

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4098634号  
(P4098634)

(45) 発行日 平成20年6月11日(2008.6.11)

(24) 登録日 平成20年3月21日(2008.3.21)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 7 C 37/14 (2006.01)** C O 7 C 37/14  
**C O 7 C 39/15 (2006.01)** C O 7 C 39/15  
**C O 7 B 61/00 (2006.01)** C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 10 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589432 (P2002-589432)	(73) 特許権者	390041542
(86) (22) 出願日	平成14年5月1日(2002.5.1)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(65) 公表番号	特表2004-527574 (P2004-527574A)		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公表日	平成16年9月9日(2004.9.9)		MPANY
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/013997		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(87) 国際公開番号	W02002/092546		クタデイ、リバーロード、1番
(87) 国際公開日	平成14年11月21日(2002.11.21)	(74) 復代理人	100064908
審査請求日	平成17年4月26日(2005.4.26)		弁理士 志賀 正武
(31) 優先権主張番号	60/291, 391	(74) 代理人	100093908
(32) 優先日	平成13年5月16日(2001.5.16)		弁理士 松本 研一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100105588
(31) 優先権主張番号	09/683, 786		弁理士 小倉 博
(32) 優先日	平成14年2月14日(2002.2.14)	(74) 代理人	100106541
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 伊藤 信和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クミルフェノールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クミルフェノールの製造方法であって、

フェノールと -メチルスチレンを、酸触媒及びフェノールと -メチルスチレンと酸触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして30～75重量%のアルキルベンゼンの存在下で反応させてクミルフェノール含有生成物混合物を形成する工程を含んでなり、前記アルキルベンゼンが、クミルフェノールに関する反応の選択率を向上させるために存在する、方法。

【請求項 2】

前記アルキルベンゼンがクメンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記クメンが、フェノールと -メチルスチレンと酸触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして35～55重量%の量で存在する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 4】

さらに、生成物混合物からクミルフェノールを単離する工程を含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

前記 -メチルスチレンがフェノール合成プロセスの副生物として得られる、請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】

10

20

前記副生物がクメンを含有する、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

当該方法が 40 ~ 100 の入口温度で実施される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 8】

前記触媒が酸性イオン交換樹脂である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

当該方法が連続的又はバッチ式に実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

過剰量のフェノールと -メチルスチレンを、固体酸性触媒及びフェノールと -メチルスチレンと酸性触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして 30 ~ 75 重量%のアルキルベンゼンの存在下で反応させて p - クミルフェノール含有生成物混合物を形成する工程を含む、p - クミルフェノールの製造方法であって、前記アルキルベンゼンが、p - クミルフェノールに関する反応の選択率を向上させるために存在する、方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クミルフェノールの合成、特に p - クミルフェノールの合成に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒存在下でのフェノールと -メチルスチレンとの反応によるクミルフェノール、特に p - クミルフェノールの製造は当技術分野で周知である。概して、Kissinger の米国特許第 5185475 号、Davie の米国特許第 5091058 号及び今成の米国特許第 4906791 号を参照されたい。ある程度選択的ではあるが、o - クミルフェノールを始めとする数多くの副生物が生成し、これらを後で分離しなければならない。さらに、これらの方法の多くでは、精製 -メチルスチレンを出発原料として使用が必要がある。市販の -メチルスチレンはフェノール合成プロセスの副生物として得られるため、アルキルベンゼン類など多数の異種成分（主にクメン）を含んでいる。 -メチルスチレンは、蒸留その他のコストのかかる手段で単離される。精製 -メチルスチレンのコストはクミルフェノールの製造コストを高める。そこで、クミルフェノール、特に p - クミルフェノールの選択的で経済的な製造方法が必要とされている。

20

30

【特許文献 1】米国特許第 5185475 号

【特許文献 2】米国特許第 5091058 号

【特許文献 3】米国特許第 4906791 号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

従来技術の上記その他の欠点及び短所は、フェノールと -メチルスチレンを、酸触媒及び反応混合物の全重量を基準にして約 1 重量% ~ 約 90 重量%のアルキルベンゼンの存在下で、反応させてクミルフェノール含有混合物を生成させる工程を含んでなるクミルフェノールの製造方法によって軽減される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0004】

クミルフェノール、特に p - クミルフェノールの製造方法は、フェノールと -メチルスチレンを酸触媒及びアルキルベンゼン（好ましくはクメン）の存在下で反応させてクミルフェノール含有混合物を生成させる工程を含んでおり、アルキルベンゼンは全反応混合物の重量を基準にして約 1 重量% ~ 約 90 重量%の量で存在する。クミルフェノールの製造時にアルキルベンゼンが存在すると反応の選択率が上昇し、クミルフェノール、特に p - クミルフェノールの生成に有利になるという予想外の知見が得られた。

【0005】

フェノール、 -メチルスチレン（AMS）及び適当なアルキルベンゼンは各々供給業

50

者から得ることができる。ただし、フェノールと副生 - メチルスチレンは、クメンからのフェノール合成プロセスから別々に或いは混合物の形態で容易に入手することもできる。 - メチルスチレンがフェノール合成の副生物として別個に製造される場合、 - メチルスチレンは概してクメンのようなアルキルベンゼンも含んでおり、アルキルベンゼンの量は - メチルスチレンとアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約5重量%～約90重量%である。好ましい実施形態では、フェノール合成プロセスからの - メチルスチレン副物流を中間精製せずに直接クミルフェノールの製造に使用する。こうすることで、使用前に - メチルスチレンを（蒸留などで）精製する必要がなくなるので、大幅なコスト削減につながる。

#### 【0006】

適当なアルキルベンゼンは、飽和アルキル置換基を1～5個有するフェニル環を有しているもので、アルキル置換基の炭素原子数は1～約12である。好ましいアルキルベンゼンはクメンである。反応混合物中に存在するアルキルベンゼンの量は、反応混合物の全重量を基準にして、約1～90重量%、好ましくは約20～65重量%、最も好ましくは約35～55重量%である。

#### 【0007】

クミルフェノールの製造では、フェノールが - メチルスチレンに対して過剰に存在するのが有利である。適当な過剰量は、出発原料の反応性、触媒及び反応条件（例えば温度、接触時間）などに応じて、当業者が容易に決定し得る。適当な過剰量は一般に - メチルスチレン1モル当量に対して約2～15モル当量のフェノールである。好ましい過剰量は - メチルスチレン1モル当量に対して約3～13モル当量、さらに好ましくは約5～11.5モル当量のフェノールである。

#### 【0008】

適当な酸触媒は当技術分野で公知である。不必要な分離工程や酸回収工程を避けるため固体酸性触媒が好ましいが、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエン sulfonic acid (PTSA) などの均質触媒を使用することもできる。固体酸性触媒の例としては、カチオン交換樹脂、酸性ゼオライト及び酸性アルミナが挙げられる。固体酸性触媒系の例は、酸性カチオン交換樹脂であるが、これはそれらの製造方法と併せて周知である。強酸性イオン交換樹脂、例えば複数のスルホン酸側基を有する樹脂又はポリマーが好ましい。具体例には、スルホン化ポリスチレン又はポリ(スチレンジビニルベンゼン)共重合体及びスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂がある。かかるスルホン化樹脂はゲル形及び巨大網目構造形として水膨潤形態で市販されている。市販樹脂の具体例は、Amberlite (登録商標) IR-120H、Amberlyst (登録商標) 15、Amberlyst (登録商標) 31、Dowex (登録商標) 50-X-4、Dowex (登録商標) MSC-1H及びDuolite (登録商標) c-291である。かかるイオン交換樹脂のその他の例並びにイオン交換樹脂の製造法は米国特許第3037052号記載されている。

#### 【0009】

酸性樹脂のイオン交換容量は、好ましくは2.0ミリ当量プロトン毎グラム (meq H<sup>+</sup>/g) 乾燥樹脂以上であり、約3.0～約5.5 meq H<sup>+</sup>/g 乾燥樹脂のイオン交換容量が特に好ましい。好ましい触媒の一つはAmberlyst (登録商標) 系のもので、これらはジビニルベンゼンなどのモノマーでスチレンを架橋したもので、スチレン部分の芳香核に結合したスルホン酸側基を有している。

#### 【0010】

反応条件は、出発原料の種類、接触時間、触媒の活性、触媒の量などの因子に応じて当業者が容易に決定し得る。反応は、典型的には約40～100、好ましくは約45～90、さらに好ましくは約50～70の入口温度で実施される。反応圧は典型的には約0.1～0.7メガパスカル (MPa) (約14.7～100ポンド毎平方インチ (psia)) である。

#### 【0011】

本方法は連続的に実施してもよいし、バッチ式に実施してもよい。連続法での供給速度

10

20

30

40

50

は、重量時間空間速度 (WHSV) で測定して、1ポンドの乾燥触媒当たり毎時約0.1 ~ 12.0ポンドの供給原料とすることができ、好ましくは約0.2 ~ 6.0ポンド供給原料である。仮説であるが、生成速度は反応媒質の粘度に依存すると考えられ、反応器の供給原料流中にアルキルベンゼン、特にクメンが存在すると供給原料流の粘度が下がり、反応器での圧力降下が低減して、アルキルベンゼンを含まない反応よりも高い処理量で反応を実施することができるようになると考えられる。

#### 【0012】

反応後の反応混合物には、未反応フェノール、*p*-メチルスチレン、クメンなどのアルキルベンゼン、*p*-クミルフェノール (PCP)、*o*-クミルフェノール (OCP) 及び副生物 (例えばジクミルフェノール、トリメチルフェニルインダン (TMPI) のような *p*-メチルスチレンの二量体など)、その他の成分が含まれている可能性もある。所望のクミルフェノールの単離は、蒸留のような当技術分野で周知のクミルフェノール精製法で行えばよい。

10

#### 【0013】

好ましい単離法では、反応混合物をアニオン性床に通して、存在する可能性のある酸性触媒を除去する。次に反応混合物を、減圧下で稼働する第一蒸留塔に通し、存在するクメン及びフェノールを除去する。クメン及びフェノールはリサイクルし得る。次に反応混合物を、減圧 (通例約20 ~ 40 mmHg a) 及び高温 (通例約170 ~ 225 °C) で稼働する第二蒸留塔に運び、*o*-クミルフェノール及びTMPIを除去する。次いで、反応混合物を、減圧 (通例約20 ~ 40 mmHg a) 及び高温 (通例約210 ~ 225 °C) で稼働する第三蒸留塔に送り、*p*-クミルフェノールをジクミルフェノールから分離する。

20

#### 【0014】

以下の実施例で本発明をさらに具体的に説明する。なお、本明細書で引用した特許の開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

#### 【実施例】

#### 【0015】

PCPに関する反応選択性に及ぼすクメン濃度の影響を評価すべく、バッチ反応実験を行った。フェノール、クメン及び粗 *p*-メチルスチレンはクメン法フェノール工業生産施設から得た。純 *p*-メチルスチレン (>99%) は Aldrich 社から得た。Amberlyst (登録商標) 15 は Rohm & Haas 社から得た。反応混合物中の PCP 及び OCP 濃度の測定は、キャピラリーカラムとフレームイオン化検出器を用いた Hewlett Packard 社製モデル 5890 ガスクロマトグラフで行った。

30

#### 【0016】

##### 比較例 1

フェノール及び反応混合物の全重量を基準にして約10重量%の純 *p*-メチルスチレン (>99%) を反応容器に仕込み、混合し、60 °C に加熱した。Amberlyst (登録商標) 15 触媒を反応混合物の全重量を基準にして2重量%の仕込量で、加熱反応媒質に添加した。反応を4時間行い、反応のサンプルを採取してガスクロマトグラフィで分析した。図1に示す通り、この反応の選択率は64.4%であった。

#### 【0017】

##### 実施例 2

純 *p*-メチルスチレンの代わりに粗 *p*-メチルスチレンを用いて、比較例1の方法で実施例2を行った。粗 *p*-メチルスチレンはフェノール合成プラントから得た。粗 *p*-メチルスチレンは、粗混合物の全重量を基準にして約20重量%の *p*-メチルスチレンと約78重量%のクメンを含有していた。粗 *p*-メチルスチレンを用いると、*p*-クミルフェノールに関する反応の選択率は85.1%であった。

40

#### 【0018】

##### 実施例 3 ~ 7

純 *p*-メチルスチレンの代わりにクメンと *p*-メチルスチレンの合成混合物を用いて、比較例1の方法で実施例3 ~ 7を行った。クメンは反応混合物の全重量を基準にして15

50

、30、45、60及び75重量%存在していた。結果を図1に示す。

【0019】

図1に示す通り、所望PCPの選択率は、反応供給原料中のクメンの重量%の関数である。驚くべき結果として、クメンなしの反応と比較して、クメン添加によって反応の選択率の向上が認められた。至適選択率はクメン及びフェノールの間濃度で得られた。この選択率の向上は、クミルフェノールの製造に利用する前に  $p$ -メチルスチレンを精製する必要がないことで得られる利点と併せて、資本及び運転コストの節約となる。さらに、クメンは反応混合物の粘度を下げ、固定床反応器の処理量を増大させることができる。

【0020】

以上、好ましい実施形態を参照して本発明を説明してきたが、本発明の技術的範囲から逸脱せずに、構成要素に様々な変更を加えたり、均等物で置換することができることは当業者には明らかであろう。さらに、本発明の技術的範囲から逸脱せずに、特定の状況や材料を本発明の教示に適合させるべく様々な修正を加えることができる。したがって、本発明は、発明を実施するための最良の形態として開示した特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって規定される技術的範囲に属するあらゆる実施形態を包含する。

10

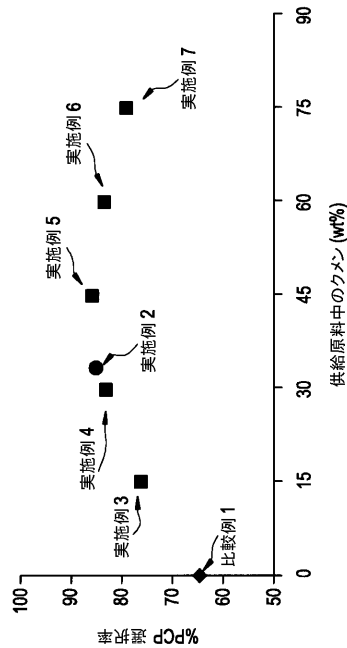
【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】全供給原料中のクメンの割合(重量%)と  $p$ -クミルフェノールへの反応選択率との関係を示すグラフである。

20

【図1】



## フロントページの続き

- (72)発明者 オーバホルツァー, ジェイコブ・エル  
アメリカ合衆国、47712、インディアナ州、エバンスビル、ビドル・コート、615番
- (72)発明者 クンバアー, プラモド  
インド、バンガロール・566・017、ビハインド・マニパル・ホスピタル、ルストム・バグ・レイアウト、3アールディー・クロス、インターモダル・ハウス、フラット・ナンバー103番
- (72)発明者 シャルバー, デーブ  
アメリカ合衆国、47620、インディアナ州、マウント・パーノン、ピーオーボックス・60、ノース・ザウアークラウト・レーン、7400番
- (72)発明者 バダニ, マニッシュ・ブイ  
インド、バンガロール・560・038、インディラナガー、2エヌディー・ステージ、5ティーエイチ・メイン、ファースト・フロア、エヌオー・446番

審査官 太田 千香子

- (56)参考文献 西独国特許出願公開第03918762(D E, A)  
p-Cumylphenol and cumene from a hydrocarbon fraction obtained as a by-product in the manufacture of phenol by the cumene process, DATABASE CAPLUS "Onlin" CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, Database accession no. 96:142451, & PL 110645 B(31 july 1980)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

C07C 37/14

C07C 39/15