

非熱平衡プラズマを用いた水相でのアルコールの酸化反応に対するスラグ流の複合化効果の検討

日大生産工(院) ○川上 礼吾 日大生産工 岡田 昌樹

1. 緒 言

放電プラズマ場は局所的に高エネルギーを付与できることから、均一加熱場では実現が難しい反応を実現できる可能性を持つ反応場として注目されている。特に気液界面放電により水相に形成される含酸素化合物、例えばヒドロキシルラジカルや過酸化水素を利用した溶質成分の酸化反応は、水中に溶解した難分解性環境負荷物質の除去などへの適用を狙って研究されている¹⁾。本研究室においても電子温度のみが高い非熱平衡プラズマを形成することができる誘電体バリア放電やパルス放電を用いた反応プロセスについて検討を行っている。

ここで誘電体バリア放電という放電方式に注目すると、この放電方式では、少なくとも一方の電極と放電場の間に誘電体を配置し、電極間に低周波高電圧を印加することで形成される放電形式である。この放電方式では誘電体への電荷の蓄積と放電とが繰り返され、ナノ秒オーダーのパルス放電となる。そのため電子温度と気体温度が大きく乖離した非熱平衡プラズマとなる特徴を有している。しかし、実際のプロセスへの適応を視野に入れると、処理効率の点に課題を有している。そこで、これらの問題を回避し、放電プラズマ場での反応を促進する方法として気液スラグ流の適用を考えた。

スラグ流は細管内に互いに混ざりあわない流体を同時に供給した際に観察される様々な流動様式の一つであり、気液スラグ流は気相と液相が、液液スラグ流は水相と有機相などが交互に流通する流れ場である。このとき一般的に、連続相中に細管とほぼ同じ内径を持つ分散相が等間隔に配置されて流れる状態となる。スラグ流においては連続相が分散相の周囲を覆っているため、分散相の表面全体が連続相との界面となっている。またこの界面は非常に安定しており、スラグ流の形成から分離までの間、一定の形状を保持し続けることが知

られている。さらにFig. 1 に示すように各相の内部には管内壁面との摩擦による速度勾配に起因する内部循環流が発生し、界面での物質移動の促進が期待できる。

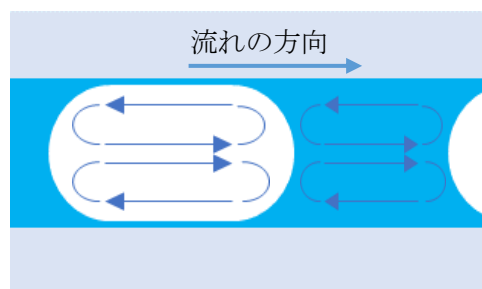


Fig. 1 スラグ流内部の循環流の模式図

このような特徴を利用し、E. Šinkovecら²⁾は相間移動触媒(PTC)Wittig反応にスラグ流を複合化することで、各相の界面積の増大と循環流の効果により、相界面および相内部における物質移動の高速化による反応効率の向上について報告している。また、Wahyudionoら³⁾は、気液スラグ流にパルス放電を組合せた複合反応場において液相中の色素の分解について報告している。

本報告では非熱平衡プラズマ反応場に気液スラグ流を複合化したハイブリッド・プラズマプロセス (Fig. 2) の構築を目指し、水相でのアルコールの酸化反応をモデル反応として、

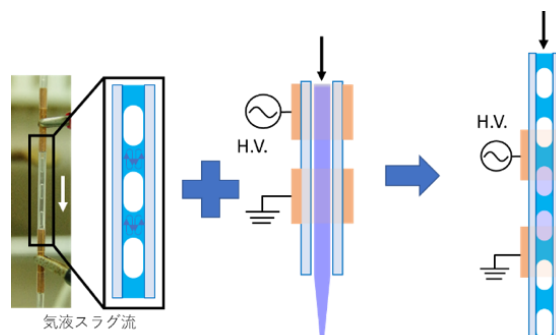


Fig.2 非熱平衡プラズマを用いた気液反応への気液スラグ流の複合化

Combination Effect of Internal Circular Flow Formed in Slug Flow on Oxidation of Alcohol Using a Gas-Liquid Interfacial Plasma

Reigo KAWAKAMI and Masaki OKADA

非熱平衡プラズマとスラグ流の複合化効果を検討した結果について報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 電極付きスラグ流反応器の製作および実験装置の構成

スラグ流反応器には内径2.0 mm, 肉厚0.5 mmの石英ガラス管を用い, これに幅20 mmの銅テープを巻き付けることで電極を設置した。作動電極とアース電極の間隔は25 mmとし, 各電極ならびに電極間の間隙部分は端子接続部分を除いて熱収縮チューブによってガラス管に封着した。この反応器の上流側にテフロン製のT字ミキサを接続した。液相ならびに気相のガスは, それぞれHPLC用送液ポンプ (日本分光(株)製, PU-4180) ならびにマスフローコントローラー (KOFLOC(株), Model3660) にて独立に流量制御し, それぞれT字ミキサに供給できる構造とした。また, 放電のための低周波高電圧の発生には昇圧トランス (ロジエ電子(株)製, LHV10AC-TL) を用いた。

2.2 実験操作

液相を形成する水溶液としては, 塩化ナトリウムを所定量添加した塩化ナトリウム水溶液を用いて調製した20 wt% *tert*-ブチルアルコール水溶液を, 気相成分としてアルゴンガスを用いた。液相と気相の供給量は独立に制御し, T字ミキサで混合することで気液スラグ流を形成した。実験において液相の供給流量は0.3, 0.6, 0.9, 1.2 mL min⁻¹の4パターンで変化させ, 気相は0.3 mL min⁻¹で固定した。スラグ流が安定したところで作動電極に低周波高電圧 (10 kV, 10 kHz) を印加して放電を開始した。反応器出口にて液相を回収し, 塩化ナトリウムを除去した後, GC-FID (島津製GC-2010, CP-PoraPLOT Q) で*tert*-ブチルアルコールおよび生成物のアセトン定量した。

また, 液相の溶質成分の濃度を変化させ, プラズマの形成状態を評価した。

3. 結果および考察

3.1 気液スラグ流の形成および放電

スラグ流反応器内部の流体の様子をFig. 3に示す。内部には長さ2~3 mmの気相スラグがある程度一定の間隔で液相中に分散した気液スラグ流が形成された。液相の流量が気相と同じ0.3 mL min⁻¹の時は比較的規則正しく安定したスラグ流の形成が確認できたが, 液相の流量を増加させると, 気相の分布が不規則になることが分かった。また, 低周波高電圧を印加して放電を開始したところ, 各電極に挟まれ

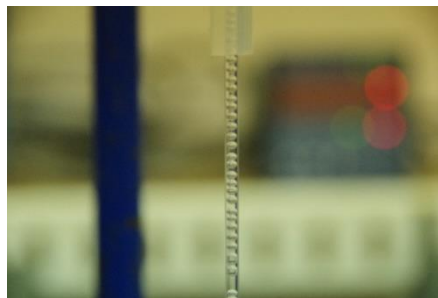


Fig. 3 形成されたスラグ流

液相: 20 wt% *tert*-ブチルアルコール水溶液

液相体積流量: 0.3 mL min⁻¹

気相: アルゴン

気相体積流量: 0.3 mL min⁻¹

た部分では, 気相の長さが一時的に数倍に延伸する現象が観察された。

3.2 非熱平衡プラズマによる水溶液中のアルコールの酸化

放電後の液相中には, 原料の*tert*-ブチルアルコールのほか, そのプラズマ場での反応により生成したと考えられるアセトンの存在が確認された。

また, 液相の流量変化では, 試料水溶液の調製で使用した塩化ナトリウム水溶液の濃度によって多少変化するが, 液相の供給流量0.6~0.9 mL min⁻¹の間でアセトン生成量が極大となる傾向が見られ, 供給流量には最適値があることが示唆された。これは内部循環流により物質移動を促進することを考えた場合, 最適なスラグ長が存在するためだと推測される。本系では液相の供給流量が直接的に液相の長さを決定する。そのため内部循環流を形成するのに有利なスラグ長を与える供給流量において, 特に物質移動が促進され, 放電場での反応が促進されたと考えている。

現在, 非熱平衡プラズマを用いたアルコールの酸化反応にスラグ流を複合化した系について内部循環流が与える影響を評価するための詳細な実験及びデータ収集を行っている。

参考文献

- 1) S. Kanesawa *et al.*, 大気圧放電プラズマによる空気・水の環境改善技術, Chem. Eng. of Japan, 85-9 (2021) 470-473
- 2) E. Šinkovec, *et al.*, Phase Transfer Catalyzed Wittig Reaction in the Microtube Reactor under Liquid-Liquid Slug-Flow Pattern, Org. Process Res. Dev., 15 (2011) 817-823
- 3) Wahyudiono *et al.*, Atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in capillary slug flow system for dye decomposition, Chem. Eng. Process. Process Intensif. (2019) 133-140