

高温循環砂を熱媒体にした アクリル樹脂からのモノマー回収

(三菱レイヨン) ○ (正) 佐々木章亘*, (北大院・工) (正) 辻俊郎

1. 緒言

メタクリル酸メチル (MMA) を含むアクリル樹脂 (PMMA) は、透明性、耐光性に優れ光学分野を中心に広く利用されている。特に、液晶ディスプレイの導光板、拡散板としての利用が拡大している。環境意識の高まりから、使用済みのアクリル樹脂を有効にリサイクルすることが望まれている。

2. 背景と研究の目的

アクリル樹脂の特徴として、熱分解により高収率でMMAに戻る。従来、この樹脂のモノマー化は鉛浴法¹⁾、押出機法²⁾、流動層法³⁾が開発されている。いずれの方法も小規模での実施は可能であるが、工業レベルでの実施に問題があった。本研究では、工業化に適したプロセスを確立することを目的とする。

3. プロセスの概要

本研究において、熱分解槽 (攪拌機を備えた流動層)、砂加熱槽 (流動層)、回収装置からなるプロセスを開発した (図1)。実験に用いた分解槽は内直径350mm、全高1.5m、砂加熱槽は内直径900mm、全高2mである。分解槽と砂加熱槽間では加熱砂 (平均径0.3mm) が常時循環しており、砂の顕熱で樹脂を分解する。回収装置は樹脂の分解生成物を液化し回収するための物であり、スプレー塔、多管式コンデンサー、ミストセパレーター、等からなる。

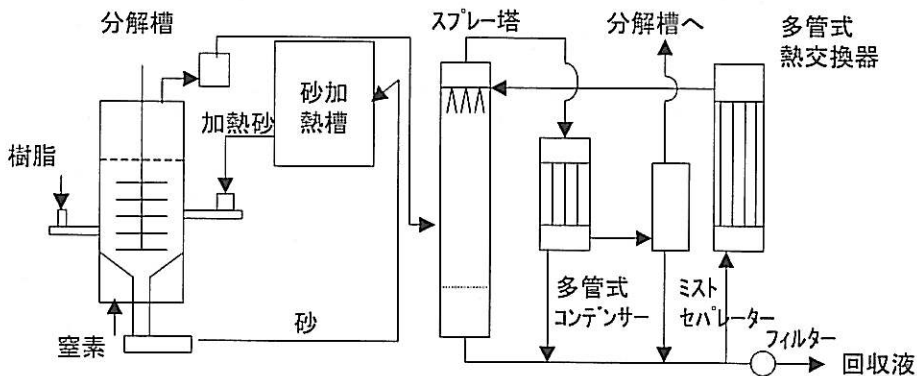


図1 実験設備

4. 実験結果

図2に種々のアクリル樹脂 (1~4) の質量減少の測定結果を示す。測定は窒素雰囲気とし、昇温法 (0.33℃/秒) とした。樹脂の残存率を $W[-]$ とし、分解は一次反応でアレニウスの式 (1) に従うとする。

$$-\frac{dW}{dt} = k \times W = k_0 \times \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times W \quad (1)$$

実験結果をパラメーターフィッティングすることにより、樹脂1の場合 $k_0 = 1.0E10$ (1/s)、及び $E = 1.6E5$ (J/mol) であると算出した。

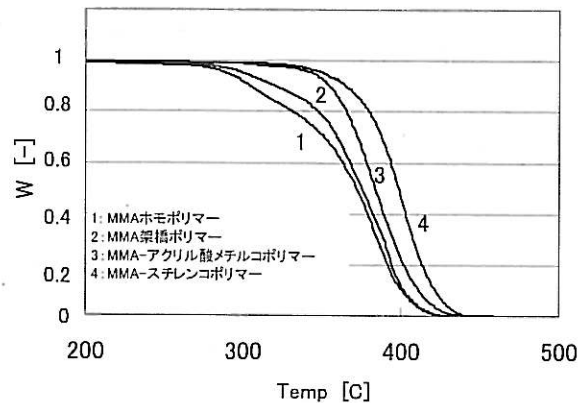


図2 アクリル樹脂の分解挙動

[分解槽内の砂と樹脂の収支]

分解槽への樹脂 1 の供給速度 $Q_p=0.0033\text{kg/s}$ 、加熱砂の供給速度 0.033kg/s 、砂の滞在量 $W_s=70\text{kg}$ 、分解槽内の温度 430°C として実験を行った。式 (2) より分解槽内の樹脂の滞在量 W_p を 0.04kg 、 W_p/W_s の比を 0.06% と推定した。

$$\frac{dW_p}{dt} = Q_p - k \times W_p = 0 \quad (2)$$

[窒素の循環利用の効果]

分解槽では窒素を流動化ガスとして使用している。MMA は 20°C で 4kPa の蒸気圧を有する。窒素を循環使用しない場合、この蒸気圧分の MMA は回収されず収率が低下した。窒素を循環利用することにより、樹脂 1 の供給速度 0.0033kg/s に対して回収液を 0.0031kg/s で得ることができた。

[回収液からの砂の微粉の除去方法]

フィルター濾過後の回収液は、砂の微粉 (数 μm 以下) を微量含有し、液の外観は薄黄色で、MMA 濃度は 95% である。蒸留により無色透明で MMA 濃度が 99.8% の精製液を得ることができるが、蒸留工程の安定運転を考慮すると、回収液に含まれる砂の微粉を予め除去しておくことが好ましい。本研究では、濾過後の回収液中に含まれる砂の微粉をトリエチレントトラミン水溶液で凝集させ、排水と一緒に除去する方法を開発した (図 3)。

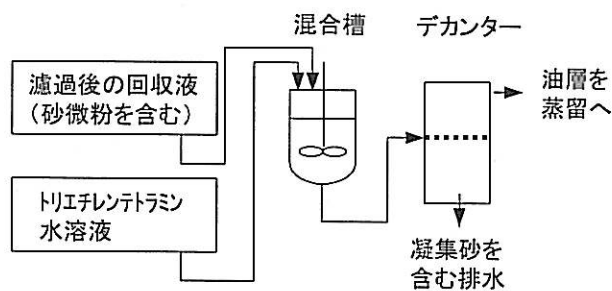


図3 砂の微粉の除去プロセス

[液の物性評価]

表 1 に、各工程の物性を示す。

精製液に含まれる最大量の不純物はイソ酪酸メチルであった。

表1 各工程の液の物性

	濾過前の回収液	濾過後の回収液	濾過液をアミン水溶液で処理した油層	精製液
外観	黄色	黄色	黄色	無色透明
砂微粉の比率	0.065wt%	0.015wt%	1.5ppm	50ppb未満
MMA濃度 (砂微粉除く)	95.0%	95.0%	95.0%	99.8%

[本プロセスの適用性]

同様な実験を共重合アクリル樹脂、架橋アクリル樹脂等々で行った。回収液の収率、精製液中の MMA 濃度等に差異が見られるものの、工程上問題ないことを確認した。

5. 謝辞

本研究は経済産業省の「エネルギー使用の合理化技術開発」の補助事業の支援を受けて実施をしました。また、三菱レイヨンと北海道大学とで共同研究を実施しました。

6. 参考文献

1) 特公昭 49-41112、2) 特許 3410343

3) Kaminsky W. et al., J. Anal. and Appl. Pyrolysis, 19:311-318(1991)

[連絡先] 〒739-0693 広島県大竹市御幸町 20-1 三菱レイヨン(株) 大竹事業所 生産技術研究所
佐々木章亘 Tel: 0827-53-3008 FAX: 0827-52-0601 E-mail: sasaki_ak@mrcc.co.jp