

メタノールの超臨界水酸化反応における反応圧力の効果の解明

指導教員 大島 義人 教授
86671 藤井 達也

Keywords: Supercritical water oxidation, Methanol, Elementary reaction analysis

1. 緒言

臨界点 (374°C, 22.1 MPa) を超えた水は超臨界水と呼ばれ、常温の水とは異なった特徴を有している。超臨界水は誘電率が低いため、有機物を非常によく溶かす。また、酸素との親和性もよく、酸素と有機物が均一相に共存する反応場を作り出すことが可能である。このような、超臨界状態の水中の酸化反応を超臨界水酸化反応という。超臨界水酸化反応は、反応時間が短い、完全閉鎖系であるため有害物質の漏洩リスクが小さい、反応後にダイオキシンなどの有害物質を排出しないため大掛かりな排ガス設備が不要、などといった特徴を持ち、また、基本的に反応溶媒に水のみを使用するため環境に対する負荷も少なく、焼却や湿式酸化に加えた環境配慮型の新たな廃棄物処理技術として注目されている。

超臨界水酸化反応の実用化も一部進行しているが、その反応メカニズムに関しては不明確な部分が多く、その解明が求められる。超臨界水酸化反応は気相燃焼反応のアナロジーとして捉えられることが多いが、反応場中には大量の水分子が存在しており、その水分子が超臨界水酸化反応に影響を及ぼすことが指摘されている^[1]。

本研究ではメタノールの超臨界水酸化反応をとりあげる。メタノールの超臨界水酸化反応において、反応圧力を変えることによって水の密度を変化させる研究がいくつか行われている。500°C付近でメタノール転化率に正の圧力依存性があると指摘される^{[2][3]}一方で、比較的水密度の大きい 400°C付近では負の圧力依存性^[4]も指摘されており、水の密度が反応に与える影響については統一的理解がなされていないのが現状である。そこで、本研究では超高压装置を用いて圧力を大きく操作することで、Fig. 1 に示すように水の密度を含めた水の物性を幅広く変化させ、メタノールの超臨界水酸化反応における反応圧力の効果を明らかにすることを目的とした。

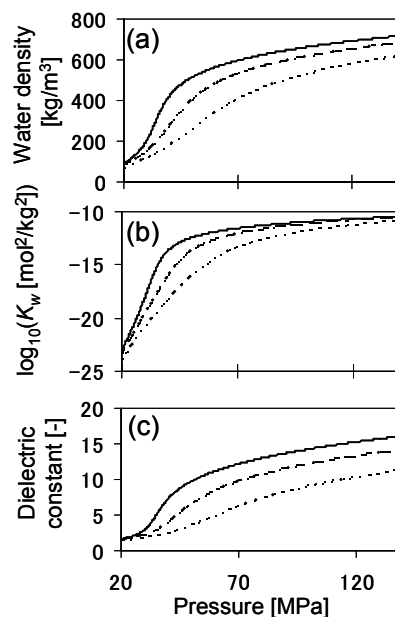


Fig. 1 代表的な水物性の圧力依存性
(a)水密度^[5] (b)イオン積^[6] (c)比誘電率^[7]
実線: 420°C 破線: 450°C 点線: 500°C

2. 実験および解析の方法

2.1 超高压実験

本研究では設計圧力 300 MPa の流通式超高压装置を用いた。Fig. 2 に反応装置の昇温から混合部までの概要を示す。反応管は Inconel 625 製 (i.d. 1.0 mm) で、二台のポンプによりメタノール水溶液および過酸化水素水溶液をそれぞれ独立に送液し、昇温後混合することで反応が開始する。メタノールの濃度は混合前常温で 2.2 mmol/L とし、過酸化水素水溶液

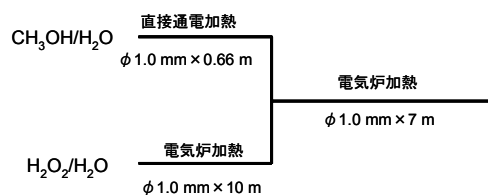


Fig. 2 反応装置の概要

と 1:1 の流量比で混合した。なお、反応条件で酸素は完全酸化量論の約 1.3 倍である。メタノール水溶液ラインの予熱を反応管の直接通電加熱で行い、過酸化水素水溶液ラインの予熱および混合後の反応管の保温は反応管外部からの電気炉加熱によって行った。圧力の調節は冷却部以後の二台の背圧弁を用いて行った。冷却後の水相成分について、メタノール濃度を GC-FID、全有機体炭素濃度を TOC 計にて分析を行った。

2.2 素反応シミュレーション解析

素反応解析には素反応シミュレーションソフト CHEMKIN 4.1.1^[8]を用い、素反応モデルにはメタノールの超臨界水酸化反応に関する既存のモデル^[9]を用いた。圧力に関しては、CHEMKIN 内で水の密度が理想気体の仮定のもと算出されることを考慮し、水の密度が実験の場合と同じになるように補正して入力した。必要に応じて素反応速度解析および感度解析を用い、反応機構に関する検討を行った。

3. 実験および解析の結果

3.1 超高压実験

まず、本実験では 100 MPa に至る超高压領域を含めた実験を行うため、反応に対する拡散の影響が懸念される。そこで、既往の報告^[10]に基づき、超臨界水の拡散速度定数とメタノールの酸化に重要な素反応の速度定数を比較したところ、速度定数の低下が最大でも 15%程度であることがわかった。本研究では、拡散の影響は大きくないとみなし、反応律速を仮定して以降議論することとする。

反応温度 420°C におけるメタノール転化率の圧力依存性を Fig. 3 に示す。圧力の上昇に伴い、転化率が上昇していることが確認された。また、滞留時間が長いプロット (> 15 s) において転化率が下がる傾向が確認された。この領域においては反応管内の混合状態を表す Reynolds 数が 3000 程度であり、遷移域であることから、混合状態が悪く、転化率が減少した可能性がある。次にみかけの反応速度定数を見積もるために擬一次プロットを行った。Fig. 4 にその結果を示す。比較的よい直線性を示しており、メタノールの分解反応はメタノールの一次として整理できると考えられる。ここで、メタノールの擬一次速度定数について以下の関係が成り立つ。

$$\ln(1 - X) = -k'(\tau - \tau_{ind}) \quad (\text{Eq. 1})$$

ここで X [-] はメタノールの転化率、 k' [s^{-1}] は擬一次速度定数、 τ [s] は滞留時間、 τ_{ind} [s] は誘導期である。擬一次プロットの傾きから求められた擬一次速度定数を Table 1 に示す。圧力の上昇に伴って分解反応速度が上昇することが定量化された。遷移状態理論によると、素反応の反応速度定数の圧力依存性は活性化体積という指標で理解することができる。活性化体積は素反応における遷移状態と反応物の部分モル

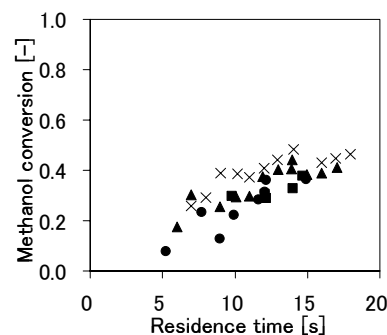


Fig. 3 転化率の圧力依存性
× 100 MPa ▲ 71 MPa
■ 42 MPa ● 34 MPa

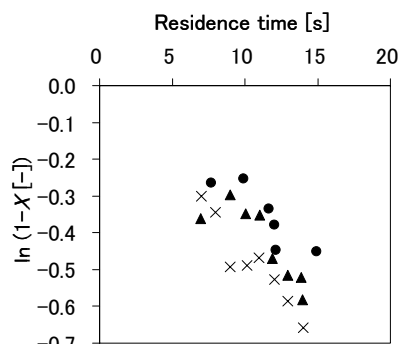


Fig. 4 擬一次プロット

× 100 MPa ▲ 71 MPa ● 34 MPa

Table 1 速度定数の圧力依存性

Pressure [MPa]	Pseudo-first order rate constant [s^{-1}]
34	3.1×10^{-2}
71	3.6×10^{-2}
100	4.5×10^{-2}

体積の差であり、活性化体積が負の場合はルシャトリエの原理により、平衡が遷移状態の側に偏り、反応が進行しやすくなる。例えば、水が遷移状態の形状に影響を与えることで、活性化体積を変化させることで、圧力依存性が変わる可能性がある。活性化体積は、以下のような関係式から求めることができる。

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right) = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (\text{Eq. 2})$$

ここで、 k [s^{-1}]は反応速度定数、 P [Pa]は圧力、 ΔV^\ddagger [mol/m^3]は活性化体積、 R [J/mol/K]は気体定数、 T [K]は絶対温度である。この関係を用いて、 $\ln k$ と P の傾きから活性化体積を算出したところ、 $-3.3 \times 10^1 \text{ mol}/\text{cm}^3$ であった。この結果は3.2.3の結果と併せて考察する。

3.2 素反応シミュレーション解析

3.2.1 メタノール転化率の水密度依存性

まず、メタノール転化率の水密度依存性について検討を行った結果、水密度が高くなるにしたがって、転化率が上昇する傾向が再現された。この結果から擬一次プロットによりみかけの反応速度定数および誘導期を算出した。結果を Table 2 に示す。高水密度ほどみかけの反応速度定数が大きくなる一方で、誘導期が短くなることが明らかとなった。そこで、水密度の上昇と、誘導期の短縮および速度定数の増大とのかかわりについて検討を行った。

Table 2 速度定数と誘導期の水密度依存性(シミュレーション)

Water density [kg/m ³]	Pseudo-first order rate constant [s ⁻¹]	Induction time [s]
131	3.2×10^{-2}	63.7
301	4.1×10^{-2}	46.2
450	4.5×10^{-2}	39.5
600	4.8×10^{-2}	35.3
662	5.0×10^{-2}	34.0
705	5.1×10^{-2}	33.2

3.2.2 誘導期短縮のメカニズムに関する素反応速度解析

まず、誘導期における素反応への水密度効果についての検討を行った。反応初期の反応を捉えるため、反応時間 0.01 s における反応速度解析を行った。以下の議論で用いる素反応を Fig. 5 にまとめる。まずメタノールの消費反応について検討を行ったところ、 O_2 , OH , HO_2 による水素引き抜き反応(R1, 2, 3, 4)が主に起こっていることがわかった。また、水密度が高くなるにつれて、 OH による反応(R2, 3)の寄与が増大することが明らかとなった。そこで、 OH の生成反応について検討を行った。 OH の生成反応は大部分が $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} =$

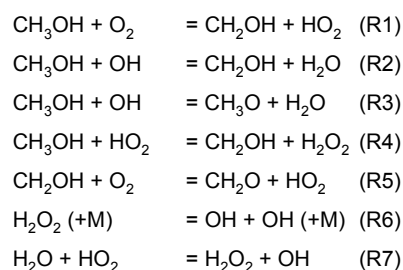


Fig. 5 主要な素反応

$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ (R7)によるものであることがわかった。この反応は HO_2 と H_2O から OH に加え、 H_2O_2 を生成する反応である。 H_2O_2 は OH の供給源として重要な反応種であることを併せて考えると、(R7)は総括反応に大きな影響を与えうる反応である。次に(R7)の反応物である HO_2 の生成反応に着目して検討を行った。主要な反応はメタノールなどからの酸素による水素引き抜き反応であり、これらの反応には特に水密度依存性は確認されなかった。次に HO_2 の消費反応に着目すると、主な反応として $\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ (R4)、 $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ (R7)が挙げられた。素反応速度を比較すると、水密度が上昇するにしたがって、(R7)が支配的になることが明らかとなった。これは、(R7)において水密度が高くなることによって H_2O_2 側に擬平衡が偏ったためと推察される。以上を考慮して反応初期のラジカル反応サイクルの経路をまとめたものを Fig. 6 に示す。この図は以下のように説明できる。まず、メタノールと酸素が反応することによって HO_2 が生成する(R1)。生成した HO_2 はメタノールから水素を引き抜き、 CH_2OH を生成し(R4)、 CH_2OH は O_2 に H を供給す

ることで HO_2 を生成する(R5)。このサイクルのほかに、特に高水濃度域では HO_2 と H_2O の反応(R7)が重要となる。この反応により OH を生成し、生成した OH は即座にメタノールと反応して、 CH_2OH を生成し(R2)、サイクルを形成する。また、この反応は OH の供給源として重要な H_2O_2 を同時に生成する。 H_2O_2 は(R6)によって OH 二分子を生成する重要な反応種であり、 H_2O_2 がある程度蓄積した段階で、誘導期から定常的な酸化反応へ移行する。すなわち、水の密度の増加により、 OH 生成による分解促進効果を伴いながら、 H_2O_2 の蓄積を促進することによって、誘導期が短くなっていると考えられる。

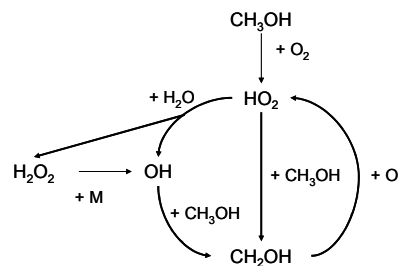


Fig. 6 誘導期における反応機構

3.2.3 みかけの反応速度定数の水密度依存性

次に、誘導期以降の酸化反応における主要な反応経路を、素反応速度解析および感度解析を組み合わせて検討した。主要な反応経路の概要を Fig. 7 に示す。低水密度における解析では寄与の小さかった(R7)の反応の寄与が、高水密度で無視できなくなることが明らかになった。このことで、 H_2O_2 を経由せずに OH を生成する反応が進行することになり、全体の反応が促進されたと推察される。さらにメタノールの消費反応に関して感度係数の高い反応を抽出したところ、(R6)が最も大きな値であり、反応を決める律速段階であることがわかった。この素反応の活性化体積は $-7 \sim +2 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ という報告があり^[11]、3.1 で得られたみかけの活性化体積 ($-3.3 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$) と近い値であり、(R6)の圧力依存性がみかけの圧力依存性に寄与している可能性が示された。

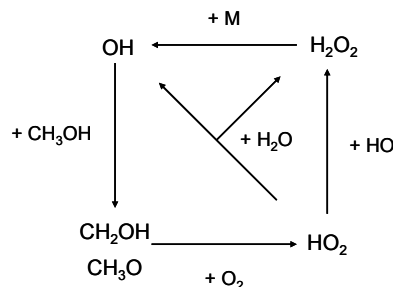


Fig. 7 酸化反応の反応機構

4. 結言

本研究では、メタノールの超臨界水酸化反応について、圧力依存性の検討を行った。超高压実験による検討で、広い圧力範囲において、メタノール転化率に正の圧力依存性があることを確認した。また、実験結果をもとに、圧力依存性に関する速度論的解析を行った。みかけの反応速度定数を算出し、その圧力依存性から、みかけの活性化体積を算出した。また、素反応シミュレーションによる素反応速度解析によって、水密度による反応促進機構の検討を行った。水密度の上昇に伴って、水の濃度が増大することによって $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}$ の反応が促進されることが明らかとなった。この反応は、 H_2O_2 の生成を促すとともに、 OH ラジカルの割合を増大させるという意味で、重要な反応であるということが明らかとなった。また、分解反応の律速段階は過酸化水素の分解反応であり、その活性化体積がみかけの活性化体積として現れている可能性を示した。以上の検討から、水の濃度増大による反応促進効果に加え、圧力上昇による水の濃度効果以外の効果として過酸化水素の分解反応への促進効果が現れている可能性を示した。

参考文献 [1]Akiya *et al.*, *Chem. Rev.*, **102**, 102 (2002); [2]大西, 東京大学修士論文 (2000); [3]Henrikson *et al.*, *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 3627 (2006); [4]Watanabe *et al.*, *Chem. Commun.*, 2270, **2001**; [5]Span *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509 (1996); [6]Marshall *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 295 (1980); [7]Uematsu *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **9**, 1291 (1980); [8]Kee *et al.*, CHEMKIN Release 4.1.1, Reaction Design, San Diego CA (2007); [9]Brock *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15834 (1996); [10]林, 東京大学博士論文(2006); [11]Akiya *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4441 (2000) **謝辞** 本研究は産業技術総合研究所コンパクト化学センターの鈴木明様、川崎慎一様のご協力のもと超高压実験装置を使わせていただきました。ここに謝意を示します。