

ポリ塩化ビニルの湿式脱塩素における 溶媒及び求核体の効果

(東北大学 環境保全センター¹⁾, 東北大学大学院 環境科学研究科²⁾,
東北大学名誉教授³⁾) ○小野雅彦¹⁾・亀田知人²⁾・Grause Guido²⁾・
吉岡敏明^{2)*}・溝口忠昭¹⁾・奥脇昭嗣³⁾

著者らはこれまで、含塩素プラスチックを大気圧下の NaOH/EG 溶液中で処理すると、高度に脱塩素が進むことを見出した。本研究では、PVC の湿式脱塩素における溶媒種の効果を EG を含む 4 種類のジオール溶媒を用いて検討した。その結果、PVC と溶媒との相溶性が高いほど脱塩素が促進された。また、求核体として KSCN を用いたところ、EG 中では脱離反応による脱塩素が優先的に進んだが、一部 SCN⁻の置換反応により脱塩素することも明らかになった。相関移動触媒を含む水中では置換反応と脱離反応がほぼ同程度の割合で進んだ。

【緒言】

ポリ塩化ビニル(PVC)などの塩素系プラスチックを含む廃プラスチックのケミカルリサイクルでは、熱分解時に生成する塩化水素による装置腐食や有機塩素化合物の副生を抑制するため、前処理として脱塩素処理が必要である。これまで PVC の湿式脱塩素はアルカリ存在下で促進され、NaOH/エチレングリコール(EG)を溶媒とした場合、NaOH 水溶液と比較して高度に脱塩素できることが報告されている^{1) 2)}。そこで本研究では、PVC の脱塩素挙動における溶媒種の効果を、EG を含めた 4 種類のジオール溶媒を用いて検討した。また、求核体として KSCN を用いて、湿式脱塩素における求核体の効果を検討した。

【実験】

溶媒の効果を検討するため EG、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、及びプロピレングリコール(PG)の 4 種類の溶媒を用いた。容積 100ml の三口フラスコに所定濃度の NaOH/ジオール 50ml を仕込み、100ml/min で窒素を流通させた。これを所定温度のシリコンオイルバスに設置し、溶液が所定温度に達した後 PVC 粉末 0.1g を投入し、脱塩素処理を行った。求核体として SCN⁻を用いた場合は、所定濃度の KSCN/EG または硫酸水素テトラブチルアンモニウム(TBAH)を加えた KSCN 水溶液 50ml 中で同様に脱塩素処理を行った。脱塩素率は反応溶液中の塩素分をイオンクロマトグラフィーで測定し求めた。また残渣の元素分析によりその化学組成を算出し、フーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR)によって化学構造を解析した。

【結果及び考察】

1)PVC の湿式脱塩素における溶媒の効果

Fig.1 に 110°Cでの PVC の脱塩素挙動に及ぼす溶媒の影響を示す。溶媒と脱塩素率の関係は TEG>DEG>PG>EG の順であり、TEG が最大であった。各溶媒の溶解度パラメータ (SP 値) に注目すると (Table1), PVC と溶媒との SP 値の差 (ΔSP) が小さいほど脱塩素率は高かった。

Table 1. Solubility parameter

	δ [MPa ^{1/2}]
PVC	19.1~20.1
TEG	21.9
DEG	24.8
PG	25.8
EG	29.9
Water	47.9

これは、 ΔSP が小さいほど相溶性が高く、PVC 粒子の内部まで溶媒が浸透でき、 OH^- と粒子表面の Cl との接触効率が向上したためと考えられる。そこで、脱塩素率が最も大きく、PVC との相溶性が高い TEG を用いて脱塩素挙動を検討した。

Fig.2 に TEG 溶媒を用いた PVC の脱塩素挙動に及ぼす温度の影響を示す。150°C までは温度上昇に伴い、脱塩素率は大きくなったが、190°C では低下した。この時、脱塩素 PVC の色調は、150°C で黄色、190°C で黒色であったことから、190°C の場合には二重結合や架橋構造が発達していることが推察される。つまり、脱塩素は OH^- による置換反応と脱離反応が競合的に起こるものの、190°C では脱離反応が優先的に進み、粒子表面に二重結合や架橋構造が多く形成されたと考えられる。これにより、粒子内部への溶媒の浸透が抑制され、粒子内部の脱塩素が進行しなかったと考えられる。

2) PVC の湿式脱塩素における求核体の効果

Fig.3 に 190°C、1M KSCN/EG 中で 24 時間または 80°C、1M KSCN 水溶液(TBAH0.04M)中で 48 時間反応させた PVC の FT-IR スペクトルを示す。反応後のスペクトルには 1600cm^{-1} 付近に $\text{C}=\text{C}$ 伸縮振動による吸収が認められ、脱離による脱塩素が進んでいることが分かる。一方、 2100cm^{-1} 付近に SCN^- 基由来の吸収が認められることから、 SCN^- による置換反応も併発していることが示唆される。

KSCN/EG 中で反応させた場合、脱塩素率 97% に対し SCN^- 置換率 18% と脱離反応が優先的に進んだ。KSCN 水溶液中で反応させた場合、脱塩素率 24% に対し SCN^- 置換率 12% であることから、脱離反応と置換反応がほぼ同程度の割合で進んでいると考えられる。

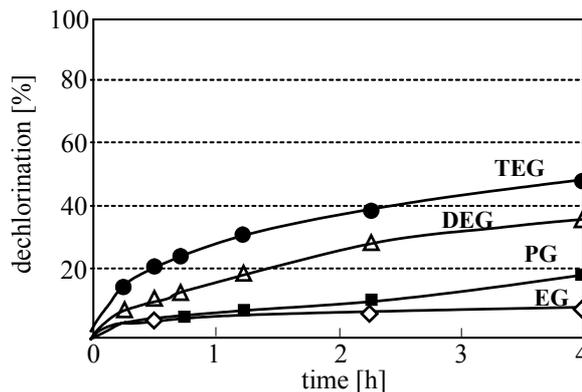


Fig.1 Effect of solvent on dechlorination (110°C, 1M NaOH/diol)

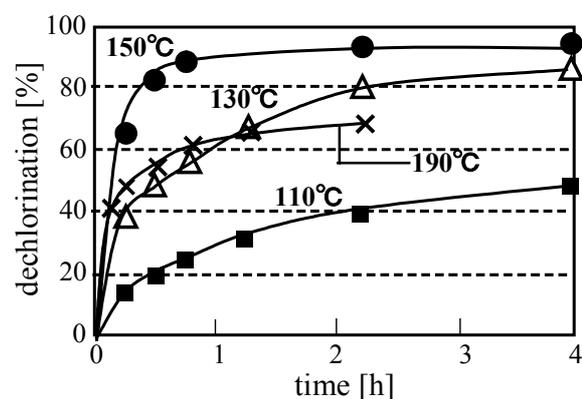


Fig.2 Effect of temperature on dechlorination (1M NaOH/TEG)

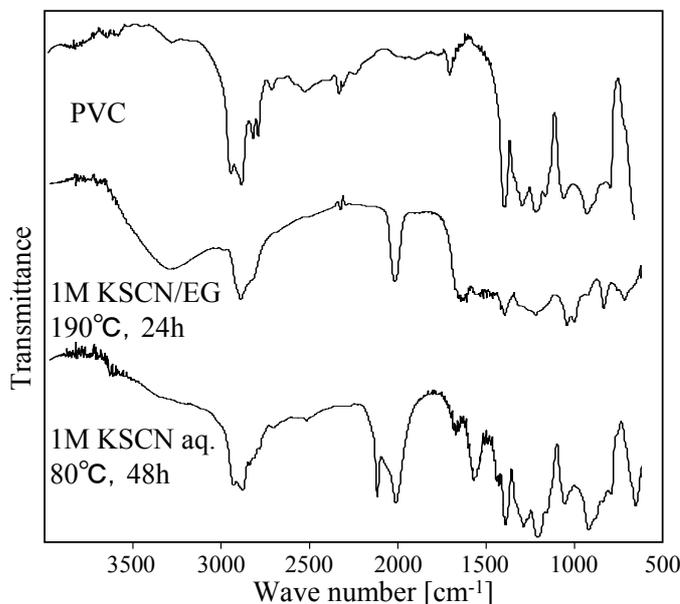


Fig.3 FT-IR spectra of PVC and reacted PVC

【参考文献】

1) 今井将吾, FSRJ 第 5 回討論会予稿集, (2002).

2) 和地慎太郎, FSRJ 第 7 回討論会予稿集, (2004).