

大気圧プラズマジェットを用いた水系での C₄ アルコール類の酸化反応

日大生産工(院) ○坂口 哲平, 日大生産工 岡田 昌樹, 佐藤 敏幸, 日秋 俊彦

1. 緒言

プラズマは電気伝導性や発光性ととも形成されるラジカル種に起因した高い反応性を有することが知られている。また、プラズマ場の特性はその形成条件により大きく変化し、ガス温度と電子温度がほぼ等しい熱平衡プラズマから、電子温度のみが高い非熱平衡プラズマまで特性の制御が可能である。特に非熱平衡プラズマは従来の均一加熱では実現が不可能な高エネルギー低温反応場の創生が実現することができる。この特性に注目し、近年、非熱平衡プラズマを利用したプロセスに関する研究が行われている。例えば、Kanazawaらは水中や空気と水面の間の界面で生成されるOHラジカルを活用した廃水中に含まれる有機汚染物質の分解について報告している¹⁾。

これまで我々の研究グループでは、プラズマ発生法として非平衡プラズマに属する大気圧プラズマジェット (APPJ) ²⁾ の照射により水溶液中に形成されるOHラジカルを有機合成の酸化剤として活用することを検討してきた。本報告では、水溶液中でのC₄アルコール類の酸化反応について異性体間での反応性の比較を行った結果について報告する。

2. 実験方法および測定方法

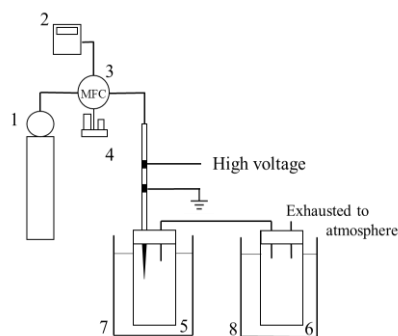
2.1 試料

アルコールとして1-ブタノール (関東化学(株)製, 純度99.0%)、2-ブタノール (関東化学(株)製, 純度99.0%) ならびにtert-ブチルアルコール (関東化学(株)製, 純度99.0%) を用いた。実験には脱気処理したイオン交換水を用いて所定濃度に調製したアルコール水溶液を用いた。なお、複数のアルコールを混合する際には、総モル濃度を0.10 Mで一定とした。

2.2 実験装置

本研究で用いた実験装置の概略図をFig.1に示す。プラズマ発生部として、外壁上に銅箔テ

ープを用いて高電圧側電極 (幅 30 mm) と接地電極 (幅 15 mm) を設けた石英管 (内径 1.5 mm) を用いた。プラズマ形成のための被放電ガスとして、マスフローコントローラー (KOFLOC製, MODEL3660) を用いて0.500 L min⁻¹に流量制御したArガス (鈴木商館(株), 純度99.99%) を供給した。反応は、電極間に昇圧トランス (ロジエ電子社製 LHV-10AC) を介して低周波高電圧を印加することでAPPJを発生させ、これを試料水溶液に照射することで開始した。試料水溶液は氷浴中に設置した反応器 (内容積45 cm³) に所定量40 cm³を充填した。APPJ発生器のノズル先端から試料水溶液面までの距離は実験を通して10 mmとなるように調整した。実験は氷浴温度ならびに大気圧下、印加電圧10 kVで行った。



1. Argon cylinder 2. Flow rate display meter 3. Mass flow controller
4. APPJ generator 5. Sample solution 6. Cold trap 7, 8. Ice bath

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

2.3 生成物の定性および定量

原料および生成物の定性定量分析にはGC-FID (SHIMADZU製GC-2010)を用いた。転化率は、内部標準法により求めた各成分の定量値から算出した。内部標準物質として酢酸エチル (関東化学(株)製, 純度99.5%) を使用した。また、活性種に関する情報を得るため、気液界面からの発光をマルチチャンネル分光器 (浜松ホトニクス(株)製, PMA-11) を用いて評価した。

Oxidation of C₄ alcohol in an aqueous system by an Atmospheric Pressure Plasma Jet

Teppei SAKAGUCHI, Masaki OKADA, Toshiyuki SATO and Toshihiko HIAKI

3. 結果および考察

3.1 発光スペクトルによる活性種の推定

Fig.2にAPPJにより生成したプラズマの発光スペクトルを示す。OHラジカルに帰属される発光が309 nm付近に確認されたと共に、水素ならびに酸素の原子発光が確認された。このことから放電場において水の解離が起こり、OHラジカルが形成されていることが示唆された³⁾。

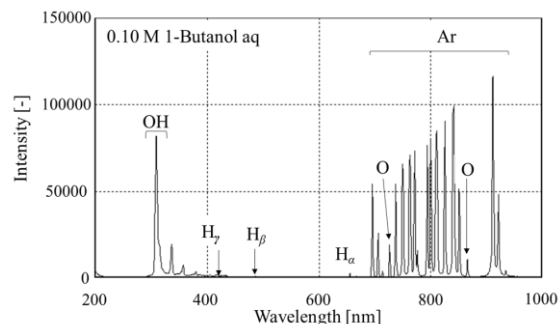


Fig.2 Emission spectrum from liquid-gas interface by APPJ irradiation

3.2 1種のC₄アルコール類の酸化反応

1-ブタノール、2-ブタノール、*tert*-ブチルアルコールを含む試料水溶液に対してAPPJ照射を行った結果、対応する酸化生成物であるブチルアルデヒド、2-ブタノン、アセトンをそれぞれ生成した。また、2-ブタノール、*tert*-ブチルアルコールを原料として使用した場合には、代表的な副生成物としてそれぞれ3-ヒドロキシ-2-ブタノン、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサジオールの生成が確認された。Fig.3に最も原料の転化率が高かった2-ブタノールを用いた際の各生成物の経時変化を示す。各生成物の生成量は反応時間とともに直線的に増加する傾向を示し、全領域において2-ブタノールの選択率は約75%で一定であった。また、3種のアルコールの反応性を比較すると、2-ブタノール>*tert*-ブチルアルコール>1-ブタノールの序列となり、反応性が分子構造に強く依存することが明らかとなった。

3.3 混合系でのアルコールの酸化反応

1-ブタノールと2-ブタノールとを物質量比1:1で混合した試料水溶液にAPPJを照射し、酸化反応の挙動を評価した。Fig.4に反応により得られた酸化生成物の収率の経時変化を示す。生成物として各アルコールを単独で反応に用いた際と同一の生成物が確認され、混合系においてもそれぞれのアルコールの酸化反応が独立して進行することが示唆された。また、混合割合を変化させると、混合割合に比例して生成物量が変化することが明らかになった。

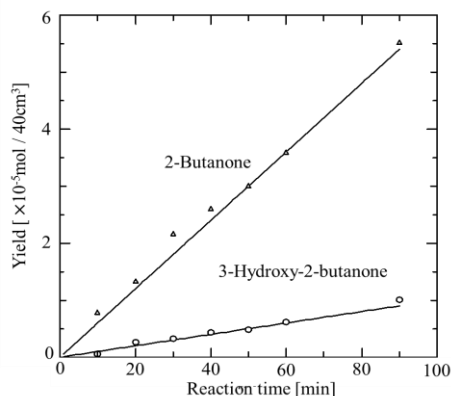


Fig. 3 Time-course of oxidation products of 2-butanol

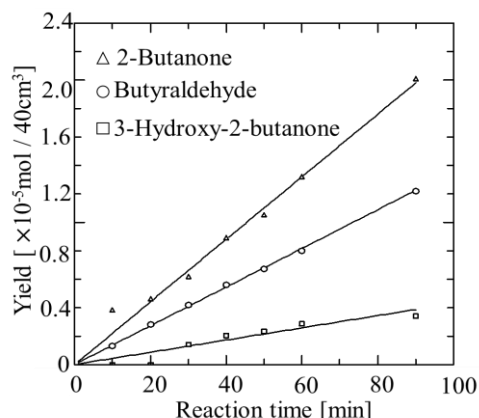


Fig. 4 Time-course of oxidation products of alcohols in mixed system

以上の結果より、アルコールを含む水溶液にAPPJプラズマを照射することで選択的な酸化反応が進行することが明らかとなった。また、反応の起こりやすさは原料アルコールの分子構造に強く依存し、アルコール混合系では競争的な反応が進行することが示唆された。

「参考文献」

- 1) P.Lukes, M.Clupek, V.Babicky and V. Janda and P.Sunka., "Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor", J. Phys. D. Appl. Phys, 38,(2005) p.409-416.
- 2) M.Teschke, J.Kedzierski, E.G. Finantu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann., "High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet," IEEE Trans. Plasma Sci., 33, (2005) p.310-311
- 3) S.D. Anghel, D. Zaharie-Butucel, I.E. Vlad., "Ar bubbled plasma source for methylene blue degradation and concurrent synthesis of carbon based nanoparticles", J. Electrostat. 75 (2015) p.63-71