

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5534632号
(P5534632)

(45) 発行日 平成26年7月2日 (2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日 (2014.5.9)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 27/00 (2006.01)
 C O 7 B 61/00 (2006.01)
 C O 7 C 37/08 (2006.01)
 C O 7 C 39/04 (2006.01)
 C O 7 C 45/53 (2006.01)

C O 7 C 27/00 3 1 0
 C O 7 B 61/00 3 0 0
 C O 7 C 37/08
 C O 7 C 39/04
 C O 7 C 45/53

請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-351447 (P2005-351447)
 (22) 出願日 平成17年12月6日 (2005.12.6)
 (65) 公開番号 特開2007-99745 (P2007-99745A)
 (43) 公開日 平成19年4月19日 (2007.4.19)
 審査請求日 平成20年9月24日 (2008.9.24)
 審判番号 不服2013-1800 (P2013-1800/J1)
 審判請求日 平成25年1月31日 (2013.1.31)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-257337 (P2005-257337)
 (32) 優先日 平成17年9月6日 (2005.9.6)
 (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 山本 祥史
 山口県宇部市大字小串1978番地の5
 宇部興産株式会社 宇部研究所内
 合議体
 審判長 井上 雅博
 審判官 門前 浩一
 審判官 木村 敏康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノールおよびシクロアルカノンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

細孔径2.4nmのメソ孔を有するSi／Al比（原子比）が207であるアルミノケイ酸塩の存在下、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドを分解させることを特徴とする、フェノールおよびシクロヘキサノンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドをアルミノケイ酸塩により分解する、フェノールおよびシクロアルカノンの製造方法に関するものである。分解生成したフェノールは医薬品中間体や各種機能材料の合成原料として、あるいは公知の触媒での部分水素添加によりシクロヘキサノンとすることができる。また、同時に生成するシクロアルカノンはナイロン原料である各種ラクタムへと誘導することができる。

【背景技術】

【0002】

シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドをアルミノケイ酸塩を用いて分解し、フェノールおよびシクロアルカノンを製造する方法としては、特許文献1に、ゼオライトを用いる方法が記載されている。しかしながら、具体的なゼオライト種類の規定や反応条件については何ら記載されていない。

【0003】

【特許文献1】特表2003-529582号公報

【特許文献2】米国特許第3308069号明細書

【特許文献3】特表平5-503499号公報

【特許文献4】特表平4-238810号公報

【非特許文献5】ネイチャー. , 368 (1994) , p 321

【非特許文献6】ゼオライトの科学と工学(講談社刊)、1. 1 ゼオライトの種類と構造
p 7

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

本発明は、アルミノケイ酸塩の存在下、シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドを分解し、高い選択率でフェノールおよびシクロアルカノンを製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は、鋭意研究を行った結果、細孔径が0.6nm以上のサイズを有するアルミノケイ酸塩の存在下、シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドを分解させることにより、高い選択性で、フェノールおよびシクロアルカノンが得られることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明は、細孔径が0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩の存在下、シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドを分解させることを特徴とする、フェノールおよびシクロアルカノンの製造方法に関する。

20

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、高い選択率でフェノールおよびシクロアルカノンを製造することができる。また、触媒の回収が容易であることから、触媒のリサイクルが容易であり、装置の腐食性の問題もなく工業的製法として優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明に用いられるシクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドは、シクロアルキルベンゼンを酸化して製造される。

30

ここでシクロアルキルベンゼンとしては、例えば、シクロペンチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、シクロヘプチルベンゼン、シクロオクチルベンゼンもしくはシクロドデシルベンゼン等が挙げられる。これら化合物は、その炭素原子上の水素原子が、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数1～4のアルキル基（メチル、エチル等）等で置換されても良い。また、2つ以上の脂環式化合物と芳香環からなる、例えば、1,4-ビスシクロヘキシルベンゼン等も挙げられる。

【0008】

シクロアルキルベンゼンの酸化は、特に限定されないが、例えば、酸化触媒の存在下に、分子状酸素と接触させることによって行われる。

40

分子状酸素源としては、通常、酸素含有ガスが用いられる。酸素含有ガスとしては、例えば、空気、純酸素、更には、空気又は純酸素を、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスで希釈したものでもよい。また、空気に純酸素を添加した酸素富化空気を利用することもできる。

【0009】

酸化触媒としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルヒドロパーオキシドのようなパーオキシド類や、N-ヒドロキシフタルイミド、アゾイソプロチロニトリルのようなラジカル開始剤が挙げられる。また、酸化により発生するシクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシド自体を触媒として使用することもできる。

【0010】

50

酸化反応の反応温度は、通常、0～180℃であり、好ましくは50～130℃の範囲である。

反応時間は反応条件により異なるが、通常、数分から数時間である。

反応圧力は、通常、0.01～10MPaであり、好ましくは0.1～2MPaの範囲である。

この酸化反応において、反応に不活性な溶媒を使用することもできる。溶媒としては、例えば、アセトニトリル等のニトリル溶媒、二塩化エチレンや塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0011】

このようにして得られるシクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドは、定法に従って精製するか、反応混合物をそのまま用いることもできる。

【0012】

シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドは、0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩により分解され、フェノールとシクロアルカノンを生成する。

ここで細孔径は、窒素によるガス吸着等温線測定により算出される。

0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩としては、アルミノケイ酸塩であるゼオライトのうち、Y型ゼオライト（非特許文献6によるとY型ゼオライトの細孔径は0.74×0.74nmである。）やβゼオライト（非特許文献6によるとβゼオライトの細孔径は0.76×0.64nmである。）とその骨格置換ゼオライト（Ti-β）等が挙げられる。これらは、細孔径が反応分子であるシクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドと同程度以上の細孔を有するゼオライトであり、細孔径がシクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドより小さなZSM-5(MFI型)（非特許文献6によるとZSM-5の細孔径は0.56×0.53nmである。）等は十分な分解活性速度を有していない。その他、0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩としては、メソ孔（IUPACによる定義；細孔径が2-50nm）を有するアルミノケイ酸塩も好適に使用できる。

なお、これらのアルミノケイ酸塩は単独のみならず混合して用いることもできる。

【0013】

上記ゼオライトは、例えば、特許文献2に記載の方法に従って調製することができるが、市販のものをそのまま用いる事もできる。

メソ孔を有するアルミノケイ酸塩は、特許文献3、4や非特許文献5に記載の方法に従って調製することができる。

【0014】

本発明において、0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩として挙げた上記メソ孔を有するアルミノケイ酸塩及びゼオライトは、それぞれ単独、或いは併せて使用することができる。0.6nm以上の細孔径を有するアルミノケイ酸塩の使用量は、シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドに対して0.01wt%～30wt%の範囲であることが好ましく、0.05wt%～10wt%の範囲であることが特に好ましい。使用量が少ないと十分な分解速度が得られず、多すぎると触媒の分離、回収の負荷が大きくなり、工業的に好ましくない。

【0015】

シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシドの分解反応の反応温度は、0～100℃、好ましくは20～80℃の範囲である。この範囲より温度が低いと十分な分解活性が得られず、高いと副反応が併発して選択性が低下する。

反応時間は反応条件により異なるが、通常は数分から数時間である。

反応圧力は、通常、0.01～10MPa、好ましくは0.1～2MPaの範囲である。

この分解反応においては、反応に不活性な溶媒を用いることもできる。このような溶媒としては、例えば、アセトニトリル等のニトリル溶媒、二塩化エチレンや塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0016】

上記の酸化及び分解反応は、回分式、連続何れでも実施することができ、反応方法としては固定床、懸濁床、流動床、移動床等の任意の方式をとることができる。

【0017】

反応終了後、生成したシクロアルカノン及びフェノールは、公知の方法によって取得で

10

20

30

40

50

きる。例えば、反応混合物からフィルター等で酸触媒を分離した後、蒸留によってシクロアルカノン、フェノール及び未反応のシクロアルキルベンゼンをそれぞれ分留することができる。

【0018】

また、分離、回収したメソ孔を有するアルミノケイ酸塩及びゼオライト触媒は、例えば、触媒に吸着している有機物を除去できる温度で焼成処理することで再利用することができる。

【実施例】

【0019】

以下に実施例を用いて、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0020】

各実施例、比較例の説明にある選択率は、以下の式にて算出した。

【0021】

【数1】

$$\text{シクロアルカノン又はフェノール選択率 (\%)} = \frac{(\text{生成したシクロアルカノン又はフェノール} / \text{mmol})}{(\text{消費シクロアルキルベンゼンヒドロパーオキシド} / \text{mmol})} \times 100$$

【0022】

実施例1

冷却管を備えた50mlガラス製二つ口ナスフラスコに酸化触媒としてN-ヒドロキシフタルイミド(以下、NHPI)0.025g(0.15mmol)を計り取り、シクロヘキシルベンゼン2.400g(15mmol)を加えた。純酸素ガスで系内を3回置換した後、冷却管上部に純酸素ガス風船をつけて封じ込めた。このフラスコを予め110℃に設定しておいたオイルバスに浸けて反応を開始した。4時間後に、フラスコをオイルバスから取り出し室温まで空冷して未反応酸素ガスを放出した。得られた反応液(シクロヘキシルベンゼンに対するシクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの生成率25%)にアセトニトリル10mlを加えて、酸触媒としてβゼオライト(東ソー製;HSZ-940HOA)0.050g加えた。80℃で2時間攪拌した後、反応液をFID検出器によるガスクロマトグラフィーを用いた内部標準法(内部標準物質:ドデカン)により生成したシクロヘキサノン、フェノール及び未反応のシクロヘキシルベンゼン等を定量した。

その結果、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの分解率は100%、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシド基準でシクロヘキサノンの選択率は88%、フェノールの選択率は85%であった。反応液からβゼオライトをガラスフィルターを用いて分離し、空气中、500℃で1時間焼成した。

このようにして得られた回収触媒(βゼオライト)を用いて、上記と同様にシクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドを調製し、分解反応を再度行った。

その結果、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの分解率は100%、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシド基準でシクロヘキサノンの選択率は88%、フェノールの選択率は84%であった。

再度触媒(βゼオライト)を回収し、空气中、100℃で12時間乾燥後、蛍光X線による全元素定量したところ、使用前後の触媒組成であるSi/Al比(原子比)に変化はなく、X線回折によるβゼオライト構造も維持されていた。

【0023】

比較例1

酸触媒として酸型ZSM-5(N.Eケムキャット製;Si/Al=317)を用いた以外は実施例1と同様にシクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの分解反応を行った。その結果、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの分解率は60%、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシド基準でシクロヘキサノンの選択率は54%、フェノールの選択率は57%であった。

【0024】

参考例1(担体の調製)

セチルトリメチルアンモニウムブロミド3.640g(10.0mmol)をイオン交換水50mlに溶解させた溶液に硝酸アルミニウム九水和物0.15g(0.4mmol)を加えて激しく攪拌した。これに予め27wt%ケイ酸ソーダ水溶液10mlにイオン交換水20mlを加えた溶液を加えて室温で3時間激しく攪拌した。1mol/L(リットル)の塩酸で、この溶液のpHを約8に調整し、テフロン（登録商標）内挿管付sus製オートクレーブにて110℃で30時間水熱合成を行った。生成した白色固体を濾取してイオン交換水で洗浄し、105℃で24時間乾燥した。次いで、空气中、室温から600℃まで1.7℃/分の昇温速度で昇温し、600℃で2時間焼成を行った。得られた酸化物について分析を行ったところ、X線回折測定及び窒素吸着測定による吸着等温線によりメソ多孔体であることを確認した。細孔径、比表面積はそれぞれ2.4nm、1065m²/gであった。蛍光X線によるSi/Al比（原子比）は207であった。以下、MSと略記する。

10

なお、比表面積及び細孔径は、高速比表面積・細孔径分布測定装置(NOVA-1200; ユアサアイオニクス社製)による窒素吸着測定(120℃真空下で30分前処理)にて行った。

【0025】

実施例2

酸触媒として前述したMSを用いた以外は実施例1と同様にシクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドを調製し、分解反応を行った。その結果、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシドの分解率は100%、シクロヘキシルベンゼンヒドロパーオキシド基準でシクロヘキサノンの選択率は88%、フェノールの選択率は85%であった。

回収した酸触媒（MS）については、使用前後の触媒組成であるSi/Al比（原子比）に変化はなく、X線回折によるメソ多孔体構造も維持されていた。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 7 C 49/403 (2006.01) C 0 7 C 49/403 A

(56)参考文献 特開平5-85974 (JP, A)
特表2003-529582 (JP, A)
特開昭59-206323 (JP, A)
米国特許第6441251 (US, B1)
特開平10-80639 (JP, A)
Tetrahedron, vol. 58, p. 9055-9061 (2002)
Pure & Appl. Chem., Vol. 65, No. 12, p. 2537-2542
(1993)
J. Phys. Chem. B, Vol. 101, No. 16, p. 3115-3121 (1997)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C27/00, 37/08, 39/04, 45/53, 49/403
CAPlus/REGISTRY (STN)