

廃棄物の超臨界水中での高速分解・化学原料回収

Rapid conversion of polymer wastes in supercritical water

代表研究者 東北大学工学部助教授

Assoc. Prof., Faculty of Engng., Tohoku Univ.

Tadafumi AOSHIRI

阿 尻 雅 文

For the development of rapid conversion of polymer wastes in supercritical water, some basic studies were conducted. By using a tube-bomb batch reactor, decomposition of some polymers (polyethylene, polystyrene, polyurethane, silk, cellulose, cellobiose, chitin and chitosan) were conducted. Most of the polymers were easily hydrolyzed (100% conversion) in supercritical water to produce its monomer. However, for polyethylene, the conversion obtained was 6% even in 2 hours reaction time at 35 MPa, 400°C and by the addition of oxygen, conversion was increased from 20 to 100% at the same temperature and pressure.

For the elucidation of the reaction mechanism and kinetics in supercritical water, cellulose decomposition and its model compounds cellobiose and maltose were intensively studied in a flow-reactor. Hydrolysis rate of cellulose increases with increasing temperature and a sudden steep increase was observed at the critical temperature. In the supercritical state, hydrolysis increases with increasing pressure. Same tendency was obtained for cellobiose and maltose conversion and the dependence of the hydrolysis rate on the temperature and pressure can be fairly well explained by Kirkwood equation. The ratio of hydrolysis rate of cellobiose to maltose was 2.3, which is the same as in low temperature acid catalyzed hydrolysis. The result suggests that the reaction mechanism of hydrolysis in supercritical water is the same as in ordinary acid catalyzed hydrolysis and the variation of hydrolysis rate is attributed to the change of supercritical water properties.

According to the Monte Carlo Simulation using the evaluated hydrolysis rate, pyrolysis rate and glucose decomposition rate, the glucose yield increased at higher temperature and pressure, and 75% of glucose yield can be obtained at 400°C, 35 MPa and 25 msec.

研究目的

現在、大量に廃棄されている廃木材や廃プラスチックは、重大な環境問題の一つとなっており、その処理法の開発が求められている。しかし、これらの廃棄物も、見方を変えれば貴重なエネルギー・化学原料資源である。これらの有効な利用法の開発が、ゴミ・環境問題、エネルギー問題を同時に解決することにもつながるはずである。特に、バイオマスは、太陽エネルギーにより、CO₂と水を原料として合成された貴重なエネルギー源であり、その有効な利用法が確立すれば、究極的には、CO₂に関しクローズドシステムも成立することになる。

廃棄物の資源化のためのプロセス開発は、過去、燃焼ボイラーによるエネルギー回収を中心に進められてきた。化学原料の回収を目的としたプロセスとしては、酵素による廃棄物高分子分解や微生物による発酵法の開発が進められているが、より高速な廃棄物処理法の開発も重要である。油分の回収を目的とした熱分解法は、その一つであるが、目的とする生成物をいかに選択的に回収するかが課題となっている。

本研究は、超臨界水を反応溶媒とすることで廃棄物高分子を高速に分解し化学原料を生産するプロセスの開発を最終的な目的とする。種々の物質について、超臨界水中および超臨界水-酸素中で

の分解実験を行い、本手法の可能性を評価した。次に、セルロースを一例としてとりあげ、超臨界水中での分解反応について速度論的検討を行い、生成物であるグルコースを選択的に生成させる条件を検討した。また、セルビオースおよびマルトース（グルコースの2量体でセルロースのモデル物質）を用い、詳細な反応機構の検討、反応速度の評価を行い、超臨界水中での分解の特性を明らかにした。

研究経過

1) 超臨界水中での種々の高分子の分解

試料としては、セルロース、キチン、キトサン、PET ボトル、絹、ポリウレタン、ナイロン、ポリエチレン、ポリスチレンを用いた。高圧溶パイプ容器 (6 cm³) に試料 (1 g) と水を仕込み、容器内の空気を窒素で置換した。また、酸素 (1~10 bar) で置換する実験も行った。反応器を熔融塩浴に浸して昇温し、一定時間 (2分~2時間) 反応後、水槽につけて冷却した。反応温度は、380°C, 400°C とした。圧力は、水の仕込み量を変えて 25~35 MPa となるように設定した。

セルロースは、グルコースがエーテル結合したポリマーである。キチン、キトサンは、海老や蟹の甲らの主成分であり、基本骨格はセルロースに似ており、エーテル結合を有する。これらのポリマーについては、2分間の反応時間で100%分解が進行し、エーテル結合部が加水分解して得られるグルコース、グルコサミンが主生成物として得られた。

廃PET (ポリエチレンテレフタレート) ボトルの分解では、反応時間が30分以上の場合、テレフタル酸、安息香酸、エチレングリコール、ベンゼン、酢酸、二酸化炭素が生成物として得られた。しかし、反応時間を2分と短くした場合、生成物のほとんどがPET合成原料であるエチレングリコールとテレフタル酸となった。長時間反応させて得られた他の生成物は、これらの2次分解生成物である。

絹はタンパク質であるから、アミノ酸がペプチド結合 (CO-NH) したポリマーである。ナイロ ((CH₂)₆CO-NH)_n の結合も同様に酸アミド結合で

ある。ポリウレタン ((CH₂)₄OCO-NH(CH₂)₆NH-OCO-)_n には、エステル結合と酸アミド結合がある。これらの分解生成物の同定は完全には行えていないが、水溶性の分解生成物が多く、酸アミド結合部の加水分解が支配的に進行していると考えている。

ポリエチレン (CH₂CH₂)_n は、3時間反応後も反応率は6%程度と低かった。しかし、生成物にはアルコール臭があり、液クロ分析により、生成物中にブタノールが含まれていることがわかった。このような加水分解しにくいポリマーからも水溶性生成物が得られたことは興味深い。同様に難分解性のポリマーと考えられたポリスチレン (CH₂CH(C₆H₅))_n については、ほとんど完全に分解し、水溶性の生成物が得られた。ポリエチレンの完全分解には10時間を要した。次に、ポリエチレンの分解実験において酸素 (1~10 bar) を導入したその結果、反応時間が2時間であっても反応率は20~100%と飛躍的に向上した。

以上の結果は、超臨界水が廃棄物高分子高速分解の反応溶媒として十分期待できることを示している。また、あえて酸素を加えなくとも、超臨界水が多くポリマーに対し高い分解反応性を示すことが実験的にわかった。そこで、以下の実験では、バイオポリマーの主構成成分であるセルロースについて、酸素を添加せずに、超臨界水中での分解反応の機構と反応速度について詳細な検討を行った。

2) 超臨界水中でのセルロース分解反応の機構と反応速度

実験方法の詳細は省略するが、流通式装置 (反応管容積 0.01 cm³) を用いて実験を行い、出口での濃度から反応率を評価し、滞留時間とから反応速度の評価を行った。

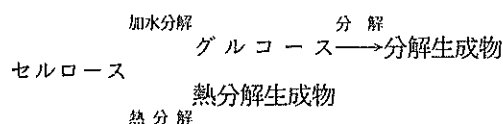
セルロースの分解速度を種々の圧力 (25~40 MPa) 下で測定した結果、超臨界水中でのセルロースの分解速度は、従来の低温での希酸法や濃酸法と比較して、100倍から10000倍速いことがわかった。また、亜臨界状態では、水の密度、物性は圧力によりほとんど変化しないから、セルロースの分解反応速度も圧力によらなかったが、

超臨界状態では、反応速度が飛躍的に大きくなり、また圧力が高いほど大きくなった。

この反応をより詳細に検討するために、グルコースの2量体であるセルビオース (β 結合) とマルトース (α 結合) の分解について検討を行った。加水分解速度は、圧力が高いほど高かった。この反応速度の圧力依存性は加水分解速度と誘電率の関係を表す Kirkwood の式により説明できた。また、セルビオースの加水分解速度とマルトースの加水分解速度の比は、2.3 となり、常温付近の酸触媒加水分解反応と同じ値となった。これらの結果は、超臨界水中での反応が、機構的には低温下での反応と同じであり、水溶液の物性が評価できれば、超臨界水中での反応を予測できることを示している。

このような基礎的知見に基づきセルロースからグルコースを選択的に生産する条件について検討を行った。

セルロースの分解反応の経路の概略は、



であるから、グルコース収率を予測するには、セルロース加水分解速度、熱分解速度およびグルコース分解速度を評価する必要がある。

セルロースの加水分解速度 (活性化エネルギー: 45.4 kcal/mol) と熱分解速度 (活性化エネルギー: 33.6 kcal/mol) を測定し比較したところ、高温ほど (特に超臨界状態では) 加水分解反応は熱分解反応より速く、グルコース生成の反応経路が支配的となることがわかった。グルコース分解反応速度は、セルロースの場合とは逆に高圧ほど低いことがわかった。これは、グルコース分解の主反応である異性化や分子内脱水反応が、高圧下で抑制されるためである。セルロースの加水分解反応 (すなわちグルコース生成) が高圧ほど促進され、逆にグルコースの分解が制御されることから、高圧下で反応させることで、高いグルコース収率が得られることが示唆された。

そこで、これらの速度データを用いて、セル

ロースポリマーのエーテル結合の加水分解および熱分解、さらに加水分解の結果生成したグルコースの熱分解反応をモンテカルロ法によりシミュレートし、オリゴ糖およびグルコースの収率の経時変化を追跡した。その結果、400°C、35 MPa とすると、25 msec で、75% の収率でグルコースを回収できることがわかった。この値は、今までの酸触媒反応を用いても得られなかったような高い値であり、超臨界流体分解プロセスの可能性の高さが示された。

研究成果

超臨界水中でバイオマスやプラスチックを高速に分解し、化学原料やエネルギー原料を回収するプロセスの開発を目的とし、そのための基礎研究を行った。

種々のポリマーについて超臨界水中での分解実験を行ったところ、ほとんどのポリマーが超臨界水中で極めて高速に分解することがわかった。主反応は加水分解であり、その寄与は高温、高圧ほど高くなった。加水分解が生じにくいポリマーの場合も酸素の添加により高い分解性を示すことが確認できた。

次にセルロースを一例としてとりあげ、グルコースを選択的に生成させる条件について検討を行った。まず、超臨界水中での反応を詳細に検討するために、セルロースのモデル物質 (グルコースの2量体) であるセルビオースとマルトースの分解についても検討を行った。加水分解速度は、圧力が高いほど高く、この関係は Kirkwood の式で水の誘電率の関数として整理できた。また、セルビオースの加水分解速度とマルトースの加水分解速度の比は、2.3 となり、常温付近の酸触媒加水分解反応と同じ値となった。これらの結果は、超臨界水中での反応が、機構的には常温水中での反応と同じであり、水溶液の物性が評価できれば、超臨界水中での反応を予測できることを示している。

同様の結果はセルロースの分解反応についても得られた。超臨界水中でのセルロースの分解について評価した反応速度を用いモンテカルロシミュレーションを行った結果 400°C、35 MPa、25

msec とすると 70% のグルコース収率が得られることがわかった。

今後の課題と発展

以上述べてきたように、超臨界水を反応溶媒として用いれば、多くの廃棄物高分子を高速で分解し、化学原料を回収できることがわかった。現在、リサイクル、再資源化、有効利用の必要性が叫ばれている、古紙、廃材、廃プラスチック、廃タイヤ、果汁絞りかすなどにも応用できると考える。

ここでも、セルロース分解について速度論的研究の結果について触れたが、このような基礎研究により、超臨界水中での廃棄物高分子のプロセス

や適切な反応条件も少しずつ明らかになっていく。今後、本手法を工業化するためにも、プロセス化のための基礎研究をさらに進め、超臨界水中での反応の特性を明らかにするとともに、プロセス化のための技術開発も進める必要があると考える。

発表論文リスト

- 1) Adschiri, T., Hirose, S., Malaluan, R. and Arai, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, 26(6), 676-680 (1993).
- 2) Malaluan, R., Takeda, N., Ikuta, N., Adschiri, T. and Arai, K.: *Proc. APChE Conf.*, 1, 209-214 (1993).