論文

もみ殻・稲わらの湿式酸化による酢酸の生成*

金 放 鳴¹ 吉 山 良 之² 守 谷 武 彦³
榎 本 兵 治⁴ 佐 藤 尚 洋⁵

Production of Acetic Acid by Wet Oxidation of Rice Hull and Straw

by Fangming JIN^a, Yoshiyuki YOSHIYAMA^b, Takehiko MORIYA^c,
Heiji ENOMOTO^a and Naohiro SATO^d

a. Department of Geoscience and Technology, Graduate School of Engineering, Tohoku University,
Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

b. Graduate Student, Department of Geoscience and Technology, Tohoku University

c. Research and Development Center, Tohoku Electric Power Co., Inc., Aoba-ku, Sendai 981-0952, Japan

d. Industrial Technology Institute, Miyagi Prefectural Government, Izumi-ku, Sendai 981-3206, Japan

Rice hull and straw were oxidized at temperatures in supercritical and subcritical water region to produce acetic acid by wet oxidation.

Results showed that a high concentration of acetic acid may be obtained by controlling oxidation conditions. The highest acetic acid yield was about 14 % (TOC/TOC) of the starting materials, which is almost the same as that in the case of oxidation of food wastes. It was also found that there exists a large amount of other low molecular weight carboxylic acids than acetic acid as residual intermediate products. It seems that the additional yield of acetic acid is hardly obtained from further oxidation of residual low molecular weight carboxylic acids since the concentration of formic and oxalic acids, which are incapable of producing acetic acid, is relatively high among them. However, the purity of acetic acid in the solution after reaction can be increased easily by increasing the reaction temperature or reaction time, because other residual low molecular weight carboxylic acids were oxidized much more easily than acetic acid.

No significant difference in residual intermediate products and TOC decomposition was found when changing the reaction temperature from subcritical to supercritical water region over the critical point of water.

KEY WORDS : Acetic Acid, Supercritical Water, Subcritical Water, Wet Oxidation, Rice Hull, Rice Straw

1. は じ め に

有機廃棄物の焼却処理はそれに伴うさまざまな環境負荷が大きいことなどから、再利用・資源化と新たな減量化処理方法の開発が急務となっている。そのため、筆者らは、厨房生ごみに代表される高含水率有機廃棄物の超臨界水湿式酸化に関する研究を行った(金ら, 1999)。その結果、500℃では十分に反応は進行するが、400℃程度の温度では比較的安定な中間生成物として多量の酢酸が残存することが分かった。この結果を踏まえて、さらに、筆者らはこの酢酸を分解せずに、逆に積極的に生成させ、環境負荷の少ない酢酸カルシウム/マグネシウム路面凍結抑制剤(Calcium/Magnesium Acetate, CMA)として利用する新たな酢酸の有効利用方法について検討した(金ら, 2000)。

CMAは1970年、アメリカ連邦道路局が中心となって塩化物薬剤の代替品として開発された環境に優しい路面凍結抑制剤である(Chollar, 1984; Gekas and Zhang, 1989; Mathews et al., 1996)。海外や国内の一部の地域で既に使用されているが、価格が高いため、

一般への普及はあまり進展していない。CMAが高価なのは天然材料でない原料の酢酸を安価に製造する技術が開発されていないことによる。

他方、植物性廃棄物の中では、炭水化物を主成分とする食品廃棄物のほかに、セルロース系廃棄物も高い排出割合を示している。植物性食品廃棄物と同様にセルロース系廃棄物からも、湿式酸化により酢酸を大量に作れば、CMAを安価に製造する技術の開発につながるものと期待される。しかし、セルロース系廃棄物の組成は炭水化物よりも加水分解しにくいセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンなどから構成されており、湿式酸化により酢酸を大量に生成できるか否かについては明らかになっていない。そこで、農業廃棄物であるもみ殻と稲わらを試料として検討することとした。稲わらは収穫時に裁断されてその場で散布されることが多いが、もみ殻はまとまって排出されるものが多く、その量は全国で240～300万tと推定されている(廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, 1993)。しかし、現在まで多くの利用法に関する研究が実施されてきているにもかかわらず、効果の高い画期的な利用法の開発には至っていない。

また、既報(金ら, 1999, 2000)では400℃以上の温度における湿式酸化について述べた。これは、ももとの目標を超臨界水湿式酸化により生ごみを完全酸分解処理することおよびその発生熱を水蒸気発電に利用することにおいたためである。しかし、水の超臨界域では、装置条件が厳しくなり、結果としてコストも高

* 2001年4月4日受付 6月26日受理

1. 正会員 工博 東北大学講師 大学院工学研究科地球工学専攻
2. 東北大学大学院生 工学研究科地球工学専攻(現(株)新潟鐵工所)

3. 工博 東北電力(株)研究開発センター 研究員

4. 正会員 工博 東北大学教授 大学院工学研究科地球工学専攻

5. 正会員 宮城県産業技術総合センター 上席主任研究員

[著者連絡先] FAX 022-217-7385(東北大・地球)

キーワード: 酢酸, 超臨界水, 亜臨界水, 湿式酸化, もみ殻, 稲わら

くなるなどの問題があるため、本研究では反応条件を緩和して、水の亜臨界温度域の 300 °C から超臨界温度域の 400 °C までの温度範囲を対象とした。

さらに、水は超臨界状態になると、密度、拡散係数、誘電率、有機物の溶解度などの性質が大きく変化するので、超臨界状態と亜臨界状態での反応挙動は臨界点（温度 647 K、圧力 22.1 MPa）を境にして大きく異なるといわれている（Shaw et al, 1991; Lee et al, 1990; Li et al, 1991）。そこで、H₂O₂ を酸化剤とした場合について、水の超臨界および亜臨界条件下における湿式酸化反応の相違の有無についても考察した。

2. 実験試料および実験方法

2・1 実験試料と酸化剤

もみ殻および稲わらの成分は地域、土壌の種類によって違いはあるが、セルロース、ヘミセルロース、リグニンなどの繊維が約 40%、炭水化物が約 30% であり、無機物としてケイ酸が 16 ~ 19% 含まれる（廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, 1993）。本研究で試料として取り上げたもみ殻および稲わらはともに宮城県産のものである。測定した C, N 組成および含水率を Table 1 に示す。元素組成は CNS 分析装置（株）Leco 社製、CNS2000）により測定した。また、もみ殻と稲わらは粉碎して用いた。その粒子径分布を Table 2 に示す。

酸化剤には過酸化水素水を用いた。酸化剤の供給量については、試料中の全有機炭素（TOC）を完全に二酸化炭素に酸化するのに必要とする理論量を酸素供給率 100% と定義した。多糖類を主成分とする植物性生ゴミを完全酸化分解する場合、この酸素供給率が 100% で酸素は十分であることが分かっている（金ら, 1999）。

2・2 実験方法

既報（金ら, 2000）と同様に、加熱炉には溶融塩恒温槽を用い、また反応容器には SUS 316 チューブ製のバッチ式小型反応容器（内容積約 5.7 ml）を用いたが、既報（金ら, 2000）の場合とは異なり両端をスウェージロックキャップで直接密閉し、ガス採取用のバルブは取り付けなかった。このため、反応容器を縦でなく横長の状態で溶融塩恒温槽に入れ、これを溶融塩恒温槽中で機械的にゆっくりと振とうさせた。実験手順は基本的に既報（金ら, 2000）と同様であり、その概要は以下のである。

Table 1 C, N composition and water content of materials.

	C	N	Water
Rice hull	37.70	0.91	8.10
Straw	38.50	1.12	7.60
C, N: Dry weight in wt%			
Water: wt%			

Table 2 Particle size of rice hull and straw used as starting material.

Particle size (mm)	Weight (%)
< 0.35	17.4
0.35 ~ 1.19	81.4
1.19 ~ 2.00	1.2

Table 3 Experimental conditions.

Materials*	Temp. (°C)	Time (min)	Oxygen supply (%)	Pressure (MPa)	Water fill (%)
0.07	300-400	1-6	70-150	12-30	30

* Dry weight

反応容器に未乾燥の試料（乾燥重量で 0.07 g）を所定濃度の過酸化水素水とともにに入れて素早く密閉した。次に、反応容器を溶融塩恒温槽に浸して加熱を行い、反応を開始させた。所定時間経過後、反応容器を溶融塩恒温槽から取り出し、素早く冷水中に投入して強制冷却した。なお、加熱用溶融塩恒温槽の温度を反応温度とし、反応時間は反応容器を溶融塩恒温槽に浸したときから取り出すまでの経過時間とした。水充填率は、特に示さない限り、反応容器の内容積の 30% とした。実験条件を Table 3 にまとめて示す。

冷却後反応容器を開けて、反応後の溶液を 0.45 μm のシリンジフィルタを用いて固体からろ別・採集した。次に、得られた溶液中の TOC を測定し、その成分をガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）、高速液体クロマトグラフ（HPLC）および核磁気共鳴装置（NMR）で分析した。これらの分析条件を Table 4 に示す。

3. 結果と考察

3・1 もみ殻・稲わらの湿式酸化分解性

Fig.1 に、反応温度 400 °C、酸素供給率 110% の条件下で、TOC 分解率および残存酢酸濃度に及ぼす反応時間の影響を調べた結果を示す。ここで、TOC 分解率を次のように定義した。

$$\text{TOC 分解率 (\%)} = \frac{\text{試料の TOC} - \text{反応後の液相の TOC}}{\text{試料の TOC}} \times 100$$

図には、植物性食品廃棄物の代表として、人参の場合の結果を比較のためにあわせて示した。まず、TOC 分解率についてみると、反応時間 1 分で、TOC 分解率は約 87% に達している。すなわち、もみ殻・稲わらは酸化されやすいが、食品（人参）より残存 TOC は高いことが分かった。一般に湿式酸化反応では、多糖類はまず加水分解によりヘキソース（主にグルコース）やペントースなどの単糖になり、次に、単糖類の酸化反応が起こるが、もみ殻・稲わらには加水分解しにくい繊維が多いため、残存 TOC が高くなったものと考えられる。その後、TOC 分解率は反応時間の増加とともに増加するが、反応時間が 2 分以後になると、変化がほとんど見られなくなっている。

次に、酢酸濃度についてみると、反応時間 1 分で酢酸濃度は 3,500 ~ 4,500 mg/L となり、人参の場合より高い。これはもみ殻・

Table 4 Experimental conditions used for GC/MS, HPLC and ¹H-NMR analyses.

GC/MS	
Instrument	GC: Hewlett Packard 5890 Series II Plus MS: Hewlett Packard 5890B Series II Plus Column: HP-INNOWAX (Cross-Linked PEG 30m × 0.25mm × 0.25 μm)
Flow rate	0.7ml/min
Injection temp.	230°C
Detection temp.	250°C
Oven temp.	begin at 40 °C, ramped at 7°C /min to 250 °C, and then held for 20 minutes.
Injection	splitless
HPLC	
Instrument	Waters
Column	Shodex Ionpak KC-811 × 1
Fluent	1mM HClO ₄
Flow rate	1.0ml/min
Detector	UV-210 nm
Temp.	Ambient
NMR	
Instrument	JEOL JNM-LA300
Observation frequency	300.40MHz
Pulse width	6.05 μ sec (obs90°)
Pulse delay	1.5474sec
Accumulation times	160
Sample temp.	25°C
Sample tube	5mm
Internal standard	DSS

Fig.1 Variation of TOC decomposition and acetic acid concentration with reaction time (reaction temperature : 400 °C, oxygen supply : 110 % for rice hull and straw, 100 % for carrots).

稲わらなどのセルロース系廃棄物の湿式酸化により、酢酸が大量に得られることを示している。その後、反応時間の増加により酢酸濃度は減少するが、2 分以後ではほとんど変化しなくなるという傾向がみられる。

2 分以後で、TOC 分解率と酢酸濃度のいずれも変化しなくなることは以下のように考察した。すなわち、Fig.1(b) から分かるように、2 分以後での酢酸濃度は約 3,000 mg/L で、炭素量に換算すると、2 分以後の残存 TOC とほぼ一致している。すなわち、反応時間 2 分以後での残存物はほとんどが酢酸である。この酢酸は難分解であり、分解にはより高い温度が必要であるため、反応時間 2 分以後の TOC 分解率と酢酸濃度はほとんど変化しなかったものと考えられる。

さらに、もみ殻と稲わらを比較すると、反応温度が水の亜臨界あるいは超臨界のいずれの温度域であっても、もみ殻と稲わらの湿式酸化による反応性に有意な相違が見られず、同一条件下であれば、同程度に酢酸が生成されることが分かった。これらの結果により、これ以後は試料をもみ殻に限定し、検討を行うことにした。

3・2 もみ殻の湿式酸化による酢酸の生成

3・2・1 多量に酢酸を生成させる条件 酢酸を利用するという観点からは、高濃度の酢酸が必要である。既報（金ら，2000）では、野菜のような食物生ごみの超臨界水湿式酸化により、酢酸を選択的に生成させる条件について検討したが、加水分解しにくい繊維を多量に含むもみ殻・稲わらについては、加水分解しやすい炭水化物を主成分とする食物の場合とは異なることも考えられる。

Fig.2 に、酸素供給率を 110 % とした場合の、酢酸濃度に及ぼす反応温度と反応時間の影響を示す。全体的にみると、反応温度の上昇と反応時間の増加はともに酢酸濃度を減少させるという傾向が見られる。また、酢酸濃度の減少に及ぼす反応温度と反応時間の影響を比べると、反応温度の影響の方が大きい。特に、350 °C

Fig.2 Dependence of acetic acid concentration on reaction time and temperature (oxygen supply : 110 %).

以上になると、この影響が強く見られている。

さらに、反応時間が 1 分、反応温度が 300 ~ 400 °C の範囲で、酸素供給率を 70 ~ 150 % の範囲で変化させた場合の、酢酸濃度に及ぼす酸素供給率の影響について Fig.3 に示す。全体的な傾向をみると、酸素供給率の増加とともに酢酸濃度は減少しているが、酸素供給率が 110 % 以下の場合には変化が小さく、110 % 以上になると急激に減少している。この結果は、過剰な酸素供給により難分解な酢酸の酸化分解を促進することができること、逆に、酸素供給率が不足の条件下では、生成した酢酸の分解は進行しにくいため、多量の酢酸が得られることを示している。

以上の結果から、短い反応時間（1 分）で、低い反応温度（300 ~ 330 °C）、低い酸素供給率（70 ~ 110 %）の条件下で、酢酸が多量に得られることが分かった。その中で、最も高い酢酸濃度が得られる反応条件は、反応時間 1 分、反応温度 300 °C、酸素供給率 70 % であった。その酢酸の収率は、仕込み試料を基準とした炭素と重量収率に換算してそれぞれ 15.0 % と 14.1 % である。植物性食品生ごみの場合（炭素に対する酢酸収率は 16.1 %）とほぼ同じ程度の酢酸収率が得られた。また、前述したように、もみ殻と稲わらの間には湿式酸化による反応性に相違はない。これらのことから、セルロース系廃棄物に関しても、湿式酸化を行うことで、植物性食品生ごみの場合と同程度の転換率で酢酸を生成できることが分かった。

3・2・2 酢酸濃度と酢酸純度 反応後の溶液中の酢酸を利用する場合、高濃度である上に、さらに酢酸の割合（以下、純度

Fig.3 Dependence of acetic acid concentration on oxygen supply (reaction time : 1 min)

と称す)が高いことが望ましい。そこで、高濃度・高純度酢酸が得られる反応条件について検討した。酢酸純度は次式に示すように、反応後の溶液中に含まれる酢酸の割合で定義した。

$$\text{酢酸純度 (\%)} = \frac{\text{反応後の液相中の酢酸の炭素量}}{\text{反応後の液相中の全有機炭素量}} \times 100$$

Fig.4(a)に、酸素供給率 110%，反応時間 1 分の条件下で、反応温度を 300 ～ 400 °C の範囲で変化させた場合の酢酸純度と酢酸濃度を示す。この結果から、反応温度が 300 °C から 330 °C になると、酢酸純度が急激に増加しているのに対して、酢酸濃度はそれほど減少していないことが分かる。また、330 °C 以上においては、酢酸純度はわずかに増加しているものの、酢酸濃度がかなり減少してしまうことも分かる。さらに、Fig.4(b)に示す酸素供給率を変化させた場合の酢酸純度と酢酸濃度の結果を見ると、酸素供給率が 110 % になると、酢酸純度が急激に増加しているのに対して酢酸濃度は僅かしか減少していない。また、酸素供給率が 110 % 以上では、酢酸純度はほとんど変化しないが、酢酸濃度は大幅に減少している。以上のことを総合的に評価すると、酢酸が相対的に高濃度・高純度で得られる反応条件は、反応時間 1 分で、反応温度 330 °C、酸素供給率 110 % であることが分かった。

3・3 酢酸以外の有機残存物

3・3・1 酢酸以外の有機残存物 以上の結果は、高濃度・高純度の酢酸が得られる条件下においても、酢酸以外の有機残存物が約 30 % も存在していることを示している。

Emanuel(Emanuel, 1965)の湿式酸化反応機構によると、有機物は、引き抜かれやすい水素がヒドロキシラジカル等により引き抜かれることによって反応が開始し、生成したヒドロペルオキシドからアルコールとケトンが生成し、アルコールはまたケトンを経由して有機酸になる。すなわち、湿式酸化過程での最終の有機物はカルボン酸であり、それ以外の有機物は酸化過程の途中にあるか未だ酸化されていないものということになる。

Fig.4 Variation of concentration and purity of acetic acid with reaction temperature (a) and oxygen supply (b) (reaction time : 1 min).

Fig.5 は、反応温度 300 ～ 400 °C、反応時間 1 分、酸素供給率 110 % の条件下で反応後の液相の HPLC 分析結果である。酢酸のほかに、蔞酸、蟻酸、マレイン酸および琥珀酸などの低級カルボン酸が検出されている。Fig.6 に、反応時間 1 分、酸素供給率 110 % で、反応温度 300 °C、330 °C、400 °C の場合の反応後の液相を GC/MS により分析した結果を示す。圧倒的に大きい酢酸のピークのほか、低級カルボン酸のプロピオン酸と酪酸が検出され、また、アセトールと少量のアセトアミドおよびフェノールが検出されている。

さらに、¹H-NMR により反応後の液相中の生成物を分析したスペクトルを Fig.7 に示す。まず、2.08 ppm の位置に酢酸のメチル基 (CH₃COOH) に帰属される大きなシグナルが見られる。また、それぞれ 2.35 ppm、2.66 ppm および 8.25 ppm の位置にプロピオン酸

Fig.5 Variation of HPLC chromatograms of intermediate products in the solution after oxidation at 1 min of reaction time and 110 % of oxygen supply with reaction temperature (UV detection at 210 nm).

Fig.6 Variation of GC/MS chromatograms of intermediate products in the solution after oxidation at 1 min of reaction time and 110 % oxygen supply with reaction temperature.

Fig.7 Variation of ^1H -NMR spectra of intermediate products in the solution after oxidation at 1 min of reaction time and 110 % oxygen supply with reaction temperature.

構造のメチレン基 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)、琥珀酸構造のメチレン基 ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$) および蟻酸のプロトンに帰属されるシグナルが見られ、酢酸の他に低級カルボン酸の蟻酸、プロピオン酸および琥珀酸の存在が確認された。これらの結果は HPLC と GC/MS の分析結果と一致している。また、2.14 ppm, 3.35 ppm の位置に、それぞれケトン構造のメチル基 (CH_3COCH_3) とメタノール構造のメチル基 (CH_3OH) に帰属されるシグナルが見られている。

これらの結果から、酢酸以外の有機残存物として多くのものが残存しており、その中でメタノールも少なくないが、最も多いのは低級カルボン酸類であることが分かった。この結果は、上記の Emanuel の機構に沿ったものである。

そこで、HPLC により Fig.5 に示す酢酸以外の低級カルボン酸の定量分析を行った。この結果を Fig.8 示す。Fig.8(a) に示すように、

酢酸以外の有機残存物中での低級カルボン酸類の割合は高く、高い酢酸濃度が得られる条件下で、酢酸以外の残存物の約 1/2 を占めている。さらに、Fig.8(b) に示すそれぞれの低級カルボン酸の濃度についてみると、これらの低級カルボン酸の中では蔞酸が最も多く、次が蟻酸で、琥珀酸とマレイン酸は僅かであることが分かった。一般に、カルボン酸の酸化分解は、より炭素数の少ないカルボン酸へと変化する機構で進行し、ジカルボン酸では蔞酸が、モノカルボン酸では酢酸と蟻酸が最終のカルボン酸である。なお、これらのカルボン酸のうち酢酸は、カルボニル炭素にメチル基が結合しているため、もっとも酸化分解されにくい。

3・3・2 酢酸以外の低級カルボン酸の酸化による酢酸の生成

酢酸以外の残存物中で高い割合を占める低級カルボン酸類をさらに酸化を進めることにより酢酸を生成できれば、酢酸収率の向上が期待できることになる。まず、これらの低級カルボン酸中で高い割合を占める蔞酸と蟻酸については、上述のように、酸化されると直接に CO_2 と H_2O になることが知られている。ここで、蔞酸について、反応温度 400 °C、反応時間 30 秒、酸素供給率 100 % の条件下で確認実験を行った。その結果、反応後の液相中に酢酸は検出されず、残存 TOC も検出限界以下であった。次に、琥珀酸とマレイン酸について、試薬の琥珀酸とマレイン酸を用い、反応温度 300 °C、反応時間 1 分、酸素供給率 100 % の条件下で実験を行った。その結果、蟻酸と蔞酸のほか、酢酸も検出された。このことから、琥珀酸とマレイン酸は酸化により酢酸を生成することが分かった。しかし、前述したように、琥珀酸とマレイン酸の残存濃度がいずれの反応条件においても非常に低いので、これによる酢酸の生成量の増加は少ないと思われる。また、プロピオン酸、酪酸は、Williams et al (Williams et al, 1975) と Day et al (Day et al, 1973) が報告しているように、酢酸を生成する。しかし、Fig.6 に示すように、この 2 つの酸のピークは小さく、また、Fig.7 に示す ^1H -NMR の分析結果においてプロピオン酸はわずかに検出されているが、酪酸は検出されていないことから、プロピオン酸と酪酸の残存濃度も低く、これからの酢酸の生成は少ないことが推定される。

これらの結果から、酢酸以外の低級カルボン酸中で酢酸を生成する低級カルボン酸の残存濃度は低く、これに対して酢酸を生成しない蔞酸と蟻酸が多いので、もみ殻・稲わらの湿式酸化で酢酸収率をさらに向上させることは、現状では困難であることが分かった。

3・3・3 酢酸以外の低級カルボン酸の酸化分解性 酢酸以外の有機残存物の中で低級カルボン酸類の割合は高く、それらの酸化分解性は酢酸純度に大きな影響を与えと考えられる。

まず、反応温度の影響についてみると、Fig.9 に示すように、こ

Fig.8 Variation of acetic acid, low molecular weight carboxylic acids excluding acetic acid and other residual products with reaction temperature (oxygen supply : 110 %).

Fig.9 Effect of reaction temperature and reaction time on the concentration of oxalic acid, formic acid, succinic acid and maleic acid (oxygen supply : 110 %).

これらの低級カルボン酸の濃度は、反応温度が高くなるにつれて全体的に減少していることが分かる。特に反応温度が 350 °C 以上では、酢酸以外の低級カルボン酸はほとんど残存していない。次に、反応時間の影響についてみると、反応時間の増加とともにこれらの低級カルボン酸の濃度が減少していることが分かる。特に、この影響は温度の低いところで強く見られる。例えば、反応時間が 6 分になると、300 °C においても、酢酸以外の低級カルボン酸はほとんどなくなっている。このことから、これらの低級カルボン酸は分解しやすく、低い反応温度においても、反応時間の延長によって分解されることが分かった。また、Fig.10 に示す酸素供給率の影響についてみると、これらの低級カルボン酸は酸素供給率の増加とともに減少していることが分かる。この結果を Fig.3 に示す酢酸の場合と比較すると、酸素供給率が 110 % 以下の場合において、酢酸や酢酸の分解が進行しているのに対して酢酸はほとんど減少していない。これは、酸素供給率が 110 % 以下のように中間生成物の分解に要する酸素の供給が不足する状態で酢酸は安定であるため、より分解しやすい酢酸や酢酸に酸素が消費され、それらの分解がより進行したためと考えられる。

次に、酢酸以外の低級カルボン酸の有機炭素について、反応後

Fig.10 Effect of oxygen supply on concentration of oxalic acid, formic acid, succinic acid and maleic acid (reaction time : 1 min, reaction temperature : 330 °C).

の液相残存 TOC 中での割合をみると、Fig.11 に示すように、反応温度と反応時間の増加とともに、酢酸以外の低級カルボン酸は残存 TOC 中に占める割合を減少させ、酢酸との割合およびその他の残存物との割合のいずれでも減少しているということが認められた。これは、酢酸以外の低級カルボン酸は、酢酸より分解しやすいだけでなく、他の残存有機物よりも分解しやすいことを示している。特に、反応時間が 2 分以上で、反応温度が 400 °C になると、酢酸以外の低級カルボン酸の割合が急に減少し、酢酸純度は 80 % 以上になった。

これらの結果から、高濃度酢酸が得られる条件下で、酢酸以外の残存物中での低級カルボン酸類の割合は高いが、これらの低級カルボン酸は酢酸よりはるかに酸化されやすいため、反応時間または反応温度の増加により、酢酸純度が容易に上がることが分かった。また、酢酸純度をさらに上げるためには、カルボン酸以外の中間生成物の生成・分解条件について検討することが必要であることが分かった。

3・4 水の超臨界域および亜臨界域におけるもみ殻の湿式酸化反応の相違

高温高压水の反応場としての性質は圧力あるいは水密度によって変化するが、本研究の場合のような水充填率を 30 % で一定としたような条件下では、超臨界域と亜臨界域は反応場として異なっていると考えられることが多い。そこで、本研究の結果の温度依存性の連続・非連続の観点からこの点について考察してみた。

まず、中間生成物から水の超臨界および亜臨界域におけるもみ殻の湿式酸化反応の相違についてみると、Fig.5 と Fig.6 に示す GC/MS, HPLC の分析結果から分かるように、反応温度が水の亜臨界もしくは超臨界のいずれの温度域であっても、検出された中間生成物は基本的に同じである。また、これらの中間生成物は、亜臨界温度域の 300 °C から超臨界温度域の 400 °C まで上昇するに従い次第に減少するが、異常な変化は見られない。

また、Fig.7 に示す $^1\text{H-NMR}$ の分析結果についてみると、酢酸、酢酸、プロピオン酸、琥珀酸、メタノールおよびケトンにそれぞれ帰属されるシグナルは、反応温度の上昇により、このうち酢酸、プロピオン酸およびケトンのシグナルは 350 °C で消失したが、他のシグナルは次第に減少しており、これらに異常な変化は見られ

Fig. 11 Dependence of TOC of acetic acid, low molecular weight carboxylic acid and other residual products on reaction temperature and time (oxygen supply : 110 %).

Fig. 12 Dependence of TOC decomposition on reaction temperature (reaction time : 1 min, oxygen supply : 110 %).

ていない。350℃での蟻酸、プロピオン酸およびケトンのシグナルの消失については、Fig.5 と Fig.6 に示すように、350℃以上になると、その濃度が非常に低くなっているため検出されなかったことによると考えられる。

さらに、TOC 分解率の変化を見ると、Fig.12 に示すように、反応時間 1 分、酸素供給率 110% の条件下で、反応温度 300～400℃の範囲で変化させて得られた TOC 分解率は、同様に反応温度の上昇により、連続的に増加し、急激的で異常な変化は見られていない。

以上の結果から、反応温度が水の亜臨界もしくは超臨界のいずれの温度域であっても、中間生成物は基本的に同じであった。また、中間生成物の濃度と TOC 分解率が単調に変化し、臨界点をきざんで異常な変化は見られなかった。

4. 結 論

本研究では、水の超臨界域および亜臨界域において、もみ殻・稲わらの湿式酸化分解性と酢酸を大量に生成させる反応条件について調べた。次に、酢酸以外の残存物の中で高い割合を示す低級カルボン酸類の酸化経路の解明により、酢酸収率の向上の可能性、

およびこれらの低級カルボン酸の酸化分解による酢酸純度への影響について検討した。

さらに、水の超臨界域および亜臨界域の反応場としての湿式酸化反応における相違の有無についても考察した。これらの結果を以下にまとめる。

1) もみ殻・稲わらの湿式酸化において、反応条件を制御することによって、植物性食品生ごみの湿式酸化の場合とほぼ同じ程度の酢酸収率が得られる。

2) もみ殻の湿式酸化の場合、酢酸以外の有機残存物中で低級カルボン酸類が高い割合を占めている。これらの低級カルボン酸類には酢酸を生成しない蔞酸と蟻酸が多いので、これらのさらなる酸化による酢酸収率の向上は困難である。しかし、これらの低級カルボン酸は酸化されやすいため、反応時間と反応温度の増加により、酢酸純度を上昇させることは可能である。

3) 中間生成物と TOC 分解率のどちらについても、臨界点を境にした異常な変化は見られなかった。

引 用 文 献

- Emanuel, (1965) : The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase, Pergamon Press, p. 1 - 31, 71 - 103
- Chollar, B. H. (1984) : Public Roads, Vol. 47, p. 113
- Day, D. C., Hudgins, R. R. and Silveston, P. L. (1973) : The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 51, p. 733
- Gekas, V. and Zhang, W. (1989) : Process Biochemistry, Vol. 24, p. 159
- 今村成一郎 (1983) : 水処理技術, Vol. 24, p. 93 - 108
- 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック編集委員会 (1993) : 廃棄物処理・再資源化技術ハンドブック, p. 367, 建設産業調査会
- 金 放鳴・木下 睦・榎本兵治 (1999) : 廃棄物学会誌, Vol. 10, p. 257 - 266
- 金 放鳴・木下 睦・守谷武彦・榎本兵治・佐藤尚洋 (2000) : 資源と素材, Vol. 116, p. 265 - 271
- 金 放鳴・木下 睦・守谷武彦・榎本兵治・佐藤尚洋 (2000) : 資源と素材, Vol. 116, p. 273 - 278
- Lee, D. S. and Gloyne E. F. (1990) : The Journal of Supercritical Fluids, Vol. 3, p. 249
- Li, L., Chen, P. and Gloyne E. F. (1991) : AIChE J., Vol. 37, p. 1687
- Mathews, A. P., Choi, C.H. and Dwyer, S. (1996) : J. Environ. Sci. Health, A No. 31, p. 101
- 農業農村分科会 (1987) : 農業技術大系, 土壌肥編, 7-①, ② 各種肥料・飼料の特性と利用, 第一刷発行
- Shaw, R. W., Brill, T. B., Clifford, A. A., Eckert, C. A. and Franck, E. U. (1991) : Chemical & Engineering, Vol. 23, p. 26
- Williams, R. E. L., Silveston, P. L. and Hudgins, R. R. (1975) : The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 53, p. 354