

## 酢酸及び酢酸ナトリウムの超臨界水酸化に関する研究

東京大学大学院工学系研究科

高橋史武

環境安全研究センター 正会員 福士謙介、○山本和夫

## 1. はじめに

超臨界水酸化法とは、超臨界状態（22.1 MPa 以上かつ 374 °C 以上）における水の特性を利用した有機物の新たな酸化・分解方法である。超臨界状態で水は無極性溶媒の性質を有するため、有機物と酸素などの気体が均一相において完全に混合される。また超臨界水中では物質移動の制限が極めて緩和される。それら 2 点の性質により極めて短時間の内に有機物を水と二酸化炭素まで酸化分解することが可能であり、超臨界水酸化法は様々な有害有機物を含む廃液の処理にその適用が期待されている。しかし、多くの有機物は比較的容易に酢酸まで分解されるものの酢酸から水及び二酸化炭素への分解は進みづらく、これが律速となっている可能性がある<sup>1-2)</sup>。閉鎖系にて無害化処理できる点が本法の大きな利点の 1 つであり、処理後(=系を出た後)の完全な安全性を保障するために完全酸化分解が望ましいことを考慮すると、酢酸の完全分解は 1 つの課題と言える。

廃液中には有機物の他に酸（有機酸を含む）、アルカリ、塩(有機酸塩を含む)も含まれることが予想されるが、これらが有機物の超臨界水酸化の分解特性に及ぼす影響についてはほとんど検討されていない。そこで本研究では、前述した超臨界水酸化処理では難分解性とされる酢酸と、その塩である酢酸ナトリウムをモデル化合物としてその分解特性を検討していくこととした。

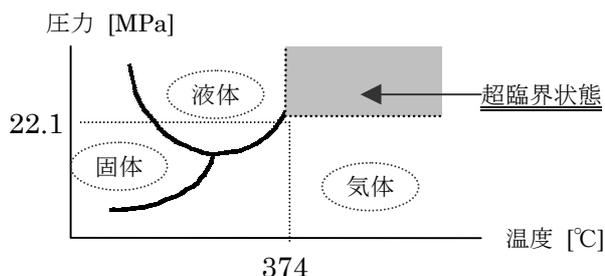


図 1 物質の状態図

## 2. 実験方法及び条件

実験装置を図 2 に示す。連続型反応器を採用した。リアクターはステンレスパイプ製 (SUS316) である。酸素の供給は  $H_2O_2$  の分解を通して行った。余熱部にて設定温度まで酢酸 (酢酸ナトリウム)、 $H_2O_2$  溶液は昇温され、 $H_2O_2$  は水と酸素に完全分解される。リアクター前で 2 つの溶液は混合し、反応が開始する。反応後冷却部で室温まで冷却し、背圧弁を通して大気圧まで減圧される。気液分離器で液相、気相に分離した後、各試料を HPLC、GC/MS、TOC、

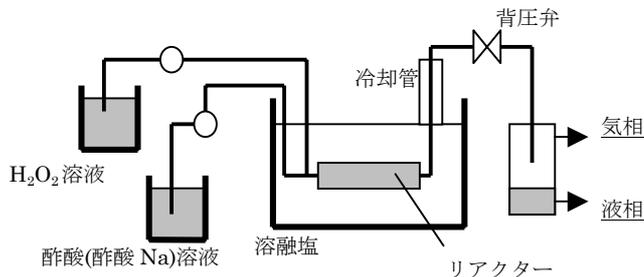


図 2 実験装置の概略

GC/FID で分析、定量した。

実験条件は酢酸において、450 °C、25.0 MPa、滞留時間が 12~90 s、初期濃度が  $4.77 \times 10^{-5} \sim 9.54 \times 10^{-3}$  mol/L、酸素濃度はその 6~300 倍とした。酢酸ナトリウムでは同温、同圧力、滞留時間が 0.3~1.6 s、初期濃度が  $9.54 \times 10^{-5} \sim 9.54 \times 10^{-4}$  mol/L、酸素濃度はその 20~100 倍とした。熱分解実験では両者とも酸素は加えていない。

## 3. 酢酸の超臨界水酸化反応

パラメータフィッティングにより総括反応速度式中の酢酸及び酸素の反応次数、総括速度定数を求めた。以下に式を示す。

$$-\frac{dC}{dt} = 0.003875C^{0.76}D^{0.11} \quad (\text{式 1})$$

ただし C : 酢酸濃度 [mol/L]

D : 酸素濃度 [mol/L]

本研究で求めた総括反応速度式 (式 1) による予測値と実測値は、どの条件においても概ね良い一致を得た (図 3)。

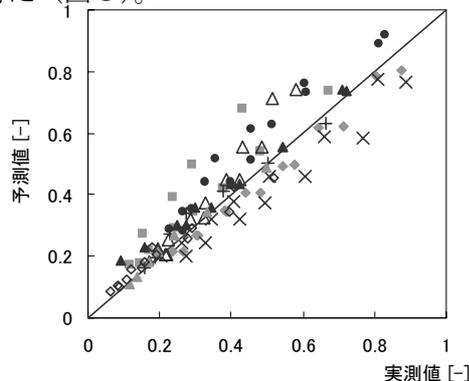


図 3 本研究で求めた総括反応速度式による予測値と実測値の比較

反応器での酸化分解において反応器壁付近における不均一相での反応が主として進むのであれば、反応器の表面積/体積比 (S/V 比) と総括速度定数の間に

は正の比例関係が成り立つと推察される。しかし図4より S/V 比と総括反応速度定数の間に明確な正の比例関係は見られない。これより酢酸の超臨界水酸化は不均一相ではなく、均一相での反応が主となり酸化分解が進んでいくものと推察される。

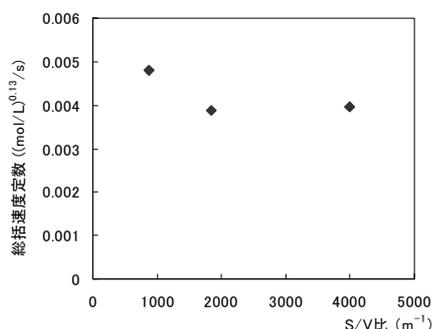


図4 各 S/V 比での総括反応速度定

#### 4. 酢酸ナトリウムの超臨界水酸化反応

酢酸の酸化分解実験と同一条件における酢酸ナトリウムの分解実験結果を図5に示す。これより酢酸ナトリウムは酢酸より極めて分解し易いことが分かる。酢酸と酢酸ナトリウムの超臨界水酸化では反応経路が異なっている可能性がある。

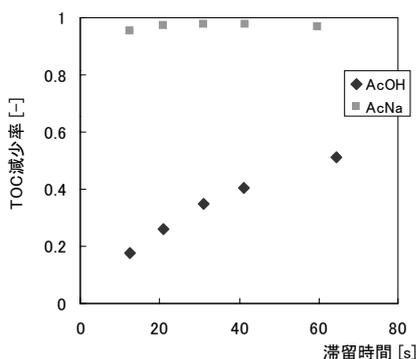


図5 酢酸と酢酸ナトリウムの超臨界水酸化

酢酸と同様にして総括反応速度式を求めた。しかしこの総括反応速度式による予測値と実測値は、酢酸の場合と異なり良い一致を得ることは出来なかった。

この不一致の原因の一つとして、反応器中での酢酸ナトリウムの析出が考えられる。本研究での反応条件(25.0 MPa、450 °C)における超臨界水の誘電率は 4.0~6.0 F/m 程度であり、無極性有機溶媒と似た値を持つ。基本的に有機酸塩の無極性溶媒に対する溶解度は極めて小さいので、本実験においても超臨界水中で酢酸ナトリウムの析出が起きている可能性がある。

そこで Eley-Rideal 機構での総括反応速度式(式2)を適用した。低濃度では平均 2~3 個、高濃度では平均 6~7 個の酢酸ナトリウムが壁面に析出、そして酸素と反応し、高濃度であるほど総括速度定数が小さくなると仮定すると、実測値と予測値は良い一致を得た。

$$-\frac{d[AcNa]}{dt} = k \frac{(K_{AcNa}[AcNa])^\alpha}{1 + (K_{AcNa}[AcNa])^\alpha}$$

(ただし酸素の反応次数はゼロ次とした)

式2: Eley-Rideal 機構での総括反応速度

#### 5. 酢酸 Na 分解による管壁の触媒活性の上昇

同一反応器を用いて、酢酸ナトリウムの超臨界水酸化実験の前後にそれぞれ酢酸の超臨界水酸化実験を行った。酢酸ナトリウムの分解実験前後での滞留時間に対する酢酸の分解率を図6に示す。

酢酸ナトリウムの超臨界水酸化を行ったことにより酢酸の分解率が大きく上昇した。これは酢酸ナトリウムの分解によって反応器の管壁の特性(S/V比や格子構造、化学組成等)が変化し、酢酸の分解においてより高い触媒活性を持つに至ったためと推察される。

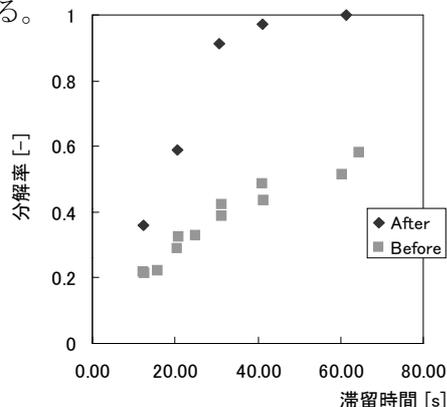


図6 酢酸ナトリウム分解実験前後での酢酸の分解率

#### 5. まとめ

- 酢酸の総括反応速度式を求めた。また酢酸の分解は均一相での反応が主となって進むことが示唆された。
- 酢酸ナトリウムは酢酸に比べて分解しやすく、分解経路が異なっていることが示唆された。この結果より他の有機酸塩もその有機酸に対して分解しやすく、積極的に塩の形態へ持っていくことが酸化分解において有利であると推察された。
- 酢酸ナトリウムの総括反応速度式を求めたが、実験値と予測値に良い一致を得られなかった。その原因を酢酸ナトリウムの析出と推察した。また、Eley-Rideal 機構を採用することで実験結果をよく説明できることを示した。
- ナトリウムによってステンレス鋼が酢酸の分解に高い触媒活性を持つことが示唆された。ナトリウムによって鉄酸化物等に触媒活性を持たせ、これらを積極的に利用していくことは、今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) Krajnc, M et al, Appl.Catal.B:Environmental., 13, 93-103 (1997)
- 2) Meyer, J.C et al, AIChE J., 41, 9, 2108-2121 (1995)