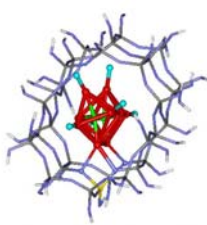


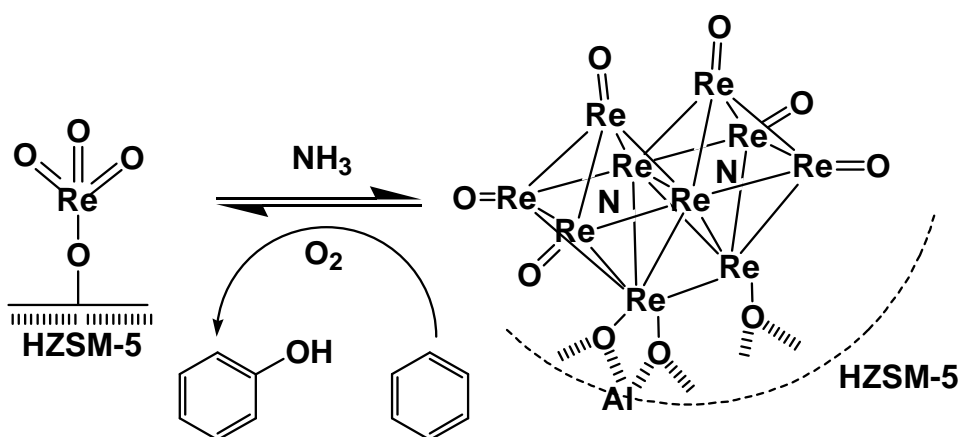
ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	3. 触媒反応
中項目	3-3. 有機合成反応
小項目	3-3-4. フェノール新規合成法

概要（200字以内）	
樹脂原料として工業的に必須の化合物フェノールは、ベンゼンから3段階のクメン法で合成されているが、低エネルギー効率、不必要な副生成物、濃硫酸の使用、爆発性を有する過酸化物中間体を経るなど複数の問題点がある。ゼオライト担持 Re 触媒を用いたベンゼンと酸素からのフェノール直接合成が報告され、フェノールの効率的な一段階合成が可能になりつつある。	
現状と最前線	
<p>【現状のフェノール合成プロセス】</p> <p>樹脂原料として工業的に多用されているフェノールは、ベンゼンからクメン法と呼ばれる3段階の反応で合成される。石油ナフサの精製から得られるベンゼンとプロペンとを酸触媒の存在下で反応させて得られるクメンを酸素による自動酸化でクメンヒドロペルオキシドに変換し、濃硫酸の存在下で分解させてフェノールが作られる。クメン法は液相反応を含む3段階合成プロセスのため、エネルギー効率が悪い、フェノールと等量生成するアセトンとを考慮したプロセス化が必要、爆発性を有する過酸化物中間体の利用、過酸化物中間体の濃度を上げることができないためにフェノール収率が低い（～5%）、環境有害な濃硫酸の使用などの問題があるが、原料であるベンゼンと安価で安全な酸素分子を直接反応させてフェノールを合成するフェノールの直接合成は非常に難しい反応の一つであり、高フェノール収率を示す直接合成反応は実現されていなかった。</p> <p>【酸素分子を酸化剤としたベンゼンからのフェノール直接合成】</p> <p>最近、HZSM-5 ゼオライトに担持されたレニウム触媒が、アンモニアの存在下、酸素分子のみを酸化剤としてベンゼンを世界最高の94%の選択性でフェノールへ変換することが見出された。メチルトリオキソレニウム (CH_3ReO_3) をCVD法（気相化学蒸着法）でゼオライトの細孔内に蒸着し、ヘリウム雰囲気下加熱するとメタンが発生してレニウムがゼオライトの細孔内部に固定化される。触媒性能は、ゼオライトの種類と含まれるアルミニウムの量に顕著に依存し、HZSM-5 ゼオライトが最も触媒活性、フェノール選択性が高く、モルデナイトやY型ゼオライト、beta ゼオライトではいずれもベンゼン転化率、フェノール選択性ともに低い。</p>	

SiO₂/Al₂O₃比が 19 の HZSM-5 ゼオライトに担持したレニウム触媒は、アンモニア/酸素/ベンゼンの流通下での定常状態反応で、6%のベンゼン添加率、88%のフェノール選択性でベンゼンをフェノールに変換できる。副生成物は、二酸化炭素と窒素であり、他の有害な副生成物や液体副生成物は生成しないため、融点 43℃のフェノールが簡単に分離できる。濃硫酸などの有害物質、爆発性の過酸化物の使用もなく、環境負荷が小さく従来法のクメン法と比べて安全面でのリスクも小さい。

アンモニアの非共存下では、フェノールは全く生成しない。HZSM-5 担持 Re 触媒をアンモニアと反応されると、窒素原子内包型の Re₁₀ 核クラスターが形成される。この Re クラスターは酸素とベンゼンと速やかに反応し、10%のベンゼン転化率、94%の選択性でフェノールを生成する。アンモニアは、還元剤かつ窒素原子供給源として担持レニウム種に作用し、触媒活性構造を作り出す役割を担っている。ベンゼン、酸素と反応した活性 Re₁₀ 核クラスターは、7 価のレニウム単核種に構造変化し、定常反応条件下では再びアンモニアによってクラスターへと変換され触媒サイクルが進行する。



将来予測と方向性

- ・ 5 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ 高いベンゼン転化率の実現（現在 10%の転化率を 20%に増加）
 - ・ 活性 Re クラスターの安定性の向上
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題
 - ・ クメン法に代わるベンゼンからのフェノール直接合成プロセスへの転換

キーワード

フェノール直接合成・担持レニウム触媒・分子状酸素・選択酸化触媒作用・アンモニア

（執筆者： 唯 美津木 （東大院理））