

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

平成 21 年度

修士論文

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

2010 年 2 月提出

指導教員 大島 義人 教授

86671 藤井 達也

目次

目次

第一章 緒言	1
1.1 背景	1
1.2 超臨界水酸化反応	2
1.2.1 超臨界水酸化反応の概要	2
1.2.2 超臨界水酸化反応の応用例と課題	3
1.2.3 超臨界水酸化反応における速度論的研究	5
1.3 超臨界水酸化反応における水の効果	5
1.3.1 水が反応に与える影響に関する既往の研究	5
1.3.2 メタノールの超臨界水酸化反応	6
1.4 素反応シミュレーション	8
1.4.1 素反応シミュレーションについて	8
1.4.2 超臨界水酸化反応と気相燃焼反応の相違点	8
1.5 目的	10
第二章 実験およびシミュレーションの方法	16
2.1 実験方法	16
2.1.1 流通式管型反応装置における実験	16
2.1.1.1 実験装置	16
2.1.1.2 実験手順	17
2.1.2 流通式超高压装置を用いた実験	19
2.1.2.1 実験装置	19
2.1.2.2 実験手順	20
2.1.3 分析方法	21
2.1.4 試薬	23
2.2 シミュレーションの方法	27
2.2.1 計算の概要	27

目次

2.2.2 超臨界水の特徴の考慮	27
2.2.3 解析手法	28
第三章 超臨界水酸化反応における拡散の影響	29
3.1 拡散速度の見積もり	29
3.2 反応に対する拡散の影響	32
第四章 流通式管型反応装置を用いた検討	36
4.1 熱分解の寄与の評価	36
4.2 過酸化水素による反応促進効果	36
4.3 反応器の経時変化	37
4.4 メタノール転化率の温度依存性	38
4.5 メタノール転化率の圧力依存性	41
第五章 超高圧実験装置を用いた	
メタノール酸化反応の圧力依存性の検討	55
5.1 通電ラインにおける分解挙動	55
5.2 反応器の腐食に関する検討	56
5.3 メタノール転化率の温度依存性	57
5.4 メタノール転化率の圧力依存性	58
第六章 素反応シミュレーションを用いた	
メタノール分解促進機構の考察	73
6.1 メタノール転化率の水密度依存性	73
6.2 ラジカル濃度解析による反応促進機構の検討	75
6.3 誘導期における反応促進機構	78

目次

第七章 結言	96
7.1 本論文のまとめ	96
7.2 今後の展望	98
参考文献	99
Appendix	103
業績リスト	109
謝辞	110

第一章 緒言

1.1 背景

本研究では、廃棄物処理技術の一つとして注目されている超臨界水酸化反応について、化学反応論、反応工学的観点からそのメカニズムに関する検討を行った。

近年、地球温暖化に代表されるように、多様な地球環境問題が取りざたされている。その中で、廃棄物処理の問題は看過できない問題の一つである。日本の高度経済成長期における大量生産大量消費型の経済に伴う、廃棄物量の増大も大きな問題であり、廃棄物処理の効率化、廃棄物処理場の確保などが重大な課題となっている。一方で、科学技術の発展に伴い、排出される廃棄物に含まれる化学物質も多種多様化しており、廃棄物の処理自体が難しくなっている側面もある。また、社会の環境安全への意識の高まりから、廃棄物処理の過程で排出されるダイオキシンなどの有害物質についての規制も強化されており、従来の小型焼却設備が軒並み閉鎖しており、現在は大型焼却施設において一括処分することが主流となっている。

本来、廃棄物の処理は、廃棄物の運搬に伴う有害物質の漏洩リスクや、受け渡し時の伝達ミスが発生リスクが増大するなどといった観点から、原点処理が望ましい。また、医療廃棄物の場合にはプライバシー情報の漏洩といった観点からも、原点処理が望ましいと考えられる。

このような背景から、特に有害性の高い物質について原点で処理する技術が求められる。その中で、多様な物質を原点処理できる技術の一つとして、超臨界水酸化反応が期待されている。そこで、本研究では超臨界水酸化反応に着目し、反応のメカニズムに関する検討を行った。以下に、超臨界水酸化反応の概要を述べる。

1.2 超臨界水酸化反応

1.2.1 超臨界水酸化反応の概要

水は温度・圧力によりその物性が変化する。特に臨界点($T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$)を超えた水は超臨界水と呼ばれ、常温常圧の水とは異なる多様な特徴を持つ。その特徴の一つとして比誘電率の低さが挙げられる。誘電率の低下に伴い、無機物の溶解度が小さくなる一方で、有機物との親和性が飛躍的に向上し、有機物と均一相を形成する。また、超臨界水は気体に近い高拡散性を有しており、酸素などのガスとも親和性がよい。以上のことから、超臨界水中では、有機物と酸素が均一の相に混在する。すなわち、酸素と有機物が超臨界水中に混在する状況下では、超臨界水という均一反応場において酸化(燃焼)反応が進行する。この酸化反応のことを、超臨界水中での酸化反応という意味で超臨界水酸化反応(Supercritical water oxidation: SCWO)と呼ぶ。有機物を秒～分オーダーという短時間で二酸化炭素にまで完全に分解可能な技術であり、新たな廃棄物処理法として注目されており、排水処理や医療廃棄物などの有害廃棄物の処理への応用が期待される。以下、超臨界水酸化反応の特徴を述べる。

(a)高効率の酸化反応

高温プロセスである他に、超臨界水特有の性質により、反応が効率的に進行する。超臨界水の比誘電率は有機溶媒並みに小さく、有機物の溶解性が非常に高いため高濃度での処理が可能である。さらに、超臨界水は気体に近い高拡散性を有しており、同一の相に酸素をよく溶解する。したがって、超臨界水という単相で酸化反応が実現する。排水処理法の一つとして知られる湿式酸化反応では酸素の液相への移動が律速であるが、超臨界水酸化反応においてはこのような相間移動過程が原理的に存在しない。以上のことから、湿式酸化反応と比べ反応効率が飛躍的に高いプロセスであるといえる。

(b)排ガス設備の簡略化が可能

酸化反応がほぼ完全に進行するため部分酸化反応生成物であるダイオキシンや NO_x 、

SO_xの排出がほとんどない(Bermejo and Cocero, 2006)。そのため、大掛かりな排出設備が省略可能であり、高効率な処理であることとあわせて、コンパクトな設計が可能となる。これは、原点処理を可能にする重要な特徴の一つであるといえる。

(c)安全性

反応場である水は比熱が大きいいため、急な発熱による爆発などの暴走リスクが小さい。また、反応器が完全閉鎖系であるため、有害物質の漏洩リスクが軽減できるといったメリットもある。

(d)省エネルギー

燃焼によって生じる反応熱によって、自燃により反応場の温度を保つことが可能であり(Kodra and Balakotaiah, 1994)、適切な濃度コントロールにより外部からの加熱を必要としない。また、水に蓄えられた潜熱を利用することによって、廃熱利用をしやすいというメリットもある。また、焼却と異なり、水中でのプロセスであり、含水率の高い物質の燃焼の際に気化熱による熱損失がない。以上のことから、省エネルギーの運転が可能となる。

以上のような優れた特徴を持つにも関わらず、超臨界水酸化反応の導入は進行しているといえない。超臨界水酸化反応の進展と課題について次項で述べる。

1.2.2 超臨界水酸化反応の応用例と課題

超臨界水酸化反応を用いた廃棄物の処理や無害化については、1970年代後半から研究が行われはじめ、1980年代初頭にModellらによって提唱されて以降(Modell, 1982)、様々な物質に対して、分解反応の機構の推定や速度論的な研究などの基礎研究が行われてきた。酢酸(Meyer et al., 1995)やフェノール(Gopalan and Savage, 1995, Hayashi et al., 1997a)、アンモニア(Helling and Tester, 1988)、メタノール(Brock et al., 1996, Koda et al., 2001, Vogel et al., 2005)などの純粋な物質に加え、PCB類(Weber et al., 2002)やダイオキシン類(Swallow and Killilea, 1992)、下水汚泥(Goto et al., 1999)や工業排水(Cocero et al.,

2000)といったように実用化に近い研究も多くなされている。近年ではベンチプラントやパイロットプラントを用いた処理実績も多く、高い分解率が報告されており、国内外で商用のプラントとして稼動した実績もある。しかし、実用化にあたっては課題も多い。超臨界水酸化環境では反応器に対しても強い腐食作用を持つため、耐食性の強い素材を選ぶ必要がある。また、超臨界水は比誘電率が小さく有機物の溶解度が大きい一方で、無機物の溶解度が極端に小さく、塩が析出してしまふ。このことによって反応器の閉塞が生じ、運転ができなくなるといった問題を生じる。このようなプロセス上の課題に対しても広く研究がなされており、数々の反応器が提案されている。大型のプロセスで代表的なものとしては MORAR と呼ばれるものが挙げられる。これは反応器内部で重力方向に温度勾配を形成することによって、塩の析出を防ぐ一方、圧力バランス方式と呼ばれる二重管構造によって、腐食環境の強い内側部分に耐食材料を用い、外側部分に耐圧性の高い材料を用いており、耐食、耐圧にも優れた構造になっている。実際に東京大学柏キャンパスの超臨界水酸化廃液処理装置 (Oshima *et al.*, 2006) に用いられ、実験廃液の処理に用いられている。このような反応器設計に関しては Bermejo and Cocero(2006)のレビューによくまとめられている。

こういった実機レベルの検討を踏まえ、実際に商業ベースでの処理プラントの稼動実績も複数報告されている (Marone *et al.*, 2005)。米国軍における化学兵器処理のような処理にリスク伴うものや、実験系廃液の処理 (東京大学)、PCB・塩基系廃棄物処理 (日本環境安全事業 (株)) など、毒性が高いものに対する適応例が多い。しかし、コストや腐食などの問題により停止されたプラントも多く、一層のプロセス改善が求められる。

このような大型のプロセスに対して、実験室に置くことが可能な大きさ (高さ 60 cm, 幅 79 cm, 奥行き 28 cm) の廃薬液無害化装置も販売されている。超臨界水酸化反応の特徴である小型・省スペース化が可能であることを生かした、好例であるといえる。また、超臨界水酸化反応の下水処理技術に対して LCA 評価を行い、超臨界水酸化反応の適用は LCA 的にも他の技術と比較して優れていることが報告されている (Svanström *et al.*, 2004)。

こういった応用に関わる研究が進行する一方で、反応の基礎に関わる部分については未

解明の部分が多く、経験則に基づいた開発が行われているのが現状である。このような観点から、ボトムアップ型の開発を行うためにも、反応の機構を解明し、優れたシミュレーション技術を確立することが重要である。

1.2.3 超臨界水酸化反応における速度論的研究

超臨界水酸化反応における反応機構や分解速度に関する研究は様々な化合物に対して行われている。実際の処理廃棄物を対象とした研究に加え、モデル物質を用いた超臨界水酸化反応の機構を解明する研究が盛んに行われている。触媒を用いない均一系の反応において、分解速度測定により総括反応の速度定数、活性化エネルギーを求める研究や、反応モデルを仮定して生成物から速度定数をフィッティングによって求める研究、素反応モデルを用いた研究などがあり、数多くの報告がなされている。素反応シミュレーションは素反応のデータから総括の反応を再現するもので、実験では測定困難なラジカルに関する検討も比較的容易に行うことが可能であり、反応の詳細な検討に有用である。本研究においても素反応シミュレーションを用いた解析を行う。素反応シミュレーションの詳細については後述する。

1.3 超臨界水酸化反応における水の効果

1.3.1 水が反応に与える影響に関する既往の研究

超臨界水中には多数の水分子が存在し、超臨界水中での反応においては水が反応に様々な影響を与えることが報告されている(Savage, 1999, Akiya and Savage, 2002)。水自体が反応物として寄与する効果、水分子が密に存在することによる拡散の影響、水分子同士が水素結合によってクラスターを形成する効果、イオニックな反応場を提供する効果などが提案されており、シフト反応などにおいて反応への水分子の効果を検討した例が報告されている(Akiya and Savage, 1998, Araki *et al.*, 2004, Rice *et al.*, 1998)。超臨界水中での酸化反応である超臨界水酸化反応においても、メタノール(大西, 2001, Henrikson *et al.*, 2006)、

フェノール(Henrikson *et al.*, 2004)、酢酸(大山, 2008)などについて分解率に水密度依存性、メタノール(大西, 2001, Hayashi *et al.*, 2007b)やフェノール(Hayashi *et al.*, 2007a)に関して初期濃度依存性、また、反応への拡散の影響(林, 2006)などが報告されており、水が反応に何らかの影響を与えていると考えられている。後述する素反応シミュレーションに関しても、気相により近い高温条件では反応の再現性が比較的よいものの、臨界点近傍や、高圧の水の密度が高い領域においてはシミュレーション結果が著しく悪くなる(大西, 2001)といった指摘もあり、この点からも水分子が反応に影響を与えていることが示唆される。このような観点から、水の物性を積極的に操作することによって、反応の特性をみようと研究もなされている。フェノールに関して初期濃度を変えることによって反応の影響を検討したものや(Hayashi *et al.*, 2007a)、ヘリウムで希釈することによって水の密度を変化させ、その影響を捉えた研究(Henrikson *et al.*, 2004)が報告されている。ヘリウムによる希釈によって、水密度が小さい領域では水の密度に対してフェノールの分解が阻害される一方で、水密度が大きい領域では水密度が分解を促進するといった例が報告されており、反応に水が影響を与えていることが示唆された。しかし、フェノールは炭素数が比較的多く、その分解機構も複雑であり、水の影響を捉えるのが困難である。そこで、本研究ではフェノールと比較して反応機構に関する知見が豊富であるメタノールに着目した。メタノールに関しても水の物性を積極的に変えることによる、水の影響を検討した例が数例報告されている。次項でその詳細について述べる。

1.3.2 メタノールの超臨界水酸化反応

メタノールは炭素数が小さく、比較的扱いやすい物質であり、その研究例は豊富である。メタノールの超臨界水酸化反応の反応速度論に関する研究は数多く行われ、その分解メカニズムについても Fig. 1.1 に示すとおり提案されている。しかし、研究者間で速度論的データ(みかけの反応速度定数、誘導期、活性化エネルギーなど)が必ずしも一致しないことが報告されている(Vogel *et al.*, 2005)。各研究者の報告における実験条件と速度定数をアレニウスプロットしたものをそれぞれ Table 1.1 と Fig. 1.2 に示す。各報告によって速度定数や活性化エネルギーにばらつきがあることがわかる。Vogel *et al.* はデータのばらつきの要因として、

反応器設計の問題、実験条件の問題などが挙げている。その中で、メタノールの初期濃度が高くなるにしたがってメタノールの転化率が高くなることが指摘している。これは、初期濃度が高い条件では誘導期(ラジカルが蓄積するまでの時間)が短くなるために転化率が高くなるためであるとしている。さらに、Hayashi *et al.*(2007b)はメタノールの濃度が小さい領域ではメタノールの初期濃度が高くなるにしたがって転化率が下がり、より高濃度になると逆に転化率が上昇するという傾向を見出し、素反応シミュレーション解析により、以下のような考察を行っている。

素反応



がメタノール初期濃度が低いとき、すなわち H_2O 濃度が高いときに正味の反応が逆反応であり、メタノールの初期濃度の増加に伴い H_2O 濃度が下がり、反応に重要なOH、 H_2O_2 ラジカルが減少するために反応が阻害される。一方で、メタノール初期濃度が高いとき、正味の反応が正反応であり、メタノールの初期濃度が高くなるにしたがって HO_2 の生成が促進される。高濃度では HO_2 の濃度が相対的に高く、 HO_2 の不均化反応



が加速され、より多くの H_2O_2 を生成することによりOHの生成を促し、全体として反応が促進される。この機構は水が反応物としてメタノールの転化率に影響を与えた一例である。

また、圧力を変化させることによって水の密度を変化させ、その影響を検討した報告例がいくつか存在する。大西(2001)は 500°C 近傍で、圧力の増加に伴ってメタノール転化率が上昇する傾向を見出した。また、Henrikson *et al.*(2006)も 500°C で同様の傾向を報告し、素反応シミュレーションを用いた解析により、メタノール転化率の上昇は圧力の上昇の効果だけでは説明がつかず、水の濃度が増加することによって素反応が促進されたためにメタノール転化率が上がったと説明している。一方、Watanabe *et al.*(2000)は 400°C における回分式

の実験において、圧力の上昇にしたがってメタノールの転化率が低下するという、大西や Henrikson *et al.*と逆の報告をしている。転化率が低下する要因として、メタノールがイオン化することによって安定化したためと推察しているが、その明確な理由については明らかになっていないのが現状である。圧力の変化に伴うメタノール転化率の変化について各報告をまとめたものをTable 1.2、Fig. 1.3 に示す。このようにメタノールの超臨界水酸化反応だけをとり、各研究者の間で結果にばらつきが生じたり、まったく別の傾向が見えたりと、統一した見解が得られていないのが現状である。問題点のひとつとしては、実験の制約上(耐圧、温度、流量など)各条件を大幅に操作することが難しく、各々が狭い水の物性の中で議論しているために、傾向を広く捉えることができていないことが挙げられる。そこで、本研究では大幅に物性を変える手段として、圧力を、超高压域を含めて、大幅に変化させることに着目した。詳細は目的の項で述べる。

1.4 素反応シミュレーション

1.4.1 素反応シミュレーションについて

素反応シミュレーションは、系内で考えられる素反応を列挙し、各速度定数および各化学種の熱力学データから計算機上で総括の反応を再現するものであり、特に気相燃焼反応や大気化学の分野で発展してきた手法である。超臨界水酸化反応は高水密度中の燃焼反応と捉えることができ、基本的にはラジカル連鎖反応で反応が進行すると言われている(Holgate and Tester, 1993)。したがって、気相燃焼反応で蓄積された膨大な素反応の研究データを用いることによって、反応機構の検討を行うことが可能であると考えられる。実際、素反応シミュレーションを用いた研究例は豊富に存在し、例としてH₂、CO、CH₃OH、CH₄(Webley and Tester, 1991, Holagte and Tester, 1993, 1994, Brock and Savage, 1995, Brock *et al.*, 1996, 1998, Alkam *et al.*, 1996, Dagaut *et al.*, 1996)など燃焼化学で研究の対象となる物質を中心に超臨界水酸化反応におけるシミュレーションの研究がなされている。これらの研究においては、超臨界水酸化反応は気相燃焼反応の外挿として捉えられると報告されているが、実際には研究者間で報告が異なるなど、限られた条件内では速度論的

データの絶対値が再現できないことが指摘されている(Vogel *et al.*, 2005)。したがって、超臨界水特有の性質を考慮する必要がある。しかし、Ploeger *et al.*(2006)はレビューにおいて、超臨界水酸化反応の素反応モデリングによって機構論的洞察や半定量的ないし定性的な実験挙動の評価は可能であると結論付けている。

1.4.2 超臨界水酸化反応と気相燃焼反応の相違点

前項で述べた通り、超臨界水酸化反応は基本的にはラジカル反応で進行するとされ、気相燃焼反応の外挿として理解できると考えられている。しかし、典型的な超臨界水酸化反応の条件においては水の密度は気相燃焼反応に比べて非常に高く(例えば $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 25\text{ MPa}$ で $\rho = 0.1\text{ g/cm}^3$)、その影響について考慮する必要がある。以下では超臨界水酸化反応において考慮すべき気相燃焼反応との違いについて述べる。

(a)温度依存性

前述の通り、素反応シミュレーションは気相燃焼反応や大気化学の分野で発展してきた。そのため、素反応のデータはそれぞれの温度領域である $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、および常温付近でのデータが中心であり、 $400 - 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ が一般的な反応条件である超臨界水酸化反応においてそのデータの信頼度が必ずしも高くないと考えられる。

(b)水濃度

気相燃焼反応と異なり、有機物に対して水が大量に存在する。そのため、水が反応物としてはたらく効果、第三体としてはたらく効果、触媒的な役割を果たす効果などが通常の気相燃焼反応に比べて大きく現れる可能性がある。

(c)溶媒

超臨界水酸化反応における反応溶媒は超臨界状態の水であり、気相とは異なった役割を果たす可能性がある。超臨界水における水の溶媒的效果に関しては Savage(1999)や Akiya and Savage(2002)のレビューでまとめられている。代表的なものとしては、素反応の反

応系、生成系ならびに遷移状態が水分子によって安定化される効果や、大量の水分子による溶媒摩擦に伴う籠効果、拡散性の低下に伴う律速過程の変化(拡散律速の可能性)、イオン反応の進行の可能性、加水分解やシフト反応の寄与の増大などが挙げられている。そのほかにもフガシティや圧縮因子などが理想気体から大幅にずれることによって素反応の平衡がずれる可能性もある。

素反応シミュレーションにおいては理想気体を仮定した計算が行われるため、フガシティなど理想気体からのずれについては考慮されていない。また、素反応シミュレーションでは基本的に溶媒の効果は考慮されていないため、仮に溶媒の効果が大きかった場合は実験値を再現しないことが予想される。したがって、このような溶媒に関わる部分に関しては別途検討することが必要である。溶媒が超臨界水酸化反応の素反応に与える影響に関しては超臨界水中でのラジカル反応速度の測定や、分子動力学計算による素反応の速度定数に与える溶媒の効果の定量的評価など複数の報告例がある(Feng *et al.*, 2003, Mizan *et al.*, 1997)。しかし、このような報告例は単独でなされているにとどまり、水の効果について体系的な整理がなされているとはいえないのが現状である。

1.5 目的

本研究では超臨界水酸化反応における水の効果を捉えるために、比較的研究例が多く速度論的解析の行いやすいメタノールをモデル物質として選択し、メタノールの超臨界水酸化反応の反応機構に与える水の影響に関する知見を得ることを目的とする。前項まで述べたとおり、メタノールの超臨界水酸化反応をとっても研究者間で反応速度データにばらつきがあるなど、体系的な整理に至っていないのが現状である。そこで、本研究では操作因子として圧力に着目した。今までの研究においては、圧力の操作範囲はポンプや背圧弁の耐圧の限界から高々50 MPa程度までであったが、操作圧力を100 MPaを超える超高压にまで広げることによって、水の物性をより幅広く変化させることが可能である。Fig. 1.4に水密度、イオン積、比誘電率 (Span and Wagner, 1996, Uematsu and Franck, 1980, Marshall and Franck) の圧力依存性を示す。このように、同じ温度で今までにないほど水の密度を大幅に

変えることが可能であるのみならず、水分子が密な状況を作り出すことが可能であり、超臨界水の溶媒的な効果を見るのにも適した方法であると考えられる。また、温度や基質初期濃度と違ったパラメータで物性を操作することで、各物性の影響を切り分けられる可能性もある。以上の点を踏まえ、温度や圧力を大幅に変化させることによって水密度を含めた水の物性を大幅に変化させることで、メタノールの超臨界水酸化反応にどのような影響が現れるかについて検討を行う。また、素反応シミュレーションを用いて、水が反応物としてどのような効果をもたらすのかについて考察を行い、実験とシミュレーションの両面から、メタノールの超臨界水酸化反応に与える水の影響について明らかにすることを本研究の目的とした。

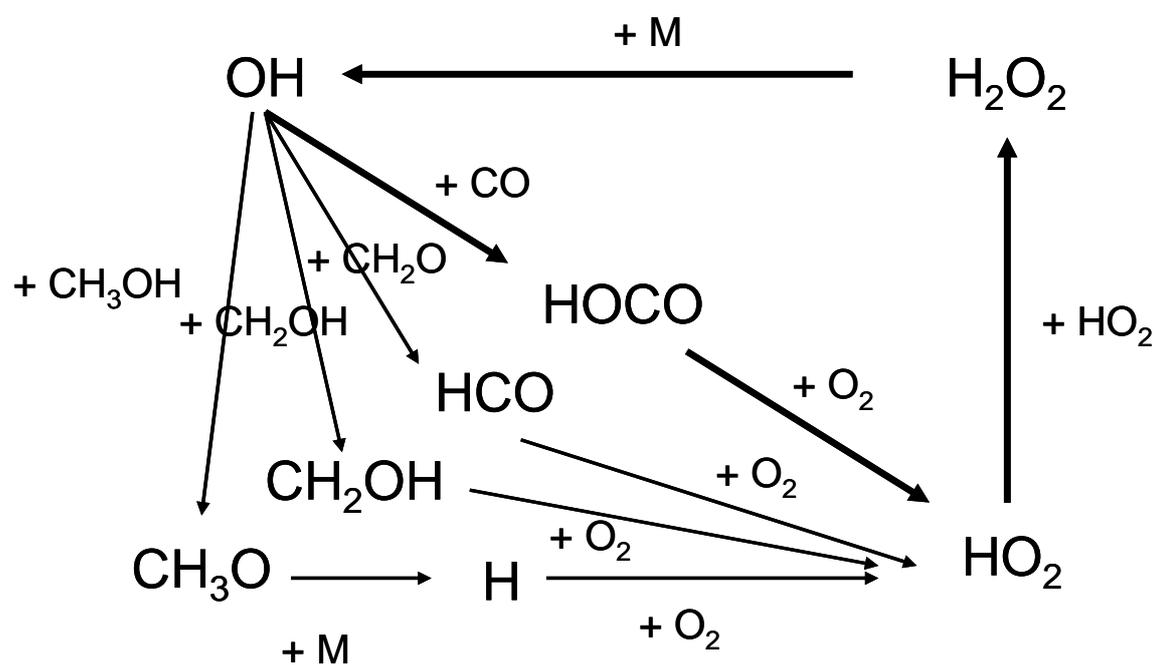


Fig. 1.1 メタノールの酸化反応のメカニズム

(Brock *et al.*, 1996 を参考に著者が作成)

Table 1.1 メタノールの超臨界水酸化反応に関する
既往の研究における実験条件の比較

Reference	Temperature [K]	Pressure [MPa]	Residence time [s]	Initial methanol concentration [mmol/L]	Oxygen/Methanol ratio [-]	Reactor material	Activation energy [kJ/mol]
Tester <i>et al.</i> , 1993	726-803	24.6	6.9-9.6	1.28-5.68	0.45-2.71	Inconel 625	408.8 ± 85.4
Brock <i>et al.</i> , 1996	773-863	24.9	0.2-1.4	0.58-0.79	2.80-11.1	Hastelloy C-276	328 ± 84
Rice <i>et al.</i> , 1996	713-773	24.1	0.2-3.0	41-58	0.85-3.40	Inconel 625	179
Anitescu <i>et al.</i> , 1999	673-773	25.3	3.2-49	45-58	1.50-3.00	Hastelloy C-276	172
大西, 2001	700-800	24.7	2.8-78	0.29-2.9	2.36-22.2	Hastelloy C-276	233
Koda <i>et al.</i> , 2001	613-703	24.6	0.7-31	36-306	1.62	Hastelloy C-276	176

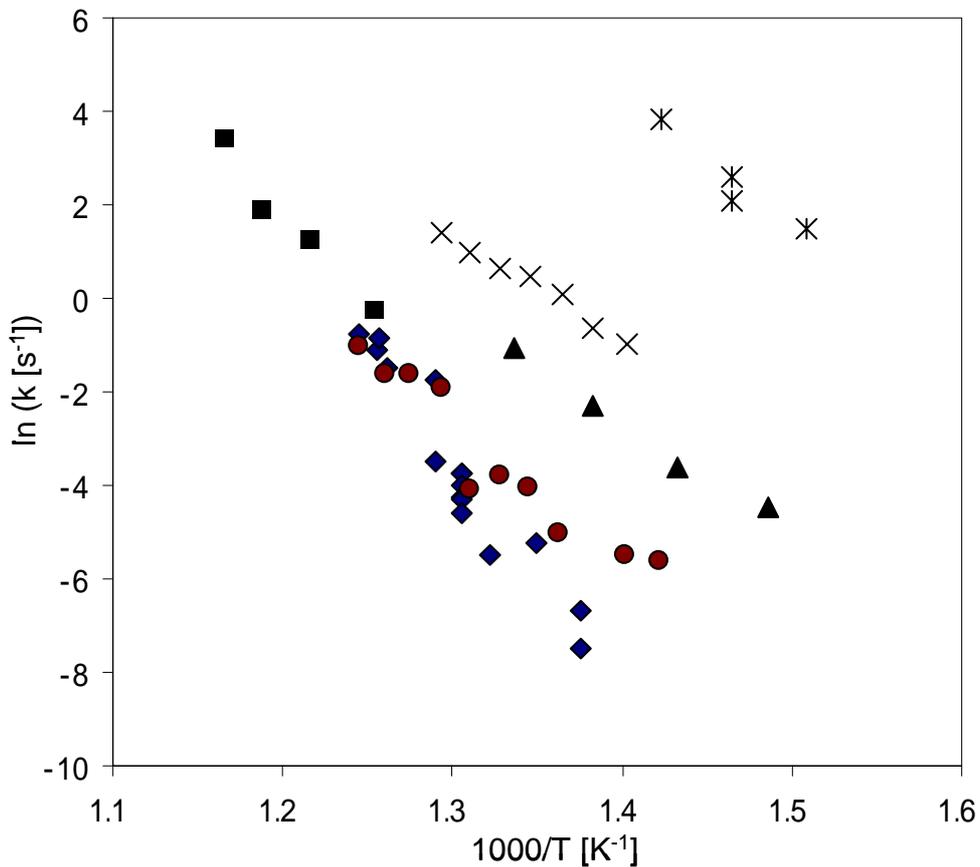


Fig. 1.2 既往の研究におけるアレニウスプロットの比較

* Koda *et al.*
Anitescu *et al.*
大西

× Rice *et al.*
Brock *et al.*
Tester *et al.*

Table 1.2 既往の研究における実験条件の比較
(水密度依存性に関する報告)

Reference	Temperature [K]	Pressure [MPa]	Residence time [s]	Initial methanol concentration [mmol/L]	Oxygen/Methanol ratio [-]	Reactor material	Reactor type
Watanabe <i>et al.</i> , 2000	673	25-40	120-540	280	3	SUS 316	Batch
大西, 2001	753-803	24.7-37.4	5.0-20	0.25-2.9	2.9-22	Hastelloy C-276	PFR
Henrikson <i>et al.</i> , 2006	773	10.6-27.6	2.0-28	1.0	7	Hastelloy C-276	PFR

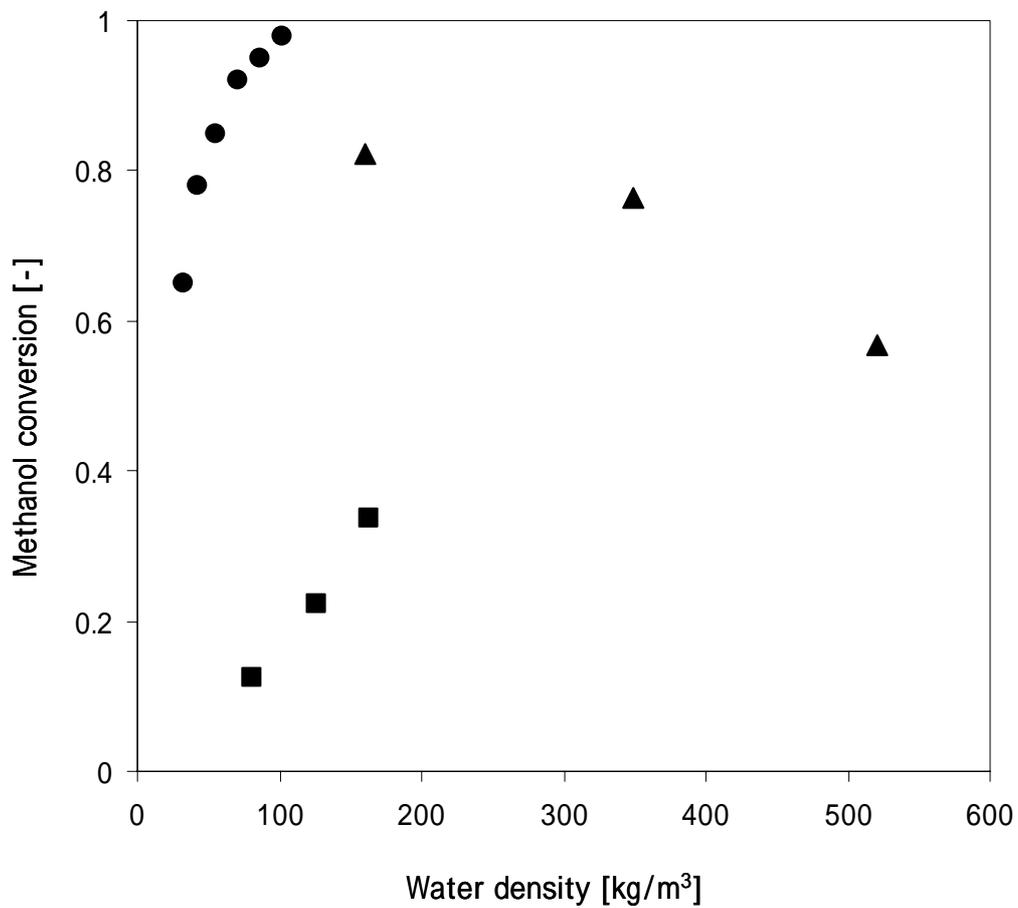


Fig. 1.3 メタノール転化率の水密度依存性

Henrikson *et al.*, 2006 ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5.5$ s)

大西, 2001 ($T = 500^{\circ}\text{C}$, $\tau = 5.5$ s)

Watanabe *et al.*, 2000 ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\tau = 120$ s)

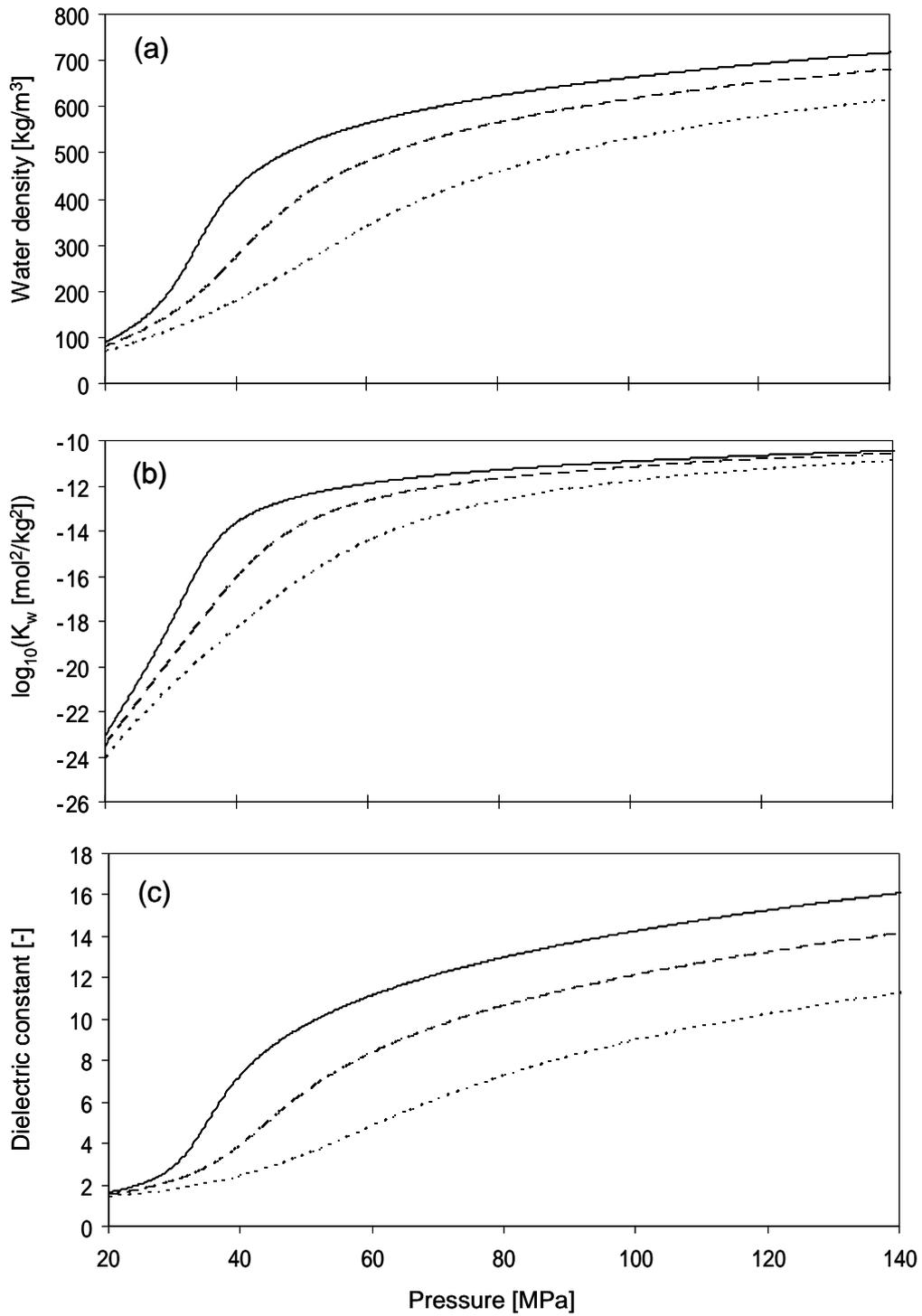


Fig. 1.4 代表的な水物性の圧力依存性

(a)水密度, (b)イオン積, (c)比誘電率

(実線: 420, 破線: 450, 点線: 500°C)

第二章 実験およびシミュレーションの方法

2.1 実験方法

本研究では二種類の反応装置を用い、23 ~ 35 MPa の比較的低压における実験(流通式管型反応装置)と、設計圧力 300 MPa の超高圧装置を用いた実験を行った。各々の実験装置は装置構成が異なる部分が多いため、別々にその方法について記述する。なお、分析に関しては基本的に同じ方法で行っているため、まとめて記すこととする。

2.1.1 流通式管型反応装置における実験

2.1.1.1 実験装置

本研究で用いた流通式管型反応装置の概要図を Fig. 2.1 に示す。また、実験装置の各部位に使用した機器等の情報は以下の通りである。

耐圧容器

TAIATSU SUS 製耐圧容器 T-99248

Pump(送液ポンプ)

JASCO Intelligent HPLC pumpPU-980

Back pressure regulator(背圧弁)

JASCO Back Pressure Regulator SCF-Bpg

Fluidized sand bath(流動砂浴)

マツキ科学 流動層過熱バス(アルフローバス) TK-3T

Air compressor(コンプレッサー)

TOSHIBA エアーコンプレッサー TOSCON

Pre-heating line(予熱部)

メタノール水溶液側 :Hastelloy C-276 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 1.0 mm)

予熱長さ 3 m

過酸化水素水溶液側 :SUS316 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 1.0 mm)

予熱長さは実験により適宜変更(通常時約 10 m)

Thermocouple(熱電対)

坂口電熱 SUS-316 製シース熱電対 K (接地型, o.d. 1.6 mm)

Reactor(反応管)

Hastelloy C-276 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 – 1.0 mm)

長さは適宜変更

Heat exchanger(熱交換器)

二重管構造(長さ約 1 m)

外管 :Brass 製チューブ(o.d. 1/4 inch, i.d. 4.75 mm)

内管 :Hastelloy C-276 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 -1.0 mm)

Filter(フィルター)

Swagelok ティー型フィルター SS-2TF-7(SUS316 製, 1/8 inch 継手)

Swagelok 焼結金属製フィルターエレメント SS-4F-K4-7(SUS316 製, pore size 7 μm)

継手はすべて Swagelok 製の SUS316 製継手を用いた。また、上記以外のラインはすべて SUS316 製チューブ(o.d. 1/16 inch, i.d. 1.0 mm)を用い配管を行った。

2.1.1.1 実験手順

反応溶液調製

メタノールおよび過酸化水素水を蒸留水で希釈し、所定の濃度とすることで反応溶液を調製した。メタノール水溶液の調製に用いた蒸留水はあらかじめ 30 min 以上窒素ガスによりバブリングを行い、溶存酸素の除去を行った。溶存酸素濃度は 20 min で定常濃度 0.14

mg/L に達することが確認されている(大西, 2001)。酸化剤には過酸化水素水の分解により生じる酸素を用いた。供給酸素濃度は、予熱ラインで過酸化水素が完全に分解していると仮定し算出した。

送液

所定の濃度に調製したメタノール水溶液および過酸化水素水溶液を二台の送液ポンプによりそれぞれ同じ流速で独立に送液した。過酸化水素水溶液については、送液時に気体酸素の揮発を防ぐこと、および安定的な送液をすることを目的としてヘリウムガスにより 0.4 MPa 程度加圧した。

温度・圧力制御

恒温槽として、温度制御可能なサンドバスを用い、コンプレッサーにより流動化させた状態を保ち、その中に予熱部を含めた反応装置を浸浴させることで、温度の制御を行った。この状態でメタノール水溶液および過酸化水素水溶液をポンプで送液することで、所定の温度まで昇温した。なお、温度に関しては予熱後の混合部に挿入した熱電対によって測定し、所定の温度($\pm 5^{\circ}\text{C}$)となっていることを確認して実験を行った。混合部後の反応管を経た後、熱交換器において急速に冷却し反応を停止させた。冷却後の液はフィルターを通過後、背圧弁を通過することで減圧した。

サンプリング

反応後の溶液を気液分離管に導入し、気体と液体を分離した。気体は直接接続したサンプリンググループに導入し、熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-TCD)により組成分析を行った。また、気体の生成速度は石鹼膜流量計を用いて測定し、5 点の平均を気体の生成速度とした。液体成分については水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)および全有機体炭素計(TOC)により定量分析を行った。分析の詳細は 2.1.3 で述べる。各サンプリングに関しては条件変更後 30 min 以上の安定時間を設け、各々 10 ml 以上をサンプリングした後分析を行った。メタノール水溶液の初期濃度については反応後のメタノール水溶液を GC-FID にて定量することで求めた。

2.1.2 流通式超高压装置を用いた実験

2.1.2.1 実験装置

本研究で用いた、流通式超高压装置の概要をFig. 2.2 に示す。併せて加熱方式および混合方式を端的にまとめたフロー図をFig. 2.3 に示す。本装置は産業技術総合研究所東北センター所有のものであり、設計温度 600°C、設計圧力 300 MPaである。100 MPaを超えるような条件で定常的な運転をできる装置は現在のところ他に例を見ない。主要な装置構成部の情報は以下の通りである。

Pump(ポンプ)

富士テクノ製 高圧ポンプ (圧力上限 200 MPa、最大流量 30 mL/min)

Back pressure regulator(背圧弁)

高圧システム製 設計圧 300 MPa(常温)

Pre-heating line(予熱部)

メタノール水溶液側: 直接通電加熱 Inconel 625 製チューブ(i.d. 1.0 mm × 0.66 m)

過酸化水素水溶液側: Ni-Cr 電気炉加熱 Inconel 625 製チューブ(i.d. 1.0 mm × 10 m)

Mixer(混合部)

スワールミキサー

Reactor(反応部)

Inconel 625 製チューブ(i.d. 1.0 mm × 7 m)

加熱器: Ni-Cr 電気炉加熱

Heat exchanger(冷却部)

コイル - シェル型冷却器

継手は Butec 製であり、予熱部および反応器以外の部分は SUS316 製の部品で構成されている。

2.1.2.2 実験手順

反応溶液調製

溶液調製はメタノールおよび過酸化水素を蒸留水で希釈することにより所定の濃度に調製した。メタノール水溶液に関しては実験前に 30 min 程度の窒素バブリングを行い、溶存酸素の除去を行っている。バブリングによるメタノールの揮発は数パーセント程度であり、実験的誤差と併せて考えると問題のない範囲であることを確認している。

実験操作

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独立に送液した。ポンプの流量はそれぞれの溶液タンクの重量変化を 5 min 間計測し、目標流量 ± 0.1 (高流量時は ± 0.2) であることを確認した。安定送液と溶質の揮発防止のため溶液タンクに窒素ガスにより 0.2 MPa 程度の加圧を行った。送液した過酸化水素水溶液は反応管外部からの電気炉加熱のラインを通る間に昇温される。メタノール水溶液は反応管に直接通電することによって瞬時に加熱することで、昇温した。それぞれ所定温度になった溶液をスワール方式と呼ばれるらせん状の混合が達成されるスワールミキサーにおいて混合し、電気炉による外部加熱で保温された反応管内を溶液が通過した。流体の温度については、予熱部、混合部、反応部、冷却部のそれぞれに複数の熱電対を巻きつけて測定を行い、本実験では混合部の温度が所定の温度になるように適宜制御を行った。なお、反応器内の流れは $Re > 3000$ であり、遷移域または乱流の条件で実験を行った。遷移域で Reynolds 数が小さい領域では異なる傾向が散見されたため、このような場合は適宜述べて、必要があれば解析の対象外とした場合がある。詳細は各実験結果にて述べる。反応後の溶液はコイル - シェル型の冷却部により急速冷却し、二台の背圧弁を通過して大気圧に戻した後、液体成分のみを回収した。液体成分は約 100 mL サンプルングした。なお、出口の流量に関しても電子天秤により常時測定を行い、入口とのマスバランスが $\pm 2\%$ 以内 (ほとんどの条件で $\pm 1\%$ 未満) であることを確認している。反応器内の滞留時間に関しては、水の密度を混合部の温度の時間平均値および出口付近での圧力の時間平均値から算出して補正した計算値を用いて解析した。分析に関しては反応後の溶液についてのみ実験の 1 ~ 4 日後に行ったが、メタノールの揮

発については無視できることを確認した。

2.1.3 分析方法

反応によって得られた溶液ならびに気体について以下の分析を行った。

気体成分の分析

気体成分のうち一酸化炭素、二酸化炭素、メタンについて熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-TCD)による組成分析を行った。また、気体の出口流量に関しては自動式精密膜流量計(エステック製 SF-1)を用い測定し、5点平均を取ることで出口の気体流量とした。この流量および組成から出口での各成分の生成量を算出した。また、反応溶液に溶け込んでいる気体成分に関しては、気液分離管内でヘンリー平衡が成立していると仮定して、気相中の濃度からヘンリーの法則により算出し、それぞれ気相分と足し合わせることで、反応での気体生成量とした。なお、ヘンリー定数は化学工学便覧改定六版(化学工学会編, 1999)の値を用いた。分析条件の詳細を以下に示す。

・熱伝導度型検出器付ガスクロマトグラフ(GC-TCD)

型式 : SHIMADZU GC-8A
キャリアガス : He
カラム : 信和化工製 Shincarbon ST
分析条件 : カラム温度 120°C、気化室/検出器温度 140°C
電流値 100 mA、 Attenuation 1

なお、混合標準ガスとして、

CO:4.01%、CO₂:4.01%、CH₄:4.01%、He:Balance

の組成のものを用いた。

液体成分の分析

液体成分の分析は水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)を用いてメタノールの定性および定量を行った。また、液体成分中の全有機体炭素を全有機体炭素計(TOC計)によって分析を行った。また、反応管の腐食状況を見るために必要に応じて溶液中の金属イオン濃度を、誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES)を用いて測定した。分析条件の詳細については以下に示す。

・水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ(GC-FID)

型式	: SHIMADZU GC-14B
カラム	: Porapak Q
キャリアガス	: N ₂ (キャリア圧 300 kPa、水素圧 90 kPa、空気圧 50 kPa)
カラム温度	: 130°C
試料入口温度	: 150°C / 検出器温度 : 200°C
Range	: 10 ⁰

・全有機体炭素計(TOC 計)

型式	: SHIMDZU TOC-5000A
検出原理	: 燃焼 - 非分散形赤外線ガス分析法
触媒	: 白金触媒(アルミナ球担体)
キャリア	: 空気(キャリア流量 150 mL/min)

・誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES)

型式	: Thermo Jarrell Ash 製 CID プラズマ発光分光装置 IRIS-AP
検出器	: CID ソリッドステート検出器
パージガス	: N ₂
ブランク溶液	: 硝酸水溶液(1wt%)
分析条件	: 高周波出力 1150 W 補助流量 0.5 L/min ネブライザー 32.06 psi ポンプ回転数 100 rpm

2.1.4 試薬

実験および分析に使用した試薬は以下に示す通りである。なお、反応物のメタノールに関しては、試薬特級と精密分析用を併用しているが、実験結果に有意な差異はないことを確認している。

反応物

メタノール(CH ₃ OH)	試薬特級	和光純薬
メタノール(CH ₃ OH)	精密分析用	和光純薬
30%過酸化水素水溶液	試薬特級	関東化学

分析用

・TOC

フタル酸水素カリウム	試薬特級	和光純薬
炭酸水素ナトリウム	試薬特級	関東化学
炭酸ナトリウム	試薬特級	関東化学

・ICP

69%硝酸水溶液	試薬特級	和光純薬
ニッケル標準液	化学分析用	関東化学
クロム標準液	化学分析用	関東化学
鉄標準液	化学分析用	関東化学
アルミニウム標準液	化学分析用	関東化学

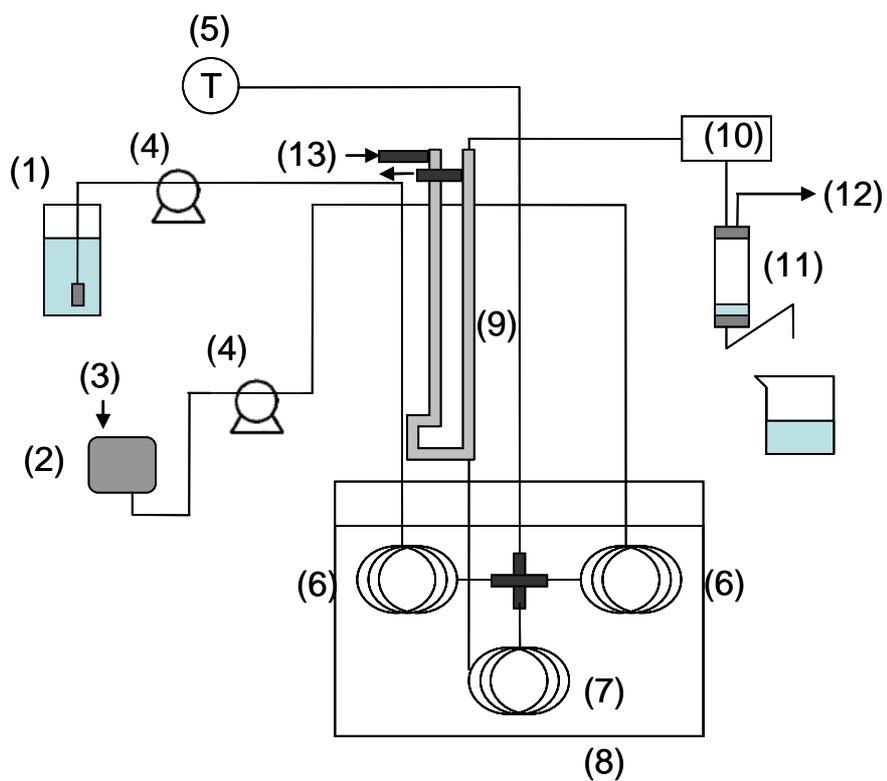


Fig. 2.1 流通式管型反応装置の概要

- (1) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (2) $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (3)He gas (4)Pump (5)Thermocouple (6)Pre-heating line
 (7)Reactor (8)Fluidized sand bath (9)Heat exchanger (10)Back pressure regulator
 (11)Gas liquid separator (12)GC-TCD or Gas flow meter (13)Cooling water

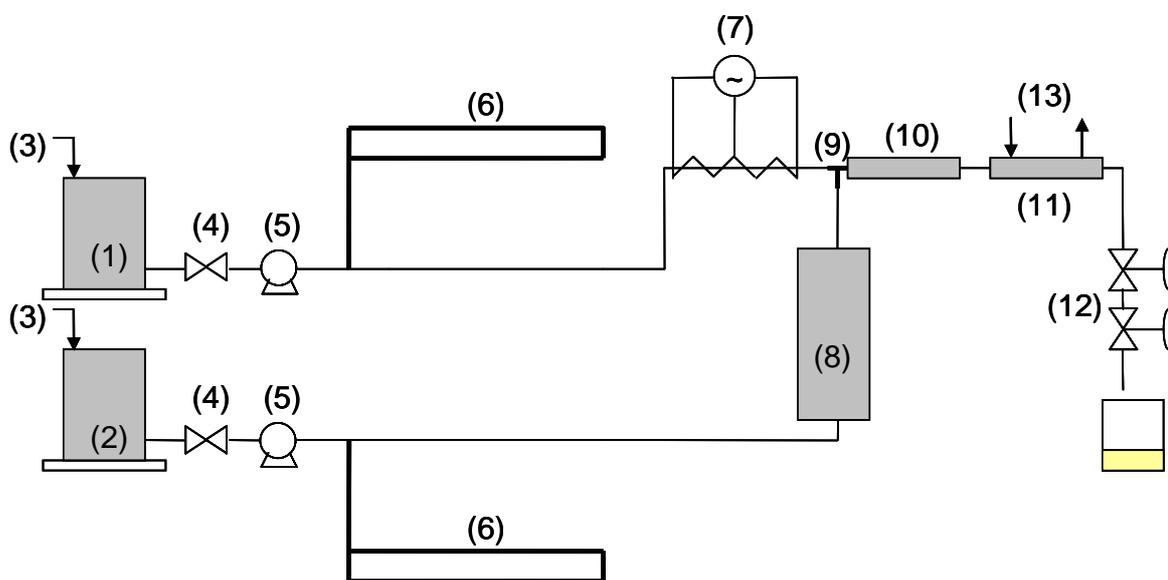


Fig. 2.2 流通式超高压装置の概要

- (1)CH₃OH/H₂O (2) H₂O₂/H₂O (3)N₂ gas (4)Valve (5)Pump (6)Accumulator
 (7)Preheating line A (8)Preheating line B (9)Mixer (10)Tubular reactor
 (11)Heat exchanger (12)Back pressure regulator (13)Cooling water

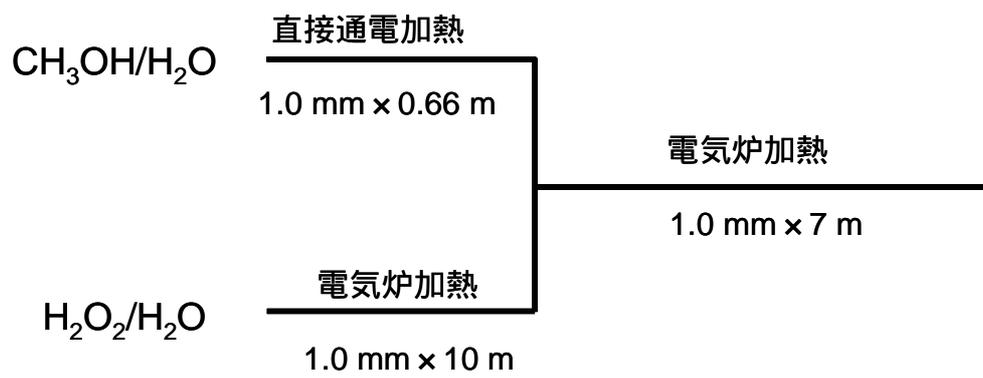


Fig. 2.3 流通式超高压装置の加熱方式の概略

2.2 シミュレーションの方法

2.2.1 計算の概要

本研究はシミュレーションソフトとして CHEMKIN Release 4.1.1(Kee *et al.*, 2007)を用いた。本研究では流通式管型反応器の実験と対応させるために、Closed Homogenous Batch Model を用いて、定温定圧条件で計算を行った。メタノールの素反応モデルについては、メタノールの超臨界水酸化反応で最もよく知られているモデルとして Brock *et al.*(1995, 1996, 1998)が報告している 22 個の化学種、151 のラジカル素反応からなるモデルを用いた。熱力学データに関しては CHEMKIN パッケージに含まれるデータをそのまま用いた。

2.2.2 超臨界水の特徴の考慮

CHEMKIN では、理想気体を仮定した計算が行われる。密度に関しては、入力された温度および圧力から理想気体の状態方程式に基づいて計算される。各素反応の速度は濃度に比例して変化するため、密度は重要なパラメータである。超臨界水においては水の密度は理想気体から大きく外れるため、補正が必要になる。温度は活性化エネルギーを決める重要なパラメータであることから、圧力を補正することによって、水の密度を補正した。補正の式を以下に示す。

$$P_{\text{Input}} = \rho RT$$

ここで、 P_{Input} [Pa]は入力圧力、 ρ [kg/m³]は水密度、 R [J/mol/K]は気体定数、 T [K]は絶対温度である。例として 420°C、25.0 MPaで $P_{\text{Input}} = 41.7$ MPaとなる。本実験条件では水が大過剰で存在するため、溶媒密度は水密度と同等であると仮定して計算を行っている。水の密度はPhysical properties for water version 5.1(Smith)を用いて計算した。なお、このソフトは水密度などのデータをSpan and Wagner(1996)の報告したデータを元に算出するものである。

2.2.3 解析手法

CHEMKIN では各滞留時間における各化学種の濃度が算出される。この結果を用いて、反応物や反応中間体の転化率や収率を算出した。それに加えて、CHEMKIN では反応速度解析(Rate-of-production analysis)や感度解析(Sensitivity analysis)といった解析をすることが可能であり、反応機構の検討の際にこれらの解析を適宜活用した。以下、これらの概要について述べる。

素反応速度解析

素反応速度解析とは、各化学種の生成速度を各素反応について算出するものである。可逆反応に関しては、正味の反応速度が計算結果として算出される。この結果から、反応速度の大きな素反応を抽出することで、主な反応経路の特定に役立てることが可能である。

感度解析

感度解析とは入力パラメータの微小変化に対する計算結果の変化の依存性を解析するものであり、反応メカニズムにおいて重要となる反応を抽出するために代表的な解析手法である。反応速度が小さいにもかかわらず、全体の反応への寄与が大きい反応は反応速度解析では抽出することは困難である。しかし、感度解析をすることによって、このような反応のキーとなる素反応を抽出することが可能になる。CHEMKIN では化学種 i に対する素反応 j の感度係数 S_{ij} を以下の計算式により算出する。

$$S_{ij} = \frac{\partial [x_i]}{\partial k_j} \bigg/ \frac{[x_i]}{k_j}$$

ここで、 $[x_i]$ は化学種 i のモル分率で、 k_j は素反応 j の反応速度定数である。すなわち、素反応 j の速度定数の微小変化に対する、化学種 i のモル分率の変化を規格化して数値化したものである。同じモル分率の場合について、各素反応の感度係数を比較することで、その反応の速度定数が反応全体に寄与しているかどうかを判定することが可能である。

第三章 超臨界水酸化反応における拡散の影響

本研究では非常に高い圧力領域に至る検討を行う。超高压領域においては、水の密度が 500 kg/m^3 にも達するなど、溶液に近い物性をもつ。このような領域では、水の拡散係数が小さくなり、拡散が反応に追いつかなくなる、すなわち拡散律速になる可能性があり、酸化反応を律速する可能性がある。そこで、まず本章において、水の拡散定数から拡散速度定数を算出し、素反応の速度定数と比較することによって、超高压領域での拡散の影響について検討を行う。

3.1 拡散速度の見積もり

均一系の超臨界水酸化反応に関して拡散速度を定量化した例は多くないが、メタノールの超臨界水酸化反応(圧力 25 MPa)において、溶液の理論に基づいた見積もりを行った例がある。林(2006)は Stokes-Einstein の式、および、水の自己拡散係数の推算式を用いて拡散係数を見積もり、拡散の速度定数を算出することで、主な素反応との比較を行った。報告では水の自己拡散係数で求める方法の方が、精度が高いと考えられ、検討の結果、一部拡散律速になる素反応があるものの、総括の反応への影響は無視できると結論付けている。本研究では、この報告を参考に、水の自己拡散係数の推算式から拡散の速度定数を見積もり、主要な反応に対する影響について検討を行った。

溶液中のA、B分子間の反応における、完全拡散律速の速度定数 $k_d [\text{m}^3/\text{mol}/\text{s}]$ は以下の様に表すことができる(近藤, 1997)。

$$k_d = 4\pi R^* (D_A + D_B) N_A \quad (3-1)$$

ここで、 $R^* [\text{m}]$ は臨界距離、 $D_i [\text{m}^2/\text{s}]$ は分子 i の拡散係数、 $N_A [\text{mol}^{-1}]$ はアボガドロ数である。ただし、A、B分子間の反応が十分速い完全拡散律速の場合において、A、Bが臨界距離に

達したときに必ず反応が進行すると仮定している。

超臨界水の自己拡散係数に関しては、測定値のフィッティングによる推算式が提案されている(Lamb *et al.*, 1981)。

$$\rho D_{self} = 2.24 \times 10^{-6} \cdot T^{0.763} \quad (3-2)$$

ここで、 D_{self} [cm²/s]は水の自己拡散係数、 ρ [g/cm³]は水の密度、 T [K]は絶対温度である。フィッティングに用いられた測定値は 400 - 700°Cで求めた値であり、今回の実験領域と合致する。ただし、圧力条件が異なるため、正確に表現できていない可能性がある。

ここで、Stokes-Einstein の式により、拡散係数は、

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_i} \quad (3-3)$$

で表される。ただし、 k_B [J/K]はボルツマン定数、 η [Pa s]は粘度、 R_i [m]は分子の流動半径である。この関係式から、(3-2)で推算された水の自己拡散係数をもとに、分子 i の拡散係数を求めることができる。すなわち、

$$D_i = \frac{R_{water}}{R_i} \cdot D_{self} \quad (3-4)$$

の関係が成り立つ。ここで、流動半径 R を精確に求めるのは困難であることから、Lennard-Jones半径 r_{LJ} [m]で代用することを考える。さらに、Lennard-Jonesのサイズパラメータ σ [m]を用いて、Lennard-Jones半径は、

$$r_{LJ,i} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \sigma_i \quad (3-5)$$

と書けて、(3-1, 3-4, 3-5)から完全拡散律速の速度定数は、

$$k_d = 4\pi \cdot \frac{\sqrt[6]{2}}{2} \cdot (\sigma_A + \sigma_B) D_{self} \left(\frac{\sigma_{water}}{\sigma_A} + \frac{\sigma_{water}}{\sigma_B} \right) N_A \quad (3-6)$$

であり、式変形により、

$$k_d = 2 \cdot \sqrt[6]{2} \pi \cdot D_{self} \sigma_{water} \frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2}{\sigma_A \sigma_B} N_A \quad (3-7)$$

を導くことができる。ここで、 k_d は $\sigma_A = \sigma_B$ のとき最小値となり、その値($k_{d, min}$)は、

$$k_{d, min} = 2 \cdot \sqrt[6]{2} \pi \cdot D_{self} \sigma_{water} \cdot N_A \quad (3-8)$$

によって計算することができる。なお、 $\sigma_{water} = 2.641 \text{ \AA}$ とした(日本化学会編, 1993)。

(3-8)を用いて、超臨界水中における完全拡散律速の速度定数 k_d [$\text{cm}^3/\text{mol/s}$]を見積もった。Fig. 3.1 に完全拡散律速の速度定数の圧力依存性を示す。ただし、見積もりには $k_{d, min}$ の値を用いた。圧力の上昇に伴って、完全拡散律速の速度定数が小さくなっていく様子が計算された。この計算値をもとに、次節において、メタノールの超臨界水酸化反応に関わる素反応について、拡散の影響がどの程度現れるかについて検討を行った。

3.2 反応に対する拡散の影響

3.1 で見積もった完全拡散律速の速度定数 k_d を用いて、個々の素反応に対する影響について評価を行った。個々の素反応の(完全反応律速の)反応速度定数 k_r が k_d と同程度か大きい場合に部分拡散律速となる。素反応のみかけの反応速度定数 k_a は、拡散過程と律速過程が直列であると仮定すると、以下のように表せる。

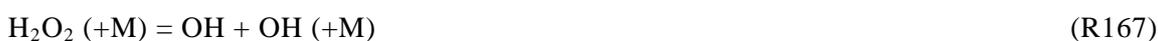
$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \quad (3-9)$$

この関係を用い、時定数の比

$$\frac{1}{k_r} / \frac{1}{k_a} = \frac{k_a}{k_r} \quad (3-10)$$

から、どの程度反応律速として扱えるかを評価することができる。

部分拡散律速となる可能性があるのは、ラジカル再結合反応のような反応速度定数の大きい素反応である。また、反応への影響を考えると、メタノールに対する感度が高い反応(感度解析の結果については六章で述べる)を検討する必要がある。以上を踏まえ、以下の三つの反応について検討を行った。なお、反応の番号は Appendix に示した式の番号と一致している。



(R154)は最も速い反応であるが、メタノールの分解に対する感度は高くない。一方、(R167)はメタノールの分解に対する感度が最も高く、反応を律速していると考えられる反応、また、(R170)はメタノールの分解に対する感度が高い反応の中で反応速度定数が大きい反応として選択した。なお、(R167)は第三体が関わる反応であり、圧力に伴って第三体の濃度効果が現れるが、ここでは反応速度が比較的速い低圧極限の値を用いて計算を行った。

これらの素反応について、(3-10)を用いて、みかけの反応速度定数の素反応速度定数に対する割合を評価した。結果を Table 3.1 に示す。まず、(R167)については(3-10)の値が1.00となり、完全反応律速であることが示された。このことから、反応のキーとなる反応に関しては完全反応律速と考えてよいと推察される。次に(R154)に関しては最大で、40%程度の反応速度の低下が見積もられた。しかし、この反応はメタノールの分解に対して感度が低い反応であり、この減少分は見かけ上無視できると考えられる。また、比較的感度の高い(R170)に関しては最大で15%程度の反応速度の低下が見積もられた。しかし、この素反応の速度データは1300 K以上の温度における測定値のフィッティングを外挿したものであり、信頼性が乏しいことから、拡散による15%の減少分はこの誤差に対して小さいものと考え、考慮しなくてもよい程度であると考えられる。

以上から、一部の素反応に対して部分拡散律速である可能性はあるものの、メタノールの分解に重要な反応についてはほぼ反応律速であると考えられ、部分的に拡散律速の場合でも、速度定数の信頼性から考えて考慮に値しない程度であると考えられる。したがって、本研究の検討においては拡散の影響は無視できると考えて、以下議論を行うこととする。

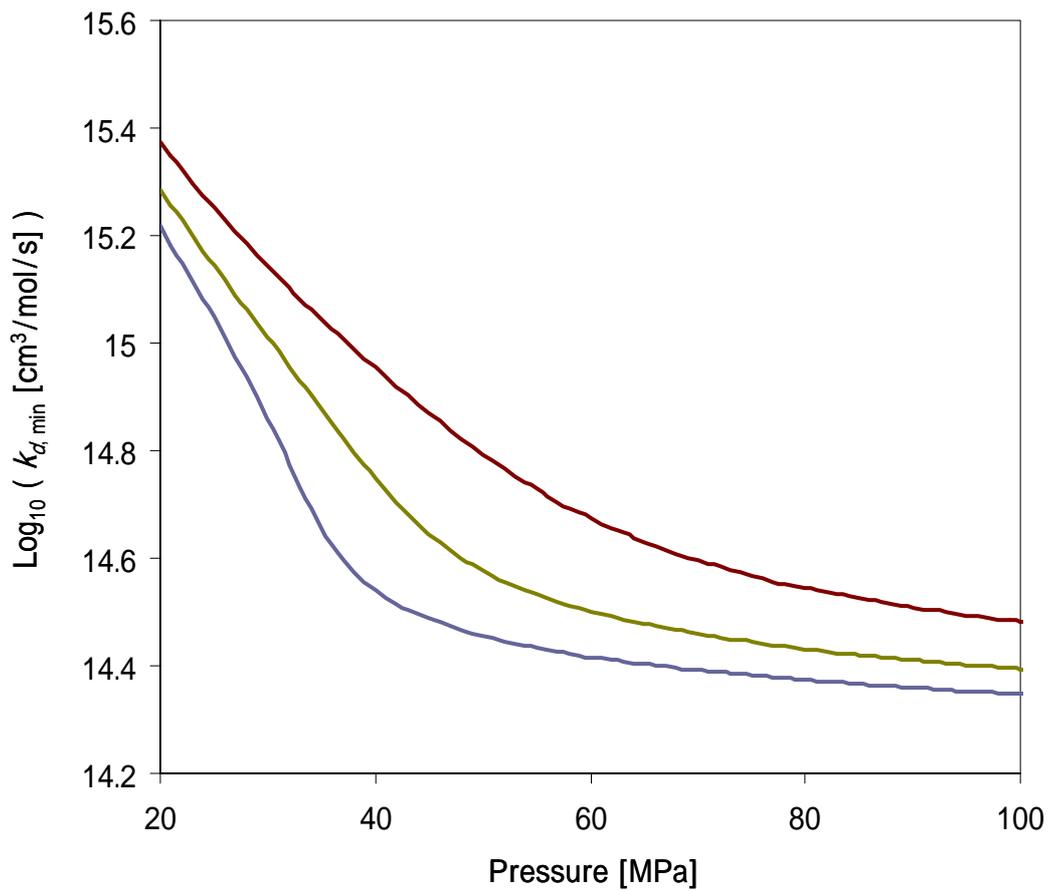


Fig. 3.1 完全拡散律速の速度定数の圧力依存性

500°C

450°C

420°C

Table. 3.1 みかけの速度定数と反応速度定数の比

(k_a : みかけの速度定数, k_r : 反応速度定数)

Temperature [°C]	Pressure [MPa]	k_a/k_r		
		Reaction number		
		R154	R167	R170
420	25	0.87	1.00	0.96
	30	0.82	1.00	0.95
	50	0.64	1.00	0.87
	100	0.58	1.00	0.84
450	25	0.89	1.00	0.97
	30	0.86	1.00	0.96
	50	0.69	1.00	0.90
	100	0.59	1.00	0.86
500	25	0.91	1.00	0.98
	30	0.89	1.00	0.97
	50	0.78	1.00	0.94
	100	0.63	1.00	0.88

第四章 流通式管型反応装置を用いた検討

前述の通り、本研究では二種類の反応装置を用い、23 ~ 35 MPa の比較的低压における実験(流通式管型反応装置)と、設計圧力 300 MPa の超高压装置を用いた実験を行った。まず、流通式管型反応装置を用いて、メタノールの超臨界水酸化反応における予備的な検討を行った。

4.1 熱分解の寄与の評価

予熱部での分解挙動を把握するため、過酸化水素水溶液の代わりに窒素バブリングした蒸留水を送液することによって、熱分解の寄与を検討した。熱分解測定におけるメタノール転化率をFig. 4.1 に示す。メタノール濃度は調製濃度で 21.8 mmol/Lであり、温度を 450、500°Cとし、滞留時間を変えて二点プロットした。なお、各々のプロットは、同条件におけるプロットの三点平均である。500°C、14 sで転化率が3%程度となったほかは全条件で1%未満となり、実験誤差の範囲でほぼ転化率がゼロと考えてよいと思われる。既往の報告(Tester *et al.*, 1993, Brock *et al.*, 1996, Rice *et al.*, 1996, Anitescu *et al.*, 1999, 大西, 2001)においても熱分解は存在しても数パーセントで、酸化反応への影響は無視できる程度である。したがって、本研究の結果も既往の研究と合致しており、反応に与える熱分解の寄与は無視できると考えられる。したがって、これ以降の解析においては特に断らない限り、熱分解の寄与についてはないものとした。

4.2 過酸化水素による反応促進効果

本研究においては、酸化反応の酸素源として過酸化水素を用いた。過酸化水素は超臨界水酸化反応における重要な反応種のひとつであり、未分解の過酸化水素が反応を促進する可能性がある指摘されている(Vogel *et al.*, 2005)。そこで、本研究においても、意図的に過酸化水素が分解しない条件で実験を行い、未分解の過酸化水素による反応の促進効

果について検証した。通常の実験時には過酸化水素の予熱ラインを 10 m 程度としているのに対し、予熱ラインをなくすことによって、未分解の過酸化水素を導入した。なお、過酸化水素の予熱時間が短くなったことにより、予熱が不十分である可能性があるが、混合後の温度に関しては $\pm 5^{\circ}\text{C}$ の範囲におさまっており、温度変化による転化率の変化は無視できるものと考えられる。Fig. 4.2 に過酸化水素予熱あり・なしの場合におけるメタノール転化率の滞留時間依存性を示す。予熱なし、すなわち過酸化水素が残存している場合の方が、わずかに転化率が高いことがわかる。しかし、転化率の差異は数%の範囲であり、実験誤差を考慮すると、無視できる程度である。したがって、本研究においては予熱部を十分に取っているが、もし予熱が不十分で過酸化水素が残っても、大きな転化率の差異は生じないことが確認された。以上を踏まえ、本研究では未分解の過酸化水素による反応促進は現れないとして、以下議論する。

4.3 反応器の経時変化

超臨界水酸化反応は高温高压の反応場であり、強い腐食環境にある。緒言でも述べたとおり、反応器腐食により反応器が劣化するなどの問題が生じ、プラントの運転が停止するなどといった報告もある。腐食だけでなく、強い酸化環境におかれた反応器の表面には酸化皮膜が形成されることにより、随時表面の構造が変化する。このことにより、反応へ影響が出る可能性がある。本研究室の既往の研究(大山, 2008)においても反応器の使用履歴によって、同じ条件における酢酸の反応転化率が異なるという報告をしている。使用履歴によって反応率が異なる場合、例えば新品の反応器を用いて行った実験データと、古い反応器を用いて行った実験データの比較が困難となり、注意が必要である。また、報告では Hastelloy C-276 は SUS316 に比較して転化率の変化が小さいことがわかっており、本研究においては Hastelloy C-276 を用いることとした。使用履歴が与える転化率への影響を見るために、メタノールの酸化反応について、新品の Hastelloy C-276 製チューブを用い、同じ条件でのメタノール転化率、ならびに一酸化炭素、二酸化炭素収率の運転時間依存性の検討を行った。結果を Fig. 4.3 に示す。反応の初期においては転化率が低いところから一時的に上昇した後、低下し、その後はほぼ一定の値を保つことが確認された。一酸化炭素、および二酸化

炭素の収率に関してもメタノールの転化率と同様の傾向を示した。また、反応管の腐食状況を調べるために、反応後の溶液中の金属イオン濃度を ICP で測定した。検出されたイオンは Cr および Ni であり、これらは Hastelloy C-276 を構成する金属であることから、超臨界水酸化反応条件で腐食により溶出してきたものであると考えられる。溶液中の Cr および Ni 濃度の運転時間依存性について Fig. 4.4 に示す。反応初期において Ni イオンが大量に溶出した後は比較的安定して Cr および Ni イオンが溶出していることが確認された。このことから、運転時間 3 h 程度でほぼ反応器の状態は安定化し、定常的な反応が進行しているとみなせる。以上の結果から、反応器の状態が安定化するには数時間を要することから、特に新品の反応器を用いる場合には超臨界水酸化反応の反応場にて数時間以上のコンディショニングを行う必要があると考えられる。そこで、本研究においても基本的に新しい反応管を用いる場合には 6 h 程度のコンディショニングを行い、反応器の状態をできるだけ平準化した上で実験を行った。

4.4 メタノール転化率の温度依存性

本研究における実験装置の信頼性を検証するために、メタノール転化率の温度依存性を評価し、活性化エネルギーを求め、既往の文献との比較を行った。

本検討においては、メタノールの初期濃度を常温常圧条件で 21.8 mmol/L で固定した。温度・圧力の変化に伴い水密度が変化するため、実験条件でのメタノール初期濃度は 0.94 – 1.3 mmol/L の間で変化する。メタノールの濃度が変化することによりメタノール転化率が変化するといった報告があるが(大西, 2001)、今回の場合は濃度変化が微小であるため濃度効果の寄与は無視できると考えられる。過酸化水素の濃度は本実験において、分解時に生成する酸素がメタノール完全酸化に必要な量論量の 4.5 倍以上であり、本研究においてはメタノールの酸化反応は酸素の 0 次であると考えられる。

Fig. 4.5 にメタノール転化率の温度依存性を示す。温度の上昇とともに、メタノールの転化率が上昇していることがわかる。ここで、メタノールの分解反応のみかけの反応速度定数を

算出するために擬一次プロットによる解析を行った。本実験条件では酸素が量論比で過剰に含まれており、見かけの反応は酸素の 0 次と考えられる。また、既往の研究により、見かけの反応はメタノールの一次であることが報告されている。このことから、メタノールの分解反応速度は以下のように表される。

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{OH}]}{dt} = k'[\text{CH}_3\text{OH}] \quad (4-1)$$

ここで、 $[\text{CH}_3\text{OH}]$ $[\text{mol}/\text{m}^3]$ はメタノールの濃度、 k' $[\text{s}^{-1}]$ はメタノール分解の擬一次速度定数である。ここで滞留時間 τ $[\text{s}]$ におけるメタノールの反応率を

$$X = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]_0} \quad (4-2)$$

とし、(3-1)を反応時間 0 から τ まで積分すると、

$$-\ln(1 - X) = k'\tau \quad (4-3)$$

と、表すことができる。また、超臨界水酸化反応はラジカル反応であるため、定常的な反応が進行するまでにラジカルがある程度蓄積するまでは反応速度が小さい方から徐々に大きくなっていく。この期間を誘導期(τ_{ind})と呼ぶ。この誘導期を考慮する場合、誘導期で反応率が 0 であると考え、(4-1)を反応時間 τ_{ind} から τ まで積分することによって、

$$-\ln(1 - X) = k'(\tau - \tau_{ind}) \quad (4-4)$$

を得る。この誘導期に関しては、理想的な混合状態におけるラジカルの蓄積時間のほかに、実際は非理想的な混合などによって誘導期が長くなったり、昇温部での分解がある場合には誘導期が短く評価されたりする可能性があるため、解析には注意が必要である。ここでは、

誘導期は考慮せず、擬一次速度定数を評価する。(4-3)より $\ln(1-X)$ と滞留時間 τ のプロット(これを擬一次プロットと呼ぶ)の傾きが $-k'$ であることから、擬一次プロットの傾きを求めることにより、メタノール分解の擬一次速度定数を見積もることが可能である。以下、この手法に基づいて本実験におけるメタノール分解の擬一次速度定数の評価を行う。

Fig. 4.6 に擬一次プロットの温度依存性を示す。多少データにばらつきがあるものの、おおむね直線と近似できるため、本実験における分解も擬一次反応とみなし、解析を行った。このプロットの傾きから求めた擬一次速度定数をまとめたものを Table 4.1 に示す。温度の上昇とともに、メタノール分解の速度定数が大きくなることが示された。次にこのデータを元に、この反応系における活性化エネルギーの評価を行った。

大部分の化学反応の速度は、温度変化に対してきわめて敏感であり、反応温度の依存性は Arrhenius の式で表される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4-5)$$

ここで、 A は頻度因子、 E [J/mol]は活性化エネルギー、 R [J/mol/K]は気体定数、 T [K]は絶対温度を表す。なお、素反応の温度依存性については、分子衝突理論あるいは遷移状態理論によっても解析されており、それによると、

$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4-6)$$

と書けて、 m は分子衝突理論によれば 1/2、遷移状態理論によれば 1である。ただし、通常温度範囲においては \exp の項の寄与が支配的であるため、 T^m における温度変化の影響は無視できる。よって、本系においても(4-5)を用いて解析することとする。(4-5)の両辺の自然対数を取り、整理すると、

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4-7)$$

であるので、 $1/T$ に対して $\ln k$ をプロットすることによって、その傾き ($= -E/R$) から活性化エネルギーを算出することが可能である。本解析においてもこの手順によってみかけの活性化エネルギーを算出した。

Fig. 4.7 に Arrhenius プロットを示す。このプロットの傾きからメタノールの分解のみかけの活性化エネルギーを算出したところ $E_a = 3.3 \times 10^2$ [kJ/mol] となった。この値は Table 1.1 に示した既往の文献における活性化エネルギーの値 $1.7 - 4.1 \times 10^2$ kJ/mol と同等であり、既往の研究と同程度の温度依存性を再現することができた。

4.5 メタノール転化率の圧力依存性

反応温度を固定し、反応圧力を変化させることによって水の物性は変化する。この影響を捉えるために、メタノール転化率の圧力依存性の検討を行った。Fig. 4.8 に 500°C におけるメタノール転化率の圧力依存性を示す。微小な変化ではあるが、圧力の上昇に伴って転化率が上昇している様子が読み取れる。そこで、各圧力における転化率について、擬一次プロットによる解析を行った。各圧力における擬一次プロットを Fig. 4.9 に示す。短い滞留時間付近ではばらつきが大きくなるもののおおむねよい直線性を示した。この傾きから擬一次速度定数を算出すると、Table 4.2 のようになった。圧力の上昇に伴って擬一次速度定数が大きくなっていることがわかる。ただし、低圧の実験ほど短い滞留時間で実験を行っており、誘導期を含んだ解析になっている可能性があり、その場合実際より速度定数を小さく見積もっている可能性がある。そのため、実際よりも速度定数の圧力依存性を過大評価している可能性もあることに留意する必要がある。しかし、いずれにしても、圧力の上昇に伴いメタノール転化率は上昇しており、何らかの要因によってメタノールの分解反応が促進されたものと考えられる。また、生成物の圧力依存性についての検討も行った。今回は気体として CH_4 、 CO 、 CO_2 の定性および定量を行った。 CH_4 に関しては生成が確認されたものの他の成分に比べ

てごく微量であったため、今回は解析を行っていない。Fig. 4.10 (a)、(b)にそれぞれCOおよびCO₂の収率の圧力依存性のプロットを示す。

次に、反応速度の圧力依存性に関して、活性化体積の評価を行った。遷移状態理論によると、反応速度定数は、

$$\ln k = \ln\left(\frac{k_B T}{h}\right) - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \quad (4-8)$$

と、書ける。ここで k_B [J/K]はBoltzmann定数、 h [J s]はプランク定数、 G [J/mol]はギブスエネルギーであり、 \ddagger は遷移状態を表す。この式を、温度一定の条件で、圧力により偏微分すると、

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (4-9)$$

となる。ただし、熱力学の関係式、

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -V \quad (4-10)$$

を用いた。

ここで、

$$\Delta V^\ddagger = V^\ddagger - \sum V_i \quad (4-11)$$

で、遷移状態の部分モル体積から反応系の部分モル体積の和を引いたものであり、 ΔV^\ddagger のことを活性化体積という。 ΔV^\ddagger は、反応物から遷移状態へどのような構造変化が起きたかを

反映する物理量であり、 $\Delta V^\ddagger > 0$ の場合(4-9)から、速度定数は負の圧力依存性を持ち、 $\Delta V^\ddagger < 0$ の場合、速度定数は正の圧力依存性を持つ。これは化学平衡についてのLe Chaterlierの原理から理解できることである。

ここで、(4-9)から P に対する $\ln k$ のプロットの傾きが $-\Delta V^\ddagger/RT$ であるので、この関係から活性化体積 ΔV^\ddagger を算出することが可能である。Fig. 4.11 に圧力 P [MPa]に対する $\ln(k [s^{-1}])$ のプロットを示す。比較的よい直線性を示しており、みかけの速度定数における圧力効果を示すことができた。ここで、上述の方法を用いて、メタノール分解反応のみかけの活性化体積を算出したところ、 ΔV^\ddagger は、 $-6.0 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となった。メタノールの分解反応における活性化体積の実験的検討例は見られないが、超臨界水中でのシフト反応における活性化体積は $-1.1 \times 10^3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度と見積もられており(Rice *et al.*, 1998)、本研究における値はシフト反応と比較して絶対値が小さく、圧力依存性も小さいと考えられる。また、超臨界中の酸化反応中で重要な役割を果たすとされる過酸化水素の単分子分解反応



に関して、密度汎関数法により単分子分解速度定数の活性化体積を計算によって求めた例があり(Akiya and Savage, 2000)、その報告によると、活性化体積には水密度の依存性が存在し、水の存在によって理論的な圧力効果を外挿しただけでは説明できない効果を再現できたとしている。この報告における活性化体積は本実験に近い密度領域で $-7 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と見積もられており、本研究で算出した値はこのオーダーを再現するものであった。過酸化水素の単分子分解反応はメタノールの超臨界水酸化反応においても重要な反応であることがわかっており(Brock *et al.*, 1996)、本実験で見積もられた活性化体積も過酸化水素の単分子分解反応への水分子の寄与を反映している可能性がある。現在のところ計算および実験の両面で誤差が大きい状況であり、更なる検討が必要であるが、おおむね反応の圧力依存性を再現でき、素反応における水の効果の検討の余地があることが示された。

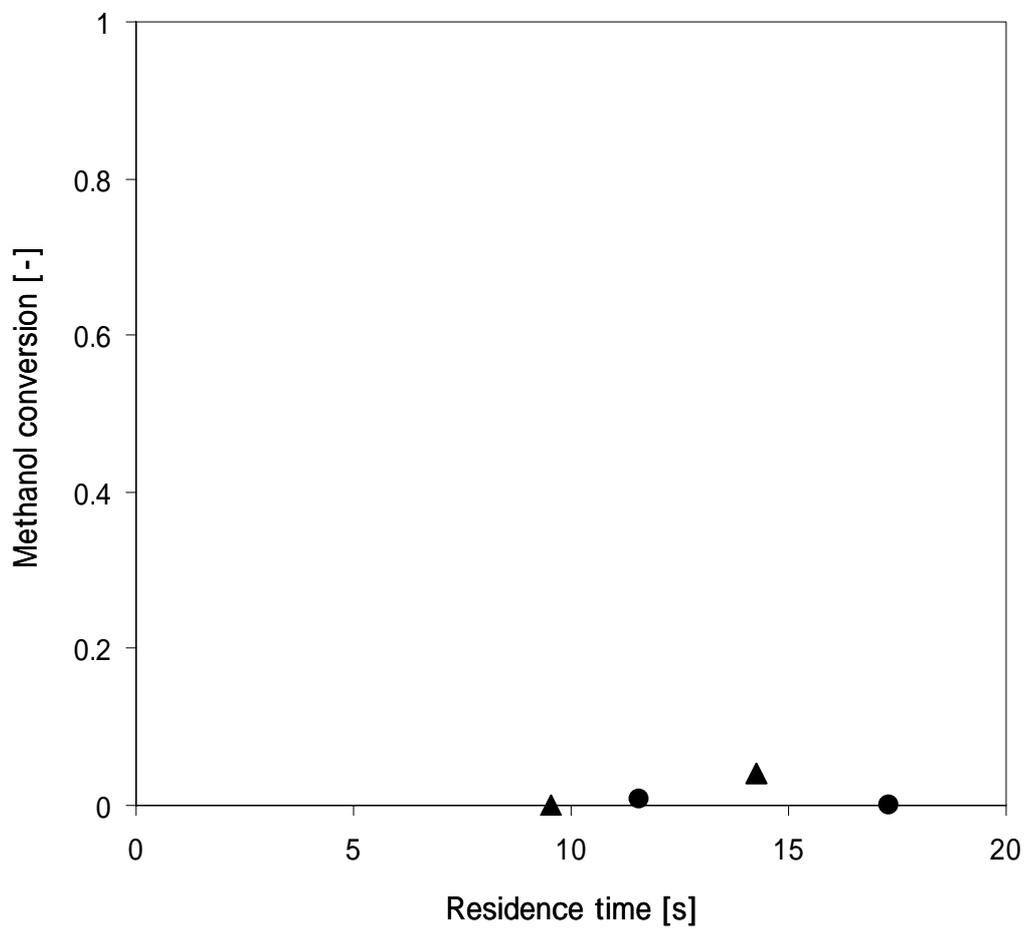


Fig. 4.1 メタノールの熱分解挙動 ($P = 25$ MPa)

450°C

500°C

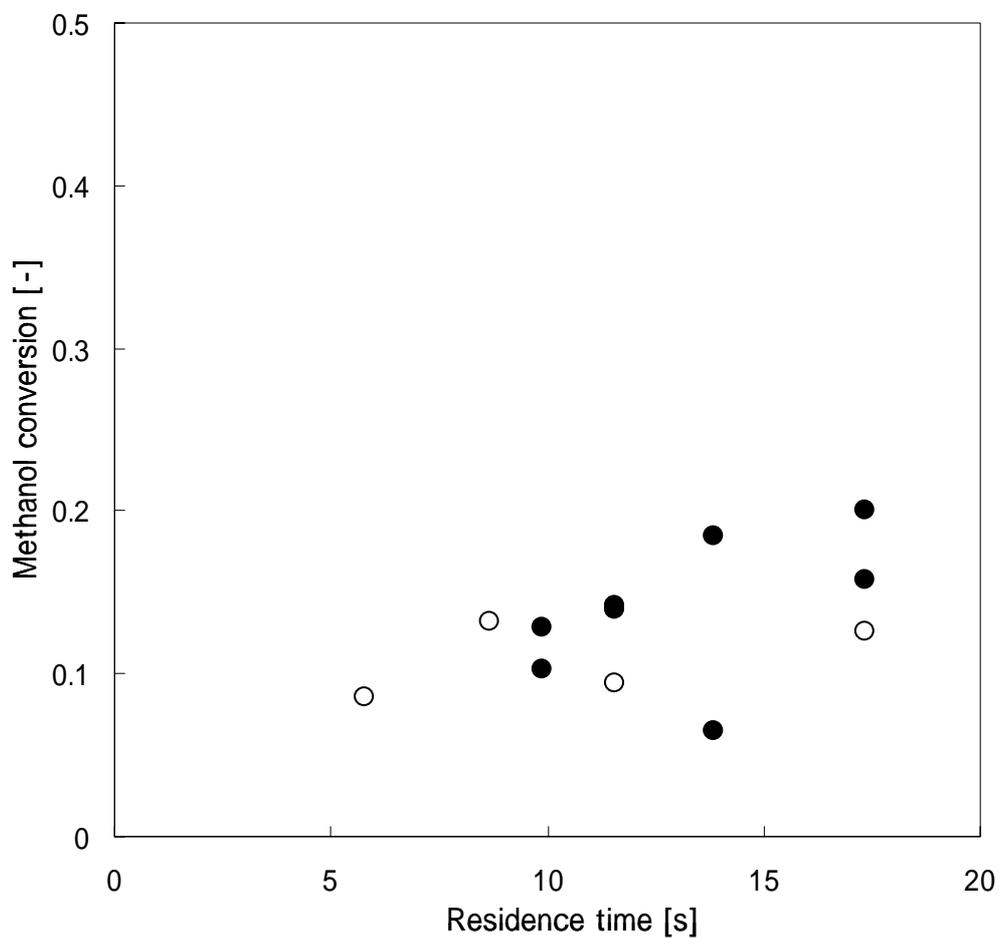


Fig. 4.2 過酸化水素ライン予熱有無依存性

$T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 25 \text{ MPa}$

予熱なし

予熱あり

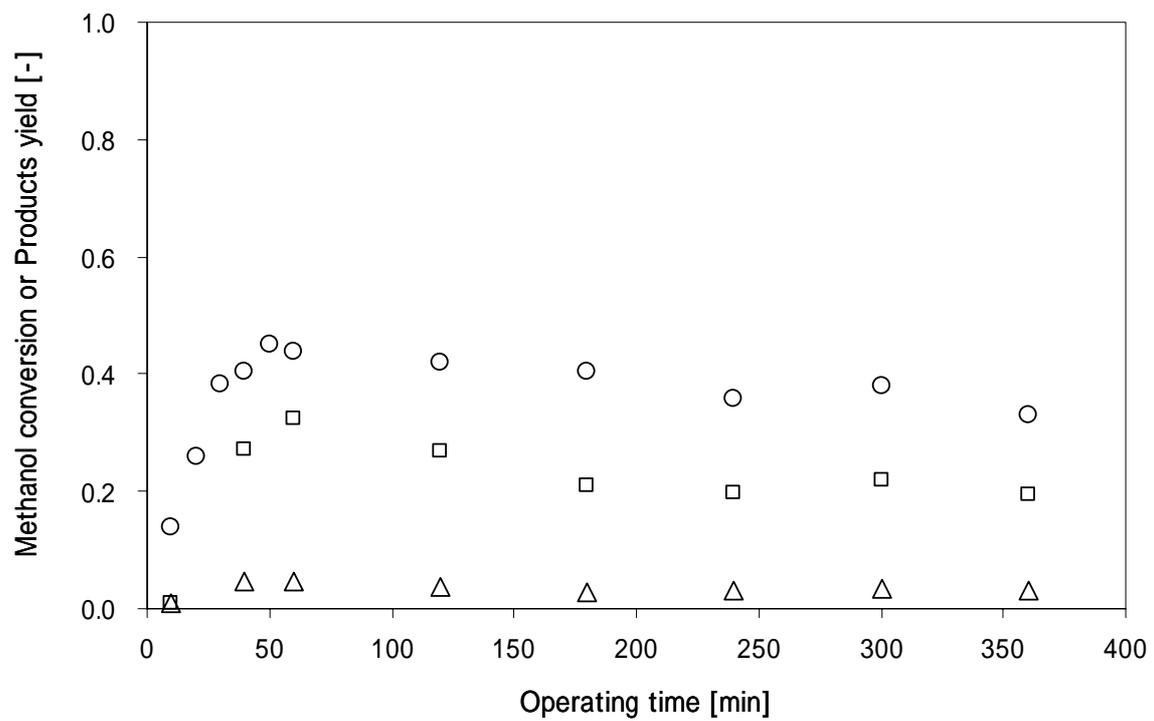


Fig. 4.3 メタノール転化率および生成物収率の運転時間依存性

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 30 \text{ MPa}$, $\tau = 9.1 \text{ s}$

メタノール転化率

CO 収率

CO₂ 収率

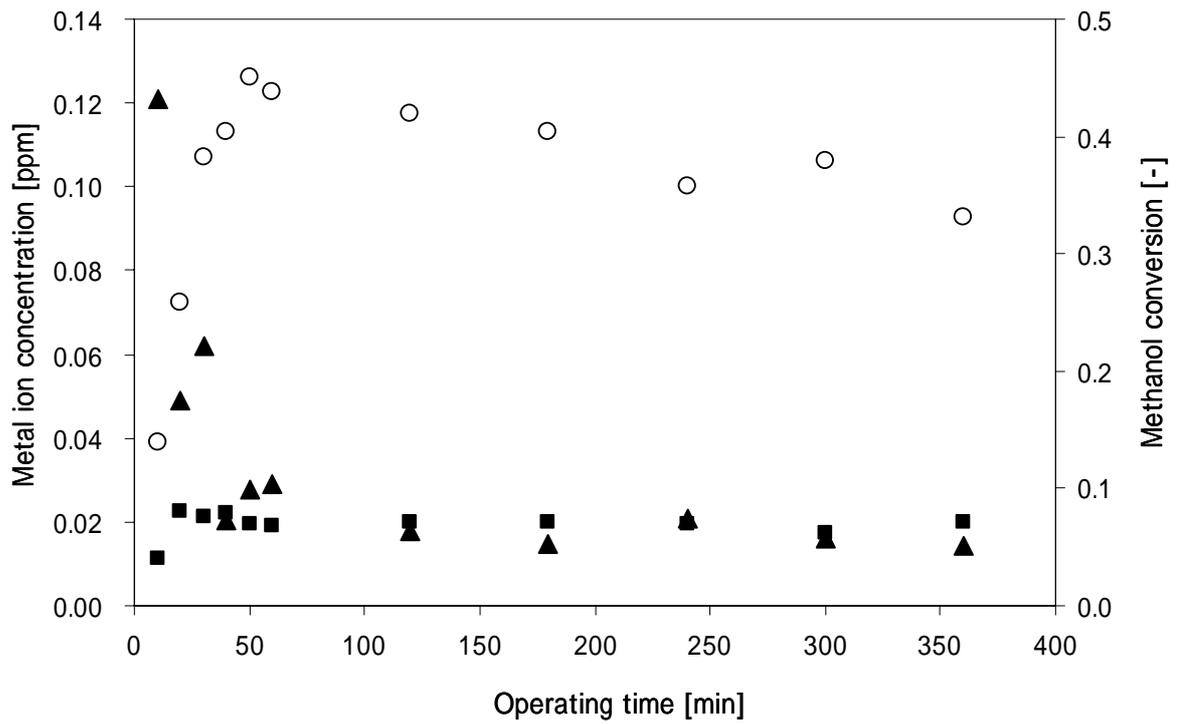


Fig. 4.4 メタノール転化率および金属イオン溶出濃度の運転時間依存性

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $P = 30 \text{ MPa}$, $\tau = 9.1 \text{ s}$

メタノール転化率

Cr イオン濃度

Ni イオン濃度

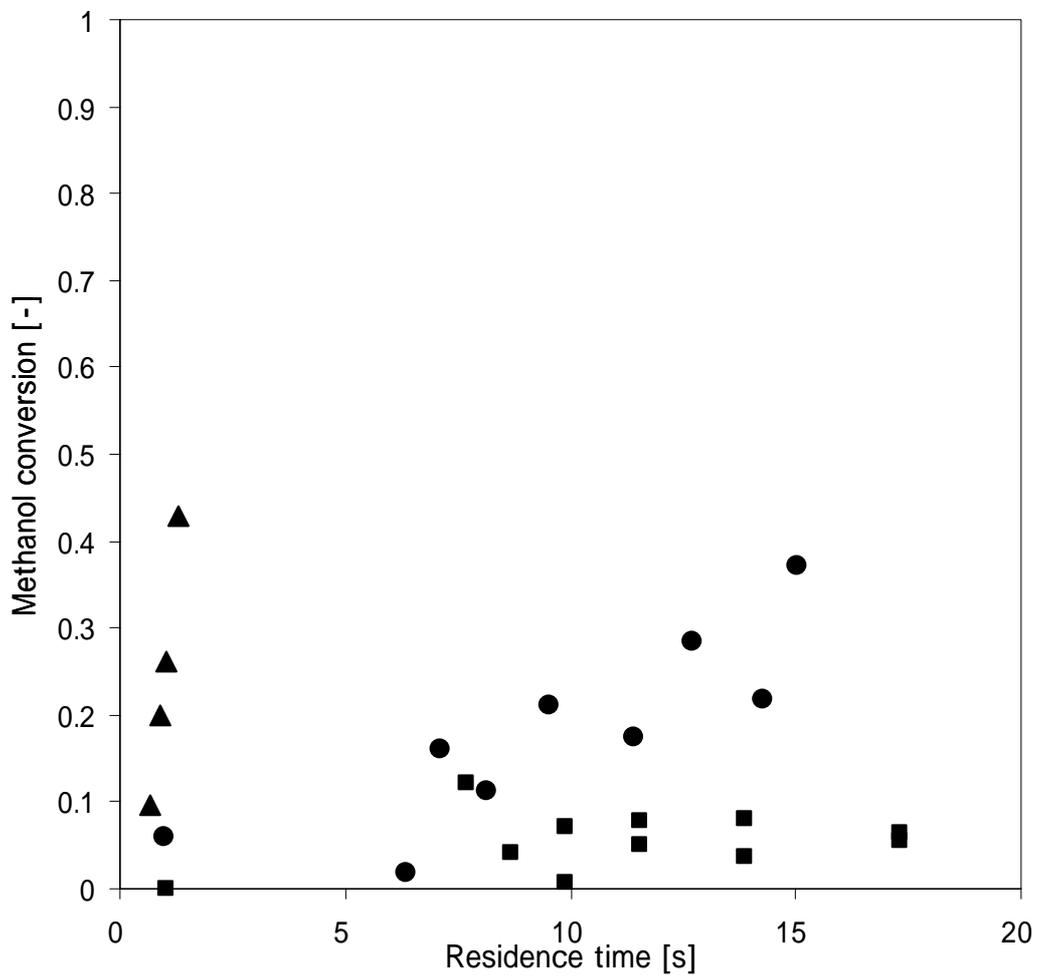


Fig. 4.5 メタノール転化率の温度依存性

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 21.8 \text{ mmol/L}$ (タンク濃度基準), $P = 25 \text{ MPa}$

530°C

500°C

450°C

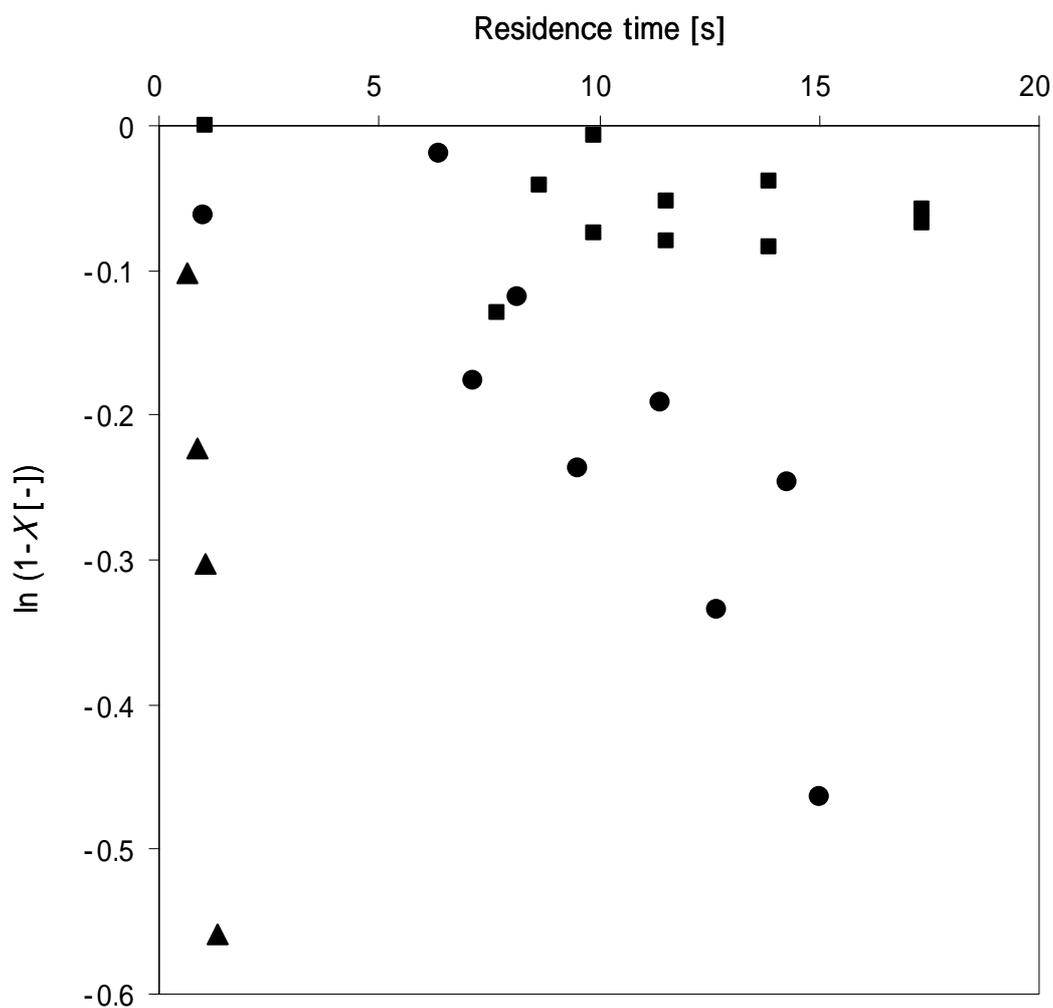


Fig. 4.6 メタノール分解反応の擬一次プロット

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 21.8 \text{ mmol/L}$ (タンク濃度基準), $P = 25 \text{ MPa}$

530°C

500°C

450°C

Table 4.1 擬一次速度定数の温度依存性 ($P = 25 \text{ MPa}$)

Temperature [°C]	Pseudo-first order rate constant [s^{-1}]
450	2.3×10^{-3}
500	2.5×10^{-2}
530	6.9×10^{-1}

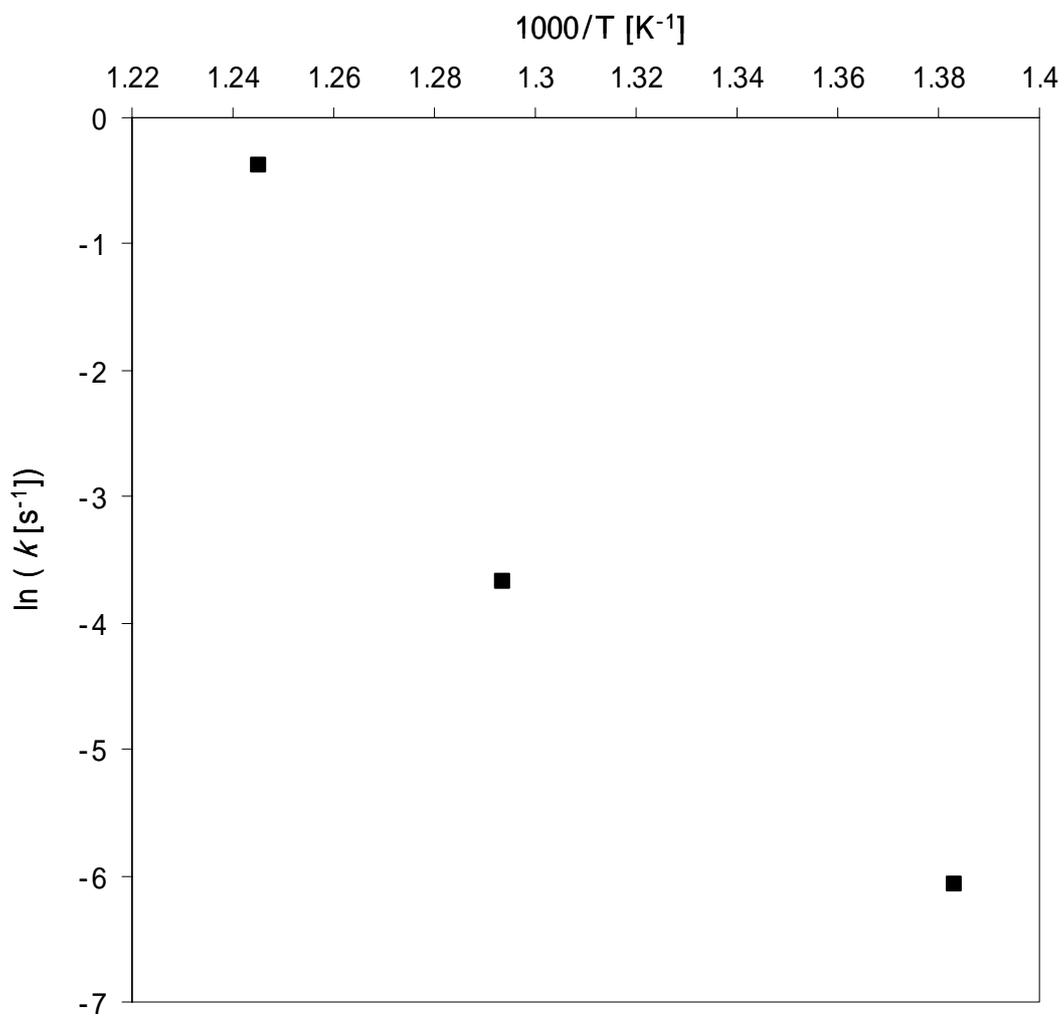


Fig. 4.7 メタノール分解反応の Arrhenius プロット
[CH₃OH]₀ = 21.8 mmol/L (タンク濃度基準), $P = 25$ MPa

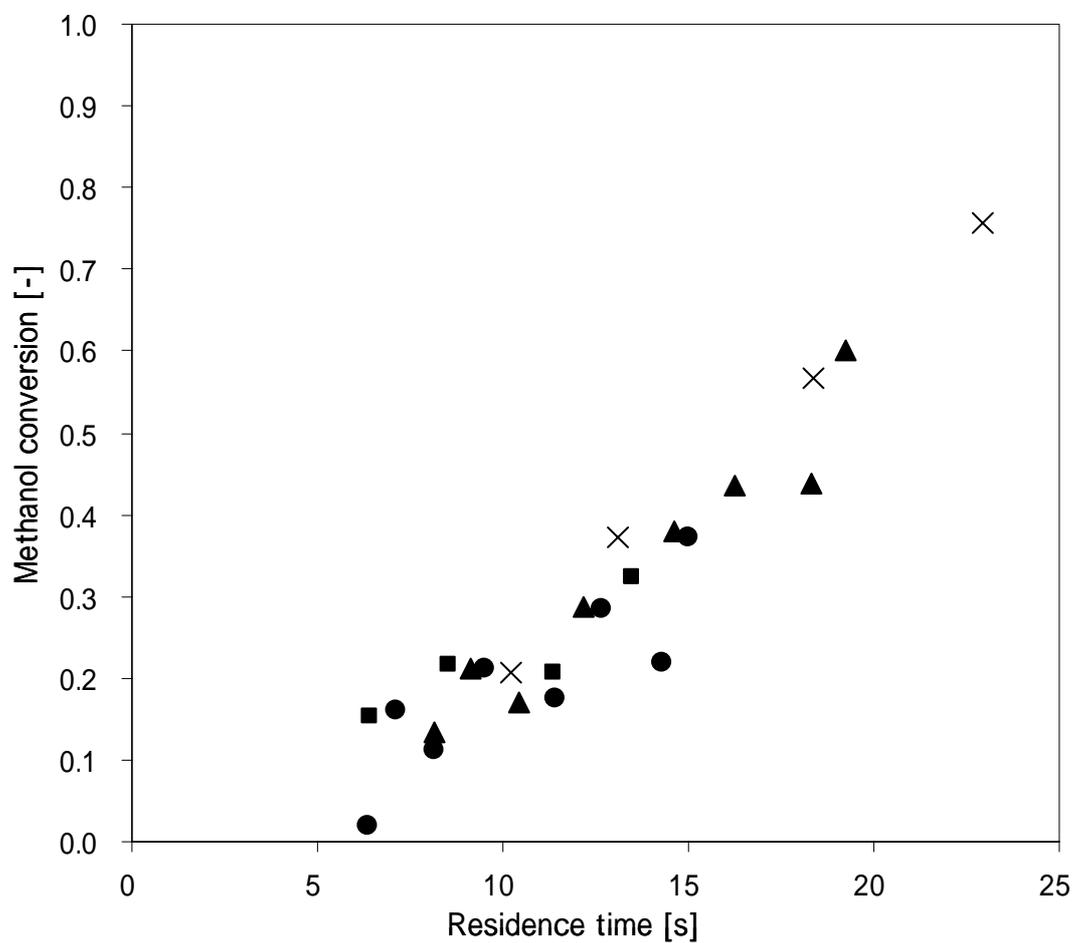


Fig. 4.8 メタノール転化率の圧力依存性

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 21.8 \text{ mmol/L}$ (タンク濃度基準), $T = 500^\circ\text{C}$

× 35 MPa

□ 30 MPa

● 25 MPa

▲ 23 MPa

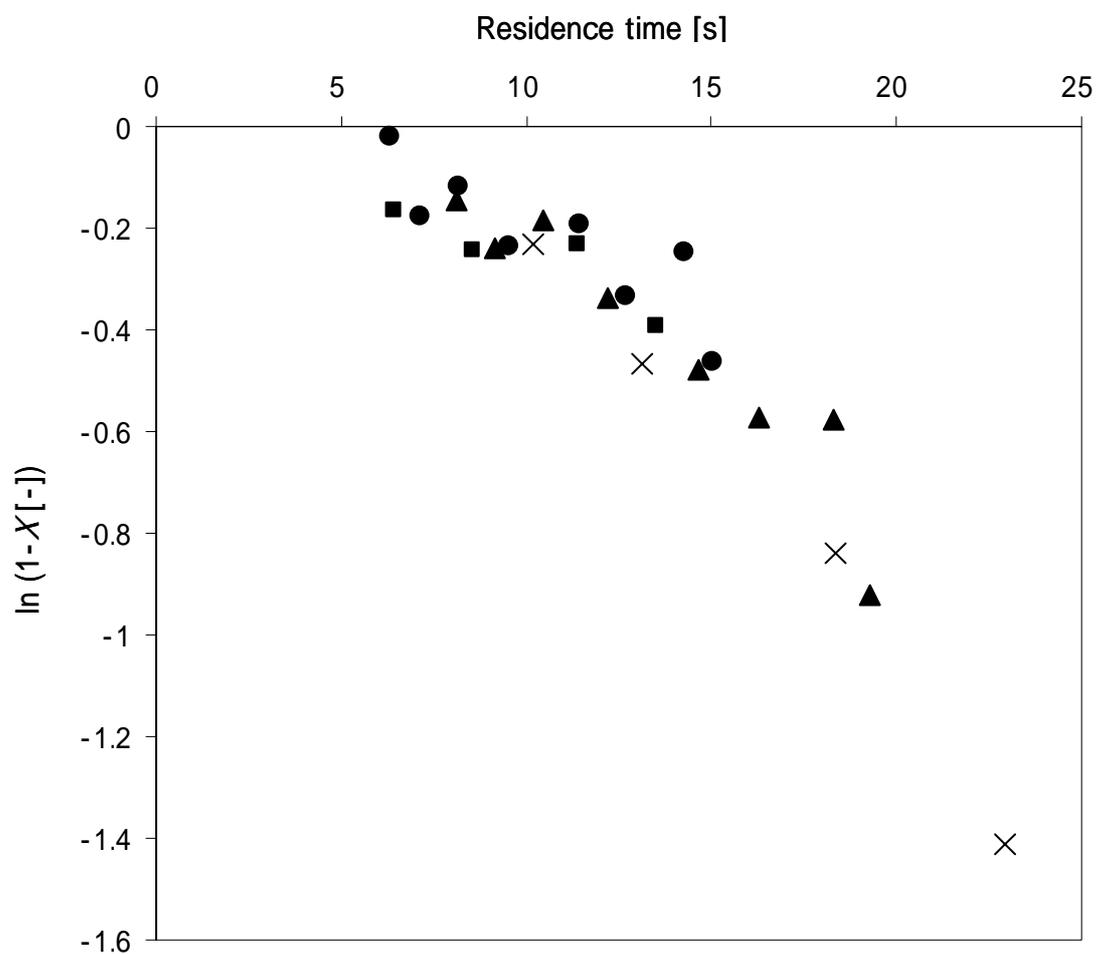


Fig. 4.9 擬一次プロットの圧力依存性

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 21.8 \text{ mmol/L}$ (タンク濃度基準), $T = 500^\circ\text{C}$

× 35 MPa 30 MPa 25 MPa 23 MPa

Table 4.2 擬一次速度定数の圧力依存性 ($T = 500^\circ\text{C}$)

Reaction pressure [MPa]	Pseudo-first order rate constant [s^{-1}]
23	2.7×10^{-2}
25	3.5×10^{-2}
30	5.8×10^{-2}
35	9.0×10^{-2}

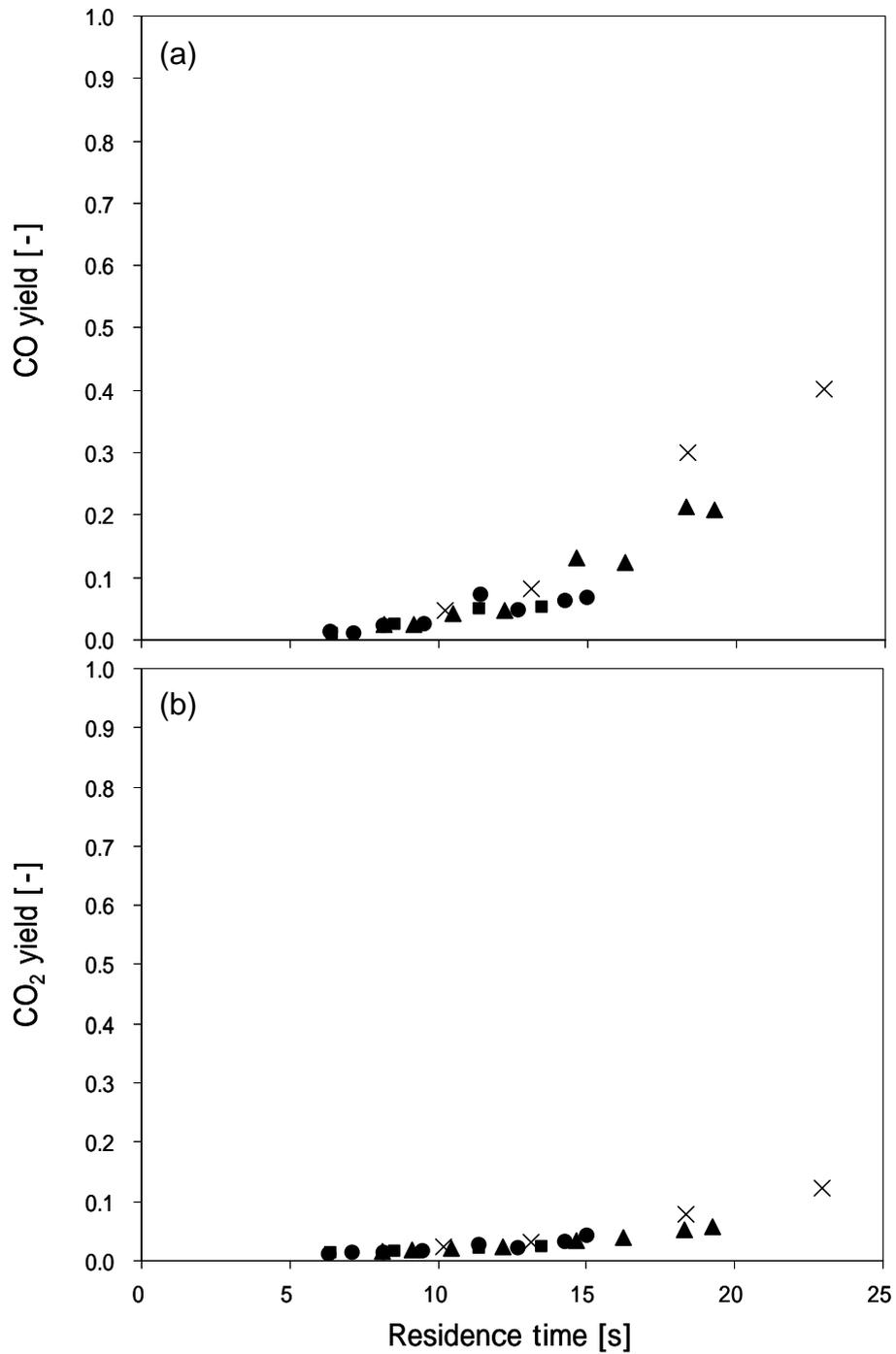


Fig. 4.10 生成物収率の圧力依存性 ((a) CO, (b) CO₂)

[CH₃OH]₀ = 21.8 mmol/L (タンク濃度基準), T = 500°C

× 35 MPa 30 MPa 25 MPa 23 MPa

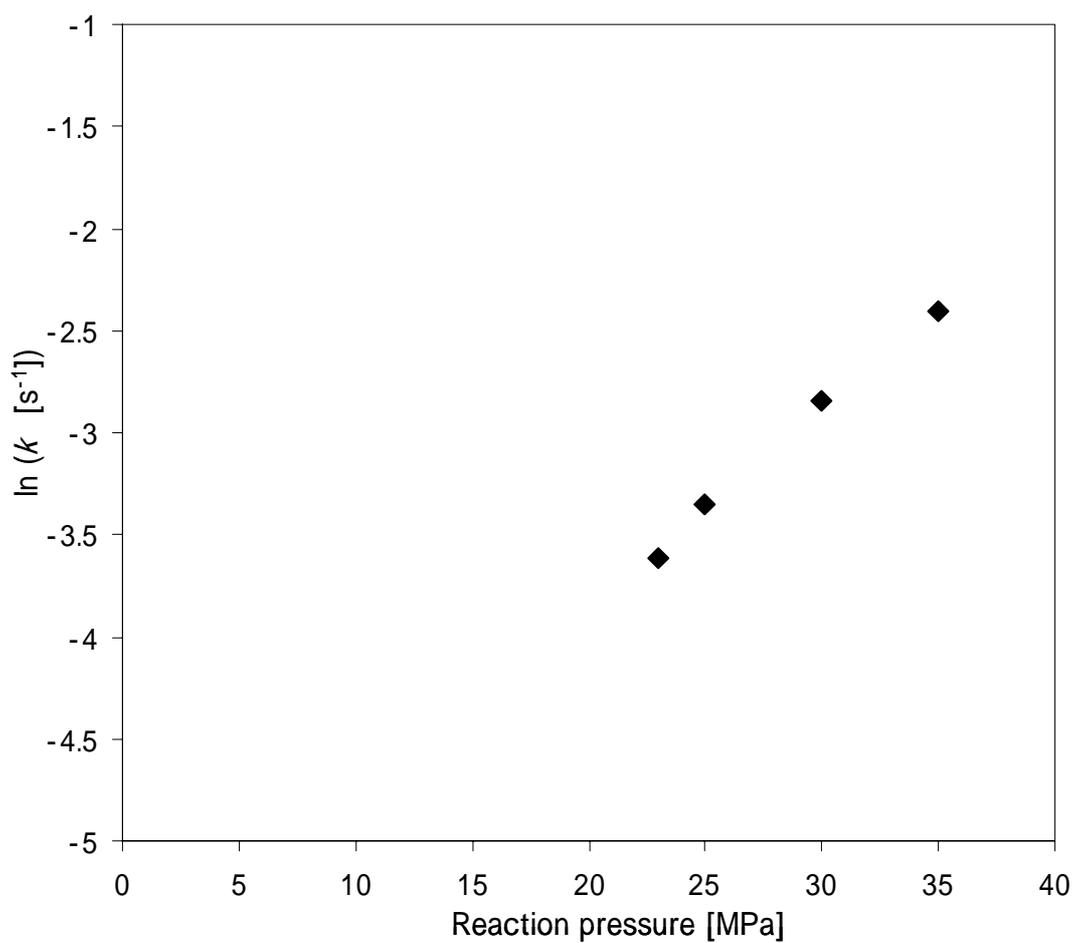


Fig. 4.11 反応速度定数の圧力依存性

$[CH_3OH]_0 = 21.8 \text{ mmol/L}$ (タンク濃度基準), $T = 500^\circ\text{C}$

第五章 超高压装置を用いた メタノール酸化反応の圧力依存性の検討

第四章において比較的低压の領域において、メタノールの分解反応に関する温度依存性の評価を行った後、圧力依存性の検討を行った。圧力上昇に伴うメタノール分解の促進が示唆されたものの、操作できる圧力範囲が狭いことから水密度などの水の物性の変化が乏しく大きな差異を確認することができなかった。また、転化率が低い点での解析となったため、誤差を多く含んでおり、操作した圧力範囲が小さいことも圧力依存性の評価を難しくしていた。そこで、本研究ではより幅広く圧力を操作することに着目した。緒言でも述べたとおり、圧力を大幅に変化させることによって、水密度、イオン積、比誘電率といった水の物性が大幅に変化する(Fig. 1.4)。このような変化を積極的にもたらすことによって、反応への影響を捉えることを目的とし、超高压実験装置を用いて、メタノールの超臨界水酸化反応の挙動に関する検討を行った。超高压装置は通常装置と異なった設計を行っており、まず、それらの影響に関する検討を行った後、圧力依存性などの速度論的解析を行う。

5.1 通電ラインにおける分解挙動

超高压実験装置は産業技術総合研究所東北センター所有のもので、超高压で運転できることのほかにいくつかの特徴的な装置設計が行われている。代表的なものとしては、有機物の昇温ラインに直接通電加熱を用いていることが挙げられる。これは、反応管に直接交流電流を流すことでジュール加熱によって配管自体を加熱し、内部流体がその熱を奪うといった原理で加熱するものである。外部加熱と異なり、外部への熱損失が大きく低減できることから、効率的な加熱が可能であり、従来数m必要であった昇温ライン 0.66 mという短距離で所定の温度まで加熱可能である。このような加熱方式は他に類を見ないため、反応管表面での分解などの影響が懸念された。そこで、直接通電ラインでのメタノール分解挙動に関する検討を行った。メタノール水溶液に対し、過酸化水素水溶液の代わりに純水を流し、加熱はメタノール水溶液側だけとした。純水側は常温の水を流し、混合することによって、従来の反応管入口で反応停止とした。混合後の温度は 300°C以下となっていることを確認し

ており、この領域では分解はほとんどしないと考えられる。よって、本実験により通電ラインのみでの分解を評価することができる。本実験方法により、直接通電ラインでの分解挙動の検討を行った。温度は通電ライン出口が 420°Cになるように通電量を設定した。

Fig. 5.1 に通電ラインでの分解挙動を示す。圧力を 34、71、100 MPaとし、それぞれ滞留時間二点におけるメタノールの転化率を算出しプロットした。なお、滞留時間は瞬時に昇温が完了すると仮定して、 $T = 420^{\circ}\text{C}$ における水の密度を用いて線流速を算出することで概算した。図より明らかにメタノールの分解反応は無視できるほど小さく、通電ラインでのメタノール分解そのものは起こっていないものと考えられる。滞留時間は実際に酸化反応の実験を行う代表的な(反応器内での)滞留時間に設定しており、通常の実験においてもメタノールの昇温ラインにおける分解は無視できるほど小さいと考えられる。したがって、以降の議論においては、昇温ラインにおけるメタノールの分解は 0 であるとして、考察ならびに解析を行うこととする。

5.2 反応器の腐食挙動

まず、流通式管型反応装置と同様の条件において実験を行った。温度 500°C、メタノール初期濃度(常温常圧溶液混合後)10.9 mmol/L、過酸化水素濃度(タンク濃度)330 mmol/Lとし、圧力を 30 – 100 MPaの範囲で変化させて実験を行った。この実験におけるメタノール転化率の挙動をFig. 5.2 に示す。メタノールの転化率は全条件において 98%を超えており、ほぼ完全に分解したと考えられる。流通式管型反応装置におけるこの滞留時間領域では、転化率は 10 – 50%程度であったことから、この反応装置においては前者と比較してより反応が進みやすい状況になっていると考えられる。要因としては加熱方法の違い、混合方法の違いなどが考えられる。加熱方法に関しては、前項での検討により直接的な分解は見られなかったことから、混合方法などの影響により分解率が高くなっている可能性がある。ここで、処理後の溶液を観察すると、通常の溶液は無色透明であるのに対し、今回の処理後の溶液は黄色透明であり、反応管からの金属イオンの溶出が示唆された。そこで、本実験条件における処理後の溶液についてICPにより溶液中の金属イオン濃度を測定した。反応管構成物質としてCr、Fe、Ni、および同実験装置で行われている別の実験において使用されて

いる金属Alについて測定を行ったところ、溶出が確認されたのはCrおよびNiであった。六価のクロムは黄色透明を呈色することがわかっており、本実験においても六価の状態でクロムが反応管から溶出したものと考えられる。Fig. 5.3 に溶出金属イオン濃度の反応圧力依存性を示す。特にCrの溶出が顕著であり、溶出が少ない条件においても、 9×10^{-2} ppmの溶出が見られ、流通式管型反応装置の場合の溶出量(2×10^{-2} ppm)と比較して、非常に大きな値となっている。また、圧力の上昇に伴って、金属イオンの溶出量が増加することが示された。Fig. 1.4 に示したとおり、水の物性は圧力の上昇に伴って大きく変化する。金属の腐食は溶液の電気的性質と大きくかかわりがあることが知られており(Deliville *et al.*, 2003)、本条件においても圧力の上昇に伴うイオン積の上昇などによって反応器腐食が促進された可能性がある。このような腐食による金属イオンの溶出は、メタノールの分解に影響を与える可能性があるため、できるだけ腐食を起こさないような条件で実験を行うことが望ましい。そこで、以降の実験においてはメタノール濃度および過酸化水素濃度を小さくし、反応温度も低めに設定することで反応管内の酸化環境を温和にすることによって、腐食をできるだけ抑えて実験を行うこととした。

反応温度 400°C、メタノール初期濃度(常温常圧溶液混合後)1.15 mmol/L、過酸化水素濃度(常温常圧溶液混合後)4.46 mmol/L(酸素/メタノール比約 1.3)として実験を行った。Fig. 5.4 にメタノール転化率の挙動を示す。依然として、流通式管型反応装置の場合と比較して転化率が大きいものの、解析可能な転化率を得ることができた。反応後の溶液に関しても、目視において着色は確認できず腐食状況も改善されたと示唆された。そこで、溶出金属イオン濃度をFig. 5.5 に示す。溶出金属イオン濃度は最大でも0.7 ppm程度にとどまっており、金属イオンの溶出を抑制することができた。したがって、以降は混合後の濃度が同じとなるように溶液を調製し、実験を行った。

5.3 メタノール転化率の温度依存性

反応温度 400、420、440°Cにおいて、メタノール初期濃度(常温常圧混合後)1.15 mmol/L、過酸化水素初期濃度(常温常圧混合後)4.46 mmol/Lの条件で実験を行った。ここで、本研

究においては、各温度で圧力をそろえた実験を行っていない。そこで、あらゆる圧力において実験した結果をすべてプロットしたものをFig. 5.6 に示す。温度の上昇に伴い転化率が上昇することが確認された。ここで、前節と同様反応が擬一次であると仮定して、擬一次プロットによる解析を行った。結果をFig. 5.7 に示す。ただし、400°Cのデータに関しては点数が少ないため解析から除外した。このプロットにおいては圧力を変えた実験も含まれているため、見かけ上データのばらつきが大きい。速度定数のオーダーを見積もることは可能と考え、このプロットの傾きから各温度における擬一次速度定数を算出した。各温度における、擬一次速度定数をTable 5.1 に示す。このデータを用い、二点の傾きからこの反応装置におけるメタノール分解反応の活性化エネルギーを算出したところ、みかけの活性化エネルギーは 1.5×10^2 kJ/molとなった。二点の傾きから求めたため誤差は比較的大きいと考えられるものの、Table 1.1 に示した既往の文献の値と大きく外れる値ではないことがわかった。したがって、本装置においても多少転化率は高いものの、既往の文献と比較して妥当な活性化エネルギーを算出することができた。よって、本実験においても、擬一次プロットによる速度論的解析は有効であると考え、以下同様に解析を行った。

5.4 メタノール転化率の圧力依存性

反応温度 420°Cにおいて、様々な圧力(34 – 100 MPa)において、流速を変化させることにより滞留時間を変化させ、圧力依存性に関する検討を行った。条件は 5.3 に示したとおりである。Fig. 5.8 にメタノール転化率の圧力依存性を示す。短い滞留時間および長い滞留時間で多少データにばらつきがあるものの基本的には直線的に転化率が推移している様子が読み取れる。ここで、15 s以降の長い滞留時間においてプロットが不連続になっている。この領域ではReynolds数が 3000 付近の遷移域であり、乱流が達成されず混合が不十分であったために転化率が減少した可能性がある。そこで、以降の解析ではこの範囲のプロットを除外して解析を行った。以上を踏まえ、反応温度 420°Cにおけるメタノール転化率の圧力依存性についての擬一次プロットを行った。結果をFig. 5.9 に示す。なお、反応圧力 42 MPaの場合については、プロット点数が少ないため本解析には用いなかった。図より比較的よい直線性が得られ、擬一次による解析は妥当であると考えられる。このプロットの傾きから、各圧力

条件におけるメタノール分解の擬一次速度定数を算出した。結果をTable 5.2 に示す。このデータを用い、4.5と同様にして活性化体積の評価を行った。Fig. 5.10 に $\ln(k' [s^{-1}])$ の圧力依存性を示す。流通式管型反応装置の場合と比較して多少緩やかではあるものの、反応の圧力依存性が確認された。この傾きから活性化体積を算出したところ、みかけの活性化体積は $-3.3 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となり、流通式管型反応装置の値 ($-6.0 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{mol}$)と比較して小さい絶対値となった。ただし、後者は実験条件の都合上小さな転化率領域で解析を行っており、反応誘導期の情報を多く含んでいる可能性がある。したがって、本実験での値は比較的妥当であると推察される。Akiya and Savage(2000)が密度汎関数法で求めた H_2O_2 の単分子分解反応における水分子存在下での活性化体積は同様の密度領域において $\pm 2 \times 10^{-1} \text{ cm}^3/\text{mol}$ 程度と報告されており、本研究の実験結果はこのオーダーと合致するものとなっている。この反応はメタノールの酸化分解のサイクルを担う重要な反応のひとつであり、この反応の圧力依存性が、みかけの圧力依存性となって現れている可能性がある。ただし、この計算結果に関しては誤差が大きいこと、実験そのものの誤差も比較的大きいことなどから、更なる検討が必要であるといえる。しかしながら、このように大幅に圧力を操作することによって、広い範囲での圧力依存性を検討することで、素反応の圧力依存性と関連付けられる可能性が示された。しかし、素反応自体の水密度依存性などに関する報告例は少なく、これらに関しては別途検討する必要がある。どのような素反応を解析するかについては、素反応シミュレーションによる素反応解析を通じて、キーとなる反応を抽出することが手がかりになると考えられる。

また、反応温度 440°C においても同様に圧力依存性の検討を行った。メタノール転化率の圧力依存性をFig. 5.11 に示す。 440°C においても圧力の上昇に伴い転化率が上昇することが確認された。また、滞留時間が長い条件では転化率が直線から外れる傾向が明らかとなったが、これは 420°C の場合と同様に、混合状態が不十分であったと考えられるため、以降の解析では12 s以降のデータを割愛して、議論を行った。これを踏まえて、擬一次プロットならびに擬一次プロットの傾きから得られたメタノール分解の擬一次速度定数をそれぞれFig. 5.12、Table 5.3 に示す。このデータを用いて、活性化体積の評価を行ったところ、みかけの活性化体積は $-1.0 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と算出され、 420°C の場合と比較して小さな絶対値とな

った。440°Cの場合は二点の傾きによる解析であるため、誤差を多く含んでいる可能性がある。ただし、活性化体積のオーダーは一致しており、高い温度においても圧力上昇にともなう反応促進が起こっていることが確認された。

以上の実験および解析から実際に圧力の上昇に伴って、メタノールの転化率が上昇することが明らかとなった。しかし、本系で現れた結果が素反応の圧力依存性ならびに水濃度効果だけのものなのか、あるいは水分子による遷移状態の安定化などの水の溶媒的效果が関わっているかについては不明である。そこで、本研究では素反応シミュレーションによって、メタノールの超臨界水酸化反応の素反応解析を行った。第六章で素反応シミュレーションを用いた解析ならびに考察を本節の実験結果を併せながら、メタノール転化率の促進機構について議論を行う。

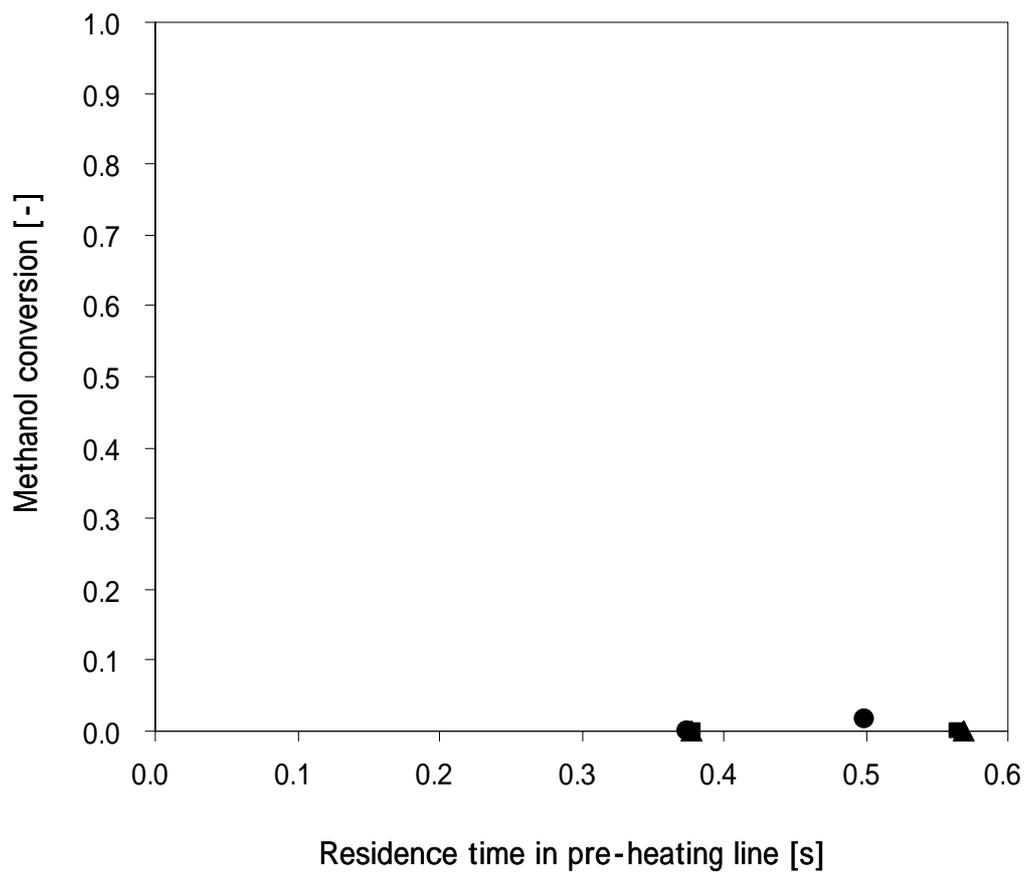


Fig. 5.1 通電ラインにおけるメタノールの分解挙動(420°C)

34 MPa

71 MPa

100 MPa

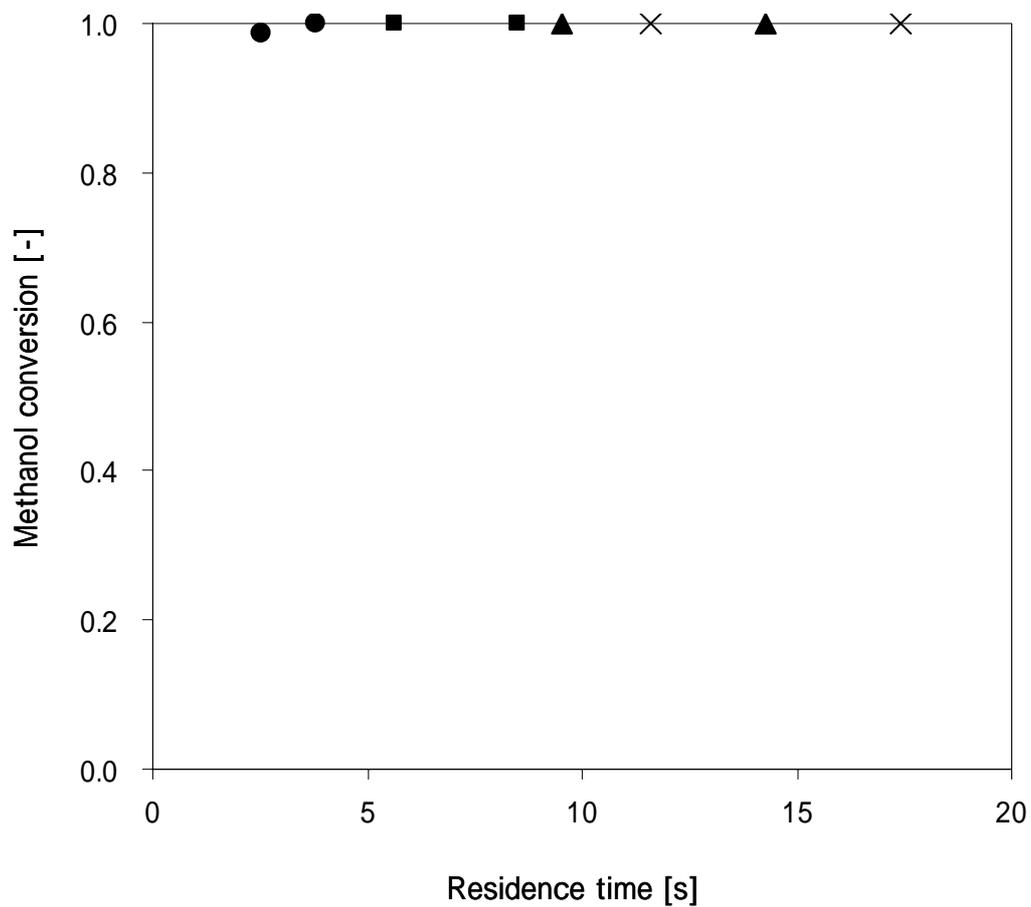


Fig. 5.2 メタノール転化率の圧力依存性(500°C)

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 10.9 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 330 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

30 MPa

50 MPa

75 MPa

× 100 MPa

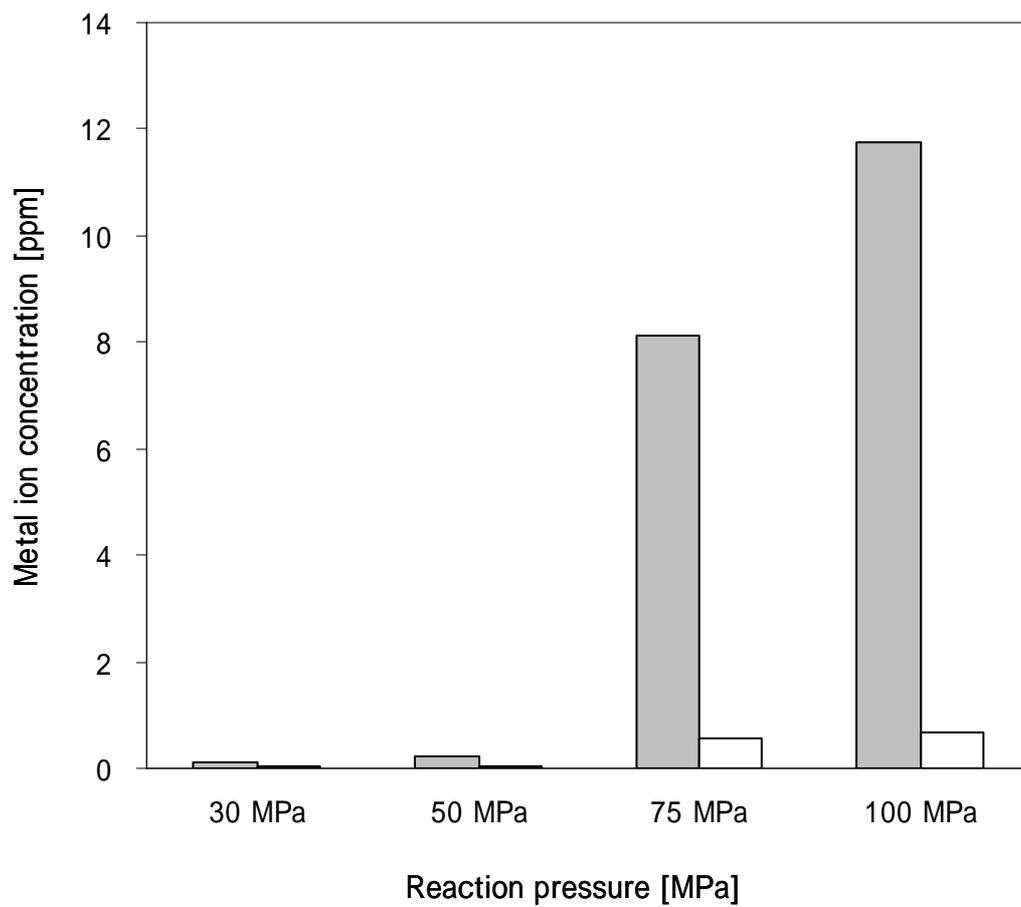


Fig. 5.3 溶出金属イオン濃度の圧力依存性(500°C)

Cr Ni

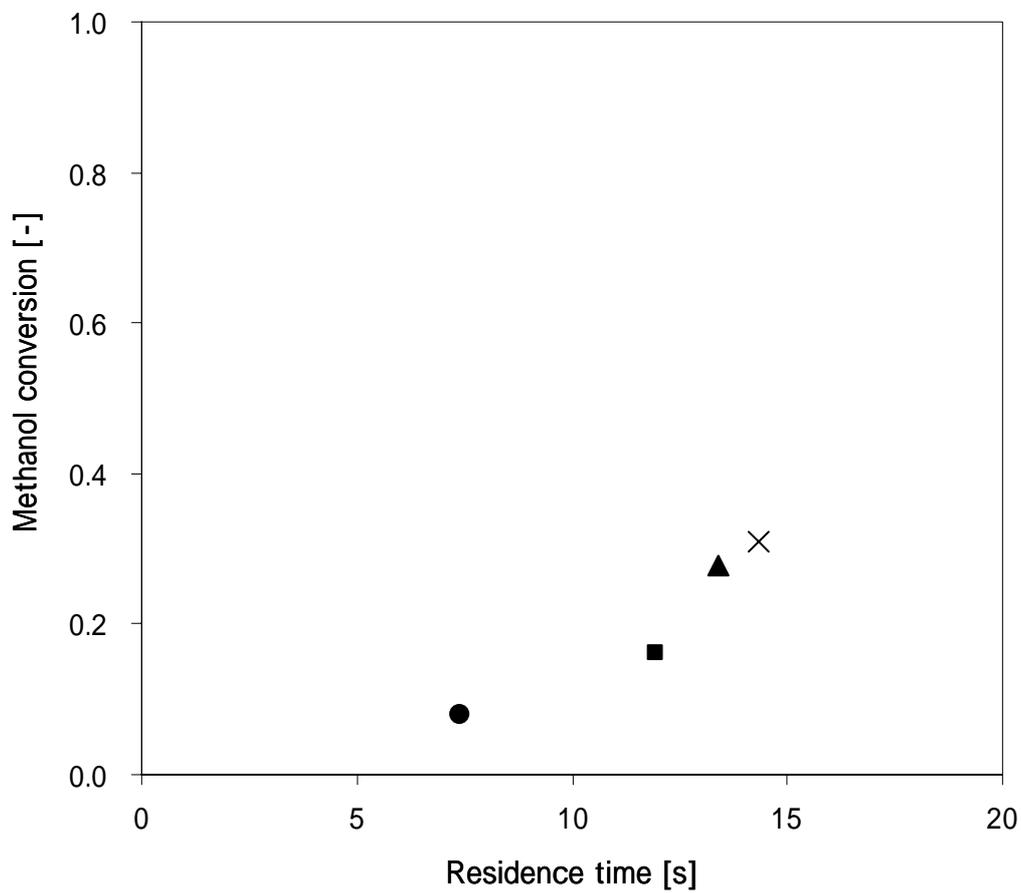


Fig. 5.4 メタノール転化率の圧力依存性(400°C)

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.15 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.46 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

30 MPa

50 MPa

75 MPa

× 100 MPa

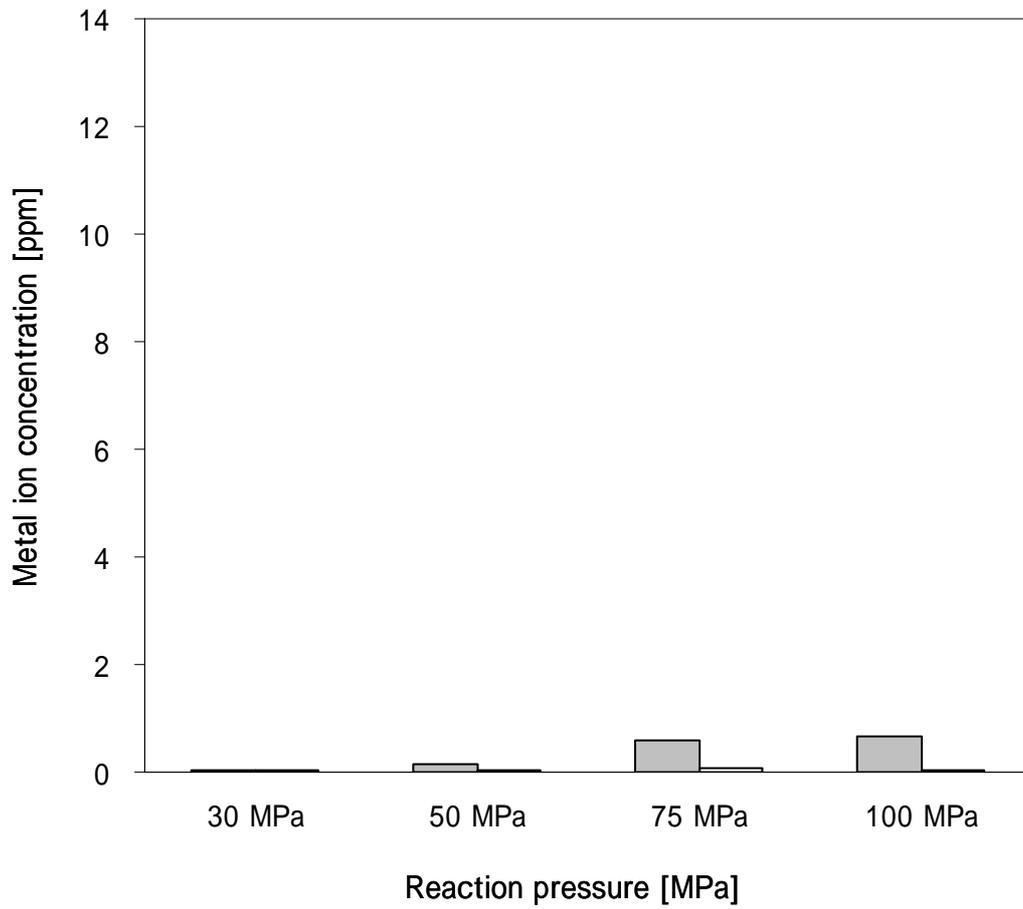


Fig. 5.5 溶出金属イオン濃度の圧力依存性(400°C)

Cr Ni

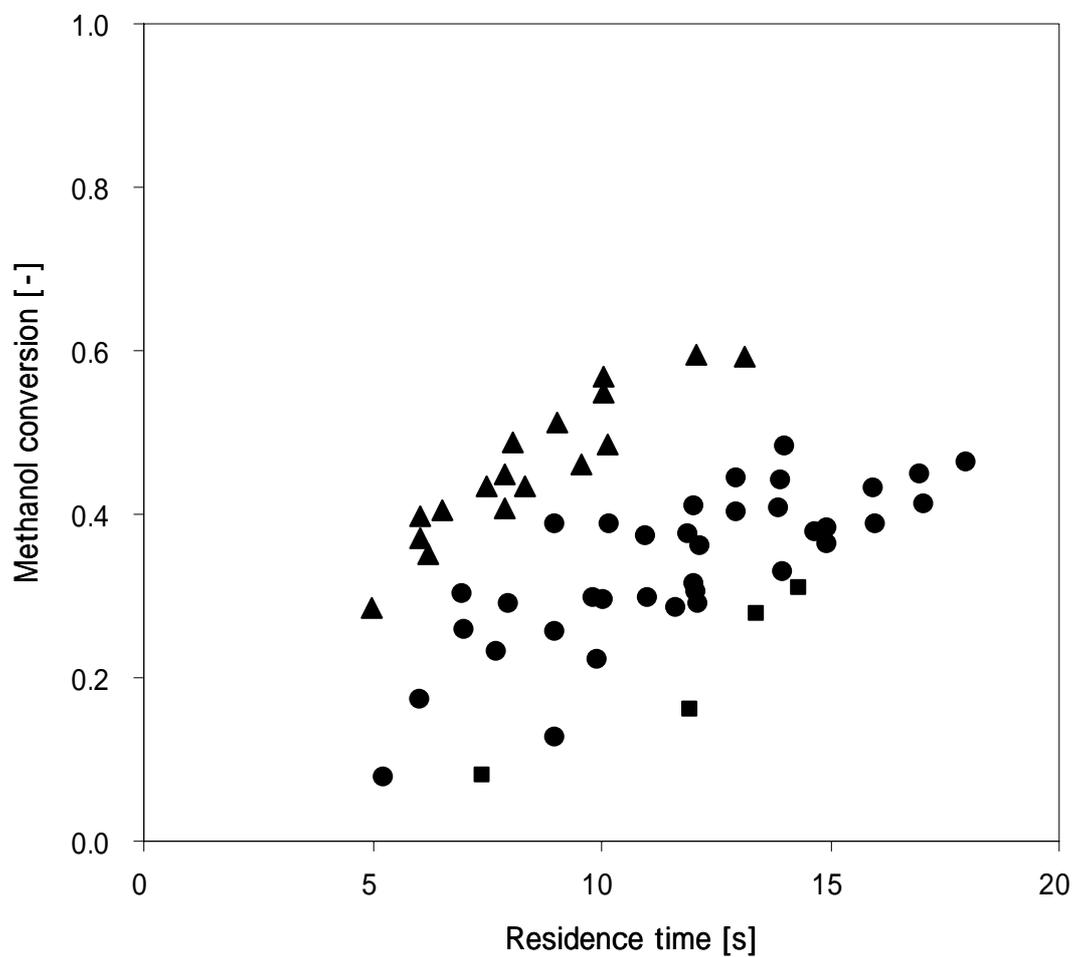


Fig. 5.6 メタノール転化率の温度依存性

$P = 34 - 100$ MPa

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.15$ mmol/L (常温常圧混合後)

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.46$ mmol/L (常温常圧混合後)

400°C

420°C

440°C

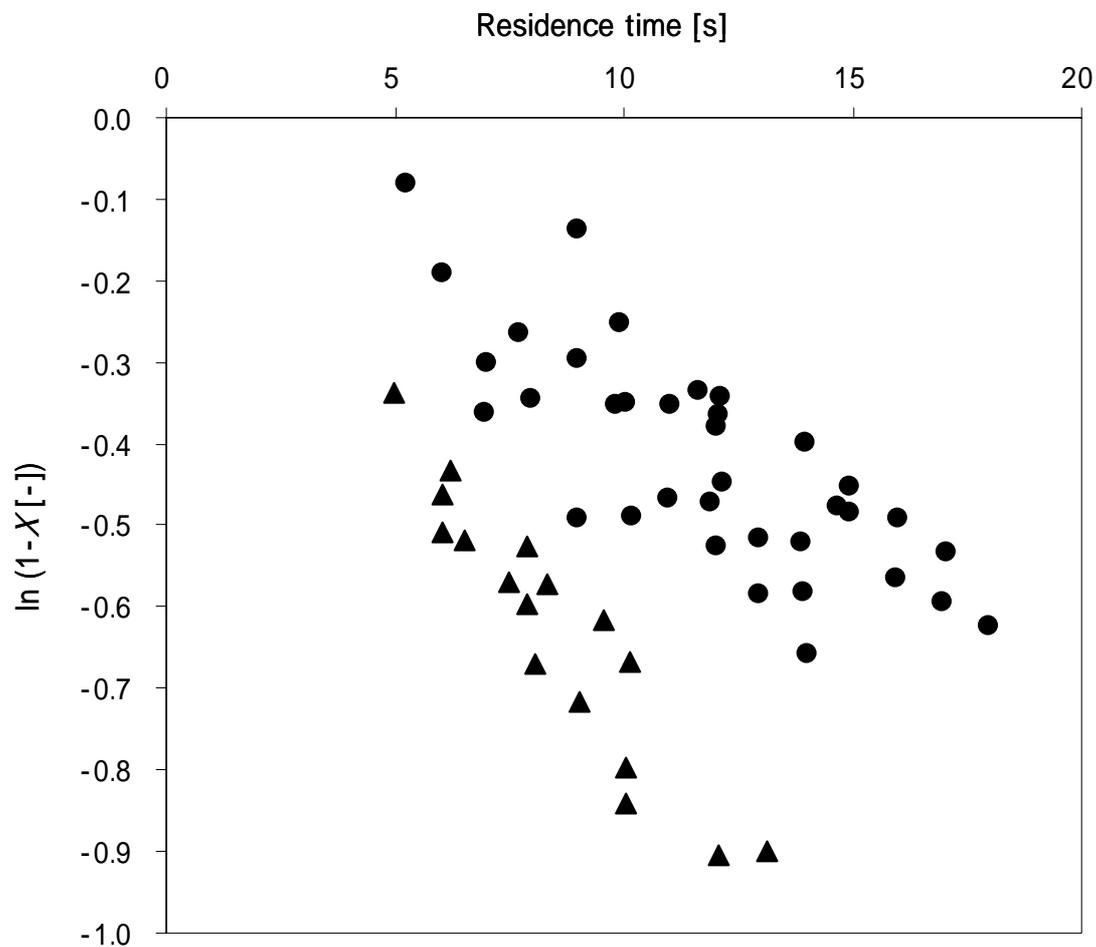


Fig. 5.7 擬一次プロットの温度依存性

420°C

440°C

Table 5.1 擬一次速度定数の温度依存性

Temperature [°C]	Pseudo-first order rate constant [s ⁻¹]
420	3×10^{-2}
440	7×10^{-2}

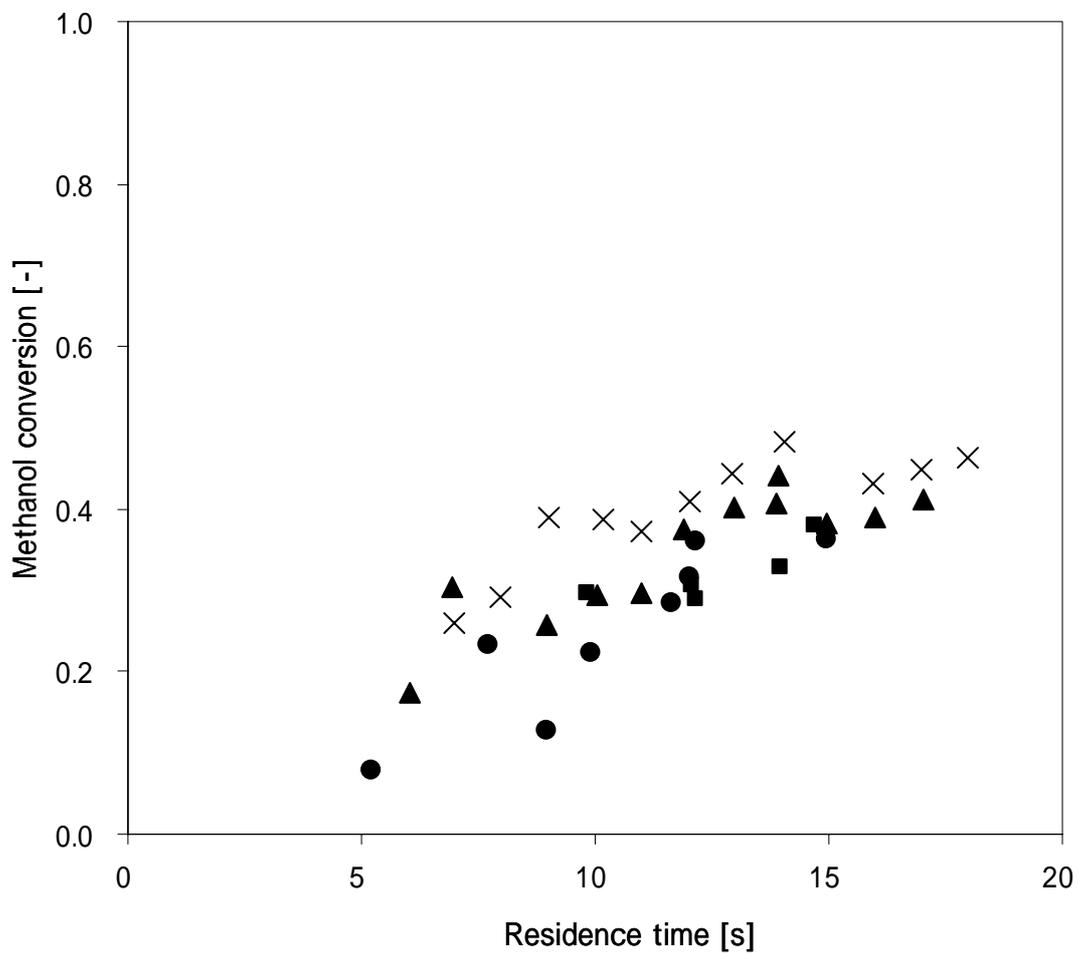


Fig. 5.8 メタノール転化率の圧力依存性(420°C)

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.15 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.46 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

34 MPa

42 MPa

71 MPa

× 100 MPa

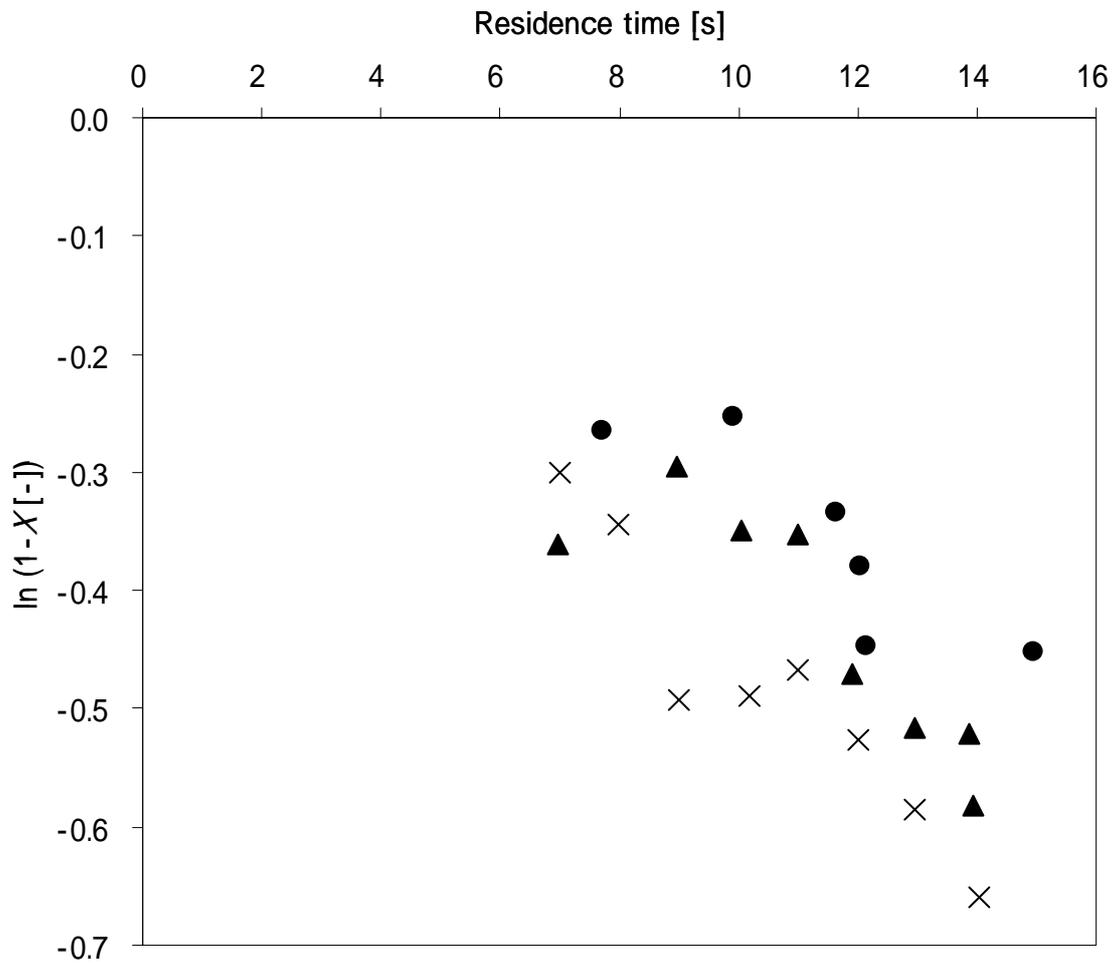


Fig. 5.9 擬一次プロットの圧力依存性(420°C)

34 MPa 71 MPa × 100 MPa

Table 5.2 擬一次速度定数の圧力依存性(420°C)

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

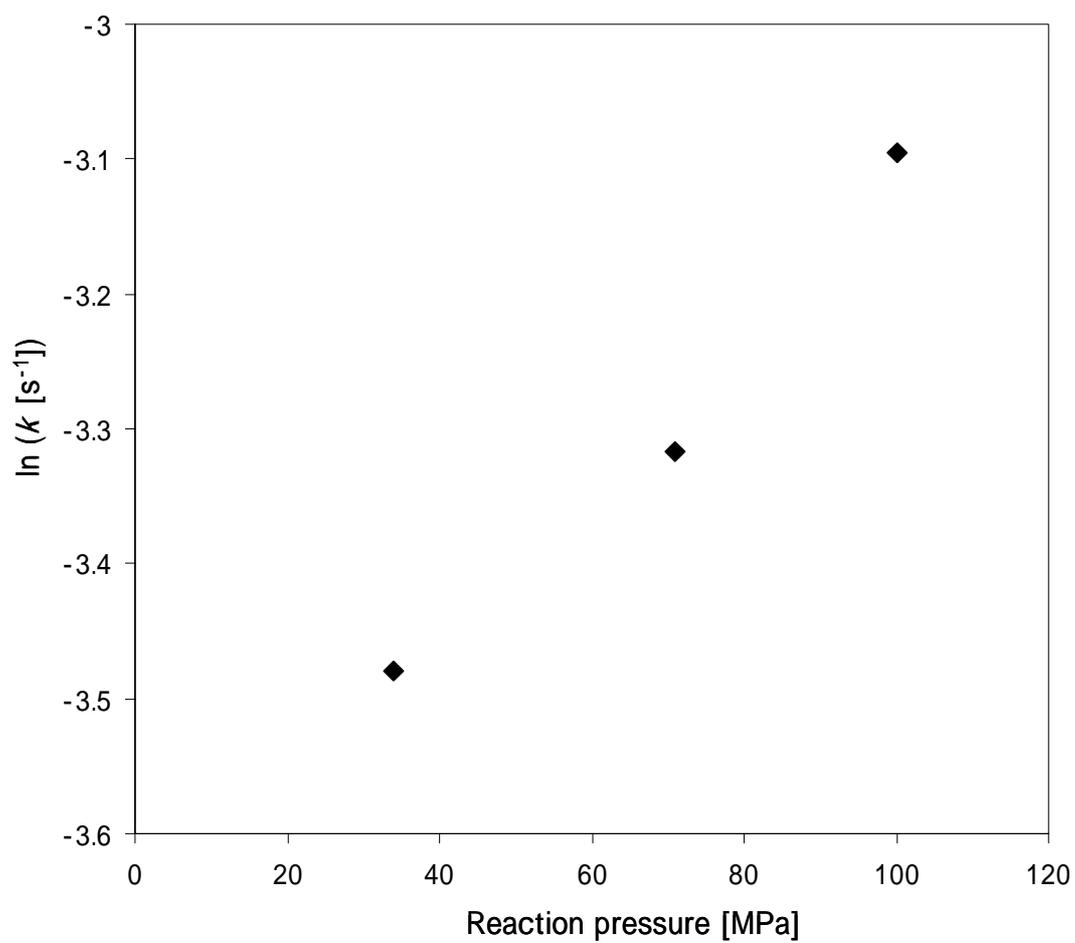


Fig. 5.10 擬一次速度定数の圧力依存性(420°C)

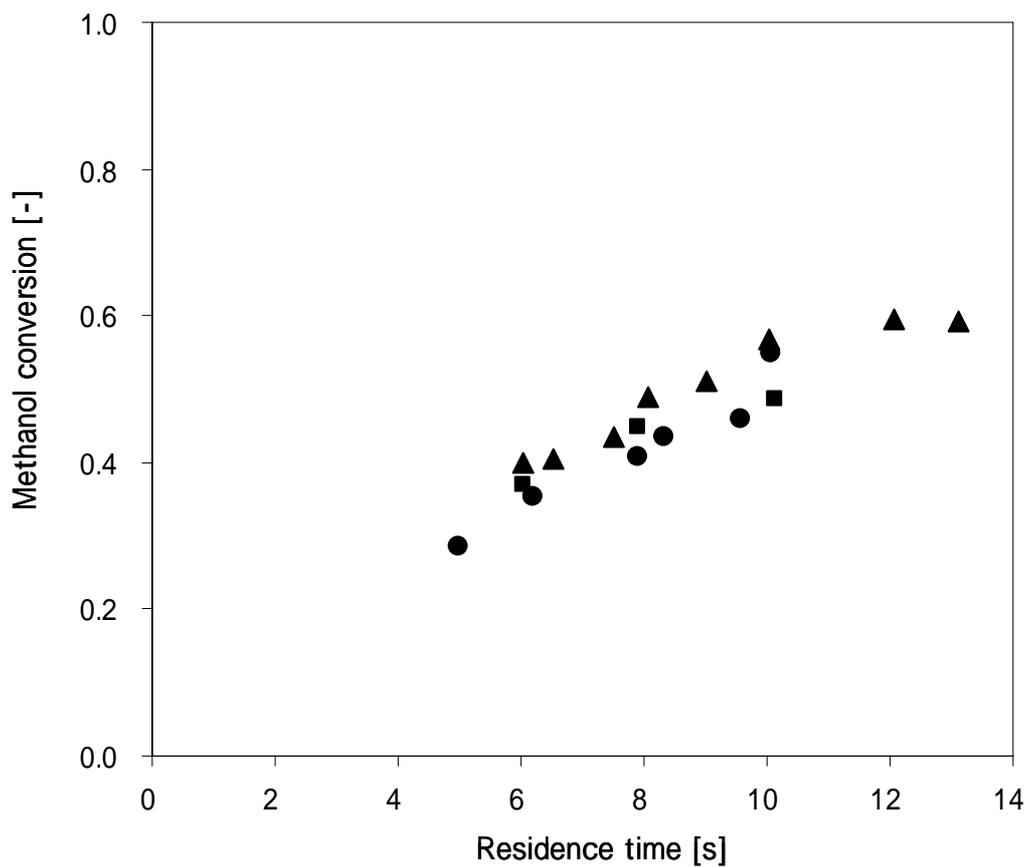


Fig. 5.11 メタノール転化率の圧力依存性(440°C)

$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.15 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4.46 \text{ mmol/L}$ (常温常圧混合後)

39 MPa

51 MPa

86 MPa

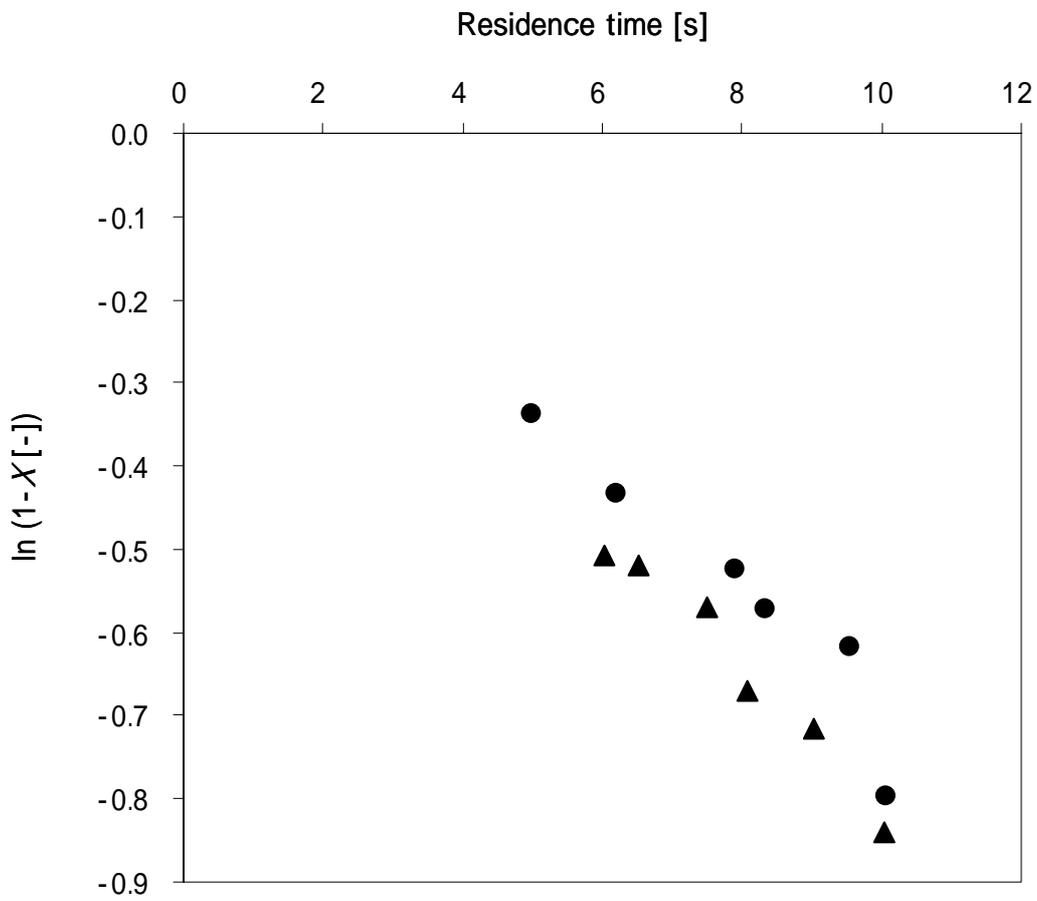


Fig. 5.12 擬一次プロットの圧力依存性(440°C)

39 MPa

86 MPa

Table 5.3 擬一次速度定数の圧力依存性(440°C)

Pressure [MPa]	Pseudo-first order rate constant [s^{-1}]
39	7.7×10^{-2}
86	8.4×10^{-2}

第六章 素反応シミュレーションを用いた メタノール分解促進機構の考察

本章では素反応シミュレーションを用いたメタノールの超臨界水酸化反応の素反応解析を行い、実験結果との比較もまじえながら、メタノールの超臨界水酸化反応における水密度依存性の解明を行っていく。まず、みかけのメタノール分解反応について、超高压反応装置における実験の解析結果と比較し、みかけの反応の圧力(水密度)依存性について議論する。素反応シミュレーションにおいては、基本的に熱力学のデータと素反応速度定数を用いて反応を再現するものであり、水の溶媒効果については考慮されない。したがって、水の効果としては、水が反応物として与える影響、水が第三体として与える影響などは考慮されるが、素反応速度定数の圧力依存性、拡散の効果、イオニックな反応場である影響、素反応の遷移状態の安定化といったような効果については考慮されないために留意が必要である。しかし、実験結果と組み合わせた検討を行うことによって、水の溶媒的な効果がどの程度寄与しているのかといったことが評価可能である。次に、ラジカル濃度の解析を行うことで、メタノールの分解反応が水密度依存性を持つ要因について考察を行う。さらに、誘導期における水密度による反応促進効果に着目して、誘導期における反応促進メカニズムについて素反応速度解析の結果をもとに考察を行った。

6.1 メタノール転化率の水密度依存性

超高压実験装置における実験結果との比較を行うために、超高压実験で行った条件で、素反応シミュレーション解析を行った。ただし、メタノールの初期濃度に関しては、反応条件で $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 7.4 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{O}_2]_0 = 1.48 \text{ mmol/L}$ とした。超高压実験においてはタンク濃度を固定しているため、実験条件における初期濃度は圧力によって異なる。しかし、今回の検討では圧力の変化が大きく、初期濃度の変化に対して水の濃度効果が高いと考えられたため、初期濃度の依存性については無視できるものと考えられる。なお、実験条件での各初期濃度は圧力 100 MPaのときに計算と一致するようにした。

Fig. 6.1 にシミュレーションにおけるメタノール転化率の水密度依存性を示す。メタノールの反応率の絶対値が超高圧実験に比較して小さいものの、水密度の上昇に伴って、メタノールの分解が促進される傾向を再現することができた。しかし、圧力の上昇に伴うメタノール分解反応の促進効果は高圧になるほど緩やかになっており、これはシミュレーションにおいては水密度の効果のみが考慮されるためであると考えられる。次に反応の詳細を検討するために、メタノールの分解反応について擬一次プロットを行った。Fig 6.2 に結果を示す。この結果から(4-4)の関係を用いて、メタノール分解の速度定数ならびに誘導期を算出した。その結果を Table 6.1 に示す。この結果から計算においてもメタノールの分解反応速度定数は圧力(水密度)上昇とともに増大することが明らかとなった。また、反応誘導期は高圧(高水密度)ほど大きく減少しており、メタノールの反応促進に大きく寄与している可能性が示された。反応速度定数について、その水密度依存性を検討するために水密度に対するプロットを行った。結果を Fig. 6.3 に示す。計算において、水密度に対してほぼ直線的に速度定数が増大することから、計算においては水密度(水濃度)が反応に与える影響が支配的であると考えられる。一方、実験値については、水密度の高い領域で急激に速度定数が増大しており、水密度だけでは説明できない効果が現れていると考えられる。

次に圧力依存性を見積もるために、 $\ln(k' [s^{-1}])$ の圧力依存性を計算し、プロットした結果を実験結果と併せてFig. 6.4 に示す。ただし、CHEMKINでの計算においては水密度を併せるために圧力を補正して入力している。そこで、本プロットにおいてはCHEMKINの計算における圧力は補正後の入力圧力として整理した(その他の解析ではすべて水密度で整理している)。計算値は低圧領域と高圧領域で傾きが変わっていた。そこで、前者と後者でそれぞれ傾きを算出し、低圧領域と高圧領域における活性化体積を算出した。ただし、本来、CHEMKINにおける解析には素反応の圧力依存性は考慮されておらず、活性化体積は定義されないはずである。しかし、水密度の上昇による濃度効果により、見かけ上圧力依存性が見えていると考えられる。この水の濃度効果による仮想的な活性化体積を評価するために、プロットの傾きから仮想的な活性化体積を算出したところ、 $-1.4 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ となった。これが、水密度による仮想的な活性化体積とすれば、実験値 $-3.3 \times 10^1 \text{ mol}/\text{cm}^3$ との差、すなわち、 $-1.9 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ は水密度の影響を含んでいない見かけの活性化体積を表

すはずである。ただし、実験誤差およびシミュレーションの精度から考えて、オーダー程度の議論にまでしか至らないと考えられる。なお、高圧部分で実験値の方が値が大きくなる傾向にあるが、これは実験において、高圧になるにしたがって、水の濃度効果以外の効果、例えば素反応の圧力依存性が顕著に寄与してきたためであると考えられる。

6.2 ラジカル濃度解析による反応促進機構の検討

本検討では、化学種の濃度およびその素反応の速度の水密度依存性を議論することによって、メタノールの分解反応の促進機構の詳細を明らかにする。本検討では前節と異なる条件で検討を行った。反応温度を 500°C とし、各反応条件で $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.0 \text{ mmol/L}$ 、 $[\text{O}_2]_0 = 2.0 \text{ mmol/L}$ となるように原料投入量を設定した。圧力は水密度が 115, 257, 528 kg/m^3 になるように、事前に計算をして入力した。この条件におけるメタノール転化率の水密度依存性は Fig. 6.5 に示すとおりである。この温度領域においても、水密度の上昇とともにメタノールの転化率が上昇する傾向を再現することができた。

メタノールの分解反応に関しては OH および HO_2 が反応の連鎖担体として重要であるという報告がなされている (Brock *et al.*, 1996)。本研究における計算条件における素反応速度解析においても、誘導期以降の滞留時間において、以下に示す三つの反応が支配的であった (なお素反応式に示す番号は Appendix に示した素反応式の番号と対応している)。



ここで、メタノールの反応率が 70% となる点において各素反応の反応速度および $[\text{OH}]$ 、 $[\text{HO}_2]$ とその比 ($[\text{OH}]/[\text{HO}_2]$) の水密度依存性をまとめた表を Table 6.2 に示す。正味のメタノ

ール消費速度のほぼ 100%をこの三つの素反応で説明可能であることが示された。また、水密度依存性に関しては水の密度の上昇に伴って、各ラジカルの濃度、および反応速度が増大していることがわかる。特に[OH]の上昇が顕著であり、水密度の上昇に伴って[HO₂]に対する[OH]の割合が増加していることがわかる。濃度と反応速度の関係からも明らかとなり、OHはHO₂と比較して反応性の高い活性種であり、水密度の上昇に伴いOHの割合が増加したために反応が促進されたと考えられる。

次に、メタノール濃度に対する各素反応の感度解析を行った。メタノールの消費に関連して感度係数の絶対値が高いものとしては上記の三つの反応(R52、53、54)に加えて以下の反応が挙げられる。水密度の条件ごとに感度係数をまとめたものを Table 6.3 に示す。



特筆すべきことには、上記の四つの反応はすべてH₂O₂を含む反応であり、H₂O₂が重要な活性種であることがわかる。(R168)は他の反応と比較して感度係数が圧倒的に高く、総括の反応の律速をしている素反応であると考えられる。Fig. 6.6 に各ラジカル種の濃度を、Fig. 6.7 にメタノール消費反応の速度を示す。ここで、H₂O₂の濃度の挙動(Fig. 6.6(c))とメタノール消費反応の速度(Fig. 6.7)がよい一致を見せていることから、H₂O₂の挙動がメタノール分解反応に重要であることがわかる。

次にH₂O₂の主要な生成経路について素反応速度解析を行った。主要な生成反応は以下の二つが挙げられる。



それぞれの素反応の滞留時間に対する挙動をFig. 6.8 に示す。それぞれの反応速度が密度上昇とともに増大していることがわかる。ここで、(R171_{rev})に関しては比較的low水密度の条件(520°C、24.7 MPa)では主要な反応として考慮されていなかった(林, 2006)が、本条件では、滞留時間の比較的短い領域において、寄与が増大している様子が見られた。そこで、(R171_{rev})の速度 $r_{171\text{rev}}$ の(R167)の速度 r_{167} との比を転化率に対してプロットした図をFig. 6.9 に示す。特に低転化率時に(R171_{rev})の寄与が高密度条件で大きく、無視できなくなることがわかった。これは、(R171_{rev})に含まれる水の影響であると考えられる。すなわち、高水密度の条件では(R171_{rev})の擬平衡がH₂O₂の生成側へ傾くことにより、H₂O₂の生成が促進され、主要な反応経路のひとつになったものと考えられる。一方、(R171_{rev})と比較すると増大の割合は小さいが、(R167)に関しても水密度の増大に伴って反応速度が増大した。ただし、(R167)はHO₂の二次で利く反応であり、ラジカル連鎖反応のサイクルが促進されたことに伴うHO₂濃度の増大によるものであって、直接的に水の濃度が関係しているものではないと推察される。しかしながら、この反応の促進効果によってさらにH₂O₂の生成が促されているのは確かであり、このことはFig. 6.6(b)に示したHO₂の濃度の挙動とメタノールの消費反応の速度による相関関係があることから、理解できることである。また、Table 6.3 に示したとおり、R171の反応の感度係数は高水密度の時ほど高くなる一方、R167の感度係数は低くなっており、このことも高水密度条件で、R171_{rev}の反応の寄与が増大していることを裏付けている。

以上の検討から、メタノールの超臨界水酸化反応における主要な反応経路について、Fig. 6.10 メタノールの消費は主にOHによる水素引き抜き反応(R52、R53)によって進行する。水素を奪われたCH₃O、CH₂OHなどのラジカルはO₂との反応によって、HO₂を生成する(R32、R92)。従来の条件ではこのHO₂は自己不均化反応(R167)でH₂O₂を生じ、H₂O₂が単分子分解(R168)によってOHを生成するといった経路が支配的であったが、より高水密度場においては、HO₂は反応場中のH₂Oと反応してH₂O₂を生成しながら、OHを生成する(R171_{rev})。こ

の反応は H_2O_2 の生成をしながら、メタノール消費反応に重要なOHを生成するいわばバイパス的な反応であり、この反応が高水密度場において促進されることによって反応全体が促進されたものと考えられる。

6.3 誘導期における反応促進機構

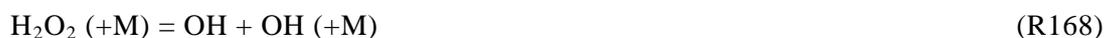
6.1で示したとおり、メタノールの分解反応の促進に誘導期の短縮効果が大きく寄与している可能性がある。そこで、本節では誘導期における分解反応の促進機構について、素反応速度解析をもとに検討した。誘導期に関してはメタノール初期濃度が高濃度のときに短くなるなどといった報告はあるが(Vogel *et al.*, 2005)、誘導期の増減に関する検討例は乏しく、特に水密度の依存性に関する詳細な報告例は、著者の知る限り、存在しない。本研究では水密度が誘導期の短縮に影響を与えていると考え、誘導期における詳細な解析をすることで、誘導期の短縮メカニズムについて検討を行った。

まず、本検討において、誘導期中でも特に反応初期に着目して、滞留時間 0.01 s の時点での素反応速度解析を試みた。計算条件は 6.2 の条件と同様である。

まず、メタノール消費反応に着目すると、以下の四つの反応が主要なものとして挙げられる。これらの反応速度を水密度ごとに整理して Table 6.4 に示す。



この中で(R49)はラジカル種に関わらず起きる反応であり、反応の開始にあたる反応である。これらの反応について、水密度依存性を検討すると、(R52)および(R53)に大きな水密度依存性があることがわかった。これらはともに OH が関わる反応であることから、OH の蓄積反応が重要であると考え、OH の蓄積反応に関する素反応速度解析を行った。その結果主要な反応は、



の三つであった。これらの反応速度を水密度ごとに整理してTable 6.5 に示す。誘導期以降ではこれらの反応速度は同等、もしくは低水密度では(R168)が支配的であるが、誘導期の初期に関しては(R171_{rev})の方が、1 オーダーほど反応速度が大きく、支配的な経路であることが明らかとなった。また、(R159_{rev})も(R168)と同等の寄与を示していることがわかる。ここで、(R171_{rev})はH₂OとHO₂の反応である。そこで、HO₂の生成に着目して解析を行ったところ、主要な蓄積反応は以下の四つであった。これらの反応速度を水密度ごとに整理してTable 6.6 に示す。



これらは、酸素による水素引き抜き反応であり、反応の水密度依存性は小さかった。なお、(R170_{rev})は第三章で部分拡散律速となる可能性を示したが、他の反応と比較すると寄与はそれほど大きくなく、実在系でも無視してよいと考えられる。次に、HO₂の使われ方に着目し、HO₂の消費反応を解析したところ、以下の二つの反応が支配的であった。また、これらの反応速度を水密度ごとに整理してTable 6.7 に示す。



水密度が小さい領域(115 kg/m³)においては(R54)が支配的または(R171_{rev})と同等の反応速度であるが、水密度が大きい領域では(R171_{rev})が大きくなり、水密度の増大とともにその寄与は増す。

以上の検討を踏まえて、反応誘導期におけるメタノール消費反応のメカニズムをFig. 6.11 にまとめる。まず、CH₃OHとO₂の反応(R49)によって、HO₂ラジカルが生成する。このHO₂は、CH₃OHからHを奪い、CH₂OHが生成し(R54)、これらがO₂と反応してHO₂を生成する(R92_{rev})といったサイクルが形成される。水の密度が高い条件ではこのサイクルに加えてHO₂とH₂Oの反応により、H₂O₂とOHを生成し(171_{rev})、生成したOHがCH₃OHからHを奪うというサイクルが新たに形成される。さらに、同時に生成したH₂O₂は単分子分解によってOH二分子を生成(R168)する重要な反応種であり、H₂O₂がある程度蓄積された段階で、誘導期から定常的な酸化反応へ移行する。すなわち、H₂O₂の蓄積を促進することによっても誘導期を短縮していると考えられる。つまり、(171_{rev})により、H₂O₂の蓄積による誘導期の短縮と、OH生成効率の増大による転化率上昇によって、みかけの反応が促進されていることが明らかとなった。

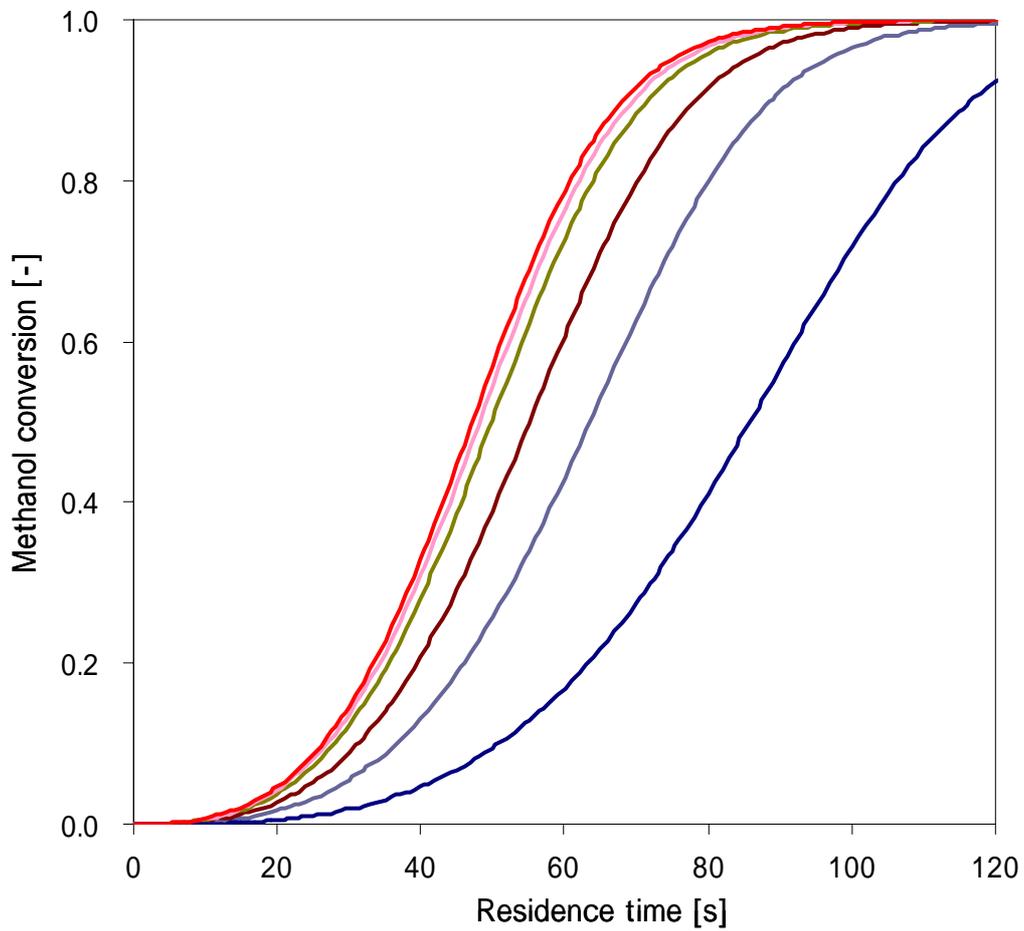


Fig. 6.1 メタノール転化率の水密度依存性(計算)

$T = 420^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 7.40 \times 10^{-1} \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 1.48 \text{ mmol/L}$

705 kg/m^3	662 kg/m^3	600 kg/m^3
450 kg/m^3	301 kg/m^3	131 kg/m^3

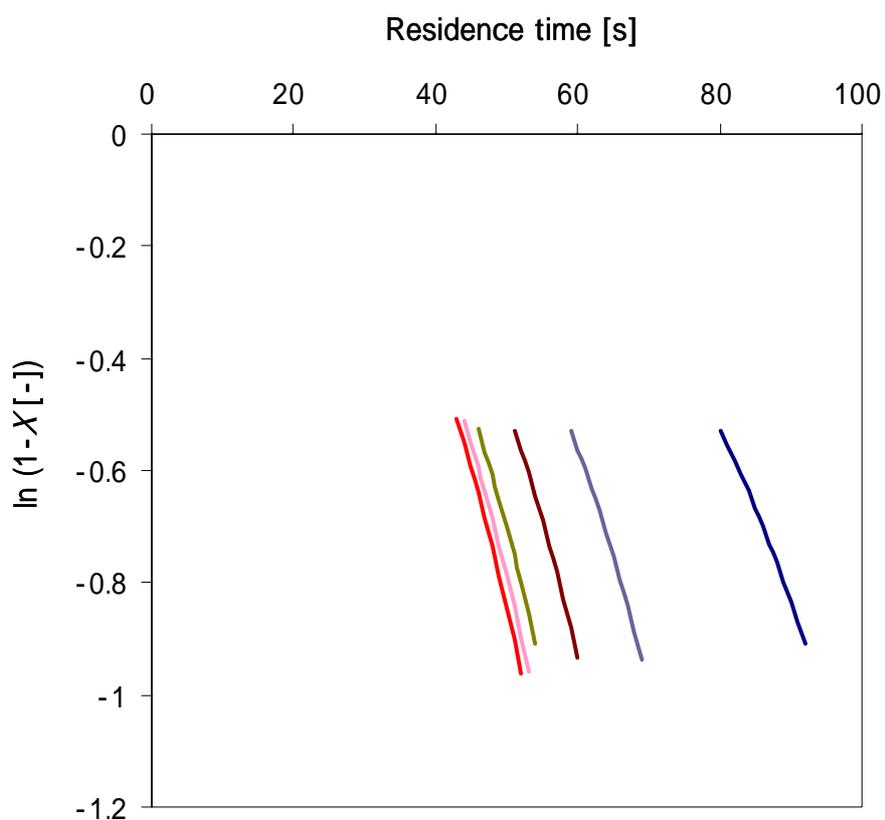


Fig. 6.2 擬一次プロットの水密度依存性(計算)

$T = 420^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

705 kg/m^3

662 kg/m^3

600 kg/m^3

450 kg/m^3

301 kg/m^3

131 kg/m^3

Table 6.1 擬一次プロットの水密度依存性(計算)

Pressure [MPa]	Water density [kg/m^3]	Pseudo-first order rate constant [s^{-1}]	Induction time [s]
25	131	3.2×10^{-2}	63.7
34	301	4.1×10^{-2}	46.2
42	450	4.5×10^{-2}	39.5
71	600	4.8×10^{-2}	35.3
100	662	5.0×10^{-2}	34.0
130	705	5.1×10^{-2}	33.2

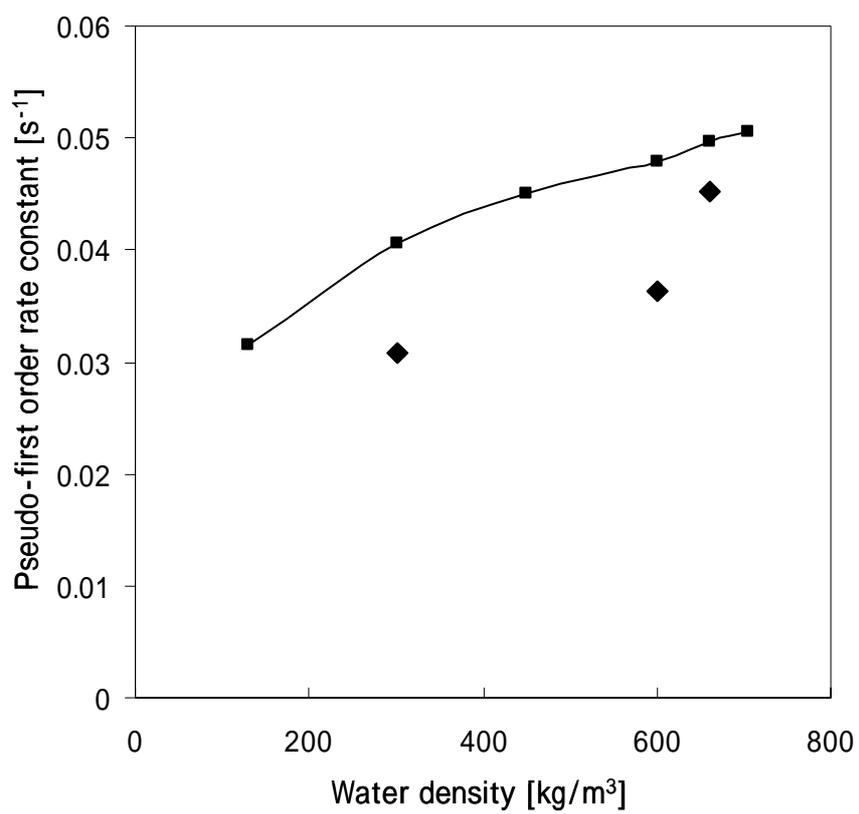


Fig. 6.3 擬一次速度定数の水密度依存性

$T = 420^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

計算値

実験値

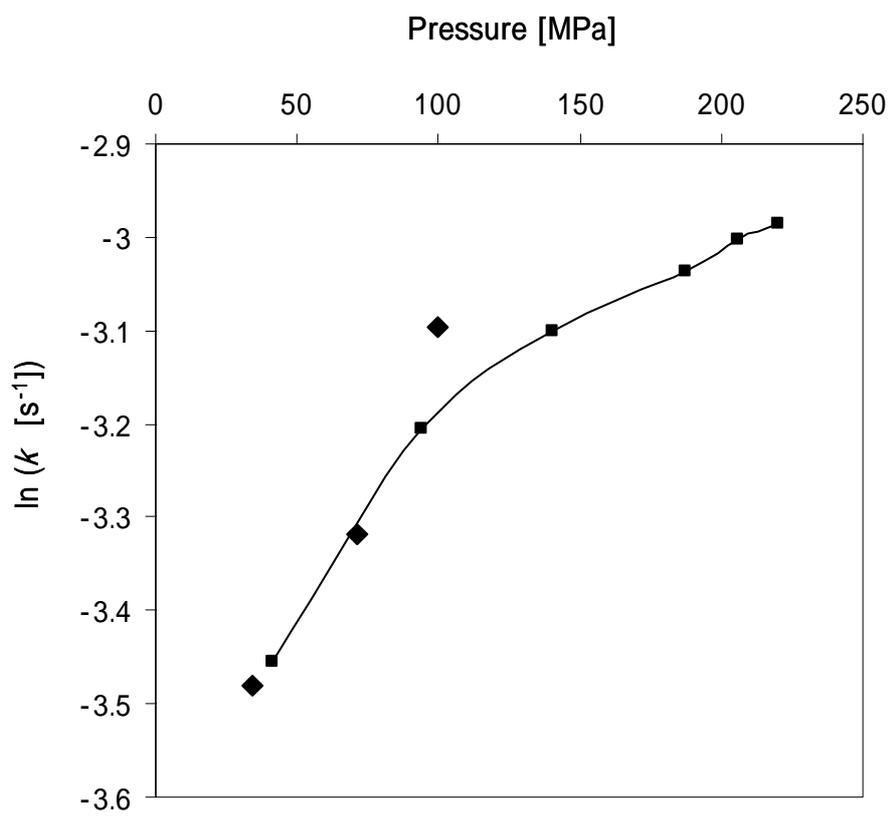


Fig. 6.4 $\ln(k [s^{-1}])$ の圧力依存性

$T = 420^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

計算値

実験値

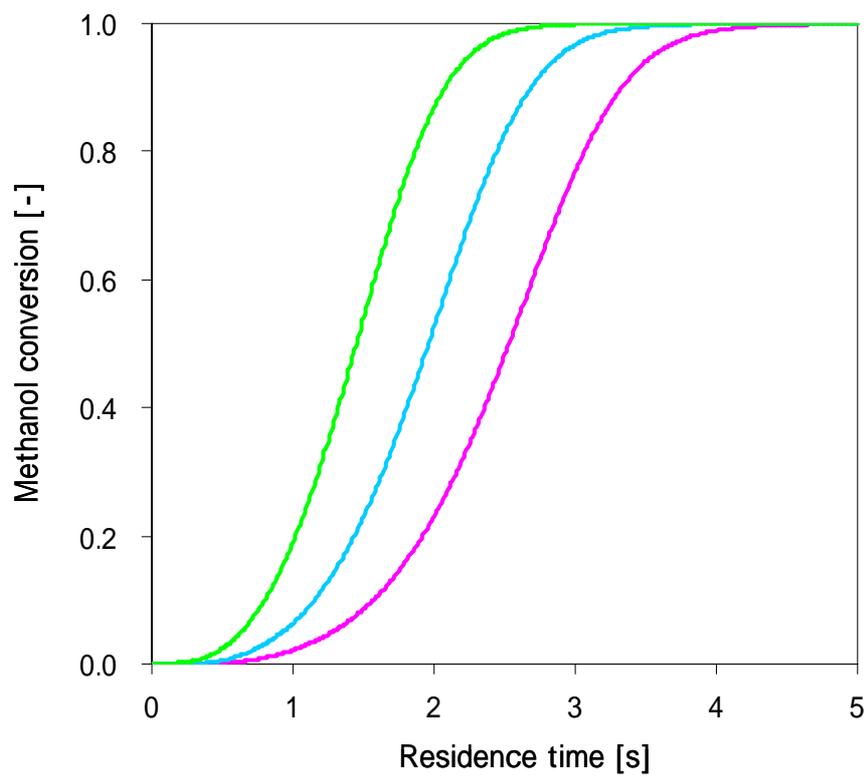


Fig. 6.5 メタノール転化率の水密度依存性(計算)

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

528 kg/m^3

257 kg/m^3

115 kg/m^3

Table 6.2 メタノール分解反応のラジカル濃度解析結果 (X = 0.7)

Pressure [MPa]	Water density [kg/m ³]	Residence time [s]	[OH] [mol/cm ³]	[HO ₂] [mol/cm ³]	[OH]/[HO ₂] [-]	Reaction number	ROP (negative) [mol/cm ³ /s]	Rate of ROP ^{*1} [%]	Sum ^{*2} [%]
30	115	2.87	2.71×10^{-10}	1.12×10^{-6}	2.42×10^{-4}	R52	3.2×10^{-7}	57.8	99.3
						R53	2.2×10^{-7}	39.8	
						R54	8.9×10^{-9}	1.6	
50	257	2.27	3.25×10^{-10}	1.18×10^{-6}	2.75×10^{-4}	R52	3.8×10^{-7}	62.4	99.2
						R53	2.2×10^{-7}	35.4	
						R54	9.3×10^{-9}	1.5	
100	528	1.71	4.11×10^{-10}	1.28×10^{-6}	3.21×10^{-4}	R52	4.9×10^{-7}	68.7	99.5
						R53	2.1×10^{-7}	29.3	
						R54	1.0×10^{-8}	1.4	

*1 正味のメタノール消費反応速度に対するその素反応の正味の反応速度の割合

*2 R52, R53, R54の正味の素反応速度の割合の和

Table 6.3 メタノール分解反応の感度係数の水密度依存性

Reaction Number	Reaction	Water density [kg/m ³]		
		115	257	528
R52	CH ₃ OH + OH = CH ₂ OH + H ₂ O	-0.50	-0.52	-0.53
R53	CH ₃ OH + OH = CH ₃ OH + H ₂ O	-0.32	-0.22	-0.13
R54	CH ₃ OH + HO ₂ = CH ₂ OH + H ₂ O ₂	-1.18	-0.68	-0.37
R93	CH ₂ O + HO ₂ = H ₂ O ₂ + HCO	-1.08	-0.80	-0.53
R167	HO ₂ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + O ₂	1.58	1.40	1.22
R168	H ₂ O ₂ (+M) = OH + OH (+M)	-3.31	-2.90	-2.49
R171	OH + H ₂ O ₂ = HO ₂ + H ₂ O	-0.96	-1.33	-1.50

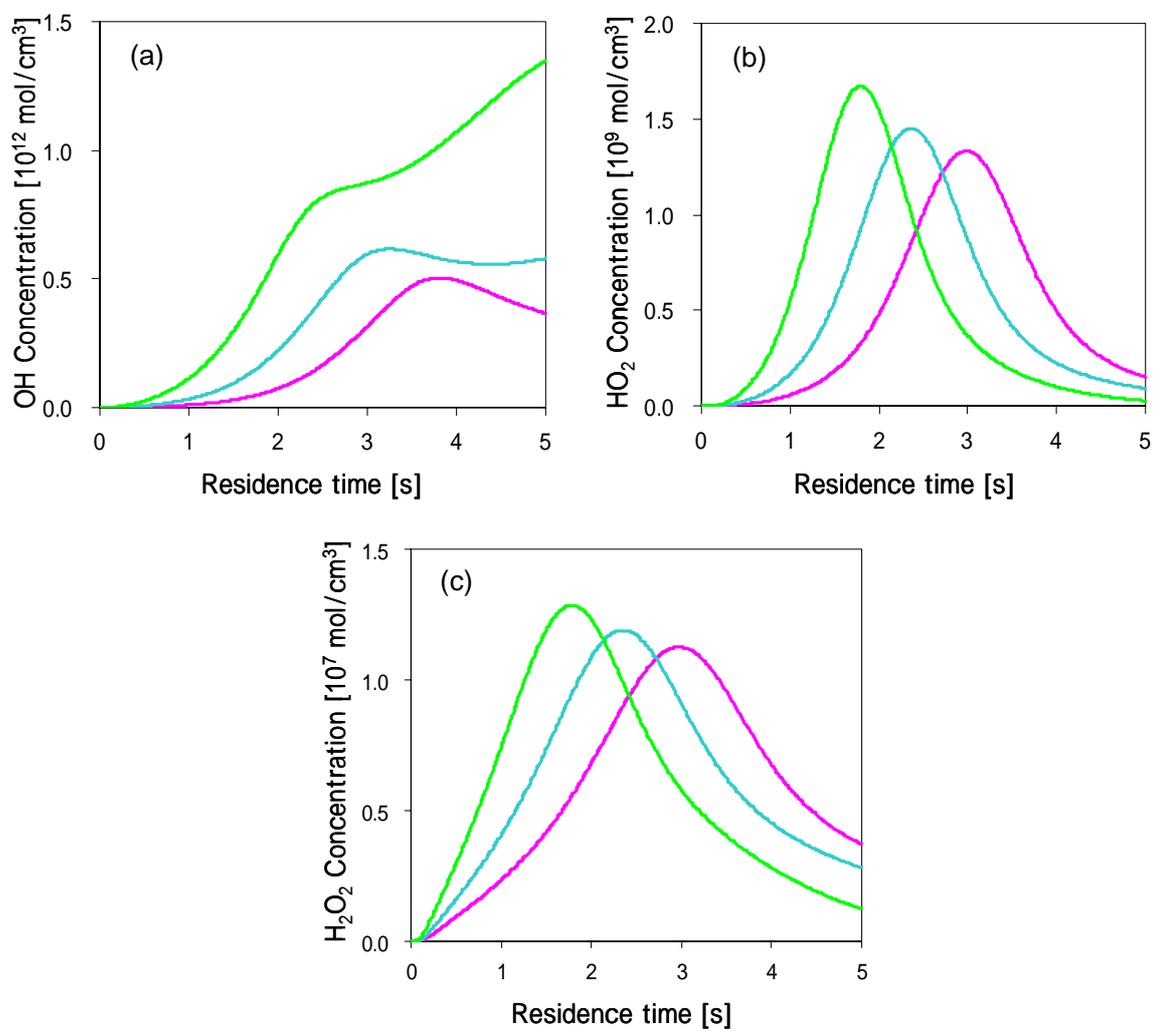


Fig. 6.6 各活性種の濃度の水密度依存性(計算)

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

(a) OH

(b) HO₂

(c) H₂O₂

528 kg/m³

257 kg/m³

115 kg/m³

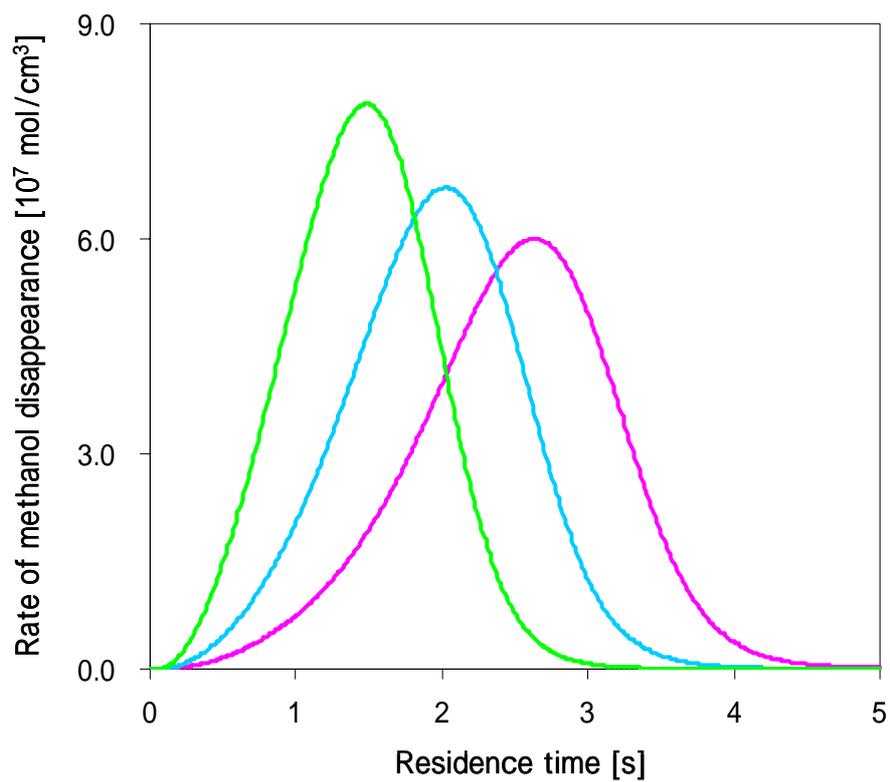


Fig. 6.7 メタノール消費反応の反応速度の水密度依存性(計算)

$T = 500^\circ\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

528 kg/m^3

257 kg/m^3

115 kg/m^3

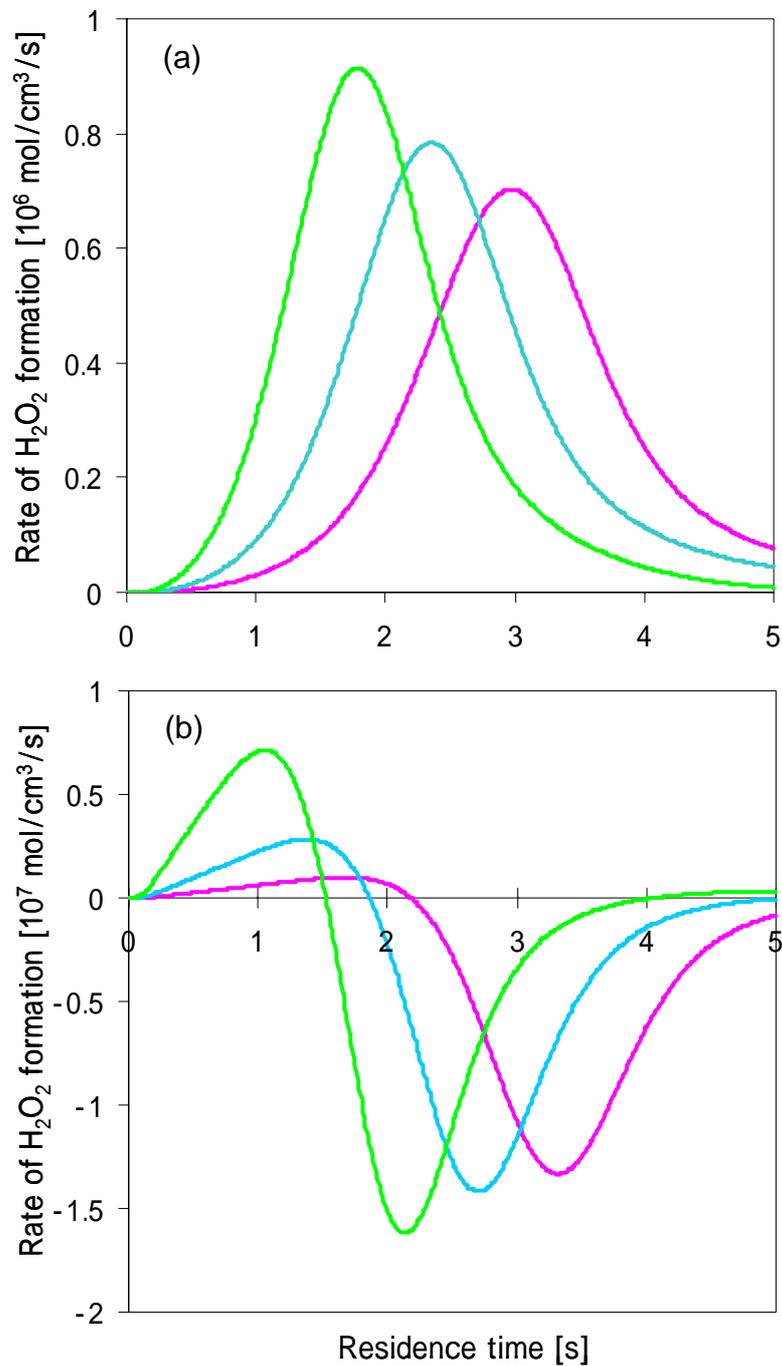


Fig. 6.8 主なH₂O₂蓄積反応の水密度依存性(計算)

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

(a) R167	(b) R171 _{rev}
528 kg/m^3	257 kg/m^3 115 kg/m^3

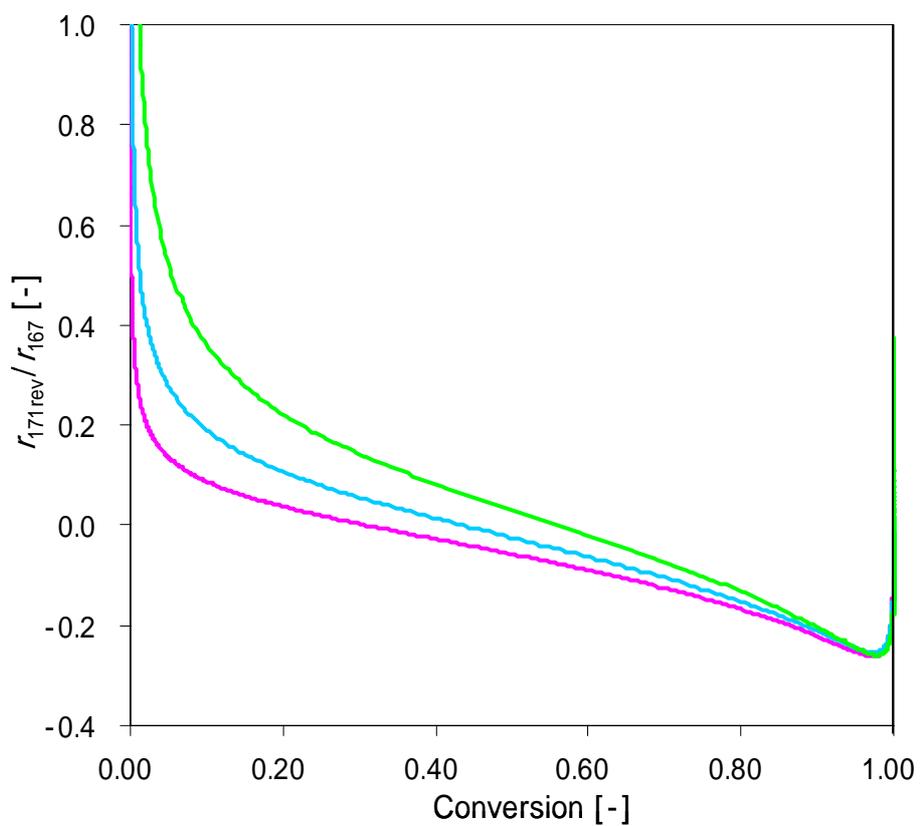


Fig. 6.9 H₂O₂生成反応の速度比(r_{171rev}/r_{167})

$T = 500^{\circ}\text{C}$, $[\text{CH}_3\text{OH}] = 1.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2] = 2.0 \text{ mmol/L}$

528 kg/m³

257 kg/m³

115 kg/m³

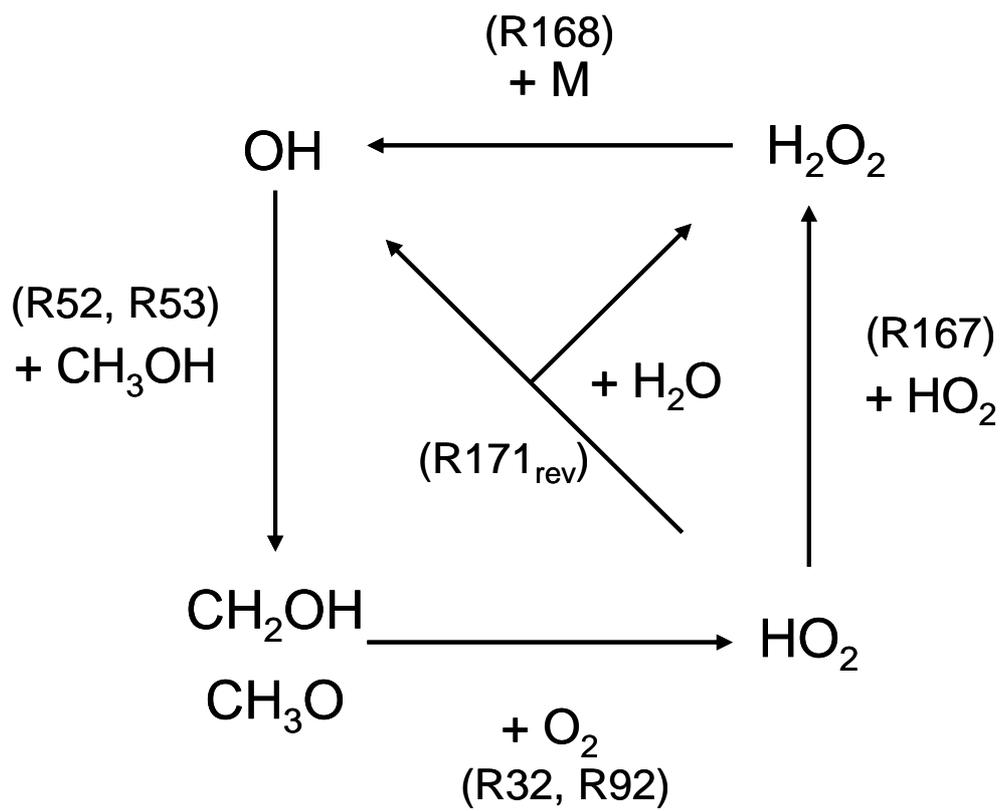


Fig. 6.10 メタノールの超臨界水酸化反応における主要な反応経路

$T = 500^\circ C$ $P = 30 \text{ MPa}$ ($\rho = 1.15 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$)

Table 6.4 主要なメタノール消費反応の反応速度の水密度依存性

(500°C, $\tau = 0.01$ s, 上段: 正味の反応速度 [mol/cm³/s] 下段: 正味の反応の比率 [-])

Reaction Number	Reaction	Water density [kg/m ³]		
		115	257	528
R49	CH ₃ OH + O ₂ = CH ₂ OH + HO ₂	8.25×10^{-12}	8.25×10^{-12}	8.25×10^{-12}
		0.45	0.33	0.21
R52	CH ₃ OH + OH = CH ₂ OH + H ₂ O	3.26×10^{-12}	7.82×10^{-12}	1.83×10^{-11}
		0.18	0.31	0.47
R53	CH ₃ OH + OH = CH ₃ OH + H ₂ O	2.21×10^{-12}	4.38×10^{-12}	7.68×10^{-12}
		0.12	0.17	0.20
R54	CH ₃ OH + HO ₂ = CH ₂ OH + H ₂ O ₂	4.55×10^{-12}	4.63×10^{-12}	4.76×10^{-12}
		0.25	0.18	0.12

Table 6.5 主要な OH 蓄積反応の反応速度水密度依存性

(500°C, $\tau = 0.01$ s, 上段: 正味の反応速度 [mol/cm³/s] 下段: 正味の反応の比率 [-])

Reaction Number	Reaction	Water density [kg/m ³]		
		115	257	528
R159 _{rev}	H + H ₂ O = OH + H ₂	1.93×10^{-13}	6.71×10^{-13}	2.11×10^{-12}
		0.04	0.06	0.08
R168	H ₂ O ₂ (+ M) = OH + OH (+M)	4.79×10^{-12}	8.06×10^{-13}	1.45×10^{-12}
		0.09	0.07	0.06
R171 _{rev}	HO ₂ + H ₂ O = OH + H ₂ O ₂	4.53×10^{-12}	1.03×10^{-11}	2.18×10^{-11}
		0.87	0.87	0.86

Table 6.6 主要なHO₂蓄積反応の反応速度水密度依存性(500°C, $\tau = 0.01$ s, 上段: 正味の反応速度 [mol/cm³/s] 下段: 正味の反応の比率 [-])

Reaction Number	Reaction	Water density [kg/m ³]		
		115	257	528
R49	CH ₃ OH + O ₂ = CH ₂ OH + HO ₂	8.25×10^{-12} 0.31	8.25×10^{-12} 0.25	8.25×10^{-12} 0.18
R92 _{rev}	CH ₂ OH + O ₂ = CH ₂ O + HO ₂	1.40×10^{-11} 0.53	1.72×10^{-11} 0.52	2.53×10^{-11} 0.56
R148	H + O ₂ (+M) = HO ₂ (+M)	4.17×10^{-12} 0.16	7.16×10^{-12} 0.22	1.14×10^{-11} 0.25
R170 _{rev}	H ₂ O + O ₂ = OH + HO ₂	8.25×10^{-14} 0.003	1.84×10^{-13} 0.006	3.77×10^{-13} 0.008

Table 6.7 主要なHO₂消費反応の反応速度水密度依存性(500°C, $\tau = 0.01$ s, 上段: 正味の反応速度 [mol/cm³/s] 下段: 正味の反応の比率 [-])

Reaction Number	Reaction	Water density [kg/m ³]		
		115	257	528
R54	CH ₃ OH + HO ₂ = CH ₂ OH + H ₂ O ₂	4.55×10^{-12} 0.50	4.63×10^{-12} 0.31	4.76×10^{-12} 0.18
R171 _{rev}	HO ₂ + H ₂ O = OH + H ₂ O ₂	4.53×10^{-12} 0.50	1.03×10^{-11} 0.69	2.18×10^{-11} 0.82

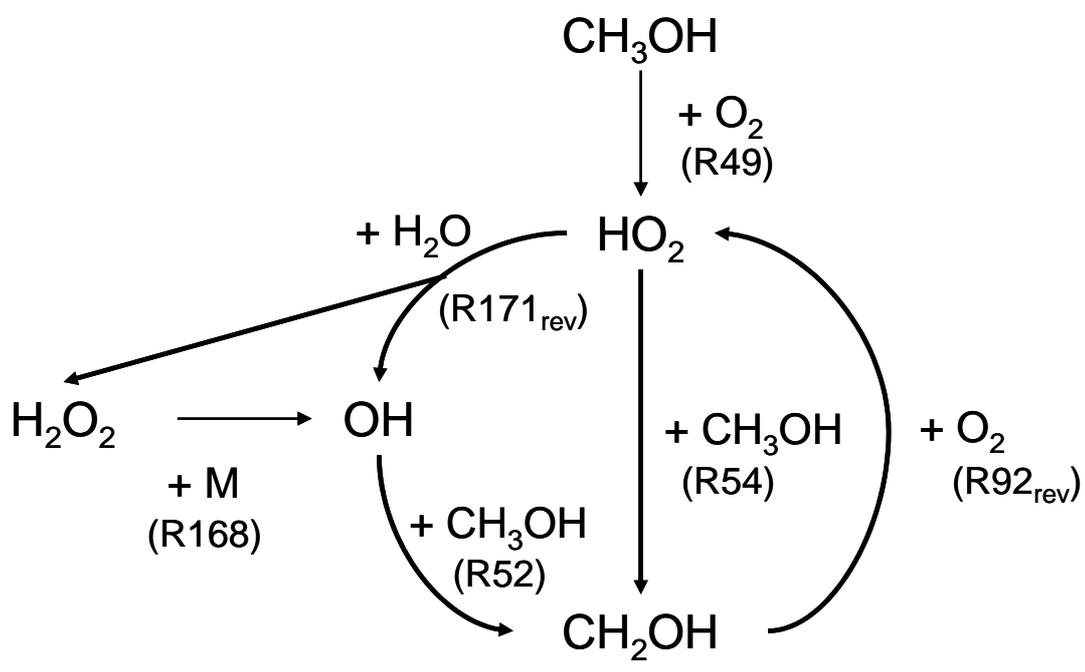


Fig. 6.11 メタノールの超臨界水酸化反応における主要な反応経路

$T = 500^\circ\text{C}$ $P = 30 \text{ MPa}$ ($\rho = 1.15 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$)

第七章 結言

7.1 本論文のまとめ

本研究では、超臨界水酸化反応における水の効果の検討を行うために、メタノールをモデル物質とした速度論的解析を行った。本研究の特徴は、温度や濃度に変わる操作変数として圧力を、超高压を含め幅広く操作し、広く反応への影響を捉えた点である。以下に本論文で得られた知見をまとめる。

まず、超臨界水酸化反応における拡散の影響を検討した。高压の条件においては、一部素反応で拡散律速になっている可能性があるものの、みかけのメタノールの分解反応への寄与は小さいと考えられた。また、熱分解や、未分解の過酸化水素による影響は速度論的解析において無視できる程度であることを確認し、既往の報告と同様の条件でメタノール分解のみかけの活性化エネルギーを求めたところ、おおむねよい一致が見られた。

以上の予備的な検討を踏まえ、圧力 100 MPa付近までの超高压にまで圧力を操作し、メタノールの超臨界水酸化反応における圧力および水密度の影響について検討を行った。反応圧力の上昇に伴って、メタノール転化率の上昇が見られた。擬一次プロットの解析により、メタノールの分解速度定数を求めたところ、速度定数は圧力の上昇とともに増加する傾向が見られた。この速度定数についてみかけの活性化体積を算出したところ、 $-3.3 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と算出された。

次に、素反応シミュレーションを用いて、メタノールの超臨界水酸化反応における水密度の影響について検討を行った。水密度の上昇とともに、メタノール転化率が上昇することが再現された。擬一次プロットによる解析によって、水密度の上昇に伴い、(a)反応速度定数の増大、(b)誘導期の短縮、によってメタノールの分解が促進されていることがわかった。

まず、(a)の反応速度定数の増大について、誘導期以降の感度解析、ならびに素反応速度解析結果から、素反応(R171_{rev}) $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$ の反応が水密度の増大に伴って擬平衡が右側に偏り、OHや H_2O_2 の生成を促進したために、反応速度定数が上昇したと推察された。また、どの水密度領域においても(R168) $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) = \text{OH} + \text{OH} (+\text{M})$ の反応の感度が一番高く、反応を律速している反応であることが明らかとなった。この反応の活性化体積は超臨界水中で $10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ オーダーという報告もあり、超高压実験で得られたみかけの活性化体積 - $3.3 \times 10^1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ は(R168)の活性化体積を反映している可能性が示された。

また、(b)の誘導期の短縮について、滞留時間 0.01 sにおける素反応速度解析結果をもとに検討を行ったところ、(R171_{rev})の反応が高水密度で促進されることで、OHを生成しながら、律速反応の反応物である H_2O_2 の蓄積を促進するために、誘導期が短くなるといったことを見出した。この考察を踏まえ、誘導期の短縮ならびに誘導期におけるメタノール分解の促進メカニズムを主要な素反応によりまとめ、Fig. 6.10 に提案した。

以上、実験およびシミュレーションによる検討から、メタノールの超臨界水酸化反応は、

(1) 水密度の増大にともなう素反応の促進による効率的なラジカル生成

および

(2) 圧力の上昇にともなう律速反応の促進

の複合的効果によって見かけ上の反応が促進されている可能性が示された。

7.2 今後の展望

本研究では、超高圧の実験および素反応シミュレーションを用いて、メタノールをモデル物質とした超臨界水酸化反応について詳細な検討を行い、7.1 にまとめた結果を得た。その結果を踏まえ、今後の展望について以下に示す。

本研究の検討により、メタノールの超臨界水酸化反応において、素反応シミュレーションで考慮される水の密度効果以外の効果が存在することが明らかとなった。素反応シミュレーションは従来気相燃焼化学の分野で発達したモデルに基づいて発達したものであり、超臨界水酸化反応における精度はよいとは言えず、改良の余地が大きい。改良のためのひとつのアプローチとしては、既存の素反応シミュレーションを修正することであり、例えば本研究で得られた知見に関連して、重要な素反応の圧力依存性の詳細を検討し、素反応パラメータに組み込むといったことが考えられる。他にも、超臨界水中での理想気体からのずれを定量化して補正を加える、素反応の遷移状態の安定化など水の触媒効果を明らかにし、素反応速度定数に補正を加える、などといったことが考えられる。しかし、素反応シミュレーションは気相を想定しており、その補正では超臨界水酸化反応を再現するには限界があると考えられる。超臨界水は、気相と液相との中間の物性を持ち、溶液の理論で整理するのも難しい。したがって、もうひとつのアプローチとして、既存のシミュレーション法ではなく、超臨界水の特性を考慮した新しいモデリング法を考える必要があると考えられる。そのためには、超臨界水そのものの物性を整理するとともに、超臨界の領域で信頼性の高い素反応のデータを蓄積することが重要であると考えられる。これらの物性や超臨界水中での素反応研究は個々には数多くなされており、これらをうまく集約することによって、超臨界水独特の性質を考慮したモデリングが可能になると思われる。

このようなアプローチで超臨界水における酸化反応の実用的なモデルが実現されれば、超臨界水酸化反応のプロセス設計がボトムアップの方向から可能となり、従来環境調和型の技術であり、新たな廃棄物処理法として期待されながらもプロセス化が難航している超臨界水酸化反応のプロセス化を一層進めることとなり、その実現が強く望まれるものである。

参考文献

- Akiya, N., Savage, P.E., Role of water in formic acid decomposition, *AIChE J.* **44**, 405-415, 1998
- Akiya, N., Savage, P.E., Effect of water density on hydrogen peroxide dissociation in supercritical water. 2. Reaction kinetics, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 4441-4448, 2000
- Akiya, N., Savage, P.E., Roles of water for chemical reactions in high-temperature water, *Chem. Rev.*, **102**, 2275-2750, 2002
- Alkam, M. K., Pai, V. M., Butler, P. B., Pitz, W. J., Methanol and hydrogen oxidation kinetics in water at supercritical states, *Combust. Flame*, **106**, 110-130, 1996
- Anitescu, G., Zhang, Z., Tavlarides, L. L., A kinetic study of methanol oxidation in supercritical water, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 2231-2237, 1999
- Araki, K., Fujiwara, H., Sugimoto, K., Oshima, Y., Koda, S., Kinetics of water-gas shift reaction in supercritical water, *Chem. Eng. Japan*, **37**, 443-448, 2004
- Bermejo, M. D., Cocero, M. J., Supercritical water oxidation: A technical review, *AIChE J.*, **52**, 3933-3951, 2006
- Brock, E. E., Savage, P. E., Detailed chemical kinetics model for supercritical water oxidation of C₁ compounds and H₂, *AIChE J.*, **41**, 1874-1888, 1995
- Brock, E. E., Oshima, Y., Savage, P. E., Barker, J. R., Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water, *J. Phys. Chem.*, **100**, 15834-15842, 1996
- Brock, E. E., Savage, P. E., Barker, J. R., A reduced mechanism for methanol oxidation in supercritical water, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, 857-867, 1998
- Cocero, M. J., Sanz, M. T. Fernánz-polanco, F., Study of alternatives for the design of a mobile unit for wastewater treatment by supercritical water oxidation, *J. Chem Technol. Biotechnol.*, **76**, 257-264, 2001
- Dagaut, P., Cathonnet, M., Boettner, J. C., Chemical kinetic modeling of the supercritical water oxidation of methanol, Chemical kinetic modeling of the supercritical water oxidation of methanol, *J. Supercrit. Fluids*, **9**, 33-42, 1996
- Feng, J., Aki, S. N. V. K., Chateaneuf, J. E., Brennecke, J. F., Abstraction of hydrogen from methanol by hydroxyl radical in subcritical and supercritical water, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10576-10586, 2000
- Gopalan, S., Savage, P. E., A reaction network model for phenol oxidation in supercritical water, *AIChE J.*, **41**, 1864-1873, 1995

- Goto, M., Nada, T., Kodama, A., Hirose, T., Kinetic analysis for destruction of municipalsewage sludge and alcohol distillery wastewater by supercritical water oxidation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1863-1865, 1999
- Hayashi, R., Ohkuma, K., Tonokura, K., Oshima, Y., Contribution of ionic reactions to sub- and supercritical water oxidation of phenol, *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 556-564, 2007
- Hayashi, R., Onish, M., Sugiyama, M., Koda, S., Oshima, Y., Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model, *J. Supercrit. Fluids*, **40**, 74-83, 2007
- Helling, R. K., Tester, J. W., Oxidation of simple compounds and mixtures in supercritical water: Carbon monoxide, ammonia, and ethanol, *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1319-1324, 1988
- Henrikson, J. T., Savage, P. E., Potential explanations for the inhibition and acceleration of phenol SCWO by water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 4841-4847, 2004
- Henrikson, J. T., Grice, C. R., Savage, P. E., Effect of density on methanol oxidation kinetics in supercritical water, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3627-3632, 2006
- Holgate, H. R., Tester, J. W., Fundamental kinetics and mechanisms of hydrogen oxidation in supercritical water, *Combust. Sci. Technol.*, **88**, 369-397, 1993
- Holgate, H. R., Tester, J. W. Oxidation of hydrogen and carbon monoxide in sub- and supercritical water: Reaction kinetics, pathways, and water-density effects. 1. Experimental results, *J. Phys. Chem.*, **98**, 800-809, 1994a
- Holgate, H. R., Tester, J. W. Oxidation of hydrogen and carbon monoxide in sub- and supercritical water: Reaction kinetics, pathways, and water-density effects. 2. Elementary reaction modeling, *J. Phys. Chem.*, **98**, 810-822, 1994b
- Kee, R.J., Rupley, F. M., Miller, J. A., Coltrin, M. E., Grcar, J. F., Meeks, E., Moffat, H. K., Lutz, A. E., Dixon-Lewis, G., Smooke, M. D., Warnats, J., Evans, G. H., Larson, R. S., Mitchell, R. E., Petzold, L. R., Reynolds, W. C., Caracotsions, M., Stewart, W. E., Glarborg, P., Wang. C., McLellan, C. L., Adigun, O., Houf, W. G., Chou, C. P., Miller, S. F., Ho, P., Young, D. J., Hodgson, D. W., Petrova, M. V., Pudukkham, K. V., CHEMKIN Release 4.1.1, Reaction design, San Diego, CA, 2007
- Koda, S., Kanno, N., Fujiwara, H., Kinetics of supercritical water oxidation of methanol studied in a CSTR by means of raman spectroscopy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3661-3868, 2001
- Kodra, D., Balakotaiah, Autothermal oxidation of dilute aqueous wasters under supercritical conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 575-580, 1994

- Marrone, P. A., Cantwell, S. T., Dalton, D. W., SCWO system designs for waste treatment: application to chemical weapons destruction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 9030-9039, 2005
- Marshall, W. L., Franck, E. U., Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**, 295, 1980
- Meyer, J. C., Marrone, P. A., Tester, J. W., Acetic acid oxidation and hydrolysis in supercritical water, *AIChE J.*, **41**, 2108-2121, 1995
- Mizan, T. I., Savage, P. E., Ziff, R. M., Fugacity coefficients for free radicals in dense fluids: HO₂ in supercritical water, *AIChE J.*, **43**, 1287-1299, 1997
- Modell, M. Processing method for the oxidation of organics in supercritical water, United States Patent, No. 4, 388, 199, 1982
- Oshima, Y., Hayashi, R., Yamamoto, K., Pilot-scale laboratory waste treatment by supercritical water oxidation, *Environ. Sci.*, **13**, 213-218, 2006
- Ploger, J. M., Bielenberg, P. A., Dinero-Blanchard, J. L., Lachance, R. P., Taylor, J. D., Green, W. H., Tester, J. W., Modeling oxidation and hydrolysis reactions in supercritical water - free radical elementary reaction networks and their applications, *Combust. Sci. Technol.*, **178**, 363-398, 2006
- Rice, S. F., Hunter, T. B., Rydén, Å. C., Hanush, R. G., Raman spectroscopic measurement of oxidation in supercritical water. 1. Conversion of methanol to formaldehyde, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2161-2171, 1996
- Rice, S. F., Steeper, R. R., Aiken, J. D., Water density effects on homogeneous water-gas shift reaction kinetics, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 2673-2678, 1998
- Savage, P. E., Organic chemical reactions in supercritical water, *Chem. Rev.*, **99**, 603-621
- Smith, R. L., Physical properties for water version 5.1., Microsoft Excel file.
- Span, R., Wagner, W., A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1509-1596, 1996
- Svanström, M., Fröling, M., Modell, M., Peters, W. A., Tester, J. W., Environmental assessment of supercritical water oxidation of sewage sludge, *Resources Conserv. Recycling*, **41**, 321-338, 2004
- Swallow, K. C., Killilea, W. R., Comment on phenol oxidation in supercritical water: Formation of dibenzofuran, dibenzo-p-dioxin, and related compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1849-1850, 1992

- Tester, J. W., Webley, P. A., Holgate, H. R., Revised global kinetic measurements of methanol oxidation in supercritical water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 236-239, 1993
- Uematsu, M., Franck, E. U., Static dielectric constant of water and steam, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **25**, 1509, 1996
- Vogel, F., DiNaro, B. J. L., Marrone, P. A., Rice, S. F., Webley, P. A., Peters, W. A., Smith, K. A., Tester, J. W., Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water, *J. Supercrit. Fluids*, **34**, 249-286, 2005
- Watanabe, M., Sue, K., Adschiri, T., Inomata, H., Smith, R. L. Jr., Arai, K., Control of methanol oxidation by ionic behavior in supercritical water, *Chem. Commun*, 2270-2271, 2001
- Weber, R., Yoshida, S., Miwa, K., PCB destruction in subcritical and supercritical water - Evaluation of PCDF formation and initial steps of degradation mechanisms, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1839-1844, 2002
- Webley, P. A., Tester, J. W., Fundamental kinetics of methane oxidation in supercritical water, *Energy Fuels*, **5**, 411-419, 1991
- 大西正人, メタノールの超臨界水酸化反応の速度論的解析と反応機構, 東京大学大学院修士論文, 2001
- 大山菜緒子, 酢酸の超臨界水酸化反応の速度論的解析における反応器表面および反応圧力の影響, 東京大学大学院修士論文, 2008
- 化学工学会編, 化学工学便覧改訂六版, 丸善, 東京, 1999
- 化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門, 丸善, 東京, 2008
- 菅野望, 超臨界水酸化反応のラマン分光法による追跡と反応解析, 東京大学大学院修士論文, 2003
- 近藤保編, 大学院講義物理化学, 東京化学同人, 東京, 1997
- 土屋莊次, はじめての化学反応論, 岩波書店, 東京, 2003
- 日本化学会編, 化学便覧基礎改訂4版, 丸善, 東京, 1993
- 橋本健治, 反応工学, 培風館, 東京, 1993
- 林瑠美子, 素反応シミュレーションによる超臨界水酸化反応の反応機構の解析, 東京大学大学院博士論文, 2006

Appendix 1 本論文で使用したメタノールの素反応速度パラメータ
(単位: cm³, s, mol, K and cal)

#	Reaction	A	n	Ea
1	CH ₄ + H = CH ₃ + H ₂	1.33E+04	3.0	8.04E+03
2	CH ₄ + O ₂ = CH ₃ + HO ₂	3.97E+13	0.0	5.69E+04
3	CH ₄ + O = CH ₃ + OH	7.23E+08	1.6	8.49E+03
4	CH ₄ + OH = CH ₃ + H ₂ O	1.57E+07	1.8	2.78E+03
5	CH ₄ + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₃	9.04E+12	0.0	2.46E+04
6	CH ₃ OH + CH ₃ = CH ₄ + CH ₃ O	1.44E+01	3.1	6.94E+03
7	CH ₄ + CH ₂ = CH ₃ + CH ₃	4.30E+12	0.0	1.00E+04
8	CH ₃ OH + CH ₃ = CH ₄ + CH ₂ OH	3.19E+01	3.2	7.17E+03
9	CH ₂ O + CH ₃ = CH ₄ + HCO	7.80E-08	6.1	1.97E+03
10	CH ₄ + CH ₃ O ₂ = CH ₃ O ₂ H + CH ₃	1.81E+11	0.0	1.85E+04
11	CH ₄ (+M) => CH ₃ + H (+M)	3.71E+17	-0.6	1.05E+05
	LOW /	1.29E+33	-3.7	1.07E+05
	SRI /	4.50E-01	797.0	9.79E+02
	H ₂ O / 3.0 /			
12	CH ₃ + H => CH ₄	1.46E+01	0.3	1.05E+05
13	CH ₃ + H = CH ₂ + H ₂	6.03E+13	0.0	1.51E+04
14	CH ₃ + O ₂ = CH ₃ O + O	1.32E+14	0.0	3.14E+04
15	CH ₃ + O ₂ (+M) => CH ₃ O ₂ (+M)	7.83E+08	1.2	0.00E+00
	LOW /	5.80E+25	-3.3	0.00E+00
	TROE /	1.28E+02	0.4	-1.17E-01
		1.29E+00		
16	CH ₃ O ₂ => CH ₃ + O ₂	9.99E+02	-17.0	-2.80E+01
17	CH ₃ + O ₂ = CH ₂ O + OH	3.31E+11	0.0	8.94E+03
18	CH ₃ + O = CH ₃ O	7.95E+15	-2.1	6.24E+02
19	CH ₃ + O = H + CH ₂ O	8.43E+13	0.0	0.00E+00
20	CH ₃ + O = CH ₂ + OH	5.00E+13	0.0	1.20E+03
21	CH ₃ + OH = CH ₃ O + H	5.74E+12	-0.2	1.39E+04
22	CH ₃ + OH = CH ₂ O + H ₂	3.19E+12	-0.5	1.08E+04
23	CH ₃ + OH = H ₂ O + CH ₂	7.23E+12	0.0	2.78E+03
24	CH ₃ + HO ₂ = CH ₃ O + OH	1.81E+13	0.0	0.00E+00
25	CH ₃ + CH ₃ O = CH ₄ + CH ₂ O	2.41E+13	0.0	0.00E+00
26	CH ₃ + CH ₂ OH = CH ₄ + CH ₂ O	2.41E+12	0.0	0.00E+00
27	CH ₃ + HCO = CH ₄ + CO	1.21E+14	0.0	0.00E+00
28	CH ₃ + CH ₃ O ₂ = CH ₃ O + CH ₃ O	2.41E+13	0.0	0.00E+00
29	CH ₃ (+M) => CH ₂ + H (+M)	3.16E+15	0.0	1.10E+05
	LOW /	1.02E+16	0.0	9.06E+04
	H ₂ O / 18.5 /			
30	H + CH ₂ => CH ₃	4.89E+13	15.3	8.30E+01
31	CH ₃ O + H = CH ₂ O + H ₂	1.81E+13	0.0	0.00E+00

#	Reaction	A	n	Ea
32	CH3O + O2 = CH2O + HO2	2.17E+10	0.0	1.75E+03
33	CH2O + OH = CH3O + O	3.43E+09	1.2	-4.47E+02
34	CH3O + OH = CH2O + H2O	1.81E+13	0.0	0.00E+00
35	CH3O + HO2 = CH2O + H2O2	3.01E+11	0.0	0.00E+00
36	CH3O + CH3O = CH2O + CH3OH	6.03E+13	0.0	0.00E+00
37	CH3O + CH3OH = CH3OH + CH2OH	3.01E+11	0.0	4.07E+03
38	CH3O + CH2 = CH3 + CH2O	1.81E+13	0.0	0.00E+00
39	CH3O + CH2O = CH3OH + HCO	1.02E+11	0.0	2.98E+03
40	CH3O + CH2OH = CH3OH + CH2O	2.41E+13	0.0	0.00E+00
41	CH3O + HCO = CH3OH + CO	9.04E+13	0.0	0.00E+00
42	CH3O + CO = CH3 + CO2	1.57E+13	0.0	1.18E+04
43	CH3O + CH3O2 = CH2O + CH3O2H	3.01E+11	0.0	0.00E+00
44	CH3O (+M) => CH2O + H (+M)	1.60E+14	0.0	2.51E+04
	LOW /	5.42E+13	0.0	1.35E+04
	H2O / 15.4 /			
45	CH2O + H => CH3O	9.60E+11	14.0	1.74E+01
46	CH3OH + H = CH3O + H2	4.00E+13	0.0	6.10E+03
47	CH3OH + H = H2 + CH2OH	8.18E+13	0.0	7.59E+03
48	CH3OH + H = CH3 + H2O	1.00E+13	0.0	5.30E+03
49	CH3OH + O2 = CH2OH + HO2	2.05E+13	0.0	4.49E+04
50	CH3OH + O = OH + CH2OH	1.72E+13	0.0	4.91E+03
51	CH3OH + O = OH + CH3O	1.00E+13	0.0	4.68E+03
52	CH3OH + OH = H2O + CH2OH	1.35E+13	0.0	1.88E+03
53	CH3OH + OH = H2O + CH3O	1.00E+13	0.0	1.70E+03
54	CH3OH + HO2 = H2O2 + CH2OH	9.64E+10	0.0	1.26E+04
55	CH3OH + CH2 = CH3 + CH2OH	3.19E+01	3.2	7.17E+03
56	CH3OH + CH2 = CH3 + CH3O	1.44E+01	3.1	6.94E+03
57	CH2O + CH2OH = CH3OH + HCO	5.49E+03	2.8	5.86E+03
58	CH3OH + CH3O2 = CH3O2H+CH2OH	1.81E+12	0.0	1.37E+04
59	CH3OH (+M) => CH2OH + H (+M)	4.25E+15	0.0	9.09E+04
	LOW /	1.66E+16	0.0	6.57E+04
	TROE /	8.20E-01	200.0	1.44E+03
	5294843.255	5.20E-01	-0.2	1.11E+00
60	CH2OH + H => CH3OH	5.32E+15	16.7	7.47E+01
61	CH3OH (+M) => CH3 + OH (+M)	1.28E+16	0.0	9.09E+04
	LOW /	4.97E+16	0.0	6.57E+04
	TROE /	8.20E-01	200.0	1.44E+03
	5294843.255	5.20E-01	-0.2	1.11E+00
62	CH3 + OH => CH3OH	3.06E+13	18.3	7.00E+01

#	Reaction	A	n	Ea
63	CH ₂ + H = H ₂ + CH	6.03E+12	0.0	-1.79E+03
64	CH ₂ + O ₂ = CO + H ₂ O	2.41E+11	0.0	0.00E+00
65	CH ₂ + O ₂ = CH ₂ O + O	3.29E+21	-3.3	2.87E+03
66	CH ₂ + O ₂ = HCO + OH	4.30E+10	0.0	-5.00E+02
67	CH ₂ + O ₂ = CO + OH + H	8.60E+10	0.0	-5.00E+02
68	CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H ₂	2.63E+21	-3.3	2.87E+03
69	CH ₂ + O ₂ = CO ₂ + H + H	3.29E+22	-3.3	2.87E+03
70	CH ₂ + O = CO + H ₂	6.00E+13	0.0	0.00E+00
71	CH ₂ + O = CH + OH	3.00E+14	0.0	1.19E+04
72	CH ₂ + O = HCO + H	3.02E+13	0.0	0.00E+00
73	CH ₂ + O = CO + H + H	7.26E+13	0.0	0.00E+00
74	CH ₂ + OH = CH ₂ O + H	1.81E+13	0.0	0.00E+00
75	CH ₂ + OH = CH + H ₂ O	4.50E+13	0.0	3.00E+03
76	CH ₂ + H ₂ O ₂ = CH ₃ + HO ₂	6.03E+09	0.0	0.00E+00
77	CH ₂ + CH ₂ = CH ₃ + CH	2.40E+14	0.0	9.94E+03
78	CH ₂ + CH ₂ O = CH ₃ + HCO	6.03E+09	0.0	0.00E+00
79	CH ₂ + CH ₂ OH = CH ₃ + CH ₂ O	1.21E+12	0.0	0.00E+00
80	CH ₂ + HCO = CH ₃ + CO	1.81E+13	0.0	0.00E+00
81	CH ₂ + CO ₂ = CH ₂ O + CO	2.35E+10	0.0	0.00E+00
82	CH ₂ + CH ₃ O ₂ = CH ₂ O + CH ₃ O	1.81E+13	0.0	0.00E+00
83	CH ₂ (+M) => CH + H (+M)	3.16E+15	0.0	1.02E+05
	LOW /	4.00E+15	0.0	8.31E+04
84	CH + H => CH ₂	7.29E+18	13.6	7.69E+01
85	CH ₂ O (+M) => H + HCO (+M)	3.59E+14	0.0	8.97E+04
	LOW /	1.63E+36	-5.5	9.67E+04
	H ₂ O / 18.5 /			
86	H + HCO => CH ₂ O	1.16E+12	16.1	6.72E+01
87	CH ₂ O + H = H ₂ + HCO	1.26E+08	1.6	2.17E+03
88	CH ₂ O + O ₂ = HCO + HO ₂	6.03E+13	0.0	4.07E+04
89	CH ₂ O + O = HCO + OH	4.16E+11	0.6	2.76E+03
90	CH ₂ O + O = H + CO + OH	6.03E+13	0.0	0.00E+00
91	CH ₂ O + OH = HCO + H ₂ O	3.43E+09	1.2	-4.47E+02
92	CH ₂ O + HO ₂ = CH ₂ OH + O ₂	3.39E+12	0.0	1.91E+04
93	CH ₂ O + HO ₂ = H ₂ O ₂ + HCO	3.01E+12	0.0	1.31E+04
94	CH ₂ O + CH ₃ O ₂ = CH ₃ O ₂ H + HCO	1.99E+12	0.0	1.17E+04
95	CH ₂ O (+M) => H ₂ + CO (+M)	3.16E+13	0.0	2.63E+04
	LOW /	4.08E+36	-5.5	9.67E+04
	H ₂ O / 18.5 /			
96	H ₂ + CO => CH ₂ O	1.24E-13	14.8	7.47E-01

#	Reaction	A	n	Ea
97	CH ₂ OH + H = CH ₃ + OH	9.64E+13	0.0	0.00E+00
98	CH ₂ OH + H = CH ₂ O + H ₂	6.03E+12	0.0	0.00E+00
99	CH ₂ OH + O = CH ₂ O + OH	4.22E+13	0.0	0.00E+00
100	CH ₂ OH + HO ₂ = H ₂ O ₂ + CH ₂ O	1.21E+13	0.0	0.00E+00
101	CH ₂ OH + CH ₂ OH = CH ₃ OH + CH ₂ O	4.82E+12	0.0	0.00E+00
102	CH ₂ OH + HCO = CH ₃ OH + CO	1.21E+14	0.0	0.00E+00
103	CH ₂ OH + HCO = CH ₂ O + CH ₂ O	1.81E+14	0.0	0.00E+00
104	CH ₂ OH (+M) => CH ₂ O + H (+M)	7.00E+14	0.0	2.96E+04
	LOW /	4.51E+25	-2.5	3.42E+04
105	CH ₂ O + H => CH ₂ OH	9.91E+13	11.0	2.15E+01
106	CH + H ₂ = CH ₃	3.61E+10	0.0	-1.46E+03
107	CH + OH = HCO + H	3.00E+13	0.0	0.00E+00
108	CH + O = CO + H	3.97E+13	0.0	0.00E+00
109	CH + O ₂ = HCO + O	3.30E+13	0.0	0.00E+00
110	CH + O ₂ = CO + OH	5.00E+13	0.0	0.00E+00
111	CH + CO ₂ = HCO + CO	3.40E+12	0.0	6.90E+02
112	CH + H ₂ O = CH ₂ OH	5.71E+12	0.0	-7.55E+02
113	HCO + H = H ₂ + CO	9.04E+13	0.0	0.00E+00
114	HCO + O ₂ = CO + HO ₂	5.12E+13	0.0	1.69E+03
115	HCO + O = CO + OH	3.01E+13	0.0	0.00E+00
116	HCO + O = CO ₂ + H	3.01E+13	0.0	0.00E+00
117	HCO + OH = H ₂ O + CO	1.02E+14	0.0	0.00E+00
118	HCO + HCO = CH ₂ O + CO	3.01E+13	0.0	0.00E+00
119	CO + H (+M) => HCO (+M)	1.18E+11	0.0	2.72E+03
	LOW /	6.31E+20	-1.8	3.69E+03
120	HCO => CO + H	3.59E+05	-11.8	-1.22E+01
121	CO + O ₂ = CO ₂ + O	2.53E+12	0.0	4.77E+04
122	CO + O (+M) => CO ₂ (+M)	2.21E+14	0.0	1.05E+04
	LOW /	6.17E+14	0.0	3.00E+03
	H ₂ O / 12.0 /			
123	CO ₂ => CO + O	7.89E-28	-18.2	-9.56E+01
124	CO + OH => H + CO ₂	1.17E+07	1.4	-7.25E+02
	High /	2.45E-03	3.7	-1.23E+03
	SRI /	1.39E+00	2365.0	2.02E+03
125	HOCO (+M) => H + CO ₂ (+M)	1.22E+01	0.3	1.66E+04
	LOW /	2.64E+01	-3.0	1.77E+04
	SRI /	2.49E+00	5755.0	1.60E+03

#	Reaction	A	n	Ea
126	HOCO (+M) => OH + CO (+M)	1.28E+01	0.5	1.71E+04
	LOW /	2.33E+01	-1.9	1.78E+04
	SRI /	1.37E+00	4110.0	2.68E+03
127	H + CO2 => HOCO	-9.10E-01	0.0	4.38E+03
128	OH + CO => HOCO	5.87E+00	-1.3	1.74E+04
129	HOCO + O2 = CO2 + HO2	8.73E+11	0.0	0.00E+00
130	HOCO + HO2 = CO2 + H2O2	1.00E+12	0.0	0.00E+00
131	HOCO + CH3O2 = CO2 + CH3O2H	1.00E+12	0.0	0.00E+00
132	CO + HO2 = OH + CO2	1.51E+14	0.0	2.36E+04
133	CO + CH3O2 = CH3O + CO2	4.22E+06	0.0	0.00E+00
134	CH3O2 + H2 = CH3O2H + H	3.01E+13	0.0	2.60E+04
135	CH3O2 + H = CH3O + OH	9.64E+13	0.0	0.00E+00
136	CH3O2 + O = CH3O + O2	3.61E+13	0.0	0.00E+00
137	CH3O2 + OH = CH3OH + O2	6.03E+13	0.0	0.00E+00
138	CH3O2 + HO2 = CH3O2H + O2	2.47E+11	0.0	-1.57E+03
139	CH3O2 + HO2 = CH2O + H2O + O2	2.47E+11	0.0	-1.57E+03
140	CH3O2 + H2O2 = CH3O2H + HO2	2.41E+12	0.0	9.94E+03
141	CH3O2 + CH3O2 = CH3O+CH3O+O2	5.48E+10	0.0	-8.35E+02
142	CH3O2 + CH3O2 = CH3OH + CH2O + O2	2.33E+10	0.0	0.00E+00
143	CH3O2H + H = CH3O + H2O	7.27E+10	0.0	3.72E+03
144	CH3O2H + OH = CH3O2 + H2O	7.23E+11	0.0	-2.58E+02
145	CH3O2H = CH3O + OH	6.00E+14	0.0	4.23E+04
146	H + H (+M) => H2 (+M)	2.24E+13	0.5	0.00E+00
	LOW /	6.53E+17	-1.0	0.00E+00
	H2O / 18.5 /			
147	H2 => H + H	1.46E-19	-13.1	-7.87E+01
148	H + O2 (+M) => HO2 (+M)	1.63E+13	0.0	7.61E+02
	LOW /	1.56E+18	-0.8	0.00E+00
149	HO2 => H + O2	2.87E-03	-12.2	-3.76E+01
150	H + O2 = OH + O	9.76E+13	0.0	1.48E+04
151	O + H2 = H + OH	5.11E+04	2.7	6.28E+03
152	H + OH (+M) => H2O (+M)	1.62E+14	0.0	1.49E+02
	LOW /	1.41E+23	-2.0	0.00E+00
153	H2O => H + OH	8.54E-24	-14.7	-9.02E+01
154	H + HO2 = OH + OH	1.69E+14	0.0	8.74E+02
155	H + HO2 = H2 + O2	4.28E+13	0.0	1.41E+03
156	H + HO2 = O + H2O	3.01E+13	0.0	1.72E+03
157	H + H2O2 = H2 + HO2	1.69E+12	0.0	3.76E+03
158	H + H2O2 = OH + H2O	1.02E+13	0.0	3.58E+03

#	Reaction	A	n	Ea
159	H2 + OH = H + H2O	1.02E+08	1.6	3.30E+03
160	O + H (+M) => OH (+M)	1.91E+13	0.5	0.00E+00
	LOW /	4.71E+18	-1.0	0.00E+00
	H2O / 6.0 /			
161	OH => O + H	4.43E-19	-12.3	-7.74E+01
162	O + O (+M) => O2 (+M)	7.63E+12	0.5	0.00E+00
	LOW /	1.89E+13	0.0	-1.79E+03
	H2O / 18.5 /			
163	O2 => O + O	1.68E-24	-15.2	-8.99E+01
164	O + HO2 = OH + O2	3.25E+13	0.0	0.00E+00
165	O + H2O2 = OH + HO2	9.63E+06	2.0	3.97E+03
166	OH + OH = O + H2O	1.50E+09	1.1	9.90E+01
167	HO2+HO2 = O2+H2O2	4.22E+14	0.0	1.20E+04
	second exp	1.32E+11	0.0	-1.63E+03
168	H2O2 (+M) => OH + OH (+M)	3.00E+14	0.0	4.85E+04
	LOW /	1.21E+17	0.0	4.55E+04
	TROE /	0.00E+00	970.9	1.00E+00
	H2O / 15.4 /			
		5.31E+02	-0.2	1.13E+00
169	OH + OH => H2O2	3.78E+12	17.1	3.88E+01
170	OH + HO2 = H2O +O2	2.89E+13	0.0	-4.97E+02
171	OH + H2O2 = HO2 + H2O	7.83E+12	0.0	1.33E+03

業績リスト

国際会議 (ポスター発表)

- 1) Rumiko Hayashi, Tatsuya Fujii, Noboru Ebihara, Naoto Iijima, Yoshihiro Ogaki, Yoshito Oshima, Recovery of valuables from soy sauce cake using subcritical water, *the 3rd international symposium on material cycling engineering*, PS-1-11, Sakai, March. 2008

国内学会 (口頭発表)

- 1) 藤井達也, 岳真太郎, 海老原昇, 飯嶋直人, 大垣佳寛, 林瑠美子, 大島義人, 高温高压水を用いた醤油粕からの糖類・アミノ酸の回収, 化学工学会第40回秋季大会, G316, 仙台, 2008
- 2) 藤井達也, 林瑠美子, 川崎慎一郎, 鈴木明, 大島義人, 流通式超高压装置を用いたメタノールの超臨界水酸化反応, 化学工学会第75回年会, K103, 鹿児島, 2010 (発表予定)

謝辞

本論文は、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修士課程在籍中に、大島・大友研究室にて行った研究をまとめたものです。本論文の執筆にあたり、たくさんの方々からのご意見、ご助力を賜りました。ここに謝意を示します。

主査である大島義人教授には、研究についてディスカッションやゼミを通じて、たくさんの方の助言をいただきました。先生との議論が本論文をまとめる道標になったと感じています。深く感謝しております。

副査である阿久津好明准教授には、普段とは異なる視点からのご指摘をいただき、本論文をまとめる上で貴重なご意見だったと感じております。大友順一郎准教授には、ゼミを中心に的確なご指摘をいただきました。大変感謝しております。秘書の鎌田美奈さんには研究室運営にとどまらず、事務的なことなどいろいろなアドバイスをいただきました。感謝しております。

産業技術総合研究所コンパクト化学プロセス研究センターの鈴木明さん、川崎慎一郎さんには超高压実験装置を快く使っていただき、また、度重なるディスカッションで貴重なご意見を伺い、本論文の骨格となるデータを取ることができました。深く感謝しております。また、大川原竜人さんには、超高压装置の使い方を丁寧に教えていただき、準備等も快く手伝っていただきました。大変感謝しております。

大阪大学安全衛生管理部の富田賢吾講師には、東大在籍時からゼミなどを通して、研究に関するアイデアや励ましをいただきました。深く感謝しております。環境安全本部の林瑠美子助教には研究や実験の進め方について最も多くのご相談させていただきました。その他、進路に関する相談等にも乗っていただき、博士課程進学への決意を固めることができました。大変感謝しております。大島・大友研究室の皆様には、研究での助言にとどまらず、日常生活での気晴らしに付き合ってくださいなど、あらゆる面でお世話になりました。また、博士課程進学にあたり、同期がたくさんいることも大変心強く思います。

最後に、遠い地から学生生活を支えてくれた両親・親戚に感謝して謝辞といたします。

2010年1月29日