# リサイクル化学分野

Recycling Chemistry

# 資源・物質循環型社会の実現を目指して

教授 吉岡 敏明 Professor Toshiaki Yoshioka



Aimed at the realization of a resources-material recycling society

#### 1. Enhancement of the Benzene Yield During Pyrolysis of Terephthalic Acid in the Presence of CaO

From previous research in our laboratory, it is known that the formation of sublimating substances during the pyrolysis of PET can be avoided and mainly benzene is produced in the presence of calcium oxide (CaO) and steam. In this study, terephthalic acid (TPA) was degraded in order to verify the conditions necessary for a high benzene yield and purity.

### 2. Chemical Modification of PVC Using Hetero Atom Containing Nucleophiles

The advanced dechlorination of poly(vinyl chloride) (PVC) and its chemical modification by nucleophilic substitution was examined. Cl was substituted in solution by several nucleophilic reagents such as iminodiacetic acid and alkyl thiol. The product of the first one is intended to act as a chelating resin, and the latter one can be used for the control of the polymer polarity.

### 3. Debromination of High Impact Polystyrene Containing Brominated Flame Retardants

The thermal degradation of plastics containing brominated flame retardants results in the emission of brominated organic compounds. We investigated the debromination of high impact polystyrene (HIPS) containing decabromodiphenyl ethane (DDE) as a brominated flame retardant in NaOH/ethylene glycol (EG) solution. Furthermore, the pyrolytic behavior of HIPS-DDE was investigated.

### 4. Construction of a solvent cycle for the PVC Dehydrochlorination Process

The dehydrochlorination of PVC in NaOH/EG results in an EG solution with a variable NaCl content. In this study, we investigated removal of NaCl from EG by electrodialysis.

#### 5. Hydrogen Production from Lactic Acid by Hydrogen Fermentation

Some bacteria have the ability to produce hydrogen from carbohydrates as it can be found in kitchen garbage. The accumulation of lactic acid is observed during the hydrogen fermentation of kitchen garbage. The hydrogen fermentation of lactic acid was investigated and the best results were found when the pH was altered from 6.0 to 5.0 during the process.

### 6. Development of a Cyclic Treatment Process for Mineral Acids Using Mg-Al Oxide

We have found that Mg-Al oxide can be used as both a neutralizer and a fixative of anion for the treatment of mineral acids. In addition, the recovery of acids and the regeneration of Mg-Al oxide are achieved by the calcination of the product material

# 7. Uptake of Sc<sup>3+</sup> and La<sup>3+</sup> from Aqueous Solutions Using Cu-Al Layered Double Hydroxides Intercalated with EDTA (EDTA-Cu-Al LDHs)

Rare earth metals(REM) are essential for modern technology. In order to maintain the supply with REM, it is necessary to recover this metals from waste water of refining and treatment processes. In this study, the recovery of REM (Sc, La) from aqueous solutions was investigated using edtaCu-Al LDHs.

# 1. 生石灰を触媒としたテレフタル酸の熱分解によるベンゼン転化率の向上

熱分解油化はメカニカルリサイクルでは処理できない廃PET 製品にも適用可能な技術の一つである。当研究室ではPETに生 石灰を添加して熱分解することにより、選択的にベンゼンを生 成することを報告している。本研究では、テレフタル酸を用い て種々の条件を検討し、ベンゼン転化率及び生成油中のベンゼ ン純度を向上することに成功した(Fig.1)。

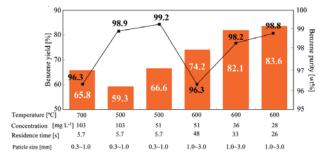


Fig.1 Benzene yield and purity at different conditions.

# 2. ヘテロ原子含有求核試薬を用いたPVCの 置換反応

プラスチックの一種であるポリ塩化ビニル(PVC)は包装材やコードの被覆剤、医療用品など様々な製品に利用されている汎用性の高いプラスチックである。しかし、熱分解処理の際に塩化水素を発し、装置を腐食させるという問題点がある。本研究室ではFig.2に示すような塩素との求核置換反応により、脱塩素と同時に新たな機能を付与するアップグレードリサイクルについて検討を行い、イミノ二酢酸及びアルキルチオールを用いたPVCの修飾反応を行った。前者はPVCのキレート樹脂化、後者は高分子の極性の制御を目的としている。

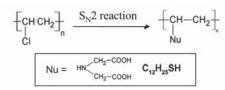


Fig.2  $S_N$ 2 reaction of PVC using hetero atom containing nucleophiles.



准教授 亀田 知人 Associate Professor Tomohito Kameda



助教 ギド グラウゼ Assistant Professor





3. 臭素系難燃剤含有プラスチックの脱臭素処理

臭素系難燃剤を含んだプラスチックは熱処理によって臭素系有機化合物を生成するため、リサイクルの前処理として脱臭素が必要となる。本研究では難燃剤としてデカブロモジフェニルエタン(DDE)を含有した耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)を、NaOH/EG溶液を用いて脱臭素した。その結果、フラスコを用いた場合と比較して、ボールミル反応器で処理した場合、粉砕による試料の比表面積の増加により脱臭素が効果的に進行することが示唆された(Fig.3)。更に、HIPS-DDEの熱分解による脱臭素挙動の調査も行った。

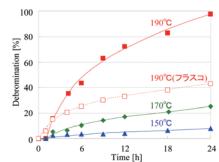


Fig.3 Ball mill-assisted debromination as a function of temperature in 0.5 M NaOH/EG solution.

# 4. PVC処理を含んだ塩素循環プロセスの構築

PVCはリサイクルや廃棄の際に加熱することでHCIを発生することから、処理の際に脱塩工程が不可欠である。本研究室の既往の研究よりNaOH/EGを用いた湿式脱塩処理により高度に脱塩が可能であることがわかっているが、その廃液であるNaCI/EGの処理に関しての研究は行われていない。そこで、本研究では塩素循環プロセス構築(Fig.4)のためNaCI/EGからのNaCIの除去についての研究を行った。

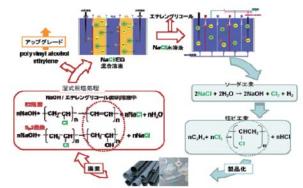


Fig.4 Process model for a chlorine cycle

### 5. 水素発酵による乳酸からの水素生成

嫌気性水素生成菌は生ごみ中の有機物を分解し、水素を生成する能力を有している。本研究室では、この反応を利用して

生ゴミを発酵処理すると、反応器に多量の乳酸が蓄積すること を報告した。そこで、この蓄積した乳酸を基質として水素発酵 を行い、その最適条件を探査した。

乳酸の消費と同時に水素が生成することを確認し(Fig.5)、pH 6.0で発酵を開始した後、5.0へと低下させた条件で水素収率が最大となった。

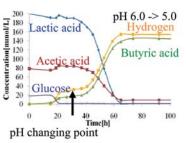


Fig.5 Behavior of metabolites during the hydrogen fermentation of lactic acid.

# 6. Mg-Al 酸化物を用いた循環型酸処理法の開発

Mg-AI酸化物を用いて塩酸を処理すると、Cl<sup>-</sup>をCl型Mg-AI系層状複水酸化物(Mg-AI LDH)として固定すると同時にH<sup>+</sup>を中和することができる。また、Cl型Mg-AI LDHの仮焼により、塩酸を回収し、Mg-AI酸化物を再生可能である。この方法は従来の中和法のように汚泥を発生せず、アニオンの処理も同時に行うことができる。本研究では硝酸、硫酸に関する検討を行った。Mg-AI 酸化物は硝酸イオンの99%を処理し、循環利用可能であることを見出した。

## 7. edta型Cu-Al系LDHによるSc<sup>3+</sup>及びLa<sup>3+</sup>の捕捉

レアアースは現在の産業に必要不可欠な金属であり、安定な供給を得るためには、廃棄物からの回収が必要となる。本研究では、廃棄物の処理過程で発生する廃液中のレアアースを回収する場合を想定し、キレート剤edtaをインターカレートしたCu-Al系LDHを用いて、水溶液中から $Sc^{3+}$ 及び $La^{3+}$ の捕捉(Fig.6)を検討している。現在までに、 $Sc^{3+}$ と $La^{3+}$ の回収率の差はEDTAとのキレート錯体の生成定数の違い( $Sc^{3+}$ : 23.1、 $La^{3+}$ : 15.5)に起因すると考えられる。

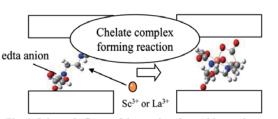


Fig. 6 Schematic figure of the uptake of metal ions using edta • Cu-Al LDHs.

Coexistence Activity Report 2010 037