

# 論文審査の結果の要旨

氏名 藤井 達也

本論文は、比較的単純な有機化合物の高温高压水中の酸化・分解反応をモデル反応とし、各反応の速度や機構に対する圧力の影響を、40 MPa 以上の超高压領域を含む幅広い圧力領域にわたって実験的に検討することによって、高温高压水が反応にもたらす溶媒効果を定量的に理解することを目指した研究であり、全 6 章から成る。

第 1 章は緒言であり、研究背景や研究目的が述べられている。これまでの流通式装置を用いた高温高压水中の実験的検討例は、圧力領域が 40 MPa 以下にほぼ限られており、圧力依存性に関する溶媒効果の知見が不足している背景を受け、高温高压水が反応に与える溶媒効果を主に圧力の観点から整理し、定量的に理解することが本論文の目的であると述べている。

第 2 章では、本論文の研究で用いた流通式超高压水装置の特徴を中心に、実験方法が述べられている。また、本論文で採用した溶媒効果に関する速度論的解析手法について説明している。

第 3 章では、素反応に近い比較的単純な反応の例として、ギ酸の分解反応およびアセトアミドの加水分解反応を取り上げ、反応速度や機構に対する圧力の影響について検討を行っている。ギ酸の分解反応は、臨界圧力近傍で負の圧力依存性を有すること、また、ギ酸の分解反応のうち、CO を生成する脱水反応は、超高压領域で正の圧力依存性を有することを実験的に示している。溶媒和による自由エネルギー変化に関する解析から、臨界圧力近傍の領域では、高压になるほど極性の高い反応物が安定化されることで反応が抑制されると説明している。また、酸・塩基の添加や基質濃度を変えた実験、水素イオン濃度の推算、および量子化学計算の結果から、脱水反応は高压条件で酸触媒機構により促進されることを明らかにしている。アセトアミドの加水分解反応では、反応率が臨界圧力近傍で負の圧力依存性を示し、24 MPa 以上の高压領域では正の圧力依存性を持つことを実験的に明らかにした上で、高压で反応が抑制された現象を、臨界圧力近傍では圧力に伴う溶媒和自由エネルギー変化による反応物と遷移状態の安定性の変化によって説明している。

第 4 章では、複合反応の例としてメタノールと酢酸の超臨界水酸化反応を取り上げ、その圧力依存性について速度論的に検討している。メタノールの超臨界水酸化反応は圧力 34~100 MPa の範囲で正の圧力依存性を持つことを実験によって明らかにしている。さらに、素反応シミュレーションを援用した詳細な速度論的解析により、総括反応への拡散の影響は本論文の実験条件では無視できることを明らかにするとともに、高水密度条件で、素反応  $\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$  が促進され、反応性の高い OH が生成しやす

くなったことがメタノール分解反応促進の主因であると説明している。酢酸の超臨界水酸化反応においては、実験によって、反応率が 30 MPa 付近で最も小さくなるような依存性を持つことを示す一方、素反応シミュレーションの結果から算出された擬 1 次反応速度定数が、実験から求めた値より 3 桁程度小さいことから、表面反応の寄与が大きい可能性について言及している。

第 5 章では、第 3 章・第 4 章で得た知見を基に、幅広い温度・圧力条件における溶媒効果を超臨界水の物性と反応物の物性との関係によって整理するとともに、それぞれの溶媒効果が単位時間当たりの処理量に及ぼす影響について検討している。拡散過程への影響については、 $10^{14} \text{ cm}^3/\text{mol/s}$  のオーダーに匹敵する反応速度定数を有するラジカル同士の非常に速い反応を除き、本研究で検討した高圧力範囲における拡散の影響は無視できるほど小さいことを、計算によって明らかにしている。また、反応への影響に関しては、溶媒和自由エネルギー変化、水素イオンによる触媒反応、超臨界水酸化反応における水の反応物としての効果について、圧力によって水密度を変えることによって、どのような反応速度定数の変化が予測されるかが整理され、その変化が単位時間当たりの処理能力に及ぼす影響について定量的にまとめられている。

第 6 章では、以上の結果を総括するとともに、超高压領域の利用可能性も含めて、今後の展望について述べられている。

なお、第 3 章の一部および第 4 章の一部は、林 瑠美子、川崎 慎一朗、鈴木 明、大島 義人との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験および解析・考察を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上要するに、本論文は、超高压条件を含む高温高压水中の各種有機物の酸化・分解反応における溶媒効果について、高温高压水が有する特徴的な溶媒物性との関係性を明確にするとともに、新規反応場としての高温高压水の応用に向けた工学的知見としても高い価値を有しており、超臨界流体工学及び環境システム学の進展に大きく貢献するものである。

よって本論文は博士（環境学）の学位請求論文として合格と認められる。

以上 1978 字