

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5832013号
(P5832013)

(45) 発行日 平成27年12月16日 (2015.12.16)

(24) 登録日 平成27年11月6日 (2015.11.6)

(51) Int.Cl.	F I
C O 7 C 37/60 (2006.01)	C O 7 C 37/60
C O 7 C 39/04 (2006.01)	C O 7 C 39/04
B O 1 J 21/06 (2006.01)	B O 1 J 21/06 X
B O 1 J 23/42 (2006.01)	B O 1 J 23/42 X
B O 1 J 23/46 (2006.01)	B O 1 J 23/46 3 O 1 X
請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2011-150920 (P2011-150920)	(73) 特許権者	591282205
(22) 出願日	平成23年7月7日 (2011.7.7)		島根県
(65) 公開番号	特開2012-77067 (P2012-77067A)		島根県松江市殿町1番地
(43) 公開日	平成24年4月19日 (2012.4.19)	(74) 代理人	110001243
審査請求日	平成26年6月17日 (2014.6.17)		特許業務法人 谷・阿部特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2010-203416 (P2010-203416)	(72) 発明者	田島 政弘
(32) 優先日	平成22年9月10日 (2010.9.10)		島根県松江市北陵町1番地 島根県産業技術センター内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
		審査官	土橋 敬介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 芳香族水酸化物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 芳香族化合物、(b) 水、(c) 酸化剤、(d) 金担持酸化チタン、白金担持ゼオライト、銀担持酸化チタン、ルテニウム担持酸化チタン、金-ルテニウム担持酸化チタン、白金-ルテニウム担持酸化チタン、酸化コバルト(II)、金担持酸化コバルト(II)、酢酸コバルト(II)、ギ酸コバルト(II)、硫酸コバルト(II)、およびコバルト(II) アセチルアセトナトからなる群から選択される触媒、および(e) 酢酸を含む反応溶液に放射線を照射し、前記芳香族化合物を部分酸化させて芳香族水酸化物を得ることを特徴とする芳香族水酸化物の製造方法。

【請求項2】

前記触媒が、粒径50nm以下の粒子であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記酸化コバルトが、比表面積が50m²/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記酸化剤が、過酸化水素、亜酸化窒素であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記芳香族化合物がベンゼンであり、さらに芳香族水酸化物がフェノールであることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は芳香族化合物の部分酸化反応による芳香族水酸化物、特にフェノールの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

フェノール等の芳香族水酸化物は、樹脂原料をはじめ合成原料として非常に有益な化合物である。フェノールの工業的な製法としてクメン法が確立されているが、多段階プロセスを必要とするなどの課題を有する。そこで、これらの芳香族水酸化物の製造方法として、従来より、芳香族化合物を部分酸化させ、芳香族水酸化物に変換する方法（直接酸化法）が検討されてきた。

10

【0003】

例えば、特許文献1では、バナジウム等の酸化物を用いた酸化触媒の存在下、一酸化二窒素等により酸素アニオンラジカルを生成させ、それによりベンゼンをフェノールに酸化する方法が開示されている。また、特許文献2では、リン酸系触媒存在下、ベンゼンと水とを気相接触反応させ、ベンゼンからフェノールを製造する方法を開示する。しかしながら、これらの方法は、高温を必要とする一方、収率及び選択率が低く実用に供しえるものではない。

【0004】

20

また、酸化剤として、過酸化水素を用いる方法は、水以外に排出するものがないことから、グリーンケミストリーの観点より注目されている。例えば、特許文献3では、芳香族化合物と酸化剤を高圧容器に入れ300～750、20～50MPaの亜臨界水または臨界水中で反応させることにより、フェノールを製造する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭58-146522号公報

【特許文献2】特開平2-101034号公報

【特許文献3】特開2004-175782号公報

30

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】表面科学 Vol. 26, No. 10, pp. 578-584, 2005

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献3に記載の超臨界水または亜臨界水中での反応は、ベンゼンが一酸化炭素に分解される量が多く、また、反応容器材料としてハステロイ-Cの様な耐食性に強い特殊な金属が必要となる。また、これらの反応は高温下、または高温高圧下で行われ、目的とする部分酸化生成物がさらに逐次酸化を受けてしまうという問題を有し、いずれの方法も炭化水素を部分酸化して含酸素化合物を得るための性能が未だ十分なものはなかった。

40

【0008】

そこで、本発明は上記従来技術の有する課題を解決するため、ベンゼン等の芳香族からフェノールなどの芳香族水酸化物を製造する場合に有用な、十分に高い収率及び選択率をもって部分酸化反応を行うことを可能とする新たなプロセスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

50

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、光触媒、貴金属粒子もしくは貴金属酸化物粒子を担持させた部分酸化用触媒、またはコバルト化合物を懸濁させ、または溶媒に可溶な貴金属化合物またはコバルト化合物の存在下、芳香族化合物、水、および酸化剤を含む溶液に放射線照射することによって、芳香族化合物の部分酸化反応、中でも過酸化水素の存在下でベンゼンを部分酸化させるフェノールの製造方法において、十分に高い収率と十分に高い選択率とが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

上記光触媒は、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、およびこれらの混合物を使用できる。

【0011】

上記貴金属粒子または貴金属酸化物粒子には、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、インジウム等の金属単体、酸化物およびそれらの混合物を使用できる。また貴金属粒子または貴金属酸化物粒子は、酸化チタン、ゼオライト、シリカ、アルミナ等、一般的な担体に担持してもよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明の方法により、ベンゼン等の芳香族化合物から効率よくフェノール等の芳香族水酸化物へ転換することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明において好適に使用されるマイクロリアクター反応装置の概略図である。

【図2】本発明において好適に使用されるマイクロリアクター反応装置の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の方法は、光触媒、貴金属もしくは貴金属酸化物、またはコバルト化合物を含む触媒、水、および酸化剤存在下、放射線照射により芳香族化合物を部分酸化させて芳香族水酸化物を生成する水酸化工程を備える芳香族水酸化物製造方法に関する。以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下に示す実施形態は、本発明の単なる一例であって、当業者であれば、適宜設計変更可能である。

【0015】

(光触媒)

本発明で使用する光触媒は、紫外光以上のエネルギーで励起できる光触媒であれば使用可能である。好ましくは、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化亜鉛、およびこれらの混合物を使用できる。

【0016】

本発明で使用する光触媒は粒子であってもよい。光触媒の粒径は、特に制限はしないが、 $50\mu\text{m}$ 以下、詳細には $1\mu\text{m}$ 以下、より詳細には、粒径 50nm 以下のものが活性が高く好ましい。なお、光触媒の粒径は、電子顕微鏡により測定することができる。

【0017】

本発明で使用する光触媒は反応液中の濃度として、1重量%以下、詳細には0.1重量%以下で用いることができる。

【0018】

上記光触媒は、助触媒として白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、金、銀、銅、ニッケル、コバルト等を担持してもよい。助触媒の担持方法は、特に制限されないが、光触媒の粉末に助触媒の金属種を含む金属塩溶液を含浸させて、光触媒上に金属ナノ粒子を形成させてもよい。また、光触媒粉末を助触媒を含む水溶液に懸濁し、紫外線を当てながら攪拌を行い、光電着により助触媒を光触媒に担持させてもよい。

【0019】

(貴金属または貴金属酸化物触媒)

本発明で使用する貴金属または貴金属酸化物部分酸化触媒は、周期表第8類～第11類

10

20

30

40

50

の貴金属の金属単体、酸化物、およびそれらの混合物を用いることができる。好ましくは、金、銀、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、インジウム等の金属単体、酸化物、およびそれらの混合物からなる群から選択される。さらに好ましくは、金、銀、または白金の金属単体、酸化物、およびそれらの混合物である。

【0020】

本発明で使用する貴金属または貴金属酸化物触媒は粒子であってもよい。貴金属または貴金属酸化物粒子の粒径は、特に制限はしないが、50 nm以下、詳細には30 nm以下、より詳細には、粒径10 nm以下のものが活性が高く好ましい。なお、貴金属粒子または貴金属酸化物粒子の粒径は、電子顕微鏡または一酸化炭素および水素吸着法により測定することができる。

10

【0021】

さらに、本発明で使用する貴金属粒子および貴金属酸化物粒子部分酸化触媒は、貴金属粒子および貴金属酸化物粒子単独でも利用可能であるが、担体に担持してもよい。担体に担持することにより、操作性が向上し、より広範囲の用途に利用することができる。

【0022】

本発明にかかる貴金属または貴金属酸化物粒子の担体は、特に制限されるものではないが、比表面積が大きい物質を使用することが好ましい。比表面積が大きいと、貴金属ナノ粒子の担持量を多くしても、粒子間の距離が大きいために、粒子同士が結合して粒子径が増大することを防ぐことができる。当該担体は比表面積が50 m²/g以上であることが好ましく、100 m²/g以上であることがより好ましい。担体の形状は特に制限されないが、以下に詳述する利用形態に応じて異なってもよい。

20

【0023】

本発明の部分酸化触媒の担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカチタニア、ゼオライト、酸化チタン、酸化鉄、酸化銅、メソポーラスシリカ、メソポーラスチタニア、酸化タングステン、酸化ニオブ、窒化炭素、多孔質シリカ、多孔質チタニア、ジルコニア、セリア、活性炭、カーボンブラック、カーボンナノチューブおよびカーボンナノファイバー等の無機化合物が利用できる。さらに、これらの担体を構成する主成分に他の元素を付加した化合物も利用できる。

【0024】

担体に担持される貴金属粒子または貴金属酸化物粒子の量は、特に制限されないが、例えば、酸化チタンに担持された金粒子の量は、酸化チタンを基準として、0.01 ~ 10.0重量%であることが好ましく、0.1 ~ 2.0重量%であることがより好ましい。また、ゼオライトに担持された白金の量は、ゼオライトを基準として0.01 ~ 10.0重量%であることが好ましく、0.1 ~ 2.0重量%であることがより好ましい。

30

【0025】

また、本発明において、貴金属または貴金属酸化物を含む触媒は、貴金属または貴金属酸化物として、反応液中に、1重量%以下、詳細には0.1重量%以下、より詳細には0.01重量%以下の濃度で用いることができる。

【0026】

貴金属粒子触媒の製造方法は、特に制限はされないが、通常の変換方法等で製造することができる（例えば、非特許文献1参照）。例えば、貴金属塩水溶液に変換剤を添加して還元する方法、貴金属水溶液にアルコール等の弱い還元剤を添加して還流しながら還元する方法等がある。この時、貴金属水溶液にポリビニルピロリドン等の分散剤を添加してもよい。また、これらの製造した貴金属粒子を担体に担持させて貴金属粒子担持触媒として使用することもできる。さらには担体上に貴金属イオンを含浸後、または、水酸化物として付着後、還元処理により貴金属ナノ粒子にして、貴金属ナノ粒子触媒とすることもできる。

40

【0027】

本発明で使用する貴金属酸化物粒子触媒は、特に制限されないが、通常の方法で製造することができる。例えば、担体上に貴金属イオンを含浸させた後、空気中加熱処理により

50

酸化して貴金属酸化物粒子を担体上に形成してもよい。また、貴金属粒子を担体上に形成し、その後、空気中加熱処理により貴金属酸化物粒子を担体上に形成してもよい。

【0028】

(コバルト触媒)

本発明で使用するコバルト化合物は、二価および三価のコバルトを含む化合物であれば利用することができるが、好ましくは酸化コバルト(ⅠⅠ, ⅠⅠⅠ)または酸化コバルト(ⅠⅠ, ⅠⅠⅠ)を含むコバルト化合物を使用することができる。

【0029】

本発明で使用する酸化コバルト(ⅠⅠ, ⅠⅠⅠ)は、特に制限はされないが、市販品を購入しても良く、また硝酸コバルト等の水溶性コバルト化合物から製造してもよい。また、本発明で使用する酸化コバルト(ⅠⅠ, ⅠⅠⅠ)は、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

10

【0030】

本発明で使用する酸化コバルト触媒は、反応液中の濃度として、1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下で用いることができる。

【0031】

(均一触媒)

他の実施態様において、本発明は、固体触媒を使った不均一反応のほか、溶媒に可溶なコバルト化合物または貴金属化合物を使った均一反応であってもよい。本発明の均一系触媒は、水または有機溶媒に溶解する化合物であればよい。均一系触媒としては、コバルト化合物、パラジウム化合物、ルテニウム化合物、ロジウム化合物、およびこれらの混合物を使用できる。詳細には、酢酸コバルト、硝酸コバルト、硝酸パラジウム等の金属塩、テトラアンミンパラジウム硝酸塩、テトラアンミン白金(ⅠⅠ)等の金属錯体を用いることができる。

20

【0032】

ここで、反応溶液中の触媒の濃度は、反応溶液の重さを基準に金属または貴金属として1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下である。

【0033】

(酸化剤)

本発明では、酸化剤から芳香族化合物の部分酸化に必要な酸素が供給される。酸化剤として、分子状酸素、過酸化水素、亜酸化窒素が利用可能である。これらの中でも、分解後に有害な副生物を生成しない過酸化水素、分子状酸素が好ましい。また、これらの酸化剤は、反応溶液中の芳香族化合物と等モル当量以上の含有量であることが好ましい。一方、酸化剤の添加量は、経済的観点から、芳香族化合物の10モル当量程度までが好ましい。

30

【0034】

(反応溶媒)

本発明は反応溶媒に水を含む。水は酸化剤として反応に寄与してもよい。また、過酸化水素および水等の水溶性の化合物を酸化剤として使用する場合、酸化剤がベンゼン等の芳香族化合物に溶解しないため、相溶性の溶媒をさらに添加してもよい。相溶性溶媒の種類は、特に制限はされないが、酢酸、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等が利用できる。

40

【0035】

(芳香族化合物)

本発明に用いられる芳香族化合物は、分子内に少なくとも一つのベンゼン環を有し、当該ベンゼン環に水酸基を導入可能な未置換部位を有するベンゼン系芳香族化合物を包含している。ここに、ベンゼン系芳香族化合物は、単一のベンゼン環を有する芳香族系化合物(以下、単環式芳香族化合物という。)と、二以上のベンゼン環を多価基を介して連結された芳香族化合物(以下、多価式芳香族化合物という。)と二以上のベンゼン環を縮合状態で有する芳香族系化合物(以下、縮合環式芳香族化合物という。)と二以上のベンゼン環が直接連結した芳香族系化合物(以下、環集合式芳香族化合物という。)とを包含して

50

いる。単環式芳香族化合物としては、ベンゼンの他、一置換ベンゼン、二置換ベンゼン、多置換ベンゼンを挙げることができる。置換基としては、特に限定しないで、各種官能基を含む置換基で置換されていてもよい。アルキル基、アルケニル基、アルキニル基などの各種の直鎖状及び分岐状の飽和あるいは不飽和炭化水素基、シクロアルキル基などの環状の飽和及び不飽和炭化水素基、さらに、ヒドロキシ基、カルボニル基、オキシ基、カルボキシ基、エステル基などの含酸素官能基を有する置換基、シアノ基、イミド基などの含窒素官能基を有する置換基などであってもよい。また、複素環系官能基を有する置換基であってもよい。これらの置換基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、カルボキシ基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基、アセチル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基、ハロゲン元素、チオアルコキシ基等を挙げることができる。

10

【0036】

このような単環式芳香族化合物としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、キシレン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、クメン、シメン、安息香酸、ニトロベンゼン、アニリン、ベンゾニトリル、アセトフェノン、アニソール、フェノール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、酢酸フェニル、フルオロベンゼン、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、クレゾール、クロロトルエン、塩化ベンジル、ニトロトルエン、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンズアルデヒド、ベンゼンスルホン酸、およびトルエンスルホン酸等を挙げることができる。なかでも、ベンゼン、アルキルベンゼン、芳香族ヒドロキシ化合物、アニリン、アニソール、クロロベンゼンなどの電子供与基をもつベンゼン誘導体を好ましく用いることができ、より好ましくはベンゼンおよびアルキルベンゼンである。

20

【0037】

なお、単環式芳香族化合物は、ベンゼン以外の他の共役環を含む炭化水素環や複素環をベンゼン環に縮合してあるいは連結して有する化合物も含まれる。このような単環式芳香族化合物としては、インデン、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、ベンゾピラン、キノサン等を挙げることができる。

【0038】

多価式芳香族化合物は、オキシ基、アルキレン基、イミノ基などの二価以上の多価基を介してベンゼン環あるいはベンゼン環を含むユニットが連結された化合物である。多価芳香族化合物には、ベンゼン環を含むユニットを単量体単位として直鎖状あるいは分枝状に連結された高分子化合物も含まれる。多価式芳香族化合物は置換基を有していてもよく、置換基は、単環式芳香族化合物におけるのと同様の各種置換基を有することができる。例えば、このような多価式芳香族化合物としては、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ジベンジルケトン、ジベンジル等を挙げることができる。

30

【0039】

多環式芳香族化合物としては、縮合環系芳香族化合物と環集合系芳香族化合物とを挙げることができる。縮合環系芳香族化合物としては、ナフタレン、アントラセン、トリフェニリン等あるいはこれらのベンゼン環において1あるいは2以上の置換基を有する化合物を挙げることができる。置換基は、単環式芳香族化合物におけるのと同様の各種置換基を有することができる。このような縮合環系芳香族化合物としては、例えば、ナフタレン、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、アントラセン、トリフェニリン、ベンゾフェナントレン等を挙げることができる。

40

【0040】

また、環集合系芳香族化合物としては、分子内の少なくとも二つのベンゼン環が共有原子を持つことなく結合を介して連結されている化合物である。例えば、ビフェニル、テルフェニルなどのベンゼン環が直鎖状に連結した環集合系芳香族化合物、分岐して連結した環集合系芳香族化合物及びこれらのベンゼン環において1あるいは2以上の置換基を有する化合物を挙げることができる。置換基は、単環式芳香族化合物におけるのと同様の各種置換基を有することができる。このような縮合環系芳香族化合物としては、例えば、ビフェニル、テレフェニル、スチルベン等を挙げることができる。

50

【0041】

なお、本発明の芳香族化合物は、水酸基を導入可能な未置換部位を有する少なくとも一つのベンゼン環あるいは非ベンゼン系芳香族環を有していれば足り、上記のカテゴリーに分類されないあるいは2つ以上のカテゴリーに同時に分類される化合物も包含している。

【0042】

本発明における典型的な芳香族化合物としては、ベンゼン、フェノール、トルエンおよびナフタレンを用いることができる。なお、これらの芳香族化合物は、置換基を有していてもよく、置換基を有していなくてもよい。

【0043】

(その他の成分)

なお、本発明の方法には、本発明の目的を妨げない範囲で他の成分を含ませることができる。例えば、無機酸や無機アルカリなど、副生成物の生成あるいは増加に関与しない範囲で含ませることもできる。また、反応溶液中での触媒粒子の分散性を向上させるために、分散剤を添加してもよい。

【0044】

(芳香族ヒドロキシ化合物)

本発明の方法により得られる芳香族ヒドロキシ化合物とは、芳香族化合物のベンゼン環を形成する炭素に直接ヒドロキシル基が少なくとも1個結合した化合物である。本発明方法に則していえば、前記芳香族化合物のベンゼン環を形成する炭素における炭素-水素結合の少なくとも1つが炭素-ヒドロキシ結合に変換された化合物である。したがって、分子中に、芳香族環の炭素原子に結合した水酸基を一つのみならず、2以上有する芳香族ヒドロキシ化合物も含まれる。例えば、ベンゼンからは、フェノール、カテコール、レスルシノール、ヒドロキノン、レゾルシン等が生成し、ナフタレンからは、ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等が生成し、トルエンからは、モノ及びポリヒドロキシトルエン等が生成する。

【0045】

(放射線照射による水酸化工程)

次に、本発明のプロセスについて説明する。本発明では、芳香族化合物、水、酸化剤、および光触媒、貴金属粒子もしくは貴金属酸化物粒子、またはコバルト化合物粒子を含む部分酸化触媒を含む反応溶液に、放射線を照射することにより、芳香族化合物の水酸化を行うことができる。

【0046】

本発明において、「放射線」とは電離性を有する高いエネルギーを持った粒子線または電磁波を指す。詳細には、透過性が高く、化合物との反応性が高いためガンマ線および電子線が好ましい。

【0047】

放射線にガンマ線を使用する場合、透過力が非常に高いので、芳香族化合物等を含む反応溶液をガラス瓶や金属容器に封入して反応させることができる。

【0048】

一方、放射線に電子線を使用する場合、透過できる距離が物質の密度に反比例するため、容器の壁が厚すぎると電子線が透過できず反応が進行しない。したがって、芳香族化合物等を含む反応溶液をガラス瓶や金属容器に封入して反応させる場合、容器の壁を十分に透過できる2 MeV以上の加速電圧で照射する必要がある。照射線量は、30 kGy以上が好ましい。

【0049】

(容器を使用したバッチ反応による水酸化工程)

本発明の一実施態様において、芳香族化合物、水、酸化剤、および光触媒、貴金属もしくは貴金属酸化物、またはコバルト化合物粒子を含む部分酸化触媒を含む反応溶液を容器に封入し、放射線を照射することにより、芳香族化合物の水酸化を行うことができる。光触媒、貴金属もしくは貴金属酸化物粒子、またはコバルト化合物粒子単独を反応溶液に添

10

20

30

40

50

加して使用してもよい。また、貴金属粒子または貴金属酸化物粒子を担体上に固定した触媒を反応溶液に懸濁して使用してもよい。この時、粒径 $100\mu\text{m}$ 以下の担体を使用することが好ましい。

【0050】

(流通法による水酸化工程)

本発明の別の実施態様において、芳香族化合物、水、および酸化剤を含む反応溶液を、光触媒、貴金属もしくは貴金属酸化物、またはコバルト化合物粒子を含む触媒を充填したカラムを流通させながら放射線を照射することにより、芳香族化合物の水酸化を行うことができる。このとき、直径 $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の光触媒、直径 $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ の担体上に貴金属もしくは貴金属酸化物を担持させた触媒、または直径 $1\mu\text{m}$ から $100\mu\text{m}$ のコバルト化合物粒子を利用することが好ましい。カラムの直径は制限されないが、ガンマ線を利用する場合は、透過性が高いので、直径を大きくすることにより処理量を多くすることができる。また、高エネルギー電子線(200keV 以上)を利用する場合は、金属製のキャピラリーカラムまたは金属カラムが好ましい。金属管の肉厚は、電子線が透過できる厚さにする必要がある。

10

【0051】

(マイクロリアクター流路による水酸化工程)

低エネルギー電子線(200keV 未満)を利用する場合は、電子線の透過力が非常に弱いため、深さ $100\mu\text{m}$ 未満のマイクロリアクター流路で反応させることが好ましい。

【0052】

本発明の一実施態様において、光触媒または貴金属もしくは貴金属酸化物を含む触媒は反応溶液に添加してもよい。触媒を反応液に添加して、マイクロリアクター流路を流通させる場合、当該触媒として、光触媒、貴金属粒子もしくは貴金属酸化物粒子、またはコバルト化合物粒子触媒単独、あるいは、光触媒、貴金属粒子または貴金属酸化物粒子触媒を粒径 $20\mu\text{m}$ 以下の担体上に固定化した触媒を使用できる。反応後の触媒は、ろ過または遠心分離等により、反応液から分離して、再利用することもできる。

20

【0053】

また、溶媒に可溶なコバルト化合物または貴金属化合物を反応溶液に添加して、マイクロリアクター流路を流通させながら、電子線を照射してもよい。反応後の触媒は、蒸留または抽出により生成物および副生物を除去した後に再利用することもできる。

30

【0054】

さらに、光触媒または貴金属もしくは貴金属酸化物を担体上に固定した触媒、またはコバルト化合物粒子をマイクロリアクター流路の電子線透過領域の壁面に固定し、反応溶液を流通させてもよい。この場合の担体は、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下の粒子状が好ましいが、特に制限されるものではない。マイクロリアクター流路への触媒の固定化は、特に制限されないが、無機バインダーを使用して固定化することができる。無機バインダーとして、アルミナゾル、シリカゾル等のセラミックスゾルが好ましい。セラミックスゾルと触媒を混合し、流路表面に塗布後、 200 以上の温度で加熱して、固定化することができる。加熱処理温度は、無機バインダーが固着する温度を選択する必要がある。また、触媒によっては、無機バインダーでマイクロリアクター流路に固定化後、さらに、還元雰囲気で貴金属粒子を還元処理してもよい。

40

【0055】

本発明において好適に使用されるマイクロリアクター反応装置の一例を図1に示す。図1において、マイクロリアクター反応装置は、ポンプ部1aおよび1b、マイクロリアクター流路部2、電子線照射部3、ペルチェ温度制御部4、流路カバー5、流路カバー押さえ6からなる。ポンプ部1aおよび1bから溶媒、ベンゼン、過酸化水素をマイクロリアクター流路部2に導入する。このとき、マイクロリアクター流路の入り口をY字型にして、溶媒およびベンゼンと過酸化水素とを別々の流路から導入してもよい。

【0056】

流路カバー5は、低エネルギー電子線が透過できるように $10\mu\text{m}$ 以下の金属薄膜が好

50

ましい。金属の種類は、チタン、ベリリウム、アルミニウム、ステンレス等が使用できるが、特に制限されるものではない。耐放射線性が強ければ、カプトン等の樹脂を使用しても良い。ただし、樹脂の場合は、定期的に電子線のダメージを確認する必要がある。

【 0 0 5 7 】

ペルチェ型温度制御部 4 は、電子線照射によりマイクロリアクター流路部 2 の温度が上昇するのを抑えるため、または、特定の反応温度に制御するために使用される。電子線照射部 3 から照射される電子線は、直線状でも良いし、放射状に拡散してもよい。また、X、Y ステージ上にペルチェ型温度制御部 4 およびマイクロリアクター流路部 2 を設置し、X、Y ステージを動かすことにより、マイクロリアクター流路部 2 全体に電子線が照射できるようにしてもよい。

10

【 0 0 5 8 】

このような本発明のプロセスを用いた場合に収率及び選択率が向上する理由は定かではないが、本発明者らは以下のように推察する。

【 0 0 5 9 】

ベンゼンと過酸化水素との反応によりフェノールを製造する場合を例にとると、一般的には、以下の工程を経由すると考えられる。

【 0 0 6 0 】

(第 1 工程)

放射線の照射によりベンゼンおよび過酸化水素が活性化され、ベンゼンラジカルおよび水酸基ラジカル (O H ラジカル) が生成する。

20

【 0 0 6 1 】

(第 2 工程)

生成したベンゼンラジカルおよび O H ラジカルが反応して、フェノールが生成する。

【 0 0 6 2 】

(第 3 工程 : 副反応)

ベンゼンラジカル同士が 2 量化して、ビフェニルが生成する。

【 0 0 6 3 】

一方、本発明のプロセスにおいて光触媒、貴金属粒子もしくは貴金属酸化物粒子、またはコバルト化合物粒子部分酸化触媒の役割は定かではないが、以下のように、過酸化水素の活性による O H ラジカルの生成およびベンゼンラジカルと O H ラジカルの反応に寄与するものと考えられる。

30

【 0 0 6 4 】

(第 1 工程 - 2)

光触媒、貴金属触媒、またはコバルト触媒上で過酸化水素が活性化され、水酸基ラジカル (O H ラジカル) が生成する。

【 0 0 6 5 】

(第 2 工程 - 2)

O H ラジカルとベンゼンとの反応によるヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルが生成し、このヒドロキシシクロヘキサジエニルラジカルからフェノールが生成される。

【 0 0 6 6 】

40

その結果、本発明では、ビフェニルの生成が抑制され、フェノールが高収率で得ることができる。

【 実施例 】

【 0 0 6 7 】

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【 0 0 6 8 】

(バッチ反応によるベンゼンの水酸化試験)

実施例 1

(金粒子担持触媒の調製)

50

酸化チタン（石原産業製ST-01）10.0 gに、酸化チタンの重量を基準に金として0.5重量%含有するように塩化金酸水溶液を含浸させた。乾燥後、得られた混合物10 gを10重量%炭酸水素ナトリウム水溶液1 Lに入れて、30分以上攪拌した。このときの懸濁液のpHは、9.5以上であった。さらに、還元剤として1重量%水素化ホウ素ナトリウム水溶液20 mlを添加した。この懸濁液をろ過洗浄して、110℃で乾燥して、0.5重量%金担持酸化チタン触媒とした。酸化チタン担体上の金粒子を電子顕微鏡で観察した結果、金粒子の粒径は、10 nm以下であった。

【0069】

（ベンゼンの水酸化工程）

20 mlの酢酸にベンゼン0.5 ml、30%過酸化水素水2 mlおよび純水5 mlを添加し、さらに0.5重量%金担持酸化チタン触媒を20 mg添加して25 ml瓶容器（デュランねじ口瓶）に封入した。これを原子燃料工業（株）NFI照射サービスにて10 MeVの加速電子線により照射線量が合計90 kGyになるように電子線照射を行った。

10

【0070】

実施例 2

（白金粒子担持触媒の調製）

USY型ゼオライト（東ソー製、HSZ-350HUA）10.0 gに、ゼオライトの重量を基準に白金として1.0重量%含有するように塩化白金酸水溶液を含浸させた。これを110℃で乾燥後、さらに空气中、450℃で焼成して1重量%白金担持ゼオライト触媒とした。ゼオライト上の白金粒子を電子顕微鏡で観察した結果、白金粒子の粒径は、10 nm以下であった。

20

【0071】

（ベンゼンの水酸化工程）

20 mlの酢酸にベンゼン0.5 ml、30%過酸化水素水2 mlおよび純水5 mlを添加し、さらに1重量%白金担持ゼオライト触媒を20 mg添加して25 ml瓶容器（デュランねじ口瓶）に封入した。これを原子燃料工業（株）NFI照射サービスにて10 MeVの加速電子線により照射線量が合計90 kGyになるように電子線照射を行った。

【0072】

実施例 3

（銀粒子担持触媒の調製）

酸化チタン（石原産業製ST-01）10.0 gに、酸化チタンの重量を基準に銀として1.0重量%含有するように硝酸銀水溶液を含浸させた。これを乾燥後、多量の10重量%炭酸水素ナトリウム水溶液に入れて、30分以上攪拌した。このときの懸濁液のpHは、9.5以上であった。さらに、還元剤として1重量%水素化ホウ素ナトリウム水溶液を20 ml添加した。この懸濁液をろ過洗浄して、110℃で乾燥し、1重量%銀担持酸化チタン触媒とした。酸化チタン担体上の銀粒子を電子顕微鏡で観察した結果、銀粒子の粒径は、10 nm以下であった。

30

【0073】

（ベンゼンの水酸化工程）

20 mlの酢酸にベンゼン0.5 ml、30%過酸化水素水2 mlおよび純水5 mlを添加し、さらに1重量%銀粒子担持酸化チタン触媒を20 mg添加して25 ml瓶容器（デュランねじ口瓶）に封入した。これを原子燃料工業（株）NFI照射サービスにて10 MeVの加速電子線により照射線量が合計90 kGyになるように電子線照射を行った。

40

【0074】

実施例 4

（ベンゼンの水酸化工程）

酢酸10 mlおよび純水10 mlの混合液に、ベンゼン0.5 ml、30%過酸化水素水2 mlを添加し、さらに実施例1の0.5重量%金粒子担持酸化チタン触媒を20 mg添加して25 ml瓶容器（デュランねじ口瓶）に封入した。これを原子燃料工業（株）NFI照射サービスにて10 MeVの加速電子線により照射線量が合計90 kGyになる

50

ように電子線照射を行った。

【 0 0 7 5 】

実施例 5

(ベンゼンの水酸化工程)

酢酸 10 ml および純水 10 ml の混合液に、ベンゼン 0.5 ml、30%過酸化水素水 2 ml を添加し、さらに実施例 1 の 0.5 重量%金粒子担持酸化チタン触媒を 20 mg 添加して 25 ml 瓶容器 (デュランねじ口瓶) に封入した。これを (財)日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所のコバルト 60 照射施設にて照射線量が 60 kGy になるようにガンマ線照射を行った。

【 0 0 7 6 】

実施例 6

(ベンゼンの水酸化工程)

20 ml の酢酸にベンゼン 0.5 ml、30%過酸化水素水 2 ml および純水 5 ml を添加し、さらに酸化チタンを 20 mg 添加して 25 ml 瓶容器 (デュランねじ口瓶) に封入した。これを原子燃料工業 (株) N F I 照射サービスにて 10 MeV の加速電子線で照射線量が合計 90 kGy になるように電子線照射を行った。

【 0 0 7 7 】

比較例 1

(ベンゼンの水酸化工程)

20 ml の酢酸にベンゼン 0.5 ml、30%過酸化水素水 2 ml および純水 5 ml を添加して、触媒を添加せずに 25 ml 瓶容器 (デュランねじ口瓶) に封入した。これを原子燃料工業 (株) N F I 照射サービスにて 10 MeV の加速電子線で照射線量が合計 90 kGy になるように電子線照射を行った。

【 0 0 7 8 】

比較例 2

(ベンゼンの水酸化工程)

20 ml の酢酸にベンゼン 0.5 ml、30%過酸化水素水 2 ml および純水 5 ml を添加し、さらに実施例 1 の 0.5 重量%金粒子担持酸化チタン触媒を 20 mg 添加して 25 ml 瓶容器 (デュランねじ口瓶) に封入した。これを 3 日間静置した。この時、特に光を遮断する処置はしていなかった。

【 0 0 7 9 】

分析例 1

反応終了後の各反応溶液に内部標準としてナフタレンを加えて、ガスクロマトグラフ法 (装置: 島津 GC-2001、カラム: ZB-WAX、0.25 mm × 30 m) によりフェノールおよびピフェニルの定性および定量分析を行った。このようにして得られたフェノールおよびピフェニルの反応液中の濃度ならびに初期ベンゼン濃度から、下式によりベンゼンのフェノールまたはピフェニルへの転化率を計算した。その結果を表 1 に示す

フェノールへの転化率 (%) = (フェノール濃度 (mol/L)) / (初期ベンゼン濃度 (mol/L)) × 100

ピフェニルへの転化率 (%) = (ピフェニル濃度 (mol/L)) × 2 / (初期ベンゼン濃度 (mol/L)) × 100

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

【表 1】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)
実施例 1	1. 8 1	0. 7 8
実施例 2	1. 7 5	0. 5 8
実施例 3	1. 7 9	0. 6 8
実施例 4	2. 1 2	0. 8 9
実施例 5	2. 6 4	0. 1 1
実施例 6	0. 7 3	0. 2 0
比較例 1	0. 0 5	0. 0 0
比較例 2	0. 3 7	0. 0 4

10

【0081】

表 1 に示すとおり、触媒存在下、反応溶液に放射線を照射した場合には、フェノールへの転化率が著しく向上することが確認された。

【0082】

(マイクロリアクターによるベンゼンの水酸化試験)

20

実施例 7 ~ 9、比較例 3

ベンゼン 5 m l、30%過酸化水素水 50 m l を 200 m l メスフラスコに入れ、全体で 200 m l になるように酢酸を添加した。これを反応液として、電子線アシスト型マイクロリアクターで反応を行った。

【0083】

電子線照射装置は、浜松ホトニクス製 EB-ENGINE (登録商標) を使用し、照射窓から 10 mm の距離にマイクロリアクターの流路をセットした。マイクロリアクターの流路には、実施例 2 で調製した 1 重量% Pt 担持ゼオライトをシリカゾルをバインダーとして固定化した。流路は、幅 500 μ m、深さ 100 μ m、長さ 79 mm とした。マイクロリアクター流路は厚さ 3 μ m のチタン箔でカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を 0.5 m l / m i n で流しながら、電子線を照射した。電子線照射条件を表 2 に示す。

30

【0084】

【表 2】

	加速電圧 (K e V)	電流値 (μ A)	流路温度 ($^{\circ}$ C)
実施例 7	110	50	20
実施例 8	110	100	20
実施例 9	110	150	20
比較例 3	110	0	20

40

【0085】

実施例 10 ~ 12、比較例 4

ベンゼン 5 m l、30%過酸化水素水 50 m l を 200 m l メスフラスコに入れ、全体で 200 m l になるように酢酸を添加した。これを反応液として、電子線アシスト型マイクロリアクターで反応を行った。

【0086】

電子線照射装置は、浜松ホトニクス製 EB-ENGINE (登録商標) を使用し、照射窓から 1

50

0 mmの距離にマイクロリアクターの流路をセットした。マイクロリアクターの流路には、実施例1で調製した0.5重量%金担持酸化チタンをシリカゾルをバインダーとして固定化した。流路は、幅500 μm 、深さ100 μm 、長さ79 mmとした。マイクロリアクター流路は厚さ3 μm のチタン箔でカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を0.5 ml/minで流しながら、電子線を照射した。電子線照射条件を表3に示す。

【0087】

【表3】

	加速電圧 (KeV)	電流値 (μA)	流路温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例10	110	50	20
実施例11	110	100	20
実施例12	110	150	20
比較例4	110	0	20

10

【0088】

実施例13～15、比較例5

ベンゼン5 ml、30%過酸化水素水50 mlを200 mlメスフラスコに入れ、全体で200 mlとなるように、酢酸を添加した。これを反応液として、電子線アシスト型マイクロリアクターで反応を行った。

20

【0089】

電子線照射装置は、浜松ホトニクス製EB-ENGINE（登録商標）を使用し、照射窓から10 mmの距離にマイクロリアクターの流路をセットした。マイクロリアクターの流路には、光触媒用酸化チタン（テイカ製：TKC-304）を固定化した。流路は、幅500 μm 、深さ100 μm 、長さ79 mmとした。マイクロリアクター流路は厚さ3 μm のチタン箔でカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を0.5 ml/minで流しながら、電子線を照射した。電子線照射条件を表4に示す。

30

【0090】

【表4】

	加速電圧 (KeV)	電流値 (μA)	流路温度 ($^{\circ}\text{C}$)
実施例13	110	50	20
実施例14	110	100	20
実施例15	110	150	20
比較例5	110	0	20

40

【0091】

比較例6

ベンゼン5 ml、30%過酸化水素水50 mlを200 mlメスフラスコに入れ、全体で200 mlになるように、酢酸を添加した。これを反応液として、紫外線を照射しながらマイクロリアクターで反応を行った。

【0092】

マイクロリアクターの流路には、光触媒用酸化チタン（テイカ製：TKC-304）を固定化した。流路は、幅500 μm 、深さ100 μm 、長さ79 mmとした。マイクロリアクター流路は厚さ11 μm のポリエチレンフィルムでカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリ

50

アクター流路に反応液を 0.5 ml/min で流しながら、波長 355 nm LED 照明を使って紫外線を照射した。紫外線の照射量は 0.9 mW/cm^2 であった。

【0093】

比較例 7

ベンゼン 5 ml 、 30% 過酸化水素水 50 ml を 200 ml メスフラスコに入れ、全体で 100 ml になるように、酢酸を添加した。これを反応液として、紫外線を照射しながらマイクロリアクターで反応を行った。

【0094】

マイクロリアクターの流路には、実施例 1 で調製した 0.5 重量% 金担持酸化チタンをシリカゾルをバインダーとして固定化した。流路は、幅 $500 \mu\text{m}$ 、深さ $100 \mu\text{m}$ 、長さ 79 mm とした。マイクロリアクター流路は厚さ $11 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムでカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を 0.5 ml/min で流しながら、波長 355 nm LED 照明を使って紫外線を照射した。紫外線の照射量は 0.9 mW/cm^2 であった。

10

【0095】

比較例 8

ベンゼン 5 ml 、 30% 過酸化水素水 50 ml を 200 ml メスフラスコに入れ、全体で 200 ml となるように、酢酸を添加した。これを反応液として、紫外線を照射しながらマイクロリアクターで反応を行った。

20

【0096】

マイクロリアクターの流路には、実施例 2 で調製した 1 重量% 白金担持ゼオライトをシリカゾルをバインダーとして固定化した。流路は、幅 $500 \mu\text{m}$ 、深さ $100 \mu\text{m}$ 、長さ 79 mm とした。マイクロリアクター流路は厚さ $11 \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムでカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で温度制御が可能である。この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を 0.5 ml/min で流しながら、波長 355 nm LED 照明を使って紫外線を照射した。紫外線の照射量は 0.9 mW/cm^2 であった。

【0097】

分析例 2

分析例 1 と同様の方法で実施例 7 ~ 15 および比較例 3 ~ 8 で得られた反応後の液を分析した。結果を表 5 に示す。

30

【0098】

【表 5】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)
実施例 7	0.58	0.03
実施例 8	0.89	0.03
実施例 9	0.65	0.02
実施例 10	0.40	0.02
実施例 11	0.84	0.03
実施例 12	0.86	0.02
実施例 13	0.40	0.02
実施例 14	0.78	0.03
実施例 15	0.73	0.02
比較例 3	0.04	0.00
比較例 4	0.02	0.00
比較例 5	0.01	0.00
比較例 6	0.02	0.00
比較例 7	0.02	0.00
比較例 8	0.02	0.00

10

20

【0099】

表 5 より、マイクロリアクターを使用して、本発明の方法により、過酸化水素とベンゼンから効率的にフェノールが製造できることが確認できた。

【0100】

実施例 16

(酸化コバルト触媒の調製)

硝酸コバルト六水和物 10.0 g を純水 1 L に溶解し、10 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液を pH が 9 以上になるまで添加し、水酸化コバルトの沈殿を生成させた。この沈殿を 1 晩静置して熟成させた後、ろ過・洗浄した。さらに、ろ過物を 120 で乾燥後、空气中 300 で焼成した。得られた粉末は、黒色であり、非表面積が $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。

30

【0101】

実施例 17

(金担持酸化コバルト触媒の調製)

実施例 16 で調製した酸化コバルト 10.0 g に、酸化コバルトの重量を基準に金として 0.5 重量%含有するように塩化金酸水溶液を含浸させた。乾燥後、得られた混合物 10 g を 10 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 1 L に入れて、30 分以上攪拌した。このときの懸濁液の pH は、9.5 以上であった。さらに、還元剤として 1 重量%水素化ホウ素ナトリウム水溶液 20 ml を添加した。この懸濁液をろ過洗浄して、110 で乾燥して、0.5 重量%金担持酸化コバルト触媒とした。酸化コバルト担体上の金粒子を電子顕微鏡で観察した結果、金粒子の粒径は、10 nm 以下であった。

40

【0102】

実施例 18

(1.0 重量%銀担持酸化チタンの調製)

酸化チタン(石原産業製 ST-01) 10.0 g に、酸化チタンの重量を基準に銀として 1.0 重量%含有するように硝酸銀水溶液を含浸させた。乾燥後、得られた混合物 10 g を 10 重量%炭酸水素ナトリウム水溶液 1 L に入れて、30 分以上攪拌した。このときの懸濁液の pH は、9.5 以上であった。さらに、還元剤として 1 重量%水素化ホウ素ナ

50

トリウム水溶液 20 ml を添加した。この懸濁液をろ過洗浄して、110 で乾燥して、1.0 重量%銀担持酸化チタン触媒とした。酸化チタン担体上の銀粒子を電子顕微鏡で観察した結果、銀粒子の粒径は、10 nm 以下であった。

【0103】

実施例 19

(0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタンの調製)

酸化チタン(石原産業製 ST-01) 10.0 g に、酸化チタンの重量を基準にルテニウムとして 0.5 重量%含有するように塩化ルテニウム水溶液を含浸させた。乾燥後、空气中 300 で 2 時間加熱処理して、0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタン触媒とした。

10

【0104】

実施例 20

(0.5 重量%ルテニウム担持 USY ゼオライトの調製)

USY 型ゼオライト(東ソー製、HSZ-350HUA) 10.0 g に、ゼオライトの重量を基準にルテニウムとして 0.5 重量%含有するように塩化ルテニウム水溶液を含浸させた。乾燥後、空气中 300 で 2 時間加熱処理して、0.5 重量%ルテニウム担持ゼオライト触媒とした。

【0105】

実施例 21

(0.5 重量%金 - 0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタンの調製)

酸化チタン(石原産業製 ST-01) 10.0 g に、酸化チタンの重量を基準に金として 0.5 重量%含有するように塩化金酸水溶液およびルテニウムとして 0.5 重量%含有するように塩化ルテニウム水溶液を含浸させた。乾燥後、空气中 300 で 3 時間加熱処理して、0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタン触媒とした。

20

【0106】

実施例 22

(0.5 重量%白金 - 0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタンの調製)

酸化チタン(石原産業製 ST-01) 10.0 g に、酸化チタンの重量を基準に白金として 0.5 重量%含有するように塩化白金酸水溶液およびルテニウムとして 0.5 重量%含有するように塩化ルテニウム水溶液を含浸させた。乾燥後、空气中 300 で 3 時間加熱処理して、0.5 重量%ルテニウム担持酸化チタン触媒とした。

30

【0107】

実施例 23 ~ 32

ベンゼン 5 ml、30%過酸化水素水 5 ml、純水 80 ml を 200 ml メスフラスコに入れ、全体で 200 ml になるように酢酸を添加した。この反応液 20 ml および表 6 に示す触媒 20 mg を添加して 25 ml 瓶容器(デュランねじ口瓶)に封入した。これを原子燃料工業(株)NFI 照射サービスにて 10 MeV の加速電子線により照射線量が合計 90 kGy になるように電子線照射を行った。

【0108】

【表 6】

	触 媒
実施例 2 3	0. 5 重量%金担持酸化チタン
実施例 2 4	1. 0 重量%白金担持USYゼオライト
実施例 2 5	1. 0 重量%銀担持酸化チタン
実施例 2 6	0. 5 重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例 2 7	0. 5 重量%ルテニウム担持USYゼオライト
実施例 2 8	0. 5 重量%金－0. 5 重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例 2 9	0. 5 重量%白金－0. 5 重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例 3 0	実施例 1 6 で調製した酸化コバルト
実施例 3 1	実施例 1 7 で調製した1 重量%金担持酸化コバルト
実施例 3 2	無触媒

10

【 0 1 0 9 】

分析例 3

反応終了後の各反応溶液を分析例 1 と同様の方法で、フェノール、ビフェニルおよびベンゾキノンの定性および定量分析を行った。ただし、ベンゾキンオンへの転嫁率はベンゾキノンの反応液中の濃度ならびに初期ベンゼン濃度から、下式により計算した。定性・定量分析の結果を表 7 に示す。

20

【 0 1 1 0 】

ベンゾキンオンへの転化率 (%) = (ビフェニル濃度 (mol / L)) / (初期ベンゼン濃度 (mol / L)) × 1 0 0

【 0 1 1 1 】

【表 7】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)	ベンゾキンオンへの 転化率 (%)
実施例 2 3	3. 2	0. 7	0. 1
実施例 2 4	3. 5	0. 6	0. 1
実施例 2 5	2. 8	0. 5	0. 1
実施例 2 6	3. 3	0. 6	0. 1
実施例 2 7	2. 5	0. 6	0. 1
実施例 2 8	4. 2	0. 7	0. 1
実施例 2 9	3. 9	0. 5	0. 1
実施例 3 0	6. 9	0. 6	0. 1
実施例 3 1	7. 2	0. 7	0. 1
実施例 3 2	0. 5	1. 3	0. 1

30

40

【 0 1 1 2 】

実施例 3 3 ~ 4 4

ベンゼン 5 m l、3 0 % 過酸化水素水 5 m l、純水 8 0 m l を 2 0 0 m l メスフラスコに入れ、全体で 2 0 0 m l になるように酢酸を添加した。この反応液 2 0 m l および表 7 の金属化合物を金属として 2 0 m g 添加して 2 5 m l 瓶容器（デュランねじ口瓶）に封入した。これを原子燃料工業（株）N F I 照射サービスにて 1 0 M e V の加速電子線により照射線量が合計 9 0 k G y になるように電子線照射を行った。

【 0 1 1 3 】

【表 8】

	触 媒
実施例 3 3	酢酸コバルト (Ⅱ)
実施例 3 4	硝酸コバルト (Ⅱ)
実施例 3 5	ギ酸コバルト (Ⅱ)
実施例 3 6	硫酸コバルト (Ⅱ)
実施例 3 7	コバルト (Ⅱ) アセチルアセトナト
実施例 3 8	硝酸パラジウム (Ⅱ)
実施例 3 9	酢酸パラジウム (Ⅱ)
実施例 4 0	テトラアンミンパラジウム (Ⅱ) 硝酸塩
実施例 4 1	ビスアセチルアセトナトパラジウム (Ⅱ)
実施例 4 2	テトラアンミン白金 (Ⅱ) 硝酸塩
実施例 4 3	ビスアセチルアセトナト白金 (Ⅱ)
実施例 4 4	ヘキサアンミンルテニウム (Ⅲ) 硝酸塩

10

【 0 1 1 4 】

分析例 3

反応終了後の各反応溶液を分析例 1 と同様の方法で、フェノール、ビフェニルおよびベンゾキノンの定性および定量分析を行った。定性・定量分析の結果を表 9 に示す。

20

【 0 1 1 5 】

【表 9】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)	ベンゾキンオンへの 転化率 (%)
実施例 3 3	6. 5	1. 2	0. 1
実施例 3 4	3. 1	0. 8	0. 1
実施例 3 5	6. 2	1. 1	0. 1
実施例 3 6	2. 8	0. 6	0. 1
実施例 3 7	5. 8	0. 9	0. 1
実施例 3 8	1. 9	2. 8	0. 1
実施例 3 9	3. 3	4. 2	0. 1
実施例 4 0	2. 9	3. 3	0. 1
実施例 4 1	2. 5	3. 5	0. 1
実施例 4 2	3. 2	3. 9	0. 1
実施例 4 3	2. 3	2. 9	0. 1
実施例 4 4	3. 2	3. 5	0. 1

30

【 0 1 1 6 】

実施例 4 5 ~ 5 4

ベンゼン 5 m l、3 0 % 過酸化水素水 5 m l、純水 8 0 m l を 2 0 0 m l メスフラスコに入れ、全体で 2 0 0 m l になるように酢酸を添加した。これを反応液として、電子線アシスト型マイクロリアクターで反応を行った。

40

【 0 1 1 7 】

電子線照射装置は、浜松ホトニクス製 EB-ENGINE (登録商標) を使用し、照射窓から 2 0 m m の距離にマイクロリアクターの流路をセットした。マイクロリアクターの流路には、表 1 0 に示す触媒をシリカゾルをバインダーとして固定化した。流路は、幅 5 0 0 μ m、深さ 1 0 0 μ m、長さ 7 9 m m とした。マイクロリアクター流路は厚さ 3 μ m のチタン箔でカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で 2 0 $^{\circ}$ C に制御した。

50

この触媒を固定化したマイクロリアクター流路に反応液を0.05 ml/minで流しながら、加速電圧110 KeV、電流値150 μ Aの条件で電子線を照射した。

【0118】

【表10】

	触 媒
実施例45	0.5重量%金担持酸化チタン
実施例46	1.0重量%白金担持USYゼオライト
実施例47	1.0重量%銀担持酸化チタン
実施例48	0.5重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例49	0.5重量%ルテニウム担持USYゼオライト
実施例50	0.5重量%金-0.5重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例51	0.5重量%白金-0.5重量%ルテニウム担持酸化チタン
実施例52	実施例16で調製した酸化コバルト
実施例53	実施例17で調製した1重量%金担持酸化コバルト
実施例54	無触媒

10

【0119】

分析例4

反応終了後の各反応溶液を分析例1と同様の方法で、フェノール、ビフェニルおよびベンゾキノンの定性および定量分析を行った。定性・定量分析の結果を表11に示す。

20

【0120】

【表11】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)	ベンゾキンオンへの 転化率 (%)
実施例45	1.4	0.92	0.12
実施例46	1.3	0.89	0.11
実施例47	1.8	0.91	0.15
実施例48	2.3	1.28	0.23
実施例49	2.4	1.35	0.19
実施例50	3.3	1.63	0.19
実施例51	3.9	1.85	0.24
実施例52	6.1	1.40	0.31
実施例53	7.5	1.63	0.33
実施例54	0.89	0.93	0.13

30

【0121】

実施例55～66

ベンゼン5 ml、30%過酸化水素水5 ml、純水80 mlを200 mlメスフラスコに入れ、全体で200 mlになるように酢酸を添加した。この反応液200 mlに、表12の金属化合物を金属として200 mg溶解して電子線アシスト型マイクロリアクターで反応を行った。

40

【0122】

電子線照射装置は、浜松ホトニクス製EB-ENGINE（登録商標）を使用し、照射窓から20 mmの距離にマイクロリアクターの流路をセットした。マイクロリアクターの流路に触媒を固定せずに使用した。流路は幅500 μ m、深さ100 μ m、長さ79 mmとした。マイクロリアクター流路は厚さ3 μ mのチタン箔でカバーした。また、マイクロリアクター流路は、ペルチェ素子で20℃に制御した。このマイクロリアクター流路に反応液を0

50

、0.5 ml/min で流しながら、加速電圧 110 KeV、電流値 150 μ A の条件で電子線を照射した。

【0123】

【表12】

	触 媒
実施例 55	酢酸コバルト (II)
実施例 56	硝酸コバルト (II)
実施例 57	ギ酸コバルト (II)
実施例 58	硫酸コバルト (II)
実施例 59	コバルト (II) アセチルアセトナト
実施例 60	硝酸パラジウム (II)
実施例 61	酢酸パラジウム (II)
実施例 62	テトラアンミンパラジウム (II) 硝酸塩
実施例 63	ビスアセチルアセトナトパラジウム (II)
実施例 64	テトラアンミン白金 (II) 硝酸塩
実施例 65	ビスアセチルアセトナト白金 (II)
実施例 66	ヘキサアンミンルテニウム (III) 硝酸塩

10

【0124】

分析例 5

反応終了後の各反応溶液を分析例 1 と同様の方法で、フェノール、ビフェニルおよびベンゾキノンの定性および定量分析を行った。定性・定量分析の結果を表 13 に示す。

【0125】

【表13】

	フェノールへの 転化率 (%)	ビフェニルへの 転化率 (%)	ベンゾキンオンへの 転化率 (%)
実施例 55	6.2	2.1	0.33
実施例 56	3.4	2.4	0.25
実施例 57	5.8	2.2	0.31
実施例 58	3.0	2.0	0.23
実施例 59	5.1	1.8	0.29
実施例 60	1.8	2.2	0.18
実施例 61	2.5	3.5	0.23
実施例 62	2.1	3.2	0.21
実施例 63	2.3	3.4	0.25
実施例 64	3.5	1.9	0.22
実施例 65	2.9	1.6	0.21
実施例 66	2.8	3.2	0.24

30

40

【0126】

以上のとおり、芳香族化合物、水、酸化剤、および光触媒または貴金属粒子もしくは貴金属酸化物粒子を含む部分酸化触媒を含む反応溶液に、放射線を照射することにより、バッチ法およびマイクロリアクターのいずれの方法によっても、ベンゼンから効率よくフェノールへ転換することが可能となる。

【符号の説明】

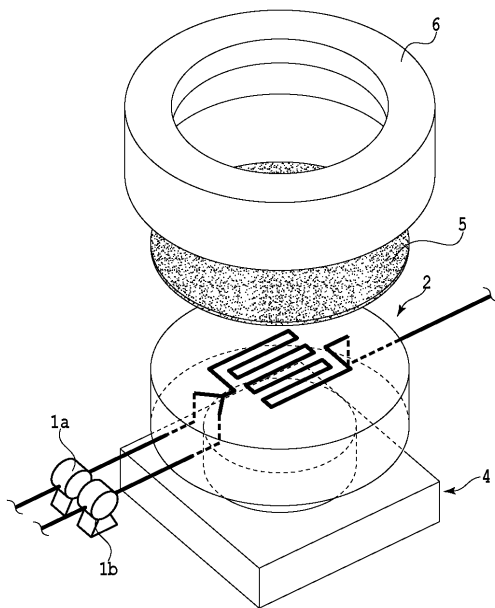
【0127】

1 a ポンプ部

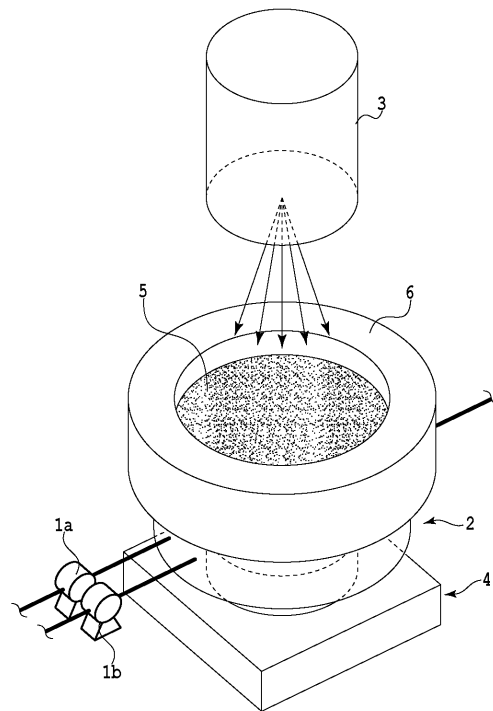
50

- 1 b ポンプ部
- 2 マイクロリアクター 流路部
- 3 電子線照射部
- 4 ペルチェ温度制御部
- 5 流路カバー
- 6 流路カバー押さえ

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 J	23/50	(2006.01)	B 0 1 J	23/50	X
B 0 1 J	23/52	(2006.01)	B 0 1 J	23/52	X
B 0 1 J	23/75	(2006.01)	B 0 1 J	23/75	X
B 0 1 J	23/89	(2006.01)	B 0 1 J	23/89	X
B 0 1 J	27/053	(2006.01)	B 0 1 J	27/053	X
B 0 1 J	27/25	(2006.01)	B 0 1 J	27/25	X
B 0 1 J	29/12	(2006.01)	B 0 1 J	29/12	X
B 0 1 J	31/04	(2006.01)	B 0 1 J	31/04	X
B 0 1 J	31/22	(2006.01)	B 0 1 J	31/22	X
B 0 1 J	35/02	(2006.01)	B 0 1 J	35/02	J
C 0 7 B	61/00	(2006.01)	C 0 7 B	61/00	D
			C 0 7 B	61/00	3 0 0

- (56)参考文献 特公昭40-007489(JP,B1)
 特開昭57-158731(JP,A)
 特開平03-178946(JP,A)
 特開昭51-075030(JP,A)
 特公昭45-036495(JP,B1)
 英国特許第00904697(GB,B)
 特公昭37-018181(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 7 C 3 7 / 6 0
 B 0 1 J 2 1 / 0 6
 B 0 1 J 2 3 / 4 2
 B 0 1 J 2 3 / 4 6
 B 0 1 J 2 3 / 5 0
 B 0 1 J 2 3 / 5 2
 B 0 1 J 2 3 / 7 5
 B 0 1 J 2 3 / 8 9
 B 0 1 J 2 7 / 0 5 3
 B 0 1 J 2 7 / 2 5
 B 0 1 J 2 9 / 1 2
 B 0 1 J 3 1 / 0 4
 B 0 1 J 3 1 / 2 2
 B 0 1 J 3 5 / 0 2
 C 0 7 C 3 9 / 0 4
 C 0 7 B 6 1 / 0 0
 DWPI (Thomson Innovation)
 Scopus