

(資源環境研、エネルギー資源部) ○佐藤芳樹^{まとうよしき}、小寺洋一^{こでらよういち}、加茂徹^{かもとおる}

1. 緒言

フェノール樹脂のような熱硬化性樹脂は加熱すると重縮合反応によって硬化するため、単純な熱分解油化は不可能であり、事実上行われていない。つまり熱分解法などによっては油化が困難であり、またポリオレフィン系のプラスチック中に混入されていると、それらの油化収率を著しく低下させるといわれている。我々は、テトラリンのような水素供与性溶剤を用いる液相分解法によってフェノール、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をほぼ100%油化し、更にモノマーに相当するフェノール類が回収できることを報告した。本研究では、フェノール樹脂を中心として、熱硬化性樹脂の液相分解法に対する共存ポリスチレンおよび気相水素の効果を検討し、溶剤の水素供与性が必ずしも必要にならない、より容易な条件下での分解法を提案する。

2. 実験

熱硬化性樹脂としては、添加物を含まない粒状のフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂およびFRPなどを使用した。液相分解実験には電磁攪拌式の200mlオートクレーブを使用し、反応温度420~450℃、窒素又は水素圧下、溶剤としては水素供与性能の高いテトラリン、水素供与性能をほとんど持たないt-デカリンおよび石油系ならびに石炭系の重質油を用いた。実験に際しては溶剤対樹脂またはポリスチレンとの混合物の重量比約2.5対1の割合でオートクレーブに充填、機密テストの後、窒素または水素2.0MPaを標準として加圧した状態で加熱を開始した。所定の反応温度に達した後の経過時間を反応時間とし、反応終了後、ガス分析の後、液体および固体を取り出した。THF不溶分をろ過・乾燥・秤量し、転化率を算出した。液体生成物については、真空蒸留によって330℃、3torr

の条件まで留出したものをオイルとし、蒸留残渣を重質成分(VR)とした。オイルの組成解析、モノマー収率の評価はガスクロマトグラフによった。

3. 結果と考察

(1) 熱硬化性樹脂の液相分解反応に及ぼす溶剤の影響

フェノール樹脂を種々の溶剤中、440℃、窒素加圧下で反応させた結果を図1に示した。酸化鉄触媒および水素供与性の高いテトラリンの存在下では100%に近い転化率を示し、ノボラック型フェノール樹脂では約85wt%以上の収率で蒸留可能な生成油(b.p.~538)が得られた。強固な三次元構造を有するフェノール樹脂のような場合には、一つの結合が切断されても、活性種の移動範囲が制限されるため、溶剤が樹脂構造間を移動し、活性種に水素を供給することが、低分子化のための重要な因子と考えられる。また、酸化鉄-硫黄系の触媒は重質生成物の軽質化を促進し、その二次的な分解過程で必要な水素を効果的に供給する役割を果たすと考えられる。これに対して、水素供与能力をほとんど持たない、飽和炭化水素のデカリンを溶剤にした場合には転化率および液生成物収率ともに極端に低下し、コーク状生成物が反応器壁に多量付着した。従って、このような条件では、連続装置による油化は不可能である。LCOを、フェノール樹脂の分解用溶剤とし

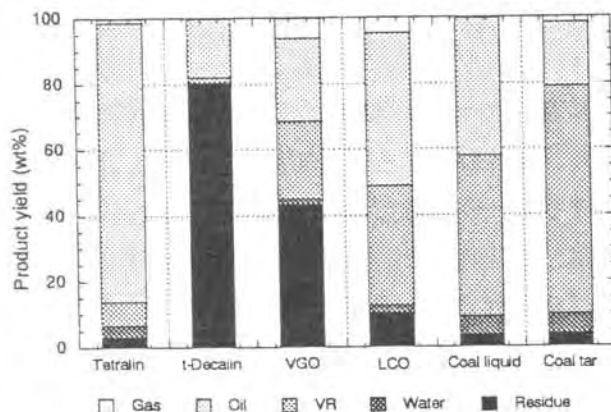


Fig. 1 Liquid-Phase Cracking of Phenol Resin (React. temp : 440℃, React. time : 60min, Initial N₂ press. : 2MPa)

て使用した場合には80wt%以上の転化率を示し、コーク状物質の生成は認められなかった。重質成分VRの生成量は35%とやや多いが、芳香族成分および水素を適量含むため、石炭液化油およびコールタールとともに汎用溶剤として使用できる見通しである。エポキシ樹脂、ABS樹脂、ウレタン樹脂およびFRPの場合にも、水素供与性溶剤であるテトラリンを用いると生成物収率はきわめて高い。これらの樹脂の液相分解では、デカリンを溶剤として使用した場合でも、若干重質な留分の収率は高くはなるが、基本的に油化は可能であり、熱分解とは全く異なった挙動を示している。表1に示すように、フェノール樹脂では生成油性分中に75wt%(ノボラック型)、および57wt%(レゾール型)のフェノール、クレゾール類が、またエポキシ樹脂でも40wt%程度のフェノール化合物が含まれており、ノボラック型フェノールおよびエポキシ樹脂の構造から容易に推測できるように、高収率でモノマーの形態で分解されていることがわかる。

(2) フェノール樹脂の液相分解反応に及ぼすポリスチレン、気相水素の添加効果

フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の分解には水素供与性物質の存在が不可欠であることから、類似の効果を発揮できる可能性のあるポリスチレンを添加した時の液相分解挙動を検討した。図2に各々添加物を含まないノボラック型フェノール樹脂およびポリスチレンを種々の比率で混合した試料の分解結果を示した。溶剤としては水素供与性をほとんど持たないデカリンを使用した。同じ条件下でポリスチレンを単独で分解すると転化率は100wt%、液生成物収率は92.2wt%を示した。主な生成物はエチルベンゼンとトルエンであった。混合

Table 1. Liquid-Phase Cracking of Epoxy and Phenol Resins

	Epoxy	Phenol(Novolak)	Phenol(Resol)
Conv. (wt%)	98.1	96.8	99.1
Yield of product (wt%)			
Gas	2.7	1.2	1.1
Oil	88.1	84.9	49.0
Product distribution (wt%)			
Phenol	16.7	25.6	10.1
iso-Propyl-phenol	24.3		
Cresol		38.0	27.6
Di-methyl-phenol		10.3	21.0
subtotal	41.0	73.9	58.7
VR	7.3	7.2	44.7

試料から得られた転化率および生成油収率は各々単独で分解させた時の結果から予測される値(加成性からの推測値)よりも大きく、ポリスチレンが共存することによってフェノール樹脂の分解が効果的に進んでいることがわかる。すなわちポリスチレンを30%以上混合することによってフェノール樹脂の分解性は大幅に向上し、コーク状物質の壁への付着も見られなくなった。生成油中のモノマー濃度も、フェノールとクレゾールの合計で20wt%を越え、テトラリン溶媒の場合の50wt%には及ばないが、未反応重質物を再び反応器に循環・反応させることによって収率の向上が期待できる。

ポリスチレンを添加する代わりに、加圧水素を加えた場合には同様に反応性は改善されるが、低圧の場合には効果が小さく、初圧5MPa以上が必要である。水素が液相に溶解するには、ある程度の高圧が必要と考えられた。水素加圧の際のフェノールおよびクレゾールの生成率は30wt%と比較的高いが、テトラリン溶剤の場合よりは低かった。

3. 結 言

単純な熱分解法などでは油化が困難な熱硬化性樹脂についても、水素供与性溶剤を用いると油化・モノマー化が可能であることはすでに報告した。しかし、ポリスチレンと混合すると汎用的な溶剤を用いてもコーキングを起こさず、かつ、フェノールなどのモノマーに分解することが出来た。また、工場敷地内などの場合には5MPa以上の加圧水素の存在で分解すれば、溶剤の水素供与能にかかわらず油化・モノマー化できることがわかった。

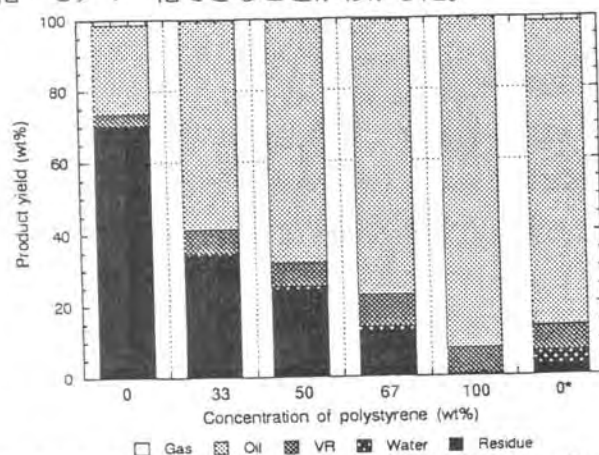


Fig.2 Effect of Polystyrene Addition on the Liquid-Phase Cracking of Phenol Resin (React. temp : 440°C, React. time : 60min, Solvent : t-decalin, Initial N₂ press. : 2MPa)
* Solvent : tetralin