

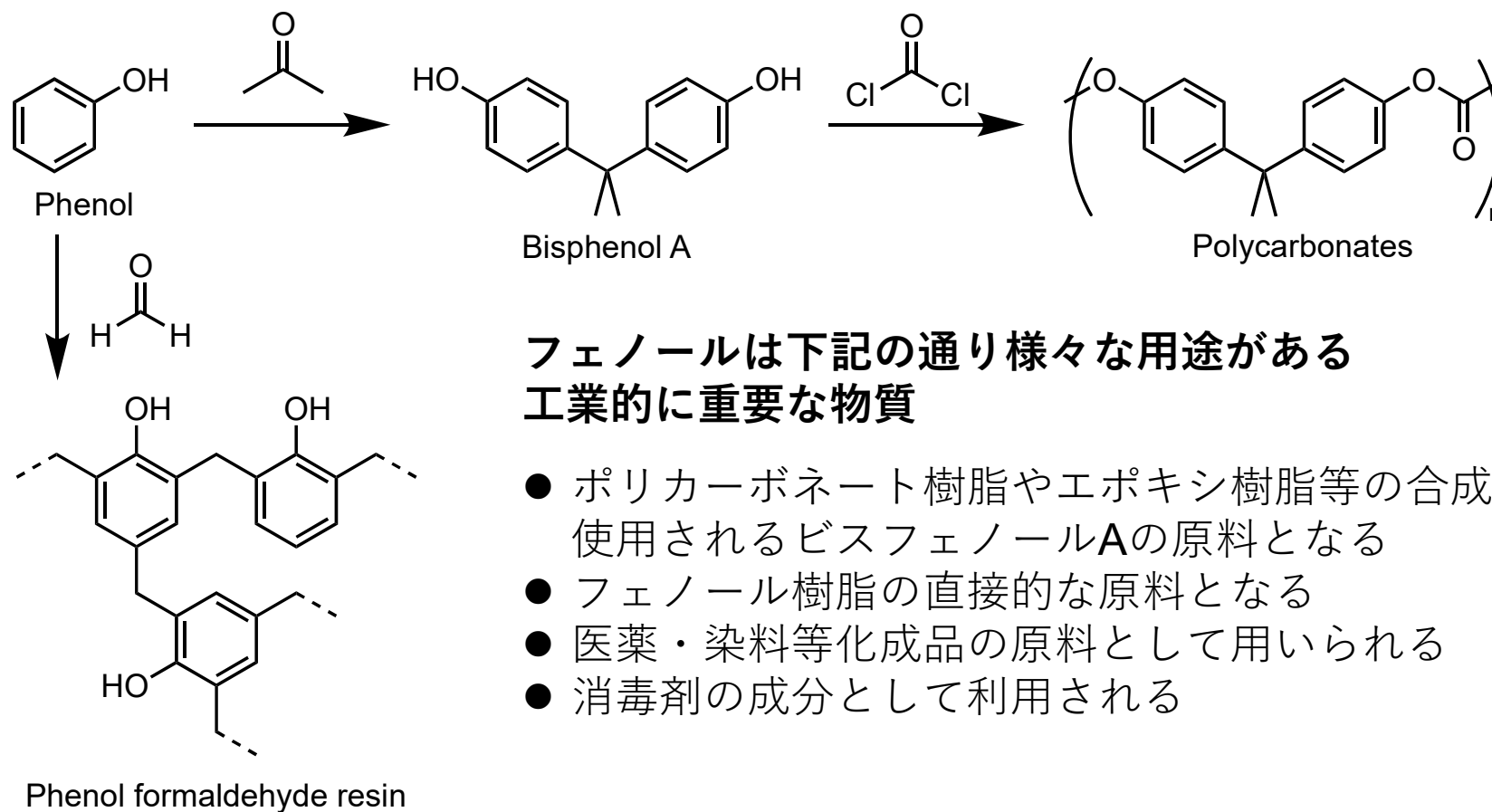
ベンゼンからフェノールを直接合成する 新しい触媒反応系

横浜国立大学 大学院工学研究院
機能の創生部門 助教
長谷川 慎吾

2025年6月10日

1

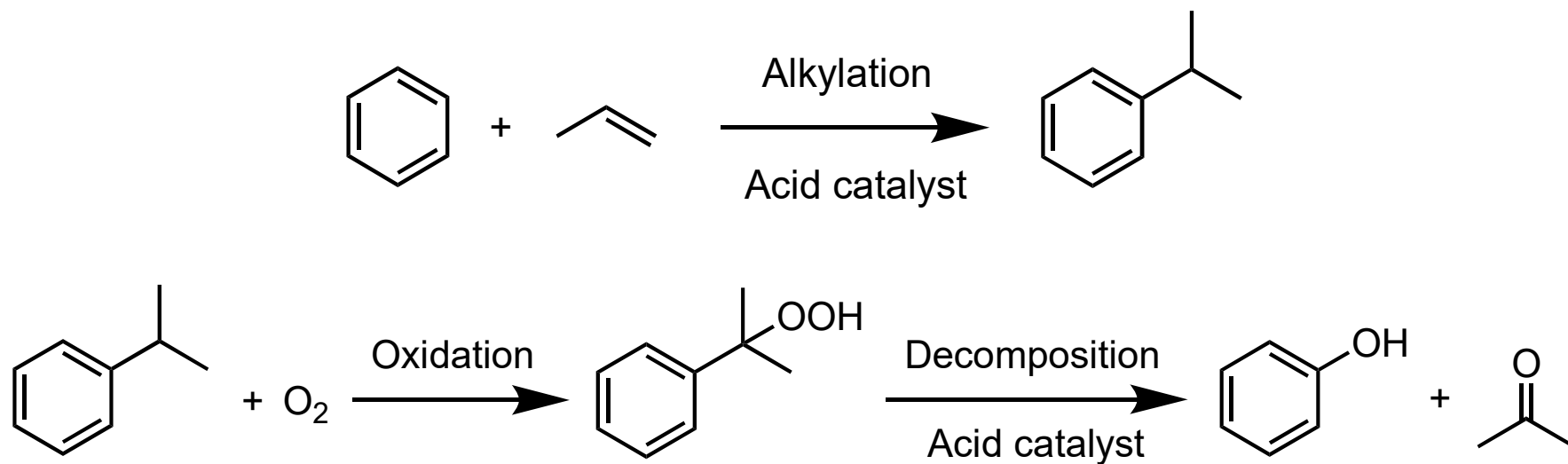
フェノールの重要性



**フェノールは下記の通り様々な用途がある
工業的に重要な物質**

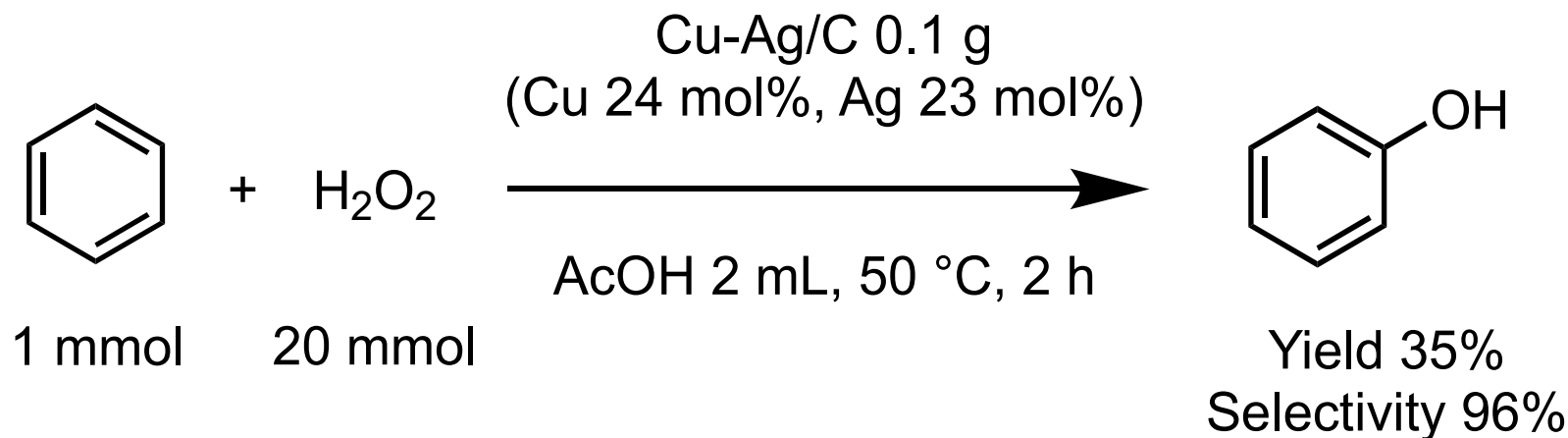
- ポリカーボネート樹脂やエポキシ樹脂等の合成に使用されるビスフェノールAの原料となる
- フェノール樹脂の直接的な原料となる
- 医薬・染料等化成品の原料として用いられる
- 消毒剤の成分として利用される

フェノールの一般的な合成法



フェノールの一般的な工業的製法であるクメン法は、ベンゼンのアルキル化およびクメンの酸化・分解からなる多段階反応

従来の一段階フェノール合成技術(1)

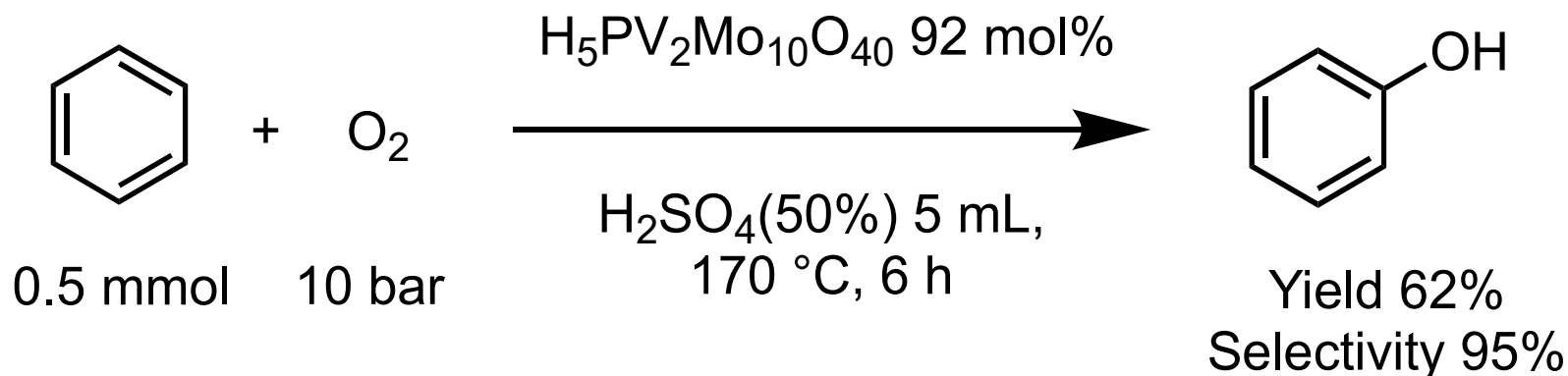


K. Tian, W.-J. Liu, S. Zhang, H. Jiang, *Green Chemistry* **2016**, 18, 5643-5650.

- Cu-Ag/Cを触媒、過酸化水素を酸化剤として、ベンゼンからフェノールを収率**35%**・選択性**96%**で生成。
- 金属あたりの触媒回転頻度は**0.4 h⁻¹**。

$\text{触媒回転頻度} = \text{生成物(mol)} / \text{触媒(mol)} / \text{時間 (h)}$
--

従来の一段階フェノール合成技術(2)



B. B. Sarma, R. Carmieli, A. Collauto, I. Efremenko, J. M. L. Martin, R. Neumann,
ACS Catalysis **2016**, 6, 6403-6407.

- ヘテロポリ酸を触媒とするベンゼンの酸素酸化によってフェノールが収率**62%**・選択性**95%**で生成。
- ヘテロポリ酸あたりの触媒回転頻度は**0.1 h⁻¹**。

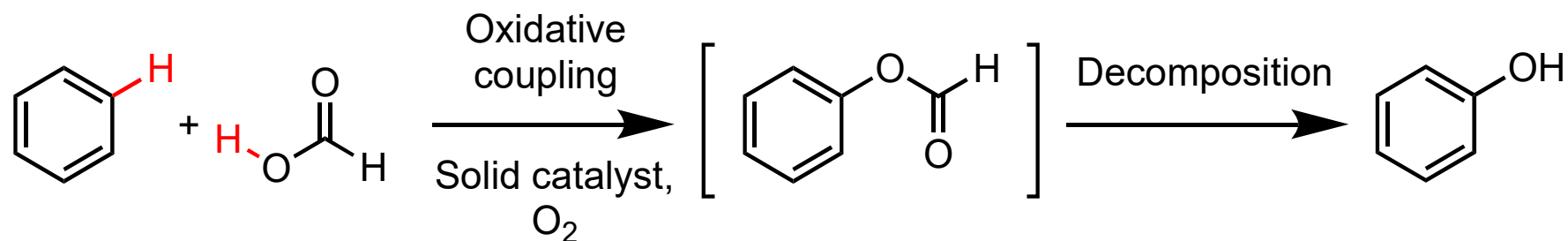
クメン法は多段階反応であり、量論量のアセトンも生成するという課題がある。

ベンゼンからフェノールを直接合成する従来技術においては

- 反応性が高く不安定な酸化剤を使用する必要がある
- 触媒回転頻度が低い (1 h^{-1} 未満)

と言った課題があり、**安定な化合物を用いてフェノールの直接合成を高効率に進行させる反応系**の開発が求められる。

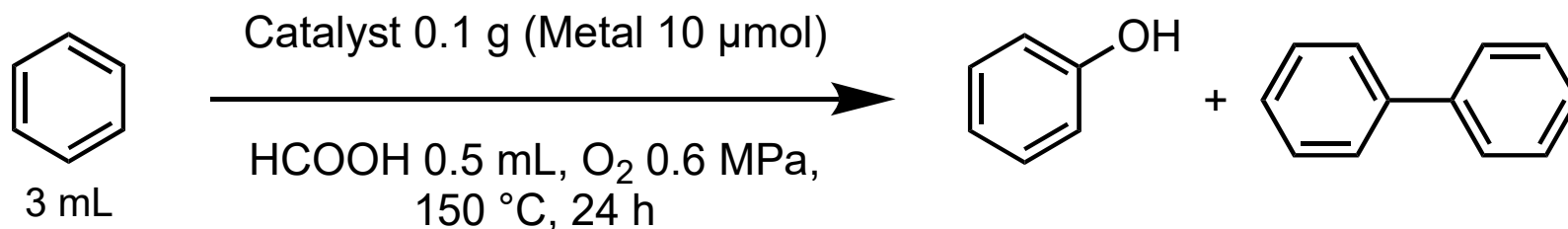
ベンゼン・酸素・ギ酸・固体触媒を用いる反応系を開発



ベンゼンとギ酸の酸化のカップリング反応によってギ酸フェニルが中間体として生成。ギ酸フェニルが速やかに分解することでフェノールが一段階で選択的に得られる。

- クメン法と比較して、本技術ではフェノールを一段階で得ることができる。
- 本技術において反応に用いるベンゼン・酸素・ギ酸・固体触媒はいずれも常温・大気下で安定であり、簡便に反応を実施可能なため、不安定な酸化剤を使用する従来法に対して優位性がある。
- Pd触媒を用いる反応系で触媒回転頻度62 h⁻¹を達成し、高効率なフェノール直接合成を実現。

担持金属触媒の有効性

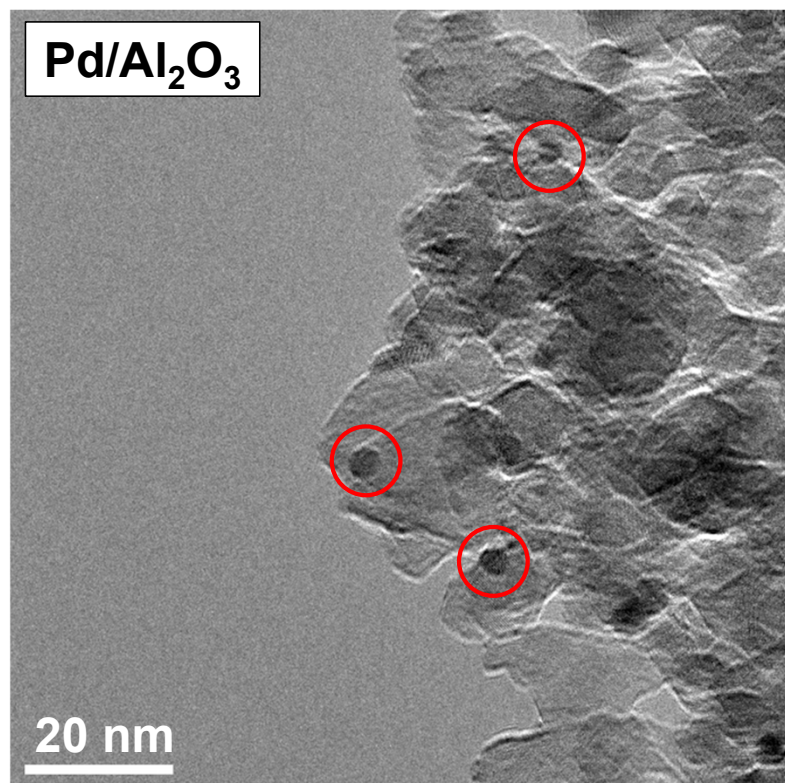


Entry	Catalyst	フェノール収量 (μmol)	ビフェニル収量 (μmol)
1	Pd/Al ₂ O ₃	245	7
2	Pt/Al ₂ O ₃	98	12
3	Ir/Al ₂ O ₃	65	26
4	Ru/Al ₂ O ₃	62	1
5	Rh/Al ₂ O ₃	33	2
6	Al ₂ O ₃	16	0

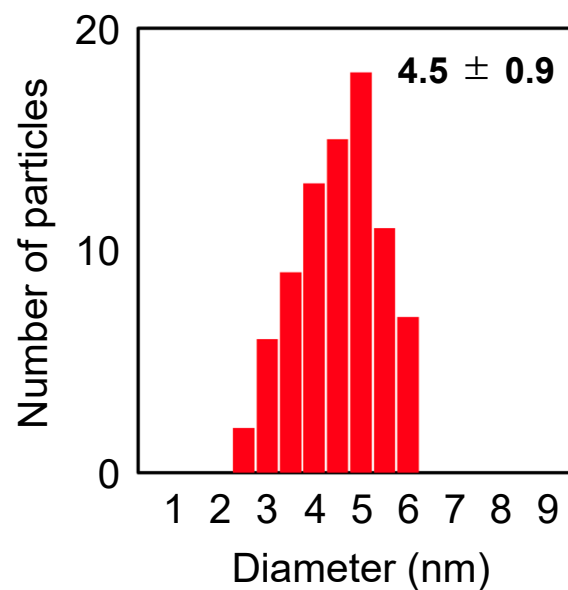
担持金属触媒が活性を示し、中でも**Pd**が特に高い活性を示した。

典型的な金属触媒の構造

透過電子顕微鏡像

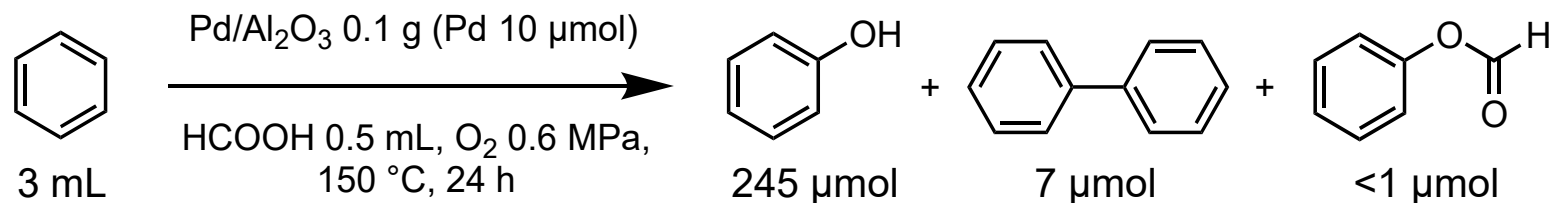


粒径分布

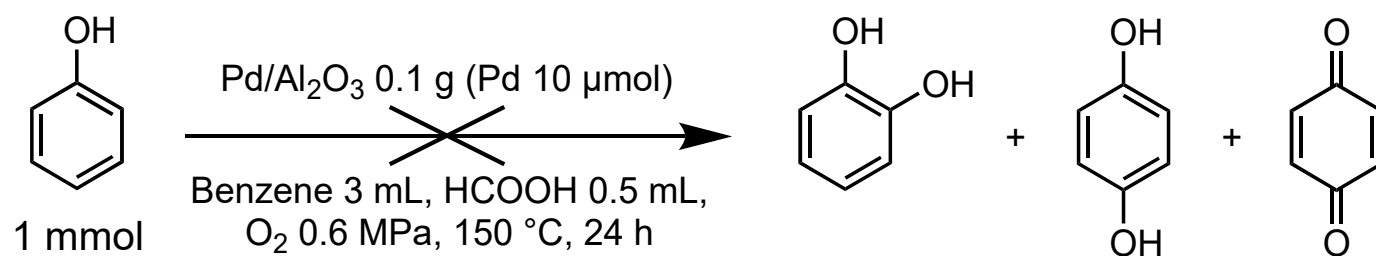


数nmサイズのPdナノ粒子が担体上に分散

本反応系の高い選択性

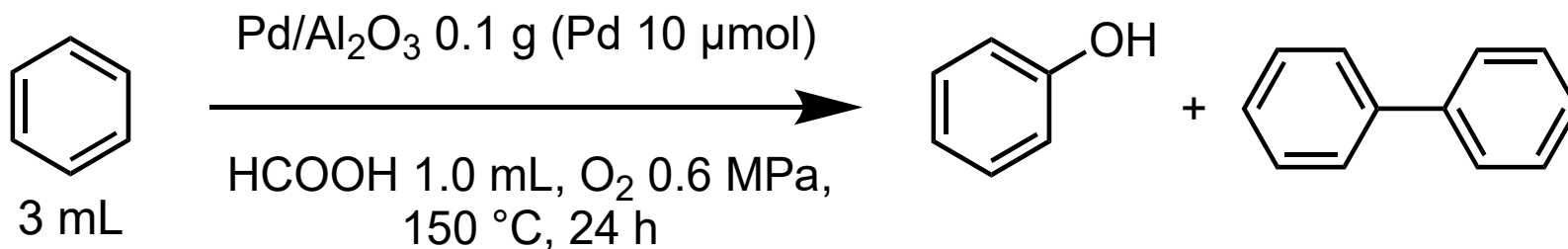


フェノール以外には少量のビフェニルおよび反応中間体であるギ酸フェニルのみが検出され、高い選択性が確認された。



一定量フェノールを添加して反応を開始しても、過剰酸化された生成物は確認されなかった。

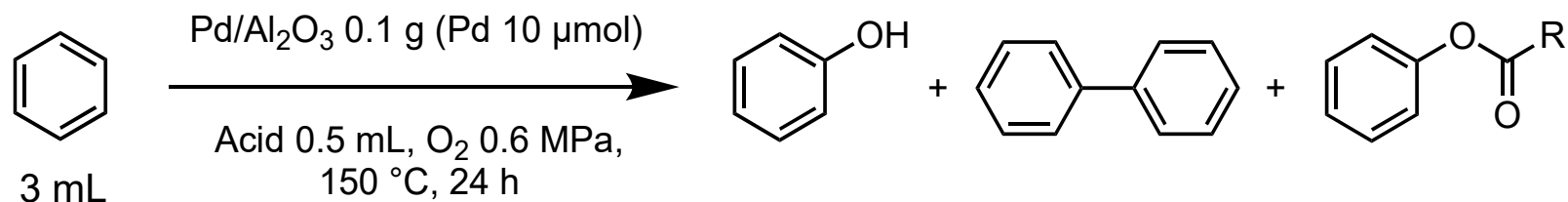
触媒・酸素・ギ酸の重要性



Entry	上記条件からの変更	フェノール収量 (μmol)	ビフェニル収量 (μmol)
1	なし	190	2
2	w/o catalyst	15	0
3	w/o O ₂	0	0
4	w/o HCOOH	1	8

触媒・酸素・ギ酸のいずれもフェノールの選択的生成に必須であることが確認された

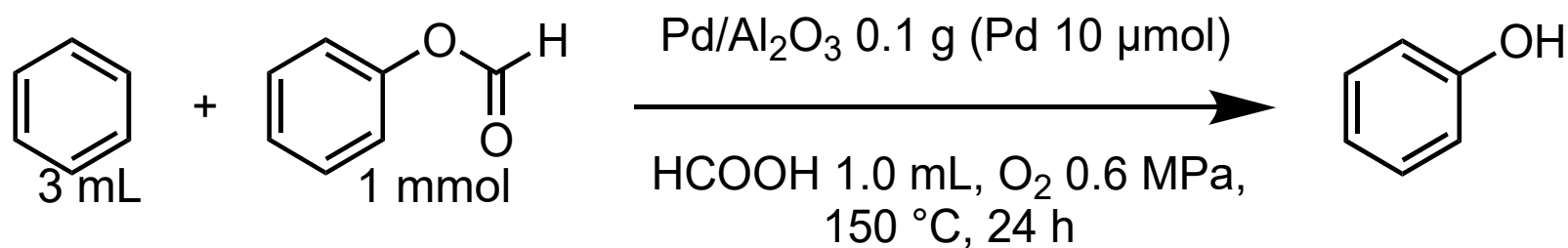
ギ酸の特異的効果



Entry	カルボン酸	フェノール収量 (μmol)	ビフェニル収量 (μmol)	エステル収量 (μmol)
1	HCOOH	245	7	<1
2	CH ₃ COOH	4	3201	67
3	CH ₃ CH ₂ COOH	10	778	107

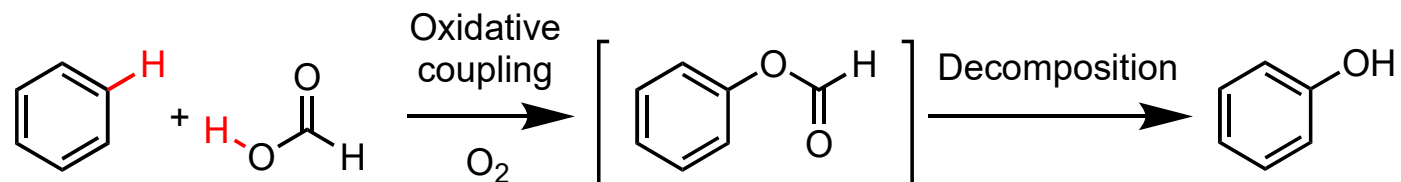
カルボン酸としてギ酸を使用した時に、特異的にフェノールの選択的生成が進行

フェノール生成の中間体

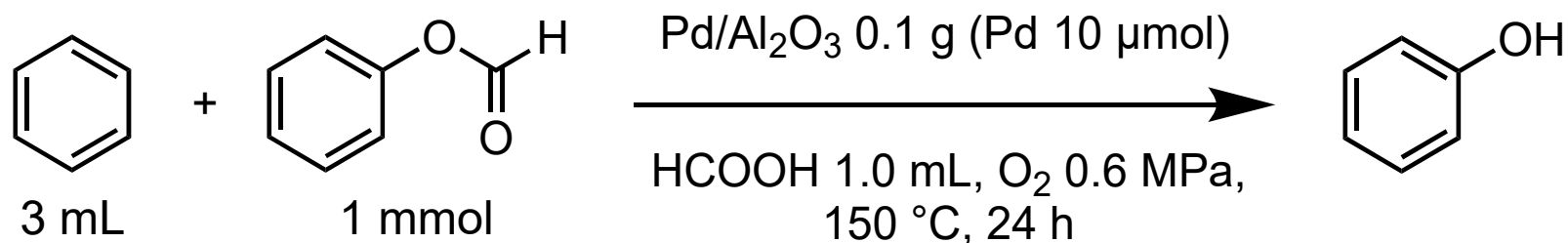


Entry	上記条件からの変更	フェノール収量 (μmol)
1	なし	1011
2	w/o phenyl formate	190

ベンゼンとギ酸の酸化カップリングで生じたギ酸フェニルが分解することでフェノールが生成する下記の機構が示された



ギ酸フェニルの分解条件

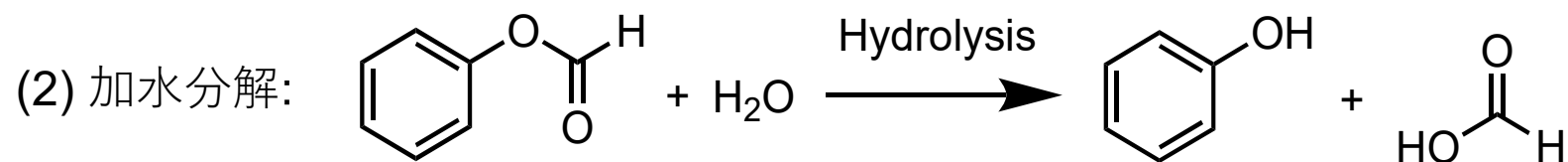
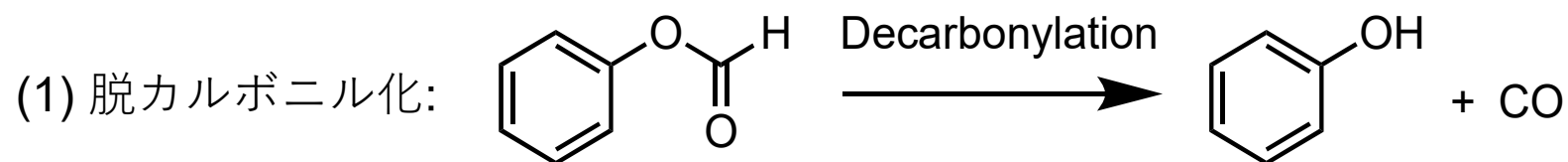


Entry	上記条件からの変更	フェノール収量 (μmol)
1	なし	1011
2	w/o phenyl formate	190
3	w/o catalyst	417
4	w/o O ₂	884
5	w/o HCOOH	2
6	AcOH instead of HCOOH	561

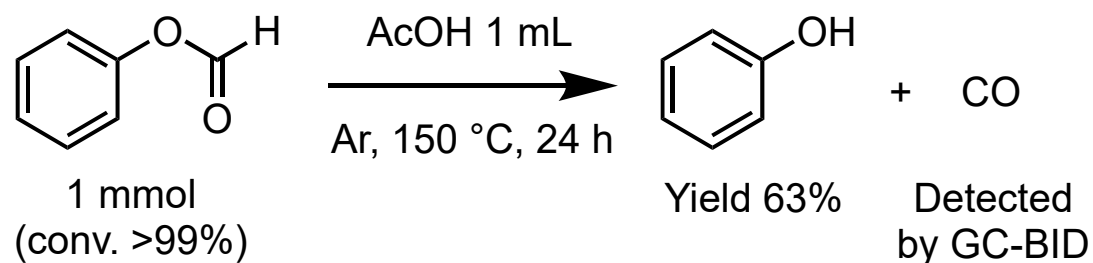
ギ酸フェニルの分解には触媒・酸素は不要である一方、酸性条件が必要

ギ酸フェニル分解の反応形式

可能性のある反応形式

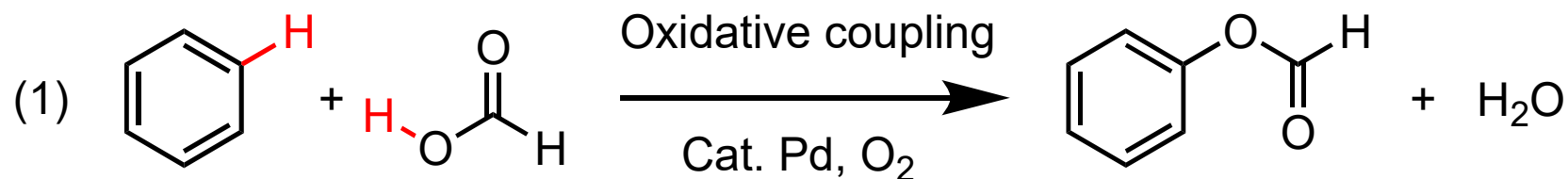


検証結果

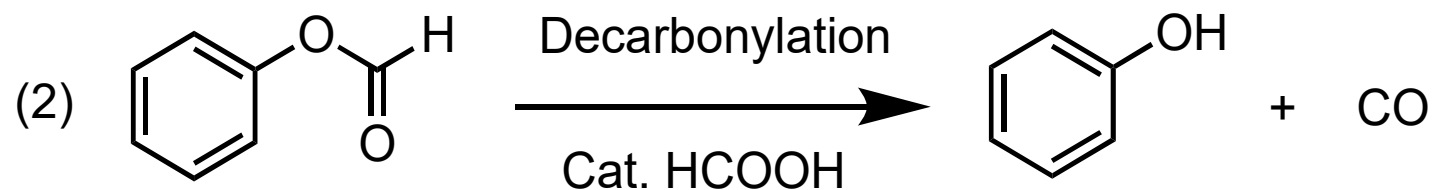


脱カルボニル化によって
ギ酸フェニルが分解

本反応系の動作機構

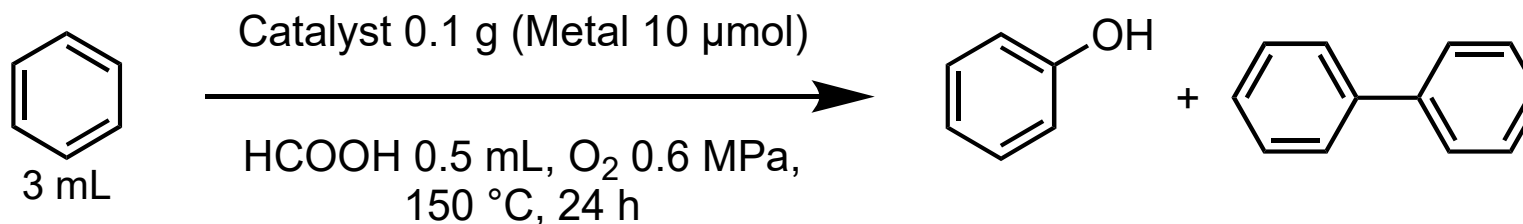


はじめに金属ナノ粒子を触媒とするベンゼンとギ酸の酸化のカップリングによってギ酸フェニルが生成



続いてギ酸を触媒とするギ酸フェニルの脱カルボニル化によってフェノールが生成

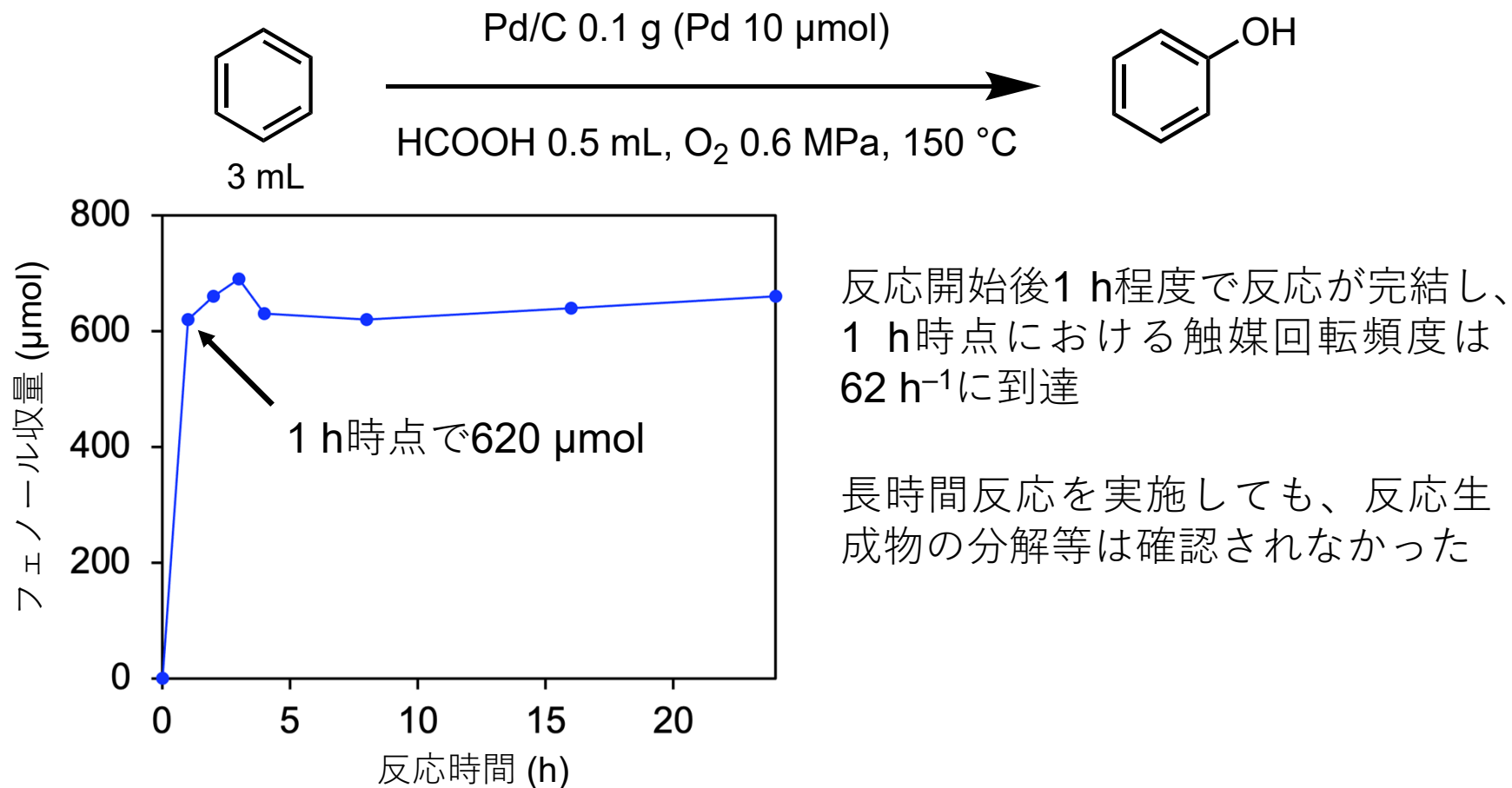
Pd触媒に最適な担体



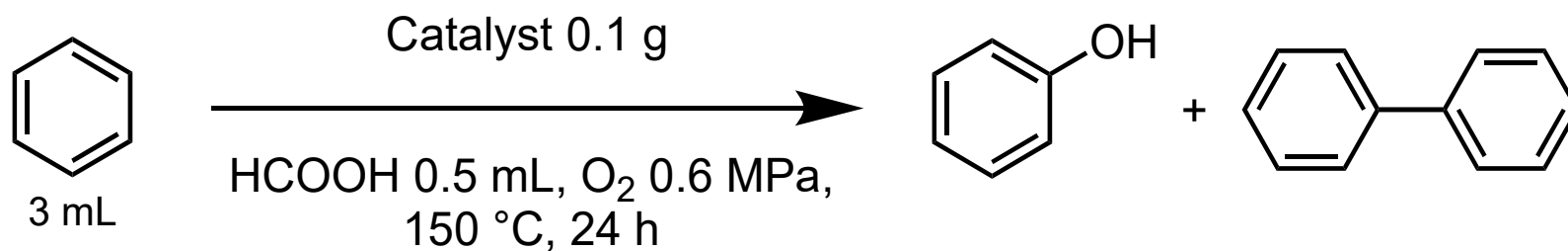
Entry	Catalyst	フェノール収量 (μmol)	ビフェニル収量 (μmol)
1	Pd/C	659	1
2	Pd/TiO ₂	324	2
3	Pd/SiO ₂	271	4
4	Pd/CeO ₂	264	3
5	Pd/Al ₂ O ₃	245	7
6	Pd/Hydrotalcite	165	2
7	Pd/MgO	72	4
8	Pd/ZrO ₂	54	20

Pd/Cが最も高い活性を示し、選択性も良好であった。

反応速度



炭素触媒の有効性



Entry	Catalyst	フェノール収量 (μmol)	ビフェニル収量 (μmol)
1	活性炭	624	1
2	導電性カーボンブラック A	452	3
3	導電性カーボンブラック B	366	2

炭素材料も高活性な触媒として機能することが明らかとなった

想定される用途

本技術はフェノールの新しい製造法となることが期待される

実用化に向けた課題

- ベンゼン転化率の向上が望まれる
- 反応中の気相組成・圧力変動を明らかにする必要がある
- 大きなスケールでの反応について検討が必要

基礎研究（～2027年）

- ベンゼン転化率（フェノール収率）の向上
→触媒活性低下原因の究明および除去方法の検討
- 製造プロセスコスト削減のためのターゲットの把握
- スケールアップ

共同研究・競争的外部資金獲得により研究の加速を図りたい

実用化検討（2027年以降）

パイロットプラントでの実証試験

企業への期待

- フェノールの製造技術に関するニーズ、実用上の課題、および具体的な要求性能についての情報提供
- 大きいスケールでの反応試験の実施

PRポイント

- 本技術は常温・大気下で安定な化合物を用いて簡便に反応を実施可能なため、実用的な一段階フェノール合成技術になることが期待される。
- 技術指導・サンプル提供等に対応可能

- 発明の名称 フェノールの合成方法
- 出願番号 特願2025-33931
- 出願人 国立大学法人横浜国立大学
- 発明者 長谷川 慎吾、本倉 健、鈴木 悠介

横浜国立大学
研究推進機構 産学官連携推進部門
産学官連携支援室

TEL 045-339-4450

e-mail sangaku-cd@ynu.ac.jp