

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/137641 A1

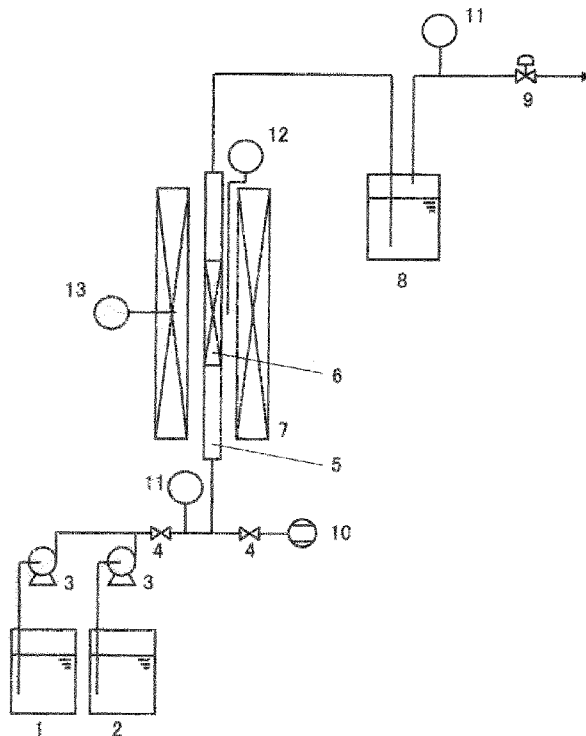
- (51) 国際特許分類:
C07C 37/02 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058968
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 27 日(27.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-127496 2009 年 5 月 27 日(27.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 柴田 諭 (SHIBATA, Satoru) [JP/JP]; 〒7920002 愛媛県新居浜市磯浦町 1 3 - 3 6 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 田中 光雄, 外(TANAKA, Mitsuo et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見 1 丁目 3 番 7 号 I M P ビル青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF PHENOL

(54) 発明の名称: フェノールの製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a process for the production of phenol by reacting monochlorobenzene with water in a liquid or supercritical phase, by which phenol can be obtained in a high yield without generating a large amount of by-products. A process for the production of phenol, which comprises reacting monochlorobenzene with water in a liquid or supercritical phase in the presence of zeolite H-ZSM-5.

(57) 要約: 液相ないし超臨界相にてモノクロルベンゼンと水との反応によりフェノールを得るフェノールの製造方法であって、多量の副生物の発生を伴うことなく、高収率下にフェノールを得る方法を提供する。本発明は、液相ないし超臨界相にて、ゼオライトH-ZSM-5の存在下でモノクロルベンゼンと水とを反応させることを含む、フェノールの製造方法に関する。

WO 2010/137641 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： フェノールの製造方法

技術分野

[0001] 本特許出願は日本国特許出願第2009-127496号についてパリ条約上の優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、フェノールの製造方法に関する。詳しくは、本発明は、液相ないし超臨界相にてモノクロルベンゼンと水との反応によりフェノールを得るフェノールの製造方法に関する。更に詳しくは、多量の副生物の発生を伴うことなく、高収率下にフェノールを得ることができることを特徴とするフェノールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液相においてモノクロルベンゼンと水との反応によりフェノールを得る技術として、例えば非特許文献1には、苛性ソーダ水溶液を用いてモノクロルベンゼンを加水分解してフェノールを得る方法が開示されている。しかし、この方法によると、多量の塩化ナトリウムが副生することによって塩素源を損失してしまうため、副生する塩化水素を回収してモノクロルベンゼン製造用の塩素源として利用できなくなるという問題があった。また、副生した塩化ナトリウム水溶液の処理を実施することが必要であった。

[0003] 非特許文献1：BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT 47 (1914) 3155

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、多量の副生物の発生を伴うことなく、収率よくフェノールを得る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] 以下に、本発明の好ましい態様を列記する。

〔１〕液相ないし超臨界相にて、ゼオライトＨ－ＺＳＭ－５の存在下でモノクロルベンゼンと水とを反応させることを含む、フェノールの製造方法。

〔２〕モノクロルベンゼンと水との反応を３００℃以上で実施する、〔１〕記載の方法。

〔３〕ゼオライトＨ－ＺＳＭ－５に含まれるＳｉとＡｌのＳｉ／Ａｌモル比は２５以下である、〔１〕記載の方法。

〔４〕反応系に供給するモノクロルベンゼンと水を、モノクロルベンゼン／水の重量比１０以上とすることを含む、〔１〕記載の方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、多量の副生物の発生を伴うことなく、収率よくフェノールを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図１]実施例１で用いた実験装置の概略を示す図である。

符号の説明

- [0008]
- １ モノクロルベンゼンタンク
 - ２ 水タンク
 - ３ 高圧ポンプ
 - ４ 弁
 - ５ 反応管
 - ６ 触媒
 - ７ ヒーター
 - ８ 反応液溜め
 - ９ 流量調整弁
 - １０ 窒素ポンプ
 - １１ 圧力計
 - １２ 温度計
 - １３ ヒーター制御用温度計

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。
- [0010] 本発明において原料として使用するモノクロルベンゼンは特に制限されず、市販されているあらゆるモノクロルベンゼンを利用することができる。
- [0011] 本発明において、モノクロルベンゼンと水との反応は、触媒としてゼオライトH-ZSM-5を存在させて行う。このようなゼオライトH-ZSM-5の特性や製造などに関しては、例えば、Derouane, E. G et al., Journal of Catalysis, vol. 53, 40 (1978) の記載が参照される。
- [0012] モノクロルベンゼンと水との反応に使用するゼオライトH-ZSM-5としては、これに含まれるSiとAlのSi/Alモル比が25以下であるものが好ましく、Si/Alモル比が15以下であるものがより好ましい。該モル比が過大であると、モノクロルベンゼンと水との反応における触媒の活性が不十分となる場合がある。なお、ゼオライトH-ZSM-5の調製の観点から、Si/Alモル比は10以上であることが好ましい。
- [0013] 上記のゼオライトH-ZSM-5は、例えば市販のNa-ZSM-5を硝酸アンモニウム水溶液でイオン交換を行い、ろ過した後に焼成することにより製造することができる。また、該当するゼオライトH-ZSM-5の市販品を用いることもできる。なお、触媒として用いるゼオライトH-ZSM-5の形状は、粉体、顆粒、成型体のいずれでもよい。
- [0014] 本発明において、モノクロルベンゼンと水との反応は液相ないし超臨界相にて行われる。具体的な条件は、反応系に存在させるモノクロルベンゼンと水の重量比などを考慮して設定される。モノクロルベンゼンの超臨界温度である359.3℃以下の温度、その温度におけるモノクロルベンゼンの飽和蒸気圧を超えた任意の圧力の下では、通常、モノクロルベンゼンは液相となる。一方、モノクロルベンゼンの超臨界温度である359.3℃以上の温度とすると、通常、モノクロルベンゼンは超臨界相となる。本発明における反応液はモノクロルベンゼンと水の混合物であるため、超臨界相と液相の境界となる温度は明瞭ではないが、モノクロルベンゼンと水との反応を300℃以上

で実施することが好ましく、 340°C 以上で実施することがより好ましい。反応温度が低すぎると、モノクロルベンゼンと水との反応における触媒の活性が不十分となる場合がある。また、反応温度が高すぎると、フェノールの選択率が低くなるおそれがあることから、モノクロルベンゼンと水との反応を 400°C 以下で実施することが好ましい。

[0015] 本発明においては、反応系に供給するモノクロルベンゼンと水を、モノクロルベンゼン／水の重量比10以上とすることが好ましく、15以上とすることがより好ましい。該重量比が過少であると、モノクロルベンゼンと水との反応における触媒の活性が不十分となる場合がある。また、該重量比が過多であると、未反応のモノクロルベンゼンが多く残存し、回収、再利用するモノクロルベンゼンの量が多くなることから、反応系に供給するモノクロルベンゼンと水を、モノクロルベンゼン／水の重量比200以下とすることが好ましい。

[0016] 本発明において、モノクロルベンゼンと水との反応は、バッチ形式または流通形式（連続形式）のいずれで実施することもできる。

[0017] バッチ形式で反応を実施する場合は、攪拌機を有する反応容器に水とモノクロルベンゼンと触媒であるゼオライトH-ZSM-5を仕込み、所定の温度及び圧力にして攪拌を継続すればよい。反応時間は、通常、 $0.5\text{ hr} \sim 24\text{ hr}$ 程度である。触媒であるゼオライトH-ZSM-5の使用量は、反応液50mLに対し $0.1 \sim 5.0\text{ g}$ が好ましい。

[0018] 流通形式（連続形式）で反応を実施する場合は、ゼオライトH-ZSM-5を充填した反応容器に水とモノクロルベンゼンを流通させればよい。水とモノクロルベンゼンは、上向き流と下向き流のいずれの流れで供給してもよい。原料供給速度（重量／時間）の触媒重量に対する比、すなわち重量空間速度WHSVは $1 \sim 100/\text{hr}$ が好ましい。WHSVが過少であるとフェノールの単位時間あたりの生成量が過少となる場合があり、一方WHSVが過大であると原料モノクロルベンゼンの転化率が過少となる場合がある。

実施例

[0019] 実施例 1

反応管（内径 4 mm、長さ 1 0 0 0 mm、S U S 3 1 6 L 製またはハステロイ C 製）の内部に触媒であるゼオライト H-Z S M-5（エヌイーケムキャット社製、顆粒状）を 1.5 g 充填した。このゼオライト H-Z S M-5 は、S i / A l モル比は 15 であった。反応管の下部から水 0.3 g / h r 及びモノクロルベンゼン 31.2 g / h r を供給した。反応管の外部をヒーターで加熱し、反応管触媒層の外側の温度を 3 6 0 °C まで上昇させた。これを反応温度とし、3 時間反応を継続した。また、反応圧力は 6 M P a とした。反応管の上部から反応液を回収し、その組成をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、フェノール収率は 5 2.3 m g - フェノール / h r / g - c a t であった。

[0020] 実施例 2 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2

表 1 に示した条件としたこと以外は実施例 1 と同様にして、反応を行った。結果を表 1 に示した。

[0021] 実施例 4

攪拌機付きオートクレーブ（内容量 1 9 0 m L、タンタルライニング）に触媒であるゼオライト H-Z S M-5 を 1.5 g、モノクロルベンゼン 7 2 g、水 6.0 g を仕込み、オートクレーブ内に窒素 5.0 M P a をチャージした。攪拌機を回転させながらオートクレーブを加熱して 3 0 0 °C まで上昇させた。これを反応温度をとして 3 時間経過後、加熱をやめオートクレーブ内を冷却した後、反応液を回収し、その組成をガスクロマトグラフィーで分析した。その結果、フェノール収量は 1 1.2 m g であった。

[0022]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
触媒	H-ZSM-5	H-ZSM-5	H-ZSM-5	モルデナイト	フォージ ャサイト
Si/Alモル比	15	15	25	11	10.5
反応温度 ℃	360	300	360	360	360
モノクロルベンゼン ／水重量比	118	110	111	121	117
反応時間 h r	5	5	5	5	5
反応相	液相ない し超臨界 相	液相ない し超臨界 相	液相ない し超臨界 相	液相ない し超臨界 相	液相ない し超臨界 相
フェノール収率 mg/hr/g触媒	52.3	13.2	34.1	7.0	19.3

[0023] [表2]

	実施例 4
触媒	H-ZSM-5
Si/Alモル比	15
反応温度 ℃	360
モノクロルベンゼン ／水重量比	12
反応時間 h r	5
反応相	液相ない し超臨界 相
フェノール収量 mg	11.2

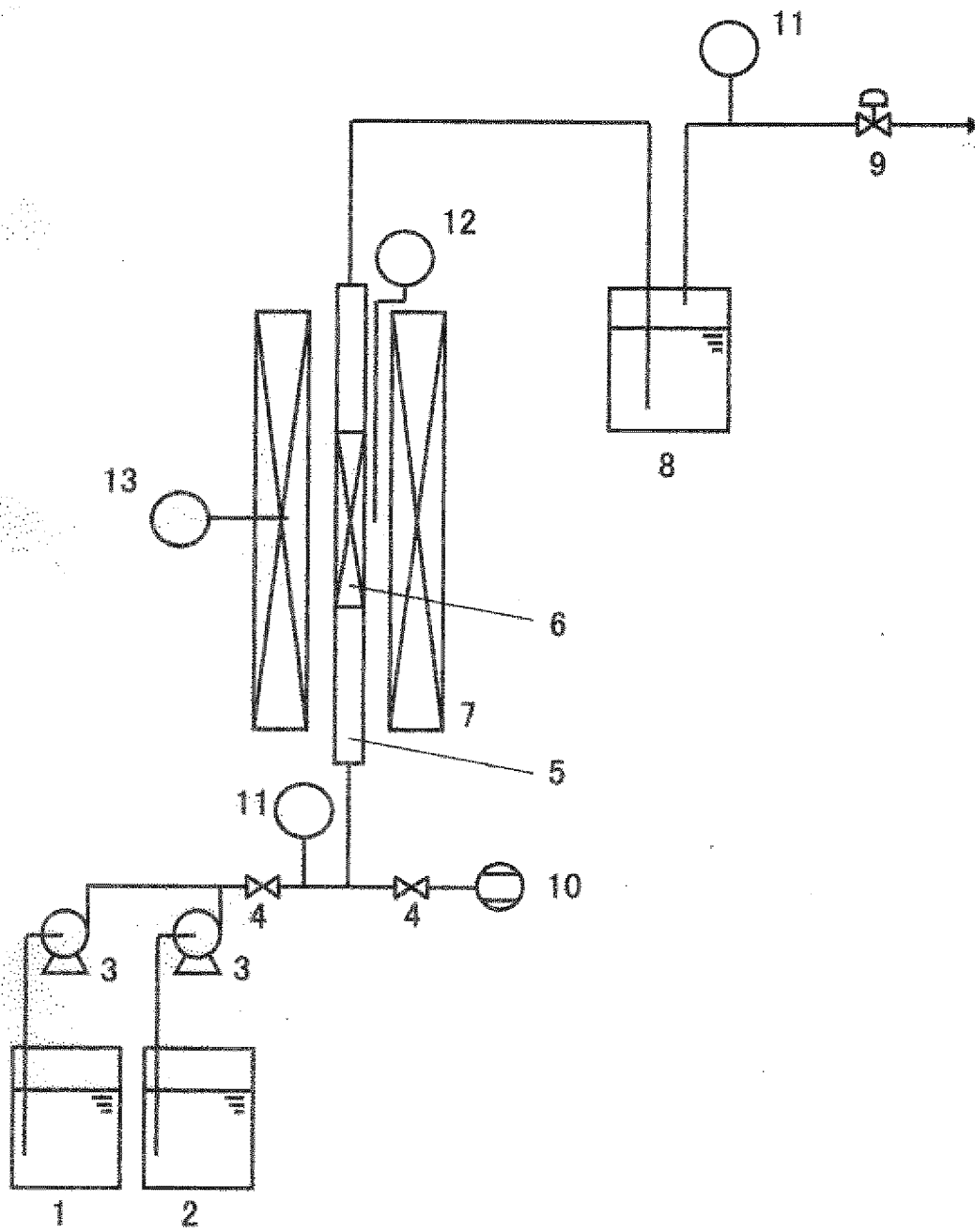
産業上の利用可能性

[0024] 本発明に従い、液相ないし超臨界相にて、ゼオライトH-ZSM-5の存在下でモノクロルベンゼンと水とを反応させることによって、多量の副生物の発生を伴うことなく、良好な収率でフェノールを得ることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 液相ないし超臨界相にて、ゼオライトH-ZSM-5の存在下でモノクロルベンゼンと水とを反応させることを含む、フェノールの製造方法。
- [請求項2] モノクロルベンゼンと水との反応を300℃以上で実施する、請求項1記載の方法。
- [請求項3] ゼオライトH-ZSM-5に含まれるSiとAlのSi/Alモル比は25以下である、請求項1記載の方法。
- [請求項4] 反応系に供給するモノクロルベンゼンと水を、モノクロルベンゼン／水の重量比10以上とすることを含む、請求項1記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C37/02 (2006.01) i, C07C39/04 (2006.01) i, C07B61/00 (2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C37/02, C07C39/04, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KUCERA, M. and KRALIK, M., Hydrolysis of aromatic halocompounds catalysed by zeolites, Petroleum and Coal, 1999, Vol.41, No.2, p.96-98	1-4
A	JP 2008-133255 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 June 2008 (12.06.2008), (Family: none)	1-4
A	JP 2007-253007 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), (Family: none)	1-4
A	JP 6-9464 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 18 January 1994 (18.01.1994), (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July, 2010 (26.07.10)

Date of mailing of the international search report

03 August, 2010 (03.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	MOTZ, J.L. et al., Direct hydroxylation of aromatics to their corresponding phenols catalysed by H-[Al]ZSM-5 zeolite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, Vol.136, No.2, p.175-184	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C37/02 (2006.01)i, C07C39/04 (2006.01)i, C07B61/00 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C37/02, C07C39/04, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN), CASREACT (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	KUCERA, M. and KRALIK, M., Hydrolysis of aromatic halocompounds catalysed by zeolites, Petroleum and Coal, 1999, Vol.41, No.2, p. 96-98	1-4
A	JP 2008-133255 A (住友化学株式会社) 2008.06.12, (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2007-253007 A (住友化学株式会社) 2007.10.04, (ファミリーなし)	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 6 . 0 7 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

上村 直子

4 H

4 5 0 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-9464 A (旭化成工業株式会社) 1994.01.18, (ファミリーなし)	1-4
A	MOTZ, J.L. et al., Direct hydroxylation of aromatics to their corresponding phenols catalysed by H-[Al]ZSM-5 zeolite, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998, Vol.136, No.2, p.175-184	1-4