

プラズマ照射水中の活性酸素種を活用したグリーン選択酸化触媒システム

東北大学大学院 工学研究科化学工学専攻

高橋 厚

1. はじめに

酸化は化学プロセスのおよそ3割を占め、工業的に最も重要なプロセスである。これまでに環境エネルギー負荷低減の観点から、原理的に廃棄物が生じない酸素を酸化剤とする不均一系触媒による選択酸化反応が検討されてきた。そこでは、Au, Pd, Ptなどの貴金属を用いた触媒が高い活性を示すことが見出されており、貴金属上では活性種OOH種など反応性が制御された特定の酸素種を形成できるためと考えられている。また、再生資源としてのバイオマスを化学品として利用するケースにおいても、この選択酸化は重要な反応である。バイオディーゼル製造の副産物グリセリンから医薬品原料となるグリセリン酸への選択酸化反応では、Au、Pt、Pd触媒などが選択的に進行させることが報告されている¹。これまでにAu触媒上での液相グリセリン酸生成の検討から、水と酸素による活性種OOH種の形成が選択酸化進行の鍵となることを報告している²。

2. グリーン選択酸化システムの開発

このように触媒を用いる選択酸化では、希少貴金属を使用する場合が多く、経済性や有限資源利用による持続性で課題がある。これまでにこれを回避するための方法として、2つの手法を提案している。1つは、水と酸素を酸化剤とした貴金属を使用しない遷移金属単酸化物による選択酸化手法である(Fig.1)。基幹原料であるイソブタンから、多くの用途を持つターシャリーブチルアルコール(TBA)への気相一段選択酸化に関しては、これまで、Au/Ti系担体触媒を用いた酸素と水素による反応で選択率85%、収率1.5%が報告されている³。しかし、Auを使用する上、水素の共存を必要としており爆発危険性もある。そこでこれまでに水素に代わって水を使用することを提案し、さらに貴金属なしでありふれた金属酸化物である酸化コバルトで選択率88%、収率0.6%を達成した⁴。

もう一つは、触媒なしでの選択酸化手法であり、低温大気圧プラズマ(LAP)照射による水中での活性酸素種生成を利用した選択酸化手法である(Fig.2)。我々は、LAPを水に照射した際に、選択酸化に有効な活性種であるOOH種が生成することに着目し、グリセリン水溶液への低電力(1W程度)、5分間の常温下での照射で、選択酸化生成物であるグリセリン酸が生成すること

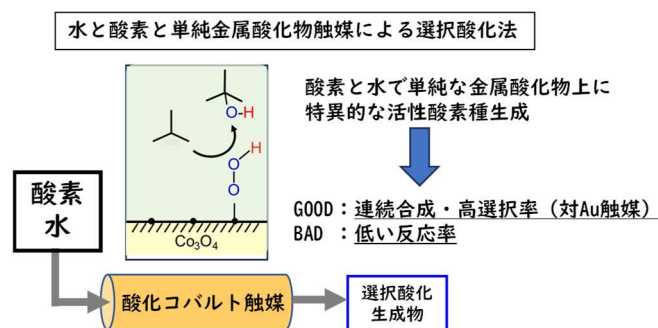


Fig.1 Selective oxidation using water and oxygen as oxidants with metal oxide catalysts

を見出した。また、このときのグリセリン転化率は、Au 触媒使用時の 0.9MPa 酸素加圧下、60℃、30 分間の反応に匹敵する値であり、LAP 照射法のほうが高い活性が得られることが明らかとなった⁵。

しかし、両方法それぞれで欠点が存在する。水と酸素による金属酸化物触媒の方法では、選択性は Au 触媒を凌駕するものの転化率が非常に低い。これは、酸化コバルト触媒表面上で生成すると考えられる選択酸化活性種 OOH 種の生成が非常に遅いためと推察している。一方、LAP 照射法では、転化率は高いものの選択率は低いという問題がある。

こちらは、目的の酸素活性種以外に多様な酸素種が存在し、これにより副反応が進行してしまうためと考えられる。また、この系では回分のみの検討に留まっており、収量増大には連続化が必要である。そこで、これらの欠点を補い、相乗的な効果が得られる方法として、LAP 照射ならびに水と酸素と金属酸化物による選択酸化を組み合わせたハイブリッド選択酸化システムを確立できれば、持続可能でグリーンな選択酸化システムとして新たな選択肢を提供できるようになると考えられる。

本研究では、金属酸化物触媒と LAP 照射のハイブリッド選択酸化システム構築のための各要素技術の向上を目的として、水と酸素と金属酸化物触媒の選択酸化反応においては、目的酸化生成物の収率向上を目指し、 Co_3O_4 以外にも活性を示す金属酸化物触媒を探索し、その触媒の特性を活かした反応条件の探索を行い、選択酸化速度のさらなる向上を狙う。一方、LAP による効率的な選択酸化プロセスの改良においては、回分反応装置を用いて選択酸化に及ぼす操作条件の影響を検討し、さらには、流通反応装置を製作し、その有効性を検討する。

3. 水と酸素を用いた金属酸化物触媒による選択酸化法の改良

はじめに、水と酸素を用いた金属酸化物触媒による選択酸化法の改良について H_2O と O_2 の共存条件で常圧気相流通系でのイソブタン(*i*-butane)酸化実験を行い、 Co_3O_4 以外の各種金属酸化物の選択酸化活性を評価した。

3. 1 実験方法

触媒には、4 種の金属酸化物(TiO_2 、 MnO_2 、 Co_3O_4 、 NiO)を用いた。酸化実験では、Fig.3 で示す気相流通式充填層反応器を用いた。気化器で H_2O を蒸気とし、 $\text{O}_2 + i\text{-butane} + \text{N}_2$ ガスと十分に混合し、所定流量で触媒を充填した反応管へ供給した。その際、 O_2 濃度 C_{O_2} を 10 vol%、 H_2O 濃度 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ を 20 vol%で一定とし、反応温度 T を 100–220℃に変化させた。分析では、オンライン GC-FID/TCD により、目的生成

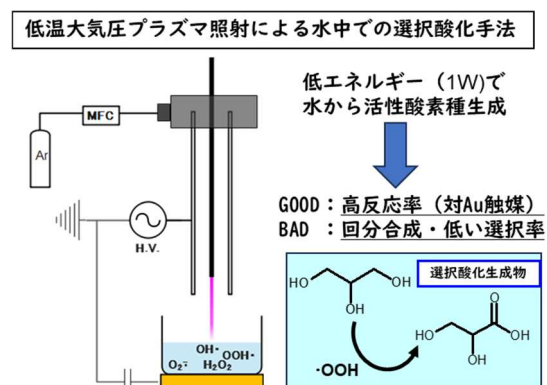


Fig.2 Selective oxidation by low-temperature atmospheric pressure plasma irradiation

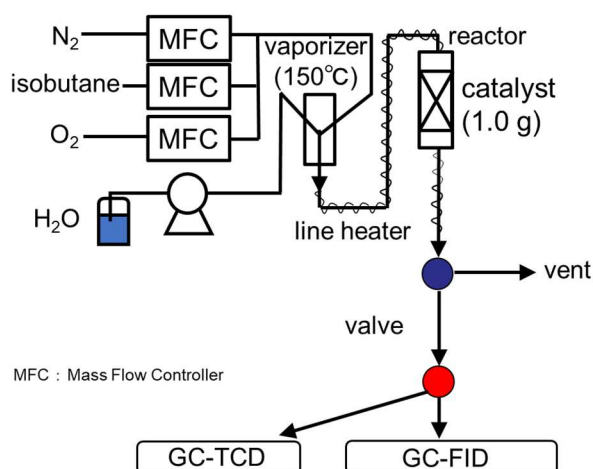


Fig.3 Schematic diagram of catalytic reaction experimental apparatus

物 TBA と副生物 CO₂ の成分濃度を測定し、各成分の生成速度 r_i 、TBA 選択率 S_{TBA} を求めた。また、触媒の物性評価として H₂O-TPD を行った。

3. 2 結果と考察

Table 1 に、種々の金属酸化物触媒を用いた場合の TBA の生成速度 r_{TBA} と選択率 S_{TBA} を示す。ここでは、副反応の完全酸化で生成する CO₂ の速度 r_{CO2} も示した。TiO₂ は、Au ナノ粒子触媒の一般的な選択酸化用担体として用いられるが、そのみでは反応自体が進行しなかった。一方、NiO、MnO₂ では、Co₃O₄ と同様に TBA 合成が確認され、その選択率も高かった。これより、Co₃O₄ 以外にも、選択酸化を進行させる金属酸化物が存在することが分かった。

そこで、選択酸化活性を有する Co₃O₄、NiO、MnO₂ の 3 つの金属酸化物と活性を持たない TiO₂ を用い、触媒表面上の水の反応特性を把握するため、O₂ 存在下で H₂O-TPD 測定を行った。その結果を Fig.4 に示す。Co₃O₄ では 70℃付近にピークが確認された。このピークは、以前の研究により、活性酸素種 OOH に起因するもので、TBA の選択酸化に関与することが報告されている⁴。MnO₂、NiO でもピーク強度は異なるものの、70℃付近に同様のピークが確認された。一方、TiO₂ では、このピークが確認されなかった。このことから、NiO と MnO₂ では、Co₃O₄ と同様に、活性酸素種 OOH が生成しており、これによって選択酸化が進行したと考えられる。また、NiO では縦軸の強度を半分のスケールで示しているため、ピーク強度は Co₃O₄ の約 4 倍とより多くの活性酸素種が生成していると考えられる。しかし、NiO の r_{TBA} は、Co₃O₄ よりも低い値となっていたことから、大量に生成した OOH を十分に活かしきれていないと考えられる。

そこで、NiO に適した反応温度帯を調べるため、温度の影響を検討した。Fig.5 に、その結果を Co₃O₄ と比較して示す。NiO では、Co₃O₄ より高温の 180℃で最大となり、その値はほぼ変わらなかった。そこで、NiO の OOH 生成特性を生かすために C_{H2O} を 20 vol% から 30 vol% に増やして検討した。その結果、 r_{TBA} は更に増大し、NiO で Co₃O₄ を超える r_{TBA} が実現できた。これにより、Co₃O₄ 以外にも水と酸素による選択酸化に活性な金属酸化物触媒が得られ、

Table 1 Effect of catalysts on r_i and S_{TBA} at $T=130^{\circ}\text{C}$

catalyst	reaction rate [$\times 10^{-7}$ mol/min]		$S_{TBA}[\%]$
	r_{TBA}	r_{CO2}	
Co ₃ O ₄	10.2	4.1	91
MnO ₂	1.0	n.d.	>99
NiO	4.3	4.6	79
TiO ₂	n.d.	n.d.	-

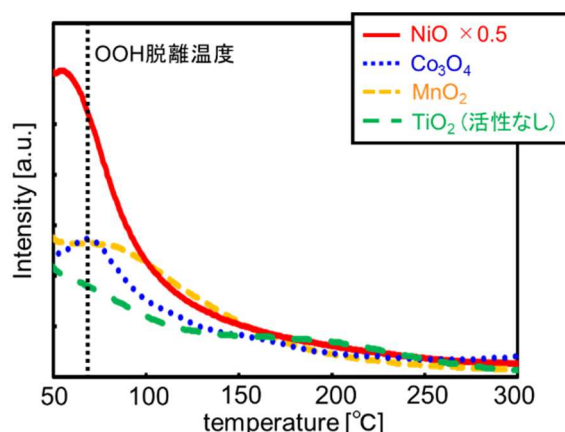


Fig.4 H₂O-TPD profile of four kinds of catalyst with O₂

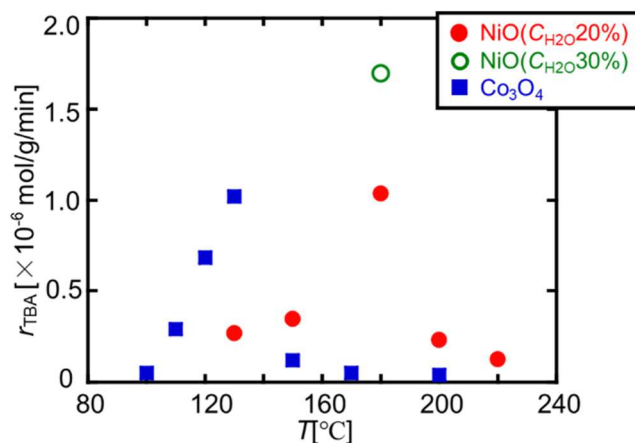


Fig.5 Effect of reaction temperature on r_{TBA} using NiO and Co₃O₄

さらに反応条件を触媒に合わせた条件とすることでさらなる活性向上が見込めることを見出すに至った。

4. 低温大気圧プラズマ(LAP)を用いた選択酸化プロセスの改良

LAP による選択酸化での選択性向上と効率的な選択酸化プロセスの開発を目的とし、まず、回分反応装置を用いて選択酸化に及ぼす操作条件の影響を検討した。次に、目的の活性酸素種との効率的な接触を目指し、流通反応装置を製作し、その反応特性を評価した。

4. 1 実験方法

Fig.6 に実験装置の概略を示す。本装置は、ガス供給部、プラズマ照射部、反応部および冷却水循環部からなる。実験では、 1 mmol/dm^3 のグリセリン(Gly)水溶液 10 cm^3 をジャケット付きビーカーで 20°C に保ち、所定時間 LAP を照射した。この際、プラズマ源ガス(PSG)を $3 \text{ dm}^3/\text{min}$ で供給しつつ、消費電力が 1.5 W になるように電圧と周波数を設定した。ここでは、PSG の種類や共存物によって生成する活性種の種類や量が変わるとの報告^{6,7}に基づき、気相側操作因子として、PSG の種類(He, Ar)と共存物 O_2 の分圧 P_{O_2} を取り上げた。また、Au 触媒によるグリセリン酸化の知見²を参考に、液相側因子として pH と初期溶存酸素濃度 $C_{\text{O}_2}(0)$ を取り上げた。分析では、反応液の Gly と生成物濃度 C_i を RI と UV 検出器を備えた HPLC で測定し、炭素基準の Gly 転化率 X_{Gly} と生成物収率 Y_i を算出した。

4. 2 結果と考察

まず、気相側操作因子の影響を検討した。

Table 2 に、PSG を He あるいは Ar とし、LAP を 15 min 照射したときの X_{Gly} と Y_i を示す。He を用いた場合、 X_{Gly} は 35% となり、目的のグリセリン酸(GA)の他、グリコール酸(GCA)とギ酸(FA)が生成した。Ar を用いた場合、 X_{Gly} が大きくなり、 Y_{GA} も 2 倍程度に増大した。したがって、Ar の方が酸素付加の進行を促進していると考えられ、鍵となる OOH 種の生成量が多い可能性がある。以降の検討では、PSG として Ar を用いることとした。

次に、Fig.7 に、PSG の共存物として O_2 に注目し、その分圧 P_{O_2} を変化させたときの初期生成速度 R_i を示す。ここで、 R_i は LAP を 1 min 照射した時点の各 C_i を用いて算出した。 $R_{\text{GA}}(\bullet)$ は、 P_{O_2} を高くすると低下する傾向を示した。一方、 $R_{\text{GCA}}(\blacklozenge)$ と $R_{\text{FA}}(\blacksquare)$ は、 P_{O_2} が 0.005 atm で最大値をとる傾向を示した。

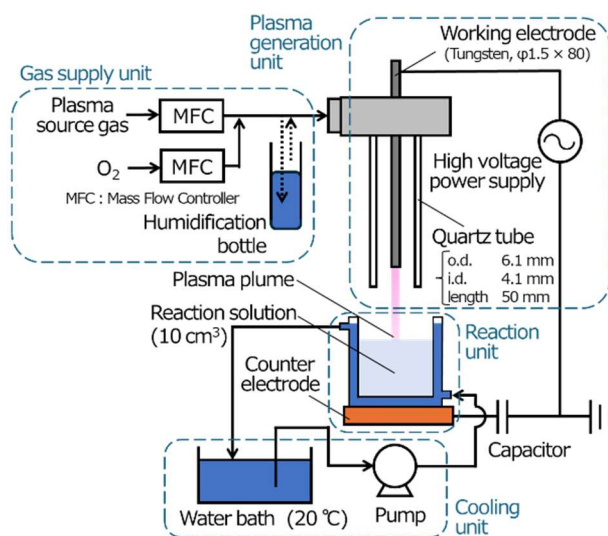


Fig.6 Schematic diagram of batch LAP apparatus

Table 2 Effect of PSG on X_{Gly} and Y_i at irradiation time of 15 min

Plasma source gas	X_{Gly} [%]	Y_i [%]		
		GA	GCA	FA
He	35	4.4	4.8	3.8
Ar	43	7.8	6.6	5.7

PSG に O_2 を添加すると、分解を促進する酸化力の強い活性酸素種の生成量が増加するとの報告⁸がある。このことから、本系でも同様に、 O_2 の共存により、GCA や FA が生成する分解が促進され、目的の GA が生成する酸素付加が抑制されたと考えられる。以上より、選択酸化を促進させる気相側条件として、Ar を用いること、 O_2 を共存させないこと、が有効であることが明らかとなった。

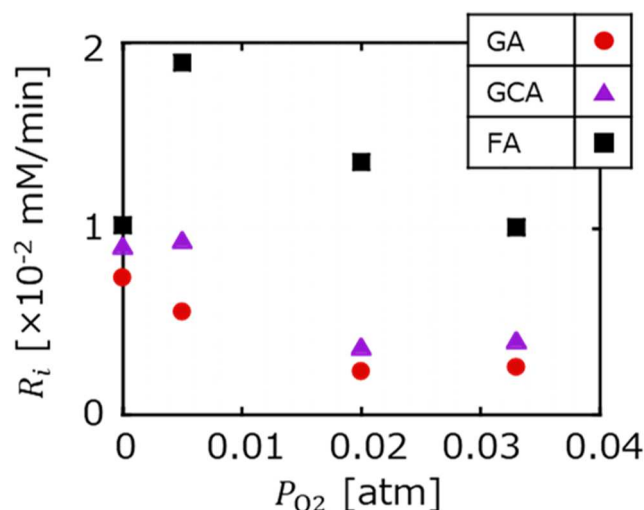


Fig.7 Effect of P_{O_2} in PSG on formation rate at irradiation time of 1 min

次に液相側操作因子の影響について検討した。Table 3 に、反応液の $C_{O_2}(0)$ と pH を変

化させて LAP を 15min 照射したときの X_{Gly} と Y_i を示す。 $C_{O_2}(0)$ を変化させても、どの成分の Y_i もほとんど変わらなかった。水への LAP 照射に関する先行研究⁹では、水あるいは溶存酸素の分解を開始反応として、種々の活性酸素種が生成するとの報告があるが、本系では $C_{O_2}(0)$ の変化による優位な差は見られなかった。

Table 3 Effect of $C_{O_2}(0)$ and pH on X_{Gly} and Y_i at irradiation of 15 min

$C_{O_2}(0)$ [mM]	pH [-]	X_{Gly} [%]	Y_i [%]				
			GA	GCA	FA	GAH	DHA
1.2	13.8	43	7.8	6.6	5.7	-	-
0.7	〃	35	6.7	6.3	5.1	-	-
0.0	〃	43	6.6	5.6	5.1	-	-
1.2	6.0	68	1.5	2.5	6.2	6.2	3.1

た。従って、本系では溶存酸素由来の活性酸素種は選択酸化に関与していないと考えられる¹⁰。また、pH を 13.8 から 6.0 へ変化させた場合、 Y_{GA} 、 Y_{GCA} 、 Y_{FA} が共に低下した。一方、新たにグリセルアルデヒド(GAH)と、ジヒドロキシアセトン(DHA)の生成が確認された。これらは、Pt 触媒によるグリセリン酸化において、もう一つの選択酸化反応である酸化的脱水素で生成することが報告されており¹¹、目的の GA と同様に、医薬品原料として利用できる。従って、本系では pH を変化させるだけで、触媒の貴金属種を変えることに匹敵する効果が得られることが分かった。以上より、選択酸化を促進させる液相側条件として、従来の知見とは異なり溶存酸素濃度の影響がないこと、pH 条件によって生成種を切り換えられること、が明らかとなった。

次に、選択酸化の効率化を目指した流通反応システムの開発を行った。Fig.8 に、製作した流通反応装置の概略を示す。ここでは、対極を、回分系ではビーカーの下に反応液を挟むように設置していたが、流通系では反応溶液の攪拌を可能とするようにプラズマ照射部の石英管周囲に銅箔を巻く形で設置した。実験では、反応器中の液体積を 10 cm^3 とし、攪拌しつつ LAP を照射した。そして、 $2 \text{ dm}^3/\text{min}$ で、連続的に原料溶液の供給と LAP 照射した反応溶液の回収を行った。その際、PSG は Ar、 $C_{O_2}(0)$ は 1.2 mmol/dm^3 、pH13.8 とし、その他の条件は回分系

と同様とした。分析では、所定時間間隔で分取した流出溶液の Gly と生成物濃度を回分系と同様に測定した。

流通反応システムの性能評価として、Fig.5 に流通試験での反応器出口における各成分の濃度プロファイルを示す。横軸は LAP 照射開始時を 0 cm^3 とした流出溶液の総体積である。Gly(a)と生成物(b)ともに、一定の流出溶液体積を超えるとほぼ一定の濃度となり、定常状態を維持できていると考えられる。LAP 照射下での連続反応を実施できる装置はこれが類を見ないもので、安定な稼働を確認できた。また、本装置での反応器内の平均滞在時間は 5 min 程度であり、同じ反応時間 5 min での回分反応の結果と比較して、生成物濃度が全体的に低下した。従って、流通条件では活性種が反応物と接触しにくいと考えられ、今後これを改善するための設計が必要となると考えられる。

5. まとめと今後の展望

本研究では、金属酸化物触媒と LAP 照射のハイブリット選択酸化システム構築のため、水と酸素を酸化剤とした金属酸化物触媒システムならびに LAP を用いた選択酸化システムの各要素技術の向上を目的として、金属酸化物触媒の選択酸化反応においては、 Co_3O_4 以外にも NiO が高い活性を示すことを見出し、さらには条件を最適化することで、さらなる選択酸化反応速度の向上が見込めることを明らかにした。一方、LAP による効率的な選択酸化プロセスの改良においては、回分反応装置を用いて選択酸化に及ぼす操作条件の影響を検討し、気相側条件として、 Ar を用いること、 O_2 を共存させないこと、液相側条件として、従来の知見とは異なり溶存酸素濃度の影響がないこと、 pH 条件によって生成種を切り換えられること、が明らかとなった。

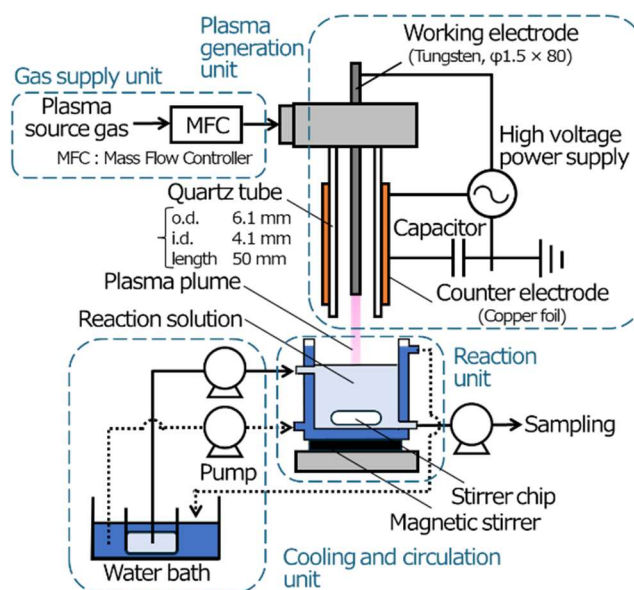


Fig.8 Schematic diagram of continuous LAP apparatus

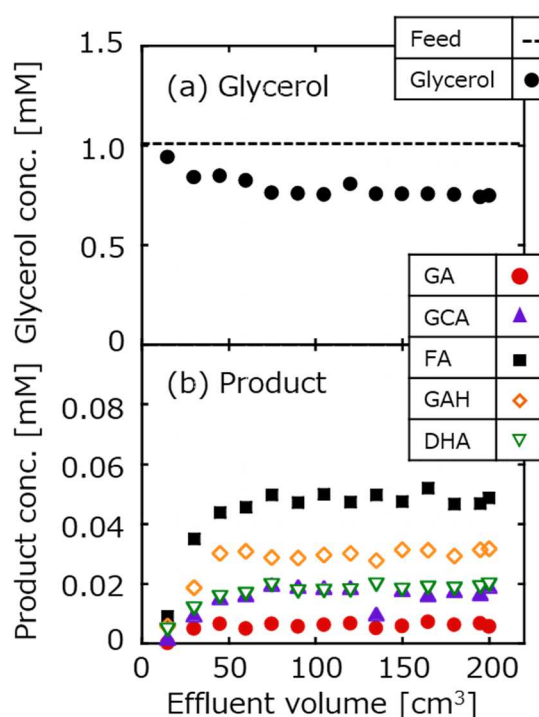


Fig.9 Concentration profiles of (a)glycerol and (b)products in effluent during continuous LAP operation

さらには、流通反応システムの構築に成功し、LAP 照射下での連続反応を安定な稼働の下で実施できることを確認することができた。

そこで、ハイブリッド化のテストとして、流通 LAP 照射システムでプラズマ照射水を調製し、これを金属酸化物触媒システムに導入しイソブタン酸化実験を行ったところ、わずかではあるが、TBA への選択酸化速度の向上が見られた。しかしながら、明確な効果の確認までは至っておらず、今後は、ハイブリッド化によるさらなる性能向上を目指し、水中に金属酸化物触媒を分散させた状態で LAP 照射を行うことで、その相乗効果により、活性酸素種が高効率利用されることでさらなる活性向上の達成が期待される。または、LAP 照射水を金属酸化物触媒反応器により効率よく目的の活性酸素種の導入できる方法を開発することでも選択酸化活性の大幅な向上が期待できると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所から多大なご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- 1) Q. Li, H. Wang, Z. Tian, Y. Weng, C. Wang, J. Ma, C. Zhu, W. Li, Q. Liu, L. Ma, Selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid over Au/CeO₂ catalysts: the morphology effect of CeO₂, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 1570–1580.
- 2) T. Chida, K. Hiromori, N. Shibasaki-Kitakawa, N. Mimura, A. Yamaguchi, A. Takahashi, Efficient Conversion of Glycerol into High Value-Added Chemicals by Partial Oxidation, Journal of the American Oil Chemists' Society 97 (2020) 1365–1370.
- 3) Y.A. Kalvachev, T. Hayashi, S. Tsubota, M. Haruta, Vapor-Phase Selective Oxidation of Aliphatic Hydrocarbons over Gold Deposited on Mesoporous Titanium Silicates in the Co-Presence of Oxygen and Hydrogen, Journal of Catalysis 186 (1999) 228–233.
- 4) M. Ono, K. Hiromori, N. Shibasaki-Kitakawa, H. Yamazaki, N. Konishi, A. Takahashi, Novel green selective oxidation of isoparaffin using O₂ and H₂O on pure oxide catalyst at ambient pressure, 15th European Congress on Catalysis(Prague, Czech Republic), Oral, CHEM-SOL-04, August 28(2023).
- 5) T. Chida, K. Hiromori, N. Shibasaki-Kitakawa, S. Sasaki, T. Kaneko, A. Takahashi, Application of nonthermal atmospheric-pressure plasma irradiation as a new method for noncatalytic liquid-phase selective oxidation of polyhydric alcohols, Plasma Processes and Polymers 21 (2024) 2300163.
- 6) T. Takamatsu, K. Uehara, Y. Sasaki, H. Miyahara, Y. Matsumura, A. Iwasawa, N. Ito, T. Azuma, M. Kohno, A. Okino, Investigation of reactive species using various gas plasmas, RSC Adv. 4 (2014) 39901–39905.
- 7) Y. Gorbanev, R. Soriano, D. O'Connell, V. Chechik, An Atmospheric Pressure Plasma Setup to Investigate the Reactive Species Formation, Journal of Visualized Experiments (JoVE) (2016) e54765.

- 8) R. Ma, G. Wang, Y. Tian, K. Wang, J. Zhang, J. Fang, Non-thermal plasma-activated water inactivation of food-borne pathogen on fresh produce, *Journal of Hazardous Materials* 300 (2015) 643–651.
- 9) K. Ikuse, S. Hamaguchi, Roles of the reaction boundary layer and long diffusion of stable reactive nitrogen species (RNS) in plasma-irradiated water as an oxidizing media — numerical simulation study, *Jpn. J. Appl. Phys.* 61 (2022) 076002.
- 10) T. Chida, S. Sasaki, K. Hiromori, N. Shibasaki-Kitakawa, T. Kaneko, A. Takahashi, Insight into the generation network of reactive oxygen species in H₂O under nonthermal atmospheric-pressure plasma irradiation using a kinetic modeling approach, *Chemical Engineering Journal* 501 (2024) 157640.
- 11) F.-F. Wang, S. Shao, C.-L. Liu, C.-L. Xu, R.-Z. Yang, W.-S. Dong, Selective oxidation of glycerol over Pt supported on mesoporous carbon nitride in base-free aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 264 (2015) 336–343.