

## 塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体の液相酸化法によるケミカルリサイクリング

Chemical Recycling of Vinylidene Chloride-Vinyl Chloride Copolymer by Oxygen-oxidation in Aqueous Solutions at Elevated Temperatures.

吉岡 敏明\*・古川 慶一\*\*・佐藤 次雄\*\*\*・奥脇 昭嗣\*\*\*\*

Toshiaki Yoshioka Keiichi Furukawa Tsugio Sota Akistugu Okuwaki

## 1. はじめに

プラスチックは丈夫で軽量、加工が容易であることや安い等の理由から、各産業から日常生活に至るまで不可欠な素材として1,200万t以上(92年)も生産され、現代の経済社会にプラスチックがもたらす効果は多大である。一方、長所は量産により短所になり、使用後の処理が困難なプラスチックの排出量は年々増加し、92年には690万tに達し、ゴミ問題の代表格でもある。

廃プラスチックのリサイクルは、地球温暖化防止およびそれと不可分の関係にある環境問題や資源・エネルギー問題の立場から、21世紀を展望したときその有効な処理技術の開発に取り組むべき最重要課題である。

廃プラスチックのリサイクルには、(1)マテリアルリサイクル、(2)サーマルリサイクルおよび(3)ケミカルリサイクルがある。日本では、焼却炉が普及していることもあり、とりわけ(2)のサーマルリサイクルが行われ、一般廃棄物に係わるプラスチックの約28%が自治体の廃棄物処理施設において焼却され、発電や熱回収されている。しかし、ポリ塩化ビニル(PVC)やポリ塩化ビニリデン(PVDC)等の有機塩素系プラスチックは塩素を含むので、焼却時に多量の塩化水素を発生してボイラーチューブを腐食させ、微量のダイオキシンを副生する。一方、これらは食塩電解の最大の塩素消費先として期待されていることから、有用な化学原料に転換する新しいリサイクル方法の開発が期待されている。

著者らはこれまでPVC粉末<sup>1,2)</sup>、硬質および軟質ポリ塩化ビニル<sup>3)</sup>を高温水溶液中の反応により、シュウ

酸やベンゼンカルボン酸類に転換できることを明らかにしてきた。ここでは、食品用のラップ等に広く用いられ、一般廃棄物中に多く含まれる塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体を濃厚アルカリ溶液中で酸素酸化し、シュウ酸やベンゼンカルボン酸類として転換できることを明らかにしたので報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試料および試薬

実験には塩化ビニリデン-塩化ビニル(VDC-VC)共重合体粉末を用いた。VDCとVCのモノマー重量比は元素分析値(C: 26.53wt%, H: 2.45wt%, Cl: 70.36wt%)よりVDC/VC=86/14であった。その他の試薬は市販の特級品を用いた。

## 2.2 酸素酸化

試料3g、水50mlおよび所定量のNaOHを仕込んだテフロン製ビーカーを内容積300cm<sup>3</sup>の攪拌機付きオートクレーブに入れ、密封し、窒素置換後、所定温度まで3°C/minで昇温した。所定温度に達した後、所定の圧力まで酸素加圧し、この時を反応開始とした。テフロン製のかき混ぜ翼を使用し、温度はオートクレーブ本体胴部においてアルメル-クロメル熱電対を用いて測定し、PID温度制御装置で温度変動範囲を±2°C以内に保った。また、酸素圧は常に一定になるように適時に酸素を圧入した。反応終了後、かき混ぜを停止し、オートクレーブを空冷した。室温まで放冷した後、オートクレーブ内のガスを抜き、ビーカーを取り出し、反応生成物を純水で洗い、水可溶性生成物を溶解した後、1G4ガラスフィルターで残留物を濾別し、500mlに希釈して反応生成液とした。

\* 東北大学工学部分子化学工学科助手  
 \*\*\* " 反応化学研究所教授  
 \*\*\*\* " 工学部分子化学工学科教授  
 〒 980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

\*\*ミノルタ(株)高槻研究所  
 〒 569 大阪府高槻市桜町1-2

## 2.3 分析

### (1) シュウ酸および塩化物イオン

反応生成液 5 ml を H<sup>+</sup> 型陽イオン交換樹脂に通し、Na<sup>+</sup> を取り除き、100 ml に希釈してイオンクロマトグラフ（カラム：DIONEX AS-3）によってシュウ酸と塩化物イオンを同時に定量した。

### (2) ベンゼンカルボン酸類

ベンゼンカルボン酸類は、反応生成液 5 ml を H<sup>+</sup> 型陽イオン交換樹脂に通し、Na<sup>+</sup> を取り除き、NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 緩衝溶液（pH 9.6~9.8）を加え、50 ml に希釈して、イオンクロマトグラフ（カラム：OmniPac PAX-100, 検出器：UV254nm）によってグラジエント法（溶離液：50 mM NaCl / 0.2 mM NaOH / 20% CH<sub>3</sub>CN (60-0% / 45 min), 500 mM NaCl / 2.0 mM NaOH / 20% CH<sub>3</sub>CN (40-100% / 45 min)）によって定量した。

### (3) CO<sub>2</sub>

ガスピペットに反応生成液 50 ml を取り、硫酸酸性として CO<sub>2</sub> を発生させ、マイクロシリンジにより気相を分取し、TCD 型ガスクロマトグラフ（カラム：シリカゲル / ステンレス）により絶対検量線法により CO<sub>2</sub> を定量した。

### (4) 水可溶酸

反応生成液中のシュウ酸以外の生成物をベンゼンカルボン酸類も含めて水可溶酸とし、その炭素量は、全有機炭素計によって測定した炭素量からシュウ酸の炭素量を差し引いて求めた。

## 2.4 定義

分解率、シュウ酸収率、CO<sub>2</sub> 収率およびベンゼンカルボン酸収率を以下のように定義した。

$$\text{分解率 (\%)} : \{(W_o - W_r) / W_o\} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{シュウ酸収率 (C\%)} : (2 m_{ox} / m_p) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{CO}_2 \text{ 収率 (C\%)} : (m_c / m_p) \times 100 \quad (3)$$

ベンゼンカルボン酸収率 (C%) :

$$\{(m_{bc} \times N_c) / m_p\} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{水可溶酸収率} : \{(m_{roc} - 2 m_{ox}) / m_p\} \times 100 \quad (5)$$

ここで W<sub>o</sub> は反応前の VDC-VC 共重合体の重量、W<sub>r</sub> は反応後の残留物重量、m<sub>p</sub> は反応前の VDC-VC 共重合体中の炭素のモル数であり、m<sub>ox</sub>、m<sub>c</sub>、m<sub>bc</sub> および m<sub>roc</sub> は生成したシュウ酸、CO<sub>2</sub>、ベンゼンカルボン酸のモル数および水可溶分の全有機炭素量を表す。N<sub>c</sub> は各ベンゼンカルボン酸の 1 分子当たりの炭素数を表す。

## 3. 結果と考察

### 3.1 脱塩化水素

本系における 150~250°C、2.5~25 mol/kg-H<sub>2</sub>O (m)、酸素圧 1~5 MPa、1~5 時間の反応条件下において、VDC-VC 共重合体の脱塩化水素率は 100% に達し、PVC より脱塩化水素が容易に進行した<sup>1)</sup>。VDC の脱塩化水素は二段階で進行し<sup>4~7)</sup>、一段目は 140~200°C で、PVC と同様に Zipper 機構で進み、さらに、200°C で Diels-Alder 縮合反応により二段目の脱塩化水素と炭素間の橋かけが熱分解で起こることが知られている。したがって、本系においても、熱分解と同様に脱塩化水素が起きていると考えられる。VDC-VC 共重合体が完全に分解した後も脱塩化水素率はほぼ 100% であった。このことから、測定条件の範囲内では、以下に述べる水可溶酸類にはほとんど有機塩素化合物がないと考えられる。

### 3.2 水可溶酸の組成

NaOH 濃度 15 mol/kg-H<sub>2</sub>O (m)、250°C、酸素圧 5 MPa、5 時間の反応により、水可溶酸、シュウ酸および CO<sub>2</sub> が生成した。図-1 に水可溶酸のイオンクロマトグラムを示す。石炭の酸化生成物と同様多数の芳香族カルボン酸混合物であることがわかった<sup>8,9)</sup>。脱塩化水素した VDC には (1) 炭素間の二重結合や三重結合が含まれること、(2) Cl<sup>-</sup> が OH<sup>-</sup> と置換した後互変異性あるいは脱離によって生成した C=O が含まれることや、(3) 芳香環構造が含まれることが知られている<sup>10,11)</sup>。したがって、本系におけるベンゼンカルボン酸類等の

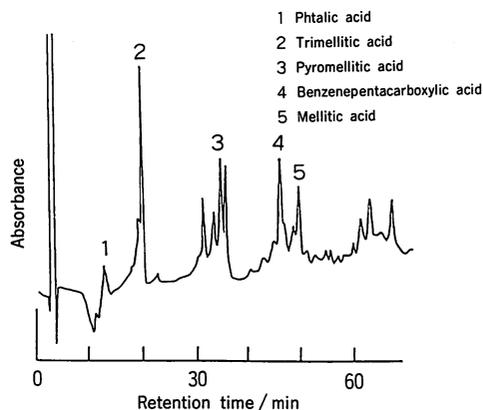


図-1 Ion chromatogram of the water-soluble acids in the product under 15m NaOH at 250°C and 5 MPa of Po<sub>2</sub> for 5 h.

水可溶酸類は、脱塩化水素したVDC-VC共重合体が酸化される際、その構造中に含まれる酸化されにくい芳香環が残るためと考えられる。

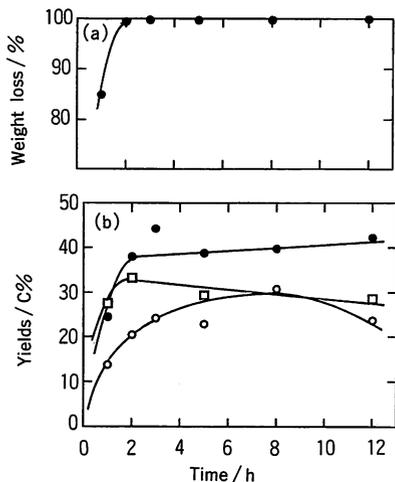
各成分は、保持時間が接近して、ピーク分離が不十分で、かつベースラインも少しずつ上昇しているため、正確に定量できなかつた。そこで、1, 2, 3, 4, および5のフタル酸 (PA), トリメリット酸 (TMA), ピロメリット酸 (PMA), ベンゼンペンタカルボン酸 (BPA) およびメリット酸 (MA) のベンゼンカルボン酸のみ定量を試みた。上記5種のベンゼンカルボン酸類は、クロマトパックC-R 6 Aを用い、濃度既知の標準試料の波形と反応溶液のそれとをTime Window法により波形処理して求めた。

3.3 酸素酸化におよぼす反応条件の影響

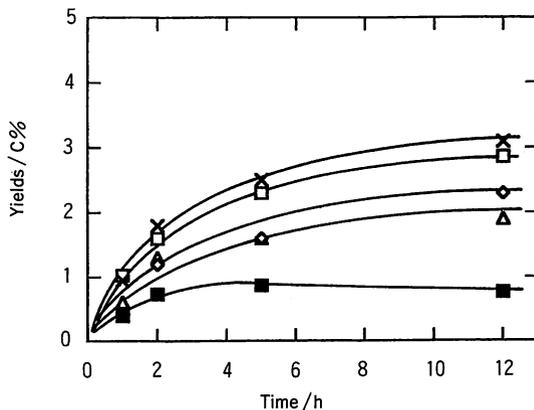
250°C, 15mNaOH, 酸素圧5 MPa, 5時間においてシュウ酸収率に対するかき混ぜ速度の影響を250, 500, 750, 1000および1500rpm について予め実験した。シュウ酸収率は750rpm までは増加したが、それ以上では23~25%でほぼ一定になったことから、かき混ぜ速度は常に1000rpm で行った。

(1)反応時間の影響

250°C, 15mNaOH, 酸素圧5 MPa における分解率および各酸化生成物に対する反応時間の影響をそれぞれ図-2(a)および(b)に示す。VDC-VC共重合体は容易に脱塩化水素し、分解率は1時間で85%, 2時間以降



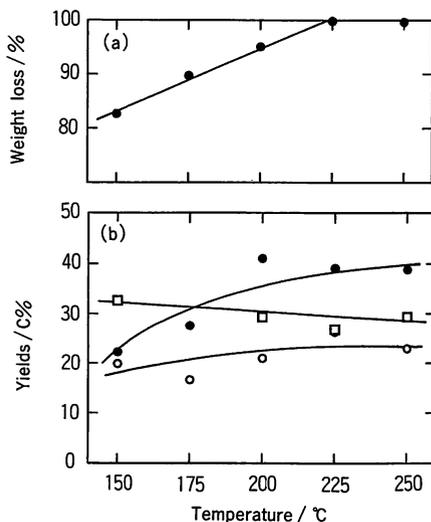
○ Oxalic acid, ● CO<sub>2</sub>, □ Water-soluble acids  
 図-2 Effect of reaction time on the (a) weight loss of VDC-VC copolymer, (b) yields of oxalic acid, CO<sub>2</sub> and water-soluble acids in 15 m NaOH at 250°C and 5 MP of Po<sub>2</sub>.



□ Phthalic acid, △ Trimellitic acid, × Pyromellitic acid, ◇ Benzenepentacarboxylic acid, ■ Mellitic acid

図-3 Effect of reaction time on the yields of benzenecarboxylic acids in 15 m NaOH at 250°C and 5 MPa of Po<sub>2</sub>.

で99~100%に達した。また、シュウ酸収率とCO<sub>2</sub> 収率は時間とともに増加したが、8~12時間ではシュウ酸がCO<sub>2</sub> に酸化されるため収率が低下した。水可溶酸収率は2時間で33.3%であったが、その後、徐々に酸化され、12時間では28.6%に低下した。一方、ベンゼンカルボン酸収率は図-3に示すように、時間とともに増加した。PVCの液相酸素酸化では、PAの割



○ Oxalic acid, ● CO<sub>2</sub>, □ Water-soluble acids

図-4 Effect of reaction temperature on the (a) weight loss of VDC-VC copolymer, (b) yields of oxalic acid, CO<sub>2</sub> and water-soluble acids in 15 m NaOH at 5 MPa of Po<sub>2</sub> for 5 h.

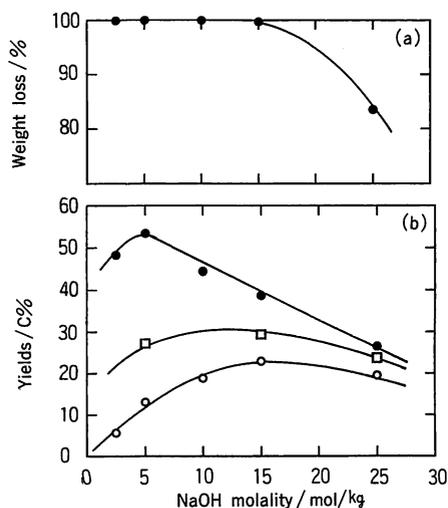
合が高かったが、VDC-VC共重合体ではPMA、BPAやTAの割合も高かった。これらは、VDC-VC共重合体がPVCよりも脱塩化水素し易いため、芳香環構造を持つ分子量の大きなカルボン酸類が中間体として多く生成し、これらがベンゼンカルボン酸類に酸化されるためと考えられる。

### (2)反応温度の影響

15mNaOH, 酸素圧 5 MPa, 5時間における分解率および各酸化生成物に対する反応時間の影響を図-4(a)および(b)に示す。分解率は150°Cでも83%に達し、直線的に増加し225°Cではほぼ完全に分解した。シュウ酸収率とCO<sub>2</sub>収率も温度が高いほど増加したが、水可溶酸収率は減少した。これは、温度が高いほど酸化速度が大きくなるため、分子量の大きな水可溶酸がベンゼンカルボン酸、シュウ酸とCO<sub>2</sub>に酸化されたためと考えられる。また、各ベンゼンカルボン酸収率は温度が高いほど増加した(表1)。これは、温度が高いほど脱塩化水素したVDC-VC共重合体中に芳香環構造が発達し、各ベンゼンカルボン酸は、それらの酸化により生成したと考えられる。

### (3)NaOH濃度の影響

250°C, 酸素圧 5 MPa, 5時間の条件下でVDC-VC共重合体を酸素酸化した時の分解率におよぼすNaOH濃度の影響を図-5(a)に示す。15m以下では分解率は99



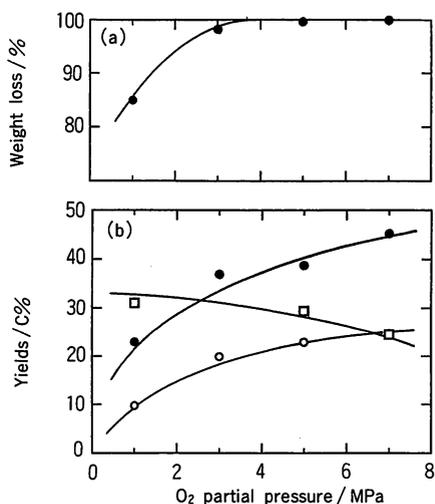
○ Oxalic acid, ● CO<sub>2</sub>, □ Water-soluble acids  
 図-5 Effect of NaOH concentration on the (a) weight loss of VDC-VC copolymer, (b) yields of oxalic acid, CO<sub>2</sub> and water-soluble acids at 250°C and 5 MPa of P<sub>O2</sub> for 5 h.

表1 Effect of reaction temperature on the yields of benzenecarboxylic acids.

Temp. (°C)	Yields (C%)				
	PA	TMA	PMA	BPA	MA
150	1.0	0.3	0.2	0.6	0.2
200	—	0.8	1.3	1.2	0.3
225	—	1.4	1.5	1.4	0.5
250	2.3	1.6	2.5	1.6	0.9

~100%であったが、25mでは83%にとどまった。これはPVCの場合と同様に、高NaOH濃度では酸素の溶解度が低下し、酸素による脱塩化水素が十分に促進されないためと考えられる<sup>1,3)</sup>、このことは、高温高濃度のアルカリ水溶液中におけるSiCの腐食が、高濃度では酸素の溶解度の低下により抑制される<sup>12)</sup>ことから支持される。

図-5(b)に各酸化生成物に対するNaOH濃度の影響を示す。CO<sub>2</sub>収率は5mで、シュウ酸収率は15mで最大値を示した。この場合もPVCと同様の結果である。炭素質の酸化では中性から酸性溶液中ではラジカル自動酸化機構で反応が進み、CO<sub>2</sub>を生成するのに対し<sup>13~17)</sup>、塩基性溶液中では、塩基触媒酸素酸化機構によってシュウ酸を生成することが知られている<sup>18,19)</sup>。本系の場合、VDC-VC共重合体が完全に脱塩化水素した時、生成したHClを中和するのに1.2mのNaOH



○ Oxalic acid, ● CO<sub>2</sub>, □ Water-soluble acids  
 図-6 Effect of oxygen partial pressure on the (a) weight loss of VDC-VC copolymer, (b) yields of oxalic acid, CO<sub>2</sub> and water-soluble acids at 250°C and 5 MPa of P<sub>O2</sub> for 5 h.

表2 Effect of oxygen partial pressure on the yields of benzenecarboxylic acids.

Po <sub>2</sub> (MPa)	Yields (C%)				
	PA	TMA	PMA	BPA	MA
1	—	0.7	—	0.2	0.2
5	2.3	1.6	2.5	1.6	0.9
7	2.1	0.9	4.1	2.7	2.1

が必要であり、また、CO<sub>2</sub>を中和するのにさらにNaOHが消費される。したがって、初期NaOH濃度5m付近ではラジカル自動酸化が優先的に進行してCO<sub>2</sub>が生成する。しかし、5m以上15mまではNaOH濃度が高くなるにつれて塩基触媒酸素酸化が進行してシュウ酸収率と水可溶酸収率が增加する。

#### (4)酸素圧の影響

図-6(a)および(b)に250°C15m NaOH, 5時間における分解率および各酸化生成物に対する酸素圧の影響を示す。酸素圧1MPaでは分解率は85%であったが、3MPa以上では98~100%に達した。PVC粉末の場合、分解率は顕著に酸素圧の影響を受けるのに対し、VDC-VC共重合体は酸素圧に大きく影響されなかった。これは、PVCに比べVDC-VCの方が脱塩化水素し易く、250°C, 15m, 5時間では昇温中にほとんど脱塩化水素し、そのため酸素圧の影響が小さいものと考えられる。一方、各酸化生成物収率に対する酸素圧の影響は大きく、シュウ酸収率とCO<sub>2</sub>収率は酸素圧が高いほど増加し、水可溶酸収率は減少した。これは脱塩化水素により生成した炭素質が塩基触媒酸素酸化されることを示す。3~5MPaでほぼ完全に分解した後もシュウ酸収率が増加したのは、塩基触媒による水可溶酸類がシュウ酸とCO<sub>2</sub>へ酸化されるためである。また、表2に示すように、各ベンゼンカルボン酸収率は5MPaまでは増加するが、これも上記と同じ理由によるものである。7MPaでPAやTMAのようなカルボキシル基の少ないベンゼンカルボン酸収率が低下したのは、水酸化物イオンに引き抜かれやすい水素原子が多いためと考えられる。

#### 4. 結論

VDC-VC共重合体を化学原料に転換するケミカル

リサイクリングの立場から、本法における最適条件は、250°C, 15mNaOH, 酸素圧5MPa, 5時間であった。この時、VDC-VC共重合体1kgからシュウ酸無水物230g, ベンゼンカルボン酸120g (TMA換算)が得られた。

謝辞

本研究費の一部はセコム財団の助成によって行った。また、試料を提供して戴いた旭化成工業株式会社に感謝致します。

#### 参考文献

- 吉岡敏明, 安田真也, 川村邦男, 佐藤次雄, 奥脇昭嗣; 日化, (1992), 534.
- T.Yoshioka, K.Furukawa, S.Yasuda, T.Sato and A. Okuwaki; Proc. The 2nd Int. Sympto. on East Asian Resources Recycling Technology, (1993), 100.
- 奥脇昭嗣, 吉岡敏明; 資源処理技術, 41巻, 3号 (1994), 124.
- S.S.Barton, J.R.Dacey and B.H.Harrison; Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 12, (1971), 768.
- S.S.Barton, G.Boulton B.H.Harrison and W.Kemp; Trans. Faraday Soc., 67, (1971), 3534.
- S.S.Barton, P.G.Beswick and B. H.Harrison; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 68, (1972), 1647.
- D.H.Davies, D.H.Everett and D.J.Taylor; Trans. Faraday Soc., 67, (1971), 382.
- 須藤信行, 加藤旨彦, 池上徹, 奥脇昭嗣, 天野杲, 岡部泰二郎; 日化, (1983), 1131.
- T.Oshika and A. Okuwaki; Fuel, 73, No. 1, (1994) 77.
- P.Pendleton, B.Vincent and M.L.Hair; J. Colloid and Interface Sci., 80, (1981), 512.
- F.F.He and H.Kise; J. Polym. Sci: Poly. Chem. Ed., 21, (1983), 1729.
- T.Sato, S.Sato and A.Okuwaki; Corrosion Science, 33, (1992), 591.
- Y.Kamiya, S.Beaton, F.Lafortune and K.U.Ingold; Can. J. Chem., 41, (1963), 2020.
- Y.Kamiya, S.Beaton, F.Lafortune and K.U.Ingold; Can. J. Chem., 41, (1963), 2034.
- A.E.Woodward and R.B.Mesrobian; J. Am. Chem. Soc., 75, (1953), 6189.
- Y.Kamiya and K.U.Ingold; Can. J. Chem., 42, (1964), 1027.
- S.Imamura, Y.Tonomura, N.Kawabata and T.Kitao; Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, (1981), 1548.
- T.Wakabayashi and A.Okuwaki; ibid., 61, (1988), 4329.
- S.Ichinose and A.Okuwaki; ibid., 63, (1990), 159.