

(第6号様式)

## 学位論文審査の結果の要旨

氏名	Muhammad Agung
審査委員	主査 野村 信福 副査 豊田 洋通 副査 中原 真也 副査 向笠 忍

### 論文名

One-Step Phenol Production from Toluene and Benzene using In-liquid Plasma

審査結果の要旨 (2,000字以内 標準書式：日本工業規格 A4, 11ポイント, 1行 38字, 1頁 40行, 左右余白 25mm)

フェノールは樹脂や化学製品の原料として欠かすことのできない化合物の1つである。現在、フェノールの工業的な製造方法としてクメン法が広く用いられている。しかし、クメン法は3段階の化学変換と多くのエネルギーを必要とし、酸触媒を使うために環境負荷が大きく、その収率が5%と低いという問題があった。このためにこれまで多くの研究者によって新たなフェノール製造方法が模索されてきている。その多くは触媒を用いたベンゼンからの1段階合成であり、触媒としてゼオライト、光触媒、酵素などを用いる方法である。触媒の役割として鍵となるのは、安定したベンゼンから水酸基置換という高エネルギー反応を促進させ、同時にフェノール生成時の低エネルギーで起る酸化反応の抑制を同時に満たす必要があることである。

一方、プラズマプロセス技術は新規の薄膜材料やナノ材料の研究・開発に有効なツールであり、誘電体バリア放電、アーク放電、液中プラズマ放電など様々な放電形態を利用した研究が行われている。本論文はこれらプラズマ放電による高活性な反応場を利用して、ベンゼンやフェノールの芳香族炭化水素と水蒸気を反応させ、1段階プロセスでフェノールの合成する方法を提案し、実験的、解析的なアプローチでその効果を調べた研究である。論文は第1章から第6章までの構成となっている。

第1章では、研究の背景と目的、および本論文の概要を述べている。フェノールの世界的な需要量と供給量の推移、世界での消費状況を示すと同時に、単純なプロセスでフェノールを合成する必要性とプラズマ放電による方法が有効である可能性を示唆し、本論文全体の構成を述べている。

第2章では、これまでに報告されている様々なフェノールの合成方法を紹介し、そのメカニズムを解説している。これらの従来プロセス方法を比較し、プロセスが多段階になることや環境負荷の大きい触媒を利用すること、収率に関する問題点を指摘した。工業的に合成されるフェノールの多くはクメン法によって製造されるが、3段階の化学変換と多くのエネルギー、酸触媒を必要とするため、省エネルギーと環境問題の観点から、ベンゼンを直接水酸化しフェノールを1段階で合成する方法が望まれている。

フェノールの合成には従来ベンゼンを原材料とするプロセスが多いが、第3章では、ベンゼンよりも毒性が低く、反応性が高いトルエンを用いる方法を提案した。そのプロセスが実際に実現できるかどうかを、量子化学計算ソフトウェアである Gaussian を用いた理論計算から、トルエンと OH ラジカルが作用して、フェノールが合成されるまでの反応経路を推測した。その結果、4段階の反応を経てフェノールが合成することを計算上明らかにした。また、中間生成物としてベンジルアルコール ( $C_6H_5CH_2OH$ )、ホルムアルデヒド (HCHO) が生成されることを明らかにしている。

第4章では、27.12MHzの高周波プラズマを使ってトルエンと水をプラズマ環境下で反応させる実験を行い、フェノールと副生成物の収率を実験第一主義で求めている。試料液体は水7mLとトルエン3mLの混合液とし、超音波を印加してエマルジョン化した状態で、高周波液中プラズマを発生させた。GC-MSによる分析から残存液体には、フェノール、ホルムアルデヒド、ベンジルアルコール、ベンゼン、*o*-クレゾール、ならびに *m*-クレゾールが確認され、それぞれの収率が明らかになった。これらの生成物は3章の Gaussian による反応経路を支持する結果であることを明らかにしている。本実験で得られたフェノールの収率は0.0038%であった。トルエンを原料としたプラズマプロセスによるフェノール合成を実用化するためには、トルエンのメチル基と OH ラジカルの置換反応を促進するための触媒の導入が必要である。

第5章ではフェノールの収率を向上させるために原材料をベンゼンに変更して、誘電体バリア放電 (DBD プラズマ) を利用し、大気圧非平衡プラズマジェットを発生させたフェノール合成実験が行われた。アルゴンと水の混合ガス中でプラズマが発生したことを確認した後、マイクロシリンジポンプを用いて装置内に少量のベンゼンが供給された。ベンゼンと水蒸気が反応しフェノールの直接合成が確認された。投入電力、ベンゼンの流量、反応ガス中に含まれる純水の濃度を増加させ、プラズマの発生面積を大きくすると、フェノールの収率は向上し、最大30%のフェノールの収率を得ることに成功した。

第6章では、実験結果を統括的に述べて結論としている。

本論文の成果は、フェノールを1段階プロセスで合成できることを明らかにしたのみでなく、本手法が何ら触媒を用いることなく、通常の化学反応プロセスでは実現困難な反応をプラズマで実現できることを示したことは大きな成果である。また、芳香族炭化水素に水や水蒸気を導入する方法は、今後のプラズマ反応場での化学反応プロセスに関して有益な知見である。

以上の結果により、審査員全員一致して本学学位論文が博士(工学)を授与するに値する論文であると評価した。