

令和 5 年 6 月 27 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21107

研究課題名（和文）氷点下領域で機能する極限環境触媒システムの創製

研究課題名（英文）Development of catalytic systems for extreme environment

研究代表者

渡部 綾（Watanabe, Ryo）

静岡大学・工学部・准教授

研究者番号：80548884

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：多様なエネルギーの併用によるこれまでにない触媒機能性の発現は、チャレンジングな課題テーマであり、実用レベルの物質変換技術が獲得できれば、誰も実現していない新規な触媒プロセスの構築に繋がる。本研究では、過酷な環境においても強力な触媒作用を発揮する極限環境触媒システムの創製に挑戦する。具体的には、エチレンの酸化反応やイソブテンの二量化反応を題材とし、熱電変換やラジカル種の利用により反応促進を図った物質変換を検討し、特にラジカル種を積極的に利用することによって、従来型の反応では進行しえない二量化反応が進行することを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究課題によって得られた知見は、従来の触媒反応では実現できなかった反応の促進および新たな反応経路の確立である。また、今回の研究で生成される物質は、石油中に含まれる重要な基幹物質の一つです。今後のスケールアップ検討により良好な成果が得られれば、社会への実装が期待される。

研究成果の概要（英文）：The development of unprecedented catalytic functionalities using various energy sources is a challenging endeavor. Acquiring a practical level of material conversion technology will enable the construction of novel catalytic processes that have yet to be realized by anyone. In this study, we aim to create catalytic systems capable of operating effectively even in extreme environments. Our focus lies specifically on investigating thermoelectric conversion and radical species-enhanced mass conversion for the oxidation of ethylene and dimerization of isobutene. Our findings demonstrate that dimerization reactions, which typically do not occur in conventional processes, can be successfully carried out by actively employing radical species.

研究分野：触媒反応

キーワード：極限反応場 ラジカル

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多くの触媒反応は熱エネルギーの投入で進行し、エネルギー投入量の増加により化学反応速度を加速する。一方で熱エネルギーの過剰投入は、逐次反応などの副反応も加速する。そのため、熱エネルギーのみに頼らず、他種のエネルギーを併用したシステムの開発が進められている。様々なエネルギーの併用による、これまでにない触媒機能性の発現は、チャレンジングな課題テーマであり、実用レベルの物質変換技術が獲得できれば、誰も実現していない新規な触媒プロセスの構築に繋がる。上記課題の解決の糸口として代表者らが着目した科学現象は、熱電変換による電場形成から触媒反応を加速するシステムや、反応基質自体がラジカル種に変化して化学反応を加速する物質である。これらの技術を活用による新規な触媒プロセスの創出は、技術革新につながる事が考えられる。

熱電変換とは、半導体材料に熱勾配を形成することで物理的に電気エネルギーを発生させることであるが、その電気エネルギーはたとえわずかな発電量であっても触媒作用を加速することが報告されている。“電場触媒作用”として注目されるこの加速現象は、その反応場近傍に熱勾配があれば、高品質な電気エネルギーを利用することで発生する。触媒に熱勾配を与えることにより、冷温場と高温場の間に ΔV が発生し、この電位差が触媒作用を加速することになる。触媒作用の加速には電場の活用だけでなく、ラジカル種の活用も有効な対策の一つである。例えば、硫化水素と炭化水素を共存させた熱分解では、炭化水素単独の分解に比べて分解が促進される現象が明らかになっている。硫化水素が高温反応場においてラジカル種に変換され、分解を加速するためである。

本研究課題における熱電変換現象やラジカル種の活用による物質変換は、これまで取り組み例のない挑戦的な研究である。得られる知見は、極端な熱勾配がある反応雰囲気や腐食性ガスが存在するような極限環境下での触媒場の構築だけでなく、新しい学理の開拓につながる事が考えられる。

2. 研究の目的

本研究では、過酷な環境においても強力な触媒作用を発揮する極限環境触媒システムの創製に挑戦する。この極限環境触媒システムとは、環境熱の利用や反応系内への共存ガスを供給することにより著しい反応促進効果を示す、前例のない触媒システムである。本研究ではエチレンの酸化反応やイソブテンの二量化反応を題材とし、熱電変換やラジカル種の利用により反応促進を図る新たな物質変換に挑戦する。このような化学反応システムの創製は、今まで誰も取り組んでいない技術開発であり、実現できれば新領域研究の開拓に繋がる学術的研究へと発展することが期待される。

3. 研究の方法

エチレンの酸化反応は、常圧固定床流通式反応器を用いて実施した。反応は様々な温度やガス組成で行なった。白金系触媒を反応器中央に設置し、反応前に水素還元処理を施した。その後、エチレンと酸素を含む反応ガスを供給し、反応性を評価した。反応後のガスは、マイクロシリンジで採取し、続いてオフラインのTCDガスクロマトグラフに導入して分析した。

イソブテンの二量化反応は、硫化水素を共存させた雰囲気中で回分式反応器を用いて高圧条件にて実施した。様々な反応温度やイソブテン/硫化水素比、充填圧力で行ない、反応時間6時間で検討した。なお、イソブテンと硫化水素は、反応前に所定の流量比で同時に反応管に供給し、目的とする初期圧力にて密閉した。反応後は、反応管内のガスを窒素で希釈してガスバッグに取り込み、それをマイクロシリンジで採取し、FIDガスクロマトグラフで分析した。生成物はガス状生成物以外にも、ごく少量の液体成分も確認されている。

4. 研究成果

エチレンの酸化反応における反応温度やガス組成が与える影響を、常圧固定床流通式反応器を用いて調査した。Fig. 1は、エチレンの酸化反応を行なった際に生成する CO_2 の空時収量を示している。ここではエチレンと酸素の供給比は、 $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ が3.0となる酸素過剰条件で実施した。反応温度 200°C – 300°C において CO_2 が $12 \text{ mmol}/(\text{g-cat} \cdot \text{min}^{-1})$ の収量で得られ、低転化率ではあるものの酸化反応の進行を確認した。また、反応温度を 150°C まで低下させると CO_2 の生成は確認されず、酸化反応は進行しないことがわかった。

Fig. 2(a)は、各反応ガス組成におけるCO₂の空時収量を示している。反応温度200℃において、O₂/C₂H₄比を変更し、反応を行なった。O₂/C₂H₄比が3.5となる条件で、最も高いCO₂の生成量を示した。一方、酸素の供給量を過剰にすることで、CO₂の生成量は大きく減少した。酸素過剰条件では触媒が酸化されてしまい、性能低下が引き起こされることが推測された。Fig. 2(b)は、良好なCO₂生成を示したガス条件(O₂/C₂H₄: 3.5)において反応温度が及ぼす影響を調査した結果である。反応温度200℃だけでなく150℃においても、CO₂の生成が確認された。しかし、反応温度100℃ではCO₂は得られなかった。エチレンの酸化反応では反応ガス組成の調節により反応温度の低温下が可能であることが判明した。続いて、最適化した条件において反応場に温度勾配を印可して反応を実施した。しかし、Fig. 2(b)で得られた結果と比較して良好な結果が得られず、期待した反応促進効果は得られなかった。熱勾配の印可方法に課題があり、改善する必要があることが考えられた。

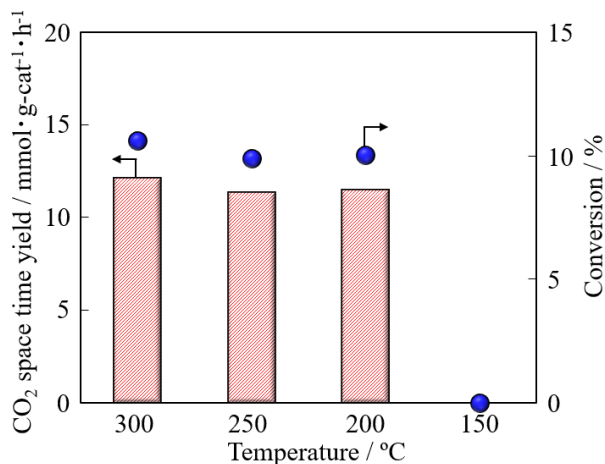


Fig.1 Effect of reaction temperature on ethylene oxidation.

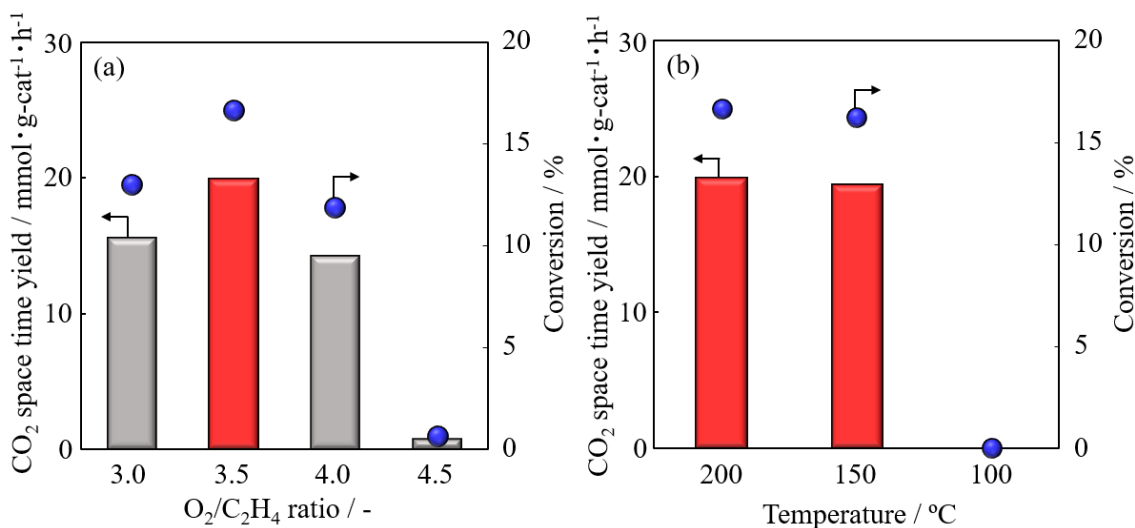


Fig.2(a) Effect of O₂/C₂H₄ (3.0-4.5) ratio on ethylene oxidation, (b) temperature dependence of oxidation property of Pt-based catalyst under O₂/C₂H₄ ratio of 3.5.

続いて、容易にラジカル種の生成が可能な硫化水素をイソブテンに共存させて反応を実施した。Fig. 3は、硫化水素共存と非共存の条件で高压反応を実施した際の、生成物収率の比較を示している。反応温度400℃、初期充填圧力2.5 atm、原料供給比は硫化水素非共存の場合 isobutene/N₂=1/1、硫化水素共存の場合 isobutene/H₂S=1/1の2条件で反応を行なった。硫化水素非共存の場合、生成物はほとんど得られず、目的生成物の一つであるC8体の2,5-DMHの生成は確認されなかった。一方、硫化水素共存の場合には、2,5-DMHが4.0%の収率で得られた。したがって、2,5-DMH生成には、硫化水素が必要不可欠であり、ラジカル種の生成が本反応を加速することが予想された。その他の生成物については、イソブタンが最も多く生成された。イソブタンは硫化水素無しの条件では生成されていないことから、硫化水素が分解した水素ラジカルがイソブテンと反応したものと考えられる。また、硫化水素共存条件では、イソブテンの末端炭素にSH基が結合した構造をもつイソブチルメルカプタンが生成されたことから、期待するラジカ

ル種を利用した反応が進行していることが示唆された。すなわち、硫化水素によってイソブテン由来の末端ラジカルが生成し、C8体が形成されたことが推測された。

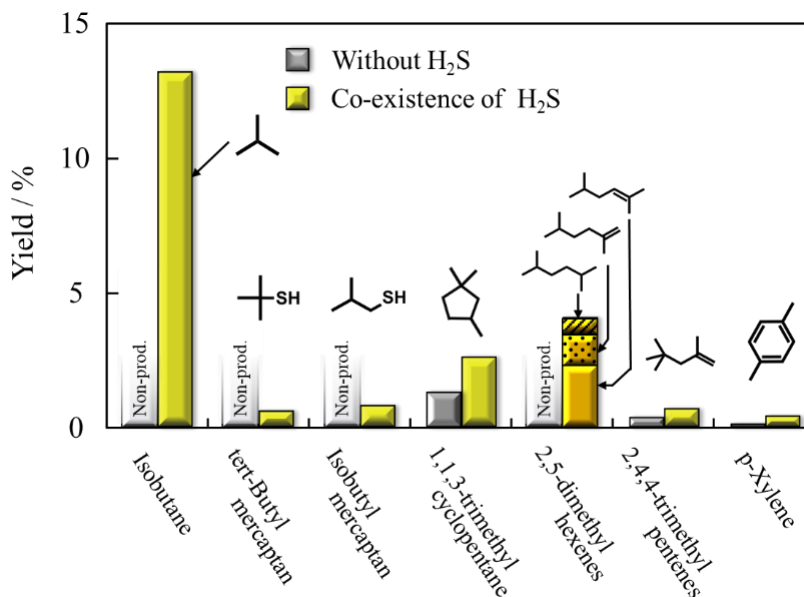


Fig. 3 Effect of H₂S on isobutene dimerization.

硫化水素の共存により C8 体が生成したため、硫化水素供給量の変更に加え、反応温度の影響による 2,5-DMH 収率の変化を調査した。Fig. 4 は、isobutene/H₂S 比と反応温度をそれぞれ変更した際の、2,5-DMH 収率を示している。375°C, isobutene/H₂S=2/1 の時に 2,5-DMH 収率が最大となり、4.6%であった。逆に、温度が 400°C 以外の温度条件や硫化水素分圧が高い場合には、2,5-DMH 収率が下がる傾向があった。反応温度が高温の場合には、生成物のほとんどがイソブタンや 1,1,3-TMCP であり、原料であるイソブテンが反応中に消費されてしまい 2,5-DMH の生成量が減少したことが考えられた。低温の場合には、2,5-DMH の選択率は 375°C の場合より高かったものの、温度低下によって反応速度が低下してしまい、2,5-DMH の生成量が減少したことが推測された。原料供給比に着目すると、硫化水素分圧が高い場合、水素源となる硫化水素の量が多く、イソブタンが多量に生成する。そのため高温の場合と同様にイソブタンが消費されてしまい、2,5-DMH 収率が低下したことが考えられた。一方、硫化水素分圧が低い場合には、2,5-DMH 収率に与える影響は小さかった。

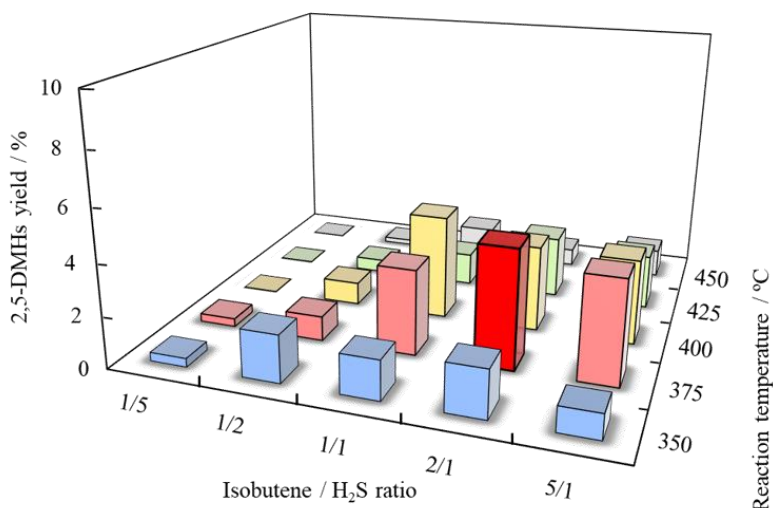


Fig. 4 2,5-DMH yield with feedstock ratio (isobutene/H₂S) and reaction temperature.

初期充填圧力を変え、反応中の圧力が二量化に与える影響を調査した。Fig. 5 は反応ガスの初期充填圧力を変更して試験を行なった際の、生成物の収率を示している。反応は、Fig. 4 の実験にて最大の 2,5-DMH 収率が得られた、反応温度 375°C, isobutene/H₂S=2/1, 反応時間 6h の条件で実施した。初期充填圧力は 1.0~2.5 気圧とした。反応中の圧力は、初期充填圧力が高いほど高圧となり、充填圧力 2.5 気圧から圧力を下げると、それに伴い 2,5-DMH 収率は低下した。しかし、その他の生成物では、圧力変化に対する傾向は確認されなかった。本反応において、高圧条件ほど 2,5-DMH 収率が高かった理由は、高圧条件ほどラジカル種生成が活発になりイソブテンが活性化され目的物質の生成が加速されたことが考えられた。

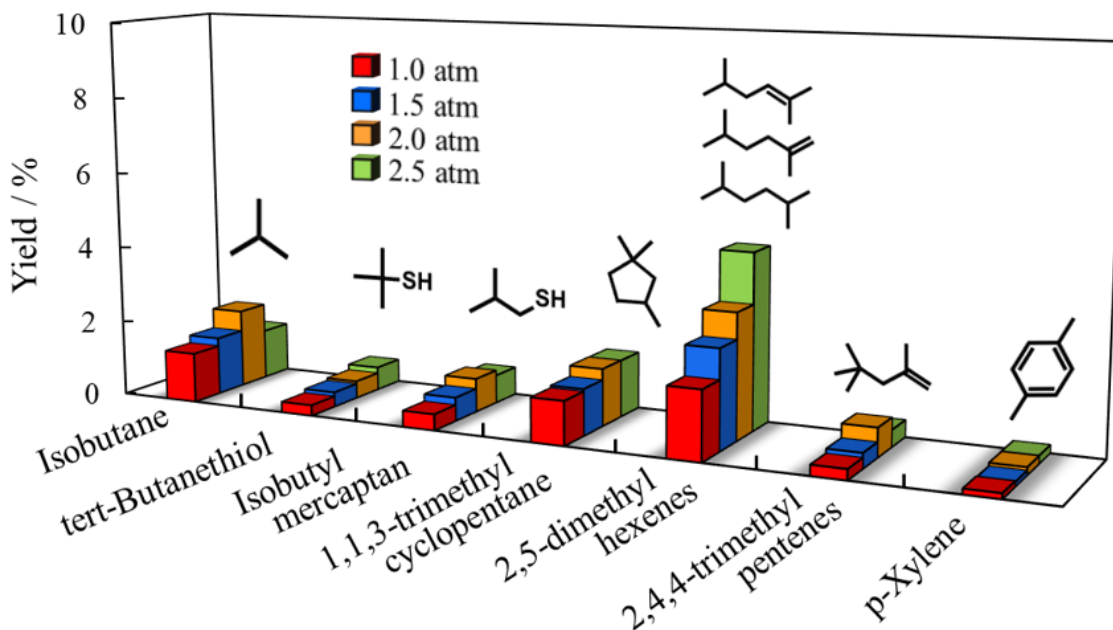


Fig.5 Effect of reaction pressure for isobutene dimerization.

Fig.6 に予想される生成経路を示した。反応の開始は、主に硫化水素がイソブテンに対し水素ラジカルを供与する、ラジカル逆付近化反応によって開始されると考えられる。これにより生成されたイソブタンラジカルを介して様々な生成物の合成が加速したことが考えられた。

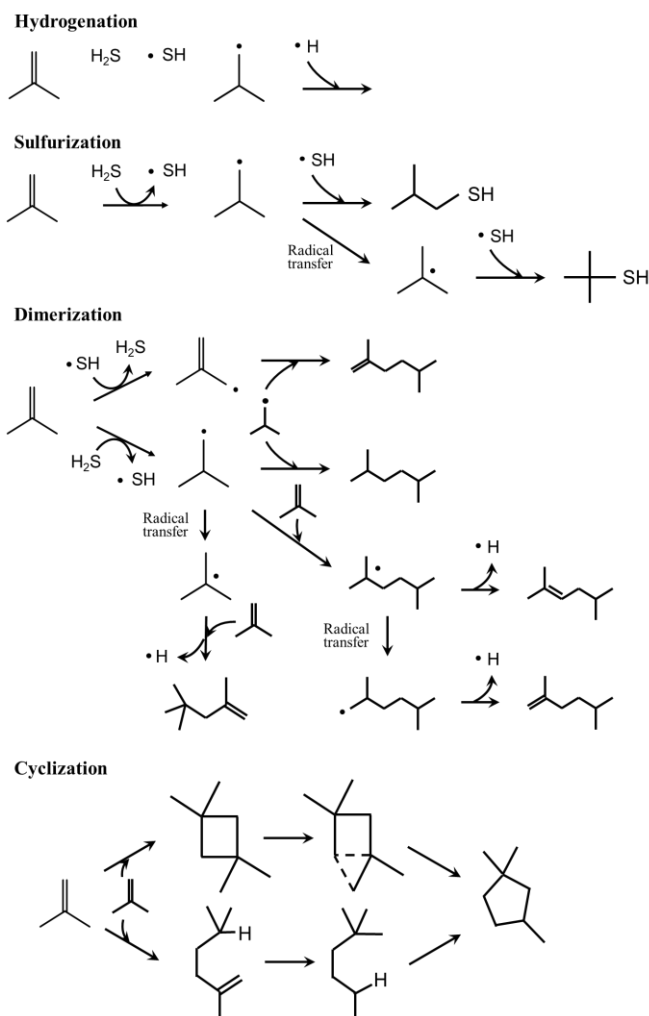


Fig.6 Reaction pathways for all products from isobutene dimerization.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryo Watanabe, Riku Tanikawa, Arisa Kurosaki, Kazumasa Oshima, Masahiro Kishida, Priyanka Verma, Choji Fukuhara	4. 巻 13
2. 論文標題 Synthesis of 2,5-dimethylhexene by isobutene dimerization with H ₂ S co-feeding	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 RSC advances	6. 最初と最後の頁 14097, 14101
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3RA01324C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡部 綾、谷川 陸、Verma Priyanka、赤間 弘、福原 長寿
2. 発表標題 硫化水素の共存がイソブテンの二量化反応に及ぼす影響
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 谷川 陸、渡部 綾、福原 長寿
2. 発表標題 イソブテンの二量化反応に及ぼす硫化水素の共存効果
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡部 綾
2. 発表標題 硫化物系触媒の格子S種を活用する レドックス型触媒プロセス群の開拓
3. 学会等名 触媒学会 水素の製造と利用に関するシンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ryo Watanabe
2. 発表標題 Redox dehydrogenation of propane utilizing lattice S2 - in metal sulfide catalyst
3. 学会等名 31st Annual Saudi-Japan Symposium (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	福原 長寿 (Fukuhara Choji) (30199260)	静岡大学・工学部・教授 (13801)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------