

機関番号：13601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750120

研究課題名 (和文) ポリ塩化ビニルの完全脱塩素化と残留固体の有効利用

研究課題名 (英文) Thorough dechlorination of poly(vinyl chloride) and applications of the dechlorinated solid

研究代表者

岡田 友彦 (OKADA TOMOHIKO)

信州大学・工学部・助教

研究者番号：30386552

研究成果の概要 (和文)：酸化亜鉛共存下でポリ塩化ビニル (PVC) を比較的低温 (200°C またはそれ未満) にて熱処理することにより、塩化水素ガスは実質上発生せず、ほぼ完全に脱塩素反応が進行したことがわかった。得られた残留固体をスルホン化することにより、触媒や吸着剤などとしての応用性についても検討した。その結果、得られたスルホン化物は、市販のイオン交換樹脂と同等のイオン交換容量 (約 2 meq/g) であり、気相の有機化合物でも特に芳香族化合物を吸着し、アルコールの気相脱水反応に活性な固体酸であることがわかった。

研究成果の概要 (英文)：Poly(vinyl chloride) (PVC) was thoroughly dechlorinated in the presence of zinc(II) oxide without evolving HCl gas at a lower temperature. Sulfonation of the dechlorinated PVC was conducted to induce adsorbents and catalysts. Cation exchange capacity of the sulfonated solid was ca. 2 meq/g close to the value of a commercially available cation exchange resin. The sulfonated sample adsorbed organic compounds from vapor phase, especially an aromatic compound, and activated a vapor phase alcohol dehydration reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：環境技術，廃棄物処理，高分子構造・物性，触媒，ポリ塩化ビニル

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄物としてのポリ塩化ビニル (PVC) を処理する方法は、埋め立て処理によるのみである。埋め立て処理の処分場不足から、近年では熱分解油化する方法が模索されている。一般に PVC の熱分解は 300°C 以上で進行し、塩化水素ガスを多量に発生するとともに有

機塩素化合物を含む油状成分を生成することが知られており、塩化水素ガスによる装置の腐食や有機塩素化合物による油分の汚染は不可避である。このため、PVC の脱塩素について内外で研究がなされている。Ca, Na 等の塩基性酸化物や鉄化合物共存下での熱分解による生成塩化水素の中和除去などがそ

の例である。この中で、PVC 中の塩素は 200°C という低温で酸化亜鉛と反応し、塩化水素を発生せず水のみが生成し、油状成分は生成しないことが知られているが、反応のメカニズムについてはわかっていない。また、この反応を利用すれば、PVC を低温で脱塩素・無害化でき、脱塩素した固体が得られる。この脱塩素 PVC を高付加価値化することはリサイクルの観点からも重要である。

## 2. 研究の目的

酸化亜鉛共存下で PVC を比較的低温度 (200°C またはそれ未満) にて熱処理することにより、PVC に含まれる塩素が酸化亜鉛によって引き抜かれるメカニズムについて検討すること、得られる残留固体を触媒や吸着剤などとして応用する方法を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 1) 酸化亜鉛による PVC の脱塩素特性

硬質 PVC の場合、を一旦有機溶媒で溶かして酸化亜鉛粒子表面にコーティングした、他方、可塑剤入り PVC の場合では、酸化亜鉛とを加熱混練 (200°C 未満で、脱塩素反応が起こらない温度) することにより、酸化亜鉛を PVC 樹脂中に分散させた。このような前処理の後、いずれも窒素流通下で所定温度で熱処理した。このとき発生塩化水素量の定量を合わせて実施した。熱処理後、過剰の酸化亜鉛を洗浄により分離し、炭素質固体中の残留塩素量を Mohr 法にて測定した。炭素質固体の構造について、FT-IR、固体  $^{13}\text{C}$ -NMR などにより評価した。

### 2) 脱塩素した PVC の有効利用法について

残留固体を濃硫酸と 100°C で反応させることによりスルホン化を行った。得られたスルホン化物について、XPS、CHNS 元素分析、

FT-IR、固体  $^{13}\text{C}$ -NMR などにより評価した。また、 $\text{H}^+$  と  $\text{Na}^+$  とのイオン交換反応、窒素吸着、金属イオン吸着、有機物吸着、気相触媒反応試験などを実施し、スルホン化物の応用性について検討した。

## 4. 研究成果

### 1) 酸化亜鉛による PVC の脱塩素特性

硬質 PVC を酸化亜鉛粒子表面にコーティングした後、160°C で 2 時間または 200°C で 0.5 時間熱処理するとほぼ完全に脱塩素化することがわかった。また、発生ガスは水のみであり、有害な塩化水素や油状成分は実質的に発生せず、塩素は含塩素亜鉛化合物として回収された。得られた残留固体の FT-IR、固体  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析から、PVC は脱塩素反応によって 3 個の炭素と  $\sigma$  結合した炭素が重合した構造を多量に含む構造に変化することがわかった。このことから、PVC の脱塩素化は、酸化亜鉛が PVC から塩素を直接引き抜き、主鎖間の架橋反応が進行した結果であると考察した。可塑剤入り PVC と酸化亜鉛を加熱混練し熱処理しても結果、塩化水素ガスは実質上発生せず、ほぼ完全に脱塩素反応が進行したことがわかった。樹脂中に可塑剤が含まれている場合でも、酸化亜鉛と PVC との接触面積を増やすことにより、脱塩素反応が進行しやすくなることを実験的に示した。

### 2) 脱塩素した PVC の有効利用法について

100°C でスルホン化した場合、 $\text{H}^+$  と  $\text{Na}^+$  との交換量から求めたイオン交換容量は 1g あたり約 2 ミリ当量であり、市販の強酸性イオン交換樹脂とほぼ同等の値を示した。XPS 分析から、このスルホン化物に含まれるイオン交換基はスルホ基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) であり、CHNS 元素分析から求めた C:S モル比 (=18:1) と中和滴定により求めたイオン交換容量とを比較した結果、樹脂中のスルホ基は実質上すべてイオン交換基として機能することが明ら

かとなった。

スルホン化物に対する有機化合物の気相からの吸着試験を実施した結果、脱塩素 PVC から調製したスルホン化物は、芳香族炭化水素と強く相互作用する固体であることがわかった。また、塩基性化合物の吸着量は、スルホン化物のイオン交換容量 (約 2 meq/g) とほぼ同等であり、スルホ基が吸着点として機能することがわかる。エタノールの気相脱水反応試験を、80-290℃での昇温反応および 130℃での定温反応により行った結果、130℃での反応生成物はジエチルエーテルのみであり、反応を開始して 27 時間経過しても、この高い反応選択性を維持した。さらに、290℃まで昇温しても反応活性を示したことから、スルホン化物は不活性雰囲気において 300℃程度まで安定であることもわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Okada, T., Watanabe, N., Sakai, T., Haeiwa, T., Mishima, S. 査読有, Fabrication of acid-tolerant magnetic Co@SiO<sub>2</sub> core-shell particles with dense silica shell. *Chem. Lett.*, **40**, 106-107 (2011).
- ② Okada, T., Matsutomo, T., Ogawa, M. 査読有, Nanospace engineering in methylviologen modified hectorite-like layered silicates with varied layer charge density for the adsorbents design. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 539-545 (2010).
- ③ Tanaka, Y., Okada, T., Ogawa, M. 査読有, Adsorption of tetrakis(*p*-sulfonatophenyl)porphyrin on kaolinite. *J. Porous Mater.*, **16**, 623-629 (2009).
- ④ Okada, T., Mishima, S., Yoshihara, S. 査読

有, One-pot synthesis of inorganic-organic hollow microsphere solid-acid catalysts in a W/O microemulsion system. *Chem. Lett.*, **38**, 32-33 (2009).

- ⑤ Okada, T., Konno, T., Ogawa, M. 査読有, Luminescence quenching of tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) in the interlayer space of saponite by sulfur dioxide. *Clay Sci.*, **14**, 43-48 (2008).

[学会発表] (計 8 件)

- ① Okada, T., Ogawa, M., Adsorption of Organic Compounds onto Methylviologen Modified Smectites with Varied Layer Charge Density, *Proc. Asian Clay Conf. (The Clay Science Society of Japan)*, Nagoya, 49-52 (Invited lecture) 2010 年 9 月 6 日.
- ② Okada, T., Matsutomo, T., Ogawa, M., Nanospace engineering in methylviologen modified hectorite-like layered silicates with varied layer charge density for the adsorbents design. *Book of Abstract of the 2010 SEA-CSSJ-CMS-Trilateral Meeting on Clays*, Sevilla, 385-386, 2010 年 6 月 10 日.
- ③ 倉澤真理恵・魚谷洋介・森本昌季・宇佐美久尚・岡田友彦・三島彰司, 脱塩素 PVC のスルホン化物を触媒としたアルコールの気相脱水反応, 第 105 回触媒討論会, 宮崎大学, 2009 年 9 月 30 日
- ④ Watanabe, N., Setta, M., Okada, T., Haeiwa, T., Sakai, T. and Mishima, S. Inclusion of Cobalt in Hollow Polyorganosiloxane microspheres by Using a W/O Emulsion. *Proc. Int. Symp. Zeolites Microporous Cryst. (ZMPC2009)*, Tokyo, 67, 2009 年 8 月 4 日.
- ⑤ 森本昌季・岡田友彦・宇佐美久尚・小須

田崇・三島彰司, 酸化亜鉛を用いて得たポリ塩化ビニルの低温脱塩素化物のスルホン化, 日本化学会第 89 春季年会, 日本大学, 2009 年 3 月 27 日

- ⑥ 岡田友彦・清水卓也・宇佐美久尚・三島彰司, 酸化亜鉛を用いて調製したポリ塩化ビニルの低温脱塩素化物の構造, 日本化学会第 89 春季年会, 日本大学, 2009 年 3 月 27 日
- ⑦ Okada, T., Mishima, S. and Yoshihara, S., “Preparation of a hollow microsphere solid-acid catalyst and application to vapor phase ethanol dehydration” The IUMRS International Conference in Asia 2008, Nagoya, EEO-13, 2008 年 12 月 10 日.
- ⑧ Mishima, S., Okada, T. and Yoshihara, S., “Preparation of hollow microsphere solid-acid catalysts and application to vapor phase ethanol dehydration.” 14<sup>th</sup> ICC Pre-symposium, Kyoto, 237-237, 2008 年 7 月 9 日

〔図書〕(計 2 件)

- ① 小川誠・岡田友彦 第 3 編 素材としての粘土鉱物応用, 第 1 章「吸着剤から検出へ」, 第 5 章 「バイオハイブリッド」小川誠監修, 機能性粘土素材の最新動向, シーエムシー出版, pp.193-206, 241-249 (2010).
- ② 岡田友彦, 「第 3 章 吸着と物質分離技術」藤井恒男編, グリーンテクノロジー～化学からのアプローチ～, 中央経済社, pp.65-91 (2009)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 陽イオン交換樹脂  
発明者: 三島 彰司, 岡田 友彦  
権利者: 信州大学  
種類: 特許

番号: 2009-059840  
出願年月日: 2009 年 3 月 12 日  
国内外の別: 国内

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.WpDFbpkh.html>

6. 研究組織  
(1) 研究代表者  
岡田 友彦 (OKADA TOMOHIKO)  
信州大学・工学部・助教  
研究者番号: 3 0 3 8 6 5 5 2