

## 論文の内容の要旨

論文題目 超臨界水中での芳香族化合物の放射線分解

氏名 宮崎 豊明

### 緒言

超臨界水は臨界点(374°C、22.1 MPa)以上の高温高压の水で、圧力変化で密度やイオン積が大きく変化し、誘電率が有機溶媒並み( $<10$ )に減少する。応用としては高い反応性を利用したポリクロロビフェニル、ダイオキシン、フェノール類などの有害有機化合物の超臨界水酸化(SCWO)がある。超臨界水酸化ではその反応機構を解明するために、シミュレーション計算も行われ、超臨界水酸化では反応性の高いOHラジカル(OH)が大きな役割を果たすことが指摘されているものの、詳細な反応機構は不明である。特に実際にSCWOで処理することが多い芳香族化合物に関してはその反応機構は明確でなく[1]、その解明が求められている。SCWOでは酸化剤を大量に溶解させていることから、反応が複雑かつ速やかに進行し、反応一つ一つを取り上げて検討することは困難である。特に反応性の高いOHと溶質との反応はSCWOの反応機構の重要な部分であると思われる。反応に関与する化学種を減らして芳香族化合物とOHなどの重要な反応の超臨界水中での挙動を明らかにする必要がある。超臨界水の放射線分解を用いれば化学種を減らし、反応を簡素化し、正確な評価が出来る可能性がある。

水を線、電子線で照射して水の放射線分解すると限られた種類のラジカル種を定量的に生成できる。室温では放射線照射後  $10^{-7}$ s 後には  $e_{aq}^-$ (水和電子)、OH、H、 $H_2O_2$ 、 $HO_2$ 、 $H_2$  が定量的に得られる。高温水の放射線分解の研究は、これまで 300°C までしか行われていなかった。最近、400 °C までは水の放射線分解生成物のG値が報告された[2]。パルスラジオリシス法により、超臨界水中ではOHや水和電子と溶質が反応して生成する中間活性種の収量や挙動が室温とは異なることが観測されてきた[2,3]。しかし、中間活性種のみを観測であり、どのような最終生成物が得られるかについては報告例がない。超臨界水の放射線分解G値測定やOHや水和電子などの様々なラジカルの挙動の解明や放射線化学の基礎研究としても重要である。最終生成物を同定、定量するラジオリシスは反応の全体像を理解する上で必須である。

本研究は、芳香族化合物水溶液のラジオリシス、必要に応じてパルスラジオリシスを行い、中間・最終生成物の同定、それらの生成G値及び溶質の分解G値を測定し、超臨界水中でのラジカル反応の全体像を把握することを目的とした。

### 実験

溶質には超臨界水中でのパルスラジオリシスの報告例があるベンゾフェノン、SCWOの研究でモデル物質として用いられているベンゼン、フェノールを選択した。溶質濃度はベンゾフェノン 0.50 及び 0.25 mM、フェノール(和光純薬)は 2 mM、ベンゼンは、0.5~2.0 mM とした。

**ラジオリシス:** 図1に示すようなシステムを作成し、Co-60からの線照射を行った。溶存酸素を取り除くためにArもしくは $N_2O$ でバブリングしながらHPLCポンプで流し、フローセル内に送り込んだ。生成物の濃度は液体クロマトグラフ(HPLC)、熱伝導度検出器型ガスクロマトグラフ(GC-TCD)で測定した。

**パルスラジオリシス:** パルスラジオリシスの実験システムは他に示す。これまで超臨界水のパルスラジオリシスの報告例が無いフェノール系のみパルスラジオリシスで検討を行った。

### 結果と考察

#### (1) ベンゾフェノン水溶液

25、100、200、300、350、25 MPaで400 °Cでは圧力を25~35 MPaでArもしくは $N_2O$ 飽和したベンゾフェノン水溶液を用い、圧力は25 MPa、線量は100~300 Gyで実験を行った。 $N_2O$ では水和電子はすべてOHに変換する。室温ではフェノール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、3-ヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノンが主な分解生成物で、 $N_2O$ 飽和によって分解量は増加した。生成物の生成にはOHつまりOH付加体同士の反応が重要である[3]。

ベンゾフェノンの分解G値は100 °Cから徐々に減少し、400 °Cで急激に増加した。生成物に関しては温度の上昇とともにフェノールの生成量は増加し9-フルオレンが新たに生成した(図2)。350 °C及び400 °Cではフェノール及び9-フルオレンが主な生成物となり、高温超臨界状態では室温とは異なる反応機構で生成物を生成している。ベンゾフェノンの分解G値の温度依存性は水の放射線分解生成物に比較して小さく、溶質とOHや $e_{aq}^-$ が反応して生成した中間活性種がベンゾフェノンに戻る反応が起こっている。また、400 °Cではベンゾフェノンの分解G値も生成物のG値も密度の減少によって増加したが、その種類は変化しなかった。

## (2) フェノール水溶液

フェノールは室温の中性水溶液中ではOH付加体とH付加体及び若干のフェノキシラジカルが中間活性種として存在し、最終生成物はピロカテコール、ヒドロキノンが主であり、OH付加体の再結合反応で生成すると報告されている[4]。室温から 400 まで温度を変化させ、圧力を 25 MPaに固定して $\gamma$ ラジオリシスを行った結果、Ar、N<sub>2</sub>O飽和溶液共に室温から 200 までは主な生成物としてピロカテコール、ヒドロキノンの生成が確認された(図3)。350 以上の温度ではベンゼン、*p*-フェノキシフェノールや2-ヒドロキシジベンゾフランが主な生成物となる。パルスラジオリシスの結果からは300 付近からはOH付加体の吸収は無く、フェノキシラジカルの吸収が確認されたため、高温の水溶液中ではOHとフェノールの反応から主にフェノキシラジカルを生成し、*p*-フェノキシフェノールや2-ヒドロキシジベンゾフランが生成することが分かった。ベンゾフェノン同様フェノールの分解G値の温度依存性は水の放射線分解生成物に比較して小さく、一旦生成した中間活性種がベンゾフェノンに戻る反応が起こっている。フェノール水溶液でもベンゾフェノン系と同様に分解G値と生成物のG値は密度の減少によって増加した。

## (3) ベンゼン水溶液

ベンゼンは構造が単純であり、室温では中間活性種がOH付加体とH付加体のみである。この系では気体生成物の検出と定量も行った。室温ではフェノールとビフェニルが主な生成物であったが温度の上昇とともに300 以上では二酸化炭素と水素とメタンが主な生成物となった(図4)。また、ベンゼンの濃度を増加させるとフェノールやビフェニルの濃度が増加し、二酸化炭素が減少し、一酸化炭素が新たに生成した。OH付加体からはフェノールやビフェニルが生成し[5]、二酸化炭素は生成しないことから、異なる中間活性種が存在しており、ベンゼンの濃度が増加するとOH付加体が増加することを示している。ベンゼンとOHがOH付加体を生成する反応が平衡反応であり、ベンゼン濃度が増加することによって平衡がOH付加体を生成する方向に進んでいる可能性がある。また、350 /25 MPa、400 /25 MPa、400 /35 MPaでの実験結果について、関与する反応式を全て記述して微分方程式を解く素反応モデリングを用いて計算を行った。用いた反応式はDiNaroらが提唱した超臨界水酸化のモデル[1]にOH付加体の平衡などの反応式を加えて行った。反応速度定数の設定に関してはQRRK法を用いて圧力依存性を考慮した。400 /25 MPaでのシミュレーション結果を実験結果と併せて図5に示す。ベンゼンの分解量と生成物の生成量はともに良い一致を示し、水素と二酸化炭素はOH付加ラジカルではなくフェニルラジカルから生成していることを明らかにした。

## (4) 水の放射線分解生成物のG値と生成物収量の比較

図6にベンゾフェノンとフェノールの分解G値の温度依存性を示す。また、図にはLinらによって報告されている水の放射線分解生成物のG値も示した[2]。ベンゾフェノン、フェノール、ベンゼンの分解G値は100 から350 まで減少傾向を示した。この傾向は水の放射線分解生成物とは大きく異なるため、高温では室温よりも中間活性種が溶質に再生する反応が多いことが分かった。400 でのG値の密度依存性に関してはベンゾフェノン、フェノール、ベンゼン共に密度に依存し、水の放射線分解G値と同様に低密度側で分解G値が増加する傾向を示した。また、生成物のG値も同様な傾向を示した。これは超臨界状態では溶質の分解G値は水の放射線分解生成物の収量を反映している。また、生成物の種類が密度に依存しないことから、密度変化で反応機構は変化していないと考えられる。

## 結論

以下に高温・超臨界水中での芳香族化合物と水の放射線分解生成物との反応の特徴をまとめた。

- ・ 芳香族と水の放射線分解生成物は高温水中では室温水中とは異なる反応機構である。
- ・ 水の放射線分解生成物に対して溶質の分解量は少なく、中間活性種が生成しても溶質に戻る反応が存在する。この点は室温の反応と共通する。
- ・ 室温では全く起こらない反応(例えばベンゼンの芳香環が完全に分解する)を生ずる場合がある。
- ・ ベンゼンの系で超臨界水中での反応を記述することが出来た。

世界で初めて最終生成物の定量評価に基づき超臨界水溶液の放射線反応を研究した。この研究はその先駆けであり、今後の全容解明の第一歩である。

## 参考文献

- [1] J.L.DiNaro, *et al.*, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 10576 (2000).
- [2] M.Lin, and Y. Katsumura, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **108**, 8287 (2004).
- [3] G.Wu, *et al.*, *P. C. C. P.*, **4**, 3980 (2002).
- [4] S. Hashimoto, T. Miyata, M. Washino, and W. A. Kawakami, *Environ. Sci. Technol.*, **13**, 71 (1979).
- [5] K. Bhatia, *Radiat. Res.*, **59**, 537 (1974).

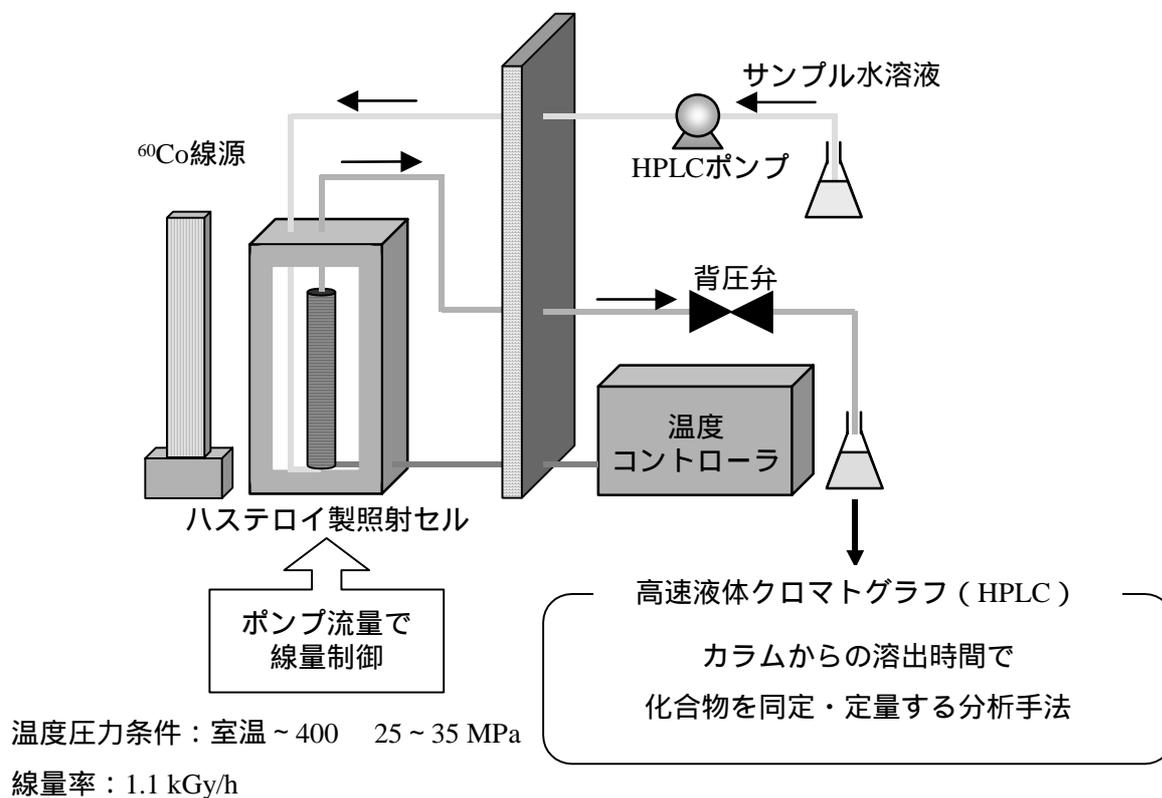


図1 ラジオリシスフローシステム

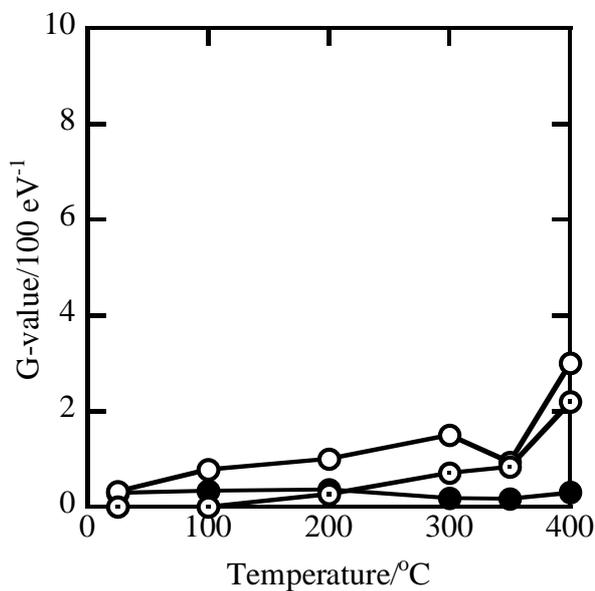


図2 ベンゾフェノン水溶液の放射線分解生成物の温度依存性

(Ar飽和, 25MPa, [benzophenone]<sub>0</sub>は300 まで0.25 mM, 350, 400 では0.50 mM)

(○) ヒドロキシベンゾフェノンの異性体の合計G値, (□) フェノール, (△) 9-フルオレノン

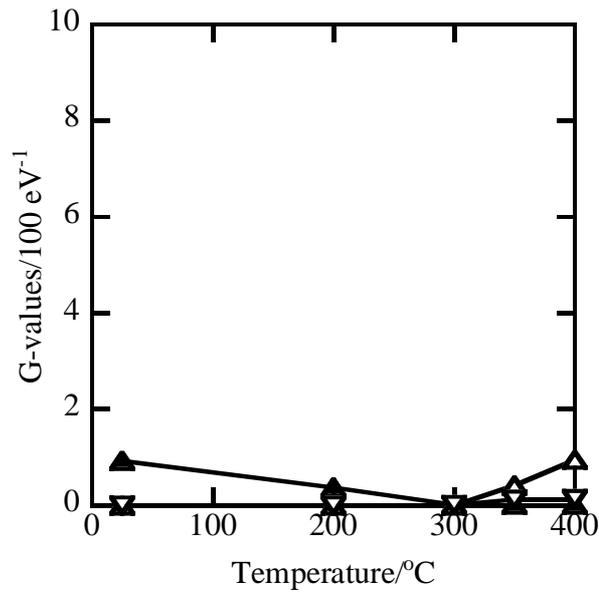


図3 フェノール水溶液の放射線分解生成物の温度依存性

( Ar飽和, 25MPa, [phenol]<sub>0</sub> = 2.0 mM )

(π ) ジヒドロキシベンゼンの異性体の合計G値, (ρ ) ベンゼン, (σ ) *p*-フェノキシフェノール.

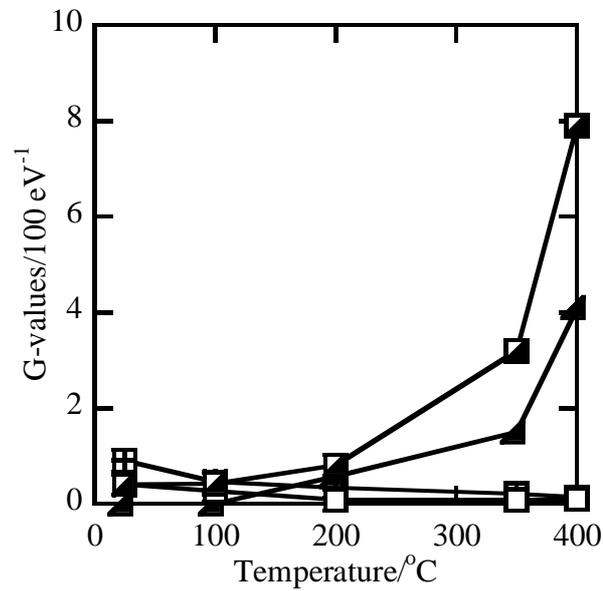


図4 ベンゼン水溶液の放射線分解生成物の温度依存性

(田) H<sub>2</sub>, (ψ) CO<sub>2</sub>, (´) フェノール, (≤) ビフェニル.

( Ar飽和, 25MPa, [benzene]<sub>0</sub> = 0.47 mM, 室温はpH = 2で酸処理 )

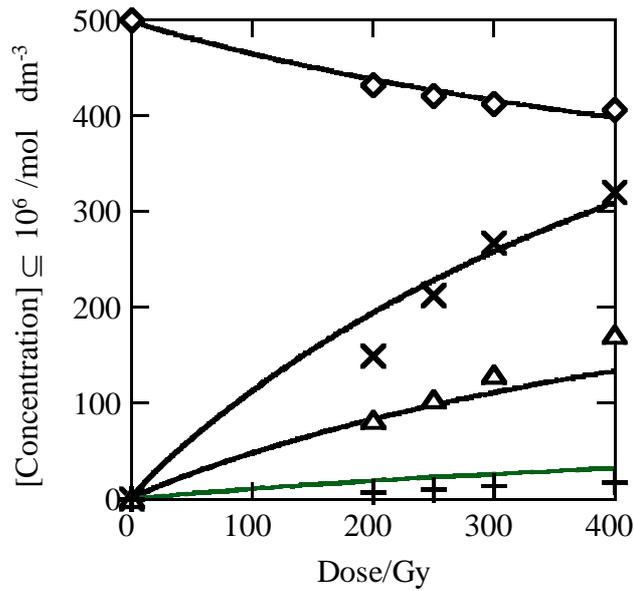


図6 ベンゼンの初期濃度 0.50 mMのときの400 /25 MPaでのシミュレーション結果, 実線はシミュレーション結果, (◇) ベンゼン, (≡) H<sub>2</sub>, (△) CO<sub>2</sub>, (+) CO, (+) CH<sub>4</sub>, (□) フェノール, (○) ビフェニル.

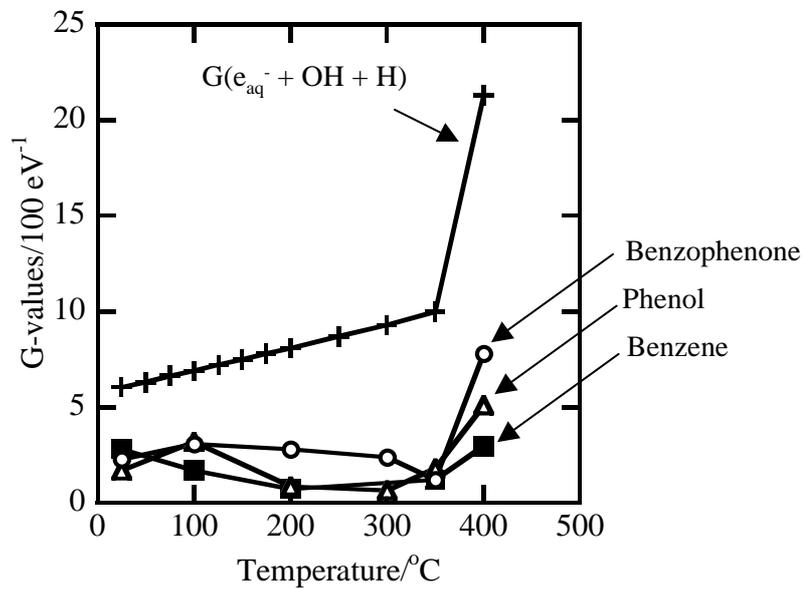


図5 室温から400 °Cまでの $G(e_{aq}^- + OH + H)$ 及びベンゾフェノン、フェノール、ベンゼンの分解G値 (Ar飽和, 25 MPa) (□) ベンゾフェノン, (○) フェノール, (△) ベンゼン, (+)  $G(e_{aq}^- + OH + H)$ .