

# 流動層を用いたポリカーボネートの水蒸気分解

( 北大院・工 ) ( 学 ) 菅原敏晃、( 正 ) 辻俊郎

ポリカーボネート ( PC ) ペレットを流動層反応器で水蒸気分解し、流動媒体 ( 珪砂・オリビン砂・川砂 ) が分解生成物の組成及び反応速度に及ぼす影響について検討した。珪砂・オリビン砂を用いた場合、共に約 34 wt% のビスフェノール A ( BPA ) が得られた。また、オリビン砂には PC の水蒸気分解を促進させる効果があることがわかった。

## 1. 緒言

ポリカーボネート ( 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 やレンズといった光学関連を始めとする幅広い分野で使用されている。近年、生産量が右肩上がり増加しており、今後も生産拡大の流れは続くと考えられている。こうした生産量の増加に伴って、将来的に廃 PC の増加が見込まれ、限りある石油資源を有効利用するためにも、リサイクル技術を開発する必要があると考える。PC はビスフェノール A ( BPA ) がエステル結合を介して結合した構造をしているため、高温では水蒸気によってこのエステル結合が切断されて分解が促進される。PC の水蒸気分解は水蒸気とポリマーの反応であり、水蒸気がポリマー内部に容易に拡散していかないため、反応は熔融ポリマーの表面でしか起こらない。このため、水蒸気分解の速度を大きくするためには、水蒸気との接触面積を増やす必要がある。流動層では、流動媒体の外表面に熔融ポリマーが付着して薄膜を形成することで、反応面積を増やすことが可能となる。本研究では、流動層反応器を用いて PC の水蒸気分解を行い、流動媒体と生成物の組成及び反応速度との関係について検討した。

## 2. 実験方法

原料には PC ペレット ( カリバー 200-20, Sumitomo Dow Ltd. ) を用いた。Fig.1 に装置の概略を示す。流動層反応器は内径 52 mm ・塔高 600 mm で、外熱電気ヒーターで所定の温度に加熱した。流動媒体には珪砂 ( 130 g ) ・オリビン砂 ( 154 g ) ・川砂 ( 135 g ) を用い、約 500 ℃ に予熱された水蒸気で流動化させた。原料を 15 分間連続的に反応器内に供給し、分解生成物を水蒸気と共に氷冷トラップにて凝縮させた。固形生成物は水と分離後、

一昼夜真空乾燥させた。また、生成ガスは 10 分毎にガスバッグに回収した。Table1 に実験条件をまとめて示す。

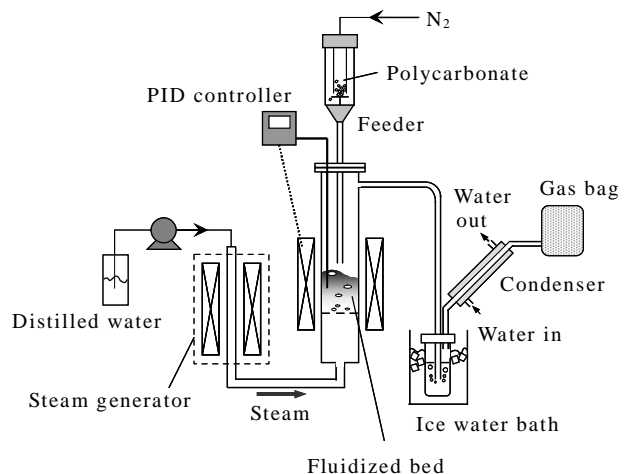


Fig.1 Schematic view of fluidized bed reactor

Table 1 Experimental conditions

| Experiment                                 | Run 1       | Run 2        | Run 3      |
|--|-------------|--------------|------------|
| Fluidized bed temperature [°C]             | 400         | 400          | 400        |
| Bed material                               | silica sand | olivine sand | river sand |
| Input PC [g]                               | 5.9         | 7.0          | 6.5        |
| Feed rate [g / min]                        | 0.39        | 0.46         | 0.44       |
| Ratio feed/bed material [h <sup>-1</sup> ] | 0.18        | 0.18         | 0.19       |
| Water throughput [g / min]                 | 10          | 9.4          | 9.3        |
| Steam flow rate [l / min]                  | 12          | 12           | 12         |

固形生成物は結晶状物質と粘性を帯びた樹脂状物質に分類され、それぞれ秤量した後 1-ヘキサノール ( Wako Pure Chemical Industries Ltd. ) に溶解させた。水中に溶け込んでいる生成物は 1-ヘキサノールで抽出した。各 1-ヘキサノール溶液は GC-FID ( GC-17A, Shimadzu Ltd. ) にて定量分析、GC-MS ( GC: GC-17A, Shimadzu Ltd., MS: QP5000, Shimadzu Ltd. ) にて定性分析した。また、生成ガスは GC-TCD ( GC-9A, Shimadzu Ltd. ) にて定量分析した。

### 3. 結果と考察

#### 生成物の組成への影響

Fig.2 に供給原料量に対する各生成物の収率を示す。いずれの条件下でも、生成したガスはCO<sub>2</sub>のみで、収率が16~18 wt%でほぼ同じであった。珪砂 (Run1) とオリビン砂 (Run2) とを比較すると、各生成物の収率には大きな違いは見られなかった。しかし、Fig.3 に示すように、結晶状固形物中の組成は、珪砂を用いた場合ではBPA が94%であったのに対し、オリビン砂を用いた場合、BPA が58%、*p*-イソプロペニルフェノールが28%であった。また、水中に溶け込んだ生成物中の組成は、フェノールが大半であったが、珪砂の場合、*p*-イソプロペニルフェノールの割合が他の条件下よりも大きかった (Fig.4)。一方、珪砂 (Run1) と川砂 (Run3) とを比較すると、川砂を用いることにより、フェノールの収率が26 wt%まで大きく増加し、BPAの収率が23 wt%まで低下した。この結果から、川砂中の鉱物等によって、BPA が分解してフェノールと *p*-イソプロペニルフェノールを生じる反応が促進されたと考えられる。

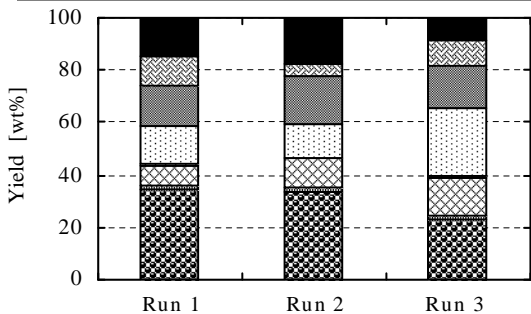
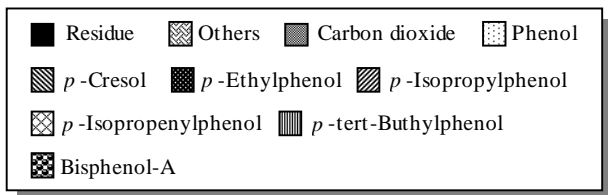


Fig.2 Product yield of the hydrolysis of PC

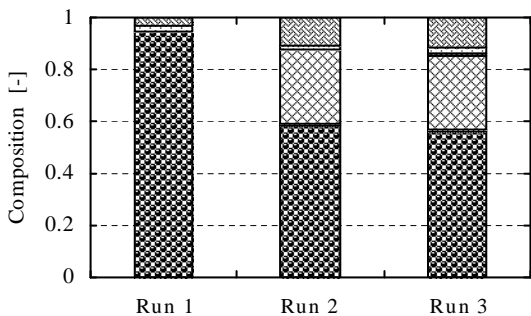


Fig.3 Composition of the crystalline solid

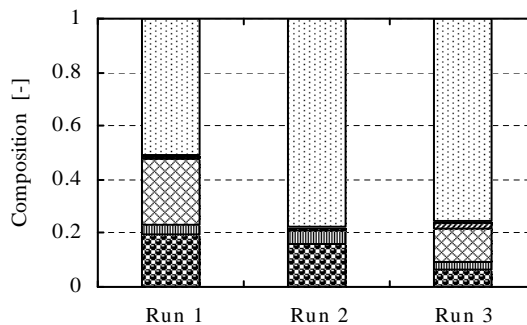


Fig.4 Composition of the water-soluble products

#### 反応速度への影響

Fig.5 に各条件下における、原料供給停止後のCO<sub>2</sub>生成量の経時変化を示す。珪砂の場合、原料供給停止から45分後、川砂の場合25分後にCO<sub>2</sub>生成が終了したが、CO<sub>2</sub>生成速度にそれほど大きな違いは見られなかった。一方、オリビン砂の存在下では15分後にCO<sub>2</sub>生成がほぼ終了し、CO<sub>2</sub>生成量の大幅な増加が見られた。以上の結果から、オリビン砂にはPCの水蒸気分解を大きく促進させる効果があることがわかった。オリビン砂にはMgOが多量に含まれており、これが触媒作用を示すことが知られているので<sup>1)</sup>、その効果ではないかと考えられる。

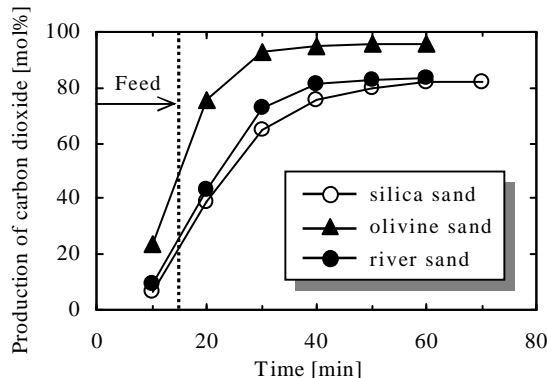


Fig.5 Effect of bed material on the production of carbon dioxide

### 4. 結論

珪砂を流動媒体として用いると、BPA純度が高い結晶が得られるが、反応速度が遅い。しかし、オリビン砂を用いることにより、生成物の選択性にはそれほど影響を及ぼすことなく、反応速度を大きく増加させることが可能である。

#### 参考文献

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