

大気圧プラズマジェットを用いた水/ベンゼン系でのフェノールの合成

日大生産工(院) ○佐藤 貴之, 日大生産工 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒言】

近年, 様々な工学分野においてプラズマプロセスの利用が検討されている。プラズマは固体-液体-気体に続く物質の第4の状態ともいわれ, 一般的には電子衝突に起因した物質の電離によって形成され, 電気的には準中性の状態にある荷電粒子の集合体と定義される。プラズマは電子衝突にともなう電離や励起, 解離に起因して電気伝導性, 発光性, 高い反応性などの特徴を有している。また, プラズマ場を化学反応場として捉えたとき, 放電条件の設定により, 熱平衡に達した熱プラズマ場から非熱平衡である低温プラズマ場までを選択することができることが挙げられる。前者は電子, イオン, 中性粒子の温度がほぼ等しいプラズマであり, 後者は電子温度のみが高く, イオンや中性粒子の温度が低いプラズマである。大気圧プラズマジェット法は¹⁾後者の非熱平衡プラズマに属するプラズマ形成手法であり, 対象物質に対してプラズマ化された被放電ガスを照射することができる。この手法は, 対象物質に対して直接電子衝突が起こらないこと, プラズマガスのガス種を選択することでプラズマの反応性を制御することに特徴を有しており, 表面改質, 殺菌などへの利用が研究されている。

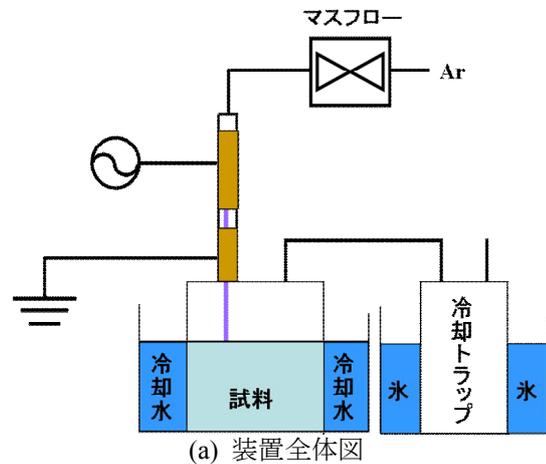
本研究では大気圧プラズマジェットを用いた新規反応場構築を目的とし, 水/ベンゼン系でのフェノールの合成の検討を進めており, その結果について報告する。

【実験】

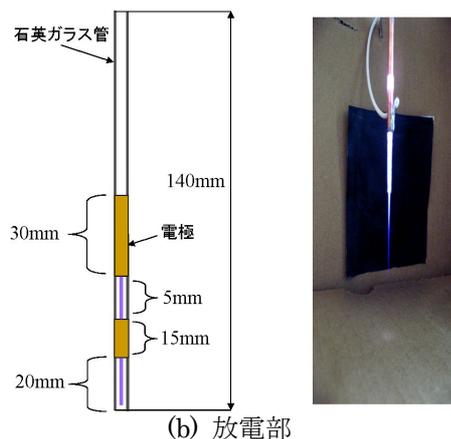
図1に実験装置を示す。図中の(a)は装置全体図, (b)は放電部の詳細ならびに放電時のプラズマジェットの写真である。放電部は石英製放電管(内径1.5 mm, 肉厚0.6 mm)の外壁に硬質銅箔テープを用いて電極を設置した構造となっている。被放電ガスとしてマスフローコントローラー(KOFLOC社製 MODEL3660)で流量制御したアルゴンを流通させ, 作動電極に交流高電圧(ピーク電圧10 kV, 周波数10 kHz)を印加することで放電を開始した。

反応には脱気処理したイオン交換水で調製

した $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ オレンジ II 水溶液ならびに 0.01 mol dm^{-3} ベンゼン水溶液を用い, 反応器(内径4.0 cm, 容器容積 70 cm^3)内に充填した反応溶液にプラズマジェットを照射することで反応を開始した。反応中, 反応溶液の液温は約 $5 \text{ }^\circ\text{C}$ に保持した。本実験ではプラズマジェットの形成状態に対する各操作因子の影響を評価したのち, 反応に際しては操作因子としてガス流量を変化させた ($250, 500, 1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)。反応時間は $0 \sim 60 \text{ min}$ で反応させた。生成物の分析には GC-MS を用い, 定性・定量を行った。



(a) 装置全体図



(b) 放電部

図1 実験装置図

Phenol Synthesis from Benzen Aqueous Solution
Using Atmospheric Pressure Plasma Jet
Takayuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】

1. オレンジIIの分解による装置の評価

図2にオレンジII濃度の経時変化を示す。図中の○はプラズマジェットを用いた際の濃度変化を、△は比較のために行った気液界面放電（気相：作動電極、液相：接地電極）により得られた濃度変化である。比較に際し、印加電圧は共に10 kVで一定とし、アルゴン流量はそれぞれ $1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ （プラズマジェット）および $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ （気液界面放電）で行った。

その結果、プラズマジェットおよび気液界面放電の間でオレンジII分解挙動に顕著な差異は観測されず、共に反応時間90 minで90%以上を分解できることが明らかとなった。このことから放電場で形成されたアルゴンの準安定励起種を照射することにより、反応溶液中に存在する有機化合物を分解除去が可能であること、開発したプラズマジェットを用いた反応装置は反応場として有効であることが示唆された。

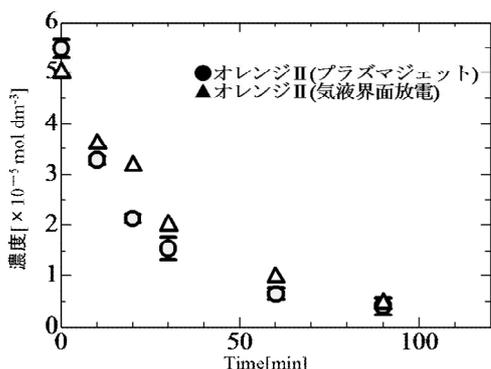


図2 プラズマ反応場によるオレンジII分解の経時変化

2. 水/ベンゼン系でのフェノールの合成

水/ベンゼン系でのフェノール合成を検討した。反応後のベンゼン水溶液をGC-MSにより同定した結果、非放電ガスであるアルゴンの流量とは無関係にフェノールの生成が確認された。Leiら²⁾は気液界面放電により水由来のヒドロキシラジカルの形成を報告しており、本系においても反応溶液へのプラズマジェットの照射により水由来のヒドロキシラジカルが形成し、芳香環への-OH基の導入が起こったと推測される。

図3にガス流量に対するフェノール収率の経時変化を示す。フェノール収率はガス流量 $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、反応時間30 minで最大の約0.3%となった。時間の経過と共にどのガス流

量の場合でも、一度極大値をとる傾向を示した。これは生成したフェノールが2次的反応を起こし、分解されるためと推測される。また $500, 1000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の場合、 $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の場合と比較して減少傾向が大きくなった。被放電ガスの供給流量は、放電場に形成される励起種の密度や供給量、反応溶液表面の乱れ（局所的な攪拌効果）、反応溶液の揮発量などに影響を与え、反応の進行度に大きな影響を与えると推測される。得られた結果に注目すると、ガス流量を増加させることにより全体的に収率が減少し、また反応器後に設置したトラップにて回収される試料量が増加する傾向が得られている。詳細については、今後、検証する必要があるが、供給ガス流量の増加により反応溶液に照射される励起種の量が増加することによる反応の促進とベンゼンの揮発による原料の消失が影響して最も供給流量が小さい $250 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の条件において最も高い収率が得られたと推測している。

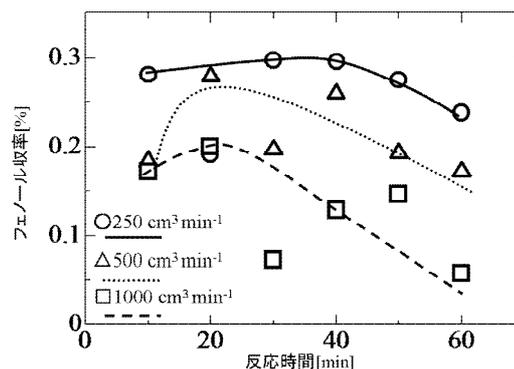


図3 ガス流量に対するフェノール収率の経時変化

一連の結果から、本研究で使用したプラズマジェット反応場により水/ベンゼン系でのフェノールの合成が可能であることがわかった。しかし、ガス流量の増加に伴う収率の低さや物質収支の誤差の増加など欠点も挙げられる。

今後は収率をあげることを目的とし、均一の水溶液だけでなく二相の状態での反応について検討を行い、また並行し、実験条件の最適化(電圧による影響)などを検討していく予定である。

【引用文献】

- 1) Nan Jiang ; Ailing Ji ; Zexian Cao , *J Applied physics* , 2009 , 106 , 013308
- 2) Yongjun Shen ; Lecheng Lei ; Xingwang Zhang ; Minghua Zhou ; Yi Zhang , *J Hazardous Materials* , 150 , 2008 , 713-722