(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3599633号
(P3599633)
(45)発行日　平成16年12月8日(2004.12.8)　(24)登録日　平成16年9月24日(2004.9.24)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C07C 45/58	C07C	45/58	
C07C 49/413	C07C	49/413	
// B01J 23/80	B01J	23/80	X
B01J 23/86	B01J	23/86	X
C07B 61/00	C07B	61/00	300

請求項の数 7　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2000-102307(P2000-102307)
(22)出願日　平成12年4月4日(2000.4.4)
(65)公開番号　特開2000-319219(P2000-319219A)
(43)公開日　平成12年11月21日(2000.11.21)
審査請求日　平成14年4月19日(2002.4.19)
(31)優先権主張番号　19915894.0
(32)優先日　平成11年4月8日(1999.4.8)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　599098323
エーエムエス－シェミエ　アーゲー
スイス国　ドーマット／エムス　ツェーハー－７０１３ライヒェノイヤーシュトラーセ
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100108578
弁理士　高橋　詔男
(74)代理人　100089037
弁理士　渡邊　隆
(74)代理人　100101465
弁理士　青山　正和
(74)代理人　100094400
弁理士　鈴木　三義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドのシクロドデカノンへの変換方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドのシクロドデカノンを形成するための反応方法であり、この反応が、触媒により励起された水素を用いて銅触媒存在下で、１５０℃から２６０℃の温度、大気圧またはそれより少し高い圧力において行われ、中間生成物であるシクロドデセン－３－オールとシクロドデセン－３－オンを経て進み、副生成物としてシクロドデセンが得られることを特徴とする方法。

【請求項２】

銅触媒が、クロムを０．４重量％から４重量％、バリウムを０．６重量％から８重量％、および担体として微粒子のケイ酸または活性アルミナを含んでいることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項３】

銅触媒が主に銅、または銅化合物と酸化亜鉛で構成されていることを特徴とする請求項１記載の方法。

【請求項４】

温度が１８０℃から２４０℃であることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項記載の方法。

【請求項５】

圧力が大気圧から５・１０^{5} Ｐａの間であることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項記載の方法。

【請求項６】
副生成物として発生したシクロドデセンが分離され、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドの生成に利用されることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項記載の方法。
【請求項７】
シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドから、一工程量ごとに、または連続方式としてシクロドデカノンが生成されることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特許請求の範囲に述べられた対象に関するものである。
【０００２】
本発明は特に、銅触媒存在下で、触媒により励起した水素を用いて、かつ、以下に詳述する反応条件のもとで、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドをシクロドデカノンに変換する方法に関するものであり、中間生成物としてシクロドデセン－３－オールとシクロドデセン－３－オンが発生し、副生成物としてシクロドデセンが発生する。
【０００３】
【従来の技術】
シクロドデカノンは、最もよく使われる工業的ラウリンラクタム製造法における中間生成物の一つである。シクロドデカノンは、C_{12}前段階のシクロドデカ－１，５，９－トリエンからさまざまな方法で生成できる。我々の知る限り今日唯一行なわれているシクロドデカノン合成では、触媒存在下での水素添加によるシクロドデカ－１，５，９－トリエンからのシクロドデカンの生成、空気酸化によるシクロドデカンからの主にシクロドデカノールの生成と、量は変化するがシクロドデカノンの生成、そして１２環式アルコールの触媒存在下における脱水素によるケトンの生成が行なわれる。
【０００４】
特許文献にはこのほかにも、シクロドデカ－１，５，９－トリエンから多かれ少なかれ直接シクロドデカノンに至る反応系列が記述されている。たとえば、ＤＥ－ＡＳ　１０５８９８７とＤＥ－ＰＳ　１０７５６０１で紹介されているシクロドデカノン製造法は、シクロドデカ－１，５，９－トリエンからエポキシ化により得られたシクロドデカトリエンオキシド（＝エポキシシクロドデカジエン）に水素添加してシクロドデセンオキシド（＝エポキシシクロドデカン）を得て、これを転位させてシクロドデカノンを得るという方法である。しかし、この方法の欠点は、触媒存在下でシクロドデカトリエンオキシドに水素添加してシクロドデセンオキシドを得るという反応に十分な選択性がないという点である。相当な量のシクロドデカノール（約１０重量％）とシクロドデカン（約５重量％）が副生成物として発生するが、どちらも廃棄せざるをえない。
【０００５】
特に単純に見えるのは、ＳＵ　５１３９６６で提案されている方法で、これは、シクロドデカトリエンオキシドから１段階でシクロドデカノンを合成する方法である。この目的のためには、ニッケル－アルミニウム－チタン触媒の存在下で不飽和エポキシドに水素添加する。しかし、この方法でも、シクロドデカノールとシクロドデカンとともに、再利用できない副生成物が複数発生する。
【０００６】
シクロドデカトリエンオキシドを経るこの２つの合成方法の選択性が不十分であるのは、Ｃ－Ｃ二重結合に水素添加するために用いねばならない反応条件が比較的厳密であり、そこではエポキシド官能基により同時にさまざまな二次反応が起こるからである。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
したがって、本発明の課題は、一次生成物や最終生成物の合成に利用できない副生成物が

発生することのない、１２環式エポキシドに基づくシクロドデカノン製造法を提供することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

この課題は、本発明に記載の方法により解決できる。本発明に従って、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドをシクロドデカノンに変換する方法は、この反応が、温度１５０℃から２６０℃で、大気圧またはそれより少し高い圧力において、触媒により励起した水素を用いて銅触媒存在下で実施され、該反応は、中間生成物であるシクロドデセン－３－オールとシクロドデセン－３－オンを経て進行し、副生成物としてシクロドデセンを生ずるという特徴を有する。

【０００９】

好ましくは、銅触媒は、０．４－４重量％のクロム、０．６－８重量％のバリウム、および担体として微粒子のケイ酸または活性アルミナを含む。

【００１０】

好ましくは、銅触媒は、主に銅、または銅化合物と酸化亜鉛で構成される。

【００１１】

好ましくは、温度は、１８０℃から２４０℃である。

【００１２】

好ましくは、圧力は、大気圧から５・10^5 Ｐａの間である。

【００１３】

好ましくは、副生成物として発生したシクロドデセンは分離され、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドの生成に利用される。

【００１４】

好ましくは、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドから、一工程量ごとに、または連続的にシクロドデカノンが生成される

【００１５】

【発明の実施の形態】

驚いたことに、この課題は、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドを、温度１５０℃から２６０℃で、大気圧またはそれより少し高い圧力において、触媒により励起した水素を用いて銅触媒存在下で反応させることにより解決でき、その際、中間生成物であるシクロドデセン－３－オールとシクロドデセン－３－オンを経て目標生成物であるシクロドデカノンが得られた。主な副生成物としてはシクロドデセンが得られるが、これは蒸留により分離して、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドの生産に利用できる。

【００１６】

本発明の方法のためには、次のＡタイプ、Ｂタイプの２つの銅触媒が特に適していることが明らかになった。

【００１７】

Ａ：　銅の他にクロムを０．４重量％から４重量％、バリウムを０．６重量％から８重量％、および微粒子のケイ酸または活性アルミナを含んでいる触媒で、たとえばＤＥ－ＰＳ　１５６８３１７に記述されているもの。

【００１８】

Ｂ：　主に銅または銅化合物と酸化亜鉛で構成されている触媒で、同様に特許公報で公表されているもの。

【００１９】

これら触媒には、上記成分の他にも、製造を簡単にし、製造コストを下げ、機械的な強度を高めるためにその他の成分が少量含まれることがある。

【００２０】

本発明の方法は、１５０℃から２６０℃の温度、大気圧またはそれより少し高い圧力のもとで実施されるのが望ましく、特に温度は１８０℃～２４０℃、圧力は大気圧から５・１

0^5 Ｐａの間の圧力が望ましい。

【００２１】

一次生成物であるシス－およびトランス－シクロドデセンオキシドは、既知の方法により、シス－およびトランス－シクロドデセンのエポキシ化により得られる。この目的のためには特に、三酸化タングステン（WO_3）またはタングステン酸水素ナトリウム（$NaHWO_4$）の存在下またはその他のタングステン化合物の触媒存在下で過酸化水素による液相エポキシ化が適している。

【００２２】

シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドの生産に必要なシクロドデセン異性体を得るには、たとえば、ＢＥ ０７４５９３５、ＤＥ １６４３８０１またはＵＳ ３５７６８９４に記述されている既知の方法でシクロドデカ－１，５，９－トリエンに部分的に水素添加するのが最もよい方法である。

【００２３】

エポキシ化段階に送り込まれたシクロドデセンの一部は、本発明による方法の段階から得られるものであり、その段階では副生成物としてシクロアルカンが発生する。この目的のためには、沸点の差が大きいことを利用して、シクロドデカノンおよび反応混合物内のその他の生成物から、蒸留によりシクロドデセンを塔頂留出物として簡単に分離できる。この生成物の最大の部分を占めるのはシクロドデカノールであるが、これは、触媒存在下でシクロドデカノンの水素添加により少量（４重量％未満）が得られる。アルコールは、第二精留塔においてケトンから分離され、そこにボトムとして残る。このようにして得られたシクロドデカノールは、本発明の方法の段階に戻され、部分的に脱水素してシクロドデカノンを得ると同時に、必要な水素の一部も供給されるので実用的である。

【００２４】

本発明の方法では、シクロドデカノンを連続的または一工程量ごとに製造することができる。この方法を年間１０，０００トン以上の生産能力で工業的に実施するには、連続的方法のみが考えられるが、これにはもちろん、前後の反応工程、分離または洗浄工程もすべて含まれている。

【００２５】

上記のタイプＡとＢの銅触媒の存在下で、触媒により励起された水素を用いたシス－およびトランス－シクロドデセンオキシドが大部分シクロドデカノンへに変換されることについて、関連文献において、このような触媒が、一次的、二次的アルコールの脱水素によりアルデヒドとケトンを得る際に高い活性を示すからであると記述されているという点は、特に驚くべきことである。この点については、ＤＥ－ＰＳ １５６８１３７とＳＵＤ－Ｃｈｅｍｉｅ ＡＧ社（在ミュンヘン）のパンフレット「ＳＵＤ－Ｃｈｅｍｉｅ ＡＧの触媒： アルコールの脱水素反応」を参照されたい。

【００２６】

このような予想外の反応の詳細について調べるために、非連続的方法による一連の実験が行なわれた。このようにすれば、考えられる中間生成物を最も簡単に証明でき、その発生の順番も知ることができる。当該反応混合物は、ガスクロマトグラフィーと、ガスクロマトグラフィーと質量分析法（ＧＣ／ＭＳ）を組み合わせて分析した。これらの実験の結果、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシド（$C_{12}H_{22}O$）から構造異性のシクロドデカノン（$C_{12}H_{22}O$）への変換には、１度のステップではなく、シクロドデセン－３－オール（$C_{12}H_{22}O$）とシクロドデセン－３－オン（$C_{12}H_{20}O$）を経て３ステップが必要であることが明らかになった。この時、不飽和ケトンは明らかに不飽和アルコールの脱水素化により発生し、シクロドデカノンは、シクロドデセン－３－オンの水素添加の結果として生成されるものである。しかし、シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドからどのようにしてシクロドデセン－３－オールが生成されるかはまだ不明である。また、シクロデセンの発生過程はまったく分かっていない。しかし確実に言えることは、これらの反応は、触媒により励起された水素がなければ起こらないことである。上記銅触媒と接触させてシス－およびトランス－シクロドデセンオキシドを加熱し

ても、未定義の分解生成物が徐々に生成されるだけである。
【００２７】
シクロドデセン－３－オールとシクロドデセン－３－オンが中間生成物として発生するということから、これらの不飽和化合物は、反応条件を適切に選択することにより、主生成物にすることが期待できる。
【００２８】
このことからさらに、副生成物としてのシクロドデセンの量は、主に銅触媒の最適化により減少させられると考えられる。
【００２９】
以下の実施例では、制限を設けずに本発明を説明する。
【００３０】
【実施例】
ａ）　連続的方法の実験
シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドからシクロドデカノンとシクロドデセンへの連続的な変換は、以下の寸法を持ち、垂直に立てられ、下から上に向かって流れる反応管内で行なわれた。
【００３１】

・反応管の内径	６４ｍｍ
・溢水口までの反応管の長さ	７６０ｍｍ
・熱電素子取りつけ用の穴あき中央導管の直径	１０ｍｍ
・反応管の触媒ペレット最大容量	１７５０ｃｍ^3

【００３２】
反応管の加熱は、二重ケーシングに伝熱油を通して行なう。
【００３３】
１００℃に加熱され、不活性ガス置換した受け器から得られた抽出物を、流量調節ポンプを使って反応管内に注入した。ポンプと反応管入口との間には、ヒーターを配置し、ここで抽出物を反応管の温度まで加熱した。
【００３４】
同様に反応管の底には、選択に応じて水素または窒素またはH_2／N_2混合物の入口を設けた。この気体の流れ（測定単位はm_n^3）は、ガスボンベの進入圧によりおおまかに調整し、各ロータメータの絞り弁により微調整した。
【００３５】
この液状の反応混合物は、反応管の溢水口から出し、やはり１００℃に加熱された容器に導いた。
【００３６】
主に水素で構成される排気は、反応管と生成物容器から、冷却機と排気管を通って大気中に排出した。
【００３７】
キャリーオーバーされたシクロドデセン、シクロドデカノン、シクロドデセン生成で発生した水は、冷却機で液化した。
【００３８】
上記の実験装置の部品はすべてスチール製である。
【００３９】
この実験は、以下のように進められた。
【００４０】
まず、装置を窒素で徹底的に洗浄し、使用温度まで加熱した。
【００４１】
次に、シクロドデセンオキシド用の流量調節ポンプをオンにし、反応管を高速（およそ５ｋｇ／ｈ）で溢水口まで一次材料で満たした。溢水口まで満たした後、この輸送速度をすみやかに設定輸送値に戻した。次に水素を接続し、設定輸送量に調整した。水素接続から

およそ４時間後、溢水口に設けられたサンプル採取装置により最初のサンプルを取り出し、その後は１時間ごとにサンプルを採取した。水素接続からおよそ８時間後から、サンプルのガスクロマトグラフィー分析の結果はおよそ一定の組成を示した。反応管はこの時点から、安定した使用状態に到達していた。反応管内の圧力は、大気圧と同じであった。

【００４２】

非連続的方法の実験

シス－およびトランス－シクロドデセンを一工程量ごとにシクロドデカノンとシクロドデセンに変換する実験は、円筒状反応器の部分と、必要な接続部分（反応器の底まで届く水素または窒素の導入管、温度計、気体排出、抽出物追加およびサンプル採取用の開口部）とを持つガラス装置内で行なわれた。反応器部分の触媒の容量はおよそ５０ｃｍ^{3}であった。

【００４３】

反応器は、油浴で加熱した。

【００４４】

実験は以下のように行なわれた。

【００４５】

触媒ペレットで満たされた反応器を不活性ガス置換し、反応温度まで加熱した。同様に反応温度まであらかじめ加熱しておいた抽出物を急速に供給し、場合によっては同時に水素も供給して反応を開始させた。水素流量は、連続的方法の実験の場合と同様の方法で調整した。

【００４６】

所定の時間に、ピペットを用いて分析サンプルを採取した。

【００４７】

ｃ）　分析方法

ｃ１）　ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフ（ヒューレットパッカード社、ＨＰ６８９０）と３０ｍのキャピラリーカラム（Ｊ＆Ｗ－Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社、ＤＢ１７ＭＳ。所在地：米国フォルソム）を用いた。

【００４８】

ｃ２）　ガスクロマトグラフィー／質量分析法

ガスクロマトグラフ（５８９０／シリーズ２）と質量分析計（５９７１Ａ）を用いた（ともにヒューレットパッカード社製）。カラムは上記と同じ。参照値として、それぞれの材料の基準試料を用いた。

【００４９】

ｄ）　材料

シス－およびトランス－シクロドデセンオキシドの混合物は、Ｆｌｕｋａ　ＡＧ（在ブクス（スイス））から入手した。

【００５０】

使用したタイプＢの銅触媒は、Ｓｕｅｄ－Ｃｈｅｍｉｅ　ＡＧ（在ミュンヘン（ドイツ））から入手した。前還元した顆粒状のＴ－４４２７Ｂであった。

【００５１】

組成：　CuO：30重量%

ZnO：64重量%

その他：結合剤

【００５２】

かさ比重：およそ０．８５　ｋｇ／Ｌ

【００５３】

使用したタイプＡの銅触媒は、ＨＵＬＳ社（在マール（ドイツ））から入手した。顆粒状

のＴ－１０４４であった。
【００５４】
組成: CuO: 27重量%
$BaCrO_4$: 8重量%
Cr_2O_3: 1重量%
SiO_2: 62重量%
【００５５】
かさ比重：およそ０．５５　ｋｇ／Ｌ
【００５６】
実施例で用いられている略号の意味は以下の通りである。
ＣＤＯＬ：　シクロドデカノール
ＣＤＯＮ：　シクロドデカノン
ＣＤＥＮ：　シクロドデセン（シス－およびトランス－）
ＣＤＯＸ：　シクロドデセンオキシド（シス－およびトランス－）
ＣＤＥＮＯＬ：　シクロドデセン－３－オール（シス－およびトランス－）
ＣＤＥＮＯＮ：　シクロドデセン－３－オン（シス－およびトランス－）
ＧＣ／ＭＳ：　ガスクロマトグラフィー／質量分析
【００５７】
実施例１：　連続的方法
触媒：　Ｔ－４４２７Ｂ
触媒体積*：　１．４１
反応温度：　２００℃
圧力：　大気圧
ＣＤＯＸ挿入量：　０．８　ｋｇ／時
H_2 輸送量：　０．５　m_n^3 ／時
【００５８】
*）利用できる反応器の体積は完全に触媒ペレットで満たされていたわけではない。顆粒状の触媒が流出しないように、溢水口までの最上層はガラスビーズで満たされていた。
【００５９】
この生成物については、ガスクロマトグラフィーにより以下の組成が明らかになった。
【００６０】
ＣＤＯＮ：　７３．３重量％
ＣＤＥＮ：　２２重量％
ＣＤＯＬ：　３．４重量％
ＣＤＯＸ：　－－－－
その他：　１．３重量％
【００６１】
実施例２：　非連続的方法
触媒：　Ｔ－４４２７Ｂ
触媒の量：　３０ｇ
反応温度：　２００℃
圧力：　大気圧
ＣＤＯＸの量：　５ｇ　（溶媒としてテトラデカン２０ｇ）
H_2 輸送量：　１５　cm^3 ／分
【００６２】
表１に示した時間にサンプルを採取し、これをガスクロマトグラフィー、およびガスクロマトグラフィーと質量分析法で定量・定性分析を行なった。
【００６３】

表１：　反応時間と、反応混合物の組成（溶媒を除いた重量％）

【００６４】

【表１】

時間（分）	0	3	6	10	20	40	60
CDOX	100	96.8	89	79.1	69.5	40.8	8.7
CDON	—	0.03	2.7	6.6	13.9	42.1	69
CDEN	—	0.03	0.4	1.9	4.2	11.1	19
CDENOL	—	3.1	7.8	12	11.5	4.2	0.7
CDENON	—	0.01	0.02	0.03	0.03	0.01	0
CDOL	—	0	0	0	0.3	0.7	1.2
その他	—	0.03	0.08	0.27	0.57	1.19	1.4

【００６５】

実施例３：　非連続的方法

この実験では、ＣＤＯＬの脱水素化により水素を得た。

【００６６】

触媒：　Ｈ－１０４４

触媒の量：　１９ｇ

反応温度：　２２０℃

圧力：　大気圧

ＣＤＯＸの量：　２．８ｇ　（１０％）

ＣＤＯＮの量：　２５．２ｇ　（９０％）

【００６７】

この実験の結果は、表２の通りである。

【００６８】

表２：　反応時間と、反応混合物の組成

【００６９】

【表２】

時間（分）	0	3	6	10	20	40	60
CDOX	10	6.85	0.28	0	0	0	
CDON	—	10.1	66.5	89.6	95	94.8	
CDEN	—	1.0	4.1	4.05	4.0	3.9	
CDENOL	—	0.5	0.2	0	0	0	
CDENON *)	—	—	—	—	—	—	
CDOL	90	81.4	29.1	5.9	0.14	0.07	
その他	—	0.1	0.22	0.45	0.86	1.23	

＊）　最大濃度は０．００７％

フロントページの続き

(74)代理人 100107836
弁理士 西 和哉
(74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
(72)発明者 ハンスーヨエルク・リードロフ
スイス・CH－７０１３・コーマット／エムス・ヴィア・カグイルス・１６Ａ

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開平１－２０３３４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１８９２４４（ＪＰ，Ａ）
欧州特許出願公開第１９２２９８（ＥＰ，Ａ１）
特開２０００－１９１５６５（ＪＰ，Ａ）
米国特許第３６５２６７４（ＵＳ，Ａ）
特開平１－２７５５４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C07C 45/56-45/60
C07C 49/385-49/523
CASREACT(STN)