

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 布浦 鉄兵

本論文は、「活性炭を反応促進剤として用いたフェノールの超臨界水酸化に関する研究」と題し、フェノールの超臨界水酸化反応における炭素系物質、特に活性炭の添加効果について検討を行い、活性炭添加による反応特性の解明やモデル化、さらに炭素系物質を反応促進剤として超臨界水酸化反応に適用する際の効率的なプロセス形態を提示した研究である。

第1章は「緒論」である。研究の背景と目的を述べた後、本論文の構成を示している。

第2章は「既往の研究」である。フェノール類の超臨界水酸化に関する研究や炭素系物質に関する既往の知見等を整理してまとめている。

第3章は「実験装置及び実験方法」である。使用した流通式管型反応器の特性を記述し、また実験方法の詳細を記述している。

第4章「フェノールの超臨界水酸化反応における炭素系物質の添加効果」では、ヤシ殻製活性炭のほか、石炭製活性炭2種類、竹炭、コークス、カーボンファイバー、グラファイトについて、それらを添加した場合と無添加の場合との比較検討を行っている。反応系にヤシ殻製活性炭を添加することにより、400℃、25 MPa の条件における高濃度フェノールの超臨界水酸化反応について、無添加の場合と比べて、フェノールの分解率が増加することを確認した。更に、二量体収率は2オーダー低下し気体収率は1オーダー増加した。また、無添加の場合に認められた固体物質の生成は見られなかった。本研究の反応条件において、活性炭によるフェノールの吸着除去の影響は無視できるほど小さく、また活性炭の燃焼熱による反応温度の上昇の影響も小さいことが確かめられ、活性炭触媒として分解を促進する効果があることが本研究により定量的に示された。

ヤシ殻製活性炭のほか、石炭製活性炭2種類、竹炭、コークス、カーボンファイバー、グラファイトについても、フェノール分解率及び気体収率を高め、二量体収率を低減する効果が確認された。細孔構造を持たない炭素物質についても活性炭と同種の触媒効果が確認されたことから、より安価な炭素やスラリー状の炭素含有物質を反応促進剤としてフェノールの超臨界水酸化処理に適用できる可能性が示された。

第5章「炭素触媒の諸特性がフェノールの超臨界水酸化反応に及ぼす影響」では、炭素による反応機構についての情報を得て高活性炭触媒を設計するための知見を得ることを目的として、炭素系物質の様々な特性が反応に及ぼす影響について検討した。使用した炭素系物質の諸特性値と反応特性との相関を検討した結果、炭素物質の比表面積がフェノールの反応速度と強く相関し、何らかの表面特性がフェノールの酸化反応に寄与していることが示された。そこで、炭素の表面特性として表面官能基組成と含有灰分に着目して検討を行った。

まず、前処理により官能基組成を調整した活性炭を用いてフェノールの超臨界水酸化反応を行い、官能基が反応に及ぼす影響を検討したが、実験の結果、表面官能基の影響は極めて小さいことが確か

められた。次に、灰分含有率を調整した活性炭を用いて、含有灰分が反応に及ぼす影響を検討した。その結果、含有灰分の影響が極めて小さいことを確認した。以上の検討結果から、炭素を反応促進剤として用いる場合、より高い触媒活性を期待するには、比表面積の大きい活性炭の利用が有効であることが示された。

第6章「活性炭触媒によるフェノールの超臨界水酸化反応における物質移動の検討及び反応の数理モデル化」では、まず活性炭粒子内外での物質移動抵抗の影響について検討を行い、得られた物質移動に関する検討結果をもとに、本反応系のモデル化を次のように行っている。反応器内で進行する反応としては、均一系フェノール酸化反応、不均一系フェノール酸化反応、活性炭燃焼反応の3種類を考慮し、物質移動に関する検討結果から、活性炭表面における濃度はバルク中の濃度と等しいとし、活性炭粒子内部の物質移動抵抗の影響を表すため触媒有効係数を式中に導入した。実験値とのフィッティングによりパラメータ値を決定した結果、活性炭表面におけるフェノール酸化反応はフェノールに関して 0.88 次、酸素に関して 0.31 次と算出され、活性炭の燃焼反応は酸素に関して 1 次と確認された。更に、このモデルにより、反応器内部における反応物質濃度、反応速度、活性炭量、触媒有効係数のプロファイルとその経時変化を求めた。その結果、粒子内部物質移動抵抗の寄与は反応器内で一様ではなく、反応器内の位置と時間により変化することが示された。

第7章「活性炭を反応促進剤として適用した超臨界水酸化プロセスの検討」では、活性炭を超臨界水酸化処理に適用するための適切なプロセス形態について実験的検討を行っている。まず活性炭槽の前段に無触媒槽を設けたプロセスについては、無触媒槽単独での処理に比べ、後段に活性炭槽を設けることによりフェノール分解率及び気体収率が増加し、二量体収率は大きく減少した。しかし、無触媒槽で生成したフェノール重合生成物がフェノールより難分解性であるため、後段の活性炭槽での分解では活性炭の燃焼に消費される酸素の割合が増加した。次に、活性炭槽に段階的に酸素を注入し、槽内の酸素濃度を常に低く保つプロセスについては、反応器入口に酸素を一度に注入する一段階注入に比べ、反応器入口と中間の2カ所に分けて注入する二段階注入の方がフェノール分解率が高く、活性炭燃焼量を低減できることを確認した。第6章のモデル式を用いて、酸素の注入段階数が反応特性に及ぼす影響を検討した結果、段階数を増やすことによりフェノール分解率が高まり、活性炭燃焼が減少することが示された。また、酸素を段階的に注入することにより、フェノールの完全分解に必要な酸素量を低減できると予測された。従って、反応系における活性炭の燃焼を抑えて余分な酸素消費を低減するプロセスとして、酸素を反応器に段階的に注入する方法が有効であることが示された。

第8章は、「結論及び今後の展望」である。

以上要するに、活性炭を反応促進剤とした新たな超臨界水酸化処理の可能性を開拓した独創的研究として高く評価でき、本論文により得られた知見は、都市環境工学の学術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（工学）の学位請求論文として合格と認められる。