

# アンモニアの超臨界水酸化反応における 反応工学的検討

SATテクノロジー・ショーケース2015

## ■ はじめに

超臨界水酸化反応は高温高压の水中で有機物を酸化分解する反応であり、有害廃棄物を無害化する処理技術の1つとして期待されているが、有害廃棄物中には窒素系化合物を含むものが多く、超臨界水酸化反応における最終生成物が $N_2$ 、 $N_2O$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_4^+$ と多様である<sup>[1]</sup>。含窒素化合物を対象とした報告例は少ないが、有害廃棄物の高効率処理を実現するために、反応速度や詳細な反応機構を踏まえた上での分解率向上や生成物選択率の制御を目指している。本研究では、モデル物質としてアンモニアを研究対象とした。アンモニアは、含窒素化合物の超臨界水酸化反応において難分解性の中間体として生成する<sup>[2]</sup>。既往の報告から、アルコールの添加によってアンモニアの分解が促進される一方、生成物として笑気ガスと呼ばれ人体や環境に有害とされる $N_2O$ の選択率が増加することが報告されている<sup>[3]</sup>。ここで、人体や環境への影響を考慮すると $N_2O$ の生成を抑制し $N_2$ の選択率を高くすることが望ましい。以上を踏まえ、本研究ではアンモニアの超臨界水酸化反応における分解率向上および生成物選択率制御のために新規な手法を考案し研究を行っている。ここでは、その内容の一部を紹介する。

## ■ 活動内容

以下、全てアンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応について述べる。反応は全て温度 $530^\circ\text{C}$ 、圧力 $25\text{MPa}$ 、流通式反応装置を用いて行った。

### 1. アンモニアの超臨界水酸化反応におけるメタノール添加効果の反応速度論的検討

酸素濃度が大過剰条件で実験を行い、アンモニアの酸化生成物はすべて $N_2O$ であった。図1にアンモニア転化率の経時変化におけるメタノール初期濃度の比較を示す。メタノールの添加量の上昇とともに、アンモニアの分解が促進された。また、いずれのメタノール初期濃度においてもアンモニアの分解は20秒程度以降停滞した。このタイミングはメタノールから生成したCOの収率が0となるタイミングとほぼ一致したことから、メタノールの完全酸化とともにアンモニアの分解が停滞することが示された。そこで、素反応シミュレーション(CHEMKIN<sup>[4]</sup>)を用いた反応機構の解析を行った。解析により得られた主要な反応機構を図2に示す。メタノールの酸化反応のラジカル連鎖の過程で生成したOHラジカルによってアンモニアの分解が起こる一方、メタノールの完全酸化に伴うラジカル連鎖の停

滞によって系内のOHラジカル濃度が低下するため、アンモニアの分解が停滞するという機構である。

### 2. メタノール多段階供給の検討

1より、アンモニアの酸化反応はメタノールの共存によるラジカル供給によって促進される。そこで、前段と後段に分けてメタノールを添加する実験を行った。図3に示すように、後段でのメタノール追加供給によってアンモニア転化率が上昇し、前段でまとめてメタノールを供給する場合とほぼ同程度のアンモニア転化率が得られた。

### 3. 今後の検討

メタノールおよび酸素濃度依存性をより定量的に整理することで、メタノール・酸素の多段階供給プロセスにおける各種の供給濃度やタイミングの最適化を行い、超臨界水酸化反応によるアンモニアの効率的分解法の確立をめざす。

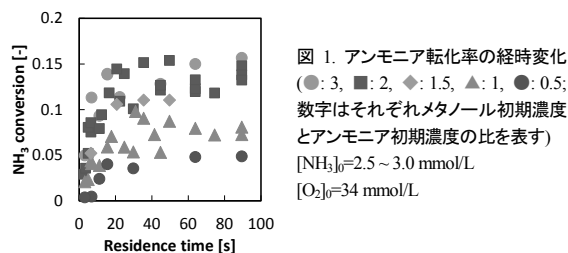


図1. アンモニア転化率の経時変化 (●: 3, ■: 2, ◆: 1.5, ▲: 1, ●: 0.5; 数字はそれぞれメタノール初期濃度とアンモニア初期濃度の比を表す)  $[NH_3]_0=2.5\sim 3.0\text{ mmol/L}$   $[O_2]_0=34\text{ mmol/L}$

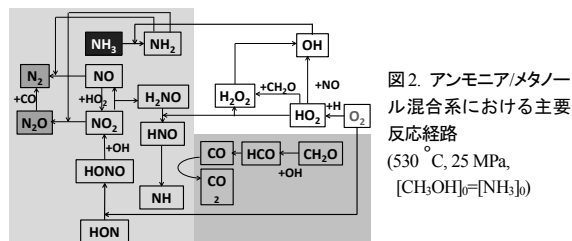


図2. アンモニア/メタノール混合系における主要反応経路 ( $530^\circ\text{C}$ ,  $25\text{MPa}$ ,  $[CH_3OH]_0=[NH_3]_0$ )

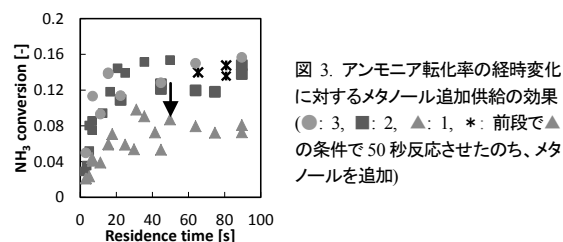


図3. アンモニア転化率の経時変化に対するメタノール追加供給の効果 (●: 3, ■: 2, ▲: 1, \*: 前段で▲の条件で50秒反応させたのち、メタノールを追加)

参考文献 [1] Kilillea et al., *Journal of Supercritical Fluids*, 5(1), 72-78, 1992 [2] Al-Duri et al., *J. Mater. Sci.* 43, 1421-1428, 2008 [3] Oe et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 3566-3573, 2007 [4] Kee et al., CHEMKIN 10131, *Reaction Design*: San Diego, 2013

代表発表者 下田 絵里子 (しもだ えりこ)  
所属 東京大学大学院 新領域創成科学研究科  
環境システム学専攻  
問合せ先 〒277-0863 千葉県柏市柏の葉 5-1-5  
新領域環境棟 420  
TEL: 0471-36-4694 FAX: 0471-36-4694  
大島研究室

■キーワード: (1) 超臨界水酸化反応  
(2) アンモニア  
(3) 反応工学