

流動層を用いたポリカーボネートの水蒸気加水分解 Steam hydrolysis of polycarbonate using a fluidized bed

学 福田 昇平・菅原 敏晃 ○正 辻 俊郎(北大院工)

Shohei Fukuda, Toshiaki Sugawara, Toshiro Tsuji, Hokkaido University

Polycarbonate (PC) is one of the most widely used engineering plastics, which has high impact strength, heat resistance and excellent optical properties. As its production has been greatly increasing, its recycling is desirable to use limited resources effectively. In this study, the steam hydrolysis of PC to recover bisphenol-A efficiently was investigated. As the hydrolysis reaction takes place only on the surface of the melting polymer, mixing of the polymer with the fluidizing bed materials was found to be very effective to increase the reaction surface and therefore the reaction rate. Moreover, some minerals in bed materials showed strong catalytic effects, which accelerated the degradation of PC and affected the selectivity of product.

Key Words: steam hydrolysis, polycarbonate, monomer recycle, Bisphenol A

1. はじめに

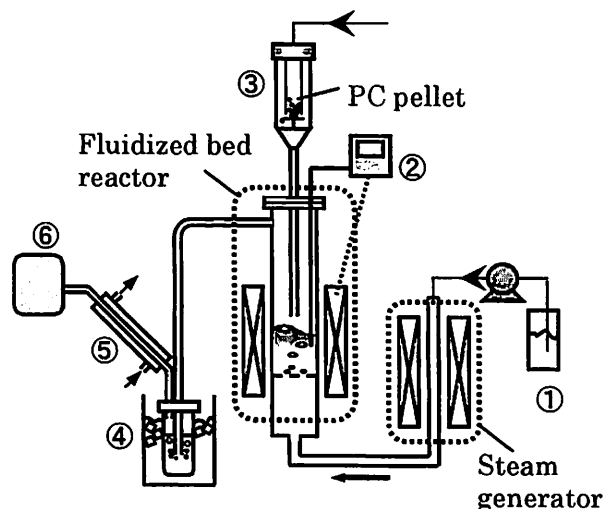
ポリカーボネート(以下 PC)は、耐衝撃性、耐熱性、耐候性、透明性などに優れたエンジニアリングプラスチックで、CD や自動車のヘッドランプのカバー、レンズなどの光学関連を始めとして幅広い分野で使用されている。近年、生産量が増大しており、限りある資源を有効利用するために、リサイクル技術の開発が必要になると考えられる。PC は高温の水蒸気によるエステルの加水分解により、モノマーである Bisphenol A (以下 BPA)に分解されるが、水蒸気が熔融状態のポリマー中に容易に拡散していけないため、反応はポリマーの外表面でしか起こらない。そのため分解速度を大きくするためには、水蒸気とポリマーの接触面積を増加させる必要がある。本研究では流動層反応器を用い、流動媒体の表面に熔融ポリマーを付着させて接触面積を増加させることで、高収率に BPA を得ることに成功した。また、流動媒体に含まれる金属化合物が、水蒸気分解反応に対し強い触媒作用や生成物の選択性を示すことがわかった。

2. 実験

Figure.1 に実験装置の概略を示した。流動層反応器は内径が 52 mm、塔高は約 600 mm で、外側から電気ヒーターで加熱した。流動媒体としてオリビン砂、珪砂、石灰石粒子($\phi 0.21-0.5$ mm)、を用い、静止層高が 50mm になるように装入し 300℃~400℃の過熱水蒸気で流動化した。実験原料の PC には、未使用のペレット(住友ダウ(株)カリバー-200, $\phi 3$ mm)を用い、層内が所定の温度で安定した後、流動層上部から冷却パイプを通して 15 分間連続的に反応器内に供給した。温度や流動媒体の種類により反応速度は大きく異なるので、充填した流動媒体の重量を W[g]、原料供給速度を F[g/h]とすると、 $W/F=0.6\sim 13$ の間で W や F の値を大きく変化させて、安定な流動状態で反応する条件を求めた。

分解生成物は水蒸気と共に氷冷トラップで凝縮させた。気体成分はガスバッグで回収した。実験終了後、氷冷トラップ内の水と生成物をろ過し、固体生成物を分離した。固体成分は真空乾燥した後秤量し、1-ヘキサノールに溶解した。また水中に溶け込んでいる液体生成物は 1-ヘキサノールで数回、回分抽出した。各 1-ヘキサノール溶液はそれぞれ GC-FID にて定量分析を行い、成分を測定した。また、GC-MS にて定性分析をおこない、生成物の確認を行った。

分解生成物の気体成分は実験中 5~10 分間隔でガスバッグにサンプリングし、それぞれ発生ガス量を測定後、成分を GC-TCD にて成分を定量分析した。



① Distilled water ② PID controller ③ Feeder
④ Ice water bath ⑤ Condenser ⑥ Gas bag

Figure 1 Schematic view of the fluidized bed

3. 結果と考察

Figure 2 に流動層温度が 400 °C の時の原料重量に対する各生成物の収率を、用いた流動媒体の種類で比較したものを示した。流動媒体が石灰石(Limestone)の場合、目的物質の BPA の収率は約 80wt% と非常に高く、理論収率(83.6wt%)の 95% に達した。一方、流動媒体がオリビン砂の場合、BPA の収率は 36.1 wt%、珪砂の場合は 35.7 wt% なので、珪砂の場合とほぼ同じであった。流動媒体がオリビン砂の場合は、Phenol と、p-Isopropenyl-phenol (IPP) の収率が高く、珪砂の場合よりも数 wt% 高かった。また、オリビン砂、珪砂の場合とも、これらが分解、結合したと思われるその他の生成物が非常に多いのが特徴である。しかし石灰石を流動媒体とする場合は、Figure 2 に示すように、これらの副生成物が非常に少ないのが特色である。

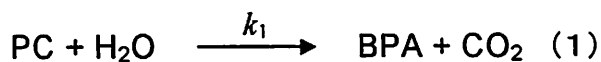
生成した気体成分の殆どは CO₂ であった。PC の加水分解では分解に伴い BPA と等モルの CO₂ が発生するので、CO₂ の生成速度を測定することにより、PC の分解速度を知ることができる。Figure 3 に CO₂ の積算発生量を原料中に含まれる全 CO₂ の量で割った値と時間の関係を示した(最初の 15 分間原料を連続供給しこの全量を 100% とした)ものである。流動媒体に珪砂を用いた場合、分解速度は非常に遅く CO₂ の発生割合は 80% 程度にしかならない。これ

は CO₂ の一部が、残渣等に取り込まれてしまったためであると考えられる。流動媒体にオリビン砂を用いた場合、分解速度は珪砂よりは速いが、副生成物も多いため、CO₂ の発生割合は約 85%程度であった。しかし流動媒体に石灰石を用いた場合、分解速度は非常に速く、副生成物も少ないため、CO₂ の発生割合も約 95%と、非常に高かった。流動媒体が石灰石の場合、PC からの CO₂ の発生割合は、実験した温度範囲では温度による変化は僅かであったが、W/F の値には大きく依存した。従って分解はポリマーへの水蒸気の拡散が律速となっていると考えられる。また副生成物が非常に少なかったことから、生成した BPA の分解は 450℃以下ではほとんど起こらなかった。

流動媒体に珪砂を用いた場合は分解速度が非常に遅いので、フィード量をかなり下げても、400℃より低い温度で運転することはできなかった。400℃以上では、反応速度は上昇するが、BPA の分解も進み BPA の収率は Figure 2 の値よりも低下した。

流動媒体にオリビン砂を用いる場合は、分解速度は温度により多少変化し、珪砂よりはかなり速い分解速度が得られた。しかし Figure 2 に示したように 400℃では BPA の分解も大きく、そのため Phenol, IPP の収率が非常に多くなっている。温度が低い方が分解速度は低下するが、Phenol, IPP の収率も低下して BPA の収率は逆に増加し、325℃では BPA 収率は約 54.6%と、高い値となることが分かった。しかしオリビン砂では 300℃より低い温度では分解速度が非常に遅く、安定した流動状態で連続運転を行うことは難しかった。

以上の実験から、ポリカーボネートの水蒸気分解は次式の(1)(2)で示す逐次反応と(3)の並列反応で起こるものと推測された。



温度によって分解速度や、生成物が比較的大きく変化するオリビン砂を流動媒体とした場合を例として、反応モデルを作成し、計算結果と実測値との比較を行った。CO₂ は(1)の反応のみにより生成するので、炭酸ガス生成の時間変化と温度変化の比較から k₁ の活性化エネルギーは 32.8 kJ/mol と求められた。また生成物の成分の温度変化から k₂ の活性化エネルギーは 56.7 kJ/mol と求められた。k₂ の活性化エネルギーの方が k₁ よりも大きいため、高温では(2)の BPA の分解速度の方が大きくなって BPA の収率が低下すると考えることができる。

オリビン砂は MgO を多量に含有し、これが水蒸気をイオン化し、(1)の加水分解の触媒となると考えられる。しかし MgO の場合、(2)の BPA の分解も促進するために、BPA の収率が制限される。一方、CaO も PC の水蒸気分解に対し触媒作用を示すことが知られているが¹⁾、生石灰や消石灰の場合、PC の加水分解速度は大きくなるが、BPA の分解速度も非常に大きいため、BPA の収率は低下

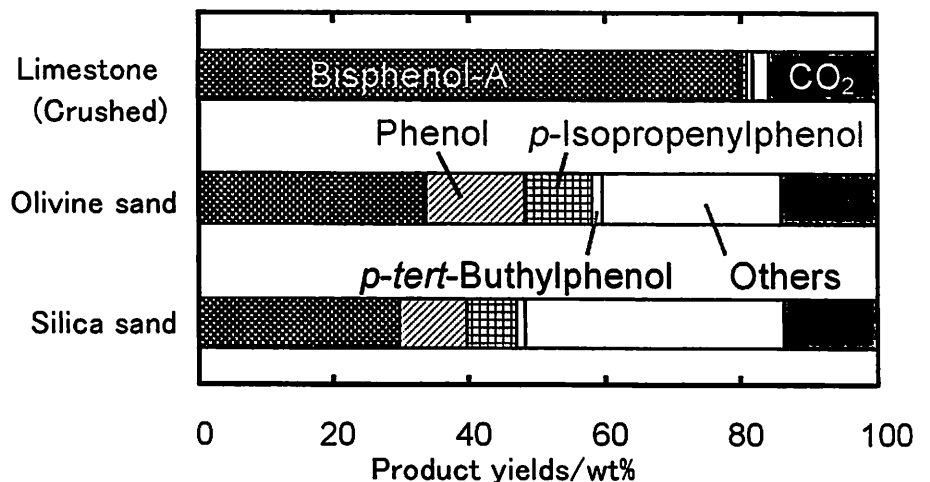


Figure 2 Hydrolysis products of polycarbonate(400℃)

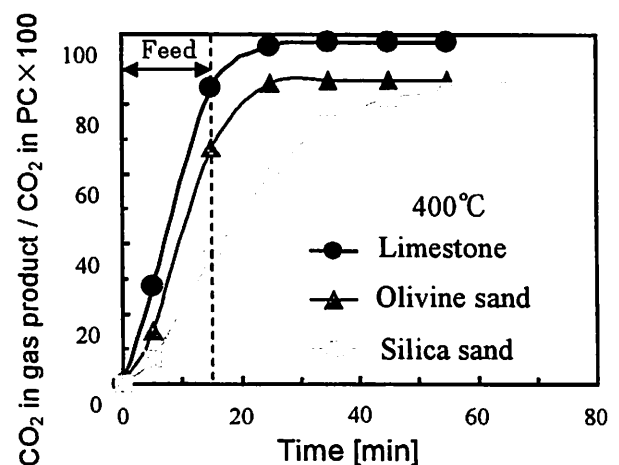


Figure 3 Amount of CO₂ produced vs. time

してしまう。しかし石灰石（主成分が CaCO₃）を流動媒体とした場合は、PC の分解反応速度も大きく、さらに 400℃の高温でも BPA の分解はほとんどおこらないため、Figure 2 に示したように、BPA の収率が非常に高かったものと推測される。

4. 結論

これらの結果より、PC の水蒸気分解反応は、主に 1 段目の反応で PC のエステル結合の加水分解から BPA と二酸化炭素が生成し、続いて、BPA の分解により、Phenol と IPP が生成する逐次反応であると考えられる。流動媒体がオリビン砂の場合、温度 400℃では、中間生成物である BPA の分解速度が大きいため、Phenol と IPP の収率が高いが、温度を下げることによって BPA の分解反応が抑えられ、選択的に BPA の収率が高くなったと考える事ができる。また、流動媒体が石灰石の場合は、高温でも BPA の分解は、ほとんど起こらず、BPA の収率が非常に高い。従って、ポリカーボネートのモノマーサイクルには非常に有望な反応である。

参考文献

- 1) Grause, G., Tsukada, N., Hall, W. J., Kameda, T., Williams, P. T., Yoshioka, T., "Proceedings of ISFR 2007", 129-136 (2007)