

博士論文

論文題目

超臨界水酸化反応におけるアンモニアの分解促進に向けた
アルコール共存効果の解析と多段供給の検討

氏 名 下田 絵里子

目次

目次.....	1
第1章 緒言.....	4
1.1. 背景.....	4
1.1.1. 社会的背景.....	4
1.1.2. 超臨界水.....	5
1.2. 超臨界水酸化反応.....	6
1.2.1. 超臨界水酸化反応とは.....	6
1.2.2. 超臨界水酸化反応の実用例と課題に対する取り組み.....	7
1.2.3. 超臨界水酸化反応に関する速度論的検討.....	9
1.3. 超臨界水酸化反応における反応制御.....	12
1.4. 目的.....	14
1.5. 本論文の構成.....	14
第2章 実験および解析の方法.....	19
2.1. 実験方法.....	19
2.1.1. 実験装置の構成と実験の手順.....	19
2.1.2. 分析方法.....	24
2.1.3. 試薬.....	27
2.1.4. 転化率・収率・選択率の定義.....	28
2.2. シミュレーションの方法.....	30
2.2.1. 詳細化学反応モデル（DCKM）を用いたシミュレーションとは.....	30
2.2.2. 超臨界水酸化反応と気相燃焼反応および大気化学反応の場の相違点... 31	31
2.2.3. 計算の概要.....	32
2.2.4. 詳細化学反応モデル.....	32
2.2.5. 超臨界水の特徴の考慮.....	35
2.2.6. 解析手法.....	37
2.2.7. 計算の設定.....	38
第3章 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討.....	46

目次

3.1. 概要.....	46
3.2. アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における共存効果の解明.....	47
3.2.1. 背景.....	47
3.2.2. 目的.....	51
3.2.3. 実験条件.....	52
3.2.4. 実験結果.....	53
3.2.5. アルコールの分解開始の早さに関する考察.....	57
3.3. 生成物選択性に関する検討.....	57
3.3.1. 背景.....	58
3.3.2. 実験条件.....	60
3.3.3. 実験結果.....	61
3.3.4. 生成物選択性に関する整理.....	64
3.4. 本章のまとめ.....	66
第4章 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における反応機構の解析..	85
4.1. モデルにおける全体の傾向.....	85
4.2. 詳細反応機構解析.....	86
4.2.1. アンモニア/メタノール混合系.....	86
4.2.2. アンモニア/エタノール混合系.....	92
4.3. 本章のまとめ.....	94
第5章 アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における総括反応速度式の立 式.....	116
5.1. 初期濃度をパラメータとした実験.....	116
5.2. 総括反応速度式の立式.....	117
5.2.1. アンモニア分解速度式.....	117
5.2.2. メタノール酸化速度式および酸素消費速度.....	119
5.2.3. Fitting 方法.....	121
5.2.4. Fitting 結果.....	122
5.3. 本章のまとめ.....	126
第6章 アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討.....	137

目次

6.1.	はじめに.....	137
6.2.	実験的検証.....	137
6.3.	総括反応速度モデルを用いた多段供給の予測.....	138
6.3.1.	後段で追加するメタノール濃度がアンモニア転化率に及ぼす影響	138
6.3.2.	後段で追加するタイミングがアンモニア転化率に及ぼす影響	140
6.3.3.	実廃棄物中のアンモニア分解を想定した検討	141
6.4.	本章のまとめ.....	144
第7章	結言.....	155
7.1.	本論文のまとめ.....	155
7.2.	今後の展望.....	157
7.2.1.	多段供給の他の化合物への展開	157
7.2.2.	理想反応器の違いを生かした反応制御	158
7.2.3.	超臨界水酸化反応の実用面への展開	159
Appendix 1.	加圧容器内の過酸化水素の分解速度の見積もり	160
Appendix 2.	本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧	162
Appendix 3.	アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の 影響.....	204
	アンモニアの転化率および擬一次速度定数における比較	204
	メタノールの転化率および CO , CO_2 収率における比較	205
	本章のまとめ.....	206
Appendix 4.	DCKM を用いたシミュレーション結果と実験結果の乖離に関する考察 .	212
1.	DCKM を用いたシミュレーションと実験結果の乖離について	212
2.	反応器の影響.....	212
3.	超臨界水の効果	219
4.	結論	225
参考文献	231
業績リスト	251
謝辞	253

第1章 緒言

1.1. 背景

1.1.1. 社会的背景

人類の生活がより便利で快適なものになり、社会が消費型の社会構造へと変容してきた近年では、地球環境に対して我々が与える影響も大きくなってきている。我々は、特に産業革命以降、科学技術が高度に発展した現代社会生活を営む上で、生活ゴミ・工業排水などの多種多様な廃棄物を、自然が自身で浄化できる量をはるかに超えて排出してきた。有害物の環境への放出により、生態系の破壊や PM2.5 に代表されるような健康被害など、悪影響が及んでいる。更に二酸化炭素も廃棄物と捉えるならば、地球規模で二酸化炭素濃度を増やしてきた。例えば、温室効果ガス世界資料センターの発表によると、1984 年における CO₂ の全世界平均濃度は 344.3 ppm であったのに対し、2015 年におけるそれは 400.0 ppm である^[1]。また、一人当たり GDP と都市ごみ排出量との間には相関関係があることが報告されており、今後発展途上国の経済発展に伴い廃棄物発生量の増大が考えられる。ある研究によると、2050 年の世界の廃棄物量は約 223.1 億トンであり、2010 年における廃棄物量（約 104.7 億トン）の二倍程度の値が予測されている。また、廃棄物は国境を越えることもある。1980 年代欧州先進国からの廃棄物がアフリカの開発途上国に移動・放置されて環境汚染が生じた経緯もあり、国際社会では、国は自国の廃棄物に関して責任をもつことが求められるようになった。そこで有害廃棄物の国境を越える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約が 1992 年発効され、我が国も 1993 年に加盟し、2015 年 5 月現在で締約している国や共同体は、181 か国ならびに EU およびパレスチナである^[2]。

廃棄物はまず発生を抑制することが望ましいとされるが、それでも発生が抑制できない場合、量の減容化や毒性低減、廃棄物の再使用、リサイクル、廃棄物の安全化、廃棄物の処分の順に優先順位があるとされている^[3]。処分する際は、発生せざるを得ない廃棄物を人や環境に影響のより少ない形で適切なプロセスで処理することが望ましい。日本では、廃棄物は「廃棄物の処理及び清掃に関する法律（廃棄物処理法）」によって一般廃棄物と産業廃棄物の二種類に大きく区分される。さらに、同法律によって、爆発性、毒性、感染性その他の人の健康又は生活環境に係る被害を生ずるおそれがある性状を有する廃棄物は特別管理一般廃棄物あるいは特別管理産業廃

緒言

棄物に区分され、それ以外の通常の廃棄物よりも厳しい基準によって処理することが法律で定められている（「廃棄物処理法」施行令第1条、第2条の4）。現実には発生した有害廃棄物は、マニフェスト（積荷目録）制度によって、事業者が自己責任のもと発生から保管、収集運搬も含め最終処分まで管理することが要求される。多くの有害廃棄物は、認可された処理業者によってオフサイトにて処理されることになるが、この場合、廃棄物を発生源から処理場まで運搬する際の廃棄物の漏洩や不法な取扱い、また処理場における不法な処理などのリスクが伴うことが考えられるため、安全な処理が実際になされているかどうかを排出者自ら確認することも大事である。

廃棄物問題が世界的な経済発展に伴って顕在化してきた昨今では、排出者個々人が排出の抑制を心がけることが最も大事であるが、それでも排出される廃棄物に関しては、その処理プロセスは厳密に国際条約や国の法律で定められており、また環境影響に配慮した処理法が求められる。しかし、技術発展に伴って多種多様な廃棄物が生じている現代では、廃棄物が PCB、ナノ粒子や放射性物質などの、有害で取扱いが困難な物質を含有する場合があります^[4-5]、燃焼法や生物学的処理法などのこれまで確立され利用されてきた既存の処理法では対処できない事態も多く、新規廃棄物処理法が求められてきている。

以上述べた社会的背景から、1980年代から有害廃棄物の無害化処理技術の1つとして、超臨界水を反応場とする超臨界水酸化反応が注目されてきた。超臨界水酸化反応の概要については1.2で述べるが、その前にまず超臨界水について述べる。

1.1.2. 超臨界水

物質のもつ状態は温度および圧力の条件によって変化し、固体—液体—気体の3つの状態をとる。気体と液体が共存する温度（沸点）は、圧力が高くなるとともに高温になり、その上限が臨界点と言われている。水の場合は、臨界点は温度 374 °C、圧力 22.1 MPa であり、それ以上の状態の水を超臨界水と言う。

水の物性は温度・圧力に伴って変化するものであり、超臨界水の反応場としての特徴はこの物性と関連させることができる。物性の概要・説明については書籍「超臨界流体のすべて」^[6]や「超臨界流体入門」^[7]に記載されている。

例えば、有機物との親和性を示す指標である比誘電率は、臨界点近傍において急激に低下する。常温常圧では水の比誘電率は 78 と大きいため、水は極性溶媒として働くことができるが、300 °C、

25 MPa では 21.5^[8]とアセトンのそれと同程度になり、水と有機物との親和性が増加する。また、熱容量、熱伝導度、熱拡散率、拡散係数、粘度などの輸送物性は臨界点近傍で急激に変化することが知られている。拡散係数については、Lamb らが自己拡散係数の実験値および相関式を報告している^[9]。相関式を用いて 530 °C、25 MPa における自己拡散係数を求めると $4.5 \times 10^2 [10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ である。液体が $0.2 \sim 2$ 、気体が $1.0 \times 10^3 \sim 4.0 \times 10^3 [10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ である^[7]ことを踏まえると、超臨界水のもつ自己拡散係数はちょうど液体と気体の中間の値であることがわかる。ゆえに液体と比べ、超臨界状態の水は気体との親和性がよく相間移動が律速になりにくい。この低誘電率と高拡散性によって、超臨界水中では溶媒である水および有機物と気体が均一相を形成する。このとき酸素が存在すれば、有機物質との酸化反応を起こすことが可能となる。超臨界水中で起こる酸化反応を一般に超臨界水酸化反応という。

1.2. 超臨界水酸化反応

1.2.1. 超臨界水酸化反応とは

上述のように、超臨界水酸化反応は、超臨界水の反応場としての特徴を生かし、超臨界水中で有機物を酸化する技術である。1982 年にアメリカ・Modar 社(現在は General Atomics 社) M. Modell によって特許^[10]を取得されて以降、超臨界水酸化反応に関する研究は、速度論的検討から実用化研究に至るまで取り組まれてきた。超臨界水酸化反応はプロセスの代表的な操作条件は、文献によって異なるが、例えば Rice らによれば 450~650 °C、25 MPa^[11]、また川崎らによれば 600~650 °C、25 MPa^[6]である。

超臨界水酸化反応の燃焼法と比べたメリットとしては、以下(a)~(c)が挙げられる。

(a) 有害ガスを生成しない^[12]

ダイオキシンや NO_x 、 SO_x など、燃焼法で副生成物として生成する物質は生成しない。

(b) 水分含有率が高い廃棄物に適している^[13]

Thomason and Modell は有機物含有率が 1~20 wt. %の廃水処理に最も経済性を発揮すると述べている^[14]。

(c) クローズド性を有する

超臨界水酸化反応では、比熱の大きい水を溶媒に使っていることから、大量の水の存在によって急激な温度上昇や爆発が起こる危険性が低いといえる。また、クローズドシステムで処理が行えるため、プロセスの途中における有害物質の漏洩リスクも軽減できると考えられる。

亜臨界水の領域で行われる水熱酸化法（wet air oxidation）に比したメリットとしては、既往の報告^[13]では

- ① 反応温度が高いため、反応速度が大きい
- ② 均一相を形成するため、水熱酸化法で律速段階となる相間移動が超臨界水酸化反応では律速とならない
- ③ 無機塩の溶解度が低いため、塩が反応後の水と分離されることが挙げられている。

1.2.2. 超臨界水酸化反応の実用例と課題に対する取り組み

1.2.2.1. 超臨界水酸化反応の実用例と課題

実用例

実際の廃棄物の処理を行う実用化研究としては、PCB 類^[5,15-17]およびダイオキシン^[18]、工場排水^[19-20]、埋め立て処理場の浸出液（land fill leachate）^[21]、下水スラッジ類^[22-23]やドッグフード^[24]、また火薬・ロケット燃料等に用いられるエネルギー物質^[25]など多岐にわたっている。

また、有害廃棄物の無害化処理や、リスク低減を目的とした検討だけでなく、廃棄物からの有価金属の回収^[26-27]やエネルギー回収^[28]を目的として超臨界水酸化反応を応用した検討例も報告されている。

超臨界水酸化反応を用いて商業的に廃棄物処理を行っているフランス・Inooveox 社は、超臨界水酸化反応プロセスの立ち位置として、生物化学的手法や燃焼法の代替法ではなく、兵器、放射性物質、カーボンファイバー、ソーラーパネル、複合金属化合物など、新規技術に伴い既存技術ではカバーすることのできない新たな廃棄物をターゲットにした処理技術であると述べている^[29]。

緒言

超臨界水酸化反応の商業利用を行う会社に関しては、Marrone の報告^[30]によると MODAR 社の 1980 年の設立を皮切りに、現在超臨界水酸化反応を実用化させている、または実用化に向けた取り組みをしている会社が 6 社ある。

課題

超臨界水酸化反応における課題は、実プロセスにおける技術課題である腐食・析出やスケールアップと、反応器内での現象理解・予測に二分される。

酸による反応器腐食や、金属塩析出に伴う反応器閉塞の二点は、実用化の上で大きな問題となっており、着目されてきた。超臨界水酸化反応独特の高温条件および、酸化剤として投入される高濃度の酸素は反応器およびその周囲の金属を腐食する。超臨界水中では水のイオン積の低下に伴い、常温の水中には溶存しうる金属イオンが塩として析出する。超臨界水酸化反応の技術的課題については、Vaddilo らのレビュー^[31]、Bermejo のレビュー^[32]や Kritzer^[12]のレビューによくまとめられている。

1.2.2.2. 課題に対する取り組み

技術的課題に対する取り組み

腐食への対処としては、腐食性の化学種を固体表面に近づけない・耐腐食性の材料を用いる・腐食を最小限にとどめる・反応条件を制御するという 4 種類のアプローチに分けられる。たとえば内壁保護型反応器 (Transpiring wall reactor; TWR) を用いる例^[33]や、General Atomics 社による耐腐食性のチタンを反応器に用いる例^[30]、チタンをライナーに用いる例^[34]などが報告されている。また、触媒利用によって反応温度が低下すれば、腐食の防止になると同時に、利用可能な耐腐食材料の種類も豊富となる。またさらに反応速度の向上をもたらすため、小型かつ腐食に強い反応装置の利用が可能となると考えられる。

析出を防ぐためには、実際の廃液処理を行うに際しては適切な前処理や析出の制御が必要不可欠となる。この観点から、塩析出の予防・塩の蓄積の予防・反応器表面の塩の排除という 3 種類のアプローチがあると報告されている^[30]。代表的な反応器としては、MODAR 型と呼ばれる反応器が用いられており、これは反応器内部で重力方向に自然の温度勾配を設けることで、塩の析出を防ぐ方法を取っている。この反応器は同時に、圧力バランス方式も採用している。また、前述した TWR 型反応器も、塩析出に効果があると報告されている^[32]。

緒言

実用例においては、腐食と析出の克服のため、廃液の組成や濃度および温度・圧力といった反応条件と反応装置を適切に組み合わせた反応器設計がまず重要である。さらに、この設計は対象の廃棄物処理において何を目的にするかが明確にされた上で、その目的に沿ったものである必要がある。

以上ここまで、腐食と析出の克服を目的とした反応器設計について述べてきたが、反応器設計の際には、反応器内の現象理解が非常に重要である。

反応器内の現象理解

反応器内の現象は、流れ場と反応の2つに切り分けて考えることができる。流れ場については、近年では、計算技術の進歩によって、CFD (Computational Fluid Dynamics: 数値流体力学) シミュレーションによって流れの現象の理解および現象を計算機上で再現することが可能となってきた。超臨界水に関する CFD シミュレーションの例としては、イソプロパノールの超臨界水酸化反応やエタノールの超臨界水酸化反応について CFD シミュレーションで計算しある程度の再現性を得たという報告^[35-36]、ここ数年では、TWR 内の超臨界水の流れおよび半径方向の温度分布のシミュレーションの報告^[37]、管型反応器内の超臨界水の熱伝導についての研究^[38]がある。

一方で、反応については、実験的検討によって分解速度を求める検討、総括反応モデルを仮定しフィッティングを用いて生成物収率から速度定数を求める研究、素反応を仮定し詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションを行うことで反応機構の解析や反応の予測を行う検討などがある。詳細は 1.2.3 に述べる。

反応器設計によって反応を高効率化するためには、流れ場と反応の二つの理解および、これらを併せ精確に反応器内の現象の予測ができることが必要であると考えられ、従って、反応に関する十分な基礎的知見の獲得が必要である。

1.2.3. 超臨界水酸化反応に関する速度論的検討

超臨界水酸化反応の反応速度や反応機構に関する研究は、多くの研究者によりこれまで行われてきた。

1.2.3.1. モデル化合物

実廃棄物の多くは複数の化合物の混合系であったり、分子量の大きな化合物を有したりするケースが多く、詳細なメカニズムの理解は実廃棄物の処理の検討だけでは得難い。そこでまず簡単な構造をもつモデル化合物単独の分解を行い、速度論的知見を得る検討がなされてきた。例として、一酸化炭素^[39]、メタノール^[40-45]、エタノール^[46]、酢酸^[47-48]、アンモニア^[49-51]などが挙げられる。

特に、有害有機廃棄物には含窒素化合物を含むケースが多いことから、窒素を含む化合物の検討例としてアンモニア、尿素^[52]、メチルアミン^[53-55]、ジメチルホルムアミド^[56]、ニトロベンゼン^[57]、ニトロアニリン^[58]などがある。条件および化合物の種類によって異なるが、生成物として難分解性中間体であるアンモニアのほか、窒素ガス、亜酸化窒素ガス(N_2O)、硝酸イオンや亜硝酸イオンといった多種多様な生成物が報告されている。アンモニウムイオンおよび硝酸イオン、亜硝酸イオンは水環境毒性があり、例えば日本においては水質汚濁防止法に基づいて 100 mg/L の一般排水基準が設定されており^[59]、また N_2O はオゾン層破壊の原因物質の一つであることや地球温暖化係数が二酸化炭素の 300 倍以上あることから京都議定書によってその排出が制限されている。以上から、窒素系化合物の超臨界水酸化反応はまず中間体として生成するアンモニアの完全酸化および、最終生成物選択性も含めた議論が必要である。アンモニアは難分解性の中間体であり、窒素系化合物の分解反応においてはこのアンモニアの酸化が律速段階となる^[56,60]ことから、アンモニアの酸化に着目した研究例が多数報告されている。アンモニアの酸化に関する既往の報告は 3.2.1.1. で述べる。

また、多くの芳香族化合物の超臨界水酸化反応の過程では、フェノールが難分解性中間体として生成する。フェノールは環境毒性が高く^[61]、また重合反応を起こし、重合体を生成するため、フェノールの超臨界水酸化反応について盛んに検討されてきた。

また、速度論的知見を得るだけでなく、反応器設計の指針を得るための方策も行われている。Oshima らは、メタノールの超臨界水酸化反応について、PFR（押し出し流れ反応器）と CSTR（連続攪拌槽型反応器）の 2 つの異なる反応器においての反応を計算機上で反応予測を行った^[62]。その結果、各々で異なるラジカルプロファイルが得られたと報告している。

1.2.3.2. 混合物の共存効果

前述のように実廃棄物は複数の化合物の混合系であるケースが多く、化合物単独の処理とは異なる現象が起こる可能性が考えられる。混合させることで、①単独系の反応では見られなかった互いの反応促進や反応阻害効果が現れる、②反応経路が変化する、③単独の反応では見られなかった生成物や中間体の生成（生成物選択性の変化）など、共存する化合物に影響を受ける可能性が考えられる。これを本論文では「共存効果（Co-oxidation effect あるいは Mixure effect）」と表記する。この共存効果によって、モデル化合物単独とは異なる反応速度や反応機構となる可能性があり、反応器設計への速度論的知見の応用という側面において混合物の反応の理解・予測は非常に重要であると考えられる。

表 1-1 に、混合系の超臨界水酸化反応に関する既往の報告をまとめる。2007 年の林による報告^[63]では、既往の混合系の超臨界水酸化反応に関する報告の体系化を行っており、彼女は多成分系の速度論的検討を 4 種類に大別している。①ある化合物の分解機構をより詳細に調べるため、分解過程で生成する化合物を添加したことによる影響を見るもの②分解機構の共通点・相違点を確認するために構造の異なる 2 種の化合物を混合するもの③実廃水処理等の実際の系を念頭に置き、混合物の分解に関する速度論の検討や、難分解性の化合物の分解を加速することを期待した検討④詳細化学反応モデルの健全性を確認する目的や、多成分の分解速度を予測するためのモデルを構築する目的のための検討である。また、ここ数年では、上述の 4 種類の検討以外に、イソプロパノール（IPA）などのアルコールを添加することで、自着火による水熱炎生成・自助的な発熱を期待し、プロセスの実用化に向けて省エネルギーを目指す目的での混合系の検討^[64]も出てきている。ただし、この検討においては反応機構に触れておらず、詳細な反応機構は不明である。

単発的に共存効果に関する報告が出ていた中で、林は C/H/O を含む化学種を対象に、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーション（詳細は 2.2 で述べる）を用いて混合系の超臨界水酸化反応における反応機構解析を実験的検討と併せて行い、この結果と既往の報告とを含めて初めて体系的に整理し、その中で OH や HO₂ などラジカルの共有が、共存効果を説明する機構を明らかにした^[63]。図 1-1 に、報告から引用した混合物の効果のまとめを示す。芳香族やアルカンなど難分解性の化合物は、OH を蓄積することなく非常にゆっくりと分解するのに対し、アルコール類やアルデヒド類などの易分解性の脂肪族炭化水素は、酸化反応の過程で連鎖分岐反応が十分

進行するため、OH を蓄積しながら分解する。難分解性物質と易分解性物質を混合させた場合は、易分解性物質の分解が進行している間は OH を共有することで分解が促進される。

C/H/O 以外の N や P を含む化合物については、アルコールの共存による HO₂ ラジカル^[65]や OH ラジカル^[66]の濃度上昇が分解促進に寄与していることが示唆されている。ただし、林の検討と異なり、これらの検討においてはラジカルを蓄積するアルコールの酸化速度における共存効果については着目されておらず、共存効果の全体像は不透明である。

1.3. 超臨界水酸化反応における反応制御

1.2.2.1 で述べたように、超臨界水酸化反応は、腐食やエネルギー消費の観点から、プロセスの低温化が望ましい。既往研究では、触媒を利用した検討が多くなされてきている。

固体触媒を用いた難分解性物質分解促進の検討としては、MnO₂/CeO₂ や V₂O₅^[67-68], MnO₂^[69], TiO₂^[70]や CARULITE 150^[71]はフェノールの完全酸化に対して高活性であることが報告されている。また、ピリジン^[72]やアンモニア^[73]、酢酸^[74]といった他の難分解性物質も固体触媒を用いることで、分解速度が上昇することが報告されている。またさらに、金属酸化物の固体触媒ではなく、硝酸塩を添加することで、アンモニアの転化率が増加した報告例^[75]もある。

一方で、1.2.3.2 で述べたように、アルコールを共存させ、その酸化過程に伴うラジカル蓄積によって難分解性物質の分解が促進される効果を利用することで、従来分解が困難である低温域においても、難分解性物質の分解促進が期待される。無触媒系における超臨界水酸化反応の速度論的検討はこの 30 年ほど数多く検討され、その知見も蓄積されてきており、これらの知見を用いた反応制御も困難ではない領域であると考えられる。反応工学においては「工学における速度論的研究あるいは反応工学は、むしろ物質移動や熱移動が化学反応の速度に重要な影響を与える複雑な系をも対象に含んで、それらの化学反応速度を理論および実験の両面から解析し、その結果を反応器設計やその最適操作条件の決定に利用する、知的技法の確立を目的としている」「反応器設計の基本は、目的の化学反応を効率的に行わせるために、望ましい反応条件を特定し、それが実現されるように反応器の形式と大きさを決定することである」^[76]とあるように、速度論的検討に基づいた反応のモデル化や、反応機構に関する知見をもとにした反応器設計によって反応

緒言

制御を可能にし、目的に沿った合理的なプロセスを作ることができると考えられる。一方で、このような観点から速度論的知見に沿って反応制御を行う検討はこれまでなされてきていない。

反応制御という観点では、酸化剤の多段供給 (multi-injection of oxidant) に関する研究がある。これは、難分解性物質の転化率を、酸化剤の多段供給によって向上させようとするものである。多段供給という設計を反応制御法に用いている理由は、反応器内の濃度制御が行いやすく、また簡素な設計であるため解析が行いやすいことが考えられる。B. Al-Duri らや、M.B. Garcia-Jarana らは、工業的に溶媒として用いられ、環境毒性が高く難分解性である DMF (dimethylformamide; ジメチルホルムアミド) を含む溶液に対して酸素を二段階に分けて供給することで、高効率で DMF を分解することが可能になると報告している^[77-79]。その一方で、反応機構や反応速度に関する情報はなく、多段供給の効果を結果として報告するに留まっている。また、Muske ら^[80]は、高性能火薬の一種である HMX (シクロテトラメチレンテトラミン) の分解に関して、TOC の完全分解と処理液中窒素濃度低減のための最適な過酸化水素供給流量を制御する検討を行った。彼らは、アンモニウムイオン、 NO_x^- 、TOC を反応物として含み、実験値から求めた擬一次速度定数や活性化エネルギーを入れた総括反応速度式のモデルを立て、フィードバック制御によって最適な過酸化水素供給流量を予測するアルゴリズムを組み立てた。この検討によって、液中の窒素濃度が最小となる最適な過酸化水素供給速度が明らかとなったが、対象廃棄物 HMX が非常に分子量が大きく生成物も多種多様であるため、詳細な反応機構は不明である（その理由で彼らは詳細化学反応モデルではなく総括反応速度モデルを組み立てたと述べている）。なお、酸素の多段供給は、温度制御や昇温エネルギーの節約の目的で用いられる場合も報告されている^[80-85]。たとえば、Vadillo らによるレビュー^[31]では、管型反応器における温度制御に酸化剤の多段供給が有効であると述べている。これは、特に高濃度の有機物や発熱量の大きい有機物が処理物中に含有されている場合、ホットスポット（局所的に温度が高い箇所）の生成に伴う反応管材へのダメージを酸化剤の多段供給によって防ぐことができるからである。また、フランス ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, ボルドー固体材料化学研究所) では、予熱を 300 °C 程度までに留め、酸化剤の多段供給によって徐々に温度を上昇させるプロセスが提案されている^[81]。

上述のように、無触媒系における超臨界水酸化反応の速度論的知見を生かした反応制御に関する検討は報告されていない状況であり、今後、速度論的知見に基づいた反応器設計による反応制

御によって、プロセスの更なる高効率化が期待できる。その1つの方法には、前述した濃度制御が行いやすく簡素な設計の多段供給が挙げられる。

1.4. 目的

以上述べたように、超臨界水酸化反応は有害有機廃棄物の無害化処理技術として期待されており、実用化・高効率化に向けて、反応速度やメカニズムに関する検討、流れ場に関する検討、技術課題に関する検討といった主に3つの側面から検討されてきている。

一方で、超臨界水酸化反応の高効率化という観点では、これまで蓄積されてきた詳細な速度論的知見が実際に高効率化に向けて応用された例はなく、特に、分解処理の律速段階となる難分解性物質の分解促進や処理後の生成物選択性の制御は、そのプロセスのコストや環境影響を改善する上で重要であると考えられる。

難分解性物質については、アルコールと混合することで分解が促進される共存効果が報告されていることから、その共存効果を生かした反応制御が考えられる。実廃棄物処理の観点からすると、実廃棄物は複数の有機化合物の混合系であることが多く、その意味でも混合系の共存効果に関する速度論的知見を得ることは、実廃棄物の分解反応の理解および、分解の促進に向けた指針立てに役立つと考えられる。

以上の背景により、本研究では、超臨界水酸化反応の高効率化に向けた難分解性物質の分解促進の一手法として、アルコールの共存効果を詳細に解明した上で、その知見を反応器設計によって最大限活用する方法としてアルコールの多段供給を提案し、その有効性を明らかにすることを目指す。

1.5. 本論文の構成

本論文は第1章から第7章で構成されている。本論文の構成を図1-2に示す。

本研究では、モデル反応系として難分解性物質のアンモニアを選択した。

緒言

第3章では、アンモニア/メタノール混合系及びアンモニア/エタノール混合系における互いの共存効果を実験によって明らかにした。

第4章では、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションによって反応機構解析を行い、共存効果を説明する反応機構について、アンモニア/メタノール混合系を中心に整理した上で、アンモニア/エタノール混合系についても述べている。

第5章では、メタノールをアルコールとして用い、反応制御の予測と指針立てのため、実験的検討から得られた値と第3章、第4章から得られた知見をもとに総括反応速度式を求めた。

第6章では、第5章で得られた総括反応速度式をもとにして多段供給の効果を予測するとともに、実験的にその効果を確認した。また、分解促進のための条件最適化および多段供給を用いた模擬廃棄物中のアンモニアの分解について検討した。

第7章では、本論文の総括を行ったうえで、本研究で得られた知見を踏まえて今後の展望を示した。

表 1-1 混合効果に関する既往の検討

Year	Authors	Reactants	Ref.
1988	Helling and Tester	ammonia/ethanol	[86]
1991	Webley et al.	ammonia/methanol	[49]
1992	Killilea et al.	ammonia/ethanol	[52]
1993	Boock and Klein	alcohols	[87]
1994	Boock and Klein	alcohols	[88]
2000	Savage et al.	methane/methanol	[89]
2000	Cocero et al.	ammonia/isopropanol, pyridine/isopropanol, acetonitrile/isopropanol, aniline/isopropanol	[90]
2001	Rice	benzene/methanol	[11]
2002	Anitescu and Tavlarides	3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl(T4CB)/methanol	[16]
2004	Anitescu et al.	monochlorobiphenyl isomers/methanol	[17]
2005	Anitescu et al.	4-chlorobiphenyl(4CB)/ methanol	[91]
2006	Ploeger et al.	methylphosphonic acid/ethanol	[65,92]
2007	Hayashi et al.	methanol/ethanol	[93]
2007	Oe et al.	ammonia/methanol	[94]
2007	Ploeger et al.	ammonia/ethanol	[95]
2008	Ploeger et al.	ammonia/ethanol	[66]
2011	Cabeza et al.	acetic acid/isopropanol, ammonia/isopropanol	[96]
2013	Zhang et al.	acetic acid/methanol, phenol/methanol	[97]
2014	Cabeza et al.	ammonia/isopropanol	[64]
2015	Al-Duri et al.	dimethylformamide(DMF)/isopropanol	[77]
2016	Al-Duri et al.	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)/isopropanol	[98]

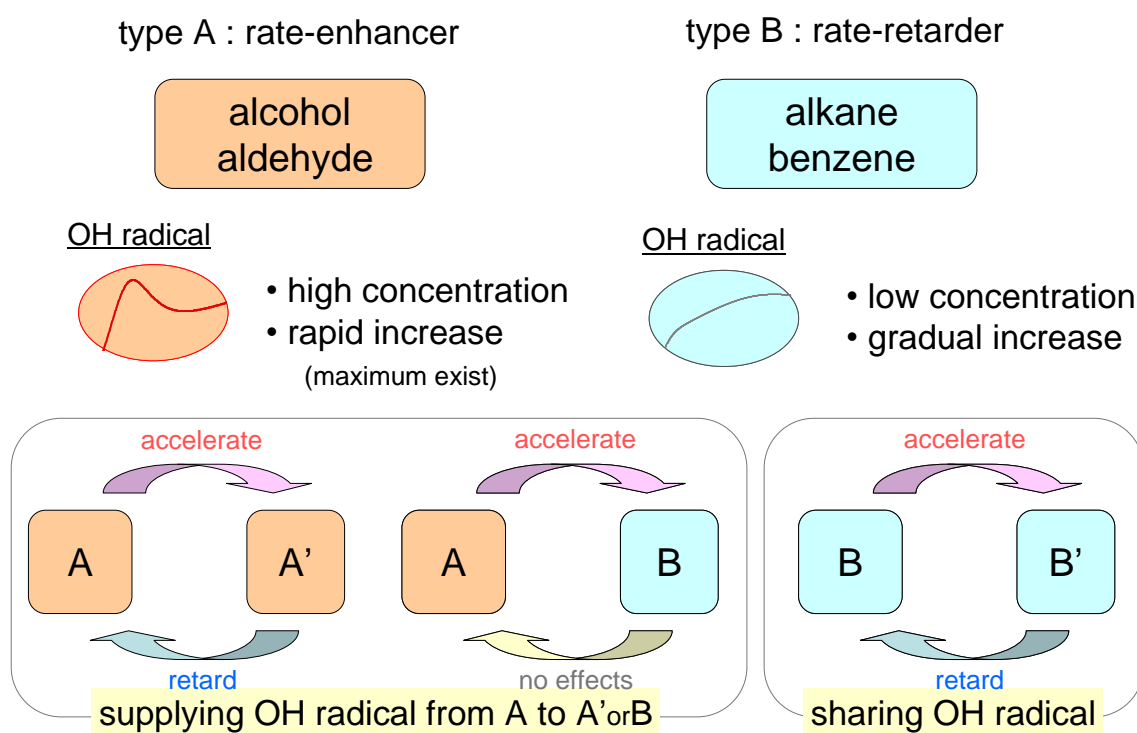


図 1-1 林によって報告されている混合物の効果のまとめ（参考文献^[63]より図を引用）

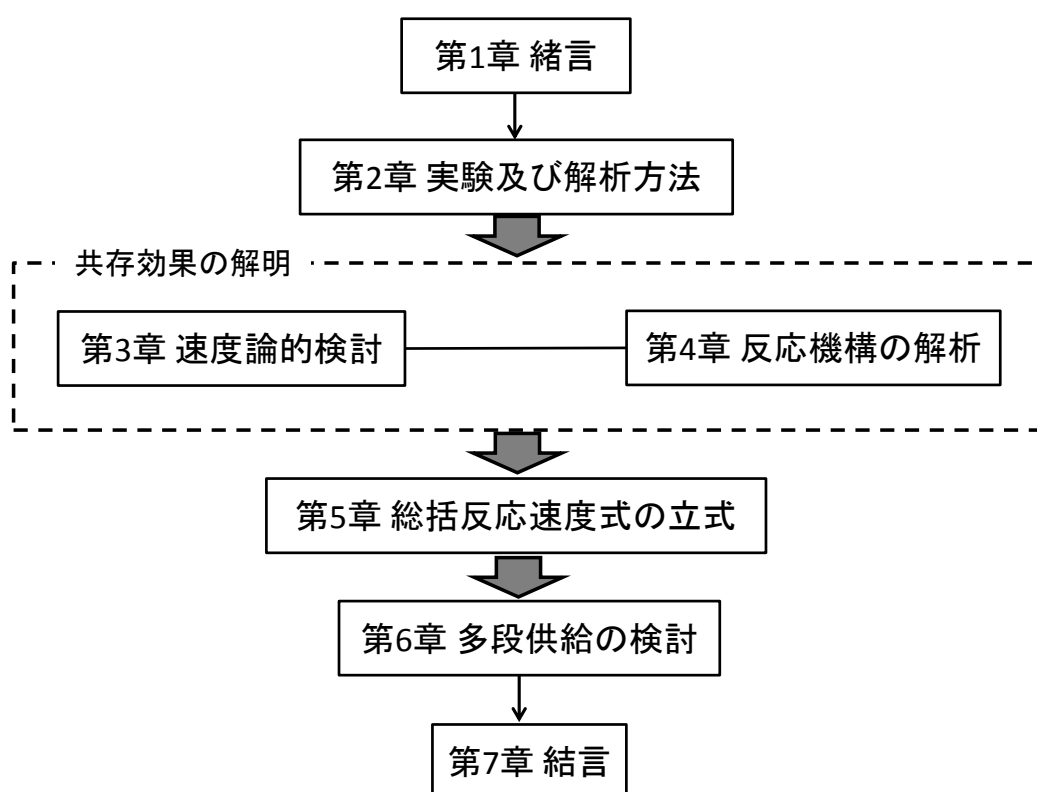


図 1-2 本論文の構成

第2章 実験および解析の方法

2.1. 実験方法

2.1.1. 実験装置の構成と実験の手順

実験は全て、温度 530 °C、圧力 25 MPa の条件にて行った。

反応装置

実験は全て、流通式管型装置を用いて行った。単段における速度論的検討および、多段供給の検討においては、それぞれ異なる装置を用いた。図 2-1 (a), (b)に実験装置図の概要を示す。

反応物としての反応溶液と、酸素源としての過酸化水素水溶液を別々にポンプにて送液し、予熱部にて目的の温度まで昇温後、混合部にて混合することで反応を開始させた。冷却部にて反応を停止後、背圧弁で減圧し気液分離管で気体と液体に分離しそれぞれを回収し、定性・定量分析を行った。滞留時間 τ [s]の計算は、管型反応器内の流れの状態をプラグフローと仮定し以下の式で行った。

$$\tau = \frac{V}{W/\rho} \quad \text{Eq. 2-1}$$

ただし V : 反応管体積[m³], W : 流量 $\left[\frac{\text{kg}}{\text{s}}\right]$, ρ : 水密度 $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$

装置を構成している機器・部品等の情報は以下の通りである。なお特記を除き、配管はすべて Swagelok 製の SUS316 製の継手および SUS316 製管（o.d. 1/16 inch, i.d. 1.0 mm）で構成されている。

反応溶液および過酸化水素水

試薬を蒸留水で希釈して反応溶液とした。予熱部内での予期せぬ反応を防ぐため、あらかじめ反応溶液調製用の蒸留水はヘリウムガスで 30 分以上バブリングすることで溶存酸素を除去した。大西らは、窒素バブリングによる溶存酸素の除去で、20 min 付近で溶存酸素濃度が 0.14 mg/L（約

4.4×10^{-6} mol/L) で定常化することを確認している^[99]。バブリングした直後に 500 mL または 1 L メスフラスコを用いて溶液を調製した。

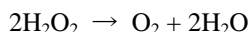
本研究では酸化剤として、過酸化水素水溶液から予熱部にて分解させて生成する酸素を用いている。過酸化水素水は後述する耐圧容器に、反応溶液は 1 L または 500 mL のショット瓶に移しかえ、ポンプに繋いだ。

本研究ではまた、揮発性の高いメタノールおよびアンモニアが反応溶液に溶解している。実験開始から終了までの間に、揮発を抑える目的で、氷を入れたビニール袋または冷凍された保冷剤でショット瓶の周囲を囲み、さらにショット瓶内圧変化抑制のために He ガスに中身が置換された 1.0 L テドラーガスバッグをゴム栓でつないだ。図 2-2 にショット瓶の周囲の模式図を示す。

耐圧容器

過酸化水素水の安定供給のため、過酸化水素水は TAIATSU SUS 製加圧容器 T-99248 から送液した。ヘリウムガスにて 0.4 MPa 加圧した。

また、過酸化水素はステンレス表面および過酸化水素水のバルクにおいて、ある速度で不可逆的に自己分解することが知られている。



過酸化水素水を調製してから、実験のプロットを取り終わるまでに最大 15 時間程度は経過してしまう。そのため、自己分解による過酸化水素水濃度低下を極力防ぐこと、また、自己分解で生成した酸素が液中に溶存することによるポンプの不調を防ぐことが望ましい。そこで、本研究においては、加圧容器の周りにプラスチック製ざるを取り付け、そのざるの中に冷凍された保冷剤を常に複数個入れ、過酸化水素水を投入した直後から加圧容器を外部冷却することで、過酸化水素水の分解を抑制した。Appendix 1. に、過酸化水素水の分解速度について、冷却の効果を計算した方法および結果について記録する。

送液ポンプ

酸素源としての過酸化水素水と反応溶液は別々にポンプにて送液した。JASCO 製 Intelligent HPLC pump PU-980 (過酸化水素水溶液用) および同社製 PU-2080 (反応溶液用) を使用した。設定流量を精確に送ることができるよう、使用回数に応じてメンテナンスを行ったうえで使用した。

逆止弁

高温高圧流体の逆流を防ぐ目的で、すべてのポンプ直後の流路にリフト式逆止弁 Swagelok SUS316 製 SS-53S4 を設置した。

流動砂浴

恒温槽として、マツキ科学製流動砂浴加熱バス TK-3T を用いた。砂は酸化アルミニウム（アルミナ）の固体である。流動に必要な空気は日立産機製コンプレッサースーパーオイルフリーベビコン 0.2LP-7S または、東芝製 TOSCON SLP7D-4S5 を用いて供給した。

予熱部

(a) 単段の検討(図 2-1(a))

過酸化水素水側予熱部は SUS316 製管 (o.d. 1/8 inch, i.d. 2.17 mm, 長さ 3.0 m)、反応溶液予熱部は SUS316 製管 (o.d. 1/16 inch, i.d. 1.0 mm, 長さ 3.0 m) と SUS316 製管 (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.5 mm, 長さ 3.0 m) を Swagelok 製 SUS316 製 1/16 inch-1/16 inch ユニオンでつないだものをそれぞれ直径 8~11 cm ほどのコイル状に巻いたものを使用した。過酸化水素水は予熱のみならず、全ての過酸化水素が酸素に熱分解される必要があることから、滞留時間を計算し、予熱と熱分解に理論上必要な長さよりも長くなるようにした。なお、計算方法は、既往の報告^[100]で採用されている方法を用いた。

(b) 多段の検討 (図 2-1(b))

2 段目追加供給用のメタノール予熱部として、SUS316 製管 (o.d. 1/16 inch, i.d. 1.00 mm, 長さ 4 m) を直径 8 cm ほどのコイル状に巻き使用した。

混合部

(a) 単段の検討(図 2-1(a))

混合部において、混合がスムーズとなるように、ローデッドボリューム; 杉山商事製押しネジフェラルセット WF-1/16TTTTF-0.5-INC625 (SET) (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 mm) を使用した。

(b) 多段の検討 (図 2-1(b))

混合部として Swagelok 製ユニオンクロス SS-200-4 を用いた。クロスでは、混合がスムーズとなるよう、既往の報告^[10]を参考にして予熱部からの溶液が隣り合わせの 2 方から供給されるようにした。

熱電対

(a) 単段の検討(図 2-1(a))

混合部直前のティーに挿し込んだ熱電対から、予熱で目標温度に達したかを確認した。熱電対には、坂口電熱 SUS-316 製シース熱電対 K (接地型, o.d. 1.6 mm) を使用した。

(b) 多段の検討 (図 2-1(b))

クロスの混合部に熱電対 ((a)と同じ) を挿し込み、温度を確認した。

反応管

単段・多段ともに反応管には、Ni 系合金 Hastelloy C-276 製チューブ (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 mm) を直径 11 cm ほどのコイル状に巻いたものを使用した。なお、新品の反応管は、実験で使用する前に予め 3.2 で検討する酸素初期濃度 (35 mmol/L 程度) の酸素と、数 mmol/L の濃度のアンモニア/メタノール混合水溶液を 10 時間ほど反応管に送り、表面の安定化を図ってから実験的検討を行うようにした。Hastelloy C-276 を反応管材料に用いた場合の速度定数は、SUS 管を反応管材料に用いた場合の不均一反応の影響を差し引いた速度定数の値と同程度であることを確認している。

目的の滞留時間に合わせて長さを適宜変更した。多段の検討においては、Hastelloy C-276 製チューブ (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 mm) 20 m を Swagelok 製ユニオン SS-100-6 でつないだものを 1 段目の反応管とし、混合部後の 2 段目の反応管は同製チューブ 16 m あるいは 26 m とした。

フィルター

反応に酸化剤を使用しており、また対象分子が重合反応を起こしにくい物質のため高分子生成の可能性が低いこと、また、金属触媒を用いていないため無機微粒子の生成は考えられないこと、フィルター部に気体が溜まり圧力変動を起こす可能性が高い等の理由より、フィルターは不使用とした。

背圧弁

Jasco 製作動圧力プログラマブルバックプレッシャーレギュレータ BP-2080-M Plus を用いた。

熱交換器

反応管の直後に二重管構造、長さ約 80 cm の熱交換器を設けた。外管は Brass 製チューブ (o.d. 1/4 inch, i.d. 4.75 mm)、内管は Hastelloy C-276 製チューブ (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 mm) とした。

熱交換器に反応後の流体が流入してすぐ冷却されるようにするため、反応流体の流れと冷却水が並流となるようにした。

反応管と熱交換器の間の管は Hastelloy C-276 製管 (o.d. 1/16 inch, i.d. 0.8 mm, 長さ 10 cm 程度) とした。

圧力計

冷却直後の流路に長野計器製精密デジタル圧力計 GC-16 を設け、系の圧力が 25.0 MPa となっているか常に確認した。

気液分離管

反応後熱交換器にて冷却された気体と液体を分離するため、気液分離管を作成した。反応で生成した気体と空気のコンタミネーションを極力避けるためには、気液分離管の液面が常に安定し、また内圧が大気圧を常に保持できるような設計にする必要があると考えられる。そこで、既往研究^[102]の「高圧領域における実験」で用いられた気液分離管の設計を参考にし、プラスチック製チューブおよび Swagelok 社製ティーやレデューサー等を用いて作成した。この気液分離管では、液面の乱れを防ぐため気液分離管内部が折り曲げた構造となり、また、気液分離管内の圧力が常に大気圧となるようにするため、液体に慣性がつくのを防ぐ目的で液体がオーバーフローになる設計になっている。図 2-3 (a)に気液分離管の模式図、図 2-3 (b)に気液分離管の写真を示す。

気体流量測定ユニット

気体の生成量は初期酸素濃度条件によって大きく異なる。特に、酸素初期濃度が非常に高い (530 °C、25 MPa において 15 mmol/L 程度以上) 場合、背圧弁より後のラインを通る気体の流

量が安定せず、気体が約 3～10 分弱おきに噴出するという現象が見られた。そこで、酸素初期濃度に応じて気体流量測定の方法を変えることとした。

(1) 酸素初期濃度が 530 °C、25 MPa において約 15 mmol/L 以上の場合

気体を気液分離管から GC-TCD のサンプルループ（図 2-1 (a)(b)における(17)）に導入し、その出口において、GL サイエンス社製アルミニウム 1.0 L ガスバッグ（CEK-1）を用いて気体を捕集した。その捕集する時間をストップウォッチで測定し、また 60 mL のシリンジで測定したガスバッグ内の気体体積値を用いて、気体流量を算出した。この際、気体が噴出する瞬間は約 3～10 分弱おきに訪れるが、その 2 倍以上の時間測定し、噴出した気体を 2 回以上捕集することで、なるべく気体流量が平均化されるようにした。また、捕集中気体が噴出している間は液面が変動しないよう、噴出が始まった瞬間に液体出口側を抑え、液体が気体に押されて飛び出さないようにした。

(2) 酸素初期濃度が 530 °C、25 MPa において約 15 mmol/L 未満の場合

ガス流量測定用の大成理化製目盛付きガラス管（特注品）に Swagelok 製 Snoop を入れたオールザット用ゴム風船（大成理化より購入）を取り付けたセッケン膜流量計（図 2-1(a)(b)における(19)）に、気液分離管後の気体を導入し、所定の日盛分（2～10 cm³）石鹼膜が動く時間を 7 回測定し、その中の最大値および最小値を除いた 5 つの値の相加平均から気体流量を求めた。気体成分の定量誤差は、主に GC-TCD による成分分析と気体流量測定の 2 つに切り分けられる。気体流量測定で得られた 5 つの値の変動係数が 0.05 以下であることが確認されている。

2.1.2. 分析方法

気液分離管手前で捕集した液体および、気液分離管にて液体から分離された気体（ガスバッグおよびサンプルループに捕集）を対象に定性・定量分析を行った。液体・気体それぞれに分けて以下記述する。

(1) 液体に含まれる成分の分析

液体を 20 mL または 6 mL サンプル瓶に捕集し、分析に必要な分量だけ分析用バイアルに移し、装置としてイオンクロマトグラフ、水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ[GC-FID]、全有機体炭素計[TOC 計]を用いて分析を行った。

本研究においては、アンモニアの転化率が 10 % 前後と低いため、捕集時にアンモニウムイオンや液中溶存 CO_2 が揮発しないよう、サンプルバイアルおよびチューブにパラフィルムをぴったりかぶせ極力シールをした。イオンクロマトグラフによるアンモニウムイオンの測定に関してのみ、捕集した液体サンプルに対して 3 回測定を行い、定量結果を相加平均した値を用いることにした。以下、分析装置システムを列挙し、その後ろの括弧内に分析対象を記す。

イオンクロマトグラフ（アンモニウムイオン）

型式（検出器を除き JASCO 製）

検出器: 電気伝導度検出器 CD-5（昭和電工製）

送液ポンプ: PU-980

オートサンプラー: AS-950

統合ソフトウェア: BORWIN version 1.21

カラム: Y-521A（Shodex 製）

カラム温度: 40 °C

移動相: 4.0 mmol/L 硝酸水溶液

移動相流量: 1.0 mL/min

イオンクロマトグラフ（硝酸・亜硝酸イオン）

型式（検出器を除き JASCO 製）

検出器: 電気伝導度検出器 CD-5（昭和電工製）

送液ポンプ: PU-980

オートサンプラー: AS-950

統合ソフトウェア: BORWIN version 1.21

カラム: I-524A(Shodex 製)

カラム温度: 40 °C

移動相: フタル酸 2.5 mmol/L・トリス 2.89 mmol/L 緩衝溶液

実験および解析の方法

移動相流量: 1.2 mL/min

水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ[GC-FID] (メタノール)

型式: GC-14B (Shimadzu 製)

カラム: Porapak Q

キャリアガス: 窒素 (300 kPa)

水素圧: 90 kPa

空気圧: 50 kPa

カラム温度: 130～235 °C の間で適宜調整

試料入口温度: 150～250 °C 間で適宜調整

検出器温度: 200～250 °C の間で適宜調整

全有機体炭素計[TOC 計] (無機体炭素としての二酸化炭素・液中全炭素)

型式: TOC-5000A (Shimadzu 製)

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)

検出条件: 燃焼温度 680 °C

(2) 気体に含まれる成分の分析

二台の GC-TCD を用いることで、定性および定量分析(生成気体中に含まれる対象気体の割合)を行った。また、気体成分として検出された成分は、気液分離管において生成気体の全圧が 1 気圧だと仮定をおいた上で、ヘンリーの法則を用いて液体中に溶存している気体のモル流量を計算し、生成気体中に含まれる成分と合算した。なお、ヘンリーの法則を仮定した計算で用いた定数は、Wiliheim による報告値を用いた。

以下、GC-TCD による分析の条件を記す。(a)においては、生成気体をサンプルループ (図 2-1(a)(b)における(17)) に一度導入してから GC-TCD に直接導入し、(b)は気液分離管からサンプルループを経た気体をガスサンプルバッグに溜め、マイクロシリンジを用いて GC-TCD に導入

した。この際、内部の気体が生成気体に十分置換されるよう、ガスバッグ内を生成気体で2回以上共洗いした後に、測定用の生成気体を捕集した。以下、分析装置システムを列挙し、その後ろの括弧内に分析対象を記す。

(a) 熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ[GC-TCD] (N₂, O₂)

型式: GC-8A (Shimadzu 製)

カラム: 並列分流カラム Shimalite Q (信和化工製) 100-180 0.5 m + Porapak Q (信和化工製)
80-100 1.5 m / Molecular Sieve 5A 60-80 2.5 m

キャリアガス: ヘリウム (キャリアガス流量 40 mL/min)

試料気化室温度・検出器温度: 60 °C

カラム温度: 40 °C

電流: 100 mA

記録計: C-R8A (Shimadzu 製)

(b) 熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ[GC-TCD] (CO, CH₄, CO₂, N₂O)

型式: GC-8A (Shimadzu 製)

カラム: Shincarbon ST (信和化工製) 50/80 2.0 m

キャリアガス: ヘリウム (キャリアガス流量 55 mL/min)

試料気化室温度・検出器温度: 140 °C

カラム温度: 120 °C

電流: 100 mA

記録計: C-R6A (Shimadzu 製)

捕集用ガスサンプルバッグ: GL サイエンス社製アルミニウム 100 mL ガスバッグ (CEK-0.1)

手打ち用マイクロシリンジ: イトーマイクロシリンジ MS-GAN500

2.1.3. 試薬

実験および分析に用いた試薬を以下記す。

実験（反応物）

28～30%アンモニア水溶液 試薬特級 関東化学
メタノール 試薬特級 和光純薬
エタノール 試薬特級 和光純薬
30.0-35.5%過酸化水素水溶液 試薬特級 和光純薬

分析

➤ アンモニウムイオン測定

69～70%硝酸水溶液 試薬特級 和光純薬
アンモニウムイオン標準液(1000 ppm) 化学分析用 関東化学

➤ 硝酸・亜硝酸イオン測定

フタル酸 試薬特級 関東化学
2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール 関東化学
硝酸イオン標準液 化学分析用 関東化学
亜硝酸イオン標準液 化学分析用 関東化学

➤ TOC 測定

フタル酸水素カリウム 試薬特級 関東化学
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 和光純薬
リン酸 試薬特級 関東化学

2.1.4. 転化率・収率・選択率の定義

転化率

反応器に供給された反応物 A のうち、反応によって消失したものの割合を意味する。本研究では溶媒である水が大量に存在するため、反応の前後で体積変化がないものとし、転化率は A の濃度との関係で以下のように定義される。

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \text{Eq. 2-2}$$

(C_{A0} : A の初期濃度[mmol/L]、 C_A : 反応後の A の濃度[mmol/L])

収率

反応器に供給された反応物 A のうち、生成物 P に転化したものの割合を意味する。収率は、メタノール酸化生成物・アンモニア酸化生成物はそれぞれ炭素・窒素を基準に計算した。なお、本反応では反応前から水が大量に共存しているため、生成する水は考慮に入れないこととした。

【メタノール由来】
$$Y_P = \frac{C_P}{C_{A0}} \quad \text{Eq. 2-3}$$

【アンモニア由来】
$$Y_P = \frac{C_P}{C_{A0}} \times (1 \text{ 分子あたりの窒素原子数}) \quad \text{Eq. 2-4}$$

(C_{A0} : A の初期濃度[mmol/L]、 C_P : 反応後の P の濃度[mmol/L])

選択率

反応によって消失した反応物 A のうち、生成物 P に転化したものの割合。以下の式で定義される。

$$S_P = \frac{C_P}{C_{A0} - C_A} \quad \text{Eq. 2-5}$$

(C_{A0} : A の初期濃度[mmol/L]、 C_A : 反応後の A の濃度[mmol/L]、
 C_P : 反応後の P の濃度[mmol/L])

2.2. シミュレーションの方法

第 4 章においてアンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応に関する詳細反応機構解析を行う際、詳細化学反応モデル (Detailed Chemical Kinetic Models: DCKM) を用いたシミュレーションを解析手法として用いた。本節では、この解析手法について説明する。

2.2.1. 詳細化学反応モデル (DCKM) を用いたシミュレーションとは

詳細化学反応モデル (DCKM) を用いたシミュレーションとは、化学反応を組み立てる要素となる素反応を系内で考えられる限り列挙し、各素反応速度定数と登場する全化学種の熱力学データを用いて計算機上で総括反応を再現する方法である。なお、本論文において、詳細化学反応モデルとは、素反応の組み合わせ (素反応式の列挙: 詳細化学反応機構) に、それぞれ速度定数を与えたモデルを指している。この方法は、気相燃焼や大気化学の分野で発展してきた。超臨界水酸化反応は水密度の高い系での燃焼反応と捉えることができ、基本的にラジカル連鎖反応で反応が進行することが言われている^[103]ことから、気相燃焼や大気化学の分野で蓄積されたデータを用いて、DCKM を用いたシミュレーションによる超臨界水中の反応機構の理解と反応の予測が可能だと考えられる。1980 年代後半にマサチューセッツ工科大学の Dr. Webley と Dr. Tester によって初めての試みがなされて以来、DCKM を用いた研究例は豊富に存在し、炭化水素および水素を対象とした報告として、 H_2 ^[39,104], CO ^[39,104-105], CH_4 ^[41,104-105], CH_3OH ^[43,46,62,89,99,104,106-108], C_6H_6 ^[111], $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ^[93], $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ^[109-110]などの例がある。また、 $\text{PO}(\text{OH})_2\text{CH}_3$ ^[65,111]や NH_3 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ との混合系)^[66], CH_3NH_2 ^[112-113]といった窒素やリンを含む化合物についても、DCKM を用いた反応機構解析に関する研究が行われている。これらの研究においては、超臨界水中の反応を対象に用いることについて、超臨界水酸化反応が気相燃焼反応および大気化学反応の外挿として捉えることができると述べられているが、限られた条件内でしか速度論的に再現できないという数々の指摘^[108,114]を鑑みると、超臨界水と気相という、反応場の相違点を可能な限り定量的に評価したうえで、DCKM を用いたシミュレーションの中で考慮する必要がある。

2.2.2. 超臨界水酸化反応と気相燃焼反応および大気化学反応の場の相違点

水濃度の違い

前述のとおり、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捉えられると考えられているが、多くの場合燃焼反応の生成物として水が生成し、反応物と同程度のオーダーの希薄な濃度でしか水が存在しない気相燃焼反応と異なり、典型的な超臨界水酸化反応の条件（温度 400～600 °C, 25 MPa）においては、水の密度が $\rho=0.1 \text{ g/cm}^3$ 程度（温度 600 °C, 25 MPa）と非常に高い。したがって、水が大量に存在することで素反応に影響を与え、その蓄積によって総括反応に影響が及ぶ可能性もある。これまで超臨界水酸化反応に限らず、超臨界水中における反応について、検討が行われてきた。詳細は Appendix 4. の 3 節で述べ、ここでは、超臨界水酸化反応において高密度で存在する水が与える寄与について概要を述べる。

まず、水が反応物や生成物、第三体（collision partner）M として反応に関与することが考えられる。これは素反応自体に含まれている水の効果である。例えば、Rice は、超臨界水中におけるメタンの分解速度が気相燃焼反応の外挿結果よりも遅くなる傾向について、メチルラジカルと水が反応することで、メタンが生成する素反応が原因の 1 つではないかと考察している^[11]。最近の報告では、メタノールの超臨界水酸化反応において水密度の増大に伴い素反応の促進に伴ってラジカルが効率的に生成され、また圧力の上昇に伴い律速反応が促進されることで総括反応としてのメタノールの酸化が促進されることが示唆されている^[102,107]。

水が溶媒として大量に存在することによる反応への影響としては、詳細は Appendix 4. に記載するが、反応系・生成系・遷移状態などが溶媒によって安定化される効果（溶媒和）^[102,115-116]や反応物の拡散性の低下、分子内水素結合による反応開始の阻害^[117]、気相中ではほとんど寄与しないイオン反応^[117-120]や加水分解反応の促進^[118-119]などが挙げられる。また、この溶媒効果を反映した値としてフガシティーや圧縮因子がある。例えば Mizan らの報告^[121]にあるように、超臨界水中の化学種のフガシティーが理想気体に比べて大幅にずれることを考えると、素反応の平衡がずれる可能性がある。水が反応に与える溶媒効果については、Akiya and Savage によるレビュー^[122]や Watanabe らによるレビュー^[123]、Akizuki らによるレビュー^[124]および当研究室・藤井著の博士論文^[102]に詳しくまとめられている。これらの、水が反応に与える効果を鑑みると、超臨界水中の素反応速度定数を用いたり、高密度の水を考慮した場合の素反応速度定数を、量子化学計算などの計算化学の手法によって求め用いたりすることが最適であると考えられる。

温度域の違い

一般に、気相燃焼反応における温度条件は 1000 °C 前後であり、大気化学における温度条件は常温付近であるため、これらの温度領域における素反応速度に関する知見は豊富である。一方で、超臨界水酸化反応における温度域は通常 400~600 °C であり、この温度域に関する研究は少なく、データの信頼度が低い可能性がある。超臨界水中におけるラジカル反応の素反応速度を測定した例^[125]もあるが、素反応シミュレーションに使用されている全ての素反応を網羅できるほどデータが蓄積されておらず、素反応速度定数の選択にあたってはその値が保証されている温度域をよく吟味し、可能な限り近い温度域の値を採用する考慮が必要である。

2.2.3. 計算の概要

本研究では、アンモニア/メタノール混合系を対象とした反応の反応機構解析のため、詳細化学反応機構を組み立てシミュレーションソフト CHEMKIN 10131^[126]を用いて計算を行った。実験にて PFR を仮定した管型反応器を用いていることから、反応器モデルとして Plug Flow Reactor (PFR) を採用した。CHEMKIN では、素反応式に含まれる全ての元素 (Element Data) および化学種の列挙 (Species Data)、それぞれの化学種に関する熱力学データ (Thermodynamic Data)、素反応式およびその速度定数の列挙 (Reaction Data) および反応条件を記入したファイル (Input File) が必要である。そのうち、Input File を除いたものを Gas-Phase Kinetic File と呼び、これが冒頭で述べた詳細化学反応モデルに該当する。以下、詳細化学反応モデルについて述べる。

2.2.4. 詳細化学反応モデル

超臨界水酸化反応の素反応モデルに関する研究は、マサチューセッツ工科大学の Prof. Tester group による 1994 年の報告を皮切りに、これまで Prof. Tester group とミシガン大学の Prof. Savage group、アメリカ・サンディア国立研究所の Dr. Rice group、東京大学の Prof. Koda group また Prof. Oshima group によって主に行われてきた。素反応モデルに関する既往研究については、当研究室の林による報告^[63]にてよくまとめられている。

本研究で対象としているアンモニアおよびアルコールの混合系に関しては、Prof. Tester group によってアンモニア/エタノール混合系の素反応モデルが報告されている^[66]。本研究では、その素反応モデルではアンモニアの転化率が 1.5 秒程度で 100 %に達し、また実験的に得られた現象の再現性が見られなかった。そもそもこのモデルは、彼らが報告した時点で 655~700 °C における N₂O の収率の実験再現性は取れているものの、アンモニア転化率の温度依存性の定量的再現はできていない。このモデルは本研究とは異なる温度条件の 655~700 °C における超臨界水酸化反応の実験結果^[95]を再現させるために作られたものであること、炭素・窒素を含む化合物は 7 種類(CN, C₂N₂, HOCN, H₂CN, HCN, NCO, HNCO)のみでありその素反応も計 50 個しか含まれていないことが要因として考えられる。さらに、Tester group が 655-700 °C の温度条件で求めた速度パラメータがそのまま定数としてモデル中に組み込まれている可能性も考えられる。そこで、後述するメチルアミンのモデル^[113]とエタノールのモデル^[93]を複合させたモデルを使用したところ、実験結果の傾向が再現された。Appendix 2 に、本研究で使用したモデルの素反応速度パラメータ及び、熱力学パラメータの変更点を記載し、以下詳細を記述する。

2.2.4.1. メチルアミンモデル(developed by Prof. Savage group)とエタノールモデル(developed by Prof. Oshima group)の複合モデル

Prof. Savage group は 400~500°C におけるメチルアミンの超臨界水酸化反応の詳細化学反応モデル (Benjamin モデル) を 2005 年に報告している^[113]。彼らは、C1 化合物および H/O から成る化合物の素反応に関しては Brock らによるメタノールの超臨界水酸化反応の DCKM に関する報告^[43]から、窒素化合物に関しては、気相燃焼に関する報告 (大部分は Kantak らによる報告^[127]と Dean and Bozzelli による報告^[128]) からそれぞれ素反応をピックアップし、モデルを構築した。

Prof. Oshima group は、520~530°C におけるエタノールの超臨界水酸化反応に関する詳細化学反応モデル (林モデル) を報告している^[93]。C2 化合物に関しては Marinov らが報告している^[129]エタノールの気相燃焼反応モデルから、C1 化学種に関する反応は Prof. Savage group の値^[41,43,106]、H/O から成る化学種に関する二分子から二分子が生成する反応はほとんど全てを Baulch らによる値^[130-131]から主に採用し、最新のデータに更新された場合は Baulch らによる最新の値^[132]を優先させたものである。詳細については、参考文献^[63]を参照されたい。

上記二つの、Benjamin モデルと林モデルを組み合わせた詳細化学反応モデルを構築した。このモデルには、アンモニア/エタノール混合系やアンモニア/メタノール混合系の酸化に関する素

反応も包含されている。両方のモデルに共通に含まれるメタノールや H/O 化学種に関する素反応式のパラメータに関しては、データがより新しいものであり、また十分にモデルの比較検討を行い、温度条件等も含めて吟味しているという理由で林モデルのデータ^[63]を選択した。特に、 H_2O_2 の単分子分解反応 ($\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$) は、メタノール、アンモニア、CO、OH に対する感度が最も高い素反応である。林の検討では、Dinero *et al.*によって QRRK 法 (Quantum Rice-Ramsperger-Kassel method) を用いて算出された OH の再結合反応 ($\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$)^[133] から、圧縮因子を考慮して求めた値を用いている^[63]。その理由としては、27~727 °C と幅広い温度域に適用可能な値であること、Dinero の実験における圧力条件が 24.7 MPa と、林の検討条件とが一致していること、また fall-off を考慮した場合、Savage group の値と速度定数がほぼ同程度であることを挙げている。本研究の温度条件は林の検討と一致し、また圧力条件もほぼ一致している (林の検討では 24.7 MPa) ことから、本研究においても林と同様に、Dinero による報告値を用いることとした。また、林モデル中には含まれていないギ酸の一部の反応は、Benjamin モデルに組み込まれているものをそのまま採用した。

2.2.4.2. 熱力学パラメータ

各化学種の熱力学パラメータは、各素反応の逆反応の速度定数を求める際に用いられるため、非常に重要である。2.2.5 で、その計算方法の詳細を述べる。CHEMKIN では、熱力学データは NASA 形式で入力する。本研究では、大部分に関しては林モデルで用いられた熱力学データ (大部分は CHEMKIN パッケージの値^[134-136]) を用いた。ただし、Benjamin モデルに含まれる窒素系化合物の中には、パッケージ内に記載されていない化合物もあり、素反応の引用元^[128]に記載されている標準エンタルピー・標準エントロピーと各温度に対する定圧モル比熱からフィッティングして NASA 形式に変換し、使用した。また、総括反応速度や反応メカニズムに大きく影響を与えうるといわれている^[63,108]、OH と HO_2 の熱力学データは、各研究者によって選択する値が異なる。本研究では、Henrikson ら^[108]により報告されている値をフィッティングによって NASA 形式に変換した値を用いた。彼らは、Brock らによるメタノールの超臨界水酸化反応のモデル^[137] を用いてシミュレーションを行う際に、OH と HO_2 の熱力学データをより最新の値に変更した。

2.2.5. 超臨界水の特徴の考慮

水密度の補正

CHEMKIN は、理想気体を仮定してシミュレーション計算を行うため、入力した温度・圧力から状態方程式を使って密度を算出する。素反応速度は、速度式にしたがって、速度定数と化学種の濃度の積で表される。各化学種の濃度は密度に影響されるため、密度が理想気体と異なると、素反応速度が変わる。本研究対象の場合である超臨界水は、理想気体の状態方程式に従わないため、反応温度・圧力条件における密度を考慮し温度あるいは圧力に補正が必要である。温度は素反応速度定数を直接的に決めるパラメータであるため、以下の式に従って圧力の補正を行った。

$$P_{input} = \rho RT \quad \text{Eq. 2-6}$$

ここで、 ρ は超臨界水密度[mol/L]、 R は気体定数、 T は絶対温度である。たとえば、温度 530 °C、圧力 25.0 MPa では、補正後の圧力値は 30.6 MPa となる。また、本研究においては、溶質濃度が水密度に対し 2 桁以上低いいため、水溶液密度は純粋な超臨界水の密度と同じであるとした。超臨界水密度は Wagner and Pruß の値^[138]を用いた。

圧縮因子の考慮

CHEMKIN では、可逆反応の形で表現される素反応式は、正反応の速度パラメータ(頻度因子 A 、温度に関する指数 (the temperature exponent) n 、活性化エネルギーのみを入力し、逆反応の速度定数 k_r は「詳細釣り合いの原理」にしがたい以下の式によって算出する。

$$k_r = \frac{k_f}{K_c} \quad \text{Eq. 2-7}$$

k_f は正反応の速度定数、 K_c は平衡定数である。ここで、 K_c は以下の式で算出される。

$$K_c = \frac{K_p}{K_\theta} \left(\frac{P_{atm}}{RT} \right)^{\sum v_i} \quad \text{Eq. 2-8}$$

$$K_p = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad \text{Eq. 2-9}$$

$$K_\phi = \prod \phi_i^{v_i} \quad \text{Eq. 2-10}$$

K_p は分圧基準の平衡定数、 P_{atm} は標準状態の圧力(1 atm)、 v_i は化学種 i の量論係数、 ΔS^0 は反応の標準エントロピー、 ΔH^0 は反応の標準エンタルピー、 ϕ はフガシティー係数である。フガシティー係数の定義は Appendix 4.に記載する。フガシティー係数については、ほとんどの研究者は全ての化学種について $\phi = 1$ と仮定して計算を行っていること^[63]、また全ての化学種についてフガシティー係数が報告されているわけではないため、本研究においては1とした。ただし、超臨界水中におけるフガシティー係数に関する検討によって、フガシティー係数が1から逸脱することが報告されている例^[121]も存在しているため、解析・考察の際はこの点に留意が必要である。詳細な議論は Appendix 4.で述べる。

本研究では、ずれの補正として Z 因子（圧縮因子）を考慮した。圧縮因子 Z は、実在気体のモル体積 $V_m = V/n$ の、同じ圧力、同じ温度における理想気体のモル体積 V_m° に対する比である^[139]。

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} = \frac{PV}{nRT} \quad \text{Eq. 2-11}$$

530 °C、25 MPa においては $Z=0.817$ となる。Eq. 2-8 を以下の式に変形し、平衡定数を補正した。

$$K_c = K_p \left(\frac{P_{atm}}{ZRT}\right)^{\sum v_i} \quad \text{Eq. 2-12}$$

圧縮因子の考慮が必要な反応は、 $\sum v_i \neq 0$ 、つまり反応前後で分子数が変わる反応（単分子分解反応、再結合反応など）であり、これらの反応については Eq. 2-12 において Z を代入して求めた平衡定数から逆反応速度定数をあらかじめ求め、それを Gas-Phase Kinetic File に入れた。

Appendix 2 に載せた素反応のうち、活性化エネルギーの項が0となっているのは、①上述したように反応前後で分子数が変わる反応について逆反応速度定数を予め求め頻度因子の項に入力している場合②報告値で0の場合（実測値として報告、再結合反応など）③気相反応の素反応モ

デル中に特に説明がなく組み込まれている場合④既往の超臨界水酸化反応に関して報告した研究者が、ある温度において計算した値を埋め込んでしまった場合、というパターンがある。本研究では素反応数が 1000 近くあるため、すべての素反応についての吟味はできないが、第 4 章でメタノール、CO、OH、アンモニアに関する感度解析を行った結果得られた素反応の中で、活性化エネルギーが 0 でかつ①に該当しないものは、#652 の NH_2 と HO_2 の反応、#664 の NH と NO_2 の反応、#904 の HON と OH の反応であった。このうち、#904 は Dean and Bozzelli の報告^[128]であり、温度域が特に示されていないため不明である。ただし、感度係数が最も大きい素反応である H_2O_2 の単分子分解と比べて 2 桁ほど小さい感度係数である。また、#652 と #664 については、Kantak ら^[127]のメチルアミンの 327~1027 K における気相酸化反応の DCKM 中に含まれている値であり、出典は不明である。#652 は H_2O_2 の単分子分解と比べて 1 桁ほど小さい感度係数を持っており、この素反応を最新の値に変えることで、全体の素反応速度が変わる可能性がある。そこで、1 つの速度定数の大きさを大小 1 桁のみ変更して計算を行い、比較を行った。速度定数が 1 桁大きい場合はメタノールが完全酸化する滞留時間が 10 % 程度減少し、大きい場合は 20 % 程度増加した。しかし、第 4 章で述べる、アンモニアの分解の停滞がメタノールの完全酸化のタイミングと一致すること・アンモニア共存によりメタノールの酸化が促進されるという現象の傾向は変わらないことが確認されたため、メカニズムに違いはないと考えられる。

2.2.6. 解析手法

CHEMKIN では、化学種の濃度変化だけではなく、各素反応速度や各化学種に対するそれぞれの反応の感度を出力することができる。これによって、全体の反応に影響の大きい反応の抽出が可能である。本研究では、以下 2 種類の解析法を統合して、反応解析を行った。

反応速度解析(Net reaction rate analysis)

反応速度解析とは、各化学種の生成速度 (Rate of production: ROP) を各素反応について算出するものである。可逆反応の場合は足し合わせた反応速度を出力する。この結果から、着目した化学種の生成速度の絶対値が大きな素反応を抽出でき、主要反応経路の特定に役立つ。本研究では、着目化学種に関して ROP の絶対値が大きい上位 10 個の素反応を出力させ、そのうち指定した大きさ以上の ROP の値をもつ素反応を抽出し主要反応経路の特定に用いた。

感度解析(Sensitivity analysis)

感度解析とは、それぞれの入力パラメータに対する出力変化の依存性を解析する方法であり、反応機構において重要な素反応を抽出するために用いられる。反応速度が小さいにも関わらず、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される可能性が低い。感度解析によって重要な素反応の抽出が可能となる。CHEMKIN では、以下の計算式 Eq. 2-13 を用いて、化学種 i に対する素反応 j の規格化された相対感度係数 S_{ij} を計算する。なおこの偏微分の値は解析的に求めることが困難なため、CHEMKIN ではステップごとに数値的に求めている。

$$S_{ij} = \frac{\partial [x_i]}{\partial k_j} \bigg/ \frac{[x_i]}{k_j} \quad \text{Eq. 2-13}$$

$[x_i]$ は化学種 i のモル分率、 k_j は素反応 j の速度定数である。本研究では、着目化学種に対して感度係数の絶対値が大きい上位 10 個の素反応を出力させ、感度係数の絶対値の最大値の 50% 以上の大きさを持つ感度係数である素反応を抽出し、反応速度解析の結果と組み合わせて主要反応経路の特定を行った。

2.2.7. 計算の設定

➤ 反応器モデル

本研究では、実験において管型反応器を使用し、プラグフローを仮定している。そこで、CHEMKIN においても反応器として Plug Flow Reactor を用いた。

図 2-4 に反応器モデルの概要 (Diagram View) を示す。

➤ Gas Mixer における条件

- Temperature 530 °C
- Pressure 302 atm (2.2.5 で述べた事項を考慮)
- Mass flow rate 0.01666 g/sec
- Inlet Temperature 530 °C
- Reactant Fraction (mole fraction)

H₂O 4580.0

O₂ 34.0

NH₃ 2.9

アルコール初期濃度は目的に応じて入力値を変更した。

➤ PFR における条件

- Problem Type : Fix Gas Temperature
- Turn on Momentum Equation
- Turn on Residence Time Calculation
- Starting Axial Position 0.0 cm
- Ending Axial Position 6.0 m
- Diameter 0.0008 m (Assumed to be constant)
- Reactor Temperature 530 °C
- Reactor Pressure 302.0 atm
- Surface Temperature Same as Gas Temperature
- Basic Solver

Absolute Tolerance 1.0E-20

Relative Tolerance 1.0E-14

Sensitivity Absolute Tolerance 1.0E-6

Sensitivity Relative Tolerance 0.0001

- Advanced Solver

Solver Maximum Step Distance 0.001 m

Scaling Factor for Relaxing Surface Equations 1.0E-08 cm/sec

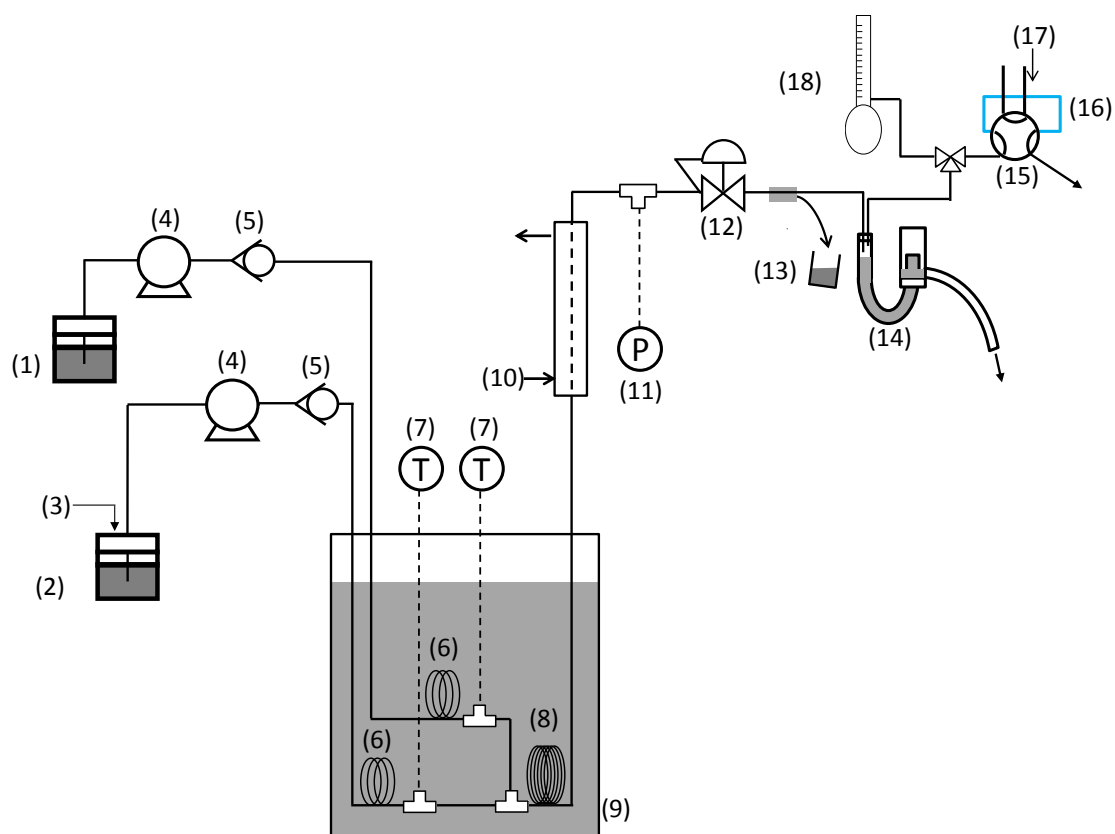
Force Non-negative Solution ON

- Output Control

Distance Interval for Printing Data 0.01 m

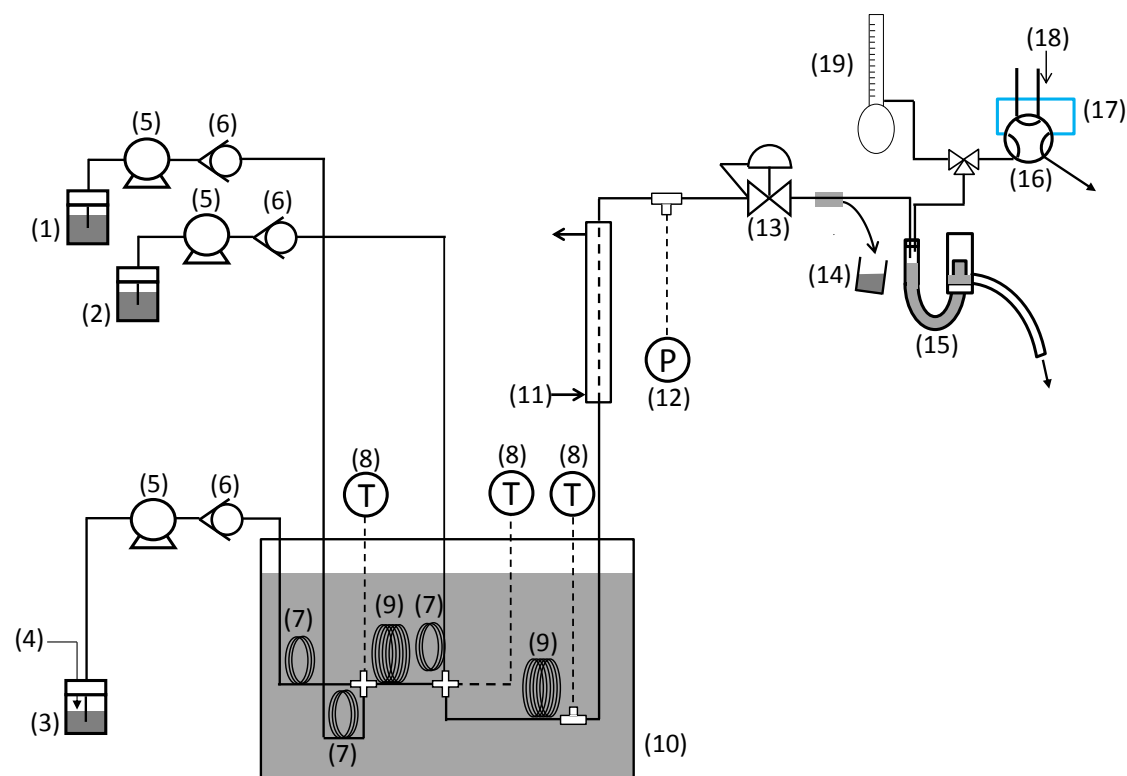
Distance Interval for Saving Data 0.01 m

- No Ignition Delay and no Heat Release



- | | | |
|--------------|-----------------------------------|-------------|
| (1) 反応溶液 | (2) H_2O_2 用加圧タンク | (3) He ガス |
| (4) 送液ポンプ | (5) 逆止弁 | (6) 予熱部 |
| (7) 熱電対 | (8) 管型反応器 | (9) サンドバス |
| (10) 冷却水 | (11) 圧力計 | (12) 背圧弁 |
| (13) 液体サンプル | (14) 気液分離管 | (15) 六方バルブ |
| (16) サンプルループ | (17) He ガス(from GC-TCD) | (18) 石鹼膜流量計 |

図 2-1 (a) 単段における実験装置図



- | | | |
|-------------|--------------|-----------------------------------|
| (1) 反応溶液 | (2) メタノール水溶液 | (3) H_2O_2 用加圧タンク |
| (4) He ガス | (5) 送液ポンプ | (6) 逆止弁 |
| (7) 予熱部 | (8) 熱電対 | (9) 管型反応溶液 |
| (10) サンドバス | (11) 冷却水 | (12) 圧力計 |
| (13) 背圧弁 | (14) 液体サンプル | (15) 気液分離管 |
| (16) 六方バルブ | (17) サンプルループ | (18) He ガス(from GC-TCD) |
| (19) 石鹼膜流量計 | | |

図 2-1 (b) 多段における実験装置図



図 2-2 ショット瓶の周囲の冷却方法

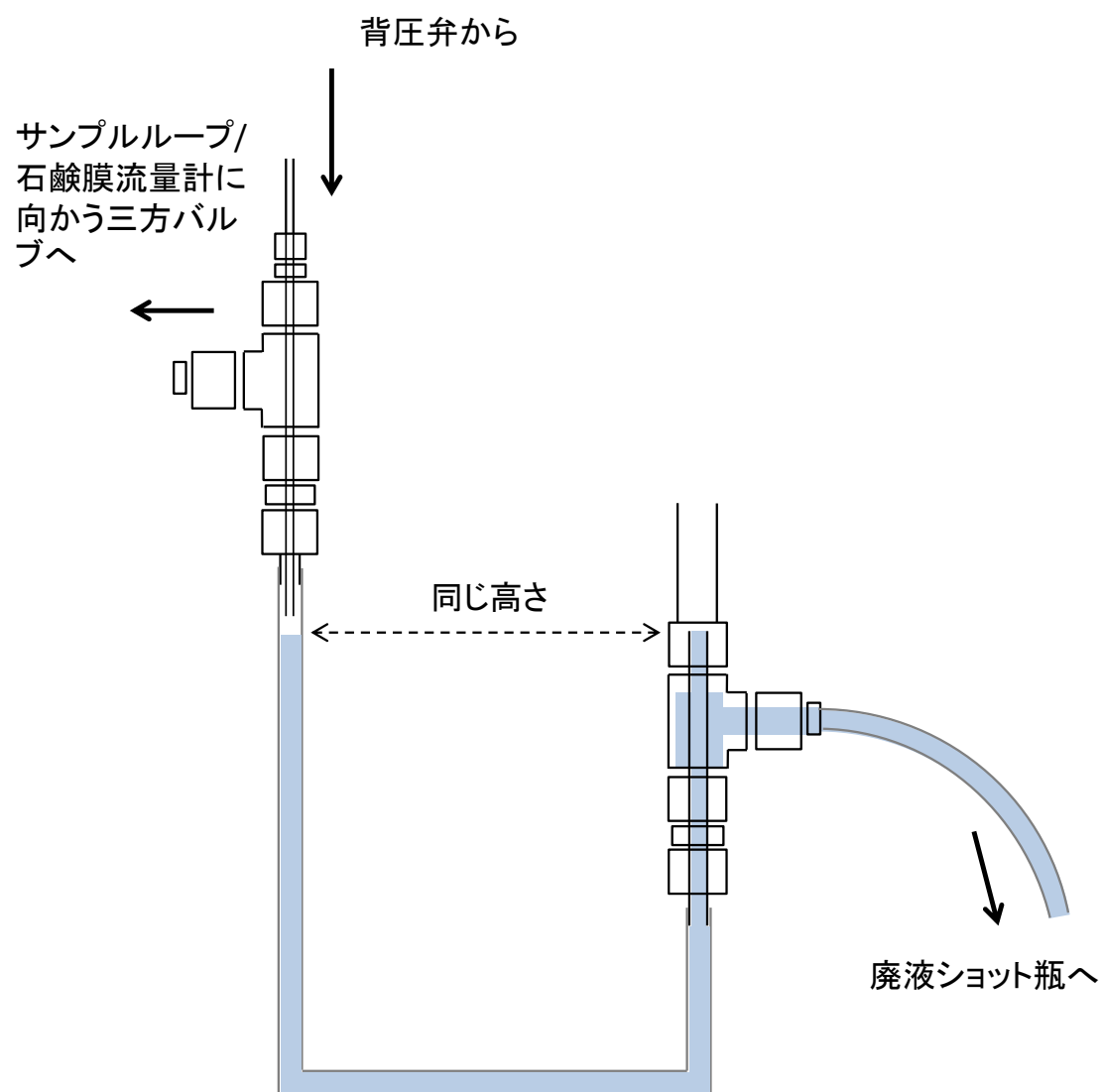


図 2-3 (a) 気液分離管の模式図

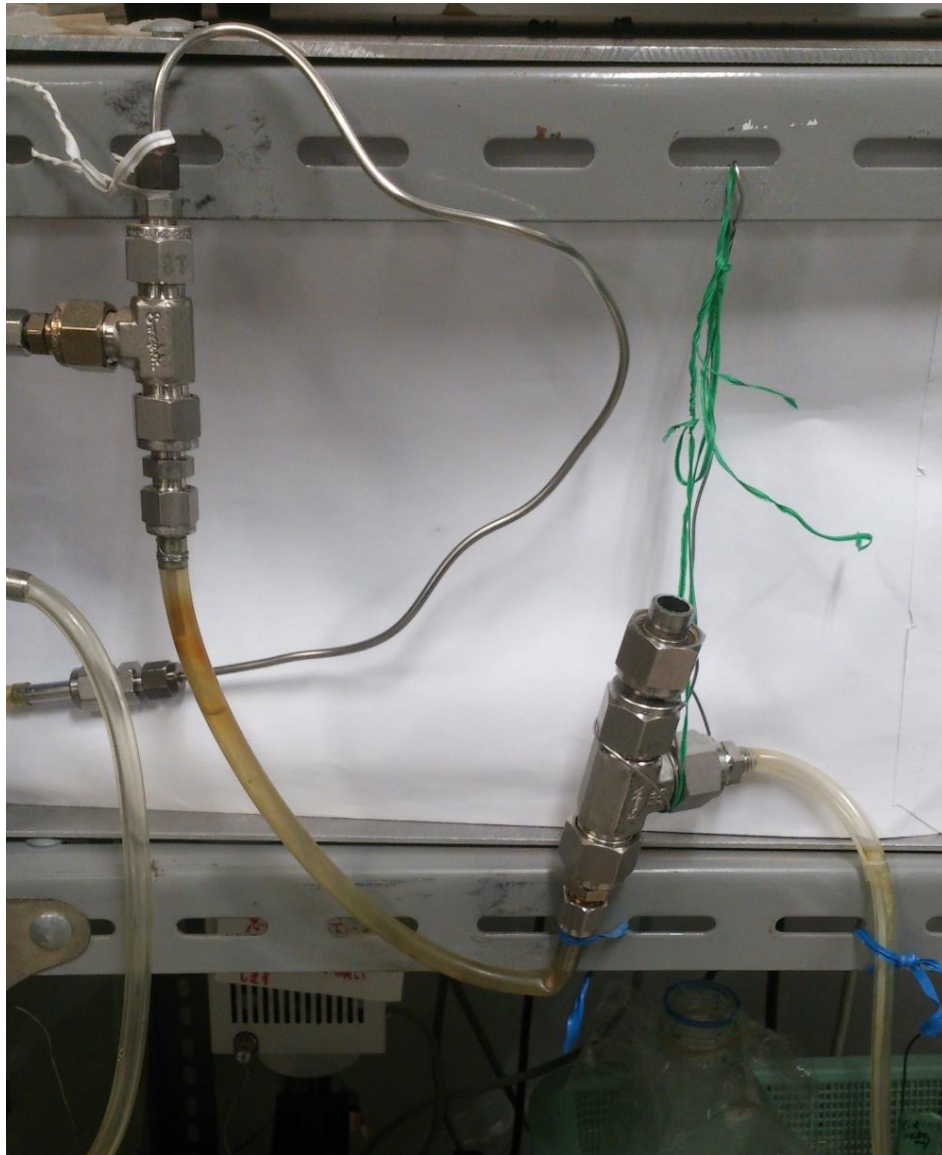
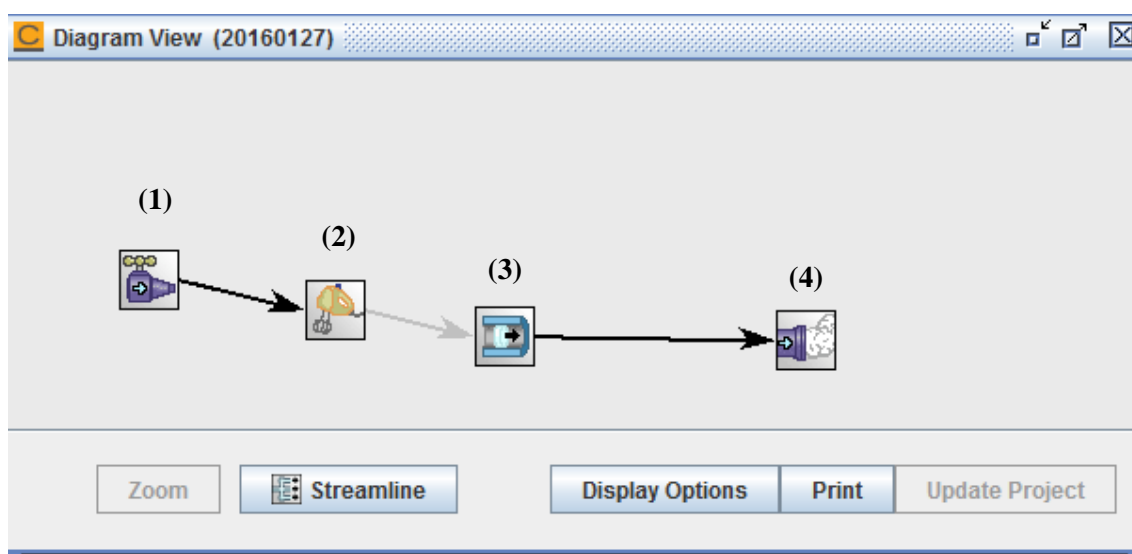


図 2-3 (b) 気液分離管の写真



- | | |
|------------------------------|----------------------------|
| (1) External source of inlet | (2) Non-reactive gas mixer |
| (3) Plug flow reactor | (4) Outlet flow of reactor |

図 2-4 反応器モデルの概要 (Diagram View)

第3章 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討

3.1. 概要

アルコールをアンモニアの分解促進剤として活用するためには、アンモニアに対するアルコールの添加効果に関して詳細に理解することが必要である。そのため、本研究では、アルコールとしてエタノール・メタノールを用い、アンモニア/メタノール混合系およびアンモニア/エタノール混合系において、アルコールの初期濃度をパラメータとした速度論的検討を行った。

アンモニアの分解速度に対するアルコール初期濃度の影響を調べる場合、酸化反応の進行とともに、酸素濃度も同時に減少し、アルコール初期濃度の影響と酸素初期濃度の影響の切り分けが難しくなる。そこで、3.2 においては酸素初期濃度を「大過剰」（ここでは、全化合物の完全酸化に必要な量論酸素濃度の3倍以上と定義する）となるようにすることで、アルコール初期濃度による影響と酸素濃度の時間変化による影響を切り分け、アンモニアの分解速度におけるアルコールの共存効果が明らかとなるようにした。なお、同様の手法は速度論的解析に関する既往研究でよくなされている^[43,93]。

3.3 の実験的検討においては、アンモニアの分解により N_2O （亜酸化窒素）が選択率 100 % の主生成物として生成する。 N_2O の生成には酸素濃度が大きく関与していると考えられるため、3.3 において酸素初期濃度を酸化当量以下にした検討において、生成物選択性について実験的に調べた。

なお、超臨界水中の反応に関する既往の報告において、これらの材質の反応管を用いた場合の壁触媒効果が検討されてきている。本研究では、壁触媒効果の影響について予め検討を行ったうえで、解析を行った。Appendix 3 に壁触媒効果に関する検討結果を示す。

3.2. アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における共存効果の解明

3.2.1. 背景

3.2.1.1. アンモニアの超臨界水酸化反応に対するアルコールの共存効果に関する既往の報告

アンモニアは含窒素化合物の超臨界水酸化反応における難分解性中間体として生成し^[140]、また、それ自身が有害廃棄物中に含有される場合もある。そのため、これまでにアンモニアの超臨界水酸化反応における分解を対象とした検討が数多くなされてきた。表 3-1 にアンモニアの超臨界水酸化反応に関する既往の報告^[34,49-52,54,64,66,73,86,90,94-95,140-147]をまとめる。

アンモニア単独の系に関しては、Helling らの検討により、525 °C 以下では超臨界水酸化反応によってアンモニアは分解しないこと^[86]、また、Webley らの検討から、700 °C においてでさえも滞留時間 10 s 程度で 10 % しか分解しないなどの結果から^[49]、通常の超臨界水酸化反応プロセス (400~600 °C、24~25 MPa) においては完全分解が見込みにくいという見方がされてきた。

反応速度を向上する取り組みとして、触媒添加による分解促進が検討されている。Oshima らは、二酸化マンガン (MnO₂) を触媒とした、450~510 °C の条件におけるアンモニアの超臨界水酸化反応の検討を行った^[73]。彼らの報告によると、温度 470 °C、圧力 24.7 MPa、滞留時間約 0.2 s において 35 % の転化率を得ることが出来、さらにその酸化物生成物として、窒素ガスが選択率 95% で得られた。

その一方で、触媒を用いない混合系の共存効果の一環として、窒素系化合物の酸化挙動に炭化水素が影響を及ぼす可能性が考えられる。また実廃棄物中では窒素系化合物と炭化水素が共存するという実用的な観点からも、難分解性物質であるアンモニアに対し易分解性であるアルコールを添加することで、均一系におけるアンモニア分解速度向上を狙う検討がなされてきた。

また、アルコール酸化に伴う発熱や水熱炎 (hydrothermal flame) 発生を利用し、外部からの熱供給を極力抑えるため補助燃料 (auxiliary fuel) として、難分解性のアンモニアに対しアルコールを加える検討例も報告されている^[96,148-151]。2000 年代後半から報告されるようになってきており、予熱を通常の超臨界水酸化反応よりも必要としないことから、省エネルギーだけでなく、実用化する上で大きな課題となる詰まりと腐食問題を解決する方策として期待されている。ただし、

まだ検討例が少なく、特に反応機構や反応条件と反応生成物との因果関係等に関する詳細は未解明である。

以下、アンモニア/アルコール混合系に関して、アルコールをラジカル反応促進剤として用いた既往例をまとめる。なお、温度・圧力・濃度・滞留時間や酸化剤といった条件も結果に大きく影響すると考えられるため、これらも記載する。酸化剤は、特記が無い限りは酸素を酸化剤としている。

1988 年、Helling and Tester^[86]

540 °C、24.6 MPa において、アンモニア初期濃度 2.45 mmol/L、エタノール初期濃度 0.67 mmol/L および酸素初期濃度 3.31 mmol/L の条件で実験を行った結果、エタノールの共存はアンモニア分解速度に殆ど影響がないと報告している。

1991 年、Webley ら^[49]

アンモニアとメタノールの混合系に関して報告している。530 °C、246 bar、アンモニアとほぼ同程度の初期濃度であるメタノールを添加した検討と、アンモニア単独の酸化の検討を比較し、同じ滞留時間 6.7 s、酸素初期濃度条件ではメタノールはアンモニアの転化率に影響を及ぼさなかったと結論づけている。

2000 年、Cocero ら^[90]

空気を酸化剤として、570～830 °C、25 MPa、36～50 s、アンモニア初期濃度 1000 mg/L において、2-プロパノールを 7 %w/w 添加し、酸素初期濃度および温度によるアンモニア転化率への影響を調べた。観測した滞留時間領域においては、酸素が酸化当量より低い条件ではアンモニア転化率が 100 % に達しなかったと報告している。また、温度 600 °C 以上において、アンモニア転化率が 99 % 以上に達したと報告している。

2007 年、Oe ら^[94]

空気を酸化剤とした超臨界水酸化反応の実プロセス装置を用いて、560～650 °C、圧力 25 MPa、滞留時間 60 s において、メタノール - アンモニア供給比を 0 から 20 に変化させ、酸素初期濃度が量論濃度の 1.7 倍以上となる条件でメタノールの添加効果を調べた。アンモニア初期濃度固定

の条件で、メタノール初期濃度増加とともにアンモニア分解が促進されることが実験的に示されている。

2007 年、Ploeger ら^[95]

655～705 °C において、アンモニア/エタノール混合系について実験を行った。700 °C 、2.5 秒の滞留時間・酸化当量の酸素初期濃度条件において、アンモニアの転化率がアンモニア単独の場合では 20 % だったのに対し、エタノールを添加すると 65 % に増加した。ただし、彼らのプロットでは、アンモニア分解がエタノール共存によってある程度促進された後の挙動を見ており、彼らが言うように 2 s より短い滞留時間での速度論的検討が必要である。

2008 年、Ploeger ら^[66]

上記 2007 年の Ploeger らの検討に対し、DCKM を用いて反応機構の考察を行った。アンモニアの分解は OH ラジカルによって開始されること、また、N₂O の選択性上昇は、エタノール添加に伴う高 HO₂ ラジカル濃度が大きく寄与していることを示唆している。

2014 年、Cabeza ら^[64]

2-プロパノール (IPA) /アンモニアの混合系について、450 °C 、酸化当量の酸素初期濃度の条件において、滞留時間を 2～10 秒、IPA/アンモニア比を 0 から 1.5 まで変化させることで、アンモニア分解に対する IPA の添加効果と生成物選択性への影響について実験的に調べている。IPA/アンモニア比が 0.25 以下では液中窒素除去率およびアンモニウムイオン転化率が最も高かったという結果が得られ、IPA/アンモニア比を増加させることで必ずしもアンモニアの転化率が向上する結果にはならないと結論づけている。一方で、観測した滞留時間の範囲内では窒素除去率および TOC 除去率の経時変化がわずかな程度でしか見られなかったことから、主な反応は観測した滞留時間より前に進行したと述べている。ただし、この研究では反応管に内径 0.60 mm (S/V 比 6.7 [m⁻¹]) の SUS 316 を用いている。Appendix 3. で述べるが、SUS316 製反応管を用いた場合、反応管壁における不均一反応促進の寄与が大きいことが考えられ、反応管壁の影響を切り分けたより詳細な議論が待たれる。

その他、酸化過程の中間体としてアンモニアを生成する含窒素化合物に対し、アルコールを添加した検討についても報告されている。

1992 年、Killilea ら^[52]

圧縮空気を酸化剤として、尿素とエタノールの混合系を 690 °C、圧力 23 MPa で検討し、エタノールの添加によってアンモニアの転化率が 41 % から 100 % に上昇したと報告している。

2006 年、小布施ら^[143]

酸素を酸化剤とし、炭酸アンモニウムや尿素、ホルムアミド等 5 種類の含窒素化合物を対象とし、メタノールを添加した系と単独の酸化を比べたところ、メタノールの添加によって液中窒素除去率が向上した。液中の窒素は単独系・混合系ともにほぼ (99.8% 以上) アンモニウムイオンであることから、この結果はメタノール添加によってアンモニアの分解が促進されたことを示唆している。

なお、メタノール以外にも、尿素に対しエタノール・2-プロパノール・*n*-ブタノール・*t*-ブタノール・2-ブタノン・酢酸のいずれかを加えた混合系と、尿素単独系の比較を行ったところ、メタノール以外の有機化合物の添加によっても窒素除去率の増加が確認されている。

2008 年、山田ら^[144]

酸素を酸化剤とし、炭酸アンモニウムや尿素、ホルムアミド等 8 種類の含窒素化合物を対象物質として、液中窒素濃度が 4000 mg/kg である条件で各々にメタノールを添加した場合、全ての含窒素化合物において単独よりもメタノールを添加したほうが、処理液中アンモニウムイオン濃度が低減されることが実験的に示された。

このように、アルコールがアンモニアの分解を促進するという報告と、それに相反する報告の両方が存在する。後者の文献については、滞留時間が速度論的に観測するには不十分であったこと、また、Helling and Tester^[86]及び Webley ら^[49]の検討においては混合系では量論以下の酸素初期濃度であるため、メタノールの分解に酸素が消費され十分な酸素濃度とは言い難いことなどから、結果については慎重に吟味する余地がある。

アンモニアの分解で生成する化合物としては、3.3 で詳細を説明するが、アルコールの添加によって N_2O や硝酸イオン、亜硝酸イオン、 NO 、 NO_2 の選択性が上昇することが報告されている。

3.2.1.2. アルコールの超臨界水酸化反応に対するアンモニアの共存効果に関する既往の報告

アルコールのアンモニアの分解反応に対する促進効果および生成物選択性への影響と同様に、アンモニアの存在がアルコールの酸化挙動に影響を及ぼす可能性も考えられる。Helling and Tester は、アンモニアはエタノールの分解速度に影響を及ぼさないと報告している^[86]。ただし、エタノールが 100 % 近い転化率にあり、より適切な条件での測定が必要であると述べている。また、Webley らの報告^[49]においても、アンモニアの存在はメタノールの酸化に影響を及ぼさないことが報告されている。Ploeger らは、アンモニア/エタノール混合系の超臨界水酸化反応において、エタノール初期濃度を 1 mmol/L に固定したときのアンモニア初期濃度が 1 mmol/L および 3 mmol/L の結果を比較したところ、アンモニア転化率の経時変化の値がほぼ変わらなかったことから、アンモニアはエタノールから生じたラジカルの蓄積 (free-radical pool) にはあまり影響を及ぼさないと述べている。^[95]

上記三報以外にアルコールの超臨界水酸化反応における共存物としてのアンモニアの効果について述べたものは無く、上記のうち二報における検討では、滞留時間が 1 点のみであること、また、エタノールの転化率が 100 % 近かった等の事実を考慮すると、アンモニアの共存効果については、より詳細な速度論的検討に基づいた議論が必要と考えられる。

3.2.2. 目的

3.2.1 で述べてきたように、アンモニア/アルコール混合系においては互いの共存効果についてこれまでに報告があるものの、酸素初期濃度の条件が各々異なったり、速度論的解析が不十分な滞留時間領域であったり、またアルコールの酸化挙動との関連性については検討されていなかったりするため、体系立った結論を出すのが困難である。一方で、アルコールの共存効果について詳細に理解することで、難分解性物質としてのアンモニアの分解速度向上に向けた反応制御の指針が得られると考えられる。そこで本研究では、メタノールおよびエタノールをアルコールとして選択し、アルコール初期濃度をパラメータとした速度論的検討を行い、アンモニア/アルコー

ル混合系の超臨界水酸化反応における混合効果について体系立った知見を得ることを目的とする。

3.2.3. 実験条件

実験はすべて温度 530 °C、25 MPa において検討を行った。温度については、反応の速度論解析が最も行いやすい温度を選択した。また圧力については、超臨界水酸化反応で最も汎用的な条件である 25 MPa を選択した。Appendix 3. に示した予備実験においては、アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応を 500 °C、25 MPa で行っているが、この温度では、Hastelloy C-276 製管を用いた場合アンモニアの転化率が非常に低いために、速度論的解析が困難であると判断した。一方、温度を 530 °C より上昇させると、メタノールの酸化速度が増加し、メタノールの酸化反応に関する解析が非常に困難になると予想される。

また、本研究では酸化剤として、2.1.1 で説明した通り予熱部にて過酸化水素から分解した酸素を用いた。超臨界水酸化反応で実験室レベル、また実用レベルで酸化剤として送られるものは過酸化水素、酸素（過酸化水素水を予熱部に送液し、熱分解によって生成）、酸素溶存水あるいは空気が多い。これは、実用的には①反応器や予熱部の腐食が極力抑えられること②コストが低いことが挙げられ、また実験室レベルでは、O/H のみからなる化合物ゆえ反応解析が行いやすい点もあると考えられる。酸素や過酸化水素以外にも酸化剤として硝酸^[34,75]や硝酸塩^[75]を用いるケースも報告されており、アンモニアの分解が促進されること、また窒素の生成が N₂O に比べ有利になる結果から、腐食の問題が無ければ酸化剤として有効と考えられる。一方で、例えばギ酸などの炭化水素化合物や硝酸などを酸化剤としてアンモニア/アルコール混合系に適用した場合、アルコールの共存効果とこれら酸化剤の影響を切り分けることが難しい問題が発生する。本研究では、アンモニア/アルコール混合系の共存効果を速度論的に解析し、またその共存効果を応用した反応制御の提案を行うことが目的であったため、酸素を酸化剤に用いることとした。

表 3-2 に実験における初期濃度条件をまとめる。なお、3.2.4 における実験番号 (#以下の数字) は全て表 3-2 に対応している。

酸化反応進行に伴う酸素濃度減少の影響を受けないようにするため、酸素初期濃度は量論濃度の 3 倍以上、すなわち大過剰となるように過酸化水素水溶液を調製し、酸素初期濃度は最低でも量論酸素濃度の 3.3 倍であった。なお、量論酸素濃度は以下の反応式に則って計算した。



実験結果の誤差を極力抑えるため、イオンクロマトグラフィーを用いたアンモニアの定量分析は3回行った。窒素および炭素のマスバランスについて、以下に定義する。

$$(\text{N} - \text{based balance}) = (\text{アンモニア収率}) + (\text{N}_2\text{O 収率}) \quad \text{Eq. 3-4}$$

$$(\text{C} - \text{based balance}) = \text{全有機炭素収率}(\text{TOC 計で測定}) \\ + \text{CO 収率} + \text{CO}_2 \text{収率} + \text{CH}_4 \text{収率} \quad \text{Eq. 3-5}$$

計算した結果、アンモニア/メタノール混合系については窒素および炭素のマスバランスが 0.98 ～1.04 および 0.90～1.10、アンモニア/エタノール混合系については 0.97～1.07 および 0.91～1.17 であった。

3.2.4. 実験結果

3.2.4.1. アンモニア/メタノール混合系

アンモニア酸化に対するメタノールの共存効果

図 3-1 に、メタノール初期濃度 3.0 mmol/L (#5～7) およびメタノール添加なしの条件 (#14) におけるアンモニア転化率の経時変化の比較および、メタノール添加時の N_2O 収率の経時変化を示す。メタノールの共存なしでの単独系ではアンモニアの分解が困難であるという、既往の報告^[86]と一致した結果が示された。また、メタノールを添加することで、アンモニアの酸化が加速される結果となった。本研究においては、 N_2O 収率がアンモニア転化率とほぼ同程度であることから、 N_2O が主生成物であることが示唆された。

次に、メタノールの初期濃度を 1.5～9.3 mmol/L に変化させ、メタノール初期濃度がアンモニア分解速度に与える影響について調べたところ、アンモニア転化率はメタノール初期濃度の増加とともに増加した。1 からアンモニア転化率を減算した値の自然対数を縦軸に、滞留時間を横軸に取った、アンモニア転化率の擬一次プロットを図 3-2(a)に示す。メタノール初期濃度増加とと

もに $\ln(1-X_{\text{NH}_3})$ の絶対値が増加するが、これはメタノール初期濃度増加に伴いアンモニア転化率が増加したためである。さらに、図 3-2(a)における擬一次プロット各々が、ある滞留時間まではある一直線上にのり、それ以降は異なるもう一つの直線上に乗るような挙動が見られる。例えば、3.0 mmol/L のメタノール添加時の結果を見ると、20 s を境にしてそれ以降の直線の傾きはそれ以前の傾きよりも圧倒的に小さい。そこで、その直線の傾きを $-k'[\text{s}^{-1}]$ 、時間を $t[\text{s}]$ 、切片を $\alpha[-]$ とおくと、 $\ln(1-X_{\text{NH}_3})$ の値は

$$\ln(1 - X_{\text{NH}_3}) = -k't + \alpha \quad \text{Eq. 3-6}$$

と表される。式変形により、上式は

$$\begin{aligned} 1 - X_{\text{NH}_3} &= \exp(-k't) \exp(\alpha) \\ \Leftrightarrow \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_3,0}} &= \exp(-k't) \exp(\alpha) \\ \Leftrightarrow C_{\text{NH}_3} &= C_{\text{NH}_3,0} \exp(-k't) \exp(\alpha) \\ \Rightarrow \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} &= -k' C_{\text{NH}_3,0} \exp(-k't) \exp(\alpha) \\ &= -k' C_{\text{NH}_3} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3-7}$$

(ただし、 $C_{\text{NH}_3,0}$ はアンモニア初期濃度 [mmol/L])

となる。すなわち、アンモニア転化率の擬一次プロットが直線上に乗るということは、アンモニアの分解反応速度はアンモニア濃度の一次に依存していること、そして傾きの絶対値である $-k'$ は擬一次速度定数であることを示している。本研究の場合、プロットがある滞留時間を境にして異なる二つの直線上に乗るため、それぞれのプロットが異なる二つの擬一次速度定数を有すると考えられる。例えば、3.0 mmol/L のメタノール添加時における近似直線の傾きの値を求めると、20 s を境としてそれぞれ $-3.7 \times 10^{-3} [\text{s}^{-1}]$ および $-1.6 \times 10^{-4} [\text{s}^{-1}]$ である。

この急にアンモニア分解速度が変わる挙動は、共存するメタノールの酸化挙動と関連している可能性がある。そこで、図 3-2(b)にメタノール初期濃度 1.5 mmol/L (#1~4) および 9.3 mmol/L (#11~13) における CO 収率の経時変化を示す。図からも分かるように、メタノール初期濃度 1.5 mmol/L の実験において、20 s 以降は CO が検出下限値を下回っており、すなわち、メタノールが 20 s でほぼ CO_2 まで完全に酸化されたことを意味している。このタイミングが図 3-2 (a)の

プロットの屈曲点のタイミングと一致していることから、アンモニアの酸化はメタノールの共存によって促進され、メタノールが完全酸化すると直後に停滞することが示唆された。

メタノールの酸化に対するアンモニアの共存効果

メタノールの酸化反応に対するアンモニアの共存効果を詳細に検討するため、メタノール転化率および生成物収率の経時変化について、単独系の結果（#7）をアンモニア/メタノール混合系の結果（#1～4）と比較した。

図 3-3 (a)にメタノール転化率の経時変化におけるアンモニア共存の影響を示す。同じ滞留時間で比較した際、混合系のほうがメタノール単独系に比べてメタノール転化率が高い値を示した。また、図 3-3(b)に CO および CO₂ 収率の経時変化における混合系と単独系の比較結果を示す。メタノール単独系のほうが、混合系と比べて CO 収率が高く、CO₂ 収率は低いという結果となり、アンモニア共存によって CO の酸化が促進されたことが明らかとなった。

3.2.4.2. アンモニア/エタノール混合系

エタノールとの混合系についても、メタノールとの混合系の場合と同様に検討を行った。表 3-3 に検討条件を示す。なお、注意書きにあるように、この検討ではエタノール初期濃度および酸素初期濃度は未測定である。

アンモニア酸化に対するエタノールの共存効果

図 3-4(a)にアンモニア転化率の擬一次プロットにおけるエタノール初期濃度依存性を示す。擬一次プロットの値が、エタノール初期濃度が二倍になると負に大きくなることから、エタノール初期濃度が増加するとともにアンモニアの分解が促進されることが示唆された。

また、アンモニア/メタノール混合系の場合と同様に、擬一次プロットが直線に乗り、またおよそ 18 s 付近で直線が折れ曲がる挙動となる。このタイミングが図 3-4(b)に示した CO 収率が 0 となるタイミングと一致しており、エタノールの完全酸化の直後にアンモニアの分解が停滞することが示唆された。

エタノールに対するアンモニアの共存効果

エタノール転化率および生成物収率の経時変化について、エタノール単独系の結果（#7）をアンモニア/エタノール混合系の結果（#1～4）と比較した。メタンがわずかに生成した以外は、アンモニア/メタノール混合系で見られた場合と同様にアンモニアの共存によってエタノールの酸化が促進される傾向がアンモニア/エタノール混合系でも見られた。図 3-5 (a)に示したように、アンモニアの共存によってエタノールの分解が促進されることが示唆された。さらに、図 3-5 (b)、(c)に示すように、CO およびメタンの収率はアンモニアの共存時速く減少し、一方 CO₂ 収率が速く上昇していくことから、アンモニアの共存によってエタノールの酸化反応も促進されることが示唆された。なお、エタノール単独の酸化反応で生成し、滞留時間 30 s 程度まで残存しているメタンは、エタノール単独の超臨界水酸化反応において難分解性生成物であることが報告されている^[93]。

アンモニア/メタノール混合系およびアンモニア/エタノール混合系の差異

まずアンモニア転化率について、図 3-2(a)および図 3-5 (a)を比較すると、同じアルコール濃度ではエタノールの方がアンモニアの分解が促進される結果となった。ただし、メタノール濃度が 3.0 mmol/L のときとエタノール濃度が 1.4 mmol/L のときの、CO 収率が 0 に達した以降のアンモニア転化率はほぼ同じ値であったことから、同じ炭素濃度であればアンモニア転化率が最終的に達する値は同じであると考えられる。

図 3-2(b)および図 3-5 (b)に示した CO 収率の経時変化を比較すると、エタノールの酸化反応の方がメタノールのそれと比べ CO 収率がやや早く 0 に達する。3.2.5 で述べるが、アルコールの種類によって酸化開始の時間が異なることは既往研究で示されている^[93]ところであり、また第 4 章で行った DCKM の結果でも実験と同様エタノールのほうが早く CO 収率が 0 となる。詳細は 3.2.5 および第 4 章で述べる。

3.2.4.3. まとめ

3.2.1.2. で述べたように、Ploeger らは、アンモニア/エタノール混合系の実験的検討の結果、アンモニアの共存はエタノールから生じたラジカルの蓄積に影響を与えないと述べている^[95]。しかし、彼らの結論はアンモニア転化率の数点の比較によってのみ出されたものであったこと、

また彼ら以外にはアンモニア/アルコール混合系に関する速度論的検討を行っていないことを踏まえると、本研究で初めて、アルコールそのものの酸化反応に関して経時変化を観測することで、アンモニアの共存による酸化促進効果を明らかにしたと言える。

3.2.5. アルコールの分解開始の早さに関する考察

3.2.4.2. でメタノールとエタノールの二種類のアルコールを比較した場合、CO の酸化速度が異なることが示された。Boock and Klein は 300 °C において 4 種類の異なるアルコールを対象に一次反応を仮定しアルコールの分解速度定数を求め比較した結果、1-プロパノール、エタノール、2-プロパノール、メタノールの順に分解速度定数が大きいと報告している^[87]。また、Rice の検討では、2-プロパノールと 1-プロパノールを比較した結果、1-プロパノールのほうが分解のタイミングが早いことを実験的に示した^[11]。1-プロパノールの分解が早いタイミングで起こることについて、Rice は 1-プロパノールの水酸基がついている炭素に結合している H の引き抜きのしやすさが影響していると考察している。また Hayashi らは、エタノールまたは 1-プロパノールをメタノールに添加した場合の超臨界水酸化反応において、メタノール単独系に比べてメタノールの分解速度が上昇することを実験的に示した。DCKM を用いたシミュレーションの結果や反応機構解析から、アルコール二成分系においては、分解開始が早いアルコールが OH をより早く蓄積するため、共存するアルコールの分解を促進すると結論づけている^[63,93]。

以上の既往の報告を参考にすると、メタノールとエタノールを各々アンモニアに共存させた場合、エタノールとの混合系のほうが早く OH を蓄積することでアンモニア分解開始が早くなることが考えられる。本研究で得られたアンモニア転化率においてその差は明らかではないが、エタノールとの混合系のほうが CO 収率がやや早く 0 に達することから、上述のアルコールの違いが影響していると考えられる。

3.3. 生成物選択性に関する検討

3.3.1. 背景

アンモニア分解の生成物に関しては、その多種多様さ、また、環境影響などから着目されてきた。生成物として報告されている化合物は、気体である N_2 、 N_2O 、 NO 、 NO_2 および、液中に存在する NO_2^- 、 NO_3^- である。

以下、アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応におけるアンモニア由来の生成物について、報告している既往研究について述べる。

1991 年、Webley ら^[49]

メタノールとの混合系の検討において、 N_2 のみが検出され、 NO 、 NO_2 、 N_2O は検出されなかった。一方、Inconel 625 のビーズを詰めた充填層反応器においては、 N_2O が 0.05 % 以下の濃度で検出された。液中イオンについては分析していない。

1992 年、Killilea ら^[52]

エタノールと尿素の混合系において、525-693 °C の範囲内では、 NO_x は観測されず、また、 NO_2^- 、 NO_3^- とともに 1 ppm 以下であったこと、温度を上昇させることで N_2O の選択性が下がり、 N_2 の選択性が上がることを報告している^[152]と一致していることを報告している。また、平衡計算の結果から、400~700 °C 程度の SCWO の条件においては、 N_2 が N_2O 、アンモニア、硝酸、亜硝酸よりも有利に生成すると報告している。

2000 年、Cocero ら^[90]

570~830 °C におけるアンモニア/2-プロパノール混合系に関して、645 °C においては酸素濃度を増加させるとともに NO_2^- 、 NO_3^- 、 NO_x ガス濃度が増加した。温度増加に伴い NO_3^- 濃度の増加、また、670 °C 以上においては NO_x 観測された。一方で、他の検討と異なり、 N_2O は観測されなかった。

2007 年、Oe ら^[94]

アンモニア/メタノール混合系において、アンモニアの生成物として N_2O のみならず、 NO 、 NO_2 、 NO_2^- 、 NO_3^- が観測され、これらの収率はメタノール/アンモニア供給比の増加とともに増加した。また、温度上昇・滞留時間の経過とともに N_2O 収率が減少する傾向となった。また、 NO_2^- や NO_3^- は生成した NO と NO_2 が反応後冷却中に液相に吸収されたものとし、 N_2O や NO 、 NO_2 の生成経路については、メタノール酸化の中間体である CO が関わっていると考察している。

2007 年、Ploeger ら^[95]

アンモニア/エタノール混合系について、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、3.5 秒の滞留時間において、アンモニアおよび酸素の初期濃度固定の条件において、アンモニア単独系では N_2O が 3 % の収率であったのに対し、エタノールの添加によって N_2O が 11 % に増加したと報告している。

2008 年、Ploeger ら^[66]

アンモニア/エタノール混合系における DCKM を用いた検討から、エタノール由来の OH ラジカルがアンモニアの酸化を促進し、またエタノール共存による高濃度の HO_2 ラジカルが N_2O 選択率増加の原因であると結論づけている。

2008 年、Bermejo ら^[146]

アンモニア/2-プロパノール混合系において、温度を $600\sim 815\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で変化させたところ、反応温度上昇とともに硝酸イオンが増加した。

2014 年、Cabeza ら^[64]

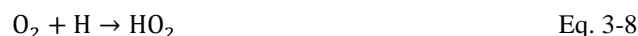
$450\text{ }^\circ\text{C}$ 、2-プロパノールとの混合系において、 NO_2^- の収率はほぼ 0 であったのに対し、 NO_3^- が最大 1.0 % 程度の収率で得られ、温度・酸素・2-プロパノール比 (IPA/NH_3 比) の増加とともに NO_3^- が増加した。なお、 N_2O は分析対象に含まれていない。

上記の報告における、反応温度・アルコール初期濃度・酸素初期濃度ごとの依存性の傾向を表 3-4 にまとめると、これらパラメータが生成物選択性に影響を及ぼしていることがわかる。

本研究においては、3.2 で述べたとおり、大過剰の酸素初期濃度においては N_2O が選択率 100 % の主生成物として生成する。 N_2O は、オゾン層破壊の原因物質であること^[153]、温暖化係数が二酸化炭素の 300 倍程度であること、また人体への毒性が示唆されている^[154-156] ことなどから、アンモニアの分解に伴う N_2O の生成は可能な限り抑制されることが望ましい。

Oe らは、 N_2O の分解反応について考察した上で、処理後に N_2O を排出しないためには、反応温度の高温化により N_2O の N_2 への分解を促進する、または実プロセスよりも長時間の滞留時間で N_2O を分解させることが必要であるが、これらは反応器材質や初期コストの制約上困難であると述べ、後段で触媒処理等を行うことで N_2O を低減することを推奨している^[194]。

一方で、上記の報告を踏まえると、速度論的観点から、 N_2O の生成を抑える手法として HO_2 ラジカル濃度を低く保持する方策も考えられる。Ploeger らによるアンモニア/エタノール混合系に関する検討^[66]では、酸素と H ラジカルの再結合反応



が N_2O 生成に高感度であり、高酸素濃度が上記反応を促進することで、 N_2O の生成経路を促進すると述べている。酸素の多段供給により反応器内の酸素濃度を低く抑えラジカル連鎖反応を緩やかに進行させ、 HO_2 ラジカル濃度を低く保持することによって、 N_2O の生成が抑制可能であると考えられる。また、気相燃焼の分野においても、例えば流動層石炭燃焼装置からの N_2O 生成抑制に着目した研究の結果から、 N_2O 生成抑制に最適な酸素濃度が存在することが示唆されている^[157-158]。

そこで本研究では、 N_2O 生成抑制の方策として有効であると考えられる酸素多段供給による低 HO_2 濃度保持に向け、その端緒として、酸化量論以下の酸素初期濃度におけるアンモニア分解および生成物の挙動について、アンモニア/メタノール混合系に関して実験的検討を行った。

3.3.2. 実験条件

表 3-5 に実験条件を示す。3.2 の結果との比較のため、温度・圧力は 530°C , 25 MPa とした。アンモニア初期濃度は 2.9 mmol/L ~ 3.0 mmol/L で固定し、酸素初期濃度は、2.1 mmol/L から 8.9 mmol/L とした。量論酸素濃度はアンモニアが N_2O 、メタノールが CO_2 まで酸化される反応に必

要な酸素濃度であると定義したうえで、Eq. 3-2 と Eq. 3-3 より、酸素量論比 EOR (Equivalent Oxygen Ratio) を以下の式で定義する。

$$\text{EOR} = \frac{\text{初期酸素濃度}}{\text{量論酸素濃度}} = \frac{C_{\text{O}_2,0}}{C_{\text{NH}_3,0} + 1.5C_{\text{CH}_3\text{OH},0}} \quad \text{Eq. 3-9}$$

($C_{\text{O}_2,0}$: 酸素初期濃度[mmol/L]、 $C_{\text{NH}_3,0}$: アンモニア初期濃度[mmol/L]、

$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$: メタノール初期濃度 [mmol/L])

3.3.3. 実験結果

Eq. 3-4 で定義される窒素のバランスは 0.96～1.02 の間であり、#1 では全ての実験で 1 を超えた。また、全ての検討で溶液中の亜硝酸イオン (NO_2^-)、硝酸イオン (NO_3^-) は検出されなかった。Eq. 3-5 で定義される炭素のバランスは 0.94 から 1.06 の間であった。ガスサンプル中に検出された気体は微量の水素、酸素、窒素、メタン、 CO 、 CO_2 、 N_2O であった。

3.3.3.1. 酸素濃度の経時変化

図 3-6(a)より、滞留時間が 90 s までの範囲においては、メタノール濃度に関わらず EOR0.56 以下では酸素が反応途中で消失し、一方 EOR0.64 の条件では酸素が残存することが明らかとなった。酸素が反応途中で消失するということは、系が酸化雰囲気ではないということを意味しており、酸素残存時とは異なる反応が進行することが考えられる。そこで、EOR の値が 0.56 以下の場合と EOR0.64 以上の場合とに区別して、アンモニアおよびメタノールの酸化反応について結果を整理する。

3.3.3.2. EOR0.56 以下 (#2,3,4)

図 3-6(b)より、アンモニアの分解は EOR に依存し、酸素初期濃度が高いほどアンモニア分解が進行することが示唆された。また、#2,3 においては、10 s 以降はアンモニア転化率がわずかに増加し、その時間以前にアンモニアの分解が速く進行している挙動が見られた。この挙動を、図 3-6(a)の EOR0.3 および EOR0.5 における酸素濃度の経時変化と併せると、酸素が消失する以前ではアンモニアの分解が進行し、酸素消失後はわずかに分解が進行していることがわかる。

アンモニア酸化反応の生成物として、気体成分の N_2 および N_2O が検出された。気体捕集および気液分離管周辺のラインは漏れがないことを確認し検討を行っているが、空気に含まれる窒素が生成気体に混入している可能性があるため、ここでは検出された N_2O の値を用いて議論する。

図 3-7(a)に N_2O 収率の経時変化を示す。 N_2O 収率は、10 s までは N_2O 収率が大幅に増加し、その後はほぼ横ばいとなる挙動を示した。 N_2O 生成に関して詳細に検討するため、図 3-7(b)に横軸アンモニア転化率、縦軸 N_2O 選択率のプロットを示す。なお、 N_2O 選択率は、図 3-7 (a)の値をアンモニア転化率で割った値として計算し、 N_2O 収率がアンモニア転化率より高いときは、 N_2O 選択率を 1 とした。

アンモニア転化率の値が 0 より大きい値において N_2O 選択率が 1 より小さい値を取っており、これはアンモニア分解進行の途中までは N_2O が選択率 1 で生成し、その後、あるタイミングから別の生成物が生成したことを示唆している。図 3-6(a)および図 3-7(a)から、 N_2O 収率は酸素が消失した段階からほぼ横ばいあるいは微減となっていること、また今回アンモニア酸化反応の生成物としては N_2 および N_2O が検出されていることから、酸素消失とともにアンモニアの分解反応が停滞し、その後①遅い速度でアンモニアの酸化反応および N_2 の生成反応が進行した②アンモニアの酸化反応で N_2O が生成した後、 N_2O が N_2 に還元される反応が進行した、という二つの可能性が考えられる。いずれの場合であっても、 N_2O の選択性低下には、酸素濃度が 0 となること、すなわち酸素の消失が関与していることが示唆された。表 3-6 に以上の結果をまとめる。

メタノール由来の生成物としては、微量の水素と CO と CO_2 および微量の CH_4 が確認された。メタノール転化率、 CO 収率、メタン収率の経時変化について、それぞれ図 3-8(a), (b), (c)に示す。滞留時間 90 s までにおいて、メタノールと CO が残存し、完全酸化反応は進行しなかったことが明らかとなった。また更に、 CO 収率が時間変化とともに減少する挙動が見られた。

以上から、EOR が 0.56 以下の条件においては、酸化反応進行とともに酸素濃度が 0 となったことで、メタノールおよびアンモニアの酸化反応の継続が困難となったと考えられる。それにもかかわらず、アンモニアの分解反応が進行し、また N_2O 選択性が低下したということは、還元雰囲気下でメタノールやその酸化生成物である CO 等と、アンモニアや N_2O が反応し、 N_2 を生成する反応が進行したことを示唆している。Hulgard らは、647～1077 °C における気相反応において、アンモニアの分解が CO の共存によって促進され、その中間体として生成する HCN や NCO は N_2O を生成すること、また同時に N_2O の分解は酸素有無に関わらず、ラジカル源となる CO や水が共存することで促進され、窒素が生成することを結論で述べている^[159]。Allen ら^[160]は、

950～1123 K, 3～15 atm の条件下で CO、N₂O、H₂O の反応を行ったところ、実験において N₂O の共存で CO の酸化が促進し、また N₂O は分解した。また、DCKM を用いたシミュレーションを解析した結果、水の存在下では CO と N₂O が間接的に反応することが示唆された。これら既往の報告を参考にすると、本研究においては、酸素が消失した後、アンモニア分解および N₂O の分解が CO の共存によって進行したと考えられる。

3.3.3.3. EOR0.64 以上 (#1)

図 3-6(b)に示すように、アンモニアの分解は、酸素が残存しているにも関わらず EOR0.56 以下の条件と同様途中から停滞した。図 3-7(b)に示すように、N₂O 選択率は常に 1 となり、EOR0.56 以下とは異なる傾向を示した。

さらに、図 3-8(a), (b), (c)に示すように、滞留時間 90 s までの範囲において、メタノールの酸化反応に関しては、低酸素初期濃度条件に関わらず CO₂ まで完全酸化される結果となった。図 3-8(b)の結果と図 3-6(b)の結果を比較すると、アンモニア分解反応は CO 収率が 0 に近づく、すなわちメタノールが完全酸化に近づくとともに停滞することがわかる。

以上より、EOR が 0.64 である場合、酸素が残存し酸化に必要な酸素が系内に存在しているので、アンモニアの酸化反応はメタノール完全酸化までは加速され、また選択率 100 %で N₂O が生成することが示唆された。

なお、いずれの EOR においてもわずかに生成するメタンについてであるが、既往の報告によると、超臨界水中のメタノールの酸化反応は



の逐次反応で進行することが報告されており、メタンの生成については報告されていない。しかし、Inconel 625 や本研究で用いられている Hastelloy C-276 といった合金を構成するニッケル Ni や酸化ニッケル NiO は、メタン化反応の触媒として知られている^[161-162]。また、Inconel 625 を反応管（内径 8.3 mm）に用いた 600 °C のメタノールの改質反応においてはメタンが検出され、CO と水素が反応する、あるいは CO₂ と水素が反応するメタン化反応が進行したと考察されている^[163]。また別の検討において、400 °C でメタノールを超臨界水中で反応させ、検出されたメタンは二酸化炭素と水素の反応で生成したとされている^[164]。したがって、今回は、可能性の 1 つとして、CO や CO₂ が水素によって還元されるメタン化反応が起こったことが原因と考えられる。

3.3.4. 生成物選択性に関する整理

3.3.3 の内容を表 3-7 にまとめる。EOR が 0.56 以下においては酸素が反応進行中に濃度が 0 となり、メタノールおよび CO が残存した。また、アンモニアの分解も酸素消失とともに停滞し、 N_2O の選択率が低下した。一方、EOR が 0.64 以上においては、酸素が残存するため、メタノールが CO_2 まで完全酸化され、そのタイミングまでアンモニアの酸化反応が加速されることが示唆された。

EOR0.56 と 0.64 の違いについて、以下考察する。本検討においては、アンモニアおよびメタノールの初期濃度がほぼ同じである。アンモニアおよびメタノールの初期濃度が同じ場合、Eq. 3-9 より、「酸化量論濃度」はメタノール初期濃度の 2.5 倍であり、またメタノールの完全酸化に必要な量論濃度はメタノール初期濃度の 1.5 倍であり、 $\text{EOR} = 1.5/2.5 = 0.6$ となる。すなわち、 $\text{EOR}=0.64$ の条件は、酸素初期濃度がメタノールの完全酸化に必要な濃度条件を満たしているということになる。一方、 $\text{EOR}=0.56$ はその条件を満たさない。メタノールの酸化反応は EOR に関わらずアンモニア酸化反応と比較して早い段階で完結すること、またアンモニアの転化率が 10 % に満たないことを考えると、EOR0.6 以上の条件ではメタノールの酸化反応が完結してもアンモニアの転化率が 10 % 以下のため酸素が残存し、一方 EOR0.6 未満の条件では、メタノールの酸化反応に大部分の酸素が消費され、系内が還元雰囲気となったことが考えられる。

本検討においては、メタノールの共存によりアンモニア分解が促進される際、酸素が共存する条件においては N_2O が選択率 100 % で生成することが示された。一方で、酸素がメタノールの酸化反応の進行によって消費され酸素濃度が 0 となると、アンモニアの分解が停滞し、また N_2O の選択性が低下することが実験的に明らかとなった。以上から、ラジカル濃度制御によってアンモニア転化率を増加させつつ N_2O 選択性を抑制できる可能性があると考えられるものの、本研究の条件においては、アンモニア分解促進と N_2O の抑制がトレードオフの関係にあると言える。

本章で行った結果から、酸素が系内から消失するとアンモニアの分解はすぐに停滞するため、 530°C の温度条件における超臨界水酸化反応を用いたプロセスにおいて、アンモニアの分解をメタノールの共存によって促進しつつ、 N_2O の生成を抑制することは非常に困難であると考えられる。Rice は、超臨界水中における N_2O の安定性および反応性について検討した結果から、含窒素化合物を含む有害有機廃棄物の SCWO による処理で大量に生成する N_2O は炭化水素が共存

していたとしてもすぐには N_2 に分解しないこと、またそれを踏まえ SCWO プロセスでは N_2O 処理の実用的なシステムが必要であると述べている^[165]。また、Oe らは、アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応を 33~148 s、590~620 °C の温度条件で行った。本研究よりも長い滞留時間・高い温度条件に関わらず、それでもなお N_2O の分解は不十分であり、更に長い滞留時間・より高い温度条件が必要と記述している^[194]。

第 4 章で述べるが、本研究において N_2O はアンモニアから H が引き抜かれて生成した NH_2 ラジカルや NH ラジカルと、 NO_2 の反応によって生成する。この反応は、気相反応においてよく検討されてきており、気相反応における知見が N_2O 生成抑制に役立つと考えられる。ディーゼルエンジン中の排ガス中 NO_x 除去技術として、尿素 SCR（触媒上で NO_x を尿素由来のアンモニアと反応させ窒素に還元するシステム）が有名であるが、触媒を用いずアンモニアと NO_x を気相で反応させる SNCR（無触媒脱硝）と呼ばれるシステムも存在する。この SNCR においては、 NO_x 低減と同時に N_2O の生成が報告され、このトレードオフが課題の 1 つとなっている^[166]。既往の報告では、 NO_x 還元に対する N_2O 生成の割合を抑制するために最適な温度域や酸素濃度が存在することが報告されている^[166-167]。超臨界水酸化反応に関しては、前述のように酸素が消失する酸素濃度条件であることが N_2O 抑制に重要であることが分かり、また温度についても、気相反応同様 N_2O の生成が抑制できる最適温度がある可能性が考えられる。ただし、本研究の条件ではアンモニア分解と N_2O 生成が二律背反であり、難分解性であるアンモニアの分解促進に関する反応制御法の提案を行うことが本研究の目的であるため、第 5 章以降ではアンモニアの分解を優先して検討を進めることとした。

なお、生成した N_2O の後段処理としては、実用的な装置が開発されてきている。麻酔ガスとして使用されたのちに病院から排出される高濃度の N_2O については触媒^[168]やプラズマ^[169]、焼却炉やボイラーの排ガス中の亜酸化窒素に対しては微生物を用いた装置^[170]が報告されている。本研究で対象としている希薄アンモニア水であれば、生成する N_2O 濃度は比較的低く、生物学的処理あるいは触媒処理が適当であると考えられる。

3.4. 本章のまとめ

本章では、アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討を通じ、共存効果および生成物選択性を実験的検討によって明らかにした。

まず、アルコールとしてメタノール、エタノールを用いて、酸素初期濃度を大過剰とし共存効果について実験的に検討した。アンモニアの分解は、共存するアルコールの濃度が高いほど促進された。また、共存するアルコール由来の CO 収率が 0、すなわち完全酸化されるタイミングまでは促進され、アルコールが完全酸化した後はアンモニアの分解が 1 桁以上低い速度で進行することが示された。また、アンモニア由来の酸化生成物としては、 N_2O が選択率 100 % で得られた。一方のアルコールは、アンモニアの共存によって、アルコールの分解・CO の酸化およびメタンの酸化（エタノールの場合に限る）が促進されることが明らかになった。

次に、アンモニア/メタノール混合系について、酸素初期濃度を量論以下とした検討により、生成物選択性について検討した。酸素初期濃度がメタノールの完全酸化に必要な濃度条件を満たす条件の場合は N_2O が選択率 100 % で得られた一方、必要な濃度条件以下の場合はアンモニアの分解がわずかに進行しながら、 N_2O の選択性が低下し、窒素の選択性が上昇した。これについては、メタノールの酸化に伴う酸素の消失で還元雰囲気となった系内で、CO の共存によって N_2O の還元およびアンモニアの分解・ N_2 の生成が進行したことが考えられる。

表 3-1 アンモニアの超臨界水酸化反応に関する既往の報告まとめ

【アンモニア単独系】

Reference	Year	Target	Temperature [°C]	Pressure	Reactor Material※1	Oxidant	Catalyst ※2
Webley <i>et al.</i> ^[49]	1991	Ammonia	tubular: 640-700, packed: 531,680	246 bar	Inconell 625	Oxygen	▲
Ding <i>et al.</i> ^[50]	1998	Ammonia	410-470	27.6 MPa	SS 316	Oxygen	○
Oshima <i>et al.</i> ^[73]	2001	Ammonia	450-510	24.7 MPa	Stainless steel	Oxygen	○
Segond <i>et al.</i> ^[51]	2002	Ammonia	530-630	14-28 MPa	SUS316	Oxygen	▲
Ploeger <i>et al.</i> ^[141]	2006	Ammonia	640-700	25 MPa	Inconel 625	Oxygen	×

【アンモニア/アルコール混合系】

Reference	Year	Target	Temperature [°C]	Pressure	Reactor Material※1	Oxidant	Catalyst ※2
Helling and Tester ^[86]	1988	Ammonia, Ehtanol	400-540	24.6 MPa	Inconel 625	Oxygen	×

アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討

Webley <i>et al.</i> ^[49]	1991	Ammonia, Methanol	530-680	246 bar	Inconell 625	Oxygen	×
Cocero <i>et al.</i> ^[90]	2000	Ammonia, IPA	600-700	25 MPa	alloy 625 (+ Al ₂ O ₃ sphers)	Air	○
Oe <i>et al.</i> ^[94]	2007	Ammonia, Methanol	560-620	25 MPa	Ni-alloy 625	Air	×
Ploeger <i>et al.</i> ^[95]	2007	Ammonia, Ethanol	655-705	246 bar	Hastelloy 276	Oxygen	×
Bermejo and Cocero ^[146]	2008	Ammonia, IPA	599-815	23 MPa	alloy 625 (+ Al ₂ O ₃ sphers)	Air	▲
Cabeza <i>et al.</i> ^[64]	2014	Ammonia, IPA	400-525	25 MPa	SS 316	Oxygen	×

【アンモニアを反応の途中で生成する窒素化合物】

Reference	Year	Target	Temperature [°C]	Pressure	Reactor Material ※1	Oxidant	Catalyst※2	
Killilea <i>et al.</i> ^[52]	1992	Urea(decompo se to NH3), Ethanol	690	23 MPa	記述無	Oxygen	×	
Proesmans <i>et al.</i> ^[34]	1997	Ammonium nitrate with and without	500	345 bar	Inconel 625	Oxygen , Nitrate	×	(Ni, Cr elution)

アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討

		Methanol, Acetic Acid and Phenol					
Dell'Orco <i>et al.</i> ^[75]	1997	Nitrate, Ammonia	450-530	300 bar	Ni-alloy C-276	Nitrate	×
Goto <i>et al.</i> ^[23]	1999	Sludge, Alcohol, Ammonia	400-500	30 MPa	SS	H ₂ O ₂	(Sewage sludge)
Goto <i>et al.</i> ^[140]	1999	Sewage sludge	450-550	30 MPa	SS	H ₂ O ₂	(Sewage sludge)
Perez <i>et al.</i> ^[142]	2004	2,4-Dinitrophenol with ammonia	393-505	25 MPa	Inconel 625	Oxygen	×
Benjamin and Savage ^[54]	2005	Methylamine	390-500	249 atm	Hastelloy 276	Oxygen	×
Obuse <i>et al.</i> ^[143]	2006	Nitrogen species	650	25	Ti	Oxygen	×
Yamada <i>et al.</i> ^[144]	2008	Nitrogen species	650	25	Ti	Oxygen	×
Wang <i>et al.</i> ^[21]	2011	Landfill leachate	380-500	25 MPa	SS316	Oxygen	○

※1 SS=Stainless Steel

※2 ×: 触媒添加なし ▲: 触媒添加なし・反応器壁による壁効果の報告 ○: 触媒添加

表 3-2 3.2.4.1. における実験条件

濃度は混合後、反応管入口での値を示す。

	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$ [mol/L]	$C_{\text{NH}_3,0}$ [mol/L]	$C_{\text{O}_2,0}$ [mol/L]	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}/C_{\text{NH}_3,0}$ [-]	Residence time [s]
1	1.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	34×10^{-3}	0.52	11, 30, 64, 90
2	1.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	34×10^{-3}	0.52	7.0, 16
3	1.5×10^{-3}	3.0×10^{-3}	42×10^{-3}	0.50	19, 41
4	1.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	40×10^{-3}	0.52	2.5, 5.0, 8.3, 12
5	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	47×10^{-3}	1.0	19, 22, 41, 64, 90
6	3.0×10^{-3}	2.9×10^{-3}	38×10^{-3}	1.0	2.5, 6.2, 12, 18
7	3.1×10^{-3}	2.9×10^{-3}	41×10^{-3}	1.1	4.1, 5.0
8	6.1×10^{-3}	3.0×10^{-3}	46×10^{-3}	2.0	19, 64, 90
9	5.8×10^{-3}	3.0×10^{-3}	40×10^{-3}	1.9	19, 41, 75
10	6.1×10^{-3}	2.9×10^{-3}	40×10^{-3}	2.1	2.5, 6.2, 12, 18, 25
11	9.1×10^{-3}	2.9×10^{-3}	57×10^{-3}	3.1	19, 22, 64, 90
12	9.5×10^{-3}	2.9×10^{-3}	56×10^{-3}	3.3	11, 18, 21, 25
13	9.4×10^{-3}	2.9×10^{-3}	58×10^{-3}	3.2	2.5, 6.2, 18
14	0	2.9×10^{-3}	41×10^{-3}	0	25, 50
15	3.1×10^{-3}	0	38×10^{-3}	-	2.5, 4.1, 5.0

表 3-3 3.2.4.2. における実験条件

濃度は混合後、反応管入口での値を示す。

※ $[C_2H_5OH]_0$ および $[O_2]_0$ については、調整時の目標濃度であり、未測定

#	$C_{C_2H_5OH,0}$ [mol/L]	$C_{NH_3,0}$ [mol/L]	$C_{O_2,0}$ [mol/L]	$C_{C_2H_5OH,0}/C_{NH_3,0}$ [-]	Residence time [s]
1	2.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}	34×10^{-3}	1.0	12, 25, 36, 50
2	2.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}	34×10^{-3}	1.0	5.0, 21, 36.50
3	2.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}	34×10^{-3}	1.0	6.5, 17
4	2.9×10^{-3}	2.8×10^{-3}	34×10^{-3}	1.0	2.5, 3.1, 12
5	1.4×10^{-3}	2.9×10^{-3}	34×10^{-3}	0.50	5.0, 17, 36, 50
6	1.4×10^{-3}	2.8×10^{-3}	34×10^{-3}	0.50	8.9, 12, 25
7	2.9×10^{-3}	0	34×10^{-3}	-	2.5, 5.0, 8.3, 25

表 3-4 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における
アンモニア由来の生成物の傾向まとめ

化合物	[Alcohol]	[O ₂]	温度	comment	ref
Gas	N ₂	-	-	↑	[52]
	N ₂ O	↑	-	↓	Inconel 625 で加速 ^[49] [49,94-95]
	NO	↑	↑	↑	[90,94]
	NO ₂	↑	↑	↑	[90,94]
Liquid	NO ₂ ⁻	↑	(微増)	(微増)	NO ₂ ⁻ concentration is below NO ₃ ⁻ concentration in every report [90,94]
	NO ₃ ⁻	↑	↑	↑	[64,90,94,146]

表 3-5 3.3 の検討における初期条件まとめ

#	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$ [mmol/L]	$C_{\text{NH}_3,0}$ [mmol/L]	$C_{\text{O}_2,0}$ [mmol/L]	EOR [-]
1	2.9	2.9	4.6	0.64
2	2.9	2.9	2.1	0.29
3	5.7	2.9	6.2	0.54
4	8.6	3.0	8.9	0.56

表 3-6 EOR0.56 以下におけるアンモニア分解・ N_2O 生成挙動

	酸素残存時	酸素消失時
NH_3 分解速度	急に進行	緩やかに進行
N_2O 生成速度	NH_3 分解速度に同じ	0
N_2 生成速度	0	NH_3 分解速度に同じ

表 3-7 酸化挙動の EOR0.6 を境とした傾向まとめ

	EO R<0.6	EO R≥0.6
酸素	消費	残存
メタノール	残存	完全分解
CO 酸化	不完全酸化	完全酸化
N ₂ O	選択性低下	選択率 1 で生成

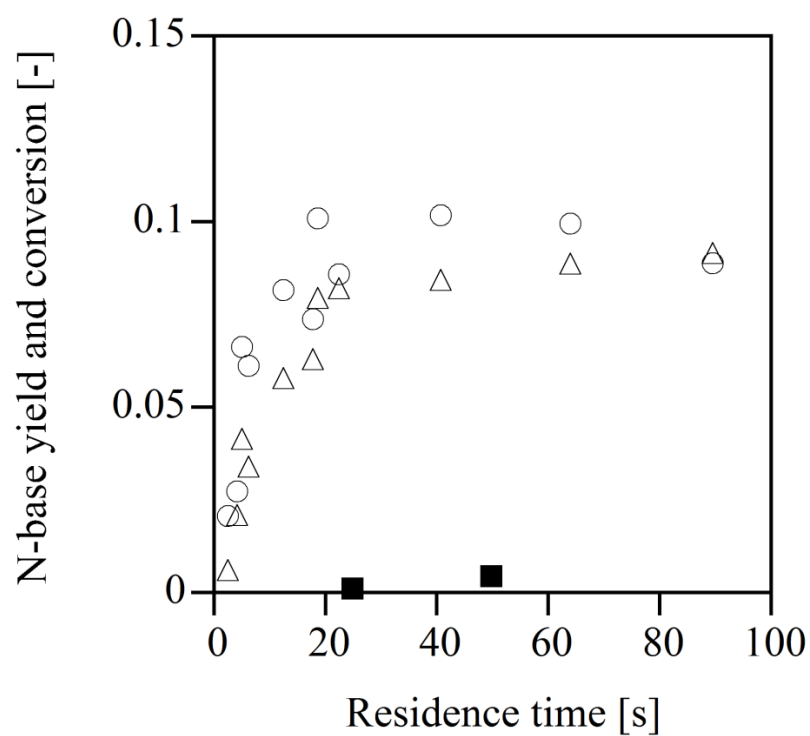


図 3-1 アンモニア転化率と N₂O 収率の経時変化

(△) NH₃ 転化率([CH₃OH]₀ = 3.0 mmol/L, #5～7), (■) NH₃ 転化率(without methanol, #14), (○) N₂O 収率
([CH₃OH]₀ = 3.0 mmol/L, #5～7) 番号は表 3-2 に対応。

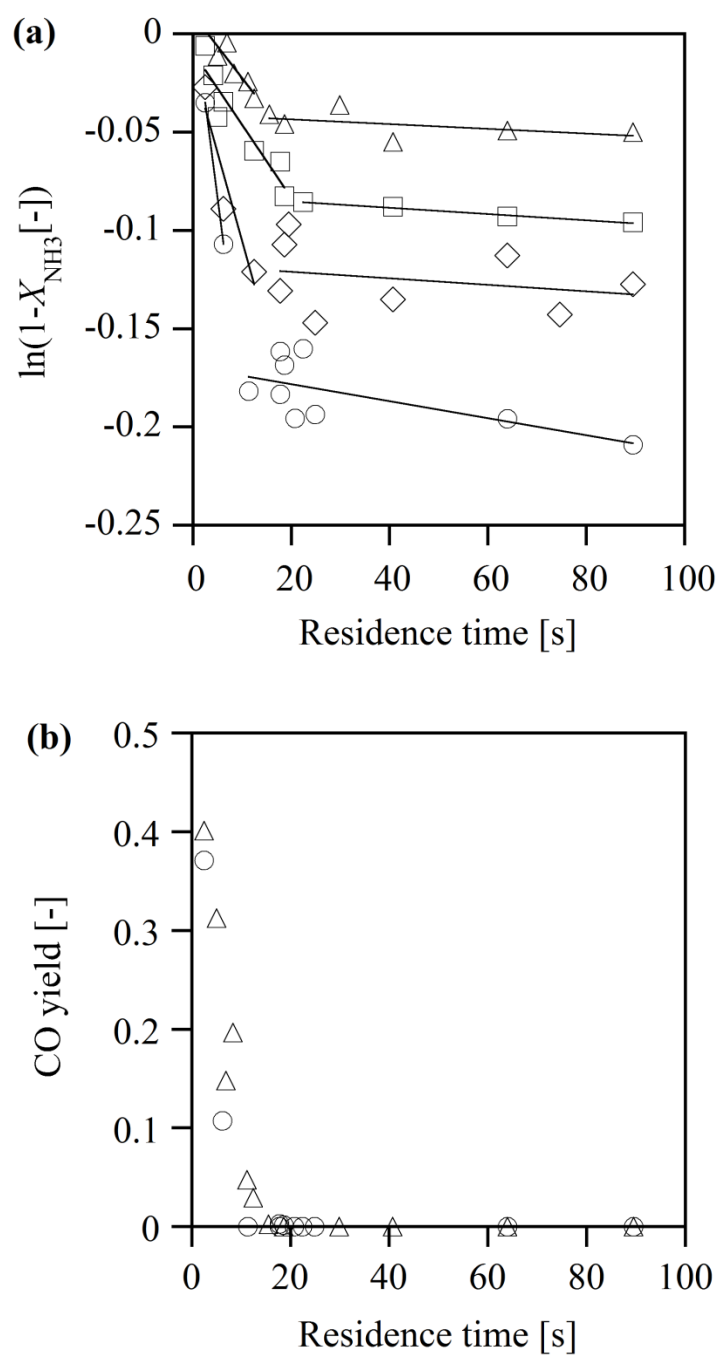


図 3-2 (a)アンモニア転化率の擬一次プロットにおけるメタノール初期濃度の比較

(b) アンモニア/メタノール混合系における CO 収率の経時変化

(Δ) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 1.5 \text{ mmol/L}$ (#1~4), (\square) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 3.0 \text{ mmol/L}$ (#5~7), (\diamond) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 6.0 \text{ mmol/L}$ (#8~10), (\circ) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 9.3 \text{ mmol/L}$ (#11~13) 番号は表 3-2 に対応。

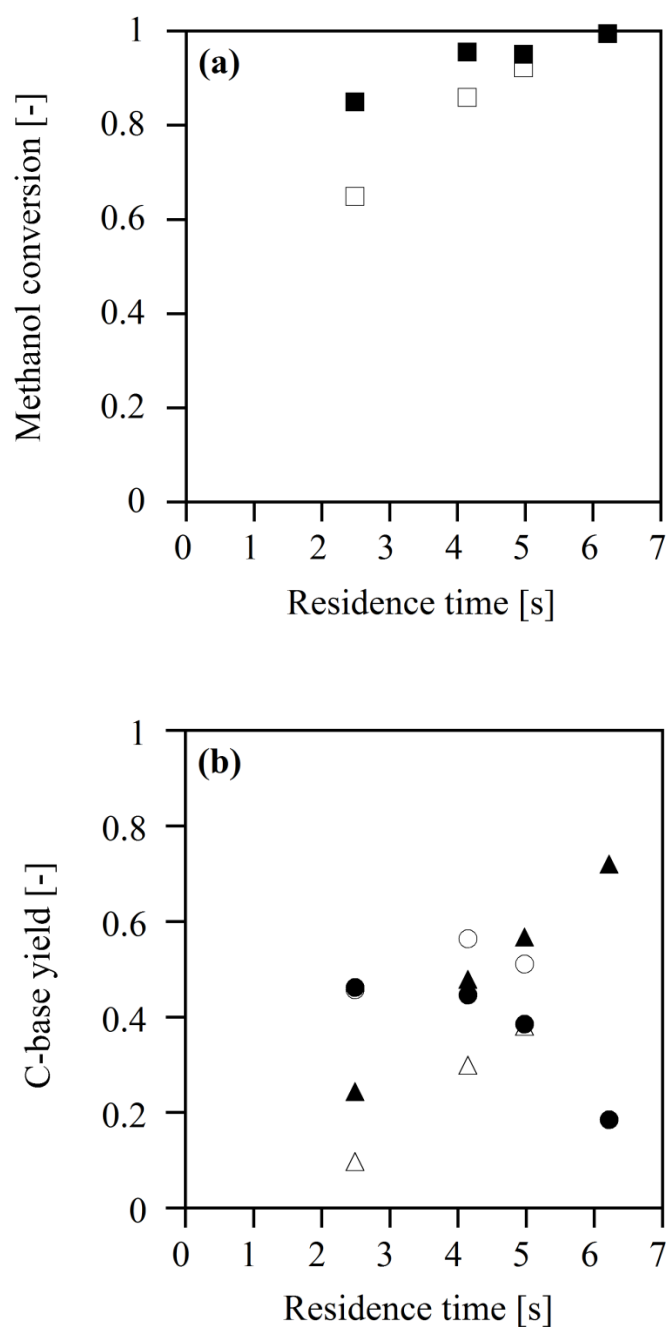


図 3-3 メタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(a)メタノール転化率(b)CO および CO₂ 収率

(□) methanol conversion (without ammonia, #15), (■) methanol conversion ([NH₃]₀ = 2.9 mmol/L, #6, 7)
 (○) CO yield (without ammonia, #15), (△) CO₂ yield (without ammonia, #15), (●) CO yield ([NH₃]₀ = 2.9 mmol/L, #6, 7), (▲) CO₂ yield ([NH₃]₀ = 2.9 mmol/L, #6, 7). 番号は表 3-2 に対応。

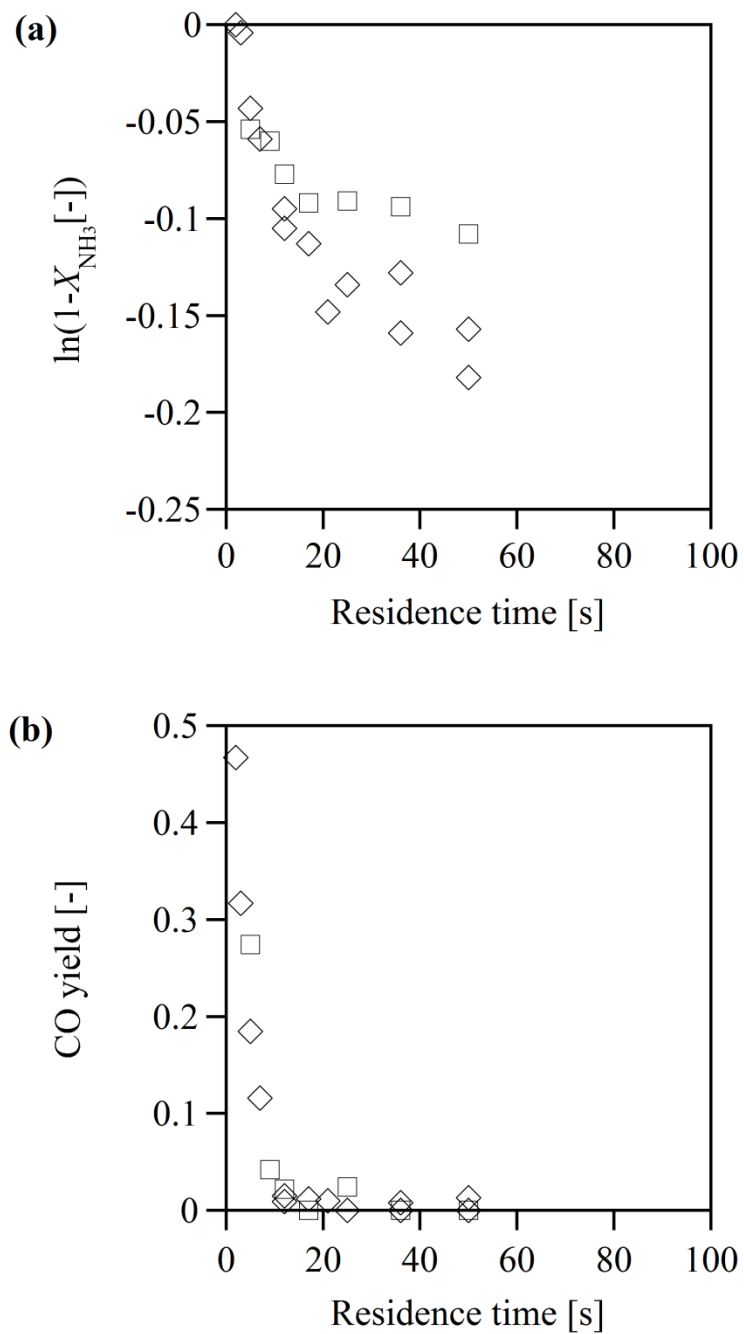


図 3-4 (a)アンモニア転化率の擬一次プロットにおけるエタノール初期濃度の比較

(b) アンモニア/メタノール混合系における CO 収率の経時変化

(□) $[C_2H_5OH]_0 = 1.4 \text{ mmol/L}$ (#5, 6)、(◇) $[C_2H_5OH]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$ (#1~4) 番号は表 3-3 に対応。

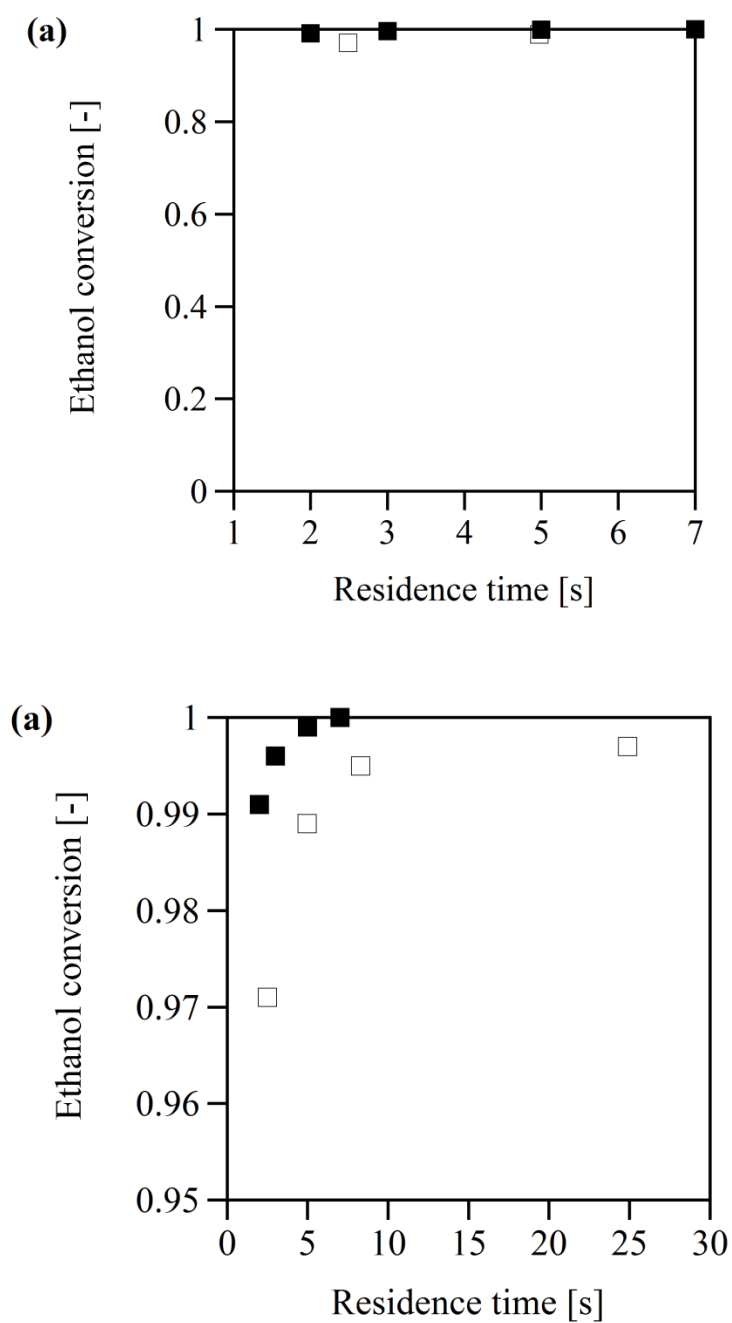


図 3-5 エタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(a) エタノール転化率

(□) Ethanol conversion (without ammonia, #7), (■) Ethanol conversion ([NH₃]₀ = 2.8 mmol/L, #1~4)

番号は表 3-3 に対応。対応関係を明らかに、また見やすくするため、上で 7 s までにおける比較結果を示し、下で 30 s までの比較結果を示した。

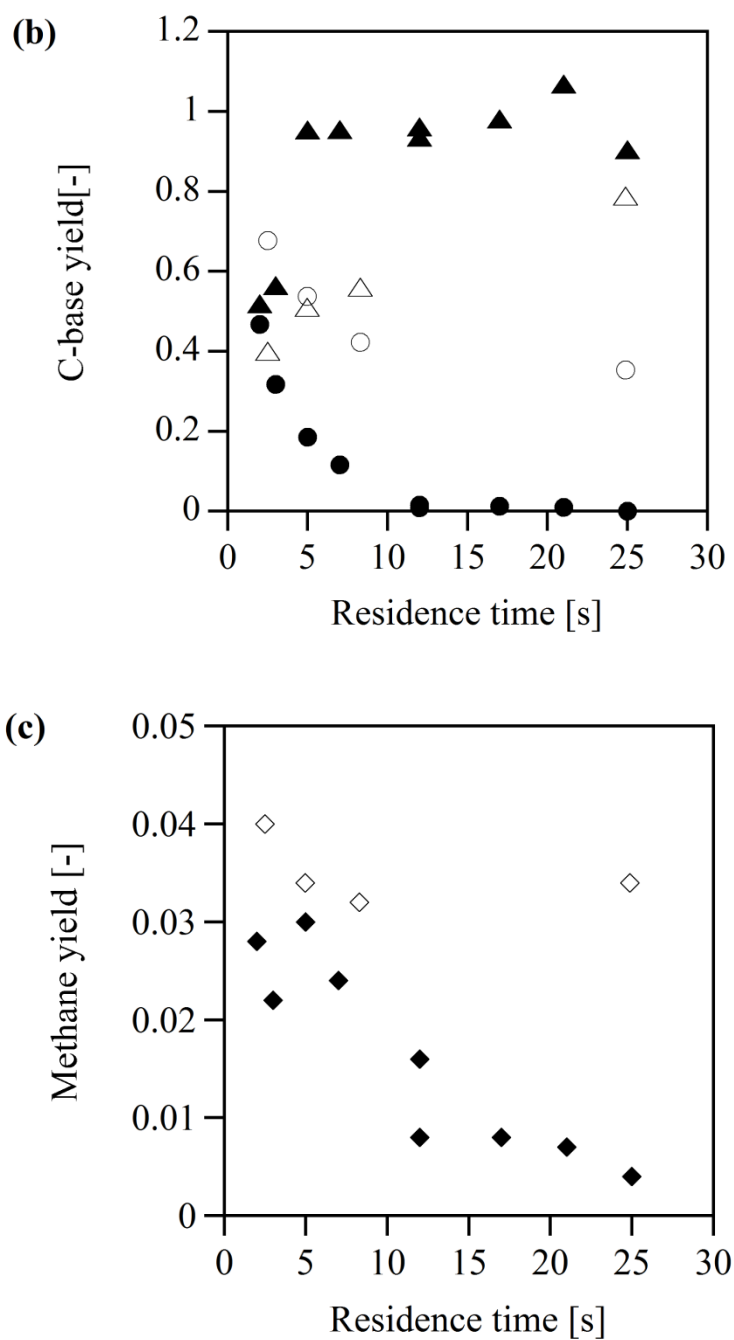


図 3-5 エタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(b)CO および CO₂ 収率 (c)メタン収率

(○) CO yield (without ammonia, #7), (△) CO₂ yield (without ammonia, #7), (●) CO yield ([NH₃]₀ = 2.8 mmol/L, #1~4), (▲) CO₂ yield ([NH₃]₀ = 2.9 mmol/L, #1~4) (◇) Methane yield (without ammonia, #7), (◆) Methane yield ([NH₃]₀ = 2.8 mmol/L, #1~4)番号は表 3-3 に対応。

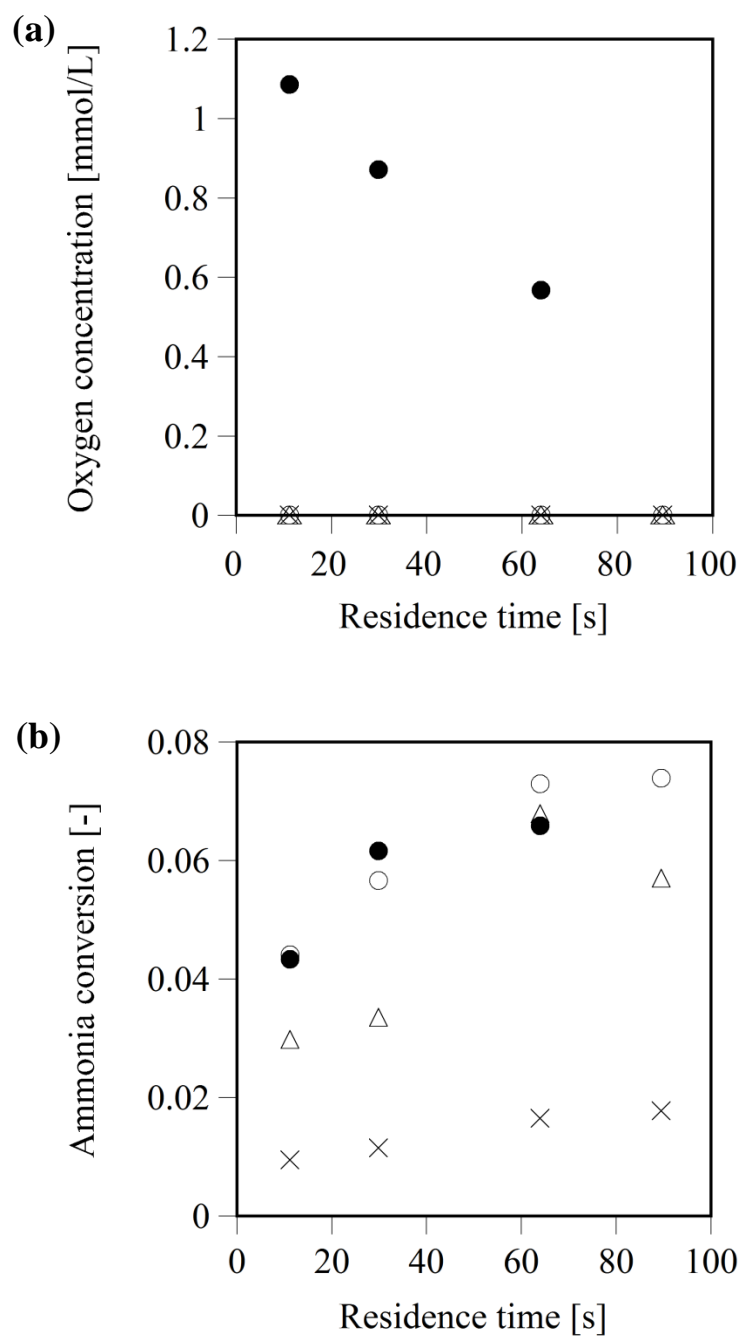


図 3-6 (a)酸素濃度の経時変化 (b) アンモニア転化率の経時変化

(●) #1, (×) #2, (○) #3, (△) #4 番号は表 3-5 に対応。

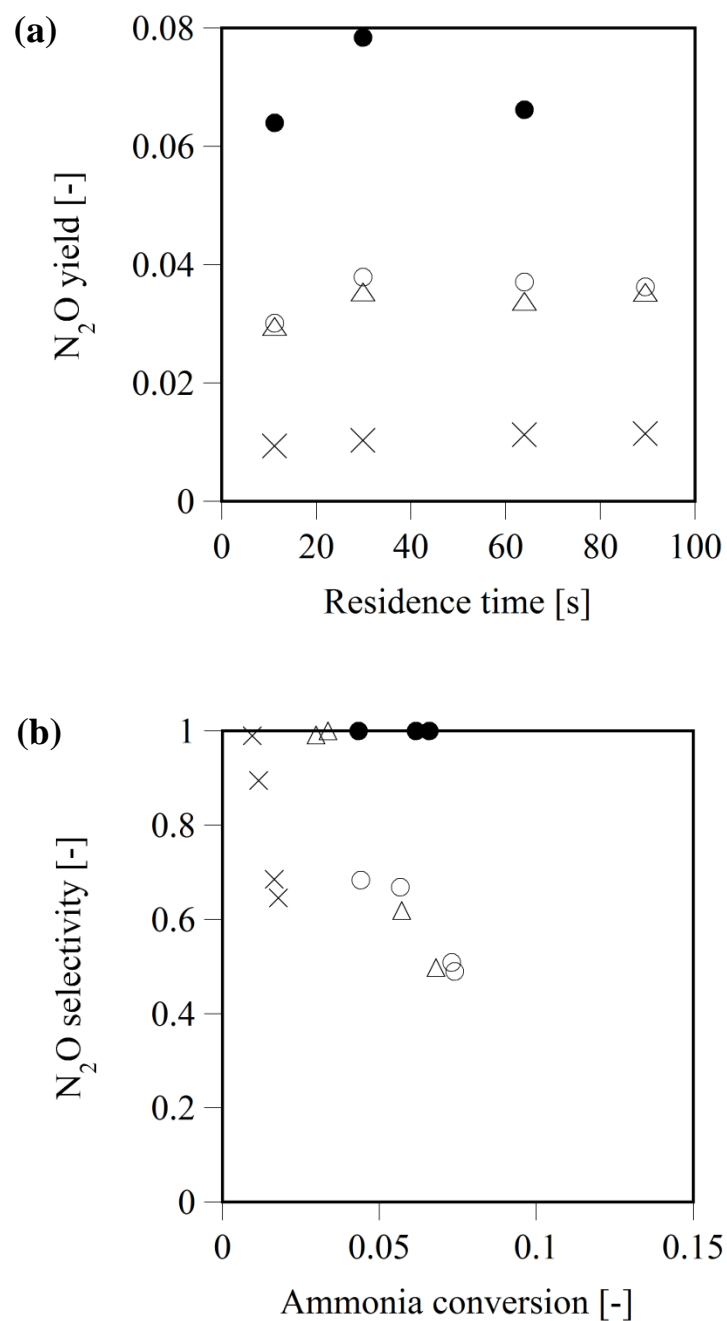


図 3-7 (a) N_2O 収率の経時変化 (b) N_2O 選択率における EOR の影響

(●) #1, (×) #2, (○) #3, (△) #4 番号は表 3-5 に対応。

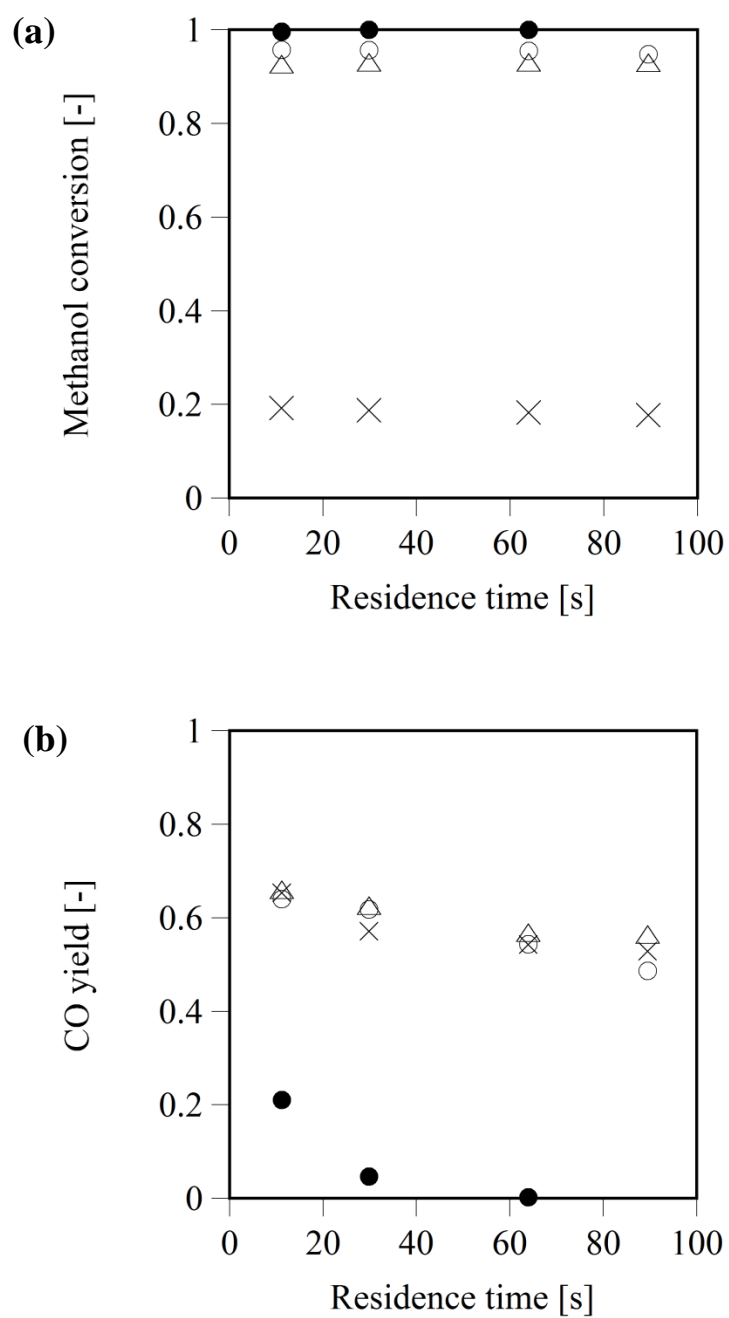


図 3-8 メタノールの酸化挙動

(a)メタノール転化率の経時変化 (b) CO 収率の経時変化

(●) #1, (×) #2, (○) #3, (△) #4 番号は表 3-5 に対応。

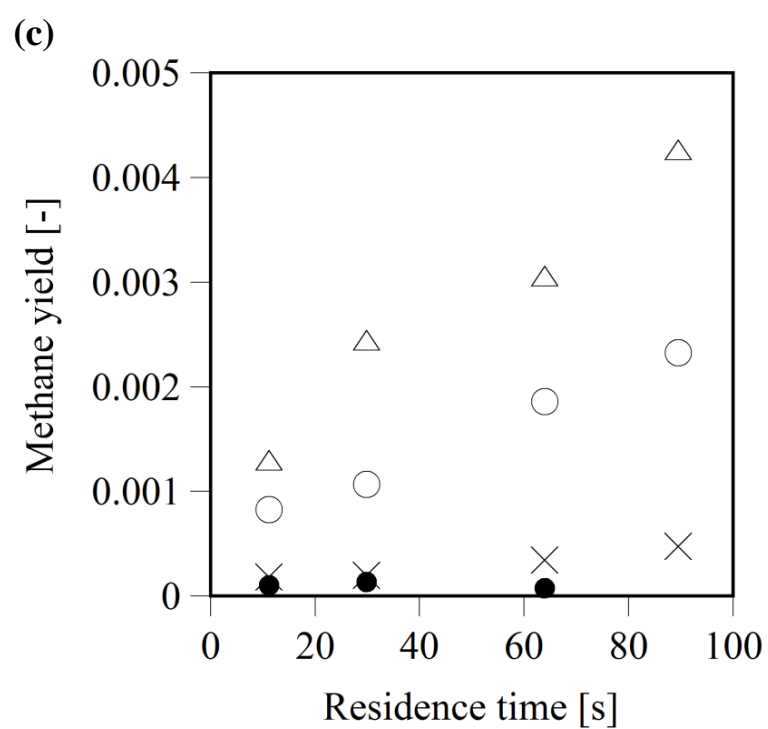


図 3-8 メタノールの酸化挙動 (c) メタン収率の経時変化

(●) #1, (×) #2, (○) #3, (△) #4 番号は表 3-5 に対応。

第4章 アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における反応機構の解析

第3章 3.2 で述べた、アンモニア/メタノール混合系およびアンモニア/エタノール混合系の超臨界水酸化反応における共存効果について、反応機構に基づいた議論をするため、詳細化学反応モデリングに基づいた反応機構解析を行った。条件はすべて 530 °C, 25 MPa とし、アンモニア初期濃度を 2.9 mmol/L、酸素初期濃度は酸素大過剰条件の 34 mmol/L に固定して、シミュレーションソフト CHEMKIN10131^[126]を用いて計算を行った。

4.1. モデルにおける全体の傾向

詳細化学反応モデルによるシミュレーション結果と実験結果の整合性をみるため、予測を行った。

まず、アンモニア/メタノール混合系に関して計算を行った。メタノール初期濃度を 0 mmol/L とし、アンモニア単独系の酸化反応について計算を行ったところ、図 4-1 に示すようにアンモニアの分解は全く進行しなかった。次に、メタノール初期濃度を 2.9 mmol/L および 5.8 mmol/L とし計算を行ったところ、アンモニアの分解は進行した。図 4-2 に各メタノール初期濃度におけるアンモニア擬一次プロット、図 4-3 にメタノール初期濃度 2.9 mmol/L における CO および CO₂ 収率の経時変化を示す。図 4-2 に示すように、アンモニア転化率はメタノール初期濃度増加とともに増加する傾向を示した。またこの擬一次プロットにおいては、大きく折れ曲がりが見られる。この折れ曲がりの前はアンモニアの分解が著しく進行している一方、折れ曲がりの後はアンモニア分解が細々と進行している。メタノール初期濃度 2.9 mmol/L において、この折れ曲がりの時点は図 4-3 に示した CO 収率が 0 に到達する時点と一致している。さらに、図 4-4(a)(b) に示すように、メタノール初期濃度 2.9 mmol/L において、メタノール分解および CO の酸化はメタノール単独よりもアンモニア共存時のほうが早く終わっている。

次に、アンモニア/エタノール混合系も同様に計算を行い、実験結果と傾向が一致していることを確認した。詳細は 4.2.2 で述べる。

以上から、本シミュレーションは実験における現象の特徴をよく再現していると考えられる。

なお、DCKM を用いたシミュレーションと実験結果の定量的な乖離について、(1)超臨界水の効果(2)反応器の効果の二種類の観点からの考察を Appendix 4. で述べる。ここでは、Appendix 4. の結論にもあるように、反応機構の理解のためのツールとして、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションを活用することとした。

4.2. 詳細反応機構解析

この節では、最初にアンモニア/メタノール混合系に関する詳細反応機構解析の結果を整理したのち、アンモニア/エタノール混合系に関する詳細反応機構解析の結果を述べる。

4.2.1. アンモニア/メタノール混合系

反応機構解析のため、メタノール初期濃度 2.9 mmol/L の条件で素反応速度 (ROP: Rate of Production) 解析および感度解析を行い、主要反応経路を特定した。

3.2 で述べたように、アンモニアの分解挙動は、共存するメタノールの完全酸化の前後で異なる。そこで、メタノールの酸化が進行している時間およびメタノールが完全酸化した後の時間を表す代表点として、それぞれ 1.1 s (t_1 [s])と定義する) およびメタノールが完全酸化した後の 4.3 s (t_2 [s])と定義する) を選択した。

表 4-1(a)(b)に ROP 解析の結果を記載し、また図 4-5(a)(b)に、 $t = t_1$ および $t = t_2$ における主要反応経路図を示す。なお、図 4-5 には、メタノール、アンモニア、CO、OH それぞれに関して感度が高い素反応のうち、最大の感度の 50 %以上の感度の値をもつ素反応 (その殆どは表 4-1 に含まれている) を包含した。以下各節においてこの反応経路図とともに反応経路を議論する。

4.2.1.1 アンモニア酸化反応

アンモニア分解反応

アンモニアの分解は、以下に示すアンモニアと OH ラジカルの反応によって進行する。



図 4-6(a)にアンモニア分解速度の経時変化、図 4-6(b)に OH ラジカルの経時変化を示す。これらの挙動は一致しており、アンモニア分解は終始 R1 で説明できることがわかる。この分解経路は、アンモニア/エタノール混合系の超臨界水酸化反応に関する DCKM を用いた反応機構解析に関する既往研究^[66]で報告されている経路と同じである。この OH ラジカルは後述するメタノールの酸化に関わるラジカル連鎖過程において主に生成・蓄積されたものである。図 4-2 に示した擬一次プロットでは、アンモニアの分解が開始するまでに誘導期 (induction time) が存在するが、この時間はメタノール酸化反応がある程度進行し、OH ラジカルが蓄積して閾値を超えるまでの時間と解釈できる。図 4-6(b)に示した OH ラジカル濃度の経時変化を見ると、OH ラジカルが滞留時間 0 秒から徐々に増加しているのが分かる。図 4-1 に示したようにアンモニア単独系ではアンモニアの分解が進行しないことがシミュレーション上でも確かめられたが、これは OH ラジカルを生成する反応がアンモニア単独ではほとんど進行しないためだと考えられる。一方で、図 4-6(b)に示したように、1.3 s 程度から OH ラジカル濃度は減少していく。ラジカル濃度の変化速度は生成と消費のバランスによって決まるので、消費速度が生成速度を上回ったためと考えられる。図 4-3 を見ると、1.5 s 程度でメタノールが完全酸化されているので、メタノールの完全酸化に近づくにつれ、ラジカル連鎖反応が停滞し、OH ラジカル濃度の生成速度が低下したために、OH ラジカル濃度の蓄積量が減ったことが考えられる。OH ラジカル濃度はその後 2.0 s 程度以降ほぼ plateau になり、図 4-2 で示したアンモニア擬一次プロットの傾きがほぼ一定となっている。このことから、メタノールの完全酸化後は OH ラジカル濃度の生成および消費が定常状態となるため、アンモニアの分解反応がほぼ一定速度で進行することが考えられる。

N₂O 生成反応

N₂O の生成は、以下二つの反応によって主に進行する。



反応物である NH_2 ラジカル、 NO_2 、 NH ラジカルの 3 つの濃度が N_2O 生成速度に大きく利いてい
ると考えられるので、これらの生成・消費について述べる。

NH_2 は常にアンモニアと OH ラジカルの反応 (R 1) から生成する。一方で、 NH は、



に示すように HNO ラジカルと CO の反応から生成し、また水との反応で消費され HNO ラジカ
ルを生成する。R 4 のほうが R 5 と比べて 20 %ほど速度が速く、従って NH が蓄積していくと考
えられる。 NO_2 は、



によって生成し、R 2 で消費される。後述するが、 HO_2 ラジカルはメタノールの酸化過程で生成
し蓄積する。

以上から、 N_2O 生成に関与する 3 化学種のうち、 NH ラジカルはメタノール酸化生成物である
 CO によって HNO ラジカルからの生成経路が促進され、 NO_2 はメタノール共存による HO_2 ラジ
カル濃度増加によって NO からの生成経路が促進され、それぞれ生成速度が増加したことで、
 N_2O の生成速度が全体としても増加したと考えられる。

メタノール完全酸化後の分解機構

メタノールは既に CO_2 まで完全酸化されたためメタノール由来のラジカルが消失しているに
もかわらず、図 4-5(b)に示したように、アンモニア由来のラジカルや OH ラジカル、 HO_2 ラジ
カル等のラジカルが反応している。また、アンモニアの主な分解経路は OH による H 引き抜き
反応であり、 $t = t_1$ と変わらない結果となった。以上から、3.2.4 で述べたように、メタノール完
全酸化後もアンモニアの分解が緩やかに進行したのは、アンモニア由来のラジカルと $\text{OH} \cdot \text{HO}_2$
ラジカルによってラジカル連鎖反応が維持されたことが理由であると示唆された。

4.2.1.2 メタノール酸化反応

図 4-5(a)右側にメタノールの酸化反応機構を示しているが、ここでの機構は既往研究^[43]で示唆されている反応機構と大部分では変わらない結果となった。すなわち、メタノール酸化反応が進行中の $t = t_1$ においては、 H_2O_2 が OH ラジカルを生成する媒体となることで、 HO_2 ラジカル、 H_2O_2 、OH ラジカルを中心とした連鎖反応が進行している。



メタノールの分解は OH ラジカルによる H 引き抜き反応の以下の二つの反応で進行するが、



生成した CH_2OH ラジカルや CH_3O ラジカルが HO_2 ラジカルを生成し、蓄積した HO_2 が R 7 を進捗させていく。このメカニズムで蓄積した OH ラジカルによって、R 1 に示したアンモニア酸化反応が進行していくものと考えられる。

メタノール初期濃度増加に伴うアンモニア転化率増加について

アンモニア分解は、メタノール初期濃度に関わらず R 1 で示した反応で進行することが確認されている。よって、3.2.1.1. や 4.1 で述べた、メタノール初期濃度増加に伴ってアンモニア分解が促進された現象に関しては、主たるラジカル源であるメタノールの酸化反応の寄与が大きいと考えられる。Hayashi らによる検討の結果、メタノール単独系の超臨界水酸化反応において、メタノール初期濃度が 0.223 mmol/L～1.55 mmol/L (520 °C) の領域においては、メタノール初期濃度増加に伴いメタノール分解速度が促進されることが報告されている^[93]。また同報告では、これに対する DCKM を用いた反応機構解析の結果から、メタノール初期濃度増加に伴う HO_2 ラジカルの蓄積が、 HO_2 ラジカルの二分子反応 R 7 を通して H_2O_2 を蓄積させ OH ラジカル生成の主要反応である R 8 が促進されたことが示唆された。

本研究においては、図 4-7 に示すように、メタノール初期濃度増加とともに反応初期において OH ラジカル濃度が上昇している。すなわち、この反応機構においては、アルコール濃度増加に伴い HO₂ の蓄積が促進されるなどで全体のラジカル濃度が上昇し、OH ラジカル生成速度の増加が引き起こされたことで、R 1 が促進されたと考えられる。

メタノール酸化反応に対するアンモニア共存効果

第 3 章で示した実験結果のみならず、4.1 で述べたように、アンモニア共存によりメタノール分解反応の促進および CO 酸化反応の促進が見られた。

まず、メタノールの分解反応について述べる。メタノール分解反応に関する素反応のどれが促進されているのかを明らかにするため、反応速度解析を行うこととした。混合系およびメタノール単独系それぞれにおいて、メタノール転化率が 40 % 程度となる 0.83 s を代表点として選出し、この時間における反応速度解析を行った。なお、それぞれのメタノール初期濃度および混合系におけるアンモニアの初期濃度を 2.9 mmol/L と同じにした。

メタノールの分解に関する各々の素反応の絶対値が、メタノールに関する素反応速度の総和の絶対値の 1 % 以上となるような素反応は、R9, R10 および以下に示す R 11 であった。



この 3 つの素反応速度について、混合系と単独系の値を比較した結果を表 4-2 に示す。ここに示すように、混合系においてはメタノールと OH ラジカルが反応する R9 と R10 の素反応速度が上昇していることが分かる。図 4-8 に OH ラジカル濃度の経時変化における混合系と単独系の比較結果を示す。OH ラジカル濃度は、単独系に比べ混合系では滞留時間 1.5 s 程度まで高い結果となった。更に、図 4-2 に示したアンモニア転化率の擬一次プロットと見比べると、アンモニアの分解が進行し始めたころから OH ラジカル濃度が急に上昇している。ラジカルの蓄積は生成と消費のバランスによって決まるので、単独系に比べ、アンモニアとの混合系では OH ラジカル濃度が上昇する原因について、(1)アンモニア由来化学種の反応進行に伴い、OH ラジカルの生成速度が、OH ラジカルの全体の消費速度を上回った(2) アンモニア由来化学種の反応進行に伴い HO₂ ラジカルや H₂O₂ がより多く蓄積し、結果として OH ラジカル生成が促進された、という 2 つの可能性が考えられる。そこで、それぞれの可能性について検証した。

(1)に関して、OH ラジカルに関する素反応速度解析を行い、各々において上位 28 個の素反応を抽出した。表 4-3 に結果を示す。混合系において、N を含む化学種が反応物として登場する素反応がこの表では 12 個存在する。この 12 個の素反応速度（正、負両方含む）の和は正の値であり、負の値である OH ラジカル全体の生成速度の 3 倍程度の値であることから、アンモニア由来の化学種が OH ラジカルの蓄積に寄与したことが考えられる。実際、図 4-5(a)に示したように、メタノール酸化反応に関する主要な機構の中で、OH ラジカルの生成に N を含む化学種が関与している。

(2)に関しては、上述した Hayashi らによるメタノール単独系におけるメタノール初期濃度増加に伴うメタノール分解速度促進についての反応解析の結果として報告されている^[93]。本研究においては、上述した OH に関する素反応速度解析の結果、メタノール単独系と同様アンモニアとの混合系においても OH ラジカルの生成速度が最も大きいのは H_2O_2 の単分子分解である R 8 であったので、アンモニアの共存により HO_2 ラジカルや H_2O_2 がより蓄積されているようであれば、OH ラジカルの生成が促進された可能性がある。そこで、本研究においてもメタノールの分解速度が H_2O_2 や HO_2 ラジカル濃度の挙動で説明できるかについて、メタノール分解速度および H_2O_2 、 HO_2 ラジカル濃度の経時変化を単独系・混合系で見比べた。図 4-9(a)にメタノール分解速度の経時変化を、(b)(c)にそれぞれ H_2O_2 、 HO_2 ラジカル濃度の経時変化を示す。混合系では、確かにメタノール分解速度が上昇している一方、 H_2O_2 や HO_2 ラジカル濃度は単独系に比べて混合系において減少する結果となった。 HO_2 の生成速度解析を行うと、NO によって HO_2 ラジカルが消費される反応（R 6）をはじめ、アンモニア由来の化学種と反応する速度が、 HO_2 ラジカルに関する素反応速度の最大値の 10 % 以上であった。よって、アンモニアの共存によって HO_2 ラジカルの消費が促進されたことが考えられる。また、 H_2O_2 や HO_2 ラジカルが反応物として寄与する R 7 や R 8 の素反応速度について単独系と混合系を比較すると、やや混合系のほうが低い結果となった。したがって、アンモニアの共存によって HO_2 ラジカルや H_2O_2 の蓄積が促進されたとは言い難い。

以上の議論から、アンモニア共存によるメタノール分解促進効果は、アンモニア由来のラジカルによる OH ラジカルの直接的な生成促進によるものと考えられる。

CO 酸化反応に対するアンモニアの共存効果

$t=t_1$ において、CO は以下に示す R 12 によって生成し、先に示した R 4 と以下に示した R 13 によって消費される。



反応機構解析の結果、 $t=t_1$ 以降においては、R 4 が R 13 よりも速い速度となって進行することが示唆された。R 4 で反応物として関与する HNO ラジカルは、アンモニア由来のラジカルであるから、この反応経路はアンモニアが間接的に CO の酸化を促進することを示唆している。

さらに、前述のとおり、NH の消費反応である R 3 は、 N_2O の主な生成経路の 1 つであるため、CO の共存によって NH ラジカルの生成が促進されることで、アンモニアの主生成物として N_2O の選択性が上昇すると考えられる。

以上の議論から、アンモニアの共存によって CO の酸化が促進され、その反応経路で生成した NH ラジカルによって N_2O の選択性が上昇するという、アンモニアとメタノールが相互に間接的に関わり合う反応機構が示唆された。

4.2.2. アンモニア/エタノール混合系

図 4-10 にアンモニア転化率の擬一次プロットを示し、図 4-11 にエタノール酸化反応におけるエタノール転化率・生成物収率の経時変化を示す。

4.2.2.1. アンモニア酸化反応

図 4-10 および図 4-11(b)におけるアンモニア共存時の CO 収率の経時変化を見比べると、共存するエタノールの酸化が進行する間はアンモニアの分解が促進される一方で、エタノール由来の CO 収率が 0 に達するとアンモニア分解が停滞する挙動が見られる。すなわち、第 3 章での検討結果および 4.2.1 で検討したアンモニア/メタノール混合系と変わらない傾向となった。

4.2.2.2. エタノール酸化反応

図 4-11(a)に示した比較結果をみると、アンモニアの共存によってエタノール転化率は変わらない結果となり、第 3 章での実験結果と異なる結果が得られた。しかし、図 4-11(b)および(c)において、CO およびメタン生成物収率が低く、アンモニアの共存によってエタノール由来の CO やメタンの酸化が促進される挙動が見られ、第 3 章での実験結果と一致した。これについて、反応機構解析を行った。

エタノールの分解

エタノールはメタノールと同様 OH ラジカルによる H 引き抜き反応によって反応が開始される。エタノールに関する主要反応を比較したところ、メタノール系同様、全体の反応速度は単独・アンモニア混合に依らずほぼ同じ値であり、また消費に関わる主要な（最大の ROP 値の 1 % 以上の値をもつ）素反応も速度も変わらないことから、この反応機構はアンモニアの影響を受けていないと言える。

3.2.5 で述べたように、エタノールはメタノールと比べて分解が速いために、アンモニア共存による OH 生成促進の影響を受けなかったことが、メタノールとの違いを生んだ原因として考えられる。

CO・CO₂の反応

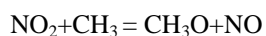
前述のメタノール系と同様、混合系において R4 の反応速度が最も高く、この反応により CO の消費が促進されていることが示唆された。

メタン(CH₄)の反応

メタンの主要消費反応は、単独系・混合系関わらず以下の反応である。



混合系においてはこの反応速度が単独系よりも大きく、促進されていることが明らかになった。また、メタンに関する主要反応はメチルラジカル (CH₃) との可逆反応であるため、メチルラジカルに着目したところ、メチルラジカル濃度が混合系では減少していた。メチルラジカルの消費反応では、NO₂ との反応が最も速度が大きい反応である。



R15

つまり、混合系においては、アンモニア酸化生成物である NO_2 の存在により、メチルラジカル
の酸化 R15 が促進されることで、メチルラジカル濃度が低下し、R14 の平衡が右寄りとなるこ
とでメタンの酸化を促進することが、メタン収率の低下に寄与すると考えられる。

なお、アンモニア/メタノール混合系におけるアンモニア転化率の擬一次プロットの経時変化
とアンモニア/エタノール混合系におけるそれを比較すると、エタノールとの混合系のほうがア
ンモニアの分解開始のタイミングが早い。第3章 3.1 で行った実験においてはこれほどの差は見
られなかったが、この傾向は 3.2.5 で述べた内容と合致する。

4.3. 本章のまとめ

本章では、第3章で実験的に得られたアンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応にお
ける共存効果に関する機構を詳細に理解するため、詳細化学反応モデル (DCKM) を用いたシミ
ュレーションが実験結果の定性的な傾向を再現することを確認したうえで、これを用いて反応機
構解析を行った。

まず、アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応に関して反応機構解析の結果を整理
した。メタノールの共存によるアンモニア分解促進は、メタノール酸化のラジカル連鎖で OH ラ
ジカルが蓄積することによるものと示唆された。また、メタノールとの混合系においてアンモニ
アの酸化生成物として N_2O の選択性が上昇することについて、メタノールの酸化中間体である
CO が HNO と反応する素反応と、メタノールの酸化過程で生じる HO_2 ラジカルによって NO が
 NO_2 に酸化される素反応により、 N_2O の前駆体の生成促進が原因であることが示唆された。また、
メタノールの分解がアンモニアの共存により促進されることについては、アンモニア由来のラジ
カルが OH ラジカル生成を促進する素反応によって説明できることが明らかになった。CO の酸
化がアンモニア共存により促進されるのは、アンモニア由来のラジカルである HNO ラジカルが
CO を酸化するためであることが示唆された。

次に、アンモニア/エタノール混合系の超臨界水酸化反応に関する反応機構解析の結果につい
て整理を行った。エタノールの分解はアンモニア共存の影響を受けず、またアンモニア共存時の

CO の主な酸化反応機構はメタノールと変わらない結果となった。またメタンについては、メチルラジカルがアンモニア由来の NO_2 によって消費されることで、メタンからのメチルラジカル生成が促進され、メタン収率が低下したと考えられる。

以上、実験的に明らかとなったアンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における相互の酸化促進や生成物選択性変化に関して、DCKM を用いたシミュレーションによって示唆された反応機構から説明が可能であることが本章で示された。

混合系の共存効果という観点でみると、林による共存効果の系統的整理^[63]において、それ単独では OH ラジカルの蓄積がほとんどなく「難分解性物質」のカテゴリー (type B: rate-retarder) に含まれる化合物は、アルコールやアルデヒド等の易分解性物質 (type A: rate-enhancer) と混合すると、OH ラジカルの供給を受けて分解が促進される一方、易分解性物質にとっては OH ラジカルが競争的に消費されるため分解が抑制されるか、あるいはほぼ影響を受けないとまとめている。この林の整理において、type B に含まれる化合物とはベンゼンやメタンなどの芳香族とアルカンである。今回の検討によって、難分解性物質であるアンモニアはこれらの物質と異なり、アルコールと混合することで分解を促進されながら、それ自身も OH ラジカルの供給源となることで、アルコールの分解反応を促進する。さらに、アルコールの酸化中間体として生成する CO を酸化するラジカル源としても、アルコールの完全酸化反応を促進するという、新たな知見が得られた。アンモニアは難分解性であるが、アンモニアから H が引き抜かれ生成する NH_2 ラジカルは HO_2 ラジカルと反応し OH を生成する。一方、芳香族は H が引き抜かれた後はラジカル同士で結合し重合体を生成する停止反応を起こしやすく^[171-174]、またアルカンはメタンを例にとると、メタンは OH との反応で H が引き抜かれた後 H_2O と反応することで大部分はメタンに戻る^[175] ことが、連鎖機構の促進しにくさに寄与していると考えられる。したがって、同じ難分解性物質というカテゴリーの中でも、反応の特徴が異なっており、この特徴に沿ったラジカル濃度制御によって分解促進や生成物選択性制御が可能となると考えられる。

表 4-1 (a) ROP 解析の結果 ($t = 1.1$ s)。 2.5×10^{-7} mol/(cm³s)以上の速度を選出。

#は Appendix 2.における番号と対応。

Species	#	Reaction	Rate [mol/(cm ³ ·s)]
CH ₃ OH	174	CH ₃ OH+OH=CH ₃ O+H ₂ O	-1.53E-06
	173	CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	-1.51E-06
CH ₂ OH	173	CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	1.51E-06
	495	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	-1.40E-06
	494	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	-2.56E-07
OH	829	HNOO(+M)=>OH+NO(+M)	9.03E-05
	830	OH+NO=>HNOO	-9.01E-05
	23	OH+OH=H ₂ O ₂	9.22E-06
	493	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	-3.31E-06
	149	OH+CO=>HOCO	-2.52E-06
	174	CH ₃ OH+OH=CH ₃ O+H ₂ O	-1.53E-06
	173	CH ₃ OH+OH=CH ₂ OH+H ₂ O	-1.51E-06
	483	CH ₂ O ₂ H=>CH ₂ O+OH	9.64E-07
	484	CH ₂ O+OH=>CH ₂ O ₂ H	-9.64E-07
	28	H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	-8.57E-07
	59	CH ₂ O+OH=CH ₃ O+O	6.60E-07
	767	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	-6.51E-07
	1	OH+H ₂ =H+H ₂ O	-6.18E-07
	576	HO ₂ +NO=NO ₂ +OH	5.91E-07
	904	HON+OH=HONO+H	4.91E-07
	693	HONO+OH=NO ₂ +H ₂ O	-2.75E-07
NH ₃	767	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	-6.51E-07
CO	135	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	3.93E-06
	623	NH+CO ₂ =HNO+CO	-3.21E-06
	149	OH+CO=>HOCO	-2.52E-06

表 4-1 (a) ROP 解析の結果 ($t = 1.1$ s)。 2.5×10^{-7} mol/(cm³s)以上の速度を選出。

#は Appendix 2.における番号と対応。

Species	#	Reaction	Rate [mol/(cm ³ ·s)]
CH ₂ O	493	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	-3.31E-06
	495	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1.40E-06
	483	CH ₂ O ₂ H=>CH ₂ O+OH	9.64E-07
	484	CH ₂ O+OH=>CH ₂ O ₂ H	-9.64E-07
	70	CH ₃ O(+M)=>CH ₂ O+H(+M)	8.60E-07
	59	CH ₂ O+OH=CH ₃ O+O	6.60E-07
	492	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	-4.69E-07
	494	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	2.56E-07
HCO	135	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	-3.93E-06
	493	CH ₂ O+OH=HCO+H ₂ O	3.31E-06
	492	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	4.69E-07
HO ₂	22	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	-4.38E-06
	135	HCO+O ₂ =CO+HO ₂	3.93E-06
	21	HO ₂ +HO ₂ =H ₂ O ₂ +O ₂	-2.76E-06
	150	HOCO+O ₂ =CO ₂ +HO ₂	2.53E-06
	495	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	1.40E-06
	5	H+O ₂ (+M)=>HO ₂ (+M)	9.01E-07
	28	H ₂ O ₂ +OH=H ₂ O+HO ₂	8.57E-07
	576	HO ₂ +NO=NO ₂ +OH	-5.91E-07
	492	CH ₂ O+HO ₂ =HCO+H ₂ O ₂	-4.69E-07
	815	H ₂ NO+HO ₂ =HNO+H ₂ O ₂	-4.38E-07
	816	H ₂ NO+HO ₂ =O ₂ +H ₂ NOH	-3.83E-07
	918	H ₂ NOH+HO ₂ =H ₂ NO+H ₂ O ₂	-2.75E-07
	494	CH ₂ OH+O ₂ =CH ₂ O+HO ₂	2.56E-07
NH ₂	767	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	6.51E-07
	810	NO ₂ +NH ₂ =H ₂ NO+NO	-3.32E-07
CO ₂	623	NH+CO ₂ =HNO+CO	3.21E-06
	150	HOCO+O ₂ =CO ₂ +HO ₂	2.53E-06

表 4-1 (a) ROP 解析の結果 ($t = 1.1$ s)。 2.5×10^{-7} mol/(cm³s)以上の速度を選出。

#は Appendix 2. における番号と対応。

Species	#	Reaction	Rate [mol/(cm ³ ·s)]
CH3O	174	CH3OH+OH=CH3O+H2O	1.53E-06
	70	CH3O(+M)=>CH2O+H(+M)	-8.60E-07
	59	CH2O+OH=CH3O+O	-6.60E-07
HOCO	150	HOCO+O2=CO2+HO2	-2.53E-06
	149	OH+CO=>HOCO	2.52E-06
NH	623	NH+CO2=HNO+CO	3.21E-06
H2NO	815	H2NO+HO2=HNO+H2O2	-4.38E-07
	816	H2NO+HO2=O2+H2NOH	-3.83E-07
	810	NO2+NH2=H2NO+NO	3.32E-07
	918	H2NOH+HO2=H2NO+H2O2	2.75E-07
NO	829	HNOO(+M)=>OH+NO(+M)	9.03E-05
	830	OH+NO=>HNOO	-9.01E-05
	576	HO2+NO=NO2+OH	-5.91E-07
	810	NO2+NH2=H2NO+NO	3.32E-07
NO2	576	HO2+NO=NO2+OH	5.91E-07
	810	NO2+NH2=H2NO+NO	-3.32E-07
	693	HONO+OH=NO2+H2O	2.75E-07
HONO	905	HON+O2=HONO+O	6.31E-07
	904	HON+OH=HONO+H	-4.91E-07
	693	HONO+OH=NO2+H2O	-2.75E-07
HNO	623	NH+CO2=HNO+CO	-3.21E-06
	753	NH+H2O=HNO+H2	2.72E-06
	815	H2NO+HO2=HNO+H2O2	4.38E-07

表 4-1 (b) ROP 解析の結果 ($t = 4.3$ s)。 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{cm}^3 \text{ s})$ 以上の速度を選出。

#は Appendix 2.における番号と対応。

Species	#	Reaction	Rate [$\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$]
OH	829	$\text{HNOO}(+\text{M}) \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}(+\text{M})$	5.80E-03
	830	$\text{OH} + \text{NO} \Rightarrow \text{HNOO}$	-5.80E-03
	767	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-7.19E-08
	576	$\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	5.23E-08
	12	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	5.13E-08
	1	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	-4.65E-08
	693	$\text{HONO} + \text{OH} = \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-3.08E-08
	904	$\text{HON} + \text{OH} = \text{HONO} + \text{H}$	3.03E-08
NH3	767	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-7.19E-08
HO2	576	$\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	-5.23E-08
	678	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{HO}_2$	4.25E-08
NH2	767	$\text{NH}_3 + \text{OH} = \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.19E-08
H2NO	810	$\text{NO}_2 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	3.78E-08
	689	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{HNO}$	-3.75E-08
NO	829	$\text{HNOO}(+\text{M}) \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}(+\text{M})$	5.80E-03
	830	$\text{OH} + \text{NO} \Rightarrow \text{HNOO}$	-5.80E-03
	900	$\text{NO} + \text{H} \Rightarrow \text{HON}$	-1.66E-06
	899	$\text{HON}(+\text{M}) \Rightarrow \text{NO} + \text{H}(+\text{M})$	1.65E-06
	576	$\text{HO}_2 + \text{NO} = \text{NO}_2 + \text{OH}$	-5.23E-08
	678	$\text{HNO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{HO}_2$	4.25E-08
	810	$\text{NO}_2 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	3.78E-08
	689	$\text{H}_2\text{NO} + \text{NO} = \text{HNO} + \text{HNO}$	-3.75E-08
	680	$\text{HNO} + \text{NO}_2 = \text{HONO} + \text{NO}$	3.20E-08

表 4-1 (b) ROP 解析の結果 ($t = 4.3$ s)。 2.5×10^{-8} mol/(cm³s)以上の速度を選出。

#は Appendix 2.における番号と対応。

Species	#	Reaction	Rate [mol/(cm ³ ·s)]
NO ₂	576	HO ₂ +NO=NO ₂ +OH	5.23E-08
	810	NO ₂ +NH ₂ =H ₂ NO+NO	-3.78E-08
	680	HNO+NO ₂ =HONO+NO	-3.20E-08
	693	HONO+OH=NO ₂ +H ₂ O	3.08E-08
HONO	905	HON+O ₂ =HONO+O	4.15E-08
	680	HNO+NO ₂ =HONO+NO	3.20E-08
	693	HONO+OH=NO ₂ +H ₂ O	-3.08E-08
	904	HON+OH=HONO+H	-3.03E-08
HNO	689	H ₂ NO+NO=HNO+HNO	7.50E-08
	678	HNO+O ₂ =NO+HO ₂	-4.25E-08
	680	HNO+NO ₂ =HONO+NO	-3.20E-08

表 4-2 $t = 0.83 \text{ s}$ における、主要なメタノール分解反応速度における

メタノール単独系とアンモニア/メタノール混合系の比較

反応速度の単位は $\text{mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ 。

	メタノール単独系	アンモニアとの混合系
TOTAL ROP	-4.11×10^{-6}	-4.37×10^{-6}
R9	-1.97×10^{-6}	-2.11×10^{-6}
R10	-1.95×10^{-6}	-2.09×10^{-6}
R11	-0.17×10^{-6}	-0.16×10^{-6}

表 4-3 OH の消費・生成反応に関する反応速度上位 28 個

#は Appendix 2.に対応。灰色で塗られた素反応は、N を含む化学種が関与する素反応を示す。

アンモニアとの混合系		メタノール単独系	
#	Rate [mol/(cm ³ ·s)]	#	Rate [mol/(cm ³ ·s)]
829	9.03E-05	23	1.05E-05
830	-9.01E-05	149	-3.26E-06
23	9.22E-06	493	-3.25E-06
493	-3.31E-06	173	-1.52E-06
149	-2.52E-06	174	-1.50E-06
174	-1.53E-06	483	9.47E-07
173	-1.51E-06	484	-9.47E-07
483	9.64E-07	28	-8.12E-07
484	-9.64E-07	153	2.04E-07
28	-8.57E-07	7	-1.94E-07
59	6.60E-07	212	-1.19E-07
767	-6.51E-07	145	-7.14E-08
1	-6.18E-07	207	-1.77E-08
576	5.91E-07	486	-9.43E-09
904	4.91E-07	27	-8.96E-09
693	-2.75E-07	1	-8.18E-09
7	-1.93E-07	147	7.65E-09
652	1.83E-07	8	6.26E-09
777	1.58E-07	25	2.23E-09
153	1.12E-07	59	1.90E-09
212	-8.19E-08	2	1.72E-09
664	8.15E-08	50	7.80E-10
145	-5.53E-08	43	5.61E-10
911	-2.46E-08	939	-4.66E-10
902	-1.73E-08	941	4.15E-10
207	-1.59E-08	165	3.31E-10
577	1.47E-08	476	2.28E-10
912	-1.45E-08	32	1.71E-10

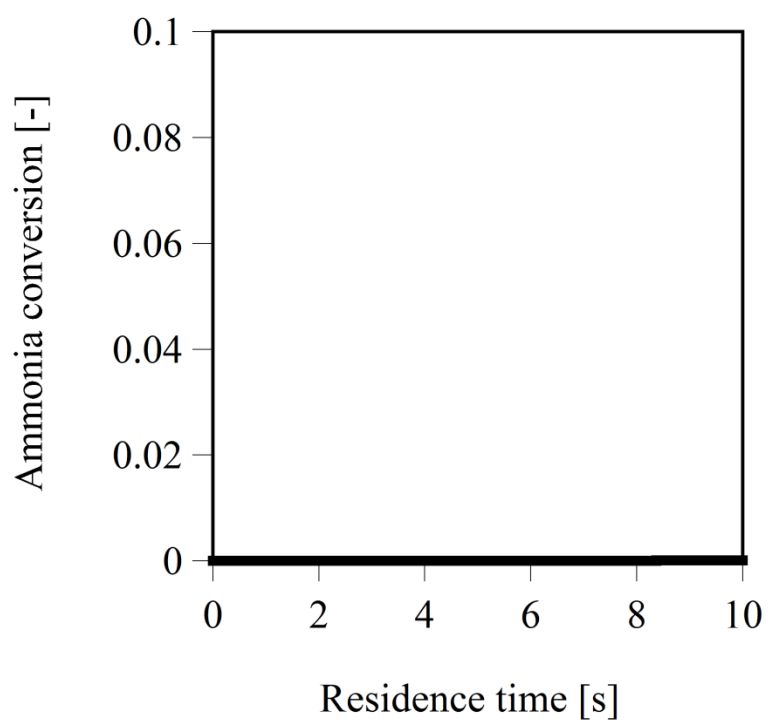


図 4-1 メタノールを共存させない場合のアンモニア転化率の経時変化

($[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0 \text{ mmol/L}$, $[\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2]_0 = 34 \text{ mmol/L}$)

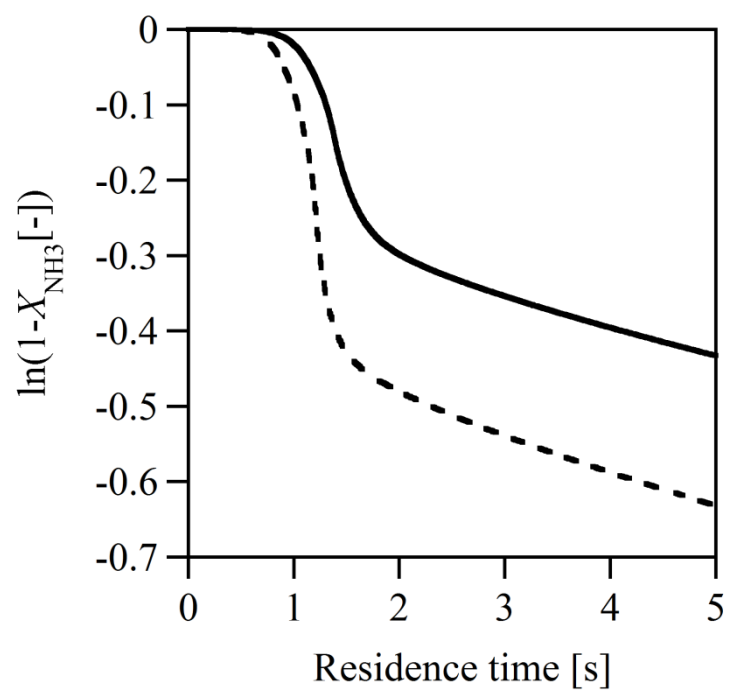


図 4-2 各メタノール初期濃度におけるアンモニア転化率の擬一次プロット

(—) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$, (---) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 5.8 \text{ mmol/L}$.

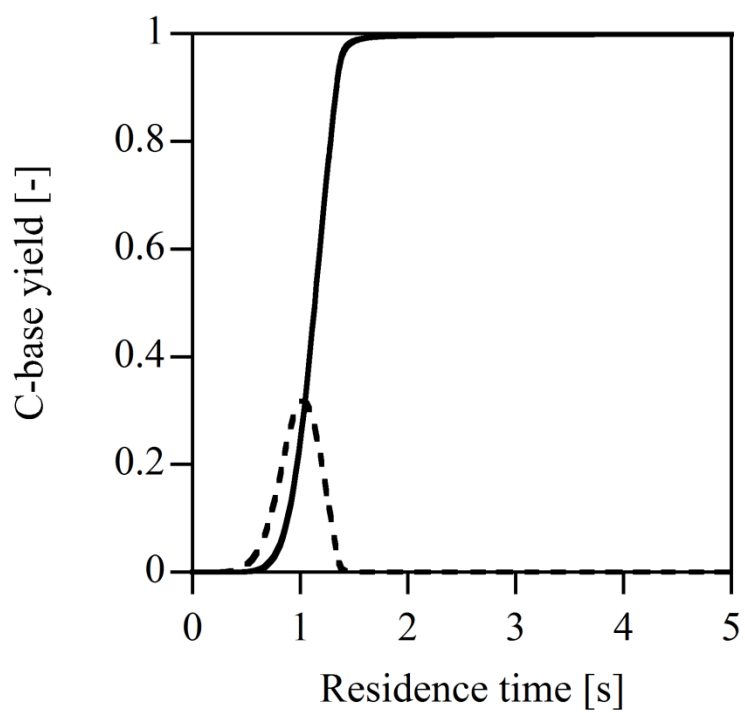


図 4-3 アンモニア/メタノール混合系における CO 収率と CO₂ 収率の経時変化

($[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$)

(—) CO₂ yield, (---) CO yield.

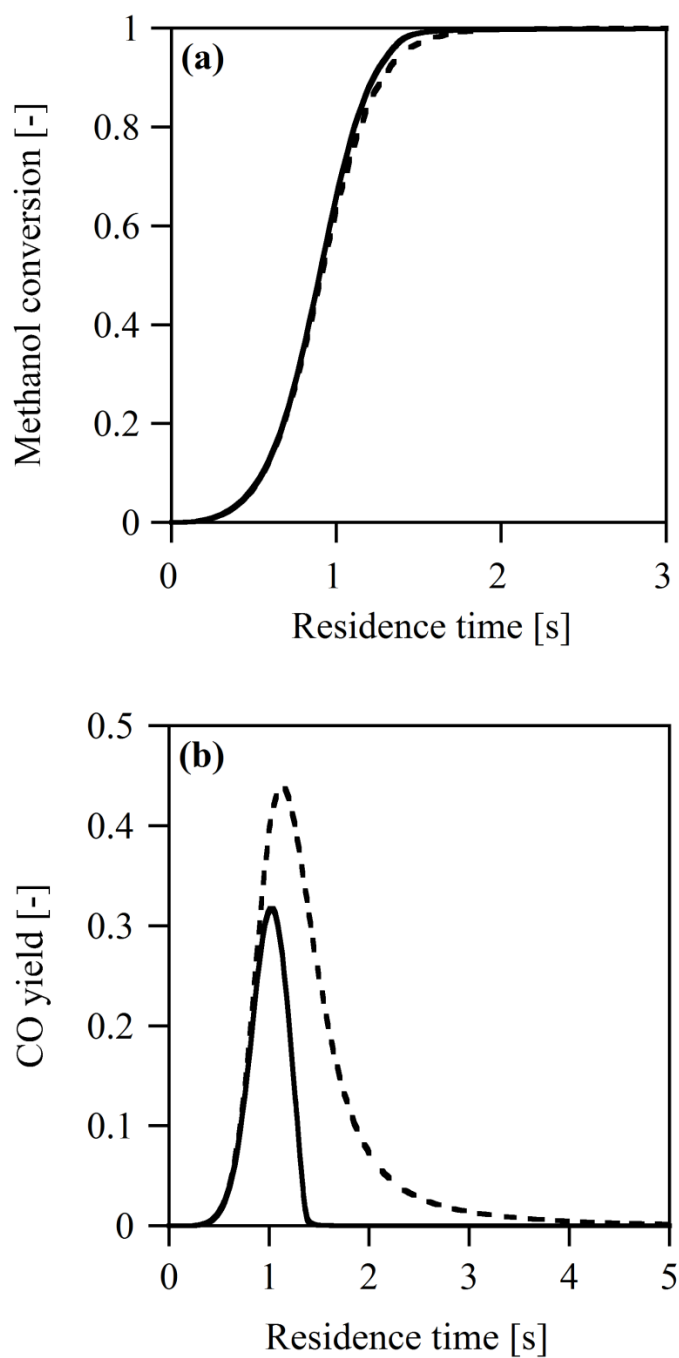


図 4-4 メタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(a) メタノール転化率 (b) CO 収率

(—) with ammonia ($[\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$), (---) without ammonia.

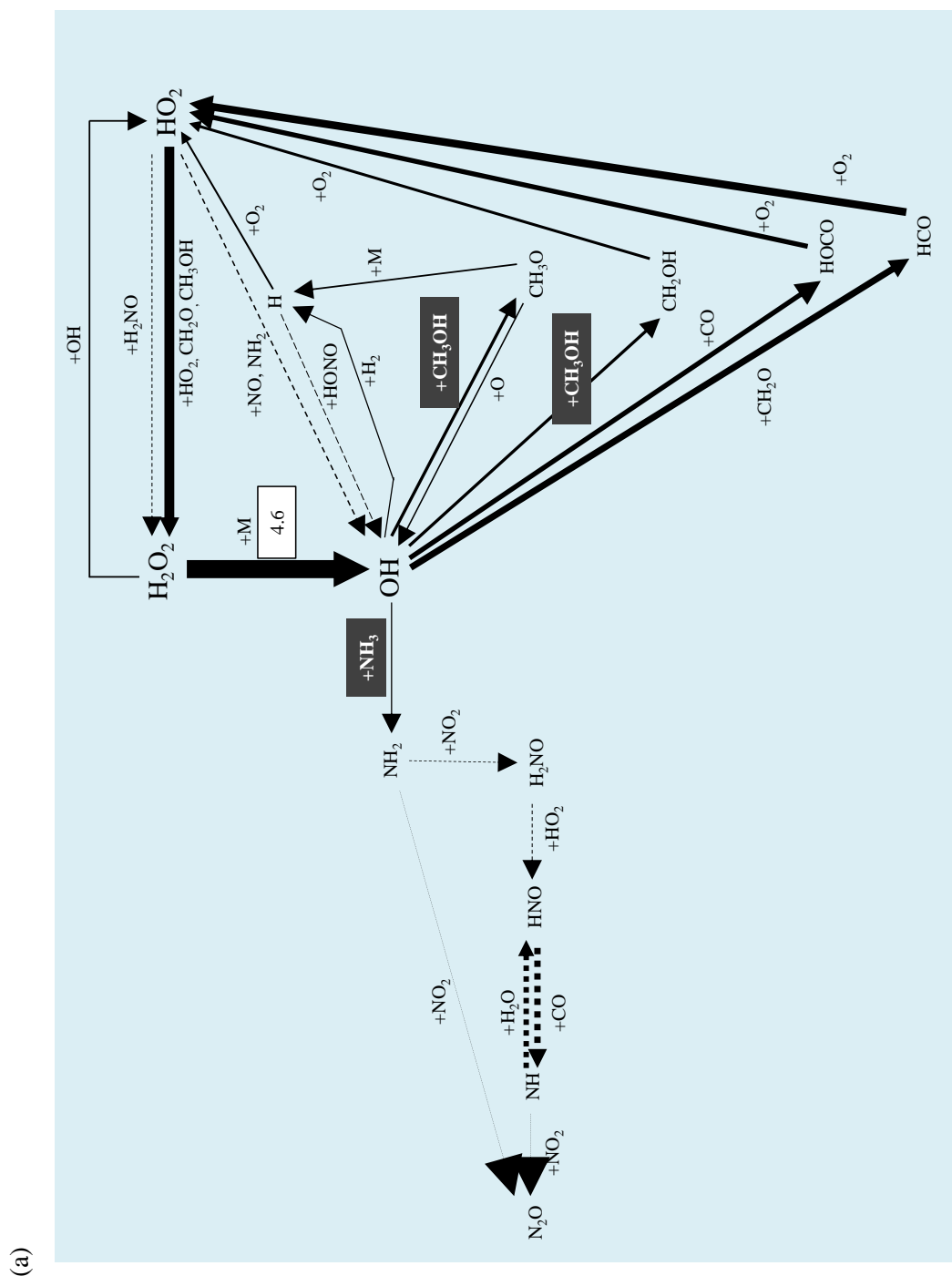


図 4-5 アンモニア/メタノール混合系における主要反応機構^[231] (a) $t = 1.1 \text{ s}$ (b) $t = 4.3 \text{ s}$

$([\text{CH}_3\text{OH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L})$

矢印の太さは(a) $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH}; 4.6 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ (b) $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}; 7.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ を基準としたときの相対速度を表している。また、各素反応において、生成物については省略している場合がある。

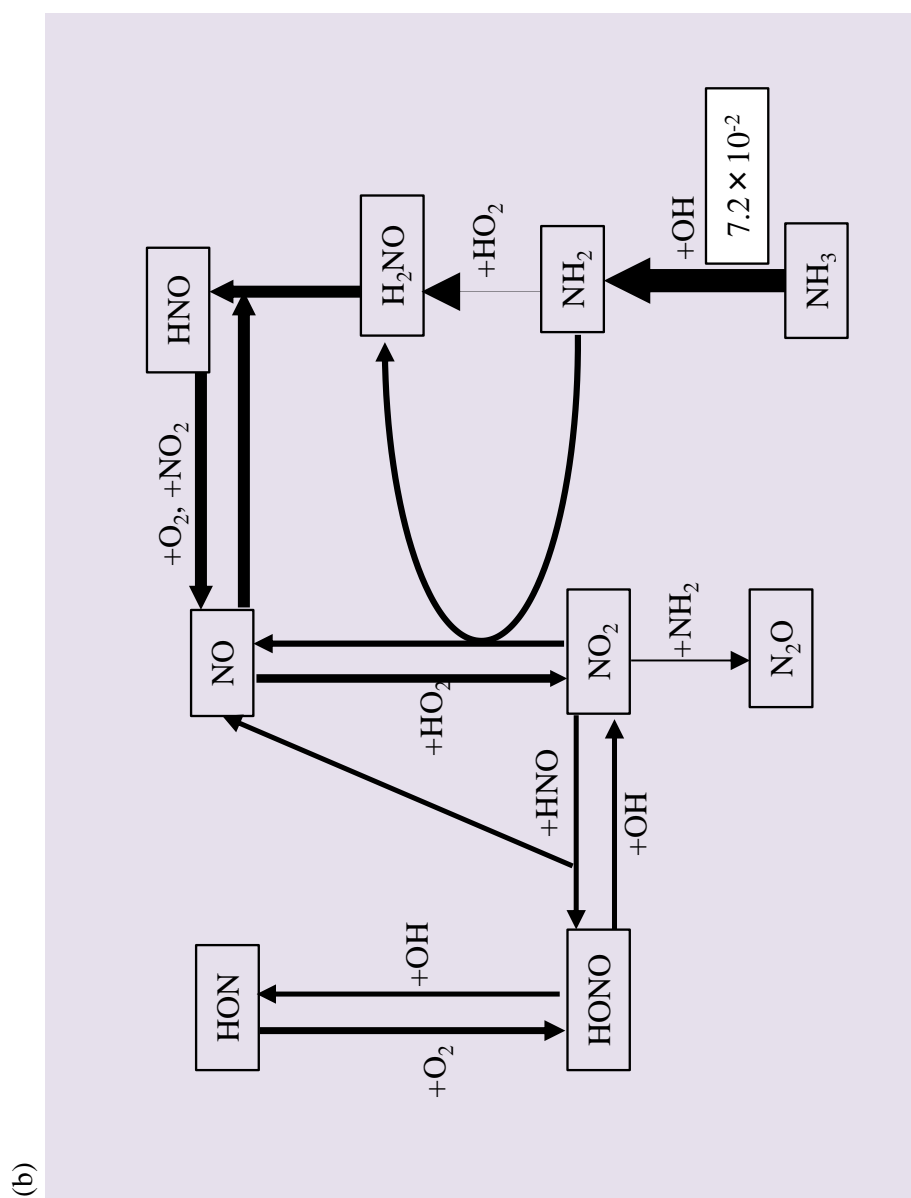


図 4-5 アンモニア/メタノール混合系における主要反応機構^[231] (a) $t = 1.1$ s (b) $t = 4.3$ s

$$([\text{CH}_3\text{OH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L})$$

矢印の太さは(a) $\text{H}_2\text{O}_2 (+\text{M}) \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$; $4.6 \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ (b) $\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$; $7.2 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^3\text{s})$ を基準としたときの相対速度を表している。また、各素反応において、生成物については省略している場合がある。

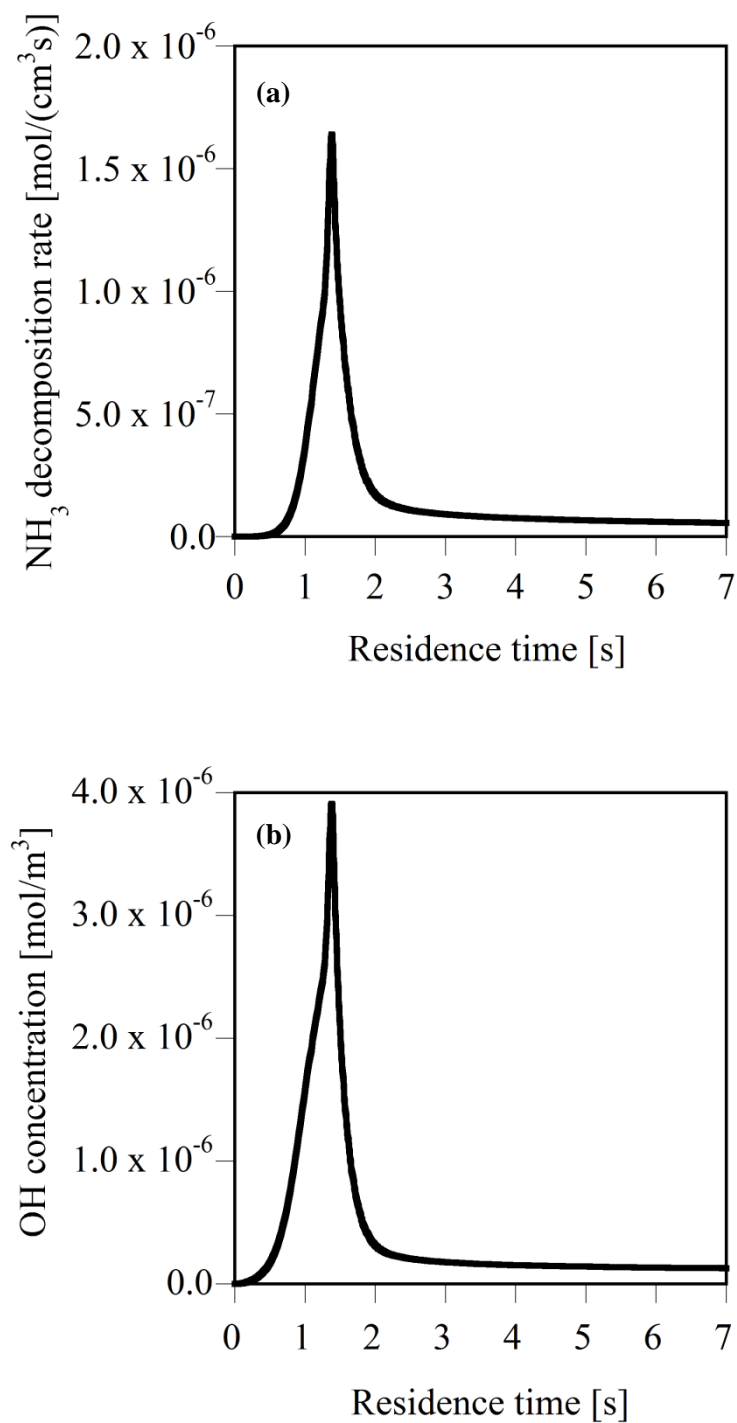


図 4-6 アンモニア/メタノール混合系における
(a)アンモニア分解速度の経時変化(b)OH 濃度の経時変化
($[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$)

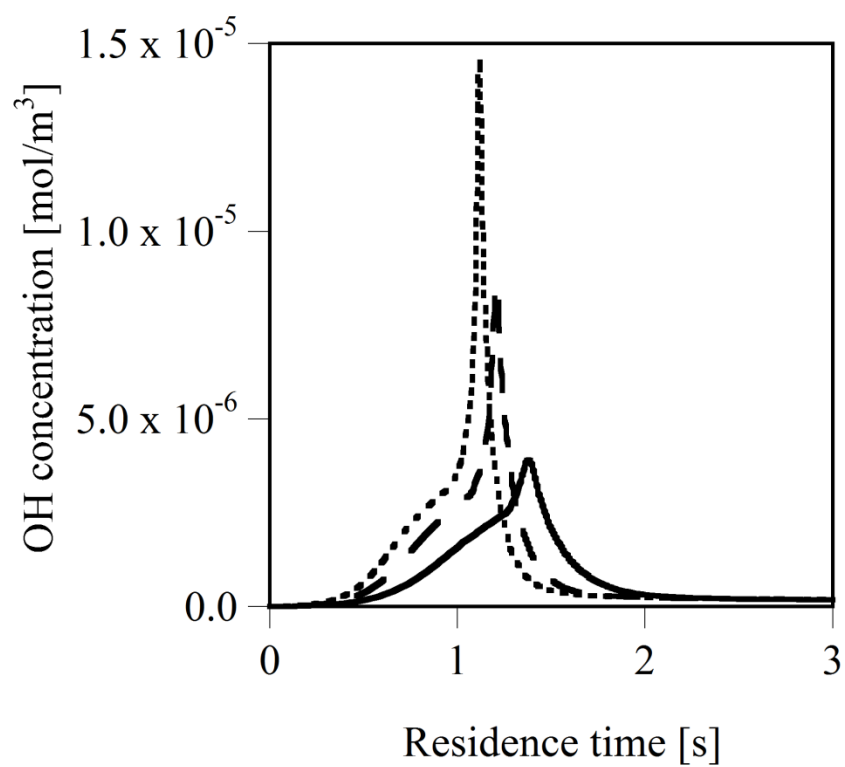


図 4-7 OH 濃度の経時変化におけるメタノール初期濃度の影響

(\cdots) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 8.7 \text{ mmol/L}$, ($- -$) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 5.8 \text{ mmol/L}$, ($-$) $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$

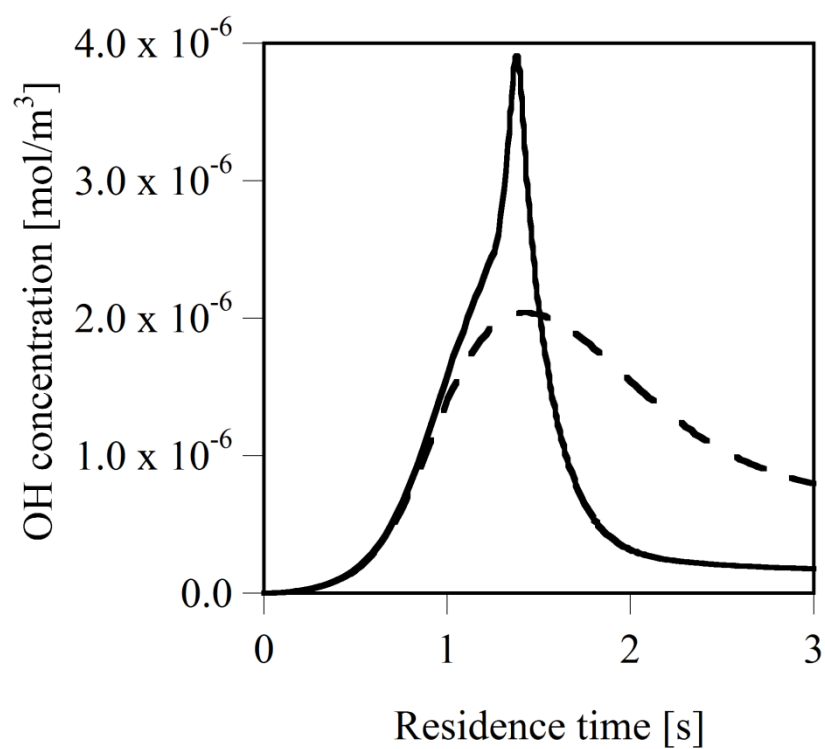


図 4-8 アンモニア/メタノール混合系およびメタノール単独系における

OH ラジカルの経時変化

$([\text{CH}_3\text{OH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L})$

(—)アンモニア/メタノール混合系, (---)メタノール単独系

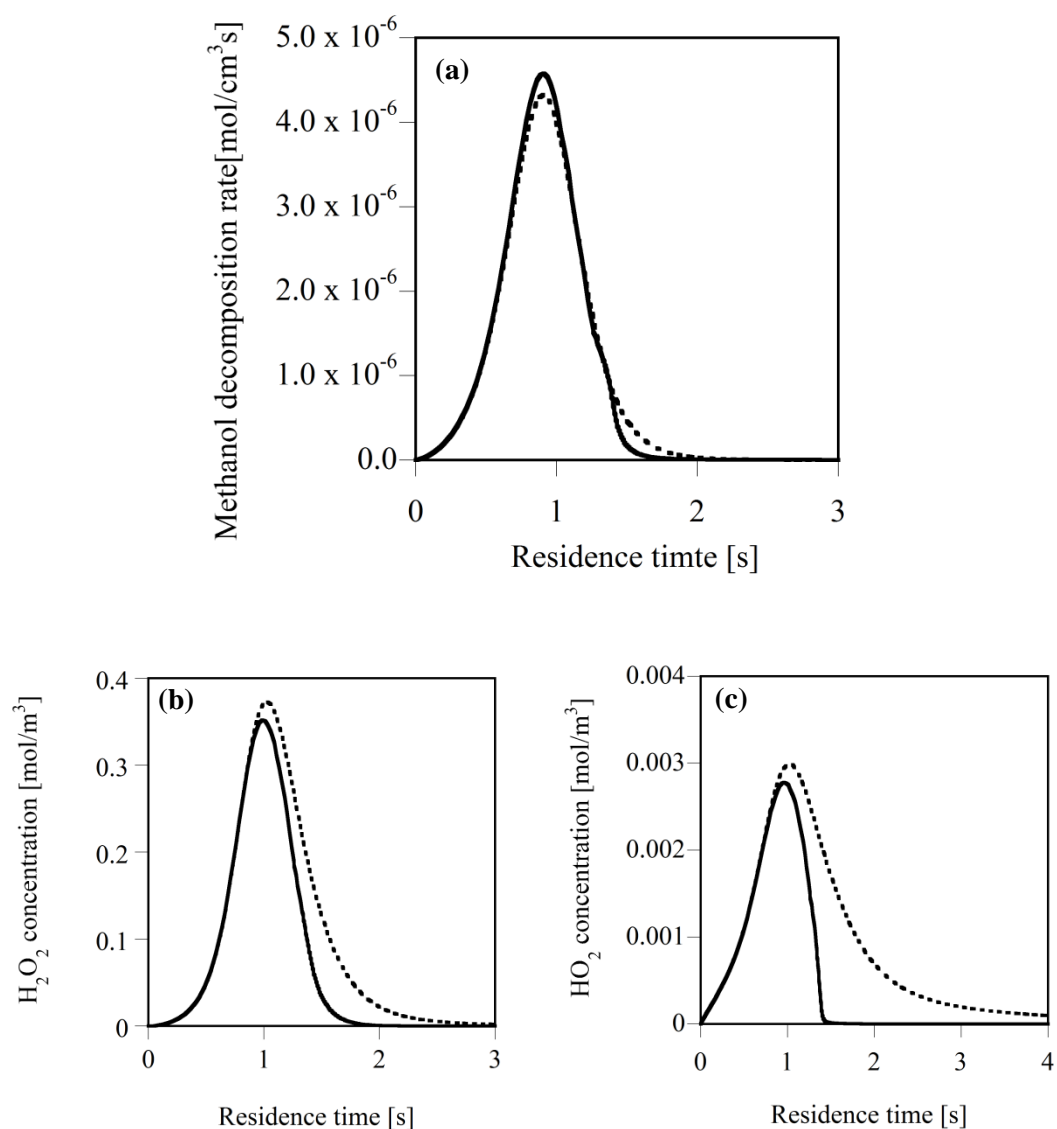


図 4-9 (a)メタノール分解速度 (b) H_2O_2 濃度 (c) HO_2 濃度の経時変化における
アンモニア/メタノール混合系およびメタノール単独系の比較

$$([CH_3OH]_0 = [NH_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L})$$

(—)アンモニア/メタノール混合系, (---)メタノール単独系

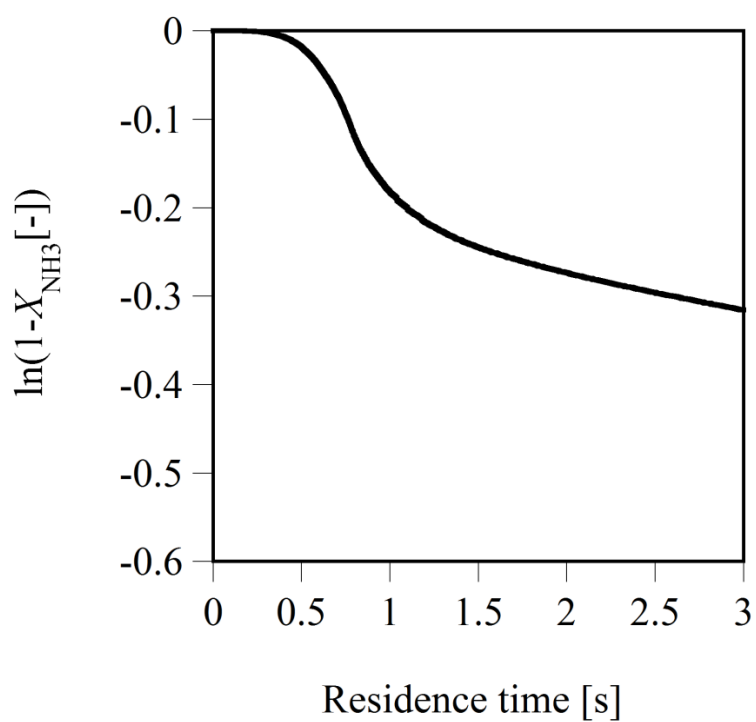


図 4-10 アンモニア/エタノール混合系におけるアンモニア転化率の擬一次プロット
($[\text{NH}_3]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 1.45 \text{ mmol/L}$)

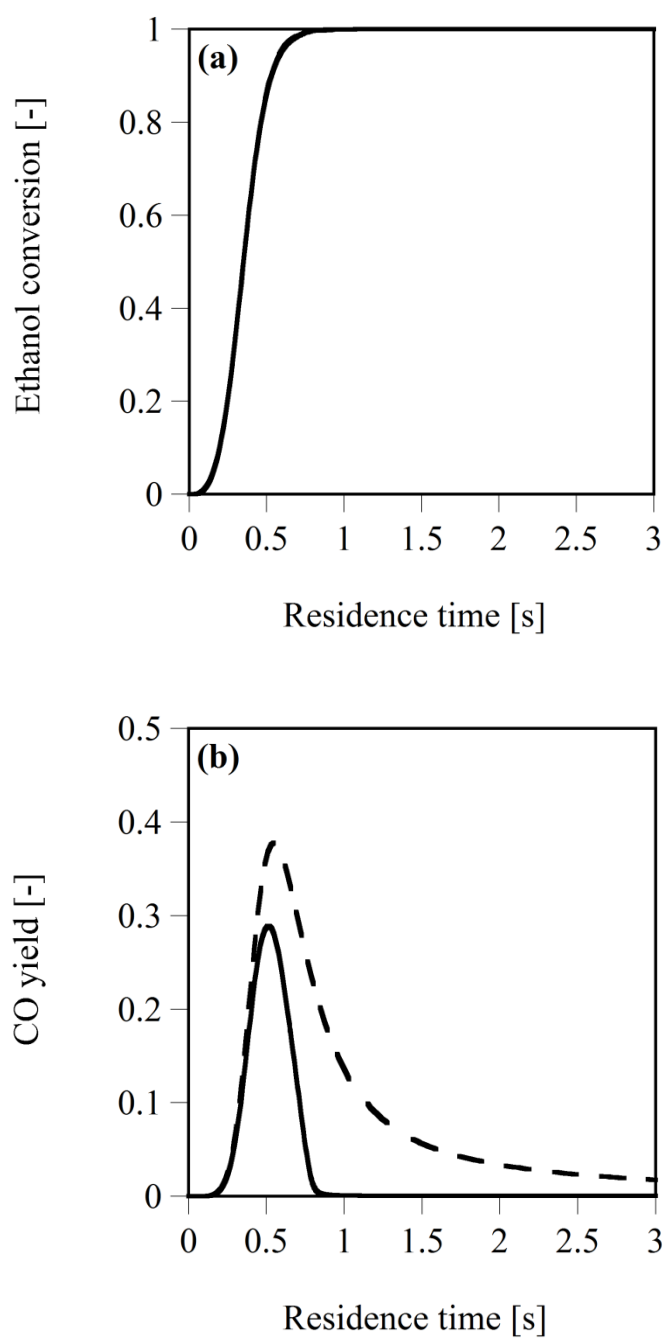


図 4-11 エタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(a) エタノール転化率 (b) CO 収率

(—)アンモニア/エタノール混合系, (---)エタノール単独系

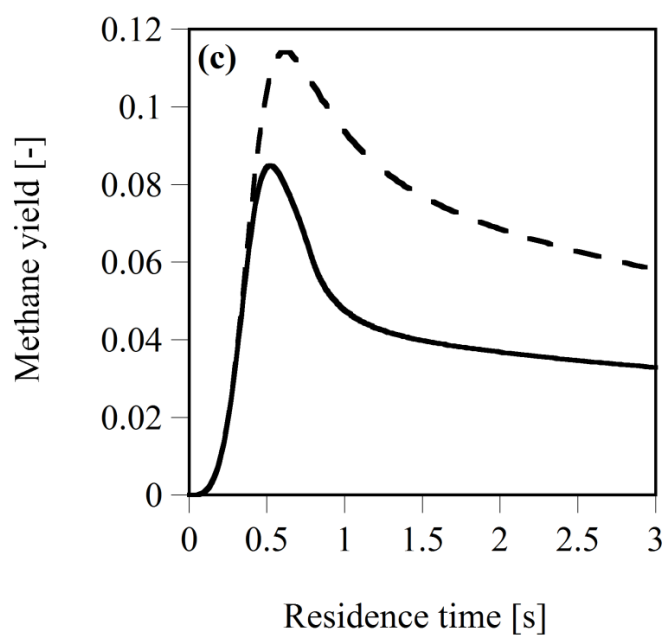


図 4-11 エタノールの酸化反応におけるアンモニアの共存効果

(c)メタン収率

(—)アンモニア/エタノール混合系, (---)エタノール単独系

第5章 アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における総括反応速度式の立式

第3章において、アルコールの酸化反応が進行している間はアンモニア分解が促進される一方、アルコールが完全酸化した後はアンモニアの分解速度が急激に遅くなり、1桁以上遅い分解速度で分解が進行することが明らかになった。第4章では、実験的に得られた現象が、アンモニア・アルコール同士がラジカルを出し合い、互いの反応機構に影響を及ぼすという、複雑なラジカル連鎖反応機構で説明できることを示した。

また第3,4章で明らかになったように、メタノールはエタノールよりも分解開始が遅く、酸化反応の終了も遅い。更に、最も単純な炭素数1のアルコールであるため、生成物を含めた解析が行いやすい。また、メタノールは工業的に用いられる汎用的な合成原料や溶媒であるため、工場排水などの廃棄物中に含有されることも考えられ、実廃棄物処理への知見の応用が容易であると考えられる。

以上から、第3,4章で明らかになった共存効果を踏まえ、アンモニアの分解促進剤としてアルコールを活用する手法を提案するうえで、本研究ではメタノールを用いることとした。本章ではその端緒として、アンモニア/メタノール混合系における各々の反応速度を立式した。

5.1. 初期濃度をパラメータとした実験

第3章における実験的検討では、酸素初期濃度を大過剰(酸化量論の3倍以上の酸素初期濃度)としていたが、多段供給においてメタノール・酸素の両方を追加することも考えられる。そこで、酸素濃度変化もアンモニア分解速度とメタノール酸化速度に反映されるよう、酸素初期濃度を量論の1~2倍程度とした。

表5-1にアンモニア・メタノール・酸素の初期濃度の一覧を示す。合計で11の初期濃度条件で、それぞれ4~5プロットほど、滞留時間を変えて検討した。

表5-2に実験結果を示す。アンモニア転化率は最小1.5%、最大16%であった。炭素のバランスは0.66から1.1であった。マスバランスが大幅に低くなったデータは、その大部分において滞留時間が長く、ポンプ流量の値が小さいものであったことから、液体サンプルを捕集している際

に液中の二酸化炭素が揮発したことが原因の一つとして考えられる。一方で、アンモニア転化率と N_2O 収率がほぼ同じ値であったことから、 N_2O がアンモニア分解の主要生成物であることが示唆された。

また、3.2 の実験結果や第 4 章のシミュレーション結果とは異なり、本章での実験の大部分で、最大 3.1 % の収率のメタンが検出されたが、メタンは酸素が共存する条件でも超臨界水中で難分解性であり^[105,175-179]、また本検討では生成量もわずかなので、主要な反応機構には殆ど影響を及ぼしていないと考えられる。よって、今回はメタンについては総括反応速度式から除することとした。

図 5-1(a)、(b)にそれぞれ実験#10 におけるアンモニア転化率の経時変化とメタノール転化率・ CO 収率・ CO_2 収率の経時変化を示す。この二つの図から、アンモニアの分解は共存するメタノールの酸化反応が進行している間は促進される一方、メタノールの酸化反応の完了、すなわち CO_2 収率が 1 に近付くにつれてアンモニア分解が停滞することが示され、この挙動は第 3 章・第 4 章で見られた現象と一致している。

5.2. 総括反応速度式の立式

5.2.1. アンモニア分解速度式

第 3 章で、メタノール初期濃度増加とともにアンモニア分解がより促進されること、また、酸素大過剰条件においてはアンモニア分解の擬一次プロットが直線上に載ることを示した。したがって、メタノール初期濃度および酸素がアンモニア分解速度に影響していると考え、アンモニア分解速度式は以下の式で表すことができる。

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k_{\text{N}} C_{\text{NH}_3}^1 C_{\text{O}_2}^a C_{\text{CH}_3\text{OH},0}^b \quad \text{Eq. 5-1}$$

(k_{N} : 速度定数 $[(\text{mmol/L})^{-(a+b)}\text{s}^{-1}]$, C_{NH_3} : アンモニア濃度 $[\text{mmol/L}]$, C_{O_2} : 酸素濃度 $[\text{mmol/L}]$,

$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$: メタノール初期濃度 $[\text{mmol/L}]$ 、 a, b : 反応次数 $[-]$)

ここで上述の通り、アンモニアの分解は CO_2 収率が 1 に近づくにつれて停滞する。そこで、アンモニア分解初期はメタノール初期濃度に依存し、 CO_2 収率が 1 に近づくにつれてその寄与度が下がるように、Eq. 5-1 は

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k_{\text{N}} C_{\text{NH}_3}^1 C_{\text{O}_2}^a \{C_{\text{CH}_3\text{OH},0}(1 - Y_{\text{CO}_2})\}^b \quad \text{Eq. 5-2}$$

と変更される。 $C_{\text{CH}_3\text{OH},0}(1 - Y_{\text{CO}_2})$ という項は、炭素を含むラジカル連鎖過程を保持するのに有効に働く CO_2 以外の化学種の濃度を意味している。

次に、メタノール完全酸化後におけるアンモニア分解速度を考える。図 5-2 に条件#10 のアンモニア転化率の擬一次プロットを示す。14 s 以後はアンモニアの分解が停滞し、プロットが直線になる挙動を示した。13.8 s における CO 収率は 0.057 であった。また、他の検討においても CO 収率が 0.050~0.10 以降はアンモニアの分解が停滞し、おおむね直線に乗る挙動を示した。そこで、 CO 収率=0.050 を境界とし、それ以降は Eq. 5-2 の単純化された式

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -k_{\text{N}}' C_{\text{NH}_3}^1 \quad \text{Eq. 5-3}$$

(k_{N}' : 擬一次速度定数 [s^{-1}])

で表すこととした。なお、Eq. 5-2 に含まれる酸素濃度と CO_2 濃度については、変化の割合はアンモニア濃度変化に比べて小さいと考えられるので、 k_{N}' はメタノールと酸素の初期濃度の関数と仮定した。

k_{N}' の酸素初期濃度およびメタノール初期濃度依存性を知るため、表 5.1.2 の実験データのなかで、 CO 収率が 0.050 以下のものを抽出し、10 つの初期濃度条件の中で回帰分析を行った。まず、メタノール初期濃度と酸素初期濃度の相関係数を求めると、0.71 となり高い相関性を示したため、この二変数のうちメタノール初期濃度のみを説明変数とし、 β_1 および β_2 を回帰係数として回帰分析を行うこととした。

$$k_{\text{N}}' = \beta_1 C_{\text{CH}_3\text{OH},0} + \beta_2 \quad \text{Eq. 5-4}$$

回帰分析の結果、 $\beta_1 = 2.38 \times 10^{-4}$ (t 値 3.32) および $\beta_2 = -1.32 \times 10^{-4}$ が得られた。次に、この値を用いた回帰式が k_{N}' を説明しているかどうか検証するため、帰無仮説 $H_0: \beta_1 = 0$ 、対立仮説 $H_1: \beta_1 > 0$ として t 検定を行った。95 %信頼区間で片側の t 値は $t_{\alpha}(n - k) = t_{0.05}(10 - 2) = 2.306$ で

あったため、帰無仮説は棄却され、この回帰式が有意であることが示された。よって、後半のアンモニア分解速度式は、

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -(2.38 \times 10^{-4} C_{\text{CH}_3\text{OH},0} - 1.32 \times 10^{-4}) C_{\text{NH}_3} \quad \text{Eq. 5-5}$$

と得られた。

5.2.2. メタノール酸化速度式および酸素消費速度

第3章で述べたように、超臨界水中において、メタノールの酸化反応は逐次反応



で進行し、またそれぞれの分解は一次反応で進行すると言われている^[43]。

そこで、それぞれの濃度変化について、アンモニアおよび酸素濃度が寄与していると考え、各々の分解が一次で進行すると仮定したうえで、アンモニアが共存しなくともメタノールの酸化が進行することを踏まえて

$$\frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = -(k_1 + k'_1 C_{\text{NH}_3,0}^c) C_{\text{O}_2}^d C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \quad \text{Eq. 5-6}$$

$$\frac{dC_{\text{HCHO}}}{dt} = (k_1 + k'_1 C_{\text{NH}_3,0}^c) C_{\text{O}_2}^d C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 - (k_2 + k'_2 C_{\text{NH}_3,0}^e) C_{\text{O}_2}^f C_{\text{HCHO}}^1 \quad \text{Eq. 5-7}$$

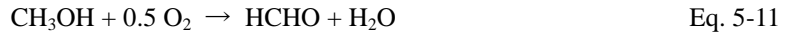
$$\frac{dC_{\text{CO}}}{dt} = (k_2 + k'_2 C_{\text{NH}_3,0}^e) C_{\text{O}_2}^f C_{\text{HCHO}}^1 - (k_3 + k'_3 C_{\text{NH}_3,0}^g) C_{\text{O}_2}^h C_{\text{CO}}^1 \quad \text{Eq. 5-8}$$

($k_1, k'_1, k_2, k'_2, k_3, k'_3$ はそれぞれ速度定数で、 $k_1[(\text{mmol/L})^{-d}\text{s}^{-1}]$ 、 $k'_1[(\text{mmol/L})^{-(c+d)}\text{s}^{-1}]$ 、 $k_2[(\text{mmol/L})^{-f}\text{s}^{-1}]$ 、 $k'_2[(\text{mmol/L})^{-(e+f)}\text{s}^{-1}]$ 、 $k_3[(\text{mmol/L})^{-h}\text{s}^{-1}]$ 、 $k'_3[(\text{mmol/L})^{-(g+h)}\text{s}^{-1}]$ 。 $c \sim h$ は反応次数[-])と記述し、また CO_2 の濃度は

$$C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CH}_3\text{OH},0} - C_{\text{CH}_3\text{OH}} - C_{\text{HCHO}} - C_{\text{CO}} \quad \text{Eq. 5-9}$$

から求めた。

酸素はアンモニア・メタノール両方の酸化反応で消費され、それぞれ以下の総括反応式で記述される。



従って、酸素の消費速度は

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} - 0.75 \left(\frac{dC_{\text{CO}_2}}{dt} - \frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} \right) - 0.25 \left(\frac{dC_{\text{CO}}}{dt} - \frac{dC_{\text{HCHO}}}{dt} \right) \quad \text{Eq. 5-14}$$

によって求めることが出来る。

超臨界水酸化反応における誘導期の存在については、これまで既往の検討で示唆されてきた。例えば、メタノールの超臨界水酸化反応においては、Brock らが 525 °C で 0.538 s と報告している^[43]。また、第 4 章の DCKM の結果得られたアンモニアの分解の擬一次プロットにも誘導期が見られる。DCKM の結果からすると、アンモニアの誘導期は、メタノールのそれよりも大きい値なので、アンモニア分解の誘導期は 0.538 s よりも少し大きな値になると考えられ、厳密には、検討を通じて得られた誘導期の値をモデルに含むことが必要だと考えられる。一方で、本研究では総括反応速度式の立式の目的は反応の定量的な表現であり、その点で本モデルは実験で得られたアンモニアの分解を再現できていることからすると、本研究における誘導期の値は全体の反応進行のタイムスパンと比較してとても小さいと考えられる。

また、メタノールの分解速度はアンモニアよりも圧倒的に速く、本研究における 530 °C の温度条件では速度論的解析が困難であるため、メタノール分解の誘導期に対するアンモニアの影響に関しての実験的検討は今後の検討課題である。第 4 章における DCKM の検討では、図 4-4(a) に示したように、アンモニアの共存によりメタノールの分解が途中から促進される結果となったが、メタノール分解の誘導期という観点では、アンモニアの共存による影響は見られない。OH 濃度および HO₂ 濃度の経時変化においても、ラジカルが蓄積している間はアンモニアの共存による影響は見られない結果となった。これは、アンモニアの分解がメタノール分解に伴う OH 蓄

積がある程度進行してからようやく開始されるため、メタノール分解開始期にはアンモニアはほぼ分解しておらず、ラジカルを共有していないためと考えられる。

5.2.3. Fitting 方法

Eq. 5-2、Eq. 5-3、Eq. 5-6～Eq. 5-9 および Eq. 5-14 を連立し、パラメータである速度定数 $k_1, k'_1, k_2, k'_2, k_3, k'_3$ と反応次数 $a \sim h$ について、表 5-2 に示した実験値と計算値の残差二乗和が最小となるよう、汎用計算ソフトウェア Excel のソルバー機能を用いてパラメータをフィットさせた。この残差二乗和は、例外を除いて観測対象のアンモニア、メタノール、CO、CO₂ について取り、例外として炭素バランスが 1.1 以上または 0.9 以下の場合は、気体の捕集がうまく行っていないと考えられたため、アンモニアのみの値を取った。

Eq. 5-2、Eq. 5-3、Eq. 5-6～Eq. 5-8 は微分方程式であるため、刻み幅 Δt を 0.001 s ととり、陽的オイラー法によって各時間 t [s] における濃度値を求めた。 $t = 0$ s における A の初期濃度を $C_{A,0}$ とし、 $t = i \times \Delta t$ ($i = 1, 2, \dots, n$) で表される時間における A の濃度 $C_{A,i}$ は

$$C_{A,i} = C_{A,i-1} + \Delta t \left. \frac{dC_A}{dt} \right|_{i-1} \quad \text{Eq. 5-15}$$

で求められる。酸素濃度については、 Δt 間に起こるアンモニア、メタノール、CO、CO₂ の濃度変化から Eq. 5-14 によって求めた。

なお、Eq. 5-15 は、

$$C_{A,i-1} - C_{A,i} = -\Delta t \left. \frac{dC_A}{dt} \right|_{i-1}$$

$$\frac{(C_{A,i-1} - C_{A,i})v}{v\Delta t} = - \left. \frac{dC_A}{dt} \right|_{i-1}$$

$$\frac{F_{A,i-1} - F_{A,i}}{\Delta V} = - \left. \frac{dC_A}{dt} \right|_{i-1}$$

$$(F_{A,i-1} = vC_{A,i-1}, \quad \Delta V = v\Delta t \text{ とおいた})$$

と変形することができる。この式は、反応物 A がモル流量 $F_{A,i-1}$ で流入し、微小体積 ΔV の CSTR (連続攪拌槽型反応器) 内を質量流量 v で通過し、モル流量 $F_{A,i}$ で流れ出るときの物質収支式である。つまり、陽的オイラー法を用いて微分方程式を解くことは、PFR を微小な CSTR の連結で近似していることと同義である。

5.2.4. Fitting 結果

Fitting の結果、Eq. 5-2、Eq. 5-6～Eq. 5-8 は以下の式となった。

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -0.0021C_{\text{NH}_3}^1C_{\text{O}_2}^{0.35}\{C_{\text{CH}_3\text{OH},0}(1 - Y_{\text{CO}_2})\}^{0.71} \quad \text{Eq. 5-2'}$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = -(0.14 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^{0.48})C_{\text{O}_2}^{0.79}C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 \quad \text{Eq. 5-6'}$$

$$\frac{dC_{\text{HCHO}}}{dt} = (0.14 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^{0.48})C_{\text{O}_2}^{0.79}C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1 - (40 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{1.0}C_{\text{HCHO}}^1 \quad \text{Eq. 5-7'}$$

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{dt} = (40 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{1.0}C_{\text{HCHO}}^1 - (0.50 + 0.11 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{0.26}C_{\text{CO}}^1 \quad \text{Eq. 5-8'}$$

図 5-3(a)～(d)に、アンモニア転化率、メタノール転化率、CO 収率、CO₂ 収率に関する Parity plot を示す。Parity plot では、直線 $y = x$ からの逸脱が激しいほど計算の再現性が悪く、逆に $y = x$ に近いほど計算結果が実験値をよく表現していることを表す。図から分かるように、アンモニア転化率について $y = x$ 上にプロットが乗っていることから非常に良い再現性を示した。また、CO や CO₂ の収率についてもよく再現できていると考えられる。一方で、メタノール転化率については逸脱が見られた。これは今回、メタノールの転化率がほぼ全てにおいて 0.9 以上であったためと考えられる。モデル化という観点では、メタノール転化率に関する再現性も含めて、全ての現象を定量的に再現できるものがより良いモデルであり、望ましいと考えられるが、本研究では、アンモニアの分解挙動をメタノールの完全酸化と関連付けて再現することをモデル化の目標と

しており、その観点でみると適格なモデルであると考えられる。以下、fitting で与えられた値について考察する。

まず、アンモニア分解速度は酸素濃度項が 0.35 次であるのに対し、メタノール由来のラジカル項が 0.71 次で表された。このことから、メタノール・酸素ともに濃度が高ければ高いほどアンモニアの分解が促進されるが、よりメタノール濃度の方がアンモニアの分解速度に大きく寄与していることが示唆される。これは第 3 章、第 4 章で示したことと一致している。第 4 章の検討から、メタノール初期濃度に関わらずアンモニアの分解は R1 ($\text{NH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$) で示した反応により進行し、メタノールの初期濃度増加に伴い HO_2 の蓄積が起これ、全体のラジカル濃度が上昇し、OH ラジカル生成速度の増加が引き起こされたことで、アンモニアの分解が促進されたと考えられる。

次に、Eq. 5-6' のメタノール分解速度について、酸素濃度の 0.79 次の項が含まれる結果となった。既往の報告では量論程度の酸素初期濃度では酸素濃度はメタノール分解速度に影響を殆ど及ぼさないことが報告されており^[40,44]、本研究では酸素濃度の次数が 0.79 という 1 に近い値となったことから、これらの報告とは矛盾する。その 1 つの理由としては、本研究ではアンモニアが共存する系であり、アンモニアと酸素を奪い合う形になるので、酸素濃度減少の影響を受けやすくなることが考えられる。また、Vogel らによってメタノール単独系の超臨界水酸化反応におけるメタノール分解速度がまとめられている^[114]。メタノール単独系の酸化速度は数多く報告されているが、その中で Vogel らが初期濃度条件・反応器条件ごとに整理しまとめた速度モデルの中で、酸素が量論程度の濃度であり、またメタノール初期濃度条件が本研究とほぼ一致している「Low concentration PFR data」及び Brock ら^[43]によって報告されている 525 °C における誘導期 0.538 s を組み合わせて計算された値は、本研究の実験値や Eq. 5-6' を用いて計算された値よりも高くなった。図 5-4 に比較結果を示す。つまりこれは、Vogel らによるメタノール単独系におけるモデル式をアンモニアとの混合系に適用すると、メタノールの分解が実際よりも速く見積られる結果となったことを意味している。前述のとおり、この章におけるほとんどのメタノールの転化率は、本来速度論的検討を行うにはふさわしくないとされる^[114]0.90 以上の値であったため、その影響も考えられるが、酸化量論程度の酸素濃度条件下においてアンモニアが共存することで、アンモニアとラジカルを奪い合うことでラジカルの蓄積が遅くなり、誘導期が伸びた可能性も考えられる。より短い滞留時間、あるいは低い温度条件におけるメタノールの速度論的検討が今後の課題として期待される。

また、第3章および第4章を踏まえると、酸素大過剰の酸素初期濃度条件においてはアンモニアの共存によってメタノールの分解やCOの酸化は促進される。上に示した結果をみると、Eq. 5-6'～Eq. 5-8'で示したメタノール酸化速度にはアンモニア初期濃度項が入っていない。これは今回酸素初期濃度が量論～2倍程度の濃度であるため、アンモニアの分解が進行するとともに酸素も消費され、アンモニア分解と酸素消費が独立の現象でないことが原因として考えられる。

なお、本章のfittingで得られたモデル式を用いて第3章3.2における大過剰の酸素濃度条件の予測を行うと、特にCOの酸化が第3章3.2の実験結果よりも速く進行する結果となった。本章のモデル式で実験結果を再現できない理由としては、酸素初期濃度がメタノール分解速度に与える影響を過大評価しているモデルとなっていることや、酸素濃度が量論程度の場合と大過剰の場合とで支配的なラジカル反応が異なるなど、メカニズムがそもそも異なる可能性がある。そこで、本章で扱ったデータに第3章のデータを追加してfittingを行い、酸素初期濃度の範囲を広くしても本モデル式を当てはめることが可能かどうかを検証した。

3.2の検討において、メタノールの酸化反応が進行しているものを表3-2（条件は表3-2に示す）から選択し、条件#2, 4, 6, 10, 13における実験結果を表5-2の結果（条件は表5-1に示す）と併せてfittingした。なお、ここで後半のアンモニア速度式はEq. 5-5を用いた。Eq. 5-2、Eq. 5-6～Eq. 5-8はそれぞれ

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -0.0021C_{\text{NH}_3}^1C_{\text{O}_2}^{0.29}\{C_{\text{CH}_3\text{OH},0}(1 - Y_{\text{CO}_2})\}^{0.75}$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = -(0 + 0.42 \times C_{\text{NH}_3,0}^{0.37})C_{\text{O}_2}^{0.15}C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1$$

$$\frac{dC_{\text{HCHO}}}{dt} = (0 + 0.42 \times C_{\text{NH}_3,0}^{0.37})C_{\text{O}_2}^{0.15}C_{\text{CH}_3\text{OH}}^1$$

$$- (226 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{0.084}C_{\text{HCHO}}^1$$

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{dt} = (226 + 0 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{0.084}C_{\text{HCHO}}^1$$

$$- (0.091 + 0.064 \times C_{\text{NH}_3,0}^0)C_{\text{O}_2}^{0.30}C_{\text{CO}}^1$$

となり、メタノールの酸化速度のみにアンモニア初期濃度項が入る結果となった。fitting 結果の Parity plot を図 5-5(a)～(d)に示す。図に示したように、fitting 結果は実験結果を概ね再現しており、酸素初期濃度の範囲を広くしても fitting による当てはめが可能であることを示唆している。一方で、酸素大過剰条件における CO₂ 収率がモデルでは過大評価された結果となった。この傾向はメタノール初期濃度が低い条件で顕著であり、酸化量論濃度に対して酸素初期濃度が 3 倍程度である高いメタノール初期濃度条件では CO₂ 収率はモデル式で再現される結果となった。今回 fitting の対象にした実験は、表 5-2 に記載の 11 条件および表 3-2 に記載の条件のうちメタノールの酸化反応が進行する 5 条件を選んでおり、酸素大過剰条件における検討が相対的に少ないため、メタノールの酸化速度に対する酸素濃度項が与える影響を過大評価するモデルになっていると考えられる。このことから、酸素初期濃度が大過剰の場合は、量論濃度程度の酸素初期濃度条件の結果から得られた Eq. 5-2'、Eq. 5-6'～Eq. 5-8'を外挿して用いることはできず、量論程度の酸素濃度条件の結果と、酸素大過剰条件の結果を両方適当に再現するためには Eq. 5-2、Eq. 5-6～Eq. 5-8 のモデル式自体を変える必要があると考えられる。例えば、Vogel らは超臨界水中におけるメタノールの酸化速度式について、酸素濃度項の代わりに Koo ら^[180]が提案した $\frac{\phi}{b+\phi}$ という酸素濃度依存性の表現を用いることを提案し、この表現が広範囲にわたる酸素濃度条件において、メタノールの酸化速度を再現する上で妥当であると述べている^[114]。ここで ϕ は本研究における酸素量論比 EOR と同義であり、すなわちメタノールの酸化の量論酸素濃度に対するメタノール酸素濃度の比で定義される。 b は Phenix の検討^[181]による経験値をもとに 0.13 ± 0.07 としている。酸素大過剰条件（本研究では、 ϕ の値が 3.0 以上となる酸素初期濃度条件）では、 ϕ の値が b と比べて非常に大きくなり $\frac{\phi}{b+\phi}$ の値がほぼ 1 となるため、酸素濃度の影響をほぼ受けないことになる。このような形の表現を用いることで、酸素大過剰条件では酸素濃度項の寄与を抑えることができ、より広範囲にわたる酸素濃度条件での検討結果を再現するモデルとなると考えられる。また、酸素大過剰条件で行った第 3 章および第 4 章で得られた、CO の酸化反応速度にアンモニア濃度が寄与する挙動は、本モデルでは再現できなかったが、上述の酸素濃度依存性の過大評価が影響していると考えられる。よって $\frac{\phi}{b+\phi}$ のようなパラメータを導入することで、アンモニアが CO の酸化反応に与える影響を表現するモデル式になると予想される。ただし、今回の検討においては、多段供給の予測を行うために必要である、アンモニア/メタノール混合系における総括反応速度式を立式することが目的であったため、量論濃度程度の酸素濃度条件であれば活用可能であると考えられる。

5.3. 本章のまとめ

本章では、酸化量論程度の酸素初期濃度条件において、アンモニア/メタノール混合系の酸化反応の総括反応速度を求めた。連立微分方程式のパラメータフィッティングによって、総括反応速度式を立式し、その計算式と実験値の比較を Parity plot で行った結果、本検討で得られた総括反応速度式はアンモニア分解とメタノール完全酸化の関連性という観点でアンモニア転化率をよく再現するモデルであるということが示唆された。

また、第3章で検討した酸素大過剰条件における実験結果をモデル式が再現できるかどうか検討した。メタノール初期濃度が低く、酸素量論比が高くなる酸素濃度領域では特に CO の酸化速度を大きく見積もる傾向にあることが示された。そのため、モデル式が酸素大過剰条件を包含するには、酸素大過剰条件での酸素濃度依存性を過大評価しないモデルが必要であると考えられる。ただし、ここでは多段供給の予測に用いるために必要な総括反応速度式の立式が目的であったため、立式に用いたデータの酸素濃度条件に従う、量論濃度程度の酸素濃度条件であれば、本モデル式は活用可能であると考えられる。

表 5-1 第 5 章の実験的検討における初期濃度条件 (530 °C、25 MPa)

濃度は混合後、反応管入口での値を示す。

#	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$ [mmol/L]	$C_{\text{NH}_3,0}$ [mmol/L]	$C_{\text{O}_2,0}$ [mmol/L]	EOR [-]
1	5.88	2.87	25.2	2.13
2	5.96	3.03	12.9	1.08
3	2.9	2.95	7.77	1.06
4	2.79	2.88	5.6	0.789
5	11.7	2.94	20.1	0.957
6	6.00	10.8	22.6	1.15
7	5.79	1.57	12.3	1.17
8	3.07	1.42	6.37	1.06
9	5.62	5.12	16.4	1.19
10	11.1	5.15	29.0	1.34
11	2.73	5.17	10.7	1.19

表 5-2 実験結果

τ は滞留時間[s]、 $[\text{O}_2]$ は 530 °C 25 MPa における反応器出口の酸素濃度[mmol/L]、

C-total は TOC 計で測った液中溶存炭素収率および気体収率の総和を示す。

#	τ (s)	X_{NH_3} (-)	$Y_{\text{N}_2\text{O}}$ (-)	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (-)	Y_{CO} (-)	Y_{CH_4} (-)	Y_{CO_2} (-)	$[\text{O}_2]$ (mmol/L)	C-total (-)
1	6.2	0.039	0.074	0.99	0.23	0.0	0.78	19	1.0
	19	0.077	0.12	1.0	0.0054	0.0	0.99	18	0.99
	31	0.089	0.13	1.0	0.00025	0.0	0.99	18	0.99
2	2.8	0.015	0.032	0.92	0.53	0.012	0.38	8.8	1.0
	6.2	0.044	0.074	0.99	0.23	0.0044	0.73	5.9	0.97
	9.6	0.056	0.085	1.0	0.13	0.0030	0.82	5.9	0.96
	14	0.067	0.096	1.0	0.050	0.0019	0.87	4.6	0.92
	18	0.071	0.10	1.0	0.025	0.0015	0.90	4.9	0.92
	25	0.088	0.099	1.0	0.00	0.0009	0.84	3.9	0.84
3	2.8	0.019	0.013	0.64	0.51	0.019	0.08	7.2	1.1
	7.8	0.035	0.033	0.99	0.18	0.0035	0.73	3.8	0.91
	14	0.038	0.060	1.0	0.10	0.0024	0.95	3.6	1.1
	18	0.042	0.055	1.0	0.036	0.0015	0.98	2.7	1.0
	25	0.046	0.069	1.0	0.013	0.0012	1.05	3.1	1.1
4	2.8	0.025	0.012	0.73	0.54	0.0	0.15	4.4	1.0
	7.8	0.045	0.045	0.99	0.24	0.0030	0.70	2.2	0.95
	14	0.047	0.053	1.0	0.10	0.0017	0.89	2.1	0.99
	18	0.057	0.060	1.0	0.063	0.0012	0.93	1.8	1.00
	25	0.058	0.065	1.0	0.019	0.00076	1.00	1.5	1.0
5	2.8	0.046	0.067	0.97	0.45	0.0	0.55	9.7	1.1
	7.8	0.10	0.12	1.00	0.15	0.0032	0.81	6.5	0.95
	14	0.13	0.15	1.0	0.053	0.0021	0.90	5.5	0.95
	18	0.15	0.18	1.0	0.024	0.0016	0.96	5.6	0.98
	25	0.16	0.20	1.0	0.0044	0.0012	1.00	5.5	1.0
6	2.8	0.049	0.047	0.91	0.55	0.031	0.42	17	1.1
	7.8	0.080	0.099	0.99	0.32	0.0067	0.74	13	1.1
	14	0.077	0.081	1.0	0.093	0.0039	0.91	13	1.0
	18	0.081	0.079	1.0	0.049	0.0026	0.95	12	1.0
	25	0.083	0.077	1.0	0.0064	0.0017	0.95	12	0.97
7	2.8	0.031	0.024	0.80	0.58	0.0	0.19	7.4	1.0
	7.8	0.064	0.073	0.99	0.23	0.0039	0.71	4.2	0.96
	14	0.11	0.099	1.0	0.039	0.0018	0.76	3.0	0.83
	18	0.11	0.11	1.0	0.016	0.0014	0.80	3.0	0.83
	25	0.13	0.11	1.0	0.0011	0.00078	0.64	2.6	0.66
8	2.8	0.017	0.020	0.85	0.62	0.026	0.22	3.9	1.1
	7.8	0.029	0.058	1.0	0.23	0.0053	0.68	2.2	0.95
	14	0.045	0.055	1.0	0.048	0.0026	0.92	1.2	0.77
	18	0.051	0.077	1.0	0.028	0.0014	0.94	1.5	0.81
	25	0.054	0.069	1.0	0.0067	0.0023	0.96	1.3	0.81
9	2.8	0.041	0.046	0.93	0.51	0.015	0.42	9.1	1.0
	7.8	0.072	0.090	0.99	0.19	0.0045	0.79	7.4	0.99

アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における総括反応速度式の立式

	14	0.089	0.099	1.0	0.071	0.0026	0.91	6.7	0.99
	18	0.080	0.097	1.0	0.033	0.0019	0.92	6.2	0.98
	25	0.089	0.10	1.0	0.0068	0.0019	0.99	6.1	1.0
10	2.8	0.074	0.087	0.98	0.45	0.011	0.63	11	1.1
	7.8	0.12	0.15	1.0	0.16	0.0043	0.93	8.7	1.1
	14	0.15	0.15	1.0	0.057	0.0025	0.96	7.5	1.0
	18	0.15	0.15	1.0	0.028	0.0018	0.95	6.8	0.99
	25	0.16	0.16	1.0	0.0049	0.0014	0.95	7.1	0.96
11	2.8	0.028	0.023	0.87	0.64	0.0	0.29	8.0	1.0
	7.8	0.044	0.055	0.99	0.24	0.0066	0.77	6.2	1.0
	14	0.049	0.055	1.0	0.095	0.0035	0.91	5.7	1.0
	18	0.054	0.060	1.0	0.044	0.0026	0.96	5.6	1.0
	25	0.053	0.058	1.0	0.0089	0.0018	0.97	5.1	0.98

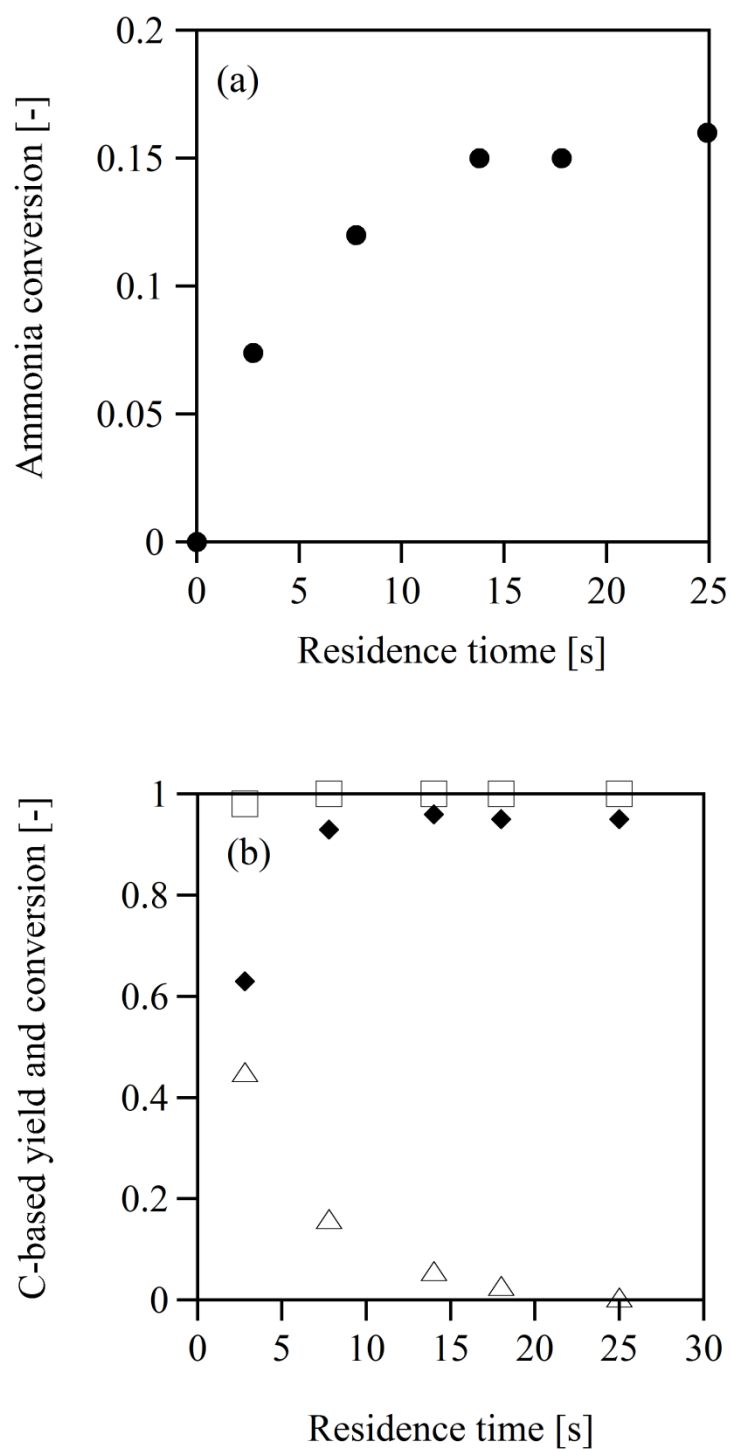


図 5-1 条件#10の実験結果

(a)アンモニア転化率の経時変化 (b)メタノール転化率、CO 収率、CO₂ 収率の経時変化

(●)アンモニア転化率、(□)メタノール転化率、(△)CO 収率、(◆)CO₂ 収率

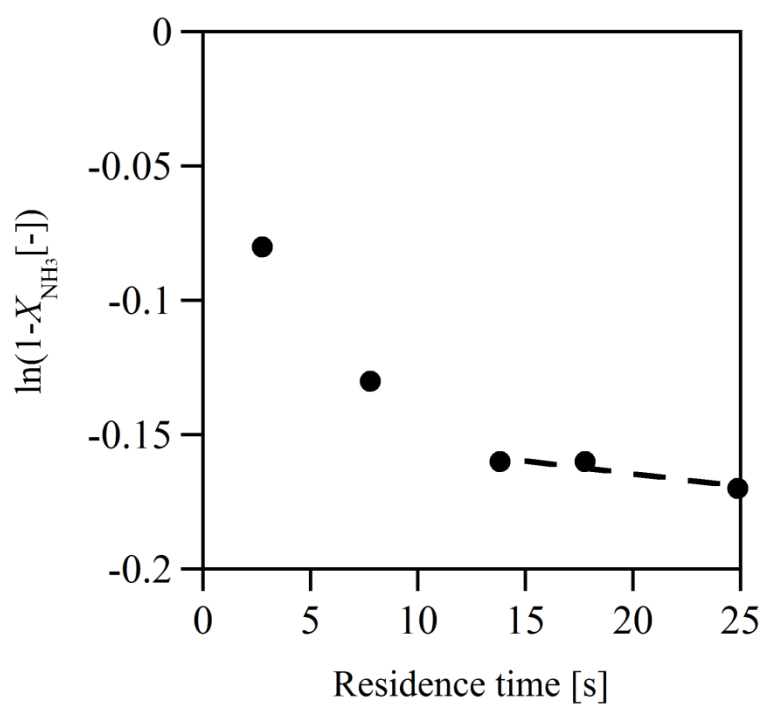


図 5-2 条件#10 におけるアンモニア転化率の擬一次プロット

点線は最小二乗法で求められた近似直線を示す。

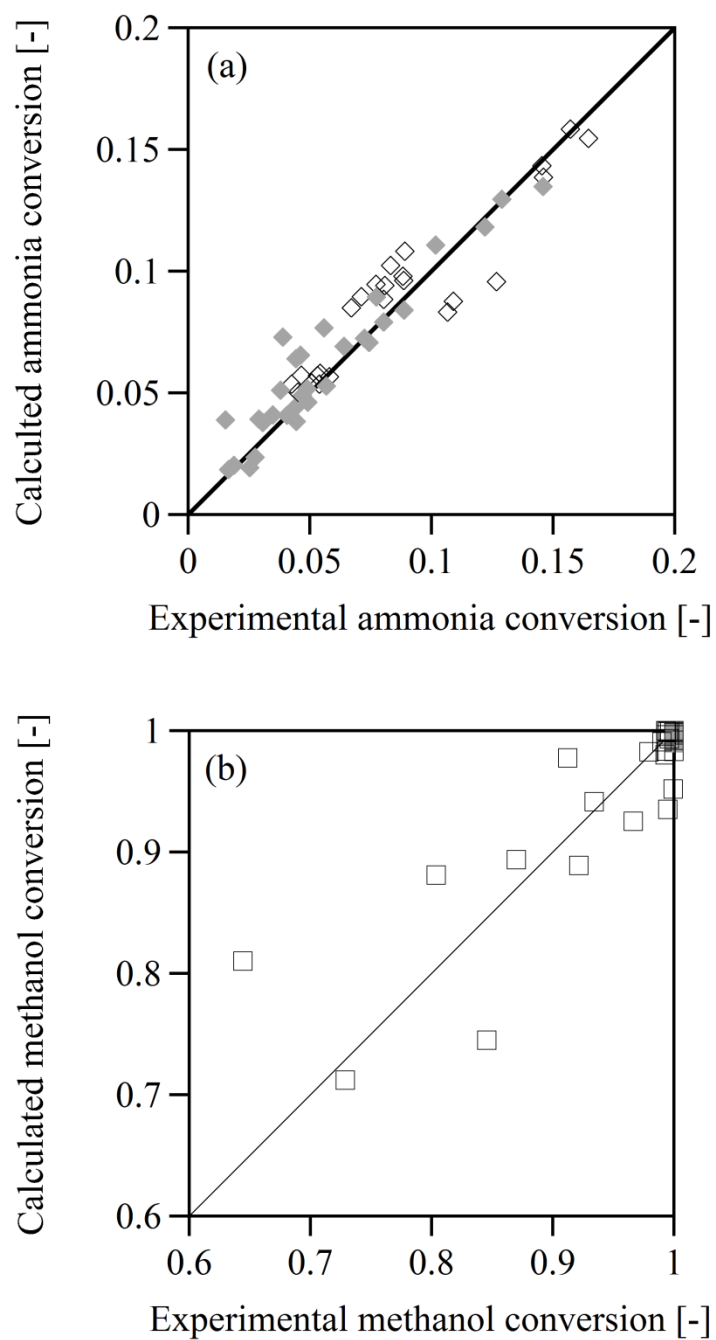


図 5-3 実験値と計算値の Parity plot

(a) アンモニア転化率 (b) メタノール転化率

白抜きは前半 ($Y_{CO} \geq 0.050$)、灰色で塗ったプロットは後半 ($Y_{CO} < 0.050$) を表す。

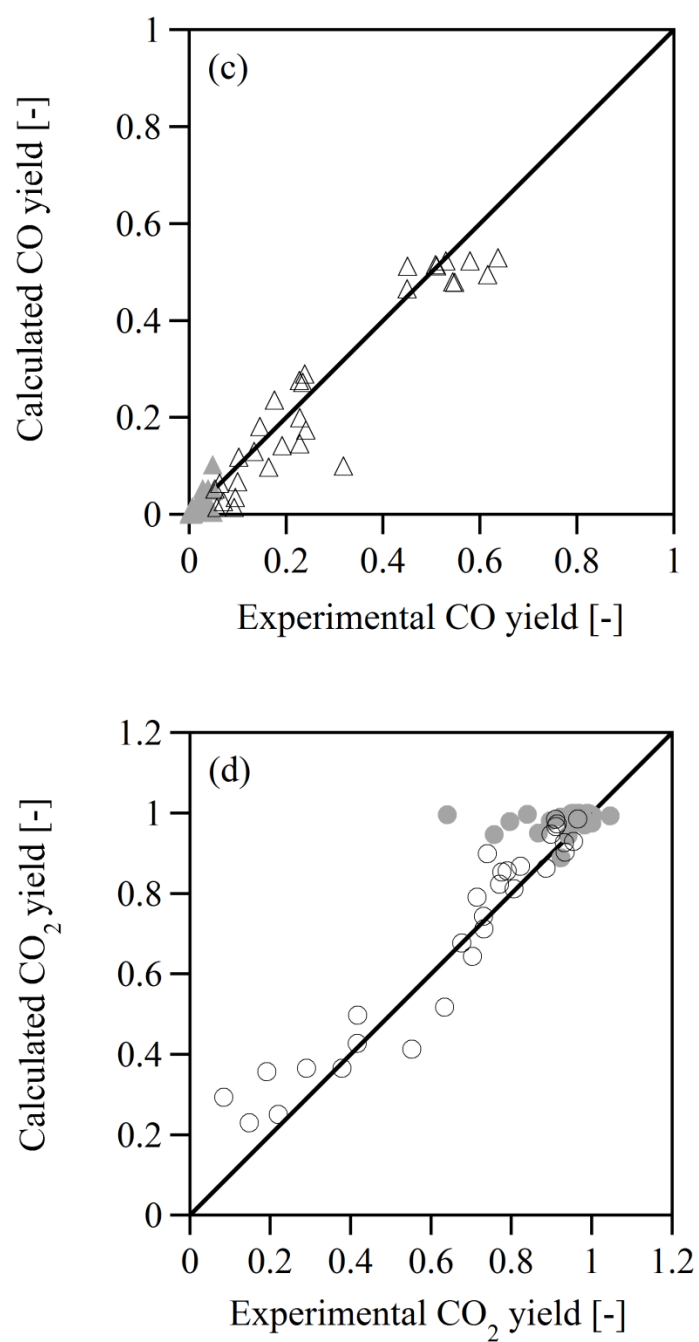


図 5-3 実験値と計算値の Parity plot

(c) CO 収率 (d) CO₂ 収率

白抜きは前半 ($Y_{\text{CO}} \geq 0.050$)、灰色で塗ったプロットは後半 ($Y_{\text{CO}} < 0.050$) を表す。

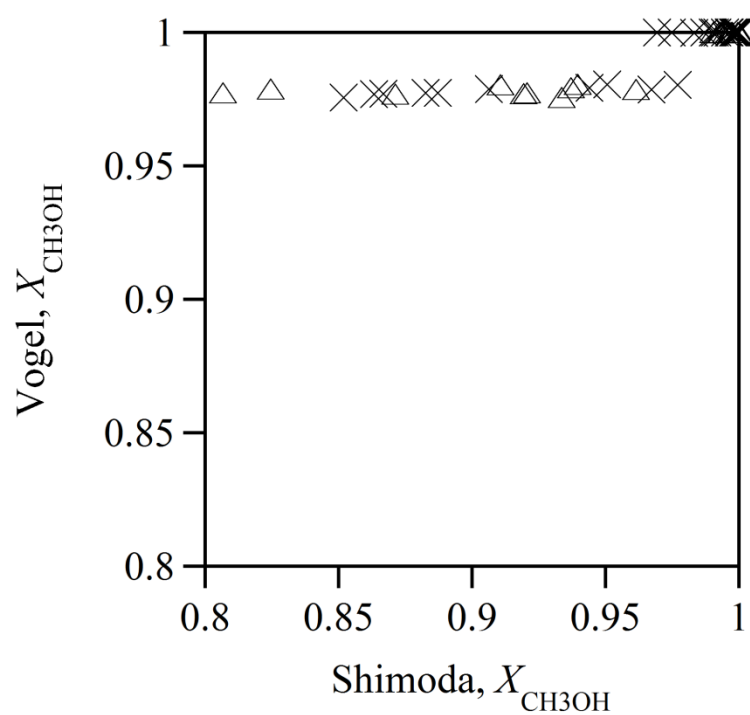


図 5-4 本研究で得られた実験値および計算値と、Vogel によるモデルの比較の Parity plot

(\triangle) 実験値と Vogel モデルの比較 (\times) 計算値と Vogel モデルの比較

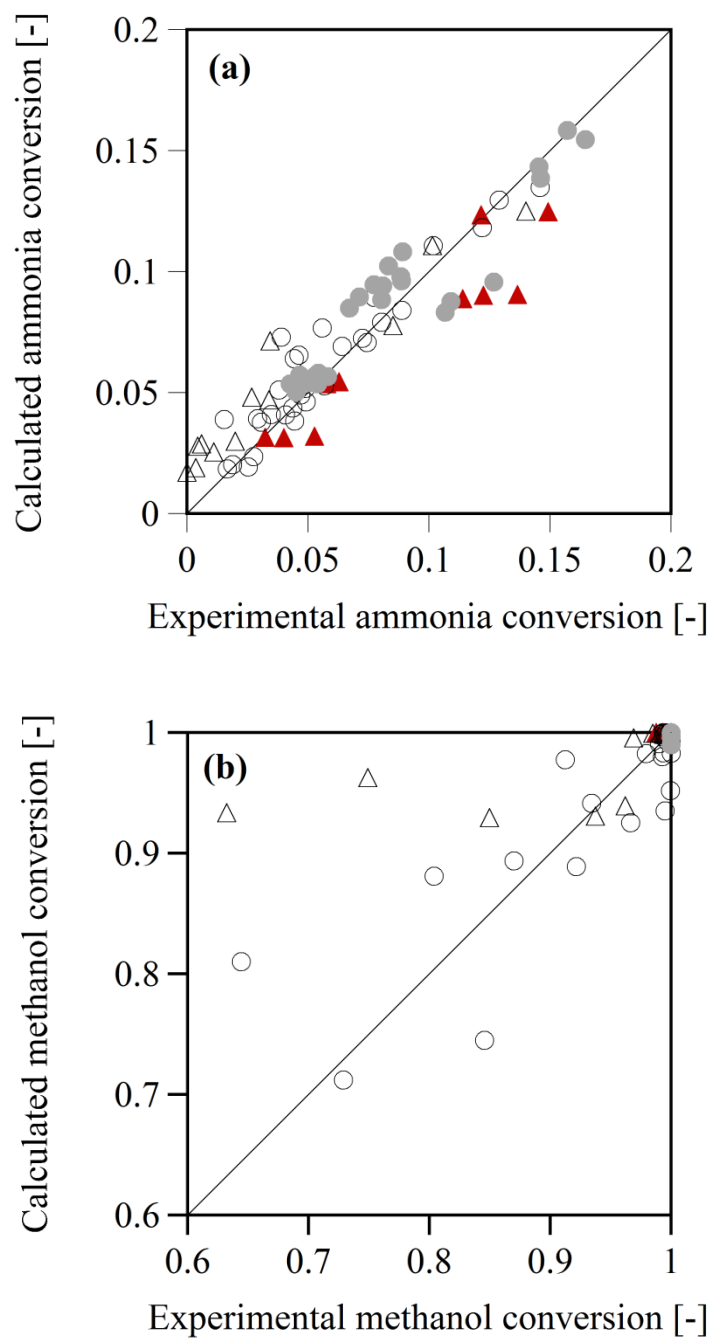


図 5-5 大過剰条件を含めた fitting に関する Parity plot

(a) アンモニア転化率 (b) メタノール転化率

(○): 表 5-1 で示した条件の検討、(△): 表 3-2 で示した条件の検討

白抜きは前半 ($Y_{Co} \geq 0.050$)、灰色で、または赤く塗ったプロットは後半 ($Y_{Co} < 0.050$) を表す。

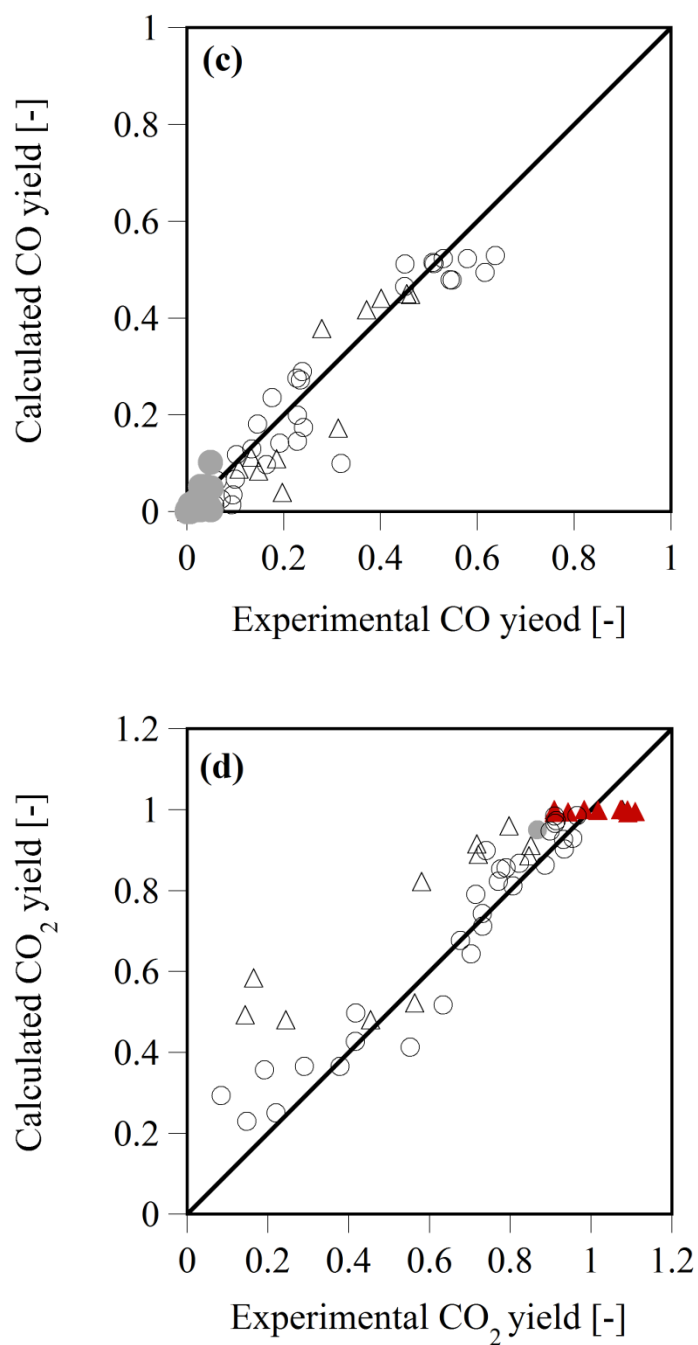


図 5-5 大過剰条件を含めた fitting に関する Parity plot

(c) CO 収率 (d) CO₂ 収率

(○): 表 5-1 で示した条件の検討、(△): 表 3-2 で示した条件の検討

白抜きは前半 ($Y_{CO} \geq 0.050$)、灰色で、または赤く塗ったプロットは後半 ($Y_{CO} < 0.050$) を表す。

第6章 アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

6.1. はじめに

第5章において、総括反応速度式を立式し、メタノール・酸素ともに濃度が高ければ高いほどアンモニアの分解が進行し、メタノールの方がその濃度増加の寄与が大きいことが示唆された。一方で、第3章で述べてきたように、メタノールは酸素が量論濃度以上であれば過不足なく完全酸化まで進行し、その後アンモニア分解速度は非常に遅くなり、その速度は擬一次で近似された。すなわち、メタノールの共存効果をアンモニア分解促進へ応用することを考えると、その効果を持続させるためにはメタノールおよび酸化の連鎖過程で生成するラジカルや中間体が常に共存していることが望ましいと考えられる。

そこで、メタノール・酸素を間欠的に追加する多段供給を反応制御の手法に用いて、アンモニアの分解促進を目指す。多段供給は、反応器内のラジカル濃度制御が行いやすい。また管型反応器を用いた場合、簡素な設計のため解析が行いやすく、さらに実プロセスにおいて超臨界水酸化反応に用いられる反応器が管型反応器であるケースが多く、実用に展開しやすい特徴を持つ。本章では、その端緒としてメタノールの二段供給を実験的に検討し、その効果を検証した。また、第5章で求めた総括反応速度式を用いて予測した計算値と実験値との整合性を確かめた上で、この総括反応速度式をモデルとして用いた計算によって、アンモニア分解促進のための指針立てを行った。

6.2. 実験的検証

表 6-1 に実験条件を示す。二回に分けて供給する検討（二段供給）を実験・計算で行い、一回でまとめて供給した場合（単段）は計算で求めた。単段と二段の比較のため、投入したメタノールモル流量およびアンモニアモル流量の総量が単段・二段で等しくなるようにした。メタノールモル流量とアンモニアモル流量の比は 2.0 または 3.0 であった。また、総滞留時間（Total residence time）[s]を、1 段目における滞留時間と二段目における滞留時間の和と定義し、この総滞留時間を基準に比較した。

図 6-1(a)および図 6-2(a)に二段供給と単段の比較結果を、図 6-1(b)および図 6-2(b)に計算による二段供給と単段とにおけるアンモニア転化率の経時変化を示す。

図 6-1(a)および図 6-2(a)から、二段供給のほうが単段に比べてアンモニア転化率が上昇する結果となった。また、実験値と計算値も概ね一致しており、第 5 章で求めた総括反応速度式が現象を定量的に再現していること、また、メタノールの二段供給がアンモニア分解促進に効果的であることが示唆された。

図 6-1(b)と図 6-2(b)において、メタノールの追加前は、単段のほうが高いアンモニア転化率が得られるが、後段でメタノールを追加することでアンモニアの分解が促進され、転化率が上昇し途中で単段よりも高い転化率となる挙動が示されている。

6.3. 総括反応速度モデルを用いた多段供給の予測

メタノールの多段供給の条件最適化のため、総括反応速度モデルを用いて多段供給の予測を行った。

まず後段で追加するメタノール濃度および、追加するタイミングをパラメータとし、それぞれがアンモニア転化率に与える影響について検討することで、アンモニア分解促進に向けた指針の獲得を目指した。また、アンモニアを含む実廃棄物を対象とし、処理後のアンモニア濃度が排水基準を下回るために必要な時間を単段の場合と多段の場合で比較し、またそこから効率的な反応器に関する指針を得た。

6.3.1. 後段で追加するメタノール濃度がアンモニア転化率に及ぼす影響

後段で追加するメタノールのモル流量 F_{methanol} [mmol/min]および追加タイミング (12 s) を固定し、メタノール濃度[mmol/L]を変化させる検討を行った。なお、 $F_A = C_A \times v$ の関係式より、モル流量 F_A は濃度 C_A と体積流量 v [L/min]の乗法で表される。後段で追加するメタノールモル流量 F をある値に固定した場合、その追加したメタノール濃度が濃い条件では相対的に体積流量が小さいことになる。1 段目 (前段) 反応器の出口におけるメタノール濃度および体積流量を $C_{1,out}$ お

よび v_1 とし、2 段目（後段）反応器手前で追加するメタノール水の濃度および体積流量を C_{add} および v_{add} とすると、2 段目の反応器入口における濃度は、

$$C_{2,in} = C_{1,out} \frac{v_1}{v_1 + v_{add}} + C_{add} \frac{v_{add}}{v_1 + v_{add}} = C_{1,out} \frac{v_1}{v_1 + v_{add}} + \frac{F_{add}}{v_1 + v_{add}} \quad \text{Eq. 6-1}$$

となる。

表 6-2 に条件を示し、図 6-3 に、総滞留時間 30 s におけるアンモニア転化率の二段目追加メタノール初期濃度依存性を示す。図に示したように、アンモニア転化率は後段で追加するメタノール濃度がより高いほど増加する傾向を示した。また、二段目で追加するメタノール濃度が 48 mmol/L 以上の条件では、アンモニア転化率にそれほど大きな差が見られない。すなわち、二段目で供給するメタノール濃度が濃く、また追加する流量が少ないほどアンモニアの分解が促進されるが、ある濃度以上からはアンモニアの転化率に大きな影響が見られないことが明らかになった。これについて、第 5 章のモデル式および DCKM の側面から考察する。

第 5 章で明らかになったように、メタノール共存時のアンモニアの分解速度はメタノール濃度の 0.71 乗と酸素濃度の 0.35 乗に比例するため、後段で追加するメタノール濃度 C_{add} が大きい場合、Eq. 6-1 から後段入口濃度は高くなることから、追加濃度依存性について説明できる。また、 C_{add} が大きい条件では v_{add} が小さいため、後段入口の酸素濃度も高い。すなわちこの場合、後段入口におけるメタノールおよび酸素の濃度が高いことが、アンモニア分解促進に寄与している。また今回 12 s で追加しているが、メタノールの転化率は 1 に達しており、残存メタノール濃度が 0 である。従って後段入口のメタノール濃度は $\frac{F_{add}}{v_1 + v_{add}}$ で求められ、 F_{add} は定数値であるため、 v_{add} の値が v_1 の値よりもはるかに小さい $v_{add} \leq 0.50$ [mL/min]すなわち $C_{add} \geq 48$ [mmol/L]の条件では、後段入口のメタノール濃度がほぼ変わらない。そのためアンモニア転化率が変わらない結果となったと考えられる。

また、第 4 章で用いた DCKM の手法を用い反応速度解析を行った。表 6-3 に条件を、図 6-4 に結果を示す。まず、図 6-4 の条件 1 と 2 の結果を比較すると、DCKM においても予測と同様、後段で追加するアルコール濃度が高いほどアンモニア転化率が上昇する結果となったことを確認した。これについて、「メタノール濃度が二段目で高い」ことの寄与と、「酸素やアンモニアがメタノール注入により薄まらない」ことの寄与の二つが考えられる。どちらの寄与が大きいかにについて検討するため、表 6-3 の条件 3 に示したように、後段で追加するメタノール濃度を低下

させた場合を計算した。図 6-4 に示した条件 1 と条件 3 の比較を行うと、条件 1 のほうがアンモニアや酸素の濃度が薄くなっているにもかかわらず、転化率が高い結果となった。このことから、後段で追加するアルコール濃度が高いほうが、相対的にラジカル連鎖が加速され、アンモニア転化率が高くなったと考えられる。

6.3.2. 後段で追加するタイミングがアンモニア転化率に及ぼす影響

前段および後段での濃度条件・流量条件を固定し、後段で追加するタイミングを変えた場合のアンモニア転化率を予測した。図 6-5(a)に各々におけるアンモニア転化率の経時変化を示す。図で示すように、アンモニア転化率は条件によって異なる値を示した。

また、あるアンモニア転化率を二段目出口の目的とする場合、その転化率に達するまでの時間がタイミングによってどのように変化するかについて予測した。転化率 0.10, 0.12 および 0.15 に達するまでの時間をそれぞれのタイミング条件について予測した結果を図 6-6 に示す。例えば、アンモニア転化率 15 % を目指す場合、10 s でメタノールを追加供給すれば最も短い滞留時間 25 s で到達するが、12 % を目指す場合、3 s でメタノールを追加供給すると 10 s で到達する。このように、反応器出口で目指すアンモニア転化率に応じて、メタノールを追加供給するタイミングが異なっていることが示唆された。

第 4 章の検討において、アンモニアの分解反応は OH ラジカルによる H 引き抜き反応によって進行すること、また、メタノールの酸化反応のラジカル連鎖で主に OH ラジカル生成反応が進行し、OH ラジカルが蓄積する。その後メタノールの完全酸化に近づくにつれ OH ラジカル濃度が減少していき、メタノールの完全酸化後は、OH ラジカル濃度が一定である。このことと、アンモニア擬一次プロットの傾きが一定であることから、アンモニアによる OH ラジカルの生成・消費が定常的に進行するために、OH ラジカル濃度がほぼ一定で変化せず、アンモニアの分解がほぼ一定速度で進行すると考えられる。すなわち、定性的には、メタノールが完全酸化する直前～直後の期間にメタノールを追加することで、OH ラジカルの蓄積を再度開始し、アンモニアの転化率をより早いタイミングから効率的に増加させることができると考えられる。ただし、メタノールの後段での追加を 1.0 s などのタイミングで行うと、蓄積されたラジカルがメタノールの酸化反応で消費されることが考えられる。図 6-5(b)に前段における CO 収率の経時変化を示す。第 5 章でメタノールの完全酸化と定義した CO 収率が 0.050 に達するときは 10 s であり、それ以

降～20 s の間に CO 収率が 0 となる。すなわち、1.0 s や 3.0 s といった、前段でメタノールの酸化反応が進行している最中ではなく、CO 収率が 0.050 に達する 10 s に追加することがアンモニア転化率を効率的に増加させることができると考えられる。実際、図 6-5(a)に示したように、10 s で追加した検討では、アンモニア転化率が短い滞留時間で他よりも高い値（例： $X_{\text{NH}_3}=0.15$ ）を達成する。

6.3.3. 実廃棄物中のアンモニア分解を想定した検討

ここでは、多段供給の実用的な指針を得るため、実廃棄物中のアンモニア分解を想定した検討を行う。

廃棄物中アンモニア濃度が本研究における対象濃度に近い廃棄物として、Oshima らが報告している^[73]コークス炉排水が挙げられる。サンプル中のアンモニア濃度が常温常圧で 2.03×10^{-1} mol/L であり、530 °C、25 MPa では 16.7 mmol/L となる。この廃棄物を処理した後のアンモニア濃度が排水基準を下回るように、今回は処理後濃度が常温常圧で 50 ppm \cong 50 mg/L = $\frac{50}{18}$ mmol/L=2.78 mmol/L となるためのメタノール注入回数について考える。メタノールや酸素混入に伴う単純なアンモニア濃度低下はないと仮定すると、転化率は $1 - \frac{2.78}{203} = 0.986$ となり、1.37 % のアンモニアは残存する。

今回は、各段においてメタノール初期濃度を 17.0 mmol/L、酸素初期濃度を 45.0 mmol/L とする。

まず反応器入口でのみメタノール・酸素を供給した場合について、アンモニアの分解速度は、CO 収率が 0.050 に達した後擬一次速度式で表されることから、アンモニアの濃度は

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_3}'}{\exp(-kt')} \exp(-kt) \quad \text{Eq. 6-2}$$

(C_{NH_3}' : CO 収率が 0.050 に達したときのアンモニア濃度[mmol/L]、 t' :CO 収率が 0.050 に達した滞留時間[s])

と表される。よって、転化率 98.6 % のとき

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{100 - 98.6}{100} C_{\text{NH}_3,0} = \frac{C_{\text{NH}_3}'}{\exp(-kt')} \exp(-kt) \quad \text{Eq. 6-3}$$

を満たす t を求めればよく、

$$t = -\frac{1}{k} \ln \left(\frac{100 - 98.6 \frac{C_{\text{NH}_3,0} \exp(-kt')}{C_{\text{NH}_3}'}}{100} \right) \quad \text{Eq. 6-4}$$

から求めることができる。この式から、今回メタノールを入口のみ供給した場合、アンモニア転化率が 98.6 % となり、処理後排水中のアンモニア濃度が 50 ppm 以下となるのは 1058 s となった。

次に、アンモニアの分解がメタノールの共存により促進される状況が持続することが望ましいと考えられ、そこでメタノールが完全酸化になった直後にメタノールおよび酸化で消費される酸素を間欠的に供給する多段供給を想定して計算する。この際、まず各段における滞留時間は全て等しく、各段の入口におけるメタノール濃度・酸素濃度は一定、また追加する流量を反応器入口流量の 0.001 倍とおき、メタノール・酸素の投入に伴う各物質濃度の低下は完全に無視できるものとした。すなわち各段における入口濃度基準のアンモニア転化率もすべて等しいとする仮定をおいて計算を行った。

単純化のため、メタノールが完全酸化するタイミング 8.85 s 以降の値として 10 s を 1 段の滞留時間として選択し、10 s ごとにメタノール・酸素を追加投入する条件とした。このときアンモニア転化率は各段において 0.173 である。 n 回メタノールを追加したときの反応器出口のアンモニア濃度を C_n とおくと、 C_n は

$$\begin{aligned} C_n &= C_{n-1}(1 - X_n) \\ &= C_{n-2}(1 - X_{n-1})(1 - X_n) \\ &= C_0 \prod_{i=1}^n (1 - X_i) \end{aligned} \quad \text{Eq. 6-5}$$

(X_i : i 段目の反応器 (i 回メタノールを追加) における、反応器入口濃度基準のアンモニア転化率[-])

と表される。本研究の検討条件において、アンモニア分解速度はアンモニア濃度に擬一次であったことから、アンモニアの分解が常に酸素・メタノール濃度のみに依存すると仮定し、各段 X_i が等しく $X_i = X$ であると仮定を置くと、

$$C_n = C_0(1 - X)^n \quad \text{Eq. 6-6}$$

となる。したがって段数 n は、

$$(1 - X)^n = \frac{100 - 98.6}{100} \quad \text{Eq. 6-7}$$

を満たす最小の整数として求められる。この式から必要な段数を求めると 23 となり、各段における滞留時間と掛け合わせると総滞留時間 2.3×10^2 s となった。これらは単段の滞留時間のおよそ 1/5 の時間である。

次に、メタノールおよび酸素が n 回流入する際の流量変化を考慮する。毎回入口流量に対し 0.001 倍 = 10^{-3} 倍の流量のメタノール・酸素を n 回注入した結果転化率 98.6 % となったとすると、出口におけるアンモニア濃度と各段の転化率ならびに注入回数の関係は

$$\frac{vC_n}{v_0C_0} = \frac{100 - 98.6}{100} \quad \text{Eq. 6-8}$$

(v : n 回注入後の体積流量[mL/min]、 C_n : n 回注入後のアンモニア濃度[mmol/L]、 v_0 : 初期体積流量[mL/min]、 C_0 : 初期アンモニア濃度[mmol/L])

となる。ここで、

$$v = v_0 + nv = v_0(1 + 10^{-3}n) \quad \text{Eq. 6-9}$$

および Eq. 6-6 より、Eq. 6-8 は

$$\frac{v_0(1 + 10^{-3}n)C_0(1 - X)^n}{v_0C_0} = (1 + 10^{-3}n)(1 - X)^n = \frac{100 - 98.6}{100} \quad \text{Eq. 6-10}$$

となる。出口のメタノール・酸素・アンモニア濃度がそれぞれ $1/(1 + 10^{-3} \times 23)$ の値になったときの 10 s におけるアンモニア転化率を求めると 0.170 であったので、この値を X とし、

$$(1 + 10^{-3}n)(1 - X)^n = \frac{100 - 98.6}{100} \quad \text{Eq. 6-11}$$

を満たす値を求めたところ、 $n=24$ となった。すなわち、入口流量に対して 0.001 倍程度の流量の追加供給であれば、アンモニアの分解に必要な総滞留時間はほとんど変わらない結果となった。

以上の結果から、今回の濃度条件においては反応器入口でメタノールを加える場合に比べて、多段階でメタノールおよび酸素を間欠的に、かつ少ない体積流量で供給することで、総滞留時間がおおよそ 1/5 となることが示唆された。

今回は、メタノール濃度がアンモニア濃度とほぼ等しい濃度条件として計算を行ったが、供給するメタノール濃度がより高いほど必要な供給回数は抑えられる。すなわち、今回得られた知見を実際のプロセスに生かすとする、メタノール・酸素をそれぞれ高い濃度でかつ少量で供給していくことが望ましいと考えられ、また温度や供給濃度を増加させることでその供給回数は低減することが出来る。現段階で超臨界水酸化反応の反応器で用いられている浸み出し反応器 (transpiring wall reactor) のように、系外から徐々に少しずつ反応物を供給していくような反応器の設計が好ましいと考えられる。

6.4. 本章のまとめ

本章では、第3章～第5章で得られた知見をもとに、メタノール・酸素を間欠的に後段で追加する多段供給を提案し、その端緒としてメタノールの二段供給の実験的検討および計算による予測を行った。

実験の結果、メタノールを二段階に分けて供給することでアンモニア転化率が上昇した。また計算値と実験値が概ね一致すること・計算においてもメタノールの二段供給によってアンモニア転化率が向上したことから、総括反応速度モデルが多段供給の予測に有効であることが示唆された。

次に、この総括反応速度モデルを用いて、後段で追加するメタノール濃度および追加タイミングについて、アンモニア分解促進に向けた条件最適化の検討を行った。メタノール濃度が濃ければ濃いほど望ましく、また、追加タイミングについては、目的とする二段目出口の転化率によって異なることが示唆された。

最後に、実廃棄物を対象として、処理後排水中のアンモニア濃度が排水基準を下回る 50 ppm 以下となるようにする方法として、メタノール・酸素を間欠的に供給する提案を行った。全ての反応器において転化率が等しい仮定をおいた計算では、メタノール・酸素を 24 回供給することで、530 °C であっても分解処理が可能であること、また、総滞留時間が単段に比べておおよそ 1/5 に短縮されることが示唆された。

アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

以上の検討を踏まえ、メタノールの共存効果を生かした難分解性物質の分解促進を目指した反応器設計の指針として、メタノール・酸素を高濃度かつ少量で、適切なタイミングで多段供給することがアンモニア高効率分解に有効であり、また供給回数は温度や濃度によって変更できることが示唆された。

アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

表 6-1 多段の実験条件および単段シミュレーション条件

大文字のアルファベットは単段（入口でメタノールをまとめて供給）の検討、
小文字は大文字に対応した二段の検討（メタノールを二回に分けて供給）を示す。

#	First reactor				Second reactor			$F_{methanol}$
	濃度[mmol/L] at 530 °C, 25 MPa		常温常圧 における 体積流量 [mL/min]	追加タ イミング [s]	濃度[mmol/L] at 530 °C, 25 MPa	追加した 体積流量 (常温常圧) [mL/min]	$F_{ammonia}$	
							methanol	
	methanol	ammonia	oxygen					
A	single (2)	5.39	2.64	13.3	-	-	2.04	
a	two-stage (1+1)	3.03	2.97	15.0	12.4	24.3	2.04	
B	single (3)	8.01	2.64	13.5	-	-	3.03	
b	two-stage (1+2)	3.01	2.97	15.1	12.4	48.1	3.03	

アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

表 6-2 二段目のメタノール濃度を変えた検討における条件

#	First reactor				Second reactor		
	1 段目 反応器 での 体積流量 (常温 常圧)				後段で 追加した 体積流量 (常温常圧)		
	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$	$C_{\text{NH}_3,0}$	$C_{\text{O}_2,0}$		2 段目 追加時間	added [CH ₃ OH] ₀	
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mL/min]	[s]	[mL/min]	[mmol/L]
1	6.0	6.0	24	4.0	12.4	0.20	120
2						0.50	48
3						1.0	24
4						2.0	12
5						4.0	6
6						8.0	3

アンモニア分解促進を目的とした多段供給の検討

表 6-3 DCKM を用いた計算による反応解析の条件

#	First reactor				Second reactor		
	$C_{\text{CH}_3\text{OH},0}$	$C_{\text{NH}_3,0}$	$C_{\text{O}_2,0}$	1 段目 反応器 での 体積流量 (常温 常圧)	2 段目 追加時間	後段で 追加した 体積流量 (常温常圧)	added [CH ₃ OH] ₀
	[mmol/L]	[mmol/L]	[mmol/L]	[mL/min]	[s]	[mL/min]	[mmol/L]
1						0.040	3.0
2	3.0	3.0	18	0.040	3.12	0.0050	24
3						0.0050	13.5

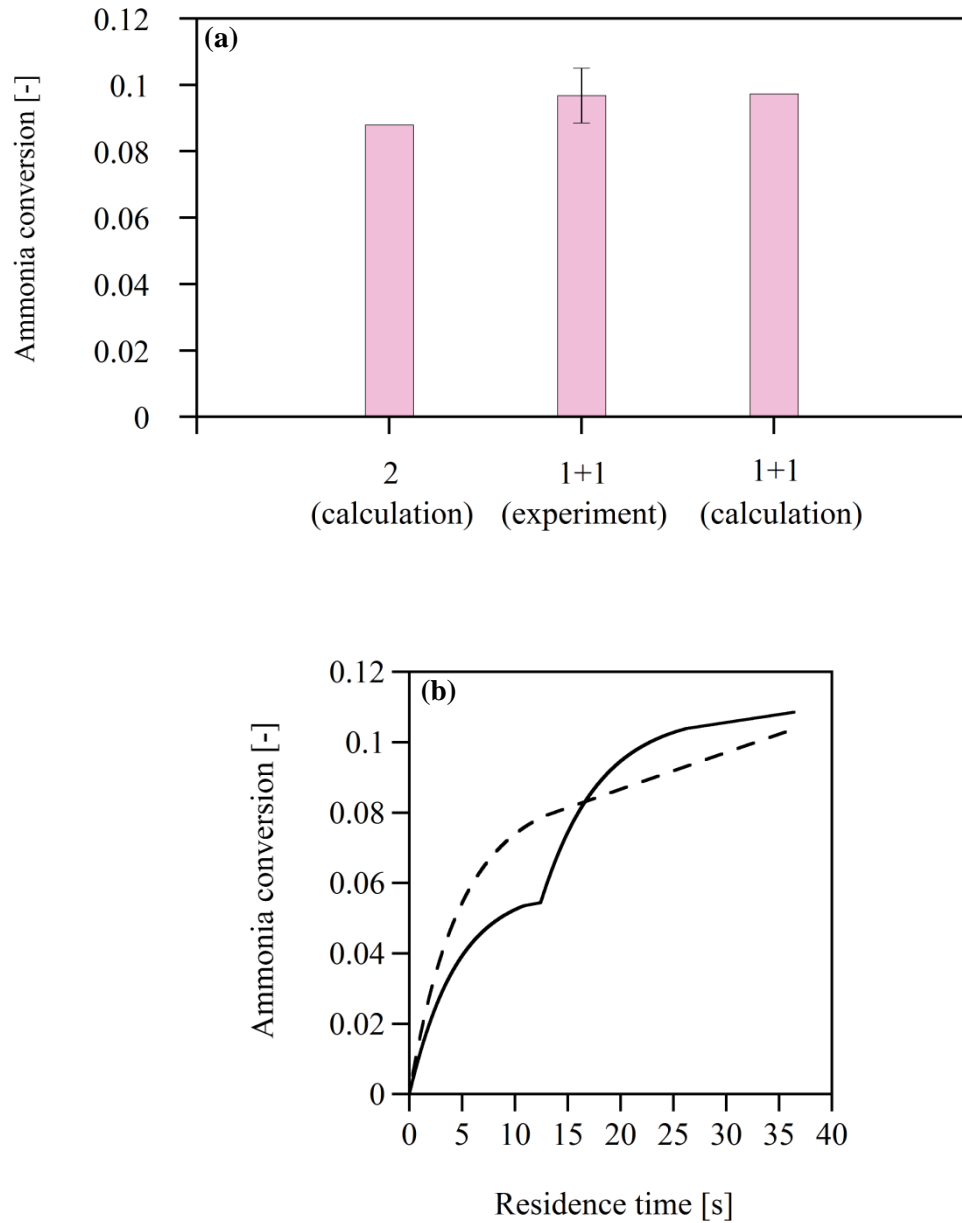


図 6-1 二段（#A）と単段（#a）のアンモニア転化率に関する比較結果（総滞留時間 21 s）

アルファベットの条件は表 6-1 に対応。

(a) 実験結果（#a）および計算結果（#A, #a）。バーは標準偏差を示す。

(b) #A と #a の計算における経時変化（---）単段（—）二段

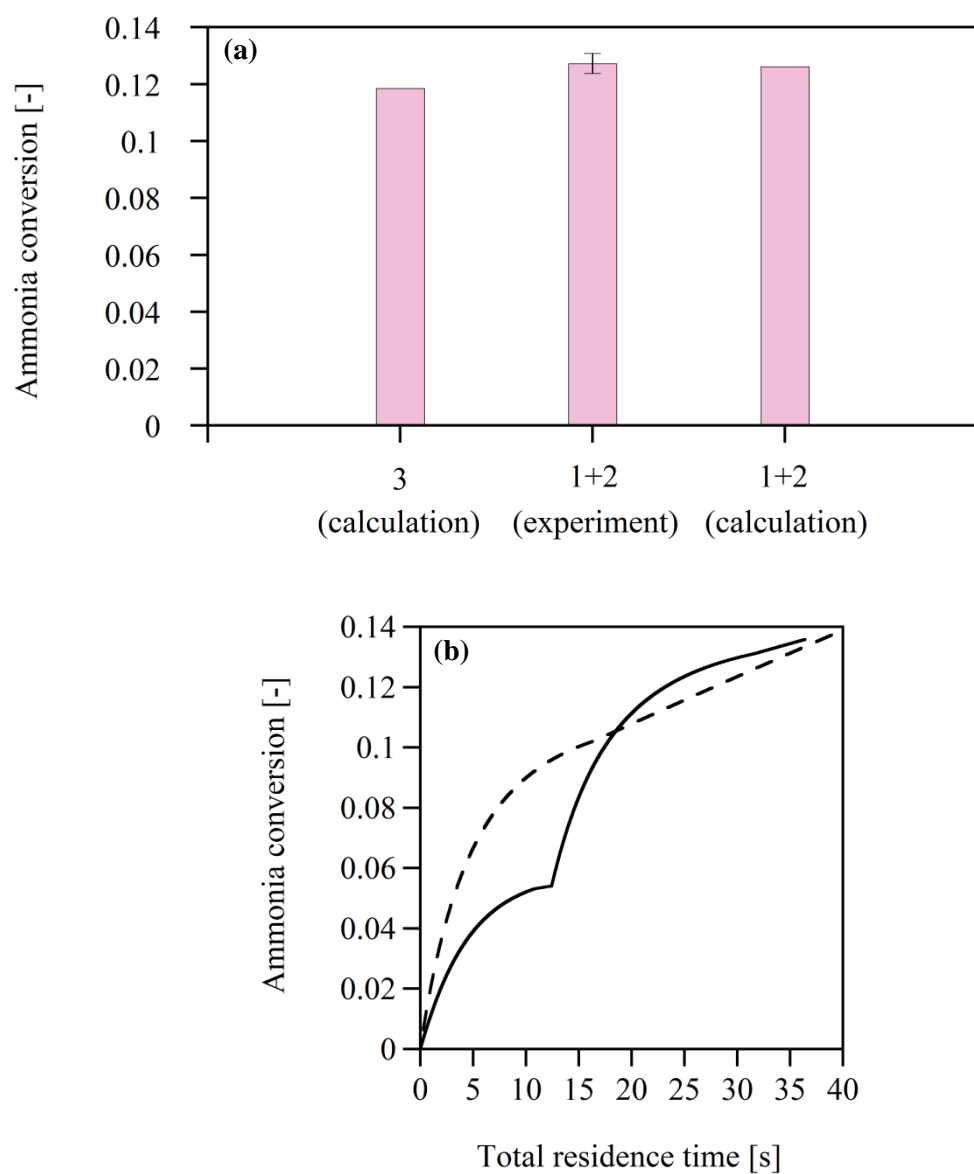


図 6-2 二段（#B）と単段（#b）のアンモニア転化率に関する比較結果（総滞留時間 27 s）

アルファベットの条件は表 6-1 に対応。

(a) 実験結果（#b）および計算結果（#B, #b）。バーは標準偏差を示す。

(b) #B と #b の計算における経時変化（- - -）単段（—）二段

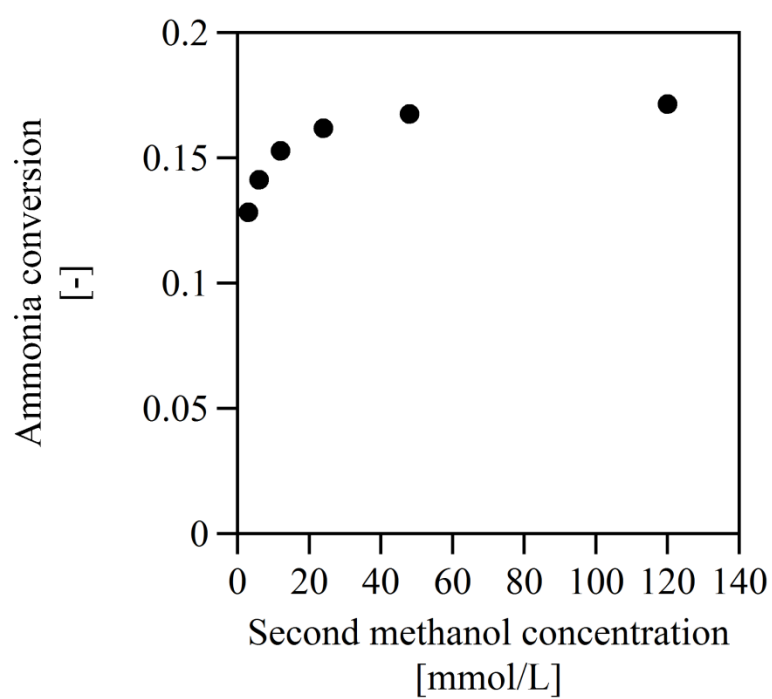


図 6-3 総滞留時間 30 s におけるアンモニア転化率の二段目投入メタノール初期濃度依存性
濃度条件は表 6-2 に対応。

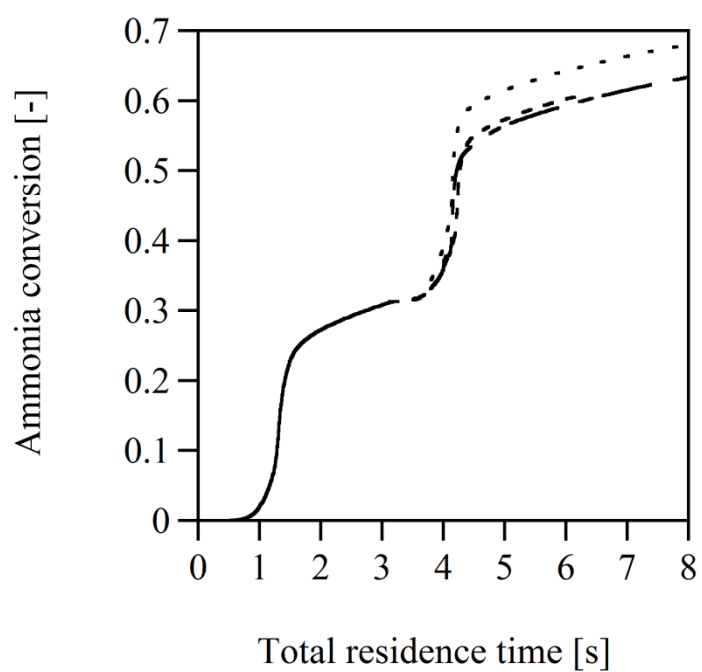


図 6-4 DCKM を用いた計算におけるアンモニア転化率の二段目投入メタノール初期濃度依存性
(---) 1, (···) 2, (—) 3。番号は表 6-3 に対応。

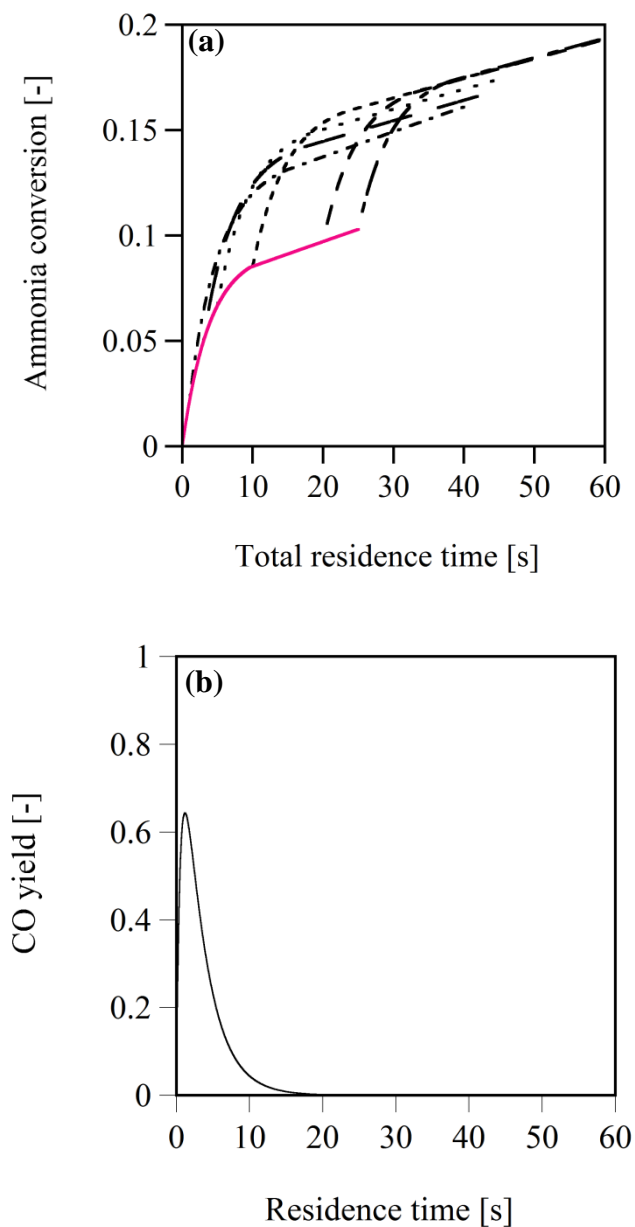


図 6-5 後段追加のタイミングを変化させた場合の検討結果

(a)アンモニア転化率の経時変化。(・-・-) 1.0 s, (— —) 3.0 s, (···) 5.0 s, (- - -) 10 s, (- - -) 20 s, (- - -) 25 s. 1 段目の反応器における初期濃度・流量: $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = [\text{NH}_3]_0 = 6.0 \text{ mmol/L}$, $[\text{O}_2]_0 = 24 \text{ mmol/L}$, the flow rate = 4.0 mL/min. 後段で投入したメタノールの初期濃度および流量: $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 48 \text{ mmol/L}$, the flow rate = 0.50 mL/min.

(b)前段における CO 収率の経時変化

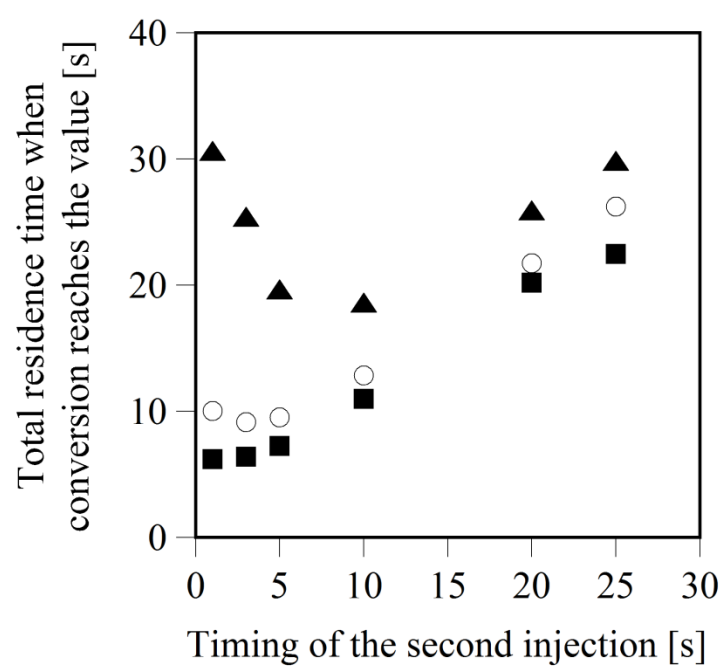


図 6-6 目的のアンモニア転化率に達するまでの総滞留時間のタイミング依存性

■ $X_{\text{NH}_3} = 0.10$, ○ $X_{\text{NH}_3} = 0.12$, ▲ $X_{\text{NH}_3} = 0.15$ 。濃度・流量条件は図 6-5 と同じ。

第7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よる有害廃棄物処理の高効率化をめざす上で共存効果に着目し、難分解性物質であるアンモニアに対してアルコールを多段供給する方法を提案し、その効果を実験的に検証した。本研究の特徴は、(1).アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における共存効果について、これまで着目されてこなかったアルコール側の酸化反応にも着目し詳細な速度論的検討を行ったことで、互いのラジカルが反応し互いに酸化反応を促進しあう機構を詳細に初めて明らかにしたこと、(2).難分解性物質の分解促進に関して、反応機構および反応速度に基づいた反応制御の指針の獲得を目的とし、(1)で得られた知見を踏まえた総括反応速度式モデルの立式を行ったこと、(3).(2)で得られたモデル式の応用先の1つとして多段供給の提案を行い、その効果を検証したことにある。

第1章では、社会的背景から超臨界水酸化反応を用いた技術の開発経緯に触れ、超臨界水の反応場としての特徴を生かした超臨界水酸化反応の現行課題について述べたうえで、超臨界水酸化反応に関する速度論的検討、特に混合効果を生かした反応制御によりプロセスの高効率化が期待されることから、本研究の目的を示した。

第2章では、実験方法、および反応機構解析方法としての詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションについて説明した。

第3章では、アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における速度論的検討を通じ、共存効果および生成物選択性を実験的検討によって明らかにした。アンモニアの分解は、共存するアルコールの濃度が高いほど促進された。また、共存するアルコール由来のCO収率が0、すなわち完全酸化されるタイミングまでは促進され、アルコールが完全酸化した後はアンモニアの分解が非常に小さい速度で進行することが示された。また、アンモニア由来の酸化生成物としては、 N_2O が選択率100%で得られた。一方のアルコールは、アンモニアの共存によって、メタノ

結言

ールの分解や CO、メタン（エタノールのみ）の酸化が促進されることが明らかになった。アンモニア由来の生成物選択性は、メタノールの完全酸化に必要な酸素初期濃度を境とし、それ以上では N_2O が選択率 100 % で得られる一方、それ以下では経時変化とともに N_2 の選択性が 0% から上昇していく挙動が得られた。

第 4 章では、第 3 章で実験的に得られたアンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における共存効果に関して、主にアンモニア/メタノール混合系を対象に、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションを用いて反応機構解析を行った。メタノールの共存によるアンモニア分解促進は、メタノール酸化のラジカル連鎖で OH ラジカルが蓄積することによるものと示唆された。また、メタノールとの混合系においてアンモニアの酸化生成物として N_2O の選択性が上昇することについて、メタノールの酸化中間体である CO が HNO と反応する素反応と、メタノールの酸化過程で生じる HO_2 ラジカルによって NO が NO_2 に酸化される素反応により、 N_2O の前駆体の生成促進が原因であることが示唆された。また、メタノールの分解がアンモニアの共存により促進されることについては、アンモニア由来のラジカルが OH ラジカル生成を促進する素反応によって説明できることが明らかになった。CO の酸化がアンモニア共存により促進されるのは、アンモニア由来のラジカルである HNO ラジカルが CO を酸化するためであることが示唆された。エタノールの分解、CO の酸化についてもメタノールの場合と同様であり、アンモニア共存によるメタンの分解促進はメチルラジカルがアンモニア由来の NO_2 によって消費されることが影響していることが示唆された。以上の検討を通じて、アンモニア/アルコール混合系の超臨界水酸化反応における、ラジカルの共有によって互いに酸化が促進される機構を示した。

第 5 章では、共存効果を生かした反応器設計に向けた端緒として、酸化量論程度の酸素初期濃度条件におけるアンモニア/メタノール混合系の酸化反応の総括反応速度を求めた。連立微分方程式のパラメータフィッティングによって、総括反応速度式を立式し、その計算式と実験値の比較を Parity plot で行った結果、本検討で得られた総括反応速度式はアンモニア分解とメタノール完全酸化の関連性という観点でアンモニア転化率をよく再現するモデルであるということが示唆された。

第6章では、第3章～第5章で得られた知見をもとに、アンモニアの分解促進に向けてメタノールや酸素を間欠的に後段で追加する多段供給を提案し、その端緒としてメタノールの二段供給の実験的検討および計算による予測を行った。実験の結果、メタノールを二段階に分けて供給することでアンモニア転化率が上昇した。また計算値と実験値が概ね一致すること・計算においてもメタノールの二段供給によってアンモニア転化率が向上したことから、総括反応速度モデルが多段供給の予測に有効であることが示唆された。次に、この総括反応速度モデルを用いて、後段で追加するメタノール濃度および追加タイミングについて、アンモニア分解促進に向けた条件最適化の検討を行った。メタノール濃度が濃ければ濃いほど望ましく、また、追加タイミングについては、追加する前の反応器でのメタノール完全酸化がひとつの目安となるが、目的とする二段目出口の転化率によって異なることが示唆された。また実廃棄物を対象として、処理後排水中のアンモニア濃度が排水基準を下回る 50 ppm 以下となるように、メタノール・酸素を間欠的に供給する提案を行った。この提案によれば、滞留時間が単段に比べておよそ 1/5 に短縮されることが示唆された。以上を踏まえ、メタノールの共存効果を生かした難分解性物質の分解促進を目指した反応器設計の指針として、メタノール・酸素を高濃度かつ少量で多段供給すること、また供給回数は温度や濃度によって変更できることが示唆された。

本研究では、超臨界水酸化反応における難分解性アンモニアの分解促進に向けた、共存効果を利用した反応制御の指針を得た。速度論的知見に基づいた緻密な反応器設計による反応制御の提案を行ったことで、超臨界水酸化反応プロセスにおける、低温化による反応部材の高寿命化や、適用可能な化合物の広範囲化、処理後の生成物選択性制御が期待される。

7.2. 今後の展望

本研究で得られた知見をもとに、今後の展望を述べる。

7.2.1. 多段供給の他の化合物への展開

今回の検討では、アンモニアを難分解性物質の代表として検討対象にしたが、他の難分解性物質へ展開することで、処理対象の更なる広範囲化が期待される。

例えば、PCB など芳香族を含む化合物の分解生成物として生成し、難分解性物質として有名なフェノールは、H 引き抜き反応の後フェノキシラジカルを生成し、完全酸化へと向かうラジカル開裂反応と、難分解性である 2-フェノキシフェノール等の二量体生成へと向かうラジカル再結合反応という二つの反応経路を辿る^[171-172,182]。詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションの結果、この二つの経路の分岐は OH ラジカルや HO₂ ラジカルの濃度が主に支配していることが示唆されており^[63,97]、またメタノールの共存を共存させることで実際に重合体生成が抑制されることが、既往の検討によって示されている^[97,183-184]。しかし完全に抑制することはできず、メタノールおよび酸素の多段供給によって OH ラジカル、HO₂ ラジカルを持続的に供給することが完全酸化に効果的であると考えられる。このフェノールの例では、アンモニアと異なり分解対象物質の転化率だけでなく、重合体の選択率も議論に含まれるため、双方の指標を含めた最適条件を求める検討によって、アンモニアとはまた異なる知見が得られると考えられる。現段階で、フェノール/アルコール混合系の超臨界水酸化反応に関する詳細化学反応モデルが報告されており^[97]、機構論的理解と実験値を組み合わせた予測から、フェノールの完全分解・完全酸化が可能となると考えられる。

7.2.2. 理想反応器の違いを生かした反応制御

今回の検討では、反応器は全て押し出し流れ反応器 PFR を仮定したが、メタノールの超臨界水酸化反応における詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションを用いた予測において、連続槽型反応器 CSTR では OH ラジカルや HO₂ ラジカルのプロファイルが PFR と比べて緩やかであり、また、メタノールの転化率・生成物収率の経時変化の様子も反応器によって異なることが報告されている^[62]。反応器としての特性の違いから、CSTR では PFR と比べて転化率の経時変化が緩やかになることが知られているが、同時に OH や HO₂ の濃度変化も緩やかになることで、反応経路や生成物選択性に影響が出ることが考えられる。この既往の報告では、実際に実験を行わなくとも、詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションによって反応器の特性を再現してお

り、今回用いたアンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応に関しても同様に計算機上で予測することで、CSTR を用いた場合の分解促進や生成物選択性制御について議論が可能となり、本研究の成果と併せることで、アンモニアの分解反応制御に関するより広い知見が獲得できると考えられる。

7.2.3. 超臨界水酸化反応の実用面への展開

本研究の結果、アンモニアの分解促進には、メタノール・酸素を間欠的に供給することが重要であると示唆された。転化率を上げるためには、プロセスの温度上昇も方策として考えられるが、温度が高いと反応器材質の耐圧性に問題が生じること、また昇温コストがかかることから、温度はなるべく低く抑えることが望ましい。本研究の成果によって、温度を上げなくとも、多段供給を方策として用いるなどの反応制御によって、反応の高効率化が可能となることが示されたため、操作条件の緩和・反応器の長寿命化にも役立つと考えられる。

今回対象としたアンモニア/メタノール混合系は非常に構造が単純な物質の混合系であり、実際の超臨界水酸化処理においてはより複雑な組成な物質を対象とする。しかし、今回明らかになった知見から、分解の律速段階や生成物の分岐比に働きかけうるラジカル濃度を反応器設計によって制御することで、難分解性中間体として残存する化合物の分解反応制御が可能となり得ると考えられる。反応制御の観点からの多段供給の検討が広がることで、超臨界水酸化反応がより高度制御可能な技術となることが期待される。

Appendix 1. 加圧容器内の過酸化水素の分解速度の見積もり

実験に際して、酸素源としての過酸化水素水溶液は調製後にステンレス製加圧容器に入れられ、そこから SUS316 製チューブを通り、送液ポンプによって予熱部・反応部へと送られる。本研究においては、酸素初期濃度が低い条件ほど安定待ちに時間がかかり溶液調製後から実験終了まで最大で 15 時間ほどかかるため(3.2 のように酸素初期濃度が高い条件では平均 9 時間程度)、実験開始から終了まで、調製した水溶液の濃度が保持される工夫が必要であると考えた。特に過酸化水素については、その自己分解反応がよく知られている。また過去に、質量パーセント濃度で数%程度の濃度の過酸化水素水溶液を実験で用いたところ、室温にて分解が進行し、生成した酸素によって送液ポンプが「エア噛み(気体がポンプ内に混入し、ポンプが噛んでしまうこと)」し安定的に送液できない事態が頻発した。以上の理由から、外部冷却による自己分解抑制について、その効果を見積もったのでここに記す。

過酸化水素は以下の濃度変化の式で表される速度で自己分解することが知られている。

$$C = C_0 \exp(-kt) \quad (1)$$

ただし、 C は時刻 t [s]における過酸化水素濃度[mol/L]、 C_0 は過酸化水素初期濃度[mol/L]。

Lin らは、過酸化水素の分解速度について、常圧下 100°C から 260°C の範囲で実験的検討を行った結果を報告している^[185]。彼らの報告によると、内径 4.9 mm のステンレススチールチューブを用いた場合、式(1)中の速度定数 k は以下の式で表される。

$$k = 2.5 \times 10^5 \exp\left(-\frac{14800}{RT}\right) \quad (2)$$

ただし、 k は速度定数[s⁻¹]、 R は気体定数[cal/mol/K]、 T は温度[K]。

ここで、過酸化水素の分解速度について、ステンレス表面が触媒となりその反応を促進する寄与と、バルクにおける自己分解反応の寄与を切り分けると、

$$k = k_b + k_s \left(\frac{S}{V}\right) \quad (3)$$

(k_b はバルク中における分解反応速度定数[s⁻¹]、 S は反応器の表面積[m²]、 V は反応器体積[m³]、 k_s は表面上での分解反応における S/V 比(比表面積)の寄与を意味する係数[m/s])

Appendix 1. 加圧容器内の過酸化水素の分解速度の見積もり

であると報告されている。 $k_b \ll k_s \left(\frac{S}{V}\right)$ であるならば、式(3)は

$$k \cong k_s \left(\frac{S}{V}\right) \quad (4)$$

となり、ステンレス表面での反応速度が支配的となる。Lin らの報告における、”Inert=Lower limit of all measurements in Teflon tubing”すなわち表面反応が無いと仮定した場合の速度定数は、室温 25 °C=298.15 K において $1.6 \times 10^{-12} [\text{s}^{-1}]$ と計算される。一方で、同報告における値を用いて 298.15 K における 4.9 mm のステンレススチールチューブ内における過酸化水素の分解速度を計算すると、式(2)より、速度定数 k は $3.53 \times 10^{-6} [\text{s}^{-1}]$ となる。表面における速度定数がバルクでの分解速度定数よりも圧倒的に大きいと考えられ、式(4)および $S/V=816 [\text{m}^{-1}]$ より $k_s=4.33 \times 10^{-9} [\text{m/s}]$ が得られる。

本研究にて用いられる過酸化水素水用加圧タンクは、内径および高さが各々 0.15 m 程度の寸胴型のステンレス製タンクである。円柱型を仮定すると、 $S/V=33.3 [\text{m}^{-1}]$ となる。 k_s の値および S/V 値より k を求め、仮に 15 時間 0.5 mol/L の過酸化水素水を室温 25°C 下に放置したと仮定すると、0.78% 程度の過酸化水素濃度減少が見込まれる結果となった。

一方で、冷却により 10°C 程度に保持可能であると仮定すると、式(2)より 25°C の場合と比較しおよそ 4 分の 1 の速度となり、冷却効果が見込まれる。実際、常に保冷剤で冷却していたところ、実験終了まで送液ポンプが安定的に稼働した。

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

表のうち、色が塗られていない部分の#1～495 は林モデル、塗られている部分の#496～980 は Benjamin モデルである。

(k = A T**b exp(-E/RT))					
#	REACTIONS CONSIDERED	A	b	E	Ref.
1	OH+H2=H+H2O	2.17E+08	1.5	3458	A
2	O+OH=O2+H	1.20E+14	-0.4	-225	A
3	O+H2=OH+H	3.82E+12	0	7948	A
	Declared duplicate reaction...				
4	O+H2=OH+H	8.79E+14	0	19175	
	Declared duplicate reaction...				
5	H+O2(+M)=>HO2(+M)	1.63E+13	0	761	B
	Low pressure limit: 0.15600E+19 -0.80000E+00	0.00E+00			B
6	HO2=>H+O2	6.29E-01	0	0	
7	OH+HO2=H2O+O2	2.89E+13	0	-497	A
8	H+HO2=OH+OH	4.45E+14	0	1391	A
9	H+HO2=H2+O2	1.05E+14	0	2047	A
10	H+HO2=O+H2O	3.01E+13	0	1721	B
11	O+HO2=O2+OH	1.63E+13	0	-445	A
12	OH+OH=O+H2O	3.35E+04	2.4	-1927	A
13	H+H(+M)=>H2(+M)	2.24E+13	0.5	0	C
	Low pressure limit: 0.65300E+18 -0.10000E+01	0.00E+00			C
	H2O Enhanced by 1.850E+01				
14	H2=>H+H	1.23E-14	0	0	
15	H+OH(+M)=>H2O(+M)	1.62E+14	0	149	B
	Low pressure limit: 0.14100E+24 -0.20000E+01	0.00E+00			B
16	H2O=>H+OH	1.16E-17	0	0	
17	O+H(+M)=>OH(+M)	1.91E+13	0.5	0	C
	Low pressure limit: 0.47100E+19 -0.10000E+01	0.00E+00			C
	H2O Enhanced by 6.000E+00				
18	OH=>O+H	2.71E-14	0	0	C

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

19	$\text{O}+\text{O}(+\text{M})\Rightarrow\text{O}_2(+\text{M})$	7.63E+12	0.5	0	B
	Low pressure limit: 0.18900E+14 0.00000E+00	-1.79E+03			
	H2O Enhanced by 1.850E+01				
20	$\text{O}_2\Rightarrow\text{O}+\text{O}$	7.37E-19	0	0	
21	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	4.21E+14	0	11982	A
	Declared duplicate reaction...				
22	$\text{HO}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	1.32E+11	0	-1629	
	Declared duplicate reaction...				
23	$\text{OH}+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}_2$	2.96E+28	-5.26	2980	D
	Reverse Arrhenius coefficients:	1.48E+01	0	0	
24	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{HO}_2+\text{H}_2$	1.69E+12	0	3756	A
25	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{OH}+\text{H}_2\text{O}$	1.02E+13	0	3577	A
26	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}=\text{OH}+\text{HO}_2$	9.55E+06	2	3970	E
27	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.64E+18	0	29409	A
	Declared duplicate reaction...				
28	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{HO}_2$	1.93E+12	0	427	
	Declared duplicate reaction...				
29	$\text{CH}_4+\text{H}=\text{CH}_3+\text{H}_2$	1.33E+04	3	8038	B
30	$\text{CH}_4+\text{O}_2=\text{CH}_3+\text{HO}_2$	3.97E+13	0	56894	B
31	$\text{CH}_4+\text{O}=\text{CH}_3+\text{OH}$	7.23E+08	1.6	8485	C
32	$\text{CH}_4+\text{OH}=\text{CH}_3+\text{H}_2\text{O}$	1.57E+07	1.8	2782	B
33	$\text{CH}_4+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{CH}_3$	9.04E+12	0	24641	B
34	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{CH}_3\text{O}$	1.44E+01	3.1	6935	C
35	$\text{CH}_4+\text{CH}_2=\text{CH}_3+\text{CH}_3$	4.30E+12	0	10039	B
36	$\text{CH}_3\text{OH}+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{CH}_2\text{OH}$	3.19E+01	3.2	7172	C
37	$\text{CH}_2\text{O}+\text{CH}_3=\text{CH}_4+\text{HCO}$	7.80E-08	6.1	1967	C
38	$\text{CH}_4+\text{CH}_3\text{O}_2=\text{CH}_3\text{O}_2\text{H}+\text{CH}_3$	1.81E+11	0	18481	B
39	$\text{CH}_4(+\text{M})\Rightarrow\text{CH}_3+\text{H}(+\text{M})$	3.71E+17	-0.6	104888	B
	Low pressure limit: 0.12900E+34 -0.37300E+01	1.07E+05			B
	SRI centering: 0.45000E+00 0.79700E+03	9.79E+02			C
	H2O Enhanced by 3.000E+00				
40	$\text{CH}_3+\text{H}\Rightarrow\text{CH}_4$	8.52E+13	0	0	

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

41	$\text{CH}_3 + \text{H} = \text{CH}_2 + \text{H}_2$	6.03E+13	0	15103	B
42	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	1.32E+14	0	31398	B
43	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3.31E+11	0	8942	B
44	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O}$	7.95E+15	-2.1	624	B
45	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	8.43E+13	0	0	B
46	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{CH}_2 + \text{OH}$	5.00E+13	0	1200	B
47	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}$	5.74E+12	-0.2	13930	B
48	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	3.19E+12	-0.5	10810	B
49	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_2$	7.23E+12	0	2782	C
50	$\text{CH}_3 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	1.81E+13	0	0	B
51	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	2.41E+13	0	0	B
52	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{O}$	2.41E+12	0	0	B
53	$\text{CH}_3 + \text{HCO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	1.21E+14	0	0	B
54	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	2.41E+13	0	0	B
55	$\text{CH}_3(+\text{M}) \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}(+\text{M})$	3.16E+15	0	109720	B
	Low pressure limit: 0.10200E+17 0.00000E+00	9.06E+04			
	H ₂ O Enhanced by 1.850E+01				
56	$\text{H} + \text{CH}_2 \Rightarrow \text{CH}_3$	8.34E+13	0	0	
57	$\text{CH}_3\text{O} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	1.81E+13	0	0	B
58	$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.17E+10	0	1749	C
59	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}$	3.43E+09	1.2	-447	C
60	$\text{CH}_3\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.81E+13	0	0	B
61	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.01E+11	0	0	B
62	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH}$	6.03E+13	0	0	B
63	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH}$	3.01E+11	0	4074	B
64	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.81E+13	0	0	B
65	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCO}$	1.02E+11	0	2981	B
66	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	2.41E+13	0	0	B
67	$\text{CH}_3\text{O} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	9.04E+13	0	0	B
68	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CO} = \text{CH}_3 + \text{CO}_2$	1.57E+13	0	11804	B
69	$\text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	3.01E+11	0	0	B
70	$\text{CH}_3\text{O}(+\text{M}) \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}(+\text{M})$	1.60E+14	0	25096	B

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	Low pressure limit:	0.54200E+14	0.00000E+00	1.35E+04		C
	H2O	Enhanced by	1.540E+01			
71	CH2O+H=>CH3O			2.31E+12	0	0
72	CH3OH+H=CH3O+H2			4.00E+13	0	6095
73	CH3OH+H=H2+CH2OH			8.18E+13	0	7592
74	CH3OH+H=CH3+H2O			1.00E+13	0	5300
75	CH3OH+O2=CH2OH+HO2			2.05E+13	0	44911
76	CH3OH+O=OH+CH2OH			1.72E+13	0	4914
77	CH3OH+O=OH+CH3O			1.00E+13	0	4684
78	CH3OH+HO2=H2O2+CH2OH			9.64E+10	0	12579
79	CH3OH+CH2=CH3+CH2OH			3.19E+01	3.2	7172
80	CH3OH+CH2=CH3+CH3O			1.44E+01	3.1	6935
81	CH2O+CH2OH=CH3OH+HCO			5.49E+03	2.8	5862
82	CH3OH+CH3O2=CH3O2H+CH2OH			1.81E+12	0	13712
83	CH3OH(+M)=>CH2OH+H(+M)			4.25E+15	0	90895
	Low pressure limit:	0.16600E+17	0.00000E+00	6.57E+04		C
	TROE centering:	0.82000E+00	0.20000E+03	1.44E+03		B
84	CH2OH+H=>CH3OH			3.46E+15	0	0
85	CH3OH(+M)=>CH3+OH(+M)			1.28E+16	0	90895
	Low pressure limit:	0.49700E+17	0.00000E+00	6.57E+04		C
	TROE centering:	0.82000E+00	0.20000E+03	1.44E+03		B
86	CH3+OH=>CH3OH			3.31E+13	0	0
87	CH2+H=H2+CH			6.03E+12	0	-1788
88	CH2+O2=CO+H2O			2.41E+11	0	0
89	CH2+O2=CH2O+O			3.29E+21	-3.3	2868
90	CH2+O2=HCO+OH			4.30E+10	0	-500
91	CH2+O2=CO+OH+H			8.60E+10	0	-500
92	CH2+O2=CO2+H2			2.63E+21	-3.3	2868
93	CH2+O2=CO2+H+H			3.29E+22	-3.3	2868
94	CH2+O=CO+H2			6.00E+13	0	0
95	CH2+O=CH+OH			3.00E+14	0	11923
96	CH2+O=HCO+H			3.02E+13	0	0

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

97	$\text{CH}_2 + \text{O} = \text{CO} + \text{H} + \text{H}$	7.26E+13	0	0	B
98	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	1.81E+13	0	0	B
99	$\text{CH}_2 + \text{OH} = \text{CH} + \text{H}_2\text{O}$	4.50E+13	0	3000	B
100	$\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	6.03E+09	0	0	B
101	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2 = \text{CH}_3 + \text{CH}$	2.40E+14	0	9936	B
102	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$	6.03E+09	0	0	B
103	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.21E+12	0	0	B
104	$\text{CH}_2 + \text{HCO} = \text{CH}_3 + \text{CO}$	1.81E+13	0	0	B
105	$\text{CH}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	2.35E+10	0	0	B
106	$\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	1.81E+13	0	0	B
107	$\text{CH}_2(+\text{M}) \Rightarrow \text{CH} + \text{H}(+\text{M})$	3.16E+15	0	101560	B
	Low pressure limit: 0.40000E+16 0.00000E+00	8.31E+04			B
108	$\text{CH} + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2$	7.33E+18	0	0	
109	$\text{CH}_2\text{O}(+\text{M}) \Rightarrow \text{H} + \text{HCO}(+\text{M})$	3.59E+14	0	89680	B
	Low pressure limit: 0.16300E+37 -0.55400E+01	9.67E+04			C
	H_2O Enhanced by 1.850E+01				
110	$\text{H} + \text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	2.22E+12	0	0	
111	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{HCO}$	1.26E+08	1.6	2166	C
112	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{HO}_2$	6.03E+13	0	40658	B
113	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{HCO} + \text{OH}$	4.16E+11	0.6	2762	B
114	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} = \text{H} + \text{CO} + \text{OH}$	6.03E+13	0	0	B
115	$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	1.99E+12	0	11665	B
116	$\text{CH}_2\text{O}(+\text{M}) \Rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}(+\text{M})$	3.16E+13	0	26280	B
	Low pressure limit: 0.40800E+37 -0.55400E+01	9.67E+04			C
	H_2O Enhanced by 1.850E+01				
117	$\text{H}_2 + \text{CO} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}$	4.93E-09	0	0	
118	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{OH}$	9.64E+13	0	0	B
119	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$	6.03E+12	0	0	B
120	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	4.22E+13	0	0	B
121	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.21E+13	0	0	B
122	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$	4.82E+12	0	0	B
123	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$	1.21E+14	0	0	B

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

124	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O}$	1.81E+14	0	0	B
125	$\text{CH}_2\text{OH} (+\text{M}) \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} (+\text{M})$	7.00E+14	0	29637	B
	Low pressure limit: 0.45100E+26 -0.25000E+01	3.42E+04			B
126	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$	1.71E+14	0	0	B
127	$\text{CH} + \text{H}_2 = \text{CH}_3$	3.61E+10	0	-1463	B
128	$\text{CH} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	B
129	$\text{CH} + \text{O} = \text{CO} + \text{H}$	3.97E+13	0	0	B
130	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{O}$	3.30E+13	0	0	B
131	$\text{CH} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{OH}$	5.00E+13	0	0	B
132	$\text{CH} + \text{CO}_2 = \text{HCO} + \text{CO}$	3.40E+12	0	690	B
133	$\text{CH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OH}$	5.71E+12	0	-755	B
134	$\text{HCO} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CO}$	9.04E+13	0	0	B
135	$\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{HO}_2$	5.12E+13	0	1689	B
136	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO} + \text{OH}$	3.01E+13	0	0	B
137	$\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}$	3.01E+13	0	0	B
138	$\text{HCO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	1.02E+14	0	0	B
139	$\text{HCO} + \text{HCO} = \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	3.01E+13	0	0	B
140	$\text{CO} + \text{H} (+\text{M}) \Rightarrow \text{HCO} (+\text{M})$	1.18E+11	0	2720	F
	Low pressure limit: 0.63100E+21 -0.18200E+01	3.69E+03			G
141	$\text{HCO} \Rightarrow \text{CO} + \text{H}$	1.82E+06	0	0	B
142	$\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$	2.53E+12	0	47693	B
143	$\text{CO} + \text{O} (+\text{M}) \Rightarrow \text{CO}_2 (+\text{M})$	2.21E+14	0	10470	B
	Low pressure limit: 0.61700E+15 0.00000E+00	3.00E+03			B
	H ₂ O Enhanced by 1.200E+01				
144	$\text{CO}_2 \Rightarrow \text{CO} + \text{O}$	7.05E-21	0	0	
145	$\text{CO} + \text{OH} \Rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$	3.35E+10	0	0	
146	$\text{HOCO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{H} + \text{CO}_2 (+\text{M})$	1.74E+12	0.3	32928	B
	Low pressure limit: 0.22900E+27 -0.30200E+01	3.51E+04			B
	SRI centering: 0.24900E+01 0.57550E+04	1.60E+03			
147	$\text{HOCO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$	4.09E+12	0.5	33981	C
	Low pressure limit: 0.21900E+24 -0.18900E+01	3.53E+04			B
	SRI centering: 0.13700E+01 0.41100E+04	2.68E+03			

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

148	$\text{H} + \text{CO}_2 \Rightarrow \text{HOCO}$	2.50E+07	0	0	
149	$\text{OH} + \text{CO} \Rightarrow \text{HOCO}$	1.53E+12	0	0	
150	$\text{HOCO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	8.73E+11	0	0	C
151	$\text{HOCO} + \text{HO}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$	1.00E+12	0	0	B
152	$\text{HOCO} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	3.61E+06	1.5	-497	B
153	$\text{CO} + \text{HO}_2 = \text{OH} + \text{CO}_2$	1.51E+14	0	23648	B
154	$\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CO}_2$	4.22E+06	0	0	B
155	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{H}$	3.01E+13	0	26032	B
156	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	9.64E+13	0	0	B
157	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	3.61E+13	0	0	B
158	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{OH} + \text{O}_2$	6.03E+13	0	0	B
159	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	2.47E+11	0	-1570	C
160	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{HO}_2$	2.41E+12	0	9936	B
161	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	5.48E+10	0	-835	C
162	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.59E+10	0	0	
163	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	7.27E+10	0	3720	B
164	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	7.23E+11	0	-258	B
165	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{OH}$	6.00E+14	0	42327	C
166	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6(+\text{M})$	9.22E+16	-1.2	636	E
	Low pressure limit: 0.11400E+37 -0.52460E+01	1.71E+03			E
	TROE centering: 0.40500E+00 0.11200E+04	6.96E+01	0	1.00E+20	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
	H ₂ Enhanced by 2.000E+00				
	CO ₂ Enhanced by 3.000E+00				
	CO Enhanced by 2.000E+00				
167	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0	550	E
168	$\text{CH}_3 + \text{OH} = \text{HCOH} + \text{H}_2$	1.00E+10	0	-415	E
169	$\text{CH}_3 + \text{M} = \text{CH} + \text{H}_2 + \text{M}$	6.90E+14	0	82469	E
170	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2(\text{S}) + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	2.84E+10	1	83871	E
	Low pressure limit: 0.17800E+50 -0.88100E+01	9.34E+04			E
	TROE centering: 0.90000E+00 0.74000E+03	9.80E+02	0	5.10E+08	
	H ₂ O Enhanced by 1.000E+01				

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	H2	Enhanced by	2.000E+00				
	CO2	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
171	CH3OH(+M)=HCOH+H2(+M)			4.20E+09	1.1	85604	E
	Low pressure limit:	0.50200E+48 -0.84020E+01		9.48E+04			
	TROE centering:	0.90000E+00 0.61500E+03		9.15E+02	0	4.62E+08	
	H2O	Enhanced by	1.000E+01				
	H2	Enhanced by	2.000E+00				
	CO2	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
172	CH3OH(+M)=CH2O+H2(+M)			2.03E+09	1	91443	E
	Low pressure limit:	0.97840E+48 -0.84000E+01		1.02E+05			
	TROE centering:	0.90000E+00 0.82500E+03		1.13E+03	0	5.70E+08	
	H2O	Enhanced by	1.000E+01				
	H2	Enhanced by	2.000E+00				
	CO2	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
173	CH3OH+OH=CH2OH+H2O			2.61E+05	2.2	-1344	E
174	CH3OH+OH=CH3O+H2O			2.62E+06	2.1	916	E
175	CH2OH+OH=CH2O+H2O			1.00E+13	0	0	E
176	HCOH+OH=HCO+H2O			2.00E+13	0	0	E
177	HCOH+H=CH2O+H			2.00E+14	0	0	E
178	HCOH+O=CO+OH+H			8.00E+13	0	0	E
179	HCOH+O2=CO+OH+OH			1.00E+13	0	0	E
180	HCOH+O2=CO2+H2O			1.00E+13	0	0	E
181	HCOH=CH2O			2.10E+19	-3.1	31700	E
182	CH2+CH3=C2H4+H			4.00E+13	0	0	E
183	CH2+CH2=C2H2+H+H			4.00E+13	0	0	E
184	CH2+HCCO=C2H3+CO			3.00E+13	0	0	E
185	CH2+C2H2=H2CCCH+H			1.20E+13	0	6600	E
186	CH2(S)+M=CH2+M			1.00E+13	0	0	E
	H	Enhanced by	1.200E+01				

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	C2H2	Enhanced by	4.000E+00				
	H2O	Enhanced by	3.000E+00				
187	CH2(S)+CH4=CH3+CH3		4.00E+13	0	0		E
188	CH2(S)+C2H6=CH3+C2H5		1.20E+14	0	0		E
189	CH2(S)+O2=CO+OH+H		7.00E+13	0	0		E
190	CH2(S)+H2=CH3+H		7.00E+13	0	0		E
191	CH2(S)+C2H2=H2CCCH+H		1.50E+14	0	0		E
192	CH2(S)+C2H4=AC3H5+H		1.30E+14	0	0		E
193	CH2(S)+O=CO+H+H		3.00E+13	0	0		E
194	CH2(S)+OH=CH2O+H		3.00E+13	0	0		E
195	CH2(S)+H=CH+H2		3.00E+13	0	0		E
196	CH2(S)+CO2=CH2O+CO		3.00E+12	0	0		E
197	CH2(S)+CH3=C2H4+H		2.00E+13	0	0		E
198	CH2(S)+CH2CO=C2H4+CO		1.60E+14	0	0		E
199	CH+H2O=CH2O+H		1.17E+15	-0.8	0		E
200	CH+CH2O=CH2CO+H		9.46E+13	0	-515		E
201	CH+C2H2=C3H2+H		1.00E+14	0	0		E
202	CH+CH2=C2H2+H		4.00E+13	0	0		E
203	CH+CH3=C2H3+H		3.00E+13	0	0		E
204	CH+CH4=C2H4+H		6.00E+13	0	0		E
205	HCOOH+M=CO+H2O+M		2.09E+14	0	40400		E
206	HCOOH+M=CO2+H2+M		1.35E+15	0	60600		E
207	HCOOH+OH=CO2+H2O+H		2.62E+06	2.1	916		E
208	HCOOH+OH=CO+H2O+OH		1.85E+07	1.5	-962		E
209	HCOOH+H=CO2+H2+H		4.24E+06	2.1	4868		E
210	HCOOH+H=CO+H2+OH		6.06E+13	-0.3	2988		E
211	HCOOH+CH3=CH4+CO+OH		3.90E-07	5.8	2200		E
212	HCOOH+HO2=CO+H2O2+OH		2.40E+19	-2.2	14030		E
213	HCOOH+O=CO+OH+OH		1.77E+18	-1.9	2975		E
214	C2H5OH(+M)=CH3+CH2OH(+M)		5.94E+23	-1.7	91163		E
	Low pressure limit:	0.28800E+86 -0.18900E+02	1.10E+05				
	TROE centering:	0.50000E+00 0.20000E+03	8.90E+02	0	4.60E+08		

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
	H2	Enhanced by	2.000E+00				
	CO2	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
215	C2H5OH(+M)=C2H5+OH(+M)			1.25E+23	-1.5	96005	E
	Low pressure limit: 0.32520E+86 -0.18810E+02			1.15E+05			E
	TROE centering: 0.50000E+00 0.30000E+03			9.00E+02	0	5.00E+08	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
	H2	Enhanced by	2.000E+00				
	CO2	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
216	C2H5OH(+M)=C2H4+H2O(+M)			2.79E+13	0.1	66136	E
	Low pressure limit: 0.25700E+84 -0.18850E+02			8.65E+04			E
	TROE centering: 0.70000E+00 0.35000E+03			8.00E+02	0	3.80E+08	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
217	C2H5OH(+M)=CH3HCO+H2(+M)			7.24E+11	0.1	91007	E
	Low pressure limit: 0.44600E+88 -0.19420E+02			1.16E+05			E
	TROE centering: 0.90000E+00 0.90000E+03			1.10E+03	0	3.50E+08	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
218	C2H5OH+OH=C2H4OH+H2O			1.74E+11	0.3	600	E
219	C2H5OH+OH=CH3CHOH+H2O			4.64E+11	0.1	0	E
220	C2H5OH+OH=CH3CH2O+H2O			7.46E+11	0.3	1634	E
221	C2H5OH+H=C2H4OH+H2			1.23E+07	1.8	5098	E
222	C2H5OH+H=CH3CHOH+H2			2.58E+07	1.6	2827	E
223	C2H5OH+H=CH3CH2O+H2			1.50E+07	1.6	3038	E
224	C2H5OH+O=C2H4OH+OH			9.41E+07	1.7	5459	E
225	C2H5OH+O=CH3CHOH+OH			1.88E+07	1.9	1824	E
226	C2H5OH+O=CH3CH2O+OH			1.58E+07	2	4448	E
227	C2H5OH+CH3=C2H4OH+CH4			2.19E+02	3.2	9622	E
228	C2H5OH+CH3=CH3CHOH+CH4			7.28E+02	3	7948	E
229	C2H5OH+CH3=CH3CH2O+CH4			1.45E+02	3	7649	E
230	C2H5OH+HO2=CH3CHOH+H2O2			8.20E+03	2.5	10750	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

231	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.23E+04	2.5	15750	E
232	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.50E+12	0	24000	E
233	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	1.16E+35	-5.9	25274	E
234	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	1.35E+38	-7	23800	E
235	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	4.00E+10	0	1100	E
236	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{CO} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2$	4.68E+02	3.2	5380	E
237	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	3.00E+13	0	0	E
238	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0	0	E
239	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	E
240	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	4.82E+14	0	5017	E
	Declared duplicate reaction...				
241	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2$	8.43E+15	-1.2	0	
	Declared duplicate reaction...				
242	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	E
243	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	1.00E+14	0	0	E
244	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0	0	E
245	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	3.00E+13	0	0	E
246	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} + \text{OH}$	4.00E+13	0	0	E
247	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	5.00E+12	0	0	E
248	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{M} = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	1.00E+14	0	25000	E
249	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	9.24E+06	1.5	-962	E
250	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.72E+05	2.4	815	E
251	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{HCOOH}$	3.00E+15	-1.1	0	E
252	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	1.77E+18	-1.9	2975	E
253	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH}$	3.72E+13	-0.2	3556	E
254	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	4.66E+13	-0.3	2988	E
255	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$	1.85E+12	0.4	5359	E
256	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_4$	3.90E-07	5.8	2200	E
257	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_4$	2.45E+01	3.1	5727	E
258	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.40E+19	-2.2	14030	E
259	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.32E+11	0.4	14864	E
260	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{HO}_2$	1.00E+14	0	42200	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

261	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_4$	5.50E-01	4	8300	E
262	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	5.40E+02	3.5	5210	E
263	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	3.00E+07	2	5115	E
264	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	7.23E+06	2	864	E
265	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.25E+14	0	8000	E
266	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	3.00E+13	0	0	E
267	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_6$	3.00E+13	0	0	E
268	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+13	0	0	E
269	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.00E+14	0	0	E
270	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2$	3.00E+12	0	0	E
271	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3.00E+13	0	0	E
272	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	2.89E+28	-5.4	7585	E
273	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	4.90E+11	-0.5	8357	E
274	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	1.29E+12	0	-817	E
275	$\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{O}_2 = \text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1.00E+12	0	-1100	E
276	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	6.00E+10	0	24500	E
277	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2.02E+13	0	5936	E
278	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO}$	1.02E+07	1.9	179	E
279	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	3.39E+06	1.9	179	E
280	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	6.62E+00	3.7	9500	E
281	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	3.36E-07	6	1692	E
282	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5(+\text{M})$	1.08E+12	0.5	1822	E
	Low pressure limit: 0.11120E+35 -0.50000E+01	4.45E+03			E
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-14	9.50E+01	0	2.00E+07	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
	H ₂ Enhanced by 2.000E+00				
	CO ₂ Enhanced by 3.000E+00				
	CO Enhanced by 2.000E+00				
283	$\text{C}_2\text{H}_4(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2(+\text{M})$	1.80E+14	0	87000	E
	Low pressure limit: 0.15000E+16 0.00000E+00	5.54E+04			E
284	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4(+\text{M})$	6.10E+12	0.3	280	E
	Low pressure limit: 0.98000E+30 -0.38600E+01	3.32E+03			E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	TROE centering:	0.78200E+00	0.20800E+03	2.66E+03	0	6.10E+08	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
285	C2H3+H=C2H2+H2			9.00E+13	0	0	E
286	C2H3+O=CH2CO+H			3.00E+13	0	0	E
287	C2H3+O2=CH2O+HCO			1.70E+29	-5.3	6500	E
288	C2H3+O2=CH2HCO+O			5.50E+14	-0.6	5260	E
289	C2H3+O2=C2H2+HO2			2.12E-06	6	9484	E
290	C2H3+OH=C2H2+H2O			2.00E+13	0	0	E
291	C2H3+C2H=C2H2+C2H2			3.00E+13	0	0	E
292	C2H3+CH=CH2+C2H2			5.00E+13	0	0	E
293	C2H3+CH3=AC3H5+H			4.73E+02	3.7	5677	E
294	C2H3+CH3=C3H6			-4.46E+56	13	13865	E
295	C2H3+CH3=C2H2+CH4			2.00E+13	0	0	E
296	C2H2+OH=C2H+H2O			3.37E+07	2	14000	E
297	C2H2+OH=HCCOH+H			5.04E+05	2.3	13500	E
298	C2H2+OH=CH2CO+H			2.18E-04	4.5	-1000	E
	Declared duplicate reaction...						
299	C2H2+OH=CH2CO+H			2.00E+11	0	0	
	Declared duplicate reaction...						
300	C2H2+OH=CH3+CO			4.83E-04	4	-2000	E
301	HCCOH+H=CH2CO+H			1.00E+13	0	0	E
302	C2H2+O=CH2+CO			6.12E+06	2	1900	E
303	C2H2+O=HCCO+H			1.43E+07	2	1900	E
304	C2H2+O=C2H+OH			3.16E+15	-0.6	15000	E
305	C2H2+CH3=C2H+CH4			1.81E+11	0	17289	E
306	C2H2+O2=HCCO+OH			4.00E+07	1.5	30100	E
307	C2H2+M=C2H+H+M			4.20E+16	0	107000	E
308	C2H2+H(+M)=C2H3(+M)			3.11E+11	0.6	2589	E
	Low pressure limit:	0.22500E+41	-0.72690E+01	6.58E+03			E
	TROE centering:	0.10000E+01	0.10000E-14	6.75E+02	0	1.00E+20	
	H2O	Enhanced by	5.000E+00				
	H2	Enhanced by	2.000E+00				

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	CO ₂	Enhanced by	3.000E+00				
	CO	Enhanced by	2.000E+00				
309	CH ₂ HCO+H=CH ₃ +HCO		5.00E+13	0	0		E
310	CH ₂ HCO+H=CH ₂ CO+H ₂		2.00E+13	0	0		E
311	CH ₂ HCO+O=CH ₂ O+HCO		1.00E+14	0	0		E
312	CH ₂ HCO+OH=CH ₂ CO+H ₂ O		3.00E+13	0	0		E
313	CH ₂ HCO+O ₂ =CH ₂ O+CO+OH		3.00E+10	0	0		E
314	CH ₂ HCO+CH ₃ =C ₂ H ₅ +CO+H		4.90E+14	-0.5	0		E
315	CH ₂ HCO+HO ₂ =CH ₂ O+HCO+OH		7.00E+12	0	0		E
316	CH ₂ HCO+HO ₂ =CH ₃ HCO+O ₂		3.00E+12	0	0		E
317	CH ₂ HCO=CH ₃ +CO		1.17E+43	-9.8	43756		E
318	CH ₂ HCO=CH ₂ CO+H		1.81E+43	-9.6	45868		E
319	CHOCHO(+M)=CH ₂ O+CO(+M)		4.27E+12	0	50600		E
	Low pressure limit:	0.89100E+17	0.00000E+00	4.92E+04			E
320	CHOCHO=CO+CO+H ₂		4.07E+42	-8.5	69278		E
321	CHOCHO+OH=HCO+CO+H ₂ O		1.00E+13	0	0		E
322	CHOCHO+O=HCO+CO+OH		7.24E+12	0	1970		E
323	CHOCHO+H=CH ₂ O+HCO		1.00E+12	0	0		E
324	CHOCHO+HO ₂ =HCO+CO+H ₂ O ₂		1.70E+12	0	10700		E
325	CHOCHO+CH ₃ =HCO+CO+CH ₄		1.74E+12	0	8440		E
326	CHOCHO+O ₂ =HCO+CO+HO ₂		1.00E+14	0	37000		E
327	CH ₃ CO(+M)=CH ₃ +CO(+M)		3.00E+12	0	16722		E
	Low pressure limit:	0.12000E+16	0.00000E+00	1.25E+04			E
328	CH ₂ CO+O=CO ₂ +CH ₂		1.75E+12	0	1350		E
329	CH ₂ CO+H=CH ₃ +CO		2.71E+04	2.8	714		E
330	CH ₂ CO+H=HCCO+H ₂		2.00E+14	0	8000		E
331	CH ₂ CO+O=HCCO+OH		1.00E+13	0	8000		E
332	CH ₂ CO+OH=HCCO+H ₂ O		1.00E+13	0	2000		E
333	CH ₂ CO+OH=CH ₂ OH+CO		3.73E+12	0	-1013		E
334	CH ₂ CO(+M)=CH ₂ +CO(+M)		3.00E+14	0	70980		E
	Low pressure limit:	0.36000E+16	0.00000E+00	5.93E+04			E
335	C ₂ H+H ₂ =C ₂ H ₂ +H		4.09E+05	2.4	864.3		E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

336	$\text{C}_2\text{H} + \text{O} = \text{CH} + \text{CO}$	5.00E+13	0	0	E
337	$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} = \text{HCCO} + \text{H}$	2.00E+13	0	0	E
338	$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	9.04E+12	0	-457	E
339	$\text{HCCO} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CO}$	1.00E+11	0	3000	E
340	$\text{HCCO} + \text{H} = \text{CH}_2(\text{S}) + \text{CO}$	1.00E+14	0	0	E
341	$\text{HCCO} + \text{O} = \text{H} + \text{CO} + \text{CO}$	8.00E+13	0	0	E
342	$\text{HCCO} + \text{O} = \text{CH} + \text{CO}_2$	2.95E+13	0	1113	E
343	$\text{HCCO} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{CO} + \text{O}$	2.50E+08	1	0	E
344	$\text{HCCO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{HCO}$	2.40E+11	0	-854	E
345	$\text{HCCO} + \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	5.00E+13	0	0	E
346	$\text{HCCO} + \text{HCCO} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	1.00E+13	0	0	E
347	$\text{HCCO} + \text{OH} = \text{C}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.00E+13	0	0	E
348	$\text{C}_2\text{O} + \text{H} = \text{CH} + \text{CO}$	1.00E+13	0	0	E
349	$\text{C}_2\text{O} + \text{O} = \text{CO} + \text{CO}$	5.00E+13	0	0	E
350	$\text{C}_2\text{O} + \text{OH} = \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	2.00E+13	0	0	E
351	$\text{C}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO} + \text{CO} + \text{O}$	2.00E+13	0	0	E
352	$\text{C}_3\text{H}_8(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3(+\text{M})$	7.90E+22	-1.8	88629	E
	Low pressure limit: 0.72370E+28 -0.28800E+01	6.74E+04			E
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-14	1.50E+03	0	1.00E+20	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
	CO ₂ Enhanced by 3.000E+00				
	CO Enhanced by 2.000E+00				
	H ₂ Enhanced by 2.000E+00				
353	$\text{IC}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	3.00E+12	0	0	E
354	$\text{NC}_3\text{H}_7 + \text{HO}_2 = \text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$	3.00E+12	0	0	E
355	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2 = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}_2$	4.76E+04	2.5	16492	E
356	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2 = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}_2$	9.64E+03	2.6	13909	E
357	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	3.16E+07	1.8	934	E
358	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{OH} = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O}$	7.08E+06	1.9	-159	E
359	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{OH}$	3.73E+06	2.4	5504	E
360	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O} = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{OH}$	5.48E+05	2.5	3139	E
361	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1.30E+06	2.4	4471	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

362	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H}_2$	1.33E+06	2.5	6756	E
363	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	9.04E-01	3.6	7153	E
364	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{CH}_4$	1.51E+00	3.5	5480	E
365	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.00E+03	3.1	8830	E
366	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_3 = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_4$	6.00E+02	3.3	10500	E
367	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{IC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6$	1.51E+00	3.5	7470	E
368	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_2\text{H}_5 = \text{NC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_6$	9.03E-01	3.6	9140	E
369	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{AC}_3\text{H}_5 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{NC}_3\text{H}_7$	2.35E+02	3.3	19842	E
370	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{AC}_3\text{H}_5 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{IC}_3\text{H}_7$	7.83E+01	3.3	18169	E
371	$\text{NC}_3\text{H}_7(+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3(+\text{M})$	1.23E+13	-0.1	30202	E
	Low pressure limit: 0.54850E+50 -0.10000E+02	3.58E+04			E
	TROE centering: 0.21700E+01 0.10000E-14	2.51E+02	0	1.19E+08	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
	H ₂ Enhanced by 2.000E+00				
	CO ₂ Enhanced by 3.000E+00				
	CO Enhanced by 2.000E+00				
372	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}(+\text{M}) = \text{IC}_3\text{H}_7(+\text{M})$	5.70E+09	1.2	874	E
	Low pressure limit: 0.16400E+55 -0.11100E+02	9.36E+03			E
	TROE centering: 0.10000E+01 0.10000E-14	2.60E+02	0	3.00E+08	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
	H ₂ Enhanced by 2.000E+00				
	CO ₂ Enhanced by 3.000E+00				
	CO Enhanced by 2.000E+00				
373	$\text{IC}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$	1.88E+20	-2.7	7109	E
374	$\text{NC}_3\text{H}_7 + \text{O}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2$	3.83E+26	-4.4	7724	E
375	$\text{IC}_3\text{H}_7 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	5.00E+13	0	0	E
376	$\text{NC}_3\text{H}_7 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3$	1.00E+14	0	0	E
377	$\text{C}_3\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	2.50E+12	0	70000	E
378	$\text{C}_3\text{H}_6 = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	3.00E+13	0	80000	E
379	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_6$	1.00E+14	0	0	E
380	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_6$	1.00E+14	0	0	E
381	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}_2$	9.64E+03	2.6	13910	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

382	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	3.12E+06	2	-298	E
383	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	1.11E+06	2	1451	E
384	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{OH} = \text{PC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	2.11E+06	2	2778	E
385	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} = \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} + \text{H}$	5.01E+07	1.8	76	E
386	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{HCO}$	1.58E+07	1.8	-1216	E
387	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{OH}$	5.24E+11	0.7	5884	E
388	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} = \text{PC}_3\text{H}_5 + \text{OH}$	1.20E+11	0.7	8959	E
389	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O} = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{OH}$	6.03E+10	0.7	7632	E
390	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	7.23E+12	0	1302	E
391	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	1.73E+05	2.5	2492	E
392	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	4.09E+05	2.5	9794	E
393	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} = \text{PC}_3\text{H}_5 + \text{H}_2$	8.04E+05	2.5	12284	E
394	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}_2$	3.00E+12	0	0	E
395	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	2.22E+00	3.5	5675	E
396	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{SC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	8.43E-01	3.5	11656	E
397	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3 = \text{PC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_4$	1.35E+00	3.5	12848	E
398	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HCO} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_2\text{O}$	1.08E+07	1.9	17010	E
399	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	4.00E+06	2	0	E
400	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{OH}$	7.60E+08	1.5	8500	E
401	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2$	2.00E+05	2.5	2500	E
402	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$	2.00E+13	0	2000	E
403	$\text{CH}_3\text{CHCO} + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{HCO} + \text{CO}$	3.00E+07	2	0	E
404	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	E
405	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{OH}$	7.24E+12	0	1970	E
406	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO} + \text{H}$	5.01E+07	1.8	76	E
407	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H} = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{H}_2$	3.98E+13	0	4200	E
408	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$	2.00E+13	0	3500	E
409	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHCO} + \text{HO}_2$	3.00E+13	0	36000	E
410	$\text{CH}_2\text{CHCO} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	1.00E+14	0	34000	E
411	$\text{CH}_2\text{CHCO} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}_2$	1.00E+14	0	0	E
412	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{OH}$	1.82E+13	-0.4	22859	E
413	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{HO}_2$	4.99E+15	-1.4	22428	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

414	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{HCO} + \text{CH}_2\text{O}$	1.06E+10	0.3	12838	E
415	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	2.78E+25	-4.8	15468	E
416	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{HO}_2 = \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{OH}$	1.00E+13	0	0	E
417	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{HO}_2$	4.00E+10	0	1100	E
418	$\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O} + \text{CO} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CO}_2$	4.68E+02	3.2	5380	E
419	$\text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H}(+\text{M}) = \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}(+\text{M})$	5.40E+11	0.5	2600	E
	Low pressure limit: 0.15000E+31 -0.48000E+01	5.56E+03			E
	TROE centering: 0.78000E+00 0.94000E+02	1.56E+03	0	4.20E+08	
	H ₂ O Enhanced by 5.000E+00				
420	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{OH} = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	E
421	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	5.00E+13	0	0	E
422	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_6$	1.88E+26	-3.6	5468	E
423	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_2\text{CHCHO} + \text{H}$	1.81E+14	0	0	E
424	$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3 = \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_4$	3.02E+12	-0.3	-131	E
425	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{HCO} + \text{HCO}$	1.09E+23	-3.3	3892	E
426	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H} + \text{O}$	1.60E+15	-0.8	3135	E
427	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_3\text{CHCO} + \text{H}$	1.00E+14	0	0	E
428	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	2.00E+13	0	0	E
429	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{OH} = \text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+13	0	0	E
430	$\text{PC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}$	1.00E+14	0	0	E
431	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{AC}_3\text{H}_5 + \text{H}$	1.00E+14	0	0	E
432	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$	1.09E+22	-3.3	3892	E
433	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{O} = \text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3$	1.00E+14	0	0	E
434	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{H} = \text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$	4.00E+13	0	0	E
435	$\text{SC}_3\text{H}_5 + \text{OH} = \text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0	0	E
436	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	2.00E+07	2	5000	E
437	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	1.34E+07	1.9	179	E
438	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2	1000	E
439	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_4$	1.50E+00	3.5	5600	E
440	$\text{AC}_3\text{H}_4 = \text{PC}_3\text{H}_4$	1.48E+13	0	60401	E
441	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2$	2.00E+07	2	5000	E
442	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	1.50E+13	0	2102	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

443	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2	1000	E
444	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_4$	1.50E+00	3.5	5600	E
445	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	5.12E+10	1	2060	E
446	$\text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M}) = \text{SC}_3\text{H}_5(+\text{M})$	6.50E+12	0	2000	E
	Low pressure limit: 0.84500E+40 -0.72700E+01	6.58E+03			E
447	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M}) = \text{AC}_3\text{H}_5(+\text{M})$	1.20E+11	0.7	3007	E
	Low pressure limit: 0.55600E+34 -0.50000E+01	4.45E+03			E
448	$\text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}(+\text{M}) = \text{SC}_3\text{H}_5(+\text{M})$	8.49E+12	0	2000	E
	Low pressure limit: 0.11100E+35 -0.50000E+01	4.45E+03			E
449	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{CO} + \text{HCO}$	3.00E+10	0	2868	E
450	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{C}_2\text{H}$	1.40E+14	0	0	E
451	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2$	5.00E+13	0	1000	E
452	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{OH} = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+13	0	0	E
453	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{CH}_3 = \text{C}_3\text{H}_2 + \text{CH}_4$	2.00E+13	0	0	E
454	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}(+\text{M}) = \text{AC}_3\text{H}_4(+\text{M})$	1.66E+15	-0.4	0	E
	Low pressure limit: 0.33600E+46 -0.85200E+01	6.29E+03			E
	H ₂ O Enhanced by	5.000E+00			
	H ₂ Enhanced by	2.000E+00			
	CO ₂ Enhanced by	3.000E+00			
	CO Enhanced by	2.000E+00			
	O ₂ Enhanced by	2.000E+00			
	C ₂ H ₂ Enhanced by	2.000E+00			
455	$\text{H}_2\text{CCCH} + \text{H}(+\text{M}) = \text{PC}_3\text{H}_4(+\text{M})$	1.66E+15	-0.4	0	E
	Low pressure limit: 0.87800E+46 -0.89000E+01	7.97E+03			E
	H ₂ O Enhanced by	5.000E+00			
	H ₂ Enhanced by	2.000E+00			
	CO ₂ Enhanced by	3.000E+00			
	CO Enhanced by	2.000E+00			
	O ₂ Enhanced by	2.000E+00			
	C ₂ H ₂ Enhanced by	2.000E+00			
456	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{HCCO} + \text{CO} + \text{H}$	2.00E+12	0	1000	E
457	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	1.00E+14	0	0	E

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

458	$\text{C}_3\text{H}_2 + \text{OH} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HCO}$	5.00E+13	0	0	E
459	$\text{CH}_3 + \text{O}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{O}_2(+\text{M})$	7.83E+08	1.2	0	H
	Low pressure limit: $0.58100\text{E}+26 - 0.33000\text{E}+01$	0.00E+00			H
460	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{HCO} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO}$	1.20E+11	0	4900	H
461	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{CH}_3\text{CO} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{HCO}$	1.99E+10	0	10000	H
462	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH}$	1.15E+11	0	1280	H
463	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O}$	3.02E+11	0	18160	H
464	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}$	3.55E+09	0	5050	H
465	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} \Rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{CH}_3\text{O}_2$	5.02E+09	0	10100	H
466	$\text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3$	1.00E+10	0	-2700	H
467	$\text{CH}_3\text{CO}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{O}_2$	2.88E+16	-1	37300	H
468	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} + \text{O}_2$	1.00E+12	0	0	H
469	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{OH}$	3.98E+15	0	40000	H
470	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2 + \text{OH}$	2.00E+14	0	40150	H
471	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	1.81E+12	0	0	H
472	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{O}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.01E+11	0	0	H
473	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{OH} + \text{O}_2$	1.00E+12	0	0	H
474	$\text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_3 \Rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{O}_2$	4.78E+12	0	0	H
475	$\text{CH}_3\text{CO}_2(+\text{M}) \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO}_2(+\text{M})$	3.00E+12	0	16722	H
	Low pressure limit: $0.12000\text{E}+17 \quad 0.00000\text{E}+00$	1.25E+04			H
476	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{OH} + \text{O}_2$	1.00E+12	0	0	H
477	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	2.51E+13	0	1000	H
478	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{OH}$	3.01E+13	0	32800	H
479	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$	7.07E+11	0	4000	H
480	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	3.01E+13	0	32800	H
481	$\text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$	7.07E+11	0	4000	H
482	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{O}$	3.01E+13	0	32800	H
483	$\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3.98E+15	0	23000	H
484	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$	3.16E+13	1	14570	H
485	$\text{HCOOH} + \text{HO}_2 = \text{HOCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.40E+19	-2.2	14030	H
486	$\text{HCOOH} + \text{OH} = \text{HOCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.85E+07	1.5	-962	H
487	$\text{HCOOH} + \text{H} = \text{HOCO} + \text{H}_2$	6.06E+13	-0.3	2988	H

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

488	$\text{HCOOH} + \text{CH}_3 = \text{HOCO} + \text{CH}_4$	3.90E-07	5.8	2200	H
489	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHOH} + \text{HO}_2$	2.41E+05	2.5	44054	A
490	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} + \text{HO}_2$	3.61E+05	2.5	47750	A
491	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.20E+05	2.5	52718	A
492	$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.61E+04	2.5	10214	A
493	$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	1.38E+13	0	604	A
494	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.89E+16	-1.5	0	A
	Declared duplicate reaction...				
495	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	7.22E+13	0	3736	
	Declared duplicate reaction...				
496	$\text{CH}_3 + \text{NH}_2(+\text{M}) = \text{CH}_3\text{NH}_2(+\text{M})$	7.15E+12	0.4	0	d
	Low pressure limit: 0.21900E+31 -0.38500E+01	0.00E+00			d
497	$\text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{CH}_3 + \text{NH}_2$	7.34E-07	0	0	
498	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.60E+06	2	238	e
499	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H} = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2$	5.60E+08	1.5	5464	e
500	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{OH}$	3.26E+12	0	1700	e
501	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_3\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$	1.20E+06	2	447	e
502	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{NH} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	9706	e
503	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{NH} + \text{OH}$	2.17E+12	0	1700	e
504	$\text{CH}_3\text{NH}_2(+\text{M}) = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}(+\text{M})$	3.16E+15	0	95600	f
	Low pressure limit: 0.20000E+18 0.00000E+00	8.84E+04			g
505	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H} = \text{CH}_3\text{NH}_2$	1.40E+13	0	0	
506	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_4$	1.50E+06	1.9	9170	e
507	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_3$	2.80E+06	1.9	5494	e
508	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{NH} + \text{CH}_4$	1.60E+06	1.9	8842	e
509	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{NH} + \text{HO}_2$	8.00E+12	0	39000	g
510	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{NH}_3$	3.90E+14	0	11500	g
511	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-1192	e
512	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2$	1.00E+08	2	0	e
513	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{OH}$	1.00E+08	2	0	e
514	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{HO}_2$	1.00E+07	2	9200	e
515	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{O}_2$	1.00E+07	2	1200	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

516	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HO}_2$	1.00E+07	2	10500	e
517	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}$	6.00E+13	0	0	g
518	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{NH}_2$	6.00E+13	0	0	g
519	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+08	2	0	g
520	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{H} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2$	1.00E+08	2	0	g
521	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{O} = \text{H}_2\text{CNH} + \text{OH}$	1.00E+08	2	0	g
522	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{HO}_2$	1.00E+07	2	6300	g
523	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HO}_2$	1.00E+07	2	7600	g
524	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{O} = \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}$	6.00E+13	0	0	g
525	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{OH} = \text{CH}_4 + \text{HNO}$	6.00E+12	0	0	g
526	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{NH}_2$	6.00E+13	0	0	g
527	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{O} + \text{HNO}$	6.00E+12	0	4000	g
528	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NH}$	1.00E+07	2	2800	g
529	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{O} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{H}$	1.00E+07	2	6500	g
530	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2$	1.80E+05	2	14800	g
531	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{O}_2 = \text{HCNH} + \text{HO}_2$	3.16E+08	2	4800	g
532	$\text{CH}_3 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}_2$	6.00E+12	0	16500	g
533	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{H} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2$	3.16E+08	2	8600	g
534	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{O} = \text{H}_2\text{CN} + \text{OH}$	3.16E+08	2	6100	g
535	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{NH} = \text{H}_2\text{CN} + \text{NH}_2$	1.00E+07	2	3700	g
536	$\text{H}_2\text{CN} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{O}_2$	7.87E+04	2	21700	g
537	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{OH} = \text{HCNH} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2	5800	g
538	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{H} = \text{HCNH} + \text{H}_2$	4.76E+34	-4.7	38800	g
539	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{O} = \text{HCNH} + \text{OH}$	3.16E+08	2	10000	g
540	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2	4000	g
541	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O} = \text{HCN} + \text{OH}$	1.00E+07	2	6100	g
542	$\text{H}_2\text{CN} + \text{OH} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+07	2	3700	g
543	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{H}_2$	3.16E+08	2	8600	g
544	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O}_2 = \text{HCN} + \text{HO}_2$	2.67E+04	2	17300	g
545	$\text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_3 = \text{HCN} + \text{CH}_4$	1.00E+07	2	10000	g
546	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NO} = \text{HCN} + \text{HNO}$	1.00E+07	2	4400	g
547	$\text{HCNH} (+\text{M}) \Rightarrow \text{HCN} + \text{H} (+\text{M})$	2.81E+11	0	19040	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	Low pressure limit:	0.66600E+15	0.00000E+00	1.55E+04		e
548	HCN+H=>HCNH	1.79E+11	0	0		
549	HCNH+O2=HCN+HO2	3.16E+08	2	4800		g
550	HCNH+OH=HCN+H2O	1.20E+06	2	-1192		e
551	HCNH+H=HCN+H2	2.40E+08	1.5	-894		e
552	HCNH+O=HCN+OH	1.70E+08	1.5	-894		e
553	CH+N2=HCN+N	3.00E+11	0	13600		g
554	CN+N=C+N2	1.04E+15	-0.5	0		g
555	CH2+N2=HCN+NH	1.00E+13	0	74000		g
556	H+HCN(+M)=>H2CN(+M)	3.31E+13	0	4844		h
	Low pressure limit:	0.16000E+25	-0.27300E+01	7.66E+03		h
	H2O	Enhanced by	6.000E+00			
557	H2CN=>H+HCN	5.58E+15	0	0		
558	C+NO=CN+O	1.10E+14	0	0		g
559	CH+NO=HCN+O	1.10E+14	0	0		g
560	CH2+NO=HCNO+H	1.39E+12	0	-1100		g
561	CH3+NO=H2CN+OH	1.00E+11	0	15000		g
562	HCNO+H=HCN+OH	1.00E+14	0	12000		g
563	CH2+N=HCN+H	5.00E+13	0	0		g
564	CH+N=CN+H	1.30E+13	0	0		g
565	CO2+N=NO+CO	1.90E+11	0	3400		g
566	CH3+N=H2CN+H	7.10E+13	0	0		g
567	OH+HCN=HOCN+H	5.85E+04	2.4	12500		g
568	OH+HCN=HNCO+H	5.92E-06	4.7	-493		g
569	OH+HCN=NH2+CO	7.83E-04	4	4000		g
570	HCN+O=NCO+H	1.38E+04	2.6	5000		g
571	HCN+O=NH+CO	3.45E+03	2.6	5000		g
572	CN+OH=NCO+H	6.00E+13	0	0		g
573	CN+N2O=NCO+N2	1.00E+13	0	0		g
574	C2N2+O=NCO+CN	4.57E+12	0	8900		g
575	C2N2+OH=HOCN+CN	1.86E+11	0	2900		g
576	HO2+NO=NO2+OH	2.11E+12	0	-500		g

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

577	$\text{NO}_2 + \text{H} = \text{NO} + \text{OH}$	8.43E+13	0	0	i
578	$\text{NO}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{O}_2$	1.00E+13	0	600	g
579	$\text{NCO} + \text{H} = \text{NH} + \text{CO}$	5.36E+13	0	0	g
580	$\text{NCO} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{CO}$	2.00E+13	0	0	g
581	$\text{NCO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{CO} + \text{H}$	2.23E+05	2	16300	g
582	$\text{NH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}$	2.00E+13	0	0	g
583	$\text{NH} + \text{OH} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$	2.00E+09	1.2	0	j
584	$\text{NH} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{H}$	3.00E+13	0	0	g
585	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}$	4.50E+13	0	0	j
586	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NH} + \text{OH}$	6.75E+12	0	0	g
587	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	6.36E+05	2.4	10200	g
588	$\text{NNH} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{HNO}$	5.00E+13	0	0	g
589	$\text{NNH} + \text{H} = \text{N}_2 + \text{H}_2$	1.00E+14	0	0	g
590	$\text{NNH} + \text{OH} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.00E+13	0	0	g
591	$\text{NNH} + \text{NH}_2 = \text{N}_2 + \text{NH}_3$	5.00E+13	0	0	g
592	$\text{NNH} + \text{NH} = \text{N}_2 + \text{NH}_2$	5.00E+13	0	0	g
593	$\text{HNO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{H} + \text{NO} (+\text{M})$	1.04E+15	-0.4	49480	h
	Low pressure limit: 0.60200E+22 -0.16100E+01	5.09E+04			h
	H ₂ O Enhanced by 1.000E+01				
594	$\text{H} + \text{NO} \Rightarrow \text{HNO}$	9.18E+12	0	0	
595	$\text{HNO} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	4.82E+13	0	994	h
596	$\text{HNO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NO}$	2.00E+13	0	1000	g
597	$\text{N} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}$	3.00E+13	0	200	k
598	$\text{N} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{O}$	6.40E+09	1	6300	g
599	$\text{N} + \text{OH} = \text{NO} + \text{H}$	3.80E+13	0	0	g
600	$\text{CN} + \text{H}_2 = \text{HCN} + \text{H}$	3.60E+08	1.6	3000	g
601	$\text{CN} + \text{HCN} = \text{C}_2\text{N}_2 + \text{H}$	1.50E+07	1.7	200	g
602	$\text{CN} + \text{NO}_2 = \text{NCO} + \text{NO}$	2.40E+13	0	-400	g
603	$\text{CN} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCN} + \text{OH}$	7.83E+12	0	7470	l
604	$\text{HCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{OH}$	2.70E+09	1.6	29200	g
605	$\text{CN} + \text{O} = \text{CO} + \text{N}$	7.70E+13	0	0	g
606	$\text{CN} + \text{O}_2 = \text{NCO} + \text{O}$	7.50E+12	0	-400	g

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

607	$\text{NCN} + \text{H} = \text{HCN} + \text{N}$	1.00E+14	0	0	g
608	$\text{NCN} + \text{O} = \text{CN} + \text{NO}$	1.00E+14	0	0	g
609	$\text{NCN} + \text{OH} = \text{HCN} + \text{NO}$	5.00E+13	0	0	g
610	$\text{NCN} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{NCO}$	1.00E+13	0	0	g
611	$\text{CN} + \text{CO}_2 = \text{NCO} + \text{CO}$	3.70E+06	2.2	26900	g
612	$\text{CN} + \text{NO} = \text{NCO} + \text{N}$	1.00E+14	0	42100	g
613	$\text{CN} + \text{HNO} = \text{HCN} + \text{NO}$	1.80E+13	0	0	g
614	$\text{CN} + \text{HONO} = \text{HCN} + \text{NO}_2$	1.20E+13	0	0	g
615	$\text{CN} + \text{N}_2\text{O} = \text{NCN} + \text{NO}$	3.80E+03	2.6	3700	g
616	$\text{HOCN} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	6.40E+05	2	2600	g
617	$\text{HOCN} + \text{O} = \text{NCO} + \text{OH}$	1.50E+04	2.6	4000	g
618	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{HNCO} + \text{H}$	2.00E+07	2	2000	g
619	$\text{HNCO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{CO} + \text{NH} (+\text{M})$	6.00E+13	0	99803	l
	Low pressure limit: 0.30900E+29 -0.30600E+01	1.02E+05			l
	H ₂ O Enhanced by 6.000E+00				
620	$\text{CO} + \text{NH} \Rightarrow \text{HNCO}$	3.96E+07	0	0	
621	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{NCO} + \text{OH}$	2.20E+06	2.1	11400	g
622	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{NH} + \text{CO}_2$	9.60E+07	1.4	8500	g
623	$\text{NH} + \text{CO}_2 = \text{HNO} + \text{CO}$	1.00E+07	2	1700	g
624	$\text{HNCO} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	2.20E+07	1.7	3800	g
625	$\text{HNCO} + \text{O} = \text{HNO} + \text{CO}$	1.50E+08	1.6	44000	g
626	$\text{HNCO} + \text{OH} = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}$	6.40E+05	2	2560	l
627	$\text{HNCO} + \text{HO}_2 = \text{NCO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.00E+11	0	29000	g
628	$\text{HNCO} + \text{O}_2 = \text{HNO} + \text{CO}_2$	1.00E+12	0	35000	g
629	$\text{HNCO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NCO}$	5.00E+12	0	6200	g
630	$\text{HNCO} + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{NCO}$	3.00E+13	0	23700	g
631	$\text{HNCO} + \text{CN} = \text{HCN} + \text{NCO}$	1.50E+13	0	0	g
632	$\text{NCO} + \text{OH} = \text{HCO} + \text{NO}$	5.00E+12	0	15000	g
633	$\text{NCO} + \text{O}_2 = \text{NO} + \text{CO}_2$	2.00E+12	0	20000	g
634	$\text{NCO} + \text{O} = \text{NO} + \text{CO}$	4.70E+13	0	0	g
635	$\text{NCO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{N} + \text{CO} (+\text{M})$	1.00E+13	0	107385	f
	Low pressure limit: 0.11400E+24 -0.19500E+01	6.00E+04			l

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	H2O	Enhanced by	6.000E+00				
636	N+CO=>NCO			7.78E-04	0	0	
637	NCO+NO=N2O+CO			6.20E+17	-1.7	800	g
638	NCO+H2=HNCO+H			7.60E+02	3	4000	g
639	NCO+HCO=HNCO+CO			3.60E+13	0	0	g
640	NCO+CH2O=HNCO+HCO			6.00E+12	0	0	g
641	NCO+NO=N2+CO2			7.80E+17	-1.7	800	g
642	NCO+NO2=CO+NO+NO			1.30E+13	0	0	g
643	NCO+NO2=CO2+N2O			5.40E+12	0	0	g
644	NCO+HNO=HNCO+NO			1.80E+13	0	0	g
645	NCO+HONO=HNCO+NO2			3.60E+12	0	0	g
646	NCO+NCO=CO+CO+N2			1.80E+13	0	0	g
647	NCO+CN=NCN+CO			1.80E+13	0	0	g
648	NH3(+M)=>NH2+H(+M)			3.16E+15	0	108171	f
	Low pressure limit:	0.25100E+17	0.00000E+00	9.38E+04			m
649	NH2+H=>NH3			7.88E+06	0	0	
650	NH3+HO2=NH2+H2O2			3.00E+11	0	22000	g
651	NH3+O=NH2+OH			9.40E+06	1.9	6500	g
652	NH2+HO2=H2NO+OH			5.00E+13	0	0	g
653	NH2+NH2=N2H2+H2			8.50E+11	0	0	g
654	NH2+NH2=NH3+NH			5.00E+13	0	10000	g
655	NH2+NH=N2H2+H			5.00E+13	0	0	g
656	NH2+N=N2+H+H			7.20E+13	0	0	g
657	NH2+NO2=N2O+H2O			3.20E+18	-2.2	0	g
658	NH2+NO=NNH+OH			3.50E+10	0.3	-765	e
659	NH2+NO=N2+H2O			4.70E+12	-0.2	-1202	e
660	NH+O2=HNO+O			4.60E+05	2	6500	g
661	NH+H=N+H2			3.00E+13	0	0	g
662	NH+O=NO+H			9.20E+13	0	0	g
663	NH+NH=N2+H+H			2.50E+13	0	0	g
664	NH+NO2=N2O+OH			1.00E+13	0	0	g
665	NNH(+M)=>N2+H(+M)			4.10E+09	1.1	5186	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

	Low pressure limit:	0.83000E+11	0.50000E+00	3.06E+03		e
	H2O	Enhanced by	6.000E+00			
666	N2+H=>NNH			2.66E+08	0	0
667	NO+O(+M)=>NO2(+M)			1.31E+15	-0.8	0
	Low pressure limit:	0.47100E+25	-0.28700E+01	1.55E+03		h
	H2O	Enhanced by	6.000E+00			
668	NO2=>NO+O			1.58E-05	0	0
669	HONO(+M)=>NO+OH(+M)			1.09E+16	-1.2	49680
	Low pressure limit:	0.30000E+31	-0.38000E+01	5.03E+04		h
	H2O	Enhanced by	5.000E+00			
670	NO+OH=>HONO			2.18E+09	0	0
671	HCO+NO=CO+HNO			7.20E+12	0	0
672	NO2+NO2=NO+NO+O2			1.60E+12	0	26100
673	CO+NO2=CO2+NO			9.00E+13	0	33800
674	HCO+NO2=CO+HONO			2.10E+00	3.3	2400
675	HCO+NO2=H+CO2+NO			8.40E+15	-0.8	1900
676	HNO+H=H2+NO			4.40E+11	0.7	700
677	HNO+O=NO+OH			1.00E+13	0	0
678	HNO+O2=NO+HO2			2.00E+13	0	15896
679	HNO+NO=N2O+OH			2.00E+12	0	26000
680	HNO+NO2=HONO+NO			6.00E+11	0	2000
681	HNO+HNO=N2O+H2O			4.00E+12	0	5000
682	HCO+HNO=NO+CH2O			6.00E+11	0	2000
683	H2NO(+M)=>HNO+H(+M)			1.58E+13	0	65028
	Low pressure limit:	0.28000E+25	-0.28300E+01	6.50E+04		e
684	HNO+H=>H2NO			8.06E+10	0	0
685	H2NO+H=HNO+H2			3.00E+07	2	2000
686	H2NO+H=NH2+OH			5.00E+13	0	0
687	H2NO+O=HNO+OH			3.00E+07	2	2000
688	H2NO+OH=HNO+H2O			2.00E+07	2	1000
689	H2NO+NO=HNO+HNO			2.00E+07	2	13000
690	H2NO+NH2=HNO+NH3			3.00E+12	0	1000

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

691	HONO+H=NO ₂ +H ₂	1.20E+13	0	7400	g
692	HONO+O=NO ₂ +OH	1.20E+13	0	6000	g
693	HONO+OH=NO ₂ +H ₂ O	1.30E+10	1	100	g
694	NO ₂ +CH ₂ O=HCO+HONO	7.82E+02	2.8	13730	g
695	N ₂ H ₂ (+M)=NNH+H(+M)	4.13E+13	0	63609	f
	Low pressure limit: 0.15100E+18 0.00000E+00	5.97E+04			e
	H ₂ O Enhanced by 1.500E+01				
696	NNH+H=N ₂ H ₂	5.09E+10	0	0	
697	N ₂ H ₂ +H=NNH+H ₂	5.00E+13	0	1000	g
698	N ₂ H ₂ +O=NH ₂ +NO	1.00E+13	0	1000	g
699	N ₂ H ₂ +O=NNH+OH	2.00E+13	0	1000	g
700	N ₂ H ₂ +OH=NNH+H ₂ O	1.00E+13	0	1000	g
701	N ₂ H ₂ +NH=NNH+NH ₂	1.00E+13	0	1000	g
702	N ₂ H ₂ +NH ₂ =NNH+NH ₃	1.00E+13	0	1000	g
703	N ₂ H ₂ +NO=N ₂ O+NH ₂	3.00E+12	0	0	g
704	N ₂ O+OH=N ₂ +HO ₂	1.30E-02	4.7	36561	e
705	N ₂ O+H=N ₂ +OH	3.30E+10	0	4700	g
706	N ₂ O(+M)=>N ₂ +O(+M)	1.30E+11	0	59620	h
	Low pressure limit: 0.72300E+18 -0.73000E+00	6.28E+04			h
	H ₂ O Enhanced by 1.200E+01				
707	N ₂ +O=>N ₂ O	2.66E+03	0	0	
708	N ₂ O+O=N ₂ +O ₂	1.40E+12	0	10800	g
709	N ₂ O+O=NO+NO	2.90E+13	0	23200	g
710	N ₂ O+CO=N ₂ +CO ₂	2.70E+11	0	20200	g
711	H ₂ CNH(+M)=>HCNH+H(+M)	3.16E+15	0	95700	f
	Low pressure limit: 0.13000E+18 0.00000E+00	6.57E+04			n
712	HCNH+H=H ₂ CNH	9.76E+13	0	0	
713	NCO+HO ₂ =HNCO+O ₂	2.00E+13	0	0	n
714	CH ₃ +NH=H ₂ CN+H ₂	3.50E+13	0	290	o
715	CH ₂ NH ₂ (+M)=>H ₂ CNH+H(+M)	1.89E+13	0	37817	e
	Low pressure limit: 0.84200E+17 0.00000E+00	3.22E+04			e
716	H ₂ CNH+H=>CH ₂ NH ₂	4.32E+12	0	0	

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

717	$\text{CH}_3\text{NH}(+\text{M}) \Rightarrow \text{H}_2\text{CNH} + \text{H}(+\text{M})$	5.94E+12	0	30846	f
	Low pressure limit: 0.94700E+16 0.00000E+00	2.51E+04			o
718	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{H} \Rightarrow \text{CH}_3\text{NH}$	2.37E+12	0	0	
719	$\text{H}_2\text{CNH}(+\text{M}) \Rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}(+\text{M})$	3.16E+15	0	79205	f
	Low pressure limit: 0.13000E+16 0.00000E+00	5.67E+04			o
720	$\text{H}_2\text{CN} + \text{H} \Rightarrow \text{H}_2\text{CNH}$	1.17E+17	0	0	
721	$\text{H}_2\text{CNH}(+\text{M}) \Rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2(+\text{M})$	3.16E+15	0	287	f
	Low pressure limit: 0.33000E+16 0.00000E+00	3.82E+04			o
722	$\text{HCN} + \text{H}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{CNH}$	3.84E+04	0	0	
723	$\text{CH}_3\text{NH}(+\text{M}) = \text{CH}_2\text{NH}_2(+\text{M})$	1.00E+13	0	35000	f
	Low pressure limit: 0.10000E+15 0.00000E+00	2.20E+04			o
724	$\text{NH}_2 + \text{NO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$	5.00E+13	0	24481	p
725	$\text{NH} + \text{O} = \text{N} + \text{OH}$	1.70E+08	1.5	3368	e
726	$\text{NH}_2 + \text{O} = \text{NO} + \text{H}_2$	5.00E+12	0	0	p
727	$\text{NO} + \text{C} = \text{N} + \text{CO}$	2.80E+13	0	0	q
728	$\text{NO} + \text{CH} = \text{CO} + \text{NH}$	5.50E+12	0	0	e
729	$\text{NO} + \text{CH}_2 = \text{HCN} + \text{OH}$	2.90E+14	-0.7	755	e
730	$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{HNO}$	1.30E+14	-0.7	0	q
731	$\text{NO}_2 + \text{CH} = \text{HCO} + \text{NO}$	1.01E+14	0	0	q
732	$\text{NO}_2 + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$	1.30E+13	0	0	q
733	$\text{NO}_2 + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{HNO}_2$	1.20E+13	0	30000	q
734	$\text{N}_2\text{O} + \text{C} = \text{CN} + \text{NO}$	1.00E+13	0	0	q
735	$\text{N} + \text{CH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2$	7.00E+12	0	0	q
736	$\text{N} + \text{CH}_4 = \text{NH} + \text{CH}_3$	1.00E+13	0	24001	q
737	$\text{NH} + \text{CH} = \text{HCN} + \text{H}$	5.00E+13	0	0	q
738	$\text{NH} + \text{CH}_2 = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	q
739	$\text{NH}_2 + \text{CH} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	3.00E+13	0	0	q
740	$\text{NH}_2 + \text{CH}_4 = \text{NH}_3 + \text{CH}_3$	5.79E+12	0	13169	q
741	$\text{CN} + \text{CH}_4 = \text{HCN} + \text{CH}_3$	2.17E+13	0	1224	q
742	$\text{CN} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO}$	1.08E+14	0	8028	q
743	$\text{NCO} + \text{NO} = \text{N}_2 + \text{CO} + \text{O}$	2.35E+12	0	-404	q
744	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{CN} + \text{H}_2\text{O}$	1.00E+12	0	0	q

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

745	HOCN+H=NCO+H2	2.40E+08	1.5	6617	e
746	CH+N2(+M)=>HCNN(+M)	2.65E+25	-5.3	1320	r
	Low pressure limit: 0.13000E+26 -0.31600E+01	7.40E+02			r
	TROE centering: 0.66700E+00 0.23500E+03	2.12E+03			
	H2O Enhanced by 6.000E+00				
747	HCNN=>CH+N2	7.81E+02	0	0	
748	HCNN+O=CO+H+N2	2.20E+13	0	0	r
749	HCNN+O=HCN+NO	2.00E+12	0	0	r
750	HCNN+O2=O+HCO+N2	1.20E+13	0	0	r
751	HCNN+OH=H+HCO+N2	1.20E+13	0	0	r
752	HCNN+H=CH2+N2	1.00E+14	0	0	r
753	NH+H2O=HNO+H2	2.00E+13	0	13850	r
754	NNH+O2=HO2+N2	1.20E+12	-0.3	149	e
755	NNH+O=OH+N2	1.70E+16	-1.2	497	e
756	NNH+CH3=CH4+N2	2.50E+13	0	0	r
757	H+CN(+M)=>HCN(+M)	1.80E+15	-0.5	0	l
	Low pressure limit: 0.86900E+24 -0.22000E+01	1.13E+03			
758	HCN=>H+CN	3.07E-19	0	0	
759	CH+NO=H+NCO	1.62E+13	0	0	r
760	CH+NO=N+HCO	2.46E+13	0	0	r
761	CH2+NO=H+HNCO	3.10E+17	-1.4	1270	r
762	HNCO+OH=NH2+CO2	3.30E+06	1.5	3600	r
763	HCNO+H=H+HNCO	2.10E+15	-0.7	2850	r
764	HCNO+H=NH2+CO	1.70E+14	-0.8	2890	r
765	NO(+M)=>N+O(+M)	3.16E+15	0	150956	e
	Low pressure limit: 0.14000E+16 0.00000E+00	1.48E+05			e
766	N+O=>NO	3.86E+12	0	0	
767	NH3+OH=NH2+H2O	5.00E+07	1.6	954	e
768	NH2+H=NH+H2	4.80E+08	1.5	7940	e
769	N2O+H(+M)=>HNNO(+M)	4.92E+11	0	4650	e
	Low pressure limit: 0.11000E+28 -0.34800E+01	1.08E+04			e
770	HNNO=>N2O+H	4.69E+05	0	0	

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

771	$\text{H}+\text{N}_2\text{O}=\text{NH}+\text{NO}$	8.50E+20	-1.6	35369	e
772	$\text{H}+\text{N}_2\text{O}=\text{NNH}+\text{O}$	2.40E+19	-1.3	47092	e
773	$\text{NH}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{OH}$	1.40E+17	-1.5	1311	e
774	$\text{NH}+\text{NO}=\text{NNH}+\text{O}$	1.70E+14	-0.2	12200	e
775	$\text{NH}+\text{O}_2(+\text{M})\Rightarrow\text{HNOO}(+\text{M})$	5.40E+25	-5	2454	e
	Low pressure limit: 0.30000E+27 -0.40000E+01	2.30E+03			e
776	$\text{HNOO}\Rightarrow\text{NH}+\text{O}_2$	8.05E-16	0	0	
777	$\text{NH}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{OH}$	7.60E+10	0	1530	e
778	$\text{NH}+\text{O}_2=\text{H}+\text{NO}_2$	2.30E+10	0	2484	e
779	$\text{NH}_2+\text{O}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{O}$	2.50E+11	0.5	29586	e
780	$\text{NH}_2+\text{O}_2=\text{HNO}+\text{OH}$	6.20E+07	1.2	35100	e
781	$\text{NH}_2+\text{HO}_2=\text{NH}_3+\text{O}_2$	9.20E+05	1.9	-1152	e
782	$\text{NH}_2+\text{OH}(+\text{M})\Rightarrow\text{H}_2\text{NOH}(+\text{M})$	1.79E+13	0.2	0	e
	Low pressure limit: 0.56000E+35 -0.70200E+01	5.37E+03			e
783	$\text{H}_2\text{NOH}\Rightarrow\text{NH}_2+\text{OH}$	1.56E-04	0	0	
784	$\text{NH}_2+\text{OH}=\text{NH}+\text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	50	e
785	$\text{NH}_2+\text{NO}(+\text{M})\Rightarrow\text{H}_2\text{NNO}(+\text{M})$	1.19E+11	0	-4445	e
	Low pressure limit: 0.23600E+15 0.00000E+00	-5.11E+03			e
786	$\text{H}_2\text{NNO}\Rightarrow\text{NH}_2+\text{NO}$	2.33E+02	0	0	
787	$\text{CH}_3+\text{N}=\text{HCNH}+\text{H}$	1.20E+11	0.5	-368	e
788	$\text{CH}_3+\text{NH}_2=\text{CH}_4+\text{NH}$	2.80E+06	1.9	9210	e
789	$\text{CH}_3+\text{NH}_2=\text{CH}_2+\text{NH}_3$	1.60E+06	1.9	7570	e
790	$\text{CH}_2+\text{NO}=\text{NH}_2+\text{CO}$	2.30E+16	-1.4	1331	e
791	$\text{CH}_2+\text{NO}=\text{H}_2\text{CN}+\text{O}$	8.10E+07	1.4	4113	e
792	$\text{CH}+\text{NO}=\text{OH}+\text{CN}$	3.30E+12	0	0	e
793	$\text{NH}_2+\text{NH}=\text{NH}_3+\text{N}$	9.20E+05	1.9	2444	e
794	$\text{NH}+\text{CH}_3=\text{H}_2\text{CNH}+\text{H}$	4.00E+13	0	0	e
795	$\text{NNH}+\text{O}_2=\text{N}_2\text{O}+\text{OH}$	2.90E+11	-0.3	149	e
796	$\text{NNH}+\text{HO}_2=\text{HNNO}+\text{OH}$	2.40E+13	0	1699	e
797	$\text{NNH}+\text{HO}_2=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}_2$	1.40E+04	2.7	-1600	e
798	$\text{H}_2\text{NN}(+\text{M})\Rightarrow\text{NNH}+\text{H}(+\text{M})$	5.10E+33	-6.5	54215	e
	Low pressure limit: 0.72000E+29 -0.77700E+01	5.08E+04			e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

799	$\text{H}_2\text{NN} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2 + \text{NO}_2$	1.50E+12	0	5961	e
800	$\text{H}_2\text{NN} + \text{H} \Rightarrow \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.80E+10	1	4471	e
801	$\text{H}_2\text{NN} + \text{H} \Rightarrow \text{NNH} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	-894	e
802	$\text{H}_2\text{NN} + \text{O} \Rightarrow \text{NH}_2 + \text{NO}$	3.20E+09	1	2702	e
803	$\text{H}_2\text{NN} + \text{O} \Rightarrow \text{OH} + \text{NNH}$	3.30E+08	1.5	-894	e
804	$\text{H}_2\text{NN} + \text{OH} \Rightarrow \text{H}_2\text{NNO} + \text{H}$	2.00E+12	0	0	e
805	$\text{H}_2\text{NN} + \text{OH} \Rightarrow \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-1192	e
806	$\text{H}_2\text{NN} + \text{CH}_3 \Rightarrow \text{CH}_4 + \text{NNH}$	1.60E+06	1.9	129	e
807	$\text{H}_2\text{NN} + \text{NH}_2 \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{NNH}$	1.80E+06	1.9	-1152	e
808	$\text{H}_2\text{NN} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{NNO} + \text{OH}$	6.60E+05	1.9	7054	e
809	$\text{H}_2\text{NN} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{NNH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.90E+04	2.7	-1600	e
810	$\text{NO}_2 + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NO}$	6.60E+16	-1.4	268	e
811	$\text{HNO} + \text{CH}_3 = \text{NO} + \text{CH}_4$	8.20E+05	1.9	954	e
812	$\text{H}_2\text{NO} (+\text{M}) = \text{HNOH} (+\text{M})$	3.51E+14	0	43960	e
	Low pressure limit: 0.11000E+30 -0.39900E+01	4.40E+04			e
813	$\text{H}_2\text{NO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{O} + \text{NH}_2$	2.00E+13	0	0	e
814	$\text{H}_2\text{NO} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{HNO}$	1.60E+06	1.9	2960	e
815	$\text{H}_2\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.90E+04	2.7	-1600	e
816	$\text{H}_2\text{NO} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{NOH}$	2.90E+04	2.7	-1600	e
817	$\text{HNOH} (+\text{M}) \Rightarrow \text{H} + \text{HNO} (+\text{M})$	1.58E+13	0	55903	e
	Low pressure limit: 0.20000E+25 -0.28400E+01	5.89E+04			e
818	$\text{H} + \text{HNO} \Rightarrow \text{HNOH}$	3.99E+11	0	0	
819	$\text{HNOH} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{OH}$	4.00E+13	0	0	e
820	$\text{HNOH} + \text{H} = \text{HNO} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	378	e
821	$\text{HNOH} + \text{O} = \text{HNO} + \text{OH}$	7.00E+13	0	0	e
822	$\text{HNOH} + \text{OH} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-1192	e
823	$\text{HNOH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_3\text{NH} + \text{OH}$	2.00E+13	0	0	e
824	$\text{HNOH} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{HNO}$	1.60E+06	1.9	2096	e
825	$\text{HNOH} + \text{NH}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{NN} + \text{H}_2\text{O}$	4.60E+19	-1.9	1927	e
826	$\text{HNOH} + \text{NH}_2 = \text{HNO} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	-1150	e
827	$\text{HNOH} + \text{HO}_2 = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.90E+04	2.7	-1600	e
828	$\text{HNOH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NOH} + \text{O}_2$	2.90E+04	2.7	-1600	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

829	$\text{HNOO}(\text{+M}) \Rightarrow \text{OH} + \text{NO}(\text{+M})$	$3.16\text{E}+13$	0	-215	f
	Low pressure limit: $0.15000\text{E}+37 - 0.61800\text{E}+01$	$3.11\text{E}+04$			e
830	$\text{OH} + \text{NO} \Rightarrow \text{HNOO}$	$5.27\text{E}+17$	0	0	
831	$\text{HONO} + \text{H} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	$8.10\text{E}+06$	1.9	3845	e
832	$\text{HONO} + \text{H} = \text{OH} + \text{HNO}$	$5.60\text{E}+10$	0.9	4968	e
833	$\text{HONO} + \text{CH}_3 = \text{NO}_2 + \text{CH}_4$	$8.10\text{E}+05$	1.9	5504	e
834	$\text{HONO} + \text{NH}_2 = \text{NO}_2 + \text{NH}_3$	$9.20\text{E}+05$	1.9	1917	e
835	$\text{HNO}_2(\text{+M}) = \text{HONO}(\text{+M})$	$5.47\text{E}+12$	0	46970	e
	Low pressure limit: $0.14400\text{E}+17 - 0.00000\text{E}+00$	$4.58\text{E}+04$			e
836	$\text{HNO}_2 + \text{H} = \text{H}_2 + \text{NO}_2$	$2.40\text{E}+08$	1.5	4163	e
837	$\text{HNO}_2 + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}_2$	$1.70\text{E}+08$	1.5	2370	e
838	$\text{HNO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{NO}_2$	$1.20\text{E}+06$	2	-795	e
839	$\text{HNO}_2 + \text{NH}_2 = \text{NO}_2 + \text{NH}_3$	$9.20\text{E}+05$	1.9	874	e
840	$\text{HCN}(\text{+M}) = \text{HNC}(\text{+M})$	$2.77\text{E}+12$	0	45472	e
	Low pressure limit: $0.16000\text{E}+27 - 0.32300\text{E}+01$	$4.96\text{E}+04$			e
841	$\text{O} + \text{HNC} = \text{NH} + \text{CO}$	$4.60\text{E}+12$	0	2186	e
842	$\text{OH} + \text{HNC} = \text{HNCO} + \text{H}$	$2.80\text{E}+13$	0	3696	e
843	$\text{HNC} + \text{O}_2 = \text{HNCO} + \text{O}$	$1.50\text{E}+12$	0	4113	e
844	$\text{HNC} + \text{O}_2 = \text{NH} + \text{CO}_2$	$1.60\text{E}+19$	-2.2	1778	e
845	$\text{CN} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{NH}_2$	$9.20\text{E}+12$	0	-358	e
846	$\text{H}_2\text{CN} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{CNO} + \text{OH}$	$3.00\text{E}+13$	0	0	e
847	$\text{H}_2\text{CN} + \text{HO}_2 = \text{HCN} + \text{H}_2\text{O}_2$	$1.40\text{E}+04$	2.7	-1609	e
848	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	$3.00\text{E}+12$	0	5960	e
849	$\text{H}_2\text{CN} + \text{N} = \text{N}_2 + \text{CH}_2$	$6.00\text{E}+13$	0	397	e
850	$\text{H}_2\text{CN} + \text{NH}_2 = \text{HCN} + \text{NH}_3$	$9.20\text{E}+05$	1.9	-1152	e
851	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O} = \text{HNCO} + \text{H}$	$6.00\text{E}+13$	0	0	e
852	$\text{H}_2\text{CN} + \text{O} = \text{HCNO} + \text{H}$	$2.00\text{E}+13$	0	0	e
853	$\text{HCNH} + \text{H} = \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	$2.00\text{E}+13$	0	0	e
854	$\text{HCNH} + \text{O} = \text{HNCO} + \text{H}$	$7.00\text{E}+13$	0	0	e
855	$\text{HCNH} + \text{CH}_3 = \text{HCN} + \text{CH}_4$	$8.20\text{E}+05$	1.9	-1113	e
856	$\text{HCNN} + \text{O}_2 = \text{H} + \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$4.00\text{E}+12$	0	0	e
857	$\text{HCNN} + \text{O}_2 = \text{HCO} + \text{N}_2\text{O}$	$4.00\text{E}+12$	0	0	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

858	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CN} + \text{CH}_4$	8.20E+05	1.9	7123	e
859	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{CN} + \text{NH}_3$	9.20E+05	1.9	4441	e
860	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{CH}_3 = \text{HCNH} + \text{CH}_4$	5.30E+05	1.9	9690	e
861	$\text{H}_2\text{CNH} + \text{NH}_2 = \text{HCNH} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	6090	e
862	$\text{CH}_3\text{NH} + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{CH}_4$	2.40E+06	1.9	-1113	e
863	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} + \text{O}$	6.00E+18	-1.6	30192	e
864	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2$	7.00E+13	0	0	e
865	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_2$	4.00E+13	0	0	e
866	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CNH} + \text{CH}_4$	1.60E+06	1.9	-626	e
867	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{NH}_2 = \text{CH}_3\text{NH} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	7143	e
868	$\text{NCO} + \text{O} = \text{N} + \text{CO}_2$	8.00E+12	0	2504	e
869	$\text{NCO} + \text{OH} = \text{HON} + \text{CO}$	5.30E+12	-0.1	5126	e
870	$\text{NCO} + \text{CH}_4 = \text{HNCO} + \text{CH}_3$	9.80E+12	0	8127	e
871	$\text{HCNO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{HCN} + \text{O} (+\text{M})$	3.16E+15	0	49737	e
	Low pressure limit: 0.59000E+32 -0.58500E+01	6.19E+04			e
872	$\text{HCN} + \text{O} \Rightarrow \text{HCNO}$	2.86E+07	0	0	
873	$\text{HCNO} + \text{H} = \text{HOCN} + \text{H}$	1.40E+11	-0.2	2484	e
874	$\text{HCNO} + \text{O} = \text{HCO} + \text{NO}$	7.00E+13	0	0	e
875	$\text{HCNO} + \text{OH} = \text{HCOH} + \text{NO}$	4.00E+13	0	0	e
876	$\text{HOCN} + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{CO}$	1.20E+08	0.6	2076	e
877	$\text{HOCN} + \text{CH}_3 = \text{CH}_4 + \text{NCO}$	8.20E+05	1.9	6617	e
878	$\text{HOCN} + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NCO}$	9.20E+05	1.9	3646	e
879	$\text{H}_2\text{CNO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{HNCO} + \text{H} (+\text{M})$	3.16E+15	0	-13647	e
	Low pressure limit: 0.17000E+39 -0.76400E+01	5.36E+04			e
880	$\text{HNCO} + \text{H} \Rightarrow \text{H}_2\text{CNO}$	5.00E-07	0	0	
881	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}_2$	2.90E+12	-0.3	17704	e
882	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{NO}$	4.00E+13	0	0	e
883	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{H} = \text{HCNO} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	-894	e
884	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{NO}$	7.00E+13	0	0	e
885	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{O} = \text{HCNO} + \text{OH}$	3.30E+08	1.5	-894	e
886	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{OH} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{NO}$	4.00E+13	0	0	e
887	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{OH} = \text{HCNO} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-1192	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

888	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{CH}_3 = \text{HCNO} + \text{CH}_4$	1.60E+06	1.9	-1113	e
889	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{NH}_2 = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NO}$	3.00E+13	0	0	e
890	$\text{H}_2\text{CNO} + \text{NH}_2 = \text{HCNO} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	-1152	e
891	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{H} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{H}_2$	4.40E+08	1.5	378	e
892	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{O} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{OH}$	3.30E+08	1.5	3616	e
893	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{CNO} + \text{H}_2\text{O}$	3.60E+06	2	-1192	e
894	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{CNO} + \text{CH}_4$	7.90E+05	1.9	5415	e
895	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{CNO} + \text{NH}_3$	2.80E+06	1.9	1073	e
896	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{H} = \text{CH}_3 + \text{HNO}$	1.80E+13	0	2780	e
897	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{O} = \text{CH}_3 + \text{NO}_2$	1.70E+06	2.1	0	e
898	$\text{CH}_3\text{NO} + \text{OH} = \text{CH}_3 + \text{HONO}$	2.50E+12	0	994	e
899	$\text{HON} (+\text{M}) \Rightarrow \text{NO} + \text{H} (+\text{M})$	1.00E+13	0	28685	f
	Low pressure limit: 0.51000E+20 -0.17300E+01	1.60E+04			e
900	$\text{NO} + \text{H} \Rightarrow \text{HON}$	6.08E+17	0	0	
901	$\text{HON} + \text{H} = \text{HNO} + \text{H}$	2.00E+13	0	0	e
902	$\text{HON} + \text{H} = \text{OH} + \text{NH}$	2.00E+13	0	0	e
903	$\text{HON} + \text{O} = \text{OH} + \text{NO}$	7.00E+13	0	0	e
904	$\text{HON} + \text{OH} = \text{HONO} + \text{H}$	4.00E+13	0	0	e
905	$\text{HON} + \text{O}_2 = \text{HONO} + \text{O}$	1.00E+12	0	4968	e
906	$\text{HCOH} (+\text{M}) = \text{CH}_2\text{O} (+\text{M})$	1.62E+12	0	10829	e
	Low pressure limit: 0.19000E+15 0.00000E+00	6.03E+03			e
907	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H} = \text{HNOH} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	6250	e
908	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{H} = \text{H}_2\text{NO} + \text{H}_2$	2.40E+08	1.5	5067	e
909	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{O} = \text{HNOH} + \text{OH}$	3.30E+08	1.5	3865	e
910	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{O} = \text{H}_2\text{NO} + \text{OH}$	1.70E+08	1.5	3010	e
911	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{OH} = \text{HNOH} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-328	e
912	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{OH} = \text{H}_2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.20E+06	2	-596	e
913	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{CH}_3 = \text{HNOH} + \text{CH}_4$	1.60E+06	1.9	6348	e
914	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{CH}_3 = \text{H}_2\text{NO} + \text{CH}_4$	8.20E+05	1.9	5494	e
915	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{NH}_2 = \text{HNOH} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	3229	e
916	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{NH}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{NH}_3$	9.20E+05	1.9	1888	e
917	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{HO}_2 = \text{HNOH} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.90E+04	2.7	9557	e

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

918	$\text{H}_2\text{NOH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}_2$	1.40E+04	2.7	6418	e
919	$\text{H}_2\text{NNO} (+\text{M}) = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} (+\text{M})$	7.71E+11	0	27400	e
	Low pressure limit: 0.96200E+16 0.00000E+00	2.56E+04			e
920	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{NNO}$	4.61E-19	0	0	
921	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{H} = \text{HNNO} + \text{H}_2$	4.80E+08	1.5	7412	e
922	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{O} = \text{HNNO} + \text{OH}$	3.30E+08	1.5	4699	e
923	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{OH} = \text{HNNO} + \text{H}_2\text{O}$	2.40E+06	2	-70	e
924	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{CH}_3 = \text{HNNO} + \text{CH}_4$	1.60E+06	1.9	7183	e
925	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{NH}_2 = \text{HNNO} + \text{NH}_3$	1.80E+06	1.9	4540	e
926	$\text{H}_2\text{NNO} + \text{HO}_2 = \text{HNNO} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.90E+04	2.7	12627	e
927	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	1.55E+11	0	-3334	s
928	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{O}_2$	1.20E+14	0	31540	s
929	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{NH}_2$	4.17E+12	0	20475	s
930	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{NH}_2 = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_2$	6.61E+11	0	11567	s
931	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3.98E+15	0	43000	s
932	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H}$	1.00E+12	0	-4625	s
933	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} = \text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	1.00E+15	0	21615	s
934	$\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{O} = \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}$	2.00E+05	1	9827	s
935	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}$	1.26E+13	0	-27186	f
936	$\text{NH}_2\text{CHO} (+\text{M}) = \text{NH}_3 + \text{CO} (+\text{M})$	1.05E+14	0	75500	t
	Low pressure limit: 0.83200E+15 0.00000E+00	4.91E+04			t
937	$\text{NH}_3 + \text{CO} = \text{NH}_2\text{CHO}$	2.85E-03	0	0	
938	$\text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HCOOH}$	1.92E+04	0	12189	u
939	$\text{HCOOH} + \text{OH} = \text{HCOO} + \text{H}_2\text{O}$	1.37E+10	0	-1562	v
940	$\text{HCOO} (+\text{M}) = \text{H} + \text{CO}_2 (+\text{M})$	1.00E+13	0.3	32990	w
	Low pressure limit: 0.22400E+27 -0.30200E+01	3.50E+04			w
941	$\text{HCOO} (+\text{M}) = \text{OH} + \text{CO} (+\text{M})$	1.21E+14	0.5	34000	w
	Low pressure limit: 0.21900E+24 -0.18900E+01	3.54E+04			w
942	$\text{HCOOH} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	3.33E+04	0	15928	x
943	$\text{HCOOH} = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	2.39E+03	0	16459	x
944	$\text{HCOOH} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOO}$	3.33E+11	0	56850	y
945	$\text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}_2 = \text{NH}_2\text{CO} + \text{NH}_3$	1.74E+12	0	8446	s

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

946	$\text{NH}_2\text{CO} + \text{NH}_3 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}_2$	1.51E+13	0	28459	s
947	$\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2 \Rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_3$	1.00E+10	0.5	6004	s
948	$\text{HCO} + \text{NH}_3 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2$	2.09E+10	0.5	21153	s
949	$\text{HCO} + \text{NH}_2 \Rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$	3.02E+11	0.5	0	s
950	$\text{NH}_3 + \text{CO} \Rightarrow \text{HCO} + \text{NH}_2$	5.13E+13	0.5	90531	s
951	$\text{HCNH} + \text{NH}_2 \Rightarrow \text{HCN} + \text{NH}_3$	7.94E+11	0	0	s
952	$\text{HCN} + \text{NH}_3 \Rightarrow \text{HCNH} + \text{NH}_2$	6.03E+13	0	66094	s
953	$\text{NH}_2\text{CO} (+\text{M}) \Rightarrow \text{NH}_2 + \text{CO} (+\text{M})$	2.51E+12	0	16700	s,f
	Low pressure limit: 0.18200E+11 0.00000E+00	1.44E+04			s
954	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2$	1.41E+10	0	0	s
955	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}$	2.51E+14	0	23417	s
956	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{HO}_2$	2.00E+11	0	5002	s
957	$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{NOH}$	1.00E+07	2	4550	f
958	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH}$	1.12E+13	0	24475	s
959	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{OH} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.48E+11	0	5504	s
960	$\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}$	3.80E+12	0	-1200	s
961	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2$	2.00E+10	0	0	s
962	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2$	4.57E+10	0	-2600	s
963	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{HO}_2$	3.02E+12	0	39025	s
964	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{HCO}$	1.29E+11	0	9005	s
965	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{HCO} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	2.51E+10	0	10107	s
966	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CHO} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{NH}_2\text{CO}$	1.15E+11	0	10007	s
967	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{NH}_2\text{CO} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CHO}$	5.01E+09	0	10107	s
968	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$	1.29E+11	0	1004	s
969	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2\text{H} + \text{NH}_2\text{CHO} + \text{OH}$	3.16E+11	0	14010	s
970	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	3.16E+13	0	0	s
971	$\text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	3.55E+06	2.2	86048	s
972	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{OH} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.00E+07	2	1690	s
973	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	9.64E+13	0	0	s
974	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.80E+13	0	32800	s
975	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}_2$	3.01E+11	0	0	s
976	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_2\text{NH}_2$	1.57E+11	0	8843	s

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

977	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}$	1.00E+07	2	2795	s
978	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	9.03E+08	3.8	11486	s
979	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$	4.84E-03	0	0	z
	Declared duplicate reaction...				
980	$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{NH}_2\text{CHO}$	3.11E+04	0	21972	
	Declared duplicate reaction...				

※ A units mole-cm-sec-K, E units cal/mole.

- d Jodkowski et al., 1995^[186]
- e Dean and Bozzelli, 2000^[128]
- f estimate from methods in Senkan, 1992^[187]
- g Kantak et al., 1997^[127]
- h Tsang and Herron, 1991^[188]
- i Ko and Fontijn, 1991^[189]
- j Cohen and Westberg, 1991^[190]
- k Clyne and Thrush, 1961^[191]
- l Tsang, 1992^[192]
- m Hanson and Salimian, 1984^[193]
- n Hwang et al., 1990^[194]
- o Williams and Fleming, 1997^[195]
- p Lindstedt and Selim, 1994^[196]
- q Lindstedt et al., 1994^[197], 1995^[198]
- r GRI Mech 3.0, 2003^[199]
- s estimated with analogous hydrocarbon species (ethane oxidation) (Barbieri et al., 1994^[200])
- t Kakumoto et al., 1985^[201]
- u Lee and Gloyna, 1992^[202]
- v Galano et al., 2002^[203]
- w Larson et al., 1988^[204]
- x Yu and Savage, 1998^[205]
- y Boock and Klein techniques, 1993^[87]
- z Kramer et al., 1999^[206]

- A Baulch et al., 2005^[132]
- B Brock et al., 1995^[41]
- C Brock et al., 1996^[43]

Appendix 2. 本研究で用いた詳細化学反応モデル一覧

- D Dinaro et al., 2000^[133]
- E Marinov, 1999^[129]
- F Arai et al., 1981^[207]
- G Tsang et al., 1986^[208]
- H Rice et al., 2001^[46]

・熱力学データ変更点。NASA 形式で表示する。

NH2CO	THERGN	1H	2C	1O	1G	0300.00	5000.00	1000.00				1
												2
												3
												4
NH2CH2OH	THERGN	1H	5C	1O	1G	0300.00	5000.00	1000.00				1
												2
												3
												4
CH2CH2OH	THERGC	2H	5O	2	G	0300.00	5000.00	1000.00				1
												2
												3
												4
HCOO	C	1H	1O	2	G	0300.00	5000.00	1000.00				1
												2
												3
												4
HCOH	H	2C	1O	1	G	298.000	6000.000	1298.00				1
												2
												3
												4
HCNN	SRI/94C	1N	2H	1	G	300.000	5000.000	1000.000				1
												2
												3
												4

HNOO	H	1N	1O	2	G	298.000	6000.000	1298.00				1
												1
												2
												3
												4
CH3NH2	C	1H	5N	1	G	200.000	6000.000	1000.00				1
												2
												3
												4
NH2CHO	N	1H	3C	1O	1G	200.000	6000.000	1000.00				1
												2
												3
												4
H2NN	H	2N	2	G	298.000	6000.000	1398.00					1
												2
												3
												4
HON	H	1N	1O	1	G	298.000	6000.000	1298.00				1
												2
												3
												4
CH3NH	C	1H	4N	1	G	200.000	6000.000	1000.00				1
												2
												3
												4

CH2NH2	C	1H	4N	1	G	200.000	6000.000	1000.00			1
8.68946356E-01					□61327969E-02		-9.79014915E-06		3.40542058E-09	-5.13591532E-13	2
1.72503921E+04					□206194875E+01		8.68946356E-01		1.61327969E-02	-9.79014915E-06	3
3.40542058E-09					-5.13591532E-13		1.72503921E+04		2.06194875E+01		4
NH2CH2O	N	1H	4C	1O	1G	200.000	6000.000	1000.00			1
-2.03111475E+01					□95378958E-01		-5.01559514E-04		5.64734377E-07	-2.25011585E-10	2
1.90055125E+03					□8241849E+02		-2.03111475E+01		1.95378958E-01	-5.01559514E-04	3
5.64734377E-07					-2.25011585E-10		1.90055125E+03		1.08241849E+02		4
NH2CH2O2H	N	1H	5C	1O	2G	200.000	6000.000	1000.00			1
3.96858576E+01					-2.50115984E-01		7.12137683E-04		-8.01510236E-07	3.17762493E-10	2
-2.29446531E+04					-1.37883237E+02		3.96858576E+01		-2.50115984E-01	7.12137683E-04	3
-8.01510236E-07					3.17762493E-10		-2.29446531E+04		-1.37883237E+02		4
NH2CH2O2	N	1H	4C	1O	2G	200.000	6000.000	1000.00			1
-2.79081774E+01					-1.69394003E-01		4.80963050E-04		-5.37036169E-07	2.12606001E-10	2
-4.23561855E+03					-8.81305212E+01		2.79081774E+01		-1.69394003E-01	4.80963050E-04	3
-5.37036169E-07					2.12606001E-10		-4.23561855E+03		-8.81305212E+01		4
HO2	O	2H	1		G	300.000	1500.000	1500.00			1
6.26518571E+00					0.00000000E+00		0.00000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
-1.32062196E+03					-9.90965619E+00		3.08878905E+00		4.18459074E-03	-1.61932048E-06	3
-8.70130024E-11					1.65264300E-13		4.17174669E+02		8.75360907E+00		4
OH	O	1H	1		G	300.000	1500.000	1500.00			1
3.93023547E+00					0.00000000E+00		0.00000000E+00		0.00000000E+00	0.00000000E+00	2
2.99398220E+03					-7.65135790E-01		3.61950514E+00		2.75099124E-04	-1.82483456E-06	3
2.48304361E-09					-8.64456845E-13		3.37382182E+03		1.44824793E+00		4

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

超臨界水酸化反応の実験的検討ではステンレス系合金の SUS 316 のほか、Ni-系合金 Hastelloy C-276 や Inconel 625 を用いることが多い。超臨界水中の反応に関する既往の報告において、これらの材質の反応管を用いた場合の壁触媒効果が検討されてきている。とくに、比表面積比 (S/V 比) をパラメータとして検討するケース^[51,209-210]では、擬一次速度定数 k を

$$k = k_{\text{homogeneous}} + k_{\text{surface}} \left(\frac{S}{V} \right) \quad (5)$$

ただし、 $k_{\text{homogeneous}}$ は均一系反応の擬一次反応速度定数、

k_{surface} は反応器表面によって促進された反応の擬一次反応速度定数

という風に、反応器の影響を受けない均一系反応と、反応器表面によって促進された反応とに切り分けている。Segond *et al.* はアンモニア単独の超臨界水酸化反応を対象として、SUS 316 を反応管に用いた場合の触媒効果について、 S/V 比の増加とともに反応器表面の寄与が増大することを上記の式を用いて報告している^[51]。また、Webley らは、Hastelloy C-276 製反応管の中に小さな Hastelloy C-276 製のビーズを入れた検討から、 S/V 比が増加するとアンモニアの分解が促進されることを報告している^[49]。SUS 316 と Hastelloy C-276 の管壁効果の比較については、酢酸の超臨界水酸化反応を対象とした報告がある。本研究室の既往の研究^[211]において、Hastelloy C-276 製反応管は SUS 316 製反応管に比べ酢酸の転化率が低く得られ、また不均一反応の影響が比較的小さいことが報告されている。

ここでは、アンモニア/メタノール混合系におけるアンモニアの転化率を反応器壁による促進効果から切り分けることを目的として、SUS 316 を用いた場合と Hastelloy C-276 を用いた場合とで比較検討を行った。

アンモニアの転化率および擬一次速度定数における比較

本検討における条件を Table A3-1 に示す。

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

表にあるように、SUS 316 は S/V 比が $1.8[\text{mm}^{-1}]$ および $4.0[\text{mm}^{-1}]$ 、Hastelloy C-276 については S/V 比 $5.0[\text{mm}^{-1}]$ である内径の反応管を用い、 500°C 、 25 MPa において実験を行った。Figure A3- 1 に比較結果を示す。SUS316 管のほうが、Hastelloy C-276 管に比べアンモニアの分解反応が速く進行することが示された。また、アンモニアの擬一次プロットにおいて直線性を確認したため、アンモニアの分解反応が擬一次であると仮定し、アンモニア分解反応の擬一次速度定数を求めた（計算方法については 3.2.4.1. を参照）。その結果を Figure A3- 2 で示す。SUS 316 管は、 S/V 比の増加とともにプロットが上昇した。この傾向は Segond らや大山による既往の報告^[51,211]と一致している。よって、SUS 316 管においてはその表面が反応に影響していることが示唆された。その一方、Hastelloy C-276 管においては、 S/V 比が $5.0[\text{mm}^{-1}]$ と SUS316 管よりも大きい値にも関わらず、SUS 316 管の二点のプロットを結んだ直線の y 切片と同程度の速度定数を示すことから、反応器表面が反応に与える影響は比較的小さいと考えられる。

なお、SUS 316 管について S/V 比と反応速度定数が正の相関性を示す原因には、管壁表面上で不均一系触媒として反応を触媒する効果（壁触媒効果）と、反応器表面から金属イオンが溶出し、これが均一系触媒として反応を促進する効果の二つが考えられる。酢酸の超臨界水酸化反応の系においては、金属イオン濃度の増加と酢酸転化率上昇が必ずしも正の相関性を示すとは限らないことから後者の可能性を否定している^[211]。また、超臨界水中でのベンズアミドの加水分解における SUS 316 表面の影響を検討した報告^[210]においては、反応後溶液中の金属イオン濃度が希薄であること、また反応器表面の影響が大きい条件において金属イオン濃度値は他の条件に比べて大きくないことから、加水分解反応は均一触媒によって促進された訳ではないと結論づけている。本検討においては金属イオン濃度を測定していないため、ICP 等による溶出金属イオン濃度測定を行うなどの検討の余地があるが、上記を参考にとすると、反応器表面での不均一触媒の寄与が相対的に大きいと考えられる。

メタノールの転化率および CO , CO_2 収率における比較

Figure A3- 3(a)~(c)にメタノールの転化率および CO , CO_2 収率における SUS 316(S/V 比 $4.0[\text{mm}^{-1}]$)と Hastelloy C-276 との比較結果を示す。Hastelloy C-276 の方がメタノール転化率が高いことから、Hastelloy C-276 の方がメタノールの分解速度が大きいことが示唆された。ただし、EOR の値（3.3.2 で定義）が Hastelloy C-276 の方が大きいため、5.2.4 の議論から酸素初期濃度の影響も

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

考えられる。一方で、Figure A3- 3 (b)(c)に示した、CO および CO₂ 収率のプロットを比較すると、同程度の CO₂ 収率に関わらず、SUS 316 では CO 収率が低いことから、SUS 316 では Hastelloy C-276 に比べて CO の酸化が促進されていることが示唆された。

メタノールの超臨界水中での反応における反応管の壁効果については、Vogel らがレビュー^[114]でまとめている。彼らは、Kruse らによるステンレススチール管についての報告^[212]と Boukis らによる Hastelloy C-276 管についての報告^[163]を引用した上で、酸化条件における Hastelloy C-276 の触媒効果については明確な議論ができず、更に詳細な知見が必要であると述べる一方、メタノールの反応速度は反応管に関するメタノールの超臨界水酸化反応の条件履歴に依ると結論づけているため、ここでは明確な議論は難しい。一方、CO の酸化反応については、酢酸の超臨界水酸化反応においても SUS 製反応器では S/V 比が高くなるほど CO₂ までの完全酸化が速く進行することが示唆されている^[211]ことを踏まえると、本研究においても SUS316 管の表面が CO の酸化を促進していると考えられる。

本章のまとめ

アンモニア/メタノール混合系において反応器表面が反応に及ぼす影響について、SUS 316 管と Hastelloy C-276 管との比較検討をおこなった。SUS 316 はアンモニアの分解反応が擬一次であると仮定して求めた擬一次速度定数が、 S/V 比と正の相関性を示したことから、SUS 316 管において表面が反応に影響していることが示唆された。その一方で、Hastelloy C-276 においては SUS 316 管の 2 つのプロットを結んだ直線の y 切片と同程度の速度定数を示した。以上から Hastelloy C-276 管は SUS316 管に比べて反応器表面が反応に及ぼす影響が比較的小さいことが示唆された。この y 切片の値は均一相での反応速度とされる。ゆえに、Hastelloy C-276 管の擬一次速度定数は、SUS 316 管を用いた検討から求められた均一相での速度定数と同程度であることが示唆されている。

以上から、Hastelloy C-276 管を反応管に用いる本研究においては、反応は主に均一相（バルク）で進行しているものと判断し、実験結果の解析を行った。

また、メタノールの分解速度は Hastelloy C-276 管の方が大きかった一方、CO の酸化速度は SUS316 管の方が大きく既往研究^[211]の結果と一致した。

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

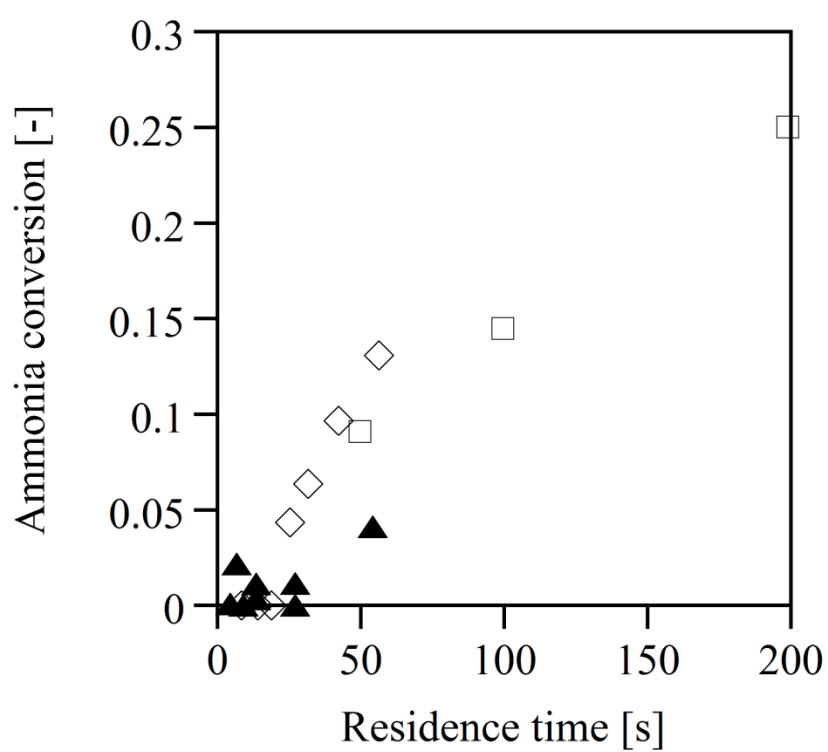


Figure A3- 1 アンモニアの転化率における SUS316 と Hastelloy C-276 との比較

500 °C, 25 MPa

□: SUS316(S/V 比 1.8), ◇: SUS316(S/V 比 4.0), ◆: Hastelloy C-276(S/V 比 5.0)

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

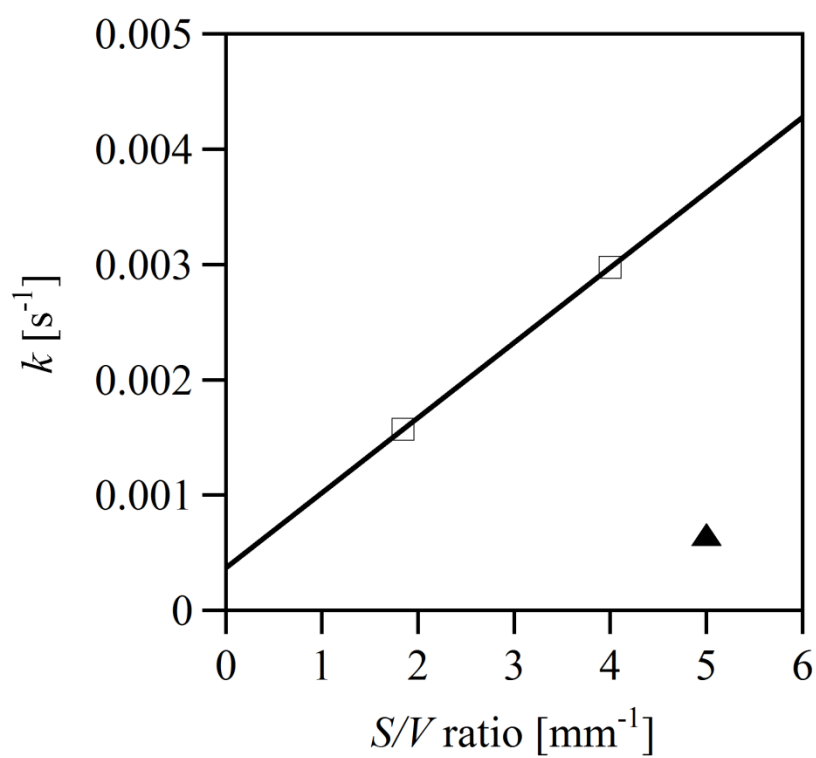


Figure A3-2 アンモニア分解の擬一次速度定数における SUS316 と Hastelloy C-276 との比較

500 °C, 25 MPa

□: SUS316, ▲: Hastelloy C-276

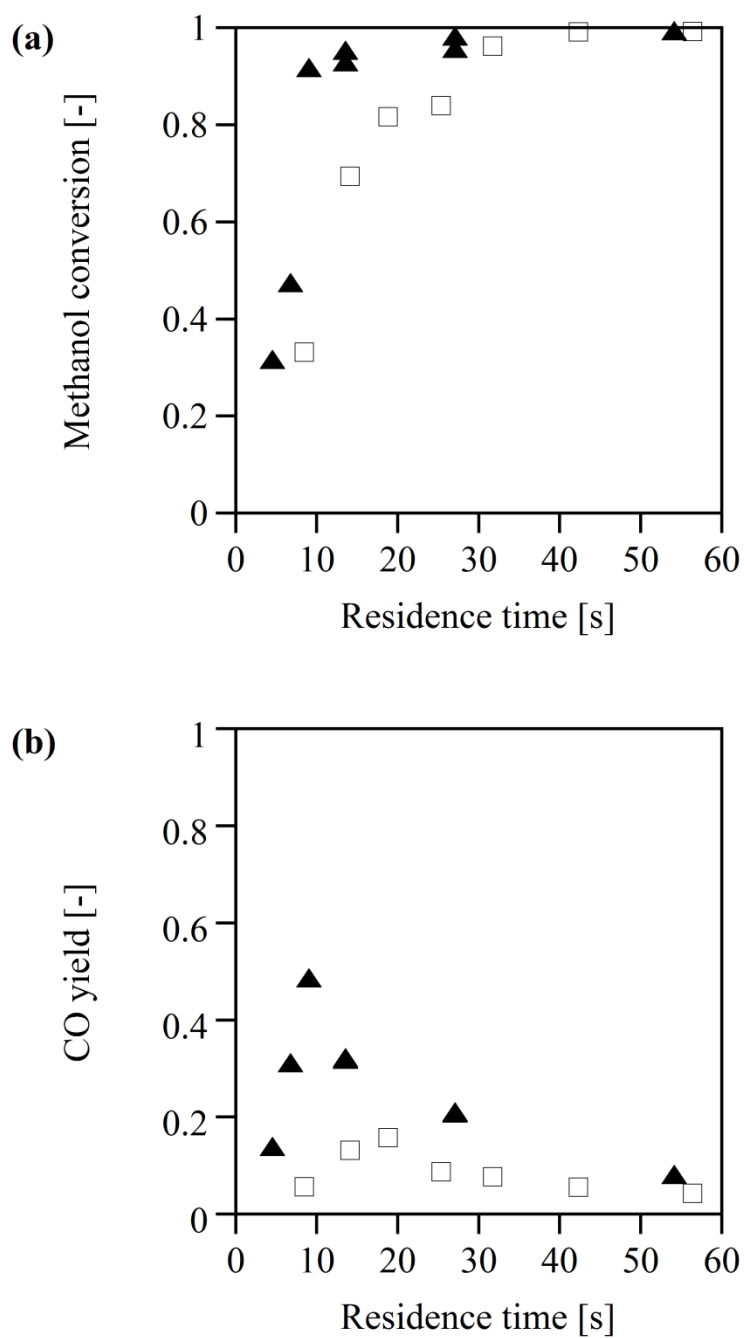


Figure A3-3 メタノールの転化率および CO, CO₂ 収率における
SUS316(S/V 比 4.0)と Hastelloy C-276(S/V 比 5.0)との比較
500 °C, 25 MPa

(a)メタノールの転化率の比較 (b)CO 収率の比較

□: SUS316(S/V 比 4.0), ▲: Hastelloy C-276(S/V 比 5.0)

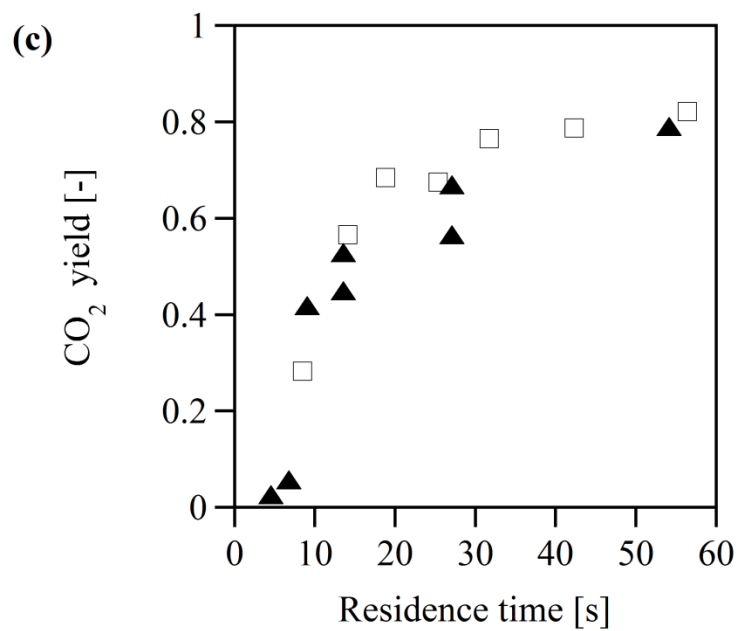


Figure A3-3 メタノールの転化率および CO, CO₂ 収率における

SUS316(*S/V* 比 4.0)と Hastelloy C-276(*S/V* 比 5.0)の比較

500 °C, 25 MPa

(c)CO₂ 収率比較

□: SUS316(*S/V* 比 4.0), ▲: Hastelloy C-276(*S/V* 比 5.0)

Appendix 3. アンモニア/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における反応器表面の影響

Table A3- 1 比較に用いたデータの実験条件

管材料	S/V 比 [mm ⁻¹]	[NH ₃] ₀ [mmol/L]	[CH ₃ OH] ₀ [mmol/L]	[O ₂] ₀ [mmol/L]	EOR [-]	温度 [°C]	圧力 [MPa]
SUS316	1.8	6.0	6.0	13.5	0.90	500	25
SUS316	4.0	3.4	3.4	7.7	0.91		
Hastelloy C-276	5.0	6.5	8.0	18	0.97		

Appendix 4. DCKM を用いたシミュレーション結果と実験結果の乖離に関する考察

1. DCKM を用いたシミュレーションと実験結果の乖離について

各々の転化率や収率においては、計算結果と実験結果に定量的な差異がみられる。全体として、計算結果、すなわち気相反応の外挿のほうが実験結果と比べて反応が速く進行する傾向にある。実験においては、超臨界水酸化反応は (1)理想気体ではなく、水が高密度に存在する超臨界水中で(2)反応器（本研究では内径 0.80 mm の Hastelloy C-276 製反応管）の中で進行する。よって、この乖離の原因は大まかに①超臨界水の効果②反応器の効果の二つに分類される。Figure A4-1 に概要を示す。

今回使用している DCKM のモデルは 2.2.4.1 で述べたように林モデルと Benjamin モデルから構成されているので、この 2 つのモデルを確立した研究者らの考察がまず参考になると考えられる。林モデルについては、既往の報告において素反応速度・熱力学パラメータを十分議論し、吟味して選択している^[63]が、それでもなお、520 °C における実験結果とシミュレーション結果における滞留時間依存性が異なり、実験結果のほうが反応速度が小さくなる傾向にあったと報告されている^[93]。Benjamin モデル（N を含む化学種に関する詳細化学反応モデル）に関しては、Benjamin らはメチルアミンの超臨界水酸化反応における詳細化学反応モデリングと実験結果の差異の原因として、①温度域の不一致（超臨界水酸化反応が行われる温度域が、通常 1000 °C 付近で進行する気相燃焼反応と比べて低く、この低温域でのメチルアミンの酸化反応に関する素反応が少ないため、いくつかの素反応はその存在が推測されて追加されたものである）、②Ni 反応管の器壁効果、の二つを述べている^[113]。②については反応を促進する方向に寄与すると考えられるため、本研究での実験結果の相対的遅れは説明できないと考えられる。

次に、上に挙げた(1)超臨界水中の効果(2)反応器の効果について、他の知見を参考に考察を行った。

2. 反応器の影響

本研究では、DCKM を用いた計算において、反応器壁が与える影響に関しては考慮していない。しかし、Figure A4-1 に挙げたように、反応は反応器内で行われるため、反応器壁との衝突

によるラジカルの失活・反応器表面における触媒反応・反応器壁からの金属イオンの溶出といった、「反応器の効果」が考えられる。なお、既往研究において、反応器壁上で反応が促進されたり、あるいは抑制されたりする効果について、一様に「wall effect」と表現することが散見されるが、本章では混乱を避けるため、ラジカルが反応器壁と単純衝突し失活することを「反応器壁との衝突によるラジカルの失活」、反応器表面上で反応器の金属や金属酸化物がラジカル反応を触媒することを「反応器表面における触媒反応」と区別する。

金属イオンの反応溶液中への溶出および反応器表面における触媒反応は、酸化反応を触媒し促進する方向に寄与すると考えられるため、以下では割愛し、失活反応についてのみ述べる。

超臨界水酸化反応においては、Holgate and Tester が、550～570 °C において、Ni 系合金 Inconel 625 を用いた充填層反応器 (packed reactor) における CO の酸化は、内径 0.171 cm の管型反応器のそれよりも遅く進行することを実験的に示し、その原因として反応器壁におけるラジカルの失活を挙げている^[39]。また、管型反応器で得られた結果は均一反応の結果と解釈できると報告している。

ただし、超臨界水酸化反応における反応器の影響を理論的に見積もった報告はなく、また、反応器の効果は反応器材質や反応器表面状態、温度などの諸条件に依存するためその見積もりは極めて難しいと考えられる。

一方で、気相反応における反応器壁との衝突によるラジカル失活に関してはこれまで報告がされてきており、また理論的に見積もりが可能である。反応器壁との衝突による失活は、ラジカル停止反応に分類され、低圧の気相では、この反応器壁との衝突による停止反応の寄与が均一相におけるラジカル停止反応に比べて無視できないほど大きくなることがあり、実験室レベルにおいても、実プロセスにおいても重要な要素となる。反応器壁におけるラジカルの失活が全体の反応速度に与える影響は、 H_2/O_2 混合気体の第一爆発限界が例として挙げられる^[213-214]。

以下、反応器壁との単純衝突によるラジカルの失活が全体の反応に及ぼす影響について、

- A. 平均自由行程の見積もり
 - B. 衝突頻度の見積もり
 - C. 既往の報告におけるラジカル失活速度定数を用いた総括反応速度に対する影響の見積もり
- といった 3 つの側面から計算した結果について報告する。Figure A4-2 にラジカル失活反応の模式図を示す。

2-1 ラジカルと水分子の衝突の平均自由行程

分子と分子との衝突における平均自由行程がもし反応器大きさよりも圧倒的に小さいならば、壁による失活や壁と衝突することで起きる化学反応は気相化学反応と比べ無視できる。本研究においては、水が反応系に溶媒として大量に存在するため、ラジカル（ここでは代表的なラジカルとして OH）と水分子の衝突の平均自由行程を求め、その値と反応管内径とを比較することとした。なお、ここでは 530 °C、25 MPa の超臨界水に対して理想気体を仮定し、また反応物濃度が希薄であると仮定する。

OH ラジカルを中心に、水分子との平均自由行程を考える。530 °C、25 MPa における水密度を用いて水の数密度[個/m³]を求めると、

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{PN_{\text{A}}}{RT} = \frac{\rho RTN_{\text{A}}}{RT} = \rho N_{\text{A}} = 4.58 \times 10^3 \times 6.02 \times 10^{23} = 2.76 \times 10^{27} \quad \text{式(1)}$$

(ただし P = 全圧[MPa]、 N_{A} = アボガドロ定数、 ρ = 水密度[mol/m³])

となる。

次に、OH と H₂O の衝突について考える。気体分子運動論より、いま 1 つの OH ラジカル（分子 A とする）に着目し、これが水分子（分子 B とする）と衝突する頻度は

$$z_{\text{AB}} = \pi d^2 \langle v_{\text{AB}} \rangle n_{\text{B}} \quad \text{式(2)}$$

ただし、 $\langle v_{\text{AB}} \rangle$ は相対分子速度、 d は衝突半径であり、 πd^2 は衝突断面積を表す。1 つの OH ラジカルが H₂O 分子と衝突後、また H₂O 分子と衝突するまでの平均自由行程 λ は、

$$\lambda = \frac{\langle v_{\text{AB}} \rangle}{z_{\text{AB}}} \quad \text{式(3)}$$

と表される。ここで、式(2)を式(3)に代入し、またそれぞれの分子半径を 2.7×10^{-10} および 1.5×10^{-10} [m] とすると、衝突半径 $d = r_{\text{OH}} + r_{\text{H}_2\text{O}} = (2.7 + 1.5) \times 10^{-10}$ [m] より、

$$\lambda = \frac{\langle v_{\text{AB}} \rangle}{z_{\text{AB}}} = \frac{1}{\pi d^2 n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{1}{\pi \times (4.2 \times 10^{-10})^2 \times 2.76 \times 10^{27}} = 6.54 \times 10^{-10} \quad \text{式(4)}$$

となる。この値は反応器大きさ（内径 = $0.80 \text{ mm} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ m}$ ）よりも圧倒的に小さい。つまり、壁のごくわずかに近傍の OH を除いては、壁と衝突する前に OH は水分子と衝突することが示唆された。

また、式(4)で得られた平均自由行程はラジカルの平均分子径程度の大きさである。たとえば、 1 atm の気体窒素では平均自由行程が 70 nm 、すなわち分子直径の 10^3 倍程度であり、この場合は分子同士がほとんどの時間互いの分子から遠く離れているため理想気体として振舞い、気体分子運動論を当てはめることができる。超臨界水酸化反応に関しては、上記の結果から、 530°C 、 25 MPa の超臨界水中においては、OH ラジカルは水分子とあまり（OH ラジカル 2 個分程度しか）離れることなく存在しているため、気体分子運動論の適用が困難であることが示唆された。2-2 では、気体分子運動論を単純に当てはめて衝突頻度を求めているが、あくまで参考程度にとどめる。

2-2 衝突頻度

気体分子運動論を当てはめると、ラジカルが水分子及び壁と衝突する頻度を求めることができる。

ラジカルと壁の衝突頻度

着目したあるラジカル種 A について、実際の形状に関わらず単純な球形分子と仮定し、三次元空間で速度 $v[\text{m/s}]$ で運動しているものとする。また、ラジカル種 A は壁以外面積 $A[\text{m}^2]$ の壁が x 軸と垂直に交わっているとすると、 $v_x \Delta t[\text{m}]$ の距離の中にあるラジカルは全て $\Delta t[\text{s}]$ の間に壁と衝突する。すなわち、 $Av_x \Delta t[\text{m}^3]$ の体積の中にあるラジカルは $\Delta t[\text{s}]$ の間に全て衝突し、その数は数密度 $N[\text{個}/\text{m}^3]$ をかけて $NAv_x \Delta t[\text{個}]$ となる。

実際は、気体分子はボルツマン分布に従った速度分布（マクスウェルの速さの分布）に従うので、 $\Delta t[\text{s}]$ の間に衝突する数は $NA \Delta t \int_0^\infty v_x f(v_x) dx$ となる（ $f(v)$ は速さの分布を表す関数）。これを単位時間、単位面積あたりで考えると、

$$\text{衝突流束 } Z_w = N \int_0^\infty v_x f(v_x) dx \quad \text{式(5)}$$

（ただし、 Z_w の単位は $[\text{個}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$ ）

が導かれる。ボルツマン分布から、モル質量 $M[\text{g/mol}]$ の値と気体定数 $R[\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})]$, 温度 $T [\text{K}]$ を用いて

$$f(v_x) = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2} e^{-Mv_x^2/2RT} \quad \text{式(6)}$$

と求められるので、

$$\int_0^\infty v_x f(v_x) dx = \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{1/2} \quad \text{式(7)}$$

$$\text{平均分子速度 } \bar{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2} \quad \text{式(8)}$$

(ただし k_B はボルツマン定数 $[\text{J/K}]$, m は分子 1 つの質量 $[\text{g}]$)

を用いると、衝突流束は

$$Z_w = \frac{1}{4} \bar{c} N \quad \text{式(9)}$$

となる。この衝突流束をモルベースで考えると、

$$Z_w' = \frac{1}{4} \bar{c} [A] \quad \text{式(10)}$$

となる (Z_w' の単位は $[\text{mol/s}\cdot\text{m}^2]$)。いま、内径 d 、長さ $L=1 \text{ m}$ の短い反応管における、単位体積あたりの壁との衝突頻度 $[\text{mol}/(\text{m}^3\cdot\text{s})]$ は、壁面積 $S = \pi d[\text{m}^2]$ より、

$$\frac{Z_w' S}{V} = \frac{\bar{c} [A] S}{4V} = \frac{\bar{c} \pi d}{\frac{1}{4} \pi d^2} [A] = \frac{\bar{c}}{d} [A] \quad \text{式(11)}$$

となる。もし失活反応がラジカル A に一次で進行するすると、式(11)で表現されているものがラジカル A の失活速度であり、A のモル濃度 $[A]$ の係数 $\frac{\bar{c}}{d}$ は、1 つのラジカル A が壁と衝突する頻度 $[\text{s}]$ を表す。

$$\frac{\bar{c}}{d} = \frac{\left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}}{d} \quad \text{式(12)}$$

530 °C において、1 秒あたりに 1 つの OH ラジカルが壁と衝突する回数は

$$\frac{\left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{1/2}}{d} = \frac{1.0 \times 10^3}{0.0008} = 1.25 \times 10^6 [\text{回/s}]$$

と求まる。

ラジカルと水分子の衝突頻度

気体分子運動論より、いま 1 つの分子 A に着目し、これが水分子（分子 B とする）と衝突する頻度は、理論的には式(2)に表した通りである。よってここから OH ラジカルと水分子の衝突頻度を例として求めると、 2.13×10^{12} [回/s] となる。上述の 1 つの OH ラジカルが壁と衝突する回数 (1.25×10^6 回) に比べて、値が 10^6 倍程度大きいということになる。これはすなわち、OH ラジカルは壁と衝突するよりも圧倒的に高い頻度で水と衝突することを示唆している。

Table A4-1 に 2-1 および 2-2 の結果として、OH ラジカルと水分子の衝突および OH ラジカルと壁の衝突に関してまとめる。

2-3 ラジカル失活が総括反応速度に与える影響の見積もり

以下では、 H_2/O_2 混合気体の爆発限界に関する既往の報告^[214]を参考に 530°C における速度定数を求め、その値を CHEMKIN に代入し、全体の速度に対するラジカル失活の影響を検討した。

気相反応において、2-2 で示したラジカルと壁との衝突頻度は、実際の失活速度定数と比べて非常に大きい。これについては、仮に反応器内にラジカル A のみが存在し、上で求めた頻度で壁と衝突しても、衝突後に原子の組み換えが起こらず元のラジカルに戻る、溶媒分子が壁表面を被覆しており壁と衝突しない、などの理由が考えられる。その失活の起こり具合は、温度、反応器材質、反応器表面状態（物理的形状）に依存する^[214]。Maas and Warnatz は、 $477 \sim 600^\circ\text{C}$ の領域における H_2/O_2 爆発限界の再現モデル中に、





という、ラジカルの壁面における失活反応に関する速度定数を組み込み、概ね実験結果を再現していることを報告している^[214]。彼らの論文では、(R'1)～(R'5)の速度定数 (surface destruction coefficients) について、既往の報告^[215-216]から(R'3)は $6.3 \times 10^{-4} \times \exp(-7.15 \text{ kJ}/(\text{mol}RT))$ 、それ以外の4つの反応は $4.6 \times 10^{-2} \times \exp(-23.6 \text{ kJ}/(\text{mol}RT))$ としている。

本研究では、上述の報告を参考にラジカル失活が総括反応速度に影響する程度を見積もることとした。ここでは、反応器材質が Ni 系合金であるため、Maas and Warnatz の報告で用いられている値の材質とは異なり、また反応器表面の形状も不確かではあるが、概算のため、壁に対する単純衝突により失活する速度は Maas and Warnatz の検討と大きく変わらず、反応器表面形状も滑らかであると仮定する。第4章の結果から OH、HO₂ および H₂O₂ という3つの化学種のラジカル連鎖反応が総括反応速度に大きく影響すると判断し、この3つの化学種の失活反応(R'1)、(R'4) および(R'5)について考慮することとした。第4章で用いた DCKM のモデル中に、上述のアレニウス型の速度定数の式を用いて 530 °C で計算した速度定数を入れ込み、CHEMKIN を用いて計算した。なお、(R'1)、(R'4)、(R'5)の3つとも 530 °C においてその速度定数の値が $2.16 \times 10^{-4} \text{ [s]}$ であった。Figure A4-3 に、アンモニア擬一次プロットにおいてラジカル失活の影響を考慮した場合としない場合 (第4章図 4-2 より抜粋) との比較結果を示す。図で明らかなように、ラジカル失活速度定数を入れた場合でも、アンモニアの擬一次プロットは変化しない結果となった。H₂O₂ 単分子分解速度定数が本研究において $15 \text{ [s}^{-1}\text{]}$ であることを考えると、ラジカル失活速度定数は大幅に小さい値であり、また失活により生成する分子は安定分子であることが原因として考えられる。

また、超臨界水中において、水分子が反応器表面を被覆するケースでは、壁との衝突が妨げられることが考えられる。この場合、ラジカル失活速度の低下が考えられるため、よりラジカル失活の影響は小さくなると予想される。

2-4 まとめ

2.において、反応器壁におけるラジカル失活が全体の反応に与える影響について検討を行った。平均自由行程や衝突頻度を見積もった結果、ラジカルは水分子に囲まれており壁よりも周りの水分子と衝突する回数の方が圧倒的に多く、また既往の報告におけるラジカル失活速度定数を用いて DCKM を用いた計算を行ったところ、総括反応速度に対する影響はないことが示唆された。したがって、次節で述べるが、DCKM を用いたシミュレーション結果と実験結果の乖離については、超臨界水の効果の寄与が大きいと考えられる。

3. 超臨界水の効果

2.で検討した結果からも分かるように、ラジカルの近傍には水分子が大量に存在しているため、水素結合などの強い分子間相互作用があることが理想気体からの逸脱に寄与していると考えられる。それ以外にも、高密度に存在する水が溶媒として、反応物として、また第三体として、非理想性を与えることが考えられ、均一反応、不均一反応ともに様々なモデル反応を通じて実験的にも、また量子化学計算や分子動力学計算といった計算化学の手法を用いても検討されてきている。均一反応における超臨界水の効果を、気相寄りの反応および液相寄りの反応に関して Table A4-2 にまとめる。なお、表におけるラジカル反応およびイオン反応の区別は、Antal らによる報告^[217]を参考にした。また、それぞれの水の効果について、M: Medium (媒体)、R: Reactant (反応物)、I: Intermolecular Interaction (分子間相互作用)、C: Catalyst (触媒) と分類した。

詳細は、Akiya and Savage によるレビュー^[122]や Watanabe らによるレビュー^[123]、Akizuki らによるレビュー^[124]などにまとめられており、以下では気相反応と超臨界水酸化反応の違いに着目し、Table A4-2 左側に示したラジカル反応に関してのみ触れる。

3-1 拡散律速

第1章 1.1.2 で述べたように、超臨界水は気相と比べ自己拡散係数が1オーダー以上小さい値となっている。反応は、通常、(1)反応物が拡散力によって互いに近づく、(2)化学反応、(3)生成物が互いに離れていく、という順番で進行するため、素反応の見かけの反応速度定数を k_a 、完全拡散律速の速度定数を k_D 、完全反応律速の速度定数を k_R とし、反応が拡散と反応の直列過程であるとする

$$\frac{1}{k_a} = \frac{1}{k_D} + \frac{1}{k_R}$$

が成り立つ。反応が拡散律速となる可能性があるのは、 k_R が非常に大きい場合、すなわち素反応速度定数が大きい反応である。

拡散の影響の評価については、林によってメタノールの酸化反応を対象に検討され、報告されている^[63]。林は、反応速度定数が大きい素反応の中で、最も反応速度定数が大きい素反応



および、メタノールに対する感度が高い素反応



の二つを評価の対象にし、500 °C において拡散の影響を見積もった。その結果、(R'6)と(R'7)は、それぞれ24%、7%の反応速度の低下が見積もられたが、感度の高い(R'7)については反応速度定数の信頼性の範囲よりも小さく、また(R'6)については感度が低いため、部分拡散律速になっている可能性はあるものの、殆ど拡散の影響は受けない、と結論づけている。

本研究においては、第4章で検討した結果、アンモニアに対する感度が高い反応は、高い順に #23, #492, #22, #78 (番号は Appendix 2. に示した表に対応) であり、メタノールの酸化反応が支配的であったため、上述の林の検討を参考にすると、拡散の影響の可能性は低いと考えられる。

3-2 反応物としての水の寄与

素反応中に反応物として水が含まれていることから明らかなように、反応物としての水濃度が増加することで、水が反応物として寄与する素反応が加速されることが、Steeper の検討などで報告されている^[107,178]。Fujii らは、温度 420 °C、圧力 34~100 MPa という高い圧力領域でのメ

タノールの超臨界水酸化反応において、水密度上昇とともにメタノールの分解速度が上昇することを実験的に示した^[107]。これに対し、DCKM 計算から、高水密度条件では



の加速によって OH の生成が促進されるためにメタノールの分解が促進される、という機構によって説明が可能であるとしている。

この反応物としての水の寄与は、DCKM 計算で考慮が可能であり、DCKM と実験の乖離には直接的には影響しないと考えられる。

3-3 第三体としての水の寄与

本研究における DCKM 計算では、第三体の濃度項は考慮されている。Steeper らは、メタンの超臨界水酸化反応において水密度の上昇とともにメタン分解速度が上昇することについて、



で表される H_2O_2 の単分子分解を、水が第三体 M (collision partner) として加速させた可能性が考えられるとしている^[178]。第 4 章図 4-5 に示したように、この(R'9)は OH ラジカル生成に最も寄与する反応であり、全体の酸化反応速度に与える影響も非常に大きい、感度の高い反応である。既往の文献で述べられているように^[63,209]、この H_2O_2 の単分子分解速度定数については様々な研究グループで検討・議論されてきており、採用する値によって全体の速度が変わるものの、本研究では林による報告^[63]で吟味された結果を参考にし Tester group によって報告されている 27～727 °C の温度範囲の Dinaro (2000) ^[133]の値を採用している。同様にこの値を用いているメタノールの酸化反応^[93]では、計算結果におけるメタノールの分解が実験と比べ 3 倍ほど速く進行しており、本研究第 3 章と第 4 章の比較から得られたような、DCKM の結果と実験結果の 10 倍程度の違いにはならないものの、一部寄与していると考えられる。

3-4 溶媒和効果

溶液中の反応において、遷移状態、反応物、生成物は溶媒と相互作用することでギブスエネルギーが変化し、安定化または不安定化する。その影響のされ方の違いによって、反応速度定数が変化することは、Akiya and Savage^[115-116]や藤井^[102]によって解説されている。従来は液相反応に

対する概念であるが、Akiya and Savage は DCKM が超臨界水酸化反応をうまく再現できない理由の 1 つに、高水密度領域における溶媒和効果を見落としていることを挙げ、超臨界水中におけるラジカル反応でも無視できないと述べている^[122]。

たとえば、Akiya and Savage は H_2O_2 の単分子分解反応 (R'9) の速度の水密度依存性について検討したところ、ある水密度まで増加させると速度も増加するが、ある水密度以降は水密度を増加させると速度が減少する結果となったことを報告している。水密度の増加により等温圧縮率が大きく増加する範囲では溶媒和構造が大きく変化し、本反応では活性化体積が負になり、速度定数が増加する。さらに水密度を増加させると、等温圧縮率が大きく減少しほぼ 0 となるため溶媒和構造変化が起こりにくく、単純に分子数が増加することにより活性化体積が正となる影響で速度定数が減少すると述べている^[116]。 H_2O_2 の単分子分解反応は、3-3 でも述べたように OH の生成に最も寄与しており、超臨界水酸化反応の総括反応に対する感度が非常に高い反応であるため、超臨界水中における値を採用することが非常に重要である。本研究では、 H_2O_2 の単分子分解反応速度定数に関してよく吟味した林の報告^[63]に従い、OH の再結合反応は Dinaro により QRRK 法 (Quantum Rice-Ramsperger-Kassel method) を用いて計算された値^[133]を採用し、 H_2O_2 の単分子分解はその逆反応速度定数を Z 因子考慮のもと求め用いている。

それ以外にも、溶媒和効果を大きく受ける素反応があれば、総括の反応への影響も大きい可能性が考えられる。

3-5 フガシティー変化

3-4 で述べたような水の溶媒効果は、第 2 章 2.2.5 で説明があったように素反応速度定数を求める際にフガシティー (実効圧力) として考慮することができる。まず、フガシティーの定義を以下で説明する。

圧力がモルギブズエネルギーに与える影響については、理想気体において以下のように記述される。

$$G_m = G_m^\circ + RT \ln \frac{p}{p^\circ} \quad \text{式(13)}$$

実在気体の圧力がモルギブズエネルギーに与える影響の程度は理想気体のそれとは異なるので、実在気体に関しては実効的な寄与を考慮して圧力項を実効圧力で置き換える。

$$G_m = G_m^{\circ} + RT \ln \frac{f}{p^{\circ}} \quad \text{式(14)}$$

この f がフガシティー (fugacity) であり、 f は圧力に対し

$$f = \phi p \quad \text{式(15)}$$

の関係がある。この ϕ はフガシティー係数と呼ばれ、理想気体からのずれ具合を表す無次元の係数である。

本研究では第4章の解析でフガシティー係数を1として計算を行った。一方で、Mizanらは、分子動力学計算によって500 °C、275～2100 barにおけるHO₂のフガシティー係数を求めた結果、Figure A4-4に示すように、フガシティー係数が1よりも低く、0.3程度～0.6程度の値であったことを報告している^[121]。275 barでフガシティー係数が0.6程度であり、この値が正しく、また本研究の条件の530 °C、250 barでも同程度の値とすると、第2章Eq. 2-7～Eq. 2-10から、DCKM計算においてHO₂の絡む素反応の逆反応の速度定数を誤って見積もっていることとなる。なおこの報告において水自身のフガシティーもPeng-Robinson状態方程式により既往の報告値^[218]を用いて計算されており、250 barでおよそ0.75程度となる。このように、総括反応に対し感度の高い反応に関与する化学種のフガシティーが1から大きく逸脱する、すなわち低下(分子がくくつつこうとする)したり増加(分子が逃散しようとする)したりする圧力・温度条件においては、Eq. 2-7～Eq. 2-10より、フガシティーを1とし計算を行うDCKMでは、逆反応の速度定数を異なる値で見積もっていることが考えられる。仮に超臨界水中において、感度の高い逆反応に関与する化学種についてフガシティー係数が1と異なり、DCKMにおいて感度の高い素反応の平衡定数を過小評価、あるいは過大評価しているとする、フガシティーを全て正しく代入し平衡定数を補正できた場合、感度の高い逆反応速度定数の変化に伴って総括反応速度定数が大きく低下する可能性があり、この場合、DCKMの結果が実験結果に近付くと考えられる。

3-6 前駆解離

大山は、酢酸の超臨界水酸化反応において、高圧になればなるほど酢酸が解離しやすくなり、アセテートイオンの濃度が高くなることを報告している^[211]。藤井は、400 °Cおよび420 °Cにおける酢酸の超臨界水酸化反応の実験を行い、25～30 MPaの領域では圧力上昇とともに酢酸の分解速度が低下する結果を得た。これに対し、静電相互作用による溶媒和自由エネルギー変化によ

って極性の高い酢酸が安定化された可能性を提示するとともに、上述の大山の報告を参考に、「一般的に、イオンは中性分子に比べて極性が高く、水分子をひきつけやすいことから、部分モル体積が小さく、また、溶媒和自由エネルギー変化も大きいと予想される。この推論に基づけば、高圧になるほど反応物が安定化されることで、酢酸の分解が抑制されると考えられる」と考察している^[102]。

また、Hayashi らはフェノールの酸化反応を 360 °C、24.7 MPa の亜臨界水中と 400 °C、24.7 MPa の超臨界水中で行い、フェノール分解速度を比較した。亜臨界水中においては超臨界水中よりも酸化反応が有利に進行する実験結果が得られたことについて、超臨界水に比べて亜臨界水中はイオン積が非常に高く、フェノールがフェノレートイオンに前駆解離し、このイオンが O_2 との電子移動反応によってフェノキシラジカルと O_2^- を生成する経路があることを、量子化学計算によって示している^[120]。

このように、特にイオン積の高い亜臨界水や、臨界点付近の超臨界水では、反応物がイオンに前駆解離することで反応物が安定化する、または異なるイオン反応の経路を経由することで、反応が抑制されたり、促進されたりすることが報告されている。530 °C、25 MPa という領域では、イオン積が $10^{-19}[(mol/kg)^2]$ 程度と非常に低くラジカル反応が有利に進行する反応場であるため、その前駆解離の寄与は小さいと考えられるが、本研究で対象としているアンモニアは常温常圧水中でも部分的に NH_4^+ に解離することは広く知られるところである。圧力や温度をパラメータとして変化させ、イオン積が大きな値 ($>10^{-14}[(mol/kg)^2]$) となる領域においては、この前駆解離によって反応が抑制されることが考えられる。

3-7 籠効果

溶液中において、溶質の拡散は溶質分子の周囲を溶媒分子が取り囲むことにより妨害される「籠効果」が起こる場合がある。籠効果がある場合、開始反応や分解反応で生成した生成物が籠効果によって溶媒に取り囲まれることで、再結合をし反応物に戻ることが考えられる。したがって、反応経路が変化する、孤立した溶質同士の反応（ラジカル再結合反応など）が抑制される、溶質—溶媒間の反応速度が増加する、などの現象が起こると考えられ、超臨界水中では、チャーや重合体生成が抑制され^[219]、一方で溶質—水間の反応である加水分解反応^[219]、水性ガスシフト反応^[39]が促進されることが報告されている。

籠効果は見積もりが難しく、超臨界水酸化反応における寄与の度合を判断するのは難しい。籠効果による影響としては、水と反応する素反応が促進され、一方で、ラジカル同士の反応や単分子分解反応が抑制されることが考えられる。すなわち、素反応に関して促進と抑制双方の寄与が考えられる。本研究では、DCKM を用いた実験結果の傾向の再現は出来ているため、実験結果における総括反応速度が DCKM より遅くなることに関して、籠効果によって感度が高い素反応が抑制されたり、感度の低い素反応が促進されたりしたことが寄与している可能性がある。

3-8 イオン反応の寄与増加

Watanabe らは、400 °C、25-40 MPa におけるメタノールの超臨界水酸化反応において、 H_2SO_4 を添加しプロトン濃度を増加させることで CO の酸化が抑制されること、またメタノールの分解速度はプロトン濃度によって極大値が存在することを示した。メタノールはイオン性の化学種 (CH_3OH_2^+ や CH_3O^-) に前駆解離し、また CO もプロトンによって安定化するが、 OH^- との水性ガスシフト反応を起こすことで酸化が促進される機構を説明している^[220]。超臨界水中におけるイオン反応の寄与については、Watanabe らが述べているように^[123]、イオン積の増大する臨界点近傍で特に考慮が必要であると考えられる一方で、3-6 の前駆解離の項で述べたことと同様に、本研究の条件である 530 °C ではその寄与は少ないと考えられる。

4. 結論

本章では、DCKM を用いたシミュレーション結果と実験結果の乖離について、その原因となる要素を挙げ、考察を行った。

まず、DCKM が反応を速く見積もる原因の 1 つとして反応器におけるラジカル失活を挙げ、ラジカルと水分子の衝突頻度や平均自由行程と、ラジカルと壁のそれを比較し、ラジカルは壁と衝突する前に水分子と衝突する回数が圧倒的に大きいことを示した。また、気相燃焼反応に関する既往の報告から、壁におけるラジカルの失活速度定数を求め、DCKM のモデルに組み込み計算を行い総括反応速度に与える影響を見積もった。その結果、総括反応速度に対するラジカル失活の影響は無視できるほどとても小さいことを示した。

次に、超臨界水がラジカル反応に与える効果について列挙し、それぞれの寄与について考察した。特に、超臨界水中におけるフガシティーの変化や、 H_2O_2 単分子分解による 2 分子の OH ラ

ジカル生成の速度の寄与が大きいと考えられ、これらの値を正しく用いることで、DCKM の計算結果が実験結果に近付くと期待される。それ以外に、超臨界水中における溶媒和効果によって反応物が安定化または不安定化する影響の考慮も必要であると考えられる。

本研究における反応器内の超臨界水酸化反応では、超臨界水がバルク中に大量に高密度で存在し、化学種のフガシティーに影響する、反応物や生成物、遷移状態と相互作用することで安定化/不安定化する、第三体や反応物として、また囲む溶媒として素反応に寄与する、などの様々な影響を素反応過程に与え、全体的には総括速度を遅くする方向に働くために、気相反応の外挿である DCKM は実際の実験結果よりも速く反応を見積もる結果となると考えられる。しかし、それに関わらず第4章で示したように、DCKM では実験結果の傾向を再現する結果を得ている。これは実験では、超臨界水の影響によって、全体の速度に影響を与える一部の、あるいはすべての感度の高い素反応の速度定数が小さくなるために、気相反応の外挿に比べて総括反応が遅くなるが、それらの素反応が受ける速度抑制の度合いは素反応によって大きく変わらないことを暗に示していると考えられる。つまり、本研究の条件（530 °C、25 MPa）においては、DCKM の計算結果により示唆された、アンモニアやアルコール、CO の酸化反応速度を決める重要な（感度の高い）素反応機構は、実際の反応器内の機構と合致していると考えられる。

よって本研究では、林^[63]と同様、反応を予測するのではなく、実験的に観察された現象を説明すべく、反応機構の理解のためのツールとして詳細化学反応モデルを用いたシミュレーションを活用することとした。

Appendix 4. DCKM を用いたシミュレーション結果と実験結果の乖離に関する考察

Table A4-1 OH ラジカルと水の衝突および OH ラジカルと壁の衝突の計算結果まとめ

※530 °C、25 MPa、理想気体を仮定

	OH ラジカルと水の衝突	OH ラジカルと壁の衝突
距離 [m]	平均自由行程 6.54×10^{-10}	反応器内径 8.00×10^{-4}
頻度 [回/s]	2.13×10^{12}	1.25×10^6

Table A4-2 既往研究で示唆されている超臨界水の効果のまとめ

M: Medium (媒体)、R: Reactant (反応物)、

I: Intermolecular Interaction (分子間相互作用)、C: Catalyst (触媒)

ラジカル反応 ($K_w \ll 10^{-14}$)			イオン反応 ($K_w > 10^{-14}$)		
	Class	example		Class	example
(部分) 拡散律速	M	[63,107,221]	拡散性増加	M	[222]
反応物	R	[107,178]	局所的水密度の変化	I	[223]
第三体	M	[178]	反応物	R	[224]
溶媒和効果・溶質の フガシティー変化	I	[115-116,121]	酸塩基触媒	C	[225-226]
			協奏的水触媒	C	[53,119,225]
溶質の前駆解離	M	[211]	溶媒和効果	I	[227]
籠効果	M	[219]	水素結合変化	I	[228-229]
イオン反応増加	M	[220]	籠効果	M	[230]

Simulation using DCKM (in this study)	Experiment
I . In ideal gas phase	I . In supercritical water
II . Consider only homogeneous reactions	II . Possibility of reaction on the reactor surface(=wall) 1. radical termination 2. catalytic reaction on wall
III . No metal ion elution from reactor	III . Possibility of metal ion elution

Figure A4-1 DCKM（詳細化学反応モデル）を用いたシミュレーションと実験の違い。本論文では、IIおよびIIIは反応器壁の影響（wall effect）に分類する。

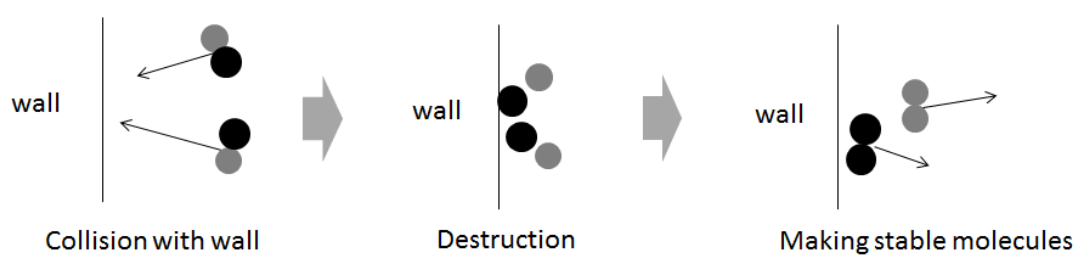


Figure A4-2 反応器壁におけるラジカル失活の模式図

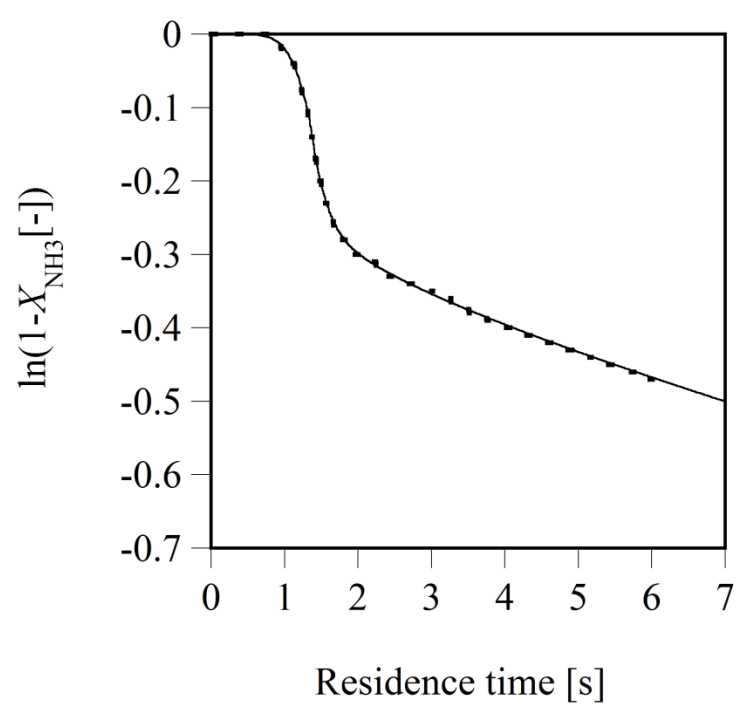


Figure A4-3 DCKM シミュレーションで得られたアンモニア擬一次プロットにおける
ラジカル失活の影響
(一)ラジカル失活を考慮した場合
(…)第 4 章図 4-2 における $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 2.9 \text{ mmol/L}$ の結果

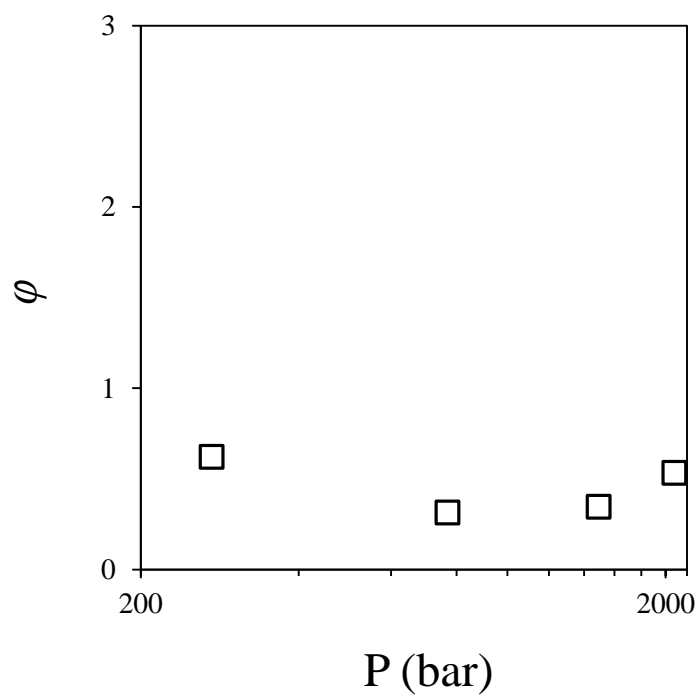


Figure A4-4 773 K (500 °C) における HO_2 のフガシティー係数の圧力依存性^[121]

(□: 分子動力学計算によって求めた HO_2 のフガシティー)

※Mizan らによる報告^[121]のグラフをもとに書き直した。

参考文献

- [1] N. WMO Greenhouse Gas Bulletin, 2016,
<http://ds.data.jma.go.jp/gmd/wdcgg/pub/global/globalmean.html> (accessed January 5, 2017).
- [2] 外務省, バーゼル条約 (Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal) ,
<http://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/kankyo/jyoyaku/basel.html> (accessed 2016/10/31).
- [3] 東京大学環境安全本部環境管理部, 環境安全指針 2015 (平成27) 年 第II部 廃棄物の取り扱い編. 2015.
- [4] 佐々木紀樹, 須藤收, 超臨界水による放射性有機廃棄物の分解処理技術開発. サイクル機構技報 **2001**, (12), 131-137.
- [5] K. Kim, K. Kim, S.H. Son, J. Cho, Y.-C. Kim, Supercritical water oxidation of transformer oil contaminated with PCBs—A road to commercial plant from bench-scale facility. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 58, (1), 121-130.
- [6] 荒井康彦監修, 超臨界流体のすべて. テクノシステム: 2002.
- [7] 化学工学会超臨界流体部会, 超臨界流体入門. 丸善: 2008.
- [8] 日本化学会, 化学便覧 基礎編 改訂5版. 丸善: 2004.
- [9] W.J. Lamb, G.A. Hoffman, J. Jonas, Self-Diffusion in Compressed Supercritical Water. *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, (12), 6875-6880.
- [10] M. Modell, Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water. **1982**; Vol. US4338199 A.
- [11] S.F. Rice, Kinetics of Supercritical Water Oxidation-SERDP Compliance Technical Thrust Area. DTIC Document: **2001**.
- [12] P. Kritzer, E. Dinjus, An assessment of supercritical water oxidation (SCWO) - Existing problems, possible solutions and new reactor concepts. *Chem. Eng. J.* **2001**, 83, (3), 207-214.
- [13] P.E. Savage, S. Gopalan, T.I. Mizan, C.J. Martino, E.E. Brock, Reactions at Supercritical Conditions - Applications and Fundamentals. *AIChE J.* **1995**, 41, (7), 1723-1778.
- [14] T.B. Thomason, M. MODELL, Supercritical water destruction of aqueous wastes. *Hazardous Waste* **1984**, 1, (4), 453-467.

- [15] G. Anitescu, L.L. Tavlarides, Oxidation of Aroclor 1248 in supercritical water: A global kinetic study. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, (3), 583-591.
- [16] G. Anitescu, L.L. Tavlarides, Methanol as a cosolvent and rate-enhancer for the oxidation kinetics of 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl decomposition in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, (1), 9-21.
- [17] G. Anitescu, L.L. Tavlarides, V. Munteanu, Decomposition of monochlorobiphenyl isomers in supercritical water in the presence of methanol. *AIChE J.* **2004**, 50, (7), 1536-1544.
- [18] T. Sako, T. Sugeta, K. Otake, M. Sato, M. Tsugumi, T. Hiaki, M. Hongo, Decomposition of dioxins in fly ash with supercritical water oxidation. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1997**, 30, (4), 744-747.
- [19] J. Zhang, S. Wang, Y. Guo, D. Xu, Y. Gong, X. Tang, Experimental study on supercritical water oxidation of CI Reactive Orange 7 dye wastewater using response surface methodology. *Coloration Technology* **2012**, 128, (4), 323-330.
- [20] X. Du, R. Zhang, Z. Gan, J. Bi, Treatment of high strength coking wastewater by supercritical water oxidation. *Fuel* **2013**, 104, 77-82.
- [21] S. Wang, Y. Guo, C. Chen, J. Zhang, Y. Gong, Y. Wang, Supercritical water oxidation of landfill leachate. *Waste Manag* **2011**, 31, (9-10), 2027-2035.
- [22] M. Goto, T. Nada, S. Kawajiri, A. Kodama, T. Hirose, Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation. *J. Chem. Eng. Jpn.* **1997**, 30, (5), 813-818.
- [23] M. Goto, T. Nada, A. Kodama, T. Hirose, Kinetic analysis for destruction of municipal sewage sludge and alcohol distillery wastewater by supercritical water oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (5), 1863-1865.
- [24] T. Mizuno, M. Goto, A. Kodama, T. Hirose, Supercritical water oxidation of a model municipal solid waste. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, (8), 2807-2810.
- [25] D.M. Harradine, S.J. Buelow, P.C. Dellorco, R.B. Dyer, B.R. Foy, J.M. Robinson, J.A. Sanchez, T. Spontarelli, J.D. Wander, Oxidation Chemistry of Energetic Materials in Supercritical Water. *Hazard Waste Hazard* **1993**, 10, (2), 233-246.
- [26] Y. Matsumoto, Y. Oshima, Au and Cu recovery from printed boards by decomposition of epoxy resin in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, 95, 462-467.

- [27] A. Yoko, Y. Oshima, Recovery of silicon from silicon sludge using supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 75, 1-5.
- [28] M. Svanstrom, M. Modell, J. Tester, Direct energy recovery from primary and secondary sludges by supercritical water oxidation. *Water Sci. Technol.* **2004**, 49, (10), 201-208.
- [29] P. Lemaitre, SCWO(SuperCritical Water Oxidation): Industrial Expertise. In *4th International Solvothermal and Hydrothermal Association Conference*, Bordeaux, France, **2014**.
- [30] P.A. Marrone, Supercritical water oxidation—Current status of full-scale commercial activity for waste destruction. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 79, 283-288.
- [31] V. Vadillo, J. Sánchez-Oneto, J.R. Portela, E.J. Martínez de la Ossa, Problems in Supercritical Water Oxidation Process and Proposed Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, (23), 7617-7629.
- [32] M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Supercritical water oxidation: A technical review. *AIChE J.* **2006**, 52, (11), 3933-3951.
- [33] T. Xu, Q. Liu, Z. Liu, J. Wu, The Role of Supercritical Water in Pyrolysis of Carbonaceous Compounds. *Energy Fuels* **2013**, 27, (6), 3148-3153.
- [34] P.I. Proesmans, L. Luan, S.J. Buelow, Hydrothermal oxidation of organic wastes using ammonium nitrate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, (5), 1559-1566.
- [35] C.H. Oh, R.J. Kochan, T.R. Charlton, A.L. Bourhis, Thermal-hydraulic modeling of supercritical water oxidation of ethanol. *Energy Fuels* **1996**, 10, (2), 326-332.
- [36] J. Abeln, M. Kluth, M. Bottcher, W. Sengpiel, Supercritical water oxidation (SCWO) using a transpiring wall reactor: CFD simulations and experimental results of ethanol oxidation. *Environ Eng Sci* **2004**, 21, (1), 93-99.
- [37] M.D. Bermejo, Á. Martín, J.P.S. Queiroz, I. Bielsa, V. Ríos, M.J. Cocero, Computational fluid dynamics simulation of a transpiring wall reactor for supercritical water oxidation. *Chem. Eng. J.* **2010**, 158, (3), 431-440.
- [38] J.A.M. Withag, J.L.H.P. Salleveld, D.W.F. Brilman, E.A. Bramer, G. Brem, Heat transfer characteristics of supercritical water in a tube: Application for 2D and an experimental validation. *J. Supercrit. Fluids* **2012**, 70, 156-170.

- [39] H.R. Holgate, J.W. Tester, Oxidation of Hydrogen and Carbon-Monoxide in Subcritical and Supercritical Water - Reaction-Kinetics, Pathways, and Water-Density Effects .1. Experimental Results. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (3), 800-809.
- [40] J.W. Tester, P.A. Webley, H.R. Holgate, Revised Global Kinetic Measurements of Methanol Oxidation in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, (1), 236-239.
- [41] E.E. Brock, P.E. Savage, Detailed Chemical-Kinetics Model for Supercritical Water Oxidation of C-1 Compounds and H-2. *AIChE J.* **1995**, 41, (8), 1874-1888.
- [42] S.F. Rice, T.B. Hunter, A.C. Ryden, R.G. Hanush, Raman spectroscopic measurement of oxidation in supercritical water .1. Conversion of methanol to formaldehyde. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, (7), 2161-2171.
- [43] E.E. Brock, Y. Oshima, P.E. Savage, J.R. Barker, Kinetics and mechanism of methanol oxidation in supercritical water. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (39), 15834-15842.
- [44] G. Anitescu, Z.H. Zhang, L.L. Tavlarides, A kinetic study of methanol oxidation in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (6), 2231-2237.
- [45] J.H. Lee, N.R. Foster, Oxidation of methanol in supercritical water. *J Ind Eng Chem* **1999**, 5, (2), 116-122.
- [46] S.F. Rice, E. Croiset, Oxidation of simple alcohols in supercritical water III. Formation of intermediates from ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, (1), 86-93.
- [47] J.C. Meyer, P.A. Marrone, J.W. Tester, Acetic-Acid Oxidation and Hydrolysis in Supercritical Water. *AIChE J.* **1995**, 41, (9), 2108-2121.
- [48] P.E. Savage, M.A. Smith, Kinetics of Acetic-Acid Oxidation in Supercritical Water. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, (1), 216-221.
- [49] P.A. Webley, J.W. Tester, H.R. Holgate, Oxidation-Kinetics of Ammonia and Ammonia-Methanol Mixtures in Supercritical Water in the Temperature-Range 530-Degrees-C 700-Degrees-C at 246 Bar. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, (8), 1745-1754.
- [50] Z.Y. Ding, L.X. Li, D. Wade, E.F. Gloyna, Supercritical water oxidation of NH₃ over a MnO₂/CeO₂ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, (5), 1707-1716.
- [51] N. Segond, Y. Matsumura, K. Yamamoto, Determination of ammonia oxidation rate in sub- and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, (24), 6020-6027.

- [52] W.R. Killilea, K.C. Swallow, G.T. Hong, The Fate of Nitrogen in Supercritical-Water Oxidation. *J. Supercrit. Fluids* **1992**, 5, (1), 72-78.
- [53] K.M. Benjamin, P.E. Savage, Hydrothermal reactions of methylamine. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 31, (3), 301-311.
- [54] K.M. Benjamin, P.E. Savage, Supercritical water oxidation of methylamine. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (14), 5318-5324.
- [55] H. Li, Y. Oshima, Kinetics and mechanisms of supercritical water oxidation of methylamines. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2006**, 39, (9), 971-979.
- [56] B. Al-Duri, L. Pinto, N.H. Ashraf-Ball, R.C.D. Santos, Thermal abatement of nitrogen-containing hydrocarbons by non-catalytic supercritical water oxidation (SCWO). *J. Mater Sci* **2008**, 43, (4), 1421-1428.
- [57] G.M. Zhang, I. Hua, Supercritical water oxidation of nitrobenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, (2), 285-289.
- [58] D.S. Lee, K.S. Park, Y.W. Nam, Y.C. Kim, C.H. Lee, Hydrothermal decomposition and oxidation of p-nitroaniline in supercritical water. *J. Hazard. Mater.* **1997**, 56, (3), 247-256.
- [59] 環境省, 一律排水基準, <http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html> (accessed 2016/11/3).
- [60] L.X. Li, P.S. Chen, E.F. Gloyna, Generalized Kinetic-Model for Wet Oxidation of Organic-Compounds. *AIChE J.* **1991**, 37, (11), 1687-1697.
- [61] 環境省, 水質汚濁に係る環境基準についての一部を改正する件の施行等について (通知), <http://www.env.go.jp/hourei/05/000106.html> (accessed 2016/11/3).
- [62] Y. Oshima, B. Bijanto, S. Koda, PFR and CSTR analyses of supercritical water oxidation of methanol. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2000**, 33, (3), 507-513.
- [63] 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. 東京大学工学系研究科博士学位論文: **2007**.
- [64] P. Cabeza, B. Al-Duri, M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Co-oxidation of ammonia and isopropanol in supercritical water in a tubular reactor. *Chem. Eng. Res. Des.* **2014**, 92, (11), 2568-2574.

- [65] J.M. Ploeger, W.H. Green, J.W. Tester, Co-oxidation of methylphosphonic acid and ethanol in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 39, (2), 239-245.
- [66] J.M. Ploeger, W.H. Green, J.W. Tester, Co-oxidation of ammonia and ethanol in supercritical water, part 2: Modeling demonstrates the importance of H_2NNO_x . *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, 40, (10), 653-662.
- [67] Z.-Y. Ding, S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham, Catalytic Supercritical Water Oxidation: Phenol Conversion and Product Selectivity. *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, (11), 2748-2753.
- [68] Y. Oshima, K. Tomita, S. Koda, Kinetics of the catalytic oxidation of phenol over manganese oxide in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (11), 4183-4188.
- [69] J.L. Yu, P.E. Savage, Catalytic oxidation of phenol over MnO_2 in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (10), 3793-3801.
- [70] J.L. Yu, P.E. Savage, Kinetics of catalytic supercritical water oxidation of phenol over TiO_2 . *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, (15), 3191-3198.
- [71] X. Zhang, P.E. Savage, Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water. *Catal. Today* **1998**, 40, (4), 333-342.
- [72] S. Aki, M.A. Abraham, Catalytic Supercritical Water Oxidation of Pyridine: Comparison of Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (2), 358-367.
- [73] Y. Oshima, K. Inaba, S. Koda, Catalytic supercritical water oxidation of coke works waste with manganese oxide. *Sekiyu Gakkaishi-Journal of the Japan Petroleum Institute* **2001**, 44, (6), 343-350.
- [74] M. Krajnc, J. Levec, The role of catalyst in supercritical water oxidation of acetic acid. *Appl Catal B-Environ* **1997**, 13, (2), 93-103.
- [75] P.C. DellOrco, E.F. Gloyna, S.J. Buelow, Reactions nitrate salts with ammonia in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, (7), 2547-2557.
- [76] 富永博夫・玉置正和監修, 化学反応と反応器設計. 丸善: 1996.
- [77] B. Al-Duri, F. Alsoqyani, I. Kings, Supercritical water oxidation for the destruction of hazardous waste: better than incineration. *Philos T R Soc A* **2015**, 373, (2057).

- [78] M. García-Jarana, V. Vadillo, J. Portela, J. Sánchez-Oneto, E.M. de la Ossa, B. Al-Duri, Oxidant multi-injection in supercritical water oxidation of wastewaters. *Procedia Engineering* **2012**, 42, 1326-1334.
- [79] M.B. Garcia-Jarana, I. Kings, J. Sanchez-Oneto, J.R. Portela, B. Al-Duri, Supercritical water oxidation of nitrogen compounds with multi-injection of oxygen. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 80, 23-29.
- [80] K.R. Muske, J.D. Littell, P.C. Dell'Orco, L.A. Le, R.L. Flesner, Hydrothermal treatment of C-N-O-H wastes: Model-based reactor effluent control. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, (5), 1397-1405.
- [81] F. Cansell, Method for treating wastewater by hydrothermal oxidation. Main IPC C02F001-72 ed.; Centre National de la Recherche Scientifique (C.N.R.S.), Fr.: France, **2002**; Vol. WO 2002020414.
- [82] Z. Chen, G. Wang, F. Yin, H. Chen, Y. Xu, A new system design for supercritical water oxidation. *Chem. Eng. J.* **2015**, 269, 343-351.
- [83] T. Voisin, A. Erriguible, D. Ballenghien, D. Mateos, A. Kunegel, F. Cansell, C. Aymonier, Solubility of inorganic salts in sub- and supercritical hydrothermal environment: application for SCWO processes. *J. Supercrit. Fluids*.
- [84] J. Portella, D. Mateos, F. Mancini, C. Marraud, F. Cansell, Hydrothermal oxidation with multi-injection of oxygen: Simulation and experimental data. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 40, (2), 258-262.
- [85] S. Vielcazals, J. Mercadier, F. Marias, D. Matéos, M. Bottreau, F. Cansell, C. Marraud, Modeling and simulation of hydrothermal oxidation of organic compounds. *AIChE J.* **2006**, 52, (2), 818-825.
- [86] R.K. Helling, J.W. Tester, Oxidation of Simple Compounds and Mixtures in Supercritical Water - Carbon-Monoxide, Ammonia, and Ethanol. *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, (11), 1319-1324.
- [87] L.T. Boock, M.T. Klein, Lumping Strategy for Modeling the Oxidation of C1-C3 Alcohols and Acetic-Acid in High-Temperature Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, (11), 2464-2473.

- [88] L.T. Boock, M.T. Klein, Experimental Kinetics and Mechanistic Modeling of the Oxidation of Simple Mixtures in near-Critical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, (11), 2554-2562.
- [89] P.E. Savage, J. Rovira, N. Stylski, C.J. Martino, Oxidation kinetics for methane/methanol mixtures in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, (2), 155-170.
- [90] M.J. Cocero, E. Alonso, R. Torio, D. Vallelado, F. Fdz-Polanco, Supercritical water oxidation in a pilot plant of nitrogenous compounds: 2-propanol mixtures in the temperature range 500-750 degrees C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, (10), 3707-3716.
- [91] G. Anitescu, V. Munteanu, L.L. Tavlarides, Co-oxidation effects of methanol and benzene on the decomposition of 4-chlorobiphenyl in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, 33, (2), 139-147.
- [92] J.M. Ploeger, P.A. Bielenberg, R.P. Lachance, J.W. Tester, Co-oxidation of methylphosphonic acid and ethanol in supercritical water - I: Experimental results. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, 39, (2), 233-238.
- [93] R. Hayashi, M. Onishi, M. Sugiyama, S. Koda, Y. Oshima, Kinetic analysis on alcohol concentration and mixture effect in supercritical water oxidation of methanol and ethanol by elementary reaction model. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 40, (1), 74-83.
- [94] T. Oe, H. Suzugaki, I. Naruse, A.T. Quitain, H. Daimon, K. Fujie, Role of methanol in supercritical water oxidation of ammonia. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, (11), 3566-3573.
- [95] J.M. Ploeger, M.A. Mock, J.W. Tester, Cooxidation of ammonia and ethanol in supercritical water, part 1: Experimental results. *AIChE J.* **2007**, 53, (4), 941-947.
- [96] P. Cabeza, M.D. Bermejo, C. Jimenez, M.J. Cocero, Experimental study of the supercritical water oxidation of recalcitrant compounds under hydrothermal flames using tubular reactors. *Water Res.* **2011**, 45, (8), 2485-2495.
- [97] J. Zhang, S. Wang, Y. Guo, D. Xu, X. Li, X. Tang, Co-Oxidation Effects of Methanol on Acetic Acid and Phenol in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, (31), 10609-10618.
- [98] B. Al-Duri, F. Alsoqyiani, I. Kings, Supercritical water oxidation (SCWO) for the removal of N-containing heterocyclic hydrocarbon wastes. Part I: Process enhancement by addition of isopropyl alcohol. *J. Supercrit. Fluids* **2016**, 116, 155-163.

- [99] 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. 東京大学工学系研究科修士論文: **2001**.
- [100] 布浦鉄兵, 活性炭を反応促進剤として用いたフェノールの超臨界水酸化に関する研究. 東京大学大学院工学系研究科博士学位論文: **2002**.
- [101] B.D. Phenix, J.L. DiNaro, J.W. Tester, J.B. Howard, K.A. Smith, The effects of mixing and oxidant choice on laboratory-scale measurements of supercritical water oxidation kinetics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, (3), 624-+.
- [102] 藤井達也, 超高压を含む高温高压水中の酸化・分解反応に対する溶媒効果の速度論的検討. 東京大学新領域創成科学研究科博士学位論文: **2013**.
- [103] H.R. Holgate, J.W. Tester, Fundamental Kinetics and Mechanisms of Hydrogen Oxidation in Supercritical Water. *Combust. Sci. Technol.* **1993**, 88, (5-6), 369-397.
- [104] P. Dagaut, M. Cathonnet, J.C. Boettner, Chemical kinetic modeling of the supercritical-water oxidation of methanol. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, (1), 33-42.
- [105] P.E. Savage, J.L. Yu, N. Stylski, E.E. Brock, Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 12, (2), 141-153.
- [106] E.E. Brock, P.E. Savage, J.R. Barker, A reduced mechanism for methanol oxidation in supercritical water. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53, (5), 857-867.
- [107] T. Fujii, R. Hayashi, S.-i. Kawasaki, A. Suzuki, Y. Oshima, Water density effects on methanol oxidation in supercritical water at high pressure up to 100MPa. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 58, (1), 142-149.
- [108] J.T. Henrikson, C.R. Grice, P.E. Savage, Effect of water density on methanol oxidation kinetics in supercritical water. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, (10), 3627-3632.
- [109] S. Gopalan, P.E. Savage, Phenol oxidation in supercritical water - From global kinetics and product identities to an elementary reaction model. *Acs Sym Ser* **1995**, 608, 217-231.
- [110] J.T. Henrikson, Z. Chen, P.E. Savage, Inhibition and acceleration of phenol oxidation by supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, (25), 6303-6309.
- [111] P.A. Sullivan, J.M. Ploeger, W.H. Green, J.W. Tester, Elementary reaction rate model for MPA oxidation in supercritical water Electronic supplementary information (ESI) available: Full

- MPA SCWO reaction mechanisms. See <http://www.rsc.org/suppdata/cp/b4/b402743d>. *PCCP* **2004**, 6, (17), 4310.
- [112] H. Li, Y. Oshima, Elementary reaction mechanism of methylamine oxidation in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (23), 8756-8764.
- [113] K.M. Benjamin, P.E. Savage, Detailed chemical kinetic modeling of methylamine in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44, (26), 9785-9793.
- [114] F. Vogel, J.L.D. Blanchard, P.A. Marrone, S.F. Rice, P.A. Webley, W.A. Peters, K.A. Smith, J.W. Tester, Critical review of kinetic data for the oxidation of methanol in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, 34, (3), 249-286.
- [115] N. Akiya, P.E. Savage, Effect of water density on hydrogen peroxide dissociation in supercritical water. 1. Reaction equilibrium. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, (19), 4433-4440.
- [116] N. Akiya, P.E. Savage, Effect of water density on hydrogen peroxide dissociation in supercritical water. 2. Reaction kinetics. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, (19), 4441-4448.
- [117] T.M. Aida, N. Shiraishi, M. Kubo, M. Watanabe, R.L. Smith, Reaction kinetics of D-xylose in sub- and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 55, (1), 208-216.
- [118] T.M. Aida, K. Tajima, M. Watanabe, Y. Saito, K. Kuroda, T. Nonaka, H. Hattori, R.L. Smith, K. Arai, Reactions of d-fructose in water at temperatures up to 400°C and pressures up to 100MPa. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 42, (1), 110-119.
- [119] T.M. Aida, Y. Sato, M. Watanabe, K. Tajima, T. Nonaka, H. Hattori, K. Arai, Dehydration of d-glucose in high temperature water at pressures up to 80MPa. *J. Supercrit. Fluids* **2007**, 40, (3), 381-388.
- [120] R. Hayashi, K. Ohkuma, K. Tonokura, Y. Oshima, Contribution of ionic reactions to sub- and supercritical water oxidation of phenol. *J. Chem. Eng. Jpn.* **2007**, 40, (7), 556-564.
- [121] T.I. Mizan, P.E. Savage, R.M. Ziff, Fugacity coefficients for free radicals in dense fluids: HO₂ in supercritical water. *AIChE J.* **1997**, 43, (5), 1287-1299.
- [122] N. Akiya, P.E. Savage, Roles of water for chemical reactions in high-temperature water. *Chem. Rev.* **2002**, 102, (8), 2725-2750.

- [123] M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R.L. Smith, K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, Chemical reactions of C-1 compounds in near-critical and supercritical water. *Chem. Rev.* **2004**, 104, (12), 5803-5821.
- [124] M. Akizuki, T. Fujii, R. Hayashi, Y. Oshima, Effects of water on reactions for waste treatment, organic synthesis, and bio-refinery in sub- and supercritical water. *J Biosci Bioeng* **2014**, 117, (1), 10-18.
- [125] J.B. Feng, S.N.V.K. Aki, J.E. Chateauneuf, J.F. Brennecke, Abstraction of hydrogen from methanol by hydroxyl radical in subcritical and supercritical water. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, (50), 11043-11048.
- [126] CHEMKIN 10131, Reaction Design: San Diego. **2013**.
- [127] M.V. Kantak, K.S. DeManrique, R.H. Aglave, R.P. Hesketh, Methylamine oxidation in a flow reactor: Mechanism and modeling. *Combust. Flame* **1997**, 108, (3), 235-265.
- [128] A.M. Dean, J.W. Bozzelli, Combustion Chemistry of Nitrogen. In *Gas-Phase Combustion Chemistry*, W.C. Gardiner, Ed. Springer New York: New York, NY, 2000; pp 125-341.
- [129] N.M. Marinov, A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, 31, (3), 183-220.
- [130] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21, (3), 411-734.
- [131] D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Frank, G. Hayman, T. Just, J.A. Kerr, T. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling Supplement-I. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, 23, (6), 847-1033.
- [132] D.L. Baulch, Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling: Supplement II. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, (3), 757.
- [133] J.L. DiNaro, J.B. Howard, W.H. Green, J.W. Tester, J.W. Bozzelli, Elementary reaction mechanism for benzene oxidation in supercritical water. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, (45), 10576-10586.

- [134] R. Kee, F. Rupley, J. Miller, M. Coltrin, J. Grcar, E. Meeks, H. Moffat, A. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. Smooke, CHEMKIN Collection, Release 3.6, Reaction Design. Inc., San Diego, CA **2000**, 20, (0), 0.
- [135] R. Kee, F. Rupley, J. Miller, M. Coltrin, J. Grcar, E. Meeks, H. Moffat, A. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. Smooke, CHEMKIN Collection, Release 3.7. 1, Reaction Design, Inc. San Diego, CA **2003**.
- [136] R. Kee, F. Rupley, J. Miller, M. Coltrin, J. Grcar, E. Meeks, H. Moffat, A. Lutz, G. Dixon-Lewis, M. Smooke, CHEMKIN Release 4.0, Reaction Design. Inc., San Diego, CA **2004**.
- [137] E.E. Brock, P.E. Savage, Kinetic models for supercritical water oxidation. *Chemical Oxidation: Technologies for the Nineties, Vol 6* **1997**, 145-148.
- [138] W. Wagner, A. Pruss, The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, (2), 387-535.
- [139] J.d.P. Peter Atkins, 千原秀昭, 中村亘男, アトキンス 物理化学 (上) . 東京化学同人: 2009.
- [140] R. Goto, D. Shiramizu, A. Kodama, T. Hirose, Kinetic analysis for ammonia decomposition in supercritical water oxidation of sewage sludge. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (11), 4500-4503.
- [141] J.M. Ploeger, A.C. Madlinger, J.W. Tester, Revised global kinetic measurements of ammonia oxidation in supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, (20), 6842-6845.
- [142] I. Vera Pérez, S. Rogak, R. Branion, Supercritical water oxidation of phenol and 2,4-dinitrophenol. *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 30, (1), 71-87.
- [143] H. Obuse, S. Yamada, S. Nakai, M. Takada, M. Hosomi, Effect of molecular structure and organic additives on supercritical water oxidation of nitrogenous compounds. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **2006**, 32, (4), 363-368.
- [144] S. Yamada, H. Obuse, M. Hosomi, Degradation fate of nitrogenous compounds in Supercritical water oxidation conditions with organic additives. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **2008**, 34, (1), 194-199.

- [145] P. Cabeza, M.D. Bermejo, C. Jimenez, M.J. Cocero, Experimental study of the supercritical water oxidation of recalcitrant compounds under hydrothermal flames using tubular reactors. *Water Res.* **2011**, 45, (8), 2485-2495.
- [146] M. Bermejo, F. Cantero, M. Cocero, Supercritical water oxidation of feeds with high ammonia concentrations Pilot plant experimental results and modeling. *Chem. Eng. J.* **2008**, 137, (3), 542-549.
- [147] P. Dell'Orco, E. Eaton, R. McInroy, R. Flesner, T. Walker, K. Muske, Hydrothermal treatment of C-N-O-H wastes: Reaction kinetics and pathways for hydrolysis products of high explosives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, (12), 4585-4593.
- [148] M.D. Bermejo, P. Cabeza, J.P.S. Queiroz, C. Jimenez, M.J. Cocero, Analysis of the scale up of a transpiring wall reactor with a hydrothermal flame as a heat source for the supercritical water oxidation. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 56, (1), 21-32.
- [149] C. Augustine, J.W. Tester, Hydrothermal flames: From phenomenological experimental demonstrations to quantitative understanding. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, 47, (3), 415-430.
- [150] J.P.S. Queiroz, M.D. Bermejo, M.J. Cocero, Kinetic model for isopropanol oxidation in supercritical water in hydrothermal flame regime and analysis. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 76, 41-47.
- [151] J.P.S. Queiroz, M.D. Bermejo, F. Mato, M.J. Cocero, Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, 96, 103-113.
- [152] C.C. Johnson, T. Wydeven, Wet Oxidation of a Spacecraft Model Waste. SAE International: **1985**.
- [153] A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century. *Science* **2009**, 326, (5949), 123-125.
- [154] 食品安全委員会第3回添加物専門調査会, 資料2 : 亜酸化窒素を添加物として定めることに係る食品健康影響評価について, 2003(accessed 2016/11/4).
- [155] R.I. Mazze, B. Kallén, Reproductive outcome after anesthesia and operation during pregnancy: A Registry study of 5405 cases. *American Journal of Obstetrics and Gynecology* **1989**, 161, (5), 1178-1185.

- [156] A.S. Rowland , D.D. Baird , C.R. Weinberg , D.L. Shore , C.M. Shy , A.J. Wilcox
Reduced Fertility among Women Employed as Dental Assistants Exposed to High Levels of
Nitrous Oxide. *New England Journal of Medicine* **1992**, 327, (14), 993-997.
- [157] 細田英雄、平間利昌、青木秀敏、流動層石炭燃焼装置からの N₂O と NO_x 発生量
の同時低減法. *化学工学論文集* **1995**, 21, (1), 74-82.
- [158] 平間利昌、細田英雄、中西治、澤田由佳子、二宮善彦、改良型 3 段燃焼法 (ITS) に
よる気泡流動層石炭燃焼装置からの N₂O と NO_x 発生量の同時低減最適操作条件と反応
シミュレーション. *化学工学論文集* **1997**, 23, (3), 413-420.
- [159] T. Hulgaard, K. Damjohansen, Homogeneous Nitrous-Oxide Formation and Destruction
under Combustion Conditions. *AIChE J.* **1993**, 39, (8), 1342-1354.
- [160] M.T. Allen, R.A. Yetter, F.L. Dryer, High pressure studies of moist carbon monoxide
nitrous oxide kinetics. *Combust. Flame* **1997**, 109, (3), 449-470.
- [161] S.H. Kim, S.-W. Nam, T.-H. Lim, H.-I. Lee, Effect of pretreatment on the activity of Ni
catalyst for CO removal reaction by water–gas shift and methanation. *Applied Catalysis B:
Environmental* **2008**, 81, (1–2), 97-104.
- [162] S. Takenaka, T. Shimizu, K. Otsuka, Complete removal of carbon monoxide in
hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts. *Int. J. Hydrogen
Energy* **2004**, 29, (10), 1065-1073.
- [163] N. Boukis, V. Diem, W. Habicht, E. Dinjus, Methanol reforming in supercritical water. *Ind.
Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, (4), 728-735.
- [164] T. Hirth, Pyrolysis, Hydrolysis, and Oxidation of Carbonaceous Compounds in
Supercritical Water at Pressures up to 1000 bar. *Ph.D. thesis, Department of Chemistry,
University of Karlsruhe, Germany* **1992**.
- [165] S.F. Rice, Stability and Reactivity of N₂O in Supercritical Water. *Combust. Sci. Technol.*
2006, 178, (1-3), 399-415.
- [166] Z.-m. Lu, J.-d. Lu, Influences of O₂ concentration on NO reduction and N₂O formation in
thermal deNO_x process. *Combust. Flame* **2009**, 156, (6), 1303-1315.
- [167] F. Kasuya, P. Glarborg, J.E. Johnsson, K. Damjohansen, The Thermal Deno(X) Process -
Influence of Partial Pressures and Temperature. *Chem. Eng. Sci.* **1995**, 50, (9), 1455-1466.

- [168] H. Aoki, Report on State-of-the-Art N₂O Decomposition System. *THE JOURNAL OF JAPAN SOCIETY FOR CLINICAL ANESTHESIA* **2004**, 24, (1), 10-14.
- [169] 麻酔ガスの高効率分解処理用装置を開発,
<http://www.hyoka.koho.titech.ac.jp/eprd/recently/research/research.php?id=59> (accessed January 18).
- [170] 排ガス中の亜酸化窒素の除去法および除去装置,
<http://www.nedo.go.jp/content/100082139.pdf> (accessed January 18).
- [171] T.D. Thornton, D.E. Ladue, P.E. Savage, Phenol Oxidation in Supercritical Water - Formation of Dibenzofuran, Dibenzo-Para-Dioxin, and Related-Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, (8), 1507-1510.
- [172] T.D. Thornton, P.E. Savage, Phenol Oxidation Pathways in Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, (11), 2451-2456.
- [173] S. Gopalan, P.E. Savage, Reaction-Mechanism for Phenol Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, (48), 12646-12652.
- [174] S. Gopalan, P.E. Savage, A Reaction Network Model for Phenol Oxidation in Supercritical Water. *AIChE J.* **1995**, 41, (8), 1864-1873.
- [175] P.A. Webley, J.W. Tester, Fundamental Kinetics of Methane Oxidation in Supercritical Water. *Energy Fuels* **1991**, 5, (3), 411-419.
- [176] P.E. Savage, R.K. Li, J.T. Santini, Methane to Methanol in Supercritical Water. *J. Supercrit. Fluids* **1994**, 7, (2), 135-144.
- [177] J.H. Lee, N.R. Foster, Direct partial oxidation of methane to methanol in supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **1996**, 9, (2), 99-105.
- [178] R.R. Steeper, S.F. Rice, I.M. Kennedy, J.D. Aiken, Kinetics measurements of methane oxidation in supercritical water. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, (1), 184-189.
- [179] T. Hirth, E.U. Franck, Oxidation and Hydrothermolysis of Hydrocarbons in Supercritical Water at High-Pressures. *Ber Bunsen Phys Chem* **1993**, 97, (9), 1091-1098.
- [180] M. Koo, W.K. Lee, C.H. Lee, New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, 52, (7), 1201-1214.

- [181] B.D. Phenix, Hydrothermal oxidation of simple organic compounds. *Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA* **1998**.
- [182] M. Krajnc, J. Levec, On the kinetics of phenol oxidation in supercritical water. *AIChE J.* **1996**, 42, (7), 1977-1984.
- [183] 采女勝紀, フェノール/メタノール混合系の超臨界水酸化反応における多段供給における反応制御の検討. 東京大学工学部化学システム工学科卒業論文: **2016**.
- [184] 伊藤友紀子, フェノールの超臨界水酸化反応に対するメタノールの添加効果. 平成13年度東邦大学卒業論文: **2001**.
- [185] C.C. Lin, F.R. Smith, N. Ichikawa, T. Baba, M. Itow, Decomposition of Hydrogen-Peroxide in Aqueous-Solutions at Elevated-Temperatures. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, 23, (11), 971-987.
- [186] J.T. Jodkowski, E. Ratajczak, K. Fagerstrom, A. Lund, N.D. Stothard, R. Humpfer, H.H. Grotheer, Kinetics of the Cross-Reaction between Amidogen and Methyl Radicals. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, (1-3), 63-71.
- [187] S.M. Senkan, Detailed Chemical Kinetic Modeling: Chemical Reaction Engineering of the Future. In *Advances in Chemical Engineering*, W. James, Ed. Academic Press: 1992; Vol. Volume 18, pp 95-196.
- [188] W. Tsang, J.T. Herron, Chemical Kinetic Data-Base for Propellant Combustion .1. Reactions Involving NO, NO₂, HNO, HNO₂, HCN and N₂O. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, (4), 609-663.
- [189] T. Ko, A. Fontijn, High-Temperature Photochemistry Kinetics Study of the Reaction H + NO₂→OH + NO from 296 K to 760 K. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, (10), 3984-3987.
- [190] N. Cohen, K.R. Westberg, Chemical Kinetic Data Sheets for High-Temperature Reactions .2. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1991**, 20, (6), 1211-1311.
- [191] M.A. Clyne, B.A. Thrush, Rates of Reactions of Nitrogen Atoms with Oxygen and with Nitric Oxide. *Nature* **1961**, 189, (475), 56-&.
- [192] W. Tsang, Chemical Kinetic Data-Base for Propellant Combustion - Reactions Involving Cn, Nco, and Hnco. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, 21, (4), 753-791.

- [193] R.K.S. Hanson, S., Survey of Rate Constants in the N/H/O System. In *Combustion Chemistry*, W.C. Gardiner, Jr., Ed. Springer-Verlag: New York: 1984; p 361.
- [194] S.M. Hwang, T. Higashihara, K.S. Shin, W.C. Gardiner, Shock-Tube and Modeling Study of Monomethylamine Oxidation. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, (7), 2883-2889.
- [195] B.A. Williams, J.W. Fleming, Radical species profiles in low-pressure methane flames containing fuel nitrogen compounds. *Combust. Flame* **1997**, 110, (1-2), 1-13.
- [196] R.P. Lindstedt, M.A. Selim, Reduced Reaction-Mechanisms for Ammonia Oxidation in Premixed Laminar Flames. *Combust. Sci. Technol.* **1994**, 99, (4-6), 277-298.
- [197] R.P. Lindstedt, F.C. Lockwood, M.A. Selim, Detailed Kinetic Modeling of Chemistry and Temperature Effects on Ammonia Oxidation. *Combust. Sci. Technol.* **1994**, 99, (4-6), 253-276.
- [198] R.P. Lindstedt, F.C. Lockwood, M.A. Selim, A Detailed Kinetic Study of Ammonia Oxidation. *Combust. Sci. Technol.* **1995**, 108, (4-6), 231-254.
- [199] D.M.G. Gregory P. Smith, Michael Frenklach, Nigel W. Moriarty, Boris Eiteneer, Mikhail Goldenberg, C. Thomas Bowman, Ronald K. Hanson, Soonho Song, William C. Gardiner, Jr., Vitali V. Lissianski, and Zhiwei Qin, GRI-Mech 3.0, http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/ (accessed 2016/11/3).
- [200] G. Barbieri, F.P. Dimaio, P.G. Lignola, Low and Intermediate Temperature Ethane Combustion Modeling. *Combust. Sci. Technol.* **1994**, 98, (1-3), 95-122.
- [201] T. Kakumoto, K. Saito, A. Imamura, Thermal-Decomposition of Formamide - Shock-Tube Experiments and Abinitio Calculations. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, (11), 2286-2291.
- [202] D.S. Lee, E.F. Gloyna, Hydrolysis and Oxidation of Acetamide in Supercritical Water. *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, (8), 1587-1593.
- [203] A. Galano, J.R. Alvarez-Idaboy, M.E. Ruiz-Santoyo, A. Vivier-Bunge, Rate coefficient and mechanism of the gas phase OH hydrogen abstraction reaction from formic acid: A quantum mechanical approach. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, (41), 9520-9528.
- [204] C.W. Larson, P.H. Stewart, D.M. Golden, Pressure and Temperature-Dependence of Reactions Proceeding Via a Bound Complex - an Approach for Combustion and Atmospheric Chemistry Modelers - Application to $\text{H} + \text{Co} \rightarrow [\text{HCo}] \rightarrow \text{H} + \text{Co}^2$. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, 20, (1), 27-40.

- [205] J.L. Yu, P.E. Savage, Decomposition of formic acid under hydrothermal conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, (1), 2-10.
- [206] A. Kramer, S. Mittelstadt, H. Vogel, Hydrolysis of nitriles in supercritical water. *Chemical Engineering & Technology* **1999**, 22, (6), 494-+.
- [207] H. Arai, S. Nagai, M. Hatada, Radiolysis of Methane Containing Small Amounts of Carbon-Monoxide - Formation of Organic-Acids. *Radiat. Phys. Chem.* **1981**, 17, (4), 211-216.
- [208] W. Tsang, R.F. Hampson, Chemical Kinetic Database for Combustion Chemistry .1. Methane and Related-Compounds. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, 15, (3), 1087-1279.
- [209] E. Croiset, S.F. Rice, R.G. Hanush, Hydrogen peroxide decomposition in supercritical water. *AIChE J.* **1997**, 43, (9), 2343-2352.
- [210] M. Akizuki, N. Fujioka, Y. Oshima, Catalytic Effect of the SUS316 Reactor Surface on the Hydrolysis of Benzamide in Sub- and Supercritical Water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, 55, (39), 10243-10250.
- [211] 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及び反応圧力の効果. 東京大学新領域創成科学研究科修士論文 **2008**.
- [212] A. Kruse, H. Ederer, C. Mas, H. Schmieder, Kinetic Studies of Methanol Oxidation in Supercritical Water and Carbon Dioxide. In *Supercritical Fluids: Fundamentals and Applications*, E. Kiran, P.G. Debenedetti, C.J. Peters, Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2000; pp 439-450.
- [213] M. Koshi, 水素安全の基礎--水素の燃焼・爆発の化学反応機構 (特集 水素の安全性を科学する). *水素エネルギーシステム* **2011**, 36, (3), 5-13.
- [214] U. Maas, J. Warnatz, Ignition Processes in Hydrogen Oxygen Mixtures. *Combust. Flame* **1988**, 74, (1), 53-69.
- [215] W.V. Smith, The Surface Recombination of H Atoms and OH Radicals. *The Journal of chemical physics* **1943**, 11, (3), 110-125.
- [216] J.C. Greaves, J.W. Linnett, The Recombination of Oxygen Atoms at Surfaces. *T Faraday Soc* **1958**, 54, (9), 1323-1330.

- [217] M.J. Antal, A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, J.C. Roy, Heterolysis and Homolysis in Supercritical Water. In *Supercritical Fluids*, American Chemical Society: 1987; Vol. 329, pp 77-86.
- [218] R.C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Pohling, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill: 1988.
- [219] J.R. Lawson, M.T. Klein, Influence of water on guaiacol pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **1985**, 24, (2), 203-208.
- [220] M. Watanabe, K. Sue, T. Adschiri, H. Inomata, R.L. Smith, K. Arai, Control of methanol oxidation by ionic behavior in supercritical water. *Chem. Commun.* **2001**, (21), 2270-2271.
- [221] J.T. Henrikson, P.E. Savage, Potential explanations for the inhibition and acceleration of phenol SCWO by water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, (16), 4841-4847.
- [222] M. Sasaki, B. Kabyemela, R. Malaluan, S. Hirose, N. Takeda, T. Adschiri, K. Arai, Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water. *J. Supercrit. Fluids* **1998**, 13, (1-3), 261-268.
- [223] G.E. Bennett, K.P. Johnston, UV-visible absorbance spectroscopy of organic probes in supercritical water. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, 98, (2), 441-447.
- [224] P.G. Duan, L.Y. Dai, P.E. Savage, Kinetics and mechanism of N-substituted amide hydrolysis in high-temperature water. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 51, (3), 362-368.
- [225] T. Fujii, R. Hayashi, Y. Oshima, Analysis of acid-catalyzed dehydration of formic acid in hot compressed water based on density functional theory. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, 84, 190-194.
- [226] J.D. Taylor, J.I. Steinfeld, J.W. Tester, Experimental measurement of the rate of methyl tert-butyl ether hydrolysis in sub- and supercritical water. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, (1), 67-74.
- [227] G. Gonzalez, D. Montane, Kinetics of dibenzylether hydrothermolysis in supercritical water. *AIChE J.* **2005**, 51, (3), 971-981.
- [228] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Noncatalytic organic synthesis using supercritical water: The peculiarity near the critical point. *Angew Chem Int Edit* **1999**, 38, (19), 2910-2914.

- [229] Y. Ikushima, K. Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, Acceleration of synthetic organic reactions using supercritical water: Noncatalytic Beckmann and pinacol rearrangements. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, (9), 1908-1918.
- [230] M. Morimoto, Y. Sugimoto, Y. Saotome, S. Sato, T. Takanohashi, Effect of supercritical water on upgrading reaction of oil sand bitumen. *J. Supercrit. Fluids* **2010**, 55, (1), 223-231.

業績リスト

学術論文

- Eriko Shimoda and Yoshito Oshima, Kinetic Study on Ammonia Oxidation Acceleration by Multi-Injection of Methanol in Supercritical Water, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 665-671, **2017**.
- Eriko Shimoda, Tatsuya Fujii, Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Kinetic analysis of the mixture effect in supercritical water oxidation of ammonia/methanol, *Journal of Supercritical Fluids*, 116, 232-238, **2016**.

国際会議（口頭発表）

- Eriko Shimoda, Katsunori Uneme, Yoshito Oshima, Multi-stage injection improves control of reactions in supercritical water oxidation of refractory compounds, *5th Internatinoal Solvothermal and Hydrothermal Association Conference*, Oral 11, Tainan, Taiwan, 2016.1.

国際会議（ポスター発表）

- Eriko Shimoda, Tatsuya Fujii, Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Effect of multi-stage injection of methanol in supercritical water oxidation of ammonia, *4th Internatinoal Solvothermal and Hydrothermal Association Conference*, P-25, Bordeaux, France, 2014.10.
- Eriko Shimoda, Tatsuya Fujii, Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Kinetic Analysis on the Effect of Alcohol Addition in Supercritical Water Oxidation of Ammonia, *The 8th International Conference on Supercritical Fluids*, Kaohsiung, Taiwan, 2013.10.
- Eriko Shimoda, Tatsuya Fujii, Rumiko Hayashi, Yoshito Oshima, Multi-stage oxidation of ammonia/methanol mixture in supercritical water, *10th International Symposium on Supercritical Fluids*, San Francisco, USA, 2012.5

国内学会（口頭発表）

- 下田絵里子、大島義人、アンモニアの超臨界水酸化反応におけるメタノール多段供給効果の速度論的検討、化学工学会第 82 年会、G202, 東京、2017.3（予定）.
- 下田絵里子、大島義人、超臨界水酸化反応における共存効果の速度論的整理と多段供給への展開、化学工学会第 48 回秋季大会、F219, 徳島、2016.9.
- 下田絵里子、藤井達也、林瑠美子、大島義人、アンモニアの超臨界水酸化反応におけるアルコール・酸素多段供給の検討、化学工学会第 46 回秋季大会、T208, 福岡、2014.9.
- 下田絵里子、藤井達也、林瑠美子、大島義人、アンモニアの超臨界水酸化反応におけるアルコール添加効果の速度論的検討、化学工学会第 45 回秋季大会、岡山、2013.9.

受賞

Best Poster Award, *The 8th International Conference on Supercritical Fluids*, Kaohsiung, Taiwan, 2013.10.

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大島研究室において、大島義人教授のご指導の下に行った研究をまとめたものです。本研究を行うにあたり、多くの方々のご助言・ご協力を賜りました。ここに心からの感謝を示します。

主査である大島義人教授には、本研究を自由に行う機会を与えて戴いただけでなく、お忙しい合間を縫っていつもディスカッションに応じて戴き、方向性を再認識する機会を幾度となく与えて戴きました。不肖な私に大変辛抱強くご教示戴きました。また、超臨界水酸化反応に留まらず、科学研究の面白さや自然科学に対して謙虚に、幅広く興味をもつ姿勢を学ばせて戴き、その感謝のほどは筆舌に尽くし難く、心から御礼申し上げます。

本専攻の戸野倉賢一教授、布浦鉄兵准教授、大友順一郎准教授、東北大学工学研究科渡邊賢准教授には、機会のたびにご教示・ご協力戴きました。戸野倉賢一教授には、詳細化学反応に関して詳しくご教示戴きました。布浦鉄兵准教授には、超臨界水酸化反応の背景である廃棄物処理から詳細な反応論まで、幅広くご教示戴きました。渡邊賢准教授には、学会等の機会ですらいつも深く前向きなご意見を戴き、その度に新たな気持ちで研究に向かうことができました。大友順一郎准教授には、普段のゼミにおいて、厳しいご指摘を戴いただけでなく、六年間の大島大友研の研究室生活において、いつも見守って戴き、前向きで温かなアドバイスを戴きました。本論文審査にあたって、上記の先生方に副査として、お忙しい最中沢山のご指摘を戴きました。ここに厚く謝意を示します。

本研究室の秋月信助教には、この六年間、私の研究の大枠に始まり、実験装置に関するノウハウ、研究生活に関するご相談事まで、いつも大変お世話になりました。時には至らない点を厳しくご指導戴きました。多大なるご支援心から感謝致します。

名古屋大学環境安全衛生管理室林瑠美子准教授、産業技術総合研究所化学プロセス部門藤井達也研究員には、共同で研究をさせて戴き、大変お世話になりました。度重なる議論を通して、沢山のことを考え学ばせて戴きました。また、藤井達也氏には、博士一年次の産総研イノベーションスクールにおいても大変お世話になりました。100 MPa の超高压装置の実験の機会や、研究者として社会との繋がりを意識する貴重な機会を与えて戴き、大変感謝致します。この過程では、産業技術総合研究所同部門川崎慎一郎主任研究員や、スタッフの櫻井優子さんをはじめとした同

謝辞

チームの皆様に、温かく迎えて戴きました。お世話になった皆様方に心から感謝申し上げます。ありがとうございました。

本専攻愛知正温講師には、第5章の計算方法に関して、お忙しい中細かくご指導戴きました。徳永朋祥教授には、分野の垣根を越えていつも楽しい話をお聞かせ戴き、またその中で科学研究の普遍的な概念や考え方を教えて戴きました。新領域創成科学研究科柏インターナショナルオフィスの John Freeman 教授には、幾度となくお忙しい中英語の校正に親切に応じて戴きました。工学系研究科化学システム工学専攻辻佳子准教授には、化学工学会や、化学システム工学科の先輩方との交流の機会を下さり、その頃悩んでいた私に明るい道を示して戴きました。お世話になった先生方に深く感謝致します。ありがとうございました。

本研究室 OB・OG の根津友紀子特任研究員、新領域創成科学研究科環境安全管理室主原愛特任専門員、信州大学繊維学部嶋田五百里助教、大友研究室の高坂文彦特任助教、ならびに REHSE の伊藤通子研究員には、研究だけに留まらず、何かと至らない私にいつも激励・御助言下さりました。先輩方の温かい支えに心から感謝致します。

本専攻事務の宮崎美穂さん、大島研究室歴代秘書の長尾玲圭さん、荻田佳代さん、中村聡子さん、大友研究室歴代秘書の阿南貴子さん、小川杏奈さん、新領域創成科学研究科教務係の皆様方、本学環境安全研究センター柏支所の皆様、新領域創成科学研究科環境安全管理室の鯨岡知映美特任専門員には、学生生活の様々な手続きの上で、またいつも温かいお言葉を戴き、大変お世話になりました。ありがとうございました。

大成理化工業株式会社曾田広明様、日本分光株式会社我妻未樹様には、研究の買い物に関していつも大変お世話になりました。イレギュラーな注文をさせて戴いたり、こちらの不手際があったりしたときも快くご対応下さり、どうもありがとうございました。

研究室同期の横哲君には、いつも研究に対する姿勢を学ばせて戴き、またよく助けて戴きました。大島大友研究室を学生としてともに過ごした皆様、特に博士課程の海邊健二氏、Ochieng James Ochieng 君、小城元君にはいつもご支援を戴きました。後輩の采女勝紀君には、超臨界水酸化反応の実験や学会発表の面でお世話になり、また審査会の質疑応答の記録・論文校正を快く引き受けてもらいました。原田拓真君には、いつも美味しい差し入れを戴いたほか、本論文の校正をして戴きました。単昕君には、廃棄物係で大変お世話になりました。留学生の Aika Tolentino さんには、帰国後もずっと温かく支えてもらいました。吉永研究室の西浜柚季子さんと笑いあう時間が気の休まる時間となりました。上記の方々を含め、岩永愛季さん、藤岡奈々恵さん、橋北

謝辞

直人君、中井佑輔君、井上拓紀君、齋藤佑耶君、中村剛久君をはじめとした大島大友研究室の皆様方とは、研究室のイベントを楽しんだり、遠くに遊びに行ったり、他愛もない会話をしたりしながら楽しい時間を共有しました。博士課程の間に、このような時間を一緒に過ごした仲間の存在は私にとってかけがえのないもので、本当に感謝致します。

また修士課程で卒業した大友研究室同期の磯貝俊介君、伊原冬樹君、櫻井健一朗君、庄野洋平君、門田稔君や、環境システム学専攻他研究室の同期達には、卒業した後も機会ごとに励まして戴き、とても嬉しく心強かったです。ありがとうございました。

この三年間の自由な研究活動の機会と多大なるご支援を下さった父母と姉、不肖な私に理解をくれた、中高時代や学部時代の友人、東大空手部の皆様は心から感謝します。

本論文の第5章および第6章の検討は、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博士課程学生研究奨励金支給プログラムならびに公益財団法人日本科学協会第28回笹川科学研究助成（研究番号28-230）のご支援を戴きました。ここに謝意を示します。

本論文は、ここに名前を記した方、書ききれなかった方、お世話になった全ての方のご助力があって、形にすることができました。皆様の今後のご健勝とご活躍を祈っております。ありがとうございました。