【展望論文】

再資源化技術としての高温高压水反応の利用

佐藤 伸 明*・大門 裕 之*・藤 江 幸 一*

【要 旨】 廃棄物の再資源化技術のひとつとして注目されている高温高压水反応について、高温高压水の特徴を解説するとともに、再資源化技術への適用例や今後の可能性および課題について述べた。再資源化を目的とした高温高压水による処理例として、プラスチック類や化学製品製造残渣など人工起源の廃棄物に加えて、セルロース系やタンパク質系廃棄物など天然物由来の廃棄物への適用例も紹介した。いずれの場合も、高分子廃棄物から低分子の目的物質を生成する分解反応によるものである。その一連の反応は一般に逐次反応であり、目的物質はその分解反応における中間生成物である。目的物質の収率を向上するためには、出発物質の分解を促し、かつ目的物質が分解しないように反応を制御する必要がある。

今後、高温高压水反応を廃棄物の再資源化技術として応用・発展させるためには、高温高压水中における化学物質の反応について、特に反応速度や反応経路に関する研究が求められる。

キーワード：超臨界水、亜臨界水、廃棄物、再資源化、加水分解

1. は じ め に

近年、資源・エネルギーを有効に活用し、人間活動および生産活動から発生するエミッションをできるだけ低減する考え（ゼロエミッション）が普及してきている。このような考えに基づいた社会を構築するには、排出される廃棄物についてそれらの質的変換を行い、階層的に有効利用する物質循環システムを設計・構築することが求められる。そのためには、まず廃棄物を有価物または他のプロセスの原料に転換するための再資源化技術の開発が求められる。

現在、“高温高压水”を用いて廃棄物や製造工程で排出される残渣から有用物質へ転換・再資源化する技術が注目を集めている。“高温高压水”とは高温・高压状態にある水のことであり、著者らは超臨界水や亜臨界水を含めてこう称している。高温高压水は、通常の水とは異なる特異な溶媒特性をもつことから、これまでにない反

応場を提供する反応溶媒として期待されている。本稿では、高温高压水の特性を活かした廃棄物の再資源化技術を紹介し、その応用例や今後の可能性および課題について述べる。

1.1 高温高压水の特徴

超臨界流体の詳細については、いくつかの成書¹⁻⁴⁾で解説されているが、Table 1に超臨界水の特徴を簡単に

Table 1 Comparison of supercritical water and supercritical carbon dioxide

Fluids	H ₂ O		CO ₂
Critical T.	374.4°C		31.0°C
Critical P.	22.1 MPa		7.39 MPa
Dielectric Constants (Polarity)	Room T. and P.	About 78 (High Polar)	(Non-Polar)
	Supercritical Region	Under 10 (Low Polar)	
Ion Products	Room T. and P.	10 ⁻¹⁴ (pH 7)	Non-dissociating
	Supercritical Region	~ 10 ⁻¹¹ (pH 5.5)	
Characteristics	Good for ionic and radical reactions even without any additives.		Suitable for extraction and separation of solvents for unstable compounds.
Similar features	Low-price, Nontoxic, Stable, Environment friendly		

原稿受付 2001. 4. 27 原稿受理 2001. 10. 1

* 豊橋技術科学大学 エコロジー工学系

連絡先：〒441-8550 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

豊橋技術科学大学 エコロジー工学系 大門 裕之

daimon@eco.tut.ac.jp

まとめた。ここでは高温高压水の特徴を明らかにするため、超臨界流体として最も広く使用されている超臨界二酸化炭素と比較し、相違点について簡単に述べる。

超臨界二酸化炭素は、コーヒーの脱カフェインや香料のエキスを抽出などをはじめ食品分野では多く用いられている。これは二酸化炭素がヘキサンにみの溶解力を持ちながら気体のような拡散力と浸透性を持つことや、常圧下では気体となって目的物質から分離するので、残留溶媒としての危険性がないためである。

超臨界状態の水は、酸素と任意の割合で混合できる特徴を持つため、有機物を効率的に酸化分解できる反応場が形成できる。ここでいう酸化とは、物質が酸素と反応するという意味である。この反応は、超臨界水酸化(SCWO: Supercritical Water Oxidation)と呼ばれ、難分解性の有機物質および有害化学物質の分解・無害化⁵⁻⁷⁾の研究がこれまで多くなされている。日本では、超臨界水酸化の実用例として半導体工場廃液の処理⁸⁾があげられる。さらに最近では、高温高压水の特異な物性が明らかになるにつれて、高温高压水を反応場とする有機合成反応⁹⁻¹³⁾が試みられている。

2. 高温高压水中における化学物質の反応

超臨界水酸化の技術が発展する過程では、水による化学物質の分解反応について多くの研究が行われてきた。これまでに明らかになっている反応について Fig. 1 にまとめた。

この図は、高温高压水中で生ずる化学物質の加水分解反応について、化学物質の構造をもとに分類したもので

ある。この図から高温高压水中における化学物質の反応は、さまざまな物質を経由しながら低分子化する方向へ進むことがわかる。たとえば、窒素を含む化合物であるニトリル類から加水分解によってアミドを生成し、さらにアミドはアンモニアとカルボン酸を生成する^{14, 15)}。ナイロン-6 (ポリアミド) やタンパク質のような高分子物質も同様である。また、アンモニア自体の分解は、500 ~ 600℃ 以下では起こらないことも知られている¹⁶⁾。酸素を含む化合物の場合は、エステル類¹⁷⁾やエーテル類²⁰⁻²²⁾からはカルボン酸やアルコールが生成する。カルボン酸類^{18, 19)}は、さらに二酸化炭素や一酸化炭素および水素などへ転換する。このようにアルキル鎖中に酸素や窒素などのヘテロ原子を含む化合物の多くは、その結合部位で容易に加水分解を受けることが報告されている²³⁾。ここで示したものは、ほんの数例に過ぎないが、同じ構造を持つ物質はおおむね同様な反応を示すといえる。この他にも硫黄を含むチオグリコール²⁴⁾やハロゲンを含む有機塩素化合物の加水分解など、いくつかの有機化合物の反応に関する研究が行われ、反応経路等が明らかになりつつある。これら一連の反応は一般に逐次反応系だと理解できる。今後、高温高压水を反応場として利用するためには、化学物質の反応について十分理解することが重要だといえる。

以上のような高温高压水中での有機物の加水分解反応が知られるようになってから、エーテル結合 (R-O-R')、エステル結合 (R-COO-R') や酸アミド結合 (R-NH-CO-R') をもつプラスチックやバイオマス高分子の分解に利用する研究が行われている²⁵⁾。その結果、それぞれの結合部位で加水分解することが明らかとなり、高分子

Fig. 1 Reaction pathway of organic compounds in high temperature and high pressure water

化合物からモノマーを回収することができる可能性が示された。これ以降、高温高压水を廃棄物の再資源化技術として利用する研究が報告され始めた。

3. 高温高压水の再資源化技術への応用

ゼロエミッションの概念が広まるにつれ、その実現を目指した要素技術の開発が求められるようになった。その中でも廃棄物の再資源化技術は、重要な位置を占めているといえる。

本項では、有機系高分子廃棄物の再資源化技術として、プラスチック系廃棄物、木質系廃棄物、タンパク質系廃棄物を各項目ごとに分けて紹介する。またその他の高温高压水反応の応用についても併せて紹介する。

3.1 プラスチック系廃棄物への応用

高温高压水をプラスチックの分解に適用する研究が、国内を中心に盛んに行われている。しかし、そのほとんどが高温高压水でそれぞれのプラスチックを反応させた場合に生成する物質を検討し、その収率がどの程度であったかを報告したものにすぎない。これらについては総説^{26, 27)}として、いくつか紹介されている。Table 2には各プラスチックが分解したときに生成する物質と、その反応条件をまとめた。これまで種々のプラスチックが取り扱われており、それぞれのケミカルリサイクルの可能性は示唆されたが、反応速度の解析やプロセスの設計にまでは至っていない。

3.1.1 熱可塑性樹脂

3.1.1.1 付加重合系樹脂の油化

汎用プラスチックである付加重合系樹脂の再資源化技術として、熱分解による油化に関する研究が行われている。しかし熱分解法はコークスを副生することや処理時間が長い、コークスの抑制や油分の軽質化のために高価な触媒を必要とするといった課題がある。これに対して、

高温高压水中で付加重合系樹脂を反応させると、主にC-C結合部分が切断され油状物質を生成することが報告されている。この方法では、熱分解法に比べコークスの副生を抑制することができ、水を反応場としているのでフタル酸類の析出による管の閉塞がないといった利点があり、新しい油化処理方法として注目されている。

これまでポリエチレンからパラフィンやオレフィン類などの油分を生成することができると報告されており²⁸⁻³¹⁾、この研究成果をもとに(株)東北電力と(株)三菱重工業との共同で、連続処理が可能な高温高压水による分解油化パイロットプラントの開発が行われた。この連続油化装置(処理能力500 ton/day)を用いたポリエチレン電線被覆廃棄物の油化が既に報告されている³¹⁾。また、ポリエチレンのモデル物質として*n*-ヘキサデカンを取り扱った研究では、高温高压水中での*n*-ヘキサデカンの分解速度が一次反応で表され、アルゴン雰囲気中(大気圧)での熱分解とほぼ同じであったと報告されている³²⁾。ポリエチレンからは、パラフィン、オレフィン類のほかにアルコール類の生成も確認されており²⁸⁾、水分子が反応に関与し、末端にOH基が付加したと考えられる。このことからC-C結合鎖の分解においても加水分解的な反応が起きる可能性が示されている。

その他にポリプロピレン²⁸⁾の場合は、ポリエチレンと化学構造が類似しているため、ほぼ同じような反応挙動を示し、ポリスチレン²⁵⁾の場合は、トルエン、キシレン、スチレンといった芳香族化合物が生成することが報告されている。しかし、どちらも詳細な実験結果については報告されていない。

また、高温高压水を用いたポリ塩化ビニルの脱塩素化に関する詳細な報告では、反応温度が300℃以上になると脱塩素化率は90%以上、臨界温度以上になると100%になったとしている³³⁾。塩素以外の炭素骨格成分については調べられていないが、反応後の試料は、臨界温度以下では熔融固化した状態、臨界温度以上では油状

Table 2 Application of high temperature and high pressure water reactions to treatment of plastic wastes

Plastics	Reaction Conditions		Major Products	References
	Temp. [°C]	Press. [MPa]		
Polyethylene	400 ~ 550	25 ~ 35	n-Paraffin, Olefin, etc.	29 - 31)
Polypropylene	—	—	n-Paraffin, Olefin, etc.	28)
Polystyrene	380 ~ 400	25 ~ 35	Toluene, Xylene, Styrene, etc.	25)
Poly (vinyl chloride)	300 ~ 400	25 ~ 45	Oily products, HCl	33)
Poly (ethylene terephthalate)	300 ~ 400	10 ~ 40	Terephthalic acid, Ethylene glycol	27, 34 - 35)
Nylon	380 ~ 400	25 ~ 35	ϵ -Caprolactam	27, 36)
Polyurethane	270 ~ 320	—	Diamine, Polyol	27), 36)
Polycarbonate	300 ~ 500	~ 70	Phenol, etc.	27)
Phenol resin*	430	22	Phenol, etc.	37 - 38)
Fiber reinforced plastics**	330 ~ 380	13 ~ 22	Oily products, Glass fiber	42)

* Thermosetting resin

** Thermosetting resin is used.

であったと報告している。このことから、ポリ塩化ビニルの脱塩素化処理による油化の可能性が示唆されている。

3.1.1.2 縮合系樹脂のモノマー化

高温高压水は、添加剤を必要とせず加水分解の場を供することができる。そのため、高温高压水を利用した縮合系樹脂のモノマー化に関する研究が、最も盛んに行われてきている。

ポリエチレンテレフタレート (PET)^{34, 35)} からは、テレフタル酸とエチレングリコールが生成する。しかし、共存するテレフタル酸によりエチレングリコールの二次分解が促進されてしまうため、エチレングリコールの収率は低くなることが報告されている³⁴⁾。ナイロン^{27, 36)}からはε-カプロラクタムが生成し、ポリウレタン^{27, 36)}からはジアミン、ポリオールが生成するが、これらはより高温の条件では生成するアミン類の脱アミノ反応が生じ、生成物の二次分解が起こるため回収率が低下することが報告されている。このことからわかるように、エーテル結合やエステル結合および酸アミド結合を持つ縮合系の樹脂は、これら結合部位で加水分解し、それぞれのモノマーを生成することが明らかである。しかし、これまでの研究は、各樹脂から生成するモノマーの収率がどの程度であったかのみを報告したものがほとんどである。今後は反応速度を解析し、どのようにして反応条件を最適化するかが課題となる。

以上の縮合系樹脂に関する報告をまとめると、一般に加水分解反応速度 (モノマー生成速度) は温度が高いほど速く、また圧力が高いほど速くなる傾向が見られた。これは圧力が高くなることにより水のイオン積が増大することに由来すると考えられるが、詳細については未だ明らかになっていない。

高温高压水による縮合系樹脂の反応は、加水分解によるモノマー生成と同時にモノマーの二次分解が生じる逐次反応であるといえる。これまでの報告では、モノマーの回収率の高くなる条件が樹脂の種類によって異なっていたが、これは各モノマーの熱安定性に差があるためと考えられる。モノマーの分解が生じる温度は、モノマーの種類により大きく異なる。たとえば、ポリアミドのモノマーであるアミン類は、280～300℃付近でアミノ基の脱離が起きやすく、芳香環構造を持つモノマー自体は、400℃以上でも比較的安定であることがわかっている。今後は樹脂の分解だけでなく、モノマー物質の分解についても把握する必要があるといえる。

3.1.2 熱硬化性樹脂の分解

従来の熱分解法では分解が困難である熱硬化性樹脂についても、高温高压水反応によって分解が可能なが報告されている。代表的な熱硬化性樹脂であるフェノー

ル樹脂のモデル化合物としてプレポリマーについて、超臨界水中での分解が報告されている^{37, 38)}。分解によりフェノール類が生成したことから、高温高压水中でメチレン結合の開裂が起きているとしている。また添加剤としてNa₂CO₃を添加した場合、フェノール類の収率が向上すると報告されている。これは、添加したNa₂CO₃によってメチレン結合の解裂が促進されたためである。このことからメチレン結合の開裂は、イオンの反応によるものであることが示唆された。

3.1.3 加硫ゴムの分解

高温高压水による加硫ゴムの油化³⁹⁻⁴¹⁾では、生成した油状物質中には、硫黄化合物はほとんど含まれず、油化と同時に脱硫が進行していることが報告されている。しかし、油状物質や水溶性の成分についてはほとんど記述されておらず、硫黄成分の挙動については明らかになっていない。硫黄化合物のひとつであるチオジグリコールの報告例²⁴⁾によると、チオジグリコールのもつC-S結合で加水分解が生じ易いことが報告されており、加硫ゴムの架橋点 (C-S結合) も加水分解によって分解していることが考えられる。ゴムの場合においても化学構造がわかればプラスチックと同様に反応を予測することができると思われる。

3.1.4 複合プラスチック処理の可能性

3.1.4.1 繊維強化プラスチックの分解・再資源化

高温高压水を用いた繊維強化プラスチック (FRP) の分解・再資源化では、二酸化炭素およびメタンやエタンなどの炭化水素を含む十数種類の気体成分と油状物質およびガラス繊維が得られたと報告されている⁴²⁾。また油状物質中にはスチレン骨格を持った分解物が多く存在していることが確認されており、FRPの樹脂成分が分解したモノマー成分が得られたとしている。さらに分離されたガラス繊維は未使用のガラス繊維と比較して変化がないため、繊維の再利用も可能と報告している。

3.2 化学原料製造工程廃棄物への応用

3.2.1 TDI 残渣のケミカルリサイクル

トリレンジイソシアネート (TDI) 製造残渣のケミカルリサイクルに高温高压水が適用され⁴³⁾、1998年より世界初の商業用プラントとして運転が開始されている。TDI蒸留残渣にはTDIの2量体などの多量体が主に含まれており、これを高温高压水で加水分解処理することにより中間原料であるトリレンジアミン (TDA) として回収することができるとしている。基礎研究として連続式実験装置による反応実験を190～290℃の温度範囲で行っている。その結果によると、反応温度200℃以下では目的のTDAの回収率は低く、反応が進行していな

いが、200℃を超えてから80%以上の回収率が得られたと報告されている。また、290℃以上になるとTDA収率が低下することも報告されている。この傾向は、アミノ基を含む化合物が反応温度300℃近くになると、アミノ基の脱離が生じることと一致している。このことからTDAの場合もアミノ基の脱離による二次分解のために収率が低下したと考えられる。

3.2.2 BPA タールの回収

ビスフェノール A (BPA) 製造工程で発生する残渣 (BPA タール) の高温高压水反応によるケミカルリサイクルの可能性について検討されている⁴⁴⁾。高温高压水中においてBPAは、加水分解によりフェノールと2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロパノールに (HPP) 転化する。さらにHPPは加水分解しフェノールとアセトン生成、または脱水反応により4-イソプロペニルフェノール (IPP) を生成する。水の密度が高く (圧力が高く) なるほど、加水分解の割合が増加し、フェノール収率が向上する。また、試験された実験条件下ではIPPおよびフェノールは安定であり、この場合これらの生成物の分解は無視できることが報告されている。

3.3 木質 (セルロース・ヘミセルロース・リグニン) 系廃棄物への応用

これまで石油由来の人工物質であるプラスチック類のモノマー化や化学原料製造残渣の再資源化について解説してきた。それに対して以下では、農林水産業などから排出される天然物由来の廃棄物の再資源化について述べる。

木質系廃棄物の主成分は、ホロセルロース (セルロースおよびヘミセルロース) とリグニンでリグノセルロースの総称で呼ばれる物質である。特にリグニンなどは、将来、化学物質 (特に芳香族化合物) の供給源として重要な役割を果たすものとして期待されている。このような理由から、以前よりリグノセルロース系廃棄物を化学原料へ転換する技術の開発が盛んに行われてきた。

近年、高温高压水反応を利用した木質系廃棄物の化学原料への転換技術が研究されている。以下にその現状についてまとめた。

3.3.1 リグノセルロースからの化学原料の生成

バイオマスの主構成成分であるリグノセルロース、中でもセルロースの高温高压水による分解反応について多くの研究が報告されており、主に速度論的解析が詳細に行われている⁴⁵⁾。高温高压水中では、主に加水分解反応と熱分解反応が起きると考えられることから、どちらの反応が支配的に生じるかが検討されている。セルロースの加水分解速度と熱分解速度を比較した結果、特に超臨

界領域では高压ほど、加水分解反応は熱分解反応より速く、支配的に進むことが報告されている⁴⁵⁾。このことから超臨界水中において、セルロース構成単糖であるグルコースを生成する反応が、支配的であることが理解できる。同様にグルコースの分解についても調べられており、グルコースの分解は、セルロースとは逆に高压ほど抑制されることが報告されている⁴⁵⁾。この現象は、グルコースの一般的な熱分解反応である異性化や脱水反応が、高压条件下では生じにくいためではないかと考察されている。これらのセルロースおよびグルコースの分解速度の測定データをもとに、セルロースの加水分解および熱分解、さらに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た結果、400℃、25 MPaにおいて25 msecで最大75%の収率でグルコースが回収できるという計算結果も示されている。この収率の値は、従来の酸触媒を用いた反応では得られなかった値であると報告されている。

また、異なる結晶化度や化学組成を持つ数種類のセルロースについて、加水分解速度やグルコース収率と結晶構造との関係についても調べられている⁴⁶⁾。その結果、セルロースの結晶化度は、加水分解速度に対してそれほど重要な因子でないことが示唆されている。セルロースとコーンスターチについても比較されており、コーンスターチは、セルロースよりもわずかに加水分解速度が速いことが示された。この違いは、セルロースとコーンスターチの分子内水素結合の差により、水分子の接触し易さが影響していると考察されている⁴⁶⁾。

セルロースの速度論的解析以外にも、高温高压水によるヘミセルロースやリグニンの分解に関する研究が行われており、リグノセルロースの主要3成分の反応挙動は、Fig. 2のようにまとめられている^{47, 48)}。横軸は反応温度を示し、直線の範囲は各反応物 (セルロース、ヘミセルロース、リグニン) から各生成物が生成する温度領域を表している。この図から、実際の木質系廃棄物に高温高压水反応を適用する場合の最適な反応条件を大まかに推定することができる。また、リグノセルロースの各成分によって最適な反応条件が異なるので、高収率再資源化プロセスの実現には、適宜分離操作を加えた段階的な処理の有効性が示唆される。

3.3.2 もみ殻の総合的資源化プロセス

具体的な木質系廃棄物として、もみ殻への応用に関する研究が行われている。もみ殻にはセルロースの他にヘミセルロースも含まれており、またケイ素が多いのも特徴である。純粋なセルロースを高温高压水で処理する場合、反応温度260℃付近が最適であり最大40%以上のグルコース収率が得られる。しかし、実際にこの条件で

Fig. 2 Reaction behavior of cellulose, hemicellulose and lignin in high temperature and high pressure water

もみ殻を反応させたところ、糖類は5%程度しか回収できず、その大部分が有機酸になったと報告されている。もみ殻に含まれているヘミセルロースは、セルロースよりも低い温度で反応するため、セルロースに反応条件を合わせると、ヘミセルロースから生成した糖類がさらに二次分解し、最終的に糖類の収率が低くなるのである。

この問題を解決する方法として低温（ヘミセルロースに適した条件）と高温（セルロースに適した条件）での二段階処理が提案され、その実験的検討が行われている。その結果をもとに、段階的な高温高圧水反応による「もみ殻再資源化プロセス」が提案されている⁴⁷⁾。それは、まず蒸煮・爆砕技術により前処理したもみ殻を、スラリー状で連続式反応装置に供給し、反応液から生成した糖類やフルフラール類を回収する。また反応残渣から脂溶性物質やケイ素化合物（シリカ）を回収し、各種産業の原料として有効利用するというものである。

3.4 タンパク質系廃棄物への応用

3.4.1 タンパク質系廃棄物からのアミノ酸および有機酸の生成

近年、タンパク質を多く含む水産加工廃棄物をこれまでのようにただ単に処理してしまうのではなく、高温高圧水を用いた加水分解反応によって付加価値の高い物質へ転換する資源化技術の研究が行われている⁴⁹⁻⁵²⁾。水産

Fig. 3 Application of high temperature and high pressure water reactions to proteinaceous wastes

加工廃棄物のひとつである魚腸骨のモデル物質としてアジ⁴⁹⁾やカツオ⁵⁰⁾の魚肉を用いた実験が行われている。その結果、添加剤を要せずアミノ酸（主にアラニン、グリシン、ロイシン）や数種類の有機酸（乳酸、酢酸）およびリン酸などが生成することが報告されている。また同時に油状物質も生成し、その中にはドコサヘキサエン酸（DHA）やエイコサペンタエン酸（EPA）などの高付加価値物質も含まれていたという報告もある⁴⁸⁾。

魚肉以外にも実際に排出されている魚腸骨⁵¹⁾やホタテの中腸腺⁵⁰⁾などの水産加工廃棄物のほか、皮革製造業で排出される革屑⁵²⁾のような動物系タンパク質に高温高圧水反応を利用する研究も行われている。

タンパク質系廃棄物に関するこれまでの研究成果をFig. 3にまとめた。まずタンパク質からは加水分解によって低分子量ペプチド、アミノ酸および有機酸が生成することがわかっている。また生成するアミノ酸量は250～270℃付近で最も高くなるということがわかっている。その理由として飽和水蒸気圧の下では、250～

270℃ 付近で水のイオン積が最大を示すことから、タンパク質の加水分解が促進されるためだと理解できる。しかし、250℃ より低い温度では、加水分解反応が促進されないためアミノ酸の収率が低く、また 300℃ を超えるとタンパク質の加水分解による生成反応と比べ、アミノ酸自身の分解反応が優先的に進行するため、アミノ酸の収率が低くなると結論づけられている。すなわち、タンパク質系廃棄物からアミノ酸を回収する場合には、タンパク質の加水分解反応を促進し、アミノ酸の分解速度が制御されるような条件で反応させる必要がある。

これまでの研究では、対象とするタンパク質試料の違いやまた反応条件の違いにより生成するアミノ酸の種類が異なる傾向が見られた。これは試料に含まれるタンパク質を構成するアミノ酸の組成が異なっていることに加え、高温高压水中でのアミノ酸の分解速度が各アミノ酸によって異なるためと考えられる。このことは、これまでの研究結果において、共通してアラニンやグリシンなど比較的低分子量で熱的に安定なアミノ酸の割合が高いことが報告されていることから推測できる。

3.5 バイオマス廃棄物のガス化・油化による燃料リサイクル

これまで前述してきた例は、廃棄物から化学原料を生成するケミカル（フィードストック）リサイクルの観点から開発された技術であった。しかし、それ以外にも高温高压水反応を利用したバイオマスのガス化あるいは油化によって、水素やメタンに加え液状炭化水素などを生成し、燃料としてそれらを利用するリサイクル技術も研究・開発が行われている。

高温高压水反応により有機物から水素を生成する原理

は、水性ガス反応 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ と水性ガスシフト反応 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ を利用したものであり、各種木炭や石炭などのバイオマスのほかにグルコースやセルロースの有機物を炭素源として用いた研究が行われている^{53, 54)}。また、 CO_2 吸収剤として $Ca(OH)_2$ とともにバイオマスを反応させ、副生する CO_2 を吸収しながら反応させることによって、水素の生成を促進させるシステムの研究も行われている⁵⁴⁾。このシステムでは、水素の生成を促進させるだけでなく CO_2 の回収も同時に行える点が特徴である。

いずれの研究においても、650℃、25 MPa 以上の高温高压条件において 100% 近くの炭素がガス化し、高収率で水素が生成できると報告されている。コストの試算に関する報告は未だされていないが、高効率かつ低コストで水素を生成することが出来れば、廃棄物の燃料リサイクルとして期待される。

その他、バイオマスの油化に関する研究も行われており、木材⁵⁵⁾等の油化についての報告例がある。これらの研究における反応条件は、300℃ とガス化に比べて低く、また金属塩等の触媒の使用も検討している。その結果、発熱量 25 ~ 30 MJ/kg の液化油が 45 ~ 50% の収率で得られことが報告されている⁵⁵⁾。

4. 課 題

これまで、紹介してきた高温高压水反応による再資源化技術が実用化されるためには、いくつかの課題を残している。Table 3 に課題とその対策について簡単にまとめた。

まず、考えなければならないのはコストの問題である。

Table 3 Problems with high-temperature and high-pressure water treatment technology

Problems	Countermeasure
Energy supply • Heat energy is required to provide high temperature water.	• Utilization of surplus heat from power plant and incineration plant as energy sources.
Separation/purification of products • Complicated separation of desired product may increase the total cost of recycling process.	• Determination of optimal reaction conditions to reduce formation of byproducts. • Development of economical separation technique.
Corrosion of reactor materials • Expensive alloys are required to prevent corrosion.	• Lowering reaction temperature to reduce corrosion of reactor materials. • Development of cheap corrosion-resistant alloys.
Raw materials and water in the influent • The costs for separation/purification method and required energy increase with increasing amount of water. • Introduction of raw materials to the reactor tends to be difficult with increasing concentration.	• Determination of suitable Material/Water ratio is required from economic and technical viewpoint.
Continuous introduction and collection of solid materials and products • Continuous operation is difficult because almost all wastes are solid. • Continuous collection is needed to prevent decomposition of products.	• Development of a new technique as applied to solid materials.

高温高压水は文字通り高温・高压を必要とするため、エネルギーコストおよび高温・高压に耐えられる装置の材質や建設費が懸念されている。また、生成物から有用物質を分離・精製するためのコストや廃棄物自身を回収するためのコストも問題となる。

エネルギーコストの問題については、既存の火力発電所や廃棄物発電等で発生する余剰熱を利用することで軽減できる。大規模な発電所に限らず、各事業所内には小規模ながら独自の発電施設やボイラー設備を備えるところがほとんどである。このことから事業所で発生する廃棄物に対しては、高温高压水プロセスを事業所内に設置することにより、エネルギーの供給源と供給先が隣接できエネルギー効率を向上させることができると考える。ケミカルリサイクルとサーマルリサイクルを兼ね備えていることから、高温高压水反応は複合型の再資源化技術として位置付けることができるであろう。

次に建設コストの問題だが、これは装置材料の高騰と有用物の分離・精製プロセスの複雑化によって起因される。高温高压水反応は、高温・高压条件下で使用されるため、装置材料の腐食対策が問題となっている。特に有機物の処理過程で生成する酸や塩類の腐食作用によって処理装置が著しく腐食する⁵⁶⁾ことから、ハステロイ C 276 やインコネル 625 などの比較的耐食性のある高価な金属複合材料が用いられている。しかし、反応温度が低い場合においては必ずしもそうではない。対象物質によって要求される反応温度は異なるので、用途に応じた材料の選択が必要であり、反応操作を比較的腐食性の低い低温で行うなどの対策も必要である。また、安価な耐食性材料（チタン系）の開発もされ始めている。また、高温高压水の特徴を生かし、処理速度を上げることが出来れば、装置自体のサイズを小さくすることが可能となり、建設コストが軽減できると考えられている。

廃棄物の再資源化プロセスのトータルなコストを議論するうえで、一番の割合を占めるのは、いかに価値の高いものを得るか、または有用物の分離・精製に必要なコストであろう。原料となる廃棄物自身が混合物であることが多いため、仮に廃棄物中の原料成分の反応効率が 100% であっても、生成物中には不純物が含まれることは避けられない。また、高温高压水反応は複雑な反応系だといえるので有用物質以外の副産物が生成することが予想される。高温高压水中における反応を十分に理解し、有用物質の収率向上もさることながら、副産物の生成を抑制するような反応条件を探索することも、その対策のひとつとして考えられる。

技術的な課題としては、固体試料の供給方法が問題となる。高温高压水反応を廃棄物に適用する場合、そのほ

とんどが固形物のため、いかに試料を最適な温度と圧力を保った反応容器内へ連続的に供給し、生成物および残渣を連続的に回収するかが技術的な課題となっている。固形物を連続的に供給するための従来の方法として、試料をスラリー化しスラリーポンプで供給する方法があるが、ポンプ内や配管内でスラリーが沈降し、ピストン部の閉塞や試料を反応器へ均一に供給できないといった問題を抱えている。また回分方式を採用することも考えられるが、回分操作では、大量に発生する廃棄物などに対し大型化し処理効率を上げるのに不向きである。さらに原料を仕込んでから昇温させるため、一定条件で反応させることが困難になる。高温高压水は、特に超臨界水になると温度や圧力によって水の物性値が大きく変化する。そのため、昇温過程で温度や圧力に履歴が生じると反応経路に影響を与え、生成物の分布に大きく影響する可能性がある。さらに生成物は生成と同時に分解反応も起こることが予想されるため、生成物を高収率で回収するためには、連続的に反応系から生成物を引き抜く必要がある。

その他に、原料となる廃棄物と反応に使用する水の量の割合を考慮することも実用化を検討意頭においた高温高压水反応による廃棄物再資源化プロセスを設計するために重要な課題のひとつである。原料に対して水の量が多すぎれば、エネルギーコストや有用物の分離精製コストの面でも不利となり、逆に少なすぎれば原料の反応装置内への供給が困難となる可能性がある。よって、コストおよび技術的な側面からも問題となりえる。

近年の法律の整備により、製造者に対しての廃棄物の再資源化促進に関する責任が課せられつつある。今後、事業者は単に廃棄物の処理費用を出費するのではなく、割高な再資源化製品の積極的な購入を図ることにより、あらかじめ再資源化の費用を負担することが要求されるかもしれない。もしその場合、単にバージン原料と再資源化製品との価格比較によって採算性を判断するのではなく、製品の製造から廃棄に至るまでのトータルなコストを試算し判断することが、再資源化技術の評価には求められるだろう。廃棄物の資源化技術の実用化について議論する上で、社会システムや法律の整備は欠かせない。

5. おわりに

今後はさらなる技術の応用開発とともに、反応経路や反応速度の解析を同時に行う必要がある。廃棄物を取り扱うことから、量や形状、効率とエネルギーのコスト問題を考慮することが重要となる。それにはまず、より価値のある物質をより効率的に生成することが不可欠とな

る。現在、エネルギーの有効利用と環境負荷の低減を目指す物質循環型社会の構築が求められている。高温高压水反応は、これまで述べてきたようにとても魅力のある反応であり、廃棄物を分解処理する段階でその他の有価物を回収することができるケミカルリサイクルの技術としての可能性を有する。

また、エネルギーの有効利用においては余剰エネルギーの受け皿としても適している。いい換えれば、物質のケミカルリサイクル（広い意味ではマテリアリサイクル）とエネルギーのサーマルリサイクルを兼ね備えることができる技術である。今後エネルギーの高効率化が進み、リサイクルの概念が社会へ浸透していくことによって、この技術の実用化へ向けた発展の追い風となるであろう。

〔謝 辞〕

本研究は日本学術振興会 未来開拓学術研究推進事業「環境負荷の影響評価と軽減」の委託研究の一部として行われた。

参 考 文 献

- 1) 齊藤正三郎編：超臨界流体の科学と技術，三共ビジネス (1996)
- 2) 水熱科学ハンドブック編集委員会編：水熱科学ハンドブック，技報堂出版 (1997)
- 3) 超臨界流体の環境利用技術，エヌ・ティー・エス (1999)
- 4) 超臨界流体プロセスの実用化——技術資料集——，技術情報協会 (2000)
- 5) T. Sako, T. Sugeta, K. Otake and M. Sato: Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol. 30, No. 4, pp. 744–747 (1997)
- 6) 鈴木 明，中村 忠：超臨界水酸化法による有害化学物質の分解処理，用水と廃水，第40巻，第4号，pp. 27–31 (1998)
- 7) E. F. Gloyna and L. Li: Supercritical Water Oxidation Research and Development Update, *Environ. Prog.*, No. 14, pp. 182–192 (1995)
- 8) 大江太郎：超臨界水酸化技術による半導体工場廃液処理，化学装置，第41巻，第2号，pp. 37–40 (1999)
- 9) 生島 豊：超臨界水の特性を利用した無触媒有機合成反応，化学と工業，第53巻，第2号，pp. 696–699 (2000)
- 10) 佐藤 修，斎藤功夫：超臨界水を使ったナイロン原料の合成，機能材料，第20巻，第6号，pp. 5–10 (2000)
- 11) O. Sato, Y. Ikushima and T. Yokoyama: Noncatalytic Beckmann Rearrangement of Cyclohexanone-Oxim in Supercritical Water, *J. Org. Chem.*, Vol. 63, pp. 9100–9102 (1998)
- 12) Y. Ikushima, K. Hatakedo, O. Sato, T. Yokoyama and M. Arai: Noncatalytic Organic Synthesis using Supercritical Water: The Peculiarity Near the Critical Point, *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 38, No. 19, pp. 2910–2940 (1999)
- 13) J. An, L. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss and R. W. Trainor: Application of High-Temperature Aqueous Media for Synthetic Organic Reactions, *J. Org. Chem.*, Vol. 62, pp. 2505–2511 (1997)
- 14) S. D. Iyer and M. T. Klein: Effect of Pressure on the Rate of Butyrylpyridine Hydrolysis in High-temperature Water, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 10, pp. 191–200 (1997)
- 15) B. Izzo, C. L. Herrell and M. T. Klein: Nitrile Reaction in High-temperature Water: Kinetics and Mechanism, *AIChE J.*, Vol. 43, No. 8, pp. 2048–2058 (2000)
- 16) P. A. Webley, J. W. Tester and H. R. Holgate: Oxidation Kinetics of Ammonia and Ammonia-Methanol Mixtures in Supercritical Water in the Temperature Range 530–700°C at 246 bar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 30, pp. 1745–1754 (1991)
- 17) P. Krammer and H. Vogel: Hydrolysis of Esters in Subcritical and Supercritical Water, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 16, pp. 189–206 (2000)
- 18) L. Li, J. R. Portela, D. Vallejo and E. F. Gloyna: Oxidation and Hydrolysis of Lactic Acid in Near-critical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, pp. 2599–2606 (1999)
- 19) J. Yu and P. E. Savage: Decomposition of Formic Acid under Hydrothermal Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 37, pp. 2–10 (1998)
- 20) J. M. L. Penninger, R. J. A. Kersten and H. C. L. Baur: Reactions of Diphenylether in Supercritical Water: Mechanism and Kinetics, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 16, pp. 119–132 (1999)
- 21) C. Yokoyama, K. Nishi and S. Takahashi: Thermolysis of Benzyl Phenyl Ether in Subcritical and Supercritical Water, and Supercritical Methanol, *Sekiyu gakkaiishi*, Vol. 40, No. 6, pp. 465–473 (1997)
- 22) M. T. Klein, L. A. Torrey, B. C. Wu and S. H. Townsend: Hydrolysis in Supercritical Water: Solvent Effects as a Probe of Reaction Mechanism, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 3, pp. 222–227 (1990)
- 23) S. H. Townsend, M. A. Abraham, G. L. Huppert, M. T. Klein and S. C. Paspek: Solvent Effects during Reactions in Supercritical Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 27, pp. 143–149 (1988)
- 24) R. Lachance, J. Paschkewitz, J. DiNaro and J. W. Tester: Thiodiglycol Hydrolysis and Oxidation in Sub- and Supercritical Water, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 16, pp. 133–147 (1999)
- 25) 阿尻雅文：廃棄物高分子の分解・化学原料回収，PPM，No. 11, pp. 50–55 (1994)

- 26) 佐藤 修, 斎藤功夫: 超臨界流体によるプラスチックの分解, 日本エネルギー学会誌, 第76巻, 第9号, pp. 861-867 (1997)
- 27) 後藤元信: 超臨界流体による縮重合系プラスチックのモノマー化, ケミカルエンジニアリング, 第44巻, 第9号, pp. 19-24 (1999)
- 28) 守谷武彦: 水熱反応を利用した混合廃プラスチックの油化処理技術, 高压ガス, 第32巻, 第11号, pp. 38-45 (1995)
- 29) 守谷武彦, 榎本兵治: 超臨界水によるポリエチレンの油化, ケミカルエンジニアリング, No. 5, pp. 29-33 (1996)
- 30) 大空弘幸, 立花晋也, 今井哲也, 守谷武彦: 超臨界水中によるポリエチレンの分解挙動, 化学工学論文集, 第26巻, 第3号, pp. 381-386 (2000)
- 31) 木村和明, 杉田 覚, 小林一登, 松原 亘, 齊藤喜久, 守谷武彦: 超臨界水による廃プラスチック油化プロセスの開発, 三菱重工技報, 第34巻, 第6号, pp. 438-441 (1997)
- 32) M. Watanabe, H. Hirakoso, S. Sawamoto, T. Adschiri and K. Arai: Polyethylene Conversion in Supercritical Water, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 13, pp. 247-252 (1998)
- 33) 榎本兵治, 畠山厚志, 加藤義重: 高温熱水によるポリ塩化ビニル廃棄物の脱塩素化処理, 廃棄物学会論文誌, 第6巻, 第1号, pp. 16-22 (1995)
- 34) 阿尻雅文, 佐藤 修, 町田勝彦, 斎藤功夫, 新井邦夫: 超臨界水を反応溶媒とするPETの高速分解・テレフタル酸回収, 化学工学論文集, 第23巻, 第4号, pp. 505-511 (1997)
- 35) Z. Fang, R. L. Smith Jr., H. Inomata and K. Arai: Phase behavior and reaction of polyethylene terephthalate-water systems at pressures up to 173 MPa and temperatures up to 490°C, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 15, pp. 229-243 (1999)
- 36) 福里隆一: 超臨界水による廃棄物のケミカルリサイクル, ECO INDUSTRY, Vol. 4, No. 7, pp. 19-29 (1999)
- 37) H. Tagaya, Y. Suzuki, J. Kadokawa, M. Karasu and K. Chiba: Decomposition of Model Compounds of Phenol Resin Waste with Supercritical Water, Chemistry Letters 1997, pp. 47-48 (1997)
- 38) 多賀谷英幸, 門川淳一: 超臨界水によるプラスチック分解, ケミカルエンジニアリング, 第44巻, 第9号, pp. 13-18 (1999)
- 39) 天王俊成: 加硫ゴム廃棄物の資源化, エネルギー・資源, 第16巻, 第2号, pp. 32-36 (1995)
- 40) 天王俊成: 超臨界水によるゴムのケミカルリサイクル, 化学装置, 第41巻, 第7号, pp. 63-67 (1999)
- 41) S. Park and E. F. Gloyna: Statistical Study of the Liquefaction of Used Rubber Tire in Supercritical water, Fuel, Vol. 76, No. 11, pp. 999-1003 (1997)
- 42) 菅田 孟, 永岡昭二: 超臨界水によるFRP廃棄物の分解技術, 合成樹脂, 第44巻, 第1号, pp. 61-63 (1998)
- 43) 鈴木重俊, 長瀬佳之: 超臨界水によるTDI残渣のケミカルリサイクルプロセス, 化学工学, 第64巻, 第3号, pp. 146-148 (2000)
- 44) 阿尻雅文, 柴田隆次, 新井邦夫: 超臨界水中でのBPATールの加水分解によるフェノールの回収, 石油学会誌, 第40巻, 第4号, pp. 291-297 (1997)
- 45) T. Adschiri, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda and K. Arai: Noncatalytic Conversion of Cellulose in Supercritical Water, J. Chem. Eng. Japan, Vol. 26, No. 6, pp. 676-680 (1993)
- 46) S. Saka and T. Ueno: Chemical Conversion of Various Celluloses to Glucose and its Derivatives in Supercritical Water, Cellulose, Vol. 6, pp. 177-191 (1999)
- 47) 望月和博, 迫田章義, 鈴木基之: 高温高压水処理によるもみ殻の再資源化における炭素およびケイ素の物質収支, 環境科学会1999年会講演要旨集, pp. 52-53 (1999)
- 48) 迫田章義, 鈴木基之: ゼロエミッション-サステナブルコミュニティのための物質循環プロセス, 生産研究, 第52巻, 第3号, pp. 132-135 (2000)
- 49) H. Yoshida, M. Terashima, Y. Takahashi: Production of Organic Acids and Amino Acids from Fish Meat by Sub-critical Water Hydrolysis, Biotechnol. Prog., Vol. 15, No. 6, pp. 1090-1094 (1999)
- 50) 大門裕之, 澤原雄揮, 藤江幸一: 水産加工廃棄物から有用成分を得る資源化技術の開発, ケミカルエンジニアリング, 第45巻, 第1号, pp. 14-19 (2000)
- 51) K. Y. Kang, A. T. Quitain, H. Daimon, R. Noda, N. Goto, H. Y. Hu, K. Fujie: Optimization of Amino Acids Production from Waste Fish Entrails by Hydrolysis in Sub- and Supercritical Water, Can. J. of Chem. Eng., Vol. 79, No. 1, pp. 65-70 (2001)
- 52) 岸田正行, 原田 修, 隅田 卓: 皮革副産物の再利用技術とその応用製品, コンバーテック, No. 2, pp. 57-60 (2000)
- 53) X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg and M. J. Antal, Jr.: Carbon-Catalyzed Gasification of Organic Feedstocks in Supercritical Water, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 35, pp. 2522-2530 (1996)
- 54) 林石 英, 鈴木善三, 幡野博之, 原田道昭: CO₂吸収剤共存における有機物を利用した超臨界水の熱化学分解反応によるH₂の製造, 化学工学論文集, 第25巻, 第3号, pp. 498-500 (1999)
- 55) T. Ogi and S. Yokoyama: Liquid Fuel Production from Woody Biomass by Direct Liquefaction, Sekiyu Gakkaishi, Vol. 36, No. 2, pp. 73-84 (1993)
- 56) 倉田良明, 金 顯洙, 畑田清隆: 超臨界水中における金属材料の腐食, 日本材料学会 腐食防食部門委員会資料, 第214巻, 第39号, Part. 1, pp. 21-30 (2000)

Applications of High Temperature and High Pressure Water Reaction as Resource Recovery Technique

Nobuaki Sato*, Hiroyuki Daimon* and Koichi Fujie*

* Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology

[†] Correspondence should be addressed to Hiroyuki Daimon :
(1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi-city, Aichi 441-8580 Japan)

Abstract

High-temperature and high-pressure water reaction has been gaining attention as one of the techniques for recycling wastes. It has been applied to various kinds of waste such as plastics, residue from chemical plants, *etc.* In most cases, reaction of waste would result to decomposition of high molecular compounds to a low molecular one. These series of reactions are generally called consecutive reactions. Basically, the desired products are intermediate products of these reactions. Thus, proper control of reaction parameters to enhance decomposition of high molecular compounds and to suppress decomposition of target products, is required.

Future topics would clarify the influence of high temperature and high pressure water reaction conditions on a reaction pathway and the rate of organic compounds.

Key words : supercritical water, sub-critical water, waste, resource recovery, hydrolysis