

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6564183号
(P6564183)

(45) 発行日 令和1年8月21日(2019.8.21)

(24) 登録日 令和1年8月2日(2019.8.2)

(51) Int. Cl.	F 1
C 0 7 C 2/72 (2006.01)	C 0 7 C 2/72
C 0 7 C 15/02 (2006.01)	C 0 7 C 15/02
C 0 7 C 7/04 (2006.01)	C 0 7 C 7/04
B 0 1 J 27/232 (2006.01)	B 0 1 J 27/232 Z
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 7 外国語出願 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2014-248822 (P2014-248822)	(73) 特許権者	514313591
(22) 出願日	平成26年12月9日 (2014.12.9)		ヴィナティ オーガニクス リミテッド
(65) 公開番号	特開2016-41678 (P2016-41678A)		Vinati Organics Limited
(43) 公開日	平成28年3月31日 (2016.3.31)		インド 400051 マハーラーシュトラ州, ムンバイ, バンドラ イースト, バンドラ-クルラ コンプレックス, ビハイ
審査請求日	平成29年9月12日 (2017.9.12)		インド エムシーエー, プロット ナンバー
(31) 優先権主張番号	2609/MUM/2014		シー-38 アンド シー-39, ジー
(32) 優先日	平成26年8月13日 (2014.8.13)		ブロック, イレブンス フロア, 110
(33) 優先権主張国・地域又は機関	インド (IN)	(74) 代理人	100112645
			弁理士 福島 弘薫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 n-プロピルベンゼンの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n-プロピルベンゼンの調製方法であって、

- (a) トルエンと固相担体を第1の反応器に加えて混合物を形成する工程と、
- (b) アルカリ金属触媒とオレイン酸を前記混合物に加えて反応塊を形成し、前記第1の反応器を閉じ、30分～1時間の間攪拌する工程と、
- (c) 前記第1の反応器に窒素ガスを流し込み、185～190℃の範囲の温度にて15分間、前記反応塊を加熱する工程と、
- (d) トルエンと開始剤を第2の反応器に加え、前記第2の反応器に窒素ガスを流し込み、15分～30分の時間攪拌し、前記第2の反応器を前記第1の反応器に接続し、前記第2の反応器の内容物を前記第1の反応器に移動させる工程と、
- (e) 前記第1の反応器にエチレンを加えて反応混合物を形成する工程と、
- (f) 前記第1の反応器に少量の開始剤を定期的に加え、35～40 kg/cm²で前記反応混合物を攪拌しながら、前記反応混合物を180～220℃の範囲の温度にて1時間を超え5時間以下の時間維持する工程と、
- (g) 前記反応混合物に所望の量のメタノールと水を加える工程と、
- (h) アルカリ金属触媒、固相担体及び未反応のトルエンを回収するための水性相とn-プロピルベンゼン及び副生成物を得るための有機相とに前記反応混合物を分離する工程と、
- (i) 有機相を分析し、精製してn-プロピルベンゼンを生成する工程とを含み、

10

20

前記 n-プロピルベンゼンが分留によって副生成物から分離され、ガスクロマトグラフィによって分析され、

前記方法は、さらに、

(j) 副生成物の少なくとも一部が工程 (a) で形成される混合物に含まれ、回収された固相担体の少なくとも一部が工程 (a) において加えられる固相担体の少なくとも一部として加えられるよう工程 (a) を行い、回収されたアルカリ金属触媒の少なくとも一部が工程 (b) において加えられるアルカリ金属触媒の少なくとも一部として加えられるよう工程 (b) を行い、工程 (c) から工程 (i) のそれぞれの工程を行う工程を含む、方法。

【請求項 2】

副生成物が 3-フェニルペンタンである請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

固相担体がアルカリ金属炭酸塩である請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

アルカリ金属触媒がナトリウム、リチウム及びそれらの組み合わせから選択される請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

開始剤が、ジ-tert-ブチルペルオキシド、アゾ-イソ-ビスブチロニトリル及び亜硝酸イソ-アミルのいずれかから選択される請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

開始剤が、単一段階又は複数段階にて 50~100 ppm の範囲で使用される請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

さらに、反応混合物から未反応のトルエンを回収すること、及び、工程 (j) を行うとき、回収された未反応のトルエンの少なくとも一部を工程 (a) にて使用することを含む請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はアルキル化に関するものであり、さらに詳しくは n-プロピルベンゼンの調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキルベンゼンは、たとえば、種々の最終生成物の製造における中間体として有用である。アルカリ金属はアルキルベンゼンと反応するとベンジル水素を置換することが数十年にわたって知られている (Chester E. Claff and Avery A. Morto, J. Org. Chem., 1955, 20(4), pp 440-442, Herman Pines & Norman C. Sih, ibid, 1965, 30(1), pp 280-284, Schramm and Langlois, Journal of the American Chemical Society, 1960, 82, pp 4912-4917)。結果として生じるアルキルベンゼンアニオンとアルカリ金属カチオンの対は、高温でオレフィンとの反応を行って、炭素原子上で単一の又はすべてのベンゼン水素原子をベンゼン水素原子 1 個当たり脂肪族鎖 1 個で置換するように単一の又はすべての飽和ベンゼン炭素原子がアルキル化されているアルキル化生成物を生じる。そのような反応は、飽和ベンジル炭素原子の数及び与えられたベンジル炭素原子上の水素原子の数に応じて種々の生成物を生じる。アルキルベンゼンの商業的製造において純度の高い生成物が一般に所望され、副生成物は除去されなければならない。

【0003】

幾つの特許及び出版物がアルキルベンゼンの商業的製造に好適な方法を提供することに関する課題を扱っている。たとえば、米国特許第 8, 277, 652 B2 号、米国特許第 6, 100, 437 号及び米国特許第 4, 950, 831 号。

10

20

30

40

50

【0004】

米国特許第8, 277, 652 B2号及び米国特許第6, 100, 437号で挙げられた実験例は触媒としてナトリウム／カリウム合金を利用している。活性化工程の間の触媒は融解するが、アルキルベンゼンとは異なる相としてとどまる。これはアルキルベンゼンのメタル化を助ける。また反応における少量の水の使用もこの方法では言及されている。この操作は以下のような困難さをもたらす。

- ・少量の触媒はアルカン相における触媒の不十分な分布の原因となる
- ・高い温度は触媒表面を覆うタール状の副生成物の生成を促進し、反応が低下する。
- ・また、水の存在下でのナトリウム／カリウム合金の使用も有害であり、方法の経済性に影響を及ぼす。

10

【0005】

現在のアルカリ金属、特にナトリウム／カリウム合金が触媒するアルキル化反応による深刻な問題は、アルキルベンゼン型アニオンの α 炭素が、オレフィン性二重結合を含み、いずれかの炭素に付加し、それによって2つのアルキル化生成物が生じ得るという事実である。反応条件の緩和が多様なアルキル化を排除するのに有効であることは判明している。

【0006】

しかしながら、付加選択性を都合良く改善できないという問題がある。アルキルベンゼンの多様なアルキル化に加えて、アルキル化反応で利用されるアルカリ金属触媒は、縮重合又はアルカリ金属が触媒する重合反応の結果、不溶性のタール状副生成物の形成を促進すると思われる。アルカリ金属が触媒する反応では他の副残物も形成され、それは反応媒体に可溶性であり、反応媒体に暗い色を提供する。

20

【0007】

現在のアルカリ金属が触媒する反応におけるさらに別の問題は、反応系におけるアルカリ金属合金の適正な分布である。米国特許第8, 277, 652 B2号において、0.5重量%のナトリウム／カリウム合金を触媒として使用することが参照され得る。合金は適切な形態で使用され、反応の終了時に破壊される反応媒体全体にわたって少量の触媒を均一に分散させるのが非常に困難である。良好な反応効率を得るために、アルキルベンゼンとカリウムの間の反応で形成されるアルキルベンゼン／カリウムのイオン対を反応混合物にて効果的に分散させてモノアルキル化のための良好な選択性を得るべきである。

【0008】

30

アルキルベンゼン／カリウムのイオン対及びアルキルベンゼンは不混和相を形成し、反応媒体に分布する触媒の機能不全は副生成物の形成を引き起こす。一般に、商業的に実践されている現在の系は、触媒及び関連する触媒種を反応媒体において乳化相とするために、少量のトル油と水を使用している。反応媒体を乳化するために現在の商業的な実践にて使用される少量の水は深刻な安全性の懸念をもたらす。

【0009】

触媒複合体であるアルキルベンゼン／カリウムのイオン対はアルカリ金属合金も被覆する乳化相で分散されるので、アルケンとの反応にはさらに大きな表面積が利用可能であると一般に考えられる。タール及び他の副生成物の形成は、反応物質の利用性を有意に低下させる。タール及び他の副生成物の形成は、さらなる商業的な影響を有する。それは、タール状の生成物によってアルキルベンゼン／カリウムのイオン対が覆われることで、触媒が活性を有しているにもかかわらず、アルキルベンゼンの形成速度が低下するというものである。タール状の生成物によって覆われた活性のある触媒は製造サイクルの終了時に水によって破壊される。これは生態系及び方法の経済性に重大な圧力を加える。

40

【0010】

同様に、現在のアルカリ金属合金の系によって、反応の終了に向かい、水が入れられ、その後層分離を行う水性の後処理(work-up)ののちアルキルベンゼンが単離される。これは、反応媒体の高いアルカリ度のためにエマルジョンを形成する原因となるという不具合があり、同様に高価なアルカリ金属合金の喪失の原因となる。濃厚なエマルジョンは有機相を失わせる傾向がある。これは生態系及び方法の経済性に重大な圧力を加える。

50

【0011】

Schramm及びLanglois (Journal of the American Chemical Society, 1960, 82, pp 4912-4917)は、高度に分散させたナトリウム金属又はカリウム金属又はリチウム金属及び鎖開始剤としての、たとえば、アントラセン、フルオレン、インデン、シクロペンタジエン、 α -メチルピリジン等のような種々の活性化剤の存在下でアルケンの形態としてのプロピレンを用いたトルエンのアルキル化の詳細な研究を提示し、 α 炭素原子のアルキル化は149～307℃で起きることを示した。

【0012】

Schramm及びLangloisはまた、副生成物、特に二重結合での非選択的な付加による異性体の広い温度範囲における収率に関するアルカリ金属の詳細な研究を提示した。彼らは、触媒としてのカリウムの存在下で107℃～204℃の温度範囲にわたって生成物の異性体に対する比が低いことを認めた。ところが、カリウムの代わりにナトリウムを使用したら、生成物の異性体に対する比は大きかった。また、彼らは、カリウムの存在下での生成物形成の速度の方が、触媒としてのナトリウムの存在下よりも速いことをデータで示している。

10

【0013】

Herman Pines及びNorman C. Sih, (J. Org. Chem., 1965, 30(1), pp 280-284)は、高度に分散させたナトリウム金属又はカリウム金属及び鎖開始剤としての α -クロロトルエンの存在下でのアルケンの形態としてのイソプレンを用いたトルエン、エチルベンゼン及びイソプロピルベンゼンのアルキル化の詳細な研究を提示し、 α 炭素原子のアルキル化は、 α -クロロトルエンのような鎖開始剤の存在下にて125～133℃で起きることを示している。

20

【0014】

また、現在の工業的操作では、カリウム金属及びナトリウム金属の合金のような大量の触媒が前アルキル化段階で使用され、それはサイクルの終了時に水又はアルコールを加えることによって破壊される。

【0015】

従って、従来技術の欠点を克服するn-プロピルベンゼンの調製方法を提供するニーズが存在する。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0016】

【特許文献1】米国特許第8, 277, 652 B2号、

【特許文献2】米国特許第6, 100, 437号

【特許文献3】米国特許第4, 950, 831号。

【非特許文献】

【0017】

【非特許文献1】Chester, E. Claff及びAvery, A. Morto, J. Org. Chem., 1955, 20(4), pp 440-442

【非特許文献2】Herman Pines及びNorman C. Sih, ibid, 1965, 30(1), pp 280-284

40

【非特許文献3】Schramm及びLanglois, Journal of the American Chemical Society, 1960, 82, pp 4912-4917

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の目的は、所望の生成物に向かって出発する芳香族炭化水素の選択性を改善する開始剤を使用することである。

【0019】

50

本発明の別の目的は、金属触媒及び高級アルキル化生成物の再利用を促進することである。

【0020】

本発明のさらに別の目的は、副生成物を再生利用し、それによって所望の生成物に向かう選択性を高めることである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

従って、本発明はn-プロピルベンゼンの調製方法を提供する。方法は、トルエンと固相担体を第1の反応器に加えて混合物を形成することを含む。さらに、方法は、アルカリ金属触媒とオレイン酸を混合物に加えて反応塊を形成すること及び第1の反応器を閉じ、所定の時間攪拌することを含む。アルカリ金属触媒はナトリウム、リチウム及びそれらの組み合わせから選択される。さらに、方法は、第1の反応器を窒素ガスで洗い流すこと及び約185～190℃の範囲の温度にて約15分間反応塊を加熱することを含む。その上、反応は、トルエンと開始剤を第2の反応器に加えることを含む。開始剤は、ジ-tert-ブチルペルオキシド、アゾーイソブチロニトリル及び亜硝酸イソアミルのいずれか1つから選択される。開始剤は、単一段階又は複数段階にて50～100ppmの範囲で使用される。

【0022】

次いで第2の反応器を窒素ガスで洗い流し、第2の反応器の内容物を所定の時間、攪拌し続ける。次いで第2の反応器をその底面の液体排出弁を介して第1の反応器に接続する。

【0023】

さらに、方法は、エチレンを第1の反応器に加えて反応混合物を形成することに関与する。さらに、方法は、少量の開始剤を定期的に第1の反応器に加えること及び反応混合物を約35～40kg/cm²で攪拌しながら、約180～220℃の範囲の温度で1時間超～5時間の間反応混合物を維持することを含む。その上、反応は、所望の量のメタノールと水を反応混合物に加えることを含む。さらに、方法は、触媒、触媒担体及び未反応のトルエンを回収するための水性相と、n-プロピルベンゼン及び副生成物を得るための有機相とを分離することを含む。その上、方法は有機相を分析し、精製してn-プロピルベンゼンを得ることを含む。方法は、アルカリ金属触媒、固相担体、及び副生成物の少なくとも一部を再利用してn-プロピルベンゼンを調製することを含む。

【0024】

さらに、方法は、未反応のトルエンを反応混合物から回収すること及び回収された未反応のトルエンの少なくとも一部をn-プロピルベンゼンの調製にて使用することを含む。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明に従ってn-プロピルベンゼンを調製する方法を説明するフローチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0026】

好まれる実施形態にて以下で記載されるような本発明によって、本発明の前述の目的が達成され、従来技術、技法及びアプローチに関連する問題及び欠点が克服される。

【0027】

本発明はn-プロピルベンゼンを調製する方法を提供する。方法は、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)、アゾーイソブチロニトリル(AIBN)及び亜硝酸イソアミルのような開始剤/促進剤の存在下で、リチウム又はナトリウムのようなアルカリ金属、及び、炭酸カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩に対して、トルエン及びエチレンの混合物を接触させることに関与する、単一工程の触媒的アルキル化によって、n-プロピルベンゼンの高度な選択性及び収率を生じる。

【0028】

本発明はn-プロピルベンゼンを調製する方法(200)を提供する。方法(200)を図1で説明する。方法(200)は工程(10)で開始する。工程(20)では、方法(200)は芳香族炭化水素と固相担体を第1の反応器(示さず)に加えて混合物を形成することを含む。一実施形態では、芳香族炭化水素は、飽和 α 炭素上の活性水素原子を含み、たとえば、トルエンである。固相担体は、その上でアルカリ金属触媒を広げるための媒体として作用するアルカリ金属炭酸塩、たとえば、炭酸カリウム粉末である。

【0029】

工程(30)では、方法(200)はアルカリ金属触媒及び分散剤としてのオレイン酸を混合物に加えて反応塊を形成することを含む。アルカリ金属触媒はナトリウム、リチウム及びそれらの組み合わせから選択される。一実施形態では、融解したナトリウム金属又はリチウム金属が使用され、固相担体上に被覆される。アルカリ金属触媒及びオレイン酸を加えた後、第1の反応器を閉じ、約30分～1時間の時間、攪拌する。

10

【0030】

工程(40)では、方法(200)は第1の反応器を窒素ガスで洗い流しその中を不活性とすることを含む。工程(50)では、方法(200)は約185～190℃の範囲の温度にて約15分間反応塊を加熱することを含む。

【0031】

工程(60)では、方法(200)は芳香族炭化水素及び開始剤を第2の反応器(示さず)に加えることを含む。一実施形態では、芳香族炭化水素はトルエンである。開始剤は、ジ-tert-ブチルペルオキシド、アゾイソブチロニトリル、亜硝酸イソアミル及びそれらの組み合わせから選択される。次いで第2の反応器の内部を窒素ガスで洗い流し、第2の反応器の内容物を約15分～30分の時間、攪拌し続ける。次いで第2の反応器の底面の液体排出弁(示さず)を第1の反応器に接続する。

20

【0032】

工程(70)では、方法(200)は第1の反応器にアルケンを加えて反応混合物を形成することを含む。一実施形態では、好まれるアルケンはエチレンである。

【0033】

工程(80)では、方法(200)は少量の開始剤を定期的に第1の反応器に加えることを含む。反応は所望量のエチレンの消費が認められるまで継続される。約35～40 kg/cm²で反応混合物を攪拌しながら、約180～220℃の範囲の温度にて1時間～5時間、反応混合物を維持する。いったん所望量のエチレンの消費が認められたら、反応混合物を室温に冷却する。

30

【0034】

工程(90)では、方法(200)は、所望の量のメタノールと水を反応混合物に加えることを含む。次いで反応混合物を第1の反応器から取り出す。

【0035】

工程(100)では、方法(200)は、反応混合物から水性相及び有機相を分離することを含む。水性相は触媒、触媒担体及び未反応のトルエンを回収するために分離され、有機相はn-プロピルベンゼン及び副生成物を得るために分離される。工程(110)では、方法(200)は、有機相を分析することを含む。実施形態では、有機相はガスクロマトグラフィ(以後「GC」)によって分析される。GC分析によってn-プロピルベンゼンの収率は99.82%であることが見いだされる。方法(200)は工程(120)で終了する。

40

【0036】

方法(200)は芳香族炭化水素、アルカリ金属触媒及び副生成物の回収を促進する。方法(200)は、たとえば、ジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)、アゾイソブチロニトリル(AIBN)及び亜硝酸イソアミルのような異なる種類の開始剤を利用する。開始剤は反応塊に間欠的に充填されて使用される。本発明によれば、n

50

ープロピルベンゼンの調製のための方法（200）では、3ーペンチルベンゼンが副生成物として形成される。化学反応のほとんどは平衡制御され、副生成物の形成も平衡制御される。加えて、方法（200）では、反応系にてトルエンと共に3ーペンチルベンゼンを慎重に充填するわずかな実験が行われ、方法（200）のnープロピルベンゼンに向かう選択性を高めた結果が得られた。

【0037】

方法（200）の実施形態として、本発明に従って調製されるイソブチルベンゼンのようなアルキルベンゼンを用いてさらに効率的に合成することができる生成物の中に、2ーアリールプロピオン酸誘導体を含む化合物のファミリーのメンバーがある。特に商業的に成功した市販の鎮痛薬であるイブプロフェンは、原料として調製されたイソブチルベンゼンを用いて合成することができる。同様に、本発明の実施形態は、それぞれキシレンープロピレン及びエチルベンゼンーエチレンから出発して3ーイソブチルトルエン及びsecーブチルベンゼンのようなアルキルベンゼンをさらに効率的に合成するのに用いることができる。

実験例によって以下で本発明をさらに説明する。

【0038】

〔実験例1〕

開始剤を用いずにナトリウム触媒のための固相担体として炭酸カリウムを用いたnープロピルベンゼンの調製（対照実験）

【0039】

第1の反応器は、2リットル容量の高圧攪拌反応器である。第1の反応器に無水トルエン、無水炭酸カリウム、ナトリウム金属触媒及び分散剤としてのオレイン酸を加えた。次いで第1の反応器を閉じ、第1の反応器の攪拌を開始した。第1の反応器に窒素ガスを流し込んだ。次いで反応塊を約185～190℃の範囲の温度にて15分間加熱して触媒を活性化した。

【0040】

一方、少量の無水トルエンを第2の反応器に入れた。第2の反応器は500ml容量の攪拌高圧反応器である。第2の反応器の内容物に窒素を流し込み、攪拌下に保持した。第2の反応器の底面の液体排出弁を第1の反応器に接続し、双方の反応器の排出口を接続した。

【0041】

いったん第1の反応器の所望の反応温度が達成されたら、エチレンシリンダーを用いて所望の量のエチレンを第1の反応器に加えた。第1の反応器の圧力はエチレンを添加した当初高まり、エチレンが消費されるにつれてゆっくり低下した。エチレンの所望の消費が認められるまで反応を継続し、次いで反応塊を室温に冷却した。反応塊に所望の量のメタノールを加え、その後、水を加えた。第1の反応器から反応混合物を取り出し、下方の水性相及び上方の有機相を分離した。GCを用いて有機相を分析した。使用したGCはShimadzu-17Aであり、使用したカラムはDB Petro長さ100m（ID：0.25mm、膜厚：0.5ミクロン）であり、FID検出器、注入器温度250℃、検出器温度260℃、初期温度80℃、保持時間2分、加熱速度4℃/分、最終温度250℃で30分間、窒素の流速1.4ml/分、分割比1：80であった。種々の実験例の結果は以下の表1に示すとおりである。

【0042】

触媒担体として炭酸カリウムを用いた実験例1.1及び1.2を示す。

【表 1】

実験例番号	実験例-1.1	実験例-1.2
2L反応器への充填		
無水トルエン, gm	922	920
エチレンガス		
ロット1, gm	98	70
ロット2, gm	43	70
炭酸カリウム, gm	78	78
ナトリウム金属, gm	9.2	9.2
オレイン酸, gm	2.5	2.5
メタノール, gm	32	32
水, gm	600	600
500ml反応器への充填		
無水トルエン	0	184
方法の条件		
最高反応温度 °C	180.9	210.1
最大反応圧, kg/cm ²	30.7	44.8
最終反応圧, kg/cm ²	7.6	9.5
反応時間 (時間)	4.5	5
反応塊の生産高		
有機層の重量, gm	904	1181
水性層の重量, gm	698	694
分析, wt%		
ヘキセン, wt%	0.085	0
トルエン, wt%	80.889	61.453
n-プロピルベンゼン(NPB), wt%	15.891	23.821
3-PP (**)及び重質の比, wt%	2.997	14.726
反応成績		
トルエンとエチレンのモル比	1.99	2.40
NPBの量, gm	143.65	281.33
トルエンに基づく選択性, %	57.76	57.02
パス当たりのトルエン転化率, %	20.68	34.26
NPBと3-PP及び重質の比	5.3	1.62

(**) 3-フェニルペンタン

【0043】

〔実験例2〕

ナトリウム触媒のための固相担体として炭酸カリウム、及び、開始剤を用いたn-プロピルベンゼンの調製

【0044】

第1の反応器は、2リットル容量の高圧攪拌反応器である。第1の反応器に無水トルエン、無水炭酸カリウム、ナトリウム金属触媒及び分散剤としてのオレイン酸を加えた。次いで第1の反応器を閉じ、第1の反応器の攪拌を開始した。第1の反応器に窒素ガスを流し込んだ。次いで反応塊を約185～190℃の範囲の温度にて15分間加熱して触媒を活性化した。

【0045】

一方、約184グラムの無水トルエンを第2の反応器に入れ、その中に50～100ppmのジ-tert-ブチルペルオキシド(DTBP)を開始剤として加えた。第2の反応器は500ml容量の高圧攪拌反応器である。第2の反応器の内容物に窒素を流し込み、攪拌し続けた。第2の反応器の底面の液体排出弁を第1の反応器に接続し、双方の反応器の排出口を接続した。

【0046】

いったん第1の反応器の所望の反応温度が達成されたら、エチレンシリンダーを用いて所望の量のエチレンを第1の反応器に加えた。第1の反応器の圧力はエチレンを添加した

当初高まり、エチレンが消費されるにつれてゆっくり低下した。エチレンの所望の消費が認められるまで反応を継続し、次いで反応塊を室温に冷却した。反応塊に所望の量のメタノールを加え、その後、水を加えた。第1の反応器から反応混合物を取り出し、下方の水性相及び上方の有機相を分離した。実験例1のもとで言及したようにGCを用いて有機相を分析した。実験例2. 1から2. 8の詳細及び結果を以下の表2に示す。

【0047】

開始剤としてのDTBPと共に触媒担体としての炭酸カリウムを用いた実験例2. 1から2. 8を示す

【表2A】

実験例番号	実験例-2.1	実験例-2.2	実験例-2.3	実験例-2.4
2L反応器への充填				
無水トルエン, gm	922	922	922	922
エチレンガス				
ロット-1, gm	70	140	140	90
ロット-2, gm	70			10
炭酸カリウム, gm	78	78	78	78
ナトリウム金属, gm	8.7	9.2	9.2	9.2
オレイン酸, gm	2.5	2.5	2.5	2.5
メタノール, gm	32	32	32	32
水, gm	600	600	600	600
500ml反応器への充填				
無水トルエン	184	184	184	184
開始剤, DTBP (*), mg	60	120	60	60
方法の条件				
最高反応温度, °C	182.2	185.5	190.8	190.6
最大反応圧, kg/cm ²	36.6	32.2	37.8	33
最終反応圧, kg/cm ²	11.3	7.6	9.3	12.1
反応時間 (時間)	2.45	3	3	3.25
反応塊の生産高				
有機層の重量, gm	1106	1115	1149	1117
水性層の重量, gm	707	702	718	703
分析, wt%				
ヘキセン, wt%	0.12	0.077	0.025	0.1037
トルエン, wt%	73.86	78.346	55.97	72.6199
n-プロピルベンゼン(NPB), wt%	21.2	17.327	32.91	20.6993
3-PP (**)及び重質, wt%	4.41	4.014	10.966	6.42
反応成績				
トルエンとエチレンのモル比	2.40	2.40	2.40	3.36
NPBの量, gm	234.47	193.20	378.14	231.21
トルエンに基づく選択性, %	62.61	64.28	62.9	60.53
パス当たりのトルエン転化率, %	26.01	20.87	41.75	26.52
NPBと3-PP及び重質の比	4.81	4.32	3.01	3.22

(*) DTBP: ジー t e r t -ブチルペルオキシド

(**) 3-フェニルペンタン

【0048】

表2の続き

【表 2 B】

実験例番号	実験例-2.5	実験例-2.6	実験例-2.7	実験例-2.8
2L反応器への充填				
無水トルエン, gm	920	920	920	920
エチレンガス				
ロット-1, gm	45	140	50	45
ロット-2, gm	48		75	48
炭酸カリウム, gm	78	78	78	78
ナトリウム金属, gm	8.7	9.2	9.2	9.2
オレイン酸, gm	2.5	2.5	2.5	2.5
メタノール, gm	32	32	32	32
水, gm	600	600	600	600
500ml反応器への充填				
無水トルエン	184	184	184	184
開始剤, DTBP (*), mg	120	65	62	60
方法の条件				
最高反応温度, °C	190.1	195.34	195.4	192.4
最大反応圧, kg/cm ²	18.6	31.8	34.2	38.7
最終反応圧, kg/cm ²	8.7	9.2	11.8	10.3
反応時間 (時間)	3	3.5	3.25	3.5
反応塊の生産高				
有機層の重量, gm	1109	1134	1143.2	1107
水性層の重量, gm	699	698	702	545
分析, wt%				
ヘキセン	0.086	0.076	0.0863	0.3792
トルエン	80.7862	63.93	62.5214	62.975
n-プロピルベンゼン (NPB)	15.5083	24.6894	25.364	24.87
3-PP (**) 及び重質	3.4307	11.1819	11.898	11.62
反応成績				
トルエンとエチレンのモル比	3.61	2.40	2.69	3.61
NPBの量, gm	171.99	279.98	289.96	275.31
トルエンに基づく選択性	63.37	56.63	57.11	51.88
パス当たりのトルエン転化率	18.85	34.33	35.26	36.85
NPBと3-PP 及び重質の比	4.52	2.21	2.13	2.14

(*) DTBP:ジ-tert-ブチルペルオキシド

(**) 3-PP:3-フェニルペンタン

【0049】

〔実験例3〕

開始剤と共にナトリウム触媒のための固相担体として炭酸カリウムを用いたn-プロピルベンゼンの調製

【0050】

この実験例では、固相担体としての炭酸カリウム、金属触媒としてのナトリウム及び開始剤としてのアゾイソブチロニトリル(AIBN)を用いてn-プロピルベンゼンの調製を行った。方法(200)の工程は、実験例2で言及したのと同様であり、本発明の簡潔さのために同じことは本明細書では再び記載しない。実験例3.1~3.3の詳細及び結果を以下の表3に示す。

【0051】

開始剤としてのAIBNと共に触媒担体としての炭酸カリウムを用いた実験例3.1~3.3を示す。

【表 3】

実験例番号	実験例-3.1	実験例-3.2	実験例-3.3
2L反応器への充填			
無水トルエン, gm	920	920	920
エチレンガス			
ロット-1, gm	135	120	165
ロット-2, gm			
炭酸カリウム, gm	78	78	78
ナトリウム金属, gm	9.2	9.2	9.2
オレイン酸, gm	2.7	2.7	2.7
メタノール, gm	32	30	30
水, gm	604	600	600
500ml反応器への充填			
無水トルエン	184	184	184
開始剤, AIBN (*), mg	64	60	60
方法の条件			
最高反応温度, °C	221.8	190.8	195.2
最大反応圧, kg/cm ²	53.4	37.4	46.3
最終反応圧, kg/cm ²	16.4	19.9	13.2
反応時間 (時間)	3.5	4.25	4.25
反応塊の生産高			
有機層の重量, gm	1198	1118	1190
水性層の重量, gm	707	698	701
分析, wt%			
ヘキセン, wt%	0.1849	0.2191	0.0808
トルエン, wt%	54.5393	69.9528	55.2322
n-プロピルベンゼン (NPB), wt%	27.9853	21.6334	28.274
3-PP (**) 及び重質, wt%	16.981	8.0656	16.2886
反応成績			
トルエンとエチレンのモル比	2.49	2.80	2.04
NPBの量, gm	335.26	241.86	336.46
トルエンに基づく選択性, %	57.04	57.60	57.74
パス当たりのトルエン転化率, %	40.82	29.16	40.47
NPBと3-PP 及び重質の比	1.65	2.68	1.74

(*) A I B N : アゾーイソープスブチロニトリル

(**) 3-フェニルペンタン

【0052】

〔実験例 4〕

開始剤と共にナトリウム触媒のための固相担体として炭酸カリウムを用いたn-プロピルベンゼンの調製

【0053】

この実験例では、固相担体としての炭酸カリウム、金属触媒としてのナトリウム及び開始剤としての亜硝酸イソアミルを用いてn-プロピルベンゼンの調製を行った。方法（200）の工程は、実験例2で言及したのと同様であり、本発明の簡潔さのために同じことは本明細書では再び記載しない。実験例4. 1～4. 3の詳細及び結果を以下の表4に示す。

【0054】

開始剤としての亜硝酸イソアミルと共に触媒担体としての炭酸カリウムを用いた実験例4. 1～4. 3を示す。

【表 4】

実験例番号	実験例-4.1	実験例-4.2	実験例-4.3
2L反応器への充填			
無水トルエン, gm	920	920	920
エチレンガス			
ロット-1, gm	95	127	127
ロット-2, gm			
炭酸カリウム, gm	78	78	78
ナトリウム金属, gm	9.3	9.18	9.18
オレイン酸, gm	2.5	2.5	2.5
メタノール, gm	32	32	32
水, gm	604	600	600
500ml反応器への充填			
無水トルエン	184	184	184
開始剤, 亜硝酸イソアミル, mg	120	64	64
方法の条件			
最高反応温度, °C	195.5	195.1	195.1
最大反応圧, kg/cm ²	39	43	43
最終反応圧, kg/cm ²	12	19	19
反応時間 (時間)	4.5	4.25	4.5
反応塊の生産高			
有機層の重量, gm	1009	1106	1106
水性層の重量, gm	721	708	698
分析, wt%			
ヘキセン, wt%	0.0735	0.1106	0.1106
トルエン, wt%	74.038	70.324	70.324
n-プロピルベンゼン (NPB), wt%	18.292	19.127	19.127
3-PP (**) 及び重質, wt%	7.542	10.3868	10.3868
反応成績			
トルエンとエチレンのモル比	3.54	2.65	2.65
NPBの量, gm	184.57	211.54	211.54
トルエンに基づく選択性, %	39.64	49.72	49.72
パス当たりのトルエン転化率, %	32.33	29.55	29.55
NPBと3-PP及び重質の比	2.43	1.84	1.84

(**) 3-フェニルペンタン

【0055】

〔実験例5〕

開始剤と共にリチウム金属触媒のための固相担体として炭酸カリウムを用いたn-プロピルベンゼンの調製

【0056】

この実験例では、固相担体としての炭酸カリウム、金属触媒としてのリチウム及び開始剤としてのジ-tert-ブチルペルオキシド (DTBP) を用いてn-プロピルベンゼンの調製を行った。方法(200)の工程は温度範囲が190~200°Cであることを除いて、実験例2で言及したのと同様であり、本発明の簡潔さのために同じことは本明細書では再び記載しない。実験例5.1及び対照実験(開始剤を使用しない)の詳細及び結果を以下の表5に示す。

【0057】

触媒としてのリチウム金属及び開始剤としてのDTBPと共に触媒担体としての炭酸カリウムを用いた実験例5.1及び対照実験例を示す

【表 5】

実験例番号	実験例-5.1	対照実験例
2L反応器への充填		
無水トルエン, gm	920	920
エチレングラス		
ロット-1, gm	70	70
ロット-2, gm	70	70
炭酸カリウム, gm	78	78
ナトリウム金属, gm	0	9.2
リチウム金属, gm	3	0
オレイン酸, gm	2.5	2.5
メタノール, gm	32	32
水, gm	600	600
500ml反応器への充填		
無水トルエン	184	184
開始剤, DTBP, mg (*)	225	0
方法の条件		
最高反応温度, °C	215.2	210.1
最大反応圧, kg/cm ²	39	44.8
最終反応圧, kg/cm ²	21	9.5
反応時間 (時間)	8.5	5
反応塊の生産高		
有機層の重量, gm	1178	1181
水性層の重量, gm	708	694
分析, wt%		
ヘキセン, wt%	0	0
トルエン, wt%	63.863	61.453
n-プロピルベンゼン (NPB), wt%	26.061	23.821
3-PP (**) 及び重質, wt%	9.802	14.726
反応成績		
トルエンとエチレンのモル比	2.40	2.40
NPBの量, gm	307	281.33
トルエンに基づく選択性, %	66.92	57.02
パス当たりのトルエン転化率, %	31.86	34.26
NPBと3-PP及び重質の比	2.66	1.62

(*) DTBP: ジーtert-ブチルペルオキシド

(**) 3PP: 3-フェニルペンタン

【0058】

〔実験例6及び7〕

ナトリウム金属触媒のための固相担体として炭酸カリウムを用い、3-フェニルペンタンの部分再生利用と共にアルカリ金属触媒を再生利用するn-プロピルベンゼンの調製

【0059】

この実験例では、固相担体としての炭酸カリウム、金属触媒としてのナトリウム及び開始剤としてのジtert-ブチルペルオキシド (DTBP) を用いてn-プロピルベンゼンの調製を行った。方法(200)の工程は実験例2で言及したのと同様であり、本発明の簡潔さのために同じことは本明細書では再び記載しない。液相のみが移動するように加圧下で第1の反応器から反応混合物を抜き取った。残留触媒、炭酸カリウム及び未反応のトルエンを回収するために液相を用いた一方で、3-フェニルペンタンの回収には残りの有機相を用いた。そのように回収した残留触媒及び炭酸カリウムを次いでn-プロピルベンゼンの次の調製サイクルにて少なくとも10~15回連続して再生利用した。アルカリ金属触媒の再生利用についての実験例6. 1~6. 5の詳細及び結果を以下の表6に示す。触媒の再生利用及び3-フェニルペンタンの部分再生利用についての実験例7. 1~7. 2の詳細及び結果を以下の表7に示す。

【0060】

触媒としてのナトリウム金属と共に触媒担体としての炭酸カリウムを用い、アルカリ金属触媒の再生利用を用いた実験例6. 1～6. 5を示す。

【表6】

実験例番号	実験例-6.1	実験例-6.2	実験例-6.3	実験例-6.4	実験例-6.5
備考	新しいサイクル	触媒再生利用-1	触媒再生利用-2	触媒再生利用-3	触媒再生利用-4
2L反応器への充填					
無水トルエン, gm	806	802	962	1010	1206
開始剤, DTBP, mg (*)	80	80	90	100	120
エチレンガス					
ロット-1, gm	180	165	154	158	138
ロット-2, gm	0	0	0	0	0
炭酸カリウム, gm	146	0	0	0	0
ナトリウム金属, gm	14.76	10.312	10.428	10.218	8.342
オレイン酸, gm	3.8	3	3	3.5	2.5
メタノール, gm	0	0	0	0	501
水, gm	422	425	450	501	508
方法の条件					
最高反応温度, °C	228.5	211.2	212.3	216.1	208.2
最大反応圧, kg/cm ²	43	41	40	40	34
最終反応圧, kg/cm ²	8	7	6	7	7
反応時間 (時間)	2	1.15	1.45	1	1
反応塊の生産高					
有機層の重量, gm	778	942	1037	1195	1396
水性層の重量, gm	422	434	459	505	1038
分析, wt%					
トルエン, wt%	42.580	39.721	48.625	50.613	62.294
n-プロピルベンゼン (NPB), wt%	35.444	37.305	35.852	36.508	20.580
3-PP (**)	19.909	20.846	13.820	11.150	6.001
重質, wt%	2.067	2.128	1.703	1.730	11.125
反応成績					
トルエンとエチレンのモル比	1.39	1.36	1.48	1.90	1.95
NPBの量, gm	275.75	351.41	371.79	436.27	287.30
トルエンに基づく選択性, %	44.53	62.97	62.27	82.55	65.48
パス当たりのトルエン転化率, %	58.90	53.35	47.58	40.12	27.89
NPBと3-PPの比	1.78	1.79	2.59	3.27	3.43
NPBと重質の比	17.15	17.53	21.05	21.11	1.85

(*) DTBP: ジーtert-ブチルペルオキシド

(**) 3-フェニルペンタン

【0061】

触媒としてのナトリウム金属と共に触媒担体としての炭酸カリウムを用い、触媒の再生利用及び3-フェニルペンタンの部分再生利用を用いた実験例7. 1及び7. 2を示す。

【表 7】

実験例番号	実験例-7.1	実験例-7.2
備考	新しいサイクル	触媒再生利用-1
2L 反応器への充填		
無水トルエン, gm	774.97	781.74
開始剤, DTBP, mg (*)	80	80
3-PP (**)	26.03	26.26
エチレングラス		
ロット-1, gm	145	135
ロット-2, gm		
炭酸カリウム, gm	145	0
ナトリウム金属, gm	14.766	10.256
オレイン酸, gm	3.6	3
メタノール, gm	0	0
水, gm	395	670
方法の条件		
最高反応温度, °C	200.1	200.4
最大反応圧, kg/cm ²	40	39
最終反応圧, kg/cm ²	8	8
反応時間 (時間)	1.5	1.5
反応塊の生産高		
有機層の重量, gm	784	1020
水性層の重量, gm	398	832
分析, wt%		
トルエン, wt%	49.127	49.509
n-プロピルベンゼン (NPB), wt%	33.867	33.214
3-PP (**)	14.159	14.948
重質, wt%	2.847	2.330
反応成績		
トルエンとエチレンのモル比	1.63	1.76
NPBの量, gm	265.52	338.78
トルエンに基づく選択性, %	51.17	91.19
パス当たりのトルエン転化率, %	50.81	36.06
NPBと3-PPの比	3.27	2.76
NPBと重質の比	11.90	14.25

(*) DTBP: ジーtert-ブチルペルオキシド

(**) 3-フェニルペンタン

【0062】

〔実験例 8〕

n-プロピルベンゼンの精製

【0063】

n-プロピルベンゼンの精製には、大気圧分留アセンブリを用いた。分留アセンブリは、50mm径で1500mm高の充填蒸留カラムをさらに有する10リットル容量の攪拌ジャケット付きの蒸留装置、還流凝縮器、蒸留受器、上部と下部の温度計等から成る。実験例1～7のいずれかから得られた10kgの粗精製のn-プロピルベンゼンを分留アセンブリに加えた。熱油循環装置を用いて、粗精製物を攪拌しながら加熱した。上部温度が110～125℃に達し、下部温度が150～155℃に達し、還流比が「2」となるまでトルエンを回収した。回収したトルエンを次のn-プロピルベンゼンの合成の実行にて再生利用した。純粋なn-プロピルベンゼンは165～170℃の上部温度及び180～190℃の下部温度で回収された。n-プロピルベンゼンの回収の間、3～4の還流比を維持した。留分、蒸留残渣はすべて実験例1及び2のもとで言及されたようなGC用いて分析した。n-プロピルベンゼン留分の純度はGC分析によって99.82%であることが見いだされた。

10

20

30

40

50

【0064】

本発明の利点

(1) 方法(200)は、3-フェニルペンタンのような高度にアルキル化された生成物、アルカリ金属触媒及び選択性を改善する固相担体の再利用を促進し、廃水負荷そして廃棄物処理を減らし、従って経済的に且つ商業的に魅力的である。

(2) 非プロトン性の性質である開始剤は非常に少量で必要とされ、所望の生成物に向かう出発アルキルベンゼンの選択性を改善する。

(3) 方法(200)は、無水試薬を使用し、反応域では水を使用しないので、有害性が低い。

(4) 炭酸カリウム粉末は、その上で金属触媒を広げるための大量の表面積を提供することによって触媒の分布を改善し、それによって反応のための大質量の転換領域を可能にする。

10

(5) 炭酸カリウム粉末は、アルカリ金属触媒とアルキルベンゼンの間での接触面積を改善し、それによって混合を改善し、第1の反応器全体にわたってアルカリ金属触媒の利用性を確保する。

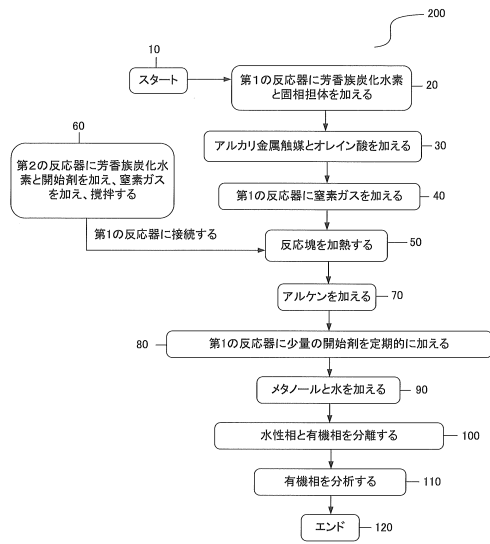
(6) カリウムに比べて、ナトリウム及びリチウムは入手し易く、取り扱うのに有害性が低く、低い／少ない原子量のためにさらに少量で使用される。

【0065】

本実施形態に記載された本発明によって本発明の前述の目的が達成され、従来技術の技法及びアプローチに関連する課題及び欠点が克服される。好まれる実施形態の詳細な説明が本明細書で提供されるが、本発明は種々の形態で具現化され得ることが理解されるべきである。従って、本明細書で開示される特定の詳細は、限定としてではなく、むしろ、クレームのための根拠及び実際に適宜詳細な系、構造又は事項にて本発明を採用するように当業者を教示するための代表的な根拠として解釈されるべきである。上記に記載されたような本発明の実施形態及び本明細書で開示された方法は、当業者にさらなる改変及び変更を提案するであろう。そのようなさらなる改変及び変更は、本発明の精神及び範囲から逸脱することなく為され得る。

20

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 プラシャント プルショッタム バルヴェ
インド 411045 マハーラーシュトラ州, プネー, パナー, バレワディ パタ, プラタメシ
ュ パーク コーポレーティブ ハウジング リミテッド, プラサンナ, エス. ナンバー 151
/エー1, プロット ナンバー 56
- (72)発明者 ジャエシュ アジトクマー アシャー
インド 400051 マハーラーシュトラ州, ムンバイ, バンドラ イースト, バンドラークル
ラ コンプレックス, ビハインド エムシーエー, プロット ナンバー シー38 アンド シ
ー39, ジーブロック, イレブンス フロア, 1102, パリネークレシェンゾ, ヴィナテ
ィ オーガニクス リミテッド内

審査官 阿久津 江梨子

- (56)参考文献 米国特許第5157186 (US, A)
米国特許第2748178 (US, A)
特開昭61-53229 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|--------|
| C07C | 2/72 |
| B01J | 27/232 |
| C07C | 7/04 |
| C07C | 15/02 |
| C07B | 61/00 |