

超臨界流体技術を応用したフェノール樹脂の ケミカルリサイクル技術の開発

後藤純也*

概 要

超臨界流体技術を応用して、フェノール樹脂製品を対象とした新規ケミカルリサイクル技術が開発され、実用化に向けた取り組みが進められている。本ケミカルリサイクル技術の最大の特徴は、超臨界または亜臨界状態の水/フェノール混合溶媒（2成分系溶媒）を反応溶媒として用いることで、硬化したフェノール樹脂を10～20分間程度の短い反応時間で完全に分解して、化学原料として再生レジンを高収率で回収できることである。反応速度論的な解析により、フェノール樹脂硬化物の粒子径やガラス転移温度と反応速度との関係、あるいは反応温度と反応速度との関係が定量的に評価されている。また、再生レジン原料とした再生製品はバージン製品と同等レベルの特性であり、ケミカルリサイクルの工程を繰り返しても、再生レジンや再生製品の特性が変化しないことが実験的に検証されている。流通式ベンチプラントでの基礎検討を経て、年間数百トンのフェノール樹脂の廃棄物を処理する能力がある、実証プラントが建設された。現在、量産技術の開発が進められている。

1. はじめに

フェノール樹脂は高分子材料の中でも最も長い歴史を有する‘熱硬化性樹脂’である。一旦硬化すると不溶・不融となるために、耐熱性や耐溶剤性で優れた特性を有し、現在でも電気・電子部品や自動車部品等の材料として広く用いられている。近年、各種高分子材料のリサイクル技術の開発が進み、化学原料を回収して再利用する‘ケミカルリサイクル’に関しても、いくつもの取り組みが進められている。ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性樹脂に関しては、既にいくつかのケミカルリサイクルプロセスが商業的に稼働している。一方で、フェノール樹脂に代表される熱硬化性樹脂の場合は、まだ研究開発段階の技術がほとんどであり、現時点では商業規模で実用化した例は報告されていない。

このような状況のもとで、われわれは超臨界流体技術を応用して、フェノール樹脂製品を対象とした新規ケミカルリサイクル技術を開発して、実用化に向けた取り組みを進めている。本ケミカルリサイクル技術の最大の特徴は、超臨界または亜臨界状態の水/フェ

ノール混合溶媒（2成分系溶媒）を反応溶媒として用いることで、硬化したフェノール樹脂を10～20分間程度の短い反応時間で完全に分解して、化学原料としてレジン（以下、再生レジン）を高収率で回収できることである。この再生レジン原料とした再生製品は、バージン製品と同等レベルの特性であることも確認している。

本稿では、われわれが開発を進めているフェノール樹脂のケミカルリサイクル技術に焦点を当てて、これまでの技術開発の概略を紹介する。なお、ケミカルリサイクル以外のリサイクル技術、あるいはフェノール樹脂以外の熱硬化性樹脂を対象としたケミカルリサイクル技術に関しては、他の総説を参照いただきたい¹⁾²⁾。



後藤 純也

* 住友ベークライト(株) PMケミカルリサイクル実用化プロジェクトチーム
〒426-0041 静岡県藤枝市高柳 2100
番地

2. 超臨界水中でのフェノール樹脂硬化物の分解

フェノール樹脂のケミカルリサイクル技術の開発を開始するにあたり、当初、反応溶媒として、超臨界状態の水（以下、超臨界水）の利用を検討した。超臨界水は、臨界温度：374℃、臨界圧力：22.1MPa以上の状態にある非凝縮性の高密度流体である。各種高分子材料のケミカルリサイクル技術において、反応溶媒としての利用が研究されており³⁾、フェノール樹脂への適用例も報告されている⁴⁾。

Fig.1に、400℃、37MPaの超臨界水中におけるフェノール樹脂硬化物の分解結果を記す⁵⁾。比較として、同じ反応温度における不活性ガス雰囲気中での熱分解の結果を記す。超臨界水中での分解では、分解率 (Decomposition of Cured Phenolic Resin)、モノマー回収率 (Monomer Recovery Yield) とともに向上した。ここで、モノマー回収率とは、フェノール以外に、クレゾール、キシレノールを含めた単核フェノール類を合計した回収率である。超臨界水中での分解で分解率やモノマー回収率が向上した理由は、フェノール樹脂硬化物の三次元網目構造を形成するメチレン結合が、超臨界水との加水分解反応で開裂したためと考えている。さらに反応温度を480℃まで上げると、分解率：71%、モノマー回収率：42%まで分解反応が進行することを確認している⁶⁾。

つぎに、超臨界水中でのフェノール樹脂の分解反応機構に関する知見を得るため、モデル物質として、フェ

ノール二核体である、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（以下、4,4'-DDM）を選定して、その分解反応を検討した⁷⁾。Fig.2に超臨界水中で4,4'-DDMを処理した場合のガスクロマトグラムを示す。単核体のフェノールが生成している一方で、フェノール二核体であり4,4'-DDMの構造異性体である2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン（以下、2,4'-DDM）や、フェノール三核体が生成することを確認した。2,4'-DDM等の生成は、超臨界水中では、フェノール骨格間を結ぶメチレン結合において、開裂・分解だけでなく再結合が起こることを示している。

上記のモデル物質での検討結果から、超臨界水だけ

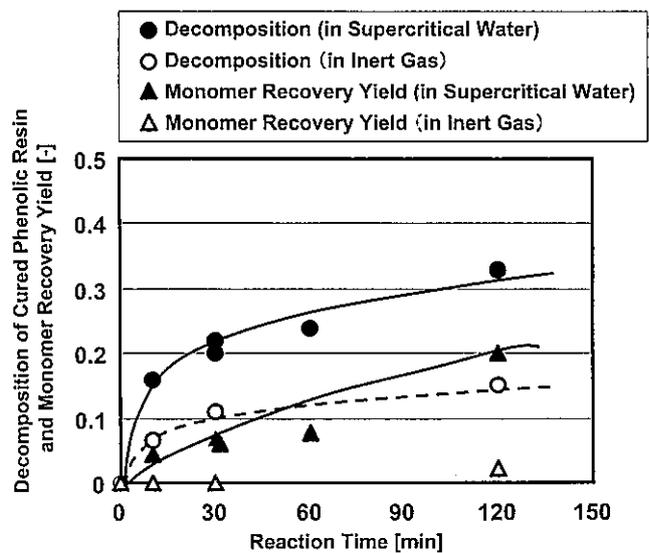


Fig.1 Influence of reaction time on decomposition of cured phenolic resin and monomer recovery yield at 400 °C.

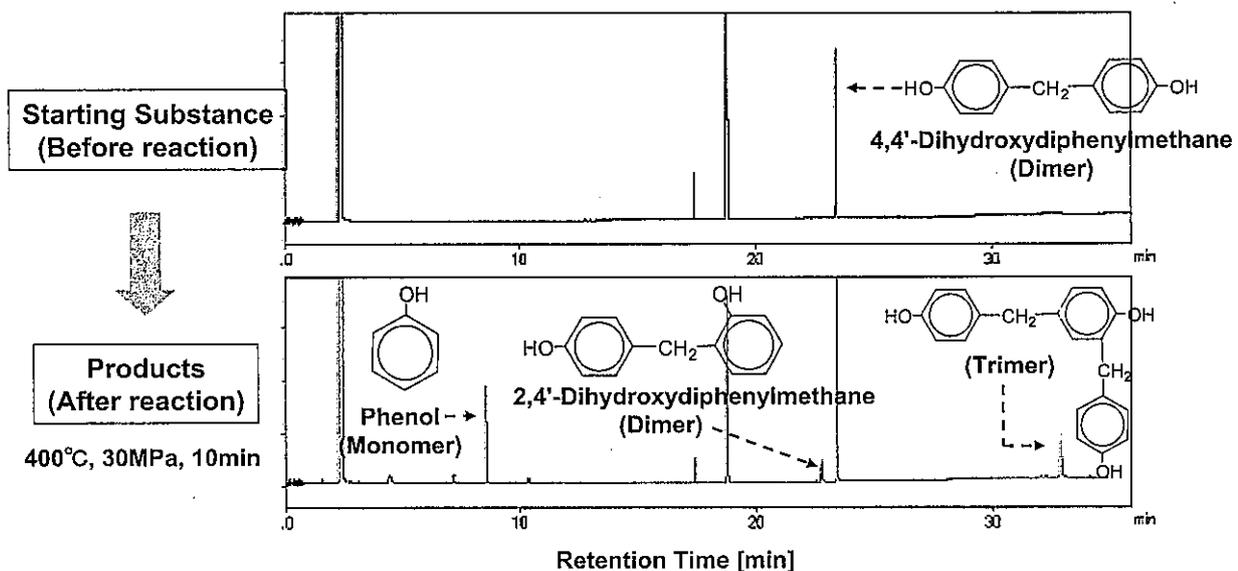


Fig.2 Gas chromatograms of starting substance and products via a reaction of 4,4'-Dihydroxydiphenylmethane in supercritical water.

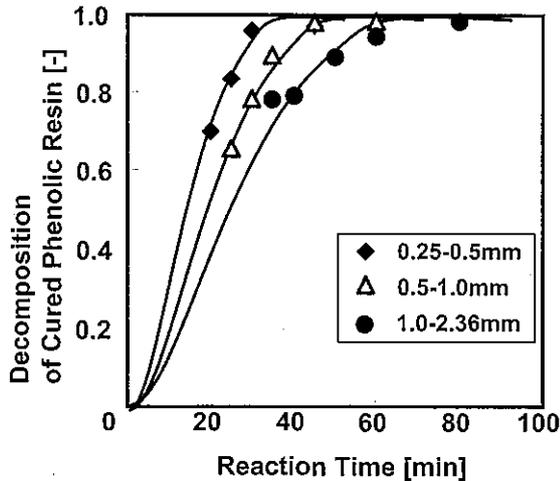


Fig.3 Influence of reaction time on decomposition of cured phenolic resin at 350 °C in subcritical phenol.

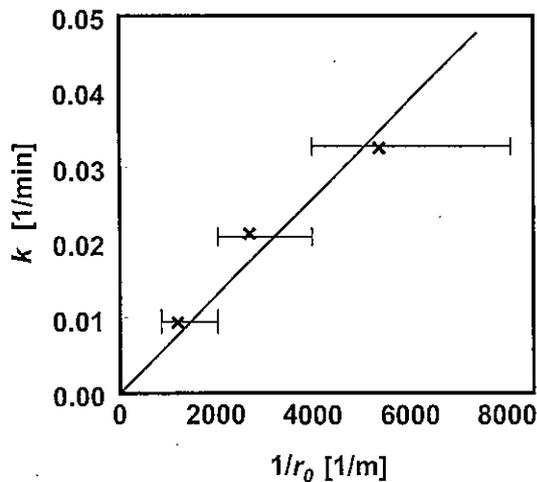


Fig.4 Relationship between initial radius of cured phenolic resin (r_0) and apparent rate constant (k) at 350 °C in subcritical phenol.

を用いて硬化したフェノール樹脂を処理しても、メチレン結合で再結合がおこるために、100%に近い完全な分解や、高い収率でのモノマー回収は困難であると判断した。

3. 水/フェノール2成分系溶媒中でのフェノール樹脂硬化物の分解

3.1 基礎検討

超臨界水中での反応機構に関する知見から、反応溶媒としてフェノールを添加して、フェノールとメチレン結合との再結合反応を進行させれば、フェノール樹脂の骨格同士の再結合が抑制されて、完全な分解が可能であると考えた。フェノールを反応溶媒としたフェノール樹脂の分解は堀内⁸⁾が報告しているが、高温・高圧の条件は検討しておらず、高濃度の強酸触媒を添

加しても長い反応時間を要していた。われわれは高温高圧の超臨界あるいは亜臨界の条件であれば、非常に短い反応時間でフェノール樹脂の分解反応が進行すると考えて、基礎検討を開始した。

(1) フェノール樹脂硬化物の粒子径の影響

フェノールを反応溶媒として、350℃の反応温度において、粒子径が異なるフェノール樹脂硬化物を処理した⁹⁾。フェノールの臨界点は、臨界温度：421℃、臨界圧力：6.1MPaであるため、350℃におけるフェノールは亜臨界状態（亜臨界フェノール）である。Fig.3にフェノール樹脂硬化物の分解率と反応時間との関係を示す。いずれの粒子径の硬化物も30～50分間程度でほぼ完全に分解した。また、粒子径が小さいほど、同じ反応時間での分解率が高いこと、すなわち分解の反応速度が高いことがわかる。この粒子径と分解反応速度との関係を定量的に把握するために、速度論的な評価を行った。反応時間： t [min]、分解率： X [-]として、気固反応で用いられる未反応核モデルにおいて化学反応律速と仮定して、以下の式(1)に基づいて、反応速度定数： k [1/min]を算出した。

$$kt = I - (I - X)^{1/3} \quad \text{式(1)}$$

Fig.4に、フェノール樹脂硬化物の初期粒子径と分解反応速度定数との関係を示す。反応速度定数は、初期粒子径の逆数に比例すること、つまり比表面積に比例することを確認した。

一方、硬化物の分解による生成物に着目すると、いずれの粒子径の硬化物を分解した場合にも大きな違いはなく、数平均分子量で600～800、重量平均分子量で3000～6000程度のレジン成分（再生レジン）が主生成物であった。また、反応溶媒として加えたフェノールは、仕込み硬化物に対して、50～100%程度消費していた。この結果は、フェノールとメチレン結合との再結合反応が進行したことを支持するものであり、消費したフェノールは、再生レジンの化学構造の一部に転化したものと考えられる。Fig.5に再生レジンの数平均分子量（ M_n ）と反応時間との関係を示す。反応時間の経過とともに再生レジンの分子量が低下しているのは、硬化物の分解反応で生成した再生レジンが、さらに分解・再結合反応を繰り返したためと考えている。このような反応時間の経過に伴う分子量の変化を上手く利用すれば、反応条件を調整することで、回収する再生レジンの分子量を制御することも可能である。

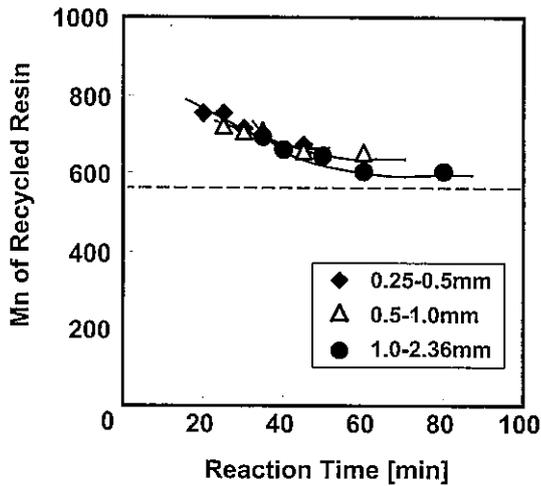


Fig.5 Influence of reaction time on number average molecular weight (Mn) of recycled resin at 350 °C in subcritical phenol.

(2) フェノール樹脂硬化物のガラス転移温度の影響

ガラス転移温度が異なる数種のフェノール樹脂硬化物 (以下、硬化物) を亜臨界のフェノール中で分解して、硬化物のガラス転移温度と分解反応性との関係を速度論的に評価した¹⁰⁾。ガラス転移温度の異なる硬化物は、汎用フェノールノボラック (Mn: 900, Mw: 4500) :100 重量部に対して、硬化剤であるヘキサメチレンテトラミンを 7.5 ~ 15 重量部の範囲で配合して作製した。Fig.6 に硬化物のガラス転移温度と分解反応速度定数との関係を示す。予想通り、ガラス転移温度が低い硬化物、すなわち架橋密度が小さい硬化物ほど分解反応速度が大きいことを確認した。興味深いことに、ガラス転移温度と分解反応速度定数との間には、簡単な 1 次の関係式が成立することがわかった。

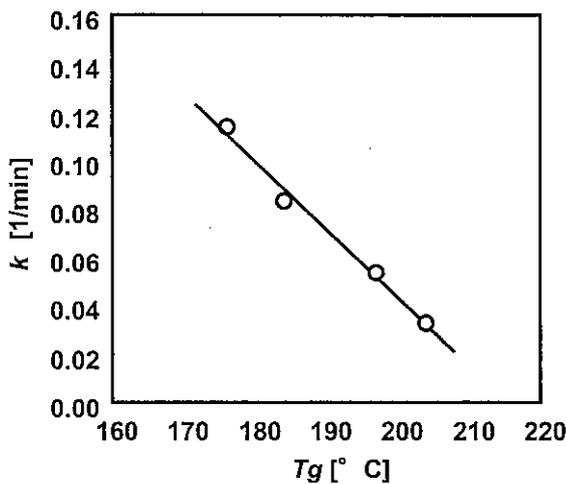


Fig.6 Relationship between glass transition temperature (T_g) of cured phenolic resin and apparent rate constant (k) at 350 °C in subcritical phenol.

(3) 反応温度の影響

硬化物の分解反応に与える反応温度の影響を検討した⁹⁾。反応温度は、フェノールの臨界温度: 419°C よりも低い 340 ~ 380°C の範囲であり、全て亜臨界の条件とした。硬化物は、粒子径: 0.25 ~ 0.50mm のものを用いた。Fig.7 に各反応温度における硬化物の分解率と反応時間の関係を示す。反応温度を高くすると、分解に要する反応時間を大幅に短縮でき、380°C では 10 分間程度で硬化物の分解反応が完了した。つぎに、各々の反応温度における硬化物の分解反応速度定数 (k) を算出して、Fig.8 に示す反応速度定数のアレニウスプロットから、反応の活性化エネルギー (E_a) を 92.1kJ/mol と算出した。この活性化エネルギーの値は、反応温度を 20°C 高くすると、反応速度が約 2 倍になることを意味している。

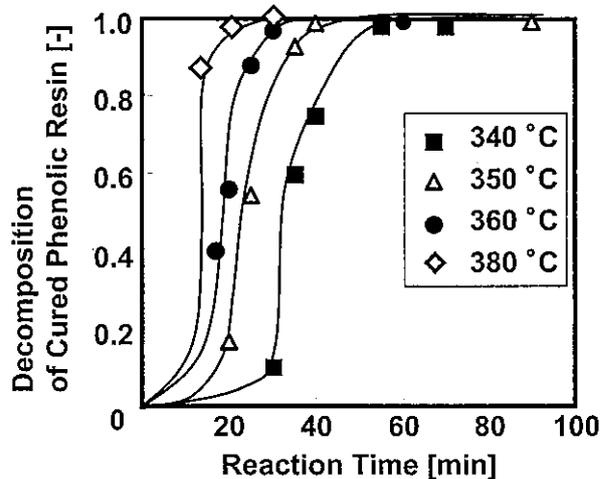


Fig.7 Influence of reaction time on decomposition of cured phenolic resin in subcritical phenol. Particle size of cured phenolic resin: 0.25-0.50mm.

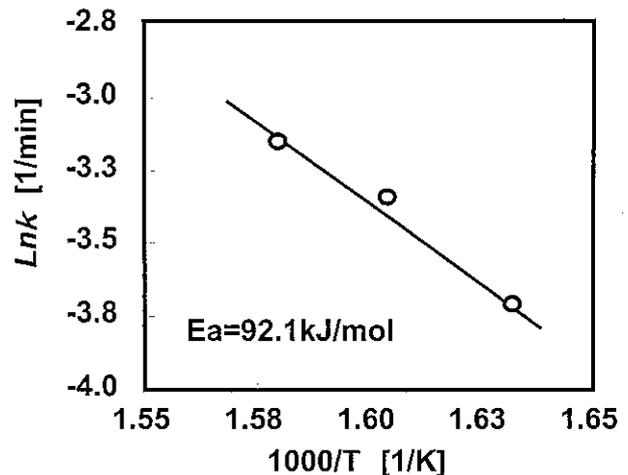


Fig.8 Arrhenius plot of apparent rate constant (k).

3.2 再生レジンの再利用

本ケミカルリサイクル技術で回収される再生レジンは化学原料として再利用できることを検証するために、フェノール樹脂成形材料の硬化物を亜臨界状態の水/フェノール2成分系溶媒で分解処理して、回収した再生レジンの特性を評価した¹¹⁾。

Table1に示すように、再生レジンは汎用フェノールノボラックよりも分子量が小さいにもかかわらず、ゲル化時間が短く、速硬化性であることが示唆された。再生レジンの速硬化性を示すのは、メチレン結合のo/p比が高いこと、すなわちハイオルト構造であることが主な原因と考えている。再生レジンのハイオルト構造となるのは、300℃以上の高温条件でのメチレン結合の分解・再結合において、オルト位との再結合が優先的に起こるためと考察している。

Table2に再生レジンをを用いて作製した再生材料と、汎用フェノールノボラックを用いて作製したフェノール樹脂成形材料（バージン材料）の特性を示す。再生材料の曲げ強さ、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度などの機械特性や、絶縁抵抗（電気特性）、および荷重たわみ温度（耐熱特性）は、バージン材料と比較しても遜色のないレベルであることを確認した。

Table1 Properties of recycled resin and conventional phenolic novolak

	Unit	Recycled Resin	Conventional Phenolic Novolak
Mn	-	5.2×10^2	9.1×10^2
Mw	-	2.6×10^3	4.6×10^3
Mw / Mn	-	5.0	5.0
o/p Ratio of Methylene Linkage ¹⁾	-	1.4	1.0
Gelation Time ²⁾	sec.	113	126

1) Analyzed with ¹³C-NMR, 2) at 150 ° C, with Hexamethylenetetramine:15phr

Table2 Properties of recycled material and virgin material

	Unit	Recycled Material	Virgin Material
Flexural Strength	MPa	83	90
Flexural Modulus	MPa	6600	7000
Charpy Impact Strength	kJ/m ²	2.3	2.5
Insulation Resistance	Ω	9.5×10^{12}	3.7×10^{12}
Heat Deflection Temperature	° C	170	175

3.3 繰り返しリサイクル

理論的には、ケミカルリサイクルで何度でも繰り返しリサイクル可能なプロセスを構築することも可能であるが、実用化・商業化のためには、この机上の理論を実証する必要がある。そこで、フェノール樹脂成形

材料の硬化物を試料として、ケミカルリサイクルの工程を4回まで繰り返し、再生レジンの特性、および再生レジンを配合した成形材料の特性を比較評価した¹²⁾。その結果、再生レジンの特性および再生レジンを配合した成形材料の性質や特性は、ほぼ一定であり、大きな変化や低下はないことを確認した。

3.4 量産プロセスの開発

本ケミカルリサイクル技術を実用化・商業化するためには、量産スケールでのプロセス開発が必要となる。10～20分間の短い反応時間で処理できるという利点を最大限に活かすためには、加熱や冷却に時間を要するバッチ式プロセスよりも、流通式プロセスの方が適切と考え、量産プロセスの開発を進めてきた。

Fig.9に管型の反応器を備えた流通式ベンチプラントを示す。すでに基礎的な反応データを取得して、過去にラボスケールのバッチ式装置で得たのと同様な分解結果が得られることを確認している¹³⁾。さらに、フェノール樹脂廃棄物から安定した分子量の再生レジンを回収するために、再生レジンの分子量が狭分散化するまで分解反応を進行させてから、分子量を調整するための重合反応を行うプロセス、すなわち連続分解・連続重合の一貫プロセスも検討している¹⁴⁾。本プロセスは、流通式操作で分解反応器での分解反応を経たのち、サブラインからホルマリンを注入して重合反応を行うことで、回収される再生レジンの分子量を制御するものである。

これらの研究成果を基にして、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO 技術開発機構）からの助成金を得て、当社静岡工場に実証プラントを建設した。

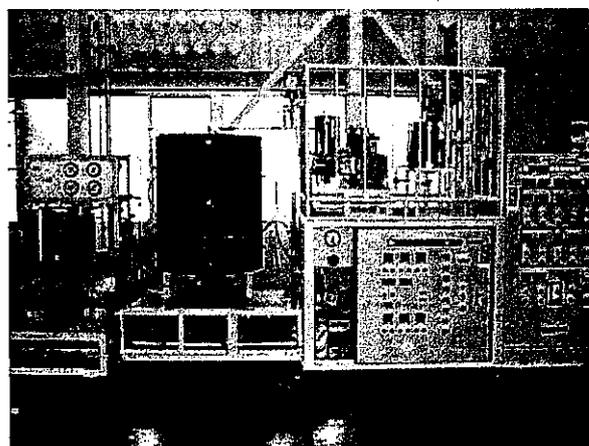


Fig.9 Photo of the bench plant.

Fig.10 に実証プラントの外観を示す。実証プラントは年間数百トンのフェノール樹脂の廃棄物を処理する能力があり、現在、量産技術の開発を進めている。

4. おわりに

フェノール樹脂を対象としたケミカルリサイクル技術の開発において、超臨界水の利用に始まり、超臨界もしくは亜臨界の水/フェノール2成分系溶媒の利用における分解反応の速度論的な評価、再生レジンへの再利用、繰り返しリサイクルでの評価、量産プロセス開発と、一連の研究開発の経緯を紹介した。対象となる技術をかなり絞ったため、俯瞰的な情報を得るためには充分ではないであろうが、一つの化学プロセスが開発されてプラントが建設されるまでの道のりの長さを感じとり、新しい化学プロセスの開発に興味を持っていたら幸いである。

なお、本稿で紹介したケミカルリサイクルには、いくつかの利点があるが、必ずしも常に理想的なリサイクル方法であるわけではない。廃棄物の形態や量、あるいはリサイクルの目的次第では、マテリアルリサイクルやサーマルリサイクルの方が適切な場合があるだろうし、リサイクルではなく、適正処分の方が良い場合もあるかもしれない。どの選択肢が適切なのかを判断するためには、リサイクルの対象範囲や目的を明確に定義した上で、各々の技術を客観的・定量的に比較する手法が必要となる。今後は、リサイクル技術そのものの開発に加えて、ライフサイクルアセスメント(LCA)の考えに基づく、リサイクル技術の評価が盛

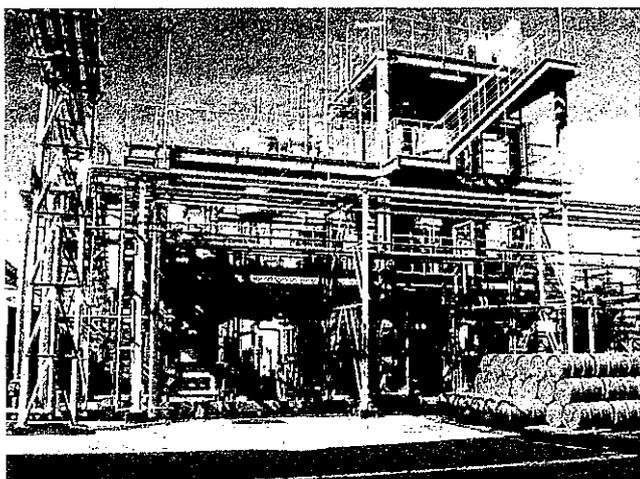


Fig.10 Photo of the demonstration plant.

んになることを期待したい。

ご承知のとおり、フェノール樹脂はベークランド博士が発明してから、すでに100年以上の歴史を有する合成高分子である。本ケミカルリサイクル技術を工業化・実用化することで、フェノール樹脂の次の100年に貢献できるように開発を加速させて行きたい。

謝辞

今回紹介したわれわれの研究開発の基礎は、新井邦夫先生(東北大学 名誉教授)、阿尻雅文先生(東北大学 教授)、猪股宏先生(東北大学 教授)のご指導の元で、当時の新井研究室のスタッフに協力をいただき進めたものである。新井先生ならびに多くの共同研究者の方々に心から感謝したい。

また、本研究開発の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)の平成17年度産業技術実用化開発費助成事業として、助成金を受けて実施したものである。ここに感謝の意を表したい。

参考文献

- 1) 松本明博, 長谷川喜一, 福田明德, ネットワークポリマー, 18, 4, 28-39 (1997)
- 2) 柴田勝司, 日本接着学会誌, 39, 6, 226-230 (2003)
- 3) 阿尻雅文, 佐藤修, 町田勝彦, 齊藤巧夫, 新井邦夫, 化学工学論文集, 23, 501-511 (1997)
- 4) Suzuki, Y., Tagaya, H., Asou, T., Kadokawa, J., Chiba, K., Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1391 (1999)
- 5) 後藤純也, 大鳥利行, 阿尻雅文, 新井邦夫, 第47回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 83-86 (1997)
- 6) 後藤純也, 松井泰雄, 阿尻雅文, 新井邦夫, 第49回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 199-200 (1999)
- 7) 後藤純也, 阿尻雅文, 新井邦夫, 第9回ポリマー材料フォーラム講演予稿集, 309-310 (2000)
- 8) 堀内光, 大阪市立工業研究所報告, 38, 57 (1964)
- 9) 後藤純也, 阿尻雅文, 新井邦夫, 第52回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 56-59 (2002)
- 10) 後藤純也, 第53回ネットワークポリマー講演討論会講演要旨集, 56-59 (2003)
- 11) 石川真毅, ファインケミカル, 37, 7, 7-13 (2008)
- 12) 小出太一, 石川真毅, 織原保, 後藤純也, 第9回グリーン・サステナブルケミストリーシンポジウム予稿集, 155 (2009)
- 13) 石川真毅, 小川勝美, 後藤純也, 化学工学会第40回秋季大会研究発表講演要旨集, G203 (2008)
- 14) 石川真毅, 小川勝美, 後藤純也, 化学工学会第74年会研究発表講演要旨集, J206 (2009)

[Review]

Development in Chemical Recycling of Phenolic Resins by Supercritical Fluid Technology

Junya Goto*

* PM's Chemical Recycling Project Team, Sumitomo Bakelite Co.,Ltd.
(2100, Takayanagi, Fujieda-City, Shizuoka, 426-0041, Japan)

Synopsis

A novel chemical recycling process of phenolic resins has been developed. In this process, cured phenolic resin is completely decomposed in a very short reaction time and recycled resin is recovered in a very high yield by using supercritical or subcritical mixture of water and phenol as a reaction medium. Detailed kinetic analysis clarified the influences of particle size or glass transition temperature of cured phenolic resin and reaction temperature on apparent rate constant of decomposition. The recycled resin was used as alternative feedstock of conventional phenolic novolak and materials with the recycled resin had enough properties for practical use. It was confirmed that properties of the materials with the recycled resin did not decrease when the chemical recycling process was repeated several times. After basic engineering data was obtained with a continuous bench plant, a demonstration plant was constructed. Mass production development has been carried out.

(Received May 15, 2009)