

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名＝塩素系プラスチック製品の置換型脱塩素によるアップグレードリサイクル  
と有価金属回収

研究番号＝（ K1814, K1936, K2029 ）

国庫補助金精算所要額（円）＝22,497,000

研究期間（西暦）＝2006-2008

研究代表者名＝吉岡敏明（東北大学）

共同研究者＝亀田知人（東北大学）

研究目的＝今後リサイクルによる資源循環や排出抑制を進めるためには、①混合廃棄プラスチックや劣化、汚れのひどいPVCにも対応可能であるPVCを高度に脱塩素する技術、及び②新たなリサイクル手法の一つとして、ただ再生利用するのではなく新たな機能を付与するアップグレードリサイクル、が必要となってくる。これまで、本研究室ではPVCホモポリマーをNaOH/EG中において処理した場合、高度に脱塩素可能であることを明らかにした。しかし、可塑剤や安定剤などの様々な添加剤を含んだ市販の軟質PVC及び硬質PVCを同様の方法で処理した場合、脱塩素率の低下が認められた。これは添加剤がPVCとOH<sup>-</sup>の接触を妨げるためである。また実プロセスにおけるPVC材料は粒子サイズが大きいため、脱塩素の促進にはPVCとOH<sup>-</sup>の接触向上が必要である。そこで、より高度に

脱塩素するにはこれらに対応した脱塩素手法を開発するため、脱塩素反応の速度論的解析を行い、自動車のシュレッターダストへの適応についても試みた。

また、これまで様々な PVC の脱塩素が行われてきたが、その脱塩素生成物は高炉還元剤などとしてカスケード利用されている以外に、特に有効利用はされていない。そこで、NaOH/EG 中において PVC を高度に脱塩素可能とした要因である求核置換反応に着目した。この置換反応によって PVC に他の官能基を導入し、新たな機能を付与できれば、その後の用途も広まり有効利用が促進される。PVC の置換反応は様々な反応が行われているが、置換反応のみを優先的に進行させるのは難しく、またアップグレードリサイクルの観点から行っている例はほとんどない。そこで本研究では、まず PVC を高度に脱塩素する技術として、種々の求核体 (Nu) を用いて軟質及び硬質 PVC との置換反応性を検討した。

#### 研究方法=NaOH/EG 中における PVC 材料の脱塩素

実験に用いた試薬を以下に示す。Table 2.1 に示す組成の電線被覆用軟質 PVC ペレット (4φ×2mm) 及び Table 2.2 に示すブロー成型用硬質 PVC ペレット (4φ×2mm) は液体窒素で冷却して粉碎し、ふるい分けて粒径 150~250 μm の粒子を試料として用いた。

Fig. 2.1 に実験装置図を示す。容積 1L (直径

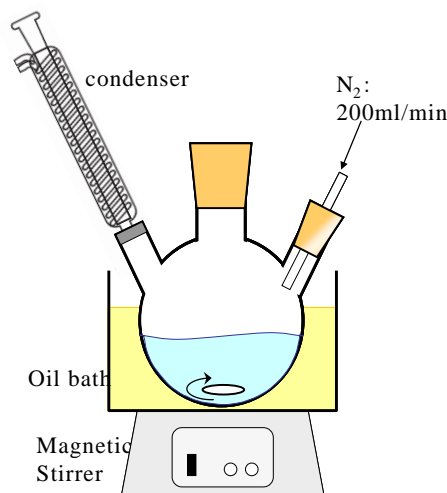


Fig. 1 Experimental apparatus

Table 2.1 Composition of flexible PVC. (wt%)

PVC	36.8
CaCO <sub>3</sub>	28.3
DINP	23.9
Chlorinated paraffin	6.99
Alkylbenzene	1.84
Pb stabilizer	1.10
Calcium Stearate	0.74
Wax	0.37

DINP : C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOC<sub>9</sub>H<sub>20</sub>)<sub>2</sub>

Table 2.2 Composition of rigid PVC. (wt%)

PVC	82.4
MBS	13.2
Sn stabilizer	2.47
Monoglycidide	0.99
Processing add	0.82
LDPE	0.082
Pigment	0.012

MBS: Methyl methacrylate/Butadiene/Styrene = 15/70/15

LDPE : Low Density Polyethylene

150mm φ, 幅 60mm) のパイレックス製ボールミル反応器に, 所定濃度の NaOH/EG または  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{EG}$  溶液 50ml 及び  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ボール(2mm φ, 5mm φ ; )を入れ, 200ml/min で窒素を流通させた。ボールミル反応器内の NaOH/EG と  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ボール(2mm φ × 800 個, 5mm φ × 50 個)の様子は Fig. 2.2 のようになっている。これをロータリーエバポレーターの回転部と接続し, シリコンオイルバスに浸して, 60rpm で回転させながら昇温させた。反応溶液が所定温度に達した時点で軟質あるいは硬質 PVC(粒径:150~250 μm)を投入して反応開始とした。所定時間経過後, ボールミル反応器を水冷し, 反応終了とした。反応溶液をガラスろ過器でろ過し, 残渣は脱イオン水及びメタノールで洗浄した後, 減圧乾燥した。

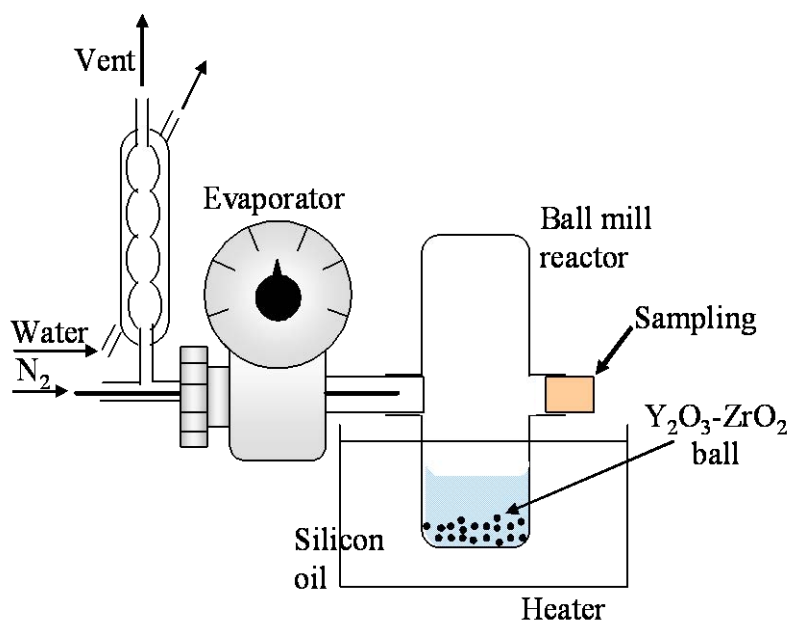


Fig.2.1 Experimental apparatus



Fig.2.2 Photograph of NaOH/EG and balls in ball mill reactor

PVC の脱塩素は Scheme2. 1 に示す E2 脱離反応と  $\text{S}_{\text{N}}2$  置換反応からなり, 塩素分は塩化物イオンとして溶液中に存在している。そこで, 所定時間毎に反応溶液をサンプリングし脱イオン水で希釈した後, イオンクロマトグラフィー(IC)によって塩素分を定量し, 脱塩素率を求めた。

軟質 PVC に含まれる可塑剤 DINP は、アルカリによって Scheme 2. 2 に示すようにフタル酸とイソノニルアルコールに分解される。そこで、脱塩素率算出の場合と同様、所定時間毎に反応溶液をサンプリングし脱イオン水で希釈した後、IC によってフタル酸を定量し、可塑剤分解率を求めた。

脱イオン水及びメタノールで洗浄し、減圧乾燥した残渣は走査型電子顕微鏡 (SEM) により表面観察し、X 線回折装置 (XRD) で分析した。

### 種々の求核体を用いた PVC の化学修飾

#### Nu/EG 系

内容積 100ml のパイレックス製三口フラスコに所定濃度の Nu/EG 溶液 50ml を入れ、フラスコ内を 200ml/min で窒素を流通した。フラスコを所定温度のシリコーンオイルバスに浸して反応溶液が所定温度に達した時点で PVC 粉末 1g を投入し反応開始とした。所定時間経過後、フラスコを水冷し、反応終了とした。反応溶液を桐山漏斗 (No. 5C) でろ過し、生成物を脱イオン水及びメタノールで洗浄した後、減圧乾燥した。ただし、NaOH/EG の場合のみ昇温前に PVC を投入した。これは NaOH/EG 中では PVC の脱塩素速度が非常に大きいいため、昇温後に投入すると EG が PVC 粒子内部に浸透する前に表面で二重結合や架橋構造が形成してしまう。これにより、粒子内部への溶媒の浸透が抑制され、内部の反応が進行しないためである。

Nu/EG 系における脱塩素率の経時変化は 2. 2. 3 と同様に IC の結果より算出した。反応生成物の置換率及び脱塩素率は元素分析より算出した。また、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) により生成物の化学構造を解析した。

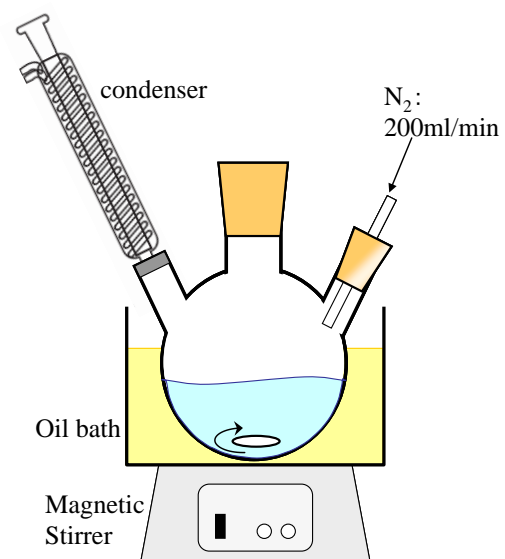


Fig.3.1 Experimental apparatus

燃焼法には Fig. 3.3 に示す石英管型反応器を用いた。生成物をアルミナボートに入れて反応器内に設置し、Air 100ml/min 流通下で 850℃（昇温速度 100℃/min）に昇温することで燃焼し、発生した HCl を水トラップで捕集して塩素分を定量した。なお、ヨウ素を含む場合は過酸化水素水トラップを用いた。

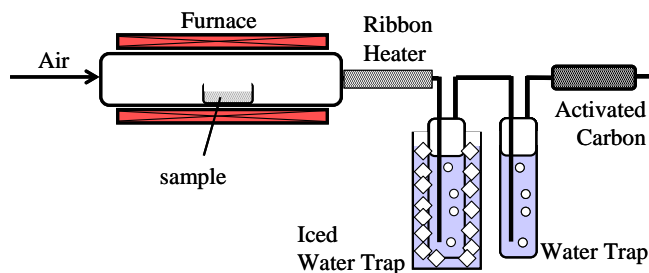


Fig.3.3 Quartz tube pyrolysis reactor

得られた置換 PVC の組成は構造を次のように仮定し、元素分析値より置換率、脱離反応率及び脱塩素率を算出した。

#### Nu/DMF 系

三口フラスコに DMF 30ml を入れ、室温で攪拌しながら PVC 粉末 1g を投入し、溶解させた。そこに Nu/DMF 20ml を入れ、室温で 5 分間攪拌した。その後、フラスコ内を 200mL/min で窒素を流通し、フラスコを所定温度のシリコンオイルバスに浸して反応開始とした。所定時間経過後、反応溶液をメタノール/脱イオン水(2:1)に注ぎ、生成物を沈殿させた。その後、桐山漏斗でろ過し、生成物を脱イオン水及びメタノールで洗浄した後再びろ過し、減圧乾燥した。

#### 結果と考察 = NaOH/EG 中における PVC 材料の脱塩素速度の解析

脱塩素反応は温度依存性が高いため、化学反応律速であると考えられる。また、家重は初期粒径が小さいほど脱塩素が促進されると報告しており、反応速度は PVC 表面積に依存することが示されている。本実験ではボールミル処理により脱塩素と同時に粉碎が行われているので、PVC 粒子は有効表面積を増加させながら反応を進行していくと推測される (Fig. 1)。

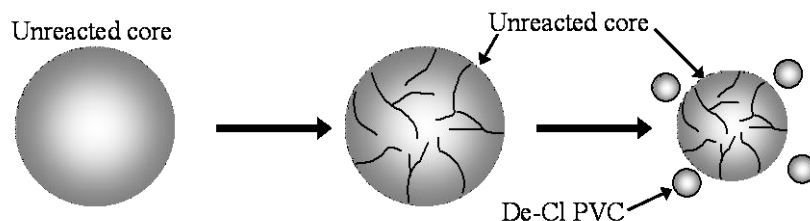


Fig. 1 Modified shrinking-core model for the dechlorination scheme of PVC particle in NaOH/EG with ball mill

固液反応である本系と類似した、有効表面積を増加させながら反応を進行させる PET の加水分解を未反応核モデルで解析したモデルが著者らによって示されている。それを参考に、本反応を粉砕による有効表面積の増加を考慮した未反応核モデル(反応律速)を用いて速度解析した。

本脱塩素反応は  $S_N2$  置換反応と E2 脱離反応からなるので、反応速度は PVC 濃度と  $OH^-$  濃度に比例し、(1)式で表せる。

$$v = k [Cl] [OH] \quad (v: \text{反応速度}, k: \text{速度定数}) \quad (1)$$

PVC は固体なので、PVC 濃度は PVC 粒子の有効表面積で代表できる。そこで溶液側の反応速度は(2)式で表せる。

$$v = k_s S C_A \quad (2)$$

( $S$ : 有効表面積,  $k_s$ : 単位面積当りの速度定数,  $C_A$ :  $OH^-$ 濃度)

ここで EG 及び 1M NaOH/EG 中において軟質 PVC を 2 時間ボールミル処理した残渣の SEM 写真を Fig. 2 に示す。NaOH 無添加の EG 中ではすでに示したように脱塩素はされず、SEM 写真より粉砕もほとんど行われていなかった。したがって、脱塩素によって PVC の構造が変化し添加剤との相溶性が悪くなることでボールによる粉砕が行われると推察した。

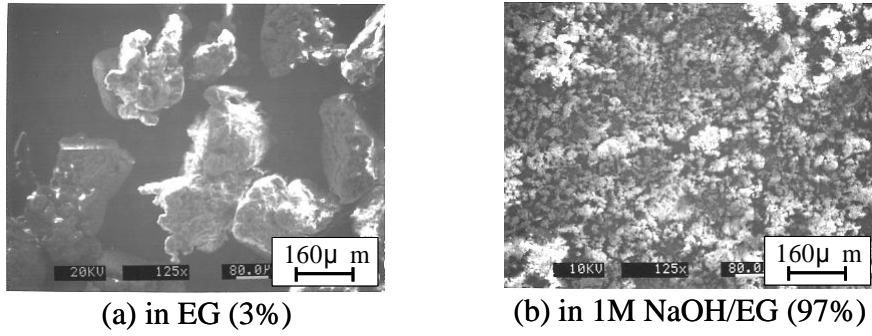


Fig. 2 SEM photographs of de-Cl flexible PVC in EG or 1M NaOH/EG at 190°C(2h)

これを踏まえて、粉碎による PVC 粒子の有効表面積の増加が脱塩素率に比例すると仮定すると、有効表面積  $S$  は  $(1-X)(1+cX)$  に比例し、PVC 粒子の初期粒子半径  $r_0$  を用いて、

$$S = S_0(1-X)(1+cX) = 4\pi r_0^2(1-X)(1+cX) \quad (3)$$

( $c$ : 比例定数,  $r_0$ : 初期粒子半径,  $X$ : 脱塩素率)

と表すことができる。

また PVC を球体とみなし、固体側から物質収支を考えると (4) 式で表せる。

$$\frac{-d(4\pi r^3\rho/3)}{dt} = v \quad (r: \text{未反応核半径}, \rho: \text{密度}) \quad (4)$$

さらに、PVC の脱塩素率  $X$  は反応前後の体積比を用いて (5) 式で表せる。

$$X = 1 - \frac{4\pi r^3\rho/3}{4\pi r_0^3\rho/3} \quad (5)$$

(2) 式～(5) 式より

$$\frac{-d(1-X)}{dt} = \frac{3}{R\rho} (1-X)(1+cX)k_s C_A \quad (6)$$

が得られる。両辺を積分して (7) 式を得る。

$$\frac{1}{1+c} \ln \frac{(1+cX)}{(1-X)} = Kt \quad (K = \frac{3}{r_0\rho} k_s C_A) \quad (7)$$

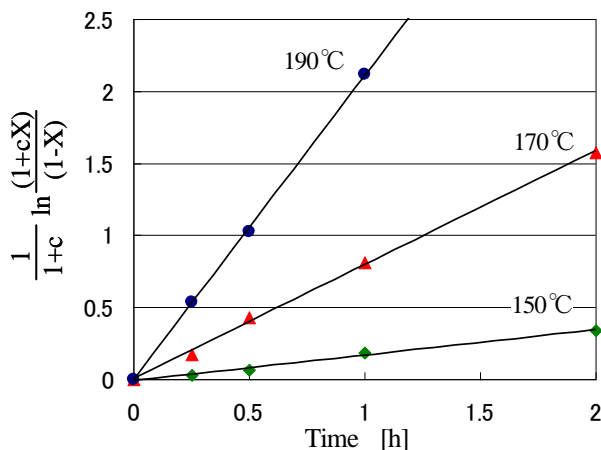


Fig. 3 Effect of temperature on the dechlorination rate of flexible PVC in 1M NaOH/EG

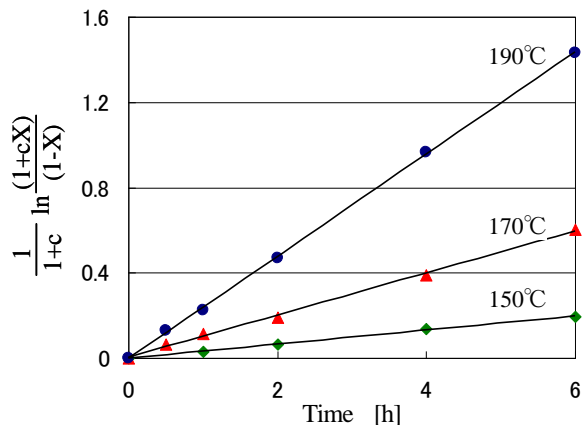


Fig. 4 Effect of temperature on the dechlorination rate of rigid PVC in 1M NaOH/EG

導出した(2.7)式を用いて 1M NaOH/EG 中で軟質及び硬質 PVC を脱塩素したときの反応温度の影響について解析した結果を Fig. 3 及び Fig. 4 に示す。軟質及び硬質 PVC いずれも最小二乗法の相関係数 0.99 以上の良好な直線関係が得られた。

また、軟質及び硬質 PVC 各々の温度におけるプロットの傾きから求めた見かけの速度定数  $K$  を用いたアレニウスプロットを Fig. 5 に示す。この傾きから(2.8)式を用いて見かけの活性化エネルギーを算出した。

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (8)$$

( $A$ :頻度因子,  $R$ :気体定数,  $T$ :温度  
 $Ea$ :見かけの活性化エネルギー)

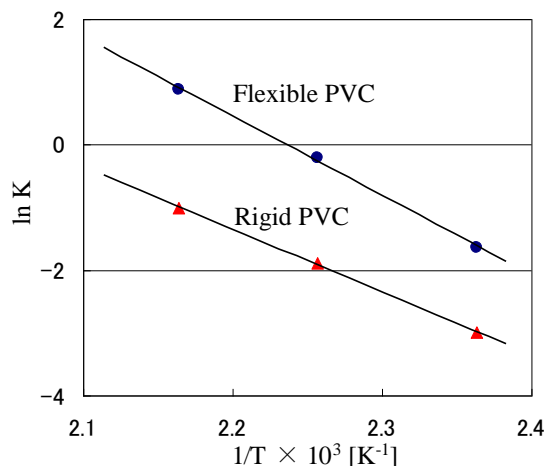


Fig. 5 Arrhenius plots of the rate constant of dechlorination

その結果、軟質 PVC では 110kJ/mol, 硬質 PVC では 80 kJ/mol となった。この値は化学反応律速として十分な値であり、本モデルが妥当であることが示された。軟質 PVC と硬質 PVC の活性化エネルギーで約 30 kJ/mol の差が生じたのは、ともに様々な添加剤を含んでおり、特に軟質 PVC に含まれる塩素化パラフィンが PVC と同様に脱塩素するためと考え



られる。

### 種々の求核体を用いた PVC の化学修飾

Fig. 6に種々のNu/EG 中で反応させた PVC の置換率及び脱離反応率を示す。いずれの場合も脱離反応率に対して置換率の値は小さく、比較的置換率の高かった NaOH, KSCN,  $\text{NaN}_3$  でも 20% 程度であった。また、求核反応性定数の序列 ( $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{OH}^- > \text{N}_3^- >$

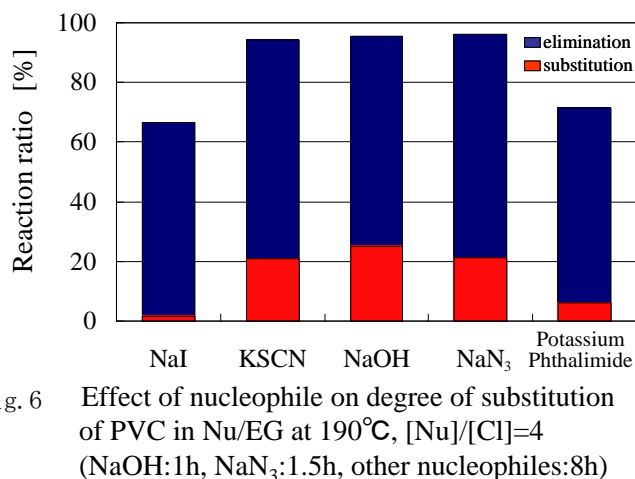


Fig. 6 Effect of nucleophile on degree of substitution of PVC in Nu/EG at 190°C,  $[\text{Nu}]/[\text{Cl}]=4$  (NaOH:1h,  $\text{NaN}_3$ :1.5h, other nucleophiles:8h)

phthalimide anion) に対し置換率は ( $\text{OH}^- > \text{SCN}^- > \text{N}_3^- > \text{phthalimide anion} > \text{I}^-$ ) の順になった。置換率は反応性定数の序列とほぼ同じ傾向を示したが、 $\text{I}^-$  の場合は反応性定数に反し置換率が最も低かった。これは  $\text{I}^-$  は強い求核体である一方、 $\text{Cl}^-$  よりずっと優れた脱離基でもある。したがって、置換反応によって  $\text{I}^-$  が PVC に導入されても、190°C の EG 中では HI として脱離してしまうためと考えられる。 $\text{I}^-$  の場合で脱塩素率自体も低かったのも、この脱離反応に伴って PVC 粒子で二重結合や架橋構造が発達し、粒子内部の未反応 PVC と  $\text{I}^-$  との接触が抑制され、内部の反応が進行しないためと考えられる。

溶液中における PVC の求核置換反応は  $\text{S}_{\text{N}}2$  反応である。 $\text{S}_{\text{N}}2$  反応は一般的に非プロトン性溶媒である DMF や DMSO 中の方がプロトン性溶媒である  $\text{H}_2\text{O}$  やアルコール中より速く進行する。そこで、Nu/DMF 中における PVC の置換反応を試みた。ちなみに PVC は DMF に溶解する。

NaI 及びフタルイミドカリウムでは 60°C で、NaOH では室温で反応を行い、KSCN 及び  $\text{NaN}_3$  では 100°C で行った。それぞれ反応条件が異なるので単純比較はできないが、置換率が最も高かったのは  $\text{NaN}_3$  の場合で、ついで KSCN, フタルイミドカリウム, NaI, NaOH の順になり、NaOH の場合では置換率は 0 であった。また、置換反応の選択性が最も高か

ったのは KSCN の場合で、ついで  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{NaI}$ , フタルイミドカリウム,  $\text{NaOH}$  の順になった。

室温の条件下で相間移動触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド (TBAB) を  $[\text{C1}]/[\text{TBAB}]=0.25$  の割合で添加した場合の影響を検討した。相間移動触媒を添加しなかった場合には、置換率は 1.6 %, 脱離反応率は 2.8 %であったが、TBAB を添加した場合には、置換率は 5.4 %脱離反応率は 0.2%であった。脱塩素率に対する置換率の割合で表すと、触媒無添加の場合には 0.36 であったが、触媒を添加することで 0.96 となり、置換率の向上及び置換反応の選択性の向上が確認できた。これは、Fig. 7 に示すように

$\text{SCN}^-$  が相間移動触媒 ( $\text{Q}^+$ ) によって DMSO 相から THF 相に移動することで、PVC との接触効率が向上したためと考えられる。

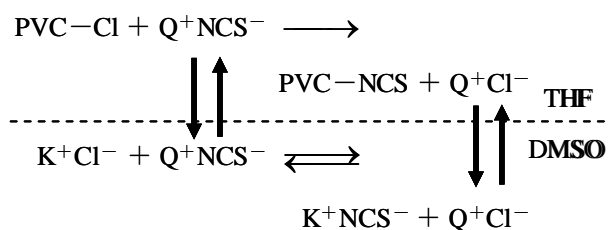


Fig. 7 phase-transfer catalysis

結論=本反応を粉砕による有効表面積の増加を考慮した未反応核モデル(反応律速)を用いて解析した結果、脱塩素速度の時間変化は良好な直線性を示した。また、アレニウスプロットから求めた見かけの活性化エネルギーは軟質 PVC で 110kJ/mol, 硬質 PVC で 80 kJ/mol と、化学反応律速として十分な値であり、本モデルが妥当であることが示された。

種々の求核体/EG 溶液を用いて軟質及び、硬質 PVC を反応させた結果、いずれの場合も脱離反応率に対して置換反応率の値は小さかった。軟質及び硬質 PVC において、比較的置換率の高かった  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{NaN}_3$  でも、全脱塩素反応に対する置換反応の割合は 20 ~25%程度であった。 $\text{NaI}$  を用いた場合、ほぼ脱離反応のみであったが、これは  $\text{I}^-$  が強い求核体である一方、優れた脱離基であるため、置換後に脱離したためと考えられる。置換率の割合は、これらの求核体を用いて PVC ホモポリマーを反応させた場合と同等であり、置換反応の選択性のついては実際に用いられている PVC でも変化はない。

$\text{NaOH}$  を求核体として用いた場合には、軟質及び硬質 PVC に含まれる添加剤の影響によ

る脱塩素率の低下が認められたが、他の求核体では脱塩素率の低下は見られなかった。

THF を溶媒とする KSCN を用いた PVC の置換反応を行うためには、KSCN を予め別の溶媒に溶解させておき、その後で PVC を溶解した THF と混合する必要がある。検討の結果、その溶媒には DMSO が最適であった。

THF-DMSO 混合溶媒系における生成物の構造解析により、その溶媒系における KSCN を用いた PVC の置換反応では、イソチオシアネート構造( $-N=C=S$ )が選択的に置換されることがわかった。また、UV スペクトルの解析により副反応として脱離反応が起きており、その際につくられる炭素の二重結合は、ジエン程度の長さの共役二重結合であることがわかった。

THF-DMSO 混合溶媒系における KSCN を用いた PVC の置換反応で種々の反応条件を変えて、それが置換率および脱離反応率に及ぼす影響について調べた。結果、反応温度は室温、KSCN 濃度は $[KSCN]/[Cl]=4$ とするのが妥当であり、THF と DMSO の混合比は THF:DMSO =1:1 の時に置換率 4.1%に対し脱離反応率 0.9%と、置換反応の選択性が高い反応率が得られた。また、反応時間 10 時間程度で置換率の増加は頭打ちとなった。相間移動触媒を用いた場合には THF:DMSO=1:2 の場合でも、置換率 5.4%、脱離反応率 0.2%と置換反応の選択性が向上した。

以上より、本研究における置換率で PVC に新たな機能を発現できるならば、本研究の目的である、PVC の一部に SCN を置換することで、PVC の性質を残しつつ新たに機能付与することは、THF/DMSO 混合溶媒系を用いることで達せられると考えられる。

#### 英語概要

- ・ 研究課題名 = 「Upgrade Recycling of Products containing Halogen by Dechlorination with Substitution and Recovery of valuable Metals」
- ・ 研究代表者名及び所属 =  
Toshiaki Yoshioka, Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University
- ・ 共同研究者名及び所属 =  
Tomohito Kameda, Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University

- 要旨 (200 語以内) = We investigate the effectiveness of the of NaOH/ethylene glycol (NaOH/EG) for dehalogenation of PVC and automobile shredder residue using ball mill. Efficient dehalogenation was achieved at atmospheric pressure by combining the use of EG as a replacement solvent for NaOH with ball milling, which improve contact between samples and OH<sup>-</sup> in solution. The modified shrinking-core model was appropriate to explain the dechlorination process. The reaction of PVC in nucleophile (Nu)/ethylene glycol(EG), Nu/DMF or Nu/DMSO solution was found to result in substitution of Cl in PVC with Nu from solution, in addition to the straight elimination of HCl, both of which led to the dechlorination of PVC. The ratio of substitution to dechlorination was notable, descending in order OH<sup>-</sup> and SCN<sup>-</sup>.
- キーワード (5 語以内) = Upgrade Recycling、 Dechlorination、 Substitution、 PVC、