

バイオマスの廃棄物の資源化

Biomass Conversion in Supercritical Water for Chemical Recycle

新井 邦夫*

Kunio Arai

はじめに

現在、大量に廃棄されている廃木材や廃プラスチックは、重大な環境問題となっている。埋め立て地も限界に達しており、その処理法の開発が求められている。従来、燃焼（熱の回収）を中心に処理技術開発が進められてきた。しかし、究極的にはあらゆる製品について自己完結型のマテリアルサイクルシステムを成立させるような技術の開発が必要であると考え。

中でもバイオマスの有効利用は、化石燃料の使用量削減、CO₂排出量の削減に直接つながり、そのための技術開発の意義は大きい。もともとバイオマスは、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・化学原料源である。従って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。

著者らは、バイオマスをはじめとする廃棄物高分子から化学原料を高速に回収するプロセスの開発を最終的な目的として、超臨界水を反応溶媒とした高分子ポリマーの分解反応について検討を行っている。

ここでは、まず超臨界水の物性について簡単にふれ、次に既往の研究例、著者らの実験結果の紹介を通して、超臨界水中でのバイオマスの分解・化学原料回収法の可能性を考える。

1. 超臨界水とは

図-1に、温度をパラメータとした水の密度と圧力の関係を示す。温度が低い(T₁)の場合、水蒸気の状態(a)から圧力を上げていくと、ある圧力(P₁)で液化する。このとき密度が急増する(ρ₁→ρ₁*)が、液となるとその後圧力をかなり上げて密度変化は大きく

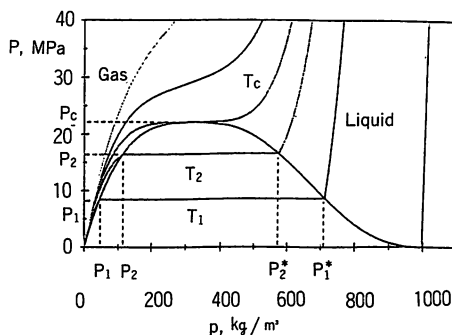


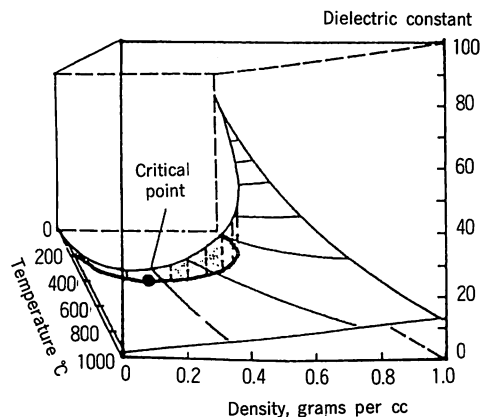
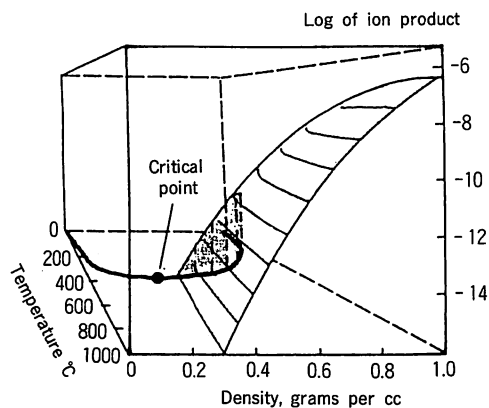
図-1 水の密度の温度・圧力依存性

ない。温度を上げると(T₂)、液化する圧力(P₂)は高くなる。液化時の気体と液体の密度を比較すると、低温の場合と比較して、水蒸気はより圧縮され高密度に(ρ₁→ρ₂)、液相の水は温度が高い分、分子運動が激しくなり、やや膨張している(ρ₁*→ρ₂*)。すなわち気相と液相の密度が近くなる。さらに温度を上げていくと、臨界温度(T_c=374°C)では、ついに気相と液相の密度が同じになり、液化現象はみられなくなる。図-1は水について相の変化を示しているが、あらゆる物質は、同様に臨界温度以上とすると、非凝縮性のガス状態となる。

臨界点(臨界温度: 374°C, 臨界圧: 22.1MPa)付近では、若干の温度・圧力変化で、密度をガス状態から液密度程度まで連続的に変化させることができる。圧力を上げ、密度を液体状態に近づければ、水と同じように高い溶解力を示す。しかし、分子運動がより激しく、水素結合による分子会合の程度も低いので、常温の水よりも拡散速度は高く、また粘性は低い。

流体物性は分子間相互作用により決まり、これは分子間距離すなわち密度の直接の関数である。したがって超臨界状態では、多くの物性を若干の圧力や温度の操作で変化させることができる。

* 東北大学工学部生物化学工学科教授
〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉

図-2 水の誘電率¹⁾図-3 水のイオン積¹⁾

水の誘電率とイオン積の圧力温度依存性をそれぞれ図-2¹⁾、3¹⁾に示す。室温付近の水の誘電率は70~80程度であり、極性物質に対して高い溶解性を示す理由もここにある。ところが図-2をみてわかるように、密度が一定の条件で温度を上げると液相の水の誘電率は徐々に低下し、超臨界状態では2~20程度、すなわち、極性有機溶媒程度となる。したがって、温度圧力条件によっては極性溶媒の特性を示し、また無極性の有機物質に対しても溶解力を示す。

イオン積は、図-3に示すように温度にはわずかにそして水の密度には大きく依存する。水の解離が進むと水自体が酸やアルカリとしての機能を示すようになる。超臨界状態ではその酸やアルカリとしての水の機能を圧力や温度の操作により調節できる。

溶媒の誘電率や粘性係数のような物性値により平衡定数や反応速度がどの程度変化するかは溶液化学の分野で詳細に検討されてきた。超臨界水を反応溶媒とし

て用いれば、溶媒種を変えなくともその物性を大きく変えることができるからこれまでの溶液化学の知見と超臨界水の物性を総合的に把握してその利用を行なえば、今までの液体溶媒にない機能を引き出すことが期待できる。

2. 超臨界水中での加水分解反応

バイオマスの骨格構造はその主成分であるセルロースに代表されるように、グルコース等エーテル結合した部分が多い。一般にエーテル結合、エステル結合、酸アミド結合を有する化合物は、酸触媒等を用いると容易に加水分解する。前述のように、熱水条件下では水そのものが酸触媒として働くことになる。したがって、超臨界水を分解反応溶媒として用いれば、これらの化合物は酸触媒を添加することなく高速に分解することが期待できる。

実際に脱水縮合（すなわちエーテル結合、エステル結合、あるいは酸アミド結合を有する）ポリマーを超臨界水中で分解する研究は報告されていないが、超臨界水を溶媒とした石炭からの有効成分の回収については、従来かなり多くの研究が行われており、それらの結果は石炭中のエーテル結合、エステル結合が加水分解していることを示唆している。

Townsendら²⁾は、石炭やリグニンの超臨界水中での分解反応の解明を目的として表1左の欄に示すようなさまざまな石炭のモデル化合物について、超臨界水中で分解実験を行っている。表1の右欄が得られた熱分解生成物と加水分解生成物である。xxx印は、生成物が得られなかったことを示す。結合部が芳香環により安定化されている場合を除き、エーテル結合、エステル結合や酸アミド結合は超臨界水中で容易に加水分解することがこの実験からも確認された。また、加水分解反応の水密度依存性も検討しており、高密度ほど加水分解が促進されることを報告している。さらにこの反応速度の水密度依存性はKirkwoodによる反応速度と誘電率 ϵ の関係式により説明している。

3. 超臨界水中での廃棄物ポリマーの分解 ・化学原料回収

Townsendらの結果から考えて脱水縮合性のバイオマスの分解については、容易に加水分解することが期待される。そでまず種々のバイオマスについて、超臨界水中での分解反応について検討を行った。

高圧用パイプ容器に試料と水を仕込み、容器内の空

表1 超臨海中での分解³⁾

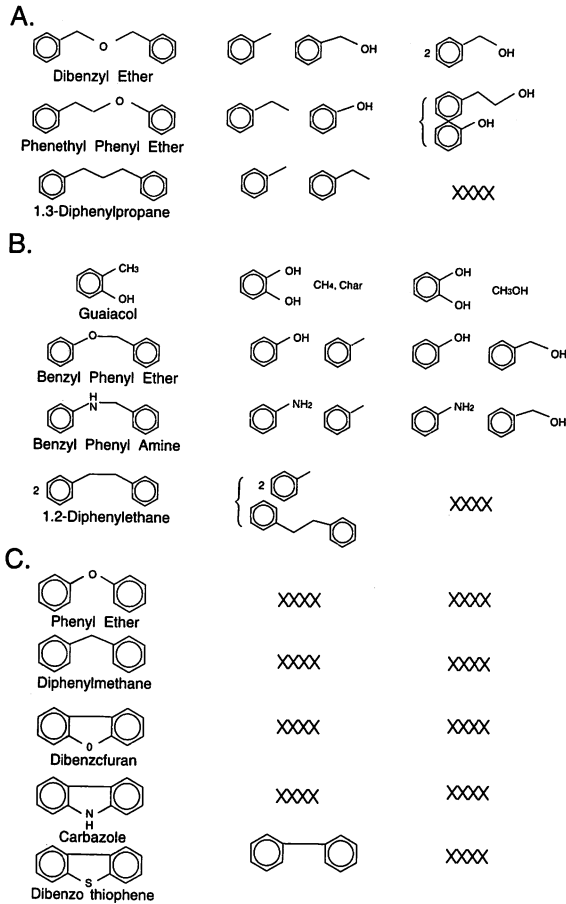


表2 超臨界水中でのポリマーの分解³⁾

反応温度400℃, 反応時間10min, 水密度0.5g/cc

| 試料 | 結合 | 液状生成物収率 [-] | 気体収率 [-] | 固形物収率 [-] |
|--------|---|-------------|----------|-----------|
| セルロース | -O- | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| キチン | -O- | 0.73 | 0.03 | 0.24 |
| キトサン | -O- | 0.90 | 0.06 | 0.04 |
| 絹 | -NH-CO- | 1.0 | 0.0 | 0.0 |
| PETボトル | -OCO- | 0.28 | 0.02 | 0.70 |
| ポリエチレン | -CH ₂ -CH ₂ - | 0.04 | 0.0 | 0.96 |
| ポリスチレン | -CH (C ₆ H ₅) -CH ₂ - | 0.97 | 0.03 | 0.0 |

※液状生成物率は炭素バランスから評価

気を窒素で置換した。反応器を溶融塩浴に浸して昇温し、一定時間反応後、水槽につけて冷却した。反応温度は、380℃, 400℃とした。圧力は、水の仕込み量を変えて25~35MPa となるように設定した。反応時間は10分とした。表2³⁾に得られた結果を示す。エーテル結合, エステル結合, 酸アミド結合をもつ高分子は、

10分間の反応時間で100%分解が進行した。

セルロースは容易にグルコースやオリゴ糖等に加水分解した。キチンやキトサンはセルロースに似た骨格を有している。これらの分解では、エーテル結合部が加水分解して得られるグルコサミンが主生成物であった。絹はタンパク質であるから、分解生成物の同定は

行っていないが、モノマーが多く生成しており、その他の生成物も水溶性の物質が多く、酸アミド結合部の加水分解によるものと考えている。アミノ酸がペプチド結合 (CO-NH) したポリマーである。

その他、プラスチックについても分解実験を行った。ナイロン ((CH₂)₆CO-NH) 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-)、廃PET (ポリエチレンテレフタレート) ボトルを試料として用いた。表2に示すように、これらの生成物も容易に加水分解した。

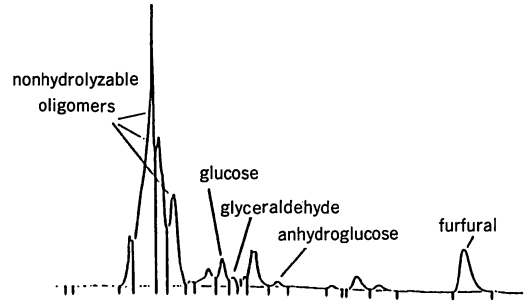
PETの分解の結果得られた生成物は固体生成物としては、エチレングリコールとその分解生成物およびテレフタル酸であり、モノマー回収の可能性が示唆された。

4. 超臨界水中でのセルロースの分解

超臨界水中でのバイオマスの分解・化学原料回収プロセスのための基礎研究としてバイオマスの主構成成分であるセルロースの分解を一例として取り上げ、より詳細な反応の解析を行っている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

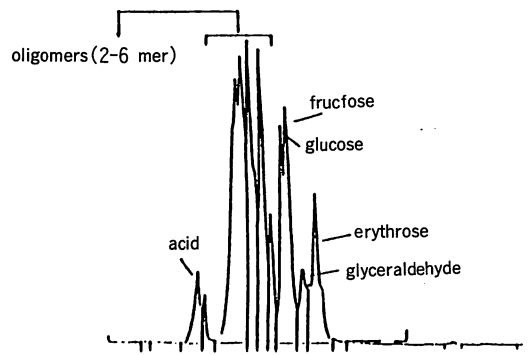
実験は、図-4に示すような、高速反応についても速度の正確な評価が可能な流通式マイクロリアクターを開発して行った。セルローススラリーを液クロ用ポンプで供給し、他方から超臨界水を供給して混合させ、スラリーを瞬時に超臨界状態まで昇温し分解を行った。系内の圧力は出口部の背圧弁で制御した。反応管出口で冷却後、背圧弁から生成物を連続的に回収した。

得られた生成物の一例を図-5 a) b) および図-6に示す。図-5 a) は亜臨界条件下ではほぼ100%セルロース分解した時得られた生成物である。加水分解生成物であるグルコースのピークは小さく、熱分解生成物が多くみられる。オリゴマーがみられるが、これはグル



(300°C, 30MPa, 15min)

図-5 a 熱水中でのセルロース分解生成物



(400°C, 30MPa, 98msec)

図-5 b 超臨界水中でのセルロース分解生成物

コースのオリゴマーではなく熱分解生成物のようにある。ところが、超臨界水中では図-5 b) に示すようにセロピオース、セロトリオースをはじめとするオリゴ糖とグルコース、フルクトースの単糖が主生成物であり、酸のような熱分解生成物は極めて少ない。

超臨界水中での反応により、高い加水分解生成物収率とグルコース、フルクトースの単糖が主生成物であり、酸のような熱分解生成物は極めて少ない。

超臨界水中での反応により、高い加水分解生成物収率が得られた原因をさぐるために反応の速度論的検討を行った。

図-7にセルロースの加水分解速度 (活性化エネルギー: 45.4kcal/mol) と熱分解速度 (活性化エネルギー: 33.6kcal/mol) を比較する。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、すなわち加水分解が熱分解と比較して支配的に進行する。

次にセルロースの加水分解生成物であるグルコースの分解反応速度とセルロースの加水分解速度を比較する。図-7中に示すように低温領域ではセルロースの加

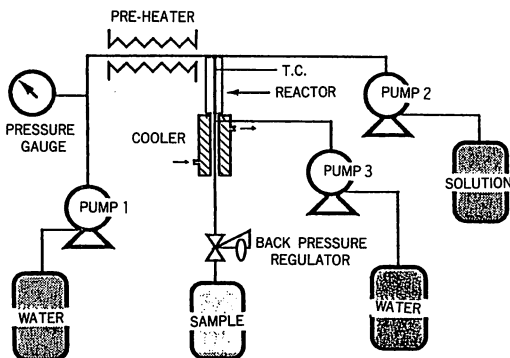


図-4 流通式マイクロリアクター

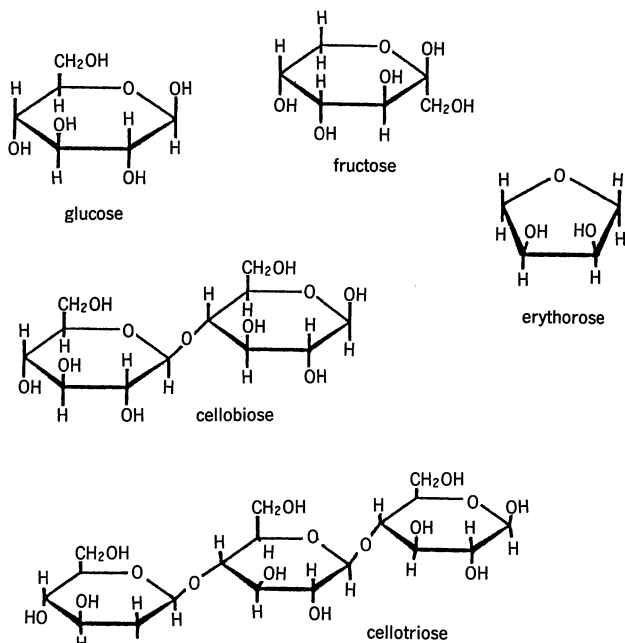


図6 超臨界水中でのセルロース分解生成物の一例

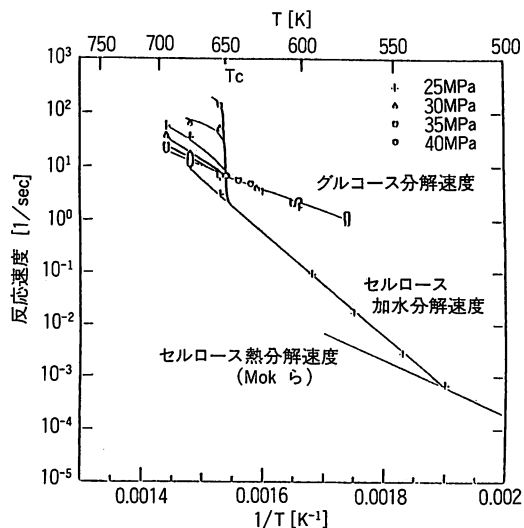


図7 反応速度の比較

水分解速度と比較してグルコースの分解速度が大きく、高いグルコース収率は得られない。しかし高温領域では両速度が近くなる。また、超臨界状態とすると反応速度が飛躍的に大きくなり、グルコースの分解速度より大きくなった。

これが、超臨界水中での反応では加水分解生成物収率が高かった原因である。また、セルロースの分解速度は圧力を上げると向上したが、逆にグルコース分解

反応速度は、高圧ほど低くなった⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。

以上の結果より、超臨界水中で、圧力を高く設定するとセルロースの加水分解は促進され、逆に加水分解生成物の熱分解は抑制されることから、亜臨界条件での反応と比較して高い加水分解生成物収率が得られることが理解できた。超臨界水中でのセルロースの加水分解速度は、従来の希酸法や濃酸法と比較して、100倍から10000倍速く、本手法による廃棄物高分子の高速処理の可能性を示唆している。一般に、超臨界流体プロセスは高圧装置となるため、設備コストが大きいことが問題となることが少なくない。しかし、ここで示したように反応速度が1000~100000倍であることは、処理量が同じであれば反応容器のサイズを1000分の1から1万分の1にできることを意味しており、高圧プロセスであることの問題は大幅に軽減化される。

おわりに

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、多くの廃棄物バイオマスを高速で分解し、化学原料を回収できる可能性が示唆された。この技術は現在、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、シュレッダーダストなどにも適用できると考えている。超臨界流体の分離溶媒としての特性を活用することを

考え合わせるとさらに期待は広がる。

ここでは、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、現状では超臨界水溶液の物性や反応の機構はほとんど明らかにされておらず、今後、このようなプロセス開発をすすめるためにも基礎研究をより進めていく必要があると考える。

参考文献

- 1) Shaw, R.W. et al., Chem & Eng. NEWS, 69 (51), 26 (1991)
- 2) Townsend, S.H., Abraham, M.A., Huppert, G.L., Klein, M.T. and Paspek, S.C., Ind. Eng. Chem. Res., 27, 143 (1988)
- 3) 町田, 村上, Robert, M., 阿尻, 新井, 化学工学会第59年会講演要旨集, R207, P139 (1994)
- 4) Adschiri, T., Robert, M., Hirose, S., Takeda, N. and Arai, K., J. Chem.Eng. Japan, 26 (6), 676-680 (1993)
- 5) 文部省重点領域研究「超臨界流体の溶媒特性の解明とその工学的利用」平成4年度成果報告書, P173 (1993)
- 6) Adschiri, T., Robert, M., Hirose, S., Takeda, N. and Arai, K., Proc. APChE93', 209-214 (1993)
- 7) 文部省重点領域研究「超臨界流体の溶媒特性の解明とその工学的利用」平成5年度成果報告書, P63 (1994)
- 8) 武田, 阿尻, 新井, 化学工学会第24回秋季大会講演要旨集, H208, P275 (1991)

海外ニュース

「21世紀へ向けた天然ガスエネルギー」

(Expected to increase global natural gas resource base 25% by 2015)

ガスエネルギーの将来を総合的に展望する「グローバル ガス リソースズ ワークショップ (Global Gas Resources Workshop)」が、約20ヶ国から100人の専門家を集めて、1994年9月に米国コロラド州で開催された。席上、天然ガスが21世紀に向けて非常に有望であることが確認された。すなわち、2015年(平成27年)までには、全体で25%増加し、使用分野によっては、80%増加することが期待される。天然ガス(LNG)は、現在のプロパンやブタンガス(LPG)に比較して、沸点がきわめて低いなどの取扱い上の問題がネックになっている。しかし、将来技術的に解決されれば、クリーンなガスを排出する、天然ガスへの期待は大きい。

なお、詳細は、下記へご照会ください。

Ebbe Lauridsen/Operating Agents Representative/IEA Int'l Centre for Gas Technology Information/Dr. Neergaards Vej 5A/DK-2970 Hoersholm/Denmark