

資 料

電子線アシスト型マイクロリアクター反応によるベンゼンの部分酸化

田島 政弘*

1. 目 的

樹脂原料等に使用されるフェノールは、工業的にはベンゼンからクメン法により製造されている。しかし、反応が3工程必要であること、廃酸・廃アルカリを排出すること、副生物としてアセトンが生産されること等問題が多い¹⁾。

最近では、ベンゼンを部分的に酸化することで、1工程でフェノールを合成する方法が研究されている¹⁾。例えば、MFI構造を有するチタン含有ゼオライト触媒であるTS-1等とベンゼン、過酸化水素をオートクレープに入れて、100℃以上の温度および1MPa以上の圧力によって反応させることによりフェノールを製造している²⁾。また、気相反応によるフェノール製造では、ゼオライト細孔内にRe10核クラスターを形成し、240℃で反応させることによりベンゼンを酸素雰囲気下で酸化反応させ、フェノールを合成している³⁾。しかし、これらの方法では、高温または高圧が必要である。

常温・常圧での反応では、光触媒を利用したベンゼンの酸化反応が報告されている⁴⁾。光触媒存在下、ベンゼンと水を無酸素状態で反応させることにより、光触媒表面で生成した水酸基ラジカル（以後、OHラジカルと記す）とベンゼンが反応してフェノールを生成する反応である。この反応の問題点は、酸素が存在する場合、完全酸化反応が進行してフェノールが生成されずに二酸化炭素が生成してしまうことである。

このように、ベンゼンの直接酸化によるフェノールの生成反応は、種々検討がおこなわれているが満足のものではない¹⁾。本研究では、新規なベンゼンの直接酸化反応として、電子線と触媒を併用したフェノール生成のための新たな反応系を検討したので、その結果について報告する。

2. 方 法

2.1 電子線アシスト型マイクロリアクター

電子線アシスト型マイクロリアクター反応装置は、図1に示す浜松ホトニクス製のスポット型電子線照射試験装置(EB-ENGINE[®])のチャンバー内にマイクロリアクターを組み込んだ装置である。この装置により、反応誘起源としての電子線を照射しながら、マイクロリアクターによる連続反応を行うことが可能となる。マイクロリアクター部は、図2に示すように、電子線照射による加熱防止のために流路土台に電子冷却装置を設置し、その上に、流路板が取り替え可能なマイクロリアクター部をセットした。ここで流路板は、ステンレス板に深さ50μm、幅500μm、長さ79mmの溝を直径10mmの円内に折り返して形成した構造である。流路のカバーは、通常のマイクロリアクターではガラス板が使用されているが、電子線を透過させるために3μm厚さのチタン箔を使用した。チタン箔の押さえには、孔が多数開いている目皿を使用した。また、流路板の流路壁面には、後述する固体触媒を固定化して使用した。

2.2 触媒の調製

固体触媒は、酸化チタン(石原産業製 光触媒用 ST-01)またはUSYゼオライト(東ソー製 HSZ-350HUA)の担体

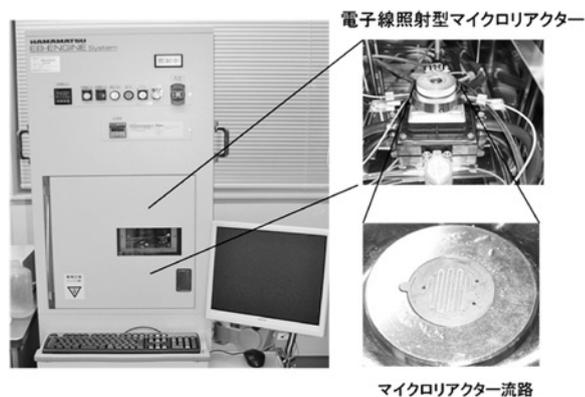


図1 電子線アシスト型マイクロリアクター

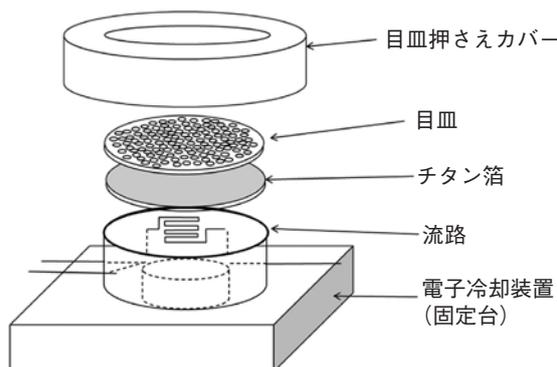


図2 マイクロリアクター部の構成

*環境技術グループ

に Au, Ag, Pt, Pd, Ru, Rh を含浸法で担持して調製した。貴金属類の担持量は、担体に対して 1wt% とした。ただし、Au 担持酸化チタンのみ担持量を 0.5wt% とした。また、貴金属類を 2 種類担持した複合触媒も調製し、担持量は単一貴金属あたり各 0.5wt% とした。酸化チタン、ゼオライト以外に、 Co_3O_4 も触媒として用いた。 Co_3O_4 は、硝酸コバルト水溶液を中和して水酸化コバルトとして沈殿させ、ろ過・乾燥後、空气中 300℃ で焼成して調製した。Au 担持 Co_3O_4 触媒は、 Co_3O_4 に Au を含浸法で担持して調製し、Au の担持量は同じく 1wt% とした。これらの固体触媒は、バインダーとしてシリカゾル（シリカ 20wt% 含有）を使用し、触媒：シリカゾル = 1：5 の重量比で混合してマイクロリアクター流路の壁面に塗布し、300℃ で焼結させて固定化した。固体触媒以外に、均一触媒として、酢酸コバルトも使用した。酢酸コバルトは、反応溶液に溶解して使用した。

2.3 反応方法

ベンゼン酸化反応の基本反応液は、純水 80mL、ベンゼン 5mL および 30% 過酸化水素水 5mL を酢酸で 200mL にメスアップして調製した。バッチ反応は、この反応液 20mL を 25mL 容量の肉厚瓶に入れ、各種触媒を 20mg 添加した後、ロードトロン型電子加速器（原子燃料工業株式会社保有）で、電子線照射処理（加速電圧 10MeV、線量 90kGy）をおこなった。ただし、過酸化水素については、反応液調製後に電子線照射処理までの間に消費されるのを防ぐために、照射処理直前に添加した。なお、バッチ反応においては反応液に過酸化水素を添加しない系でも反応を行い、過酸化水素の有無による反応生成物を比較した。

電子線アシスト型マイクロリアクターによる連続反応は、流路に触媒を固定化後、反応液を 0.05mL/min で流通させながら、常温・常圧で電子線（加速電圧 110keV、電流値 150 μA ）を照射した。流路は、常時 20℃ に冷却しながら反応を行い、電子銃窓から流路板までの距離は 20mm とし、直径 10mm の流路全面に電子線が照射されるようにした。また、酢酸コバルト触媒の場合は、200mL の反応液に酢酸コバルト 40mg を溶解した溶液により、触媒を固定しない流路で反応させた。

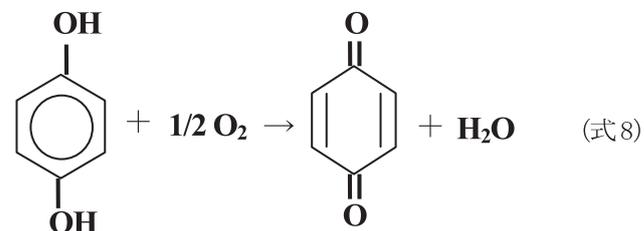
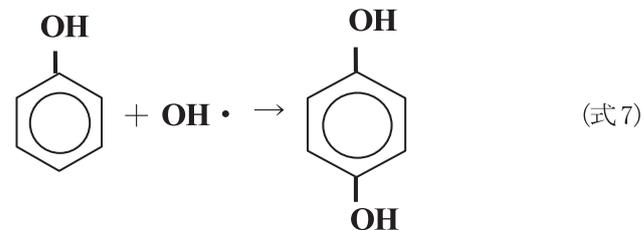
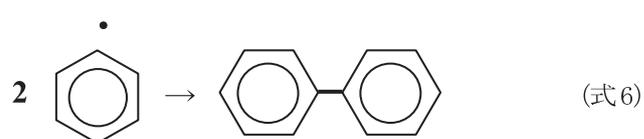
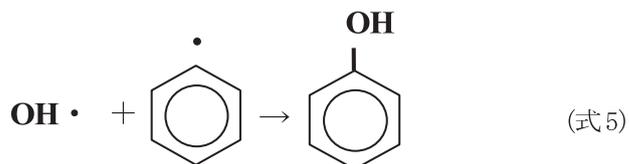
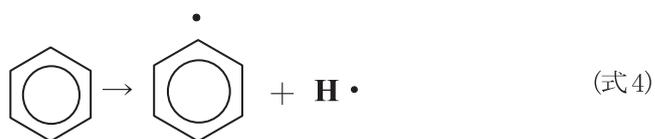
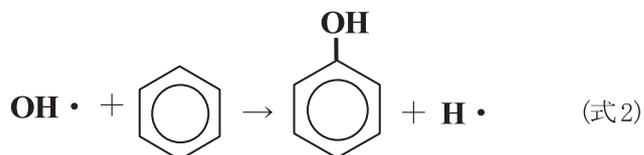
反応液における溶媒種の検討は、触媒として Pt-Ru/ TiO_2 を共通して用い、溶媒として酢酸以外にアセトニトリル、テトラヒドロフラン（THF）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、スルホラン、1,4-ジオキサンを使用した。また、全ての反応について反応後液の分析は、ガスクロマトグラフ質量分析装置およびガスクロマトグラフにより反応生成物の定性・定量分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 反応経路

過酸化水素とベンゼンによるフェノールの生成反応にお

いて、電子線を使用しない触媒反応の場合、触媒上で過酸化水素が分解されて OH ラジカルが生成し、この OH ラジカルがベンゼンにアタックして付加する反応である（式 1、式 2）。しかし、電子線を照射した場合は、過酸化水素だけでなく水からも OH ラジカルが生成し、さらにベンゼンからもベンゼンラジカルが生成する（式 1、式 3、式 4）。OH ラジカルとベンゼンラジカルは、容易に反応してフェノールを生成する（式 5）。この時、OH ラジカルは、過酸化水素由来と水由来の 2 種類が存在するが、両方とも反応が可能であり、区別することは困難である。また、生成したベンゼンラジカルの内、OH ラジカルと反応せずにベンゼンラジカル同士が反応するとビフェニルが生成する（式 6）。生成したフェノールは、さらに OH ラジカルが付加し



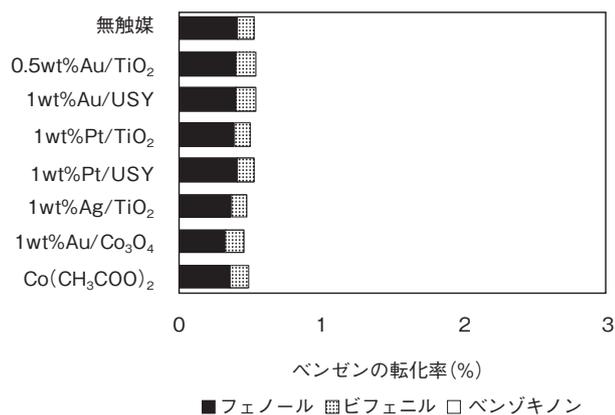


図3 過酸化水素無添加時のバッチ処理によるベンゼン酸化反応

た後に酸化されて

-ベンゾキノンになる(式7,式8). フェノールへのOHラジカルの付加位置は, *o*, *m*, *p*位があるが, 今回行った反応系では *p*-ベンゾキノンが圧倒的に多かったことから, OHラジカルが *p*位に付加したヒドロキノンが主として生成し, さらに酸化されたと考えられる.

3.2 バッチ反応における高活性触媒の探索

バッチ反応では, 種々の触媒を用いて同一条件で反応させることができ, 触媒能を比較するのに有効である. そこで, バッチ反応を利用して, 高活性な触媒探索を行った.

図3に, 過酸化水素無添加時の各種触媒によるベンゼンの転化率を示す. フェノールとビフェニルが生成し, 無触媒および各種触媒を添加しても, フェノールおよびビフェニルへの転化率はほとんど同じで, 触媒種による転化率の差も認められなかった. これは, 過酸化水素が存在しない場合, 電子線の照射によりベンゼンと水から生成したベンゼンラジカルとOHラジカルが, 触媒に関与せずに直接反応したものと考えられる. しかし, 図4に示すように, 過酸化水素が存在する場合, 触媒の種類によって, フェノールだけでなくビフェニルへの転化率も変化した. したがって, 過酸化水素が存在する場合は, 触媒が関与した反応経路が存在すると考えられる. ここで, 図3に示す過酸化水素無添加の場合の結果との比較から, 触媒と相互作用する化合物は水ではなく過酸化水素であり, 触媒表面に吸着した過酸化水素が触媒の関与する反応を制御していると思われる. つまり, 電子線を照射した場合に過酸化水素は, 溶液中で分解されるより触媒上で分解される方が多く, そのため触媒による反応性の差が現れたと考えられる.

次に, 過酸化水素添加時の各触媒の効果を見てみると, 無触媒ではビフェニルだけでフェノールはほとんど生成しなかった. ここで, 無触媒の場合にフェノールが生成しない理由については不明である. また, 貴金属無担持のUSYゼオライトでも, フェノールは少なくビフェニルが多かった. しかし, 酸化チタンは貴金属を担持しなくても, フェノールがビフェニルより多く生成した. ここで用いた酸化チタンは光触媒用であり, 紫外線下において光触媒上

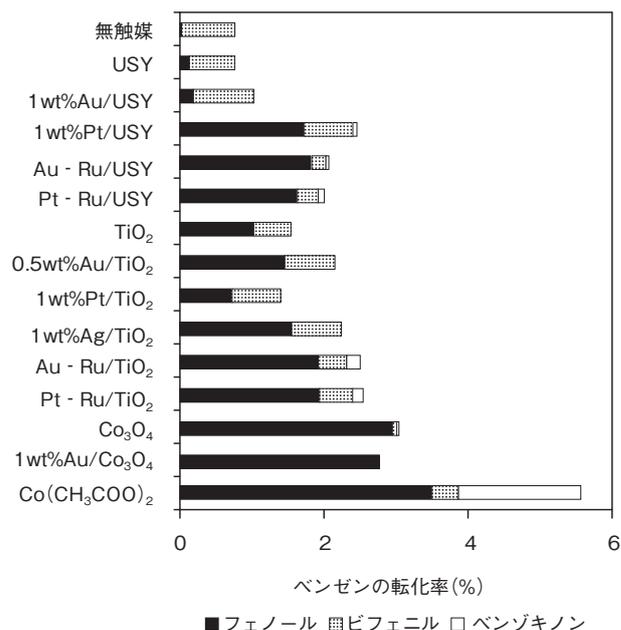


図4 過酸化水素添加時のバッチ処理によるベンゼン酸化反応

で過酸化水素とベンゼンからフェノールが生成することが知られている⁴⁾. このことから, 電子線照射の場合も紫外線と同様な光触媒効果によって, フェノールの生成反応が進行したと考えられる.

検討したUSYゼオライトおよび酸化チタンを担体とする触媒の中で, 1wt%Pt/USY, Au-Ru/USY, Pt-Ru/USY, 0.5wt%Au/TiO₂, 1wt%Ag/TiO₂, Au-Ru/TiO₂, Pt-Ru/TiO₂がフェノールへの転化率が大きかった. Pt, Au等の貴金属は, 担体によって活性が異なるため^{5) 6)}, 貴金属と担体の組み合わせも活性に影響すると考えられる. しかし, 貴金属がAu-RuおよびPt-Ruの場合は, USYゼオライトおよび酸化チタンの両方の担体とともに活性が高いため, 貴金属自体が高活性を有している可能性がある. なお, 1wt%Pt/TiO₂の場合のフェノールへの転化率が比較的低いことから, PtとRuでは特にRuの活性が高いと考えられる.

また, Co₃O₄および1wt%Au/Co₃O₄触媒では, 特異的にフェノールだけが生成しており, 他の触媒に較べて優位性を持った触媒であることがわかった. ここで, Co₃O₄はAu担持の有無にかかわらず反応生成物の組成および転化率がほとんど変わらなかったことから, Co₃O₄自体が高い触媒活性を有していると思われる. また, Co₃O₄触媒による反応後の溶液には, Coが溶解していることが反応液の着色から判明している. そこで, 溶解したCoの触媒性能を確認するために, 反応溶液中に酢酸コバルトを溶解して, バッチ反応を行った. その結果, 図4に示すようにフェノールへの転化率はCo₃O₄より向上したが, ビフェニルが生成し, さらに, フェノールの酸化生成物であるベンゾキノンが多量に生成した. したがって, Coは溶解状態では, 酸

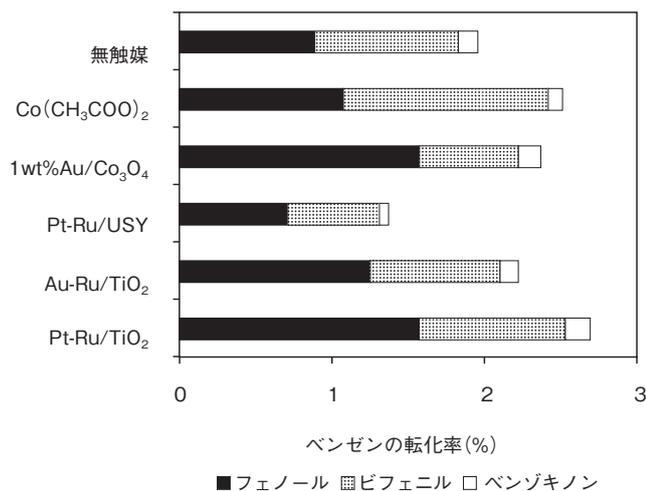


図5 電子線アシスト型マイクロリアクターによるベンゼン酸化反応時の触媒の効果

化活性が高すぎてフェノールを過剰に酸化させることが判明した。よって、Co₃O₄ 固体触媒の場合ベンゼンからフェノールへの部分酸化反応に主として関与しているのは、固体状のCo₃O₄ であると考えられる。

3.3 電子線アシスト型マイクロリアクターによる反応

バッチ反応で高活性であった触媒を使用して、過酸化水素存在下、電子線アシスト型マイクロリアクターによる連続反応を行った。結果は図5に示すように、無触媒でもフェノールが生成した。しかし、ビフェニルも同程度生成しており、選択性はあまり良くなかった。無触媒でフェノールが生成した理由は、流路素材がステンレスであるため金属成分が触媒として作用した可能性がある。また、バッチ反応と異なりマイクロリアクターでは攪拌効率がよく、生成したベンゼンラジカルとOHラジカルが効率的に反応したとも考えられる。しかし、原因の特定については、今後の検討が必要である。

Au/Co₃O₄, Au-Ru/TiO₂, Pt-Ru/TiO₂ 触媒の場合は、フェノールへの転化率が無触媒の場合より大きかったが、多くても約1.6倍程度であった。フェノールへの転化率が低い理由は、マイクロリアクター内の電子線照射領域における反応液の滞留時間が2秒未満であることに起因すると考えられる。反応液の流速と流路長などから、計算上流路における電子線照射領域内の滞留時間は4秒となる。しかし、溶媒である酢酸が電子線により誘起される光コルベ反応⁷⁾と類似の機構によりメタンと二酸化炭素に分解され、発生したガスによって反応液の流速が速くなり、実際には滞留時間が半分以下になることが確認されている。なお、反応液の供給量を1/2にして電子線照射領域内の滞留時間を2倍にすることにより、フェノールへの転化率が2%を超えることが判明している。

用いた触媒のうち最も活性および選択性が高いのはAu/Co₃O₄ であり、フェノールへの転化率が高く、ビフェ

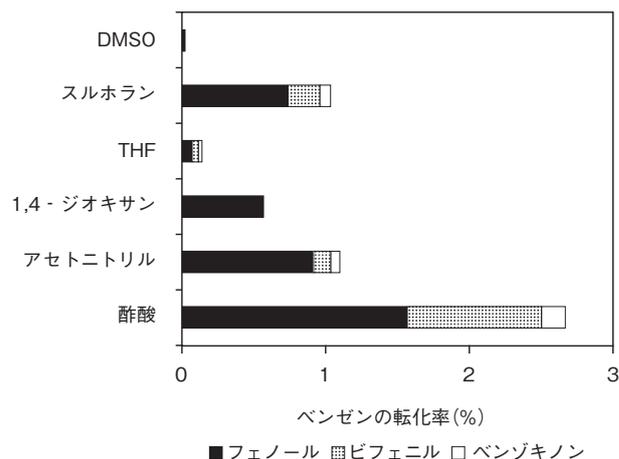


図6 電子線アシスト型マイクロリアクターによるベンゼン酸化反応時の溶媒の効果 (Pt-Ru/TiO₂ 触媒)

ニルへの転化率が低く抑えられていた。しかし、ベンゾキノンへの転化率は0.15%と大きかった。酢酸コバルトを均一触媒として利用した場合は、フェノールへの転化率よりビフェニルへの転化率の方が大きくなり、ベンゾキノンへの転化率は小さくなった。この結果は、図4のバッチ反応と比較して、かなり傾向が異なった。したがって、マイクロリアクターによる連続反応は、単純にバッチ反応の延長線上で捉えることはできないと考えられる。

3.4 溶媒種の影響

ベンゼンの部分酸化反応に限らず、各種反応における溶媒の影響はよく知られている^{8)~10)}。ベンゼンの酸化反応で良く使用される溶媒はアセトニトリルであるが、スルホランのような特殊な溶媒も使用される。ここでは、種々の溶媒について、電子線アシスト型マイクロリアクターにおけるベンゼンの部分酸化反応への影響を、Pt-Ru/TiO₂ 触媒を使用して検討した。結果は図6に示すように、フェノールへの転化率が高い溶媒種は、酢酸>アセトニトリル>スルホラン>1,4-ジオキサン>>THF, DMSOの序列であった。また、特徴的なのは酢酸以外はビフェニルの生成が少ないということであった。

なお、バッチ反応においては、酢酸以外の溶媒で過酸化水素を添加した直後から触媒上で発泡が認められた。これは、過酸化水素が触媒上で急激に分解されて酸素が発生したためと考えられる。よって、酢酸以外の溶媒では、過酸化水素は触媒表面で急激に分解されて水と酸素になるためOHラジカルの生成量が減少し、結果としてフェノール生成量も減少したと考えられる。また、酢酸以外の溶媒は、電子線照射により分解またはラジカル生成をおこなう。アセトニトリルでは、アセトニトリルラジカルが生成する。1,4-ジオキサン, THF, DMSO およびスルホランは、酸素-炭素結合または硫黄-炭素結合のような切断されやすい結合を有するため、容易に分解するとともに切断箇所が

複数あるため、数種類のラジカルが生成する。これら溶媒由来のラジカルがフェノール生成に有効な OH ラジカルやベンゼンラジカルと反応してしまうため、ビフェニルやフェノールの生成量が減少したと考えられる。これら二つの理由によって、酢酸以外の溶媒ではフェノールおよびビフェニルの生成が抑制されたと考えられる。

一方、酢酸溶媒は、触媒粒子の表面に酢酸のカルボニル基が配位するという特徴を持つため、配位した酢酸により触媒粒子表面への過酸化水素の吸着が阻害され、急激な分解を抑制していると考えられる。さらに、酢酸溶媒は、電子線照射により光コルベ反応と類似の機構により二酸化炭素とメタンを生成し、他の分解生成物やラジカルを生成しにくいため、OH ラジカルやベンゼンラジカルを消費することがほとんどない。これらの理由から、酢酸溶媒では、OH ラジカルとベンゼンラジカルが反応してフェノールの生成が他の溶媒に比べて効率的に進行すると考えられる。したがって、電子線によるベンゼンの部分酸化反応の溶媒には、酢酸がもっとも有効であると考えられる。

これらの結果より、ベンゼンの部分酸化反応においては電子線アシスト型マイクロリアクターによる連続反応が、極めて効果的であることが確認できた。従来のバッチ型反応では、高温・高圧下で反応する必要があったが、電子線アシスト型マイクロリアクターでは、電子線と触媒を併用することにより、常温・常圧での反応が可能である。電子

線アシスト型マイクロリアクターによるベンゼンの部分酸化反応に関しては、まだ解決する課題は多いが、溶媒の選択や高活性な触媒の開発により、さらに性能の向上が期待できる。

文 献

- 1) 山中一郎. ベンゼンの直接酸化によるフェノール合成を目指して. 触媒. 2004, 46, p. 25-30.
- 2) 高井敏浩. フェノール製造に用いられる触媒技術. 触媒. 2003, 45, p. 354-359.
- 3) 東京大学, 三井化学. ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法. 特開 2009-249332. 2009-10-29.
- 4) 吉田寿雄. 貴金属添加酸化チタン光触媒を用いた水素生成を伴う芳香環直接官能基化反応. 触媒. 2012, 54, p. 290-295.
- 5) 伊藤伸一. 担持貴金属触媒における強い金属・酸化物相互作用 - SMSI から SMOI への展開と今後の研究動向 -. 触媒. 2012, 54, p. 52-57.
- 6) M. Haruta et. al. Influence of the support and the size of gold clusters on catalytic activity for glucose oxidation. Angew. Chem. Int. Ed. . 2008, 47, p. 9265-9268.
- 7) 坂田忠良. II 光エネルギーの変換 2 光触媒. 化学総説「無機光化学」. 1983, No. 39, p. 118-135.
- 8) 丹羽幹ら. USY ゼオライト担体とした原子状パラジウム触媒による鈴木・宮浦カップリング反応. 触媒. 2010, 52, p. 110-112.
- 9) 岸田早苗. Raney-Ni 触媒による液相アセトン水素化反応における溶媒効果. 触媒. 1993, 35, p. 158.
- 10) 森嘉彦, 山川 哲. パラジウム-セピオライト触媒による有機合成反応. TOSOH Research & Technology Review. 2006, 50, p. 23-30.