

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4092893号
(P4092893)

(45) 発行日 平成20年5月28日 (2008. 5. 28)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008. 3. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 37/60 (2006. 01)

C O 7 C 37/60

C O 7 C 39/08 (2006. 01)

C O 7 C 39/08

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-189208 (P2001-189208)
 (22) 出願日 平成13年6月22日 (2001. 6. 22)
 (65) 公開番号 特開2003-26623 (P2003-26623A)
 (43) 公開日 平成15年1月29日 (2003. 1. 29)
 審査請求日 平成16年2月5日 (2004. 2. 5)
 (31) 優先権主張番号 特願2001-136055 (P2001-136055)
 (32) 優先日 平成13年5月7日 (2001. 5. 7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-188095 (P2000-188095)
 (32) 優先日 平成12年6月22日 (2000. 6. 22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (72) 発明者 叶木 朝則
 千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部
 興産株式会社 高分
 子研究所内
 (72) 発明者 後口 隆
 千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部
 興産株式会社 高分
 子研究所内
 (72) 発明者 八尾 滋
 千葉県市原市五井南海岸8番地の1 宇部
 興産株式会社 高分
 子研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二価フェノールの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゼオライト、ケトン及び燐酸の存在下、一価フェノールを過酸化物で酸化することを特徴とする二価フェノールの製造法。

【請求項 2】

ゼオライトとしてプロトン型 ゼオライトを用いる、請求項 1 記載の二価フェノールの製造法。

【請求項 3】

プロトン型 ゼオライトがアルカリ土類金属担持プロトン型 ゼオライトである、請求項 2 記載の二価フェノールの製造法。

【請求項 4】

過酸化物が過酸化水素またはケトンパーオキサイドである、請求項 1 記載の二価フェノールの製造法。

【請求項 5】

一価フェノール、過酸化水素、ケトン及び燐酸を - ゼオライトを入れた反応器に供給して、一価フェノールを酸化して二価フェノールを生成させることを特徴とする二価フェノールの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ケトン及び燐酸の存在下、一価フェノールを過酸化物で酸化して二価フェノールを製造する方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一価フェノールを触媒存在下に過酸化物で酸化して二価フェノールを製造する方法としては、以下の方法が知られている。例えば、ケトン及び燐酸の存在下、過酸化物として過酸化水素を用い、硫酸を触媒とする方法が、特開昭 5 2 - 6 5 2 3 2 号公報及び特開昭 5 2 - 6 5 2 3 3 号公報などに記載されている。この方法で触媒として用いられる硫酸は腐食性であり、これに代わる触媒の開発が求められている。硫酸に代わる触媒としては、例えば、リタングステン酸、ケイタングステン酸が特開昭 5 2 - 7 8 8 4 3 号公報に、各種硫酸塩が特開昭 5 0 - 1 3 0 7 2 7 号公報に、さらに粘土鉱物が特開昭 5 2 - 1 4 2 0 2 6 号公報にそれぞれ記載されている。しかしながら、これらの方法では過酸化物基準の収率が低く、さらなる高活性触媒の開発が待たれていた。

10

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、腐食性の無い高活性酸触媒を開発し、ケトン及び燐酸の存在下、一価フェノールを過酸化物で酸化して高収率で二価フェノールを製造する方法を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するために検討した結果、ケトン及び燐酸の存在下、一価フェノールを過酸化物で酸化して、二価フェノールを製造する際に、腐食性が無いゼオライトを触媒として用いることによって、二価フェノールを高収率で製造できることを見出し、本発明を完成した。

20

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明で使用される一価フェノールとしては、例えば、フェノール、一価モノアルキルフェノール、一価ハロゲン化フェノール、一価ポリアルキルフェノールが挙げられる。

【 0 0 0 6 】

一価モノアルキルフェノールが有するアルキル基としては、直鎖又は分岐状の炭素原子数 1 ~ 6 個のアルキル基が挙げられる。アルキル基の位置は、反応に関与しなければ特に限定されない。これら化合物としては、例えば、o - , m - 又は p - クレゾール、o - , m - 又は p - エチルフェノール、o - プロピルフェノール、p - イソプロピルフェノール、m - ブチルフェノール、p - イソブチルフェノール、p - t - ブチルフェノール、m - イソブチルフェノール、p - ペンチルフェノール、p - ヘキシルフェノールが挙げられる。

30

【 0 0 0 7 】

一価ハロゲン化フェノールが有するハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。ハロゲン原子の数及び位置は、反応に関与しなければ特に限定されない。これら化合物としては、例えば、o - , m - 又は p - フルオロフェノール、o - , m - 又は p - クロロフェノール、o - , m - 又は p - ブロモフェノール、o - , m - 又は p - ヨウ化フェノール、2, 3 - , 2, 4 - , 2, 5 - , 2, 6 - , 3, 4 - 又は 3, 5 - ジクロロフェノール、2, 3 - , 2, 4 - , 2, 5 - , 2, 6 - , 3, 4 - 又は 3, 5 - ジブロモフェノール、2, 3, 4 - , 2, 3, 5 - , 2, 3, 6 - , 2, 4, 5 - , 2, 4, 6 - 又は 3, 4, 5 - トリクロロフェノールが挙げられる。

40

【 0 0 0 8 】

一価ポリアルキルフェノールが有するアルキル基としては、直鎖又は分岐状の炭素原子数 1 ~ 6 個のアルキル基が挙げられる。アルキル基の数及び位置は、反応に関与しなければ特に限定されない。これら化合物としては、例えば、2, 3 - , 2, 4 - , 2, 5 - , 2, 6 - , 3, 5 - 又は 3, 4 - ジメチルフェノール、2, 3, 4 - トリメチルフェノール

50

、2, 3, 5 -、2, 3, 6 - 又は 3, 4, 5 - トリメチルフェノール、2, 4, 5 - トリメチルフェノール、2, 3, 4, 5 - 又は 2, 3, 5, 6 - テトラメチルフェノール、2 - エチル - 3 - メチルフェノール、3 - t - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 - イソプロピル - 5 - メチルフェノール、2 - ペンチル - 6 - メチルフェノール、3 - ヘキシル - 5 - メチルフェノールが挙げられる。

【0009】

本発明で使用するケトンとしては、例えば、モノケトン、ジケトンが挙げられる。モノケトンとしては、非環式又は環式モノケトンが挙げられる。非環式モノケトンとしては、例えば、炭素原子数 3 ~ 20 個、好ましくは 3 ~ 10 個の直鎖状又は分岐状脂肪族モノケトンや芳香族モノケトンを挙げることができる。これら化合物の水素原子はハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素又はヨウ素）で置換されてもよい。ハロゲン原子の数及び位置は、反応に
10

【0010】

直鎖状脂肪族モノケトンとしては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、2 - オクタノン、2 - ノナノン、3 - デカンノン、6 - ウンデカノン、2 - トリデカノン、7 - トリデカノン、2 - テトラデカノン、2 - ペンタデカノン、2 - ヘキサデカノン、2 - ヘプタデカノン、3 - オクタデカノン、4 - ノナデカノン、1 - クロロ - 2 - プロパノン、1 - クロロ - 3 - ヘプタノン、1 - ブロモ - 3 - ヘプタノンが挙げられる。

【0011】

分岐状脂肪族モノケトンとしては、例えば、3 - メチル - 2 - ブタノン、3 - メチル - 2 - ペンタノン、4 - メチル - 2 - ペンタノン、3, 3 - ジメチル - 2 - ブタノン、2, 4 - ジメチル - 3 - ペンタノン、6 - メチル - 2 - ヘプタノン、2, 6 - ジメチル - 4 - ヘプタノン、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 3 - ヘプタノンが挙げられる。芳香族モノケトンとしては、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、1 - フェニル - 3 - プロパノン、1 - フェニル - 1 - ブタノン、1 - フェニル - 3 - ブタノン、1 - フェニル - 3 - ペンタノン、1, 3 - ジフェニル - 2 - プロパノンが挙げられる。

【0012】

環式モノケトンとしては、例えば、炭素原子数 5 ~ 12 個のシクロアルキルモノケトンを挙げることができる。これら化合物の水素原子はハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素又はヨウ素）、或いは炭素原子数 1 ~ 6 個の直鎖状又は分岐状のアルキル基などの置換基で置換されてもよい。置換基の数及び位置は、反応に
30

【0013】

ジケトンとしては、非環式又は環式ジケトンが挙げられる。非環式ジケトンとしては、例えば、炭素原子数 5 ~ 21 個、好ましくは 5 ~ 12 個の直鎖状又は分岐状脂肪族ジケトンや芳香族ジケトンを挙げることができる。これら化合物の水素原子はハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素又はヨウ素）で置換されてもよい。ハロゲン原子の数及び位置は、反応に
40

【0014】

環式ジケトンとしては、例えば、炭素原子数 5 ~ 12 個の環式ジケトンを挙げることができる。これら化合物の水素原子はハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素又はヨウ素）、又は炭素原子数 1 ~ 6 個の直鎖状又は分岐状のアルキル基などの置換基で置換されてもよい。置換基の数及び位置は、反応に
50

、例えば、1, 4 - シクロヘキサジオンが挙げられる。

【0015】

本発明で使用されるケトンとして好ましいものは、直鎖状又は分岐状脂肪族モノケトン、或いは環式モノケトンであり、更に好ましいものは、直鎖状又は分岐状脂肪族モノケトンであり、その中でも4 - メチル - 2 - ペンタノン、3 - ペンタノンが特に好ましい。

ケトンの使用量は、過酸化物に対するケトンのモル比（ケトン：過酸化物）が0.2 : 1 ~ 5 : 1になるような割合であることが好ましい。

【0016】

本発明で使用される磷酸としては、オルト磷酸、ピロ磷酸、メタ磷酸、三磷酸、四磷酸、ポリ磷酸、無水磷酸、磷酸水溶液が挙げられるが、磷酸水溶液が好ましい。磷酸水溶液の濃度としては、0.001 ~ 100重量%が好ましい。

磷酸の使用量は、一価フェノールに対する磷酸の重量比（磷酸：一価フェノール）が0.0001 : 1 ~ 0.05 : 1になるような割合であることが好ましい。

【0017】

本発明で使用される過酸化物は、過酸化水素などの無機過酸化物、又は、ケトンパーオキサイド、脂肪族過カルボン酸などの有機過酸化物が挙げられる。

【0018】

ケトンパーオキサイドとしては、例えば、炭素原子数が3 ~ 20個、好ましくは3 ~ 10個であるジアルキルケトンパーオキサイドが挙げられる。これら化合物としては、例えば、ジメチルケトンパーオキサイド、ジエチルケトンパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチル - n - プロピルケトンパーオキサイド、メチルイソプロピルケトンパーオキサイド、及びメチルイソブチルケトンパーオキサイドなどを挙げられる。

脂肪族過カルボン酸としては、過酢酸、過プロピオン酸などを挙げられる。

過酸化水素としては、0.1重量%以上、好ましくは0.1 ~ 90重量%の過酸化水素水を使用することができるが、30 ~ 80重量%のものが更に好ましい。

【0019】

本発明で使用される過酸化物としては、過酸化水素またはケトンパーオキサイドが好ましい。このケトンパーオキサイドはケトンと過酸化水素の接触により合成可能であり、ここで使用されるケトンは前記と同様のものである。

過酸化物の使用量は、一価フェノールに対する過酸化物のモル比（過酸化物：一価フェノール）が1 : 1 ~ 1 : 100、更には1 : 5 ~ 1 : 20になるような範囲であることが好ましい。

【0020】

本発明では、触媒としてゼオライトが使用される。ゼオライトとしては、プロトン型ゼオライトが好ましいが、中でもアルカリ土類金属担持プロトン型ゼオライトが特に好ましい。ゼオライト中のアルミニウムの含有量は、Al : Si（原子比）が1 : 10 ~ 1 : 10000になるような割合であることが好ましい。

ゼオライトの使用量は、一価フェノールに対するゼオライトの重量比（ゼオライト：一価フェノール）が1 : 1 ~ 1 : 500、更には1 : 5 ~ 1 : 100になるような範囲であることが好ましい。

【0021】

ゼオライトはJournal of Physical Chemistry, 104 (2000), 2853 ~ 2859に記載の方法により調製してもよく、市販のものを好適に使用することもできる。

プロトン型ゼオライトは、前記文献記載の方法などで調製される。例えば、ゼオライトを硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどのアンモニウムイオン含有水溶液（アンモニウム塩濃度：0.1 ~ 40重量%）中、20 ~ 120で1 ~ 20時間加熱処理し、イオン交換水などで洗浄して、20 ~ 150で乾燥後、300 ~ 650、1 ~ 10時間焼成することによって得られる。

【0022】

10

20

30

40

50

アルカリ土類金属担持プロトン型 ゼオライトとしては、上記プロトン型 ゼオライトにアルカリ土類金属を担持させて焼成したものが使用できる。アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが挙げられるが、好ましくはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムである。金属の担持方法としては、通常のイオン交換法、含浸法、化学蒸着（CVD）法、機械的混練法などの金属担持手法が適用可能であるが、イオン交換法が好ましい。

【0023】

イオン交換法によるアルカリ土類金属担持プロトン型 ゼオライトの調製は、生産研究、21, 7, (1969) 453 ~ 454に記載の方法などで行うことができる。例えば、プロトン型 ゼオライトをアルカリ土類金属の硝酸塩、塩酸塩又は硫酸塩などのアルカリ土類金属イオン含有水溶液（アルカリ土類金属塩濃度：0.1 ~ 40重量%）中、20 ~ 120 で1 ~ 20時間加熱処理し、イオン交換水などで洗浄して、20 ~ 150 で5分 ~ 24時間乾燥後、300 ~ 650 、1 ~ 10時間焼成することによって得られる。プロトン型 ゼオライトに導入されたアルカリ土類金属イオンは、 M^{2+}/Al が0.0001 ~ 10、更には0.01 ~ 1（ M^{2+} はアルカリ土類金属イオンを表す。）の比（原子比）になるような範囲であることが好ましい。

10

【0024】

本発明で使用される ゼオライトの形状は、粉体、粒体、ペレットなどを挙げることができる。

二価フェノールの製造法に応じた形状としては、例えば、液相バッチ式反応器を用いて製造する時には粉体、粒体などを使用するのが好ましく、液相流通式反応器を用いた時にはペレットなどが好ましい。

20

【0025】

本発明の二価フェノールの製造では、反応温度は、20 ~ 250 、更には40 ~ 150 であることが好ましい。反応時間は、触媒の種類や反応温度によって異なるが、特に制限は無い。また、反応は大気圧で行えるが減圧又は加圧下で行ってもよい。反応は、液相で、バッチ式、流通式、トリクルベッド方式などで行うことができる。

【0026】

なお、本発明では、金属イオンに対する錯化剤（例えば、燐酸モノアルキルエステル、燐酸ジアルキルエステルなどの燐酸系錯化剤）を併用することもできる。

30

【0027】

本発明における反応としては、例えば、一価フェノール、過酸化水素、ケトン及び燐酸をゼオライトを入れた反応器に供給して、一価フェノールを酸化して二価フェノールを生成させ、反応器から反応混合物を排出させる反応などが挙げられる。

【0028】

本発明で製造される二価フェノールは、原料の一価フェノールの構造に対応し、1種類あるいは数種類のものの混合物として得られる。また、これらの二価フェノールは、常法にて分離、精製して得ることができる。

【0029】

【実施例】

以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例で制限されるものではない。

実施例及び比較例で使用した試薬は、和光純薬製の特級品を使用した。

二価フェノールの収率は、次式に従って求めたものである。なお、分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0030】

【数1】

40

二価フェノールの収率 (%) =

$$\{ (\text{生成した二価フェノールのmol数}) \div (\text{仕込み過酸化水素のmol数}) \} \times 100$$

【0031】

参考例1 (ストロンチウムイオン担持プロトン型 ゼオライトの調製)

硝酸ストロンチウム 0.47 g を超純水 20 ml に溶解させることにより、ストロンチウムイオン含有水溶液 20 ml を調製した。得られた水溶液にゼオリストインターナショナル製のプロトン型 ゼオライト 2 g を浸漬し、85、14 時間保温でプロトンとストロンチウムイオンのイオン交換を行った。得られた懸濁液を吸引濾過し、110 で乾燥後、550 で2.5 時間焼成することにより、ストロンチウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 1.9 g を得た。ICP 発光分析により該 ゼオライト中に導入されたストロンチウムイオンと Al の原子比 ($\text{Sr}^{2+} / \text{Al}$) は 0.31 であった。

10

【0032】

参考例2 (バリウムイオン担持プロトン型 ゼオライトの調製)

硝酸バリウム 0.58 g を使用した以外は、参考例1と同様に調製した。

その結果、バリウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 1.9 g を得た。ICP 発光分析により該 ゼオライト中に導入されたバリウムイオンと Al の原子比 ($\text{Ba}^{2+} / \text{Al}$) は 0.34 であった。

20

【0033】

参考例3 (マグネシウムイオン担持プロトン型 ゼオライトの調製)

硝酸マグネシウム六水和物 0.57 g を使用した以外は、参考例1と同様に調製した。

その結果、マグネシウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 1.9 g を得た。ICP 発光分析により該 ゼオライト中に導入されたマグネシウムイオンと Al の原子比 ($\text{Mg}^{2+} / \text{Al}$) は 0.29 であった。

【0034】

参考例4 (カルシウムイオン担持プロトン型 ゼオライトの調製)

硝酸カルシウム四水和物 0.52 g を使用した以外は、参考例2と同様に調製した。

その結果、カルシウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 1.9 g を得た。ICP 発光分析により該 ゼオライト中の導入されたカルシウムイオンと Al の原子比 ($\text{Ca}^{2+} / \text{Al}$) は 0.28 であった。

30

【0035】

実施例1

ゼオリストインターナショナル製のプロトン型 ゼオライト 0.20 g, フェノール 10.00 g、4-メチル-2-ペンタノン 0.60 g、85 重量% 燐酸水溶液 0.03 g を 300 ml のフラスコに入れ、窒素雰囲気置換した後、攪拌しながら 80 まで昇温した。次いで、この温度において、30 重量% 過酸化水素水 0.62 g を滴下した後、その温度を 30 分間維持して反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 58%、ハイドロキノンが 40% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 98% であった。反応液は薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

40

【0036】

実施例2

反応温度を 60 とした以外は、実施例1と同様に反応を行なった。

二価フェノールの収率は、カテコールが 55%、ハイドロキノンが 38% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 93% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0037】

比較例1

95 重量% 硫酸 0.04 g、フェノール 10.00 g、4-メチル-2-ペンタノン 0.

50

60 g、85重量% 磷酸水溶液 0.03 g を 300 ml フラスコに入れ、窒素雰囲気置換した後、攪拌しながら 80 まで昇温した。次いで、この温度において、30重量% 過酸化水素水 0.63 g を滴下した後、その温度を 30 分間維持して反応を行った。その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 50%、ハイドロキノンが 33% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 83% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、タール分の蓄積が観察された。

【0038】

比較例 2

反応温度を 60 とした以外は、比較例 1 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 52%、ハイドロキノンが 34% で、ハイドロキノンとカテコールの合計の収率は 86% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、タール分の蓄積が観察された。

10

【0039】

比較例 3

触媒をプロトン型 ZSM-5 ゼオライト 0.20 g に代えた以外は、実施例 1 と同様に反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 15%、ハイドロキノンが 8% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 23% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、タール分の蓄積が観察された。

【0040】

20

実施例 3

ゼオリストインターナショナル製のプロトン型 ゼオライト 0.20 g、フェノール 10.00 g、3-ペンタノン 0.27 g、85重量% 磷酸水溶液 0.02 g を 300 ml のフラスコに入れ、窒素雰囲気置換した後、攪拌しながら 60 まで昇温した。この温度において、0.10 g の 60重量% 過酸化水素水を滴下し、1.5 分後更に 0.10 g、3 分後更に 0.10 g 滴下して、最初の滴下から 5 分になるまで反応させた。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 50%、ハイドロキノンが 35% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 85% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0041】

30

実施例 4

反応温度を 100 とした以外は、実施例 3 と同様に反応を行なった。

二価フェノールの収率は、カテコールが 51%、ハイドロキノンが 34% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 85% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0042】

実施例 5

触媒を参考例 1 のストロンチウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 0.20 g に代えた以外は、実施例 3 と同様に反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 51%、ハイドロキノンが 38% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 89% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

40

【0043】

実施例 6

反応温度を 100 とした以外は、実施例 5 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 53%、ハイドロキノンが 39% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 92% であった。反応液はごく薄い赤褐色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0044】

実施例 7

50

触媒を参考例 2 のバリウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 0.20 g とした以外は、実施例 3 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 49%、ハイドロキノンが 37% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 86% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0045】

実施例 8

反応温度を 100 とした以外は、実施例 7 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 55%、ハイドロキノンが 39% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 94% であった。反応液はごく薄い赤褐色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0046】

実施例 9

触媒を参考例 3 のマグネシウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 0.20 g とした以外は、実施例 8 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 54%、ハイドロキノンが 39% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 93% であった。反応液はごく薄い赤褐色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0047】

実施例 10

触媒を参考例 4 のカルシウムイオン担持プロトン型 ゼオライト 0.20 g とした以外は、実施例 3 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 48%、ハイドロキノンが 36% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 84% であった。反応液はごく薄い黄色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0048】

実施例 11

反応温度を 100 とした以外は、実施例 10 と同様に反応を行なった。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコールが 56%、ハイドロキノンが 40% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 96% であった。反応液はごく薄い赤褐色に着色したのみであり、タール分の蓄積は殆ど観察されなかった。

【0049】

比較例 4

触媒を 95 重量% 硫酸 0.04 g とした以外は、実施例 3 と同様に反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコール 44%、ハイドロキノン 29% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 73% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、タール分の蓄積が観察された。

【0050】

比較例 5

触媒を日揮ユニバーサル製のプロトン型の Y ゼオライト (Si : Al = 10 : 1) 0.20 g とした以外は、実施例 4 と同様に反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコール 3%、ハイドロキノン 1% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 4% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、タール分の蓄積が観察された。

【0051】

比較例 6

触媒を日揮ユニバーサル製のプロトン型の Y ゼオライト (Si : Al = 24 : 1) 0.20 g とした以外は、実施例 4 と同様に反応を行った。

その結果、二価フェノールの収率は、カテコール 11%、ハイドロキノン 5% で、ハイドロキノンとカテコールの合計収率は 16% であった。反応液は黒褐色に強く着色し、ター

10

20

30

40

50

ル分の蓄積が観察された。

実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 6 の結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 2 】

【表 1】

	触媒		H ₂ O ₂ 濃度 (%)	反応温度 (°C)	反応時間 (分)	CL 収率 (%)	HQ 収率 (%)	CL+HQ 収率 (%)
	種類	添加量 (g)						
実施例 1	H/β	0.2	30	80	30	58	40	98
実施例 2	H/β	0.2	30	60	30	55	38	93
比較例 1	硫酸	0.04	30	80	30	50	33	83
比較例 2	硫酸	0.04	30	60	30	52	34	86
比較例 3	H/ZSM-5	0.2	30	80	30	15	8	23
実施例 3	H/β	0.2	60	60	5	50	35	85
実施例 4	H/β	0.2	60	100	5	51	34	85
実施例 5	Sr, H/β	0.2	60	60	5	51	38	89
実施例 6	Sr, H/β	0.2	60	100	5	53	39	92
実施例 7	Ba, H/β	0.2	60	60	5	49	37	86
実施例 8	Ba, H/β	0.2	60	100	5	55	39	94
実施例 9	Mg, H/β	0.2	60	100	5	54	39	93
実施例 10	Ca, H/β	0.2	60	60	5	48	36	84
実施例 11	Ca, H/β	0.2	60	100	5	56	40	96
比較例 4	硫酸	0.04	60	60	5	44	29	73
比較例 5	H/Y	0.2	60	100	5	3	1	4
比較例 6	H/Y	0.2	60	100	5	11	5	16

注) CL: カテコール、HQ: ハイドロキノン

H/β : プロトン型 β ゼオライト

H/ZSM-5: プロトン型 ZSM-5 ゼオライト

Sr, H/β : ストロンチウムイオン担持プロトン型 β ゼオライト

Ba, H/β : バリウムイオン担持プロトン型 β ゼオライト

Mg, H/β : マグネシウムイオン担持プロトン型 β ゼオライト

Ca, H/β : カルシウムイオン担持プロトン型 β ゼオライト

H/Y : プロトン型 Y ゼオライト (比較例 5 (Si:Al=10:1), 比較例 6 (Si:Al=24:1))

【発明の効果】

本発明の腐食性の無い ゼオライトを触媒として用いる方法により、ケトン及び燐酸の存在下、一価フェノールを過酸化剤で酸化する際に、タール分の蓄積も引き起こすことなく、二価フェノールを高収率で得ることができる。

フロントページの続き

審査官 松本 直子

- (56)参考文献 特開昭52-118436(JP,A)
特開昭52-65232(JP,A)
国際公開第97/29991(WO,A1)
特開2000-219648(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C07C 37/60

C07C 39/08