

論文の内容の要旨

論文題目

Study on Kinetics and Mechanisms in Supercritical Water Oxidation of Nitrogenous Organic Compounds

(含窒素有機化合物の超臨界水酸化反応の速度論及び反応機構に関する研究)

氏 名 李 紅 (Hong Li)

1. 緒言

超臨界水酸化反応 (SCWO) は、有機廃液処理に用いられる環境修復技術であり、超臨界水の特徴的な物性によって、廃液処理を行う上で好ましい化学的反応場を実現することができる。これまでの研究により、超臨界水酸化反応は非常に高速で進行し、含窒素有機化合物でも二酸化炭素と窒素まで完全酸化されることが知られている。また、同技術を工業廃水や化学兵器、製紙工場の余剰汚泥といった実際の廃棄物処理に適用した場合でも、99.99%を超える高い分解率で処理することができることが実証されている。

過去の研究では、数多くの有機化合物について研究が進められており、超臨界水酸化反応による有機化合物の分解機構については多くの知見が得られている。研究対象も、比較的単純な炭化水素から芳香族炭化水素、プラスチックなどの固形有機物に至るまで、幅広い有機化合物について検討がなされている。また、水素や CO、メタン、メタノール、フェノール、ベンゼンなどの超臨界水酸化反応は、気相の燃焼反応をベースとした素反応モデリング (DCKM: detail chemical kinetics model) と呼ばれる手法によって解析が行われている。

これらの有機化合物と比較して、含窒素化合物の超臨界水酸化反応に関する研究例はあまり多くなく、速度論的な検討を行った例は、DCKM を含めてごくわずかにとどまっている。分子内に C-N 結合を含むメチルアミンやエチルアミンのような比較的単純な構造のアミン類は、より複雑な含窒素化合物の分解過程の中間体としても生成する。N-N 結合を持つヒドラジン (N_2H_4) やそのメチル置換体であるジメチルヒドラジン (UDMH: unsymmetrical dimethylhydrazine) は、化学工業プロセスでもしばしば用いられる。これらの含窒素化合物を高速かつ高効率で処理する技術は、廃棄物による環境汚染対策としても非常に重要である。

本研究では、これらの背景をふまえ、メチルアミン類およびヒドラジン類をそれぞれ C-N、N-N 結合を有するモデル化合物とし、含窒素化合物の超臨界水酸化反応に関す

る速度論的知見を得ることを目的とする。具体的には、実験的手法によって各化合物の超臨界水酸化反応の速度を求める一方、DCKM を用いた解析によって、寄与の大きい反応を素反応レベルで特定するとともに、反応速度や機構について議論した。

2. 実験

反応装置の図を Fig. 1 に示す。反応器には通常の流通式管型反応器を用い、生成した気体成分は GC-TCD (オンライン分析)、液体成分は GC-FID、イオンクロマトグラフ、全有機炭素計、CIE (Cyanide Ion Electrode) を用いて、それぞれ分析した。

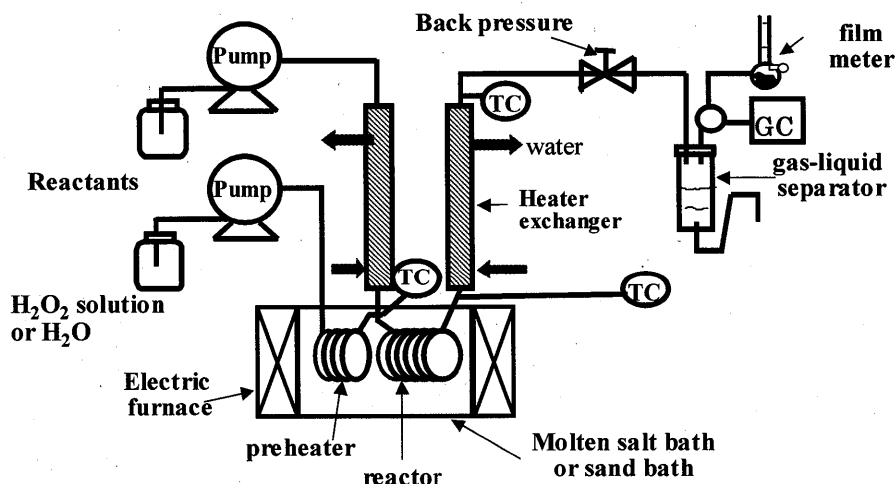
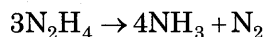


Fig. 1 Experimental setup

3. 超臨界水中のヒドラジン類の熱分解と酸化分解

実験は 300 - 450 °C、25 MPa. 反応物の初期濃度 0.1 - 0.4 % (常温常圧換算) の条件で行った。ヒドラジンの熱分解の場合、 N_2 と NH_3 を生成する並列反応で進行し、その比は 0.3 : 0.65 (N 原子比) であることが確認された。この結果は、以下の反応が量論的に進行すると考えることで説明できる。



ヒドラジンの超臨界水酸化反応では、400 °C において 0.3 秒以内に完全酸化されることが実験的に示され、反応速度が熱分解よりも圧倒的に大きいことが確認された。ヒドラジン中の N 原子はほとんどが N_2 に酸化され、 NH_3 を生成する割合は 10 % 以下であった。生成物より、この酸化反応はヒドラジンからの逐次的脱水素によって進行すると考えられる。熱分解及び酸化反応の擬一次速度定数を求め、それぞれの温度依存性より、活性化エネルギーは各々 15.9、24.7 kcal/mol であると計算された。

ジメチルヒドラジン (UDMH) の 400 °C、25 MPa における実験 (400 °C、25 MPa) では、主な生成物は、気体成分として N_2 やメタン、エタン、液体成分としてアンモニア、

ジメチルアミン、モノメチルアミンであった。これらの生成物は、いずれも並列反応によって生成すると考えられる。また、formaldehyde dimethylhydrazone (FDMH) や methylene methylamine ($\text{CH}_3\text{N}=\text{CH}_2$) 3 量体の生成も確認された。

ジメチルヒドラジンの酸化反応では、湿式酸化法など他の処理方法で問題となる有害物質 Nitrosodimethylamine (NDMA) の生成について、温度や反応物濃度、共存成分などの条件依存性を調べ、超臨界水酸化反応法ではその生成が有効に抑制できることを明らかにした。

4. モノメチルアミンの超臨界水酸化反応

実験は、400 - 480 °C、25 MPa、完全酸化の量論に対して大過剰の酸素存在下で行った。反応率の条件依存性の結果から、メチルアミンの一次反応を仮定し、総括反応速度定数が

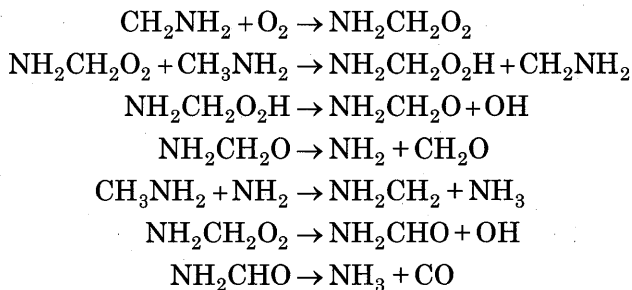
$$k[\text{s}^{-1}] = 10^{12.3 \pm 1.0} \exp(-(39.3 \pm 3.3)[\text{kcal/mol}]/RT)$$

と求められた。窒素原子を含む生成物は、アンモニアが主生成物であり、 N_2O や N_2 もわずかに観測された。炭素原子については、CO が主生成物として観察されたが、炭素バランスよりホルムアルデヒドも中間体として生成している可能性が示唆された。

このような実験結果について、DCKM による解析を試みた。用いた反応モデルは、既に報告されている Kantak らによる高温気相酸化反応のモデルと、Cullis らの低温気相酸化反応のモデルを組み合わせた上で、Kantak らのモデルに以下の修正を施したものである。

- (1) 本反応系に関係のない C2 と C3 の炭化水素に関係する反応を取り除き、高温の燃焼で考慮すべきいくつかの素反応を加えた。
- (2) NIST の最新データや、メタン、メタノール、CO、水素などの超臨界水酸化反応について報告されている論文のデータを用い、C1 や無機ラジカルが関与する反応の速度パラメータを更新した。

通常、超臨界水酸化反応は 400 - 600 °C といった温度領域で行われるため、中低温領域の気相燃焼反応で重要な反応となる酸素分子の不可反応 ($\text{R} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{RO}_2$) について考慮しなければならない。この反応によって生成する $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{NH}_2$ などのパーオキシラジカルは、Cullis らの脂肪族アミンの低温酸化モデルにも含まれている。熱力学データ等を用い、 $\text{NH}_2\text{CH}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$ の天井温度を計算したところ、本反応系においても酸素付加反応によるパーオキシラジカルの生成を、モデル中に考慮しなければならないことが明らかになった。そこで、このパーオキシラジカルに関わる以下のような素反応をモデルに含めることとした。



各素反応の速度パラメータは、Benson の加成則または類似する炭化水素の反応速度パラメータを参考に決定した。シミュレーション計算には CHEMKIN 3.7 を用いた。

計算の結果は、Fig. 2 に示すように、先の実験結果におけるメチルアミンの反応率や NH_3 選択率の温度依存性や酸素濃度依存性を良く再現した。感度解析によって本反応系に重要な素反応を調べたところ、 CH_2NH_2 への酸素付加反応がアンモニアの生成に大きく寄与していることが確認された。計算によって推定される本反応の機構を Fig. 3 に示す。

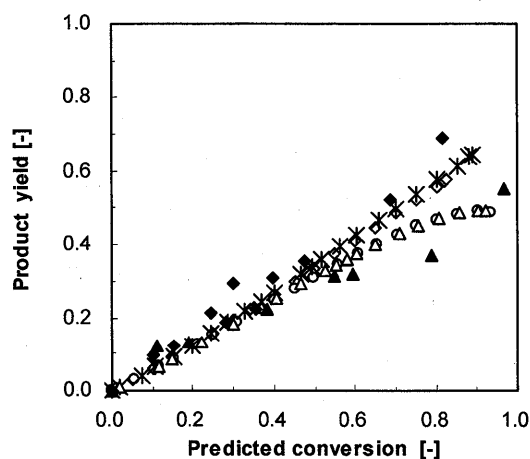


Fig. 2 Comparison of predicted effect of temperature and O_2 concentrations on the NH_3 selectivity with our experimental results
Simulation: at 400 °C, $Q=2.5$ (\diamond) and 1.2 (*), at 480 °C, $Q=2.5$ (\triangle), and 0.8 (\circ). Experiment: at 400 °C, $Q=2.5$ and 1.2 (\blacklozenge), at 480 °C, $Q=2.5$ and 0.8 (\blacktriangle). (Q : $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ stoichiometric ratio)

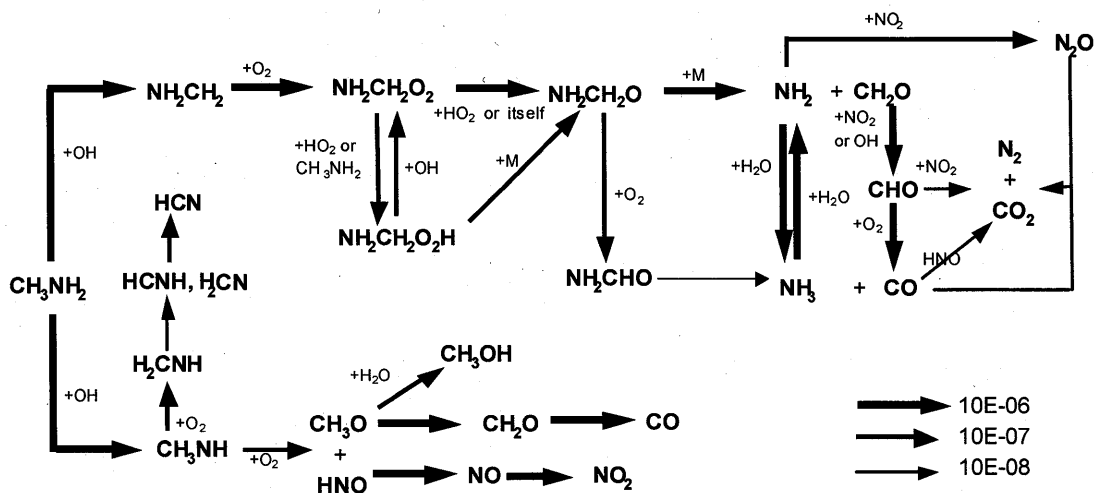


Fig. 3 Major reaction pathways predicted by net reaction rate analysis in SCWO of methylamine

5. エチルアミンの超臨界水酸化反応

エチルアミンの超臨界水酸化反応を、400 - 450 °C、25 MPa の条件で行った。反応率の温度依存性の傾向はメチルアミンの系と類似しており、温度の上昇にともなって見かけの誘導期が短くなった。生成物についても、メチルアミンの系と同様、NH₃の生成が顕著であったが、CO や methanol、CO₂、acetonitrile などが二次的に生成することが確認された。また、微量の N₂O、dimethylamine が観察された。炭素を含む生成物としては、アセトアルデヒドが中間体として生成することが明らかになった

メチルアミンで行った素反応モデルシミュレーションを、エチルアミンの系に拡張して検討を行った。モデルには、メチルアミンの素反応モデルに加え、CH₃CH(O₂)NH₂ が関与する反応と、アセトアルデヒドの気相高压酸化反応で報告されている反応を組み込んで、計算を行った。

計算結果を Fig. 4 に示す。先の実験結果、特に高い反応率領域での CO、メタノール、アンモニアの各生成挙動を精度良く再現しており、このモデルの妥当性が確認された。但し、アセトアルデヒドの生成については必ずしも良い一致が得られず、既報の気相反応の速度パラメータを超臨界水酸化反応条件に適用する際に検討を加える必要性が示唆された。

6. ジメチルアミン及びトリメチルアミンの超臨界水酸化反応

メチルアミンの誘導体として、ジメチルアミン及びトリメチルアミンの超臨界水酸化反応を 400 °C - 450 °C、25 MPa、酸素大過剰の条件で行った。反応率をもとに計算される擬一次反応速度より、各反応の活性化エネルギーは、10.3±2.4、17.6±3.7 (kcal/mol) であると求められた。誘導期は Fig. 5 に示されたようにジメチルアミンの系のみ観察され、トリメチルアミンの系では観察されなかった。

ジメチルアミンの反応機構について、各生成物の生成挙動から、窒素については (CH₃)₂NH → CH₃NH₂ → NH₃、炭素については (CH₃)₂NH → HCHO → CO → CO₂ の経路をたどって完全酸化に至ると推測された。トリメチルアミンの超臨界水酸化反応においても、主生成物はモノメチルアミンであり、アンモニアや CO の生成はわずかであった。また、ジメチルアミンや HCHO が中間体として生成するほか、窒素収支、炭素収支とも 1 を下

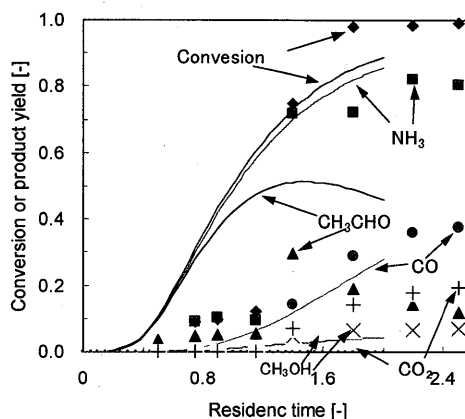


Fig. 4 Comparison of the conversion and the product yields between experimental results and the predicted values by DKCM at 400 °C and 25 MPa. Solid lines: predicted results; symbols: experimental data.

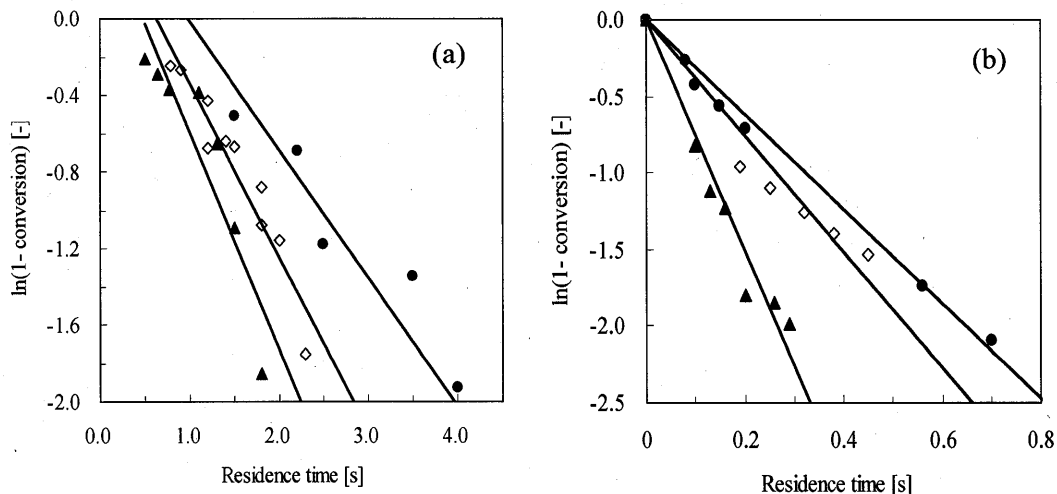
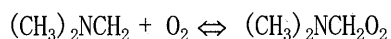
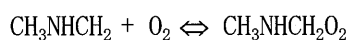
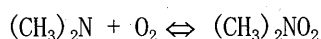


Fig. 5 (a, b) Pseudo-first order plot for the disappearance of dimethylamine and trimethylamine kinetics at 400-450 °C and 25 MPa (a): DMA, (●) 400 °C, (◇) 420 °C, (▲) 450 °C; (b): TMA, (●) 400 °C, (◇) 420 °C, (▲) 450 °C.

回っていることから、何らかの含窒素有機化合物（未同定）が生成しているのではないかと推測される。

ジメチルアミンとトリメチルアミンの熱分解（或は加水分解）の実験を行った。酸素が存在しない場合、両者とも転化率が非常に低いことからジメチルアミン、トリメチルアミンの超臨界水酸化反応が酸素による水素抜き反応から始まると推測される。

次に Gaussian 03 を使い *ab initio* 分子軌道理論計算により下記の反応の天井温度を計算した。



計算結果 (Table 1) より、ジメチルアミンから生成した CH_3NHCH_2 ラジカルと、トリメチルアミンから生成した $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ ラジカルへの酸素付加反応が進行すると示唆された。

Table 1 Ceiling temperature of N-containing peroxide calculated with G3B3

Compound	Radical	Peroxy radical	Tc [K] with $[\text{O}_2]$ at	
			0.002	0.004
CH_3NH_2	NH_2CH_2	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	861	893
	CH_3NH	CH_3HNO_2	176.5	182.8
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	CH_3NHCH_2	$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{O}_2$	840	886
	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	146.5-147.5	153.5-154.5
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{NHCH}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{O}_2$	793	836

$[\text{O}_2]$: responding to the concentration of O_2 at 400-450 °C in SCW. Unit: mol/l

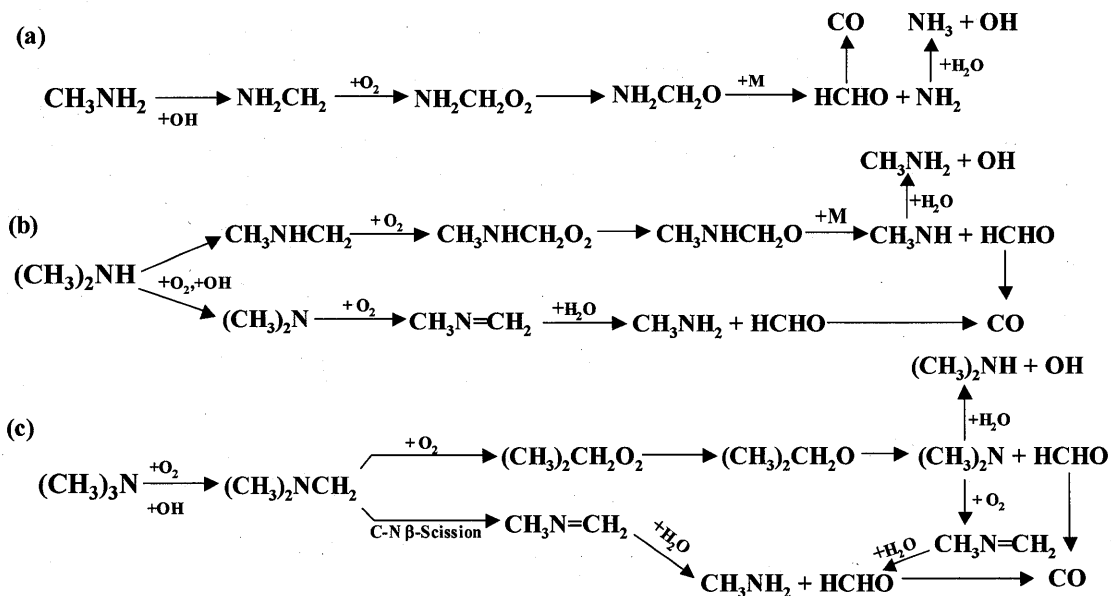


Fig. 6 Proposed reaction mechanisms of SCWO of methylamines at 400-450 °C and 25 MPa (a): monomethylamine, (b): dimethylamine, (c): trimethylamine.

更に CH_3NHCH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ それぞれの β -解裂と酸素による水素抜き反応について検討した。これらの実験データがないので報告された類似反応に基づいて CH_3NHCH_2 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ に関する反応について検討した。

計算結果より、 $n\text{-C}_3\text{H}_7$ と $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ の β -解裂反応が $n\text{-C}_3\text{H}_7$ の酸素付加反応より遅い ($k_{\text{O}_2 \text{ addition}} [\text{O}_2] / k_{\beta\text{-scission}} \geq 3.4 \times 10^4$ at 673 K、 $\text{O}_2 = 2 \times 10^{-3}$ mol/l) ことと、酸素による $\text{iso-C}_3\text{H}_7$ の水素抜き反応がその β -解裂反応より非常に速いこと ($k_{\text{H-abstraction by O}_2} [\text{O}_2] / k_{\beta\text{-scission}} = 1.9 \times 10^4$ at 673 K and $\text{O}_2 = 2 \times 10^{-3}$ mol/l) が分かった。これらの議論に基づき、ジメチルアミンの超臨界水酸化反応では、 CH_3NHCH_2 の酸素付加反応と酸素による $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ の水素抜き反応が、それぞれの β -解裂反応より進行すると推定した。

一方 $\text{iso-C}_4\text{H}_9$ の酸素付加反応とその β -解裂反応の比率が温度に依存し、温度上昇と共に β -解裂反応の方がより速く進行することが計算により示された。更にトリメチルアミンのC-N結合が iso -ブタンのC-C結合より弱いことから、トリメチルアミンの超臨界水酸化反応では $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2$ の β -解裂反応の方が有利に進行し、そのため誘導期が観察されないと考えられる。

超臨界状態にある水の生成熱とエントロピーが常温常圧水時と比べて大きく違い、 $\text{CH}_3\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{OH}$ 反応のエントロピーが減少し、かつエントロピーが増加することから、この反応の平衡定数が非常に大きいことが分かった。よって、この反応は超臨界水中有利に進行すると推定した。

以上の議論より、ジメチルアミン、トリメチルアミンの超臨界水酸化反応に対して Fig. 6(c, b) のような反応機構を提案した。イミンの生成は本実験において確認されて

いないが、既往の研究によれば、水和反応でイミンからのモノメチルアミンの生成が報告されており、この機構によって、トリメチルアミンからジメチルアミンを経由せずにモノメチルアミンが生成する実験事実を定性的には矛盾なく説明することができる。

7. 結言

メチルアミン類およびヒドラジン類をそれぞれ C-N、N-N 結合を有するモデル化合物とし、含窒素化合物の超臨界水酸化反応に関する速度論的知見を得た。

(1) ヒドラジン及びその誘導体である UDMH の熱分解及び酸化分解を実験的に行い、超臨界水酸化反応によって、NDMA のような有害な中間体を生成することなく高効率で完全分解できることを確認した。

(2) メチルアミン、エチルアミンの超臨界水酸化反応において、分解速度や生成物分布の反応条件依存性を実験的に調べるとともに、実験結果を定量的に再現できる素反応モデルを構築した。超臨界水酸化反応の温度領域は、気相の燃焼反応に比べて低いため、反応基質から水素原子が引き抜かれて生成するラジカルへの酸素付加反応の寄与が大きく、このパーオキシラジカルからの分解が含窒素化合物の選択性に非常に大きく影響することを明らかにした。

(3) ジメチルアミン及びトリメチルアミンの超臨界水酸化反応で、それぞれの系における反応速度及び主たる分解経路を実験的に明らかにした。ジメチルアミンの超臨界水酸化反応では CH_3NHCH_2 の酸素付加反応と $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ の酸素による水素抜き反応が有利に進行し、連鎖反応によって OH ラジカルが生成されることから、短い誘導期が観察される。一方、トリメチルアミンの系では、 β -解裂反応は有利に進行し、その結果、誘導期が観察されなかったと考えられる。