

(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



(10) 国際公開番号

WO 2013/154147 A1

(43) 国際公開日

2013年10月17日(17.10.2013)

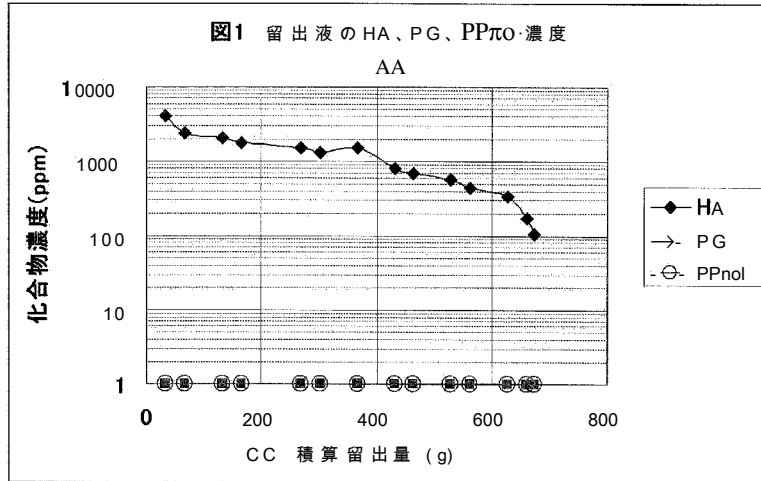
W O P O | P C T

- (51) 国際特許分類 : C07C 37/74 (2006.01) 照 C07C 37/86 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01) C07C 39/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 13/060899
- (22) 国際出願日 : 2013年4月11日(11.04.2013)
- (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 2012-091712 2012年4月13日(13.04.2012) JP
- (71) 出願人 : 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒10571 17 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者 : 白幡 辰夫 (SHIRAHATA, Tatsuo); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 畠山 正弘 (HATAKEYAMA, Masahiro); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 保田 耕三 (YASUDA, Kozo); 〒10571 17 東京都港区東新橋一丁目5番2号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人 : 特許業を法人 S S I - N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒141003 1 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (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, BN, 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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING PHENOL

(54) 発明の名称 : フェノールの精製方法



AA HA, PG, PPnol concentrations in distillate
 BB Compound concentration (ppm)
 CC Cumulative amount of distillate (g)

(57) Abstract: In this method for purifying phenol, carbonyl compounds in the phenol are converted into the corresponding alcohol compounds by selective hydrogenation and readily separated from the phenol by distillation. This method for purifying phenol is characterized in that phenol is brought into contact with a copper-based catalyst in the presence of hydrogen, and the carbonyl compounds in the phenol are each converted into the corresponding alcohol compounds and then separated from the phenol by distillation.

(57) 要約 : 本発明のフェノールの精製方法は、フェノール中のカルボニル化合物を選択的の水素添加により、対応するアルコール化合物に転化し、フェノールとの蒸留分離を容易にする。本発明のフェノールの精製方法は、フェノールを水素の共存下で、銅系触媒と接触させフェノール中のカルボニル化合物を各々対応するアルコール化合物に転化し、次いで蒸留によりフェノールと分離することを特徴とする。



WO 2013/15414 A1

ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 : フェノールの精製方法

技術分野

[0001] 本発明は、フェノールの精製方法に関し、特にクメン法によるフェノールの精製方法に関する。

背景技術

[0002] フェノールは、アルキルベンゼンをアルキルアリールヒドロペルオキシドに酸化する工程、アルキルベンゼンの酸化反応生成物を濃縮する工程、濃縮液を酸触媒でフェノールとケトンに開裂反応させる工程、酸開裂生成物を中和する工程、酸開裂生成物を蒸留分離する工程で製造される。

[0003] 例えば、フェノールの製造方法として、クメンの酸化によって得られたクメンヒドロペルオキシドを酸分解することによりフェノールを製造する方法が知られている。この方法における酸分解生成物は、フェノールおよびアセトンの主成分とし、このほかに α -メチルスチレン、アセトフェノン、クミルフェノール、2-フェニル-2-プロパノール(別名; α -ジメチルフェニルカルビノール)、未反応クメンを始めとする各種副生成物と、微量のヒドロキシアセトン(HA)、 α -フェニルプロピオンアルデヒド(α -PPA)を始めとする各種カルボニル化合物を含有している。ところで、フェノールの誘導体であるジフェニロールプロパン(別名;ビスフェノールA)を原料としてポリカーボネートなどが製造されているが、これらの用途分野においては高純度のフェノールが要求されるのが実情である。

[0004] このような高純度フェノールとしては、不純物であるヒドロキシアセトン(HA)は30ppm以下に、好ましくは10ppm以下の量である必要がある。また含有されている他の脂肪族および芳香族カルボニル化合物(すなわち、HA以外の全カルボニル化合物)の総量が100ppm以下に、好ましくは50ppm以下まで低減されている必要がある。このような高純度フェノールを得るために、酸分解生成物の中和物から、アセトン、クメン、水

、 α -メチルスチレン等の低沸点物質、およびアセトフェノン、2-フェニル-2-プロパノール等の高沸点物質の大部分を分別蒸留により除去したフェノール留分を、さらに精製してヒドロキシアセトン等の脂肪族カルボニル化合物および α -フェニルプロピオンアルデヒド等の芳香族カルボニル化合物を除去することが行われているが、これらのカルボニル化合物はフェノールから除去することが特に難しく、製品フェノールの品質を悪化させている。

[0005] 従来の高純度フェノールの製造方法として、例えば特公昭37-11664号公報(特許文献1)には、粗フェノール(ヒドロキシアセトン200ppm含有)を、360℃で活性アルミナ触媒と接触させることにより、ヒドロキシアセトンをフェノールと反応させて2-メチルベンゾフラン(2-MBF)とし、次いで水蒸気蒸留でフェノールと2-メチルベンゾフランを分離することが提案されている。また特公昭54-1289号公報(特許文献2)には、クレゾールについて活性アルミナを用いることが開示されている。このほか特公昭42-12250号公報(特許文献3)には、粗フェノールを150~250℃でシリカ・アルミナ触媒と接触させることによって不純物であるカルボニル化合物を他の化合物に転化し、フェノールと蒸留分離する方法が提案されている。またイギリス特許第1231991号公報(特許文献4)には、水を含まない粗フェノールを酸性イオン交換樹脂触媒と80~150℃で接触させ、不純物であるカルボニル化合物を他の化合物に転化後、フェノールと蒸留分離する方法が提案されている。

[0006] しかしながら、これらの方法では、不純物の除去効率が十分でなかったり、あるいは粗フェノール中の有用成分であるフェノールおよび α -メチルスチレンが不純物と反応してしまったり、あるいはそれぞれが相互に、または単独で付加反応してクミルフェノールや、オレフィン2量化合物を生成して、当該有用成分が無駄に消失するなどの問題点があった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1 :特公昭37 - 11664号公報
特許文献2 :特公昭54 - 1289号公報
特許文献3 :特公昭42 - 12250号公報
特許文献4 :イギリス特許第1231991号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は前記した有用成分の消失を招くことなく目的とするカルボニル化合物を選択的に水素添加し、各々対応するアルコール化合物に転化させ、蒸留によりフェノールと分離する高純度のフェノールを製造することができるフェノールの精製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

- [0009] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、銅系触媒を用い、フェノール中に不純物として含まれるカルボニル化合物を選択的に水素添加し、各々対応するアルコール化合物に転化させることにより、上記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0010] 即ち本発明の要旨は、

フェノールを水素の存在下で、銅系触媒と接触させフェノール中の脂肪族カルボニル化合物および芳香族カルボニル化合物を各々対応するアルコール化合物に転化させ、蒸留によりフェノールと分離することを特徴とするフェノールの精製方法である。なお、以下の説明では当該カルボニル化合物等の不純物を含有するフェノールを「粗フェノール」、当該カルボニル化合物等の不純物が除去されたフェノールを「高純度フェノール」と呼ぶ場合がある。

- [0011] 前記銅系触媒は、銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) と、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) を含んでなる。

- [0012] また、前記銅系触媒を構成する銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) と、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる

少なくとも1種の元素の酸化物 (B) との重量比、(A) / (B) は9 Z 1~1 / 9 の範囲である。さらに、前記接触水素添加は、反応温度50~300℃、水素圧0.5~30MPaで行なわれることが望ましい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) と、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) とを含む触媒等の銅系触媒を用い、粗フェノール中のカルボニル化合物を水素添加し、各々対応するアルコール化合物に転化することにより、有用成分であるフェノールおよび α -メチルスチレンの消失を抑制しつつ、フェノールを蒸留により容易に分離して、高純度フェノール類を製造することができる。したがって、本発明の精製方法には大きな工業的価値がある。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] ヒドロキシアセトン (HA)、ヒドロキシアセトン水素化物であるプロピレングリコール (PG) および α -フェニルプロピオンアルデヒド (α -PPA) 水素化物である2-フェニル-1-プロパノール (PPnol) とフェノールの蒸留試験結果を示す図面である (参考例1参照)。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明において、精製の対象となるフェノールはクメンの酸化反応によって得られたクメンヒドロペルオキシドを酸分解し、その生成物の中和物から、分別蒸留により軽質留分 (例えばアセトン、クメン、 α -メチルスチレンの大部分) を除いた残留分であって、その組成は以下の通りである。なお、当該組成範囲はあくまでも例示を目的としたものであって、本発明の技術的範囲を何ら制限するものではない。

フェノール	87.0 ~ 95.6 wt %
クメン	1.0 ~ 0.1 wt %
α -メチルスチレン	2.0 ~ 0.1 wt %
ヒドロキシアセトン	0.5 ~ 0.1 wt %

α -フェニルプロピオンアルデヒド	0.5	～	0.1 wt %
アセトフェノン	4.0	～	2.0 wt %
2-フェニル-2-プロパノール	1.0	～	0.5 wt %
その他の高沸点成分	4.0	～	1.5 wt %

[001 6] 上記のフェノール留分中のクメン及び α -メチルスチレンは軽質留分として、アセトフェノン、2-フェニル-2-プロパノール及びその他の高沸点成分は重質留分として、蒸留により比較的容易にフェノールと分離ができるが、ヒドロキシアセトン及び α -フェニルプロピオンアルデヒド等のカルボニル化合物はフェノールとの蒸留分離が難しい。本発明では、このようなカルボニル化合物を特定触媒を用いる水添反応によって対応するアルコールに転換した後に蒸留によって取り除くことを特徴とするフェノールの精製方法である。本発明の精製方法における好ましい実施対象フェノールは、カルボニル化合物として、芳香族カルボニル化合物および脂肪族カルボニル化合物から選ばれる1種以上を含むフェノールであり、より具体的には脂肪族カルボニル化合物としてのヒドロキシアセトン (HA)、および/または芳香族カルボニル化合物としての α -フェニルプロピオンアルデヒド (α -PPA) を不純物として含むフェノールであり、特に好ましい実施対象フェノールはヒドロキシアセトン (HA) を1 wt %以下の量含むフェノールである。本発明に係る水添反応では、HAはプロピレングリコール (PG) に転換され、 α -PPAは2-フェニル-1-プロパノール (PPnoI) に転換される。

[001 7] 本発明において接触水素添加触媒として用いる銅系触媒は、通常は銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) を含む触媒であり、好ましくは銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) とを含んでなる触媒である。より好ましくは、銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、リチウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) からなる触媒であり、特に好ましくは

、銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) と、ケイ素、亜鉛、クロム、バリウム、およびマンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) からなる触媒である。

[001 8] 前記銅系触媒の調製方法は特に限定されるものではないが、例えば以下の方法が挙げることができる。すなわち、本発明に使用される触媒は、銅、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウムおよびマンガンの硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、酸化物および水酸化物等から選ばれる少なくとも1種と、さらにケイ酸塩 (例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等)、ケイ素のアルコキシド化合物 (例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等) およびケイ素のハロゲン化合物 (テトラクロロシラン、テトラプロモシラン等) 等から選ばれる少なくとも1種とを原料として、共沈法、含浸法、混錬法などの公知の方法で製造することが可能である。

[001 9] ここで、本発明で使用される触媒に含まれる銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) との重量比 (A) / (B) に特に制限はないが、 $9/1 \sim 1/9$ の範囲にあることが望ましく、 $4/1 \sim 1/4$ の範囲にあることが特に望ましい。

[0020] 本発明で使用される触媒に含まれる銅および酸化銅の少なくとも一方とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) とを含む触媒としては、上記の公知の方法 (共沈法、含浸法、混錬法など) で製造された触媒や、市販されているもの (例えば、日揮化学 (株) 製 E 3 5 S やズードケミー触媒 (株) 製 G _ 2 2、G _ 9 9 等) を使用することができる。

[0021] 本発明で使用される触媒の形状は特に限定されないが、工業的に入手が容易なタブレット状およびヌードル状のものが推奨される。また、サイズは使用する反応塔の内径により決定されるが、直径 2 ~ 6 mm、高さ 2 ~ 6 mm の範囲のものが好ましい。

[0022] 本発明の精製方法を実施する反応装置としては、バッチ式反応装置、固定

床連続反応装置、流動床連続反応および移動床連続反応装置等を挙げることができる。設備が簡単な固定床連続反応装置を使用することが望ましい。

[0023] また、水素化反応スタート時の急激な発熱の制御や、触媒活性を効果的に発現させるために、本発明で使用する銅系触媒に対して、予備還元処理を常法に従って行うことが有効である。一般に、この還元処理は100～300℃で触媒を水素ガスと接触させることにより行われる。

[0024] 通常、水素化反応の温度は、50～300℃の範囲、好ましくは80～200℃の範囲で実施できる。

[0025] 反応圧力は一般に水素圧0.5～30MPa、好ましくは1～10MPaで実施される。反応時間はバッチ反応の場合、通常1～20時間である。また、連続式反応の場合、反応における固体触媒の単位容積あたりの粗フローの供給速度(LHSV)は、0.5hr⁻¹以上20hr⁻¹以下であることが望ましく、1hr⁻¹以上10hr⁻¹以下であることがより望ましい。

[0026] 本発明において連続反応装置を用いる場合、使用される反応器は、単一の反応器であっても、複数の反応器からなってもよい。特に複数の反応器からなる場合、直列に反応器を設置することにより、反応条件をより精密に制御できる。

[0027] 本発明においては、水素の共存下でのカルボニル化合物からアルコールへの転換反応を実施した後、あるいは実施する前に公知の精製方法、例えば酸性イオン交換樹脂を用いて精製操作を行うことは本発明を何ら制限するものではなく、精製を実施する者が任意に決定することである。

実施例

[0028] 以下実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。尚、カルボニル化合物の転化率および対応するアルコール化合物の選択率はガスクロマトグラフィーでの分析値から算出した。また濃度単位ppmは全て重量ベースである。

[0029] 実施例1)

日揮化学(株)製E35S触媒(CuO/SiO₂=67/27重量比)5

g とヒドロキシアセトン (HA) 1800 ppm、 α -フェニルプロピオンアルデヒド (α -PPA) 1300 ppm、 α -メチルスチレン (α -MS) 500 ppm、2-フェニル-2-プロパノール (Cnol) 6000 ppm、アセトフェノン (Anone) 2.41重量%およびその他不純物を含有するフェノール 250g を量り取り、電磁誘導回転攪拌機の付いた SUS316 製の 500ml オートクレーブに装入した。オートクレーブの内部を窒素で置換した (0.9MPa X 3回) 後、水素で置換 (0.9MPa X 3回) を行い、最後に室温で内圧 0.8MPa になるまで水素を充填し、オートクレーブを密閉した。攪拌速度 450 rpm で攪拌しながら、オートクレーブを 160℃ まで加熱して接触水素添加反応を実施した。12 時間後、加熱を停止し、十分冷却してから内部を窒素置換して開封した。内容物をろ過して触媒を除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、HA 転化率 89.2%、 α -PPA 転化率 99.3% および Anone 転化率 25.7% が得られ、各々対応するアルコール化合物が得られた。また、反応前後の α -メチルスチレンの 2 量体 (MSD) の濃度、フェノールと α -MS の反応物であるクミルフェノール (CP) の濃度およびフェノール (PH) の濃度はガスクロマトグラフィーの分析精度の範囲内で差がなかった。結果を表 1 に示す。

[0030] 実施例 2 ~ 3)

実施例 2 ではズードケミー触媒 (株) G-22 触媒 (CuO / Cr₂O₃ / BaCrO₄ / SiO₂ = 50 / 35 / 10 / 5 重量比)、実施例 3 ではズードケミー触媒 (株) G-99 触媒 (CuO / Cr₂O₃ / BaCrO₄ / MnO = 45 / 45 / 5 / 5 重量比)、用いる触媒以外は実施例 1 と同様にして反応を実施した。結果を表 1 に示す。

[0031] 触媒調製例 1) (銅および酸化銅の少なくとも一方と酸化亜鉛からなる触媒の調整)

硝酸銅 3 水和物 45.55g および硝酸亜鉛 6 水和物 54.90g を蒸留水 375ml に溶解させた溶液を、炭酸ナトリウム 41.50g を蒸留水 3

75 ml に溶解させた溶液に室温で攪拌しながら添加し、2 時間反応させた。反応後の沈殿を生じている反応物を濾過し、蒸留水で洗浄した、濾過 - 洗浄後の固体を取り出し、110℃で5 時間乾燥し、空气中400℃で5 時間焼成した。得られた固体は実質的に酸化銅と酸化亜鉛が1/1の重量比からなる触媒であった。得られた触媒を菊水製29R機を使用して成型打錠した。これを触媒として反応に用いた。

[0032] 実施例4)

固定床反応管に触媒調製例1で得られた成型触媒100mlを充填し、ヒドロキシアセトン(HA)1800ppm、 α -フェニルプロピオンアルデヒド(α -PPA)1300ppm、2-フェニル-2-プロパノール(Cnol)6000ppm、アセトフェノン(Anone)2.41重量%およびその他不純物を含有するフェノールおよび水素を上向流で供給し、温度160℃、圧力1.6MPa、空間速度(LHSV)2hr⁻¹、水素/カルボニル化合物モル比20で固定床連続反応装置により水素添加反応を行った。分析用の試料は毎時採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

[0033] 実施例5)

固定床反応管に日揮化学(株)E35S触媒(CuO/SiO₂=67/27重量比)

100mlを充填し、反応温度を140℃とした以外は実施例4と同様に反応を行った。分析用の試料は毎時採取し、ガスクロマトグラフィーで分析した。結果を表1に示す。

[0034]

[表 1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
HA 転化率 (%)	89.2	100	100	98	99.9
α -PPA 転化率 (%)	99.3	98.6	100	88.9	99.8
Anone 転化率 (%)	25.7	50.2	91.9	16.3	91.4
MSD 濃度 * (重量%)	1.39 1.37	1.38 1.34	1.38 1.3	1.81 1.73	1.81 1.75
CP 濃度 * (重量%)	1.52 1.57	1.52 1.53	1.52 1.6	1.84 1.82	1.84 1.83
PH 濃度 * (重量%)	91.8 91.7	91.8 92	91.8 91.6	91.3 91.2	91.3 91.4

※ MSD、CP および PH の濃度表示 ; 上段は水添反応前、下段は水添反応後の値である。

[0035] 比較例 1)

陽イオン交換樹脂 (Amberlyst-15E) 5g とヒドロキシアセトン (HA) 1800 ppm、 α -フェニルプロピオンアルデヒド (α -PPA) 1300 ppm、 α -メチルスチレン (α -MS) 500 ppm、2-フェニル-2-プロパノール (Cnol) 6000 ppm、アセトフェノン (Anone) 2.41 重量% およびその他不純物を含むフェノール 250g を量り取り、電磁誘導回転攪拌機の付いた SUS316 製の 500ml オートクレープに装入した。オートクレープの内部を窒素で置換した (0.5MPa X 3 回) 後、オートクレープを密閉した。攪拌速度 450 rpm で攪拌しながら、オートクレープを 110℃ まで加熱して反応を実施した。2 時間後、加熱を停止し、十分冷却してから開封した。内容物をろ過して触媒を除去し、得られた反応液をガスクロマトグラフィーで分析したところ、HA 転化率 100%、 α -PPA 転化率 100% および Anone 転化率 1% が得られたが、有効成分である原料中の α -MS および Cnol の脱水反応により生成した α -MS はフェノールと全量反応しクミルフエノールに転化した。

[0036] 比較例 2)

比較例 1 において、陽イオン交換樹脂のかわりに、酸度関数は $H_0 \leq 8.2$ の水素交換モルデナイト型ゼオライトを用い、反応温度を 160°C にした以外は比較例 1 と同様に行った。その結果、HA 転化率 95%、 α -PPA 転化率 92% および Anone 転化率 0% が得られたが、有効成分である原料中の α -MS および Cnol の脱水反応により生成した α -MS はフェノールと全量反応シクミルフェノールに転化した。

[0037] 実施例 6)

ズードケミー触媒 (製) の Shift Max 210 触媒 (CuO/ ZnO = 42/ 47 重量比) 7.5 g とクメン 125 g を量り取り、攪拌機およびコンデンサーの付いたガラス製の 300 ml フラスコに仕込んだ。フラスコ内部に窒素ガスを 500 ml / min で 10 分間供給し窒素置換した後、攪拌条件下、オイルバスで 140°C まで加熱し常圧で水素ガス 100 ml / min で吹き込み 5 時間かけて触媒の還元処理を行った。その後、フラスコを十分冷却しクメンを抽出した。次にヒドロキシアセトン (HA) 1.0 重量% を含有するフェノールを 125 g を量り取り、触媒入りフラスコに仕込み、攪拌条件下、オイルバスで 80°C まで加熱し常圧で水素ガス 100 ml / min で吹き込み接触水素添加反応を実施した。5 時間後、加熱を停止し、十分冷却してから反応液を採取し、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、HA 転化率 14.3% でフェノールの核水添物であるシクロヘキサノールは 10 ppm 以下であった。

[0038] 比較例 3)

エヌ・イーケムキャット (株) 製の 2%パラジウムカーボンビーズ触媒 7.5 g とヒドロキシアセトン (HA) 1.0 重量% を含有するフェノールを 125 g を量り取り、攪拌機およびコンデンサーの付いたガラス製の 300 ml フラスコに仕込んだ。攪拌条件下、オイルバスで 80°C まで加熱し常圧で水素ガス 100 ml / min で吹き込み接触水素添加反応を実施した。5 時間後、加熱を停止し、十分冷却してから反応液を採取し、ガスクロマトグ

ラフィーで分析したところ、HA転化率 0.0%とヒドロキシアセトンの水素化反応はまったく進行しなかったが、フェノールの核水添物であるシクロヘキサノールは3000 ppmと有効成分であるフェノールのロスが確認された。

[0039] 比較例4)

日興リカ(株)製のR-200L触媒(塊状ラネーニッケル)2.5gを用いた以外は比較例3と同様にして反応を実施した。ガスクロマトグラフィーで分析したところ、HA転化率10.0%でフェノールの核水添物であるシクロヘキサノールは1000 ppmと有効成分であるフェノールのロスが確認された。

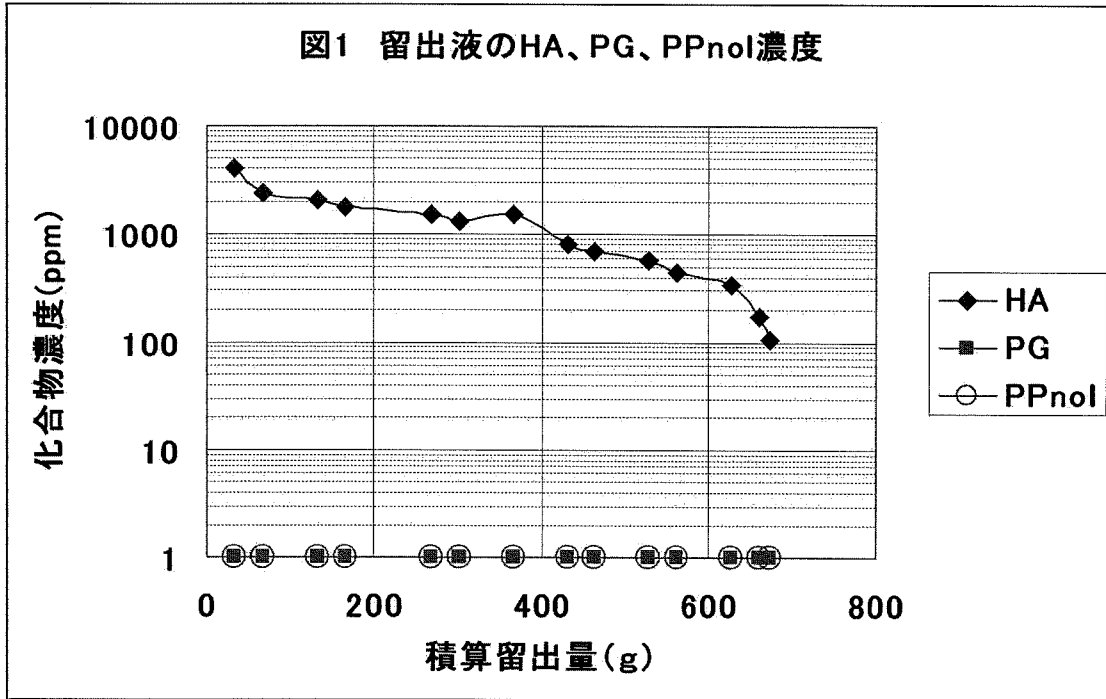
[0040] 参考例1)

ヒドロキシアセトン(HA)、ヒドロキシアセトン水素化物であるプロピレングリコール(PG)および α -フェニルプロピオンアルデヒド(α -PPA)水素化物である2-フェニル-1-プロパノール(PPnoI)とフェノールの蒸留での分離性を調べるため、フェノールにHA、PGおよびPPnoIを各々1000 ppm添加した原料を用い、オルダーショウ・ガラス製蒸留塔30段で分画蒸留を行った。蒸留は原料仕込み量800g、還流比2、圧力200 Torrで行い留出液をガスクロマトグラフィーで分析したところ全留出液にHAが検出されたが、PGおよびPPnoIは全留出液に不検出であった。結果を図1に示す。

請求の範囲

- [請求項 1] フェノールを水素の存在下で、銅系触媒と接触させフェノール中のカルボニル化合物を対応するアルコール化合物に転化し、次いで蒸留によりフェノールと分離することを特徴とするフェノールの精製方法。
- [請求項 2] フェノール中のカルボニル化合物が、芳香族カルボニル化合物および脂肪族カルボニル化合物から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項 3] 前記銅系触媒が、銅および酸化銅の少なくとも一方 (A) と、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、およびマンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物 (B) を含んでなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項 4] 前記銅系触媒における (A) / (B) 重量比が 9 / 1 ~ 1 / 9 の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項 5] 前記接触水素添加を、反応温度 50 ~ 300 °C、水素圧 0.5 ~ 3.0 MPaで行うことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のフェノールの精製方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 013 / 060899

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C 0 7 C 3 7 / 7 4 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 B 6 1 / 0 0 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 C 3 7 / 8 6 (2 0 0 6 . 0 1) i , C 0 7 C 3 9 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1) i 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) C 0 7 C 3 7 / 7 4 , C 0 7 B 6 1 / 0 0 , C 0 7 C 3 7 / 8 6 , C 0 7 C 3 9 / 0 4																						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="1"> <tr> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1922-1</td> <td>996</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Toroku</td> <td>Koho</td> <td>1996-2013</td> </tr> <tr> <td>Kokai</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1971-2013</td> <td>Toroku</td> <td>Jitsuyo</td> <td>Shinan</td> <td>Koho</td> <td>1994-2013</td> </tr> </table>			Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013	Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013
Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1	996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013													
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013													
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS / 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	JP 6-192151 A (Aristech Chemical Corp.), 12 July 1994 (12.07.1994), claims ; paragraph [0025] ; examples & US 5245090 A	1-5																				
A	US 3150191 A (California Research Corp.), 22 September 1964 (22.09.1964), claims ; examples (Family : none)	1-5																				
A	WO 2009/063763 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 22 May 2009 (22.05.2009), claims ; examples (Family : none)	1-5																				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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		"I" 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 13 June , 2013 (13.06.13)		Date of mailing of the international search report 25 June , 2013 (25.06.13)																				
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer																				
Facsimile No.		Telephone No.																				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 013 / 060899

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/087943 AI (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims ; examples & CN 101128411 A	1-5
A	JP 2005-526718 A (General Electric Co.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims ; examples & US 2003/0163007 AI & EP 1476413 AI & WO 2003/066554 AI	1-5
A	CSJ: The Chemical Society of Japan, Jikken Kagaku Koza 17, 2nd edition, 2nd print, Maruzen Co., Ltd., 1956, pages 340 to 341	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C07C37/74 (2006. 01) i, C07B61/00 (2006. 01) i, C07C37/86 (2006. 01) i, C07C39/04 (2006. 01) i

B. 一 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 (IPC))
 Int.Cl. C07C37/74, C07B61/00, C07C37/86, C07C39/04

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 1922-
 日本国公開実用新案公報 1971-2
 日本国実用新案登録公報 1996-
 日本国登録実用新案公報 1994-2

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/REGISTRY (STN) 年

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	JP 6-192151 A (アリステック ケミカル コーポレーション) 1994. 07. 12 , 特許請求の範囲、段落 [0025] 、実施例 & US 5245090 A	1-5
A	US 3150191 A (カリフォルニアリサーチコーポレーション) 1964. 09. 22 , Claims 、 Examples (フアミリーなし)	1-5

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>IA 「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」</p> <p>IE 「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」</p> <p>「 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) 」</p> <p>Iθ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」</p> <p>IP 「国際出願 日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「 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」</p> <p>「 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」</p> <p>IY 「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」</p> <p>I& 「同一パテントファミリー文献」</p>
--	--

国際調査を完了した日 13. 06. 2013	国際調査報告の発送日 25. 06. 2013
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 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) 三上 晶子	4 H	5 2 8 0
	電話番号 03-3581-1101 内線 3443		

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	wo 2009/063763 AI (三井化学株式会社) 2009. 05. 22 , 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	Wo 2006/087943 A1 (三井化学株式会社) 2006. 08. 24 , 請求の範囲、実施例 & CN 101128411 A	1-5
A	JP 2005-526718 A (ゼネラルエレクトリックカンパニイ) 2005. 09. 08 , 請求の範囲、実施例 & US 2003/0163007 AI & EP 1476413 AI & wo 2003/066554 AI	1-5
A	日本化学会 , 実験化学講座 17 , 第 2 版 第 2 刷 , 丸善株式会社 , 1956 , pp. 340-341	1-5