

高温高圧水蒸気中での脱水縮合 プラスチックのケミカルリサイクル

(東北大院工) 松尾康輝・松下嵩・渡邊賢*・猪股宏

【背景】高温高圧水は重縮合系ポリマーを無触媒で、高速加水分解が可能であることから、環境調和型ケミカルリサイクル手法として期待されている。本研究ではエンジニアリングプラスチックの中で唯一透明性を持ち、将来需要の増加が予想されているポリカーボネート (PC) について、高温高圧水によるケミカルリサイクルの可能性の検討を行った。本反応系では分解生成物のモノマーであるビスフェノール A (BPA) の過分解が最大の問題であるため、まず BPA について高温高圧水中で分解実験を行い、BPA の安定領域の探索、分解機構、反応速度モデルの検討を行った。次に高温高圧水の PC 加水分解について水が気相、液相状態それぞれ分解実験を行った。同時に相の観察実験も実施し、それを分解機構、速度の検討に反映させた。

【実験】実験は PC、BPA の 2 種類について、それぞれ回分式反応器による分解実験と相状態観察実験を行った。分解実験は SUS316 製、体積 6 cm³ の反応器を用いて行った。反応器に PC もしくは BPA を 0.15 ~ 0.3 g、水密度 0, 0.04, および 0.72 g/cm³ (それぞれ熱分解、気相、液相条件) になるように仕込んだ。反応器内の空気を Ar ガスに置換後、反応器を密閉した。反応器を 300 に設定した温浴に漬けることで昇温させ反応開始とし、所定時間経過後水浴に浸し急冷することで反応停止とした。生成物は反応器内をメタノールで洗い出し、固体分は分離、乾燥させ定量し、メタノール可溶分は GC-FID により定量を行った。観察実験は体積 17 cm³ の窓付き耐圧セルを用いて気相、液相の実験条件の PC 又は BPA の相状態をカメラにより観察した。

【相状態の観察】BPA は本実験温度熔融状態である。気相条件では、気相と BPA 融液が分離したまま反応が進行する不均一反応であった。また液相条件では BPA 融液は水相に徐々に溶解し、最終的には均一反応となった。一方 PC については、気相条件では気相と熔融 PC 相の不均一反応であった。液相条件では、熔融 PC 相中に水が浸透し、その内部で加水分解反応が起こった後、徐々に分解物が液相の水に溶けていった。

【BPA 分解】本実験条件では反応後の主生成物として BPA、Phenol、p-isopropenylphenol (IPEP)、p-isopropylphenol (IPP) および acetone であり、他に重合物と多種類、微量の過分解物を確認した。

図 1 に BPA 収率の反応時間依存性のグラフを示す。図より水により BPA 分解反応が触媒されていることが確認できる。水分子の触媒効果は Hunter ら^{1),2)}が提案した BPA 分解の初期反応 (イオン化) (1) , (2) の促進であると考えている。また水蒸気と BPA 融液の接触表面積、水蒸気体積を変化させた実験より、気相

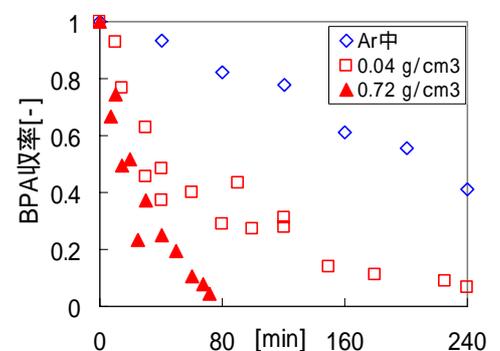


図 1 300、BPA 分解の BPA 収率

条件では BPA 液相内の反応以外は無視できることが分かった。また液相条件では BPA 濃度、反応圧力とイオン積を変化させた実験より BPA 分解のそれらの分解速度への影響は無視できることも分かった。この結果を受けて熱分解、水触媒反応の 2 つの項を考慮した高温高压水中での BPA 分解速度モデル (3) 式が成立すると考えた。

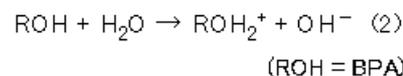
(3) 式中の n は水-Free(熱分解)での結果より $n=1$ 、さらに水密度 0.72 g/cm^3 の結果より $m=1$ を決定し、(4)を導いた。ここで図 2 に本実験と Hunter ら^{1),2)}、Adschiri ら³⁾のデータの $(k+k_{H_2O})$ のアレニウスプロットを示す。図より低温、低水密度ほど BPA が安定であった。また $(k+k_{H_2O})$ の値と気相反応での反応圧力の線形性が確認でき、(水蒸気が Henry 則で BPA 液相中に溶解すると仮定した場合) $l=1$ とできる。以上より(5)式を汎用的な高温高压水中の BPA 分解反応速度式として導出した。

【PC 加水分解】PC は BPA と BPA 分解物、気体(CO_2)と末端封止剤 tert-butylphenol に分解した。今回の条件(300°C 、 0.04 、 0.72 g/cm^3 と 380°C 、 $0.1 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$)では PC 転化率と未反応 PC の分子量ともに、水密度にはほとんど依存していなかった。

次に液相ではカーボネート結合の加水分解触媒となる OH^- 濃度を変化させたところ、分解速度に影響はなかった(図 3)。また PC の表面積を変化させた実験でも分解速度に大きな変化はなかった。以上より液相条件ではポリマー相での加水分解が支配的であった。

一方気相条件では図 4 のように表面積を大きくした結果、分解速度は大幅に上昇した。また気相の状態の水密度を増加させた場合にも分解速度が大きくなった。以上から気相条件では PC の分解は主に表面反応が支配的であることが明らかとなった。

【参考文献】1) S. E. Hunter, *et.al*, *J. Org. Chem.*, **69**, 4724 (2004) 2) S. E. Hunter, *et.al.*, *Green Chem.*, **6**, 222 (2004) 3) Adschiri M., *et.al.*, *Sekiyugakkaishi*, **40**, 291 (1997)



$$\frac{d[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'}}{dt} = -k[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'}^n - k_a[\text{H}_2\text{O}]^l[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'}^m \quad (3)$$

$$\frac{d[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'}}{dt} = -(k + k_{H_2O})[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'} \quad (4)$$

$$\frac{d[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'}}{dt} = -(k + k_a[\text{H}_2\text{O}])[\text{BPA}]_{t \rightarrow t'} \quad (5)$$

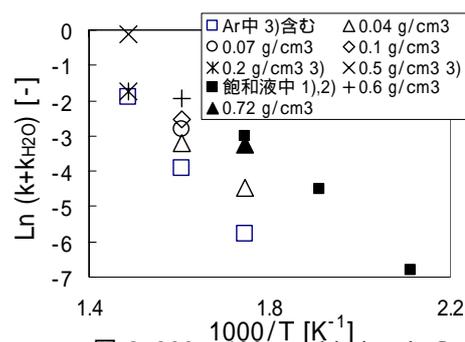


図 2 200 ~ 400、 $(k+k_{H_2O})$ のアレニウスプロット

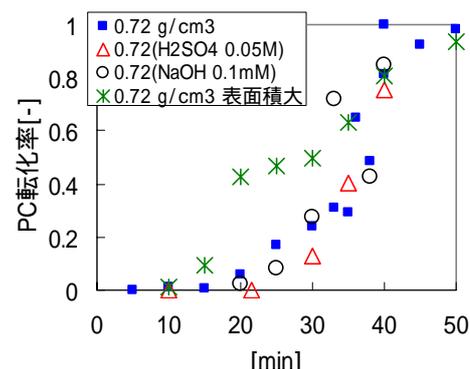


図 3 300、液相条件での PC 転化率

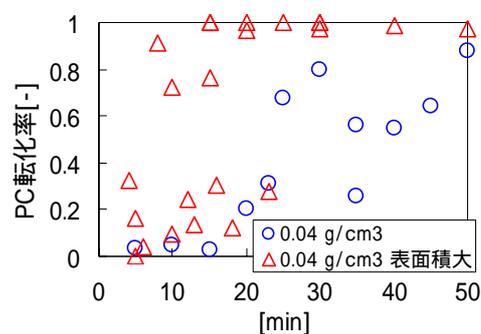


図 4 300、気相条件での PC 転化率への表面積の影響

【連絡先】〒980-8579 東北大学大学院工学研究科 附属超臨界溶媒工学研究センター

渡邊 賢 Tel : 022-795-5864 FAX : 022-795-5864 E-mail : meijin@scf.che.tohoku.ac.jp

(つづき)

【連絡先】〒980-8579 東北大学大学院工学研究科 附属超臨界溶媒工学研究センター
渡邊 賢 Tel : 022-795-5864 FAX : 022-795-5864 E-mail : meijin@scf.che.tohoku.ac.jp