

ベンゼンの酸化アセトキシル化法によるフェノールの合成

浅 川 哲 夫
森 井 嘉 彦
土 丸 孝 夫
徳 丸 正 一
吉 田 一 統

Synthesis of Phenol via the Oxyacetoxylation of Benzene

Tetsuo ASAKAWA
Yoshihiko MORI
Takao DOI
Seiichi TOKUMARU
Tohru YOSHIDA

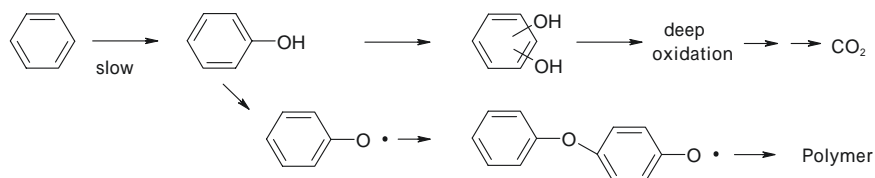
A novel catalytic process for producing phenol by the oxidative acetoxylation of benzene to phenyl acetate has been studied using a series of palladium-based binary catalyst systems. Of many second components examined as promoter, antimony, bismuth and tellurium showed a positive effect on the catalytic performance of palladium. Deactivation was observed accompanying the elution of antimony, bismuth, and palladium into the reaction mixture. When palladium was modified by tellurium, loss by elution was noticeably decreased. Systematic screening of supports revealed a positive effect of zirconia on the stability of palladium-tellurium catalyst, leading to a prolonged life of 8,000 h. The half-life of this catalyst was estimated to exceed 20,000 h. The mechanism of catalyst deactivation at early stage of the reaction has also been studied by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, carbon monoxide adsorption and X-ray photoelectron spectroscopy analyses of fresh and used catalysts.

1. はじめに

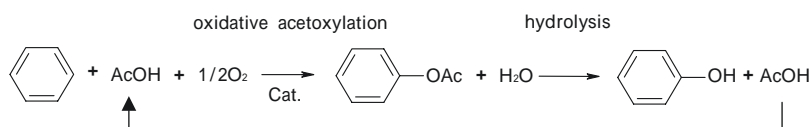
フェノールは合成樹脂、界面活性剤および医薬品などの合成中間体として、広く使用されている。このフェノールの製造法としては、古くは石炭からの乾留法、続いてベンゼンスルホン酸法¹⁾、クロロベンゼン法²⁾、キュメン法³⁾、トルエン法⁴⁾などの種々の方法が開発され工業化された。これらの中で、現在はキュメン法が主流となり、90%以上のフェノールがこの方法により生産されている。キュメン法は、技術的に完成

されたプロセスであるが多段プロセスであるが故に、1)アセトンの副生、2)大量のエネルギー消費および3)膨大な設備費等の欠点を持つ。したがって、ベンゼンの直接酸化による新プロセスの開発が望まれてきた。

ベンゼンの酸化によるフェノール合成は難しく、その原因はベンゼンとフェノールの反応性の違いに起因する。即ち、ベンゼンは共鳴安定化の効果により、炭化水素の中でも最も安定な化合物の一つであり、ベンゼンのC-Hの結合解離エネルギー431kJ/molである⁵⁾。



Scheme 1 A possible route of oxidative degradation of benzene.



Scheme 2 Phenol synthesis via the oxidative acetoxylation of benzene.

一方、フェノールのO-Hのそれは356kJ/molと低く、はるかに反応し易い。したがって、ベンゼンの酸化により生成したフェノールは、ラジカルを經由してタールに変質したり、フェノールが更に酸化されて二酸化炭素が生成するなど、フェノールのみを選択的に合成することは難しい (Scheme 1)。

ベンゼンの酸化によりフェノールを合成するためには、反応性の高いフェノールの水酸基を保護し、化学的に安定な化合物に変換する系を構築することが必要である。Scheme 2で示される酸化アセトキシル化法⁵⁾はその方法の一つである。酸化アセトキシル化法は、反応で使用する酢酸が、加水分解で回収されるために、トータルではベンゼンと酸素のみからフェノールを合成するクリーンなプロセスと言える。後段の加水分解反応は、平衡がフェノール生成側に有利で反応が容易に進行することから、本プロセスはベンゼンの酸化アセトキシル化反応が鍵となる。この反応は、Pd金属が触媒能を有するが、高効率かつ、高選択的に進行させる触媒はこれまで知られていなかった。

そこで、金属触媒の性能向上に有効な合金化の手法を用いて、触媒活性、選択性および耐久性の検討を行い、若干の知見を得たので報告する。

2. 実験

[1] 触媒調製

触媒調製は、含浸担持法を用いて下記の方法で行った。金属原料塩を溶媒に溶解し、金属原料塩溶液を調製した。その溶液中に担体を加え、金属原料塩を担体の細孔内に含浸した。この試料を50℃で減圧乾燥した後、空気気流中での焼成および水素気流中での還元を行い触媒を得た。

[2] 触媒反応

触媒反応評価は、10mlのステンレス製オートクレーブを用いた回分反応および固定床流通式反応装置を用いた連続反応によって行った。

Fig.1に連続反応装置の概略図を示した。反応装置は、触媒を充填する反応管、加熱用の電気炉、ベンゼン-酢酸原料を導入するポンプ、酸素および窒素等のガスを供給するマスフロー、圧力を所定圧に保持するための背圧弁、およびこれらを制御する制御機器からなる。

標準的な反応手順を次に示す。触媒を充填したステンレス製反応管に、N₂を通気し、圧力および温度を所定の条件に設定した後、ベンゼン-酢酸混合液を導入した。その後、酸素を徐々に流通し、反応を開始した。反応温度は180~220℃、反応圧力は2~8MPa、原料のベンゼン/酢酸比は1.0で行った。反応液、および反応ガスを個別に採取し、ガスクロマトグラフィーで生成物の分析を行った。

[3] 触媒解析

反応前後の触媒解析は、X線回折 (XRD: マックサイエンス製 M18XHF型、管電流40mA、管電圧200kV)、透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真 (JEOL製 JEM-2000FX、加速電圧 200 kV)、CO吸着 (大倉理研製CO吸着測定装置 R6015) およびX線光電子分光スペクトル (XPS) 測定 (VC SCIENTIFIC社製ESCALAB 220iXL) によって行った。

3. 結果と考察

[1] パラジウム合金の探索

ベンゼンの酸化アセトキシル化反応において、Pd金属が触媒活性を有することは知られている⁶⁾。しか

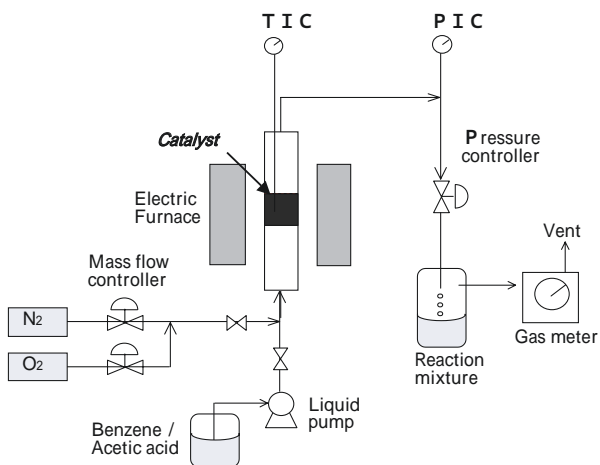


Fig. 1 Reaction apparatus; fixed bed continuous flow reactor.

し、活性、選択性および耐久性が低く工業的な使用は不可能であった。金属触媒の性能を向上させる方法として、他の金属との合金を形成させる方法があり、活性、選択性や耐久性を大きく変化させることができる^{7),8)}。そこで、触媒性能の向上を図る目的で、Pdと他の金属（第2金属）との合金化を試みた。

Fig.2に金属の電気陰性度とフェニルアセート生成速度の関係を、また、Fig.3には選択率との関係を示した。Pd単独（図中○）に対し、Bi、Sb、TeおよびIrを添加した触媒は、フェニルアセート生成速度を大きく増大させることがわかる。これらの第2金属は、Pdより電気陰性度が高いことから、Pdが、合金化によって電子密度が低下し、ベンゼンの活性化を促進していると考えられる。選択率は、フェニルアセート生成速度の上昇に伴いTe、BiおよびSbの場合に80%を越えた。しかし、Irの場合は、燃焼反応を同時

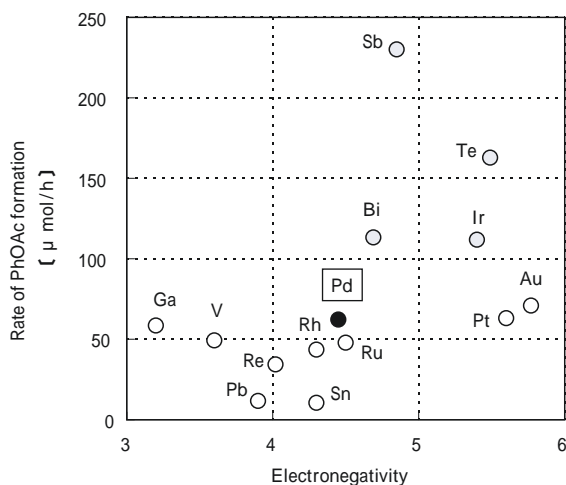


Fig. 2 Relation between the initial rate of PhOAc formation and the electronegativity (Mulliken) of second metal component of Pd-based binary catalysts.

に促進させるため選択率は60%にとどまった。

[2] 合金化が触媒の耐久性に与える影響

初期活性に対し効果があったSb、BiおよびTeを第2金属とする合金触媒を用い、連続反応装置（Fig.1）で耐久性評価を行った。

Fig.4から、Pd-Sb触媒は、初期活性は高いが、活性の経時低下が極めて大きかった。また、Pd単独およびPd-Bi触媒も同様に活性低下が著しかった。一方、Pd-Te触媒は、Pd-Sb触媒などに比べると初期活性は低い、安定性に優れていることが分かった。これらの耐久性の違いを調べるために、反応液中の金属濃度を測定した（Fig.5、Fig.6）。Pd単独およびPd-Bi触媒では、反応液中へのPdの溶出が大きかった。Pd-Sb触媒の場合、Pdの溶出は比較的少ないが、Sbが反応初期に溶出した。一方、Pd-Te触媒では、PdとTeのいずれもが溶出しなかった。これらの結果から、Pd単独およびPd-Bi触媒の場合、主金属であるPdの溶出が活性低下の原因と考えることができる。

Pd-Sb触媒の場合、初期活性は高いが、急激に活性低下が起こることから、合金の構造変化が予想された。そこで、X線回折（XRD）を用いて反応前後の構造変化を調べた。Fig.7に示すように、反応前にPd₈Sb₃の合金構造をとっていた触媒は、反応後にはPd単独に近い構造に変化していた。このように、Sb溶出によりPd-Sb合金がPd単独の触媒に変化したために、活性が急激に低下したと考えられる。

[3] 担体の効果

担体は、微細な触媒金属粒子を安定に保持し、触媒表面積を高めることで活性を向上させる役割を持つこ

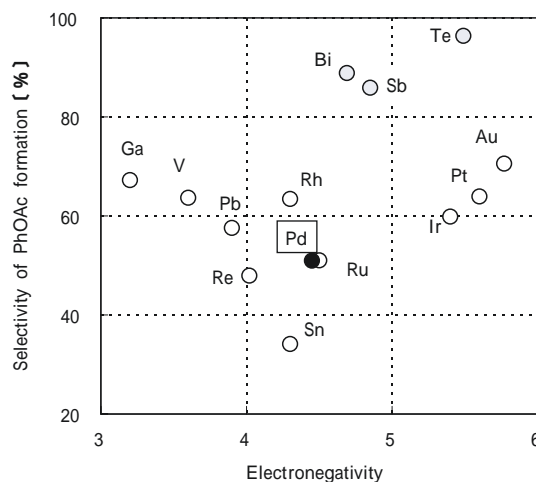


Fig. 3 Relation between the selectivity of PhOAc formation and the electronegativity (Mulliken) of second metal component of Pd-based binary catalysts.

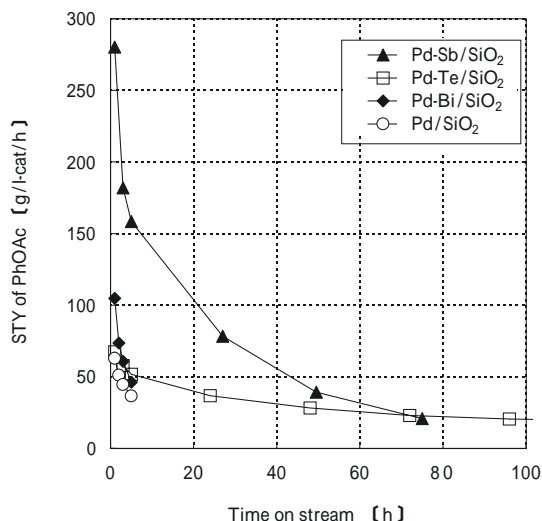


Fig. 4 Time course of the space-time-yield (STY) of Pd-based binary catalysts.

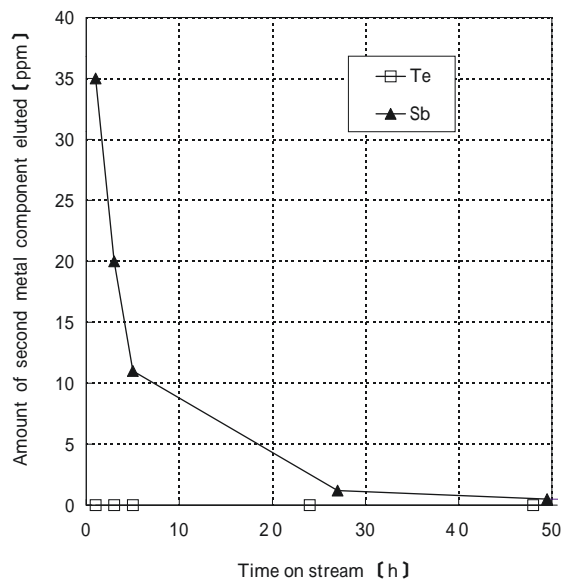


Fig. 6 Amount of second metal component eluted into reaction mixture.

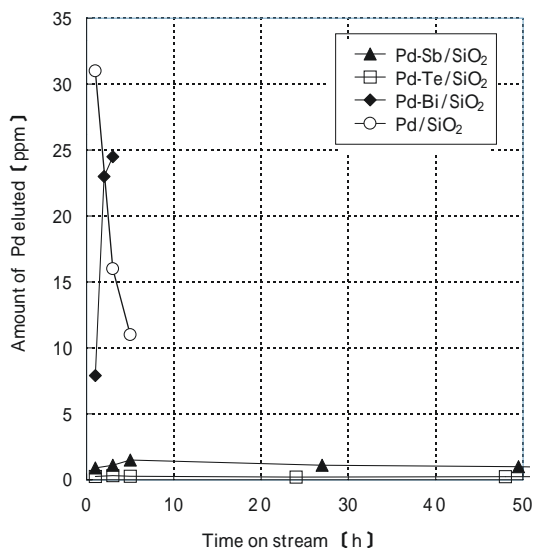


Fig. 5 Elution of Pd into reaction mixture during the oxyacetoxylation of benzene.

とが知られている⁹⁾。したがって、担体の性質が異なれば触媒活性および耐久性に違いが現れると考え、担体の影響を検討した。

担体に ZrO_2 、 TiO_2 及び SiO_2 を用いた結果をFig.8、9に示した。 TiO_2 及び SiO_2 担体に比べ ZrO_2 担体は活性低下が少なく、触媒の安定性が高いことが解った。この理由については明確でないが、担体表面と金属粒子との相互作用の影響により、金属粒子を担体表面に保持する能力が高まっているためと考えられる。

また、 ZrO_2 担体では、時間の経過と共に選択率が上昇する傾向が観察された。この結果から、 ZrO_2 担体を用いたPd-Te合金触媒は、反応中に合金粒子の変化が起きていると推測された。

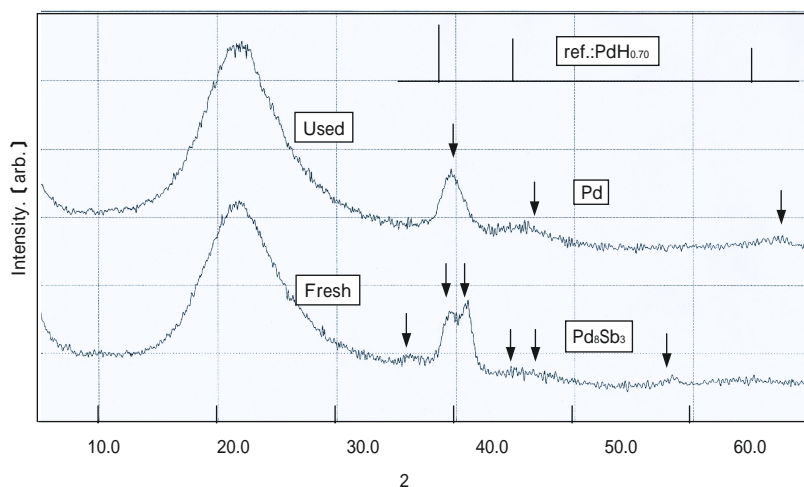


Fig. 7 XRD patterns of fresh and used catalysts.
3%Pd-Sb/ SiO_2 (Pd/Sb = 5:3)
Reaction time : 75h.

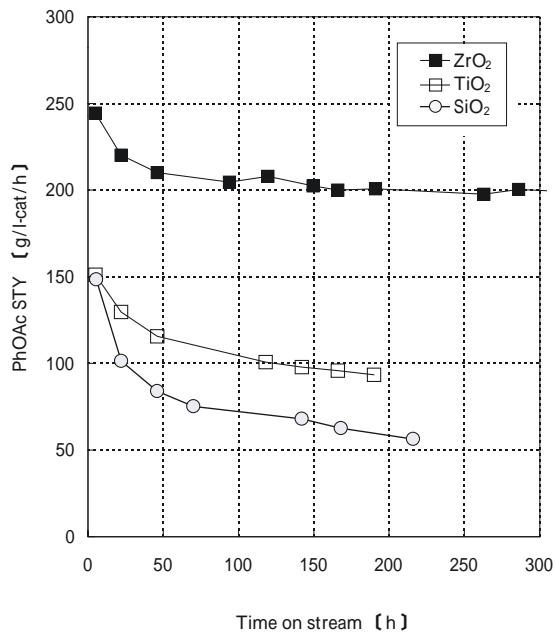


Fig. 8 Time course of the space-time-yield (STY) of Pd-Te catalysts on different supports.

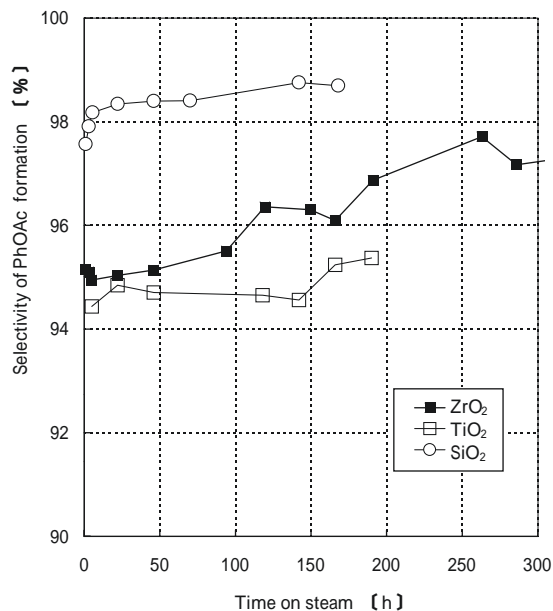


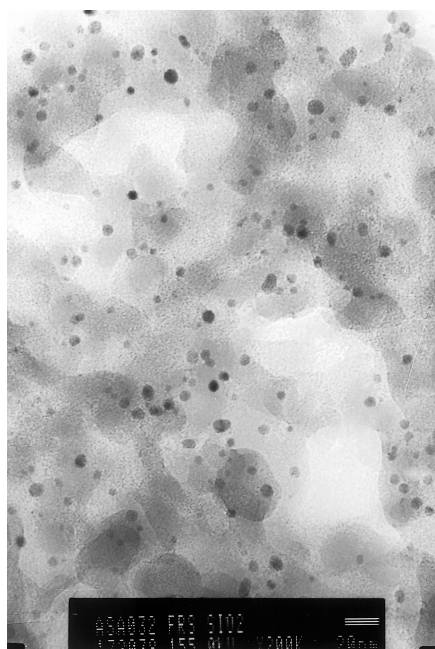
Fig. 9 Time course of the selectivity of PhOAc formation, catalyzed by Pd-Te catalysts on ZrO₂, TiO₂ and SiO₂ supports.

[4] 反応中の触媒変化と活性低下の関係

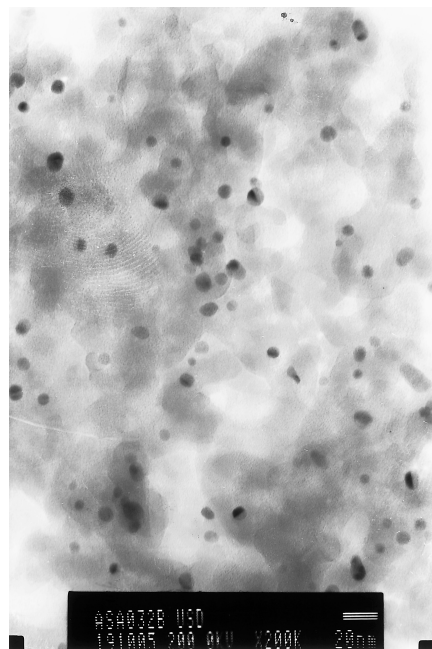
[3] 項において、Pd-Te触媒は、反応中に合金の変化が起こり、これが活性の低下に関係することが示唆された。そこで、反応前後の触媒解析を行い合金の粒子径や組成変化と触媒活性の関係について考察した。

Fig.10にPd-Te/SiO₂触媒の反応前後のTEM写真を、Table 1 にはTEM写真から観察される金属粒子サイズ

と触媒活性の関係を示した。216時間の反応によって、平均金属粒子径は4.5nmから5.0nmへと約10%増大した。一方、反応活性(STY)は、160g/l-cat/hから49 g/l-cat/hへと大きく減少した。10%の粒子径増大から予想される活性は144 g/l-cat/hであるので、反応結果はこれと矛盾する。このことから、活性低下の原因は単なる粒子径増大(いわゆるシンタリング)のみによ



Fresh



Used

Fig.10 Transmission electron micrographs of fresh and used Pd-Te/SiO₂ catalysts.

Table 1 Average particle size and STY of Fresh and Used Pb-Te/SiO₂

	Fresh	Used*1
Particle size (nm)	4.5	5.0
STY (g/L-cat/h)	160	49

*1 : Reaction time : 216h

るものではないと考えられた。

そこで、XPSおよびCO吸着の測定を行った。Fig.11にはXPSにおけるTeおよびPdの反応前後の変化を示した。反応前には、Te⁴⁺及びTe⁰に対応するピークが観察されたが、反応後にはTe⁴⁺のピークが減少し、Te⁰の強いピークが観察された。Pdの場合、担体ZrO₂のZrと比較して、反応後にはPdの強度が上昇していることが観察された。これらの結果から、推定される触媒の変化は、次の2点である。反応前にはPd-Te合金によるTe金属とTeO₂が存在し、不均一な状態であったものが、反応によってTeO₂がPdと合金化して、Pd-Te合金が生成した。反応前には、担体ZrO₂の内部に存在したPdが、反応によってPdが触媒の表層に移動した。

CO吸着からは、これらの変化による金属表面の組成が推定できた。Fig.12にTe/Pd比を変化させた時の、反応前後のCO吸着量を示した。反応前には、CO吸着が観察され、吸着量はTeの増加に伴って直線的に減少した。これは、PdがTeと合金化することによって、

PdのCO吸着能が低下していることを示す。一方、反応後の触媒ではCOがほとんど吸着しなかった。COはPd金属に吸着するが、合金を形成した場合には、COの吸着が抑制されることが知られている^{(10),(11),(12)}。したがって、反応中に合金粒子表面のPdとTeの合金化が進行したと推定された。

XPS (Fig.11) の結果からTe⁴⁺がTe⁰に変化したことを考え合わせると、反応前にTeO₂で存在していた一部のTeが、反応中にPd粒子表面で還元されると共に合金化することで、Pd-Te合金表面のTe濃度が上昇していると結論づけられる。Teは少量添加した場合には活性を向上させる効果があるが、添加量を多くしすぎると活性を低下させる。Fig.8で見られる反応初期の活性低下は、Pd-Te合金表面でのTeの濃度増加によるものと結論した。Fig.13にこの模式図を示した。

[5] 寿命試験

経時的に安定性が高いPd-Te/ZrO₂触媒を用い、長期寿命試験を行った。

反応条件は、適宜変化させたが、標準的な条件は反応温度190、反応圧力8MPa、N₂供給量176ml/min、O₂供給量34ml/min、ベンゼン/酢酸原料比1.0(モル比)である。Fig.14に、フェニルアセテートSTYおよび選択率の経時変化を示した。反応を開始した直後の300時間までは、STYが低下した。これは、Fig.13で示した反応初期の触媒変化、即ち、合金触媒表面の組

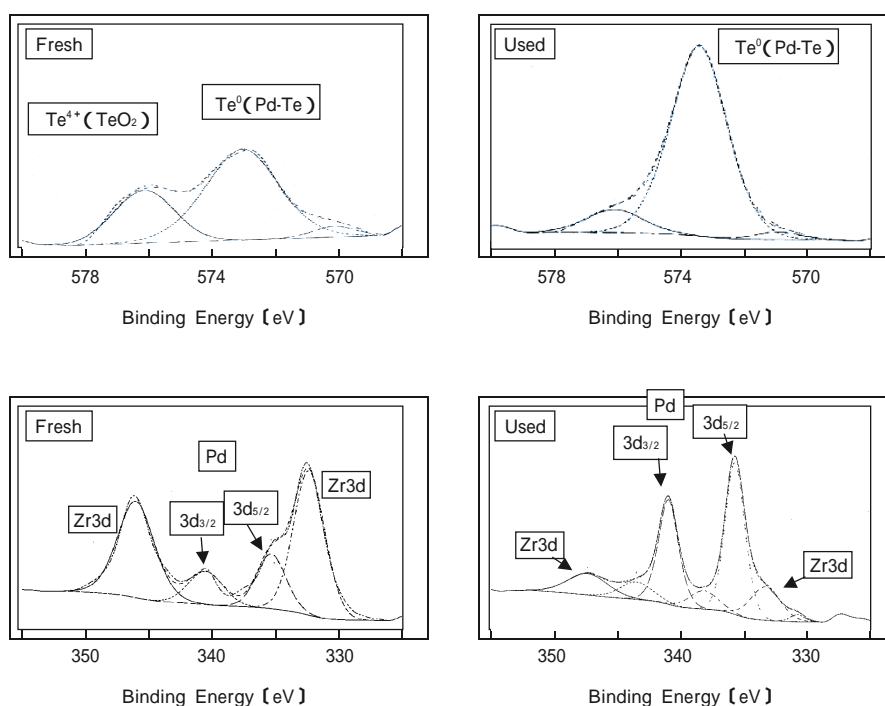


Fig.11 XPS of fresh and used Pd-Te/ZrO₂ catalysts.

成変化が原因であると考えられる。その後は、なだらかに触媒活性が低下している。

グラフ中STYが大きく変化している部分は(例えば700、1600、2300、3600、5600、6300、7700時間)連続反応の一時停止を行った時期に一致する。反応を一時停止した後に、再度反応を開始すると、STYおよび選択率の変化が起こった。多くの場合、反応の再開時にはSTYが上昇する傾向にあった。この原因は、必ず

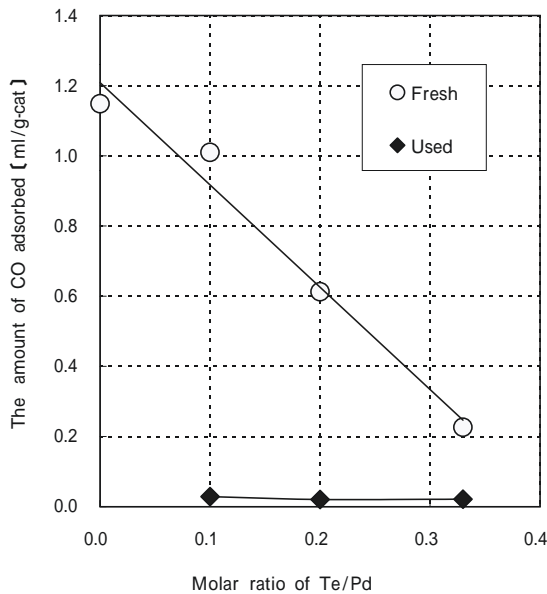


Fig.12 CO adsorption on fresh and used Pd-Te/ZrO₂ catalysts.

しも明確ではないが、下記の理由によると考えている。

原因の一つは高沸物などの微量付着物の影響である。反応開始時は、触媒調製直後のため不純物の付着はないが、ある期間反応を行った触媒は、上述の高沸物等の付着が考えられる。反応再開時のベンゼンおよび酢酸の導入により、付着した高沸物等が洗い流され、STYが一時的に上昇したと考えられる。

他の原因として、酸素導入時に起こるPd合金自体の変化が考えられる。反応開始操作時、および停止操作時において、酸素の供給量が大きく変化する。この酸素供給量の変化によって、Pd合金表面原子の酸化の度合いが急激に変化することになる。即ち、酸素が供給される前では、Pd合金は還元された状態にあるが、酸素が供給され始めると酸化状態に移行する。合金が酸化状態に移行すると、それまで比較的安定に存在していた合金表面原子が、局所的に不安定となり(例えば結晶のステップやキンクなど)^{13),14)}原子の溶解や移動が起こると考えられる。これによって、反応活性が一時的に高まったと考えられる。

長期寿命試験は、8,000時間行った。反応初期に起こった活性低下および上述の一時停止時を除き、フェニルアセートのSTYは約6,000時間まで安定して推移した。6,000時間以降に僅かに活性が低下したが、8,000時間後もSTYは250g/l-cat/hを維持していた。このことから、Pd-Te/ZrO₂触媒は、8,000時間の寿命を

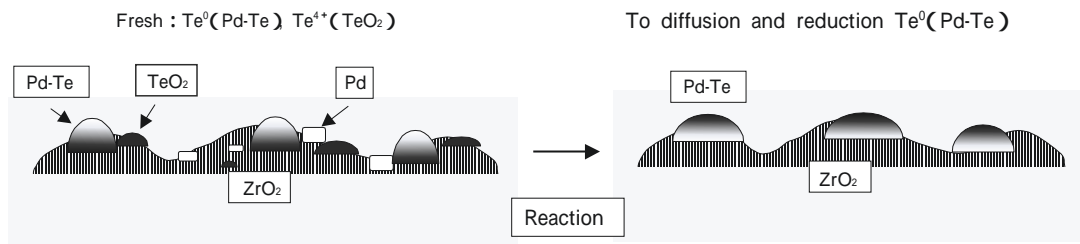


Fig.13 Possible mechanism of catalyst deactivation at early stage of the reaction.

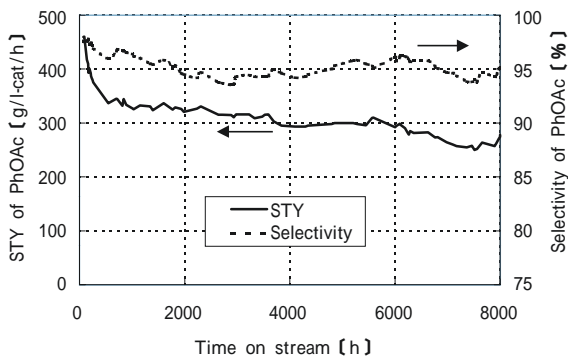


Fig.14 Life test of Pd-Te/ZrO₂ catalyst.

持つと判断した。

また、本試験における300時間から8,000時間までの間の活性低下を計算すると、半減期は約20,000時間となり、触媒が長期間使用可能であることを明らかにした。

4.まとめ

本研究では、酸化アセトキシ化法によるフェニル合成プロセスの主要反応技術である酸化アセトキシ化触媒の検討を行った。Pd触媒の活性および選択性は電気陰性度の高い第2金属との合金化により飛躍

的に増大した。特にTeを用いたPd-Te合金は、触媒の安定性も大幅に改善することができた。ジルコニアを担体に用いると、その安定性は更に向上し、1年間の寿命が確認された。XPSやCO吸着等の解析から、反応初期に起こる活性の低下は、反応前に酸化物の状態 で存在するTeが、反応の初期段階にPdと合金化し、合金粒子表面のTe濃度を上昇させるためであると結論した。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託により、(財)化学技術戦略推進機構 (JCII) のノンハロゲン化学プロセス技術開発の一環として行われた。

References

- 1) SRI Process economic program, 22A, 160 (1972)
- 2) 特開平6-16582 . SRI Process economic program, 22A, 164 (1972)
- 3) Chem Systems, 96/97-2 .
新石油化学プロセス 石油学会編 239(1985)
- 4) Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third ed., (1982). 奥田泰一、触媒、21, 398 (1979)
- 5) Arnold K.Gordon and Richard A.Ford, *The Chemists Companion, A Hand-book of Practical Data, Techniques, and References*, 112 (1972)
- 6) 特公昭49-34973 . 特公昭50-34544 .
- 7) V.Ponec, G.C.Bond, *Stud. Surf. Sci. and Catal.*, 95 , 437 (1995)
- 8) M.Matsukata, K.Kitakado, S.Uemiya, K.Ueyama, T.Kojima, *Sekiyu Gakkaishi*, 37, 428 (1994)
- 9) 服部、多田、菊池、瀬川、射水、新しい触媒化学、133 (1991)
- 10) V.H.Sandoval, C.E.Gigola, *Appl. Catal. A: General*, 148, 81 (1996)
- 11) T.Asakawa, Ka.Tanaka, I.Toyoshima, *J.Phys. Chem.*, 95, 12, 4783 (1991)
- 12) C.Panja, M.E.John, J.M.Heitzinger, S.T.Gebhard, B.E.Koel, *J. Phys. Chem. B*, 104, 3130 (2000)
- 13) 豊嶋、田中、宮原、表面の化学、246 (1987)
- 14) V.Ponec, G.C.Bond, *Studies in surface science and catalysis*, 95, 202 (1995)

著者
氏名 浅川 哲夫
Tetsuo ASAKAWA
入社 昭和63年4月1日
所属 四日市研究所
新規分野
主任研究員

著者
氏名 森 嘉彦
Yoshihiko MORI
入社 平成2年4月1日
所属 四日市研究所
新規分野
主任研究員

著者
氏名 土井 孝夫
Takao DOI
入社 昭和63年4月1日
所属 四日市研究所
新規分野
主任研究員

著者
氏名 徳丸 正一
Seiichi TOKUMARU
入社 昭和44年6月25日
所属 四日市研究所
新規分野
副主任研究員

著者
氏名 吉田 統
Tohru YOSHIDA
入社 昭和63年4月1日
所属 四日市研究所
企画管理室
主任研究員