

平成18年2月27日

氏名 寺川 史一 (印)

## 21世紀COEプログラム

拠点：大学院工学系研究科  
応用化学専攻、化学システム工学専攻、  
化学生命工学専攻、マテリアル工学専攻

“化学を基盤とするヒューマンマテリアル創成”

平成17年度リサーチ・アシスタント報告書

ふりがな 氏名	てらかわ ふみかず 寺川 史一	生年月日
所属機関名	東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻	
所在地	東京都文京区本郷 7-3-1 環境安全研究センター アネックス 三階 3-1 学生室	
申請時点での 学年	博士課程一年	
研究題目	超臨界流体を用いた物質・エネルギー変換による環境調和型技術の開発 (寺川担当分：金属酸化物触媒による亜臨界・超臨界水中の酸塩基触媒反応の促進に対する水の効果)	
指導教員の所属・氏名	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻 環境システムコース 大島 義人 教授	

I 研究の成果

臨界点近傍の高温、高圧水、いわゆる亜臨界、超臨界水は、イオン積や誘電率といった物性が温度、圧力条件によって劇的に変化し、相状態や酸塩基触媒作用を制御することが出来る。近年、亜臨界水、超臨界水を用いた水和反応や加水分解反応に関する研究が活発に行われており、特に固体金属酸化物触媒と亜臨界水を組み合わせたプロピレンの直接水和反応は工業的にも環境技術としても重要である。既往の研究 [1, 2] では亜臨界、超臨界域にまたがりこの反応を行うことにより、触媒表面上の反応にバルクの水のイオン積が大きく影響することが報告されている。

本研究では、金属酸化物表面上の反応への水の物性が及ぼす影響の検討が重要であると考え、金属酸化物触媒と臨界点近傍の高温、高圧水を組み合わせた反応系に着目し、この系に及ぼす水の効果を明らかにすることを目的とした。

本研究で用いた酸、塩基触媒反応のモデル反応は acetone( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ )、benzaldehyde( $\text{Ph-CHO}$ )間の Claisen-Schmidt 縮合反応(以下 C-S 反応、生成物は Benzylidene acetone( $\text{Ph-CH=CH-CO-CH}_3$ ))であり、触媒には  $\text{ZrO}_2$  (固体塩基)、圧力 25 MPa、温度 250~400 °C の範囲で、Fig.1 に示した実験装置によって実験を行った。

C-S 反応の実験結果の一例を Fig.2 に示す。この反応系では Fig.3 に示す副反応が起こり、水が高濃度に存在するため deoxygenation の逆反応が支配的に進行することが明らかになった。無触媒 PFR 反応器との比較実験により、deoxygenation の逆反応はほぼ完全に触媒表面上で起こり、Langmuir-Hinshelwood モデルと Arrhenius 型の温度依存性で良く説明が出来た。

C-S 反応の生成物は微量ながらも生成したが、二次的な分解、平衡による収率の頭打ち、副生される安息香酸による酸触媒作用、均一相での反応の影響が示唆され、詳細な検討には至らなかった。今後は、反応に対する水の効果とともに高温、高圧水中の固体金属触媒反応に及ぼす酸、塩基の影響を検討していく予定である。

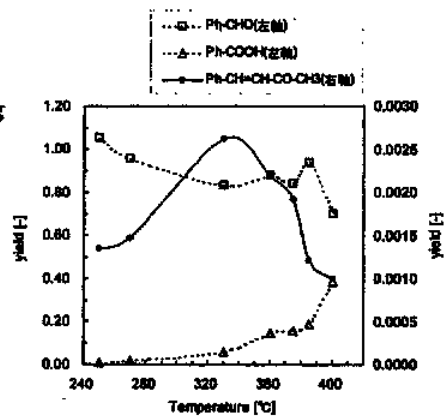


Fig.2 C-S 反応の生成物収率の温度依存性 (ZrO<sub>2</sub> 触媒, 25 MPa, 流量一定の条件)

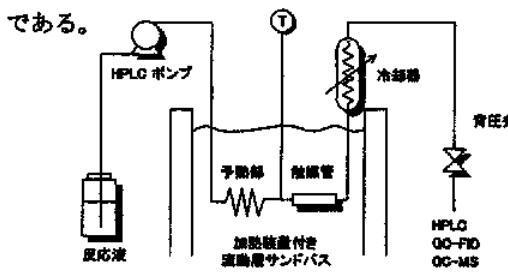


Fig.1 固定床 PFR 反応器

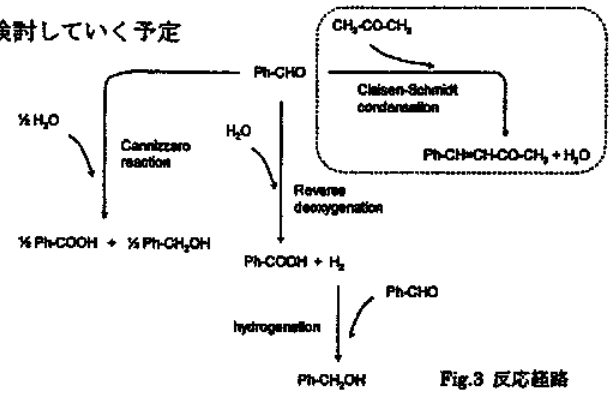


Fig.3 反応経路

参考文献

[1] Kengo Tomita, Seiichiro Koda, and Yoshito Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 3341 - 3344 (2002).  
 [2] Kengo Tomita, and Yoshito Oshima, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 2345 - 2348 (2004).

氏 名 寺川史一

II (1) 学術雑誌等に発表した論文A (掲載を決定されたものを含む.)

共著の場合、申請者の役割を記載すること。

(著者、題名、掲載誌名、年月、巻号、頁を記入)

該当無し

氏 名 寺川史一

II (2) 学会において申請者が口頭発表もしくはポスター発表した論文

(共同研究者 (全員の氏名)、題名、発表した学会名、場所、年月を記載)

・ 寺川 史一、富田 賢吾、大島 義人 「金属酸化物触媒を用いた亜臨界・超臨界水中の酸塩基触媒反応に対する水の効果」 化学工学会 (岡山市、岡山県、日本、2005年9月)

・ Fumikazu Terakawa, Kengo Tomita, Yoshito Oshima, "Effect of ion product in bulk phase water on acid-base catalytic function of metal oxides in sub- and supercritical water." Pacificchem 2005 (Honolulu, Hawaii, USA, December, 2005)