

高純度ジフェニルカーボネート精製に必要な 3 成分系固液平衡の測定

Determination of Solid-Liquid Equilibria of Ternary Systems for Purification of High-Purity Diphenyl Carbonate

○三石明佳李¹, 那須将樹¹, 大橋侑気², 松田弘幸³, 栗原清文³, 栃木勝己⁴*Akari Mitsuishi¹, Masaki Nasu¹, Yuki Ohashi², Hiroyuki Matsuda³, Kiyofumi Kurihara³, Katsumi Tochigi⁴

Abstract: The object of this work is to determine the solid-liquid equilibria (SLE) of ternary systems containing diphenyl carbonate (DPC) for purification of high-purity DPC as required for a non-phosgene-based polycarbonate production process. SLE data for two ternary systems, i.e., methanol + dimethyl carbonate (DMC) + DPC and phenol + DMC + DPC, were determined by a synthetic method with a visual technique of melting point. In these measurements, the DPC free basis mole fraction of methanol or phenol " α " was changed from 0.3 to 0.9. Changes of SLE behavior according to the value of α were discussed.

1. 緒言

ポリカーボネート (PC) は、代表的なエンジニアリングプラスチックであり、透明性・耐熱性・耐衝撃性・自己消化性などの特徴を持っている。PC の工業的製造プロセスには、従来はホスゲン法が利用されていた。しかし、この方法では有毒なホスゲンガスや塩化メチレンの使用など環境に悪影響を及ぼすことから、近年は非ホスゲン法によって PC が製造されている。

非ホスゲン法の一つに旭化成 PC プロセス^[1]がある。本プロセスの反応スキームを Fig. 1 に示す。本プロセ

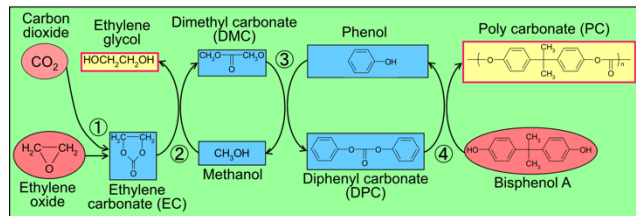


Fig. 1. Chemical reaction scheme of Asahi Kasei PC process.

スにおける PC の製造法は、まず原料である CO₂ とメタノールからジメチルカーボネート(DMC)を生成し、次にフェノールを反応させ、ジフェニルカーボネート(DPC)を生成する。その後、DPC とビスフェノール A を反応させ目的物 PC を得る。これらの反応はいずれもエステル交換反応である。この際、DPC の純度は、生成物 PC の純度に直接影響を与えることから、DMC, DPC, メタノール, フェノール中から DPC を分離精製するための工程が非常に重要となる。この精製工程において、現在稼動している旭化成プロセスでは、反応蒸留を用いているが、その工程は煩雑であり、省エネルギーの観点からも晶析プロセスの導入が有用であると考えられる。晶析プロセスの設計・開発には DPC, DMC, フェノール, メタノールを含む系の固液平衡

(SLE)データが必要である。そのため本研究室では、これまでこの 4 つの成分のうちの 2 成分系 SLE データの測定を行った^{[2][3]}。

本研究では SLE 測定を 2 成分系から 3 成分系に移行し、今回は 2 種の 3 成分系メタノール+DMC+DPC およびフェノール+DMC+DPC の SLE 測定を synthetic 法に基づく装置を用いて行った。

2. 実験

2.1 測定装置

本研究で SLE 測定に使用した装置^[3]を Fig. 2 に示す。本装置は synthetic 法に基づくものであり、平衡セル (1)、冷媒ジャケット (2)、真空ジャケット (3)、鉄球 (4)、白金抵抗温度計(精度±0.01 K) (5)、循環式恒温槽 (6)、データ収録システム (7)、パーソナルコンピュータ (8)、攪拌装置 (9) によって構成されている。試料の攪拌は、往復直線運動を利用して、スライダク

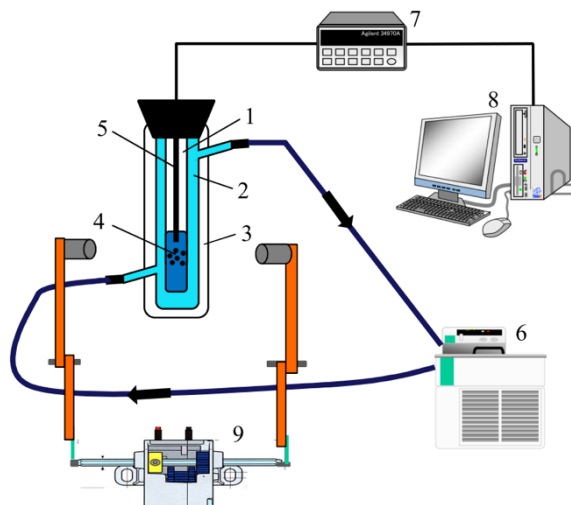


Fig. 2. Schematic diagram of SLE measurement apparatus. 1, equilibrium cell; 2, heating jacket; 3, vacuum jacket; 4, iron balls; 5, thermometer; 6, thermostat; 7, data logger; 8, computer; and 9, slider crank device with magnet.

ランクに取り付けた磁石を上下させることにより、セル内の鋼球を上下させて行う。なお、温度制御には、冷凍機能付きの循環式恒温槽を用いており、Fig. 1 に示すように、恒温槽から冷媒ジャケットに熱媒体を循環させ、セル内の試料を昇温・降温させる。

2.2 測定方法

重量法を用いて調製した組成既知の試料 5 ml を平衡セルに仕込み、攪拌装置を用いてスライダクランクに取り付けた磁石を上下させる。セル内の鋼球を上下させることによって試料を攪拌する。恒温槽により熱媒体を循環させることにより昇温させる。融点付近の昇温速度を毎分 0.04 K 以内とし、測定は平衡セル内の最後の結晶が消失するのを目視により確認する。平衡セル内の結晶が消失したときの温度をデータロガーで測定し、融点を得る。同一組成の混合物において同様の操作を繰り返し行った。なお、融点の再現性は ± 0.05 K 以内である。本研究ではメタノール(1)+DMC(2)+DPC(3)およびフェノール(1)+DMC(2)+DPC(3)の 2 種の 3 成分系 SLE 測定に際して、メタノール(1)+DMC(2)またはフェノール(1)+DMC(2)系を一つの成分とし、疑似 2 成分系として扱った。すなわち、メタノール(1)+DMC(2)、フェノール(1)+DMC(2)系中のメタノール、フェノールのモル分率 α の値を 0.3, 0.5, 0.7 および 0.9 とし、モル分率 x_1 を変化させて SLE 測定を行った。

3. 測定結果

3.1 メタノール+DMC+DPC 系

本系の SLE 測定結果を Fig. 3 に示す。図中の●, ●, ●はそれぞれ $\alpha = 0.3, 0.5, 0.7$ における測定結果である。また、□, △はそれぞれ本研究室で測定したメタノール+DPC, DMC+DPC 系の測定結果^[2]である。図より、本系の SLE は α の増加に伴い、DMC+DPC 系からメタノール+DPC 系にシフトすることを確認した。また、いずれの α においても単純共晶系の挙動を示したことから、共晶点近傍の SLE データから共晶点を決定した。決定した共晶点を図中の◎, ◎, ◎で示す。共晶点は α の増加に伴いメタノールリッチ側かつ低温側にシフトした。

3.2 フェノール+DMC+DPC 系

本系の SLE 測定結果を Fig. 4 に示す。図中の●, ●, ●はそれぞれ $\alpha = 0.5, 0.7, 0.9$ における測定結果である。また、□, △はそれぞれフェノール+DPC, DMC+DPC 系の SLE 測定結果^[2]である。本系の SLE はメタノール+DMC+DPC 系と同様に、 α の増加に伴い、DMC+DPC 系からフェノール+DPC 系にシフトすることを確

認した。なお、フェノール+DPC 系では、SLE の挙動からフェノールと DPC でモル比 1:1 の分子間化合物を形成することを確認している^[2]。今回の $\alpha = 0.7$ における測定結果から、 $x_1 = 0.7$ モル分率付近において分子間化合物の形成を示唆する挙動が見られた。

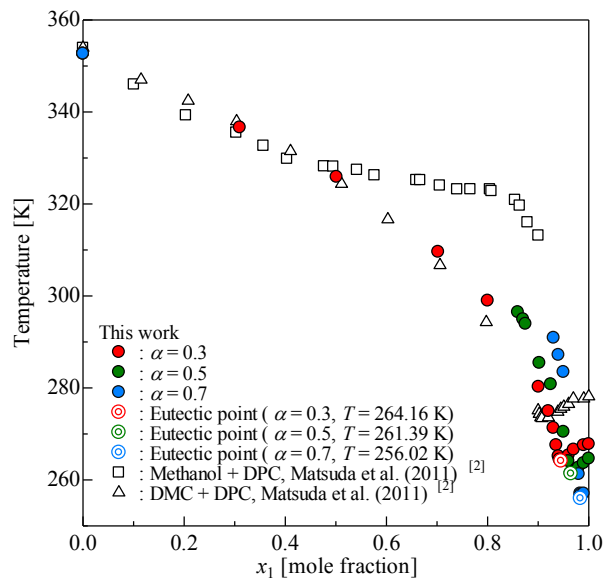


Fig. 3. Experimental SLE data for the system methanol (1) + DMC (2) + DPC (3).

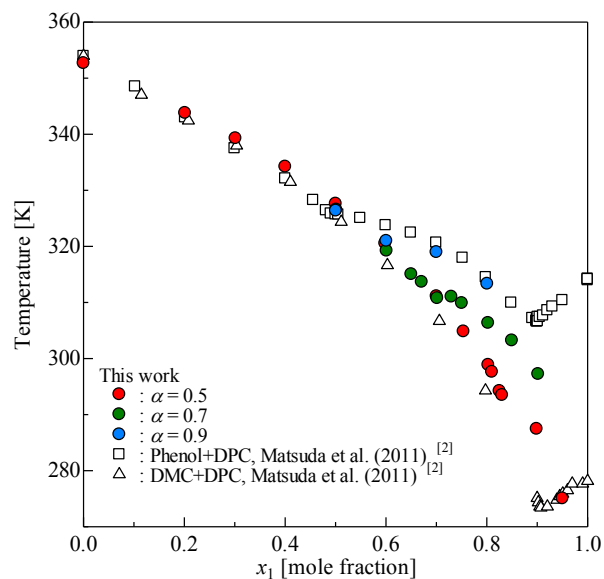


Fig. 4. Experimental SLE data for the system phenol (1) + DMC (2) + DPC (3).

参考文献

- [1] Fukuoka et al.: "A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material", *Green Chemistry*, 5, pp 497-507, 2003.
- [2] Matsuda et al.: "Solid-Liquid Equilibria in Three Binary Mixtures Containing Diphenyl Carbonate", *J. Chem. Eng. Data*, 56, pp 1500-1505, 2011.
- [3] Matsuda et al., "Solid-Liquid Equilibria for Selected Binary Mixtures Containing Diphenyl Carbonate", *Fluid Phase Equilibria*, in press.