フェノール製造プロセスの推移

篠 原 好 幸*

Development in Manufacturing Process of Phenol

Yoshiyuki SHINOHARA*

Phenol is an intermediate compound which finds its important use as the raw material for manufacturing synthetic resins, synthetic fiber, agricultural chemicals, surface active agents, etc. and today the world's annual consumption of phenol has reached approximately 3 million tons.

This compound was first isolated from coal tar by F.F. Runge in 1834 and with the development of organic chemical industry in the latter half of 19th century, the demand for phenol increased appreciably, which in turn prompted various studies to develop processes for synthetic phenol. The first of such processes was the Sulfonation Process which is still in use by some plants operating on a small scale.

During World Wars I and II, phenol was utilized in large quantities as the raw material for producing military explosives. It was during this period that the Sulfonation Process was further improved and such other processes as Chlorination Process and Raschig Process were first commercialized.

With the growth of petrochemical industry after World War II, Cumene process was developed, which now accounts for approximately 80% of the world's phenol production.

Thereafter, phenol syntheses were attempted by such methods as toluene oxidation via benzoic acid and oxidation of cyclohexane, which, however, have been subsequently abandoned.

Either of these methods is more or less complicated and requires considerable utility consumption. Although it is theoretically possible to obtain phenol by oxidation of benzene which is in fact considered the most simplest form of phenol synthesis, but none of these methods have been found economically justifiable. It is indeed hoped that a much more simple method be developed in view of the importance of phenol as an important basic chemical.

1. 概 説

フェノールは合成樹脂、合成繊維、農医薬、界面活性剤等の原料中間体として有機化学工業における重要な基礎物質の一つである。現在全世界で約300万トン以上使用されている。フェノールはF.F. Rungeによって1834

* 三井石油化学工業株式会社研究調査企画部 ()

* Mitsui Petrochemical Industry Ltd., Co. Research Management Dept. Assist. Director ()

年コールタール中より発見され、Karbolsäure(石炭酸)と命名された。19世紀後半における有機化学工業の発達にともない、フェノールはコールタール中のタール酸より分留により工業的に製造されるようになった。フェノール誘導体の伸張はタール分留のみによる供給に不足をきたし、合成法が研究され、ベンゼンスルホン化法(硫酸法)が1890年代にドイツで企業化された。フェノールは軍用火薬ピクリン酸の原料としても大量使用され、第1次、第2次大戦において合成フェノール工業は急速に拡張され、硫酸法の改良、塩素化法の企業化等の技術的

な発達を促した。第2次大戦中アメリカで発達した石油化学工業はフェノール合成法にも原料、技術の面で大幅な進展を遂げ、ラッシヒ法の工業化、クメン法の発見、工業化技術の完成、トルエン法の企業化と目覚ましい展開を見るに至った。

現在全世界のフェノールは90%以上が合成法により供給され、コークス炉ガス、コールタール、石油よりの回収いわゆる天然フェノールは10%以下である。また合成法の80%はクメン法によって生産されている。

本稿はフェノール合成法の概略について歴史的に振り返り、技術的経済的問題についても述べたい。

2. フェノール合成法の変遷 第2次大戦後クメン法の出現によってフェノール合成技術は一大飛躍をとり、わが国においても昭和33年三井石油化学工業(株)が年産1万2千トンのクメン法を採用後徐々に硫酸法の転換が進み、昭和51年現在わが国の合成フェノール生産能力約33万トン/年中約5万トン/年弱が硫酸法であるが、これらはほとんど休止中で、クメン法が主流をなしている。国際的にもクメン法が前述の如く主流をなしているが、より合理的な方法の研究は依然として続けられている。今日までのフェノール合成法の歴史的発展を次に述べる。

・1834年 F.F. Runge がコールタール中より発見、石炭酸と命名

・1859年 Gerhardt はコールタール蒸留法による大規模製造を開始、フェノールと改名

・1890年代、ドイツでベンゼンの硫酸化、アルカリ溶融法によるフェノール合成が工業化された。本方式は第1次世界大戦中軍用火薬の原料フェノール確保のため大規模工業となった。

・1914年 Meyers, Bergius らによって塩素化法合成ルートが考案され、1924年米国のDow社により実用化された。

・1930年 W. Pahl 等によりラッシヒ法が發明された。

・1937年 ラッシヒ法が米国のHooker社により企業化された。

・1944年 Hock, Lang 等はクメンヒドロペルオキシドが硫酸によりフェノールとアセトンに分解することを発見した。

・1945年 Distillers社(英国、現B.P. Chemical社)とHercules社(米国)がクメン法の基礎および工業化研究を開始し、共同開発へ発展した。

・1953年 カナダのShawinigan Chemical社はDistillers-Herculesの技術によりクメン法フェノール、

アセトン製造工場の操業を開始した。

・1960年 Scientific Design社(米国)がシクロヘキサノール脱水素法を発表。

・1961年 Dow社(米国)のトルエンを原料とする安息香酸脱炭酸法フェノール工場が操業を開始した。以上が年代順にみたフェノール合成法の工業化された技術である。一方フェノール類は芳香族アミンのジアゾ化、加水分解によっても生成し、アニリンよりフェノール、トルイジン類よりクレゾール類が得られる。またベンゼンを酸素にて直接酸化によりフェノールを合成することは熱力学的には可能であり、多くの研究がなされている¹⁾。しかしながらベンゼンは構造的に極めて安定であり、C-H結合エネルギーは102 kcal/molと大きいいため、直接酸化は気相では600°C以上の高温か、アルミナ、五酸化バナジウム等の酸化触媒等を用いるか、酸化促進剤の使用が考えられ、各種添加物も研究されている¹⁾。液相酸素酸化については塩化チタン^{2,3)}、銅塩、鉄塩触媒⁴⁾とする反応が報告されている。これらはいずれも転化率は低く、ビフェニル、カテコールやギ酸、酢酸等の副反応や分解による生成物が多く、そのためフェノール選択率も悪く工業的に利用できる方法は見出されていない。ベンゼンを飽和した水溶液に放射線を照射するか、さらにその溶液に酸素を吹き込むことによりフェノールが生成するが^{5,6)}、フェノールがさらに酸化されてカテコール、ハイドロキノン、脂肪酸類等が生成する。

Fe²⁺触媒⁷⁾あるいはCu²⁺触媒⁸⁾との共存下で過酸化水素酸化してベンゼンよりフェノールを得ているが後者はビフェニル、カテコール等副生物の生成は前者より少なくなく、フェノール選択率は高くなるが触媒を過剰に存在させる必要がある。この反応はFe²⁺は過酸化水素をOH⁻とOHラジカルに解離してFe³⁺となり、生成したOHラジカルがベンゼンと反応することにより進行する。そのためFe²⁺の濃度を一定にし生成フェノールを系外に逸早く取り出すことにより、さらにフェノールが酸化されることを防ぎ、反応率、選択率を上げるため、過酸化水素との反応でFe³⁺になったものを電解還元し、生成フェノールをベンゼンで抽出して系外に取り出し、蒸留によりベンゼンを電解槽に還流する巧妙な方式が報告されている⁹⁾。これらの研究は現段階においては経済的に既存のフェノール合成法に比肩しうるものはないが、既存プロセスはそれぞれ相当複雑であり、各種の副原料を必要とし、副生物も多いので省資源、省エネルギーの立場よりさらに勝れた技術が生まれることを期待したい。

3. 各製造法の概要

3.1. スルホン化法 合成フェノールの古典的な方法で各種の考案がなされ、各国で近年まで本法が主流であった。

スルホン化法の反応は次の4工程よりなりたっている。

(1) スルホン化

(2) 中和

(3) アルカリ溶融

(4) 酸析

スルホン化反応は平衡反応で、その機構は2段階よりなり、第2段階が律速となる¹⁰⁾。

この反応ではジフェニルスルホン、ベンゼンジスルホン酸等が副生する。

ベンゼンのスルホン化は硫酸濃度 80% 付近で反応が平衡となる。工業的には 98% 硫酸、発煙硫酸等が使用され、生成する水をベンゼンとの共沸を利用して除去するため、ベンゼンの還流下に反応を行なう。古典的には反応は回分法で理論量の倍の硫酸を用い廃硫酸は濃縮使用されたが、近年では多段連続式かきませ機つき反応槽で 100~150°C で反応を行ない、硫酸は約 97% が反応する。中和はカセイソーダまたは亜硫酸ソーダで行ない、少量生成するボウ硝を分離後濃縮してアルカリ溶融する。溶融は 70% カセイソーダを用い、300°C 以上で行ない、生成ナトリウムフェネートは水で急冷後中和工程で発生する亜硫酸ガスでフェノールを酸析する。

全工程を要約すると次の化学量論的關係になり、フェノールと当モルの亜硫酸ソーダが副生する。また *o*-, *p*-フェニルフェノールが少量生成する。

わが国では三井東圧化学(株)と宇部興産(株)に本法のプラントがある。

プロセスフローを 図 1 に示す。

3.2. 塩素化法 本法は 1914 年 Meyer らにより発表されたが、高温高压による加水分解、耐蝕装置の開発等の困難性により、Dow 社で Hale, Britton^{11,12)} らの技術によって工業化されたのは 1924 年である。また独自

Fig 1 Sulfonation Process^{8,40)}

の技術で旧 I.G. (独) が工業化し, I.C.I. (英) はクメン法が稼動を始めた 1965 年末まで本法による生産が続けたが, 今日では Dow 以外は小規模プラントが Bayer (独) インドにある。

本方式は次の 3 工程よりなりたっている。

(1) 塩素化

(2) 加水分解

(3) 中和

ベンゼンの塩素化速度はクロルベンゼンのジクロルベンゼンへの速度の約 8.5 倍, クロルベンゼンのジクロル化はジクロルベンゼンのトリクロル化の約 30 倍である¹³⁾が, ジクロルベンゼンの副生を抑えるためベンゼン過剰下に塩化鉄触媒を用い, 60~80°C で行なう。塩素化反応生成物は未反応ベンゼン 30~50%, モノクロルベンゼン 30~50%, ジクロルベンゼン 3~10% よりなり, カセイソーダで洗浄した後各成分に分留する。ジクロルベンゼンの異性体分布は反応温度により異なるが, 一般に *p/o* 比は 2~3/1 である。

加水分解はクロルベンゼンに対し 2 ないし 2.5 モルのカセイソーダを用い, 370°C 約 300 kg/cm² の加圧下に行なわれ, パイプ反応管が使用される。加水分解反応は脱塩化水素により生成する Benzyne が中間体となって進行する¹⁴⁾。そのためフェニルフェノール, ジフェニルエーテルが次の機構で生成すると考えられる。

反応は 360°C 以下ではジフェニルエーテルの生成が多い。加水分解反応で生成したジフェニルエーテルを分離した後ナトリウムフェネートは塩酸で中和酸析し, 脱水蒸留, 脱塩後精製される。

本プロセスは主原料はベンゼンのみで, 塩化水素, カ

セイソーダは生成する塩化ナトリウムを電解工場に循環することによって確保するため, 少量の補給のみでよいが, 電解設備が必要である。

図 2 にプロセスフローを示す。

Fig. 2 Chlorination Process¹⁵⁾

3.3. ラッシュヒ法 前節の塩素化法の改良法で, 塩素化は塩酸を用いてオキシクロリネーション法で行ない, 加水分解は触媒の存在下に水で高温下に行なう。

本プロセスは Dr. F. Raschig G.m. b. H. (独)¹⁵⁾ の W. Prahl らにより発明され, Hooker (米)¹⁶⁾ により開発, 工業化された。U.C.C. (米) その他でもクメン法に切換わるまで本法は活躍したが, 現在は休止中とのことである。

本合成法は次の 2 工程よりなる。

(1) オキシクロリネーション

(2) 加水分解

ベンゼンは塩酸とは通常の条件下で反応しないが, 400°C 以上の高温下に酸素を共存させると塩素ガスが発生し, 塩素化される。ただしこの場合生成する水で加水分解されてフェノールが生じ, 生成フェノールは直ちに

塩素化され、ベンゼンの燃焼も起る。ラッシュヒ法はオキシクロリネーションに銅塩を主とする触媒を用いることにより反応温度を250°Cに引き下げ、塩素化の選択率を90%以上に上げることに成功した。反応は2価の塩化銅が塩素の授受を行なって次の機構で進行する¹⁷⁾。

オキシクロリネーションによるベンゼンの塩素化反応は転化率を上げるに従いジクロロベンゼンが増加するため、約10%の転化で循環量を多くとり、選択率を90%以上に保つ。反応は酸化を伴うため大きな発熱反応となる。そのため反応器は多層型固定床を用い、各層に冷空気またはベンゼンを吹き込むことにより反応温度を維持する。

加水分解反応は銅およびⅧ族元素を含むリン酸カルシウム触媒を用い500°C付近で水蒸気で行なう。反応は前節に述べた Benzyne を経由する機構によると考えられる。また、この反応も選択率を高く保つため転化率を10~15%と低くする。本反応の副生物としてジフェニルエーテル、ジフェニル、ジベンゾフラン等がある。反応を500°C付近で行なうため触媒の劣化が激しく数時間ごとに触媒再生を行なう。また高温であるため水性ガス反応が併発し、生成する水素によりジクロロベンゼンもフェノールへ転化する。

加水分解反応生成物は冷却後水洗塔で生成する塩酸を回収、塩素化へ循環し、フェノールを含むクロロベンゼンは温水抽出によりフェノールを抽出後、加水分解工程へ再循環される。フェノール水溶液はベンゼンによりフェノールを逆抽出し、分留により製品フェノールを得る。

Fig. 3 Raschig Process²¹⁾

図3にプロセスフローを示す。

3.4. クメン法 H. Hockらは炭化水素の自動酸化および生成する過酸化物の研究中クメンヒドロペルオキシド (CHP) が酸によりアセトン、フェノールに分裂することを発見した¹⁸⁾。Distillers 社¹⁹⁾はこの情報に基づきクメン法フェノール製造技術の開発を1945年に開始したが、Hercules 社もほぼ時を同じくして始め、両社は共同研究体制をとり、1953年最初のプラントがカナダに建設された。その後幾多の改良を重ね現在に至っているが、その結果今日のフェノール合成法の大部分が本方式によっている。一方クメンは第2次大戦中航空ガソリンの高オクタン価用にアメリカにおいてベンゼンをプロピレンでアルキル化することにより大量生産され、技術的にも確立していた。またクメンの酸化による CHP の製造は大戦中大量必要となった合成ゴム SBR の重合触媒として生産されていた。これらの背景により大戦後のクメン製造設備の遊休と、副原料として空気および微量の酸、アルカリのみによってフェノール、アセトンを製造しうる経済性が本法の開発に拍車をかけたものと思われる。

本プロセスの主反応はアルキル化、酸化、酸分裂である。

(1) アルキル化

(2) 酸化

(3) 酸分裂

アルキル化は塩化アルミ-塩化水素系Friedel-Crafts触媒を用いる液相法、固体リン酸触媒を用いる気相法があり、両者とも95%以上の収率でベンゼン、プロピレンよりクメンを得ることができる。

クメンの酸化反応は典型的なフリーラジカル連鎖反応機構により自動酸化される。反応機構に関しては数多くの総説があるので参照されたい²⁰⁾。工業的には空気または酸素を用い90~130°Cで液相常圧、またはわずかに加圧して行なう。反応は1槽または多槽直列で

連続的に行なわれるため、多量存在する CHP が開始剤となるため別途開始剤を添加する必要はない。クメンは 3 級炭素を有するため極めて酸化され易い。または CHP は比較的熱に安定であるが、一部は反応中 CHP の解離により生成したアルコキシラジカルがジメチルフェニルカルビノールになる。また CHP のラジカル分解によりアセトフェノン、脂肪酸が生成する。

酸化は一般に生成物中の CHP 濃度 15~30% の間で行なわれ、酸化速度は温度、CHP 濃度、酸素分圧等により変化する。CHP 収率は CHP 濃度、反応温度により異なるが一般的には 90% 以上である。生成する有機酸は酸化反応を阻害するのでアルカリ水溶液を添加する場合がある。

酸化生成物は酸分裂工程にける前に濃縮され、回収未反応クメンは酸化工程に再循環する。濃縮度は酸分裂工程の方式によって異なるが一般的には 65~85% CHP になるよう減圧下に多段濃縮される。

酸分裂は通常硫酸触媒で均一相下に 60~90°C で行なわれる。反応は約 400 kcal/CHP, kg とばう大な発熱を伴うため生成アセトンの蒸発還流による熱除去を行なうかきまぜ機つき槽型反応器か、外部冷却による熱交換器型反応器が使用される²¹⁾。酸分裂はイオン連鎖機構により起こりプロトンの付加により中間体としてオキシニウムコンプレックスを形成して進行する²²⁾。通常の条件下では反応は極めて短い時間に完結する。

分裂反応では CHP と共存するジメチルフェニルカルビノールは脱水されて α -メチルスチレンとなり、ついで大部分はフェノールと縮合してクミルフェノールとなる。この反応の転化率はほぼ 100% でフェノール選択率

は 90% を超える。生成物はアルカリで中和後脱アセトン、脱タールした後フェノール精製蒸留にかけられる。フェノール留分中に存在するクメン、 α -メチルスチレン等の不純物は水蒸気蒸留²³⁾またはジエチレングリコールによる抽出蒸留²⁴⁾あるいは触媒処理²⁵⁾により除去される。タールは熱分解により α -メチルスチレン、フェノール、アセトフェノンが回収される。 α -メチルスチレンは精製して利用するか、水素化してクメンを回収する。

クメン法は B.P.C.-Hercules 法²⁶⁾、UOP²⁵⁾-SIR 法、I.C.I. 法、Allied 法等がある。中でも B.P.C.-Hercules 法は全体の 50% を超え、わが国では基本的に B.P.C. 法のみで、三井石油化学工業 (株) に 15 万トン/年、3 万トン/年の 2 プラントと三井東圧化学に 10 万トン/年のプラントが稼動している。

図 4 にプロセスフローを示す。

Fig. 4 Cumene Process²⁹⁾

3.5. トルエン法 本法は出発原料にベンゼンを使用しない唯一の方法である。プロセスはトルエンを酸化して安息香酸とし、次いで安息香酸の脱炭酸によりフェノールへ転化する 2 反応よりなる。

(1) トルエンの酸化

(2) 安息香酸の脱炭酸

トルエンの酸化は Co 触媒を用い 3~5 kg/cm² の加圧下 150℃ 付近で空気により行なわれる。トルエンの酸化はフリーラジカル連鎖機構で進行し、安息香酸の他ベンジルアルコール、ベンズアルデヒド等が副生する。

Dow 法では可溶性コバルト触媒をトルエンに対し 0.1~0.3 wt% 用いトルエンの還流下に酸化を行なう。転化率約 40% で安息香酸収率は約 90% である²⁷⁾。

安息香酸の脱炭酸反応は銅、マグネシウム触媒を用い 230℃ 付近でわずかに加圧下液相で空気吹き込みにより行なわれる。この反応では銅(II)-ベンゾアートが重要な中間体となり、熱分解によりベンゾイルサリチル酸を経由してフェノールになる²⁸⁾。

熱分解により生成した銅(I)-ベンゾアートは原料安息香酸と酸素により銅(II)-ベンゾアートに酸化される。生成するフェノール、水は反応塔々頂より安息香酸とともにフェノール精製系に送られる。反応塔々底よりタール分を取り出し、触媒は熱水抽出されて反応塔に循環する。脱炭酸反応率は約 90% である。

本プロセスは Dow 社の米国、カナダの 2 工場とオランダの D.S.M. 社で合計約 14 万 t/年の工場が稼動中であるが、Dow 社は 18 万 t/年のフェノール工場増設にあたってはクメン法を採用した。

プロセスフローを 図 5 に示す。

Fig. 5 Dow Toluene- Process⁴⁰⁾

3.6. シクロヘキサン法 この方式はベンゼンの水素化によりシクロヘキサンとし、シクロヘキサンを酸化してシクロヘキサノール、シクロヘキサノン合成、それらを脱水素してフェノールを製造するプロセスである。Halcon International Inc.-Scientific Design

(米)の発明開発せる方法で、オーストラリアの Monsanto 社で約 2 万トン/年のプラントを建設したが、現在同社はクメン法に切換えられている。理由は不明であるが工業化は不成功に終わったものと思われる。

本合成法は次の 3 反応により成立

し、水素化に必要な水素は脱水素反応により生成する水素の再循環によるため、補給用の水素を少量必要とするのみで、原料はベンゼン、空気のみで、完成すれば極めて有利な方法となる。

1. 水素化

2. 酸化

3 脱水素

ベンゼンの水素化は古くから研究され数多くの総説がある^{29, 30)}ので参照されたい。工業的にはナイロン原料の出発物質として重要なシクロヘキサンの製造のため、数多くの考案がなされ、ニッケル-珪藻土³¹⁾、白金-アルミナ³²⁾、を始め各種の触媒や反応熱除去 (180℃ で約 50 kcal/ベンゼン mol) のためジャケント付反応層、内部冷却管、外部循環冷却、シクロヘキサン循環による反応量の制限等の手段が講じられている。

シクロヘキサンの酸化はナイロン原料 ϵ -カプロラクタム、アジピン酸等の中間体シクロヘキサノール、シクロヘキサノンの製法として重要である。反応は液相加圧下 100~200℃ 間でナフテン酸コバルト³³⁾、ホウ酸類³⁴⁾を触媒とし、選択率を 80~90% に保つため転化率を 10% 前後に抑える。シクロヘキサンは蒸留して再循環する。

シクロヘキサノール、シクロヘキサノンの脱水素は白金-カーボン触媒で常圧下 300~385℃ 間で行なわれ、最高 96% の収率でフェノールが得られるといわれる³⁵⁾。プロセスフローは現存するプラントがないので割愛するが、文献参照されたい³⁷⁾。

4. 結 び

前節までにフェノール製造法の概要を年代順にふり返ってきたが、それらを現時点で同列に論ずることはいささか軽率であろう。しかし一応それぞれの問題点を述べ参考の資としたい。

硫酸法は最初の合成法で最も歴史の長い方法であるが発煙硫酸または高濃度硫酸によるスルホン化、300℃ 以上でのアルカリ溶融等いずれも装置の腐蝕、亜硫酸ソーダの取り扱い等プロセス的に難点がある。本法は小型装置にむいており、完全連続の大型化は困難を伴う。使用原料の最も多いプロセスであるが、フェノール精製は

極めて容易で用役使用量も少ない。

塩素化法は塩素化反応における塩酸の生成、高温高压下でのカセイソーダによる加水分解反応等耐蝕材料、操作上の技術的問題がある。電力の安価な地域において効率的な電解工場との組合せにおいては有利な方法かと思われる。

ラノシヒ法は塩素化、加水分解とも選択率を上げるため転化率を低く保つ。そのためそれぞれ循環処理量が多く用役使用量は前述の 2 法に比し 3~4 倍となる。オキシシクロリネーション法は反応熱の除去に工夫を要し、加水分解は高温反応であり、かつ触媒の再生頻度が多い等の問題がある。装置の耐蝕、運転の複雑化等難点が多いが使用原料は前 2 法に比し極めて少ない利点もある。

クメン法はフェノールに対し約 60% のアセトンを副生するため、アセトンの市況により製造原価が変動する。これが利点でもあり、また欠陥となるが、本プロセスは最も大型化に適した方法でスケールメリットが大きな方式である。運転は温和な条件で特に耐蝕上問題となる個所はない。しかし不安定な CHP の取り扱い、精製工程、回収工程等の複雑さ等、従って用役コストも大きく、簡略化が望まれる。ただこれらの点を考慮に入れても現存フェノール製造法中最も優れた方式である。

トルエンは原料価格が一般にベンゼンに比し 20~30% 安く、また化学原料としての利用が少ないため大部分燃料、溶剤として使用されている。そのためトルエン法は不足気味のベンゼンを原料とする他の方法に比し、原料確保の点で有利ではある。しかし融点の高い昇華性の安息香酸の取り扱い、酸化、脱炭酸両反応の収率、触媒回収等問題も多く大型化に難点があると思われる。用役使用量はクメン法よりわずかに少ない。

因みに各方式の原材料比較を表 1、経済性比較を表 2 に示す。経済性に関しては年産約 1.6 万トンの極めて規模の小さいものしか公表されていないのでクメン法の如きスケールメリットの享受できる方法は本表ではいささか不利ではある。

Table 1 Raw materials of Phenol

(Phenol=1.00)

materials Process	Benzene	Toluene	Propylene	HCl	Cl ₂	NaOH	H ₂ SO ₄	By-Products
Cumene	0 94		0 53					Acetone 0 61
Sulfonation	0 94					1 30	1 25	Na ₂ SO ₃ 1 60
Chlorination	1 10				1 11	1 10		
Raschig	0 93			0 17				
Toluene		1 30						
Cyclohexane	1 06							

Table 2 Economic Comparison of Phenol Process²⁷⁾

Process	Chlorination	Sulfonation	S.D. Cyclohexane	Raschig	Cummene	Toluene
Plant Cost, \$ million	7.0	4.5	4.2	4.5	6.1	4.5
yield (molar)	0.83	0.83	0.80	0.89	0.80	0.74
Raw material, ¢/lb	9.15	10.94	3.80	3.40	4.88	3.48
Direct operating, ¢/lb	0.63	1.06	1.95	1.93	1.91	1.85
Capital charges ¢/lb(incl. Profit)	7.78	5.00	4.66	5.00	6.84	5.00
By-Product credit, ¢/lb	-0.05	-2.30			-3.30	
Return Price ¢/lb	17.51	14.70	10.41	10.33	10.33	10.33

plant capacity 36 million lb/yr.

以上現存の製造法の簡単な比較を行なったが、先に述べた如くそれぞれ複雑な経路を経てフェノールは合成されている。今後さらに簡略な方式が確立されることを期待するものである。(昭和51年10月21日受理)

文 献

- 1) J.C. Chu et. al., *Ind. Eng. Chem.* **45**, 1266 (1953)
- 2) W.E. Loef (U.C.C.), *USP* 3,033,903 (May 8, 1962)
- 3) K. Ziegler, *Ger. P* 959,554 (March 7, 1957)
- 4) 寺川彰, 保崎吉彦ら, *工化*, **66**, 1328 (1963)
- 5) A. Danno, *Refiner.*, **43**, vol 4, 131 (1964)
- 6) 日本原子力研究所, *BP* 964015 (July 15, 1964)
- 7) J.R.L. Smith et. al., *J. Chem. Soc.*, **1963** 2897
- 8) C. Walling et. al., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 363 (1975)
- 9) E. Steckham et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **15**, 294 (1976)
- 10) G.F. Lisk., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1671 (1948)
- 11) W.H. Hale, E.C. Britton, *ibid.*, **20**, 114 (1928)
- 12) W.H. Hale, E.C. Britton, *USP* 1,607,618 (Nov. 23, 1926)
- 13) R.G. MacMullin, *Chem. Eng. Prog.*, **44**, No. 3, 183 (1948)
- 14) R. Huisgen et. al., *Angew. Chem.*, **72**, 91 (1960)
- 15) Raschig G.m.b.H., *Ger. P* 539,176 (Mar 7, 1932); *USP* 1,963,761 (June.19,1934)
- 16) W. Prah et. al., (Hooker Chem.), *USP* 3, 221,063 (Nov. 3, 1965); *ibid.*, 3,213,146 (Oct. 19, 1965)
- 17) W. Mathes, *Angew. Chem.*, **52**, 591 (1939)
- 18) H. Hock, S. Lang., *Chem. Ber.*, **77**, 257 (1944)
- 19) G.P. Armstrong et. al., (Distillers), *BP* 626095 (July 8, 1949); *ibid.*, 629429 (Sep. 20, 1949); 日特 194509, (日特公 昭 27-506); 同 197171 (日特公 昭 27-3618); 同 197395 (日特公 昭 27-3875)
- 20) 太田暢人, 触媒工学講座, Vol. 9, 121, 触媒学会編, 地人書館 1965
- 21) H. Kroph, *Chem. Ing. Techn.*, **36**, 759, (1964)
- 22) M.S. Kharasch et. al., *J. Org. Chem.*, **15**, 748 (1950)
- 23) D.C.L., 日特 250697 (日特公 昭 34-5979)
- 24) Progil Electrochimie, 日特公 昭 36-5713
- 25) 上野登志郎, プロセスハンドブック, Vol. 2 (76/4) B, 石油学会編 (1976)
- 26) 篠原好幸, *ibid.*, Vol. 1 (75/1) B, 石油学会編 (1975)
- 27) W.W. Kaeding et. al., *I. & E.C. Process. Design & Dev.*, **4**, No. 97 (1965)
- 28) W.W. Kaeding et. al., *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 805 (1961)
- 29) H.A. Smith, "Catalysis" Vol. V. Chap. 4 (p. 175), P.H. Emmett, ed. Reinhold N.Y. 1957
- 30) 西村重文, 触媒工学講座, Vol. 6, 251, 触媒学会編, 地人書館 1965
- 31) L.S. Kassel (U.O.P.), *USP* 2,755,317 (July 17, 1956)
- 32) Engerhard Ind., *BP* 799,396 (Aug. 6, 1958)
- 33) L.A. Duncanson (I.C.I.), *BP* 975,710 (Nov. 18, 1964); K. Pugi (DuPont), *FP* 1,428,064 (Jan. 3, 1966)
- 34) Halcon Int., *Neth. P* 6,500,235 (July 17, 1965); *BP* 996,791 (June 30, 1965)
- 35) Halcon Int., *BP* 991,654 (May 12, 1965); C.N. Winnick(S.D.), *FP* 1,356,222 (April 7, 1964)
- 36) *Refiner*, **44**, No.11, 257 (1965)
- 37) J.M. Hay et. al., *Oil & Gas Journal Jnp.*, **83**, (1966)
- 38) 製造工程図全集II, 化学工業社, (1969)
- 39) *Hydrocarbon Processing Refiner*, 170, Nov. (1975)
- 40) R.N. Shereve, *Chem. Process. Ind.* 3rd. Ed., 679, McGraw-Hill. N.Y. (1967)