

## 超臨界水酸化反応におけるアンモニアの分解促進に向けたアルコール共存効果の解析と多段供給の検討

著者	下田 絵里子
学位授与年月日	2017-03-23
URL	<a href="http://doi.org/10.15083/00076164">http://doi.org/10.15083/00076164</a>

# 論文審査の結果の要旨

氏名 下田 絵里子

本論文は、「超臨界水酸化反応におけるアンモニアの分解促進に向けたアルコール共存効果の解析と多段供給の検討」と題し、アンモニアの超臨界水酸化反応におけるアルコールの共存効果について詳細な解析を行った上で、その知見に基づいて原料の多段供給による分解促進の可能性を検討した研究であり、全7章から成る。

第1章は緒言であり、研究背景や研究目的が述べられている。超臨界水酸化反応に関する速度論的検討を中心に既往の研究例をレビューした上で、アンモニア/アルコールの共存効果の更なる解明と、その知見に基づいた多段供給の有効性を明らかにすることが本研究の目的であると述べている。

第2章では、本論文の研究で用いた実験方法および詳細化学反応モデルの計算方法について説明している。後者に関しては、本モデルを構成する素反応の詳細と、計算において超臨界水の影響を考慮するために行った補正方法について述べている。

第3章では、アンモニア/メタノール混合系及びアンモニア/エタノール混合系における実験的検討結果をもとに、各反応物の分解速度に対する共存効果について詳細に解析している。アルコールの酸化反応が進行している間は、アンモニア分解が促進され、その効果はアルコール初期濃度が高いほど大きいこと、アルコールが完全酸化した後は、アンモニアの分解速度が1桁以上小さくなることを明らかにしている。また、アルコールの酸化反応もアンモニアの共存によって促進されることを明らかにしている。

第4章では、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーション計算によって、第3章で実験的に確認された共存効果を説明している。反応速度解析や感度解析の結果から、アルコールの酸化反応が進行している間は、ラジカル連鎖反応で生成するOHラジカルの蓄積によってアンモニアの分解が促進されるのに対し、アルコールの完全酸化後は、アルコールからのラジカル供給がなくなるためにラジカル連鎖反応が停滞し、アンモニア由来のラジカルを中心とする緩やかなラジカル連鎖反応が進行する機構を明らかにしている。また、アルコールの酸化反応がアンモニア共存によって促進された結果については、アンモニア由来のラジカルが、OHラジカルを直接的に生成する経路やアルコール由来の中間生成物と反応する経路を促進するためであると説明している。一般に、難分解性物質はアルコールとのラジカルの共有によってアルコールの酸化反応を阻害するとされているが、アンモニアの場合は自らがラジカルの供給源となり、共存するアルコールの酸化を促進するという、共存効果に関する新しい知見を得ている。

第5章では、共存効果によるアンモニアの分解促進を定量的に表現すべく、アンモニア/メタノール混合系において各反応物の初期濃度を変えた実験の結果をもとに、フィッテ

イングによって総括反応速度モデルを立てている。各反応物の分解率や生成物の収率について、モデルによる計算値と実験値との比較を行い、このモデルによって実験結果が定量的に再現できることを確認している。

第 6 章では、上記の検討結果を踏まえ、アンモニアの分解促進に向けてメタノールや酸素を間欠的に後段で追加する多段供給の有効性について検討している。まず、メタノールを二段階に分けて供給する系について、前章で得られた総括反応速度モデルを用いた予測計算と実験的検討を行い、分割で供給することによってアンモニア転化率を上昇させることができることを示している。また、総括反応速度モデルを用いて、供給条件の最適化について検討を行い、メタノールおよび酸素を高濃度かつ少量で多段供給することによって、アンモニアの分解がより効率よく促進される結果を示している。さらに、実廃棄物中に含有されるアンモニアを例として、多段供給によるアンモニア分解の効率化に関するケーススタディーも行っている。

第 7 章では、以上の結果を総括するとともに、多段供給による他の難分解性物質の分解促進や生成物制御の可能性など、今後の展望について述べている。

なお、第 3 章および第 4 章は、藤井達也、林瑠美子、大島義人との共同研究であり、また第 5 章および第 6 章は大島義人との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析・考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、超臨界水酸化反応における共存効果をアンモニアの分解促進に活用することに着眼し、アルコールによる共存効果の詳細な知見と反応制御法としての多段供給の有効性を示した点で、超臨界流体工学及び環境システム学の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1932 字