

有機系廃棄物からの水素製造および副生  
二酸化炭素の資源化技術に関する研究

課題番号：15560662

平成15年度～16年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書

平成17年6月

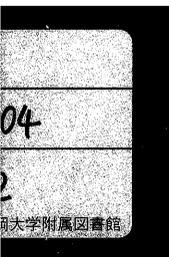
研究代表者 佐古 猛

(静岡大学工学部・教授)

静岡大学附属図書館



000652321 1



0006523211

## は し が き

ゼロエミッションのコンセプトに基づく循環型社会の構築を図るために、廃棄物から有価資源や再生エネルギーを回収すると共に、同時に発生する二酸化炭素を外界に放出せずに資源化する総合的な循環型技術の研究開発が強く求められている。この観点から、廃プラスチック、有機汚泥、食品加工残渣、バイオマス系廃棄物等の廃棄量が多く、混合物として排出されるためにマテリアルリサイクルが困難であり、時として塩素原子や多量の水分を含有しているので焼却しようとするダイオキシンが発生する恐れがあり、また脱水に多量のエネルギーを必要とする廃棄物を適正に処理し、資源やエネルギーを高効率で回収する技術の開発は最重要課題である。

我々は超臨界水中で有機系廃棄物をガス化して水素を効率よく生成し、同時に副生する二酸化炭素を超臨界状態にして、環状エーテルと反応させてカーボネートを合成するプロセスの研究開発を行った。このプロセスの工程を以下に示す。

有機系廃棄物+超臨界水 → 水素+メタン+二酸化炭素

超臨界二酸化炭素+環状エーテル → 環状カーボネート

今回研究開発を行った超臨界水ガス化・水素製造法の特徴は、(1)廃棄物からのみならず超臨界水の分解により水素が生成するので、水素ガス組成が60%以上と高い、(2)ガス化は700℃、10MPaの単純な一段プロセスである、(3)あらゆる種類の有機廃棄物を原料として使用できる、(4)触媒として安価で失活しにくいアルカリ触媒を使用できるという点である。一方、(5)高温高压ガス化槽に使用可能な安価な装置材料がまだない、(6)ガス化槽に固体廃棄物を連続供給するためのポンプが開発途上であるという問題点がある。

一方、カーボネート合成について、超臨界二酸化炭素を原料とする今回の技術を用いると、従来の液体溶媒中での合成法の長所を生かしつつ、問題点を解決することが可能なことを明らかにした。すなわち液体溶媒中では5~10時間という長時間を要する反応を、超臨界二酸化炭素中では30分以内に短縮できた。この時、液体溶媒中での90%以上という高いカーボネート選択率は、超臨界二酸化炭素中でもほとんど低下しなかった。更に反応後の目的生成物の分離について、反応器からの留出流体の温度、圧力を少し下げただけで高純度のカーボネートを析出・分離できることを明らかにした。

超臨界流体は環境面で優れた流体であるが、高压、時として高温高压の流体であり、装置コストが高い、取扱いが難しいといった問題点がある。しかしながら今回のように単に環境負荷の低減だけでなく、生成物の収率の大幅な向上、反応速度の増大、安価な触媒の利用が可能、反応後の分離が容易といった利点が明確になれば、経済性、操作性等の面からも超臨界流体技術の実用化が可能になると期待される。

## 研究組織

研究代表者 : 佐古猛 (静岡大学工学部・教授)

研究分担者 : 岡島いづみ (長崎菱電テクニカ(株)・研究員)



交付決定額（配分額）

（金額単位：千円）

	直接経費	間接経費	合計
平成 15 年度	2,700	0	2,700
平成 16 年度	1,100	0	1,100
総計	3,800	0	3,800

研究発表

(1) 学会誌等

- ① 佐古 猛、佐橋良太郎、藤田昌弘、「超臨界二酸化炭素を原料とする環状カーボネート合成反応の速度解析と生成物の選択的分離法の開発」、高分子論文集、掲載決定(2005)
- ② I.Okajima、D.Shimoyama、T.Sako、「Hydrogen production from cross-linked polyethylene with water at high temperature and pressure」、Journal of Chemical Engineering of Japan、**37**、1521-1527(2004)
- ③ 佐古 猛、岡島いづみ、「超臨界流体によるプラスチックリサイクル技術」、コンバーテック、**383**、35-39(2005)
- ④ 岡島いづみ、佐古 猛、「超臨界流体によるプラスチックリサイクル」、日本ゴム協会誌、**77**、353-358(2004)
- ⑤ 佐古 猛、岡島いづみ、「家畜ふん尿の超臨界水処理技術」、農林水産技術研究ジャーナル、**23**、41-47(2004)
- ⑥ 佐古 猛、岡島いづみ、「超臨界水とその応用技術」、水、**46**、23-29(2004)
- ⑦ 佐古 猛、岡島いづみ、下山大輔、松永健吾、相馬弘幸、「超臨界水による家畜排せつ物の有効利用技術の開発」、JASCO REPORT、**7**、15-19(2003)
- ⑧ 佐古 猛、「超臨界二酸化炭素を用いる環状カーボネートの合成」、**48**、311-316(2003)
- ⑨ T.Sako、T.Fukai、R.Sahashi、「Cycloaddition of oxirane with carbon dioxide in the supercritical homogeneous state」、Proceeding of 6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids、**2**、1111-1116(2003)

(2) 口頭発表

- ① I. Okajima、D. Shimoyama and T. Sako、「Gasification and Hydrogen Production from Waste Biomass with Supercritical Water」、10<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering、Kitakyushu、2004年10月
- ② 岡島いづみ、下山大輔、佐古猛、「超臨界水による廃プラスチックのガス化・水素製造技術」、プラスチック化学リサイクル研究会第7回討論会、浜松、2004年9月
- ③ 佐古 猛、佐橋良太郎、藤田昌弘、「超臨界二酸化炭素を用いる環状カーボネートの合成反応」、第35回高分子討論会、札幌、2004年9月
- ④ 岡島いづみ、下山大輔、佐古猛、「超臨界水によるバイオマス廃棄物のガス化・水素製造」、第14回廃棄物学会研究発表会、つくば、2003年10月
- ⑤ 佐古 猛、岡島いづみ、下山大輔、山岸洋一、「超臨界水による廃プラスチックのガス

化・水素製造技術」、プラスチック化学リサイクル研究会第 6 回討論会、札幌、2003 年 9 月

- ⑦ 佐橋良太郎、藤田昌弘、山田恵敏、佐古 猛、曾根正人、「超臨界二酸化炭素を用いる環状カーボネート合成の反応特性」、化学工学会第 36 回秋季大会、仙台、2003 年 9 月
- ⑧ 岡島いづみ、下山大輔、佐古猛、「超臨界水ガス化による食品廃棄物からの水素製造」、化学工学会第 36 回秋季大会、仙台、2003 年 9 月
- ⑨ T.Sako, T.Fukai, R.Sahashi、「Cycloaddition of oxirane with carbon dioxide in the supercritical homogeneous state」、6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, 2003 年 5 月
- ⑩ I. Okajima, D. Shimoyama, T. Sako、「Waste plastic gasification and hydrogen production in supercritical water」、6<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, Versailles, 2003 年 5 月

### (3) 出版物

- ① 佐古 猛、岡島いづみ、「水素利用技術集成 Vol.2」、エヌ・ティー・エス(2005)
- ② 佐古 猛、「家畜排せつ物の処理・リサイクルとエネルギー利用」、エヌ・ティー・エス(2003)

### 研究成果による工業所有権の出願・取得状況

- ①名称：有機物のガス化方法、発明者：佐古 猛、岡島いづみ、権利者：静岡大学長、工業所有権の種類及び番号：特許、特開 2003-201486、出願年月日：2002 年 9 月 24 日

## 1章 はじめに

### 1. 1 研究目的

本研究の目的は、超臨界水と超臨界二酸化炭素という環境負荷や生態系への悪影響が少ない2種類の超臨界流体を用いて、排出量が多く適正処理が困難なバイオマス廃棄物やプラスチック廃棄物といった有機系廃棄物を、水素を主成分とするクリーン燃料とカーボネートという有用化学品に高効率で変換する新しい廃棄物処理・水素製造・二酸化炭素資源化プロセスの基礎・基盤技術を開発することである。具体的には、大きな分解力を持つ超臨界水と、大きな溶解力と反応活性を持つ超臨界二酸化炭素を効果的に使用することにより、(1)有機塩素系廃棄物や、高含水率で腐敗しやすい生物系廃棄物を含むあらゆるタイプの有機系廃棄物に適用できる高効率再資源化・エネルギー回収プロセス、(2)ダイオキシンや有機溶媒等の環境負荷物質を全く外界に排出しないプロセス、(3)水や二酸化炭素という環境への負荷が少ない溶媒を用いる廃棄物処理プロセスの基礎および基盤技術の構築を行うことである。

今回研究開発を行った、環境低負荷の廃棄物資源化・燃料化プロセスを以下に示す。

有機系廃棄物+超臨界水 → 水素+メタン+二酸化炭素

超臨界二酸化炭素+環状エーテル → 環状カーボネート

この廃棄物処理法の利点は、(1)廃棄物からのみならず超臨界水の分解により水素が生成するので、生成ガス中の水素ガス組成が60%以上と高い、(2)ガス化は700°C、10MPaの単純な一段プロセスである、(3)あらゆる種類の有機系廃棄物をガス化原料として使用できる、(4)触媒として安価で失活しにくいアルカリ触媒を使用できるという点である。一方で超臨界流体は環境面で優れた溶媒であるが、高圧、時として高温高圧の溶媒であり、装置コストが高い、取扱いが難しいといった問題点がある。しかしながら今回のプロセスのように単に環境負荷

の低減だけでなく、目的生成物の収率の大幅な向上、反応速度の増大、安価な触媒の利用が可能、反応後の生成物分離が容易といった利点が明確になれば、経済性、操作性等の面からも超臨界流体技術の早期の実用化が可能になると期待される。

## 2章 超臨界流体の特徴と適用性

### 2.1 溶媒としての特性

図 2.1 に純物質の温度-圧力線図を示す。図中の臨界温度 ( $T_c$ )、臨界圧力 ( $P_c$ ) を超えた黒く色をつけた部分が超臨界流体と呼ばれる領域であり、気体と液体の両方の性質を併せ持った流体相が存在する。この流体は圧力を上げてても液化しない非凝縮性の高密度流体であり、幾つかの特異な性質が明らかにされている。

密度、粘性率、拡散係数について、超臨界流体と液体及び気体との比較を表 2.1 に示す。表から明らかなように、超臨界流体の密度は液体の  $1/5$  から  $1/2$  程度であり、気体に比べて数百倍大きい。一般に流体の溶解力は密度と共に上昇するので、臨界温度よりわずかに上の高密度領域では液体の数分の一程度の溶解力を有している。一方、超臨界流体の粘性率は気体並に低く、拡散係数は液体より 2 桁大きいので、気体に近い大きな流動性を持っている。つまり超臨界流体は液体に匹敵する大きな溶解力と気体並みの運動エネルギーを有する流体と言える。

さらに超臨界流体は圧力、温度をわずかに変化させることにより表 2.1 の 3 つの物性値、化学反応に大きな影響を与える溶媒極性やプロトン受容性等の多くの溶媒物性を大幅かつ連続に変化させることができる。このために、溶媒物性を目的とする反応に最も適した値に制御可能である。

超臨界流体を反応溶媒として用いた場合、従来の液体溶媒には見られない溶媒効果が期待される。以下にそれらを列挙する。

- (1) 低粘性、高拡散性のため反応物の移動速度が高くなり、反応が加速される。
- (2) 熱伝導度が著しく大きくなるため、高い熱移動速度が得られる。
- (3) 水の場合、誘電率やイオン積等の反応特性に大きな影響を与える因子を連続かつ大幅に

変化できるので、反応速度の大幅な増大や反応選択性の制御が期待できる。

- (4) 反応分子の周辺に溶媒分子が高密度で配位する選択的溶媒和現象が生じ、溶媒の関与する反応、例えば加溶媒分解の促進や、反応中間体の選択的溶媒和安定化による選択性の制御が可能となる。
- (5) 超臨界流体中に、任意の割合で気体状反応物を溶解できる。
- (6) 生成物の反応性が高く逐次反応的に消失していく場合や、生成物が逆反応により反応物に戻る可逆反応の場合、超臨界流体中に溶解している生成物を反応系外に析出させることで、副反応の抑制や反応転化率の向上が可能となる。
- (7) 固体触媒反応において、コーク前駆体や触媒毒などを超臨界流体中に抽出、除去することにより、長時間触媒活性を保つことが可能となる。
- (8) 超臨界二酸化炭素は、臨界点が 31.1℃、7.38MPa と比較的温和な条件で超臨界状態になり、従来の有機溶媒の代替として用いることができる。この場合に、大気中への揮発性有機溶媒 (VOC) の散逸の恐れや有機廃液の後処理といった問題がない。

表 2.1 気体、液体及び超臨界流体の物性値の比較

物性	気体	超臨界流体	液体
密度 [g/cm <sup>3</sup> ]	$(0.6 \sim 2.0) \times 10^{-3}$	0.2~0.9	0.6~1.6
粘性率 [Pa·s]	$(1 \sim 3) \times 10^{-5}$	$(1 \sim 9) \times 10^{-5}$	$(0.2 \sim 0.3) \times 10^{-3}$
拡散係数 [cm <sup>2</sup> /s]	0.1~0.4	$(0.2 \sim 0.7) \times 10^{-3}$	$(0.2 \sim 2.0) \times 10^{-5}$

## 2. 2 超臨界水の溶媒特性

今回、廃棄物のガス化・水素製造に使用する超臨界水 (臨界温度 374.1℃、臨界圧力 22.1MPa)

は、大きな分解活性をもっており、近年、反応溶媒として大いに注目されている。2. 1 節で説明した超臨界流体の一般的な性質に加えて、超臨界水は水分子の構造の異常性から、温度や圧力を操作することによって誘電率やイオン積といった反応場の重要な因子を大きく変化させ、反応速度や選択性を制御できるという特徴を持っている。

例えば誘電率について、室温の水の誘電率は約 80 と非常に大きく、極性物質や電解質を溶解するが、無極性物質はほとんど溶解しない。誘電率は密度一定の条件では温度を上げると低下し、温度一定では密度を上げると増大する。超臨界状態では温度、密度の条件により、2～20 程度と極性有機溶媒並の誘電率を示し、無極性有機物や無機物も完全に均一に溶解させることができる。

一方、水のイオン積は室温で  $10^{-14}$  であるが、温度と共に増大し 250℃から 300℃の間で極大となった後、臨界点では室温水程度の値まで低下し、その後温度上昇と共に急激に減少する。しかし、超臨界状態では密度に強く依存するので、圧力を上げると容易に室温水の 10 倍以上大きくすることが可能である。つまり温度や圧力を操作することにより亜臨界～超臨界水の溶媒特性を連続的かつ大幅に変化させることが出来るので、単一の溶媒で水溶液から非水溶液の特性を包括し、イオンの反応場からラジカルの反応場まで実現可能である。

### 2. 3 超臨界二酸化炭素の溶媒特性

二酸化炭素（臨界温度 31.1℃、臨界圧力 7.38MPa）は分子量が 44.01 の無極性の低分子化合物である。したがって分子間の凝集力はあまり大きくなく、臨界温度は 31.1℃と低く、常温常圧では気体である。臨界温度 31.1℃、臨界圧力 7.38MPa を超えた超臨界二酸化炭素の溶解特性は n-ヘキサンなどの無極性液体溶媒と同様と考えてよい。そのため、超臨界二酸化炭素は比較的分子量（500 以下）の小さい無極性あるいは弱極性の物質、例えば炭化水素、アルコール、カルボン酸エステルなどの多くの脂溶性化合物と完全に相互溶解するか、かなり

高い飽和溶解度を有する。例えば液体の n-ヘキサンやエタノールに二酸化炭素を注入し圧力をかけると、ある圧力以上で完全に相互溶解し、超臨界均一相になる。一方、無極性物質であっても、分子量が大きくなると溶解度は大幅に減少する。更に超臨界二酸化炭素は酸、アルカリ、塩類といった極性の強い物質や高分子をほとんど溶解しない。以上のことをまとめると、

- (1) 無極性の低分子化合物（分子量 500 以下）をよく溶解する。
- (2) 比較的極性の弱い物質、または分子量が中程度の無極性物質もある程度溶解する。
- (3) 極性の強い物質、または高分子物質をほとんど溶解しない。
- (4) 溶解性と溶質の極性の関係は n-ヘキサンに類似しているが、溶解力は n-ヘキサンよりも格段に小さい。

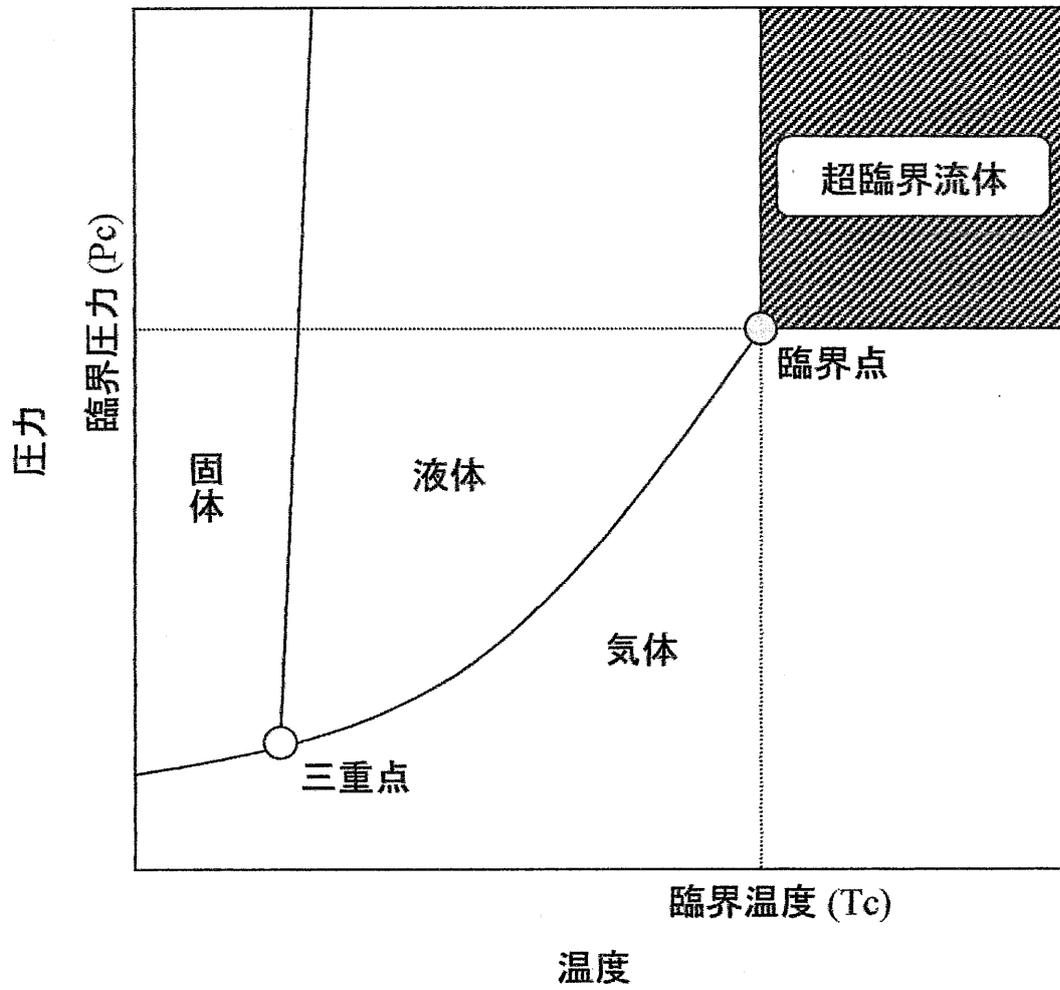


図2.1 純物質の温度-圧力線図

## 第3章 超臨界水による廃プラスチックのガス化・水素製造

### 3. 1 緒言

プラスチック廃棄物にはプラスチックのみが混合して排出される場合と、金属や無機物などの種々雑多なものが混入した状態で排出される場合がある。種々雑多なものが混入した混合プラスチック廃棄物の代表は、シュレッダーダストや電線被覆材のナゲットである。これらは架橋ポリエチレンやポリウレタンといった熱硬化性樹脂の中に、プラスチックから分離除去しきれなかった銅線などの金属類やガラスなどの無機物も含まれていることからリサイクルが難しく、大部分が埋立て処分されている。しかし埋立地の確保の困難さや費用の高騰から、有効なリサイクル方法の開発が強く望まれている。

本研究では、超臨界水を用いて、混合廃プラスチックに含まれる架橋ポリエチレンや、シュレッダーダストを構成するポリウレタンと ABS 樹脂の分解・ガス化を行い、水素を効率良く生成するための最適ガス化条件および触媒探索を行った。また架橋ポリエチレンに関しては、化学平衡組成計算ソフト MALT2 を用いて、生成ガスの実験結果と計算結果の比較を行った。

ここでは高温高压の水中でプラスチックを分解し低分子化するために、分解力の高い 500～700℃の水を用いた。一方、圧力については、Le Chatelier の法則から低圧ほど水素生成反応を促進させるために、10～30MPa の水を検討した。すなわち本研究では、臨界温度以上、臨界圧力以下の半分超臨界状態になった水を中心に使用した。ただし今回の報告書の中では、臨界温度以上、臨界圧力以下の水も含めて超臨界水と呼んでいる。

### 3. 2 実験装置および方法

#### 3. 2. 1 試薬

今回、分解実験に使用したサンプルは架橋ポリエチレン、ポリウレタン、ABS 樹脂である。

各樹脂の構造式と構成元素組成を表 3.1 に示す。また触媒にはニッケル触媒 (Engelhard 製 Ni-5132P、49wt%金属ニッケル+29wt%酸化ニッケル混合)、KOH、NaOH を使用した。

### 3. 2. 2 バッチ式実験装置

図 3.1 にプラスチックのガス化実験に用いたバッチ式実験装置を示す。分解実験に用いた反応管は外径 1/2 インチ、肉厚 2.11 mm、長さ 150 mm、内容積 8.9cm<sup>3</sup> のステンレス鋼 (SUS316) 製管であり、その一方の端をスウェジロック製のキャップで閉じ、もう一方の端には生成ガスを採取するための高圧バルブを取り付けた。

実験手順を以下に述べる。プラスチック 0.05~0.1g と所定量の水および触媒を反応管に仕込んだ後、反応管内の空気をアルゴンガスに置換した。そして反応管をあらかじめ反応温度に加熱しておいたサンドバスに入れて反応を開始した。反応管内が反応温度に達し、反応管内の圧力が安定した後に送液ポンプを用いて水を管内に送り込み、反応圧力の調整を行った。この圧力調整終了時を反応開始時刻とした。一定時間分解・ガス化した後、反応管をサンドバスから取り出して 2 分間室温で冷まし、その後水に 10 分間浸けて急冷し、反応を止めた。

冷却後、高圧バルブを開けて生成ガスをガスサンプリングバッグで回収し、ガスシリンダーを用いて生成ガス体積を測定した。そして生成ガスの一部を採取してガスクロにより定性および定量分析を行った。生成ガス回収後、反応管内の生成物を蒸留水で洗浄しながら回収し、濾過した。このとき得られた濾液を水溶性生成物とした。次に触媒を溶解するために濾過残渣を 12M 塩酸中で 3 時間攪拌した後、蒸留水で洗浄しながら濾過した。この時得られた固形物を 60℃の乾燥器中で 12 時間乾燥し、質量測定した。このときの固形物を残渣とした。

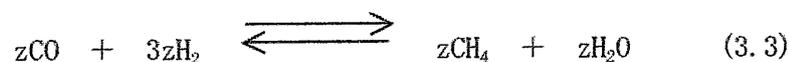
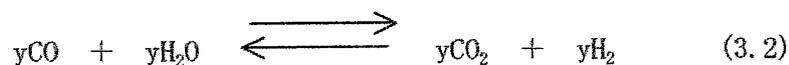
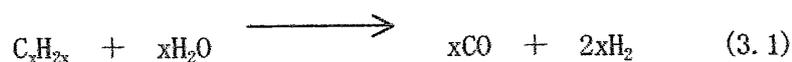
生成ガスの定性および定量分析は、GC-TCD (水素および CO 分析：島津製作所 GC-8A、分離カラム：Molecular Sieve 5A、2m×3mmφ、キャリアーガス：アルゴン)、(炭化水素および CO<sub>2</sub> 分析：島津製作所 GC-8A、分離カラム：Porapak Q、2m×3mmφ、キャリアーガス：ヘリウム) を使用した。また水溶性生成物として、TOC 計 (島津製作所 TOC-VCSN) を用いて水

中に溶解している全有機炭素量を測定した。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 超臨界水による架橋ポリエチレンのガス化

500~700℃、10MPa および 30MPa の超臨界水を用いて架橋ポリエチレンをガス化した。この時、主な反応として水性ガス化反応(1)、水性ガスシフト反応(2)、メタン化反応(3)が挙げられる。



これらの反応に加えて、高温条件では熱分解も同時に起こっている。このように水素生成を促進させるためには、(3.1)式では、プラスチックを低分子化・ガス化させることも含めて高温かつ水の存在量が多い反応場、また(3.2)式においても水素生成を促進させるためには水の存在量が多い反応場が必要であり、さらに(3.3)式による水素の消費を抑制するには低圧条件での反応が好ましいと予測される。そのため本研究では500~700℃、10 および 30MPa の超臨界水を用いて検討を行った。

表 3.2 に、10MPa および 30MPa の圧力で、反応時間 30 分、水と架橋ポリエチレン中の炭素のモル比 20、架橋ポリエチレンに対して 20wt% のニッケル触媒の条件下での 4 種類の生成ガス量、ガス化前後の炭素バランスおよび架橋ポリエチレンのガス化率の温度依存性を示す。この表で、ガス化率 (G. E.) は、次のように定義した。

$$G. E. [\%] = \frac{\text{ガス生成物中の炭素原子}[\text{mol}]}{\text{架橋ポリエチレン中の炭素原子}[\text{mol}]} \times 100$$

10MPa では、水素と CO<sub>2</sub> は温度の上昇とともに増加し、特に水素は 650°C 以上で急激に生成量が増加した。しかしメタン生成量は 650°C で最大となり、それ以上の温度では減少した。また、エタンの生成は 500°C でしか見られなかった。30MPa では、全ての生成ガスの温度依存性は基本的には 10MPa と同じである。しかし水素および CO<sub>2</sub> の生成量は 10MPa の場合よりも低く、メタンは高かった。特に水素生成は低圧条件で促進した。これは、反応圧力が高くなると、Le Chatelier の法則によって上記(3.3)式のメタン化反応が促進されるためにメタン生成量は増加し、一方で水素の消費によって水素生成量は減少するためである。また 10MPa、30MPa の両条件において、温度が上昇するに従って水溶性 TOC と残渣が減少し、ガス化率も上昇した。架橋ポリエチレン中の炭素は分解後、ガス生成物、水溶性 TOC、残渣およびオイル成分として存在するが、ここではオイル成分の分析は行わなかった。しかし 650°C 以上では、10MPa と 30MPa 両方の圧力条件で残渣はゼロになり、なおかつ  $C_{\text{gas+TOC+res}}/C_{\text{XLPE}}$  は 1 に近づいたことから、ここではオイル成分は生成しなかったと仮定した。同じ温度条件で圧力を変化させた時、TOC、残渣およびガス化率には大きな違いは無かったが、水素を含む生成ガスの組成は温度と圧力で大きく変化した。

図 3.2 に 700°C、10MPa および 30MPa の条件下でニッケル触媒を用いた架橋ポリエチレンのガス化における水素の由来を示す。表 3.2 に示すように、このガス化条件下ではほとんどの架橋ポリエチレンがガスへと転換した。ここで各圧力での左側の棒グラフ (Gas product と記載) は、生成ガス中の全ての水素原子が水素ガスとなった場合の生成水素、メタン、エタンガス中の水素の量、右側の棒グラフ (Origin of Hydrogen と記載) は各由来から生成した水素の量を表わす。主な水素の由来として 2 つ挙げられる。一つは架橋ポリエチレン自身を持つ水素で、架橋ポリエチレンの分解により生成する。例えば 700°C でガス化がほぼ完全に進んだ時、10MPa では 42%、30MPa では 44%の水素が架橋ポリエチレンから供給されている。そして不足分(10MPa では 58%、30MPa では 56%)の水素は反応式(3.1)～(3.3)から判断して、

水から供給されている。この場合、高温高圧のアクティブな超臨界水が架橋ポリエチレンおよび生成した CO と反応して容易に大量の水素を生成したと考えられる。またこのアクティブさは、超臨界水のみではなく触媒の存在によって顕著に表れる。

表 3.3 に 10MPa および 30MPa の圧力で、700℃、30 分、架橋ポリエチレンに対して 20wt% の触媒の存在下での 4 種類の生成ガス量、ガス化前後の炭素収支、架橋ポリエチレンのガス化率に対するニッケル触媒とアルカリ触媒の比較を示す。KOH や NaOH といったアルカリ触媒は、ニッケル触媒に対して 10MPa で 81~83%、30MPa で 58~66% の水素を生成した。さらにアルカリ触媒を用いた時にはガス生成物中の CO<sub>2</sub> は触媒に吸収されるため、CO<sub>2</sub> の回収量はかなり少なかった。一方、ニッケル触媒と比較してアルカリ触媒ではメタンとエタン生成量が増加した。アルカリ触媒のガス化率は、CO<sub>2</sub> の触媒への吸収により生成量がわからないことから計算できなかった。しかし表 3.3 に示すように、アルカリを用いた場合はエタンや TOC の生成が見られたことから、架橋ポリエチレンの分解に対するアルカリ触媒の活性は、ニッケル触媒よりも低いと推測した。結果として、ガス化および水素生成に関する触媒活性の順序は、ニッケル > KOH > NaOH であった。

### 3. 3. 2 実験値と計算平衡組成の比較

超臨界水を用いた架橋ポリエチレンのガス化に対して、生成ガスの平衡組成を MALT2<sup>1)</sup> を用いて計算した。図 3.3 に 10MPa、図 3.4 に 30MPa の超臨界水を用いた場合の生成ガス組成の実験値と計算値の比較を示す。図中のプロットは実験データ、曲線は MALT2 による計算結果を表す。

MALT2 では気相は理想気体と仮定して気相中の各成分のフガシティーを計算した。理想気体近似が妥当であるかどうかを検証するために、一般化圧縮係数線図から反応温度と圧力での各構成成分の圧縮係数を計算した<sup>2)</sup>。その結果、圧縮係数の計算値は水素、メタン、CO<sub>2</sub> は

1.0~1.3、水は0.72~0.96だった（この方法は無極性ガスの圧縮係数は精度よく計算できるが、極性物質に関しては大きな誤差を生じる可能性がある）。各構成ガスの圧縮係数が1に近いと各ガスは理想気体と見なすことが出来る。今回は計算結果から、各ガスおよびそれらの混合物は理想気体と仮定した。

各生成ガスの平衡組成の計算値は、500℃の場合を除いて10MPa（図3.3）および30MPa（図3.4）共に実験値と良好に一致した。500℃での大きなずれの理由として、この温度では600℃以上でのガス化に比べて水溶性 TOC および残渣量がかなり多く、ガス化が完全に進行していないことが挙げられる。もし分解対象物が高温高压水により全てガス化されたならば、生成ガス組成は MALT2 によって良好に計算できることがわかった。

### 3. 3. 3 ポリウレタンおよびABS樹脂のガス化・水素製造

シュレッダーダストに含まれる樹脂であり、構成元素として炭素と水素に加えて窒素を含むポリウレタンおよびABS樹脂を用いて、超臨界水ガス化におけるヘテロ原子の影響を検討した。各樹脂の構成元素組成を表3.4に示す。

表 3.4 試料の元素組成（モル比）

	C	H	N	O
Polyurethane	1	1.81	0.04	0.28
ABS resin	1	1.04	0.06	-
Cross-linked PE	1	2.01	-	-

ポリウレタン、ABS樹脂、架橋ポリエチレンの元素組成を比較すると、架橋ポリエチレンは樹脂中の水素含有量がポリウレタンやABS樹脂の1.1~1.9倍であり、水素生成に有利なブ

プラスチックといえる。一方、ABS樹脂は窒素原子、ポリウレタンは窒素原子に加えて酸素原子も持っているため、今回のガス化では生成した水素原子と窒素が反応してアンモニア、水素原子と酸素原子により水が生成し、その結果、水素の生成量が減少する可能性がある。そこでポリウレタンとABS樹脂の分解・ガス化を行い、生成ガスの種類や体積の温度、圧力、反応時間、触媒添加量の依存性を検討し、窒素原子を含まない架橋ポリエチレンと比較した。

図 3.5 にバッチ式反応装置を用いて超臨界水ガス化を行った場合のポリウレタン、ABS樹脂および架橋ポリエチレンのガス化における生成ガスの種類と体積の温度依存性を示す。温度が上昇するとポリウレタン、ABS樹脂、架橋ポリエチレンの生成ガス量、水素生成量ともに大幅に増加した。700℃ではABS樹脂は94%、ポリウレタンはほぼ完全に分解し、ABS樹脂1gから生成ガス全体の75%に当たる1990cm<sup>3</sup>、ポリウレタンでは生成ガス全体の71%に当たる1890cm<sup>3</sup>の水素が生成した。

図 3.6 に、架橋ポリエチレン、ポリウレタン、ABS樹脂からのガス生成量の圧力依存性を示す。どのプラスチックも圧力上昇により水素生成量が大幅に減少し、一方でメタンの生成量が増加するという結果が得られた。10MPaでは1g当たり2000~3500cm<sup>3</sup>の水素が生成したが、30MPaではその半分まで減少した。この理由として、(3)式の水素化反応式が示すように、反応圧力が増加するとLe Chatelierの法則によりメタン化反応が進行し、その結果、水素が消費されて生成量が減少すること、および(2)式の水蒸気シフト反応が抑制されて水素生成量が減少することが考えられる。以上のことから、水素の生成を目的とする場合、反応の低圧化により水素生成の促進を図ることが可能であることがわかった。

以上の結果より、温度や圧力などのパラメータに対するガス化挙動は3種類のプラスチックで違いは見られなかったが、ガス生成量自体には大きな違いが見られた。ポリウレタンは架橋ポリエチレン並、ABS樹脂は95%程度の分解率をもっているにも関わらず、ガス生成量は約70%、水素生成量は約半分である。水素生成量が少ない理由として、ABS樹脂とポリエチレ

ンの樹脂の水素含有量の差が挙げられる。表 3.4 に炭素元素をベースとした各樹脂の構成元素のモル比を示す。架橋ポリエチレン中の炭素と水素のモル比は 1:2 であるが、ABS 樹脂は 1:1.04 と水素原子は架橋ポリエチレンの半分程度しか存在しない。一方ポリウレタンは架橋ポリエチレンとほぼ同等の炭素：水素原子モル比だが、水素を消費する酸素原子が炭素原子 1 モルに対して 0.28mol 存在しているため、その分水素生成に寄与する水素元素が消費されたと考えられる。さらにもう一つの理由として、ポリウレタンと ABS 樹脂では樹脂中の窒素と水素原子からアンモニアが生成し、水素が消費される可能性も考えられる。実際、700℃、30MPa の条件では、ポリウレタンの場合は 0.032mol/mol-C、ABS 樹脂では 0.042mol/mol-C のアンモニアが生成した。これは、各プラスチックを構成している水素に対してそれぞれ 5%、12%の水素原子を消費していることになる。以上のことから、プラスチックを構成している元素の種類や割合もまた水素生成量に大きく影響することが示された。

### 3. 4 結言

廃電線被覆材やシュレッダーダストを構成する架橋ポリエチレン、ポリウレタンおよび ABS 樹脂について、700℃、10MPa、反応時間 20 分、水/樹脂中の炭素比 20、樹脂に対する触媒添加量 20wt%の条件で、ニッケル触媒では架橋ポリエチレン 1g から 4420cm<sup>3</sup>、ポリウレタンからは 2400cm<sup>3</sup>、ABS 樹脂からは 2540cm<sup>3</sup>の水素ガスが、KOH 触媒を用いた場合は架橋ポリエチレン、ポリウレタン、ABS 樹脂よりそれぞれ 3470cm<sup>3</sup>、1890cm<sup>3</sup>、1990cm<sup>3</sup>の水素が生成した。この時ガス中の生成水素の 56~58%は超臨界水由来であることから、大気圧下の水蒸気に比べて分解力が高くかつ水密度も高い超臨界水を用いることで、高い水素生成量を得ることができた。また触媒の水素生成活性に関しては、ニッケル>KOH>NaOH の順だった。

参考文献

- 1) 株式会社科学技術社、熱力学データベース MALT2(1992)
- 2) Poling, B. E., M. Pransnitz and J. P. O'Connell, The Properties of Gases and Liquids,  
5<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill (2001)

表 3.1 サンプルの構造と元素分析

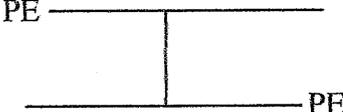
	Structural formula	Elemental composition [wt%]			
		C	H	N	O
Polyurethane	$\text{-(ORO-CONH-R'-NHCO)}_n$	63.6	9.6	3.2	23.6
ABS resin	$\text{-[CH}_2\text{CH(CN)]}_x$ $\text{-[CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{]}_y$ $\text{-[CH}_2\text{CH(C}_6\text{H}_5\text{)]}_z$	86.0	7.5	6.5	-
Cross-linked PE		85.7	14.3	-	-

表 3.2 架橋ポリエチレンの超臨界水ガス化による生成ガス量、炭素バランス及びガス化率の温度依存性 (30 min、H<sub>2</sub>O/C モル比 20、20 wt% ニッケル触媒(対プラスチック))

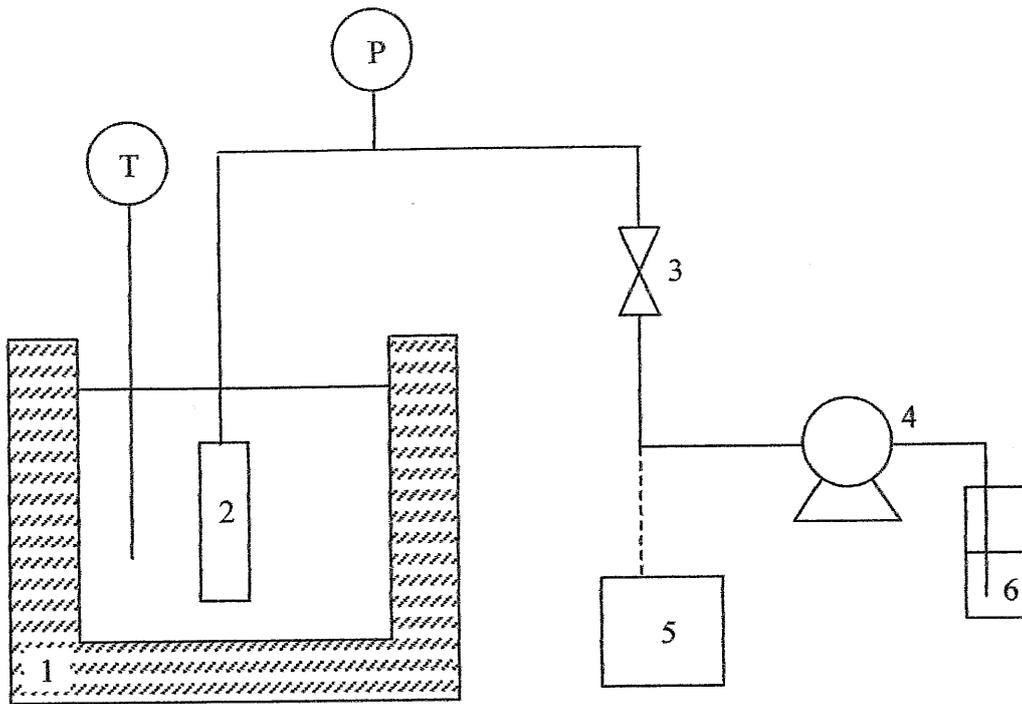
P [MPa]	T [°C]	H <sub>2</sub> produced [mol / mol of carbon in XLPE]	Carbon atom in gas product [mol / mol of carbon in XLPE]			TOC [mol / mol of carbon in XLPE]	Carbon atom in residue [mol / mol of carbon in XLPE]	$C_{\text{gas+TOC+res.}}/C_{\text{XLPE}}^{*2}$	GE. [%]
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> <sup>*1</sup>				
10	500	0.450	0.151	0.362	0.088	0.154	0.058	0.814	60.1
	650	1.750	0.291	0.688	0.000	0.021	0.000	1.000	97.9
	700	1.966	0.210	0.772	0.000	0.008	0.000	0.990	98.2
30	500	0.310	0.186	0.328	0.108	0.115	0.058	0.795	62.2
	650	1.292	0.386	0.573	0.000	0.015	0.000	0.974	95.9
	700	1.496	0.382	0.624	0.000	0.006	0.000	1.012	100.6

\*1 Twice of number of moles of C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> produced

\*2 (Sum of number of moles of carbon atom in gas product, TOC in water and residue) / (number of moles of carbon atom in XLPE)

表 3.3 架橋ポリエチレンの超臨界水ガス化による生成ガス量、炭素バランス及びガス化率への触媒種の影響 (700°C、30 min、H<sub>2</sub>O/C モル比 20、20 wt%触媒(対プラスチック))

P [MPa]	Catalyst	H <sub>2</sub> produced [mol / mol of carbon in XLPE]	Carbon atom in gas product [mol / mol of carbon in XLPE]			TOC [mol / mol of carbon in XLPE]	Carbon atom in residue [mol / mol of carbon in XLPE]	$C_{\text{gas+TOC+res}}/C_{\text{XLPE}}$
			CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			
10	Ni	1.966	0.210	0.742	0.000	0.008	0.000	0.990
	KOH	1.627	0.380	0.079	0.059	0.030	0.000	0.548
	NaOH	1.583	0.395	0.020	0.074	0.037	0.000	0.526
30	Ni	1.496	0.382	0.624	0.000	0.006	0.000	1.012
	KOH	0.980	0.477	0.113	0.062	0.022	0.000	0.674
	NaOH	0.856	0.375	0.009	0.124	0.028	0.000	0.536



- |                       |                     |                    |
|-----------------------|---------------------|--------------------|
| 1. Sand bath          | 2. Reactor          | 3. Stop valve      |
| 4. High-pressure pump | 5. Gas sampling bag | 6. Distilled water |
| T. Thermometer        | P. Pressure gauge   |                    |

図 3.1 バッチ式実験装置

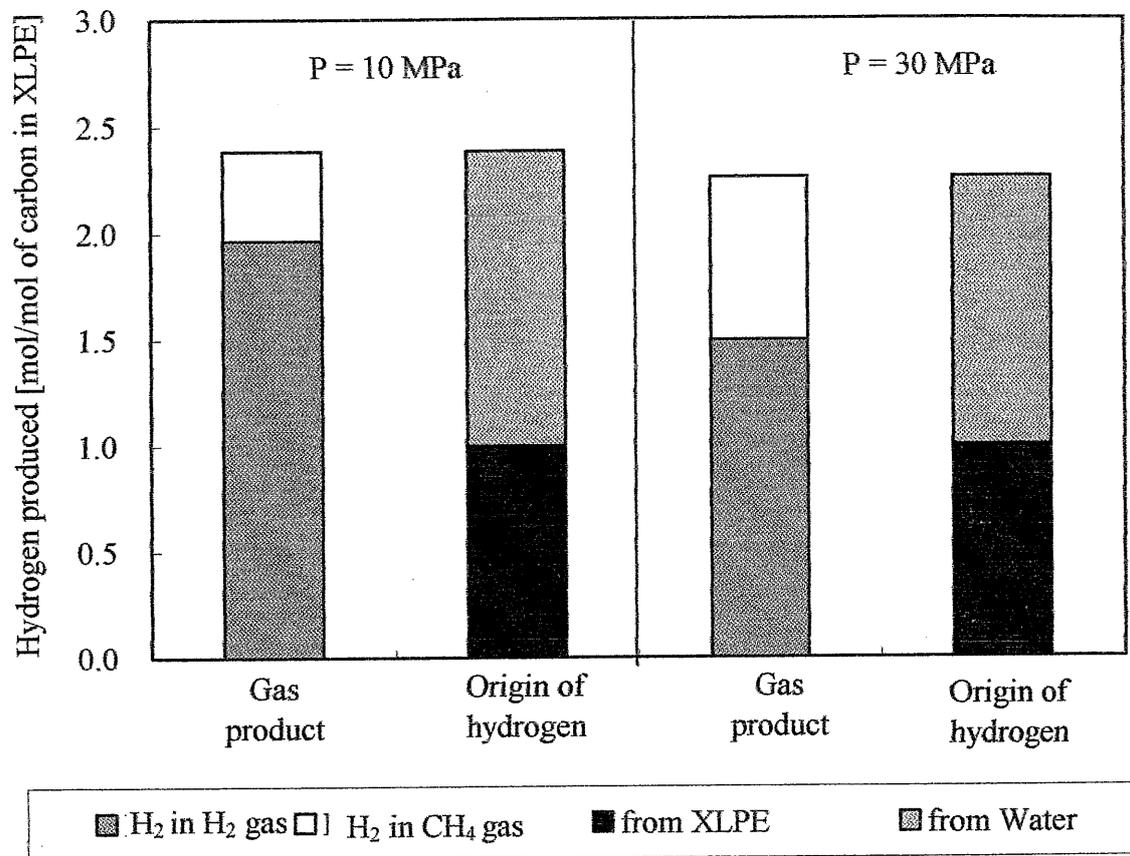
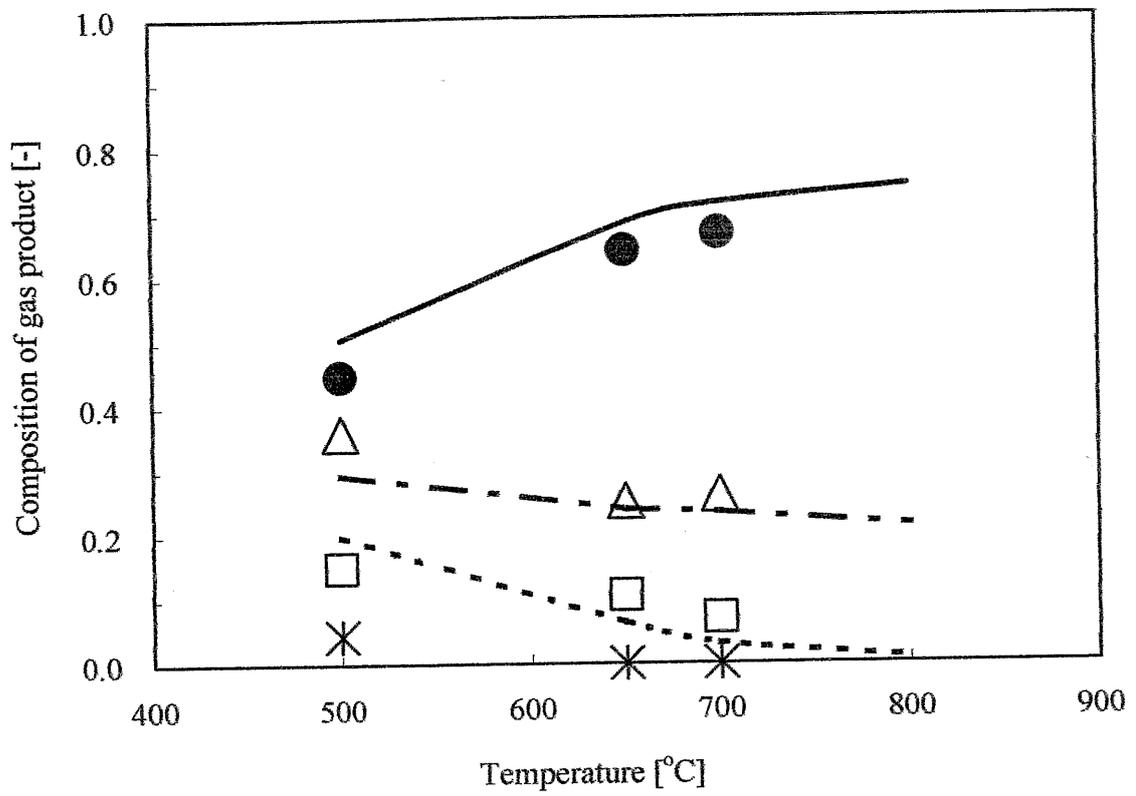
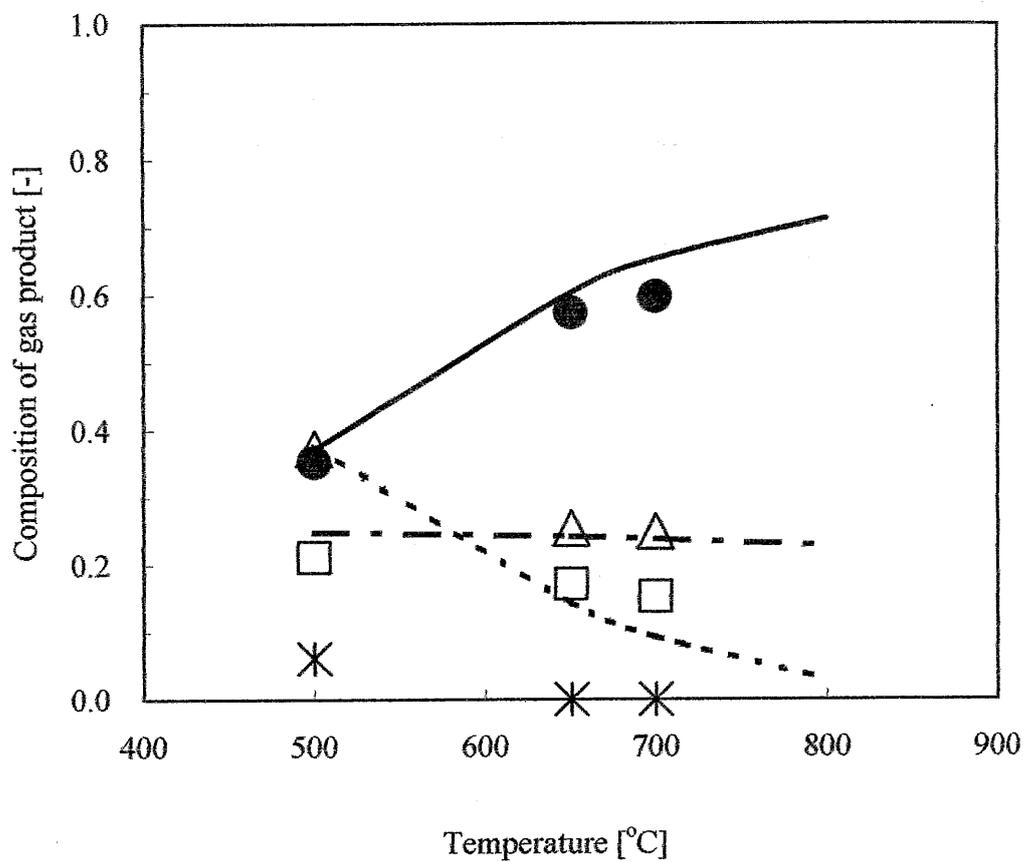


図 3.2 生成水素の由来 (700°C、30min、H<sub>2</sub>O/C モル比 20、20wt%  
ニッケル触媒(対プラスチック))



	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Experimental	●	□	△	*
Calculated	—	- - - -	- · - · -	- · - · -

図 3.3 生成ガス量の実測値と計算平衡組成との比較  
(10MPa、H<sub>2</sub>O/C モル比 20)



	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Experimental	●	□	△	*
Calculated	—	- - -	- - -	- - -

図 3.4 生成ガス量の実測値と計算平衡組成との比較

(30MPa、H<sub>2</sub>O/C モル比 20)

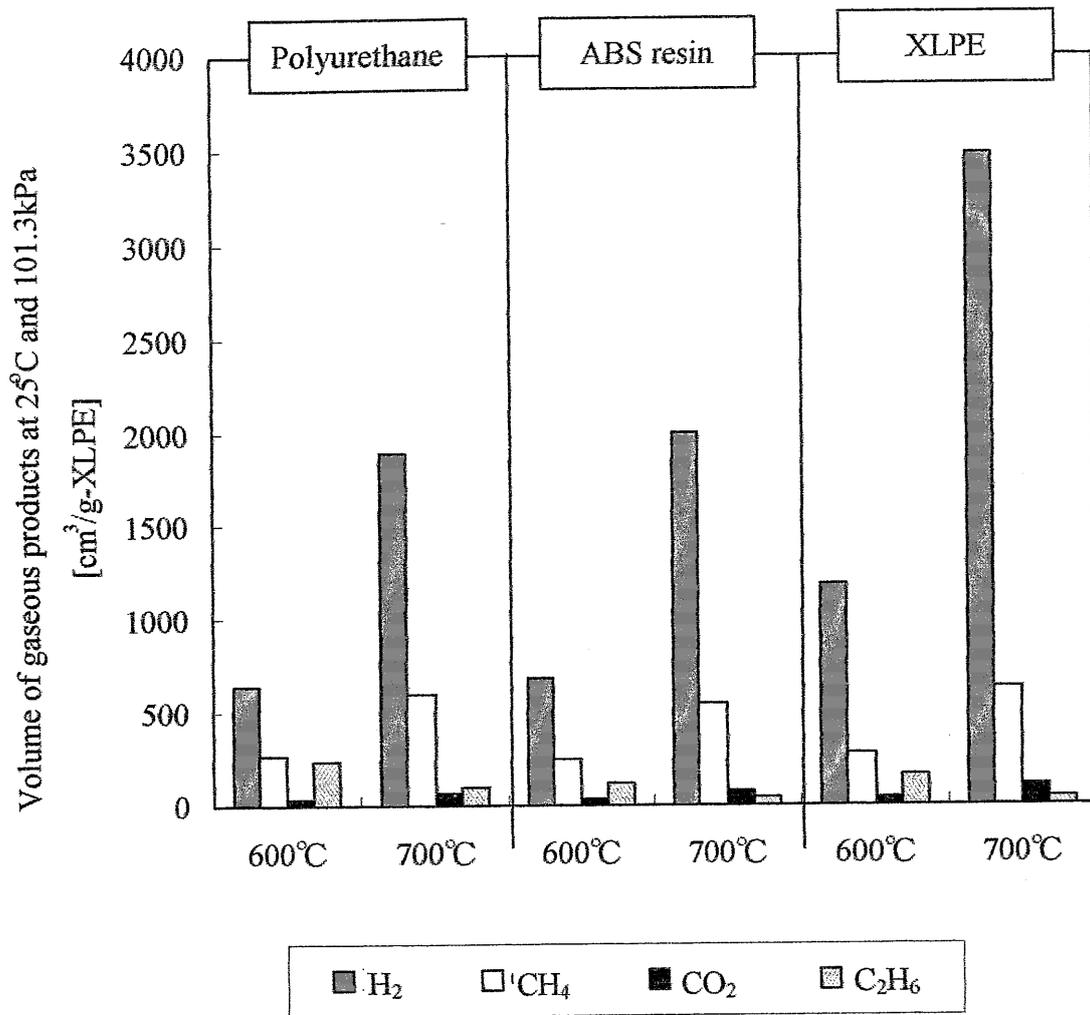


図 3.5 超臨界水ガス化によるガス生成量の温度依存性 (10MPa、30min、  
H<sub>2</sub>O/C モル比 20、20wt% KOH(対プラスチック))

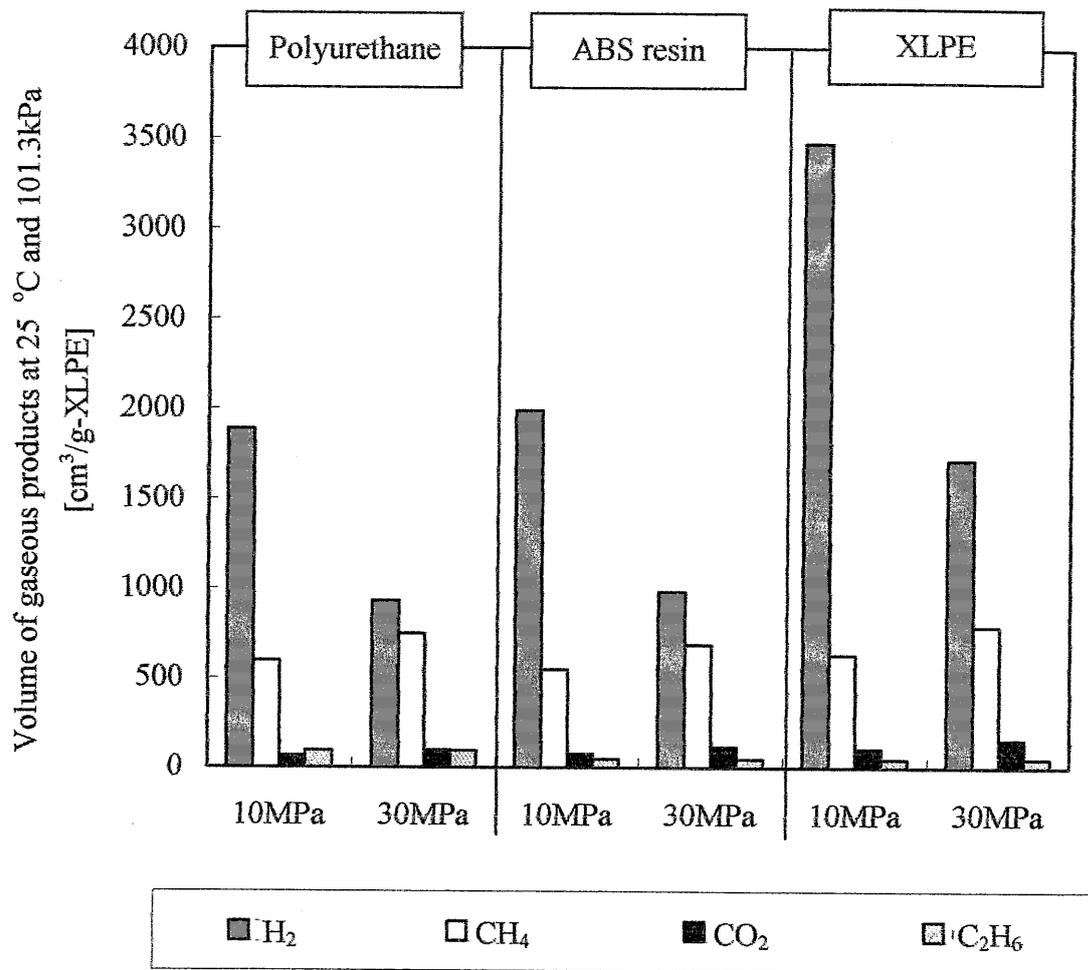


図 3.6 超臨界水ガス化によるガス生成量の圧力依存性 (10MPa、30min、  
H<sub>2</sub>O/C モル比 20、20wt% KOH(対プラスチック))

## 第4章 超臨界水によるバイオマス廃棄物のガス化・水素製造

### 4.1 緒言

近年、環境負荷の少ない次世代エネルギーを確保するために、木材チップや食品廃棄物などのバイオマス廃棄物からメタンや水素等のクリーンエネルギー資源を製造するための技術が注目されており、その中で、超臨界水を用いたバイオマスのガス化に関する研究も活発に行われている。この技術は水中でガス化を行うことから、含水系バイオマスに容易に適應できる技術である<sup>1)</sup>。400℃以上、25MPa以上の超臨界水を用いたガス化・水素製造として、炭素系触媒を用いたおがくず+コーンスターチのガス化<sup>2)</sup>、アルカリ触媒を用いたピロカテコールのガス化<sup>3)</sup>、ニッケル触媒を用いたセルロース、ヘミセルロース、リグニンのガス化<sup>4)</sup>などが報告されている。既往のバイオマスの超臨界水ガス化の研究では、圧力が臨界圧力以上と高く、また触媒被毒の影響がほとんどない木質系バイオマスに関する研究が主である。一方、本研究では、排出量が多いために適正処理・有効利用法の開発が強く求められている家畜排せつ物や食品廃棄物を対象に、500~700℃、10MPa程度の半分超臨界水を使用して、できるだけ多くの水素ガスを生成するガス化条件の決定、水素生成に寄与する反応過程の解析に重点を置いて研究を進めた。ただし、ここでは臨界温度を超えているが、臨界圧力以下の半分超臨界水も含めて超臨界水と呼んでいる。

### 4.2 実験装置および方法

#### 4.2.1 試薬

実験に用いたサンプルは、豚ふん（浜北市農家より提供）、おから、焼酎脱水ケーキ、焼酎麦かす（三和酒類㈱より提供）、標準生ごみ（建設省WG報告書<sup>5)</sup>に準じて調製）である。ただし標準生ごみに関して、今回の実験では鶏骨と鶏卵の殻を除いたものをビニール袋に入れて手で混ぜて均一になるようにして調製した。各サンプルの成分組成および構成元素比を表

4.1 に示す。

#### 4. 2. 2 バッチ式ガス化実験装置

バイオマス廃棄物の分解・ガス化に使用したバッチ式ガス化装置は廃プラスチックのガス化に使用したものと同一なので、ここでは省略した。

### 4. 3 結果と考察

#### 4. 3. 1 アルカリ触媒による豚ふんのガス化・水素製造

まず初めに家畜排せつ物の中の豚ふんを取り上げて、生成ガスの種類や体積に対する温度、圧力、反応時間、水充填量の影響を検討した。触媒としてプラスチック廃棄物のガス化で高い水素生成能を示した水酸化カリウム触媒を用いた。ただし触媒の仕込み量は、サンプル中の固形分に対する割合で表した。すなわち、触媒量 20wt% は固形分に対して 20wt% であるので、サンプル全体に対しては 4~5% 程度の添加量である。

豚ふんのガス化における反応温度の影響を図 4.1 に示す。ここでグラフの縦軸は試料中の固形分 1g を分解した時に得られる生成ガスの 25°C、0.1013MPa (大気圧) 下での体積を表している。豚ふんをガス化して得られる水素生成量は、固形分 1g 当り 500°C で 370cm<sup>3</sup>、600°C で 650cm<sup>3</sup>、700°C で 1560cm<sup>3</sup> と温度の効果が非常に大きく、700°C では 500°C の約 4.3 倍の水素が得られた。

図 4.2 に豚ふんのガス化における反応圧力の影響を示す。圧力を 30MPa から 10MPa まで下げると水素生成量が大幅に増加した。水素生成量は 10MPa では 1560cm<sup>3</sup>/g-固形分で、30MPa での 630cm<sup>3</sup>/g-固形分の約 2.5 倍にもなった。この圧力依存性は前述の架橋ポリエチレンなどプラスチック類と同様の傾向を示した。すなわち多くの水分を含有し分解が進行しやすい豚ふんも架橋ポリエチレンと同様に圧力を下げると水性ガスシフト反応が促進され、一方、メ

タン化反応が抑制されるということが確認できた。

図 4.3 に豚ふんのガス化における反応時間の影響を示す。反応時間が 15 分までは分解が完全に進行せず、全ガスおよび水素生成量共に 30 分の時の 50%~80%程度だった。しかし反応時間が 20 分では 30 分とほぼ同量の全ガス生成量、水素生成量が得られた。この結果により、豚ふんの分解・ガス化反応の最適反応時間は 20 分である。

図 4.4 に豚ふんのガス化における水充填比の影響を示す。試料中の炭素原子のモル数に対する仕込んだ水のモル数の比が増加するに従って水素生成量が大幅に増加した。これは架橋ポリエチレン等のプラスチックのガス化と同様に、水のモル比が大きいほど水性ガス化反応や水性ガスシフト反応が促進され、有機物や超臨界水自身から供給される水素の量が増えるためである。プラスチックと同様にバイオマスのガス化でもサンプル中の炭素に対する水の充填比率を上げることがガス化に効果的であることが明らかになった。

#### 4. 3. 2 アルカリ触媒によるオカラのガス化・水素製造

代表的な食品廃棄物であるオカラをサンプルとして用いて、生成ガスの種類や体積に対する温度、圧力、反応時間、水充填量の影響を検討した。豚ふんのガス化と同様に触媒には水酸化カリウムを用いた。

オカラのガス化における反応温度の影響を図 4.5 に示す。豚ふんの時と同様に水素生成量への反応温度の影響が非常に大きく、700°Cでは 500°Cの約 4 倍の 2060cm<sup>3</sup>/g-固形分の水素生成量が得られた。これは豚ふんの約 1.3 倍の水素生成量である。一方、メタン、二酸化炭素、エタン生成量は豚ふんと大きな差はなかった。オカラの方が豚ぶんよりも水素生成量が多いのは、オカラは豚ぶんよりも水素含有量が多いことや、オカラには豚ぶんに含まれる窒素や硫黄分がないことから、アンモニアや硫化水素として消費される水素がないためと考えられる。

図 4.6 にオカラのガス化における反応圧力の影響を示す。オカラも圧力を 30MPa から 10MPa に下げると水素生成量が大幅に増加した。水素生成量は 10MPa では  $2060\text{cm}^3/\text{g}$ -固形分で、30MPa の  $990\text{cm}^3/\text{g}$ -固形分の約 2 倍になった。この圧力依存性は架橋ポリエチレン、豚ふんと同様である。オカラも容易に分解が進行するので、圧力を下げると水性ガスシフト反応が促進され、メタン化反応が抑制され、水素生成量が増大した。

図 4.7 にオカラのガス化における反応時間の影響を示す。オカラも豚ふん、架橋ポリエチレンと同様に反応時間が 15 分以内では分解が完全に進行しなかった。水素生成量は反応時間が 10 分の時には  $1420\text{cm}^3/\text{g}$ -固形分、15 分では  $1630\text{cm}^3/\text{g}$ -固形分と 30 分の時の 70%~80%程度だった。一方、反応時間を 20 分にすると 30 分とほぼ同量の全ガス生成量、水素生成量が得られた。この結果により、オカラの分解・ガス化反応の最適反応時間も豚ふんと同様に 20 分だった。

図 4.8 にオカラのガス化における水充填量の影響を示す。オカラもポリエチレン、豚ふんと同様に、サンプル中の炭素分に対する水の充填割合を増やすと水素生成量が増加した。水とサンプル中の炭素のモル比が 20 の時は、モル比が 5 のときの約 3 倍の水素生成量が得られた。これも高温高圧水自身から供給される水素の量が増えたことが大きな理由である。

#### 4. 3. 3 アルカリ触媒による生ゴミおよびペーパースラッジのガス化・水素製造

これまで様々な種類のバイオマス廃棄物のガス化・水素製造を検討してきた。ここでは最も量が多い食品廃棄物である生ゴミと、製紙工場の多い静岡県で問題となっているペーパースラッジを取り上げた。今までのバイオマス廃棄物の最適ガス化条件で分解・ガス化し、豚ふん、オカラ、焼酎かすと比較した。

図 4.9 に生ごみやペーパースラッジを含むバイオマス廃棄物のガス化の結果を示す。反応条件はバイオマスのガス化の最適条件の  $700^\circ\text{C}$ 、10MPa、20min、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  モル比=20、20wt%KOH

触媒である。図よりペーパースラッジが全ガス生成量、水素生成量ともに最も少なかった。

この理由として、ペーパースラッジは分解しにくい多糖類を多く含んでいること、炭素と水素の含有量が少ないこと、硫黄を含んでいるので硫化水素の生成に水素の一部が消費されていることが挙げられる。一方、生ゴミは水素生成量が  $1900\text{cm}^3/\text{g}$ -固形分と、バイオマス廃棄物の中では中ほどである。生ゴミは触媒毒になる可能性のある塩素分等、様々な元素を含んでいるので、生成ガス量が減少すると予想されたが、中程度の水素生成量が得られた。また他の試料に比べてメタンや二酸化炭素生成量が少なかった。

#### 4. 3. 4 バイオマス廃棄物のガス化・水素製造における触媒種の影響

これまで我々はバイオマス廃棄物のガス化・水素製造用触媒として安価、再生可能、水素生成能が高い水酸化カリウム触媒を使用してきた。

豚ふんを用いて、 $700^\circ\text{C}$ 、 $10\text{MPa}$ 、 $20\text{min}$ 、 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  モル比=20、触媒添加量 20wt%において6種類の触媒の水素生成能を比較した。結果を図 4.10 に示す。図より水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムは水酸化カリウムと同等の全ガス生成量、水素生成量を示すことがわかった。この結果、水酸化カリウムの 1/10 程度のコストの水酸化ナトリウムが触媒として使用できること、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムの炭酸塩も高い触媒活性を持っているので、最初仕込んだアルカリ触媒は反応中に生成した  $\text{CO}_2$  と反応して炭酸塩となり、その後は炭酸塩触媒として繰り返して利用可能であることが明らかになった。また塩化カリウムを触媒として使用しても水酸化カリウムの約 80%の水素生成量があることがわかった。つまり対象物が塩素を多量に含んでいても、アルカリ触媒を用いれば塩素分の悪影響が少ないことがわかった。一方、Ni 触媒は予想とは異なりあまり高い水素生成能を示さなかった。これは豚ふん中に含まれている少量の窒素、塩素、硫黄等が触媒毒となり、ニッケルの触媒活性を低下させたためである。

#### 4. 3. 5 バイオマス廃棄物のガス化・水素製造におけるアンモニア生成と TOC 分析

バイオマス廃棄物のガス化・水素製造で副生成する恐れがあるアンモニアと TOC の挙動について検討した。アンモニアはハーバー・ボッシュ法の最適反応条件である 450～500℃、20～35MPa 付近で生成量が多くなると予想される。一方、TOC は比較的低温、低圧で濃度が高くなると予想される。

図 4.11 にバイオマス廃棄物のガス化におけるアンモニア生成率の温度依存性、図 4.12 に TOC 生成率の温度依存性を示す。ただしアンモニアと TOC の生成率は以下の式で定義される。

$$\text{アンモニアの生成率}[\%] = \frac{\text{生成した NH}_3 \text{ のモル数}}{\text{試料中の窒素のモル数}} \times 100 \quad (4.6)$$

$$\text{TOC 生成率}[\%] = \frac{\text{生成した TOC のモル数}}{\text{試料中の炭素のモル数}} \times 100 \quad (4.7)$$

本研究で取り扱った全てのバイオマス廃棄物について、アンモニア生成率は予想通り温度が上昇すると低下した。しかしながら水素ガスが大量に存在する還元雰囲気では、700℃、10MPa においてもアンモニアの完全分解は困難であり、試料中に含まれる窒素分のうち 20～40%はアンモニアとして回収された。一方、図 4.12 に示すように TOC 生成率も反応温度が上がると減少したが、完全分解には到らなかった。この結果から、水素生成だけでなく、アンモニアの生成抑制という点からも、反応温度はある程度高いほうが望ましいということがわかった。

図 4.13 に、アンモニア生成率の圧力依存性、図 4.14 に TOC 生成率の圧力依存性を示す。反応圧力を上げるとアンモニア生成率は上昇したが、TOC 生成率は減少した。圧力が上がる

と Le Chatelier の法則によりモル数が減少するアンモニア生成の方向に向かい、700℃、30MPa では試料中の窒素分の 70~80%がアンモニアに変換された。一方、TOC 成分は分解が優先した。

#### 4. 4 結言

超臨界水を用いてバイオマス系廃棄物のガス化・水素製造技術を検討したところ、以下の成果が得られた。

- (1) 臨界温度以上で臨界圧力以下の半分超臨界水を用いるガス化・水素製造に関して、バイオマス廃棄物の最適ガス化条件は 700℃、10MPa、反応時間 20 分、水/廃棄物中の炭素比 20、触媒添加量 20wt%であり、その時の水素生成量は約 2000cm<sup>3</sup>/g-固形分である。
- (2) 触媒に関しては、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムといったアルカリ触媒が、ニッケル触媒に比べて高い水素生成能を持ち、長寿命である。

#### 参考文献

- 1) 松村幸彦, 金属, 72, 419, (2002)
- 2) Xu, X., and M. J. Antal, Jr., *Environ. Prog.*, 17, 215 (1998)
- 3) Kruse, A., D. Meier, P. Rimbrecht and M. Schacht, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 4842 (2000)
- 4) Yoshida, Y., Y. Oshima and Y. Matsumura, *Biomass & Bioenergy*, 26, 71 (2004)
- 5) 瓜生勝嗣, 竹崎義則, 清水康利, 第 11 回廃棄物学会研究発表会講演要旨集, 250 (2000)

表 4.1 サンプルの組成

	Component [wt%]			Elemental analysis [wt%]			
	Water	Organics	Inorganics	C	H	N	O
Pig's excrement	73.6	22.7	3.7	43.6	6.3	3.2	35.9
Bean curd refuse	74.9	24.2	0.9	51.8	8	4.8	31.5
Strained lees of distilled spirits	74.6	24.0	1.4	46.4	5.2	7.1	33.0
Barley husk of distilled spirits	63.0	35.6	1.4	49.5	6.1	4.5	34.5
Garbage	78.9	18.4	2.7	42.9	5.2	3.4	37.4
Paper sludge	55.0	29.6	15.4	46.2	3.6	1.4	48.0

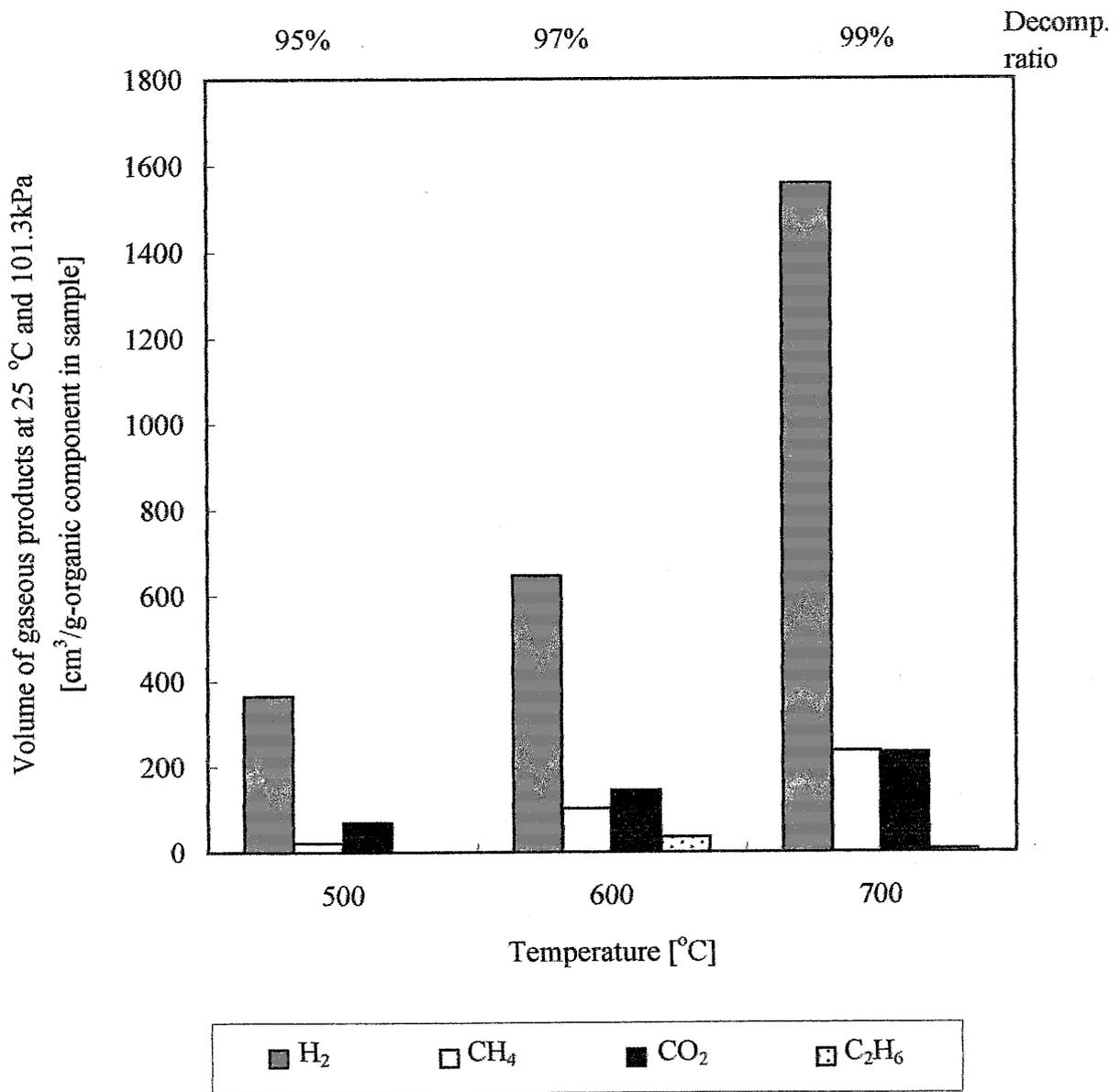


図4.1 豚ふんのガス化における反応温度の影響 (10MPa、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

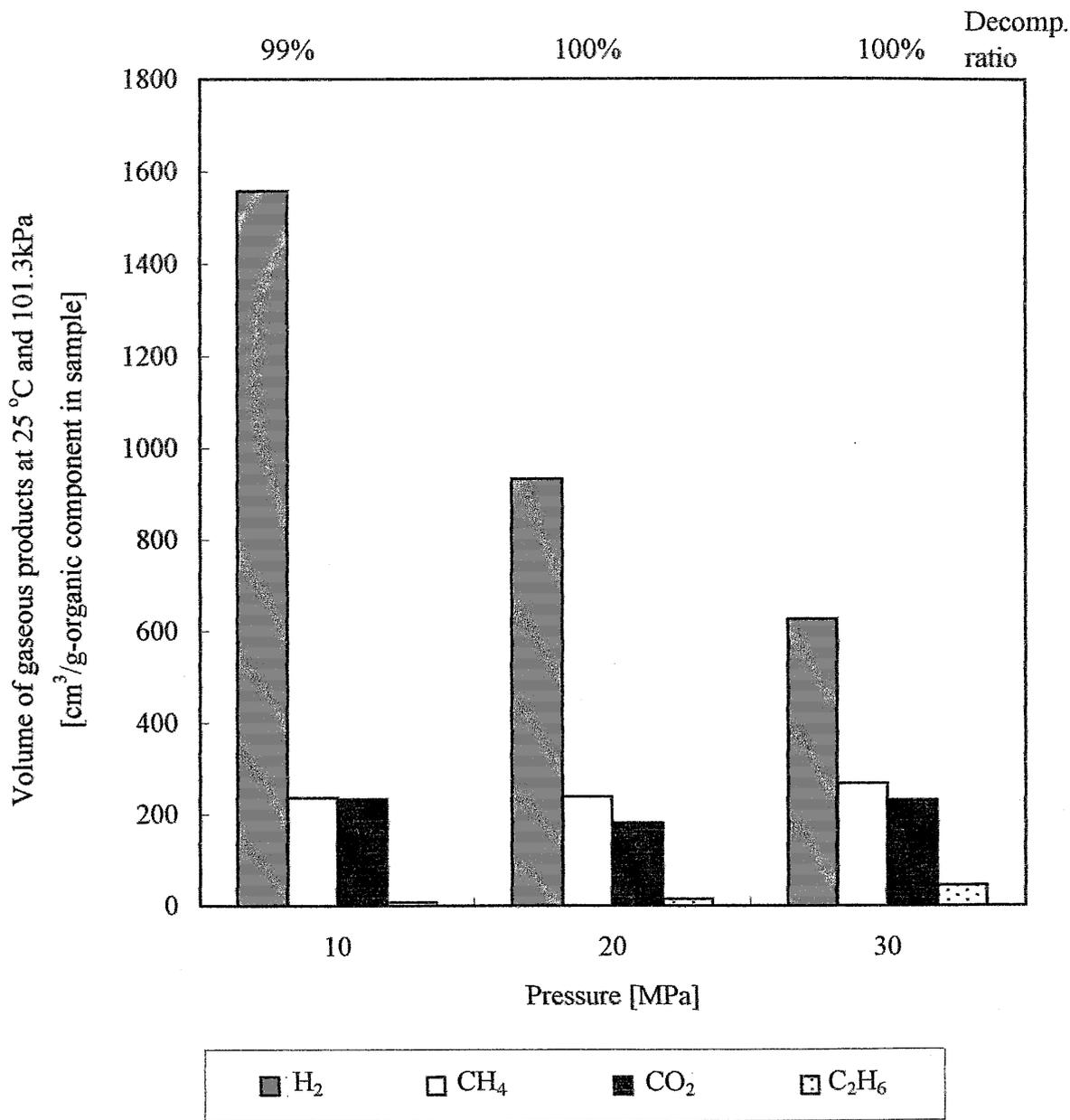


図4.2 豚ぶんガス化における反応圧力の影響 (700°C、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

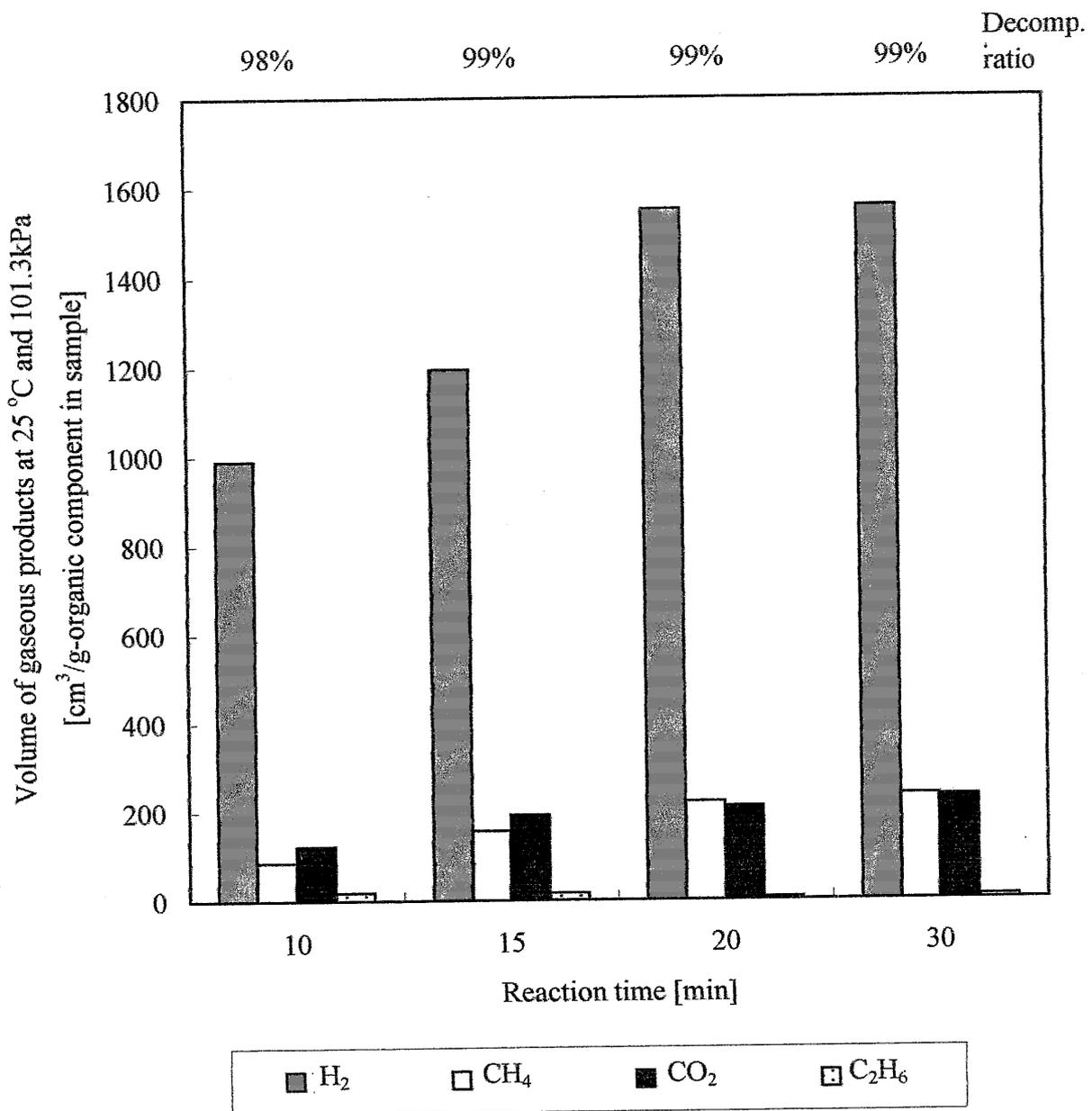


図4.3 豚ふんのガス化における反応時間の影響  
 (700°C、10MPa、H<sub>2</sub>O/C モル比20、20wt%KOH(対有機分))

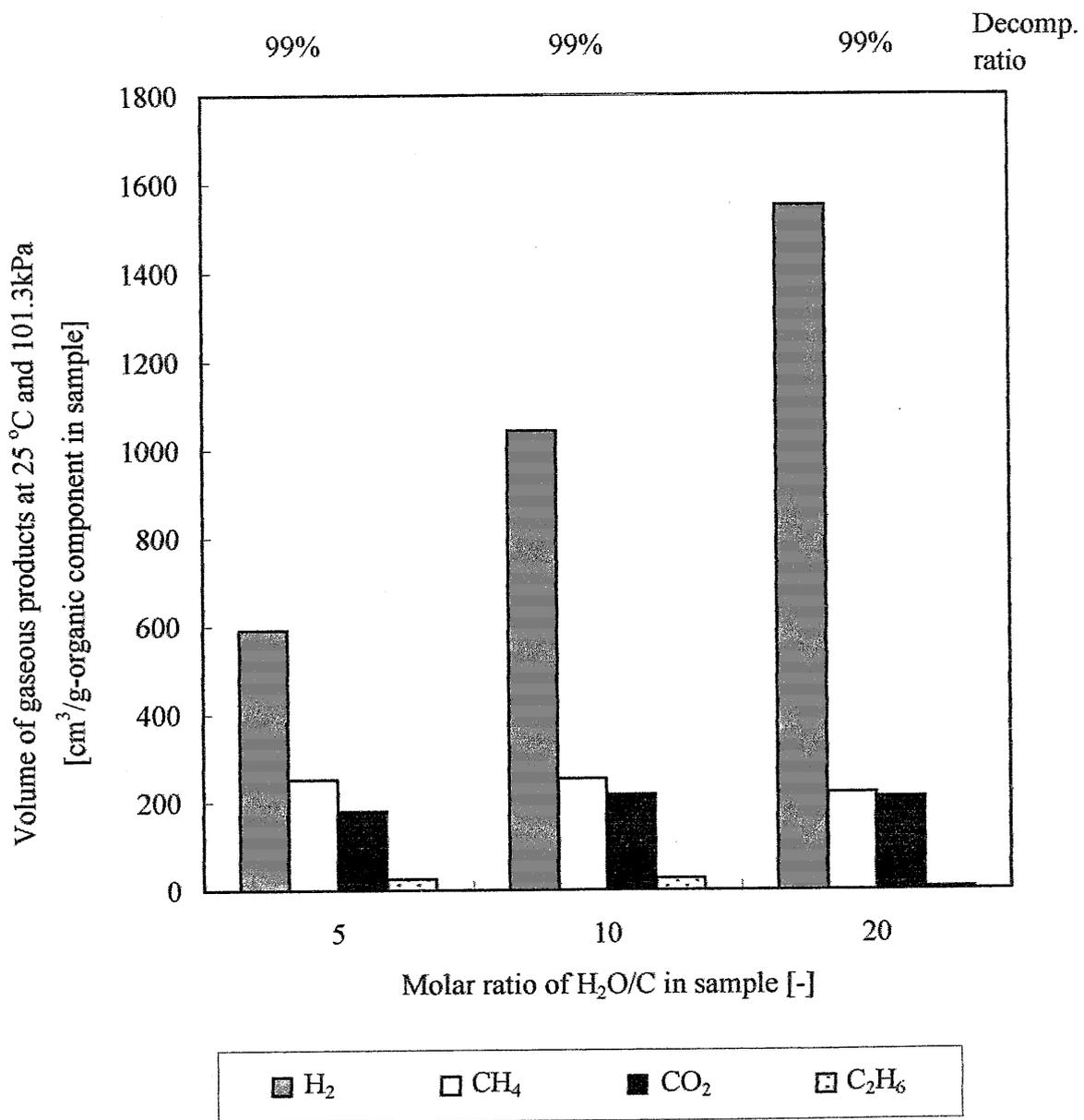


図4.4 豚ふんのガス化における水充填比の影響  
(700°C、10MPa、20min、20wt%KOH(対有機分))

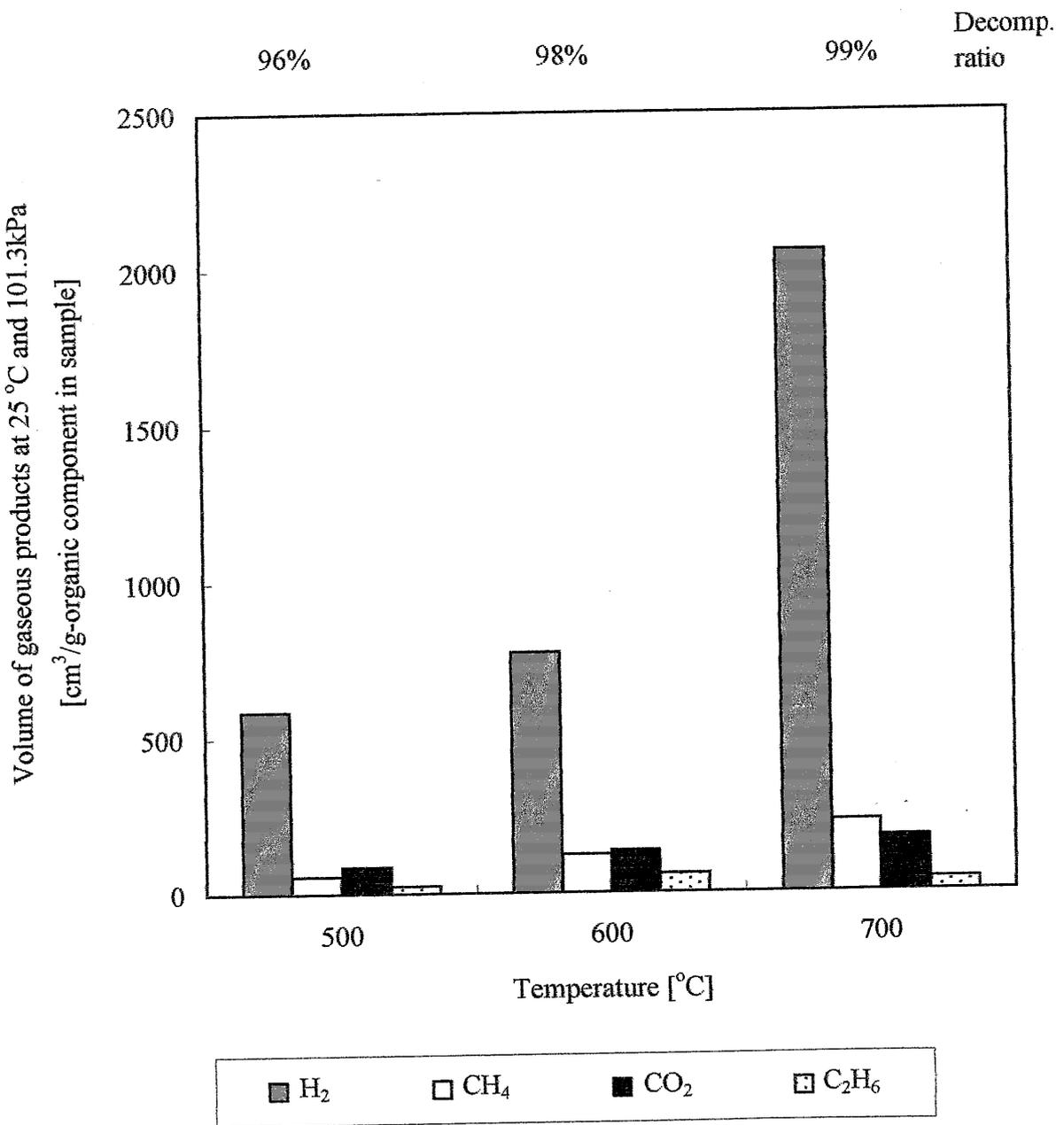


図4.5 オカラのガス化における反応温度の影響  
(10MPa、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

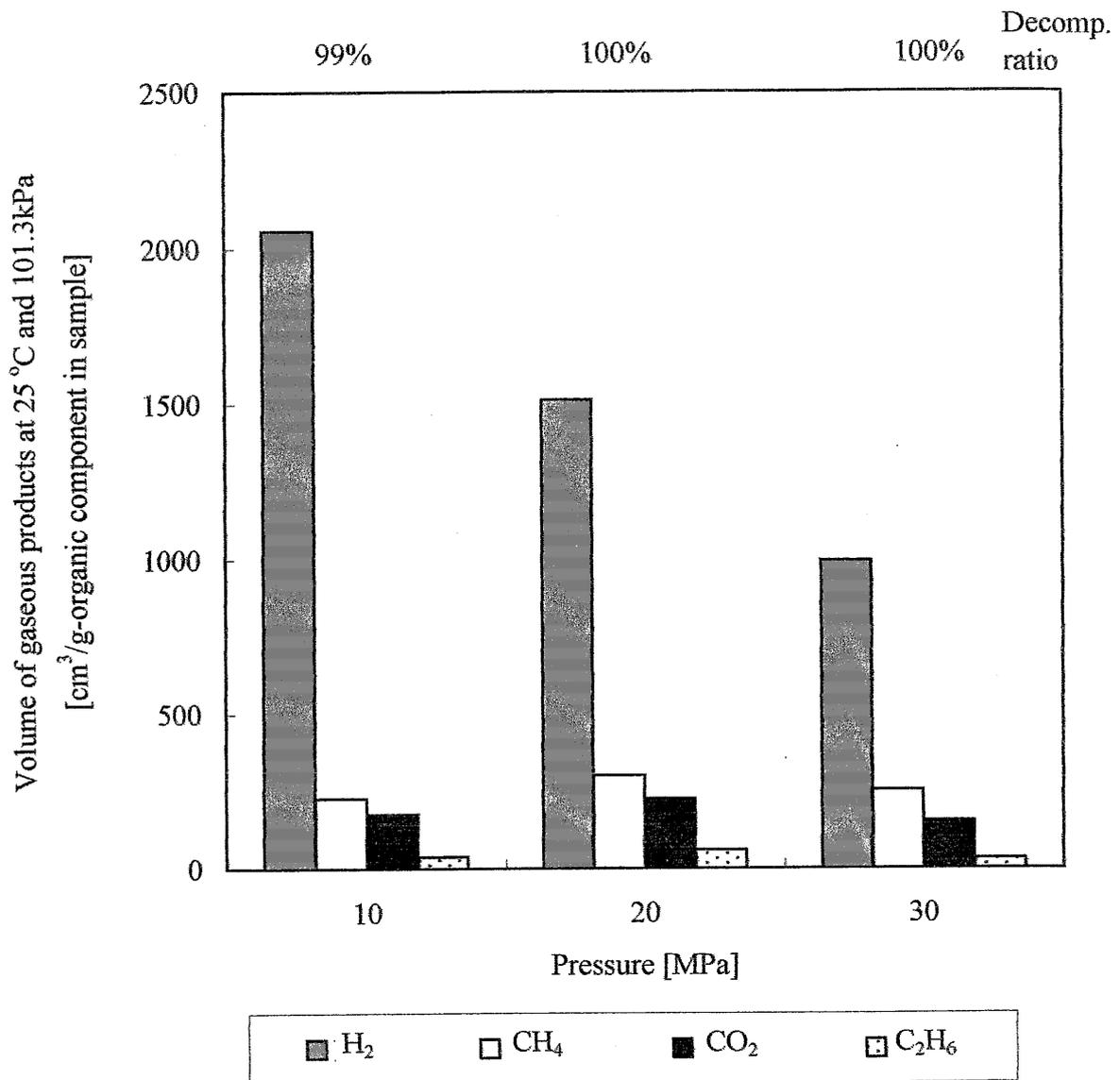


図4.6 オカラのガス化における反応圧力の影響(700°C、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

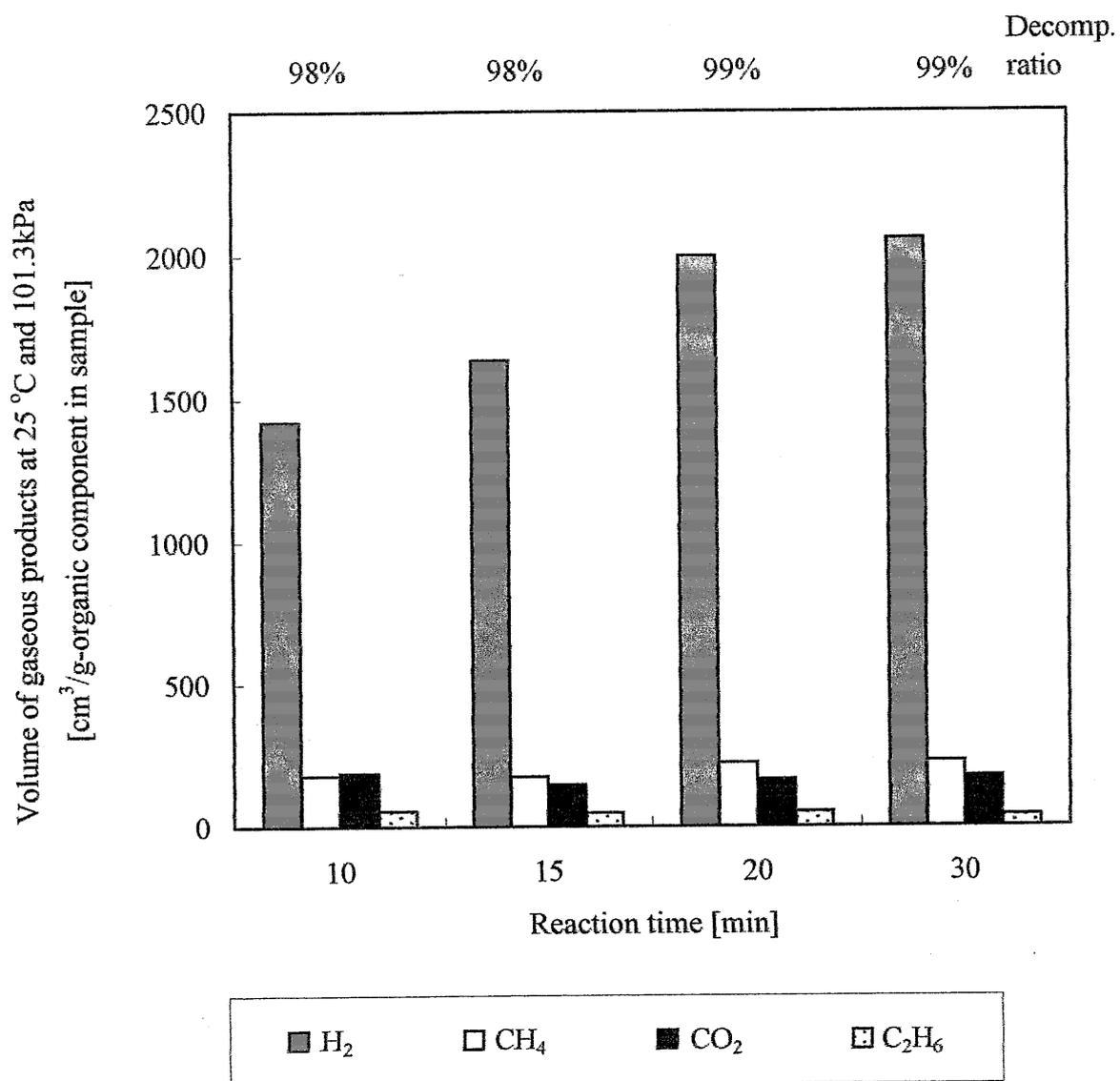


図4.7 オカラのガス化における反応時間の影響  
(700°C、10MPa、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

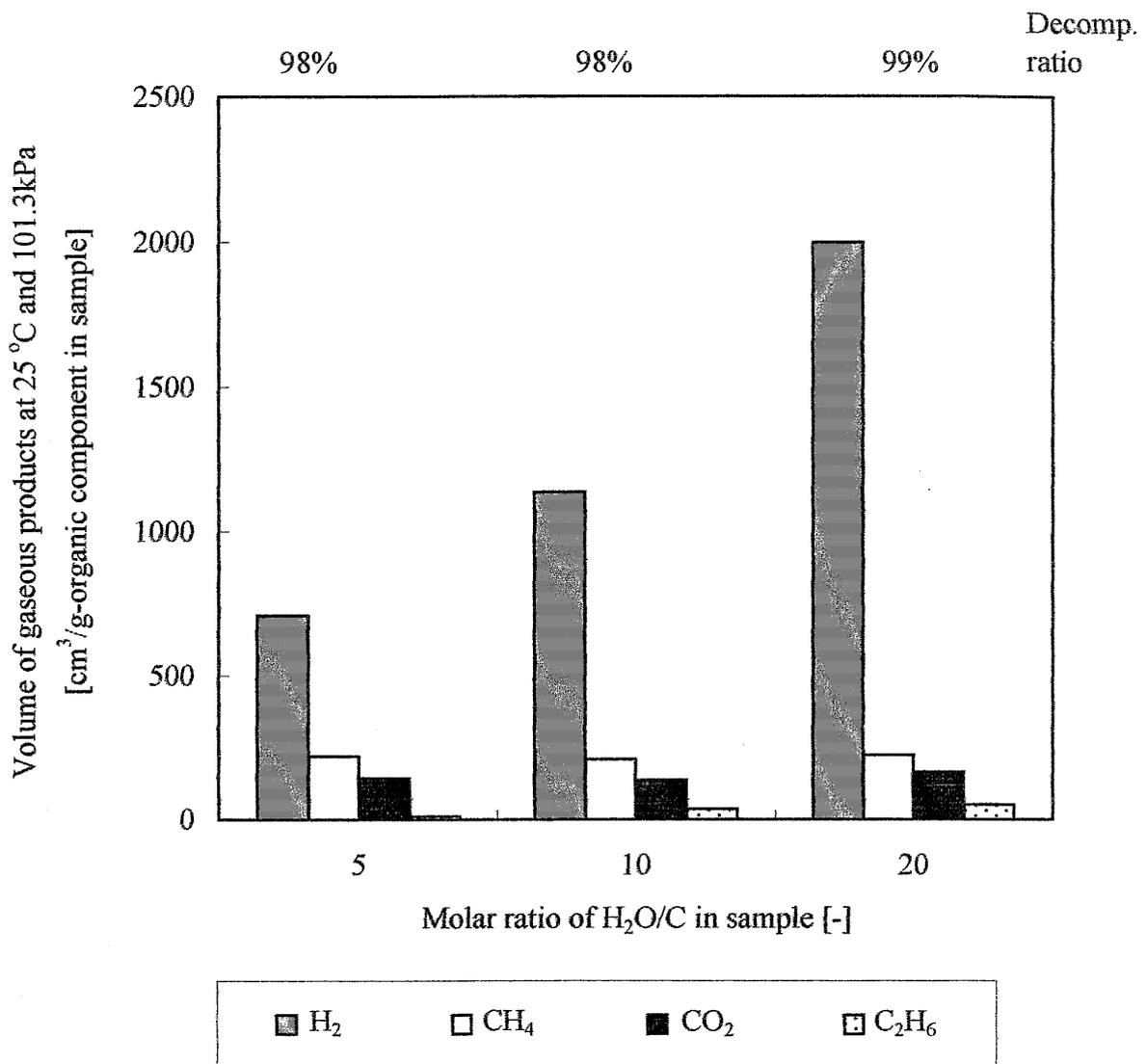


図4.8 オカラのガス化における水充填量の影響  
(700°C、10MPa、20min、20wt%KOH(対有機分))

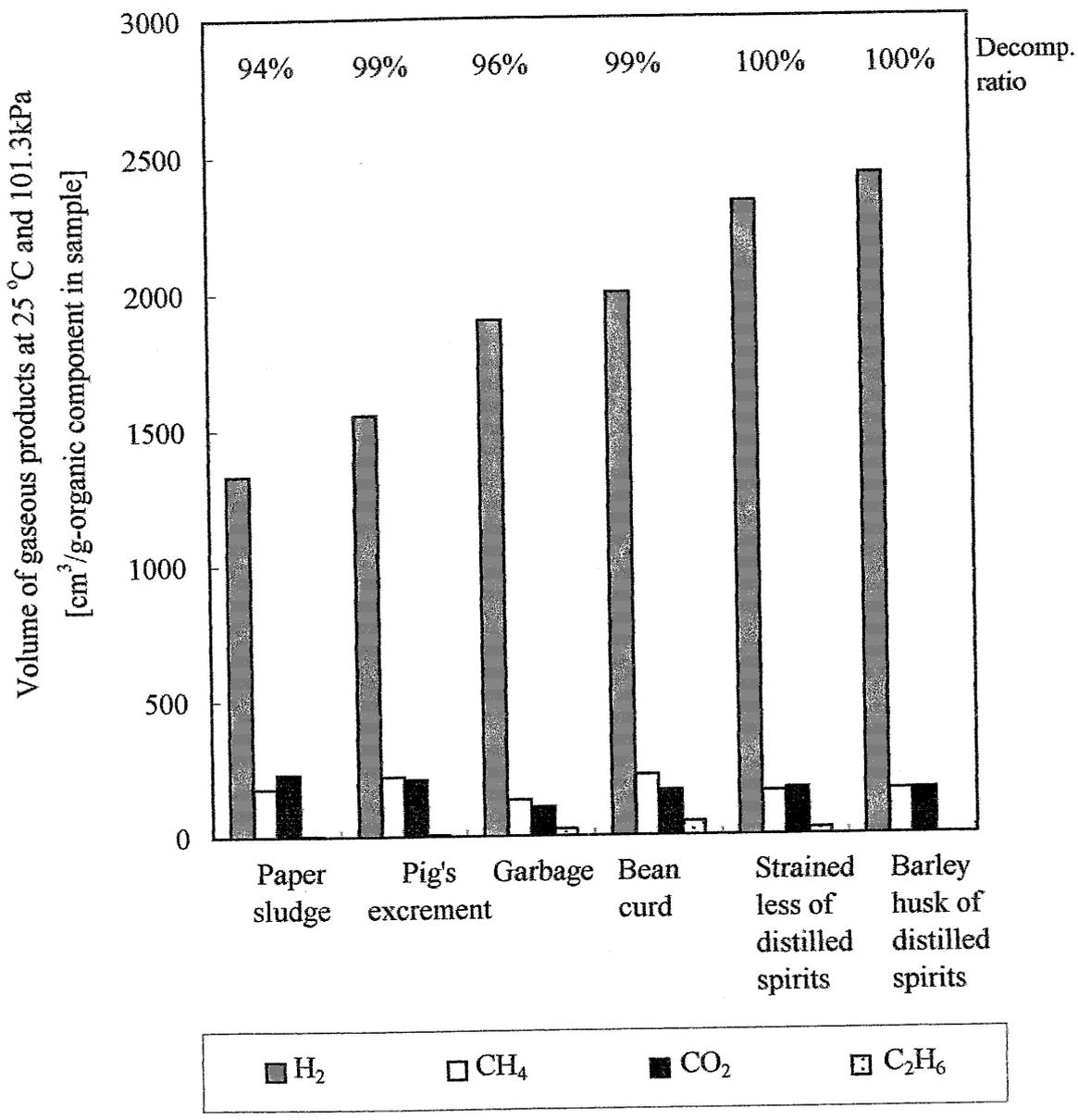


図4.9 各種バイオマス廃棄物のガス化・水素製造 (700°C、10MPa、20min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

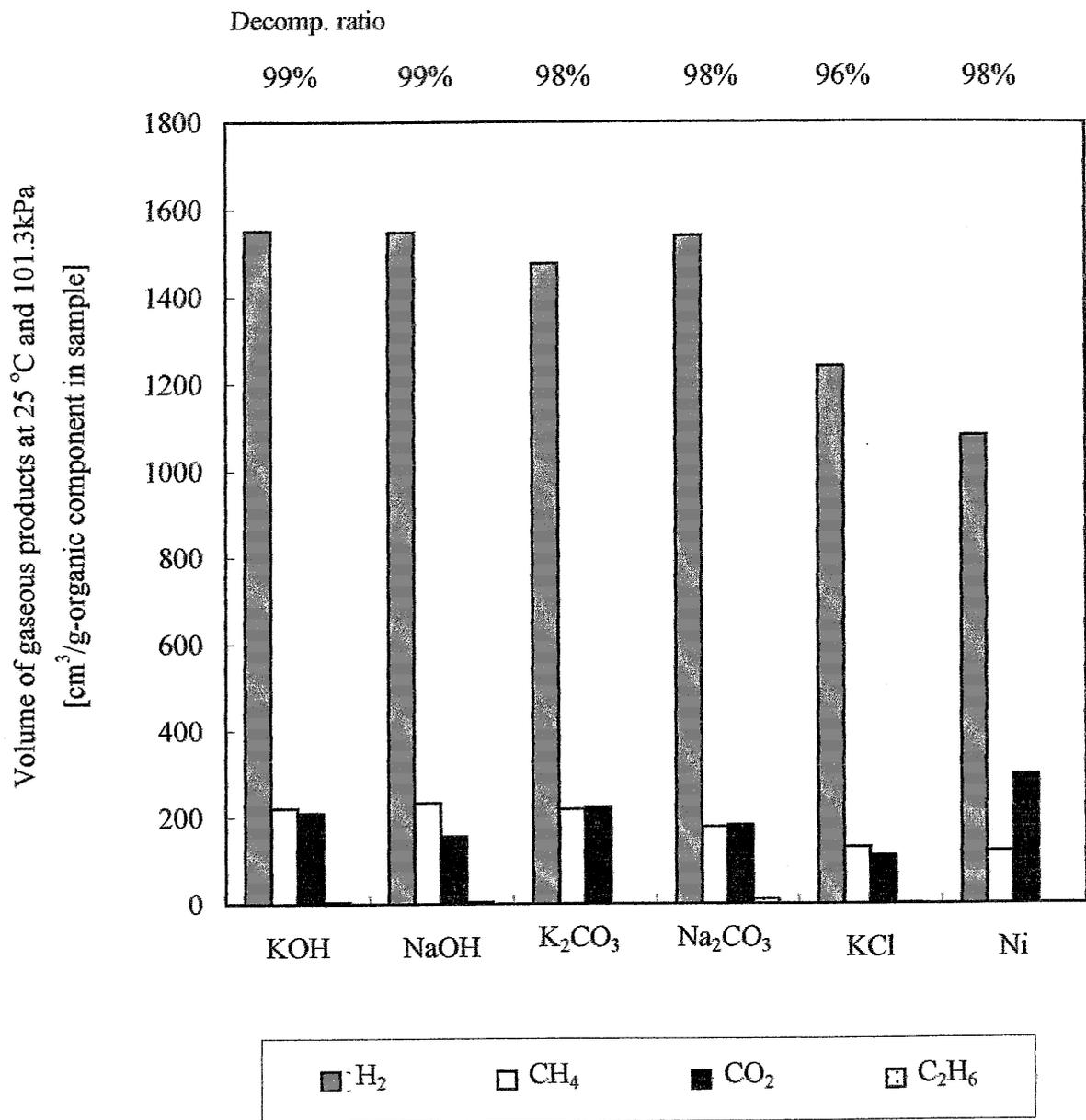


図4.10 豚ふんのガス化・水素製造に対する触媒種の効果  
 (700°C、10MPa、20min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%触媒(対有機分))

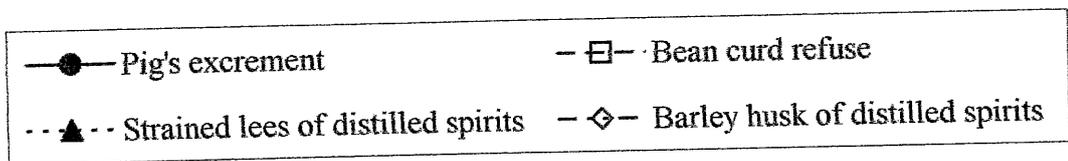
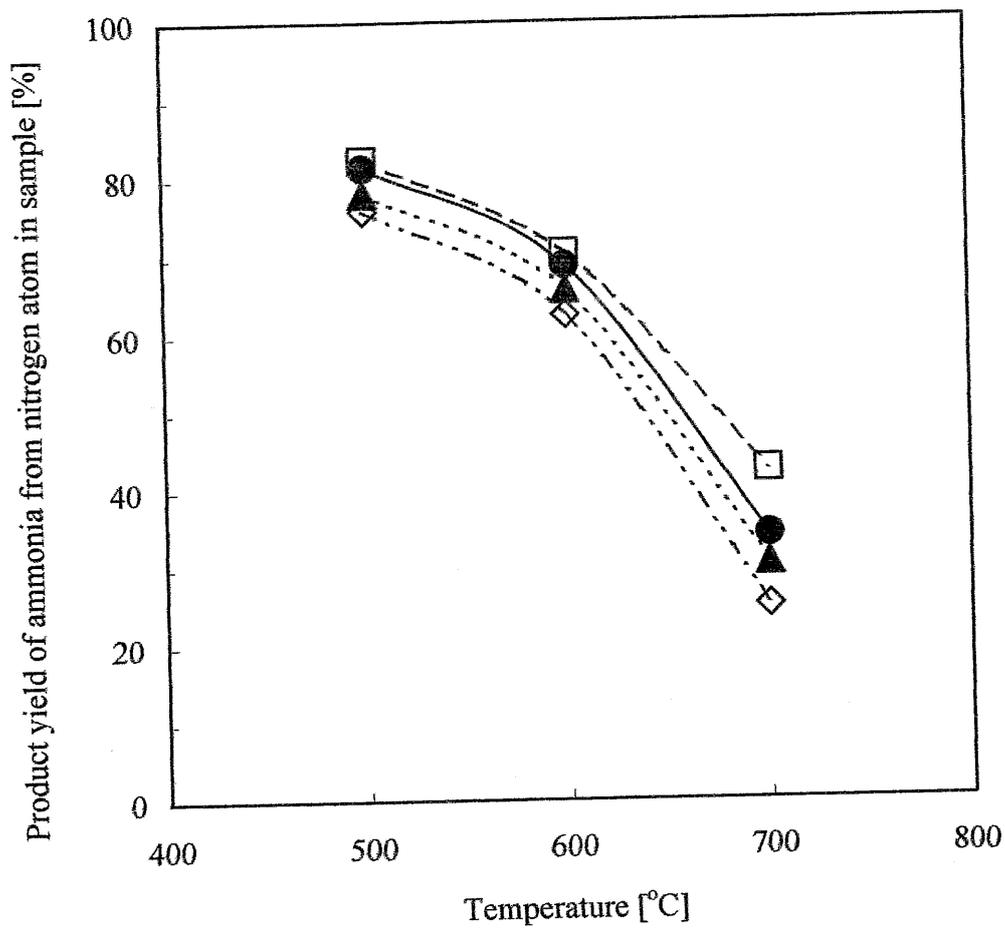


図4.11 バイオマス廃棄物のガス化におけるアンモニア生成率の温度依存性(10MPa、30min、 $H_2O/C$ モル比20、20wt%KOH(対有機分))

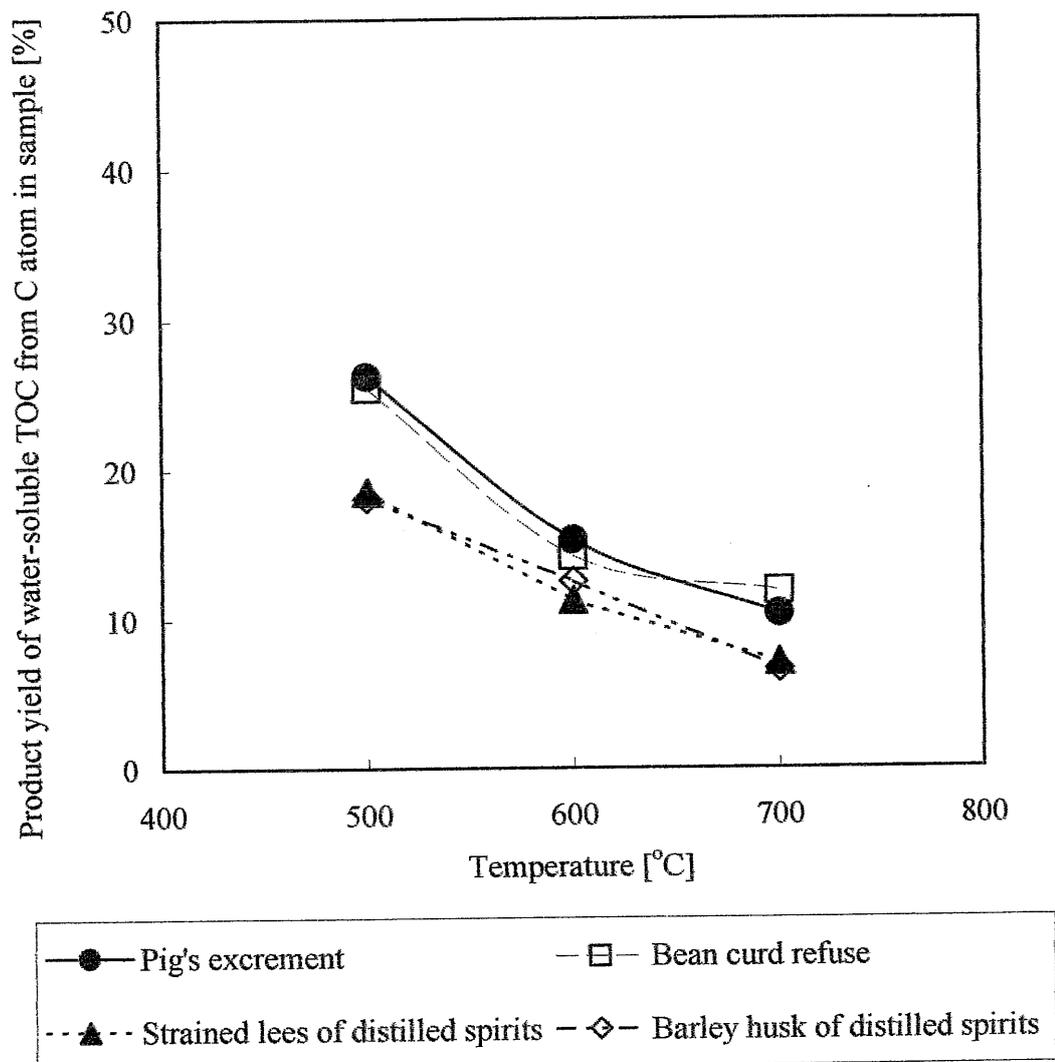


図4.12 バイオマス廃棄物のガス化におけるTOC生成率の温度依存性(10MPa、30min、 $H_2O/C$ モル比20、20wt%KOH(対有機分))

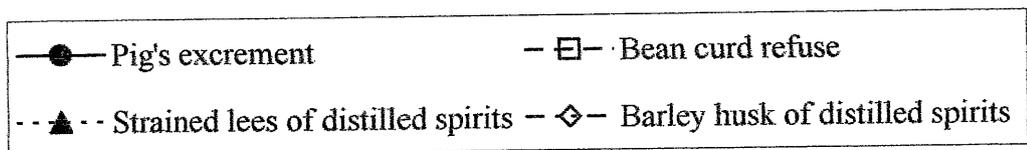
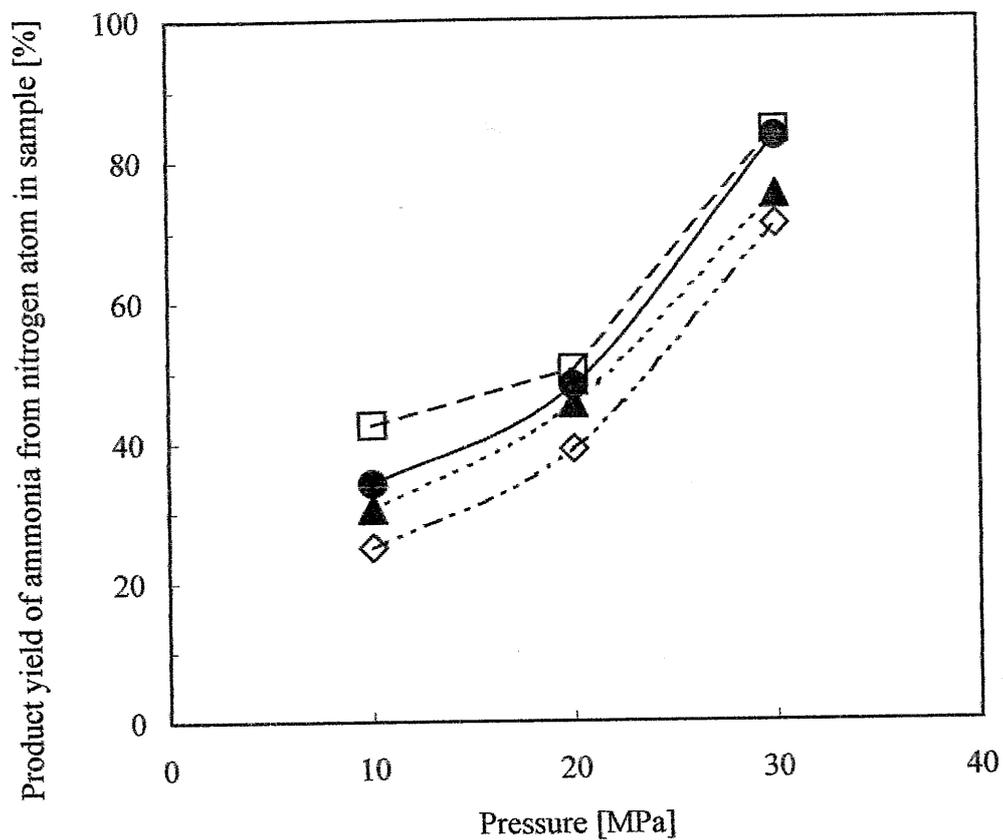


図4.13 バイオマス廃棄物のガス化におけるアンモニア生成率の圧力依存性(700°C、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

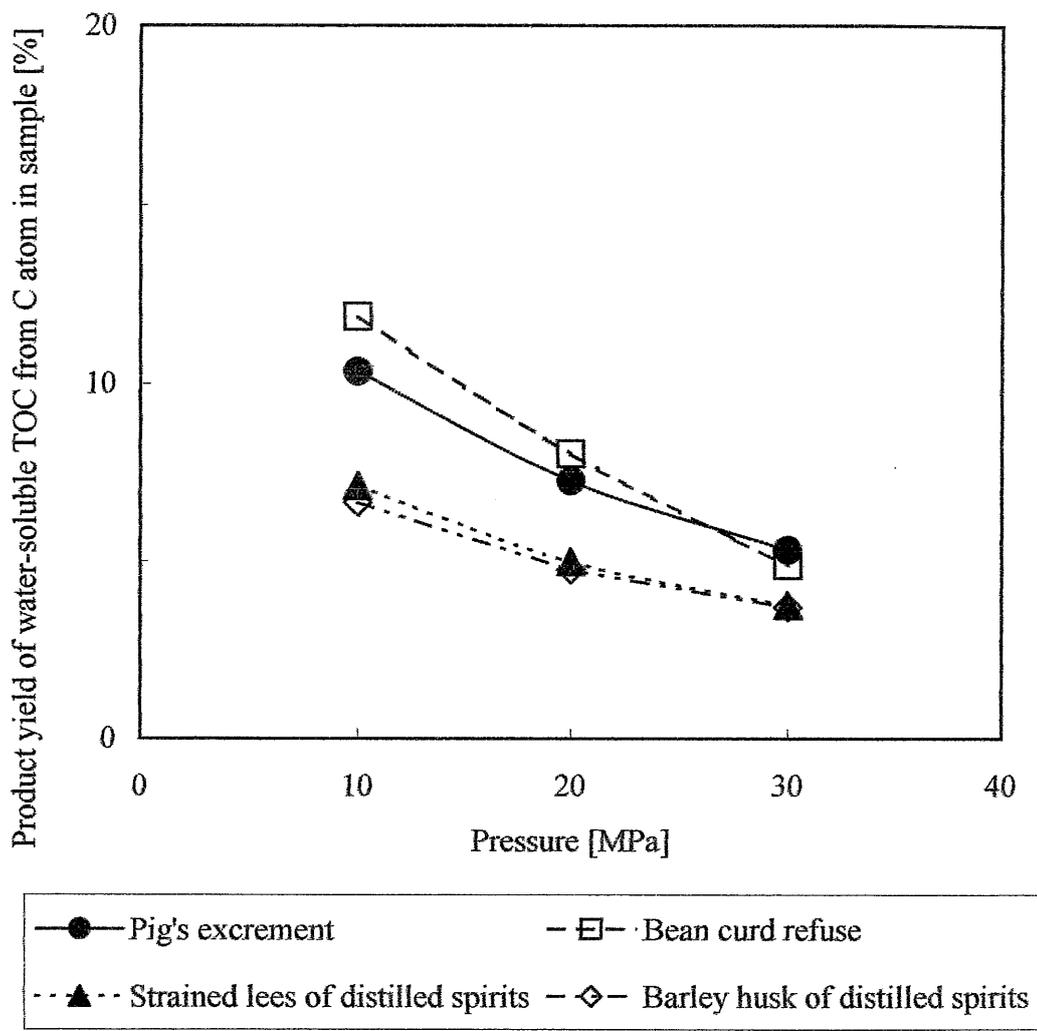


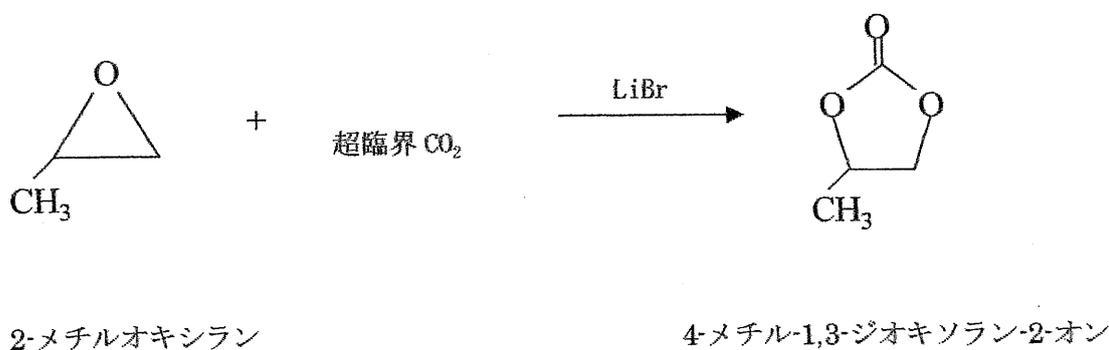
図4.14 バイオマス廃棄物のガス化におけるTOC生成率の圧力依存性(700°C、30min、H<sub>2</sub>O/Cモル比20、20wt%KOH(対有機分))

## 第5章 超臨界二酸化炭素によるカーボネート合成

### 5. 1 研究目的

本研究の目的は、超臨界二酸化炭素の反応物及び反応溶媒としての特性と有用性を明らかにするために、超臨界二酸化炭素と環状エーテルの環化付加反応によりプラスチック原料や環境負荷の少ない溶剤として重要な環状カーボネートの合成をを行い、反応速度や反応選択性に対する超臨界溶媒効果を明らかにすること、そして反応後、超臨界二酸化炭素の温度と圧力を制御することにより、超臨界二酸化炭素から目的生成物を選択的に析出させる方法を開発することである。更にこの研究は地球温暖化の原因となっている二酸化炭素を反応物及び反応溶媒として用いて化学的に固定化するので、新規の高効率二酸化炭素変換技術としても大いに期待できる。

具体的には、以下に示すように超臨界二酸化炭素と環状エーテルの 2-メチルオキシラン(プロピレンオキシド)から、臭化リチウムを触媒として環状カーボネートである 4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン(プロピレンカーボネート)の合成を検討した。



### 5. 2 二酸化炭素を原料とするカーボネート合成に関する既往の研究

二酸化炭素とオキシランのような環状エーテル化合物を反応させることによって各種カーボネートを合成できることは既に知られている。この反応は日本の研究者が世界に対して先頭を切って開拓してきた分野である。例えば、平井らは 2-メチルオキシランと二酸化炭素と水素との反応の際に 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンが副生していることを報告している<sup>1)</sup>。馬場らは 4 級アンモニウム塩、4 級ホスホニウム塩、有機スズ化合物、有機アンチモン化合物などのルイス酸を用い、幅広いオキシラン化合物を環化付加できる反応を報告している<sup>2)</sup>。これらのルイス酸を触媒に用いた溶液反応では、5 時間から 18 時間の反応時間で 100%近い収率を得ることがわかっている。また木原らは N-メチルピロリドン溶媒中、アルカリ金属ハライド、クラウンエーテルの存在下で金属塩、アンモニウム塩を触媒として、常圧下で高収率の反応が進むことを報告している<sup>3)</sup>。最近、旭化成ケミカルズ株式会社はホスゲンを用いず、エチレンオキシドを製造する際に副生する二酸化炭素を再度エチレンオキシドと反応させてエチレンカーボネートを合成する実用プラントを建設し、生産を開始したと報告している<sup>4)</sup>。

以上のように、二酸化炭素と環状エーテルの反応について、有望な触媒と反応系が見出され、極性有機溶媒中の溶液反応で高収率、高選択的にカーボネート合成が可能ながことが明らかになっており、温室効果ガスである二酸化炭素の効率のよい化学的変換法として近年その重要性が評価されている。一方、この反応の課題は溶媒と反応速度である。高い収率を得るためには N-メチルピロリドンやジメチルホルムアミドのような高価な極性溶媒を用いる必要があることと、反応速度が遅く、反応時間が 5~10 時間と長いことである。

### 5. 3 実験装置及び方法

反応装置全体の概略を図 5.1 に示す。反応装置のフローを以下に説明する。まずポンプ①から取り出した二酸化炭素は冷却器により約 3℃まで冷却されて液体二酸化炭素になった後、高圧送液ポンプ③により一定流量で送液される。もう一つの反応物の 2-メチルオキシランは高圧送液ポンプ④により送液する。また高圧送液ポンプから槽型反応器⑧の出口までの圧力は、自動背圧弁 (V-7) を用いて制御する。高圧送液ポンプを出た後、液体二酸化炭素と 2-メチルオキシランのラインは合流し、反応混合物は予熱コイル⑦で混合物の臨界温度以上に加熱されて超臨界状態になり、槽型反応器⑧でカーボネートの合成反応が進行する。反応器内には実験開始前に臭化リチウム触媒が一定量入れられており、リボンヒーター⑨で加熱されている。反応後、反応器から出た留出液は背圧弁 (V-7) で大気圧まで減圧される。この時、二酸化炭素が断熱膨張して温度が下がりドライアイスになるのを防ぐために、背圧弁出口は 80℃に加熱してある。そして内部にカーボネート吸収溶媒として約 25cm<sup>3</sup>の蒸留水を入れた 2 段の冷却トラップ⑩によりカーボネートを主成分とする生成物を吸収し回収する。その時、トラップビンは塩+氷水により約 0℃まで冷却しておく。その後、二酸化炭素の量をガスメーター⑫により測定する。

### 5. 4 流通反応の実験結果

今回、臭化リチウム触媒の存在下、環状エーテルの 2-メチルオキシランと超臨界二酸化炭素から、環状カーボネートの 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを合成するための実験を系統的に行った。反応条件の一覧を表 5.1 に示す。反応条件は大きく以下の

4つに分かれる。

- ① 30MPa の定圧下で温度を 70℃～100℃に変化させた場合(反応温度依存性)。
- ② 80℃の定温下で圧力を 15MPa～30MPa に変化させた場合(反応圧力依存性)。
- ③ 80℃、30MPa において、反応器に仕込む触媒量を 0.5～5.0g に変化させた場合(触媒重量依存性)。

ここで、反応器中の触媒の体積は反応器全体の 5%以下なので無視可能であり、反応器への流入物及び流出物中の超臨界二酸化炭素以外の成分のモル分率は合計しても 4%以下なので、反応器へ出入りする物質は超臨界二酸化炭素単一成分と見なした。

反応実験において、反応時間と反応物注入量、未反応物量、生成物量の関係を示す一例を図 5.2 に示す。図の縦軸の反応物注入量、未反応物量、生成物量はいずれも 1.5 時間の間に反応器に流入あるいは反応器から留出してきた物質のモル数である。また図 5.2 中に示す、矢印の範囲時間の物質平均値を用いて各反応速度定数を計算した。

反応温度依存性の検討について、反応圧力 30MPa において、反応温度 70～100℃まで変化させて、未反応物と生成物のモル流量の時間変化を測定した。図 5.3 に 2-メチルオキシランの転化率と 3 種類の生成物の選択率の温度依存性を示す。反応温度が 70℃から 100℃に上がるにつれて 2-メチルオキシランの転化率が上昇した。この時、目的生成物の 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの選択率は 80℃までは温度上昇と共に増加し、80℃～90℃までは 96%とほぼ一定だったが、100℃になると少し減少した。100℃において 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの選択率が若干下がったのは、高温のために 1,2-プロパンジオールと 1-プロモ-2-プロパノールへの副反応が若干進行したためである。今回の実験結果から、反応温度 80℃が最適な温度条件であることがわかった。

反応圧力依存性の検討について、反応温度 80℃において、反応圧力を 15MPa～30MPa まで変えて、未反応物と生成物のモル流量を測定した。図 5.4 に 2-メチルオキシランの転化率と 3 種類の生成物の選択率の圧力依存性を示す。15MPa で 2-メチルオキシランの転化率は約 80%と高い値になったが、反応圧力が高くなるにつれて反応が進みにくくなり、転化率は下がっていった。一方、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの選択率は 15MPa の時の 90%から、圧力上昇と共に徐々に上昇し、30MPa では 96%となった。それに対して、2つの副生成物の選択率は反応圧力の上昇とともに下がっていった。今回の実験結果から、反応圧力 15MPa が最適な圧力条件だった。

触媒重量依存性の検討について、反応温度 80℃、圧力 30MPa において、触媒の仕込み重量を 0.5～5g まで変えて実験を行った。図 5.5 に 2-メチルオキシランの転化率と 3 種類の生成物の選択率の触媒重量依存性を示す。触媒重量の増加とともに 2-メチルオキシランの転化率も上がり、触媒重量 5.0g の時 49%だった。一方、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの選択率は、触媒重量 3.0g までは触媒重量と共に増加し、それ以降は 96%という高い値でほぼ一定だった。また 2つの副生成物の選択率は触媒重量の増加とともに減少した。

表 5.1 カーボネート合成反応の反応条件

①反応温度依存性(圧力：30MPa、触媒量：3g)				
温度 [℃]	70	80	90	100
②反応圧力依存性(温度：80℃、触媒量：3g)				
圧力 [MPa]	15	20	25	30

③触媒重量依存性(温度：80℃、圧力：30MPa)					
触媒量 [g]	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0

## 5. 5 反応速度解析

今回取り扱った環状カーボネートの合成反応の反応速度解析を行った。図 5.6 に示すように、生成物の同定結果から、取り扱う反応系は3つの基本的な反応を含む並列反応と仮定した。反応(1)は主反応であり、反応(2)と(3)は副反応である。ここで副生成物のアセトンとプロパナールは他の生成物に比べて微量なために無視した。更にこれら3つの反応はいずれも反応物の2-メチルオキシラン濃度について一次反応と仮定した。

主生成物の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンは2-メチルオキシランと二酸化炭素から生成するので両者の濃度に依存するが、二酸化炭素が2-メチルオキシランに対して大過剰であることから、二酸化炭素の濃度は反応中不変と見なし、2-メチルオキシランの一次反応と仮定した。今回の反応器は連続槽型反応器である。反応器内は常にマグネチックスターラーにより攪拌されているので、完全混合の流動状態とみなせる。反応器の物質収支を合わせて図 5.6 に示す。

反応器中には  $w$ [g] の臭化リチウム触媒が仕込まれている。反応器入り口から  $F_i^0$ [mol/min] のモル流量の反応物  $i$  が流入し、出口から  $F_i$  [mol/min] のモル流量で生成物  $i$  が留出する。ここで  $i=A, B, C, D$  は反応物の2-メチルオキシラン、生成物の4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1-プロモ-2-プロパノール、1,2-プロパンジオールに対応する。

また反応器内の反応物の滞留時間は以下のように計算した。反応物中の二酸化炭素と

2-メチルオキシランのモル流量比は 20 以上で、2-メチルオキシラン 1 モルからすべての生成物は 1 モル生じるので、反応器中の二酸化炭素と(反応物+生成物)のモル比は、入り口での二酸化炭素と 2-メチルオキシランのモル比を越えることはない。このために、反応器中には反応温度と圧力の純粋な超臨界二酸化炭素が流れていると仮定し、以下の式から滞留時間を計算した。

$$t_R [\text{min}] = \frac{V [\text{cm}^3]}{v_{in} [\text{cm}^3 / \text{min}]}$$

ここで  $t_R$  は反応器中の滞留時間、 $V$  は反応器の内容積で今回は  $56.5 \text{cm}^3$ 、 $v_{in}$  は反応温度、圧力下での純粋な二酸化炭素の体積流量であり、次式から求める。

$$v_{in} [\text{cm}^3 / \text{min}] = F_{CO_2} [\text{mol} / \text{min}] \times v^0 [\text{cm}^3 / \text{mol}]$$

ここで  $F_{CO_2}$  は超臨界二酸化炭素のモル流量、 $v^0$  は反応温度、圧力における純粋な二酸化炭素のモル体積であり、IUPAC データ集や状態方程式から入手する。

連続槽型反応器の設計方程式を以下に示す。ただし今回の反応速度は固体触媒の重量基準である。

$$r_A = \frac{F_A - F_A^0}{w} = -(k_1 + k_2 + k_3)C_A \quad \dots \dots \quad (5.1)$$

$$r_B = \frac{F_B - F_B^0}{w} = k_1 C_A \quad \dots \dots \dots \quad (5.2)$$

$$r_C = \frac{F_C - F_C^0}{w} = k_2 C_A \quad \dots \dots \dots \quad (5.3)$$

$$r_D = \frac{F_D - F_D^0}{w} = k_3 C_A \quad \dots \dots \dots \quad (5.4)$$

ここで、 $r_A \sim r_D$  は成分 A~D の反応速度、 $k_1 \sim k_3$  は図 5..6 中の反応(1)~(3)式の触媒重量基準の反応速度定数 [ $\text{cm}^3 / (\text{min} \cdot \text{g-cat})$ ]、 $C_A$  は成分 A すなわち反応物のモル濃度 [ $\text{mol} / \text{cm}^3$ ]であり、次式より計算する。

$$C_A [\text{mol}/\text{cm}^3] = \frac{(w_A/M_w)/t}{v_{in}}$$

ここで、 $w_A$ は成分 A すなわち 2-メチルオキシランの反応時間  $t$  [min] の間の重量変化 [g] であり、 $M_w$  は成分 A の分子量である。今回  $M_w$  は 2-メチルオキシランの分子量 58.08 である。上式の分子は成分 A のモル流量 [mol/min]、分母  $v_{in}$  はこのページの上で説明したように、反応温度、圧力下における純粋な二酸化炭素の体積流量 [cm<sup>3</sup>/min] である。

反応に対する実験データから速度定数を決定する場合、今回は (5.1) ~ (5.3) 式の連立方程式を用いて決定した。

反応速度定数を決定するための反応実験について、図 5.1 の装置図を用いて説明する。反応器に二酸化炭素を充填したまま容器の温度を所定の反応温度まで上げる。その後、高圧送液ポンプにより液体二酸化炭素と 2-メチルオキシランを反応器に注入し、一方で、反応器出口から背圧弁を用いて圧力を一定値に維持しながら、一定流量で生成物 + 未反応物を抜き出す。反応物を注入し始めてから数時間 ~ 10 時間ほどは反応器出口流量中に生成物は全く見られないが、その後徐々に生成物濃度が上昇していく。これは反応初期では、できた生成物は超臨界二酸化炭素中への溶解度があまり大きくないために、反応容器中にたまってしまったためと推測している。

その後、反応物のみならず生成物も反応器出口から出るようになる。約 5 ~ 10 時間後、2-メチルオキシランの注入量と 3 種類の生成物の留出量が安定してから、これらの注入および留出量が安定した範囲の 2-メチルオキシラン注入量、2-メチルオキシラン留出量、各生成物の留出量の平均をとり、式 (5.1) ~ (5.3) を用いて各反応速度定数を算出した。得られた速度定数をまとめて表 5.2 に示す。

表 5.2 反応速度定数のまとめ

①温度依存性(圧力：30MPa、触媒量：3g、滞留時間：30min)					
温度 [°C]	70	80	90	100	
k1	0.0140	0.1934	1.1470	7.8964	
k2	0.0024	0.0013	0.0052	0.0511	
k3	0.0046	0.0069	0.0420	0.4763	
②圧力依存性(温度：80°C、触媒量：3g、滞留時間：30min)					
圧力 [MPa]	15	20	25	30	
k1	2.8991	1.8167	0.9943	0.1934	
k2	0.0308	0.0322	0.0235	0.0013	
k3	0.1829	0.1156	0.0644	0.0069	
③触媒重量依存性(温度：80°C、圧力：30MPa、滞留時間：30min)					
触媒量 [g]	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
k1	0.0366	0.070	0.1159	0.1934	0.2783
k2	0.0032	0.0036	0.0016	0.0013	0.0003
k3	0.1580	0.0134	0.0098	0.0069	0.0127

ただし、 $k_1$ ：4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、

$k_2$ ：1-ブロモ-2-プロパノール、

$k_3$ ：1,2-プロパンジオール

### 5. 5. 1 反応速度定数の温度依存性

今回得られた反応速度定数は温度及び圧力依存性を持っている。その中で、温度依存性は以下のアレニウスの式により表される。

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2}$$
$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (5.5)$$

ここでEaは活性化エネルギー、Aは頻度因子、Rは気体定数、Tは絶対温度である。(5.5)式の両辺の対数をとると次の式になる。

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (5.6)$$

その結果、 $\ln(k)$ を $1/T$ に対してプロットすると直線が得られ、その傾きから活性化エネルギーが決定できる。

表 5.2 に示すように、反応圧力 30MPa、触媒量約 3g、反応器内滞留時間約 30 分において、反応温度 70°C~100°Cの反応速度定数の対数と絶対温度で表した反応温度の逆数のプロットを図 5.7 に示す。3 つの反応について、各々のプロットはほぼ互いに平行な直線上に並んでいる。その時の直線の式を図中に示す。またこの直線の傾きから求めた 3 つの反応の活性化エネルギーを表 5.3 に示す。通常反応の活性化エネルギーが数 10~100kJ/mol 程度なのに比べて今回の値は少し大きい値である。

表 5.3 各反応の活性化エネルギー

物質	活性化エネルギー [kJ/mol]
4-メチル-1,3-ジオキソラン -2-オン	221.6
1-プロモ-2-プロパノール	200.6

1,2-プロパンジオール	231.6
--------------	-------

### 5. 5. 2 反応速度定数の圧力依存性

反応速度定数の圧力依存性は次式で表される。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (5.7)$$

$$\Delta V^* = \bar{V}(\text{活性複合体}) - \bar{V}(\text{反応物})$$

ここで  $V$  は活性化体積といわれ、活性複合体と反応物の部分モル体積の差である。超臨界流体中では、超臨界状態の溶媒分子はポテンシャルエネルギーと運動エネルギーがちょうどバランスするあたりなので、電荷分離して極性が大きくなった活性複合体が存在すると、ただちにその回りに集まって、いわゆる選択的溶媒和現象を引き起こす。その結果、活性複合体の回りでは超臨界溶媒分子の収縮が起こり、 $\Delta V^*$  が大きな負の値になる。臨界点の近傍では  $\Delta V^*$  が  $-5000 \text{ cm}^3/\text{mol}$  よりも小さくなることがある。その結果、式(5.7)より右辺が大きな正の値となるので、圧力  $P$  が増加すると、 $\ln k$  すなわち速度定数  $k$  は大きく上昇する。これが超臨界流体中で反応がしばしば大幅に加速化される理由である。

表 5.2 において、反応温度  $80^\circ\text{C}$ 、触媒量  $3.0 \text{ g}$ 、反応器滞留時間  $30$  分において、圧力を  $15$ 、 $20$ 、 $25$ 、 $30 \text{ MPa}$  と変化させた時の 3 つの反応の速度定数を反応圧力に対してプロットした。その結果を図 5.8 に示す。またその時の活性化体積の値を図 5.9 に示す。以前の深井らのデータでは 3 つの反応共に、 $20 \text{ MPa}$  付近に速度定数の極大値が存在したが、今回繰り返し速度定数を測定したところ、低圧側になるほど反応速度定数が増加することがわかった。

次に活性化体積の計算方法の一例を示す。図 5.8 に示すように、各反応速度定数の対数を圧力に対してプロットした結果得られる曲線を用いる。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (5.8)$$

### 5. 5. 3 反応速度定数の触媒重量依存性

表 5.2 から温度 80°C、圧力 30MPa、反応器内滞留時間 30 分において、触媒重量が 0.5g、1.0g、2.0g、3.0g、5.0g の速度定数を選び出し、図 5.10~5.11 に反応速度定数と触媒重量の両対数プロットを示す。図 5.10 から明らかなように、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンについては直線関係が得られ、その傾きは約 1.0 であった。この結果、今回の主反応速度定数は触媒重量に関して一次である。一方、図 5.11 に示すように 2 つの副反応については、触媒が増加すると速度定数が減少するという傾向が得られた。今後の検討課題である。

## 5. 6 カーボネートの選択的析出分離

### 5. 6. 1 実験装置

分離装置の全体の概略を図 5.12 に示す。装置概要は 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン合成装置の反応器を外し、自動背圧弁 (V-6) の下流側に分離器 (56.5cm<sup>3</sup>) 内の圧力を調節するためのもう一つ自動背圧弁 (V-7) を取り付けたものである。

分離装置のフローを説明する。今回は合成+分離精製の複合実験は行わなかった。その代わりに一定割合で混合された反応物+未反応物の混合物を用いて、その混合物が分離器内でどれくらい精製できるかを検討した。まず冷却器③により約 3°C まで冷却された液体二酸化炭素を高圧ポンプ④を用いて供給した。次に所定の割合で混合された生成物 (4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、1,2-プロパンジオール、1-ブromo-2-プロパノール) と未反応物 (2-メチルオキシラン) を高圧ポンプ④' で送液した (混合割合は表 5.4 に示す)。この時、分離器上流までの圧力は自動背圧弁 1 (V-6) によって制御した。

高圧送液ポンプから出た後、二酸化炭素と生成物+未反応物は合流し、加熱ヒーター⑦により臨界温度以上に昇温され超臨界状態になった。この超臨界二酸化炭素に生成物+未反応物が溶解した状態を、通常のコ成実験後、反応器から留出した生成物+未反応物の状態と仮

定した。

自動背圧弁 1(V-6)の手前で超臨界状態になった二酸化炭素と生成物+未反応物の混合流体を自動背圧弁 1(V-6)を通して槽型分離器⑩に送り込み、一定時間ごとに分離器内に析出した生成物+未反応物混合物の一部を回収し(回収方法は後述)ガスクロで定量した。ここで分離器内の温度はリボンヒーター⑪、圧力は自動背圧弁 2(V-7)によって調節した。また生成物+未反応物の混合溶液の流量は電子天秤⑥で測定した。そしてガスクロの定量結果から、生成物+未反応物中の目的生成物が、分離器内で選択的に析出し精製できたかどうかを計算した。

## 5. 6. 2 結果と考察

### (1) 圧力依存性

分離器内に析出した各成分の組成、回収率と分離器内の圧力の関係を図 5. 13、5. 14 に示す。図 5. 13 に分離器内で回収された各成分のモル%の圧力依存性を示す。目的生成物の 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンのモル%は、すべての圧力条件において 91%前後と安定して高い値となった。分離器入り口の 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンのモル%が 78%であることから、今回の分離器内の圧力条件で 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを高純度で回収できることがわかった。一方、2-メチルオキシランのモル%は圧力の増加と共に若干増加はしたが、そのモル%は分離器入り口の 16%から 7%まで減少した。また 1,2-プロパンジオールのモル%はどの圧力条件においても分離器入り口の 5%から 1.6%前後まで減少した。

図 5. 14 に分離器内における各成分の回収率の圧力依存性を示す。圧力が上がるにつれて、4-メチル-1,3-ジオキソラン 2-オン、2-メチルオキシラン、1,2-プロパンジオールともに回収率が下がっていくことがわかる。これは圧力の上昇により超臨界二酸化炭素の溶解力が上がり、分離器外に流れ出る量が多くなったためである。

### (2) 温度依存性

分離器中での目的生成物の選択的回収に対する温度の影響についての実験結果を図 5.15、5.16 に示す。図 5.15 に分離器回収物中の各成分の組成の温度依存性を示す。分離器内の温度が上がるにつれて、分離器内の析出物中の 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンのモル%は若干上昇し、2-メチルオキシランのモル%は下がった。分離器内温度 50°Cにおいて 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンのモル%は、分離器に入る前の混合溶液のモル%は 78%から 94%まで増加した。一方、2-メチルオキシランのモル%は、16%から 4%まで減少した。このことから分離器内温度を 35°Cから 50°Cまで上げるにより、目的生成物である 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを高濃度で回収できることがわかった。また 1,2-プロパンジオールのモル%はどの温度条件においても 1.7%前後であった。

図 5.16 に分離器内における各成分の回収率の温度依存性を示す。分離器内温度が上がるにつれ、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、2-メチルオキシランの回収率は下がっていった。50°Cでは 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの回収率は 68%、一方の 2-メチルオキシランの回収率は 16%となった。これは先程も記述したが温度の上昇により二酸化炭素の溶解度が増加したためである。1,2-プロパンジオールの回収率はすべての温度条件において 25%であった。もともと混合溶液に入っている量が非常に少ないために、分離器内で僅かに回収された場合でも今回の結果のように 25%とある程度高い値になったと考えられる。

## 5.7 結言

連続槽型反応器を用いて、超臨界二酸化炭素を原料及び反応溶媒として環状エーテルの 2-メチルオキシランと反応させて環状カーボネートの連続合成を行ったところ、30 分以内の短い反応時間でほとんどが反応選択率 90%以上という高い値で 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンを合成できた。従来の N-メチルピロリドンやジメチルホルムアミド等の極性液体溶媒中では収率はほぼ 100%であったが、10~12 時間という長い反応時間が必要とした。今回用

いた超臨界二酸化炭素溶媒中では、その溶媒の大きな溶解力により反応場が気液二相から超臨界均一相に移行するので反応速度が大幅に増大し、短時間で反応を完済することが可能になった。

連続槽型反応装置の下流側に分離器を取り付け、目的生成物の 4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンの濃縮回収実験を行った。すべての分離条件において、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンを 1.3~1.5 倍に濃縮して回収することができた。2つの副生成物の 1,2-プロパンジオール、1-プロモ-2-プロパノールは分離器内で回収されなかった。また反応物質の 2-メチルオキサランは分離器内で回収されたが、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンよりもそのモル数は少なかった。今回の分離装置で 4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オンのみ高純度化して回収できることがわかった。

#### 参考文献

- 1) H. Hirai and H. Koimura., *Chem. Lett.*, 517(1977)
- 2) M. Fujiwara, A. Baba, H. Matsuda, *J. Heterocyclic Chem.* **26**, 1659(1989)
- 3) (a) N. Kihara, *Doctor Thesis, Tokyo Institute of Technology* (1994); (b) N. Kihara, N. Hara and T. Endo, *J. Org. Chem.*, **58**, 6198(1993)
- 4) シーエムシー出版, 月間ファインケミカル 11 月 15 日号, (2003)

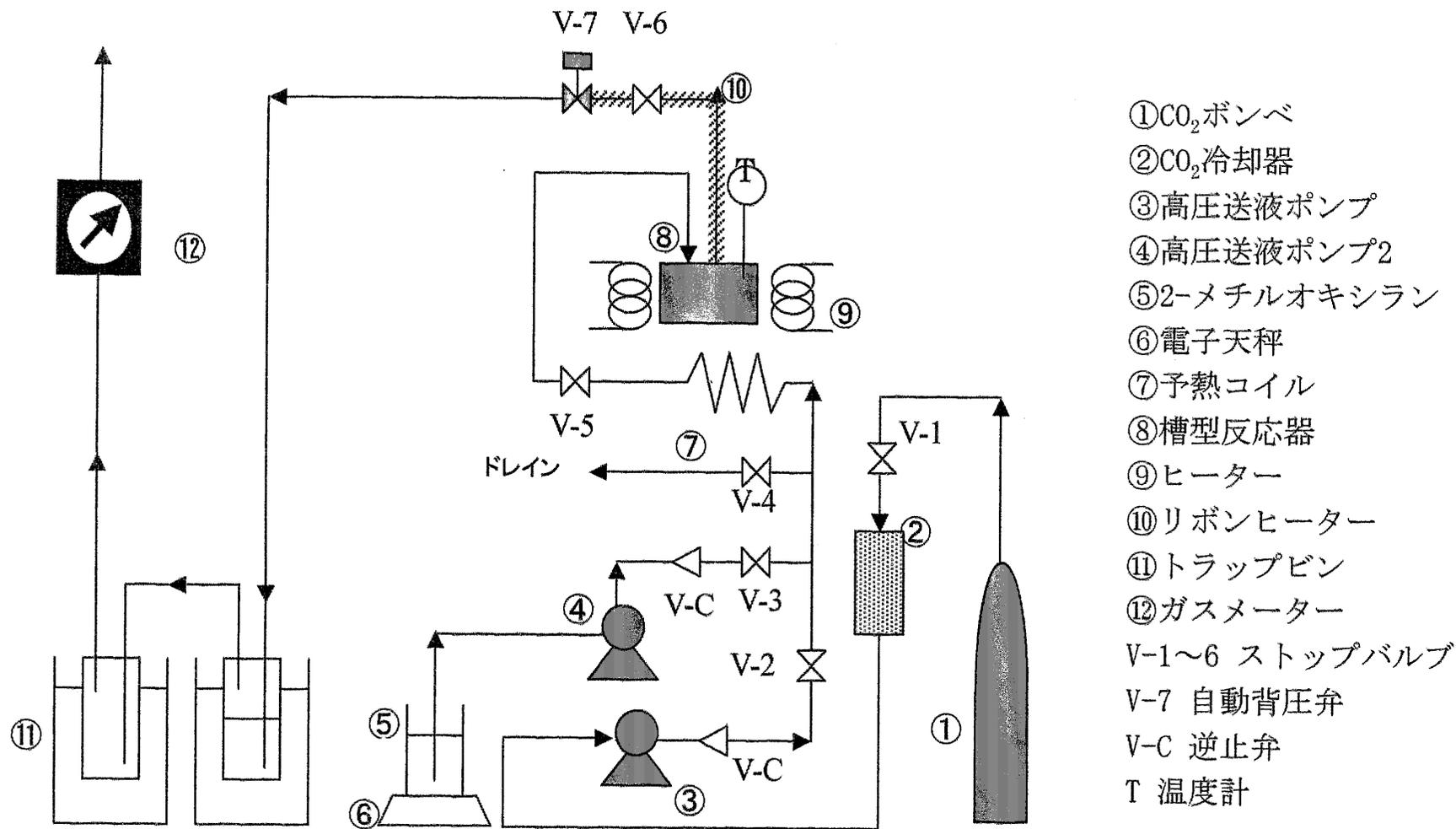


図 5.1 超臨界二酸化炭素を用いる流通式カーボネート合成反応装置

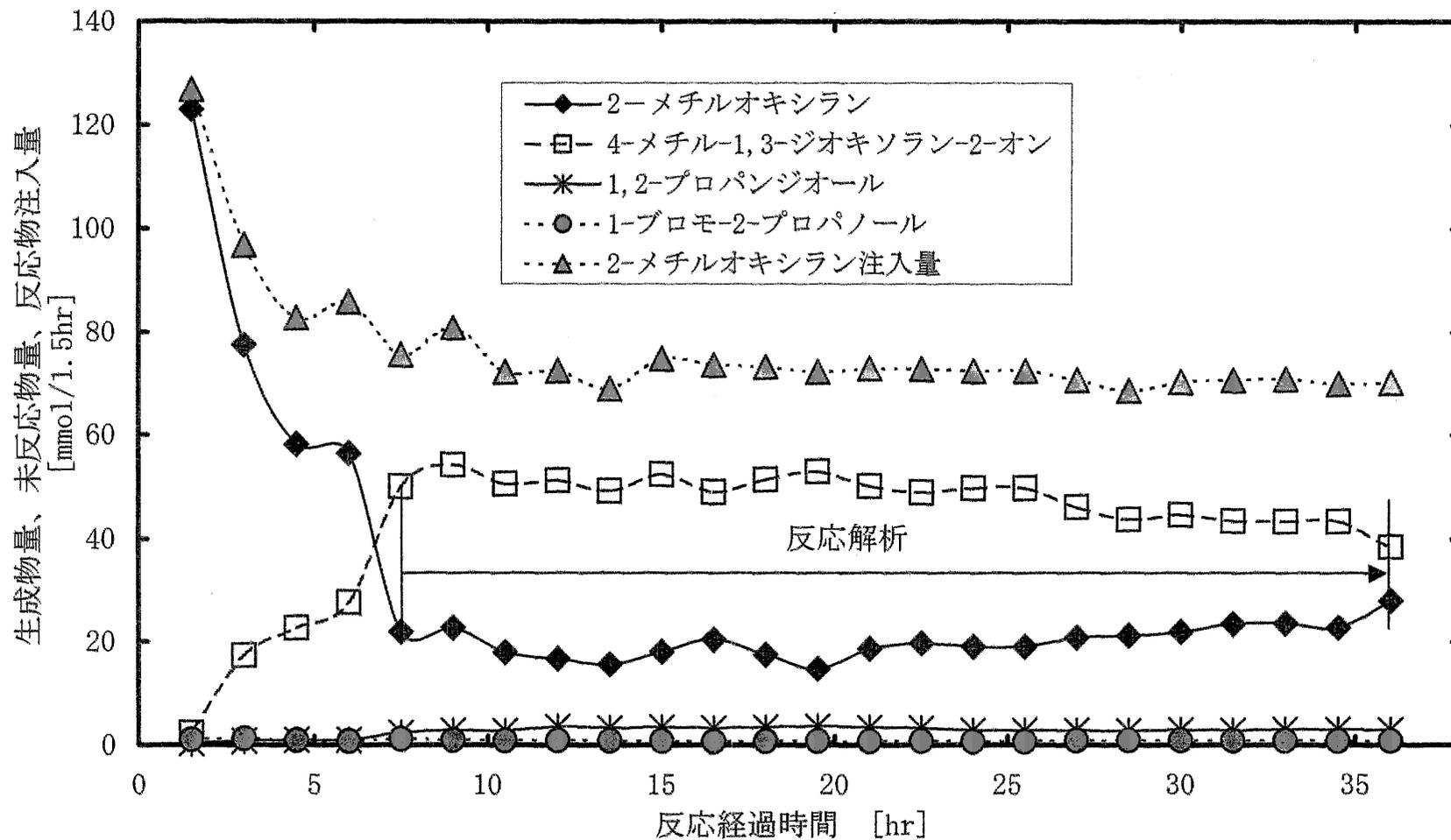


図5.2 反応物注入量、生成物量、未反応物量と反応経過時間の関係(反応圧力依存性)  
 [T=80°C、P=20MPa、触媒LiBr=3.068g、滞留時間=25.810min、  
 CO<sub>2</sub>=2.189cm<sup>3</sup>/min (反応条件での流量) ]

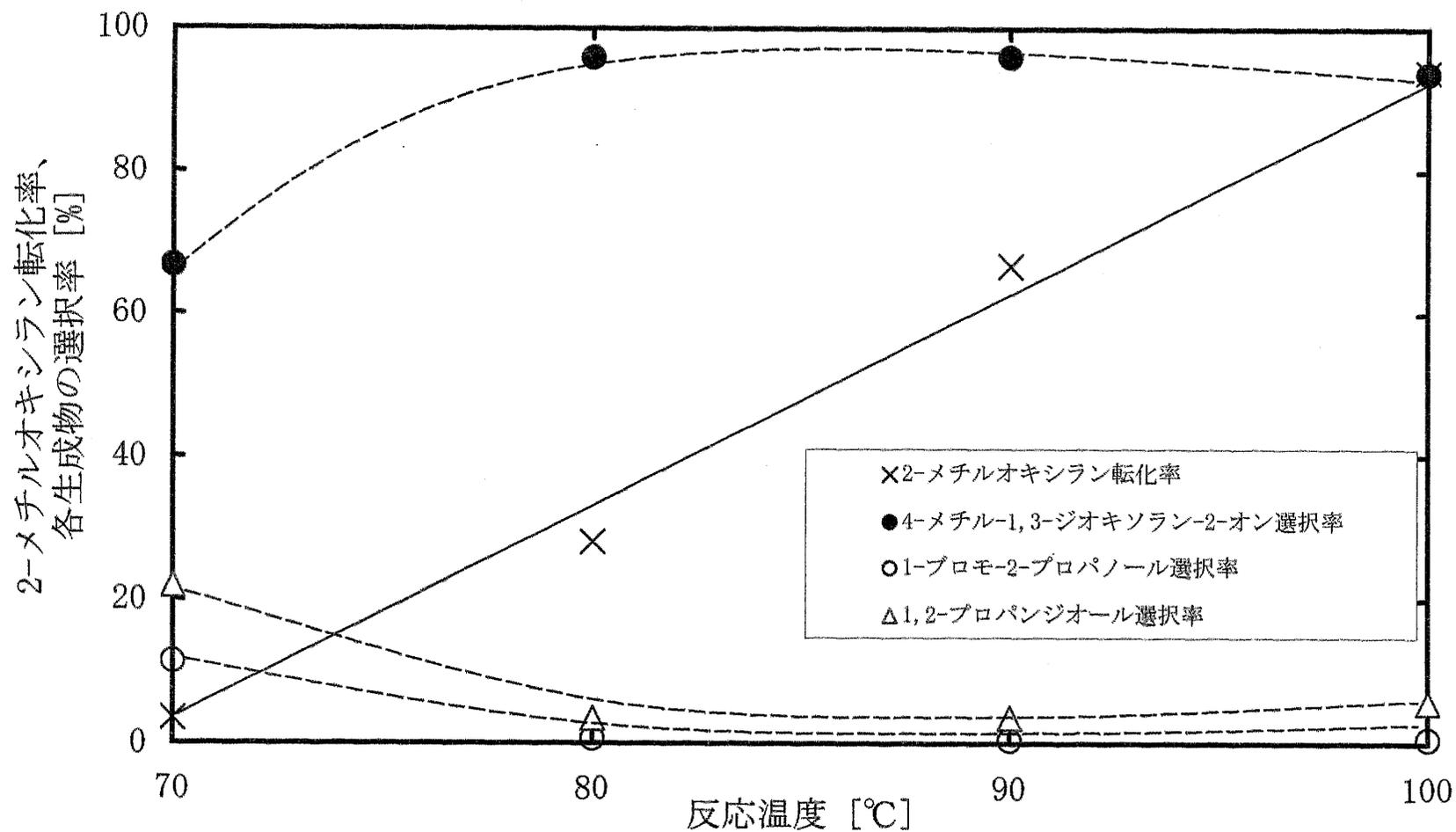


図5.3 2-メチルオキシランの転化率、3種類の生成物の選択率の温度依存性  
(P=30MPa、LiBr=3g)

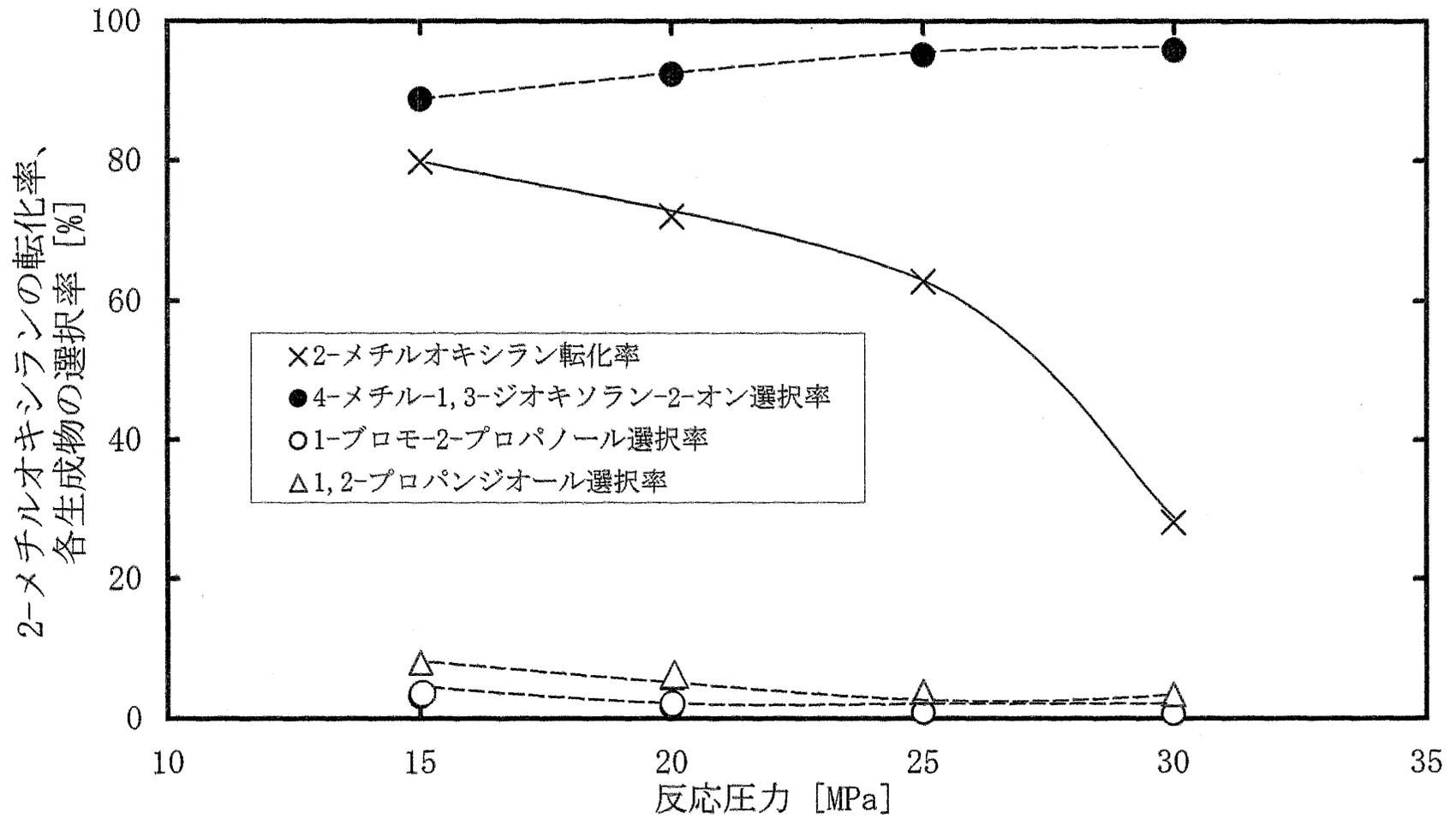


図5.4 2-メチルオキシランの転化率、3種類の生成物の選択率の圧力依存性  
(T=80°C、LiBr=3g)

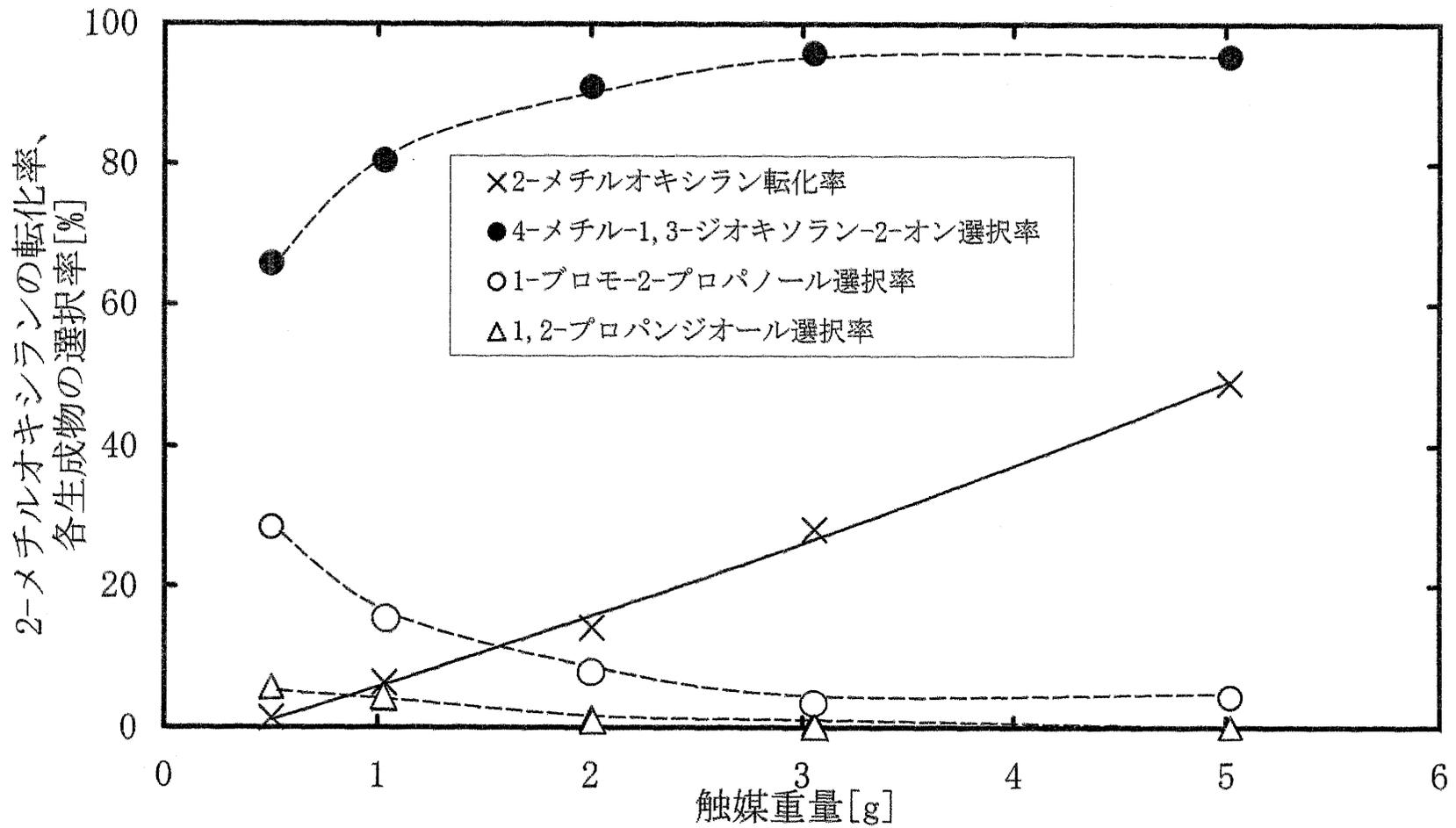


図5.5 2-メチルテトラヒドロフランの転化率、3種類の生成物の選択率の触媒重量依存性  
( $T=80^{\circ}\text{C}$ 、 $P=30\text{MPa}$ )

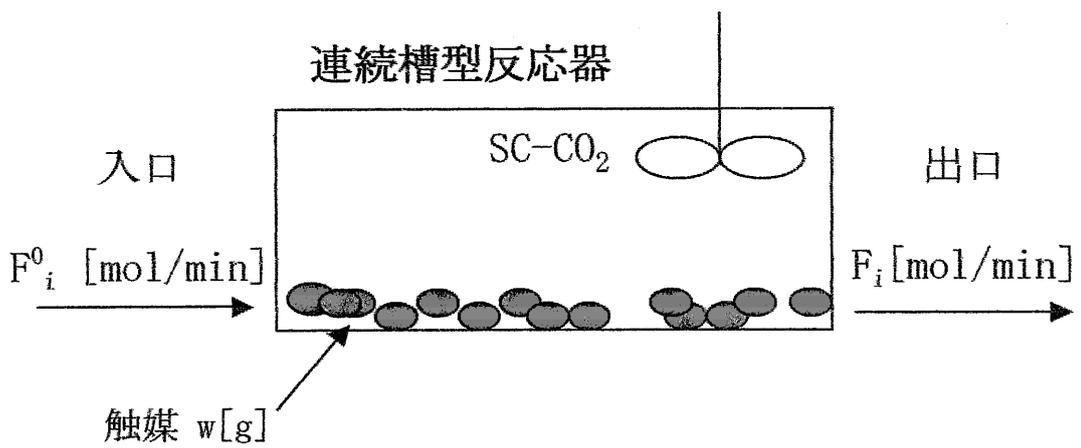
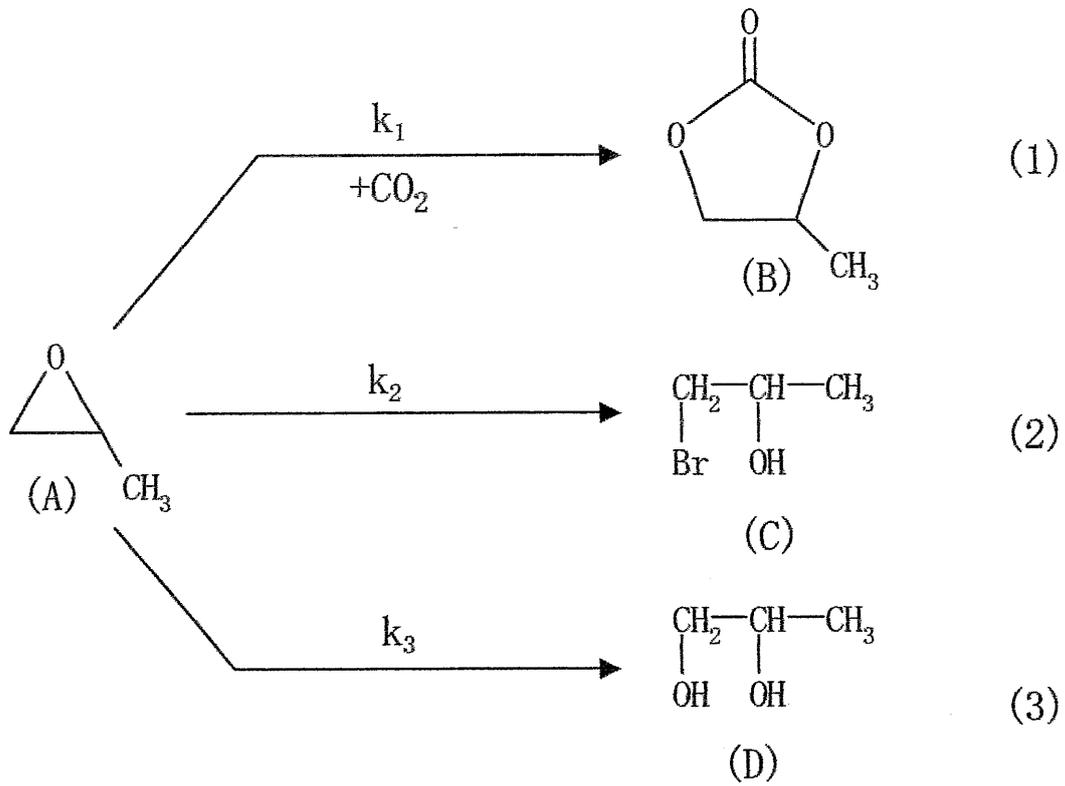


図 5.6 超臨界二酸化炭素からカーボネート合成の反応解析

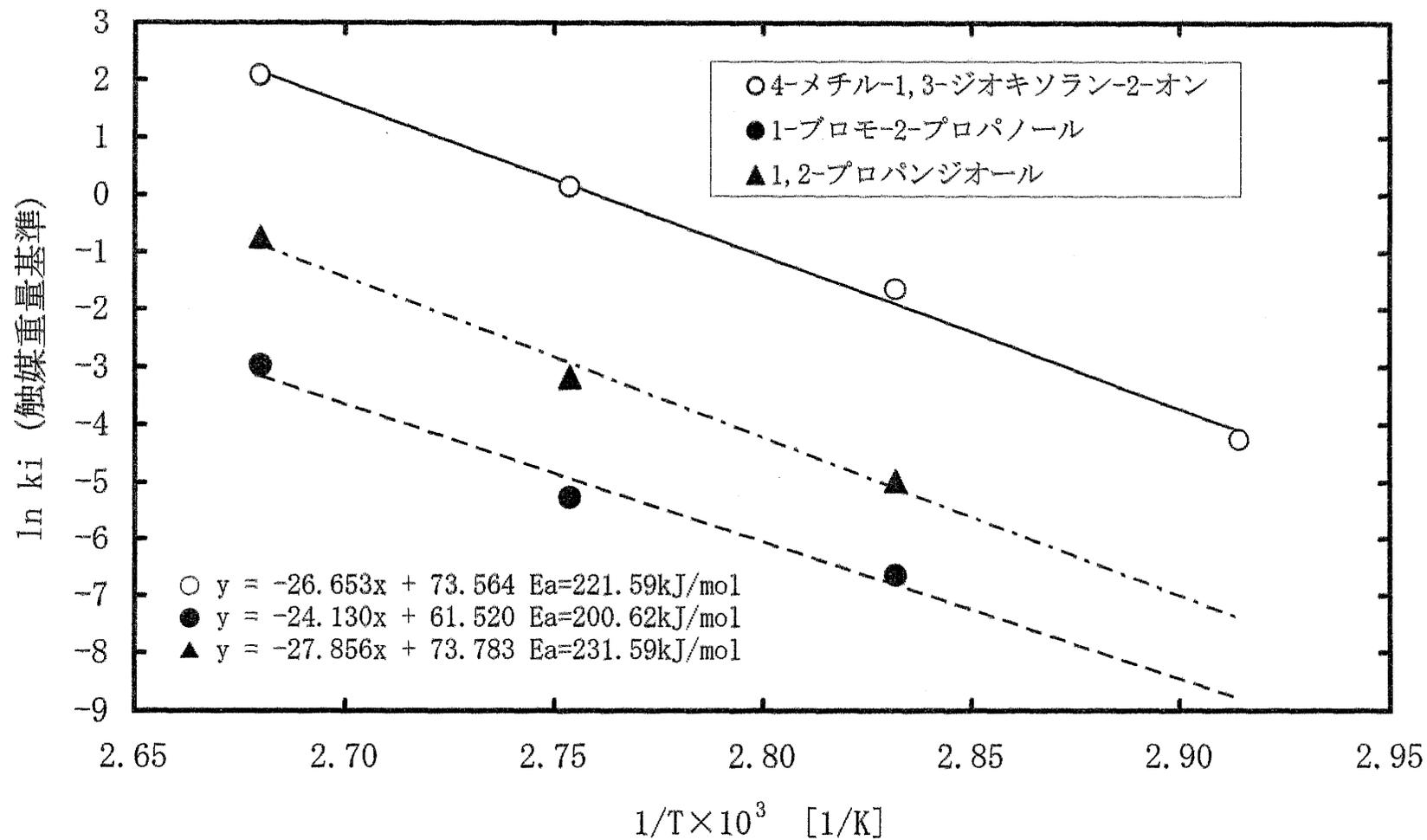


図5.7 反応速度定数の温度依存性  
 (P=30MPa、LiBr=3g、滞留時間=30min)

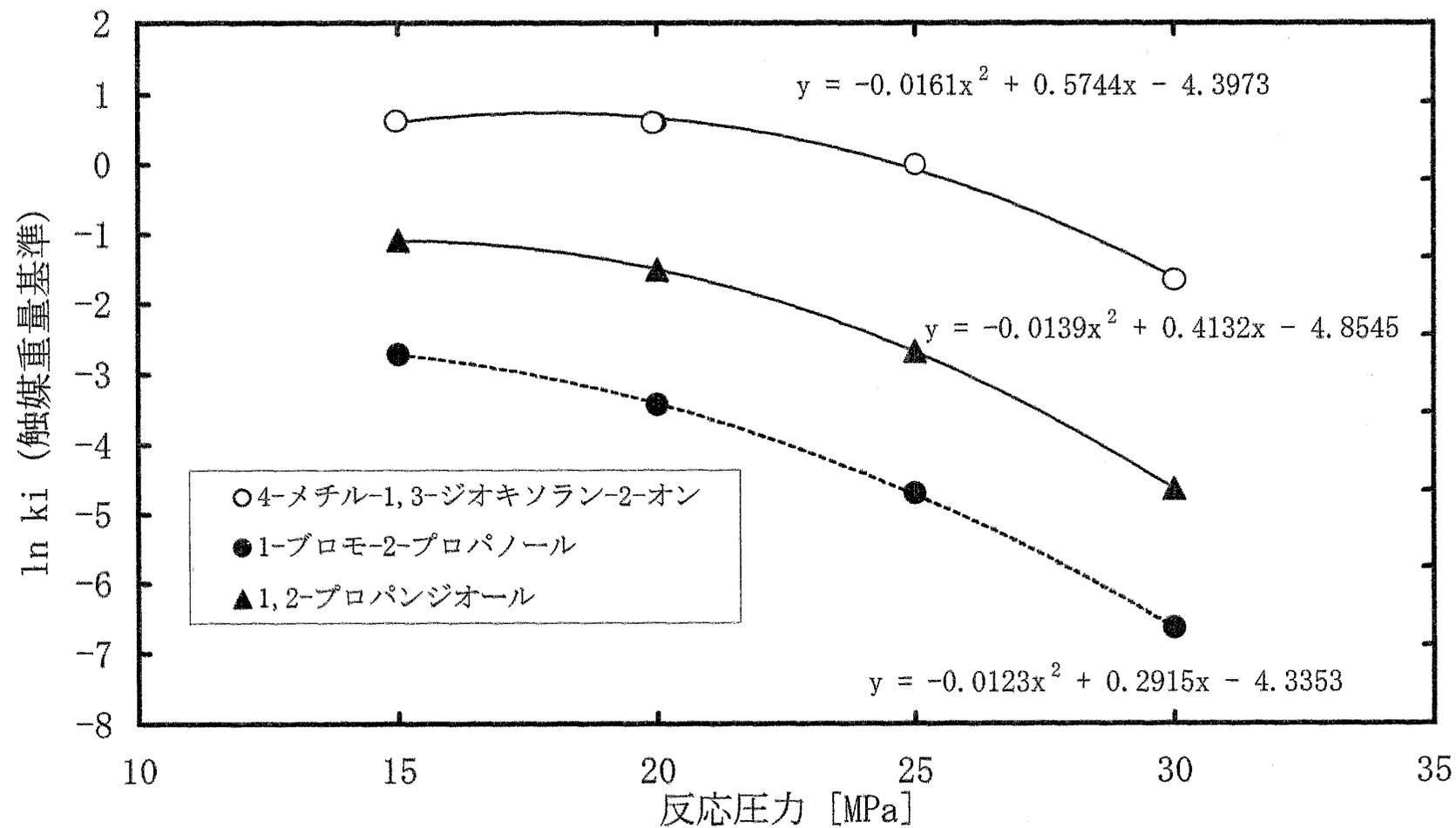


図5.8 反応速度定数の圧力依存性  
( $T=80^\circ\text{C}$ 、 $\text{LiBr}=3\text{g}$ 、滞留時間=30min)

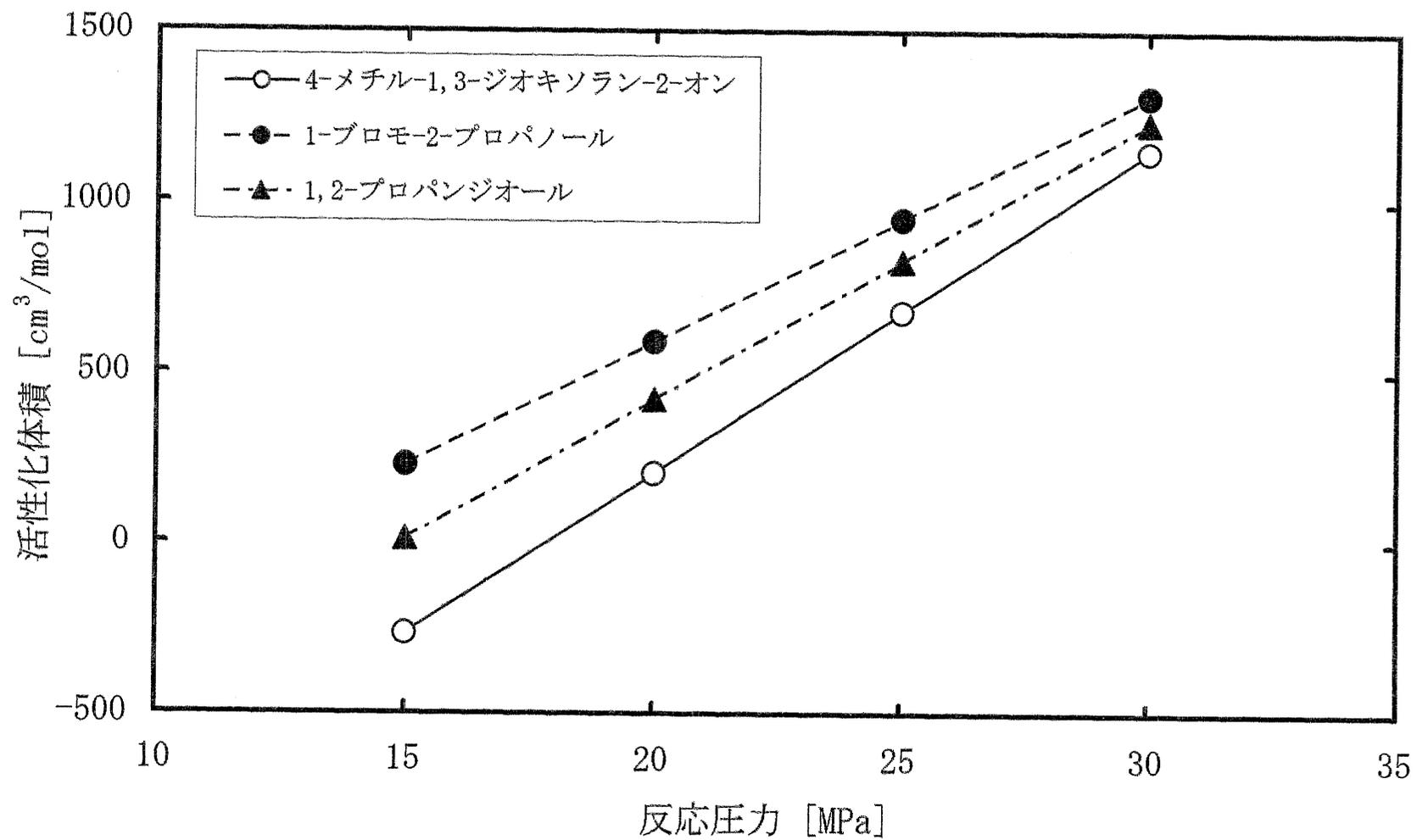


図5.9 活性化体積の圧力依存性  
( $T=80^\circ\text{C}$ 、 $\text{LiBr}=3\text{g}$ 、滞留時間=30min)

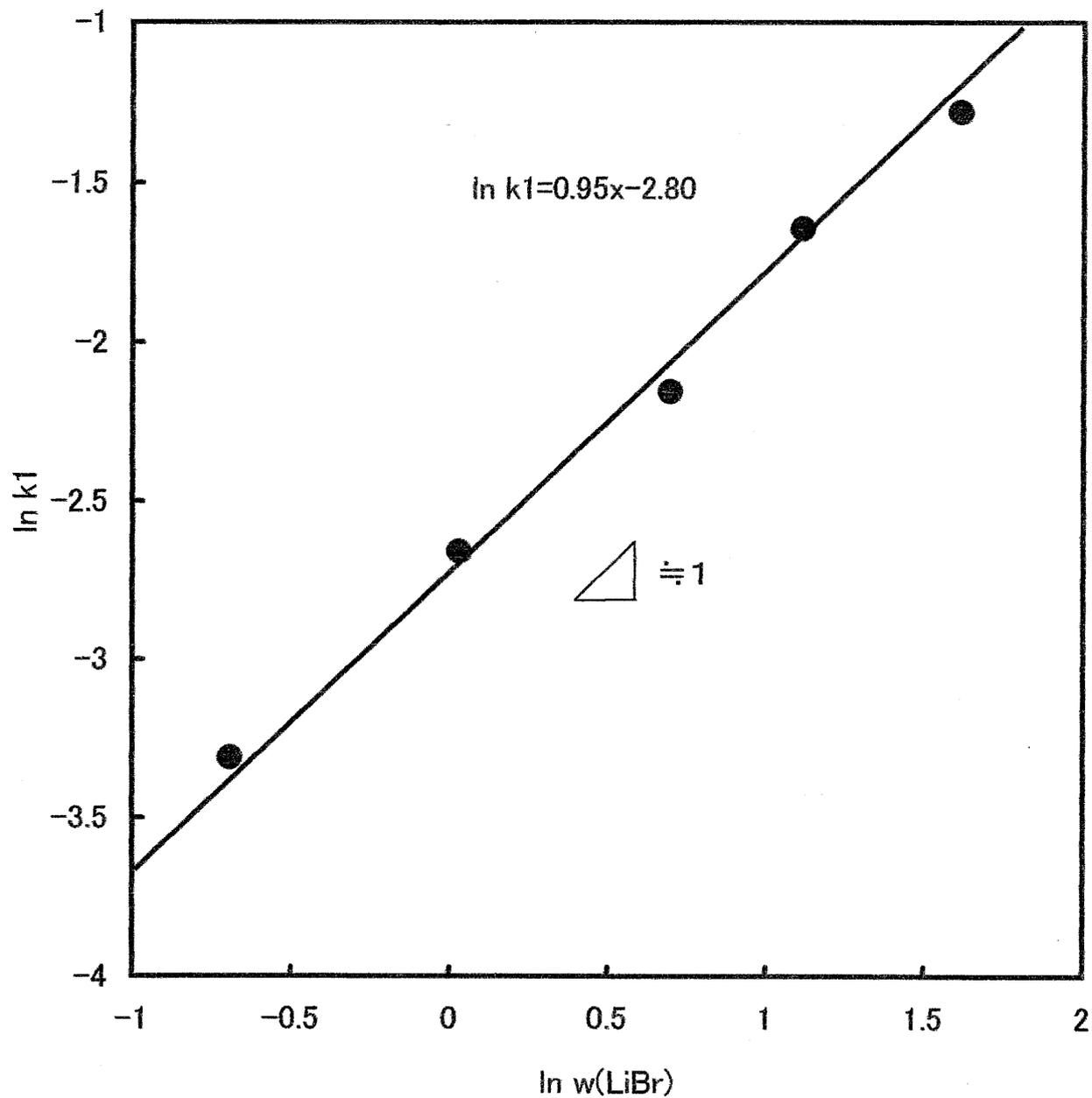


図5.10 4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オンの速度定数の触媒重量依存性 (T=80°C、P=30MPa、滞留時間=30min)

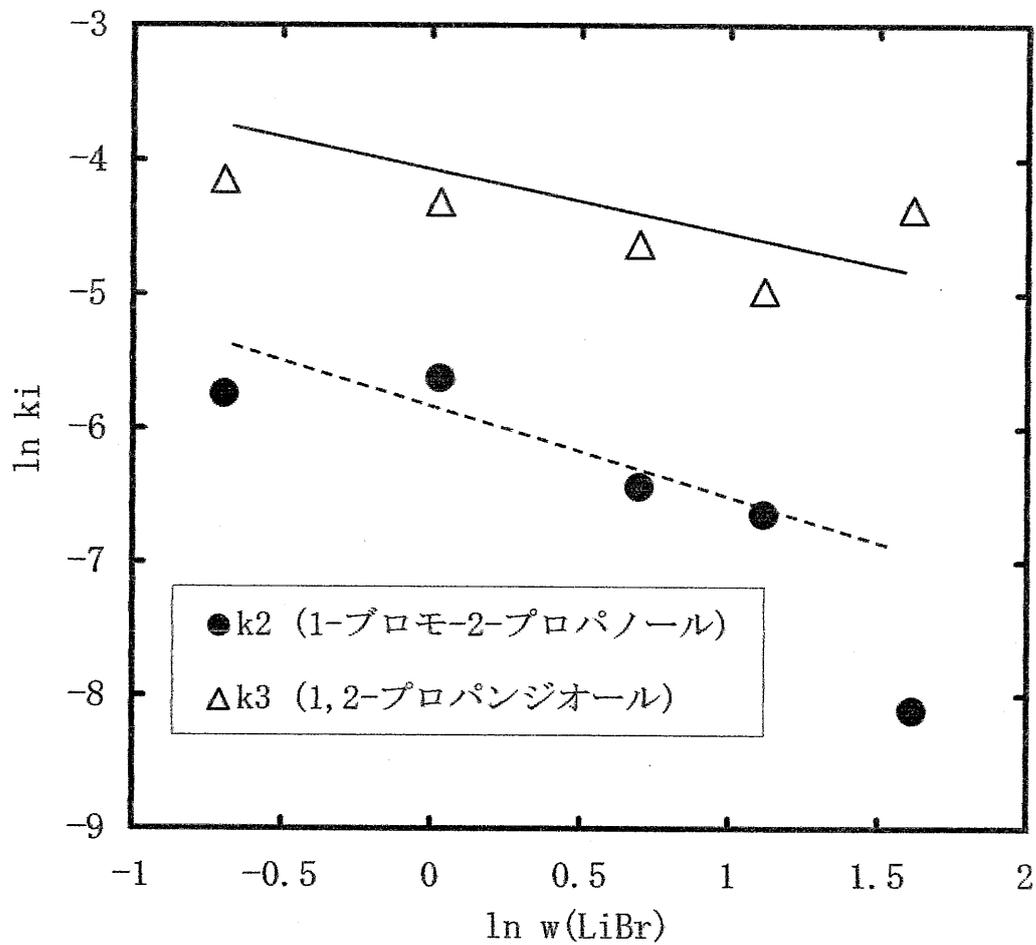


図5.11 1-ブロモ-2-プロパノールの速度定数( $k_2$ )と1,2-プロパンジオールの速度定数( $k_3$ )触媒重量依存性 ( $T=80^\circ\text{C}$ 、 $P=30\text{MPa}$ 、滞留時間=30min)



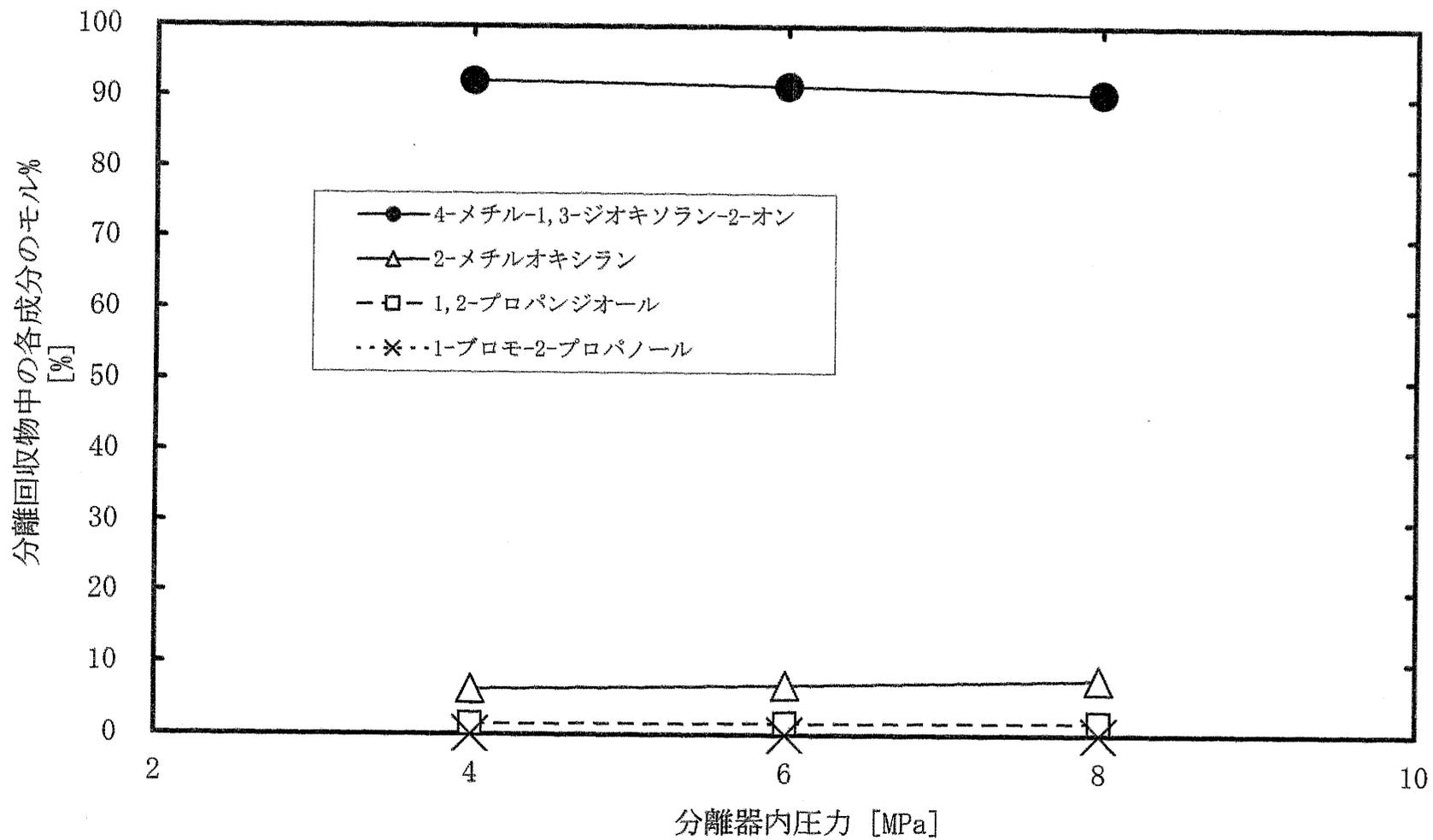


図5.13 分離回収物中の各成分のモル%の圧力依存性  
 (高圧ポンプの圧力=15MPa、加熱ヒーター⑦の温度=80℃、分離器内温度=35℃)

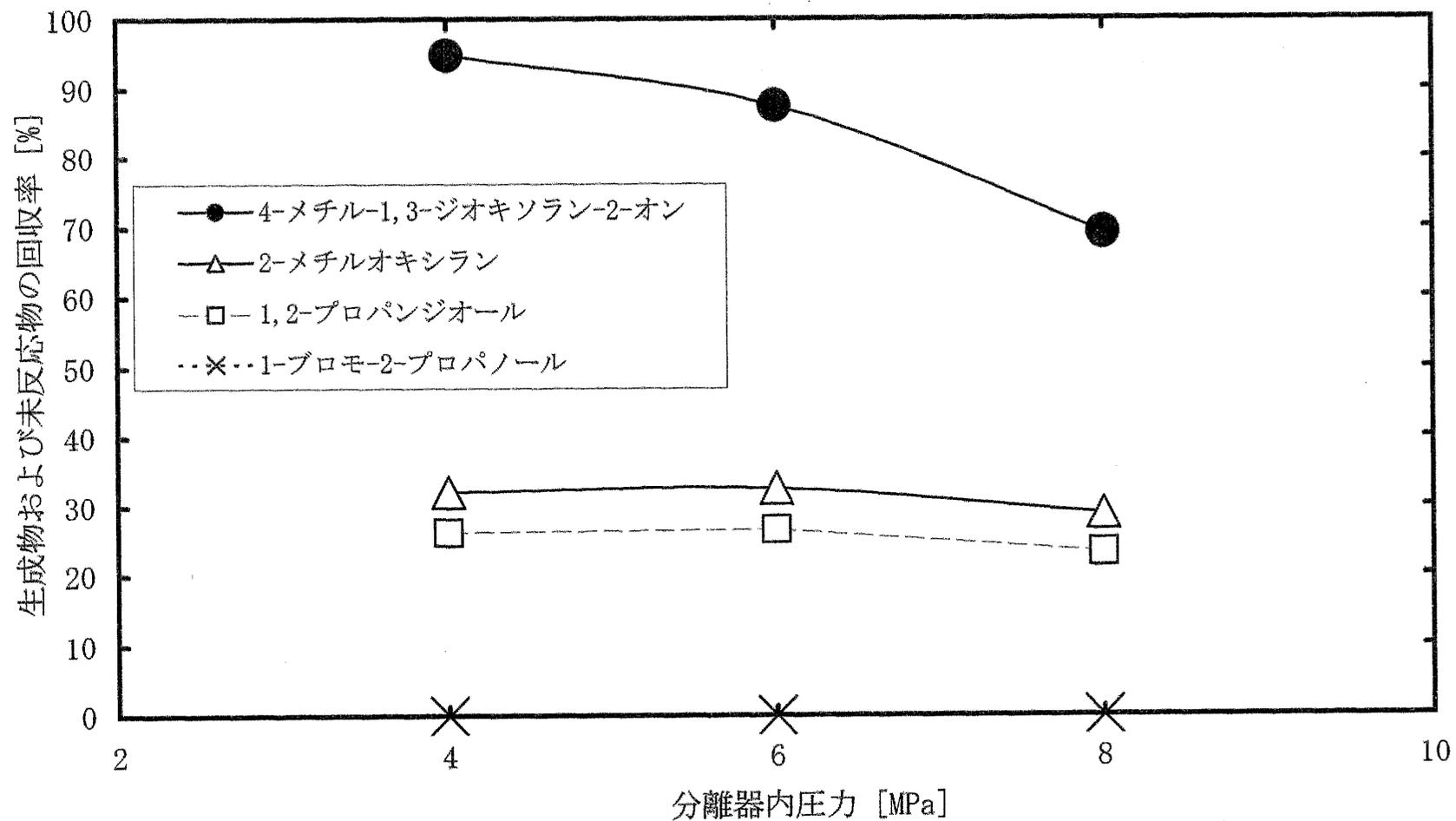


図5.14 分離器内の各成分の回収率の圧力依存性  
 (高圧ポンプの圧力=15MPa、加熱ヒーター⑦の温度=80°C、分離器内温度=35°C)

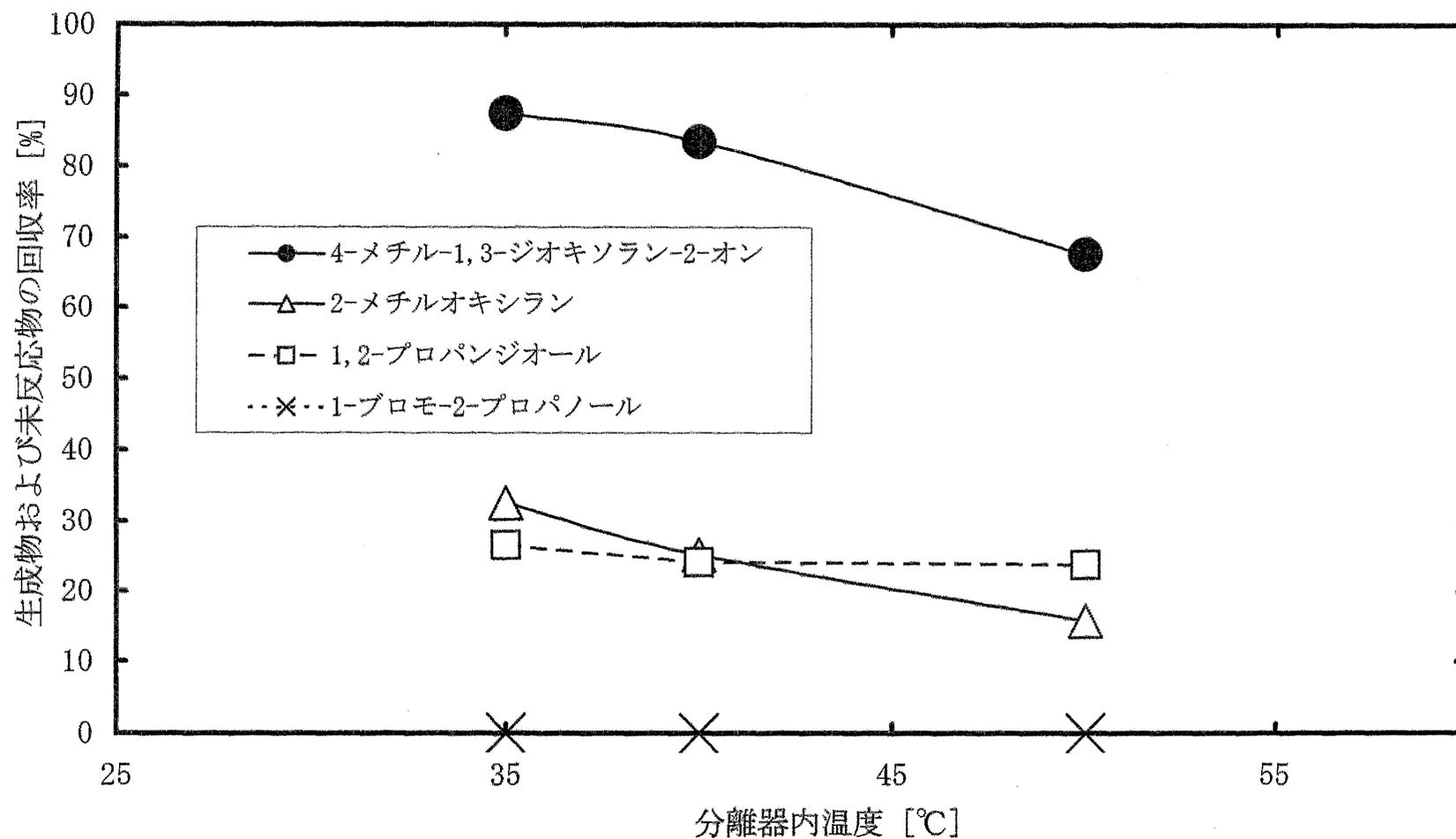


図5.16 分離器内の各成分の回収率の温度依存性  
 (高圧ポンプの圧力=15MPa、加熱ヒーター⑦の温度=80°C、分離器内圧力=6MPa)

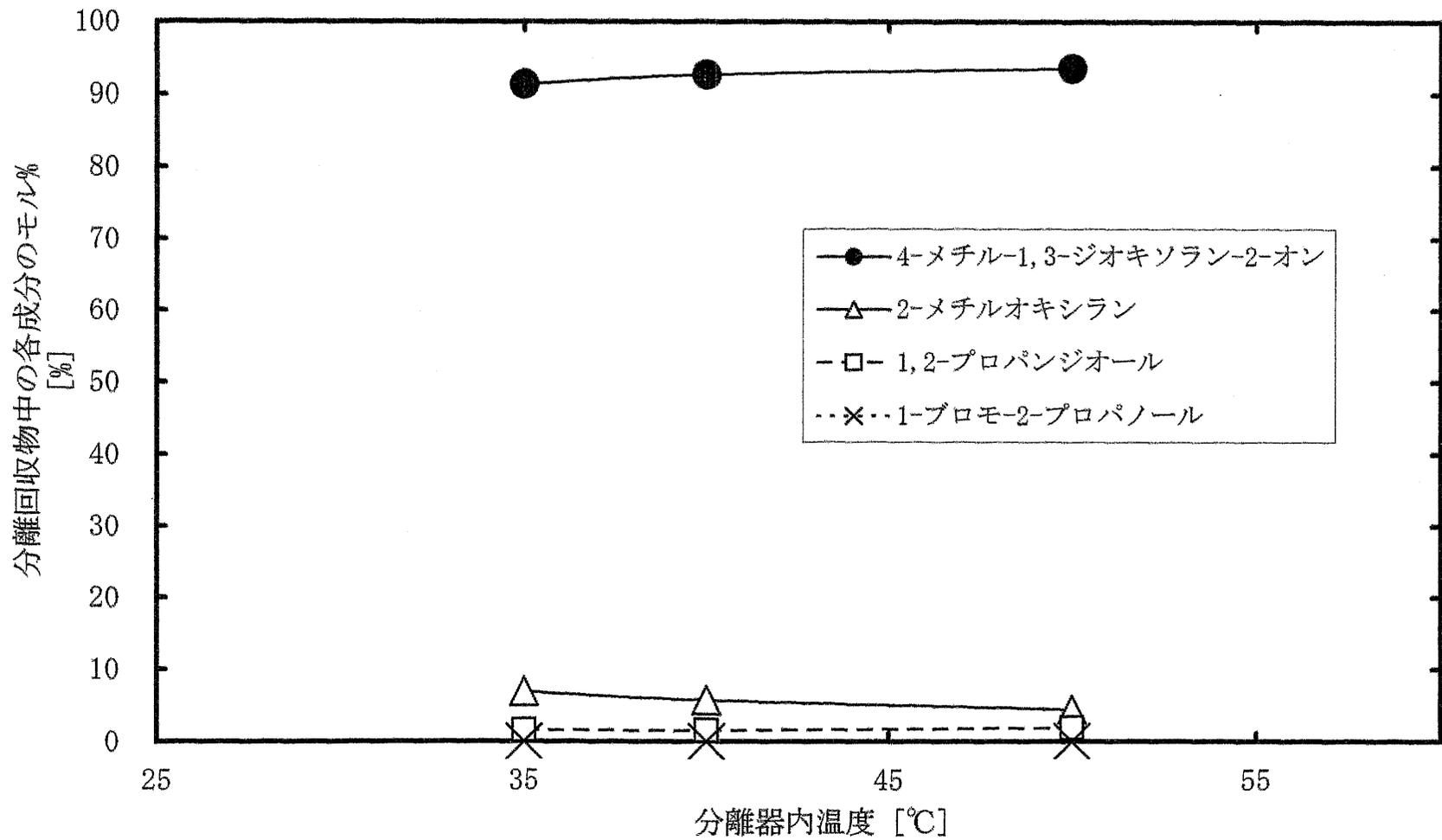


図5.15 分離回収物中の各成分のモル%の温度依存性  
 (高圧ポンプの圧力=15MPa、加熱ヒーター⑦の温度=80°C、分離器内圧力=6MPa)