

審査の結果の要旨

氏名 李 紅

本論文は、「Study of 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)」と題し、これまで研究例が少ない含窒素有機化合物の超臨界水酸化反応について、ヒドラジン類やアミン類をモデル物質として取り上げ、その酸化分解挙動を実験的に明らかにするとともに、素反応モデリングによる反応解析を行うことによって、同反応の速度論的、機構論的特徴を明らかにすることを目的とした研究であり、全7章からなる。

第1章は緒言であり、研究の背景や目的が述べられている。まず、超臨界水酸化反応による廃棄物処理の一般的特徴について述べた上で、有機化合物に関する豊富な研究例に比べて、含窒素化合物の超臨界水酸化反応に関する研究例が少なく、その反応機構に関する知見が十分に得られていないことを紹介している。このような背景をふまえ、本研究では、C-N、N-N結合を分子内に有し、比較的簡単な構造であるヒドラジン類およびメチルアミン類をモデル物質として選択し、実験的手法及び素反応モデルに基づくシミュレーション計算によって、含窒素化合物の超臨界水酸化反応に関する速度論および反応機構に関する知見を得ることを目的ととしている。

第2章では、本研究で用いた実験及び計算の手法について述べている。実験については、用いた反応装置や、反応条件および分析条件について詳しく説明している。計算については、気相燃焼反応の分野で蓄積された膨大な素反応研究の成果を活用し、関与することが予想される全ての素反応を網羅的に並べあげ、各速度パラメータを用いてシミュレーション計算を行う素反応モデリングの手法を用いて行ったことを述べている。また、第4章以降で反応機構を議論する際に必要となる、ラジカルへの酸素付加反応の天井温度の計算方法についても説明を加えている。

第3章では、ヒドラジンおよびメチルヒドラジンの超臨界水中の熱分解および酸化分解について議論している。ヒドラジンの場合、熱分解では窒素とアンモニアを量論的に生成する反応が主であるのに対し、酸化反応では熱分解に比して速度が圧倒的に大きく、逐次的脱水素反応によって窒素が主生成物となることを実験的に明らかにしている。ジメチルヒドラジンの超臨界水酸化反応については、置換基であるメチル基の酸化反応が並列的に起こること以外は、基本的にヒドラジンと同様の分解機構を示し、湿式酸化法など他の処理方法で問題となる有害物質ニトロソジメチルアミンを生成することなく完全分解することが可能であることを示している。

第4章では、モノメチルアミンの超臨界水酸化反応について検討している。分解率の条件依存性を調べた実験などから総括反応速度式を決定するとともに、反応基質であるメチルアミン中の炭素および窒素原子が、それぞれ一酸化炭素、アンモニアとして生成することを実験的に確認している。また、素反応モデルに基づくシミュレーション計算により、

気相の燃焼反応では寄与が小さいとされる CH_2NH_2 ラジカルへの酸素付加反応が、超臨界水中の酸化反応では重要な役割を果たしていること、実験における高いアンモニア収率は、溶媒である水が反応物として NH_2 ラジカルに水素付加する素反応によって説明できること、などを明らかにしている。

第5章は、モノメチルアミンの置換基をエチル基に変え、分子内に C-N 結合と C-C 結合を同時に有する場合の、反応速度や機構に対する影響について検討している。実験の結果、置換基の酸化反応が並列的に起こるものの、C-N 結合の分解については置換基の影響は小さく、モノメチルアミンとほぼ同様の機構で説明できることを明らかにしている。また、前章で用いたモノメチルアミンのモデルを拡張し、これまでに報告例がないエチルアミンの素反応モデルを提案し、実験結果と比較することによってその妥当性を検証している。

第6章では、ジメチルアミンおよびトリメチルアミンを反応基質とし、置換基であるメチル基の数の違いが及ぼす反応速度や機構への影響について議論している。ジメチルアミンの系では反応初期に誘導期が観測され、ラジカル連鎖反応として進行するのに対し、トリメチルアミンの場合には、見かけの誘導期は観察されず、モノメチル、ジメチル体とは異なる反応機構で進行する可能性が示唆されたとしている。また、天井温度や、酸素分子による水素引き抜き速度などの計算から、ジメチル体では、基質から水素原子が引き抜かれて生成するラジカルに酸素が付加する反応が主な経路であるのに対し、トリメチル体では、酸素付加よりも単分子的脱メチル (β 解裂) の方が有利に進行するため、中間体としてイミンを生成し、結果として非連鎖的に分解が進む、といった両者の反応機構の違いを明らかにしている。

第7章は結言であり、以上の結果を総括するとともに、廃棄物処理技術としての応用に関する本研究の工学的意義および今後の課題について言及している。

以上要するに、本論文は、これまで研究例が少なかった含窒素化合物の超臨界水酸化反応について、モデル物質を用いた実験によって分解挙動を明らかにし、気相反応と対比しながら超臨界水中の反応速度や反応機構の特徴を体系的に整理するとともに、廃棄物処理技術としての応用に必要となる基礎的な工学的知見を与えるものであり、超臨界流体工学および化学システム工学の発展に大きく寄与するものである。

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。