

氏名	やま さき ゆ き 山 崎 友 紀
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科、専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 資源工学専攻
学位論文題目	水熱法による有機塩素系廃棄物の脱塩素化処理 と資源化に関する研究
指導教官	東北大学教授 榎本 兵治
論文審査委員	主査 東北大学教授 榎本 兵治 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 奥脇 昭嗣

論 文 内 容 要 旨

第1章 緒 論

環境や生体に対して有毒・有害な廃棄物として知られる塩素系有機廃棄物の無害化処理は、社会的に急務である。さらに資源の循環利用の観点から、これら廃棄物の資源化が必要とされる。高温・高圧の水溶液を反応の媒体として用いる水熱法では、溶媒としての特性を温度や圧力により制御できる可能性を持つ。また水熱条件下では、分子内に C-Cl 結合のような電子的偏りをもつ化合物の分解反応や転換反応を促進することが可能である。しかし、水熱条件下における有機化合物の反応過程については未だ十分に理解されていない。

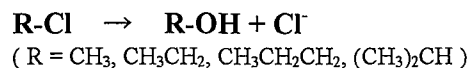
本研究では、水熱法によって塩素系有機廃棄物を脱塩素化による無害化を行うとともに資源化するため、水熱反応条件下での各種低分子有機塩素系化合物の挙動を把握して処理の指針を得ること、そして反応の詳細を検討するため、NMR を主たる手段として反応の素過程を調べることを目的とした。

第2章 低分子有機塩素系化合物の水熱処理と資源化に関する基礎的実験

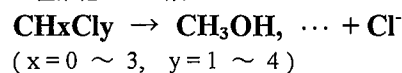
本章では、いくつかの低分子有機塩素系化合物を構造によって分類し、それらの水熱処理による脱塩素化と資源化の可能性を検討した。水熱処理にはバッチ式小型オートクレーブを用い、資源化の最も基本の過程である脱塩素化について、脱塩素率と生成物の構造などの処理条件依存性から反応挙動を比較した。いずれの塩素系化合物についても、処理量を室温での水への溶解度よりもはるかに多くしたが、脱塩素化は十分に進行することがわかった。また、全般的にアルカリ水熱処理の場合、脱離した塩素は全てクロロイオンとして水溶液中に放出され、アルカリによって塩酸が中和されるため、

有害・有毒物質が容易に無害化されることが示された。化合物ごとの特徴を調べた結果、モノクロロアルカン類の場合、ほぼ完全に脱塩素化されてアルキル基の構造を保存したまま高収率でアルコールに転換することがわかった。塩素化メタン類の場合は、アルカリ処理条件下で十分に脱塩素化され、資源化の可能性が示唆された。また、塩素の数が少ない塩素化メタンほど脱塩素化が進行しやすく、より高収率でメタノールに転換されることがわかった。ポリクロロアルカン類の場合、中間生成物がさらなる脱塩素化反応や分子間反応に

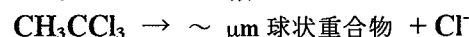
・クロロアルカン類



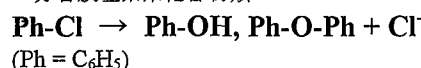
・塩素化メタン類



・ポリクロロアルカン類



・芳香族塩素系化合物類



アルカリ水熱処理による各種低分子有機塩素系化合物の脱塩素化と有用物質への転換

よる縮合などを引き起こしやすいことから、分子量の高い化合物に転換されやすい傾向にあることがわかった。脱塩素化は十分に生じ、生成した高分子化合物はμ mオーダーの径の揃った球状固形物であることがわかった。芳香族塩素系化合物の場合、脱塩素反応が十分に進行するためにはその他の低分子有機塩素系化合物に比べて高温処理条件を必要とするが、基本的にフェノール骨格をもった化合物に転換することがわかった。処理条件を温和にするためには溶媒へのアルカリやメタノールなどの添加剤、処理物に対する溶媒の体積比などが効果を示したことから、基本的に溶媒に対する溶解度の増大と、加水分解反応を促進させる方向が、より反応の進行に効果的であることが推察された。

第3章 モノクロロアルカンの脱塩素化と有用物質への転換

本章では、モノクロロアルカン類の中でも特にクロロプロパンを代表物質として、様々な水熱条件下における反応挙動から、脱塩素化と資源化に必要な処理条件を検討するとともに、得られた結果からクロロアルカン類の水熱反応過程について考察した。処理条件として、温度、時間、溶媒量、アルカリ量、攪拌、反応容器内容積に対する充填率などの反応への影響を検討した。処理温度によって著しく反応が促進されること、反応率が最大値となる溶媒のアルカリ濃度が存在すること、処理化合物に対する溶媒体積量が大きいほど反応が促進されることなどから、有機塩素系化合物の溶媒（水溶液）に対する溶解現象が反応の促進に寄与することが推察された。また、生成物がほぼアルコールのみであること、攪拌や充填率の影響を調べた結果から、基本的に液相側で反応が進行することが示唆された。クロロプロパンの脱塩素化および資源化処理を行うための指針として、処理温度 200 °C、処理時間 2 ~ 3 時間、クロロプロパンの仕込み濃度（溶液換算）0.67 M、溶媒のアルカリ濃度 2 M 付近、溶媒とクロロプロパンの体積比は 16 倍程度の条件を得た。アルカリあるいは純水 (D₂O) との反応で得られた化合物の構造から、アルカリ条件下では反応が基本的に S_N2 反応を中心に、純水条件下では炭素陽イオンを経由するような S_N1 反応と E1 反応が平衡して進行することが示された。

第4章 NMR によるジクロロメタンの水熱反応の解析

塩素系有機廃棄物の水熱処理法において無害化と資源化を両立させるためには、水熱条件下での反応過程を理解する必要がある。第2章と第3章で各種低分子有機塩素系化合物が、脱塩素化されて有用物質に転換される可能性が示された。これらの反応過程の詳細について調べるため、本章ではジクロロメタン (CH_2Cl_2) を対象物質とし、 ^1H 、 ^2H 、そして ^{13}C -NMR を主な解析手段として、全般的な反応過程における出発物質、中間体、

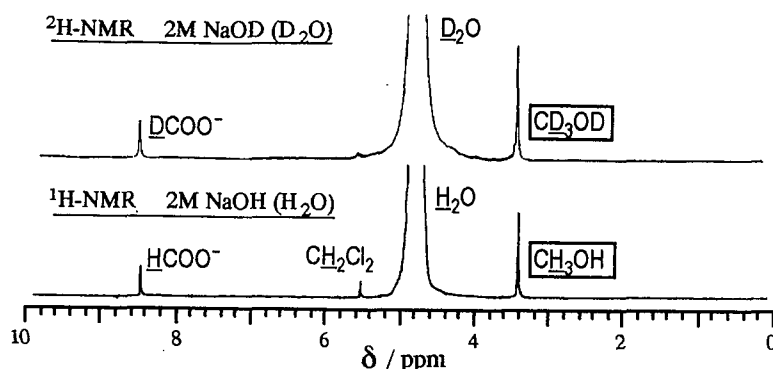


図 ジクロロメタンを 250°C でアルカリ水熱処理して得られた生成物の ^1H -および ^2H -NMR スペクトル (上: 2M NaOD 重水溶液、下: 2M NaOH 水溶液)

生成物の構造や濃度変化を明らかにした。アルカリ水熱処理においては、テフロン内張り式のオートクレーブで処理後の溶液について測定を行った。ただし、アルカリ条件下では反応速度が速いために、中間体を捕らえることができなかったことから、純水水熱処理を NMR 測定用のガラスサンプル管を用いたガラス封管反応によって行った。この手法により、試料を入れ密閉し加熱処理を行った後、未開封のまま NMR 測定ができた。ジクロロメタンはアルカリ水熱処理によって十分に脱塩素化されてメタノールが約 50% 収率で得られたが、その反応過程について以下の情報を得た。中間体や生成物の解析の結果、はじめメチルクロロヒドリン ($\text{CH}_2(\text{OH})\text{Cl}$) 次いでメチレンジオール ($\text{CH}_2(\text{OH})_2$) を形成することから、ジクロロメタンの C-Cl 結合が水熱条件下でまず加水分解されることがわかった。このメチレンジオールはホルムアルデヒド (HCHO) の水和物であり、その後、これが消失してメタノール (CH_3OH) とフォルメイトイオン (HCOO^-) が形成された。メタノールとフォルメイトイオンの濃度が反応初期にほとんど等しいこと、ジクロロメタンのモル数に対するメタノールの収率がほぼ 50% であることから、水熱条件下でメチレンジオール (ホルムアルデヒド) の Cannizzaro 反応が進行することが示された。また、 NaOD 重水溶液を溶媒としてジクロロメタンを処理した場合、生成したメタノールとフォルメイトイオンの水素のほとんどが D 化していることが ^2H -NMR 測定によって明らかになった。このような D 化生成物を得る Cannizzaro 反応は発見されておらず、ジクロロメタン固有の反応であることがわかった。

第5章 結論

本研究で得られた結果を要約し、本論文を総括した。

審査結果の要旨

近年、塩素系有機廃棄物の処理は廃棄物問題や環境問題の中でも重要視されており、処理法の確立が社会的に強く要請されている。本論文は、塩素系有機廃棄物を単に分解によって無害化するのではなく、水熱条件下での反応を利用して分子構造から有害と考えられる C-Cl 結合部分のみを改質して（脱塩素化処理して）、さらにアルコールなどの有用物質に転換し、資源化できることを提案している。また、反応挙動を検討した上で反応過程についての考察を行い、処理の指針を得るための基礎的研究に関して記述している。

第1章は緒論で、本論文の背景として塩素系有機廃棄物の社会的な位置づけ、廃棄物、環境、資源問題から、その無害化と資源化が必要とされていること、さらに水熱法がこのような化合物に対して有効な処理法となる可能性について指摘しており、本論文の構成と内容について記述している。

第2章では、水熱法による塩素系有機廃棄物の脱塩素化処理と資源化に関する可能性を検討するため、いくつかの低分子有機塩素系化合物を構造によって分類し、それぞれの水熱処理について脱塩素化の度合いと生成物の同定を行い、各化合物の反応の特徴について記述している。ここでは亜臨界領域のアルカリ水熱処理によって十分に脱塩素化され、脱離した塩素はイオン化するので無害化されること、生成物が有用物質に転換されることを明らかにしている。

第3章では、クロロアルカン類の水熱条件下での反応挙動を検討し、脱塩素率や生成物の構造と収率の処理条件依存性から、処理の指針を得るとともに、水熱条件下で反応に大きく寄与する因子について考察している。特に温度、アルカリ濃度、溶媒（アルカリ水溶液）とクロロアルカンの体積割合が反応の進行に大きく影響することから、溶解現象が反応の促進に寄与すると推察している。

第4章では、ジクロロメタンの水熱反応を対象とし、 ^1H -、 ^2H -、 ^{13}C -NMR によって反応過程の詳細について解析している。オートクレーブを用いた水熱処理後の溶液の分析だけでなく、新しい手法として NMR 測定用ガラス管を用いた封管反応後の NMR 測定を行って、反応の進行に伴う反応中間体や生成物の構造と濃度変化を明らかにし、水熱条件下での塩素系有機廃棄物の有用物質への転換までの反応過程を解明できることを示している。

第5章は結論である。

以上要するに本論文は、水熱法を有効に活用することにより、塩素系有機廃棄物を脱塩素化によって無害化できること、さらに有用物質に転換できることを明示し、またその反応過程を検討することによって、これら廃棄物の処理の指針が得られることを提案しているものであり、資源工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。