

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 林 瑠美子

本論文は「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」と題し、素反応モデルに基づくシミュレーション計算によって超臨界水酸化反応の反応機構と特徴を解析するとともに、混合物の効果の予測手法としての同手法の実用性を評価するものであり、全7章から成る。

第1章は緒言であり、研究の背景や目的が述べられている。まず、廃棄物処理技術としての超臨界水酸化反応の特徴を述べた上で、素反応シミュレーションを用いた反応機構解析においては超臨界水の気相燃焼反応との相違点を十分に考慮する必要があること、また、超臨界水が反応機構に与える影響は必ずしも十分に解明されていないことを述べている。このような背景をふまえ、本論文では溶媒である水が超臨界水酸化の反応機構に与える影響を素反応シミュレーションを用いて解明するとともに、その応用として実際の処理で重要となる混合物の効果の解析を行うことを目的とすると述べている。

第2章では、素反応シミュレーションと実験の方法について述べている。シミュレーションの方法としては、本研究で用いた各素反応と素反応速度定数及び熱力学データについて詳細に記述するとともに、基本的な計算方法と解析方法について述べている。実験方法としては、実験装置の構成と操作法、分析手法について述べている。

第3章では、超臨界水酸化反応における各素反応の反応速度と拡散速度の比較を行うことによって、素反応モデルの適用可能性について定量的に議論している。Stokes-Einstein の式ならびに水の自己拡散係数を用いて、個々の素反応について部分拡散律速の反応速度定数を算出したところ、超臨界水中である 500 °C, 25 MPa において、拡散による反応速度定数の減少は最大で 24% と見積もられるものの、ほとんどの素反応では拡散の影響が無視できるため、反応機構全体への拡散の影響は小さいと結論付けている。一方、亜臨界域である 350 °C, 25 MPa では最大で 49% の反応速度定数の減少が見積もられ、さらに拡散速度に匹敵する重要な素反応の数も多くなることから、拡散の影響を無視するべきではないと述べている。

第4章では、超臨界水酸化反応において、系内に高濃度に存在する水が反応物として寄与することにより、反応機構に影響を与える場合があることを、実験及び素反応シミュレーションにより示している。メタノールの超臨界水酸化反応では、メタノールの初期濃度変化にメタノール転化率が依存するという挙動について、水が高濃度で存在する超臨界水中では、水とヒドロペルオキシラジカルの反応が無視できなくなることが原因であることを明らかにしている。また、エタノールの超臨界水酸化反応では、水とメチルラジカルの反応が無視できなくなることにより、メタンの収率が気相燃焼反応と比べて高くなることを示している。

第5章では、フェノールの超臨界・亜臨界水酸化反応に対し、イオン種が反応機構に及ぼす影響について述べている。特に亜臨界水中では、超臨界水中に比べてフェノールの解離度が大きく、生成したフェノレートイオンが酸素との電子交換反応によりフェノキシラジカルを生成する機構が反応促進に寄与する可能性があることを量子化学計算により示している。また、スーパーオキシドアニオンなどのその他のイオン種が反応促進に寄与する可能性についても述べており、酸解離性化合物の超臨界・亜臨界水酸化反応においてこれまで考慮されなかった、イオン種の反応機構への関与を明らかにしている。

第6章では、実廃水処理において重要な知見となる混合物の超臨界水酸化反応について、モデル物質を用いた実験と素反応シミュレーションにより検討している。実験的検討により、アルコールの共存が難分解性化合物の分解を加速し、一方でアルコールの分解は難分解性物質の共存により抑制されること、これらの相互作用は混合比に強く依存することなどを明らかにしている。一方、素反応シミュレーションによってこれらの実験結果がよく再現されることから、素反応シミュレーションが混合効果を予測する上で有効な手法となりうると評価している。また、シミュレーションで得られるラジカル種の濃度変化や感度解析などの情報から、混合系における酸化反応の促進・抑制効果が分解生成物やヒドロキシラジカル等の反応性の高い中間体を双方の反応系で共有することに起因することなど、混合系における反応挙動を機構論的に解析している。さらに、化合物を反応加速剤と抑制剤の二種類に大別することによって混合物の効果を体系的にまとめており、これらの知見は実廃液処理に際し有用な情報となるものであると述べている。

第7章では、以上の結果を総括するとともに、素反応シミュレーションの超臨界水酸化反応への適用の際にさらに検討すべき点や、より多くの化合物への展開、実処理への応用などを含めた今後の展望について述べている。

以上要するに、本論文は超臨界水酸化反応の反応機構を素反応シミュレーションを用いて解析することにより、超臨界水中の反応機構の特徴を明らかにするとともに、実廃水処理で重要となる混合物の効果を体系的に整理するものであり、素反応シミュレーションの超臨界水酸化反応への適用可能性を示した点で工学的に高い価値を有し、超臨界流体工学及び化学システム工学の発展に大きく寄与するものと考えられる。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。