

論文の内容の要旨

論文題目:

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

氏 名: 下田 絵里子

第1章 緒言

超臨界水は、液相の水に比べ比誘電率が大幅に低下し、また高拡散係数を有するといった特徴を持つ。有機物との親和性が非常に高く、また相間移動が律速になりにくいいため、高速な酸化反応（超臨界水酸化反応, SCWO）が可能な反応場として捉えることができる。ダイオキシンなど有害ガスを生成せず、また水中に含有される有害物質の高速分解が可能であるといったメリットから、有害有機廃棄物処理法として期待がされている [1, 2]。

超臨界水酸化反応において、アンモニア [3] やフェノール [4]、酢酸 [5] などが難分解性物質であると報告されている。高い温度条件（600 °C ~）にすればこれらの酸化速度が上昇する一方、その高温高压下の運転に耐えうる高コストな装置が求められる。既往研究の結果、600 °C 以下の温度において、難分解性物質にアルコールを共存させることで、分解が促進される・生成物選択性が変化するといった共存効果が報告されてきた [6, 7]。詳細化学反応モデリングを用いた反応機構解析の結果、この共存効果はアルコールの酸化過程で OH ラジカルおよび HO₂ ラジカルが蓄積することにより生じると示唆されてきた [8, 9]。そこで本研究では、難分解性であるアンモニアを取り上げ、共存効果を応用した分解促進の一手法として、アルコールの共存効果を反応器設計によって最大限活用する方法としてア

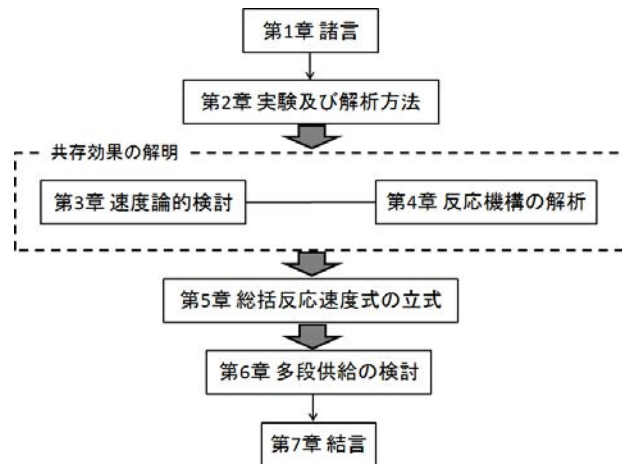


図 1. 本論文の構成

ルコールの多段供給を提案し、その有効性を明らかにすることを目的とする。本論文の構成を図1に示す。

第2章 実験方法および解析方法

実験は流通式管型反応装置を用いて、530 °C 25 MPaにおいて実験を行った。反応溶液としてのアンモニア/アルコール混合水溶液および酸素源としての過酸化水素水溶液を別々にポンプで送液し、予熱部で530°Cまで予熱後反応管入口で混合させることで反応を開始させた。メタノールを二段階で加える検討については、反応管の途中に予熱したメタノール水溶液を加えるラインを設けた装置とした。反応後は外部冷却により急速冷却し、背圧弁にて減圧した後の液体および、気液分離管で分離した気体を捕集し分析した。図2にメタノールを二回供給する、二段実験装置図の概要を示す。液体成分をGC-FID、イオンクロマトグラフィーおよびTOC計で、気体成分をGC-TCDで分析し、気体流量を石鹼膜流量計で測定した。

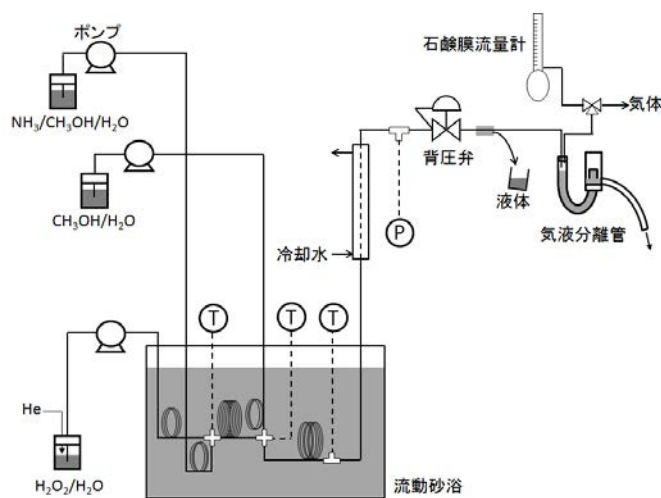


図2. 二段実験装置図

反応後は外部冷却により急速冷却し、背圧弁にて減圧した後の液体および、気液分離管で分離した気体を捕集し分析した。図2にメタノールを二回供給する、二段実験装置図の概要を示す。液体成分をGC-FID、イオンクロマトグラフィーおよびTOC計で、気体成分をGC-TCDで分析し、気体流量を石鹼膜流量計で測定した。

超臨界水酸化反応の反応機構解析手法として詳細化学反応モデリング(DCKM)を用いた。既報のメチルアミンの超臨界水酸化反応のモデル[10]およびメタノール/エタノール混合系の超臨界水酸化反応のモデル[11]を組み合わせたモデルを新たに構築し、CHEMKIN10131[12]を用いて、素反応速度解析および感度解析の結果から主要反応機構を求めた。

第3章 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討

まず、アンモニア/メタノール混合系およびアンモニア/エタノール混合系に関して、酸素初期濃度が酸化量論濃度の3倍以上である酸素大過剰条件において、アルコール濃度を変化させ実験的検討を行った。メタノールを共存させた場合、エタノールに比べアンモニアの分解が遅く開始したが、それ以外の挙動については両者で大きな差が見られなかったため、速度論的解析が行いやすいアンモニア/メタノール混合系に関して詳細に検討した。

アンモニア転化率の擬一次プロットを図3(a)に示す。プロットが二直線に近似でき、後半の直線の傾きは前半のその1/10以下であったことから、アンモニアの分解速度が急に低下することが示唆された。同時にメタノール由来のCO収率が同時に0となり、CO₂収率が1に達した(図3(b))ことから、アンモニアの分解はメタノールの完全酸化と同時に停滞することが分かった。アンモニア由来の生成物であるN₂Oの選択率は常に1であった。また、メタノール単独の酸化に比べ、アンモニア/メタノール混

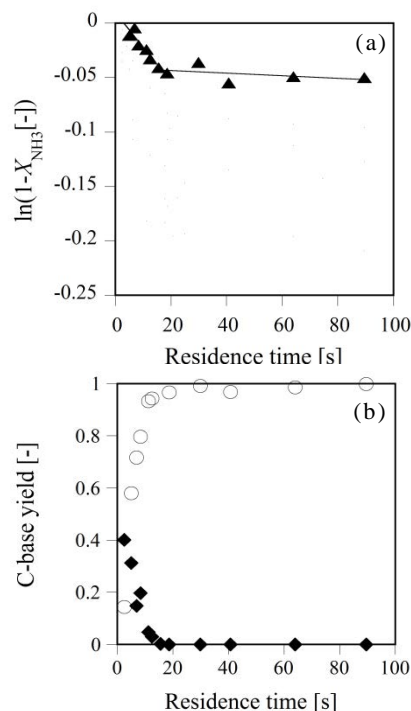


図3(a)アンモニア転化率の擬一次プロット。(b)COおよびCO₂収率の経時変化。(○):CO₂収率,(◆):CO収率

合系においてはメタノールの転化率及びCO₂収率が増加したことから、アンモニアの共存によってメタノールの酸化が促進されたことが明らかになった。

次に、アンモニア/メタノール混合系に関して酸素初期濃度を酸化量論濃度以下で変化させた検討を行い、アンモニア由来の生成物選択性について検討した。酸化量論濃度の0.56倍以下において、酸素が残存している間は酸化反応が急に進行し、N₂O選択率が1である一方、酸素が酸化進行によって消失した後はN₂O選択率が低下し、N₂収率のわずかな増加が見られた。酸化量論濃度の0.64倍以上ではN₂O選択率は常に1であった。メタノール完全酸化に必要な条件である酸化量論濃度の0.60倍を境とし、それ以下では酸素がメタノールの酸化過程で全て消費され、COなどの還元性の物質が共存するため、N₂Oの還元反応あるいはアンモニア分解に伴うN₂生成促進が起こったと考えられる。この条件ではアンモニア転化率が5%以下と非常に低く、メタノールによるアンモニア分解促進とN₂O選択性低下の両立を図るには、他の温度域で検討が必要と考えられる。

第4章 アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応機構の解析

前章で明らかになったメタノールの共存効果に関し、DCKMに基づいた反応機構解析を行った。図4に主要反応機構を示す。まず、メタノールの共存によるアンモニア分解促進は、メタノールの酸化過程のラジカル連鎖反応により蓄積されたOHラジカルによるものと示唆された。アンモニア由来のHNOがメタノール由来のCOに還元される素反応(R1)及び、メタノールの酸化過程で蓄積するHO₂ラジカルがNOをNO₂に酸化する素反応(R2)により、N₂Oの前駆体の生成が促進され、N₂O選択性が増加する機構が示唆された。

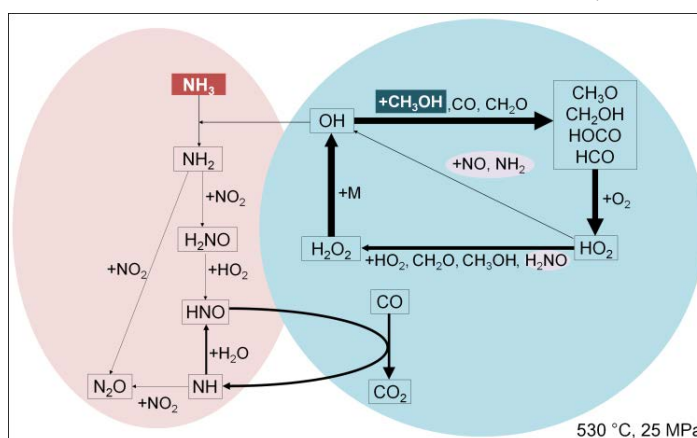
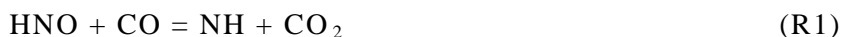


図4. アンモニア/メタノール混合系のSCWOにおける主要反応機構(530 °C, 25 MPa)



(R1)は、HNOラジカルがCOを酸化する反応でもある。また、アンモニアの共存によりメタノールの分解が促進される効果については、図4に示したようにアンモニア由来のラジカルがOHラジカル生成を直接生成する経路によって説明される。以上のように、アンモニアとアルコールが中間体を介して互いに酸化を促進している機構が明らかになった。

第5章 アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における総括反応速度式の立式

前章までの知見を踏まえると、メタノールの間欠的供給によってアンモニア分解促進が可能となると考えられる。そこで、酸素初期濃度を酸化量論濃度の1倍～2倍程度とした条件において新たに実験的検討を行い、パラメータフィッティングによって総括反応速度式を求めた。総括反応速度式による予測値と実験値の比較をParity plotで行った結果、良い一致が見られたため、この総括反応速度式はアンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応の挙動を定量的に再現可能な式であることが示唆された。

第6章 アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

メタノールおよび酸素を間欠的に追加する多段供給の端緒として、メタノール二段供給の実験的検討を行った。メタノールを反応器入口で1回供給する（単段供給）に関するアンモニア転化率の予測値と、同じモル流量のメタノールを二段階に分け、反応器入口と12 sで供給（二段供給）した場合のアンモニア転化率の実験値とを比較すると、二段供給によってアンモニア転化率が上昇した（図5）。また、二段供給に関する実験値と予測値が一致していることから、総括反応速度式を用い条件最適化の検討が可能であることが示唆された。

そこでこの総括反応速度式を用いて、後段で追加するメタノール濃度および追加タイミングに関して、アンモニア転化率を指標とした最適化の検討を行った。後段追加後のメタノール濃度が濃いほどアンモニア転化率が向上し、また、二段目出口の転化率の目的値によって最適な追加タイミングが異なることが示唆された。

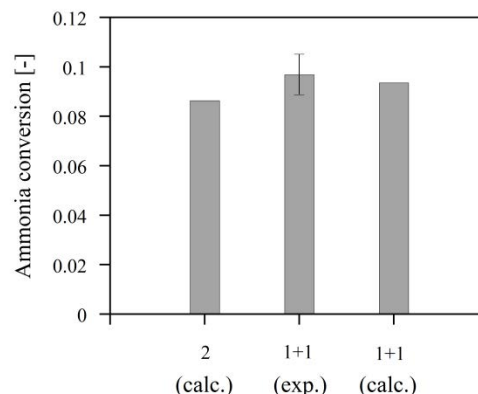


図5. 二段と単段における総滞留時間21 sにおけるアンモニア転化率の比較。calc.は予測値、exp.は実験値を意味する。バーは標準偏差を示す。

第7章 結言

本研究では、超臨界水酸化反応における難分解性物質分解促進の一手法として、アルコールの共存効果に着目し、詳細な速度論的検討と反応機構解析を踏まえ、難分解性のアンモニアに対しアルコールを多段供給する方法を提案し、その効果を実験的に検証した。超臨界水酸化反応において、ラジカル連鎖反応機構や反応速度に基づいた予測によって反応制御の指針の獲得が可能であり、多段供給が反応制御法として有効であることを示した。本研究で得られた知見は、他の難分解性物質に展開されることで処理対象の広範囲化や高効率化が可能となると同時に、温度条件の緩和による反応部材の高寿命化が期待できる有用な知見と考えられる。

謝辞

本論文の第3章、第5章及び第6章の検討において、東京大学大学院新領域創成科学研究科環境システム学専攻博士課程学生研究奨励金支給プログラム及び公益財団法人日本科学協会第28回笹川科学研究助成のご支援を戴きました。ここに謝意を示します。

[1] P. Kritzer, E. Dinjus, *Chem. Eng. J.*, 83 (2001) 207-214. [2] P. Lemaitre, SCWO(SuperCritical Water Oxidation): Industrial Expertise, 4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference, Bordeaux, France, 2014.[3] B. Al-Duri, *et al.*, *J Mater Sci*, 43 (2008) 1421-1428.[4] T.D. Thornton, Savage, Phillip E., *J. Supercrit. Fluids*, 3 (1990) 240-248.[5] P.E. Savage, M.A. Smith, *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 216-221.[6] T. Oe, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 3566-3573.[7] J. Zhang, *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (2013) 10609-10618. [8] R. Hayashi, *et al.*, *J. Supercrit. Fluids*, 40 (2007) 74-83.[9] J.M. Ploeger, *et al.*, *Int. J. Chem. Kinet.*, 40 (2008) 653-662.[10] K.M. Benjamin, P.E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 9785-9793.[11] 林瑠美子, 素反応シミュレーションによる超臨界水酸化反応の反応機構の解析, 東京大学工学系研究科博士学位論文, 2007.[12] CHEMKIN 10131, Reaction Design: San Diego, 2013.