

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 高橋史武

本論文は「チタン酸金属塩触媒 in-situ 水熱合成超臨界水酸化法による有害有機化合物及び無機塩の同時処理プロセスの開発とプロセス中の反応特性及び物質挙動」と題し、これまで超臨界水を用いた処理技術において問題でしかなかった無機塩類を積極的に利用し有害有機物質と同時に処理するという斬新なアイデアを基にした極めて独創的な研究である。

第1章は「緒論」である。研究の背景と研究目的、及び論文構成等を述べている。

第2章は「既往の研究」である。超臨界水酸化に関する研究、本論文で使用したモデル物質である酢酸の超臨界水酸化に関する研究等についてまとめている。

第3章は「実験装置及び方法」である。実験装置の概要、予熱部及び冷却部の設計、実験条件、分析方法等について述べている。

第4章は「酢酸、酢酸塩の超臨界水酸化反応」である。多環芳香族化合物等の有機物は開環反応から酢酸に代表される低級脂肪酸を経て、水及び二酸化炭素へと分解される。このとき酢酸は代表的な難分解性物質であり、酢酸の分解反応が全体の反応の律速となっている可能性が指摘されている。そこで本研究では、有機物の超臨界水酸化反応にアルカリが及ぼす影響を検討していく上で、酢酸をモデル物質としている。酢酸とアルカリの共存下では酢酸塩が生成されることから、酢酸と酢酸塩(酢酸アルカリ金属塩及び酢酸マグネシウム)の分解特性を比較することでアルカリの影響を検討している。25 MPa、450 °Cの条件にて酢酸アルカリ金属塩(リチウム、ナトリウム、カリウム)が酢酸と比較して極めて早く分解される反面、酢酸マグネシウムでは分解速度が酢酸と同程度であることを明らかにし、酢酸と酢酸塩において分解速度が大きく異なることを示した。酢酸の分解反応において塩化ナトリウムもしくは炭酸水素ナトリウムを超臨界状態にて添加した場合、酢酸の見かけの分解速度が大きく上昇することを示した。また、酢酸の酸化分解反応では電離によって生成した酢酸イオンが分解される量は、酢酸自身が分解される量と比較して4%以下となるから、酢酸の分解反応は主にラジカル反応によって進行すると考えられ、また一方、酢酸ナトリウムでは41~77%が酢酸イオンへと電離しており、主に酢酸イオンの分解によって全体の反応が進行すると考えられる。このように酢酸イオンへの電離度合いによって酢酸及び酢酸塩の見かけ上の反応速度を定性的に評価することができ、酢酸イオンの分解というイオン的な反応がラジカル反応よりも主となって進行する場合もあることを示した。

第5章は「チタン酸金属塩による酢酸の超臨界水酸化反応に対する触媒効果」である。チタン酸金属塩に着目し、25 MPa、450 °Cの条件にて炭酸ナトリウム、クロム酸ナトリウム、塩化マグネシウムをチタン粒子が充填してある反応器に流通させることで粒子表面に5~20 μm のチタ

ン酸ナトリウム、チタン酸ナトリウム・クロムの針状結晶、及び10~20 μm のチタン酸マグネシウムの粒塊状結晶が超臨界水熱合成されることを示した。これらの生成されたチタン酸金属塩は酢酸の酸化分解反応に対して触媒活性を示した。チタン酸ナトリウムを触媒として用いた酢酸の超臨界水酸化反応にて、Power-low型の総括反応速度式を定義したとき、酢酸及び酸素の反応次数はそれぞれ0.68、0.13、活性化エネルギーは175 kJ/molと求められた。チタン酸ナトリウム表面での酢酸の分解反応において、425~475°Cの温度条件では表面に吸着した酢酸と酸素の表面反応が律速であることを示した。チタン酸ナトリウムは超臨界水中にて安定に存在することから、チタン酸ナトリウムは有望な触媒候補の一つであることを示した。

第6章は「チタン粒子によるバルクからの塩類の除去効果」である。チタン粒子を充填した場合での無機塩、特にナトリウム塩とマグネシウム塩の析出特性に関し、物質挙動に着目して検討した。チタン粒子の充填によってナトリウム塩及び塩化マグネシウムの析出を促進させ、バルク中での塩濃度を減少させるのに十分な効果を示すこと明らかにした。特に一部のナトリウム塩（炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム）に関してはバルク中でのナトリウム濃度が溶解度以下にまで低下した。炭酸ナトリウムの場合に関しては、チタン粒子表面にチタン酸ナトリウムが生成することを確認しており、チタン酸ナトリウムの生成によってナトリウムが消費され、バルク中のナトリウム濃度が溶解度以下にまで減少したと考察した。炭酸ナトリウムの析出挙動に関し、反応管壁及びチタン粒子表面への物質移動および粒子表面でのチタン酸ナトリウムの生成反応を考慮したモデルを構築し、バルク中のナトリウム濃度及びその減少率を説明できることを示した。

第7章は「亜臨界水によるチタン粒子表面からの塩類の再溶解」である。亜臨界水によるナトリウム塩の溶解特性に着目して検討している。25 MPa、350 °Cの条件にて亜臨界水を約150ml反応器に流通させ、析出したナトリウムを回収した場合、その回収率は90%以上であることを示した。また亜臨界水によって脱塩されたチタン粒子は、充填材として繰り返し使用が可能であることを示した。

第8章は「廃液中の無機塩から触媒を水熱合成させて利用する超臨界水酸化法」である。以上の結果をまとめ、チタン酸金属塩 in-situ 水熱合成超臨界水酸化法による有害有機化合物及び無機塩の同時処理プロセスを提案している。

第9章は「総括及び今後の展望」である。

以上要するに、本論文は極めて斬新な発想による超臨界水酸化における有機物と無機塩類の同時処理プロセスを提案し、反応速度論的解析により、プロセスを実現させるため設計条件に関して重要な知見を与えており、独創性の高い研究であると評価できる。また、本研究で得られた知見は、都市環境工学の学術の発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。