

酢酸の超臨界水酸化反応の速度論的解析における反応器表面及び反応圧力の効果

指導教官 大島 義人

66743 大山 菜緒子

Keywords : supercritical water oxidation, acetic acid, kinetics

1. 緒言

水の臨界点（温度 374 °C、圧力 22.1 MPa）を超える状態にある水のことを超臨界水と呼ぶ。超臨界水を反応場とした酸化反応である超臨界水酸化反応は、ほとんどの有機物を二酸化炭素と水にまで非常に高速に完全分解できる反応である。そのため、排ガス処理を必要としないコンパクトで安全かつクリーンな焼却代替技術として注目を集めている。しかし、超臨界水酸化技術が実用化された例は非常に少ない。その背景には、反応器の腐食や塩析出による反応管の閉塞などの問題がある。また反応メカニズムに関して、気相反応からの類推から一般にラジカル反応を主体として進むとされているが、気相にはない水中特有の現象（イオンや水の影響など）の寄与に関しては依然解明されていない点が多く、さらなる研究の余地があると言える。

本研究では、超臨界水酸化反応のメカニズムを考える上でのモデル物質として、酢酸を対象とした。酢酸は、様々な有機物の分解過程における中間生成物として発生することが知られており、また代表的な有機酸であることから、その分解機構の知見が求められる化合物である。

本研究では、酢酸の分解挙動を調べるのにあたり、超臨界水酸化反応で一般に優勢とされるラジカル反応だけでなく、反応器金属の表面や反応圧力がどのように全体の反応に影響し得るか検討することを目的とする。

2. 実験方法

使用した実験装置の概要を Fig. 1 に示す。流通式管型反応器を用いて2種類の実験を行った。1つは反応器の材質として SUS316 又は Hastelloy C-276 を用い、400～500 °C、25 MPa にて行なった実験である。もう1つは産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センター所有の超高压装置（反応器材質：Inconel625）を用いて 360～450 °C、25～200 MPa にて行なった実験である。いずれの実験系でも、2 台のポンプにより酢酸水溶液及び過酸化水素水溶液をそれぞれ送液し、独立に予熱後、各溶液を混合することで反応開始とした。酢酸の送液濃度は常温常圧で 4.3×10^{-3} mol/L と一定とし、過酸化水素が予熱部で熱分解されて生じる酸素を酸化剤とした。反応管、冷却部、背圧弁を経た後に気液分離し、気体試料を GC-TCD で、液体試料を HPLC 及び TOC 計で定性・定量分析した。

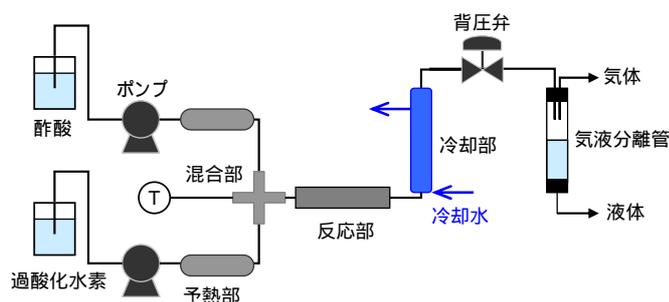


Fig. 1 実験装置概要

3. 結果及び考察

3.1 材質の影響

3.1.1 再現性及び反応器の安定性

SUS316 を反応器材質として用いた場合、酢酸の分解速度が一定にならないという傾向が見

られた。SUS 製反応器の使用履歴に応じて酢酸の反応率が大きく異なる可能性については、回分式反応器を用いた研究において SUS 表面の不均一反応の影響であるとの指摘がある¹⁾。報告では、新品の反応器を用いた際、使用回数を重ねるごとに酢酸反応率が上昇し、やがて安定に達するとしている。本研究においても、反応器の表面状態の違いに起因して実験結果のばらつきが生じる可能性を考慮し、SUS、Hastelloy 両方について新品の反応器を用いて、実験時間の経過に伴う酢酸反応率の変化を調べた。

その結果、Hastelloy 製反応器（内径 0.80 mm）では反応率の時間変化はほとんど見られなかった。一方、SUS 製反応器を用いた一部の実験においては、酢酸反応率が時間経過と共に急激に増加し、通常からは考えられない程速く反応が進むという現象が観察された（Fig. 2-1）。この現象は複数回、また反応器の内径によらず観察されたが、何時間経過してもほとんど反応率が変わらない場合も存在した。すなわち、この現象に関しても再現性良く観察することができなかった。そのため、本実験の結果からはこの現象の要因を特定することはできない。一方、昇温脱離法により金属表面（Rh(110)）に吸着した酢酸の分解挙動を調べた既往の研究において、昇温に伴う酢酸の分解が通常よりも急速に進行する、“surface explosion”という現象が報告されている²⁾。報告の中では、酢酸が自触媒的に分解するこの現象が起きるためには金属表面に原子が共吸着していることが不可欠であり、Rh(110)の場合は酸素原子の共吸着が explosion を引き起こすとしている。これより類推すると、本研究においても過酸化水素の分解で生成した酸素原子が SUS の表面に吸着し、酢酸の自触媒的な反応が促された結果、分解が急速に進行した可能性がある。

以上の結果より、SUS 製反応器の場合は反応器の使用履歴によって酢酸の分解に大きな影響があることが示唆された。そこで、比較的安定に採取することができた一連のデータを用い、反応器表面が反応速度にどのような影響を及ぼすかについて 3.1.2 にて更に検討を行なった。

3.1.2 反応速度に対する表面効果の寄与

SUS 製反応器を用いた場合、Hastelloy 製反応器を用いた場合に比べて顕著に反応速度が大きかった。SUS 製及び Hastelloy 製の反応器について、それぞれ S/V 比を変えた際の反応速度定数を Figure 2-2 に示す。なお、反応速度定数の算出は、反応速度が酢酸濃度の一次に比例するとして行なった。

SUS 製反応器において、反応器の S/V 比が大きいほど酢酸分解速度が大きいという傾向が見られる。Figure 2-2 における S/V 比が 0 の際の速度定数は、バルクにおける均一反応の速度定数に相当すると考えられる。これより、SUS 製反応器を用いた酢酸の超臨界水酸化反応においては、反応器表面における不均一反応が支配的であり、バルクにおける均一反応の速度はそれと比較して無視できるほど小さいと考えられる。

一方、反応器材質に Hastelloy を用いた場合は、SUS を用いた場合に比べて酢酸分解速度が小さく、表面反応の影響も小さいことが示唆される。

3.1.3 生成物

生成物として気相からは CO₂、CO、CH₄、H₂ が検出された。液相からは主に未反応の酢酸及

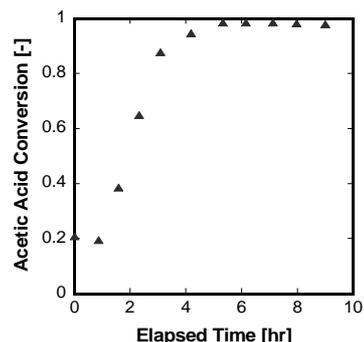


Fig. 2-1 反応率の時間推移（450 °C、25MPa、3.4 s、SUS316 内径 0.80 mm 使用）

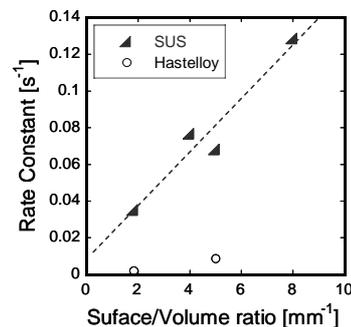


Fig. 2-2 反応速度定数に対する S/V 比の影響（450 °C、25 MPa）

び微量のアクリル酸が検出された。酢酸の反応生成物として CO_2 、 CO 、 CH_4 のみを考慮してカーボンバランスを計算した結果、全データの86%が95%~105%の範囲に収まっていた。なお、生成物の選択性にも反応器材質の影響が見られた。 CO の選択率に関して、SUS 製反応器では S/V 比が小さいものを用いた時ほど高く、また Hastelloy 製反応器を用いた時ではそれより更に高く得られるという傾向が見られた。その一方で、 H_2 の生成量に関しては、S/V 比の大きい SUS 製反応器を用いた時ほど多く、Hastelloy 製反応器の S/V 比が小さい反応器を用いた時に最も少なくなるという、 CO の収率とは全く逆の傾向が見られた (Fig. 2-3)。

このことから、反応器表面、特に SUS 表面において water gas shift reaction (R1) が加速されていることが予想される。



3.2 圧力の影響

滞留時間と酢酸反応率の関係を Fig. 3-1 に示す。400 °C、450 °C において、25 MPa の時の反応速度が高圧時のそれに比べて大きくなっている傾向が見られた。360 °C ではこの傾向は明確に見られなかった。この原因として、水のイオン積、及び拡散の速度の2つの影響が考えられる。各々について以下の考察を試みた。

水のイオン積及び酢酸の解離による影響

実験で観察された反応速度の温度・圧力依存性は、水のイオン積のそれ (Fig. 3-2) と逆の傾向を示した。つまり、水のイオン積が大きい程反応速度が遅くなると仮定すると、実験結果の傾向をよく説明できる。酢酸がアセテートイオン (CH_3COO^-) へ解離するという反応 (R2) は、水のイオン積と密接な関係を持ち、水のイオン積が高いほど解離が進む傾向にある。



このことから考察すると、アセテートイオンは亜臨界・超臨界水中で比較的安定に存在し、アセテートイオンへの解離が促進される系においては酢酸の分解反応が抑制されるという仮説が考えられる。亜臨界水中の酸化反応である湿式酸化において、酢酸が難分解性化合物であるという数々の報告³⁾もこの仮説を支持するものであると考えられる。

水の拡散の影響

超臨界流体の拡散係数は一般に気相より2~3桁小さく、液相より1~2桁大きいことが知られている。そのため、通常の溶媒中における反応に比べて超臨界水中の拡散速度は十分大きく、拡散律速になり難いとされる。しかし本実験条件、特に高圧域における実験においては、気体よりも液体に近い状態であると考えられ、反応が拡散律速となる可能性が考えられる。そこで、Eq. (3-1) から溶液中の A、B 分子間の反応における完全拡散律速の速度定数 k_d を求めた。

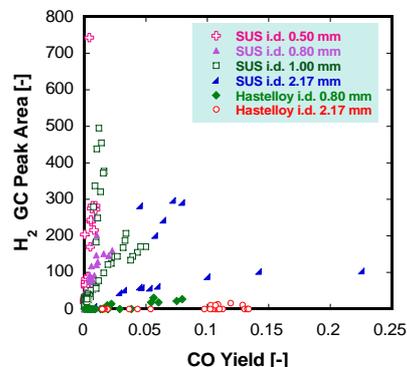


Fig. 2-3 CO 収率と H_2 生成量の関係

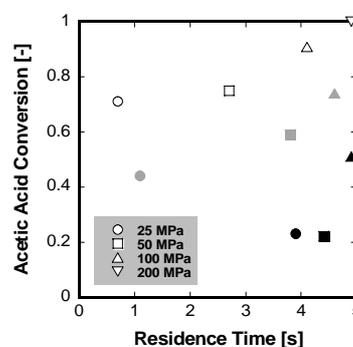


Fig. 3-1 滞留時間と酢酸反応率の関係
(○、□、△、◇ : 360 °C、○、□、△、◇ : 400 °C、○、□、△、◇ : 450 °C)

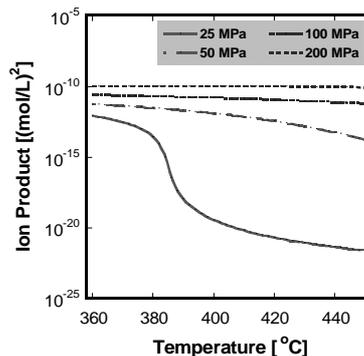


Fig. 3-2 水のイオン積の
温度・圧力依存性

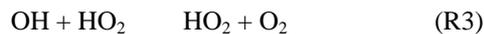
$$k_d = 4\pi R^* (D_A + D_B) N_A \quad (3-1)$$

ここで、 R^* は臨界距離、 D_i は化学種 i の拡散係数、 N_A はアボガドロ数である。なお、水の自己拡散係数 D_{self} [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$] を求めるのにあたり、400~700 °C の範囲において実験値のフィッティングにより提唱される推算式 Eq. (3-2)⁴⁾を用いた。臨界距離は分子 A、B の流動半径の和で表せるとし、流動半径の値を Lennard-Jones 半径で代用すると、 k_d の最小値 k_{d-min} は Eq. (3-3) で示される。ただし、 ρ は水の密度 [g/cm^3]、 σ_i は分子 i の Lennard-Jones ポテンシャルのサイズパラメータ、 σ_{water} は水のそれであり、 $\sigma_{water} = 2.641$ とした⁵⁾。

$$\rho D_{self} = 2.24 \times 10^{-6} T^{0.763} \quad (3-2)$$

$$k_{d-min} = 8\sqrt[6]{2\pi D_{self} \sigma_{water} N_A} \quad (3-3)$$

Eq. (3-3) より、超臨界水中における完全拡散律速の速度定数 k_{d-min} の温度・圧力依存性を見積もった結果を Fig. 3-3 に示す。また、酢酸の反応にアルコールと類似のラジカル反応を仮定した場合、関わりうる素反応のうち最も速度定数が高い素反応 (R3) の反応速度定数の温度依存性も併せて Fig. 3-3 に示す。



この結果、低温域や、高温域においても高圧の場合には、完全拡散律速の速度定数が素反応の速度定数と同じオーダーとなり、拡散速度の影響が無視できなくなる可能性が示された。本実験においても、温度が高い条件で高圧における反応速度の減退が見られた要因として、拡散律速、もしくは部分拡散律速になっている可能性が考えられる。

4. 結言

本研究では、酢酸の超臨界水酸化反応に関して、反応器表面並びに反応圧力が及ぼす影響について検討を行った。

反応器表面が及ぼす影響に関しては、SUS 製と Hastelloy 製、それぞれ S/V 比の異なる反応器を用いた場合の実験結果を比較することで検討した。その結果、SUS 製反応器では表面反応の影響が支配的であり、表面で反応が促進されること、Hastelloy 製反応器では SUS 製反応器を用いた場合に比べて酢酸分解速度が小さく、表面反応の影響も小さいことが示唆された。また生成物分析から、反応器表面で $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad \text{H}_2 + \text{CO}_2$ の反応が促進されていると予想された。

反応圧力が及ぼす影響に関しては、高圧ほど反応速度が遅くなる傾向が見られ、これには水のイオン積や酢酸解離によるアセテートイオンが酢酸分解に対して負の影響として働いていること、また反応が拡散律速になっていることなどが可能性として考えられた。

以上より、水のイオン積が高くなる低温・高圧条件下や、SUS 等の表面効果の高い金属を用いた反応器における酢酸の超臨界水酸化反応においては、速度論的議論を行う上で上述の表面並びに圧力の影響を考慮する必要があると考えられる。本研究によって、酢酸の分解速度に関するデータが得られたことに加え、長臨界水酸化反応の速度論においてこれまで十分に検討されていなかった表面や拡散との関係・イオン反応の影響についても考慮する必要があることが明らかにされた。

参考文献

- 1) Lee, D. S., *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 3487-3492, 1996.; 2) Li, Y., Bowker, M., *Surf. Sci.*, **285**, 219-226, 1993.; 3) Ito, M. M., Akita, K., Inoue, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 894-899, 1989.; 4) Lamb, W. J., Hoffman, G. A., Jonas, J., *J. Chem. Phys.*, **74**(12), 6875-6880, 1981.; 5) 化学工学会編, 化学工学便覧改訂六版, 丸善, 東京, 1999.

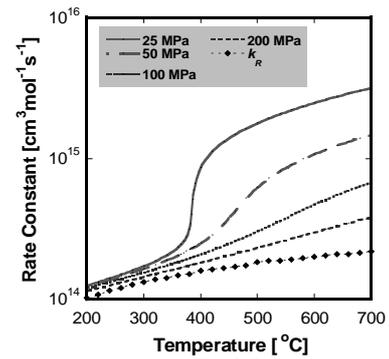


Fig. 3-3 k_{d-min} 及び反応 R3 の速度定数 k_R の温度・圧力依存性