

②-1 循環型社会形成推進科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

- ・研究課題名＝
廃棄物系バイオマスと熱硬化性樹脂の共処理による有用資源の回収と燃料の製造
- ・研究番号＝ K1911、K2047、K2184
- ・国庫補助金精算所要額（間接経費込）＝24,598,000 円(6,441,000 円、6,205,000 円、11,952,000 円)
- ・研究期間（西暦）＝2007-2009
- ・代表研究者名＝加茂 徹（独立行政法人産業技術総合研究所）
- ・共同研究者名＝中込秀樹（千葉大学）、安田 肇（独立行政法人産業技術総合研究所）

1. 研究目的

テレビやパソコンなどの電気電子機器には貴金属およびレアメタルなどの有用な金属が多く使用されており、例えば表 1 に示すよう一台のデスクトップ型パソコンには、金 12 ppm, 銀 70 ppm, ネオジウム 2031 ppm などが含まれていると報告されているⁱ。日本では毎年約 250 万トンⁱⁱの電気・電子機器が排出されているが、家電リサイクル法で実際に回収された製品は全体で約 50 万トン（2008 年）ⁱⁱⁱに過ぎず、携帯電話などの貴金属を多く含んでいる一部の機器を除けば大部分の電気電子製品に含まれる資源は有効に回収・再利用されていない。電子機器を製造するためにこれらの金属は不可欠であるが、BRICs などの新興国での工業製品の生産量が今後更に増大すれば、近い将来、これらの資源が逼迫する可能性がある^{iv}と指摘されている。鉱物資源の乏しい日本にとって使用済み電子機器は「都市鉱山」と称され有望な国内資源として注目されており、持続可能な成長に必要な戦略資源と見なすことができる。

エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は、立体編み目状の化学構造を有し丈夫で電気伝導性が低い

表 1 パソコンに含まれる主な金属の含有量³ (ppm)

	銀	金	パラジウム	アルミニウム	銅	鉄	ニッケル	亜鉛	ネオジウム	スズ	アンチモン	鉛
ケース	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	580,000	0	1,840	0.0	0	118	0.0
ネジ	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2,630	1,270	1,450	0.0	0	0.0	0.0
基板	47.6	9.4	11.6	7,400	13,100	762	214	17.5	7.0	2,080	4.4	1,323
ドライブ	22.0	3.0	4.7	29,200	5,690	46,300	3,520	3,410	2,020	385	0.9	257
その他	0.0	0.0	0.0	0.0	9,440	0	0	0	0	0	58.7	172
合計	69.5	12.4	16.3	36,600	28,200	630,000	5,000	6,720	2,030	2,470	182	1,750

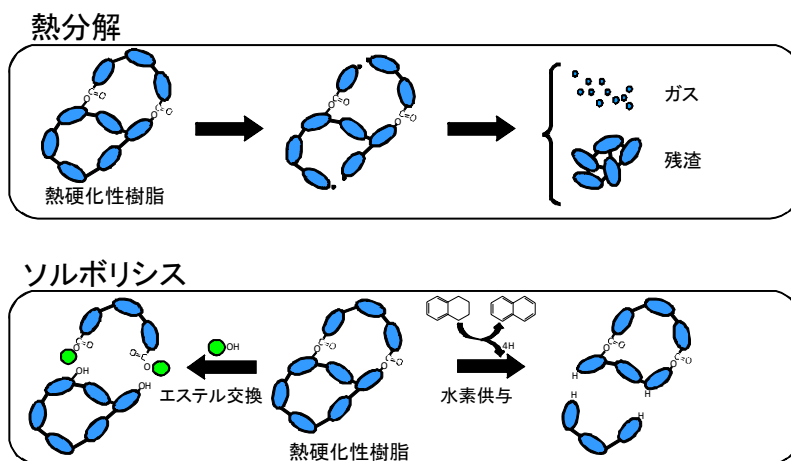


図1 熱分解とソルボリシスの分解機構

などの優れた性質を有しているため、プリント基板などの電子材料として多用されている。しかしこれらの優れた性質は、再資源化を困難にしている主な原因となっている。現在、プリント基板から金属を回収する場合、基板をいったん粉砕あるいは焼却した後、比重差などを利用して金属を

分別している。しかし基板の微粉砕や金属の分離回収には多大なエネルギーが必要であり、また微粉砕された金属とプラスチックの混合物には爆発の危険性が伴う。さらに微粉砕してもプラスチックには多くの不純物が混入しているため、材料として再度利用することは困難である。

エポキシ樹脂は分子内に2個以上のエポキシ基を有するプレポリマーを硬化剤で架橋した熱硬化性樹脂で、ビスフェノールA骨格を有する製品が最も多く生産されている。エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂は立体網目状の化学構造を有するため、熱分解しても図1に示すように液体生成物はほとんど得られず主に固体残渣が生成する。これに対して溶媒中で試料を熱分解するソルボリシス法では、対象とする高分子の構造に適した溶媒や触媒を選択することにより、熱硬化性樹脂の可溶化率やモノマー収率を飛躍的に高めることができる。

テトラリンなどの水素供与性溶媒は熱硬化性樹脂の分解を促進させるのに有効であるが、溶媒の価格が高くしかも水素供与性を発現する温度が沸点よりも高いために高圧装置が必要となる。プリント基板に使用されるエポキシ樹脂には、ガラス繊維と一体化しやすくするために粘度の低い無水フタル酸などの酸無水化物が硬化剤として使用されており、架橋にはエステル結合が含まれている。エステル結合は加熱しても開裂し難いが、アルカリ触媒を添加したアルコール溶媒中では溶媒分子とエステル交換して容易に分解する。特にベンジルアルコールは毒性が低く沸点が比較的高いため、FRP製の船舶^{iv}や電子部品^vなどの可溶化溶媒として研究が進められている。しかしベンジルアルコールは加熱するとフェニルアルデヒド等分解され、また溶媒を完全に回収することは困難であるため、プロセスを運転するには常に新しいベンジルアルコールを補充しなければならない。エポキシ樹脂には特殊な溶媒中で分解するエステル結合が存在するため、特殊なアルコール溶媒や高温高圧の水やメタノール中で基板を溶かす研究が既に報告されているが、高価な溶媒や高温高圧装置を使用するために運転費用が高く実用化することは困難であった。

本研究では、木材等に含まれているリグニンから安価な芳香族系アルコール溶媒を製造し、エポキシ樹脂製のプリント基板を可溶化してガラス繊維、鉛、銅等の有用金属を回収する技術を開

発することを目的としている。

2. 研究の方法

2.1 試料

本研究では、バッチ式密閉型外熱式乾留炉を用いる場合には板状・チップ状（図 2）の試料をそのまま、ガラス製フラスコを用いる実験では杉や LVL 合板 (Laminated Veneer Lumber)をいったん 120 メッシュ以下に粉砕してから使用した。ガラス繊維強化エポキシ樹脂板は、（図 3、日立化成）を一片約 5mm 四方に切断したものを使用した。各試料の元素分析値を表 2 示す。



図 2 チップ状の杉



図 3 エポキシ板

表 2 ガラス繊維強化エポキシ樹脂板の元素分析値

	C	H	N	O(diff)	ash
杉	48.84	6.33	0.04	44.36	0.43
LVL	47.38	6.21	0.17	44.24	2
エポキシ板*	58.8	6.1	1.3	33.8	60

*: ガラス繊維の除いた樹脂基準

2.2 乾留タールの製造

本研究では、小型バッチ式密閉型外熱式乾留炉（図 4）を用い、杉あるいは LVL 合板から乾留タールを製造した。本装置は、廃プラスチックの油化装置として開発されたものであり、直径 75 cm、長さ 200 cm の横型反応器が 2 基あり、木材なら 200kg 程度、プラスチックなら 500kg を一度に処理することができる。試料を反応器内のトレーに入れ、密閉して系内の圧力が 0.06 MPa になるまで窒素を入れ、リークがないこと



を確認した後に窒素置換を行い、酸素濃度を 8%以下にしてからバーナーで加熱した。加熱炉内温

図 4 小型バッチ式密閉型外熱式乾留炉の外観

度上限を 570℃に設定し、30 分ごとに反応器内温度、留出液回収タンク内温度、オフガス燃焼温度、および留出液発生量を記録した。反応後一晩冷却し、翌日に溶媒タールや残渣を回収した。

2.3 高圧反応器を用いたタールの製造

内容積 200 mL の電磁攪拌器付き Hastelloy 製オートクレーブに 120 メッシュ以下に粉碎した杉粉 10 g と各種有機溶媒 40 g をいれ、水酸化ナトリウム等の触媒を溶媒に対して約 1% を添加し、初期窒素圧力 2.0 MPa、反応温度 200 °C ~ 375 °C、所定の温度まで 20 分で昇温させ、反応時間 60 ~ 120 分間 1000 rpm で攪拌しながら反応を行った。反応後にガス生成物をガスバックに採集し、ガス生成物量を湿式ガス流量計で生成物組成をオートガスクロマトグラフ(GC)で分析した。

2.4 可溶化処理

内容積 300 mL のガラス製の丸型フラスコに一边を 5mm のエポキシ板 1.0g、溶媒タール 10 g および水酸化ナトリウムを 0.1 g を添加し、冷却器で溶媒を還流させながらマグネットスターラーで攪拌し所定の温度で可溶化処理を行った (図 5)。可溶化処理後にガラスフラスコにテトラヒドロフランを加え、生成物を十分溶かしてから金網でろ過して液体生成物と固体残渣に分離した。超音波洗浄機を用いて固体残渣をテトラヒドロフランおよび蒸留水中で十分洗浄した後、110℃で 12 時間減圧乾燥させて重量を測定した。エポキシ板の可溶化率は(1)式から算出した。



図 5 可溶化装置

$$\text{可溶化率(\%)} = 100 - (C - B) / (A - B) \times 100 \quad (1)$$

A : エポキシ板重量, B : エポキシ板に含まれるガラス繊維重量, C : 減圧乾燥残渣重量

2.5 タールの改質

エポキシ樹脂を重質溶媒で可溶化させた生成物から循環溶媒および有用な化学原材料を製造するため、本研究では想定される可溶化物のモデル化合物 (フェノール、ビスフェノール A 等) を使用した。実験には噴射型熱分解試験装置(図 6)を用い、反応温度 700℃または 800℃、反応時間 80 秒、圧力 3.0 MPa または 7.0 MPa、3 種の異なる雰囲気ガス条件下①水素:100%、②窒素:70%水素:30%、③窒素:100%で反応を行った。本装

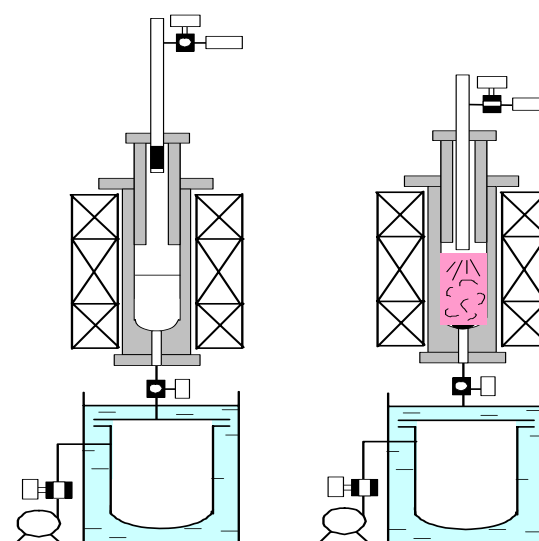


図 6 噴射型熱分解試験装置の概略

置は、熱分解を所定の時間で停止させ、すべての生成物を定量分析できる特徴を有している。

3. 結果と考察

3.1 杉の乾留タール中でのエポキシ基板の可溶化

生成条件の異なる3種の乾留タールを用い、エポキシ基板を220℃（常圧）および250℃（2.0MPa）で加熱処理した場合の可溶化率を図7に示す。加圧下では乾留タールをそのまま使用したが、常圧下ではタールに含まれる沸点220℃以下の軽質成分を事前に取り除いてから可溶化処理を行った。処理温度が250℃では使用したタールの種類に関わらずエポキシ基板はほぼ完全に可溶化された。一方、220℃常圧で処理した場合、可溶化率はタールの種類によって異なり15～50%であった。すなわち、杉を乾留して得られたタール中でエポキシ樹脂製のプリント基板は可溶化され、金属を分離・回収できることが明らかにされた(図8)。これらの実験結果に基づき、特許を出願した。

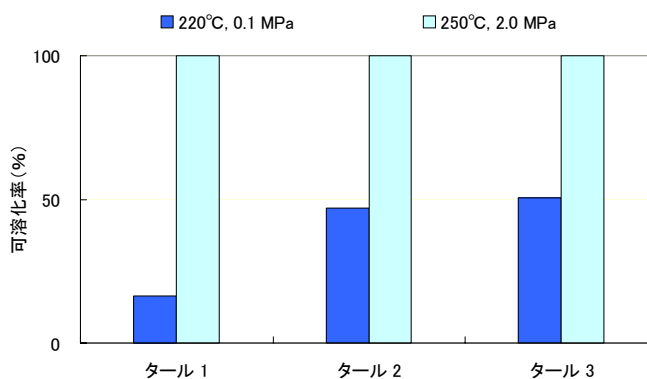


図7 杉の乾留タール中でのエポキシ板の可溶化



図8 乾留タール中でエポキシ基板を可溶化した際に回収されたガラス繊維（220℃）

3.2 杉とベンジルアルコールから製造した溶媒タール中でのエポキシ基板の可溶化

杉粉10gにベンジルアルコール40gと水酸化ナトリウム0.4gを加え、250℃～375℃で加熱処理した場合に得られた生成物の収率の温度変化を図9に示す。図中の重質溶媒は、杉粉をベンジルアルコール中で加熱処理した後、液体生成物を140℃で減圧蒸留しても留出しなかった成分であり、未反応の杉粉あるいは重質溶媒を示す。原料全体に対する杉の重量は20%に相当するが、ベンジルアルコール中250℃で杉を加熱処理すると大部分の杉粉は粒子の形状を維持しているが黒褐色に変化し、重量は14.6%へ減少した。本実験で使用した杉粉には杉重量の約10%の水分が含まれており、またガス生成物として二酸化炭素や一酸化炭素が検出されていることから、加熱処理によって杉の脱水および脱炭酸反応が起きたと考えられる。一方、液体生成物中にはベンズアルデヒド等はほとんど検出されず、ベンジルアルコールに顕著な変化は認められなかった。処

理温度が高くなるに従ってベンズアルヒデドの収率は増加し、300℃および325℃ではそれぞれ6.2%、25/8%であった。処理温度がさらに高くなるとベンジルアルコールやベンズアルヒデドはほとんど検出されず、350℃および375℃ではトルエやベンゼンがそれぞれ53.2%、2.0%および52.9%、4.9%生成した。重質溶媒の収率は反応温度が300℃以下では原料の杉粉よりも若干小さいが、300℃以上では重質溶媒の収率は原料の杉粉よりも大きくなり、350℃では溶媒の一部が杉粉に取り込まれて原料の杉の1.5倍以上の重質溶媒が生成した。

杉粉をベンジルアルコール中 250～375℃で処理して得られた重質溶媒を用い、エポキシ樹脂を常圧下 300℃で 60 分間処理した場合の可溶率を図 10 に示す。溶媒処理温度が 250℃ではほとんどエポキシ樹脂は可溶化されないが、処理温度が高くなるに従って可溶化率は急激に増加し 300℃ではほぼ完全にエポキシ樹脂を可溶化することができた。一方、処理温度が高くなるに従って可溶化率は急速に低下し、エポキシ樹脂を可溶化するための重質溶媒の性状が処理温度に極めて敏感であることが明らかにされた。

杉粉をベンジルアルコール中 300℃で溶媒処理して得られた重質溶媒を用い、エポキシ樹脂、FRP（ガラス繊維強化不飽和ポリエステル）、ウレタン樹脂、PET（ポリエチレンテレフタレート）、ポリカーボネートを 250℃および 300℃で

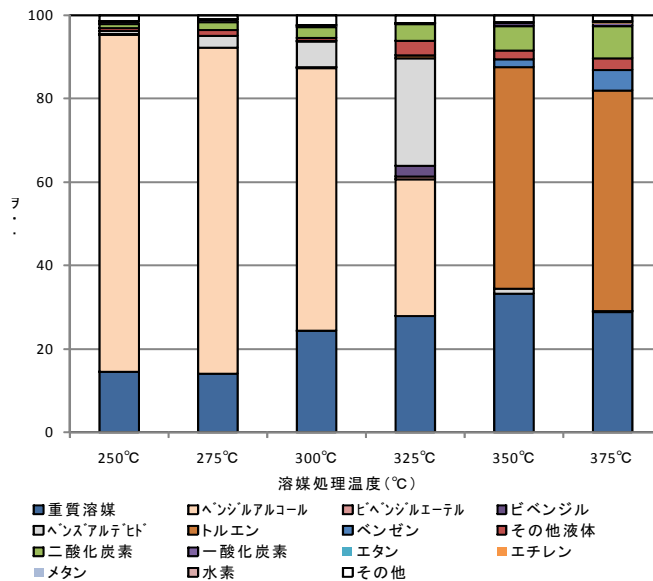


図 9 杉粉をベンジルアルコール中で加熱処理した場合に得られた生成物の分布

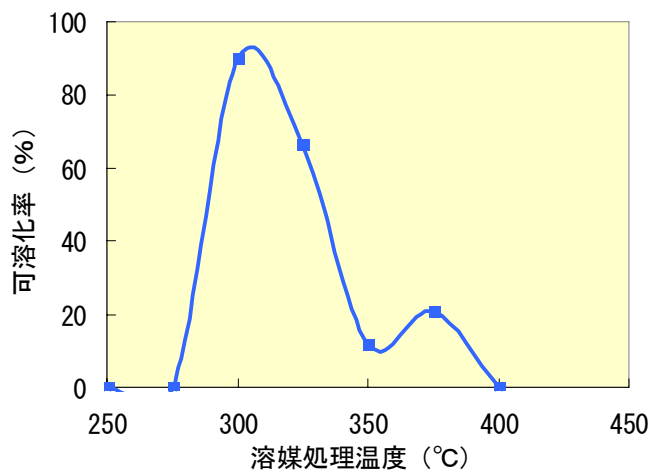


図 10 エポキシ樹脂の可溶化率に対する溶媒処理成温

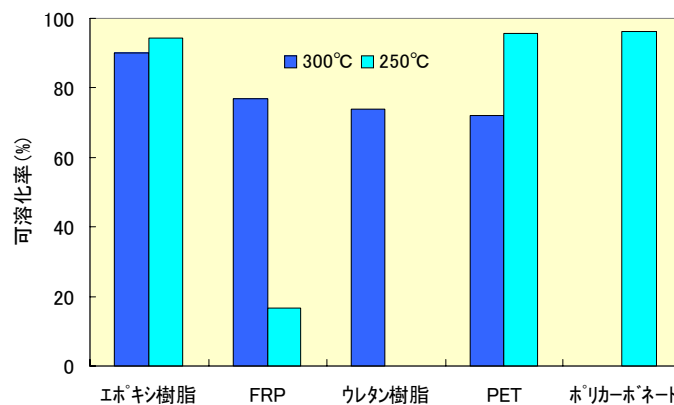


図 11 重質溶媒を用いた各種プラスチックの可溶化

可溶化処理した場合の可溶化率を図 11 に示す。エポキシ樹脂は、250℃および 300℃のいずれの場合でも 90%以上可溶化することができた。これに対して 300℃では FRP、ウレタン樹脂、PET が良く可溶化され、250℃では PET、ポリカーボネートが可溶化された。

3.3 杉とクレゾールから製造した溶媒タール中でのエポキシ基板の可溶化

杉粉とトリクレゾールに硫酸を添加し、120 分間還流すると杉粉は全て黒褐色タール状態に変化し、生成した溶媒タールと流出液の重量の合計は原料に比べて約 5%へ減少した。本実験で使用した杉粉には約 10%の水分が含まれており、またガス生成物として二酸化炭素や一酸化炭素および少量な水素、メタン、エタンが検出されていることから、タールの製造時に杉と溶媒との反応によって脱水および脱炭反応が起きていると考えられる。溶媒タールの生成量は図 12 に示すように添加する硫酸量が増加するに従って大きくなっており、溶媒の一部が杉に取り込まれて溶媒タールが生成されていることが明らかである。

硫酸を 0.1~0.8 g 添加して得られた溶媒タール中でエポキシ板を

可溶化させた場合の可溶化率と硫酸添加量との関係および回収されたガラス繊維を図 13 に示す。エポキシ樹脂の可溶化率は硫酸を添加すると急激に増加し、硫酸を 0.1 g で可溶化率は 70%、0.2% で 85%以上に達した。しかしそれ以上に硫酸を添加しても可溶化率に顕著な増加は認められなかった。トリクレゾールに 0.4%の硫酸を添加して得られた溶媒タール中で 120 分間エポキシ板を可溶化すると、処理温度が 225℃以下ではエポキシ板はほとんど溶けないが、250℃以上では可溶化率は急激に増加して 80%以上に達した。一方、処理温度を 275℃以上にすると可溶化率はむしろ

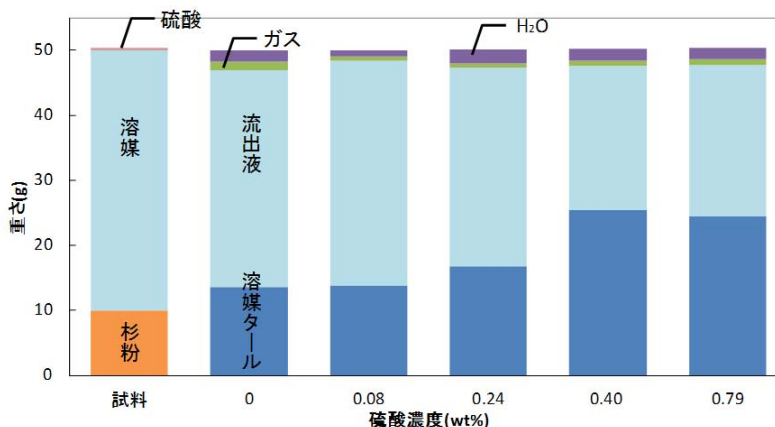


図 12 溶媒タールの収率に対する硫酸濃度の影響

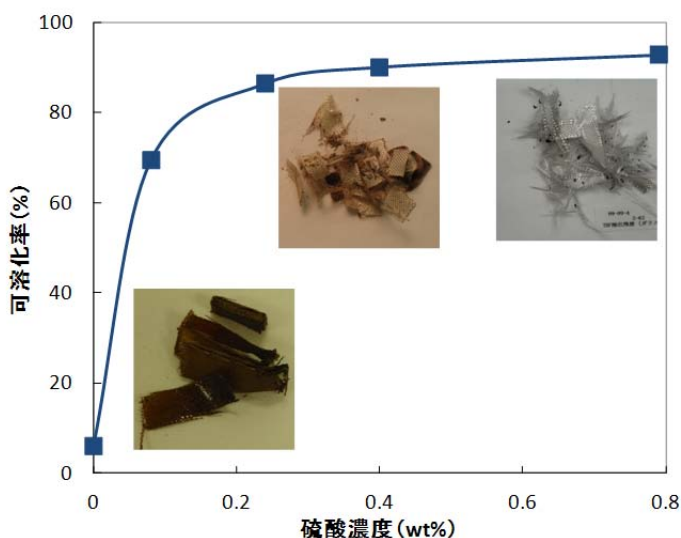


図 13 エポキシ基板の可溶化率に対する硫酸の影響

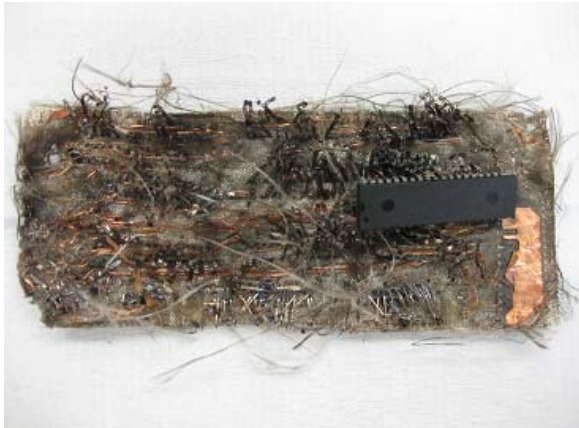


図 14 杉とクレゾールから製造した
溶媒タールで可溶化された廃基板



図 15 LVL とクレゾールから製造した
溶媒タールで可溶化された廃基板

減少し残渣の生成が増加した。可溶化時間が 60 分間でも各処理温度における可溶化率は 120 分間の場合とほぼ等しく、可溶化は比較的早い段階で完了していることが明らかにされた。

杉や LVL 合板をトリクレゾール中 200℃で加熱処理して得られた溶媒タール中、回収された廃基板を図 14、図 15 に示す。LVL 合板をトリクレゾール中で加熱処理した場合、溶媒タールの収率は杉を原料として用いた場合に比べて多く生成した。また可溶化後の廃基板の質量は LVL 合板から製造したタールを用いた可溶化が最も少なく、LVL 合板に含まれるフェノール系の接着剤がエポキシ樹脂の可溶化を促進させたと推定される。

3.4 エポキシ基板の可溶化タールの分解・改質

エポキシ板を溶媒タール中で可溶化処理して得られた生成物を、キュリーポイントパイロライザーを用いて 764℃で 10 秒間急速熱分解させて得られた液体生成物を直接ガスクロマト質量分析計で分析した結果を図

16 に示す。エポキシ樹脂の可溶化物と溶媒タールの混合物の熱分解生成物には、フェノール、クレゾール、および各種のアルキル基が結合したフェノール誘導体が多く含まれていることが確認され、

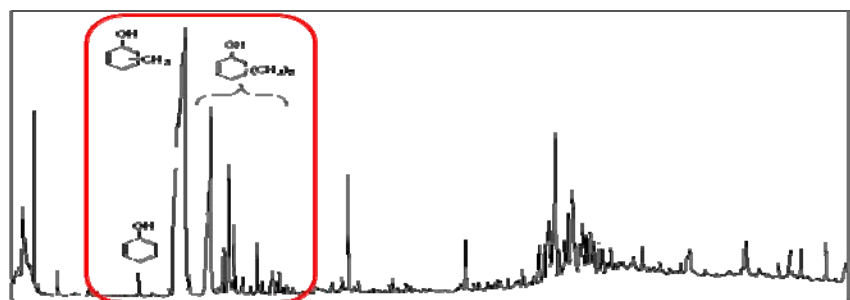


図 16 エポキシ樹脂の可溶化物と溶媒タールの混合物の
熱分解生成物 (764℃、2 秒)

これらを再び杉や LVL 合板と反応させて溶媒タールが製造できることが明らかになった。

エポキシ樹脂の可溶化分解生成物のモデル物質としてビスフェノールA等を用い、急速熱分解

および急速水素化熱分解を行い生成物収率と雰囲気水素分圧の関係を調べた。実験は反応温度 700°C および 800°C、反応時間 80 秒で行い、3 種の雰囲気ガス条件下①水素:100%、②窒素:70%水素:30%、③窒素:100%で行った。

700°C でビスフェノール A を反応に供して得られたフェノールおよびトルエンの収率 (原料中の炭素基準) と水素分圧との関係を図 17 に示す。フェノール収率、トルエン収率は共に水素分圧に対して極大を示した。すなわち、水素分圧上昇に伴い収率が向上した後、低下に転じた。フェノールがトルエンより一桁多く、フェノール取得には比較的選択性が高いと言える。また、800°C で行った場合と比較し、700°C の方がフェノール収率、選択性が高かった。

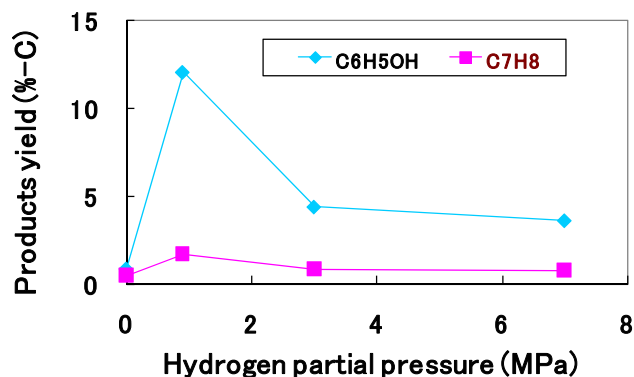


図 17 ビスフェノール A からの液体生成物

4. 結論

杉とトリクレゾール (o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾールの混合物) に硫酸を添加し、大気圧下 200°C で加熱処理すると約 60 分で杉は完全にタール状生成物に転換された。軽質留分を

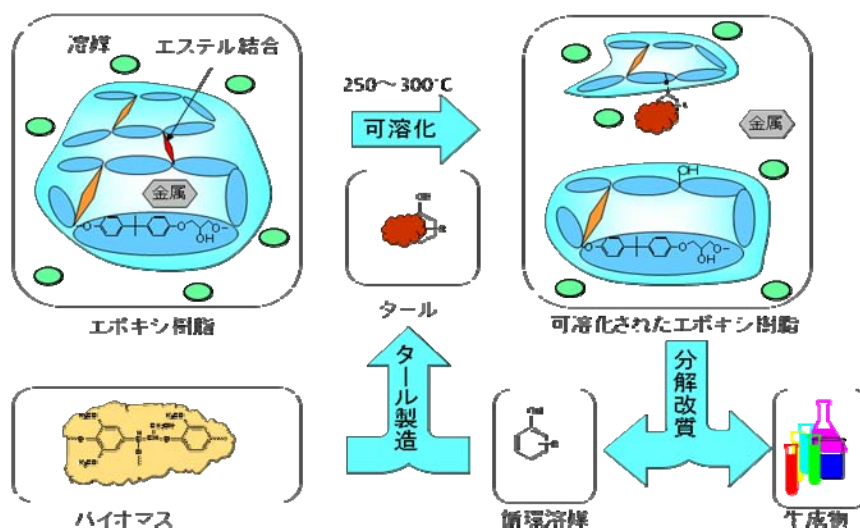


図 18 循環溶媒を用いたエポキシ基板の可溶化プロセスの概要

除いた溶媒タールにエポキシ板を入れ、250~300°C で 60 分間大気圧下で処理するとエポキシ樹脂は完全に溶けガラス繊維と銅配線および各電子素子が回収された。また、実際のパソコンから取り外したプリント基板を用いても、エポキシ樹脂が溶けガラス繊維や金属類が回収できることが確認された。さらにこの可溶化生成物を 764°C で急速熱分解すると、クレゾール類を主生成物とする液体生成物が得られた。このプロセスでは、図 18 に示すように溶媒タールを製造する際に使用したクレゾールをエポキシ基板の可溶物生成物を熱分解することで再生できるため、外部から溶媒を補充する必要は無い。しかもすべての反応を大気圧下で操作できるために高価な高压装置は不要であり、反応温度が高いために短時間でエポキシ基板を可溶化できる。可溶化生成物の熱

分解で得られた液体生成物は、溶媒として再利用するだけでなく化学原材料あるいは燃料として利用することも可能である。

本法ではエポキシ樹脂以外の多くの熱硬化性樹脂やエンジニアリングプラスチックも可溶化できるので、使用済みの小型家電を直接反応器に投入してプラスチック部分を可溶化し、貴金属やレアメタルを回収することも期待できる。さらに反応条件や触媒を検討することにより、可溶化生成物からフェノールやベンゼンなどの化学原材料を製造することも可能である。

英語概要

「Recovery of rare metal from end-of-life electronic equipments by using steam gasification in the present of molten carbonate mixtures」

- Tohru Kamo , National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
- Hideki Nakagome, Graduate School & Faculty of Engineering, Chiba University
- Hajima Yasuda , National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

- Abstract (200 語以内)

Recovering useful resources from end-of-life electronic devices is very important for securing indispensable resources. In this work, we developed a new technology to liquify thermosetting resin such as epoxy to recover useful metals from waste printed circuit board. Glass fiber composite epoxy board was liquefied in three types of tar that were produced from Japanese cedar by three different ways. Dry-distillation-tar was effective for liquefaction of epoxy board, however, yield of the tar was only less than 10%. Epoxy board was dissolved almost completely in heavy tar that was produced from Japanese cedar and benzyl alcohol by adding sodium hydroxide. But commercialization of this process was difficult, because tar had to be prepared via a high-pressure process. Epoxy board could be liquefied almost completely in the tar that was produced from the Japanese cedar and cresol with sulfuric acid. A lot of cresol derivatives were detected in the liquid products derived from rapid pyrolysis of the mixture of decomposed epoxy board and solvent-tar. Liquefaction technology using sulfuric acid has high advantage, because all process is operated under atmospheric pressure and the liquid products from the rapid pyrolysis can be used as solvent again.

- キーワード (5 語以内) =Liquefaction, Rare metals, Recovering of metals, Recycle, Biomass

ⁱ 白波瀬朋子, 貴田晶子, 廃棄物資源循環学会誌, 20(4), 217-230(2009).

ⁱⁱ T. Shiratori, T. Nakamura, Journal of MMIJ, 123, 171-178(2007).

ⁱⁱⁱ 財団法人家電製品協会ホームページ <http://www.aeha.or.jp/>

^{iv} 前川一誠、柴田勝司、岩井満、遠藤顕, 日立化成テクニカルレポート, 42(1), 21-24(2004).

^v 堀内猛, 清水浩, 柴田勝司, 日立化成テクニカルレポート, 36, 33(2001). 前川一誠、柴田勝司、岩井満、遠藤顕, 日立化成テクニカルレポート, 42(1), 21-24(2004).