

K103

流通式超高压装置を用いたメタノールの超臨界水酸化反応

(東大院新領域) ○(学)藤井 達也*・(東大環安本)(正)林 瑠美子・
(産総研・コンパクト化学)(正)川崎 慎一郎・(正)鈴木 明・(東大院新領域)(正)大島 義人

1. 緒言

本研究では、超臨界水酸化反応において反応場中の水が反応に与える影響についてメタノールをモデル物質とした検討を行った。メタノールの超臨界水酸化反応に関しては 500°C 付近でメタノール転化率に正の水密度依存性があるという報告^[1,2]がある一方、400°C で負の水密度依存性があるという報告^[3]があるなど、統一的な見解が得られていないのが現状である。そこで本研究では、反応圧力を、超高压域を含めて広範囲で操作することによって水密度を含めた水の物性を大幅に変化させ、メタノール転化率への影響の検討を行った。また、素反応シミュレーションを用いて、圧力が反応メカニズムに与える影響について考察した。

2. 実験方法

本研究で用いた流通式超高压装置(設計条件:600°C, 300 MPa)の昇温部および反応部の概略を図1に示す。反応管は Inconel 625(内径 1.0 mm, 内容積 5.5 cm³)製で、二台のポンプによりメタノール水溶液および酸素源としての過酸化水素水溶液をそれぞれ独立に送液し、昇温後混合することで反応が開始する。メタノールの濃度は混合前常温で 2.2 mmol/L とし、過酸化水素水溶液と 1:1 の流量比で混合した。メタノール水溶液のラインの予熱を直接通電加熱で行い、過酸化水素水溶液のラインの予熱および反応管の保温は反応管外部からの電熱加熱によって行った。圧力の調節は冷却部以後の二台の背圧弁を用いて行った。なお、反応条件において酸素は完全酸化量論の約 1.3 倍である。反応によって得られた液体試料を GC-FID および TOC 計によって分析した。

3. 実験結果と考察

3.1 メタノール転化率の圧力依存性

反応温度 420°C におけるメタノール転化率の圧力依存性を図2に示す。圧力の上昇に伴い、転化率が上昇していることがわかる。また、転化率をそれぞれ反応時間 0 s に外挿すると、値が正となることがわかった。反応時間が短い領域で傾きが小さくなることとあわせて考えると、混合部以前の昇温過程で酸化反応以外の反応(熱分解など)によってメタノールが消失したと考えられる。擬一次プロットにより見かけの反応速度定数を求めると、34–100 MPa において $3-6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ となり圧力の上昇に伴い大きくなる傾向が見られた。

3.2 素反応シミュレーション

実験と同様の条件において素反応シミュレーションを用いて、メタノール転化率の圧力依存性を検討した。素反応モデルはメタノールの超臨界水酸化反応に関する既存のモデル^[4]を用いた。転化率は実験と同様、圧力上昇に伴い転化率が上昇する傾向が再現された。表1に素反応シミュレーション結果から算出した見かけの擬一次反応速度定数および誘導期の値を示す。計算においてみかけの反応速度定数のオーダーを再現することができ、圧力上昇に伴って見かけの反応速度定数が大きくなる傾向が確認された。一方、高压になるにしたがって誘導期が短くなる傾向が明らかとなり、転化率の上昇に大きく寄与していると示唆される。発表では、感度解析、素反応速度解析結果を含め、圧力上昇に伴うメタノール転化率上昇のメカニズムについて考察を行う。

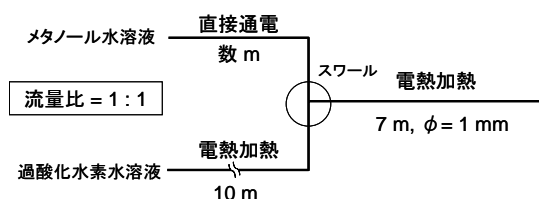


図1 超高压装置の昇温部から反応部までの概略図

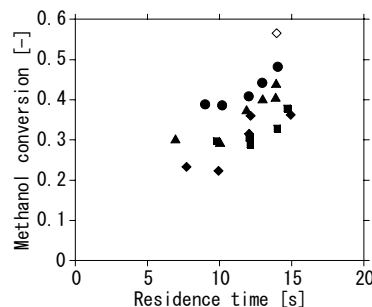


図2 メタノール転化率の圧力依存性(420°C)

(◆:34, ■:42, ▲:71, ●:100, ◇:130 MPa)

表1 みかけの反応速度定数と誘導期 (420°C, 計算)

(P:圧力, k:擬一次速度定数, τ_{ind} :誘導期)

P [MPa]	k [s^{-1}]	τ_{ind} [s]
34	4.1×10^{-2}	46
42	4.5×10^{-2}	40
71	4.8×10^{-2}	35
100	5.0×10^{-2}	34

参考文献 [1]Henrikson *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 3627 (2006)
[2]大西 正人, 東京大学修士論文 (2000) [3]Watanabe *et al.*,
Chem. Commun., 2270 (2001) [4]Brock *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **39**,
15834 (1996)

E-mail: tatsu@oshimalab.k.u-tokyo.ac.jp