

大気圧プラズマジェットを用いたアルコールの酸化反応の 高効率化にむけた流通式反応装置の開発

日大生産工 (院) ○金子正孝

日大生産工 岡田昌樹, 佐藤敏幸, 日秋俊彦

【緒言】

環境調和型反応プロセスの構築に向けた気液界面放電プラズマの研究が広く行われている。一般に気液界面放電は気相側に放電用の高電圧電極を、液相中にアース極を設置し、両電極間にパルス化された直流高電圧または交流高電圧を印加することで放電が形成される。このとき気液界面では、電場で加速された電子と液相成分の衝突やプラズマ化された気相成分からエネルギー移動により液相成分の活性化（解裂や励起）が起こる。この液相成分の解離に着目した水溶液中の難分解性環境負荷物質の分解除去技術への応用では、水溶液中に形成される含酸素活性種の酸化力により有機化合物の分解が進行すると考えられている。我々はプラズマの発生源として液相中に設置電極を持たない特徴を有する大気圧プラズマジェット(以下、APPJ)を用い、超純水へのAPPJ照射を行ったところ、水分子からヒドロキシラジカルが形成されることを確認した。その水分子由来のヒドロキシラジカルの酸化力に着目し、アルコール水溶液へのAPPJ照射を行ったところ、アルコール酸化物であるアルデヒドおよびケトンが生成されることが明らかとなった。しかし、これらの研究は容器に充填された液体の気液界面上の一点にAPPJを照射する回分式での処理および回収を行っているため、結果として十分な生成物の収量を得られていないのが実情である。そこで今回は、試料の連続的な処理が可能となり、また単位体積あたりのエネルギー供給量を試料の体積流量で制御することが可能となる流通式反応装置を開発し、反応を効率化することを目指して検討を行った。

本報告では、試作した流通式反応装置と回分式反応装置の間で1-ブタノールの転化率を比較した結果について報告する。

【実験および測定方法】

本研究で使用した反応装置の概略図をFig.1に示す。APPJを発生させる放電装置として、外壁上に銅電極を設置した石英管（内径1.5 mm）を用いた。加工したガラス製T字管を用いて試料の流通経路を構築し、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のジョイントを用いてT字管の枝部分に放電装置を接続した。

APPJを試料に照射させるために、バイモルポンプで流量制御（流量 $\sim 2.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ）した試料の流通経路上に設置した。実験中、マスフローコントローラにより流量制御されたアルゴン（流量 $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ）を流通させ、放電部において低周波高電圧を印加することでAPPJを形成した。低周波高電圧を発生させるための昇圧トランスとしてロージー電子社製LHV-10AC（ピーク電圧10 kV、周波数10 kHz）を使用し、トランスの入力側に設置した電圧計ならびに電流計を用いてトランスに入力される一次電圧を調製することで印加電圧（トランスから出力される二次電圧）の制御を行った。

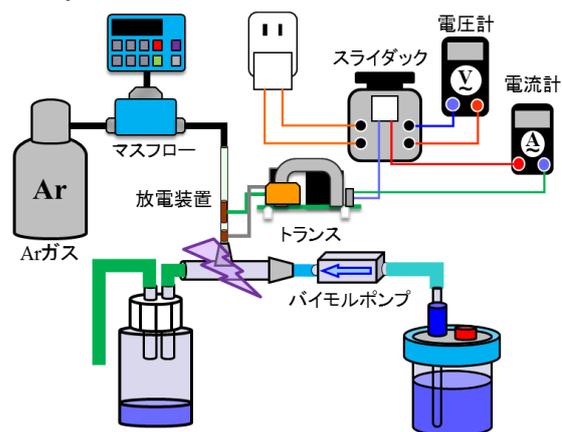


Fig.1 流通式反応装置概略図

従来の回分式反応装置を用いたときの研究で得られた結果との比較を行うために、試料

Development of a Flow Type Reactor to Improve an Efficiency of Alcohol Oxidation
Using an Atmospheric Pressure Plasma Jet

Masataka KANEKO, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

として超純水および1-ブタノール水溶液を用いた。1-ブタノール水溶液の初期濃度は 0.10 mol dm^{-3} で一定とした。反応は容器に 40 cm^3 の試料溶液を充填し、十分にアルゴン置換した後開始した。生成物の定性・定量にはGC-MS, GC-FIDを用いた。流通式反応装置を用いた放電プラズマ場での水の反応を評価することを目的に、 KMnO_4 を用いた酸化還元滴定による過酸化水素の定量を行った。

【結果および考察】

1.超純水を用いた反応

流通式反応装置でのヒドロキシラジカルの生成を確認するために、超純水へのAPPJ照射を行った。流通した試料水にAPPJを照射したところ、試料水中に過酸化水素の生成が確認された。流通式反応装置での過酸化水素の生成量とともに回分式反応装置での生成量をFig.2に示す。回分式反応装置を用いた反応でも、同様に試料水中に過酸化水素の生成が確認されている。L.Wang¹⁾らの報告では、水に対するグロー放電プラズマの照射によりヒドロキシラジカルを経由した過酸化水素の生成を報告している(反応式(1)および(2))。流通式反応装置においても、APPJにより水の解離が起こり、ヒドロキシラジカルが系に連続的に供給され、ヒドロキシラジカルの反応により過酸化水素が生成するものの、回分式よりも供給量が小さくなることが示唆された。

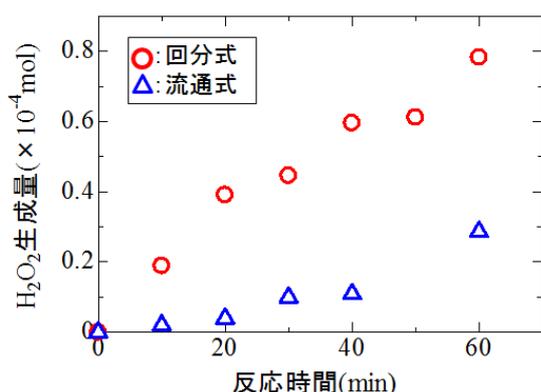


Fig.2 回分式および流通式反応装置での過酸化水素の生成量

2.流通式反応装置での1-ブタノールの反応

第一級アルコールである1-ブタノールを原料に用いて、反応を行ったところ流通式においても回分式同様に、主成分としてブチルアルデヒドの生成が確認された(反応式(3)および(4))。

ブチルアルデヒドの生成量を流通式と回分式の間で比較した結果をFig.3に示す。確認のため、1-ブタノールに過酸化水素を混合したところ、反応が進行しないことがわかっている。この結果から、流通式反応装置においてもAPPJの照射により水由来のヒドロキシラジカルが系に連続的に供給され、1-ブタノールの酸化反応が進行したと考えられる。また、開発した流通式反応装置では、回分式よりも放電プラズマによる反応効率が低下することが示唆された。

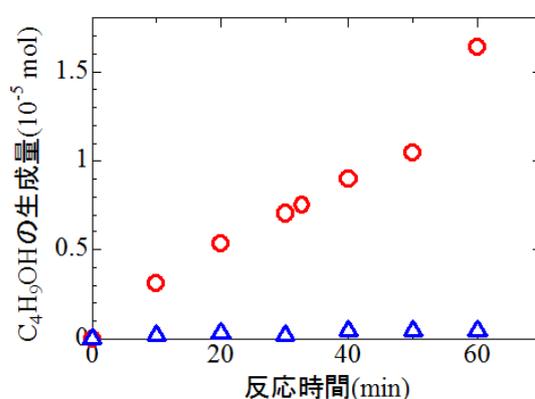
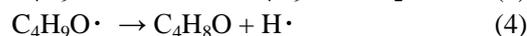


Fig.3 回分式および流通式反応装置でのブチルアルデヒドの生成量

一連の結果から、本研究で開発した流通式反応装置でのAPPJの反応では、ヒドロキシラジカルの供給量が小さくなったことから、回分式反応装置での反応と比較してアルコールの酸化反応の効率化に至らなかったと考えられる。この要因として、反応効率を向上させる目的で試料流量を小さくしたこと、またT字管内に形成されるAPPJの状態が不安定であったことが推測される。今回の結果を踏まえ、試料が流通経路内を連続的に流通されるような装置を設計し、試料を十分に流通させるとともにT字管内での安定したAPPJを形成することを検討している。

今後は、装置構成および試料流量や放電場の安定性といった反応条件を再考し、反応の高効率化にむけた流通式反応装置の開発が必要であると考えられる。

【引用文献】

1) L.Wang et al., "Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions" *Journal of Hazardous Materials*, **154**,2008, 1106-1111