

## 論文の内容の要旨

ハロゲン原子を含む各種有機化合物は産業用や民需用のさまざまな製品に使用されているが、その生産量の増加に伴い、廃棄物量も年々増加している。含ハロゲン化合物だけでなく、その廃棄処理時に発生するハロゲン原子に由来する有害物質が問題となっている。含ハロゲン化合物のなかでも含フッ素化合物は、強固な炭素—フッ素結合のため、きわめて安定で、人体や環境への蓄積性が高く、環境負荷が大きく、有効な処理が急務となっている。これまで含フッ素化合物の処理法として、提案・研究されている方法は土壌や湖沼に存在する希薄な場合についての、非常に遅い反応速度での処理法で、比較的高濃度の迅速な処理が必要な場合には適用できず、新たな処理方法の開発が喫緊の課題となっている。本論文は新たな脱フッ素化法として、フッ素原子を含む種々の直鎖炭化水素類と単環芳香族類について、熱水処理の有効性を示し、反応速度の測定と反応機構の解明を行い、ほぼ全域の反応率について記述できる反応モデル式を提案した。

第1章は序論で、研究の背景、特に既往の含フッ素化合物の脱フッ素化法についての問題点を議論し、本論文の目的を述べた。

第2章では **fluorobenzene** を含フッ素芳香族化合物のモデル物質として用い、種々の反応条件において脱フッ素化反応を行い、**ipso** 位求核置換反応により脱フッ素化が進行することを明らかにした。

第3章ではフッ素原子以外の他のハロゲン原子を含む **chlorobenzene**、**bromobenzene**、**iodobenzene** について、脱ハロゲン化反応を行い、脱フッ素化反応と他の脱ハロゲン化反応との反応機構の差異を論じた。

第4章では炭素数 4~12 までの含フッ素直鎖炭化水素の脱フッ素化反応を行い、種々の反応条件が脱フッ素化反応に及ぼす影響を調べ、それぞれの反応速度を測定した。

第5章では前章までの反応実験の結果より、反応解析には反応物の気液 2 相間の分配が重要であることがわかり、実測のための高圧気液平衡測定装置の開発について述べ、自作した測定装置を用いて、既往の気液平衡データとの比較により、装置の健全性を確認した。

第6章では各反応条件における **fluorobenzene**+水系の高圧気液平衡を測定し、測定データを提示した。

第7章では6章で測定した、気液平衡データを用い、反応速度に与える気液 2 相への物質分配を考慮した反応モデルを構築し、反応初期から反応終了時まで、ほぼ全域の反応率下において、脱フッ素化率を精度よく予測できることを示した。

第8章は総括として、本論文の結論と、今後の課題について論じた。

以上、本論文では種々の脱フッ素化反応について、反応溶媒としての熱水の有効性を実験的に示し、反応物の気液平衡データを実測した。そのデータを用いて、気液 2 相からなる反応場に適応できる反応モデルを提案し、モデルの妥当性を実証した。これは環境負荷の低い水を反応場とする有害物質の分解処理のプロセス設計に大きく貢献するものである。

## 最終試験の結果の要旨

### 1. 論文の主題

熱水を用いた含ハロゲン化合物からの脱ハロゲン化反応

### 2. 当該研究分野における位置づけ

現在、ハロゲン原子を含む各種有機化合物は産業用や民需用のさまざまな製品に使用されているが、その生産量の増加に伴い、廃棄量も年々増加している。含ハロゲン化合物だけでなく、その廃棄処理時に発生するハロゲン原子に由来する有害物質が問題となっている。含ハロゲン化合物のなかでも含フッ素化合物は、強固な炭素—フッ素結合のため、きわめて安定で、人体や環境への蓄積性が高く、環境負荷が大きく、有効な処理が急務となっている。これまで含フッ素化合物の処理法として、さまざまな処理方法が提案・研究されているが、いずれもの方法も土壌や湖沼に存在する希薄で非常に遅い反応速度での処理で、比較的高濃度の迅速な処理が必要な場合には適用できず、新たな処理方法の開発が喫緊の課題となっている。

新たな脱フッ素化法の候補として、高温高压水（熱水）による処理が有効と考えられているが、熱水処理による研究は始まったばかりで、報告例はごくわずかの熱水処理の有効性の有無を調べるだけで、その最適条件、反応速度、反応機構など、ほとんど解明されていない。本研究は多く使用されている炭素数4～12までの含フッ素の直鎖化合物と単環芳香族類について、種々の反応条件における熱水処理の有効性を示し、反応速度を測定し、その反応機構を解明し、ほぼ全域の反応率について記述できる反応モデル式を提案した。以上の成果は、含フッ素化合物の熱水中における分解反応を解明し、実プロセス設計の指針を与えるものである。特に、反応場である熱水は気液2相からなる複雑な系であるが、本研究により化学反応だけでなく、反応物の気液物質移動の寄与を定量的に明らかにし、実プロセス設計のための基礎データを与えるものである。

### 3. 論文の構成

論文は、以下の7章で構成されている。

- 第1章 序論
- 第2章 含フッ素芳香族化合物の脱フッ素化
- 第3章 含ハロゲン芳香族化合物の脱ハロゲン化
- 第4章 含フッ素直鎖化合物の脱フッ素化
- 第5章 高压気液平衡測定装置の開発
- 第6章 フルオロベンゼン+水系の高压気液平衡測定
- 第7章 反応速度に与える気液相への物質分配の影響
- 第8章 総括

#### 4. 論文の独自性・成果

本論文はほとんど研究例がない、熱水中における含フッ素化合物の脱フッ素化処理の有効性を示し、種々の反応条件が脱フッ素化率に及ぼす影響を調べ、反応速度を決定し、さらに反応物の気液平衡を実測し、多くの実験データを取得した。少ない既往の研究は、反応器内を均一相とみなしての見かけ反応速度を決定しているが、反応器内の熱水は気液2相からなり、反応物や生成物は気液2相に分配している。本論文は、反応条件における反応物の気液2相のそれぞれの平衡濃度を実測し、反応物の気液2相間の物質移動を考慮した反応モデルを構築した。このモデルは反応初期から反応終了時までのほぼ全域において、反応率をよく記述でき、反応器内の現象を忠実に記述できていると考えられる。本論文で提案されている反応モデルと反応速度は実プロセス設計に重要な指針を与えるものである。

#### 5. 今後の課題

本研究により反応機構が明らかになったが、実用化のために反応器のスケールアップには、さらに広い反応条件における多くの含フッ素化合物の反応データの取得や回分反応器ではなく連続反応器にも適用可能かどうかの実験データの取得とモデルの精度の検証が求められる。

#### 6. 論文の評価

本論文は、種々の含フッ素化合物の脱フッ素化反応について、(1) 熱水処理の有効性を実証したこと、(2) 反応条件における反応物についての気液平衡を実測したこと、(3) その実測データを用いて、異相系反応である熱水中における脱フッ素化反応モデルを構築し、反応初期から終了までの全域において、反応率を忠実に再現したこと、の3つが優れた点で、この成果により、熱水による脱フッ素化反応の理解とプロセス設計に重要な指針を与えるものである。特に、熱水中に於いて、脱フッ素化以外の種々の化学反応の有効性が実証されているが、いずれも均相反応としての反応解析によるもので、気液2相を考慮したモデルはなく、本論文で提案された反応モデルは、他の熱水中の化学反応にも適用可能で、生成物の生成速度をより正確に記述できるものと考えられる。