生産され、国内排出量は年間1,013万トン(2004年)に達している¹⁾。廃プラスチックのリサイクル率は着実に向上しつつあるが、約40%は有効利用されずに単純焼却や埋立てなどの処理が施されている。単純焼却を行う場合はダイオキシンなどの環境汚染物質の発生が問題となり、埋立てを行う場合は広大な土地の確保が問題となる。環境負荷の低い廃プラスチックのリサイクルを早急に実用化する必要がある。

主に家庭から排出される一般系廃プラスチックはポリエチ

レン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン (PS)、ポリ塩化ビニル (PVC) 等の混合物であるため、マテリアルリサイクルが困難である。一般系廃プラスチックは2000年4月に施行された容器包装リサイクル法の対象物であり、高炉原料化、油化等のケミカルリサイクルが主流になっている。しかしながら、一般系廃プラスチックをそのまま高炉原料や燃料として用いると、約8~10wt%含まれているPVCが熱分解時に塩化水素 (HCl) を発生して装置を腐食する危険性がある。高炉原料化において、廃プラスチックを回収後、粉碎、比重分離して密度の高いPVCを分離除去した後に利用している²⁾。一方、除去された塩素含有廃プラスチック中にも依然として

* 1 Department of Materials and Applied Chemistry,
College of Science and Technology, Nihon University
1-8-14, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8308,
Japan

* 2 Department of Applied Chemistry,
Nihon University Junior College
24-1, Narashinodai 7-chome, Funabashi-shi, Chiba
274-8501, Japan

* 1 日本大学理工学部物質応用化学科
〒101-8308 東京都千代田区神田駿河台1-8-14

* 2 日本大学短期大学部応用化学科
〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1

PE, PP, PSが含まれており、ケミカルリサイクルして液体燃料が得られる可能性がある。また、PVCから高濃度のHClを気散させて分離除去するプロセスも報告されているが^{3,4)}、装置腐食の危険性が懸念されるため、HClを気散させずに分離除去するプロセスの開発が必要である。

著者らは高炉原料化が行われる製鉄所において副生するコールタル重質成分(HOB:Heavy Oil Bottom)を溶媒とし、酸化鉄を主成分とする転炉ダストを塩素捕捉剤として用い、塩素含有廃プラスチックと共に混合熔融処理してHClを気散させずに塩化鉄を形成させた後、水素化分解して液体燃料を得る方法を研究してきた⁵⁾。これまでに、塩素含有廃プラスチック、転炉ダストをそれらの主成分である高密度ポリエチレン(HDPE)、PP、PS(3P:Three Plastics)、PVC、およびFe₂O₃にモデル化し、熔融処理生成物について塩素分析を行った結果、PVCから脱離したHClはFe₂O₃と反応して塩化鉄を形成することが確認された。しかし、残留した塩化鉄が水素化分解反応に及ぼす影響については未検討であるため、本法を実用化するための適正条件が策定できなかった。そこで、混合熔融処理時に生成すると想定されるFeCl₂、FeCl₃を添加して水素化分解実験を行い、これらの影響と鉄、塩素の挙動について検討した。

2. 実験

2.1 熔融処理

試料には各種プラスチック(Aldrich Chemical社製)およびFe₂O₃(Aldrich Chemical社製)を90分間常温減圧乾燥したものを用いた。これらを所定量内容積300mlの電磁誘導攪拌式オートクレーブに封入して窒素ガスを1.0MPaまで充填した。なお、それぞれの処理割合および溶媒効果を勘案して3PとHOBの重量混合比は9:15とし、3PであるHDPE、PP、PSは

実際に排出される割合に準じて重量混合比は3:3:3とした。また、PVCを添加する場合は塩素含有廃プラスチックの塩素含有率と同等になるようにPVCと3Pの重量混合比は1:9とし、Fe₂O₃を添加する場合はPVC中の塩素が全て塩化鉄(FeCl₂)となる理論当量の10倍とした。HOBおよびFe₂O₃の性状をTable 1～2に、試料仕込み量をTable 3に示す。次に、100rpmの水平攪拌を行いながら外部電気炉で内容物を250℃まで加熱し、60分間温度保持して熔融処理を行った。処理後は直ちに室温まで空冷し、ガス(Gas)はテドラーバッグに捕集してGC-TCDによる定量分析を行った。熔融処理生成物は直接回収し、トルエン、ヘキサンによる溶剤分別を行ってトルエン不溶分(TI)、トルエン可溶分(TS)、ヘキサン不溶分(HI)、ヘキサン可溶分(HS)を得た。生成物収率は有機質基準で算出し、HIとTIの差分をトルエン可溶～ヘキサン不溶分(TSHI)と仮定した。PVCを添加する場合は、熔融処理生成物に対してベンゼンおよび純水を添加し、抽出操作を行って水可溶分を得た。これをイオンクロマトグラフにより定量分析(JIS K 0127準拠)、投入塩素基準で水可溶塩素割合を求めて塩化鉄を形成する塩素割合と仮定した。

2.2 熱水処理

PVC、3P、HOB、Fe₂O₃を熔融処理した生成物と純水の重量混合比を1:2、1:4、1:10と変更し(総量50g)、上記と同様のオートクレーブに封入して内部を窒素ガスで置換した。内容物を外部電気炉で所定温度まで加熱した。なお、250

Table 2 Physical characteristics of Fe₂O₃

Surface Area [m ² /g]	Pore Volume [ml/g]	Median Diameter D ₅₀ [μm]
4.3	0.01	104.3

Table 1 Distillation analysis of heavy oil bottom

Content [wt%]	I.B.P.	10	20	30	40	50	60	70	80	90	E.P.
Boiling point [℃]	304	342	384	389	394	414	445	450	476	489	553

Table 3 Reaction conditions of melt process

Sample name	PVC	HDPE	PP	PS	HOB	Fe ₂ O ₃	Initial Press. [MPa]	Reaction Temp. [℃]	Atmosphere
				[g]					
3P+HOB	0	3.6	3.6	3.6	18.0	0	1.0	250	N ₂
3P+HOB+Fe ₂ O ₃	0	3.6	3.6	3.6	18.0	7.65	1.0	250	N ₂
PVC+3P+HOB+Fe ₂ O ₃	1.2	3.6	3.6	3.6	18.0	7.65	1.0	250	N ₂

Table 4 Reaction conditions of hot water process

Sample name	SMP* ² [g]	water [g]	Initial Press. [MPa]	Reaction Temp. [℃]	Atmosphere
	4.5	45.5	0.0	50	N ₂
	4.5	45.5	0.0	150	N ₂
(PVC+3P+HOB+Fe ₂ O ₃)* ¹	4.5	45.5	0.0	250	N ₂
	10.0	40.0	0.0	250	N ₂
	16.7	33.3	0.0	250	N ₂

*1(); Sample name at melt process

*2 Sample of melt process

℃に達するまでの時間を処理時間とし、処理温度が250℃以下の場合には処理時間に達するまで温度を保持して熱水処理を行った。処理条件をTable 4に示す。処理後は直ちに空冷し、内容物を固液分離した。水相について硝酸銀滴定法（JIS K 0400-35-10 準拠）による塩化物の定量を行い、投入塩素基準で抽出率を算出した。

2.3 水素化分解

混合溶融処理した生成物に Fe_2O_3 、 FeCl_2 （和光純薬工業社製）、 FeCl_3 （Merck社製）をそれぞれ所定量オートクレーブに封入して水素ガスを4.0MPaまで充填した。なお、 Fe_2O_3 、 FeCl_2 、 FeCl_3 の添加量は溶融処理時に添加した Fe_2O_3 が全て塩化鉄を形成する場合[1]、PVC中の塩素が全て塩化鉄を形成した上で過剰の Fe_2O_3 と共存する場合[2]を想定し、PVC、3P、HOB、 Fe_2O_3 を混合溶融処理した後熱水処理により塩化鉄を除去した生成物を用いた場合[3]と比較した。試料仕込み量をTable 5に示す。次に、内容物を外部電気炉にて400℃まで加熱し、1,000rpmで水平攪拌しながら60分間温度保持して水素化分解させた。反応後は直ちに室温まで空冷し、ガスはテドラーバッグに捕集してGC-TCDによる定量分析、ガス検知管によりHCl（測定範囲；20～500ppm）、塩素（測定範囲；0.5～10%）、塩化ビニル（測定範囲；1～20ppm）、ジクロロメタン（測定範囲；50～500ppm）、トリクロロエチレン（測定範囲；50～500ppm）、クロロベンゼン（測定範囲；0.5～10ppm）の定性分析を行った。また、2.1項と同様の操作を行って生成物収率を算出した。さらに、反応前後の圧力差から水素消費率を算出し、生成物収率の100wt%超過分として表記した。得られたHSをオイル成分と仮定し、DGCによる沸点分布分析を行って常圧沸点220℃以下（L.B.P.-220℃）、常圧沸点220℃以上350℃未満（220℃-350℃）、常圧沸点350℃以上（350℃-F.B.P.）の留分に分けて定量した。また、HSに対して元素分析（JIS M 8813 準拠）を行って水素と炭素の元素数比（H/C）を算出し、 ^1H -NMR測定を行ってBrown-Ladner法による平均化学構造の

解析を行った。さらに、1030℃で完全燃焼させて発生したガスを3% H_2O_2 含有NaOH溶液に吸収させ、吸収液中の塩素をイオンクロマトグラフにより定量分析し（JIS K 0127 準拠）、塩素含有率を算出した。塩化鉄を添加した場合の生成物に対して鉄の価数分析（JIS M 8212, M 8213, A 5011-2 準拠）を行って全鉄、二価鉄（ $\text{Fe}(\text{II})$ ）、金属鉄（ Fe ）を定量した。全鉄から $\text{Fe}(\text{II})$ 、 Fe を差し引いたものを三価鉄（ $\text{Fe}(\text{III})$ ）と仮定した。

3. 結果および考察

3.1 水素化分解試料の作製

各種溶融処理における生成物収率をFig. 1に示す。なお、未処理の3P+HOBの結果を併記した。これより、3PとHOBを混合溶融処理するとTIおよびHSが低下してTSHIが上昇することがわかる。これに Fe_2O_3 を添加した場合も同様の傾向を示した。さらに、PVCを添加するとTSHIが低下してTIが上昇した。この時、水可溶塩素割合は81.4wt%であった。また、いずれもGasの生成は微量であり、組成の違いはみられなかった。これらのことから、HOBが熱媒体として3Pの熱分解を促進するものと考えられる。プラスチックの熱分解はラジカル連鎖反応であり、生成した3P由来のラジカルがHOBと反応してプラスチックとHOBの重合物を形成し、中質成分の

Fig. 1 Product yields on melt process

Table 5 Reaction conditions of hydrocracking process

Series	Sample name	SMP*2	SHWP*3	Fe_2O_3	FeCl_2	FeCl_3	Initial Press.	Reaction Temp.	Atmosphere
				[g]			[MPa]	[℃]	
[1]	(3P+HOB)*1	10.0	0	0	0	0	4.0	400	H_2
	(3P+HOB)*1+ Fe_2O_3	10.0	0	2.03	0	0	4.0	400	H_2
	(3P+HOB)*1+ FeCl_2	10.0	0	0	3.22	0	4.0	400	H_2
	(3P+HOB)*1+ FeCl_3	10.0	0	0	0	4.12	4.0	400	H_2
[2]	(3P+HOB)*1+ FeCl_2	10.0	0	0	0.32	0	4.0	400	H_2
	(3P+HOB)*1+ FeCl_3	10.0	0	0	0	0.28	4.0	400	H_2
	(3P+HOB+ Fe_2O_3)*1+ FeCl_2	10.0	0	0	0.32	0	4.0	400	H_2
	(3P+HOB+ Fe_2O_3)*1+ FeCl_3	10.0	0	0	0	0.28	4.0	400	H_2
[3]	(PVC+3P+HOB+ Fe_2O_3)*1	10.0	0	0	0	0	4.0	400	H_2
	(PVC+3P+HOB+ Fe_2O_3)*1	0	10.0	0	0	0	4.0	400	H_2

*1() ; Sample name at melt process

*2 Sample of melt process

*3 Sample of hot water process

TSHIとなると推察される。また、PVCは熱分解してHClと二重結合を多数有するポリエンを形成するが⁶⁾、脱離したHClは Fe_2O_3 と反応して塩化鉄を形成し、ポリエンは3P分解物と反応して重質化すると考えられる。

3.2 Fe_2O_3 , FeCl_2 , FeCl_3 の影響

3P + HOB の溶融処理生成物に Fe_2O_3 , FeCl_2 , FeCl_3 をそれぞれ添加して水素化分解した場合の生成物収率を Fig. 2 に、HS の構造解析結果および元素数比 (H/C) を Table 6 に、鉄の価数分析結果を Table 7 に示す。なお、Fig. 2 には無添加の結果を、Table 6 には無添加および3P + HOB の溶融処理生成物の結果を併記した。

Fig. 2 より、3P + HOB の溶融処理生成物に Fe_2O_3 を添加して水素化分解を行うと、無添加に比べてHS (I.B.P.-220°C) および水素消費率が上昇することがわかる。一方、 FeCl_2 , FeCl_3 を添加するといずれの場合もHS (350°C-F.B.P.) が低下し、TI が上昇することがわかる。また、 FeCl_3 を添加した場合はHCl, トリクロロエチレン, クロロベンゼンなどの塩素含有ガスが検出された。Table 6 より、3P + HOB を水素化分解すると芳香族炭素指数 (fa) が低下し、脂肪族側鎖の平均鎖長 (n) お

Fig. 2 Product yields on hydrocracking process (Series [1]; Fe_2O_3 : 2.03g, FeCl_2 : 3.22g, FeCl_3 : 4.12g)

Table 7 Decomposition behavior of FeCl_2 and FeCl_3 on hydrocracking process

	M-Fe	Fe (II)	Fe (III) *2
		[wt%]	
(3P+HOB)* ¹ + FeCl_2	9.3	73.7	17.0
(3P+HOB)* ¹ + FeCl_3	97.7	1.0	1.3

*1(); Sample name at melt process

*2 by difference

よび H/C が上昇することから溶融処理時に生成したプラスチックとHOBの重合物が軽質化してHSを形成すると考えられる。これに Fe_2O_3 を添加するとnが低下するものの置換度(σ)は上昇した。また、 FeCl_3 を添加すると縮合度(Haus/Caus)が低下することから、2環から4環程度の芳香族化合物に重質化すると考えられる。Table 7より、 FeCl_2 は反応後に約17wt%がFe(III)、約9 wt%がFeに変化し、 FeCl_3 は約98wt%がFeに変化することがわかる。これらのことから、 Fe_2O_3 は重質炭化水素の液化反応条件下で固体触媒として作用し⁷、分解活性を示して溶融処理生成物の熱分解を促進し、さらに水素が消費されて分解物が安定化して軽質化すると考えられる。 FeCl_3 添加時の反応経路を Fig. 3 に示す。 FeCl_3 は融点が306°C、沸点317°Cであり、400°C付近では二量体を形成して Fe_2Cl_6 として揮発することが知られている^{8,9}。さらに、 Fe_2Cl_6 は解離して塩素を放出し(経路[1])、3PやHOB由来の芳香環の水素と置換して芳香族塩化物を形成させると共に、自身はFeへ形態変化する可能性がある。これにより生成したFeは触媒活性を示す可能性があるが、一方で芳香族塩化物は縮合してさらに重質化する(経路[2])¹⁰⁾。このうち一部は水素により還元されてHClを生成するが、再度Feと反応して塩化鉄となり(経路[3])、これを繰り返すことにより生成物中に塩素が分散すると共に、生成物の重質化が進行すると考えられる。また、 FeCl_2 の一部は FeCl_3 となって上記と同様の作用を示すと考えられる。

以上のことから、 FeCl_2 および FeCl_3 は生成物の重質化を促進し、さらに FeCl_3 は分解して生成物中に塩素が分散することが判明した。

次に、3P + HOB + Fe_2O_3 の溶融処理生成物に FeCl_2 , FeCl_3

Fig. 3 Reaction scheme about FeCl_3 on hydrocracking

Table 6 Parameters of chemical structure of HS (Series [1])

	Structural parameters by $^1\text{H-NMR}$				Atomic ratio
	fa	σ	Haus / Caus	n	H / C
unreacted (3P+HOB)*	0.92	0.07	0.70	0.96	0.71
(3P+HOB)*	0.79	0.07	0.76	5.28	0.98
(3P+HOB)*+ Fe_2O_3	0.78	0.13	0.75	2.95	0.95
(3P+HOB)*+ FeCl_2	0.76	0.13	0.77	3.03	0.98
(3P+HOB)*+ FeCl_3	0.73	0.11	0.66	4.98	0.97

* (); Sample name at melt process

をそれぞれ添加して水素化分解した場合の生成物収率をFig. 4に、HSの構造解析結果および元素数比(H/C)をTable 8に示す。なお、比較のため3P+HOBの溶融処理生成物にFeCl₂、FeCl₃をそれぞれ添加した場合を併記した。

Fig. 4より、3P+HOBの溶融処理生成物にFeCl₂を添加した場合に比べて3P+HOB+Fe₂O₃の溶融処理生成物にFeCl₂を添加すると、TIが低下してHSおよび水素消費率が上昇することがわかる。また、FeCl₃を添加した場合も同様の傾向が見られ、いずれの場合も有機塩素ガスは検出されなかった。Table 8より、いずれの場合もHSの平均構造は大きくは変化しないことがわかる。これらのことから、Fe₂O₃が共存すると、水素化分解が促進されて生成物が軽質化すると考えられる。また、FeCl₃とFe₂O₃を共存させると、Fig. 3の経路[3]が促進されてFeCl₃が放出した塩素をFeまたはFe₂O₃が再び固定化し、この時生成した水素ラジカルが3PやHOB熱分解物を安定化すると推察される。

以上のことから、Fe₂O₃を溶融処理時に過剰に添加することにより、FeCl₃が放出する塩素を再び固定化して生成物中に塩素が分散することを抑制できることが判明した。

3.3 塩化鉄の分離除去の必要性

処理温度を変更した場合の塩素分析結果をFig. 5に、PVC+3P+HOB+Fe₂O₃の溶融処理生成物に対する純水の割合を変更した場合の塩素分析結果をFig. 6に示す。なお、溶融処理生成物の水可溶性塩素の生成割合を併記した。

Fig. 5より、抽出率は処理温度と共に上昇し、250℃において溶融処理生成物中の塩化鉄を形成する塩素量(水可溶性塩素量)とほぼ同等となることからわかる。Fig. 6より、このとき純水の割合を低下させると抽出率が低下することがわかる。これらのことから、温度上昇に伴い生成物が軟化溶解し、粘度

Fig. 4 Product yields on hydrocracking process (Series [2]; FeCl₂: 0.32g, FeCl₃: 0.28g)

Table 8 Parameters of chemical structure of HS (Series [2])

	Structural parameters by ¹ H-NMR				Atomic ratio
	fa	σ	Haus / Caus	n	H / C
(3P+HOB)*+FeCl ₂	0.77	0.13	0.76	3.11	0.98
(3P+HOB+Fe ₂ O ₃)*+FeCl ₂	0.73	0.16	0.76	3.29	1.02
(3P+HOB)*+FeCl ₃	0.75	0.14	0.73	3.25	0.97
(3P+HOB+Fe ₂ O ₃)*+FeCl ₃	0.75	0.13	0.74	3.64	0.98

* (); Sample name at melt process

Fig. 5 Effect of reaction temperature on hot water process (Water ratio to sample of melt process; 10 times)

Fig. 6 Effect of amount of water on hot water process (Temperature; 250°C)

Fig. 7 Effect of removal of iron chloride on hydrocracking process (Series [3]; Sample: PVC+3P+HOB+Fe₂O₃)

が低下して抽出率が上昇すると考えられる。

次に、熱水処理(処理温度 250℃, 純水 10 倍量)により塩化鉄を除去した生成物に対して水素化分解した場合および熱水処理を行わずに水素化分解した場合の生成物収率をFig. 7に示す。

これより、塩化鉄を除去するとTIが低下し、TSHI, HS(350℃-F.B.P.)が上昇することがわかる。塩化鉄による重合作用が生起して重質化したと考えられる。ただし、いずれの場合も

HSの塩素含有率は100ppm以下であり、基準値¹⁾を下回った。

以上のことから、塩化鉄を形成する理論当量の10倍量以上の Fe_2O_3 を添加することにより生成オイル中への塩素の混入を抑制できることが判明した。ただし、生成した塩化鉄の重合作用により生成物が重質化するため、水素化分解を行う前に塩化鉄を分離除去する必要があることが判明した。

4. 結 言

混合溶融処理時に生成すると想定される FeCl_2 、 FeCl_3 を添加して水素化分解実験を行い、これらの影響と鉄、塩素の挙動について検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ① FeCl_2 および FeCl_3 は生成物の重質化を促進し、さらに FeCl_3 が分解して生成物中に塩素が分散する。
- ② Fe_2O_3 を溶融処理時に過剰に添加することにより、 FeCl_3 が放出する塩素を再び固定化して塩素の分散を抑制できる。
- ③ 溶融処理生成物に対して10倍量以上の水を添加して熱水処理することにより、溶融処理時に生成した塩化鉄を抽出できる。
- ④ 塩化鉄を形成する理論当量の10倍量以上の Fe_2O_3 を添加することにより、生成オイル中への塩素の混入を抑制できる。ただし、生成した塩化鉄の重合作用により生成物が重質化するため、水素化分解を行う前に塩化鉄を分離除去する必要がある。

文 献：References

- 1) (社)プラスチック処理促進協会HP, <http://www.pwmi.or.jp/flow/flame04.htm>: Plastic Waste Management Institute Home Page, <http://www.pwmi.or.jp/flow/flame04.htm>
- 2) 大垣陽二, 富岡浩一, 渡辺厚, 有田耕二, 栗山一郎, 菅昌徹朗, NKK 技報, **169**, 1(2000): Ogaki, Y., Tomioka, K., Watanabe, A., Arita, K., Kuriyama, I., Sugayoshi, T., *NKK Technical Report*, **169**, 1(2000)
- 3) 浅沼稔, 有山達郎, 家本勲, 日エネ誌, **79**, 210(2000): Asanuma, M., Ariyama, T., Iemoto, M., *J. Jpn. Inst. Energy*, **79**, 210(2000)
- 4) プラスチック化学リサイクル研究会, プラスチックの化学再資源化技術, (シーエムシー出版), p. 189(2005): Research Association for Feedstock Recycling of Plastics, Japan, Technology for feedstock recycling of plastic wastes, (shiemushisyuppan), p. 189(2005)
- 5) 平野勝巳, 角田雄亮, 亀岡大造, 島田裕紀, 木村恵, 中森秀紀, 宮澤邦夫, 菅野元行, 真下清, 日エネ誌, **84**, 242(2005): Hirano, K., Kakuta, Y., Kameoka, D., Shimada, H., Kimura, M., Nakamori, H., Miyazawa, K., Sugano, M., Mashimo, K., *J. Jpn. Inst. Energy*, **84**, 242(2005)
- 6) (社)近畿化学協会ビニル部会, ポリ塩化ビニル, (日刊工業新聞社), p. 260-271(1988): Kinki Chemical Society Division of Polymer Sciences, Polyvinyl Chloride, (Nikkankougryoshinbunsha)
- 7) ニタ村森, 小柳精也, 神谷佳男, 燃協誌, **70**, 176(1991): Futamura, S., Koyanagi, S., Kamiya, Y., *Nenryo Kyokaishi*, **70**, 176(1991)
- 8) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭, 化学大辞典, (東京化学同人), p. 320(1989): Ohki, M., Ohsawa, T., Tanaka, M., chihara, H., Kagakudaijiten, (Tokyo-kagakudoujin)
- 9) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), 平成12年度地域新生コンソーシアム研究開発事業「廃プラスチック分解油の深度脱塩素・脱臭素精製触媒および油化プロセスの実用化」成果報告書(2000): Developments of an integrated dehalogenation catalyst for waste plastic derived oil and practical plastics liquefaction process, Report of New Energy Industrial Technology Development Organization (NEDO), (2000)
- 10) 土田裕三, 伊藤博徳, 真壁正孝, 大内公耳, 燃協誌, **65**, 734(1986): Tsuchida, Y., Ito, H., Makabe, M., Ouchi, K., *Nenryo Kyokaishi*, **65**, 734(1986)
- 11) 日本工業標準調査会, TS Z 0025(2004): Japanese Industrial Standards Committee, TS Z 0025(2004)