

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4586467号  
(P4586467)

(45) 発行日 平成22年11月24日(2010.11.24)

(24) 登録日 平成22年9月17日(2010.9.17)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C07C 5/03 (2006.01)</b>	C O 7 C 5/03
<b>C07C 15/085 (2006.01)</b>	C O 7 C 15/085
<b>C07D 301/19 (2006.01)</b>	C O 7 D 301/19
<b>C07D 303/04 (2006.01)</b>	C O 7 D 303/04
<b>C07B 61/00 (2006.01)</b>	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 8 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2004-268011 (P2004-268011)	(73) 特許権者	000002093
(22) 出願日	平成16年9月15日(2004.9.15)		住友化学株式会社
(65) 公開番号	特開2005-120076 (P2005-120076A)		東京都中央区新川二丁目27番1号
(43) 公開日	平成17年5月12日(2005.5.12)	(74) 代理人	100113000
審査請求日	平成19年4月3日(2007.4.3)		弁理士 中山 亨
(31) 優先権主張番号	特願2003-333143 (P2003-333143)	(72) 発明者	鈴木 哲生
(32) 優先日	平成15年9月25日(2003.9.25)		千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	中山 敏男
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	石野 勝
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クメンの製造方法およびその製造方法を含むプロピレンオキシドの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クミルアルコールを水素化分解または脱水反応ついで水添反応に供してクメンを製造する方法において水素化分解または水添触媒としてパラジウム系触媒、かつ水素として一酸化炭素濃度が0.1~10容量%である水素を使用することを特徴とするクメンの製造方法。

【請求項2】

一酸化炭素濃度が0.5~5容量%である請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項3】

クメンがクミルアルコールの水素化分解により製造される請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項4】

クメンがクミルアルコールを脱水反応して -メチルスチレンとし、ついで -メチルスチレンを水添反応することにより製造される請求の範囲第1項記載の方法。

【請求項5】

以下の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法において、クメン製造工程のクミルアルコールからクメンの製造に水素化分解または水添触媒としてパラジウム系触媒を、かつ水素として一酸化炭素濃度が0.1~10容量%である水素を使用することを特徴とするプロピレンオキシドの製造法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキシドと過剰量のプロピレン

10

20

とを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

クメン製造工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解または脱水反応  
ついで水添反応に供してクメンを製造し、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程

【請求項 6】

一酸化炭素濃度が 0.5 ~ 5 容量%である請求の範囲第 5 項記載の方法。

【請求項 7】

クメンがクミルアルコールの水素化分解により製造される請求の範囲第 5 項記載の方法。

【請求項 8】

クメンがクミルアルコールを脱水反応して -メチルスチレンとし、ついで -メチルスチレンを水添反応することにより製造される請求の範囲第 5 項記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はクメンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明はクミルアルコールから効率的にクメンを製造する方法およびこの製造工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

クミルアルコールを水素化反応、すなわち、クミルアルコールを水素化分解または脱水 - 水添反応に供してクメンを製造する方法は、例えば特許文献 1、特許文献 2 にプロピレンオキサイド製造の水素化分解工程において銅系触媒を使用してクミルアルコールを水素化分解してクメンに転換することが開示されている。特に銅系触媒においては水素化でクミルアルコールの核水添が起こり難いため、高い選択率でクメンを得ることができる。

20

【特許文献 3】特開 2001 - 270880 号

【特許文献 4】特開 2003 - 081886 号

【0003】

また、本発明者らは、銅系触媒におけるよりも高い活性をもってクミルアルコールからクメンを製造するため水添触媒としてパラジウム系触媒を使用することについて検討を行った。しかし、パラジウム系触媒を使用すると高い活性が得られるもののクミルアルコールの核水添反応が起こり、選択性が著しく低下する問題があった。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

かかる現状において、本発明が解決しようとする課題は、水添触媒としてパラジウム系触媒を用いて高い活性および選択性でクミルアルコールからクメンを製造にする方法を提供することある。さらに、本発明の他の目的は上記方法を含むプロピレンオキサイドの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

すなわち、本発明は、クミルアルコールを水素化分解または脱水反応ついで水添反応に供してクメンを製造する方法において水素化分解または水添触媒としてパラジウム系触媒、かつ水素として一酸化炭素濃度が 0.1 ~ 10 容量%である水素を使用することを特徴とするクメンの製造方法に係る。さらに、本発明は、以下の工程を含むプロピレンオキサイドの製造方法において、クメン製造工程のクミルアルコールからクメンの製造に水素化分解または水添触媒としてパラジウム系触媒、水素として一酸化炭素濃度が 0.1 ~ 10 容量%である水素を使用することを特徴とするプロピレンオキサイドの製造法に係る。

40

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンハイドロパーオキサイドと過剰量のプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

クメン製造工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解または脱水反応

50

ついで水添反応に供してクメンを製造し、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程

【発明の効果】

【0006】

本発明により、水添触媒としてパラジウム系触媒を用いて高い活性および選択性でクミルアルコールからクメンを製造に提供することができる。さらに、本発明の他の目的は上記方法を含むプロピレンオキシドの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

パラジウム系触媒を使用してクミルアルコールからクメンを製造する方法としては以下の方法が示される。すなわち、クミルアルコールを脱水触媒に接触させて - メチルスチレンに転換し、ついで - メチルスチレンを水素存在下にパラジウム系触媒に接触させて水添反応を行い、クメンを製造する方法（以下、脱水 - 水添反応と呼称することがある。）及びクミルアルコールを水素存在下にパラジウム系触媒に接触させて水素化分解を行い、クメンを製造する方法である。

10

【0008】

クメンを前記のクミルアルコールを脱水反応により - メチルスチレンとし、次いで - メチルスチレンを水添してクメンへ転換する方法について説明する。脱水反応において使用される触媒としては硫酸、リン酸、p - トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、反応液との分離、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

20

【0009】

脱水反応は通常、クミルアルコールを脱水触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行うため、クミルアルコールを水素と共に脱水触媒へフィードしてもよい。

【0010】

反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。脱水反応温度は一般に50 ~ 450 であるが、150 ~ 300 が好ましい。一般に圧力は10 ~ 10000 kPaであることが有利である。脱水反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。脱水触媒の量はクミルアルコールが充分に転化する量であればよい。

30

【0011】

ついで、脱水反応で得られた脱水反応で得られた - メチルスチレンと水素を水添触媒に供給し、 - メチルスチレンを水添してクメンを製造する。水添触媒としてはパラジウム系触媒が使用されるが、パラジウム系触媒としては担持タイプのパラジウム / アルミナ、パラジウム / シリカ、パラジウム / カーボン等があげられる。副反応の核水添反応を抑制するためにはパラジウム濃度が低い方が好ましいが、パラジウム濃度が低すぎると反応速度的に不利である。担持されるパラジウムの濃度は一般的に0.005から10重量パーセントであり、好ましくは0.01重量%から1重量%である。これらの触媒は単一でも用いることができるし、2種以上混合したのものをを用いることもできる。使用する水添触媒の量は - メチルスチレンが充分にクメンに転化する量であればよく、 - メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。

40

【0012】

使用する水素としては一酸化炭素濃度が0.1から10容量%、好ましくは0.5から5容量%の水素を用いる必要がある。一酸化炭素（以下COと呼称することがある。）濃度が0.1容量%未満の場合、水添反応または水素化分解反応において副反応として芳香核への水素化反応が起こり、クメンへの選択性が著しく低下し、一方、10容量%を越え

50

ると反応活性が顕著に低下するので本発明の目的を達成することができない。

【0013】

COはフレッシュ原料水素中に含まれていてもよいし、クメン製造工程におけるリサイクル水素中に含まれていても良い。リサイクル水素を使用する場合、クメン製造工程で未反応の過剰分の水素を一部パージした残り、又はパージなしで全量をクメン製造工程へリサイクルする。リサイクル水素中に含まれるCOは、主にエポキシ化工程で生成の蟻酸または蟻酸誘導体等が水素化分解されて生成したCO、あるいは新たに追加されたCOであっても良い。フレッシュ水素とリサイクル水素を同時にクメン製造工程で使用する場合、COを含むリサイクル水素の割合が大きいほどフレッシュ水素を少なくできるため、水素コストの面で有利となる。また、水素中にCOが含まれた場合、水添または水素化分解反応における副反応である芳香環の核水添が抑制される。該副反応の生成物であるイソプロピルシクロヘキサンおよびイソプロピルシクロヘキセン等は酸化阻害物質であり、これらを含むクメン製造工程の反応液（主にクメン）が酸化工程にリサイクルされた場合、著しく酸化反応速度およびクメンヒドロパーオキサイド選択性が低下する。したがって、クメン製造工程の水添反応/水素化分解反応で使用する水素中に上記濃度範囲のCOが含まれる場合、芳香環の核水添が抑制することができ、酸化反応をより有利に進行させることができる。

10

【0014】

一方で、COは水添/水素化分解反応の阻害成分でもあり、水素中のCO濃度が該反応に供されるとパラジウム系触媒の活性が低下し、CO濃度が上記範囲を越えると -メチル

20

【0015】

クメン製造工程で得られるクメンは原料として酸化工程へリサイクルされる。水添反応は通常、 -メチル

【0016】

反応に必要な水素量は理論的には -メチル

30

【0017】

反応は溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用される -メチル

40

【0018】

脱水反応および水添反応の反応の形態は、通常固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。脱水反応と水添反応は別々の反応器を用いてもよいし、単一の反応器を用いてもよい。連続法の反応器としては断熱反応器または等温反応器があるが、等温反応器は除熱をするための設備が必要となるため、断熱反応器が好ましい。単一断熱反応器の場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため反応の進行とともに温度が低下し、一方、 -メチル

50

度の方が高くなる。

【0019】

反応温度および圧力は脱水反応後の - メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は150から300 が好ましく、反応圧力は100から2000 kPa が好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応器出口において水が凝縮し、水添触媒の性能を低下させてしまう場合がある。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利となる場合がある。

【0020】

水素は脱水反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでも供給することができるが、脱水触媒の活性からみて脱水反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることができる。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝縮しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また水添反応において未反応の水素は気液分離操作の後にリサイクルして再使用できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器にリサイクルして使用することも可能である。

【0021】

コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は複数の反応器とすることなく、複数の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、不活性な充填物で仕切りをつけてもかまわない。

【0022】

クミルアルコールよりクメン製造が水素化分解反応による場合について以下に説明する。水素化分解反応は、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解することによりクメンを得る反応であり、見掛け上は脱水反応と水添反応が同時に起こる反応である。水素化分解反応はクミルアルコールと水素とを触媒に接触させることで行われる。触媒としては前記の - メチルスチレンの水添に用いられるパラジウム系触媒が用いられるが、特に脱水反応に触媒活性を示す酸性担体、例えば活性アルミナ担体にパラジウムを担持したパラジウム系触媒を使用することにより、効率よく水素化分解を行うことができる。勿論、ここで使用する水素も上記と同様な理由で水添反応で使用されるのと同じ一酸化炭素濃度0.1から10容量%の水素を使用する。

【0023】

反応は溶媒を用いて液相で効率よく実施できる。溶媒は反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。

【0024】

反応に必要な水素量はクミルアルコールと等モルであればよいが、通常、原料中には水素を消費する他の成分も含まれており、過剰の水素が必要とされる。また、気相部を増やして生成した水を気相へ除去することで反応は速やかに進むことから、通常、水素/クミルアルコールのモル比として1から10が使用される。さらに好ましくは1から5である。反応後に残存した過剰分の水素は反応液と分離した後にリサイクルして使用することもできる。

【0025】

水素化分解反応温度は一般に50～450 であるが、150～300 の温度が好ま

10

20

30

40

50

しい。一般に圧力は100～10000kPaであることが有利である。

【0026】

水素化分解反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。反応は回分法、半連続法又は連続法によって実施できる。反応原料を含有する液又はガスを固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には、触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

【0027】

上述のクメンの製造は以下に記すプロピレンオキシドの製造のクメン製造工程に好適に採用できる。

【0028】

すなわち、プロピレンオキシドの製造は以下の工程を含む。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンヒドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：酸化工程で得たクメンヒドロパーオキシドと過剰量のプロピレンとを反応させることによりプロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

クメン製造工程：エポキシ化工程で得たクミルアルコールを水素化分解または脱水反応について水添反応に供してクメンを製造し、該クメンを酸化工程へリサイクルする工程

【0029】

以下に各工程について説明する。

【0030】

酸化工程におけるクメンの酸化は、通常空気や酸素濃縮空気などの含酸素ガスによる自動酸化で行われる。

【0031】

この酸化反応は添加剤を用いずに実施してもよいし、アルカリのような添加剤を用いてもよい。

【0032】

反応温度は通常50～200であり、反応圧力は通常大気圧から5MPaの間である。

【0033】

添加剤を用いた酸化法の場合、アルカリ性試薬としてはNaOH、KOHのようなアルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ のようなアルカリ金属炭酸塩、アンモニア、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 又はアルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。

【0034】

エポキシ化工程は目的物であるプロピレンオキシドを高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒の存在下に実施することが好ましい。これらの触媒は珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したものの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したものの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

【0035】

エポキシ化工程で使用されるクメンヒドロパーオキシドは希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよいが、ナトリウムはエポキシ化工程において使用される触媒上に蓄積する成分であり、蓄積が進むと触媒活性を低下させるとともに、反応器の閉塞といった重大な問題を引き起こす原因となりうるため、ナトリウムが含まれる場合、ナトリウムを除去されたものであることが好ましい。ナトリウムを除去する方法としては、洗浄、中和、抽出等によりナトリウムの全て又は一部を本発明の工程の反応系外へ除去する方法、吸着剤等により濃度を減少させる方法等のいずれを用いてもよい。酸化工程においてアルカリを用いる場合があること、酸化工程後においてアルカリ洗浄を実施する場合があること、また水と油の分離が容易であることを考慮すると、エポキシ化工程の前において水洗浄を行うことが、ナトリウムの効率的な一括除去という観点から好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0036】

エポキシ化反応はプロピレンとクメンヒドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものであるべきである。

## 【0037】

溶媒は使用されるヒドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンヒドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることができる。

## 【0038】

エポキシ化反応温度は一般に0～200 であるが、25～200 が好ましい。圧力は反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は100～1000 kPaであることが有利である。

## 【0039】

エポキシ化反応はスラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法または連続法によって実施できる。反応原料を含有する液を固定床に通した場合には、反応帯域から出た液状混合物には触媒が全く含まれていないか又は実質的に含まれていない。

## 【0040】

エポキシ化反応で生成したクミルアルコールはクメン製造工程に供給するが、通常、反応混合物からプロピレンオキシドおよび未反応プロピレンを回収した後のクミルアルコールをクメン製造工程に供給する。

## 【0041】

クメン製造工程においてはクミルアルコールを水素化分解または脱水反応ついで水添反応に供してクメンを製造するが、その際、前記のパラジウム系触媒を使用し、CO濃度が0.1から10容量%の水素を使用する。製造したクメンは酸化工程へリサイクルされる。また、クメンは蒸留および水洗等により精製された後に酸化工程へリサイクルしてもよい。

## 【実施例】

## 【0042】

比較例1および実施例1～2

クミルアルコールは脱水触媒として活性アルミナを用いて  $\alpha$ -メチルスチレンに容易に変換される。クミルアルコールの脱水で得られる  $\alpha$ -メチルスチレンの水添反応の実施例を以下に示す。オートクレーブに21.5重量%の  $\alpha$ -メチルスチレンと77.9重量%のクメンからなる溶液100gと水添触媒として0.05Wt% Pd/アルミナ0.7gを仕込み、表1に示す量のCOを含んだ水素中200、ゲージ圧1.0MPaで反応させた。それぞれ30分後の  $\alpha$ -メチルスチレン転化率(水添反応による  $\alpha$ -メチルスチレンのクメンへの転化率)およびイソプロピルシクロヘキサン(i-PrCH) (クメンの核水添反応により生成)の濃度を表1に示す。

## 【0043】

## 【表1】

	比較例1	実施例1	実施例2
水素中のCO濃度(容量%)	0	1	10
$\alpha$ -メチルスチレン転化率(重量%)	>99.9	79.2	56.2
iPrCH濃度(重量ppm)	285	<5	<5

## 【0044】

10

20

30

40

50

## 比較例 2 および実施例 3 ~ 5

- メチルスチレンの水添で得られるクメンの核水添反応の実施例を以下に示す。  
オートクレーブにクメン 100 g と担持型 0.05 Wt% Pd / アルミナを 0.7 g 仕込み、表 2 に示した量の CO を含む水素中 200、ゲージ圧で 1.5 MPa でそれぞれ表 1 に記載の時間反応させた。反応後のイソプロピルシクロヘキサン (i-PrCH) の濃度を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

	比較例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
水素中の CO 濃度 (容量%)	0	0.1	1	10
反応時間 (分)	30	30	30	60
i Pr CH 濃度 (重量%)	0.25	0.16	0.04	0.004

---

フロントページの続き

審査官 水島 英一郎

(56)参考文献 特開2001-270880(JP,A)  
特開2001-270877(JP,A)  
特開2003-081886(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 5/03  
C07C 15/085  
C07C 1/24  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)