

I122

反応分離を用いたベンゼンの部分酸化による
フェノール合成システムにおける操作因子の影響

(名大院工) ○ (学) 竹内達矢・(正) 山田博史*・(正) 田川智彦

【緒言】

フェノールの主な合成法であるクメン法はエネルギー多消費や発熱制御、アセトンの併産などの問題を抱えており、改善が望まれている。そこで、ベンゼンを部分酸化することでフェノールを得る一段合成法の開発が注目されている。一段合成法の問題点として、ベンゼンが酸化に対して比較的安定な化合物であるため、生成物であるフェノールは二次的な酸化などの副反応をしやすいことが挙げられる。当研究室では、ベンゼンを酸化して直接フェノールを合成するプロセスにベンゼン-水相の液二相系での反応分離を用いる提案を行っている。本研究ではこのシステムの反応阻害因子について検討した。

【実験】

反応器は還元器、抽出器と接続されている。反応器の水相は還元器を通り循環している。有機相は抽出器を通り循環している。装置図を Fig.1 に示す。

【反応器(reactor)】触媒の VCl_3 は水溶性であり、反応は水相で起こる。水相に溶解したベンゼンが酸素酸化され、フェノールが生成する。生成物であるフェノールはベンゼン相に抽出される。(313K, 水 100ml, ベンゼン 100ml)

【抽出器(extractor)】有機相に抽出されたフェノールをナトリウムフェノキシドの形で反応系外の水相に抽出する。(313K, 水酸化ナトリウム水溶液 100ml, ベンゼン 100ml)

【還元器(regenerator)】高酸化状態で失活した触媒を還元触媒を用いて水素還元し再生する。(333K, 水 100ml) 還元触媒には 0.5%Pd/C(45g)を用いた。

これらの条件を標準条件とする。

【結果と考察】

標準条件では 50h 以降にフェノールの減少が観察された。抽出器水相のフェノール濃度の上昇が逐次酸化を促進する可能性を考え、反応開始時に水相にフェノール($2.9 \times 10^{-3} \text{mol}$)を加えた実験を行った。フェノール生成速度と生成量の最大値は標準条件とほとんど変わらず、50h 以降のフェノールの減少も同様に観察された。よって、抽出器中のフェノールの増加は、阻害効果とは関係がないことがわかった。

反応器に流通している O_2 が、逐次酸化などでフェノールの減少に関与している可能性を検証するため、50h の時点で O_2 の供給を止め、有機相の循環を停止する実験を行った。実験結果を Fig.2 に示す。循環停止後は、フェノール量は減少せず、一定に保たれてい

た。よって、反応器に供給された O_2 が有機相に溶解し、抽出器に運ばれることがフェノール量減少の原因の一つであることがわかった。

O_2 による抽出器への影響を検証するため、抽出器水相にフェノール($7.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)を加え、 O_2 を供給し、抽出器のみを運転する実験を行った。この実験でも、フェノール量は減少せず、一定に保たれていた。よって、フェノール量減少の原因は O_2 の供給だけではなく、複合的なものであることがわかった。

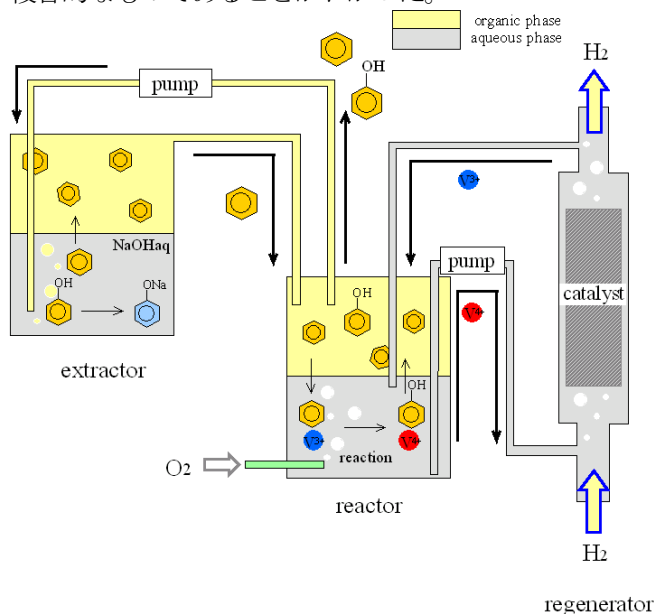


Fig.1 実験装置図

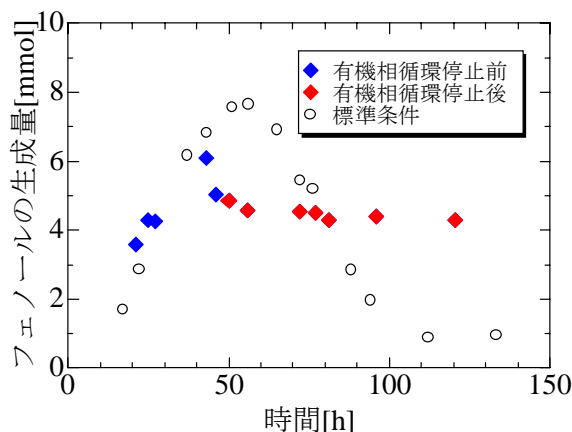


Fig.2 有機相循環停止実験の結果

E-mail:yamada@nuce.nagoya-u.ac.jp