

B-5 フェノールの超臨界水酸化法による処理時の中間生成物の検討

東京大学大学院工学系研究科 ○布浦鉄兵

東京大学環境安全研究センター 浦瀬太郎、松村幸彦、山本和夫

1.はじめに

超臨界水とは、臨界温度(374°C)以上かつ臨界圧力(22.1MPa)以上の状態にある水のことである(Fig. 1)。超臨界水は、気体のように体積を自由に変えることができながら、かつ、液体のように溶解力を持つため、溶媒として用いることができる。超臨界水を溶媒として用いると、常温常圧の水には溶けないような非極性有機物質を完全に溶解でき、さらに酸素などの気体と均一相で混合することが可能となる。この、水と有機物と酸素とが均一相で存在できる性質を利用したのが超臨界水酸化法である。

超臨界水酸化法とは、超臨界水中で有機物質を酸化して最終的に CO_2 、 H_2O 、無機塩などにする処理法であり、実際の処理施設では温度 500~650°C、圧力 22~25MPa で運転されている。先に述べたように超臨界水は有機物質および酸素と均一相で混合するため、超臨界水酸化法は臨界温度以下の処理よりもはるかに高速でかつ完全に有機物質を酸化分解することができ、有機物汚染排水やスラッジの処理に有効である。有機塩素化合物を処理する場合でもダイオキシン類を発生しないとされ、また、ダイオキシン類自体を分解する技術としても超臨界水酸化は非常に有望視されている。

本研究では、フェノールを対象に超臨界水酸化処理実験を行い、処理時の中間生成物について検討した。

2.実験

2.1 実験装置と操作方法

実験には Fig.2 に示す流通式の管型反応器を用いた。フェノール水溶液と過酸化水素（酸化剤である酸素の出発物質として用いた）水溶液とを、おのおの HPLC ポンプによって、流量 0.5~3.2ml/min、圧力 25MPa で送り出し、電気炉内に設置した熔融塩浴*内でそれぞれを所定の温度まで加熱した後、反応器入口部で混合させ反応を開始した。なお、過酸化水素は、予熱部で完全に水と酸素とに分解していると考えられる。反応器は SUS316 製のステンレスパイプ（外径 1.58mm、内径 1.00mm）を用いた。反応器を通過した後は、熱交換器で速やかに冷却し、背圧弁で減圧した後、気体液体をそれぞれ捕集した。

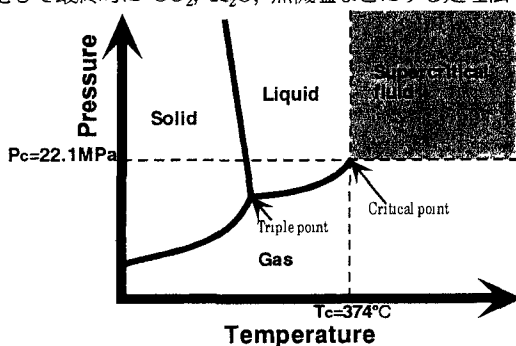


Fig.1 Phase diagram of water

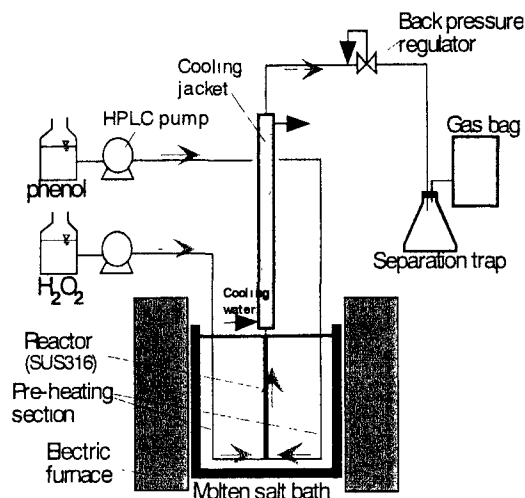
 T_c : Critical temperature P_c : Critical pressure

Fig.2 Experimental apparatus

※) この研究で使用した溶融塩浴は、硝酸カリウム，亜硝酸ナトリウム，硝酸ナトリウムを質量比 6:5:1 の割合で粉のまま混ぜて加熱したものである。200℃くらいから融け始め、200～480℃の加熱に利用可能である。

2.2 反応条件

実験の条件は、温度 350～450℃、圧力 25MPa、フェノール初期濃度 0.5～2wt%で、過酸化水素はフェノールを完全に酸化するのに必要な分だけの酸素を生じるような濃度に調整して供給した。なお、本研究では中間生成物について検討するために反応率の低くなる条件に設定して実験を行った。

2.3 分析方法

反応後の液体試料を HPLC, TOC 分析計によって分析し、フェノールの分解率や試料の TOC 濃度を求めた。気体試料は GC/TCD によって分析し、CO, CO₂の発生量を測定した。また、液体試料に等量のジクロロメタンを添加して振とうした後、ジクロロメタン相を GC/MS で分析し、中間生成物について定量を行った。

3.結果および考察

温度 400℃、圧力 25MPa、フェノール初期濃度 2wt%とし、滞留時間を 6.5s, 13s, 26s と変えて超臨界水酸化を行った。フェノールおよび TOC の分解率は Table 1 のようになった。GC/MS によって中間生成物を同定、定量した。そのクロマトグラムのひとつを Fig. 3 に示す。そして Fig. 4 は、横軸に滞留時間、縦軸に中間生成物の濃度をとったグラフであり、反応の進行に伴う中間生成物の濃度変化を表す。得られた気体は CO と CO₂であり、各条件とも CO₂の生成量の方が多かった。また、反応によって固形物も生成することが確認されたが、これは反応器の後の配管内に付着してしまい液体試料と同時にサンプリングすることができず、評価できなかった。

Fig. 3 や Fig. 4 にあるように GC/MS で検出した中間生成物の中では dimer(ベンゼン環を 2 つ持つ物質群)が非常に多く、single ring product(ベンゼン環を 1 つ持つ物質群)の生成量は中間生成物全体の 1%程度であった。Fig. 5 に炭素で表した反応生成物の組成を示す。Fig. 5 に示すようにしかし反応時間 6.5～26s のあいだで、dimer 全体の量は時間に伴って減少する傾向が見られ、逆にそれ以外の物質(single ring product や CO, CO₂)は増加した。このことから、

Table 1 Effect of residence time on phenol and TOC conversion

Residence time [s]	6.5	13	26
Phenol conv. [-]	0.263	0.354	0.506
TOC conv. [-]	0.0760	0.172	0.365

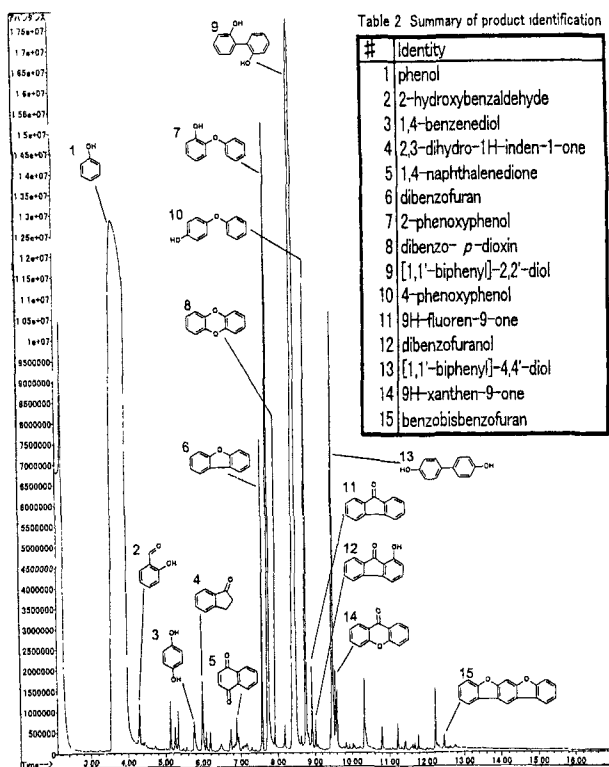


Table 2 Summary of product identification

#	Identity
1	phenol
2	2-hydroxybenzaldehyde
3	1,4-benzenediol
4	2,3-dihydro-1H-inden-1-one
5	1,4-naphthalenedione
6	dibenzofuran
7	2-phenoxyphenol
8	dibenzo- p-dioxin
9	[1,1'-biphenyl]-2,2'-diol
10	4-phenoxyphenol
11	9H-fluoren-9-one
12	dibenzofuranol
13	[1,1'-biphenyl]-4,4'-diol
14	9H-xanthen-9-one
15	benzobisbenzofuran

Fig.3 Total ion chromatogram of intermediate products (400℃, 25MPa, τ=6.5s)

CO₂)は増加した。このことから、超臨界水酸化反応において、フェノールは大半が dimer への変化を経由した後に single ring product や CO, CO₂ に変化するものと推測される。ただ、ジベンゾフランや 1,4-ナフタレンジオンなど、時間に伴って増加する dimer もいくつか見られることから、dimer から別の dimer への変化も起こっていることが考えられる。

得られた液体試料の TOC 濃度は、未反応のフェノール、中間生成物の dimer と single ring product の濃度の和とほぼ一致した。しかし、TOC の減少に比べて気体(CO, CO₂)の生成量が極めて小さいため、反応前後での物質収支を説明できない。この原因として、まず気体サンプリングの際に漏れが生じ、生成した気体を完全に捕集できなかった可能性がある。また、捕集できなかった固体成分も物質収支を説明する重要な要因であると思われる。

著者らの実験では、中間生成物として 1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオールが最も多く生成した。Thornton *et al.*¹⁾や Krajnc *et al.*²⁾は、著者らとほぼ同じ温度、圧力条件で、筆者よりも濃度が非常に小さいフェノール水溶液(常温で 10⁻³M 程度)を超臨界水酸化したとき、中間体として 2-フェノキシフェノールの生成が最も多く、次いで 4-フェノキシフェノールの生成生成が報告報告されており著者らの結果とは異なっている。

4.結論

400°C, 25MPa, フェノール初期濃度 2wt%での超臨界水酸化反応において、フェノールは大半が dimer への変化を経由した後に single ring product や CO, CO₂ に変化するものと推測される。dimer の中には 1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオール、次いで 1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオールが最も多く生成した。

<参考文献>

- 1) Thornton *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1992(31), 2451-2456 (1992)
- 2) Krajnc *et al.*, *AIChE Journal*, 42(7), 1977-1984 (1996)

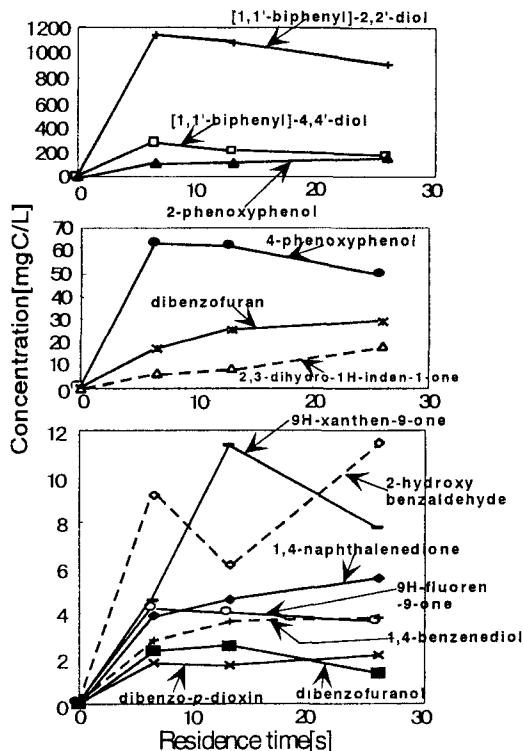


Fig. 4 Temporal variations of product concentrations
[— dimer
--- single ring product]

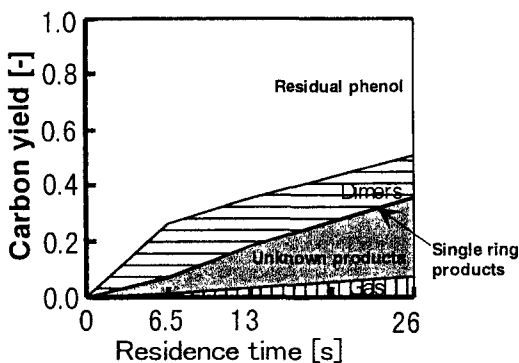


Fig. 5 Carbon mass balance