

## 論 文

# 大気圧非平衡プラズマジェットを用いた炭素二重結合の酸化反応における放電周波数の影響

関 口 秀 俊<sup>\*,1</sup>, 須 賀 義 德

(2007年8月31日受付; 2008年2月20日受理)

## Effect of Discharge Frequency on Oxidation of Carbon Double Bond Using Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Jet

Hidetoshi SEKIGUCHI<sup>\*,1</sup> and Yoshinori SUGA

(Received August, 31 2007; Accepted February, 20 2008)

Oxidation of 1-decene having a carbon double bond was studied using a non-equilibrium plasma jet at atmospheric pressure. The plasma jet was generated with a low frequency (LF) power source below a frequency of 10kHz to compare the previous results using a radio frequency (RF) power source. The experimental results showed that 1-nonanal was most produced among oxidation products and its production closely related to ozone concentration in the jet, suggesting that ozone oxidized the carbon double bond by different reaction mechanism as compared with the oxidation with RF plasma jet where oxygen atom was a key species. The comparative experiments were further carried out using styrene and the results confirmed that the different oxidation mechanisms predominantly proceeded for LF and RF plasma jets similarly to the oxidation of 1-decene.

### 1. はじめに

大気圧非平衡プラズマは、その名の通り、大気圧下でガス温度の低いプラズマであることから、プラスチックなど高温に弱い材料の表面改質をはじめとするマテリアルプロセスから、排ガス・廃水処理や殺菌などの環境プロセスまで、様々な応用が研究されている。その中の一つに化学合成への応用があり、中でも非平衡プラズマを利用したオゾン合成は、商業プロセスとして幅広く利用されているのは周知であろう。また炭化水素の改質<sup>1-9)</sup>やメタノール合成<sup>10-14)</sup>への非平衡プラズマの適用も既に数多く研究されている。我々もこのプラズマを化学合成に応用する研究を進めており、誘電体バリア放電を利用したベンゼンやトルエンの部分酸化<sup>15-17)</sup>や、大気圧非平衡酸素プラズマジェットを利用した1-デセンのエポキシ化<sup>18)</sup>を試みている。特に後者の方法では、放電中に反応試料を供給しないため、放電中に存在する高エネルギー電子

などの活性種による試料や目的生成物の分解が抑制でき、さらに、液体表面にジェットを照射させる液相不均一反応となるため、比較的不安定な第一生成物などが液体中で失活することにより後続反応が避けられる。このため従来の均一気相反応に比べ選択率が向上すると期待されている<sup>19)</sup>。

上述したエポキシ化の実験<sup>18)</sup>では、770kHzの高周波(RF)電源を利用した大気圧非平衡プラズマジェットを用いている。このプラズマは放電波形の観察から大気圧グローブラズマに近いものと考えられた。主な酸化反応生成物には、目的物とした1,2-エポキシデカンの他、1-デカナール、2-デカノン、1-ノナナールが検出された。Fig.1には推測した反応経路を、そして図中の矢印の太さは、得られた結果を踏まえ、その起こり易さを定性的に示したものである。ここで1,2-エポキシデカン、1-デカナール、2-デカノンは、プラズマ中の酸素原子(O(3P))が生成の起点となると考えられた。しかし、1-ノナナールだけは他の生成物と生成挙動が異なっており、同じ中間体を経由するか不明なため、点線で示している。また、RF電源を用いた実験では酸素を加えることでプラズマジェットの温度が上昇し、それに伴い試料が揮発するといった問題もあった。

本研究では、大気圧非平衡酸素プラズマジェットを用いた酸化プロセスの反応メカニズムに対する知見をより深いも

**キーワード:** 大気圧非平衡プラズマジェット, 部分酸化, 放電周波数, 1-デセン, スチレン

\* 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻  
(152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1)

Department of Chemical Engineering, Graduate School of Science and Technology, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

<sup>1</sup> hsekiguc@chemeng.titech.ac.jp

のとすることを目的として、プラズマ発生用の放電に10kHz程度の低周波(LF)電源を用い、いわゆる誘電体バリア放電プラズマジェットを利用して炭素二重結合の酸化を試みたものである。この低周波化により、プラズマはフィラメント状の放電となるものの、少電力化が達成でき、プラズマジェットの温度も下げることができると期待される。そしてRFの実験結果との比較を行うことにより、周波数の違いと反応性との相関を考察する。

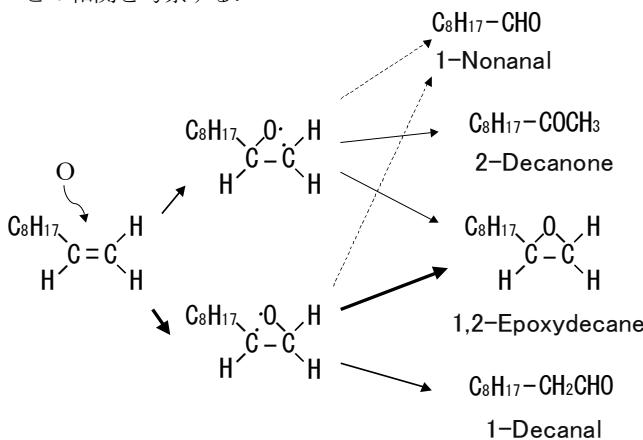


図1 1-デセンと酸素原子との反応機構

Fig.1 Reaction mechanism of 1-decen with oxygen atom.

## 2. 実験装置および条件

本実験で用いた実験装置をFig.2に、放電部詳細をFig.3に示す。装置等は基本的に以前の実験<sup>18)</sup>と同じである。プラズマジェットは、石英管内部のタンゲステン棒電極（高圧側）と石英管外側のSUS箔電極（接地側）との間にLF高压電源（TREK Inc., PM04015）の出力を印加し、発生させた。プラズマガスには、酸素とアルゴンの混合ガスを用い、それぞれの流量はフローメーターによって変えられるようになっている。放電によって生成したプラズマは、試料瓶中の2.0mlの液体1-デセンに照射される。試料瓶外表面は冷却機によつて冷却した。

生成物の分析は、試料照射中に排出されるガスをガスシリジによってサンプリングしたものと、実験後の試料瓶に残った液体試料を、それぞれガスクロマトグラフ（島津製作所、GC-14B）で定量分析した。そして、気体側の生成物については、

$$Yield = \frac{C_{g,i} \times F \times t}{n_{init.\text{decene}}} \quad (1)$$

また液側の生成物については、

$$Yield = \frac{C_{l,i} \times V}{n_{init.\text{decene}}} \quad (2)$$

を用いて気液両相の収率を計算した。ここで $C_{g,i}$ ,  $C_{l,i}$ はそれぞれ気体中、液体中の*i*成分濃度、Fは気体流量、tは反応時間、Vは反応後に残った試料の体積、 $n_{init.\text{decene}}$ は反応前の1-デセンの物質量である。

また、1-デセンの結果から推測された酸化機構が他の試料に対しても同様であるかを検証するため、反応物にスチレンを用いた実験も行った。

RF電源(astech, LG-10S)を用いた実験も1-デセン、スチレンを試料として行った。この場合もプラズマガスには、酸素とアルゴンの混合ガスを用いている。なお、上述したようにRF電源の場合にはプラズマジェットの温度が上昇するため、RF出力を周期20ms, duty 30, 50%とOn-Off制御して印加し、温度上昇を抑制する方策を試みた。ここでdutyとは1周期中にRF出力を印加している割合を示す。

上記の反応実験とは別に、放電によって生じたオゾンが重要な役割をしていると考えられたため、いくつかの条件のもとでLF, RFの両放電でのプラズマジェット中のオゾン濃度をオゾン計（オキトロニクス社、OZM-7000G）で分析した。

実験条件をTable 1,2にまとめた。

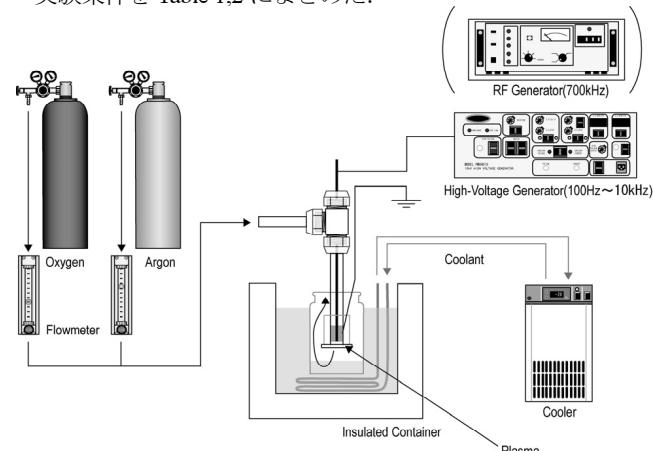


図2 実験装置図

Fig.2 Experimental apparatus.

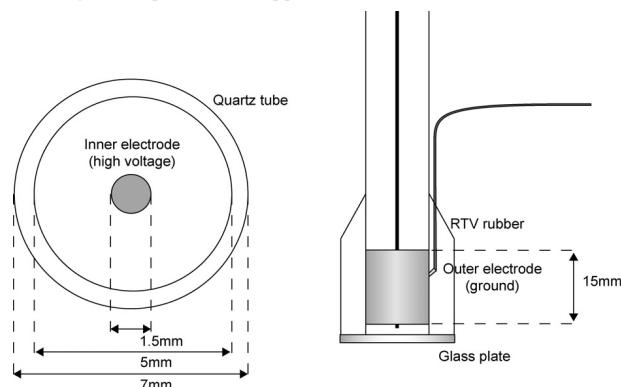


図3 プラズマジェット発生部

Fig.3 Plasma jet configuration.

表1 低周波プラズマジェットの実験条件  
Table 1 Experimental conditions for LF plasma jet.

Sample	1-decene, styrene
Amount	2 ml
Voltage (effective)	2, 3 kV
Frequency	100 Hz - 10 kHz
Ar flow rate	1.24 l/min
O <sub>2</sub> flow rate	6.61 - 30.1 ml/min
Reaction time	60min
Temperature	-14.7°C
Distance	2 mm

表2 高周波プラズマジェットの実験条件  
Table 2 Experimental conditions for RF plasma jet.

Sample	1-decene, styrene
Amount	2 ml
Frequency	700 kHz
Voltage	3 kV(pk-pk)
Period	20 ms
duty	30% (for styrene oxidation) 50% (for 1-decene oxidation)
Ar flow rate	1.24 l/min (for styrene oxidation) 1.56 l/min (for 1-decene oxidation)
O <sub>2</sub> flow rate	6.61 - 30.1 ml/min
Reaction time	60min
Temperature	-14.7°C
Distance	2 mm

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 LF プラズマジェットによる 1-デセンの酸化

実験の結果、以前の RF の実験と同様に、ガスクロマトグラフで定量分析できる程、比較的大きなピークで検出された生成物は、1,2-エポキシデカンの他、1-ノナール、1-デカナル、2-デカノンであった。

印加電圧 2kV で周波数を変化させたときの各生成物の収率への影響を Fig.4 に示す。ここで収率は気相と液相の和である。以前の RF の実験と比べ、プラズマジェット温度の低下により試料の蒸発量を抑える事ができ、また、気相に存在した生成物の生成量も、物質によるが、液相のおおよそ 10% 以下であった。ここで注目すべき点は、1-ノナールが最も多く生成されていることである。また、後述する RF の実験結果や以前の RF の研究結果と異なり 1,2-エポキシデカンの収率が低い。さらに、100Hz ではほとんど反応が進行していないが、周波数の増加と共に、1-ノナールは大きく増加するものの、その他の酸化物はわずかに増加が見られる程度である。この原因については後でも考察するが、LF の実験では、プラズマジェットがあまり伸びず、1,2-エポキシデカンの生成要因と考えられる酸素原子が試料液面まで十分に到達できなかつたことが推測される。その一方で、1-ノナールは

酸素原子以外の寿命の長い活性種によって生成していると考えると説明がつく。Fig.5 は印加電圧を 3kV とした場合の結果である。Fig.4 と比較すると、周波数変化に対する挙動は同様であるが、高い周波数で 1-ノナールの収率が減少し、代わりに 1,2-エポキシデカンが増加している。また、低い周波数ではどの生成物も収率が増加した。これは、周波数を高くする、また電圧を上げることでプラズマジェットが伸び、それに伴い多くの酸素由来の活性種が試料と反応したためと考えられる。10kHz での 1-ノナールの収率の減少については後述する。

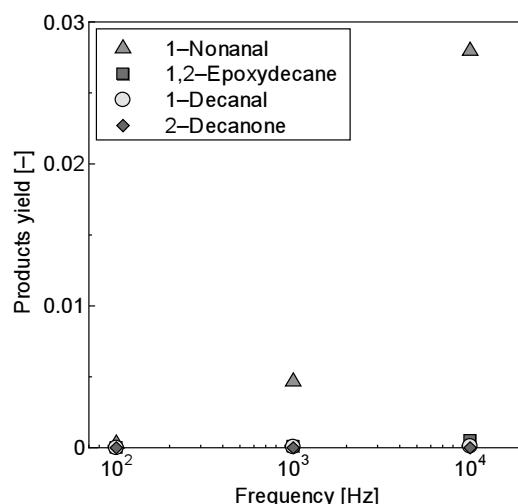


図4 低周波プラズマジェットを用いた 1-デセンの酸化における放電周波数に対する生成物収率の変化 (電圧 2kV, 酸素流量 30.1 ml/min)

Fig.4 Products yield as a function of frequency for 1-decene oxidation with LF plasma jet at voltage=2 kV and O<sub>2</sub>=30.1 ml/min.

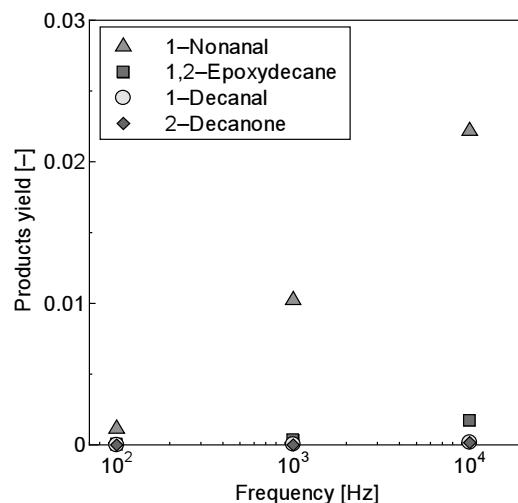


図5 低周波プラズマジェットを用いた 1-デセンの酸化における放電周波数に対する生成物収率の変化 (電圧 3kV, 酸素流量 30.1 ml/min)

Fig.5 Products yield as a function of frequency for 1-decene oxidation with LF plasma jet at voltage=3 kV and O<sub>2</sub>=30.1 ml/min.

次に、導入するガス中の  $O_2$  流量を変化させた結果を Fig.6 に示す。以前の RF の実験と異なり  $O_2$  流量に伴う試料の蒸発量の変化はわずかであり、これはジェットの温度変化がほとんど無かったことに対応している。結果を見ると、 $O_2$  流量の増加に対し、1-ノナールは増加傾向を示すが、それ以外の生成物は減少傾向を示している。特に液相では、1-ノナール以外はほとんど生成されていなかった。このことからも、1-ノナールの生成メカニズムは 1,2-エポキシデカンなどの他の酸化生成物と異なると考えられる。実験では、 $O_2$  流量を増加させるとプラズマジェットの収縮が観測されたことから、ガス中の  $O_2$  濃度が増加してもプラズマジェットの収縮の影響が大きく、結果的に試料と接触する領域では酸素原子などの寿命の短いラジカル濃度が小さくなつたと考えられる。

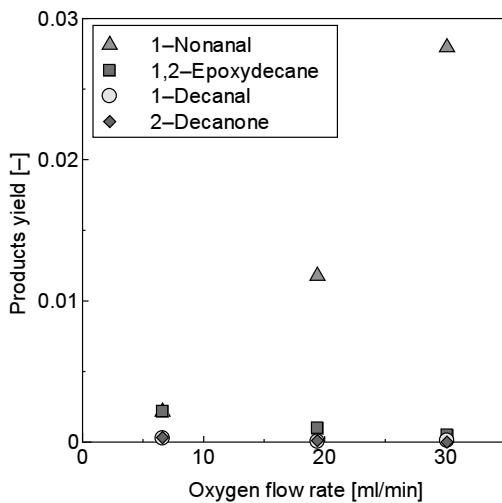


図 6 低周波プラズマジェットを用いた 1-デセンの酸化における酸素流量に対する生成物収率の変化(電圧 2kV, 周波数 10 kHz)

Fig.6 Products yield as a function of  $O_2$  flow rate for 1-decene oxidation with LF plasma jet at voltage=2 kV and frequency=10 kHz.

### 3.2 LF プラズマジェット中のオゾン濃度

LF の実験では、1-ノナールと他の酸化物との生成挙動に違いが顕著に現れた。また以前の RF の実験においても、電極部分と試料との距離を 3~30mm と変化させた際に 1-ノナールを除く 1,2-エポキシデカン等の酸化物は距離が長くなると減少するのに対し、1-ノナールの生成量は距離によって余り影響を受けなかつた。そこで上述したように、1-ノナールの生成挙動が寿命の長い活性種に起因すると考え、可能性のあるものとしてオゾンを候補にあげた。すなわち、1-ノナールはオゾンによって生成されるものと推測し、各実験条件でジェット中のオゾン濃度を測定した。

周波数に対するオゾン濃度の影響を Fig.7 に示す。図から明らかなように、周波数の増加と共に急激なオゾン濃度の上昇が観測されている。これは、周波数の増加に伴う投入エネ

ルギーの増加が、より多くの酸素分子の解離を引き起こし、オゾンが生成されるものと考えられる。 $O_2$  流量に対する結果を Fig.8 に示す。 $O_2$  流量を増加させるとオゾン濃度が上昇している。アルゴンの流量を固定しているため、 $O_2$  流量を増加させるとプラズマ中の  $O_2$  濃度が上がるためと考えられる。これらの観測された傾向は、Figs.4-6 で観測された 1-ノナールの生成挙動に一致しており、1-ノナールは 1-デセンとオゾンとの反応によって生成するものと推測される。ただし、周波数 10kHz で  $O_2$  流量が最も多い場合に 1-ノナールの生成率は低い電圧のほうが高かつたが、Fig.8 の同流量でのオゾン濃度は電圧の増加に対してオゾン濃度も高くなつており、この点についてはジェット中での各活性種の挙動を詳しく調べる必要がある。

1-ノナールの生成がオゾンとの反応であることを検証する実験として、放電部石英管出口に更に長さ約 12cm の石英管を接続し、その先端を試料液に挿入して、1-デセンの酸

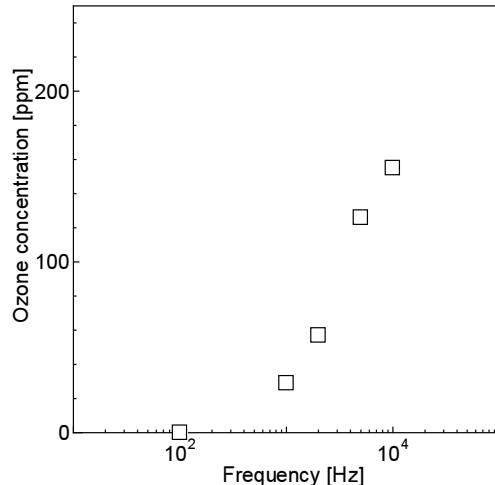


図 7 低周波プラズマジェットにより生成したオゾン濃度に対する放電周波数の影響(電圧 2kV)

Fig.7 Ozone generation as a function of frequency in LF plasma jet at voltage=2 kV.

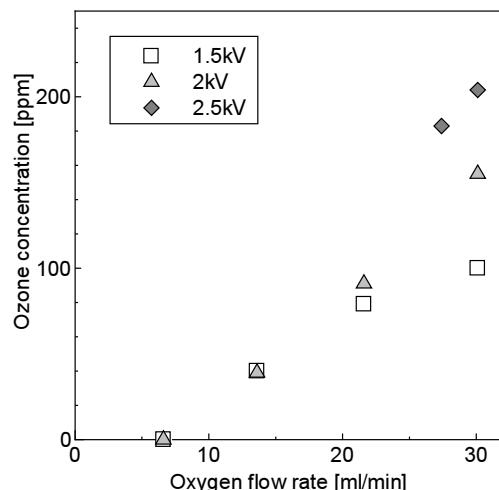
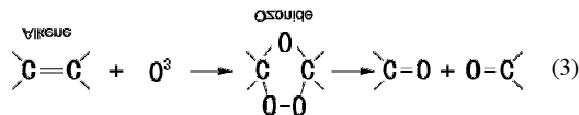


図 8 低周波プラズマジェットにより生成したオゾン濃度に対する酸素流量の影響(周波数 10kHz)

Fig.8 Ozone generation as a function of  $O_2$  flow rate in LF plasma jet at frequency=10 kHz.

化を試みた。これは、放電部を通過したガスが新たに取り付けた石英管を通過する際に、寿命の短い活性種（たとえば酸素原子など）は失活し、寿命の長いオゾンや安定な酸素分子だけが石英管から排出されることを想定したものであり、オゾンの反応が顕著に現れると考えられる。実験の結果、予想されたとおり 1-デセンが反応し、1-ノナナルが生成した。また、それ以外に見られた生成物のガスクロマトグラフのピーク面積は、1-ノナナルの 100 分の 1 以下であり、このことからも、1-ノナナルの生成がオゾンに強く依存していることが示唆された。

一般にアルケンのオゾン解裂は、(3)式に示すようにオゾンとの反応によってオゾニドが生成され、亜鉛などの還元剤によりアルデヒドやケトンに分解される。本反応場では還元剤が存在しないが、これに類似した機構を通じ、1-ノナナルが生成したと考えられる。なお、この機構で進んでいるのであればホルムアルデヒドが生成することになるが、本研究ではシステムの問題から検出できなかった。



### 3.3 RF プラズマジェット

RF プラズマジェットを用いた 1-デセンの酸化の結果を Fig.9 に示す。出力の On-Off 制御により最大でも 100°C 程度とプラズマジェットの温度を下げる事ができるため LF の場合と同程度にジェットを液面に近づけることが可能となった。ただ、それでも試料の蒸発量は LF の実験に比べて数倍程度あった。結果を見ると、以前の研究よりも収率は低いものの、LF 放電での結果と異なり、1,2-エポキシデカン、1-デカナル、2-デカノンといった酸素原子により生成する酸化物が多く生成し、また、O<sub>2</sub> 流量に対しこれらの酸化物は減少傾向を示すのに対し、オゾンから生成すると考えられた 1-ノナナルだけが、流量を増加させると若干増加している傾向が見られる。

LF の結果から推測されたように 1-ノナナルの生成にはオゾンが重要な役割を担っていると考え、RF プラズマジェットのオゾン濃度の測定も行った。その結果、パルス周期 20ms では duty を変えてもオゾンは検出されなかった。これはプラズマジェットの温度が高いためと思われる。なお、電源の定格外であるが周期を 1ms 程度まで落としたところ、duty 30% で約 30ppm のオゾンを観測した。しかしこの値でも LF の場合に比べ約 1 衍小さく、よって生成するオゾン濃度の違いが、LF と RF の生成物分布の違いにつながるものと考えられる。

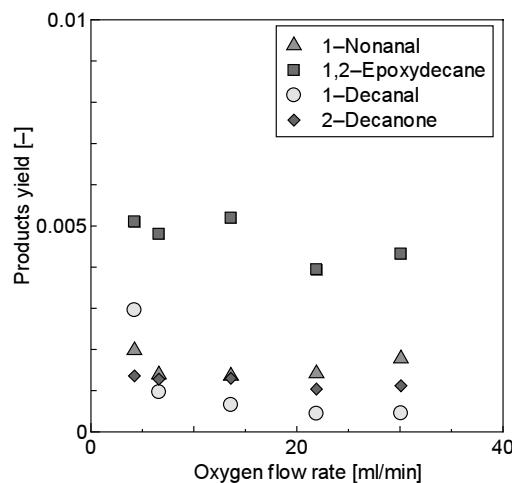


図 9 高周波プラズマジェットを用いた 1-デセンの酸化における酸素流量に対する生成物収率の変化

Fig.9 Products yield as a function of O<sub>2</sub> flow rate for 1-decene oxidation with RF plasma jet.

### 3.4 スチレンの酸化

反応試料にスチレンを用いた場合、LF 電源と RF 電源の実験とも、生成物には、Fig.10 に示すように、ベンズアルデヒド、スチレンオキシド、フェニルアセトアルデヒド、アセトフェノンが見られた。これらはそれぞれ 1-デセンの酸化の場合の、1-ノナナル、1,2-エポキシデカン、1-デカナル、2-デカノンに対応すると考えられる。すなわち炭素二重結合に対し、同様な反応が進行することが示唆された。分析では他のピークも見られたが、それらのピーク面積は上記 4 種と比べると小さく、またガスクロマトグラフ質量分析器でも分析したが同定するには至らなかった。したがって、ベンゼン環が解裂したり、酸化した生成物はほとんど無いと言える。誘電体バリア放電を利用したベンゼンやトルエンの部分酸化<sup>16)</sup>では、放電中に反応試料を導入するため部分酸化やベンゼン環の解裂が見られたが、このジェット方式では、これらより温和な条件で反応が進行するものといえる。

O<sub>2</sub> 流量を変化させた場合の、LF 電源での結果を Fig.11 に、RF 電源での結果を Fig.12 に示す。LF の場合には明らかにベンズアルデヒドの生成量が他と比較して多く、スチレンオキシド等の生成がほとんど見られないのに対し、RF の場合はベンズアルデヒドの生成量は高いものの、スチレンオキシド等の生成物がかなり増えていることがわかる。また、O<sub>2</sub> 流量に対する挙動も、LF、RF とも O<sub>2</sub> 流量の増加とともにベンズアルデヒドの生成量が増加しており、RF の場合では実験点が少ないものの、フェニルアセトアルデヒド、アセトフェノンは、流量増加と共に減少しており、これらはすべて 1-デセンの LF、RF の実験結果と類似している。1-デセンとの違いは、RF の場合においてエポキシであるスチレンオキシドよりもベンズアルデヒドの方が、収率が高いことであり、これはスチレンと 1-デセンの酸素原子に対する反応性の違いである。

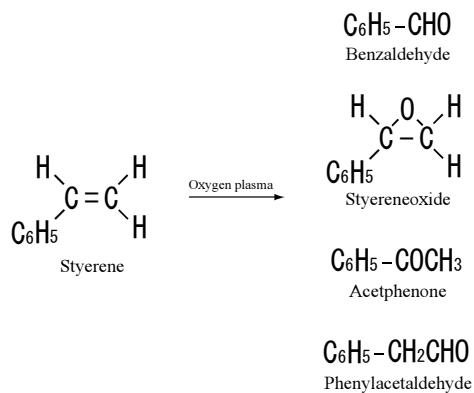


図10 スチレン酸化における生成物

Fig.10 Products for styrene oxidation.

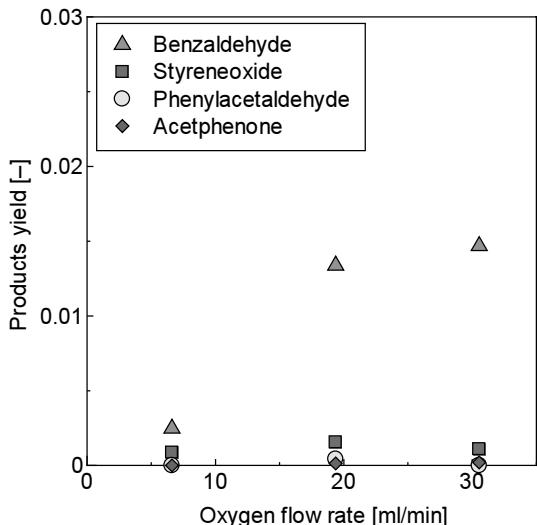


図11 低周波プラズマジェットを用いたスチレンの酸化における酸素流量に対する生成物収率の変化(電圧 2kV, 周波数 10kHz)

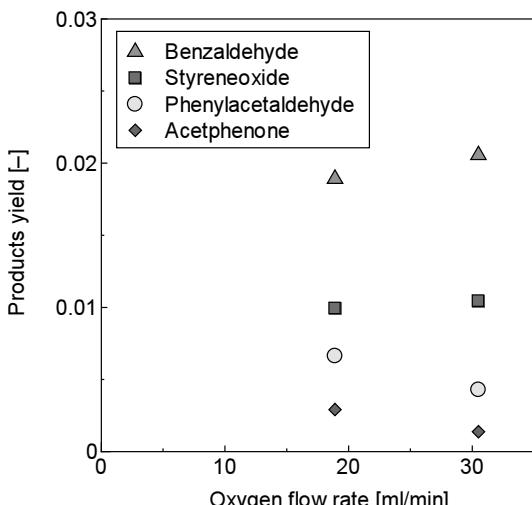
Fig.11 Products yield as a function of O<sub>2</sub> flow rate for styrene oxidation with LF plasma jet at voltage=2 kV and frequency=10 kHz.

図12 高周波プラズマジェットを用いたスチレンの酸化における酸素流量に対する生成物収率の変化

Fig.12 Products yield as a function of O<sub>2</sub> flow rate for styrene oxidation with RF plasma jet.

と考えられる。

このように、1-デセン、スチレンとも酸化物が生成したことから、大気圧プラズマジェットを利用した本方法は広く炭素二重結合の酸化に適用できると予想される。そして、より付加価値のあるエポキシを合成するには、放電周波数の高い方が有利であると考えられる。

#### 4.まとめ

本研究ではLF プラズマジェットを利用して、1-デセンの炭素二重結合の酸化を試み、RF プラズマジェットの結果と比較した。LF プラズマジェットの実験では、RF プラズマジェットの結果と異なり、1-ノナールが最も多く生成された。これと平行して行ったオゾン濃度の測定により、1-ノナールはオゾンとの反応によって生成されると考えられた。RF プラズマジェットとの違いは、ジェット中に生成されるオゾンと酸素原子の濃度が放電周波数に依存するためと考えられた。また、試料にスチレンを用いて実験を行い、1-デセンと同様な結果が得られ、本方法は広く炭素二重結合の酸化に適用できることが示唆された。

#### 参考文献

- 1) S.L.Yao, T.Takemoto, F.Ouyang, A.Nakayama, E.Suzuki, A.Mizuno, and M.Okumoto: Energy Fuels, **14** (2000) 459
- 2) H.Matsumoto, S.Tanabe, K.Okitsu, Y.Hayashi, and S.L.Suib: J.Phys.Chem.A, **105** (2001) 5304
- 3) Y.Yang: Plasma Chem. Plasma Process., **23** (2003) 283
- 4) H.Kabashima, H.Einaga, and S.Futamura: IEEE Trans. Ind. Appl., **39** (2003) 340
- 5) R.B.Biniwale, A.Mizuno, and M.Ichikawa: Appl. Catal. A: General, **276** (2004) 169
- 6) S.Futamura, H.Kabashima, and H.Einaga: IEEE Trans. Ind. Appl., **40** (2004) 1476
- 7) S.Futamura and G.Annadurai: IEEE Trans. Ind. Appl., **41** (2005) 1515
- 8) S.Futamura, H.Kabashima, and G.Annadurai: Catal. Today, **115** (2006) 211
- 9) G.Petitpas, J.-D.Rollier, A.Darmon, J.Gonzalez-Aguilar, R.Metkemeijer, and L.Fulcheri: Int. J. Hydrogen Energy, **32** (2007) 2848
- 10) M.Okumoto, K.Tsunoda, S.Katsura, and A.Mizuno: J. Electrostat., **42** (1997) 167
- 11) L.M.Zhou, B.Xue, U.Kogelschatz, and B.Eliasson: Plasma Chem. Plasma Process., **18** (1998) 375
- 12) M.Okumoto, B.S.Rajanikanth, S.Katsura, and A.Mizuno: IEEE Trans. Ind. Appl., **34** (1998) 940
- 13) T.Nozaki, A.Hattori, and K.Okazaki: Catal. Today, **98** (2004) 607
- 14) S.Futamura and H.Kabashima: IEEE Trans. Ind. Appl., **40** (2004) 1459
- 15) 関口秀俊, 安藤誠: 化学工学論文集, **30** (2004) 183
- 16) H.Sekiguchi, M.Ando, and H.Kojima: J. Phys. D: Appl. Phys., **38** (2005) 1722
- 17) S.Suzuki, H.Sekiguchi, and K.Takaki: J. Chem. Eng. Japan, **40** (2008) 749
- 18) Y.Suga and H.Sekiguchi: Thin Solid Films, **506/507** (2006) 427
- 19) H.Suhr, H.Schmid, H.Pfeundschuh, and D.Iacocca: Plasma Chem. Plasma Process., **4**, (1984) 285