

の低温オリゴメリゼーションと燃料化

(宇都宮大学工学研究科) ○^{せつ}薛 ^{ほう}鋒・藤本和也・木村隆夫*

(宇都宮大学農学部) 中島教博・柏寄 勝

α -メチルスチレン類の存在下、200℃付近で発泡スチロール(EPS)の熱分解によるオリゴマー化を行った。その際、反応装置内への球状充填物の装填、熱媒体循環型の反応装置の採用、さらに有機過酸化物の共存により EPS の熱分解効率を高めることができた。また、生成するオリゴスチレンをエチルベンゼンボトム油で3倍希釈することで、A重油の代替燃料として利用できる可能性を見い出した。

1. 目的

近年、廃棄された発泡スチロール(EPS)の熱分解による油化還元が一部で実施されているが、約400℃と比較的高温で処理されているのが現状であり、作業の安全性、生成する分解油の品質安定性およびリサイクル効率の面で問題を抱えている。本研究では、連鎖移動効果を有する α -メチルスチレン(MSM)または2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン(MSD)を添加剤として用い、200℃付近でEPSの熱分解によるオリゴマー化を行った。その際、熱分解効率の向上に貢献する二つの要素、すなわち、広い受熱面積と均一な熱伝達性を確保することを目的として、反応系内に種々の球状充填物を装填し、熱媒体循環型の反応装置を試作し、それらの優位性を検討した。また、有機過酸化物を分解促進剤として共存させ、その構造や半減期温度などがEPSの熱分解に及ぼす影響について評価した。さらに、生成するオリゴスチレンの燃料化を目的として、産業副産物であるエチルベンゼンボトム油を希釈剤に用いて粘度調整を行い、その発熱量を評価した。

2. 実験

反応容器に一定量のEPS($M_n=91000$; $M_w/M_n=1.55$)を投入し、必要に応じて所定量のMSMまたはMSDを添加し、球状充填物[ガラス玉($\Phi 10, 5, 3\text{mm}$)、アルミナ玉($\Phi 5\text{mm}$)、ジルコニア玉($\Phi 5\text{mm}$)、またはステンレス玉($\Phi 9.5, 5, 3\text{mm}$)]の共存下、一定の速度で攪拌しながら所定時間・所定温度にて加熱した。また、球状充填物の代わりに、有機過酸化物[ジクミルペルオキシド(DCP)、*t*-ブチルクミルペルオキシド(BCP)、またはジ*t*-ブチルペルオキシド(DBP)]を添加し、同様の操作で熱分解反応を行った。熱分解後、得られるオリゴスチレンの分子量および分子量分布をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した。また、デジタル回転式粘度計とデジタル式熱量計を用いて調整した油の粘度と発熱量をそれぞれ測定した。

3. 結果および考察

小スケール(EPS=0.25g)では、MSM, MSD 両添加剤共に、EPSに対して一定のモル比で添加すると、EPSの低分子化に対する促進効果が見られた。一方、EPSの処理量を上げていくと、EPSに対する両添加剤の最適なモル添加比はそれぞれ規則的に低下した。すなわち、最適なモル添加比の違いによらず、添加重量で比べると、概ね同一量であることが分かった。

また、汎用型の反応装置を用いて、球状充填物の装填効果を検討した結果、まず、MSM 添加系では、三種類のガラス玉を同重量で装填したとき、 $\Phi 3\text{mm}$ ガラス玉の総表面積が一番大きいことから、EPS の熱分解が効果的に進行すると予想したが、良い結果は得られなかった。逆に、ガラス玉より重い三種類のステンレス玉を装填したとき、EPS の分子量低下は充填物の総表面積に依存する傾向が見られ、 $\Phi 3\text{mm}$ のステンレス玉を装填したとき、一番良い結果が得られた (Fig.1 参照)。一方、MSD 添加系では、ガラス玉と同様に重いステンレス玉を装填してもその依存関係は見られなかった。充填物の選択が不適切であると、GPC プロフィールは二峰性を示す傾向があった。また、材質が異なる四種類の $\Phi 5\text{mm}$ 玉の装填効果については、それらの有意差はほとんど見られなかった。

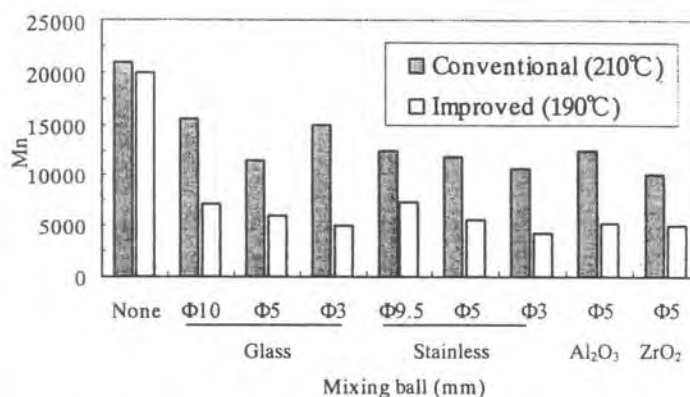


Fig.1. Comparison of M_n between the conventional and improved reaction apparatus with different kinds of spherical balls on the thermal decomposition of EPS with MSM (EPS= 2.5g, [MSM] / [EPS] = 0.4, 15rpm, 2h).

一方、熱媒体循環型の反応装置を用いた場合では、ガラス玉とステンレス玉共に、EPS の分子量低下は球状充填物の総表面積に依存する傾向が見られた (Fig.1 参照)。また、汎用型の反応装置に比べて、処理温度が 20°C 低いにも関わらず、EPS の分子量が低下し易くなることが分かった。さらに、汎用型の反応装置では、充填物の選択が不適切であると、得られた熱分解生成物の GPC プロフィールは二峰性を示し、均一な熱伝達性の確保に問題があった。しかしながら、熱媒体循環型の反応装置ではそのような不都合は観測されなかった。

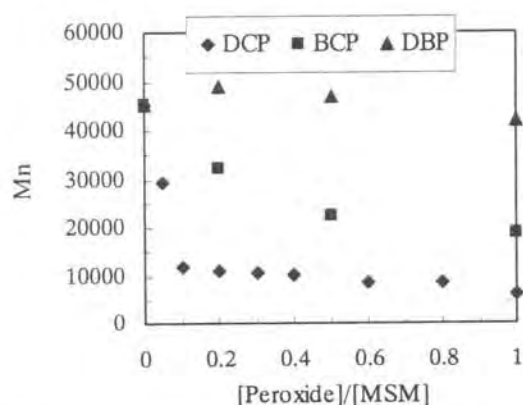


Fig.2. Effects of organic peroxides on the thermal decomposition of EPS with MSM (EPS= 0.25g, [MSM] / [EPS] = 1, 140°C , 2h).

続いて、三種類の有機過酸化物の添加効果を考察した結果、DCP を添加した場合には、僅かな添加量でも EPS の熱分解に対する促進効果が見られ、最も有効であることが分かった。逆に、DBP を添加した場合には、同じ条件下 EPS の熱分解に対する効果がほとんど見られなかった。一方、BCP を添加した場合には、その添加量の増加に伴い、EPS の分子量低下が進行するものの、DCP 添加系には及ばなかった (Fig.2 参照)。

最後に、得られるオリゴスチレンの粘度を測定した結果、 M_n が 5000 以下のものが望ましいことが分かった。また、エチルベンゼンボトム油を用いて、重量比で 3 倍に希釈すると、A 重油に近い粘度に調整することができた。さらに、調整した油の発熱量を測定した結果、A 重油の発熱量に準ずる値 (9800kcal/kg) を有しており、A 重油の代替燃料として利用可能と思われる。

*連絡者：木村隆夫 (Tel & Fax : 028-689-6140; E-mail : kimurat@cc.utsunomiya-u.ac.jp).