

平成 18 年 2 月 28 日

氏名 林 瑠美子



## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	はやし るみこ 林 瑠美子	生 年 月 日
所属機関名	東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷 7-3-1 環境安全研究センター大島研究室	
申請時点での 学 年	博士課程 3 年	
研究題目	超臨界流体を用いた物質・エネルギー変換による環境調和型技術の開発 (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)	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院 新領域創成科学研究科環境学専攻 環境システムコース 大島 義人 教授	

## I 研究の成果 (1000字程度)

(図表も含めて分かりやすく記入のこと)

本研究は超臨界水酸化を汎用的な実廃水処理プロセス技術とすることを目指している。超臨界流体を用いたプロセスは液相及び気相プロセスと比較して歴史が浅く、反応器の設計に欠かせない知見が不足しており、実用化・汎用化の妨げとなっている。超臨界水酸化反応は一般に、気相燃焼反応と同様のラジカル連鎖反応で進行すると考えられているが、その反応場は高温高圧であり、密度・拡散速度・イオン積・誘電率などが気相反応場とは大きく異なる。このため、反応場の物性が反応速度や反応機構に影響を与えることが考えられ、単純に気相反応の外挿と捕らえてよいかどうかには十分な検討が必要である。

本研究では素反応の組み合わせにより反応メカニズムを再現する「素反応モデル」を用いたシミュレーションが、超臨界水酸化反応の気相反応との違いを明確にするのに適していると考えた。この素反応シミュレーションにより反応機構の解析を行うことにより、超臨界水酸化反応の特徴を以下の項目について検討した。

拡散の影響：超臨界水の拡散速度が気相に比べて1桁程度遅くなるのが反応に対してどの程度影響を与えるかについて検討した。個々の素反応に対しては最大で25%程度の速度の減少が起こる可能性があることが分かったが、超臨界水中の拡散速度は総括の反応にはほとんど影響を与えないという結果が素反応シミュレーションから得られた。

水濃度の影響：超臨界水酸化反応の重要な特徴として、水が系内に高濃度で存在することが挙げられる。本研究では特に反応物としての水の効果について検討したところ、気相燃焼反応では水が生成する方向に進む  $\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  などの反応について、超臨界水酸化反応場では水が高濃度に存在することにより逆反応の進行が重要となる場合があることが確認された。一例として、メタノールの超臨界水酸化反応では、メタノールの初期濃度の上昇により転化率が増加する領域と減少する領域が現れるという興味深い現象が実験により観察され、この現象は上記のような水が反応物として寄与する反応により起きることが素反応シミュレーションにより明らかになった。

イオン反応の寄与：亜臨界域ではイオン積が非常に高くなる領域があり、また水の密度が非常に高いことから酸化反応においてイオン反応が進行する可能性が十分あると考えられるが、検討例はほとんどない。本研究ではフェノールの酸化反応を例に、特にイオン積の高い亜臨界水中で、実験により得られた総括反応速度定数が大きくなる現象がイオン反応を考慮することにより説明できる可能性があることを、量子化学計算により示した。現在、素反応シミュレーションによりイオン反応が寄与するメカニズムを解析するため、イオン反応の速度定数を見積もることを検討中である。

氏 名 林 瑠美子

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

Teerada Ruamshat, Rumiko Hayashi, Somkiat Ngamprasertsith, Yoshito Oshima, A novel on-site system for treatment of pharmaceutical laboratory wastewater by supercritical water oxidation, Environmental Sciences, accepted.

実験補助及び解析

Yoshito Oshima, Rumiko Hayashi, Kazuo Yamamoto, Pilot-Scale Laboratory Waste Treatment by Supercritical Water Oxidation, Environmental Sciences, accepted.

調査補助

氏 名 林 瑠美子

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

国際会議

ポスター発表

Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Computational Simulation of Mixture Effect with Elementary Reaction Model in Supercritical Water Oxidation, *7<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids*, Orlando, Florida USA, May 1-4, 2005.

Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Mixture Effect on Kinetics and Mechanism of Supercritical Water Oxidation Analyzed by Elementary Reaction Modeling, *7<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering*, Glasgow U.K., July 10-14, 2005.

Rumiko Hayashi, Kazuo Yamamoto, Yoshito Oshima, Pilot-Scale Laboratory Waste Treatment by Supercritical Water Oxidation, *7<sup>th</sup> Symposium on Asian Academic Network for Environmental Safety and Waste Management*, Tokyo, Japan, September 19-21, 2005.

Teerada Ruamchat, Ruri Hidano, Eisuke Yonekura, Rumiko Hayashi, Somkiat Ngamprasertsith and Yoshito Oshima, A Novel On-site System for Treatment of Pharmaceutical Laboratory Wastewater by Supercritical Water Oxidation, *7<sup>th</sup> Symposium on Asian Academic Network for Environmental Safety and Waste Management*, Tokyo, Japan, September 19-21, 2005.

Rumiko Hayashi, Kazuo Yamamoto, Yoshito Oshima, Pilot-Scale Laboratory Waste Treatment by Supercritical Water Oxidation, *The 2005 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Honolulu, Hawaii U.S.A., December 10-20, 2005.

国内会議

口頭発表

林瑠美子, 大熊浩正, 戸野倉賢一, 大島義人, 亜臨界及び超臨界水中でのフェノールの酸化反応におけるイオン反応の寄与, 化学工学会第 37 回秋季大会, 岡山, 岡山, 2005 年 9 月 15-17 日.