

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 25 日現在

機関番号：16301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13873

研究課題名(和文)気液界面のラジカル励起現象を利用した有機合成

研究課題名(英文)Organic synthesis by radical excitation phenomenon at gas-liquid interface

研究代表者

青山 善行(Yoshiyuki, Aoyama)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：80108399

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマは、気液界面とプラズマが共存する界面に反応性の高いラジカルを発生させ、化学反応を促進させる。本研究では様々なプラズマプロセスを用いて、1.ベンゼンやトルエンからの1段階プロセスでのフェノール合成、2.クロスカップリングによる有機化合物の合成3.フィッシャー・トロプシュ法(FT)による液体炭化水素を合成実験、を実施した。クロスカップリング反応は確認できなかったが、DBDプラズマによる1段階プロセスで最大で30%のフェノールが合成した。FT実験では、メタノールがプラズマ分解されるとき、二重結合を持つ炭化水素が生成され、エタノール分解がプラズマ分解されるとき、直鎖状のアルカンが生成される。

研究成果の概要(英文)：Plasma enhances chemical reaction rates since in plasma it is possible to form strong radical species on the interface of gas, liquid, plasma. In present study, using various plasma processes, (1) One-step phenol production from Water-Toluene or water-Benzene, (2) Synthesis of organic compounds by cross coupling method, (3) Synthesis of liquid hydrocarbon by Fischer-Tropsch(FT) reaction, are investigated. Although cross coupling reaction can not be confirmed in the present conditions, the experimental results by DBD plasma suggest that phenol can be directly produced from a water-toluene or a water-benzene mixture, and one-step phenol production from 30% toluene solution is possible. In FT reaction by using plasma, it was found that a hydrocarbon with double bond was produced when methanol was decomposed by plasma, and a normal linear alkane was produced when ethanol was decomposed by plasma.

研究分野：熱工学

キーワード：プラズマ 化学反応 クメン法 FT法 クロスカップリング フェノール DBD

1. 研究開始当初の背景

液体中にプラズマを発生させると、プラズマは気泡に覆われ、プラズマに曝された気液界面上には、液体、気体、プラズマによる高活性な原子、分子、ラジカルのエネルギー交換によって、通常の気相プラズマと比べて高密度に凝集した準安定なラジカルが生成する。その結果、触媒材料表面を模擬した寿命の長い励起状態が誘起される。これらのラジカルは触媒として利用できる可能性がある。この反応場を利用すれば、通常の化学反応では実現困難な反応が実現する。例えば、有機物に官能基などのパーツを自由に結合したり、それらのクロスカップリングによって無触媒で炭素-炭素結合を実現したりすることである。

2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、気液界面とプラズマが共存する界面に発生するラジカルを利用して、無触媒で、炭素-水酸基(OH)結合、炭素-炭素結合を実現させることである。このため、ベンゼン、ナフタレンにOHを結合させ、フェノールやベンセンジオール、ナフトールの合成を試みる。
 (2) これらの有機化合物のクロスカップリング実験を実施する。さらに、アルコールをプラズマ分解し、発生するガスをフィッシャー・トロプシュ (FT) 法によって再結合させて液体炭化水素を合成する実験を行う。

3. 研究の方法

(1) フェノール合成実験

2つの実験を実施した。一つは液体試料の液面の上方からプラズマジェットを照射する実験であり、他方は、試料液体を気化させて誘電体バリア放電(DBD)を発生させて反応させる方法である。

プラズマジェット方式の実験装置の概要を Fig. 1 に示す。直径 3 mm の銅棒電極を肉厚 1 mm、外径 8 mm の石英ガラス管に挿入し、対向電極として接地された銅線をガラス管外壁に幅 8 mm 巻き付ける。このときの電極側面とガラス管内壁に 1.5 mm の間隙ができ、この間にアルゴンを純水中でバブリングさせた混合気体を流す。アルゴン流量は 4.0 L/min、純水の温度は 20 °C である。DBD を発生するための電源として 27.12 MHz の高周波電源を用いた。アルゴンと水蒸気によるプラズマジェットが試料液体上部に噴射する。

Fig. 2 は DBD の実験装置の概要である。プラズマ発生部分の電極の基本構造は Fig. 1 と同じであるが、外部石英管の内壁と銅電極の外側との距離(電極間距離)は 0.5mm と狭くしている。この外側と内側の石英管の間を反応ガスが流れる。外側の石英管に幅 30mm の銅箔を巻き付けたものを電極として使用した。反応ガスとしてアルゴンを用い、装置への純水の供給方法としてバブリング方式を採用した。純アルゴンガスとバブリング側の

ガス流量比(Ar/H₂O 流量比)を変化させることで、反応ガスに含まれる H₂O 濃度を制御する。Ar と H₂O の混合ガスを電極間に流通させ、直流安定化電源から出力された直流をインバータにより交流に変換して銅電極に電力を供給し、電極間に DBD プラズマを発生させる。プラズマの発生を確認した後、マイクロシリンジポンプを用いて装置内に炭化水素(トルエン、ベンゼン)供給する。

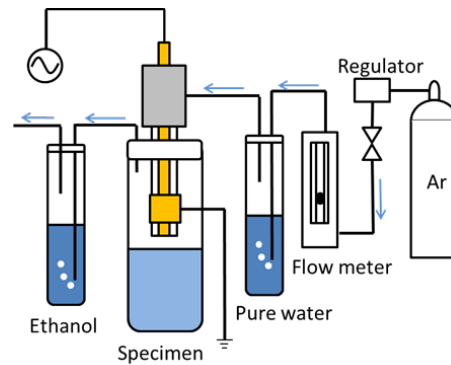


Fig.1 Phenol production device by plasma jet method

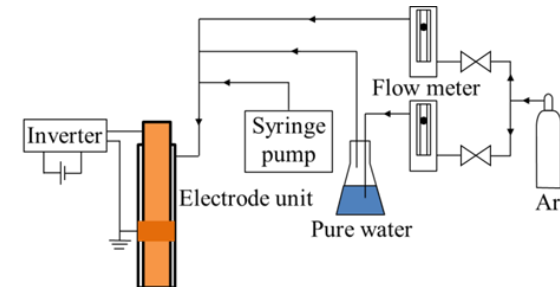


Fig. 2 Phenol production device by DBD method

(2) カップリング反応の可能性調査

Fig.1 の装置を用いて、試料にベンゼンを用い、Fig.3 に示すビフェニルの生成に関する実験を試みる。

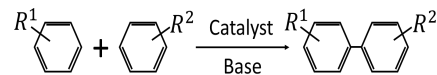
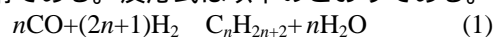


Fig. 3 Coupling reaction

(3) FT 法による液体炭化水素の合成

FT 法は天然ガスや石炭等から H₂ と CO の混合ガスに転換した後、圧力 1 ~ 50 気圧、温度 200 ~ 350 の条件下で、鉄、コバルトなどの触媒を用いて液体炭化水素を生成する技術である。反応式は以下のとおりである。



ここで n は 1 ~ 100 の幅広い値となることが知られている。本研究では、エタノールやメタノールをプラズマ分解し、その発生ガスが再結合することで、液体炭化水素を合成する

実験を行った。Fig. 4 は FT 法による炭化水素生成実験の装置概略図である。電極は 3 mm の銅棒であり、銅棒の先端から 5.4 mm 離れた位置にプレートを設置し、対向電極としている。内径 55 mm、外径 60 mm の耐熱ガラス管反応容器内にメタノールまたはエタノールを 50 mL 注入し、マイクロ波 200 W を投入してプラズマを発生させた。このとき生成したガスの流量とガスクロマトグラフによって分析した結果を Table 1 に示す。生成ガス中の H₂ と CO の割合はメタノールとエタノールでそれぞれ約 2:1 と 3:1 であった。触媒としてゼオライト (HSZ-820NHA, 東ソー) とコバルト粉末 (<50 μ, ニラコ) の混合粉末 3 mg を使用した。通常の FT 法では触媒としてゼオライト粉末表面にコバルト微粒子を担持させたものを用いるが、本実験では両粉末を混合攪拌したものをを用いた。内径 20 mm、外径 23 mm、長さ 260 mm のガラス管に触媒粉末を三つの燃焼ボードの上に分割して設置した。このガラス管をセラミック電気管状炉に設置し、300 °C で 3 時間加熱する。その後液中プラズマ発生装置とガラス管を直結し、300 °C に保持した状態で約 6 分間、プラズマによる生成ガスをガラス管に通過させ、通過後のガスを氷冷却された容器内にさらに通過させる。この容器内の液化物について分析を行った。液化物を回収しロータリーエバポレーターによって蒸留した後、測定用溶媒としてクロロホルム(CHCl₃) 0.49 mL と測定用基準物質としてテトラメチルシラン (Si(CH₃)₄) 0.01 mL を混合したものを試料とし、核磁気共鳴分光法(NMR)による分析を行った。

4. 研究成果

(1) フェノールの合成

量子化学計算ソフトウェア Gaussian によ

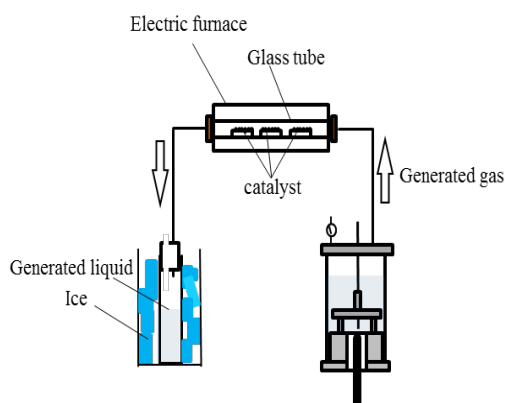
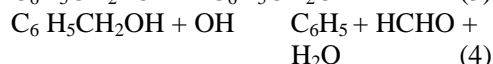
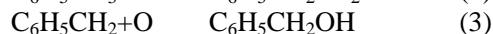
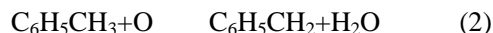


Fig.4 Experimental apparatus for production of liquid hydrocarbon by FT method

Table 1 Produced gas by microwave in-liquid

	Contents of produced gas [%]					Gas flow rate(mL/s)
	H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	
Methanol	65.5	30.1	5.1	0.0	0.0	1.2
Ethanol	60.4	21.7	6.5	4.6	7.3	1.1

る計算から、トルエンが OH ラジカルと作用して、フェノールが合成されるまでの反応経路を予測した。その結果、下記の 4 段階の反応を経て合成されることが判明した。



中間生成物としてベンジルアルコール、副生成物としてホルムアルデヒドが生成される。Fig.1 の残存液体から得られたのは、フェノール、ホルムアルデヒド、ベンジルアルコール、ベンゼン、*o*-クレゾール、ならびに *m*-クレゾールである。フェノールの生成にはベンジルアルコールを中間生成物としている可能性が高い。一方、ホルムアルデヒドの多くはベンゼンの副生成物であると考えられ、以下の式で表される。



Fig.2 の装置で実験を実施すると、(7)式で計算されるフェノールの収率は、プラズマジェットを液体に照射する方法よりも大きくなった。それでもフェノールの最大収率は $0.8 \times 10^{-3}\%$ と非常に低い値であった。

$$\text{Product yield (\%)} = P/T_1 \times 100 \quad (7)$$

ここで、 T_1 のは試料の量(mol)、 P は検出された生成物の量(mol)である。

そこで、供給する気体をベンゼンにかえて、Fig.2 の装置を使って実施した。Fig.5 に Ar/H₂O 流量比の変化におけるベンゼンの変換率、フェノールの収率、フェノールの選択率の関係を示す。Ar/H₂O 流量比を小さくすると、ベンゼンの変換率は減少し、フェノールの収率、選択率は上昇する。Ar/H₂O 流量比が 0 に近づくにつれて、反応ガスに含まれる H₂O の濃度が増加し、投入したエネルギーが H₂O の分解に使われ、ベンゼンの変換率は減少する。H₂O 濃度が増加すると、生成される OH ラジカルが増加し、多くのフェノールが生成される。Ar/H₂O 流量比が大きくなると H₂O 濃度が減少し、生成される OH ラジカルが減少する。その結果、ベンゼン同士の反応や OH ラジカルが関与しない反応が増加し、フェノールの選択率は低下する。反応ガスに含まれる H₂O の濃度を高くすることで、生成ガスに含まれるフェノールの割合は大きくなり、フェノールの最大収率 30% を得た。

トルエンを原料としたプラズマプロセスでフェノール合成を実用化するためには、トルエンのメチル基と OH ラジカルの置換反応を促進するための触媒の導入が必要である。

なお、この一連の成果は現在、専門雑誌に投稿中である。

(2) カップリング反応の可能性調査

Fig.1 の装置を用いて、試料としてベンゼンを用い、Fig.3 のピフェニルの生成に関する実験を行った。4.1 節の実験でフェノールの生成が確認されたことから、バブリング方式を用いて水分子を誘電体バリア放電反応場に供給することにより分解し、OHラジカルが生成されている。しかし、ピフェニルの生成が確認されていないことから、プラズマジェット照射を受ける液面において、ベンゼンのラジカル化は起きず、ベンゼン同士の反応が進まなかったことが考えられる。放電位置に比べてプラズマジェット照射位置でのエネルギーは小さく、照射を受ける液面ではカップリング反応に必要なエネルギーに達しなかったと考えられる。また、ベンゼンとOHラジカル存在下において、化学親和力の高さからフェノールの生成反応が優先されたためピフェニルの生成が確認されなかったと考えられる。

(3) FT 法による液体炭化水素の合成

実験で使用した液体と触媒を Table 2 に示す。(a)は対照実験として、触媒を設置せず、実験を行い分析したものである。各条件における測定結果を Fig. 5 に示す。(a)には直鎖状アルカン(C_nH_{2n+2})のピークが検出された。直鎖状アルカンのピークは、プラズマを発生させる前の反応容器に入れたメタノール中からも検出されており、反応容器等に付着していた汚れが原因であると考えられる。(a)と(b)の結果を比較すると、(b)のみに二重結合を持つ炭化水素(C=C-H)のピークが検出さ

た。この炭化水素は触媒の作用により生成したと考えられる。両条件において直鎖状アルカンのピークに変化はみられなかったことから、直鎖状のアルカンは生成されなかったことが考えられる。一方、(c)においてアルカンのピークは増加した。今回用いた触媒によるアルカン生成において H₂とCOの割合が、エタノールの分解ガスの方が適切であったと考えられる。また、すべての条件において、水素化ケイ素(SiH)のピークが検出された。これはNMRによって分析される液体に水素化ケイ素(SiH)を含むゼオライトが混入したこと、反応容器に使用しているシリコンO-リングの使用によるものだと考えられる。

Table 2 Sample solutions and catalysts.

	zeolite	cobalt	solution
(a)	0g	0g	Methanol
(b)	2g	1g	Methanol
(c)	2g	1g	Ethanol

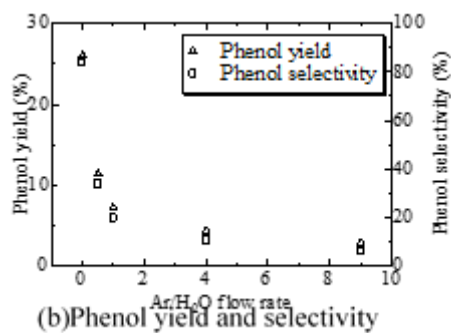
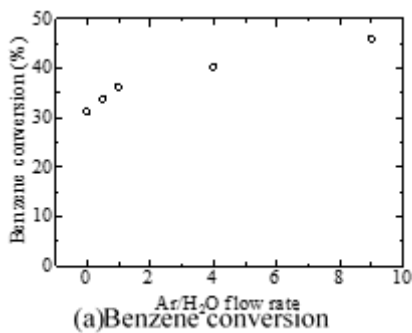


Fig.5 The effect of Ar/H₂O flow rate (Input power =10W , Flow of benzene =10μl/min)

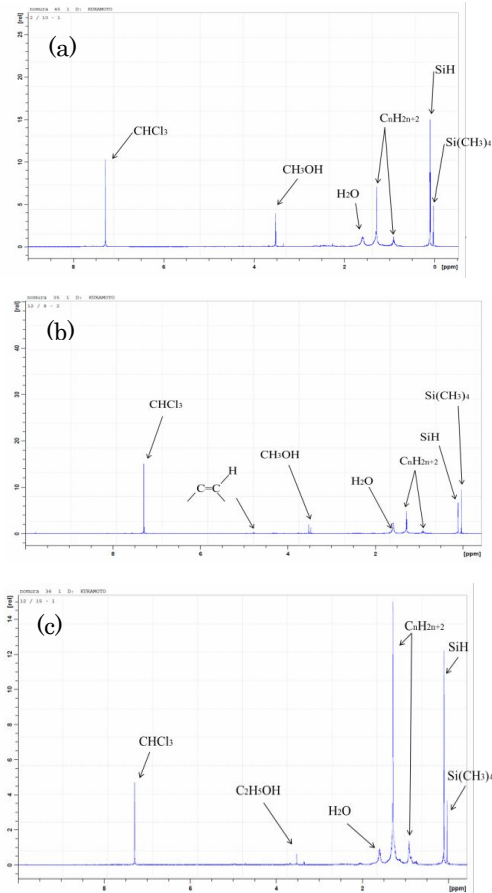


Fig. 5 NMR spectra.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青山 善行 (AOYAMA YOSHIYUKI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：80108399

(2) 連携研究者

野村 信福 (NOMURA SHINFUKU)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：20263957