

# フェノールホルマリン樹脂の加圧下熱分解\*

本 間 恒 行  
山 田 哲 夫  
大 野 豊\*\*

(昭和43年9月30日受理)

## The Thermal Cracking of Phenol-Formaldehyde-Resin under Pressure

by Tsuneyuki HOMMA, Tetsuo YAMADA and Yutaka ÔNO

The pyrolysis of phenol-formaldehyde-resin was investigated to elucidate the thermal cracking of coal under pressure.

The results obtained show that the yields of residue, gas and water increased under pressure, but that of tar decreased. The amount of methane and carbon dioxide increased, but on the contrary that of hydrogen and carbon mono-oxide decreased, in the produced gas.

In the infrared spectra of the residues, these absorbance at 1660, 1480, 1410, 1260 and 1200 were reduced respectively under pressure.

From these experimental results, we assume that the condensation reaction between the residue and the tar, and some reactions between the residue and the produced gas are accelerated under pressure.

### 1. 緒 言

筆者らは石炭の熱分解における圧力の影響を検討するため種々の石炭について加圧下熱分解を行ってきた<sup>1)~4)</sup>。加圧下での石炭の熱分解については、ソ連、ドイツなどでも若干の研究<sup>5)~7)</sup>があるが、ガス、タールおよび残渣間で分解または接触反応が2次的に起こることによる生成物の収率変化が生じ、熱分解に対する圧力の影響を検討することがかなり困難であった。このため比較的構造が明らかであり、また、熱分解に伴って生成するタールの構造が簡単で2次的な熱分解の影響をうけにくいと考えられるフェノールホルマリン樹脂をモデル物質として加圧下熱分解を行ない、石炭の場合との比較検討を試みた。

### 2. 実 験

実験装置および操作は、石炭の加圧乾留の場合<sup>4)</sup>とほぼ同じである。実験装置の概略図を

\* 日本化学会北海道支部大会講演(1968年7月29日)

\*\* 旭川工業高等専門学校

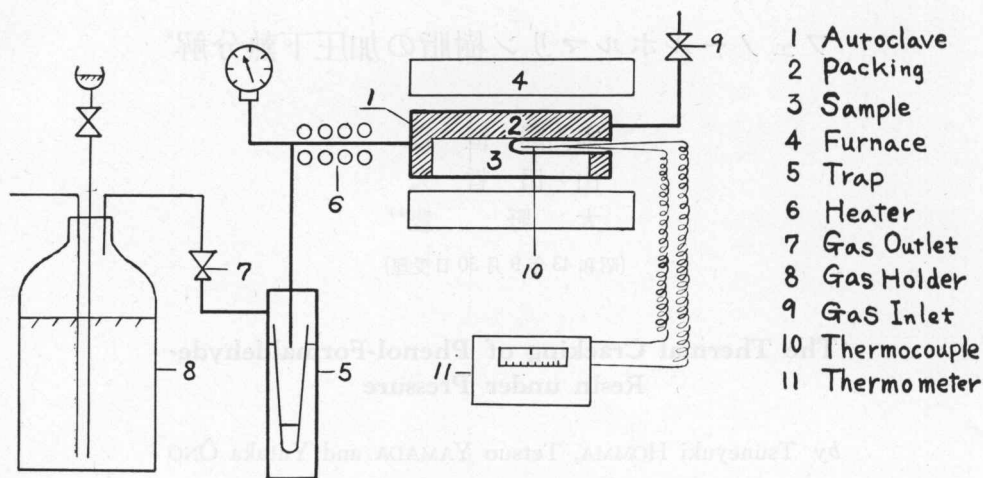


Fig. 1 Apparatus

Fig. 1 に示す。実験は窒素雰囲気中、圧力は 0, および  $40 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  で行なった。熱分解は 300, 400, 500 および  $600^\circ\text{C}$  のそれぞれ所定温度まで加熱しさらにその温度で約 1 時間保持した。昇温速度は  $300^\circ\text{C/hr}$  で行なった。熱分解中に生成する液状物質はトラップ内の試験管に集め、カールフィッシャー法によって水分量を測定し残りをタール量とした。生成ガスはヘンペル法によって分析した。残渣およびタールは IR 測定によって圧力の相違による官能基の比較検討を行なった。残渣は KBr 錠剤法 (濃度 0.5%), タールは液体用セル (KRS) を用いて測定した。測定の結果はベースライン法によって吸光度を求め比較検討した。

試料は Table 1 に示すような 3 種のフェノール類を原料としてフェノールホルマリン樹脂を作り、水洗、乾燥した後、32~60 メッシュに粉碎しさらに  $150^\circ\text{C}$ , 2 時間熱処理したものをを用いた。以後試料樹脂の原料としてフェノールを用いたものを試料 1, クレゾールを用いたものを試料 2, ピロガロールの場合を試料 3 とした。

Table 1 The Properties of the Samples used

Sample No.	Kind of Phenols	Phenol vs. Formalin mol ratio	Catalyst
1	Phenol	1	$\text{NH}_4\text{OH}$
2	m-Cresol	1	"
3	Pyrogallol	1	"

### 3. 実験結果

熱分解によって得られた各生成物の収率の結果を Fig. 2~Fig. 4 に示す。これらの図によって明らかのように、常圧および加圧下での熱分解について各試料ともほぼ同じような傾向を示している。試料 1 では  $300^\circ\text{C}$  でタールおよび水の生成が若干認められ、 $400^\circ\text{C}$  以上でガスの

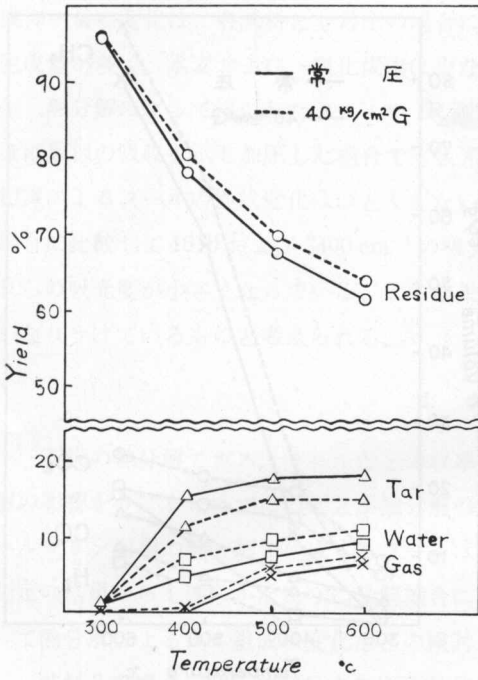


Fig. 2 The Yield of the Products for Sample No. 1.

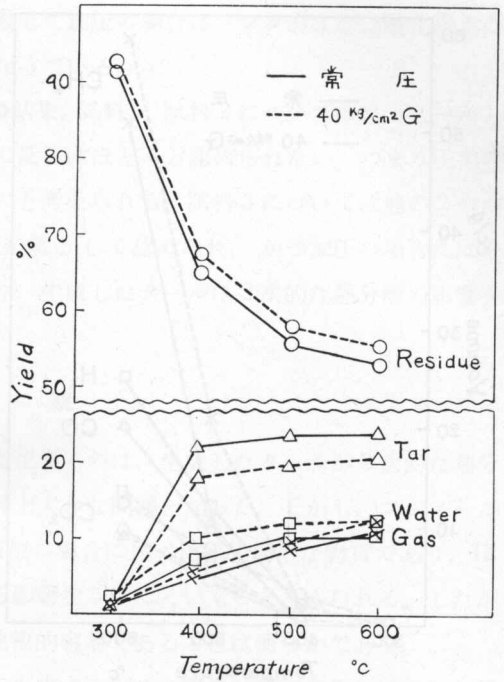


Fig. 3 The Yield of the Products for Sample No. 2.

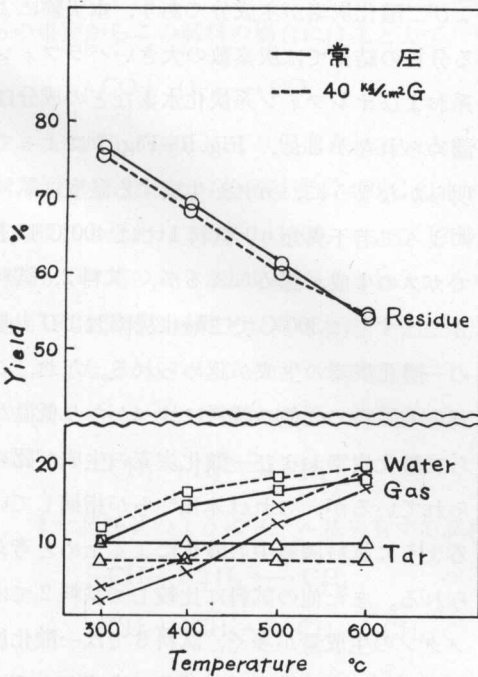


Fig. 4 The Yield of the Products for Sample No. 3.

生成が始まり温度が高くなるほどその生成量が増している。タールおよび水はこの温度までに大部分が生成し、以後生成量の増加はあまりない。試料2でも試料1とほぼ同様であるが300°Cで若干のガスが生成している。試料3の場合は他の2つの試料と異なりタールおよび水は300°Cまでに大部分が生成し、温度が高くなっても新たな生成はほとんど認められない。圧力の影響については、各試料とも圧力が高い場合はガスおよび水の収率が多く、タルの収率は少なくなっている。残渣は試料1、試料2については加圧の場合、若干収率が多くなっているが、試料3では変化がほとんど認められない。

生成ガスの収量の結果を Fig. 5~Fig. 7 に示す。フェノール樹脂の熱分解によって得られるガスは、水素、メタン、一酸化炭素お

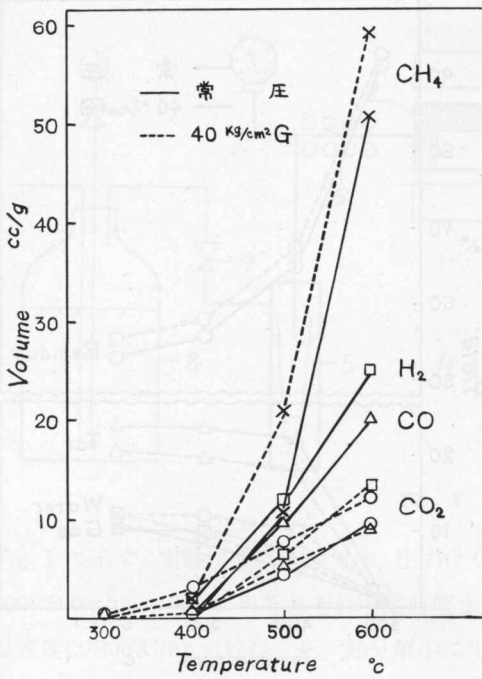


Fig. 5 The Volume of Gases for Sample No. 1.

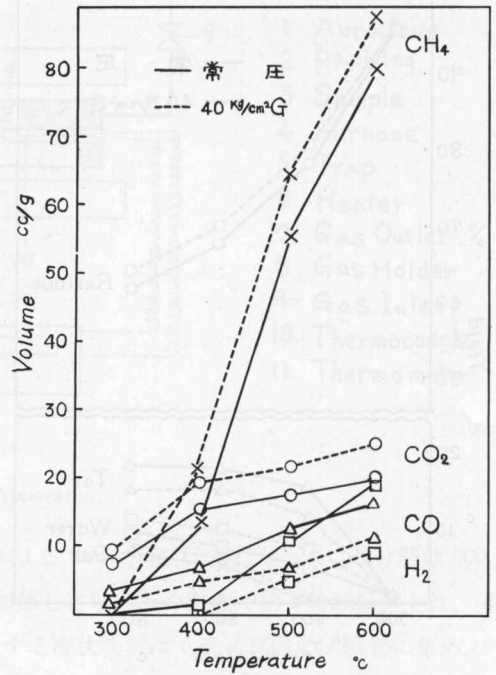


Fig. 6 The Volume of Gases for Sample No. 2.

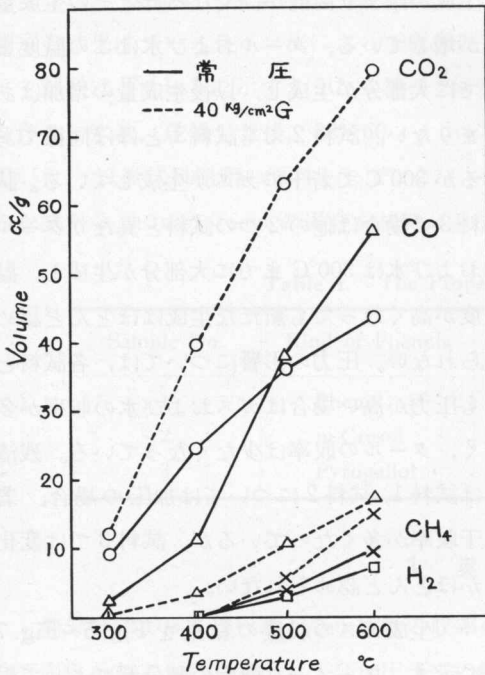


Fig. 7 The Volume of Gases for Sample No. 3.

よび二酸化炭素が主成分であり、本実験による分析の結果では炭素数の大きいパラフィン系およびオレフィン系炭化水素などの成分は認められなかった。Fig. 5~Fig. 7によって明らかなように、ガスが生成する温度は試料によって若干異なり、試料1では400°C以上でガスの生成が認められるが、試料2、試料3ではすでに300°Cで二酸化炭素および少量の一酸化炭素の生成が認められる。なお、これらの試料では他の試料に比べかなり低温から二酸化炭素および一酸化炭素の生成が認められているが、これは本田<sup>8)</sup>らが指摘しているように試料調製中の酸化によるためと考えられる。また他の試料に比較して試料2ではメタンの生成量が多く、試料3では一酸化炭素および二酸化炭素が大部分で水素およびメタンの生成量は少ない。圧力の相違による生

成ガス量の変化は、各試料とも常圧の場合に比較して加圧の場合はメンタおよび二酸化炭素の生成量が多く、水素および一酸化炭素は少なくなっている。

熱分解によって得られたタールの IR 測定の結果、試料 1、試料 2 についてはフェノールとほぼ類似の吸収を示し加圧した場合でも吸光度の変化はほとんど認められない。つまり圧力の相違によるタールの性状変化はほとんどないものと考えられる。試料 3 については他の 2 つの場合に比較して 1610 および 3400  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度が著しく認められ、かつ加圧の場合にはそれらの吸光度が小さくなっている。この結果より、生成したタールは 2 次的な熱分解の影響をかなりうけているものと考えられる。

#### 4. 考 察

石炭の熱分解でガス、タールなどの収率が変化するのは、生成したタールが 2 次的な熱分解の影響をうけるためでこのことが熱分解の検討上大きな問題となった。しかし、フェノールホルマリン樹脂の熱分解で生成するタールは、石炭の場合に比べ比較的簡単な物質であり、IR 測定の結果からも明らかなように分解縮合による影響をうけにくいものと考えられる。したがって熱分解によるガス組成の変化などの検討が比較的容易であることは明らかである。

試料 3 の場合、300~400°C の加圧下熱分解で生成するガスの収量が変化するのは主として一酸化炭素および二酸化炭素であり、水素およびメタンはほとんど生成しない。さらに、それぞれの乾留温度について一酸化炭素の減少量に対する二酸化炭素の増加量はほぼ等しい。これらの事実からこの試料の場合には主として



のような反応が加圧により促進されているものと考えられる。熱分解によって得られた残渣の IR 測定の結果では、乾留温度が 400°C 以上でカルボニルおよび芳香族エーテルなどの含酸素基の吸収と思われる 1660, 1200, および 1260  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度が加圧の場合に減少していることから (1) 式のような反応が促進されているものと考えてよい。試料 1、試料 2 の場合にも残渣の IR は試料 3 と同じ傾向であり、また生成ガス中の酸素のモル数が加圧の場合に増加していることなどから (1) 式のような反応が同じように促進されているものと考えられる。

フェノールホルマリン樹脂の熱分解においてメタンの生成はメチレン結合と水素とから



また試料 2 のようにメチル基を有する試料の場合には



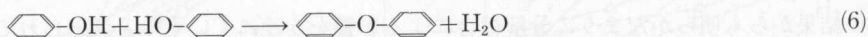
などの反応によって主として生成されるといわれている<sup>9)</sup>。本実験における残渣の IR 測定の結果では、各試料とも脂肪族炭化水素の吸収と思われる 1410 および 1480  $\text{cm}^{-1}$  の吸光度が加

圧の場合に減少していることから考えて、メタンの収量が多くなるのは主として(2), および(3)式のような反応が加圧によって促進されたものと推定される。さらに



に代表されるようないくつかの反応<sup>5)</sup>も加圧の場合に促進されているものと考えられる。

以上述べたようにフェノールホルマリン樹脂の熱分解に際して圧力が高い場合に生成ガスの収量に変化するものは、主として(1)~(5)で表わされるような反応が促進されたためと推定される。しかし、これらの反応はいずれも残渣中のカルボニル、メチレン架橋、メチル基およびエーテル結合などが関係した変化であり、加圧の場合に上述のような反応が促進されると残渣の収率は減少するはずである。しかし本実験の結果によると加圧の場合に残渣の収率は試料1, 試料2では逆に多くなっており、試料3の場合でも収率の変化はあまりないという結果が得られている。加圧の場合に残渣の収率が増加するのは前述のような反応よりはむしろタールや水の収率変化と密接な関係があるものと思われる。フェノールホルマリン樹脂の熱分解において



で表わされるような脱水縮合反応は比較的低い、300°C前後から始まり400°Cで最大である<sup>8)</sup>といわれている。本実験の結果もこれを支持している。(6)式の反応において、一方がタール、他方が残渣の場合にこの反応が促進されるとタールは残渣と水に変化するものと考えてよい。熱分解で得られたタールについて熱重量分析を行ないその結果をFig. 8に示した。Fig. 8で明らかなように常圧の場合に300°Cでは85%が減量しているが40 kg/cm<sup>2</sup> Gの場合<sup>10)</sup>には同じ温度で60%が減量しているにすぎない。実際の熱分解の場合に生成脱離するタールは温度範囲が若干異なるであろうが、加圧の場合には樹脂から脱離しにくいという傾向は変わらないものと考えられる。このことから、常圧の場合に比較して

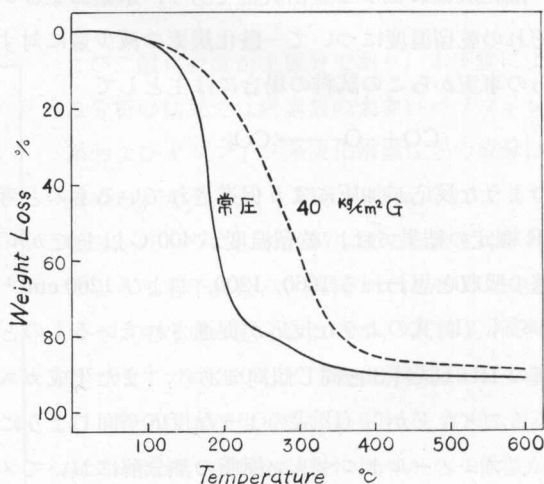


Fig. 8 The Thermogravimetry of the Tar (Sample No. 1)

加圧の場合には前述の脱水縮合反応が起こる温度範囲までタールが残渣中に保持されると考えてよい。また、圧力の影響なども加わってタールと樹脂との脱水縮合反応が促進される結果、残渣が多くなったものと推定される。したがって、水が多くタールが少ないという収率結果が得られたのであろう。試料3の場合には残渣の収率変化はほとんど認められないがFig. 4で明らかなようにこの樹脂の熱分解では加圧の場合でもタールは300°Cまでに大部分が

生成しており、また、生成したタールの熱重量分析の結果では  $40 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$  の場合でも  $300^\circ\text{C}$  までにほとんど減量することなどから、(6) 式のような脱水縮合反応による影響をうけにくいものと考えられる。したがって、残渣の収率があまり変化しないものと推察される。試料 3 の熱分解によって得られるタールおよび水の収率が変化するのは、生成したタールが 2 次的な熱分解をうけたためと考えられる。この試料の場合、試料調整中に酸化によって生じたカルボニルなどの官能基を有しており、このためタールになるべき部分または生成したタールが 2 次的な熱分解をうけやすく、石炭の場合と同じように加圧の場合に熱分解が促進されたことが IR 測定の結果から推定される。これが低温で一酸化炭素および二酸化炭素を生成する原因となっているのであろう。

## 5. む す び

フェノールホルマリン樹脂の熱分解を行なった結果、熱分解生成物の収率およびガス収量の変化に与える圧力の影響は石炭の場合とほぼ同様な傾向を示している。しかし、タールの IR 測定およびガス分析などの結果から、タールの 2 次的な熱分解によるガス収量の変化はあまりないものと考えてよい。また、フェノールホルマリン樹脂では試料の生成過程や化学的構造が石炭の場合より比較的明らかであるため、熱分解の反応過程の検討が容易である。前述のような実験結果の検討により、加圧下の熱分解反応における各生成物の収率および性状の変化は、脱水縮合反応、ガス-残渣間および生成ガス相互間の反応が大きな影響を与えているものと推定された。石炭の熱分解についても同じような反応が考えられ、検討の指針が得られた。

## 引用文献

- 1) 本間恒行・大野 豊：北見工大研報，**3**，39 (1964).
- 2) 本間恒行・大野 豊：北見工大研報，**4**，47 (1965).
- 3) 本間恒行・大野 豊：北見工大研報，**4**，53 (1965).
- 4) 本間恒行・大野 豊：北見工大研報，**5**，87 (1966).
- 5) H. Sustman & H. Ziesecke: Brenst. Chemie, **21**, 3742 (1940).
- 6) V. S. Al'tshuler & G. S. Shafir: Khim. i Tekhnol. Topliva i Masel. No. 10, 45-55 (1956).
- 7) V. A. Al'tshuler & G. S. Shafir: Izd-Akad. Nauk, S.S.S.R., 76-78 (1957).
- 8) K. Ōuchi & H. Honda: Fuel, **39**, 429 (1959).
- 9) 黒川真武・馬場有政・他：石炭・石炭化学，60 (昭 38)。日刊工業新聞社。
- 10) 佐々木満雄・本間恒行・牧野和夫：第 3 回熱測定討論会講演要旨集，p. 64 (昭和 42 年)。