

N302

高純度ジフェニルカーボネートの製造に必要な固液平衡の測定

(日大理工) ○ (正) 松田弘幸*・(学) 木村 悠・(学) 長野有子・(正) 栗原清文・
(正) 梶木勝己・(正) 越智健二

1. 緒言

代表的なエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネート(PC)は、透明性・耐衝撃性・耐熱性・寸法安定性・自己消化性などの特徴を持つ優れた材料である。現在 PC の工業的製造プロセスには連続製造プロセスである非ホスゲン法¹⁾があり、近年注目されている。本プロセスにおいて、PCの原料となるジフェニルカーボネート(DPC)の純度は、生成されるPCの純度に直接影響を与えるため、純度の高いDPCの生成が重要である。そこで、高純度DPCの製造において、晶析プロセスの導入が検討されている^{2,3)}。

本研究は高純度DPCの精製において適用される晶析プロセスの設計・開発に必要な固液平衡データ(SLE)の測定を目的とするものである。今回は、メタノール+DPC、ジメチルカーボネート(DMC)+DPCの2種の2成分系SLE測定をシンセチック法⁴⁾により行った。

2. 測定装置および測定方法

本研究ではSLEの測定にシンセチック法を適用した。SLE測定装置^{4,5)}は、平衡セル・冷媒ジャケット・真空ジャケット・攪拌機・白金測温抵抗体(精度±0.01 K)・恒温槽・データ収録システムから構成されている。冷媒ジャケットの外側には真空ジャケット付帯されており、平衡セル内の溶液の観察が可能である。今回のSLE測定においては、温度制御の可能な恒温槽を導入し、昇温速度を毎分0.05 K以内とした。

測定方法は、まずあらかじめ重量法にて調製した組成既知の試料約30 mlを平衡セルに仕込み、セル全体を冷却してセル内の溶液を完全に凝固させる。次に、攪拌機を用いて攪拌しながら毎分約0.05 K以内の割合で恒温槽により昇温させる。そして、セル内の最後の結晶が消失するのを目視で確認する。このときの温度をデータ収録システムで測定し、温度を得る。同一組成の混合物についてこの温度を繰り返し測定した。なお、融点の再現性は0.05 K以内であることを確認した。

3. 測定結果

メタノール(1)+DPC(2)系、DMC(1)+DPC(2)系のSLE測定結果を文献値⁶⁾と比較して図1(a)(b)にそれぞれ示す。メタノール(1)+DPC(2)系のSLEは $x_1 = 0 - 0.87$ までの組成領域における測定例は報告されていない。本実測値を文献値と比較すると、文献値が $x_1 = 0.88$ 以降においてSLEの温度が下降するのに対して、実測値は $x_1 = 0.81$ 以降において温度が降下する結果となり両者に差異がみられた。WeiとPeiは本系のSLEを過剰量のDPCをメタノールに溶解させて上澄み液を組成

分析することにより測定しており、SLEの測定方法が両者の差異に影響したものと考えられる。

DMC(1)+DPC(2)系については、本系のSLEは単純共晶系であることを確認した。また、実測値から共晶点を決定した。決定した共晶点を図1(b)中二重丸にて示す。

4. 相関

本研究では、SLEの実測値の相関をNRTL式により行った。NRTL式の適用にあたって、式中の2成分系パラメータ $g_{ij} - g_{ji}$ は、メタノール+DPC系では温度 T の2次式、DMC+DPC系では定数としてそれぞれ表現した。なお、NRTL式中の α_{12} の値は0.2とした。相関結果を図1中実線にて示す。SLEの組成の実測値と相関値との絶対算術平均偏差はメタノール+DPC系で2.12 mol%，DMC+DPC系で0.70 mol%あった。

参考文献

- 1) Fukuoka et al., *Green Chem.*, **5**, 497-507(2003). 2) Rittner and Steiner, *Chem. Ing. Tech.*, **57**, 91-102 (1985). 3) Kuze et al.; *Eur. Patent EP0561363* (1993). 4) Jakob et al., *Fluid Phase Equilib.*, **113**, 117-126 (1995). 5) 松田弘幸ら, 分離技術会年会 2009 要旨集, S1-P01 (2009). 6) Wei and Pei, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8953-8956 (2008).

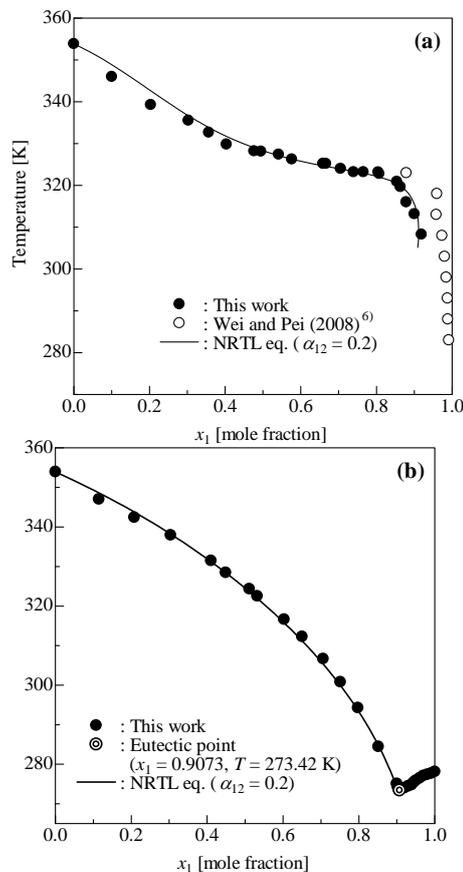


Figure 1. Experimental results of SLE for the system (a): methanol(1) + DPC(2), (b): DMC(1) + DPC(2)

* Tel: 03-3259-0793, Fax: 03-3293-7572,
E-mail: matsuda@chem.cst.nihon-u.ac.jp