

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-81916

(P2017-81916A)

(43) 公開日 平成29年5月18日(2017.5.18)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C07C 37/58	(2006.01)	C07C 37/58	4G169
C07C 37/60	(2006.01)	C07C 37/60	4H006
C07C 39/04	(2006.01)	C07C 39/04	4H039
B01J 29/70	(2006.01)	B01J 29/70	Z
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2016-211810 (P2016-211810)
 (22) 出願日 平成28年10月28日 (2016.10.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-214534 (P2015-214534)
 (32) 優先日 平成27年10月30日 (2015.10.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 504133110
 国立大学法人電気通信大学
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100101247
 弁理士 高橋 俊一
 (72) 発明者 岩澤 康裕
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
 (72) 発明者 山本 貞明
 東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

最終頁に続く

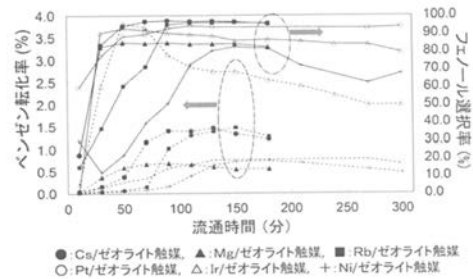
(54) 【発明の名称】 フェノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】ベンゼンからフェノールを直接酸化によって効率よく製造する。

【解決手段】アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物、及びアンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化することでフェノールを製造する。また、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物の存在下で、ベンゼンをN₂Oで酸化することでフェノールを製造する。多孔質金属酸化物にゼオライトを用いることができる。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物を用いて、

以下の(1)または(2)の処理を行う、フェノールの製造方法。

(1) アンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する。

(2) ベンゼンを N_2O で酸化する。

【請求項 2】

アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物、及びアンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する、フェノールの製造方法。 10

【請求項 3】

前記多孔質金属酸化物がゼオライトである、請求項2に記載のフェノールの製造方法。

【請求項 4】

ベンゼンの酸化は、290 以上400 以下で行う、請求項2または3に記載のフェノールの製造方法。

【請求項 5】

ベンゼンの酸化は、290 以上320 以下で行う、請求項4に記載のフェノールの製造方法。

【請求項 6】

ベンゼンの酸化は、320 超過400 以下で前処理した後に、290 以上320 以下で行う、請求項2から5のいずれか1項に記載のフェノールの製造方法。 20

【請求項 7】

アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物の存在下で、ベンゼンを N_2O で酸化する、フェノールの製造方法。

【請求項 8】

前記多孔質金属酸化物がゼオライトである、請求項7に記載のフェノールの製造方法。

【請求項 9】

ベンゼンの酸化は、200 以上400 以下で行う、請求項7または8に記載のフェノールの製造方法。

【発明の詳細な説明】 30**【技術分野】****【0001】**

本発明は、フェノールの製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

フェノールは、工業的にベンゼンからクメン法により3段階反応により生産することができる。クメン法では、一段階目の反応でベンゼンとプロペンをFriedel-Craftsアルキル化反応させてクメンを生成する。二段階目の反応でクメンを酸化させてクメンヒドロペルオキシドにする。三段階目の反応でクメンヒドロペルオキシドを硫酸で分解させ、目標であるフェノールを生成する。このとき、フェノールと当量モルのアセトンが副生物として生成する。 40

クメン法では、液相反応のため、分留等の工程が必要になり、エネルギー消費が大きくなる問題がある。また、多量の濃硫酸が必要になり、環境にとって好ましくない。また、クメンヒドロペルオキシドなどが爆発性のある不安定な過酸化物のため、低濃度で使用せざるを得ないことから、最終生成物であるフェノールの収率を高めることができない問題がある。また、副生成物のアセトンが多量に発生して、その処理が問題となる。

【0003】

これに対し、ベンゼンを直接酸化して、気相一段階反応でフェノールを選択的に合成する触媒反応が研究されている。

ベンゼンを直接酸化してフェノールを得る方法としては、酸化剤に分子状酸素を使用す 50

る方法、分子状酸素以外の酸化剤を使用する方法、及び酸化剤と還元剤とを化学量論的に併用する方法が知られている。

【0004】

酸化剤として分子状酸素を使用する方法は、以下のような触媒を用いる方法が提案されている。

(a) Pd(OAc)₂/ヘテロポリ化合物触媒(100)；ベンゼン転化率6%、フェノール選択率64%(非特許文献1参照)。

(b) CuH/ZSM-5触媒(400)；フェノール収率0.8%(特許文献1参照)。

(c) V₄Mo₈O₂/SiO₂触媒(550)；ベンゼン転化率33.5%、フェノール選択率7.9%(特許文献2参照)。

【0005】

しかしながら、分子状酸素による直接酸化では、ビフェニル等のベンゼン重合体やフェノールの逐次酸化物(カテコール、ピロガロール等)などが副生する。したがって、極端な低転化率の条件でなければフェノールの高い選択率は得られず、フェノールをより効率よく生成する方法が望まれる。

【0006】

非特許文献2には、ゼオライト細孔中に固定化したレニウムからなる触媒およびアンモニアの共存下、ベンゼンを酸素と反応させることにより、高い選択率でフェノールを生成できることが報告されている。この触媒はH-ZSM-5に昇華性錯体であるメチルトリオキシレニウムを化学蒸着後、アンモニア処理することで得られる。この反応は気相接触法により行われ、反応管に触媒を所定量充填後、不活性ガス流通下、所定の温度で活性化処理した後、ベンゼンおよび酸素をアンモニアと共に所定の比率で触媒層に流通させることにより行われる。しかしながら、触媒の製造において、化学蒸着法という特殊な方法が必要であるうえ、この触媒を用いたフェノールの製造方法によっても、ベンゼンの転化率が低いという問題がある。

【0007】

特許文献3には、フェノールの製造方法において、レニウムとH-ZSM-5等の金属酸化物とからなる触媒に白金等の第10族の金属を複合化させることにより、ベンゼン転化率を一層高めることが開示されている。

【0008】

さらに、特許文献4には、レニウムと、白金およびパラジウムから選択される少なくとも1種とが金属酸化物に担持されてなる触媒、及びアンモニアの存在下に、ベンゼンを酸素で酸化して、フェノールを製造する方法が開示されている。特許文献4では、メチルトリオキシレニウムを含有する溶液および金属酸化物を用いた含浸処理により、レニウムが担持された金属酸化物を得る工程によって、触媒が提供される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2000-212112号公報

【特許文献2】特開2000-327612号公報

【特許文献3】特開2009-249332号公報

【特許文献4】特開2010-207688号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】J. Mol. Catal. A: Chemical, 185, 285-290(2002)

【非特許文献2】Angew. Chem. Int. Ed., 45, 448-450(2006)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

特許文献3及び4による方法では、高価なReやPtを触媒として用いるため、製造コストが高くなるという問題がある。また、特許文献3及び4による方法では、触媒反応においてアンモニアの消費量が多いという問題がある。アンモニアの消費量を減らすことで、反応系へのアンモニアの供給量も減らすことができ、より効率よくフェノールを生産することができる。

本発明の一目的としては、ベンゼンからフェノールを直接酸化によって効率よく製造することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0012】

本発明は、以下の構成を要旨とする。

(1) アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物を用いて、

以下の[1]または[2]の処理を行う、フェノールの製造方法。

[1] アンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する。

[2] ベンゼンを N_2O で酸化する。

【0013】

(2) アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物、及びアンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する、フェノールの製造方法。

20

(3) 前記多孔質金属酸化物がゼオライトである、(2)に記載のフェノールの製造方法。

(4) ベンゼンの酸化は、290 以上400 以下で行う、(2)または(3)に記載のフェノールの製造方法。

(5) ベンゼンの酸化は、290 以上320 以下で行う、(4)に記載のフェノールの製造方法。

(6) ベンゼンの酸化は、320 超過400 以下で前処理した後に、290 以上320 以下で行う、(2)から(5)のいずれかに記載のフェノールの製造方法。

【0014】

(7) アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物の存在下で、ベンゼンを N_2O で酸化する、フェノールの製造方法。

30

(8) 前記多孔質金属酸化物がゼオライトである、(7)に記載のフェノールの製造方法。

(9) ベンゼンの酸化は、200 以上400 以下で行う、(7)または(8)に記載のフェノールの製造方法。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、ベンゼンからフェノールを直接酸化によって効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0016】

【図1】図1は、本発明の一例によるフェノールを製造するための固定床流通式反応装置を模式的に表した図である。

【図2】図2は、製造例1の熱処理シーケンスである。

【図3】図3は、製造例1の各金属/ゼオライト触媒によるベンゼン転化率及びフェノール選択率のグラフである。

【図4】図4は、製造例2の熱処理シーケンスである。

【図5】図5は、製造例3の熱処理シーケンスである。

【図6】図6は、製造例4の熱処理シーケンスである。

【図7】図7は、製造例5の熱処理シーケンスである。

50

【図 8】製造例 6 の R b /ゼオライト触媒によるベンゼン転化率、フェノール選択率及び N_2O 分解率のグラフである。

【図 9】製造例 6 の C s /ゼオライト触媒によるベンゼン転化率、フェノール選択率及び N_2O 分解率のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明に係る一実施形態について説明するが、本実施形態における例示が本発明を限定することはない。

本実施形態によるフェノールの製造方法は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち 1 種以上を担持する多孔質金属酸化物を用いて、以下の (1) または (2) の処理を行うことを特徴とする。

(1) アンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する。

(2) ベンゼンを N_2O で酸化する。

【0018】

普遍的な物質であるベンゼンを構成する C - H 結合は反応性が低く、フェノールなどへの酸化物への直接的な酸化はいまだに触媒分野における主要な課題のひとつである。

従来では、選択酸化反応は遷移金属酸化物のような酸化還元触媒上で起こるものであり、ゼオライトのような酸 - 塩基触媒上では進行しないとされている。本発明では、ゼオライト細孔中の塩基性のアルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属のイオンを用いて、(1) アンモニアの存在下でベンゼンを酸素で酸化する、または (2) ベンゼンを N_2O で酸化することで、ベンゼンのフェノールへの選択的酸化に活性を持つということを見出し、前例のない全く新しい反応機構で進むベンゼンの選択酸化反応の発明に至った。

【0019】

(第 1 の実施形態)

本実施形態によるフェノールの製造方法は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち 1 種以上を担持する多孔質金属酸化物、及びアンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化することを特徴とする。

本実施形態によれば、直接酸化法によってベンゼンからフェノールを効率よく製造することができるとともに、フェノールの製造においてアンモニア (NH_3) の消費量を削減することができる。

以下、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち 1 種以上を担持する多孔質金属酸化物を単に「金属担持触媒」と称することがある。

【0020】

本実施形態によるフェノールの製造方法によれば、ベンゼンと酸素を、金属担持触媒及びアンモニアの存在下で酸化反応させることで、フェノールを得ることができる。この酸化反応は下記式に示す通りである。

【化 1】



【0021】

本実施形態では、上記酸化反応において、用いる触媒として、アルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を用いることで、ベンゼンからフェノールを効率よく生成することができる。触媒にアルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を用いることで、従来の Pt 等の貴金属に比べて、より汎用的で安価に触媒を提供することができる。

また、触媒にアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を用いることで、ともに用いるアンモニア消費量を削減することができる。アンモニアは、比較的高価なガスであるため、アンモニア消費量を削減することが望ましい。触媒反応でのアンモニア消費量を削減することで、酸化反応後にアンモニアを再利用することも可能である。

【0022】

本実施形態において、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を担持する多孔質金属酸化物(金属担持触媒)は、ベンゼンと酸素の酸化反応において触媒として作用する。

【0023】

この多孔質金属酸化物としては、触媒担体として知られるアルミノシリケートが適しており、好ましくはゼオライトである。

ゼオライトの具体例としては、Y型、L型、型、モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5等が挙げられる。なかでも型ゼオライトを用いることが好ましい。

【0024】

ゼオライトのシリカ/アルミナ比($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)(モル比)は、特に制限されないが、1~200であることが好ましく、1~100であることがより好ましく、1~50であることが特に好ましい。

ゼオライトのカチオン種は、特に制限されないが、アンモニウム型(NH_4^+)・プロトン型(H^+)ゼオライトが好適である。

【0025】

上記した多孔質金属酸化物が担持するアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属としては、ナトリウム(Na)、カリウム(K)、ルビジウム(Rb)、セシウム(Cs)等のアルカリ金属、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)等のアルカリ土類金属等を挙げることができる。

これらは、単独で、または2種以上を組み合わせ、多孔質金属酸化物に担持させてもよい。

これらの中でも、フェノールを効率よく製造できるとともに、入手しやすいものとして、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等を用いることが好ましい。さらにフェノールの生成反応を短時間に進めるためには、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウムを用いることが好ましい。

【0026】

多孔質金属酸化物に、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を担持させる方法としては、物理混合法やイオン交換法、含浸法、沈殿法、混錬法及び化学蒸着法等の各種方法を適用することができる。

イオン交換法としては、例えば、多孔質金属酸化物を、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属の前駆体の水溶液に、多孔質金属酸化物を添加して攪拌し、多孔質金属酸化物の細孔内に存在する NH_4^+ イオンと金属イオンを交換して、多孔質金属酸化物にアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を担持させる方法がある。

含浸法としては、所定量の多孔質金属酸化物にアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属の前駆体の水溶液を導入し、攪拌後に水を蒸発除去し、その後、乾燥することで多孔質金属酸化物にアルカリ金属イオン及び/またはアルカリ土類金属を担持させる方法がある。

【0027】

アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属の前駆体としては、例えば、これらの金属のアンモニウム塩、硝酸塩、塩酸塩、水酸化物、炭酸塩等を用いることができる。

【0028】

金属担持触媒において、金属担持触媒全量に対して、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の総量は、0.01~50質量%であることが好ましく、0.05~30質量%であることがより好ましく、0.1~10質量%であることが特に好ましい。

【0029】

本実施形態によるフェノールの製造方法としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属

10

20

30

40

50

のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物（金属担持触媒）、及びアンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する段階を有する。以下、この段階を酸化反応と称することがある。

【0030】

酸化反応は、金属担持触媒及びアンモニアの共存下、ベンゼンに酸素を直接付加させることにより行われる。この酸化反応は、気相接触法で行われることが好ましい。また、酸素としては分子状酸素であることが好ましい。反応装置は特に制限されず、固定床、流動床での実施が可能である。

【0031】

酸化反応の反応温度は、ベンゼンと酸素との酸化反応を促進させるために、290以上が好ましい。 10

一方、酸化反応温度は、生成されたフェノールが高温によって分解され副生成物が生成されないように、700以下であることが好ましく、より好ましくは600以下であり、さらに好ましくは400以下である。

一層好ましい反応温度は、ベンゼン転化率及びフェノール選択率の観点から、290～320である。

【0032】

酸化反応の反応圧力は、0.05～10MPaであればよく、流通式反応装置を用いる場合には、大気圧下で反応をすることができる。

【0033】

酸化反応は、ベンゼン、酸素、アンモニアの各気体を金属担持触媒に接触させて行うことができる。 20

酸化反応における酸素の使用割合は、ベンゼン1モル当たり0.01～50モルであることが好ましく、より好ましくは0.1～10モルである。

酸化反応におけるアンモニアの使用割合は、ベンゼン1モル当たり0.001～200モルであることが好ましく、より好ましくは0.01～100モルである。

酸化反応において、酸素およびアンモニアは、窒素、ヘリウム、アルゴンガス等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。

ベンゼン、酸素、アンモニアの各気体を混合して混合ガスとして用いて、上記した不活性ガスをキャリアガスとして用いて、金属担持触媒に流通させて接触させることができる。 30

金属担持触媒に混合ガスを継続的に流通させて接触させることで、酸化反応を連続して行うことができ、排出ガスからフェノールを回収することができる。

【0034】

酸化反応における金属担持触媒の使用割合は、W/F値（触媒量/供給原料比）にして0.01～100g-cat·h·mol⁻¹であることが好ましく、より好ましくは0.01～50g-cat·h·mol⁻¹である。

【0035】

ベンゼンと酸素による酸化反応をより促進させるために、酸化反応の前に、金属担持触媒を320～500で熱処理する段階を設けることができる。以下、この段階を前処理と称することがある。 40

前処理温度は、320以上であることが好ましく、350以上であることがより好ましく、380以上であることがさらに好ましい。これによって、金属担持触媒を活性化させて、続く酸化反応において、ベンゼンと酸素との反応を促進させることができ、フェノールを生成することができる。

前処理温度は、500以下であることが好ましく、450以下であることがより好ましく、400以下であることがより好ましい。過剰な熱処理によって、金属担持触媒が損傷したり、続く酸化反応においてフェノール以外の副生成物が発生したりことを防止するためである。

【0036】

前処理は、上記した酸化反応の初期段階において、酸化反応に用いる雰囲気下で、加熱温度を320～500に調整することで行うことができる。この場合、引き続き、加熱温度を酸化反応用に調整して、酸化反応を行うことができる。

【0037】

前処理の加熱時間は、特に限定されないが、20～60分の範囲とすることができる。ベンゼンと酸素とが高温下で反応して、副生成物が発生しないように、前処理は60分以内で行うことが好ましく、更に30分以内で行うことがより好ましい。

【0038】

より好ましい態様では、酸化反応に用いる雰囲気下で、320 超過400 以下、20～30分で前処理を行い、続いて、290 以上320 以下に温度を下げて、酸化反応を行うことができる。

ベンゼンは気化して供給する際に、供給濃度が一定になるまで時間を要する。前処理においてベンゼンを供給し始めることで、ベンゼンの供給量が安定し、酸化反応の開始からベンゼンを十分な濃度で供給することができる。

【0039】

本実施形態では、酸化反応の前に、金属担持触媒を熱処理し、焼成する段階を設けてもよい。以下、この段階を焼成処理と称することがある。

焼成処理を行うことで、多孔質金属酸化物にアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を担持させた状態で、この金属担持触媒に付着している揮発分や不純物を除去することができる。揮発分や不純物としては、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を金属前駆体として導入する際に、残留した炭素成分や揮発成分等がある。焼成処理する場合も、焼成処理しない場合も、続く酸化反応においてフェノールを効率よく製造することができる。

【0040】

焼成処理は、200～500で行うことが好ましい。これによって、金属担持触媒から不純物を除去できるとともに、金属担持触媒が過剰な加熱によって損傷することを防止することができる。

焼成処理は酸素雰囲気によって行うことで、金属担持触媒の不純物を酸化して除去することができる。

処理時間は、特に制限されないが、0.5～2時間の範囲とすることができる。

焼成処理の後、続けて、酸化反応の雰囲気及び加熱温度に切り替えて、酸化反応を行うことができる。

【0041】

次に、本実施形態によるフェノールを製造するための装置の一例について説明する。

図1は、本実施形態の一例によるフェノールを製造するための固定床流通式反応装置を模式的に表した図である。

【0042】

図1に示す装置は、供給部10、反応部20、検出部30、排出部40を備える。

供給部10は、酸素収容部、アンモニア収容部、ヘリウム等のキャリアガス収容部、ベンゼン収容部を備える。酸素、アンモニア及びベンゼンを含む供給原料は、キャリアガスとともに供給部10から供給され、反応部20、検出部30を通り排出部40に排出される。

供給部10では、フェノール合成反応に用いられる供給原料がそれぞれの収容部に収容され、各原料の組成を制御して混合ガスとなって反応部20に供給される。例えば、気体状態の酸素、アンモニア、キャリアガスは、マスフローコントローラーを用いて供給量を制御しながら供給できる。また、ベンゼンは、シリンジを使い液体状態で規定量を定期的に供給することで、反応部20へ気化されて供給できる。

このように混合ガスの組成を制御して、混合ガスを反応部20に供給することができる。

反応部20は、反応管を備え、不図示の電気炉によって加熱可能になっている。反応管

10

20

30

40

50

内には、所定量の金属担持触媒を収容する。反応部では、例えば、プログラム温度調節計と熱電対温度計を用いて、反応管内の温度を制御することができる。

排出部 40 は、反応部 20 から排出されたガスを排出する。必要であれば、排出部 40 には有害ガスを除去する洗浄部を設けてもよい。

【0043】

反応部 20 から排出されたガスを分析するために、反応部 20 から排出部 40 の間に検出部 30 を設けることができる。検出部 30 としては、例えばガスクロマトグラフィー (GC) を利用することができ、排出ガスは、ガスクロマトグラフィーによって検出することができる。

ガスクロマトグラフィーは、水素炎イオン化型検出器 (FID) と熱伝導度型検出器 (TCD) の 2 種類の検出器を用いることで、排出ガス中のフェノール成分、ベンゼン成分、副生成物、アンモニア成分をより精度よく検出することができる。

10

【0044】

(第 2 の実施形態)

本実施形態によるフェノールの製造方法は、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち 1 種以上を担持する多孔質金属酸化物の存在下で、ベンゼンを N_2O で酸化することを特徴とする。

本実施形態によれば、直接酸化法によってベンゼンからフェノールを効率よく製造することができる。さらに、フェノールの製造において N_2O が N_2 と O_2 に分解される量を低減し、副生成物量を少なくすることができる。

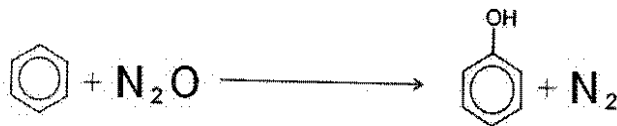
20

以下、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち 1 種以上を担持する多孔質金属酸化物を単に「金属担持触媒」と称することがある。

【0045】

本実施形態によるフェノールの製造方法によれば、ベンゼンと N_2O を、金属担持触媒の存在下で酸化反応させることで、フェノールを得ることができる。この酸化反応は下記式に示す通りである。

【化 2】



30

【0046】

本実施形態では、上記酸化反応において、用いる触媒として、アルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を用いることで、ベンゼンからフェノールを効率よく生成することができる。触媒にアルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を用いることで、従来の Pt 等の貴金属に比べて、より汎用的で安価に触媒を提供することができる。

また、触媒にアルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を用いることで、反応に寄与しない N_2O が N_2 と O_2 に分解されることを抑制でき、 N_2O 消費量を低減することができる。 N_2O は、比較的高価なガスであるため、 N_2O 消費量を低減することが望ましい。触媒反応での N_2O 消費量を低減することで、酸化反応後に、反応に寄与しなかった N_2O を再利用することも可能である。

40

【0047】

本実施形態において、アルカリ金属及び / またはアルカリ土類金属を担持する多孔質金属酸化物 (金属担持触媒) は、ベンゼンと N_2O の酸化反応において触媒として作用する。

この多孔質金属酸化物としては、触媒担体として知られるアルミノシリケートが適しており、好ましくはゼオライトである。

ゼオライトの具体例としては、Y 型、L 型、型、モルデナイト、フェリエライト、ZSM-5 等が挙げられる。なかでも型ゼオライトを用いることが好ましい。

【0048】

50

ゼオライトのシリカ/アルミナ比 ($\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$) (モル比) は、特に制限されないが、1 ~ 200 であることが好ましく、1 ~ 100 であることがより好ましく、1 ~ 50 であることが特に好ましい。

ゼオライトのカチオン種は、特に制限されないが、アンモニウム型 (NH_4^+)・プロトン型 (H^+) ゼオライトが好適である。

【0049】

上記した多孔質金属酸化物が担持するアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属としては、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、ルビジウム (Rb)、セシウム (Cs) 等のアルカリ金属、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba) 等のアルカリ土類金属等を挙げることができる。

10

これらは、単独で、または2種以上を組み合わせて、多孔質金属酸化物に担持させてもよい。

これらの中でも、フェノールを効率よく製造できるとともに、入手しやすいものとして、セシウム、ルビジウム、カリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム等を用いることが好ましい。特に、ベンゼンからフェノールへの転化率を促進するためには、セシウム、ルビジウムを用いることが好ましい。さらに、ルビジウムは、 N_2O の分解を抑制することができる、 N_2O の消費量を低減することができる。

【0050】

多孔質金属酸化物に、アルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属を担持させる方法としては、上記第1の実施形態と同様に行うことができる。

20

【0051】

金属担持触媒において、金属担持触媒全量に対して、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の総量は、0.01 ~ 50 質量% であることが好ましく、0.05 ~ 30 質量% であることがより好ましく、0.1 ~ 10 質量% であることが特に好ましい。

【0052】

本実施形態によるフェノールの製造方法としては、アルカリ金属及びアルカリ土類金属のうち1種以上を担持する多孔質金属酸化物 (金属担持触媒) の存在下で、ベンゼンを N_2O で酸化する段階を有する。以下、この段階を酸化反応と称することがある。

【0053】

酸化反応は、金属担持触媒の存在下、ベンゼンに N_2O を直接付加させることにより行われる。この酸化反応は、気相接触法で行われることが好ましい。反応装置は特に制限されず、固定床、流動床での実施が可能である。

30

【0054】

酸化反応の反応温度は、ベンゼンと N_2O との酸化反応を促進させるために、200 以上が好ましい。

一方、酸化反応温度は、生成されたフェノールが高温によって分解され副生成物が生成されないように、700 以下であることが好ましく、より好ましくは600 以下であり、さらに好ましくは400 以下である。

一層好ましい反応温度は、ベンゼン転化率及びフェノール選択率の観点から、260 ~ 360 であり、特に260 ~ 340 である。

40

【0055】

酸化反応の反応圧力は、0.05 ~ 10 MPa であればよく、流通式反応装置を用いる場合には、大気圧下で反応をすることができる。

【0056】

酸化反応は、ベンゼン、 N_2O の各気体を金属担持触媒に接触させて行うことができる。

酸化反応における N_2O の使用割合は、ベンゼン1モル当たり0.01 ~ 50モルであることが好ましく、より好ましくは0.5 ~ 10モルである。

酸化反応において、 N_2O は、窒素、ヘリウム、アルゴンガス等の不活性ガスで希釈して用いてもよい。

50

【0057】

ベンゼン、 N_2O の各気体を混合して混合ガスとして用いて、上記した不活性ガスをキャリアガスとして用いて、金属担持触媒に流通させて接触させることができる。

金属担持触媒に混合ガスを継続的に流通させて接触させることで、酸化反応を連続して行うことができ、排出ガスからフェノールを回収することができる。

【0058】

酸化反応における金属担持触媒の使用割合は、 W/F 値（触媒量/供給原料比）にして $0.01 \sim 100 \text{ g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 50 \text{ g} \cdot \text{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ である。

【0059】

酸化反応は、反応温度まで不活性ガス下で昇温してもよく、酸化反応ガス雰囲気下で昇温してもよい。

本実施形態では、酸化反応の前に、金属担持触媒を熱処理し、焼成する段階（焼成処理）を設けてもよい。焼成処理の詳細については、第1の実施形態で説明した通りである。

【0060】

本実施形態では、図1に示すフェノールを製造するための固定床流通式反応装置を用いてフェノールを製造することができる。詳細については、第1の実施形態で説明した通りである。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0062】

以下、アンモニアの存在下で、ベンゼンを酸素で酸化する例について説明する。

（製造例1）

<触媒調製>

型ゼオライト（Zeolyst製「Zeolite Beta CP814E」、以下同じ）を金属前駆体水溶液中に添加し、 80°C で、12時間攪拌し、ろ過した。ろ過後、 1500 ml のイオン交換水で洗浄し（ $500 \text{ ml} \times 3$ 回）、 80°C で、6時間乾燥し、金属/ゼオライト触媒を調製した。金属/ゼオライト全体に対する金属量が2.1質量%となるように調製した。

以下の各金属前駆体水溶液 10 ml を用いて、各金属を担持するゼオライト触媒 2 g を調製した。

Cs/ゼオライト触媒： $3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の CsNO_3 （関東化学株式会社）水溶液。

Mg/ゼオライト触媒： $1.76 \times 10^{-1} \text{ M}$ の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （和光純薬工業）水溶液。

Rb/ゼオライト触媒： $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の RbNO_3 （SIGMA-ALDRICH）水溶液。

Pt/ゼオライト触媒： $2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ （和光純薬工業）水溶液。

Ir/ゼオライト触媒： $2.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ の $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ （三津和化学薬品）水溶液。

Ni/ゼオライト触媒： $7.3 \times 10^{-2} \text{ M}$ の $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ （三津和化学薬品）水溶液。

【0063】

<フェノール製造>

各金属/ゼオライト触媒を用いて、ベンゼンを酸化して、フェノールを製造した。

フェノールの製造は、図1に示す固定床流通式反応装置を用いて行った。

直径 6 mm （内径 4 mm ）、長さ 25 mm の反応管に、 0.2 g の金属/ゼオライト触

10

20

30

40

50

媒を入れ、反応管を電気炉内に配置した。

電気炉内で反応管内の試料を、以下の条件で焼成処理をし、続いて、以下の条件で酸化反応をした。熱処理シーケンスを図2に示す。

【0064】

「焼成処理の条件」

5 ml/minで酸素(O₂)流通下、500、30分で処理した。

「酸化反応の条件」

焼成処理後、続いて、以下の反応ガスを流通しながら、反応管内の試料をCs、Rb、Mg、Niでは320に設定し、Pt、Irでは280に設定し、ベンゼンを酸化した。

反応ガス組成：ベンゼン：O₂：NH₃：He = 1：0.5：1.8：4 (ml/min)

【0065】

反応管から排出される排出ガスをそれぞれ1mlずつサンプリングバルブで採取し、これらを株式会社島津製作所製「GC-2014」を用いて、FID検出器、TCD検出器に導入して、反応生成物を検出した。検出器の詳細は以下の通りである。

FID検出器：a ZB-WAXplus capillary column」、30m×0.25mm×0.25μm、Phenomenex社製、カラム温度は保持時間0～5分間は80で、それ以降は25/分の昇温速度で180まで昇温し、その後180に保持した。

TCD検出器：「a WG-100 column」、GL Science Japan製、カラム温度50。

クロマトグラフィーの測定データは、株式会社島津製作所製「LabSolution LC/GC」のソフトウェアを用いて解析した。

【0066】

<評価>

ベンゼン転化率及びフェノール選択率は、カーボンバランス(炭素による物質質量で判断)一定として行った。

ベンゼン転化率及びフェノール選択率は、触媒反応後の物質質量(未反応物と生成物)の値を利用して、以下の式から求めた。

【0067】

【数1】

$$\text{「ベンゼン転化率 [%]」} = \frac{\text{触媒反応の生成物}}{\text{触媒反応の反応物}} = \frac{C_6H_5OH + CO_2/6}{C_6H_6 + C_6H_5OH + CO_2/6} \times 100$$

$$\text{「フェノール選択率 [%]」} = \frac{\text{触媒反応の主生成物}}{\text{触媒反応の生成物}} = \frac{C_6H_5OH}{C_6H_5OH + CO_2/6} \times 100$$

[注：C₆H₆の一個のベンゼン分子から6個のCO₂二酸化炭素分子ができる。]

【0068】

アンモニア転化率は、窒素による物質質量で判断し、以下の式から求めた。

【0069】

【数2】

$$\text{「アンモニア転化率 [%]」} = \frac{\text{触媒反応の生成物}}{\text{触媒反応の反応物}} = \frac{2 \times N_2}{NH_3 + 2 \times N_2} \times 100$$

【0070】

NH₃消費量 / Phe生成量 (NH₃ reacted / Phe produced)

10

20

30

40

50

は、触媒反応中で、一定時間に一定量の触媒で反応したアンモニアの物質量と生成したフェノールの物質量で判断し、以下の式から求めた。ここで、「P h e」は、フェノール (P h e n o l) を示す。

表中の NH_3 消費量 / P h e 生成量において、「0」は、ほぼ0であることを示す。

【0071】

【数3】

$$\left[\text{NH}_3 \text{ reacted} / \text{Phe produced} \right] = \frac{\text{NH}_3 \text{ Reaction rate } \left[\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \right]}{\text{Phe Produced rate } \left[\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \right]}$$

10

$$\text{NH}_3 \text{ Reaction rate } \left[\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \right] = \frac{\text{アンモニア転化率} \times \text{アンモニア供給量}}{\text{アンモニア供給量に掛かる時間} \times \text{触媒量}}$$

$$\text{Phe produced rate } \left[\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \right] = \frac{\text{ベンゼン転化率} \times \text{フェノール選択率} \times \text{ベンゼン供給量}}{\text{ベンゼン供給量に掛かる供給時間} \times \text{触媒量}}$$

【0072】

ベンゼン転化率及びフェノール選択率、アンモニア転化率、 $\text{NH}_3 \text{ reacted} / \text{Phe produced}$ の計算に使われる物質量の求め方は、ガスクロマトグラフィーによる面積を利用した。

20

測定対象とする物質の物質量が違う数種類の試料(気体及び液体)をガスクロマトグラフィーで測定した。測定によって出た面積を用いて、物質量と面積の一次関数を作り、係数を導き出した。それで、導き出した係数を用いて、触媒反応を行う際に検出した面積を係数に掛ける事で対象とする物質量を導き出した。

【0073】

図3に、各金属/ゼオライト触媒によるベンゼン転化率及びフェノール選択率のグラフを示す。図3において、破線は左軸のベンゼン転化率であり、実線は右軸のフェノール選択率である。

30

図3に示すとおり、各種アルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持するゼオライト触媒を用いることで、Pt/ゼオライト触媒と同等、またはそれ以上に、フェノールを効率よく生成することができた。

Rb、Csを担持するゼオライト触媒では、ベンゼン転化率及びフェノール選択率がより高かった。

【0074】

(製造例2)

<触媒調製>

型ゼオライトを金属前駆体水溶液中に添加し、80、12時間で攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500mlのイオン交換水で洗浄し(500ml×3回)、80、6時間で乾燥し、金属/ゼオライト触媒を調製した。金属/ゼオライト全体に対する金属量が2.1質量%となるように調製した。

40

以下の金属前駆体水溶液を用いて、各金属を担持するゼオライト触媒を調製した。

Pt/ゼオライト触媒：2.2×10⁻²Mの[Pt(NH₃)₄](NO₃)₂(和光純薬工業)水溶液。

Mg/ゼオライト触媒：1.76×10⁻¹MのMg(NO₃)₂・6H₂O(和光純薬工業)水溶液

Ca/ゼオライト触媒：1.1×10⁻¹MのCa(NO₃)₂/4H₂O(SIGMA A-ALDRICH)水溶液。

Sr/ゼオライト触媒：4.9×10⁻²MのSr(NO₃)₂(SIGMA-ALD

50

R I C H) 水溶液。

B a / ゼオライト触媒 : 3.1×10^{-2} M の B a (N O ₃) ₂ (S I G M A - A L D R I C H) 水溶液

N a / ゼオライト触媒 : 1.8×10^{-1} M の N a N O ₃ (和光純薬工業) 水溶液。

K / ゼオライト触媒 : 1.1×10^{-1} の K N O ₃ (関東化学株式会社) 水溶液。

R b / ゼオライト触媒 : 5.0×10^{-2} M の R b N O ₃ (S I G M A - A L D R I C H) 水溶液。

C s / ゼオライト触媒 : 3.2×10^{-2} M の C s N O ₃ (関東化学株式会社) 水溶液。

【 0 0 7 5 】

10

< フェノール製造 >

各金属 / ゼオライト触媒を用いて、ベンゼンを酸化して、フェノールを製造した。

フェノールの製造は、図 1 に示す固定床流通式反応装置を用いて行った。

直径 6 mm (内径 4 mm)、長さ 25 mm の反応管に、0.2 g の金属 / ゼオライト触媒を入れ、反応管を電気炉内に配置した。

電気炉内で反応管内の試料を、以下の条件で焼成処理をし、続いて、以下の条件で酸化反応をした。熱処理シーケンスを図 4 に示す。

反応管から排出される排出ガスを、上記製造例 1 と同様に評価した。

【 0 0 7 6 】

20

用いた金属 / ゼオライト触媒、前処理温度、酸化反応温度を表 1 に示す。

例 1 では、白金 (P t) をゼオライト触媒に担持させ、酸化反応温度を 280 とした。

例 2 では、金属を担持しないゼオライトをそのまま触媒として用いた。

例 1 ~ 8 では、400、30 分の前処理を行わなかった。

例 9 ~ 12 では、400、30 分の前処理を行った。

【 0 0 7 7 】

例 1 ~ 例 8 の条件を以下に説明する。

「焼成処理の条件」

5 ml / min で酸素 (O ₂) 流通下、500、30 分で処理した。その後、ベンゼン / N H ₃ = 1 / 1.8 (ml / min) 流通下、280、30 分で処理した。

30

「酸化反応の条件」

例 1 ~ 8 では、焼成処理後、続いて、以下の反応ガスを流通しながら、反応管内の試料を P t では 280、それ以外の金属では 320 に設定し、ベンゼンを酸化した。

反応ガス組成 : ベンゼン : O ₂ : N H ₃ : H e = 1 : 0.5 : 1.8 : 4 (ml / min)

【 0 0 7 8 】

例 9 ~ 例 12 の条件を以下に説明する。

「焼成処理の条件」

5 ml / min で酸素 (O ₂) 流通下、500、30 分で処理した。

「酸化反応の条件」

40

例 9 ~ 12 では、酸素を用いた焼成処理後、ベンゼン / N H ₃ の処理は行わず、以下の反応ガスを流通しながら、400、30 分の前処理し、続いて、以下の反応ガスを流通しながら、反応管内の試料を 320 に設定し、ベンゼンを酸化した。

反応ガス組成 : ベンゼン : O ₂ : N H ₃ : H e = 1 : 0.5 : 1.8 : 4 (ml / min)

反応管から排出される排出ガスを、上記製造例 1 と同様に評価した。評価結果を表 1 に示す。表 1 において、ベンゼン転化率、フェノール選択率、N H ₃ 消費量 / P h e 生成量は、反応ガス流入後 3 時間経過時の測定値である。以下の製造例でも同様である。

【 0 0 7 9 】

【表 1】

【表1】製造例2の金属/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

	触媒	前処理 温度(°C)	酸化反応 温度(°C)	ベンゼン 転化率 (モル%)	フェノール 選択率 (モル%)	NH ₃ 消費量 /Phe生成量 (モル比)
例1	Pt/ゼオライト	なし	280	0.69	93	23
例2	ゼオライト:金属担持なし	なし	320	0	0	-*
例3	Mg/ゼオライト	なし	320	0.6	84	13
例4	Ca/ゼオライト	なし	320	0.5	78	17
例5	Sr/ゼオライト	なし	320	0.5	88	23
例6	Ba/ゼオライト	なし	320	0.5	78	27
例7	Rb/ゼオライト	なし	320	0.2	96	8.3
例8	Cs/ゼオライト	なし	320	0.2	96	8.6
例9	Na/ゼオライト	400	320	0.6	93	0
例10	K/ゼオライト	400	320	0.9	95	0
例11	Cs/ゼオライト	400	320	1.3	94	0
例12	Rb/ゼオライト	400	320	1.3	93	0

*) アンモニア消費量が0、またはフェノール生成量が0のため、計算不可。

【0080】

表1に示すとおり、各種アルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持するゼオライト触媒を用いることで、Pt/ゼオライト触媒と同等、またはそれ以上に、フェノールを効率よく生成することができ、さらにNH₃消費量をより削減することができた。

例1～8を通して、Rb、Csを担持するゼオライト触媒では、フェノール選択率がより高かった。

また、Mg、Ca、Rb、Csを担持するゼオライト触媒では、NH₃消費量をより削減することができた。

【0081】

例9～12を通して、反応ガスを供給しながら、400、30分で前処理し、続いて温度を320にして酸化反応を行うことで、フェノール選択率が高くなるとともに、NH₃消費量をほぼ0に削減することができた。

また、前処理をすることで、ベンゼン転化率をより高めることができた。

【0082】

(製造例3)

上記製造例1において、Cs/ゼオライト触媒を用いて、以下の条件で焼成処理及び酸化反応を行って、フェノールを製造した。熱処理シーケンスを図5に示す。その他の処理は、上記製造例1に従って行った。

「焼成処理の条件」

5ml/minで酸素(O₂)流通下、表2に示す200～500の範囲で、30分で処理した。

「酸化反応の条件」

焼成処理後、続いて、反応管内の試料を400に設定し、以下の反応ガスを30分流通し、前処理を行った。続いて、反応ガスを供給しながら反応管内の試料を320に設定し、ベンゼンを酸化した。

反応ガス組成：ベンゼン：O₂：NH₃：He = 1：0.5：1.8：4 (ml/min)

上記製造例1にしたがって反応生成物を評価した。評価結果を表2に示す。

【0083】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】製造例3のCs/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

触媒	焼成処理温度(°C)	前処理温度(°C)	酸化反応温度(°C)	ベンゼン転化率(モル%)	フェノール選択率(モル%)	NH ₃ 消費量/Phe生成量(モル比)
Cs/ゼオライト	200	400	320	1.0	95	0
Cs/ゼオライト	300	400	320	1.1	96	0
Cs/ゼオライト	400	400	320	1.3	97	0
Cs/ゼオライト	450	400	320	1.2	94	0
Cs/ゼオライト	500	400	320	1.0	96	0

10

【0084】

表 2 に示す通り、酸化反応を開始する前に Cs / ゼオライト触媒を焼成する場合、焼成温度が 200 ~ 500 の範囲において、ベンゼン転化率及びフェノール選択率に有意な差はなかった。これより、焼成処理は、Cs / ゼオライト触媒から不純物を取り除くためであり、フェノールの生成能への影響は少ないことがわかる。

【0085】

(製造例 4)

型ゼオライトを以下の Cs 前駆体水溶液中に添加し、80、12 時間で攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500 ml のイオン交換水で洗浄し、80、6 時間で乾燥し、Cs / ゼオライト触媒を調製した。Cs / ゼオライト全体に対する金属 (Cs) 量が 2.1 質量%となるように調製した。

20

Cs 前駆体水溶液：3.2 × 10⁻² M の CsNO₃ (関東化学株式会社) 水溶液。

【0086】

各金属担持触媒を用いて、酸化反応を以下の条件で行って、フェノールを製造した。その他の処理は、上記製造例 1 に従って行った。

「酸化反応の条件」

以下の反応ガスを流通しながら、反応管内の試料を 400、30 分で前処理した。

前処理後に続けて、反応ガスを供給しながら、反応管温度を 400 から 320 に設定し、酸化反応を行った。

30

反応ガス組成：ベンゼン：O₂：NH₃：He = 1：0.5：1.8：4 (ml/min)

上記製造例 1 にしたがって反応生成物を評価した。評価結果を表 3 に示す。

【0087】

【表 3】

【表3】製造例4のCs/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

触媒	焼成処理温度(°C)	前処理温度(°C)	酸化反応温度(°C)	ベンゼン転化率(%)	フェノール選択率(%)
Cs/ゼオライト	なし	400	320	0.75	95
Cs/ゼオライト (製造例2の例13)	500	400	320	1.3	94

40

【0088】

表 3 に、上記製造例 2 の例 13 の結果をあわせて示す。

表 3 に示す通り、酸素雰囲気を用いた焼成処理を省略しても、フェノールを効率よく製造することができた。

【0089】

(製造例 5)

50

型ゼオライトを以下のCs前駆体水溶液中に添加し、80℃、12時間で攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500mlのイオン交換水で洗浄し(500ml×3回)、80℃、6時間で乾燥し、Cs/ゼオライト触媒を調製した。Cs/ゼオライト全体に対する金属(Cs)量が2.1質量%となるように調製した。

Cs前駆体水溶液：3.2×10⁻²MのCsNO₃(関東化学株式会社)水溶液。

【0090】

0.2gのCs/ゼオライト触媒を用いて、酸化反応を以下の条件で行って、フェノールを製造した。その他の処理は、上記製造例1に従って行った。

「酸化反応の条件」

以下の反応ガスを流通しながら、反応管内の試料を400℃、30分で前処理をし、続いて、反応ガスを供給しながら、表4に示す各酸化反応温度に設定し、酸化反応をした。

反応ガス組成：ベンゼン：O₂：NH₃：He = 1：0.5：1.8：4 (ml/min)

上記製造例1にしたがって反応生成物を評価した。評価結果を表4に示す。

【0091】

【表4】

[表4]製造例5のCs/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

触媒	前処理温度(°C)	酸化反応温度(°C)	ベンゼン転化率(モル%)	フェノール選択率(モル%)	NH ₃ 消費量/Phe生成量(モル比)
Cs/ゼオライト	400	180	0	0	—*
Cs/ゼオライト	400	200	0	0	—*
Cs/ゼオライト	400	230	0	0	—*
Cs/ゼオライト	400	260	0	0	—*
Cs/ゼオライト	400	290	0.6	98	0
Cs/ゼオライト	400	320	1.3	94	0
Cs/ゼオライト	400	330	1.1	95	0
Cs/ゼオライト	400	400	1.8	67	0
Cs/ゼオライト	400	450	0.7	54	0.4
Cs/ゼオライト	400	500	1.7	20	3.0
Cs/ゼオライト	400	550	3.1	6	43
Cs/ゼオライト	400	600	3.7	1<	<145

*)アンモニア消費量が0、またはフェノール生成量が0のため、計算不可。

【0092】

表4に示すとおり、反応温度が290℃以上でフェノールが生成し始め、330℃でベンゼン転化率及びフェノール選択率がともに優れた。反応温度が400℃以上になると、フェノール以外の副生成物が生成しやすくなり、600℃以上ではほとんどフェノールは生成されなかった。

【0093】

以下、ベンゼンをN₂Oで酸化する例について説明する。

(製造例6)

<触媒調製>

型ゼオライト(Zeolyst製「Zeolite Beta CP814E」)を金属前駆体水溶液中に添加し、80℃で、12時間攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500mlのイオン交換水で洗浄し(500ml×3回)、80℃で、6時間乾燥し、金属/ゼオライト触媒を調製した。金属/ゼオライト全体に対する金属量1.0質量%となるように調製した。

以下の各金属前駆体水溶液10mlを用いて、各金属を担持するゼオライト触媒2gを調製した。

Rb/ゼオライト触媒：5.0×10⁻²MのRbNO₃(SIGMA-ALDRICH

H) 水溶液。

Cs / ゼオライト触媒 : 3.2×10^{-2} M の $CsNO_3$ (関東化学株式会社) 水溶液。

【 0 0 9 4 】

< フェノール製造 >

各金属 / ゼオライト触媒を用いて、ベンゼンを N_2O で酸化して、フェノールを製造した。

フェノールの製造は、図 1 に示す固定床流通式反応装置を用いて行った。

直径 6 mm (内径 4 mm)、長さ 25 mm の反応管に、0.4 g の各金属 / ゼオライト触媒を入れ、反応管を電気炉内に配置した。

電気炉内で反応管内の試料を、以下の条件で酸化反応をした。

【 0 0 9 5 】

「酸化反応の条件」

触媒を詰めた反応管を He ガス 20 mL / min の流速下で室温 (25) から 300 まで昇温し、その後、反応温度 300 において下記混合ガスを流通し反応を開始した。反応は 250 分間モニターした。

反応ガス組成 : ベンゼン : N_2O : CH_4 : He = 0.5 : 3.0 : 5.0 : 20.0 (mL / min)

CH_4 は、フェノール定量のための内部標準物質として共存させており、本反応条件下では反応に寄与しない。

【 0 0 9 6 】

反応管から排出される排出ガスをそれぞれ 1 mL ずつサンプリングバルブで採取し、これらを株式会社島津製作所製「GC - 2014」を用いて、FID 検出器、TCD 検出器に導入して、反応生成物を検出した。検出器の詳細は以下の通りである。

FID 検出器 : 「a ZB - WAX plus capillary column」、30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m、Phenomenex 社製、カラム温度は保持時間 0 ~ 5 分間は 80 で、それ以降は 10 / 分の昇温速度で 180 まで昇温し、その後 180 に保持した。

TCD 検出器 : 「a WG - 100 column」、GL Science Japan 製、カラム温度 40 。

キャリアガス : He 。

クロマトグラフィーの測定データは、株式会社島津製作所製「LabSolution s LC / GC」のソフトウェアを用いて解析した。

【 0 0 9 7 】

< 評価 >

ベンゼン転化率及びフェノール選択率は、カーボンバランス (炭素による物質質量で判断) 一定として行った。

ベンゼン転化率及びフェノール選択率は、上記製造例 1 と同様にして求めた。

N_2O 分解率は、触媒反応後の物質質量 (未反応物と生成物) の値を利用して、以下の式から求めた。

【 数 4 】

$$\text{「 } N_2O \text{ の分解率 (\%) 」} = \frac{\text{触媒反応の生成物}}{\text{触媒反応の反応物}} = \frac{N_2}{N_2O + N_2} \times 100$$

【 0 0 9 8 】

図 8 に、Rb / ゼオライト触媒によるベンゼン転化率、フェノール選択率及び N_2O 転化率のグラフを示す。

図 9 に、Cs / ゼオライト触媒によるベンゼン転化率、フェノール選択率及び N_2O 転化率のグラフを示す。

図 8 及び図 9 に示すとおり、各種アルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持するゼオライト触媒を用いて、ベンゼンを N_2O で酸化することで、フェノールを効率よく生成することができた。また、 N_2O 分解率が低く、 N_2O が N_2 と O_2 に分解することを抑制し、副生成物量を低減できた。

【0099】

反応時間 90 - 210 分の平均値において、Rb / ゼオライト触媒によるベンゼン転化率は 19.8 モル%、フェノール選択率は 99 モル%、 N_2O 転化率 0.91 モル%であった。

反応時間 120 - 240 分の平均値において、Cs / ゼオライト触媒によるベンゼン転化率は 16.3 モル%、フェノール選択率は 99 モル%、 N_2O 転化率 1.18 モル%であった。

10

【0100】

(製造例 7)

<触媒調製>

型ゼオライト (Zeolyst 製「Zeolite Beta CP814E」) を金属前駆体水溶液中に添加し、80、12 時間で攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500 ml のイオン交換水で洗浄し (500 ml × 3 回)、80、6 時間で乾燥し、金属 / ゼオライト触媒を調製した。金属 / ゼオライト全体に対する金属量が 1.0 質量%となるように調製した。

【0101】

20

以下の各金属前駆体水溶液を用いて、各金属を担持するゼオライト触媒を調製した。

Cs / ゼオライト触媒 : 3.2×10^{-2} M の $CsNO_3$ (関東化学株式会社) 水溶液。

Ir / ゼオライト触媒 : 2.2×10^{-2} M の $IrCl_3$ (和光純薬工業) 水溶液。

Ni / ゼオライト触媒 : 7.2×10^{-2} M の $(NH_3)_6Ni(NO_3)_2$ (三津和化学薬品) 水溶液。

Pd / ゼオライト触媒 : 4.0×10^{-2} M の $(NH_3)_4Pd(NO_3)_2$ (SIGMA - ALDRICH) 水溶液。

K / ゼオライト触媒 : 1.1×10^{-1} の KNO_3 (関東化学株式会社) 水溶液。

Ca / ゼオライト触媒 : 1.1×10^{-1} M の $Ca(NO_3)_2 / 4H_2O$ (SIGMA - ALDRICH) 水溶液。

30

Mg / ゼオライト触媒 : 1.76×10^{-1} M の $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (和光純薬工業) 水溶液

Rb / ゼオライト触媒 : 5.0×10^{-2} M の $RbNO_3$ (SIGMA - ALDRICH) 水溶液。

【0102】

例 21 では、以下の比較担持体をゼオライトの代わりに用いた他は、上記と同様にして、触媒を調製した。

比較担持体「 $SiO_2 - Al_2O_3$ 」: 和光純薬工業製「アルミニウムシリケート $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$ 」、非多孔質金属酸化物。

40

【0103】

<フェノール製造>

各金属 / ゼオライト触媒を用いて、ベンゼンを N_2O で酸化して、フェノールを製造した。

フェノールの製造は、図 1 に示す固定床流通式反応装置を用いて行った。

直径 6 mm (内径 4 mm)、長さ 25 mm の反応管に、0.4 g の金属 / ゼオライト触媒を入れ、反応管を電気炉内に配置した。

電気炉内で反応管内の試料を、以下の条件で酸化反応をした。

反応管から排出される排出ガスを、上記製造例 6 と同様に評価した。

用いた金属 / ゼオライト触媒、酸化ガス、酸化反応温度を表 5 に示す。

50

【0104】

例13～例21の酸化反応の条件を以下に説明する。

「酸化反応の条件」

触媒を詰めた反応管をHeガス20mL/minの流速下で室温(25)から300まで昇温し、その後、反応温度300において下記混合ガスを流通し反応を開始した。反応は250分間モニターした。

反応ガス組成：ベンゼン：N₂O：CH₄：He = 0.5：3.0：5.0：20.0 (mL/min)

CH₄は、フェノール定量のための内部標準物質として共存させており、本反応条件下では反応に寄与しない。

10

【0105】

反応管から排出される排出ガスを、上記製造例6と同様に評価した。評価結果を表5に示す。表5において、ベンゼン転化率、フェノール選択率、N₂O分解率は、反応ガス流入後2時間経過時の測定値である。

【0106】

[N₂O反応量]/[フェノール生成量](モル比)は、下記式から求めた。

【数5】

$$\frac{\text{N}_2\text{O反応量}}{\text{フェノール生成量}} = \frac{\text{触媒反応の生成物}}{\text{触媒反応の主生成物}} = \frac{\text{N}_2}{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}$$

20

【0107】

【表5】

[表5] 金属/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

No.	触媒	ベンゼン 転化率 (モル%)	フェノール 選択率 (モル%)	N ₂ O 分解率 (モル%)	[N ₂ O反応量]/ [フェノール生成量] (モル比)
13	Ir/ β ゼオライト	18.7	94.5	3.6	1.20
14	Ni/ β ゼオライト	13.4	99	2.8	1.25
15	Pd/ β ゼオライト	7.6	95.4	4.8	4.04
16	K/ β ゼオライト	10.3	99	3.3	1.94
17	Ca/ β ゼオライト	8.8	99.0	3.5	2.40
18	Mg/ β ゼオライト	15.0	99.0	3.1	1.25
19	Cs/ β ゼオライト	16.0	99.0	3.4	1.27
20	Rb/ β ゼオライト	19.6	99.0	3.1	0.95
21	Cs/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0	—	—	—

30

【0108】

表5に示すとおり、各種アルカリ金属またはアルカリ土類金属を担持するゼオライト触媒を用いて、ベンゼンをN₂Oで酸化することで、フェノールを効率よく生成することができた。これは、白金系ゼオライト触媒である例13、15、Ni系ゼオライト触媒である例14と同等、またはそれ以上にフェノールを効率よく生成することができた。

40

例16～20では、各種金属を担持するゼオライトを用いており、いずれも結果が良好であった。特に、これらの例を通して、RbまたはCsを担持するゼオライトを用いることで、フェノール選択率とともにベンゼン転化率がよかった。さらに、Rbを担持するゼオライトでは、N₂O分解率が低く、フェノール生成量に対するN₂O反応量を少なくすることができた。

例21では、担持体に非多孔質のSiO₂-Al₂O₃を用いており、ベンゼン転化率が0.0モル%であり、反応が進行しなかったことがわかる。

50

【0109】

(製造例8)

型ゼオライトを以下のRb前駆体水溶液中に添加し、80℃、12時間で攪拌し、ろ過した。ろ過後、1500mlのイオン交換水で洗浄し(500ml×3回)、80℃、6時間で乾燥し、Rb/ゼオライト触媒を調製した。Rb/ゼオライト全体に対する金属(Rb)量が1.0質量%となるように調製した。

Rb/ゼオライト触媒：5.0×10⁻²MのRbNO₃(SIGMA-ALDRICH)水溶液。

【0110】

0.4gのRb/ゼオライト触媒を用いて、酸化反応を以下の条件で行って、フェノールを製造した。その他の処理は、上記製造例6に従って行った。

「酸化反応の条件」

触媒を詰めた反応管をHeガス20mL/minの流速下で室温(25℃)から200℃まで昇温し、その後、反応温度200℃において下記混合ガスを流通し反応を開始した。反応は、200℃の反応温度から開始し、表6に示す各反応温度で30分間ずつ維持して、400℃まで行った。

反応ガス組成：ベンゼン：N₂O：CH₄：He = 0.5：3.0：5.0：20.0 (mL/min)

CH₄は、フェノール定量のための内部標準物質として共存させており、本反応条件下では反応に寄与しない。

【0111】

各反応温度において排出ガスを回収し反応生成物を得た。そして、上記製造例7にしたがって反応生成物を評価した。評価結果を表6に示す。

【0112】

【表6】

[表6] Rb/ゼオライト触媒によるフェノール生成の評価結果

反応温度 (°C)	ベンゼン 転化率(モル%)	フェノール 選択率(モル%)	N ₂ O 分解率(モル%)	[N ₂ O反応量] / [フェノール生成量](モル比)
200	0.030	99	—*	—*
220	0.037	99	—*	—*
240	0.038	99	—*	—*
260	0.31	99	0.30	5.83
300	19.6	99	3.1	1.00
340	33.5	99	8.2	1.47
400	43.7	93.1	25.2	3.69

*200~240℃ではN₂O分解率、N₂O反応量は極めて少量のため未定量。

【0113】

表6に示すとおり、反応温度が200℃以上でフェノールが生成し始め、反応温度が400℃になると、フェノール以外の副生成物が生成し始めた。

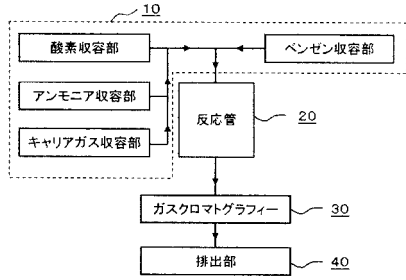
反応温度が300~340℃で、ベンゼン転化率及びフェノール選択率がともにより優れることがわかった。

【符号の説明】

【0114】

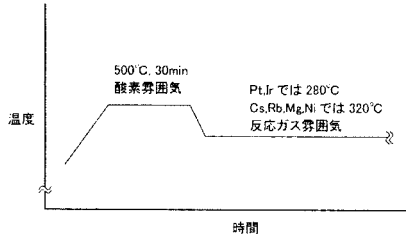
- 10 供給部
- 20 反応部
- 30 検出部
- 40 排出部

【 図 1 】

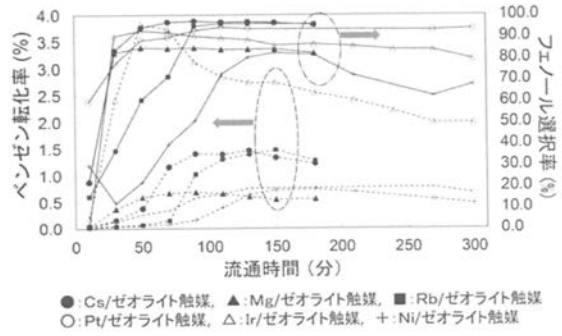


【 図 2 】

製造例1の熱処理シーケンス

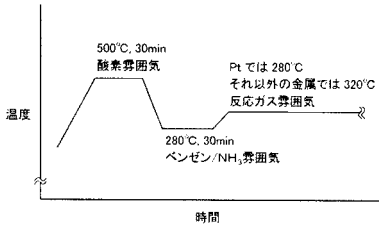


【 図 3 】



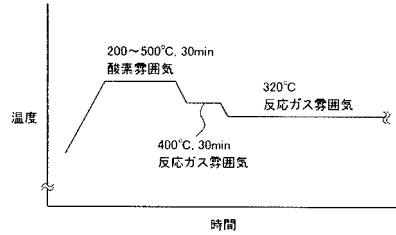
【 図 4 】

製造例2の例1~8の熱処理シーケンス

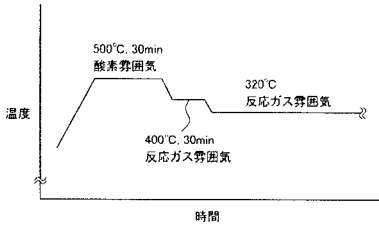


【 図 5 】

製造例3の熱処理シーケンス

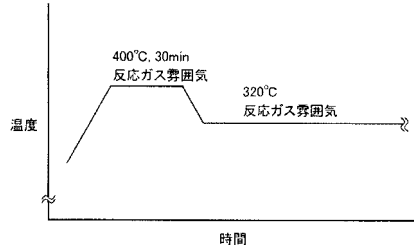


製造例2の例9~12の熱処理シーケンス



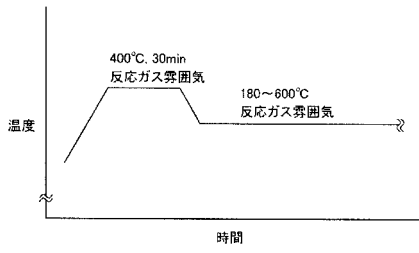
【 図 6 】

製造例4の熱処理シーケンス

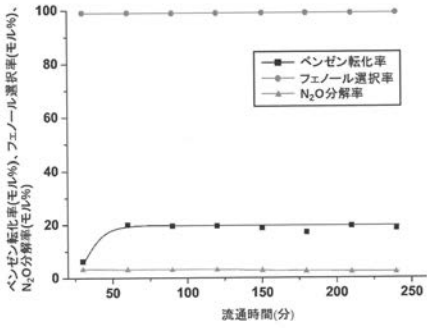


【 図 7 】

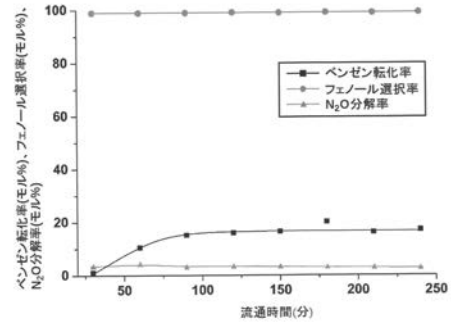
製造例5の熱処理シーケンス



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

- (72)発明者 王 林勝
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
- (72)発明者 林 崎 謙一郎
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
- (72)発明者 シャンカ シュブラ アチャリヤ
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内
- (72)発明者 シルピ ゴーシュ
東京都調布市調布ヶ丘一丁目5番地1 国立大学法人電気通信大学内

Fターム(参考) 4G169 AA02 AA03 BA07A BA07B BB04A BC01A BC02B BC03B BC05B BC06B
BC08A BC10B BC12B BC13B CB07 CB70 DA06 EB01 FA01 FA02
ZA01A ZA19B ZD06 ZF05A ZF05B
4H006 AA02 AC42 BA02 BA03 BA04 BA06 BA55 BA71 BA81 BB61
BC10 BC18 BC37 BC40 BD10 BD21 BD60 BD84 BE14 BE30
BE44 DA15 FC52 FE13
4H039 CA60 CC30