

## ボ1 液相熱分解によるノボラックからのフェノール類の分解再生とその連続分布速度論による解析

資源環境研・\*住友ベークライト ○小寺洋一・加茂徹・松元剛\*・佐藤芳樹

## 1. 緒言

我々は、オートクレーブ中、液相熱分解によりフェノール樹脂をモノマーであるフェノール類に効率よく分解再生する手法を開発した<sup>1)</sup>。フェノール樹脂を構成する成分は、普通、加熱下で硬化・コーキングしやすいが、本法では分解反応の過程で、共存する水素供与性溶媒から水素を受け取り、フェノール類の再結合を抑制しながらフェノール樹脂が低分子量化していくと考えられる。

本分解反応を連続反応装置で行い、効率のよいプロセスとするためには、各種反応条件の下で反応生成物を分析し、速度論的解析をもとにして、反応パラメータを得る必要がある。連続分布速度論は、広い分子量分布をもつ高分子化合物の反応を、その分子量分布の経時変化をもとに速度論的解析をする方法で、これまでポリオレフィン<sup>2), 3)</sup>やアスファルテン<sup>4)</sup>の分解の解析に利用されてきた。フェノール樹脂の分解は、これらとは反応機構や実験条件の上で異なり、新たな考察が必要である。フェノール樹脂の廃棄物試料を用いる連続反応装置による分解再生実験に先立って、ノボラック型フェノール樹脂溶液を用いた反応条件の最適化のための速度論モデルを検討し、異なった反応温度での反応の進行を速度論的パラメーターを使って解析することができたので報告する。

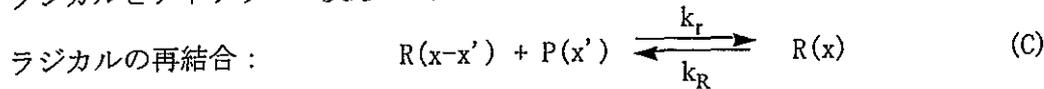
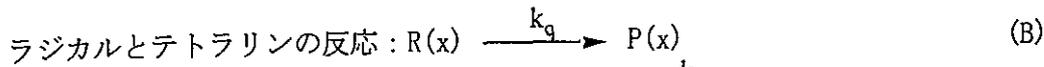
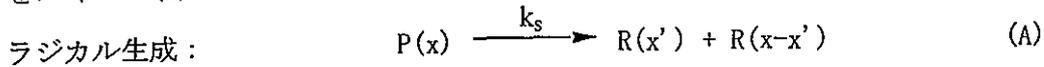
## 2. ノボラックの連続分解実験

4g/L ノボラックのイソプロパノール/テトラリン(1:4vol)溶液を試料として、流通式管型反応装置を用いて分解反応を行った。反応管は内径 9.4mm、内容積 20cc のステンレス製円筒管で、反応条件として、反応温度 310 から 390°C、圧力 5 MPa とし、試料溶液の見かけの滞留時間を 10 から 100 分となるよう高圧ポンプにより送液した。原料ならびに反応混合物は THF を HPLC 溶媒として用い、40°C に保持した Polymer Laboratory PLGel Mixed-E カラムによる HPLC-GPC で分析を行った。分子量標準としてポリスチレンを用いた。

## 3. 反応モデル

ラジカル機構をもとに分子量の変化に着目し、反応を整理すると次の反応スキームが考えられる。任意の分子量を  $x$ 、ポリマーを  $P(x)$ 、ラジカルを  $R(x)$  で表す。 $k$  をそれぞれの反応の速度定数とする。ここで  $k$  は、実際には分子量により変化するはずであるが、分子量の変化が少ない反応時間において  $k$  の変化が無視できる場合 ( $k = \text{定数}$ ) を検討した。テトラリンが大過剰存在する条件でラジカルとテトラリンが反応する際、ラジカルの相当するポリマーへの変換反応が擬一次速度式で表されること

5) をスキーム (B) で表記した。



以上のスキームから、ポリマー P とラジカル R に関する物質収支方程式は次のようになる。

$$dp(x)/dt = -k_s p(x) + k_q r(x) - k_r p(x) \int_0^x r(x') dx' + k_R \int_0^x r(x') \Omega(x, x') dx' \quad (1)$$

$$dr(x)/dt = 2 k_s \int_0^x p(x') \Omega(x, x') dx' - k_q r(x) - k_r r(x) \int_0^x p(x') dx' + k_r \int_0^x r(x-x') p(x') dx' - k_R r(x) + k_R \int_0^x r(x') \Omega(x, x') dx' \quad (2)$$

式(1)と(2)の n 次モーメントをとると、式(3), (4)が得られる。

$$dp^{(n)}/dt = -k_s p^{(n)} + k_q r^{(n)} - k_r p^{(n)} r^{(0)} + k_R Z_{no} r^{(n)} \quad (3)$$

$$dr^{(n)}/dt = 2 k_s Z_{no} p^{(n)} - k_q r^{(n)} - k_r r^{(n)} p^{(0)} + k_r \sum_{j=0}^{n-1} r^{(j)} p^{(n-j)} - k_R r^{(n)} + k_R Z_{no} r^{(n)} \quad (4)$$

ここで、 $Z_{no} = 1/(n+1)$ 。

零次モーメント ( $n = 0$ ) は、それぞれの化学種のモル濃度を表し、次式で表される。

$$dp^{(0)}/dt = -k_s p^{(0)} + k_q r^{(0)} - k_r p^{(0)} r^{(0)} + k_R r^{(0)} \quad (5)$$

$$dr^{(0)}/dt = 2 k_s p^{(0)} - k_q r^{(0)} \quad (6)$$

ラジカル種について定常状態および大過剰のテトラリン存在下、 $k_q \gg k_r$ ,  $k_R$  を仮定し、式(5)を解くと、

$$1) k_r p^{(0)} \gg k_R \text{ のとき} \\ p^{(0)}(t) = k_q p_0^{(0)} \exp(k_s t) / \{ k_q + 2 p_0^{(0)} k_r [\exp(k_s t) - 1] \} \quad (7)$$

$$p^{(0)}(t=0) = p_0^{(0)}, \quad p^{(0)}(t \rightarrow \infty) = k_q / 2 k_r$$

$$2) k_r p^{(0)} \ll k_R \text{ のとき} \\ p^{(0)}(t) = p_0^{(0)} \exp[k_s (1 + 2 k_R/k_q) t] \quad (8)$$

$$p^{(0)}(t=0) = p_0^{(0)}, \quad p^{(0)}(t \rightarrow \infty) = \infty$$

#### 4. 結果と考察

ノボラック溶液の分子量分布の変化は反応温度 310°C のとき、Figure 1 のようになった。滞留時間が長くなると分子量の分布が低分子量側にシフトする。HPLC 溶媒のための負ピーク (ポリスチレン標準による  $\text{LogMW} = 2.7$  付近) のため、単環フェノール類 (2.6 付近) の定量が阻害されているが、310 から 350°C では、生成する単環フェノー

ル類は全体のピーク面積に比較して重量濃度、モル濃度ともに小さく無視した。

各反応温度での反応生成物の分子量分布から零次モーメント  $p^{(0)}$  を求め、Figure 2 にまとめた。  $p^{(0)}$  の値は時間の経過に従って変化率が小さくなった。この理由は、主に、Scheme (C) による再結合によると考えられる。式(7)からは時間の経過に従い  $p_0^{(0)}$  の値が一定になることが示唆され、実験結果もそれと矛盾しない。式(7)から  $k_s t \ll 1$  のとき、

$$[p^{(0)}(t)/p_0^{(0)} - 1] \approx k_s t \quad (9)$$

が得られる。式(9)をもとに Figure 2 から得られる  $k_s$  値を用いてアレニウスプロット (Figure 3) を描いた。反応時間 0 から 10 分間の  $[p^{(0)}(t)/p_0^{(0)} - 1]$  の変化率からそれぞれの温度の反応速度定数  $k_s$  を求めた。  $\ln k_s$  は  $1/T$  に対し、良い直線性を示し、アレニウス式の活性化エネルギー  $E$  に相当する値は、ポリスチレン分子量基準のもとで 19kcal/mol-PS となった。

## 5. 結論

ノボラック型フェノール樹脂をイソプロパノール・テトラリンの混合溶媒で溶液とし、この溶液を反応温度 310 から 390°C、圧力 5Mpa のもと、連続分解装置で分解反応を行った。反応の速度論モデルを考案し、反応温度の違いによる反応速度の定量的な比較解析が可能になり、反応速度  $k_s$  は 310, 330, 350, 370, 390 °C の各温度で 0.091, 0.270, 0.418, 0.664 mol-PS/Lmin,  $E=19$  kcal/mol-PS が得られた。ポリスチレンを分子量標準にしたモル数の経時変化に基づいており、一般の速度論的パラメーターとは比較できないが、純物質同様、巨大分子の反応速度をモル数の経時変化率で定義し、GPC から容易に得られる分子量分布データをモーメント量で解析し、反応温度による反応速度の変化を速度論パラメーターとして解析することができた。連続分布速度論による反応の解析法は、溶剤の水素供与性の違いを検討したり、その他の反応条件の最適化の際の反応条件の簡便な評価の手法として有用であると考えられる。光散乱法による絶対分子量の測定を今後、取り入れていく予定である。

## 6. 文献

- 1) 佐藤芳樹、他、*Energy & Fuel*, in review.
- 2) Y. Kodera, W. S. Cha, B. J. McCoy, *Prepr. of Symposia, Div. Fuel Chem., ACS*, **42**, 1003 (1997); Y. Kodera and B. J. McCoy, *AIChE J.*, **43**, 3205 (1997).
- 3) G. Madras, G. Y. Chung, J. M. Smith, B. J. McCoy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 2019 (1997).
- 4) Y. Kodera, et al., K. Ukegawa, Preprints, p. 321, International Conference on Refinery Processes in AIChE 1998 Spring meeting, New Orleans.
- 5) G. Madras, B. J. McCoy, *Prepr. of Symposia, Div. Fuel Chem., ACS*, **42**, 1018 (1997).

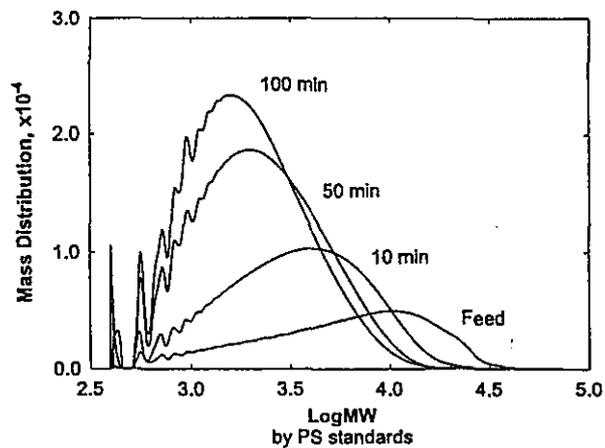


Figure 1. MWDs at 310 °C.

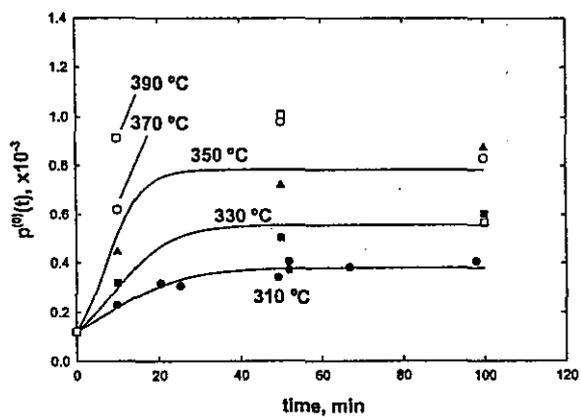


Figure 2.  $p^{(0)}$  versus time and curve-fitting by Eq. (7).  
First moment,  $p^{(0)}$ , is based on PS standards.

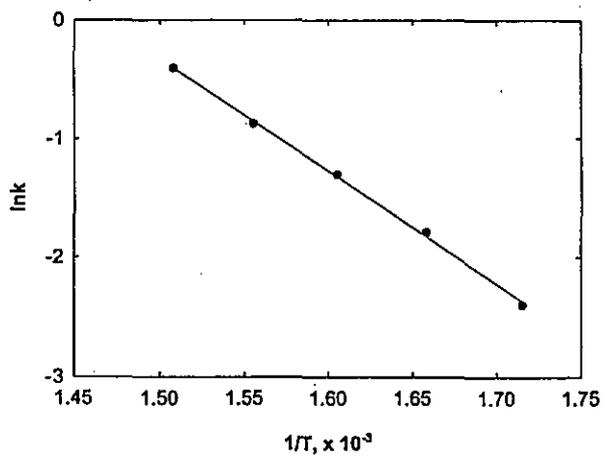


Figure 3. Arrhenius plot.  
 $k = k_s$  by Eq. (9).