

# アンモニア/アルコール混合系の 超臨界水酸化反応に関する速度論的検討

2014年3月修了 環境システム学専攻 126702 下田 絵里子

指導教員: 大島 義人 教授

Keywords: Supercritical water oxidation, Kinetics, Ammonia, Alcohol, Elementary reaction analysis

## 1. 諸言

超臨界水とは、臨界点 ( $T = 374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 22.1\text{ MPa}$ ) 以上の温度・圧力条件を満たす状態の水である。超臨界水の特色として、水自体の持つ無害性・安全性だけでなく、低誘電率による有機物との高い親和性や高拡散性・高溶解性による相の均一性が挙げられる。超臨界水中では、酸化反応(超臨界水酸化反応)が大きな反応速度で起こる。この反応は完全閉鎖系で起こるため有害物質の漏洩リスクが小さく、反応後の排ガスにダイオキシンなどの有害物質を含まないため排気設備が基本的に不要といった利点があり、運搬・処理の安全性が求められる有害廃棄物のオンサイト処理を可能にする新たな環境負荷低減技術の一つとして位置づけられる。

超臨界水酸化反応による有害廃棄物の高効率処理のためには、反応器設計が重要となる。反応器設計には、反応器内の現象の理解と現象のモデル化が必要不可欠である。また、有害廃棄物には含窒素化合物が含まれることが多い。有害廃棄物の高効率処理を目的とした反応器設計の一例として、含窒素化合物であるジメチルホルムアミドに対し、酸素を多段階で供給し分解を促進する検討例<sup>[1]</sup>が報告されている。その一方で、含窒素化合物の分解反応機構やその速度論についての詳細な知見の不足から、反応機構および速度論に基づいた設計になっていないのが現状である。本研究では、含窒素化合物のモデル物質として単純な構造のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) に着目した。アンモニアは含窒素化合物の超臨界水酸化反応の難分解性の中間体として生成する<sup>[1]</sup>。既往研究から、メタノールの添加により  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  でもアンモニアの分解が進行し、生成物の  $\text{N}_2\text{O}$  選択率が大幅に増加すること<sup>[2]</sup>、エタノールの分解により生じた  $\text{OH}$  ラジカルがアンモニアの分解促進、 $\text{HO}_2$  ラジカルが  $\text{N}_2\text{O}$  の生成促進に寄与する可能性<sup>[3]</sup>が示されている一方で、アルコール種類やその濃度の効果や、アルコールの反応機構にアンモニアが与える影響といった共存効果については報告がない。そこでアンモニアと炭化水素の一種であるアルコールの混合系の反応機構に関する詳細な知見の獲得によって、含窒素化合物に関する現象の理解および装置設計への知見の応用が期待される。本研究では、アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応において、アンモニアとアルコールの超臨界水酸化反応における共存効果を実験および素反応シミュレーションを用いた反応解析によって明らかにし、その知見に基づいた反応装置設計を提案することを目的とする。

## 2. 実験および解析の方法

### 2.1 実験方法

実験は図 1 に示す流通式管型反応装置を用い、温度  $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、圧力  $25\text{ MPa}$  にて行った。なお、反応管には、予備実験にて表面反応の寄与が少ないことが示された Hastelloy C-276 (内径  $0.80\text{ mm}$ ) を用いた。酸素源としての  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とアンモニア/アルコール水溶液とを別々に送液し、予熱部で昇温した後に混合させることで反応を開始させ、冷却部にて反応を停止させた。圧力の調節は冷却部後ろに設置した背圧弁により行った。滞留時間は  $2.5\text{--}54\text{ s}$  の間で制御した。液体成分を GC-FID、IC および TOC 計で、気体成分を GC-TCD で、気体流量をセッケン膜流量計でそれぞれ

れ分析した。本検討において、アルコールとしてメタノールまたはエタノールを使用した。本発表においては、アンモニア/メタノール混合系の結果を中心に説明する。各実験における濃度条件を表 1 にまとめる。なお、アルコール中の炭素のモル濃度とアンモニアの窒素のモル濃度の比を C/N と定義している。

## 2.2 素反応シミュレーションの方法

素反応解析には CHEMKIN10131<sup>[4]</sup>を使用し、素反応モデルにはエタノールの超臨界水酸化反応のモデル<sup>[5]</sup>と、メチルアミンの超臨界水酸化反応のモデル<sup>[6]</sup>(アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応のモデルを包含)を組み合わせ、一部の熱力学データに関し更新したものをモデルとして構築した。モデルには 114 種の化学種および 980 個の素反応が含まれている。素反応シミュレーションは気体の状態方程式を仮定しているため、実験条件と超臨界水密度が同じようになるよう圧力を補正し、また圧縮因子を考慮に入れた。

## 3. 実験および解析の結果

### 3.1 アンモニアの酸化挙動に対するメタノールの共存効果

図 2 に M-0 と M-2 におけるアンモニアの収率の経時変化および M-2 における生成物収率の経時変化を示す。アンモニア単独時ではアンモニアは全く分解しなかったのに対し、メタノールの添加によってアンモニアの分解が確認された。また、N<sub>2</sub>O 収率とアンモニア転化率がほぼ同じ値であることから、本系においては N<sub>2</sub>O が主生成物であることが示唆された。なお、これらの結果は C/N に関わらず同様の傾向が得られた。

アンモニアの分解速度について詳細に検討するため、分解がアンモニア濃度に一次であると仮定し、擬一次プロットを作成した(図 3)。M-2 が M-1 よりもプロットの値が低いことから、C/N が大きいとアンモニアの分解が促進されることが示唆された。また、プロットが反応初期・後期でそれぞれ傾きの異なる直線上に乗り、プロットが折れ曲がる傾向が見られた。ここで、反応がアンモニアに擬一次であると仮定し、以下の式によってその傾きの絶対値から擬一次速度定数  $k'$  を求めた。

$$\ln(1 - X_{\text{NH}_3}) = -k'(t - t_{\text{ind}})$$

$X_{\text{NH}_3}$ : アンモニア転化率,  $t$ : 滞留時間[s],

$t_{\text{ind}}$ : 誘導期の長さ[s]

表 2 にそれぞれの実験結果における擬一次速度定数を示す。M-2 は M-1 に比べ傾きが大きいことから、C/N の増

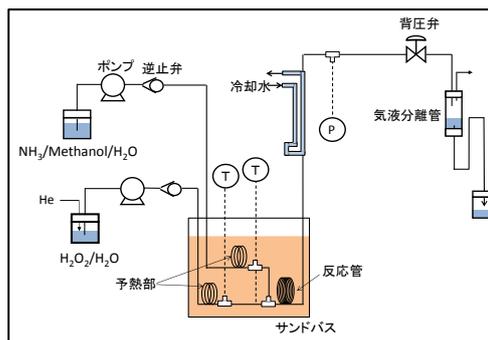


図 1. 実験装置図

表 1. 濃度条件のまとめ

#	C/N	[CH <sub>3</sub> OH] <sub>0</sub> (mmol/L)	[NH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> (mmol/L)
M-0	0	0	2.9
M-1	1	2.7-2.9	2.9-3.0
M-2	2	5.7	2.8-2.9
M-only	-	5.7	0

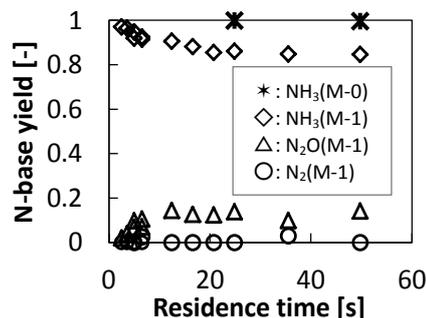


図 2. アンモニア収率および主要生成物収率の経時変化

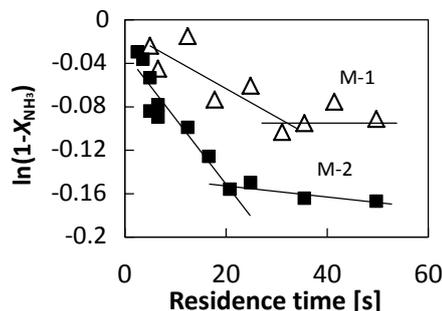


図 3. アンモニアの擬一次プロット

表 2. 各条件における擬一次速度定数

#	$k'_1$ (s <sup>-1</sup> ) (反応初期)	$k'_2$ (s <sup>-1</sup> ) (反応後期)
M-1	$2.6 \times 10^{-3}$	0
M-2	$6.0 \times 10^{-3}$	$4.8 \times 10^{-4}$

加と共にアンモニアの分解が促進されていることが示唆された。また反応初期と後期を比較すると初期においてはるかに擬一次速度定数が大きいことから、反応初期ではアンモニアの分解が大きく促進されていることが示唆された。

図 4 に M-2 における CO 収率の経時変化を示す。メタノールの酸化反応は、まず CO が生成後 CO, CO<sub>2</sub> に酸化される逐次反応である。図 4 に示した CO 収率が 0 に達する時間と図 3 に示した M-2 のアンモニア擬一次プロットの傾きに変化するタイミングは一致しており、メタノールが完全酸化されると共にアンモニアの分解速度が減少することが明らかになった。

### 3.2 メタノールの酸化挙動に対するアンモニアの共存効果

M-only と M-2 の条件でのメタノール転化率を比較したところ、その時間依存性はほぼ同じであることから、メタノールの転化速度にはアンモニアの共存は寄与しないことが示唆された。一方、図 5 に示すように M-2 では M-only に比べ CO 収率が先に減少し、CO<sub>2</sub> 収率は先に増加する挙動を示すことから、アンモニアの共存がメタノールの酸化反応機構に何らかの影響を与えることが示された。

### 3.3 素反応シミュレーションを用いた反応機構の考察

実験と同じ条件で素反応シミュレーションを行ったところ、主生成物や、アンモニアの擬一次プロットにおいて折れ曲がると同時に CO 収率が 0 となる現象、またアンモニア転化率が C/N の上昇と共に増加する傾向、更に混合系におけるメタノール由来生成物の酸化の促進といった傾向が一致することが示された。そこで、素反応シミュレーションを用いて反応機構の考察を行った。素反応レベルでの重要な反応を表 3 にまとめる。

アンモニアの分解反応は常に#767 によって開始される。OH ラジカルに関する素反応速度解析・感度解析を行った結果、OH ラジカルの生成と消費はメタノールの消費反応の寄与が大きいことから、メタノールの消費反応の進行と OH ラジカルの蓄積が同時に進行すると考えられる。OH ラジカル濃度の経時変化から、C/N が 2 倍となると、OH ラジカル濃度の最大値が約 2 倍となるため、それに伴ってアンモニアの分解が促進されると考えられる。

また、シミュレーションでは CO から CO<sub>2</sub> への酸化に伴い、OH ラジカル濃度が低下していく挙動が見られた。CO が系内に残存する段階では、OH は#23 と#59 によって生成し、連鎖反応が進行していく一方、CO が全て CO<sub>2</sub> に酸化されるとともにメタノール由来のラジカル(C-系ラジカル)もほぼ消失し、#576 によってわずかに OH ラジカルが生成されるものの、連鎖の停滞と共に OH ラジカル濃度が低下し、その影響から CO 消失後はアンモニアの分解が停滞すると説明される。

さらに、混合系において、CO の消費反応に着目したところ、アンモニアの分解が促進されている時間では NH ラジカルによる消費反応#623 の速度が一番大きいことが明らかになった。このことは、アンモニア由来のラジカル(N-系ラジカル)が、CO の酸化反応経路を促進することで、メタノールの

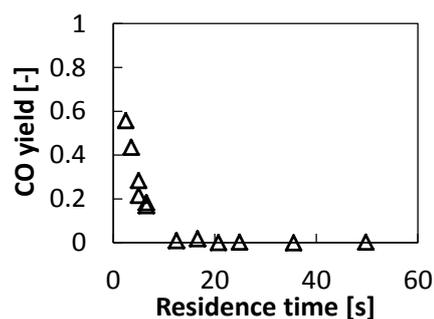


図 4. M-2 における CO 収率の経時変化

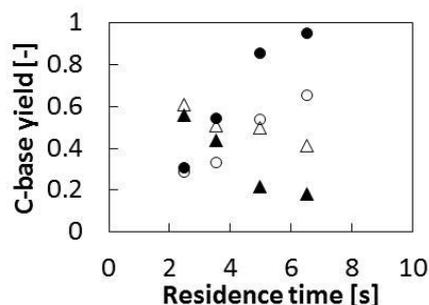


図 5. CO 収率と CO<sub>2</sub> 収率における単独系と混合系の比較

●: CO<sub>2</sub> (M-2), ○: CO<sub>2</sub> (M-only),  
▲: CO (M-2), △: CO (M-only)

表 3. 素反応番号と素反応式

#	素反応式
23	OH+OH=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
59	CH <sub>2</sub> O+OH=CH <sub>3</sub> O+O
576	HO <sub>2</sub> +NO=NO <sub>2</sub> +OH
623	NH+CO <sub>2</sub> =HNO+CO
767	NH <sub>3</sub> +OH=NH <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O

完全酸化を促進していることを示している。また、混合系の実験にて  $N_2O$  が主生成物であったが、#623 によって生成する NH ラジカルは  $N_2O$  の前駆体であることから、アンモニアにメタノールを混合したことで  $N_2O$  前駆体の生成反応が促進され、 $N_2O$  選択率が上がったことが示唆された。

時間領域ごとに行った反応解析から、アンモニアの分解反応初期においては、C-系ラジカルが連鎖担体となってラジカル連鎖を主導し、アンモニアの分解が促進される一方、メタノールが完全酸化された後は、N-系ラジカルが主な連鎖担体となりラジカル連鎖が進行するが、全体のラジカル濃度が低いため、反応初期に比べアンモニアの分解速度が遅くなるという反応機構が明らかになった。

### 3.4 メタノールの二段供給反応

ここまで明らかにした反応機構を踏まえ、ラジカル供給源であるメタノールを複数回に分けて供給する反応器を提案する。具体的には、本研究では、メタノールの完全酸化後にメタノールをさらに同じモル流量追加供給する二段供給について検討を行った。二段反応の概念図を図 6 に示す。素反応シミュレーションを用いた反応の予測から、二段反応は反応管入口で供給する一段反応よりもアンモニアの分解が促進する傾向が見られた。そこで、3.1 の結果を踏まえ、所定の流量においてこの条件を満たすように反応装置を組み、実験を行った。

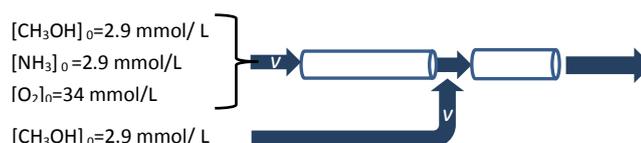


図 6. 二段反応の概念図

表 4. 二段反応と一段反応の結果の比較

	1 段目			2 段目		Total	
	$F_{NH_3}$ [mol/min]	$F_{CH_3OH}$ [mol/min]	$t$ [s]	$F_{CH_3OH}$ [mol/min]	$t$ [s]	$t_1+t_2$ [s]	$X_{NH_3}$ [-]
2 段	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.9 \times 10^{-6}$	40	$2.9 \times 10^{-6}$	12	52	0.143
	$2.1 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-6}$	50	$2.3 \times 10^{-6}$	15	65	0.140
1 段	$2.8 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-6}$	35	-	-	35	0.150
	$2.9 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-6}$	50	-	-	50	0.154

結果を一段反応との比較の形で表 4 に示す。二段反応における転化率は C/N=2 の一段反応よりも低く、シミュレーションと異なる結果となった。今回の二段供給反応実験では、追加供給のタイミングやそのモル流量、二段目の滞留時間などの条件の最適化がなされておらず、今後は実験とシミュレーション両方においての条件の最適化が必要と考えられる。

## 4. 結言

アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応において、アンモニア・メタノールの共存効果について 530 °C、25 MPa の条件で速度論的に検討した。その結果、メタノールの酸化のラジカル連鎖反応の過程で生成する OH ラジカルによってアンモニアの分解が開始され、C-系ラジカルが系内に残っている間はこれらのラジカルを中心とした連鎖反応によってアンモニアの分解が進行し、同時に N-系ラジカルが CO の消費反応を促進することで、メタノールの完全酸化を促進する一方、メタノールの完全酸化が完了した後は OH ラジカル濃度が低下し、アンモニアの分解速度が減少するという反応機構が示された。この反応機構を踏まえ、アンモニアに対しメタノールを二回に分けて供給する反応装置を提案し、計算および実験的検討を行った。今後は、本研究で得られた反応機構や速度論に関する知見を活かし、多段供給の装置や条件の最適化を図ることによって、有害廃棄物処理の高効率化が期待される。

【参考文献】 [1]Al-Duri et al., *J Mater Sci*, 2008 [2]Oe et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007 [3]Ploeger et al., *AIChE J.*, 2007 [4]CHEMKIN10131, Reaction Design: San Diego, 2013. [5]Hayashi et al., *J.Supercrit. Fluids.*, 2007 [6]Benjamin et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005