

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01697

研究課題名（和文）活性種空間再配置型フローリアクターを用いた触媒フリーの選択酸化手法の開発

研究課題名（英文）Development of catalyst-free selective oxidation method using flow reactors that selectively arrange the desired active species

研究代表者

高橋 厚（Takahashi, Atsushi）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60357366

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、触媒を使用せずに選択酸化反応を行う手法の確立を目指した。低温大気圧プラズマを用い、温和な条件下でのグリセリンの選択酸化に成功した。速度論モデル解析の結果、選択酸化反応に有効な活性酸素種が水へのプラズマ照射により生成していることが示された。また、プラズマ照射下では水溶液中のpH条件によって酸化メカニズムが切り替わり、金触媒や白金触媒で得られる選択酸化生成物を生成することができることを明らかにした。さらに、モデルシミュレーションにより操作工程の工夫によって選択酸化を促進可能であることを見出した。フローリアクターを設計・試作し、連続的なグリセリン酸生成が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義としては、触媒を使用しない選択酸化反応の新たなアプローチを示した点にある。低温大気圧プラズマを利用することで、従来の貴金属触媒に依存しない新たな反応システムの可能性が開かれた。特に、水へのプラズマ照射で生成する活性酸素種に選択酸化が可能な種が存在することを明示したことは意義深い。社会的意義としては、希少かつ有限資源である貴金属を使用せず、かつ温和な条件下での選択酸化プロセスの確立により、資源の節約に加え、環境負荷の低減ならびに省エネルギーも期待される。また、再生可能資源であるバイオマスの有効利用法としても本選択酸化システムの活用によって持続可能な社会の実現に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：This research aimed to establish a method for conducting selective oxidation reactions using activated oxygen without catalysts. Utilizing low-temperature atmospheric pressure plasma under mild conditions, successful selective oxidation of glycerin was achieved. Kinetic model analysis confirmed that reactive oxygen species generated by plasma irradiation are effective for selective oxidation reactions. Notably, the study found that the oxidation mechanism switches with pH conditions, allowing the generation of selective oxidation products typically obtained using gold and platinum catalysts. Additionally, a flow reactor was designed and prototyped, demonstrating the capability for continuous production of glyceric acid. This study represents a significant step towards realizing sustainable oxidation processes without the need for catalysts.

研究分野：反応工学

キーワード：選択酸化反応 低温大気圧プラズマ 活性酸素種 速度論解析

### 1. 研究開始当初の背景

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、経済性向上の観点から、原理的に廃棄物が生じない、酸素を用いる不均一系触媒による酸化反応が盛んに検討されてきた。例えば、エチレンオキシド合成では、Ag粒子を用いてエチレンの酸素酸化により実際に工業生産されている。また精密化学品製造分野では、アルコール類のカルボニル化合物への選択酸化反応が重要となるが、近年、Pd、Ptなどの貴金属を用いた不均一系触媒が酸素による広範囲なアルコール類の選択酸化反応に対して高い活性を示すことが見出されている〔触媒学会 HP, <https://www.shokubai.org/general/kaisetsu/green/sanka.html>〕。これは、これら金属上では、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。

最近では、再生可能資源であるバイオマスを化学品として利用する場合でも、不均一触媒上での酸素による選択酸化は重要な反応である。油脂からのバイオディーゼル生産における副産物であるグリセリンは、酸素による選択酸化により医薬品原料となるグリセリン酸を生成する。これらバイオマスの酸素による選択酸化においても貴金属担持触媒の検討が主であり、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〔Q.Li et al., Catal. Sci. Technol., 9, 1570(2019)〕。代表者は、Au上での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〔T.Chida et al., J. Am. Oil Chem. Soc., 97, 1365-1370 (2020)〕。

一方、触媒を用いる場合では、酸素を活性化可能な金属が希少貴金属である場合が多いため、経済性や有限資源利用による持続性で課題がある。また、触媒の劣化や触媒成分溶出など実用化に際しては考慮すべき課題が多い。特にバイオマス利用の際には、成分に含まれる夾雑成分による触媒の劣化が特に問題となる。酸化反応は今後の産業でも重要な位置づけとなるため、経済性・持続性から触媒開発だけでなく、それ以外の方法も検討する必要がある。その点、触媒なしで酸素により選択酸化を行う方法が最も理想的であり、選択酸化に関与する活性酸素種を効率的に生成可能な持続性の高い手法の構築が望まれていた。

ここで、代表者は、低温大気圧プラズマに着目した。低温大気圧プラズマは、電子温度が高温であるにも関わらず、ガス温度は室温程度と低いことが特長であり、温和な条件で高い活性酸素種発生成能を有している。また、消費電力が数百W未満、空気や希ガスなど賦存量の多いガスをプラズマ源に利用可能、といった特長も有している。従って、低温大気圧プラズマを利用することで、無触媒かつ低エネルギー負荷で、持続可能な選択酸化が進行する反応場を構築できる可能性がある。しかしながら、本研究で対象とするグリセリンの選択酸化によるグリセリン酸生成のように、原料の基本骨格を維持しつつ、特定の部位に酸素原子を付加するといった選択的反応に利用された例はない。そこで、代表者は、予備的検討として、グリセリン水溶液へ低温大気圧プラズマを照射したところ、グリセリン酸が生成していることを確認した。これはすなわち、プラズマ照射下においては、触媒上と同様の反応を進行させる活性種が生成したことを意味していると考えられる。一方で、連続プラズマ照射下では、溶液内に活性種が多種多様に生成していることが考えられるため、プラズマ照射による酸素活性化を利用しつつ、反応プロセス設計により活性種を選別し反応させることができれば、触媒なしで酸素のみの選択酸化反応が可能となり、持続性のある酸化プロセスとして確立することが可能になると考えた(図1)。

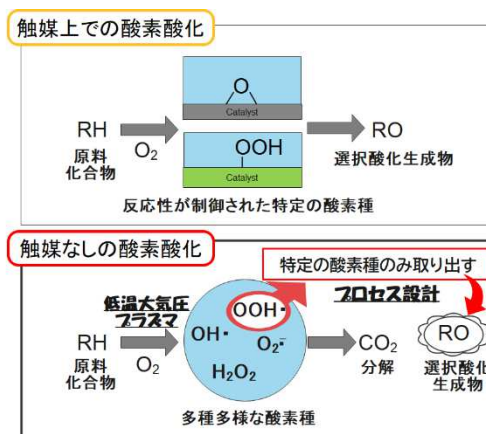


図1 触媒なしでの選択酸化反応の概略

### 2. 研究の目的

プラズマによる酸素活性化と速度論モデルに基づくフロープロセス設計を組み合わせることにより、触媒なしで酸素を用いた選択酸化反応を行うことを目標に、これを達成するために、本研究の独自技術として、プラズマ照射で発生する活性酸素種の経時的分布をフローシステムにより空間分布に置き換える活性種空間再配置型フローリアクターシステムの設計を目指す。そのために、本研究では、活性種の経時変化と生成物の分布を表現できる速度論モデルを構築し、選択酸化反応フロープロセスの設計を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では、触媒フリーで所望の選択酸化反応を進行させる手法の確立を目的として、(1)バ

ッチシステムでのプラズマ照射下での水溶液中の活性種生成挙動の把握、(2)モデル有機化合物を用いたプラズマ照射下での酸化反応による生成物生成挙動を表現できる速度論モデルの構築とそのモデル解析に基づくフローシステム設計、(3)フローリアクターの設計・製作と反応選択性の評価についての検討を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) プラズマ照射器を取り付けたバッチシステムによる活性種の生成挙動の把握

まず、プラズマ照射器を備えた回分反応システムを作製した。システムの概略図を図2に示す。このシステムにより、まず、純水へのプラズマ照射実験を行い、水中での活性酸素種の生成挙動の把握を行った。この際、過酸化水素存在下で呈色するトリンダー試薬を用いて、プラズマ照射中に過酸化水素が生成する経時変化を可視化した。結果を図3に示す。反応液は、プラズマ照射10秒でプラズマ-液相界面付近から赤色に呈色した。この呈色は、時間経過に伴い深さ方向に進展し、60秒で水溶液全体が概ね濃い赤色となった。このことから、プラズマ照射下では、活性酸素種はプラズマ-液相界面で発生し、それが深さ方向に拡散していることがわかった。

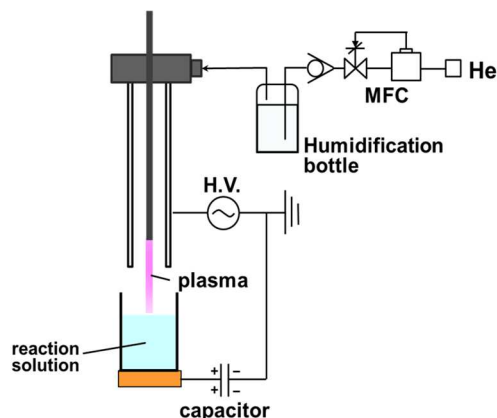


図2 プラズマ照射回分反応システム概略図

そこで、バッチ式プラズマ照射システムを用いてまず水のみに対する反応を行い、生成する過酸化水素と溶存酸素濃度の経時変化から、活性種生成挙動の把握を行った。その結果、初期溶存酸素濃度によらず、過酸化水素濃度の変化挙動に違いは見られなかった。これより、溶存酸素由来の活性

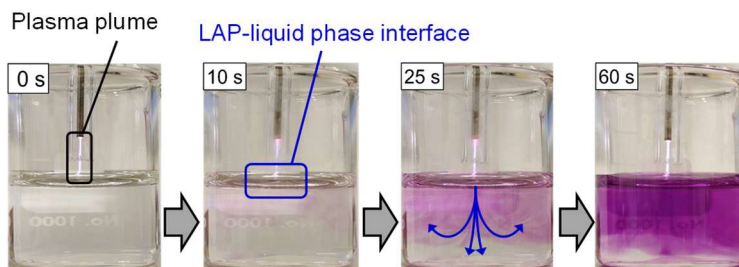


図3 プラズマ照射による呈色試薬水溶液の色調変化の写真

性酸素種は過酸化水素生成に関与していないと考えられる。また、pHの影響として、pHが高いほど過酸化水素生成速度が減少する傾向を示した。これより、活性酸素種分布がpH条件で変化していると考えられる。そこで、得られた実験結果に基づき、OHラジカル、Oラジカル等寄与の大きいと想定される反応を考慮し水照射系での反応速度論モデルを構築した。モデルでは、選択酸化において重要と考えられるOOHラジカルを中心に現象を表現するために、必要最小限の反応ネットワークとしてOHラジカル、Oラジカル、Hラジカルと、それらのアニオン性ラジカルを考慮することとした。実験結果へモデルを適用した結果、初期溶存酸素濃度あるいはpHを変化させた際の溶存酸素ならびに過酸化水素濃度の経時変化を良好に表現することができた。これにより、水中でのプラズマ照射下での活性種生成メカニズムを把握することができた。

##### (2) モデル有機化合物酸化挙動に及ぼすプラズマ照射条件の影響の評価とフローリアクター設計

モデル有機化合物としてグリセリン(GL)を用い、GL水溶液へのプラズマ照射実験を行った。反応条件として初期GL濃度を $1.0 \text{ mol/m}^3$ とし、反応液のpHは13.8、初期溶存酸素濃度 $C_{O_2}(0)$ を $0.4 \text{ mol/m}^3$ とした。その結果、表1に示すように、20 Wの低電力下、常温常圧、5分の照射により、GL転化率27%を得た。これは、貴金属触媒である金触媒を利用し、9.8気圧の純酸素条件下、60°C、30分で得られる転化率と同等であり、プラズマにより発生する活性酸素種でも貴金属触媒に匹敵する反応が進行することが示された。図4に上記実験での各成分濃度の経時変化を示す。目的のグリセリン酸(GA)の生成を確認し、その濃度は時間経過とともに増加した。これより、プラズマ照射下でも選択酸化(酸素付加)が進行したと考えられる。一方、副生成物として、ギ酸(FA)、グリコール酸(GCA)の生成が観察された。このことから、プラズマ照射下では少なくとも目的の酸素付加と副反応を進行させる活性酸素種が生成していると考えられる。

表1 プラズマ照射と金触媒の反応条件とグリセリン転化率の比較

	$T$ [°C]	$P_{O_2}$ [MPa]	Time [min]	$X_{GL}$ [%]
Plasma	20	A.P.	5	27
Au catalyst <sup>6)</sup>	60	0.93	30	28

次に、溶液内環境の影響として反応に及ぼすpHの影響を検討した。図5に、pHを13.8、6.0とした際の結果を示す。中性条件のpH 6.0にすると、新たな選択酸化生成物として、グリセラルデヒド(GAH)とジヒドロキシアセトン(DHA)が観察された。ここで、前述のAu触媒系では、中性ではGL酸化が全く進行しないことを確認している。GAH、DHAは、GAと同様に医薬品原料や



化粧品原料などとして利用できる高付加価値物質であり、Pt 触媒による酸化脱水素で生成することが報告されている。すなわち、プラズマ照射下では、pH 条件で活性酸素種の生成メカニズムおよび GL の酸化メカニズムにスイッチングが生じ、異なる

貴金属触媒を用いた選択酸化を無触媒で進行させ得ることを新たに見出した。そこで、GL のプラズマ照射下での酸化挙動を把握するため、前述の H<sub>2</sub>O からの活性酸素種の生成メカニズムに GL 選択酸化メカニズムを組み合わせた速度論モデルを構築した。ここでは、GL 酸化メカニズムとして、以前に見出した Au 担持触媒系での知見に基づくメカニズムとプラズマ照射系で新たに考慮するメカニズムを組み合わせた。実験結果へモデルを適用した結果、計算結果は実験結果と概ね一致した。特に、pH=13.8 で目的の GA と副生物の GCA と FA が生成する様子や、pH=6.0 で GA の生成量が減少し、新たに GAH と DHA が生成する様子を表現できた。これより、考慮した反応メカニズムは妥当と考えられる。本モデルを用いることで、種々の条件での GL 酸化挙動をシミュレートできると考えられる。

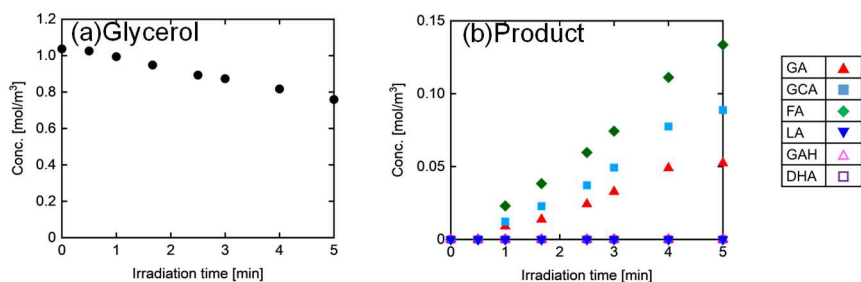


図4 (a)グリセリンと(b)生成物の濃度プロファイル

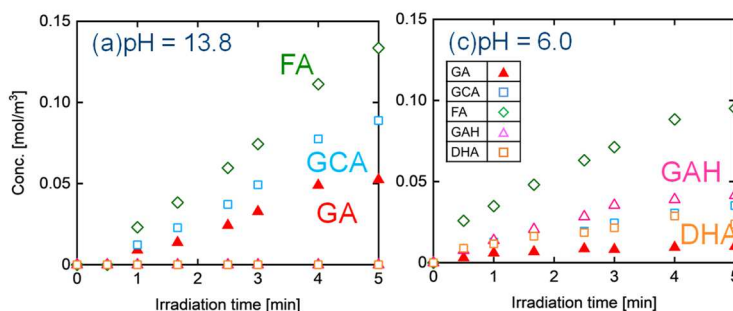


図5 GL 反応生成物の濃度プロファイルにおよぼす pH の影響

### (3) 目的の活性種を利用できる活性種空間再配置型フローリアクターの設計・製作と反応選択性の評価

プラズマ照射で選択酸化を促進させるためには、操作自体を工夫する必要があると考えられる。ここで、本系では H<sub>2</sub>O へのプラズマ照射で活性酸素種を発生させることができる。すなわち、目的の活性酸素種を十分に発生させた状態で GL を反応させることができれば、選択酸化を促進できる可能性がある。そこで、構築したモデルにより、活性酸素種の発生工程と GL の反応工程の 2 段階の操作を想定したシミュレーションを行った。2 段階の操作では、1 段目で GL が存在しない H<sub>2</sub>O へのプラズマ照射を行う。そして、2 段目でプラズマ照射を継続しつつ GL を添加する。計算は基本条件 (C<sub>02</sub>(0)=1.2 mol/m<sup>3</sup>, pH=6.0) で行った。その際、添加する GL 濃度は 1.0 mol/m<sup>3</sup> とした。操作時間は、各段階 5 分とした。シミュレーションの結果、1 段操作では目的の GA はほとんど生成しなかったが、2 段操作とした場合、GA 濃度は、GL 投入後から速やかに増加すると共に、他の選択酸化生成物である GAH や DHA、副生物の GCA の濃度を上回った。これより、2 段操作とすることで目的の選択酸化を促進できる可能性があると考えられる。

これより、本モデルにより選択酸化に適した反応操作を探索できることが示された。また、本モデルを利用することで、プラズマ照射による選択酸化の反応システム設計に繋げることが可能と考えられる。すなわち、フローシステムとした場合の目的生成物の高収率化に向けた装置設計において重要な知見を獲得することができた。

実際にフローリアクターを試作し、GA の連続的な合成が可能かどうかを検討した。図6にフローリアクターシステムの概略図とシステム稼働時の写真を示す。その結果、GL 水溶液を流通させながらプラズマを照射させた場合でも安定に連続照射可能であることを確認すること

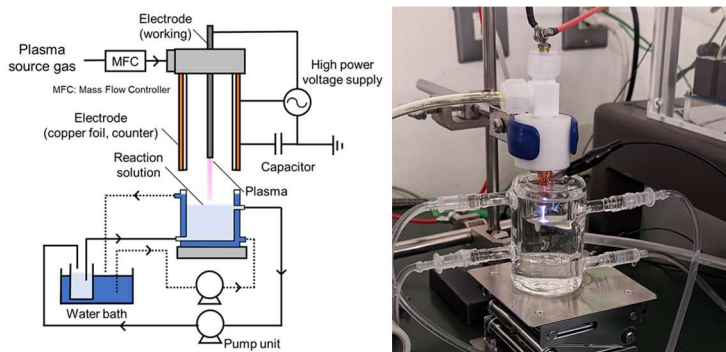


図6 フローリアクターシステムの概略図とシステム稼働時の写真

ができた。そこで、実際にグリセリン水溶液を流通させながらプラズマ照射を連続して行い、選択酸化の進行を検証した。その結果、選択酸化生成物 GA が生成することを確認し、ある程度の流通時間経過後にはほぼ定常となる結果が得られた。また GA 選択率も僅かではあるが、バッチ実験の結果よりも増加した。以上より、プラズマ照射フロープロセスで選択酸化生成物の連続生産が可能であることが示された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Chida Tsutomu, Hiromori Kousuke, Shibasaki Kitakawa Naomi, Sasaki Shota, Kaneko Toshiro, Takahashi Atsushi	4. 巻 21
2. 論文標題 Application of nonthermal atmospheric pressure plasma irradiation as a new method for noncatalytic liquid phase selective oxidation of polyhydric alcohols	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Plasma Processes and Polymers	6. 最初と最後の頁 e2300163
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/ppap.202300163	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 -

1. 著者名 Chida Tsutomu, Hiromori Kousuke, Shibasaki-Kitakawa Naomi, Mimura Naoki, Yamaguchi Aritomo, Takahashi Atsushi	4. 巻 62
2. 論文標題 Comprehensive Study on Kinetic Modeling of Liquid-Phase Selective Oxidation Using Au-Supported Catalysts for Efficient Production of Value-Added Chemicals from Glycerol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 6932 ~ 6942
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.iecr.3c00336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 6件/うち国際学会 7件）

1. 発表者名 Tsutomu Chida, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Naoki Mimura, Aritomo Yamaguchi, Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Process design for efficient production from glycerol into high-value chemicals
3. 学会等名 2022 AOCs Annual Meeting & Expo (Atlanta, Georgia, USA), Oral (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tsutomu Chida, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Naoki Mimura, Aritomo Yamaguchi, Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Control of selective oxidation of biomass by kinetic model incorporating multiple active sites and key reactive oxygen species
3. 学会等名 TOCAT9 (Fukuoka, Japan), Oral (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 千田 勤・中垣 友哉・廣森 浩祐・北川 尚美・佐々木 渉太・高橋 厚
2. 発表標題 低温大気圧プラズマ照射を利用した常温下でのグリセリン選択酸化
3. 学会等名 化学工学会第88年会(東京), 口頭発表
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中垣 友哉・千田 勤・廣森 浩祐・北川 尚美・佐々木 渉太・高橋 厚
2. 発表標題 大気圧非平衡プラズマ照射によるグリセリンの無触媒液相選択酸化
3. 学会等名 第25回化学工学会学生発表会(オンライン), 口頭発表
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 千田勤、廣森浩祐、北川尚美、三村直樹、山口有朋、高橋厚
2. 発表標題 廃グリセリンの高付加価値化を目指した選択的酸化プロセスの設計
3. 学会等名 第10回 JACI/GSCシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsutomu Chida, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Naoki Mimura, Aritomo Yamaguchi, Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Kinetic model for process design of efficient production of high value-chemicals from glycerol
3. 学会等名 2021 AOCs Annual Meeting & Expo (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tsutomu Chida, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Naoki Mimura, Aritomo Yamaguchi, Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Efficient conversion of waste glycerol into high value-added chemicals by selective oxidation
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Atsushi Takahashi, Tsutomu Chida, Yuya Nakagaki, Shota Sasaki, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa
2. 発表標題 Design of catalyst-free selective oxidation system for glycerol valorization using nonthermal atmospheric pressure plasma
3. 学会等名 2024 AOCs Annual Meeting & Expo (Montreal, Canada), Oral (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 高橋厚
2. 発表標題 触媒フリーの選択酸化反応に向けた低温大気圧プラズマの応用
3. 学会等名 東北プラズマフォーラム (仙台) (招待講演)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 千田 勤, 廣森 浩祐, 北川 尚美, 高橋 厚
2. 発表標題 低温大気圧プラズマを用いた触媒フリーの選択酸化反応場の設計
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会(福岡), ポスター発表, PB309 (招待講演)
4. 発表年 2023年



1. 発表者名 Tsutomu Chida, Yuya Nakagaki, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Shota Sasaki, Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Non-catalytic selective oxidation of glycerol under mildcondition by low-temperature atmospheric pressure plasma irradiation
3. 学会等名 2023 AOCs Annual Meeting & Expo(Denver, Colorado, USA),Oral (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yuya Nakagaki, Tsutomu Chida, Kousuke Hiromori, Naomi Shibasaki-Kitakawa, Shota Sasaki,Atsushi Takahashi
2. 発表標題 Clarification of controlling factors for efficient catalyst-free selective oxidation of glycerol using nonthermal atmospheric pressure plasma
3. 学会等名 2024 AOCs Annual Meeting & Expo (Montreal, Canada), Poster (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 中垣 友哉,千田 勤,廣森 浩祐,北川 尚美,佐々木 渉太,高橋 厚
2. 発表標題 低温大気圧プラズマ照射からの活性酸素種を利用した選択酸化に関する基礎的研究
3. 学会等名 化学工学会第54回秋季大会(福岡),口頭発表
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中垣友哉,千田勤,廣森浩祐,北川尚美,佐々木渉太,高橋厚
2. 発表標題 低温大気圧プラズマを用いた無触媒選択酸化によるポリオールの高付加価値化
3. 学会等名 第12回 JACI/GSCシンポジウム (東京), ポスター発表
4. 発表年 2023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
研究協力者	佐々木 渉太  (Sasaki Shota)  (90823526)	東北大学・大学院工学研究科 電子工学専攻・助教   (11301)	
研究協力者	金子 俊郎  (Kaneko Toshiro)  (30312599)	東北大学・大学院工学研究科 電子工学専攻・教授   (11301)	

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
---------	---------