

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-527574
(P2004-527574A)

(43) 公表日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO7C 37/14	CO7C 37/14	4H006
CO7C 39/06	CO7C 39/06	4H039
// CO7B 61/00	CO7B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-589432 (P2002-589432)	(71) 出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタデー、リバーロード、1番
(86) (22) 出願日	平成14年5月1日 (2002.5.1)	(74) 代理人	100093908 弁理士 松本 研一
(85) 翻訳文提出日	平成15年11月14日 (2003.11.14)	(74) 代理人	100105588 弁理士 小倉 博
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/013997	(74) 代理人	100106541 弁理士 伊藤 信和
(87) 国際公開番号	W02002/092546		
(87) 国際公開日	平成14年11月21日 (2002.11.21)		
(31) 優先権主張番号	60/291, 391		
(32) 優先日	平成13年5月16日 (2001.5.16)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	09/683, 786		
(32) 優先日	平成14年2月14日 (2002.2.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

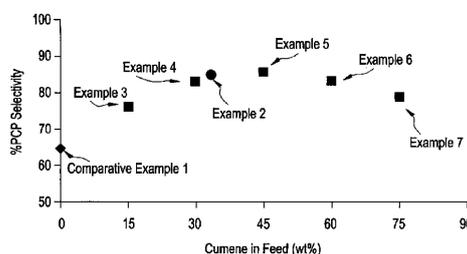
(54) 【発明の名称】 クミルフェノールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】クミルフェノールへの選択的で経済的な製造プロセスの提供。

【解決手段】クミルフェノールの製造方法は、フェノールと -メチルスチレンを酸触媒及びアルキルベンゼンの存在下で反応させる工程を含む。アルキルベンゼンは全反応混合物の重量を基準にして約1重量%~約90重量%の量で存在する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クミルフェノールの製造方法であって、

フェノールと -メチルスチレンを、酸触媒及びフェノールと -メチルスチレンと酸触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 1 ~ 90 重量%のアルキルベンゼンの存在下で反応させてクミルフェノール含有生成物混合物を形成する工程を含んでなる方法。

【請求項 2】

前記アルキルベンゼンがクメンである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記クメンが、フェノールと -メチルスチレンと酸触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 20 ~ 65 重量%の量で存在する、請求項 2 記載の方法。 10

【請求項 4】

前記クメンが、フェノールと -メチルスチレンと酸触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 35 ~ 55 重量%の量で存在する、請求項 2 記載の方法。

【請求項 5】

さらに、生成物混合物からクミルフェノールを単離する工程を含む、請求項 2 記載の方法。

【請求項 6】

前記 -メチルスチレンがフェノール合成プロセスの副物流として得られる、請求項 1 記載の方法。 20

【請求項 7】

前記副物流がクメンを含有する、請求項 6 記載の方法。

【請求項 8】

当該方法が約 40 ~ 100 の入口温度で実施される、請求項 2 記載の方法。

【請求項 9】

前記触媒が酸性イオン交換樹脂である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 10】

当該方法が連続的に実施される、請求項 1 記載の方法。

【請求項 11】

当該方法がバッチ式に実施される、請求項 1 記載の方法。 30

【請求項 12】

過剰量のフェノールと -メチルスチレンを、固体酸性触媒及びフェノールと -メチルスチレンと酸性触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 1 ~ 90 重量%のアルキルベンゼンの存在下で反応させて p -クミルフェノール含有生成物混合物を形成する工程を含む、p -クミルフェノールの製造方法。

【請求項 13】

前記アルキルベンゼンがクメンである、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

前記クメンがフェノールと -メチルスチレンと酸性触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 20 ~ 65 重量%の量で存在する、請求項 13 記載の方法。 40

【請求項 15】

前記クメンがフェノールと -メチルスチレンと酸性触媒とアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約 35 ~ 55 重量%の量で存在する、請求項 13 記載の方法。

【請求項 16】

さらに、生成物混合物から p -クミルフェノールを単離する工程を含む、請求項 13 記載の方法。

【請求項 17】

前記 -メチルスチレンがフェノール合成プロセスの副物流として得られる、請求項 12 記載の方法。

【請求項 18】

前記副生物がクメンを含有する、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

当該方法が約 50 ~ 90 の入口温度で実施される、請求項 13 記載の方法。

【請求項 20】

前記触媒が酸性イオン交換樹脂である、請求項 12 記載の方法。

【請求項 21】

当該方法が連続的に実施される、請求項 12 記載の方法。

【請求項 22】

当該方法がバッチ式に実施される、請求項 12 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、クミルフェノールの合成、特に p - クミルフェノールの合成に関する。

【背景技術】

【0002】

触媒存在下でのフェノールと -メチルスチレンとの反応によるクミルフェノール、特に p - クミルフェノールの製造は当技術分野で周知である。概して、K i s s i n g e r の米国特許第 5 1 8 5 4 7 5 号、D a v i e の米国特許第 5 0 9 1 0 5 8 号及び今成の米国特許第 4 9 0 6 7 9 1 号を参照されたい。ある程度選択的ではあるが、o - クミルフェノールを始めとする数多くの副生物が生成し、これらを後で分離しなければならない。さら

20

【特許文献 1】

米国特許第 5 1 8 5 4 7 5 号

【特許文献 2】

米国特許第 5 0 9 1 0 5 8 号

30

【特許文献 3】

米国特許第 4 9 0 6 7 9 1 号

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0003】

従来技術の上記その他の欠点及び短所は、フェノールと -メチルスチレンを、酸触媒及び反応混合物の全重量を基準にして約 1 重量% ~ 約 90 重量% のアルキルベンゼンの存在下で、反応させてクミルフェノール含有混合物を生成させる工程を含んでなるクミルフェノールの製造方法によって軽減される。

【発明を実施するための最良の形態】

40

【0004】

クミルフェノール、特に p - クミルフェノールの製造方法は、フェノールと -メチルスチレンを酸触媒及びアルキルベンゼン（好ましくはクメン）の存在下で反応させてクミルフェノール含有混合物を生成させる工程を含んでおり、アルキルベンゼンは全反応混合物の重量を基準にして約 1 重量% ~ 約 90 重量% の量で存在する。クミルフェノールの製造時にアルキルベンゼンが存在すると反応の選択率が上昇し、クミルフェノール、特に p - クミルフェノールの生成に有利になるという予想外の知見が得られた。

【0005】

フェノール、 -メチルスチレン（AMS）及び適当なアルキルベンゼンは各々供給業者から得ることができる。ただし、フェノールと副生 -メチルスチレンは、クメンからの

50

フェノール合成プロセスから別々に或いは混合物の形態で容易に入手することもできる。

- メチルスチレンがフェノール合成の副生物として別個に製造される場合、- メチルスチレンは概してクメンのようなアルキルベンゼンも含んでおり、アルキルベンゼンの量は- メチルスチレンとアルキルベンゼンの合計重量を基準にして約5重量%~約90重量%である。好ましい実施形態では、フェノール合成プロセスからの- メチルスチレン副物流を中間精製せずに直接クミルフェノールの製造に使用する。こうすることで、使用前に- メチルスチレンを(蒸留などで)精製する必要がなくなるので、大幅なコスト削減につながる。

【0006】

適当なアルキルベンゼンは、飽和アルキル置換基を1~5個有するフェニル環を有しているもので、アルキル置換基の炭素原子数は1~約12である。好ましいアルキルベンゼンはクメンである。反応混合物中に存在するアルキルベンゼンの量は、反応混合物の全重量を基準にして、約1~90重量%、好ましくは約20~65重量%、最も好ましくは約35~55重量%である。

10

【0007】

クミルフェノールの製造では、フェノールが- メチルスチレンに対して過剰に存在するのが有利である。適当な過剰量は、出発原料の反応性、触媒及び反応条件(例えば温度、接触時間)などに応じて、当業者が容易に決定し得る。適当な過剰量は一般に- メチルスチレン1モル当量に対して約2~15モル当量のフェノールである。好ましい過剰量は- メチルスチレン1モル当量に対して約3~13モル当量、さらに好ましくは約5~1

20

【0008】

適当な酸触媒は当技術分野で公知である。不必要な分離工程や酸回収工程を避けるため固体酸性触媒が好ましいが、硫酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸(PTSA)などの均質触媒を使用することもできる。固体酸性触媒の例としては、カチオン交換樹脂、酸性ゼオライト及び酸性アルミナが挙げられる。固体酸性触媒系の例は、酸性カチオン交換樹脂であるが、これはそれらの製造方法と併せて周知である。強酸性イオン交換樹脂、例えば複数のスルホン酸側基を有する樹脂又はポリマーが好ましい。具体例には、スルホン化ポリスチレン又はポリ(スチレンジビニルベンゼン)共重合体及びスルホン化フェノールホルムアルデヒド樹脂がある。かかるスルホン化樹脂はゲル形及び巨大網目構造形として水膨潤形態で市販されている。市販樹脂の具体例は、Amberlite(登録商標)IR-120H、Amberlyst(登録商標)15、Amberlyst(登録商標)31、Dowex(登録商標)50-X-4、Dowex(登録商標)MSC-1H及びDuolite(登録商標)c-291である。かかるイオン交換樹脂のその他の例並びにイオン交換樹脂の製造法は米国特許第3037052号記載されている。

30

【0009】

酸性樹脂のイオン交換容量は、好ましくは2.0ミリ当量プロトン毎グラム($\text{meq H}^+/\text{g}$)乾燥樹脂以上であり、約3.0~約5.5 $\text{meq H}^+/\text{g}$ 乾燥樹脂のイオン交換容量が特に好ましい。好ましい触媒の一つはAmberlyst(登録商標)系のもので、これらはジビニルベンゼンなどのモノマーでスチレンを架橋したもので、スチレン部分の芳香核に結合したスルホン酸側基を有している。

40

【0010】

反応条件は、出発原料の種類、接触時間、触媒の活性、触媒の量などの因子に応じて当業者が容易に決定し得る。反応は、典型的には約40~100、好ましくは約45~90、さらに好ましくは約50~70の入口温度で実施される。反応圧は典型的には約0.1~0.7メガパスカル(MPa)(約14.7~100ポンド毎平方インチ(psi))である。

【0011】

本方法は連続的に実施してもよいし、バッチ式に実施してもよい。連続法での供給速度は、重量時間空間速度(WHSV)で測定して、1ポンドの乾燥触媒当たり毎時約0.1~

50

12.0ポンドの供給原料とすることができ、好ましくは約0.2~6.0ポンド供給原料である。仮説であるが、生成速度は反応媒質の粘度に依存すると考えられ、反応器の供給原料流中にアルキルベンゼン、特にクメンが存在すると供給原料流の粘度が下がり、反応器での圧力降下が低減して、アルキルベンゼンを含まない反応よりも高い処理量で反応を実施することができるようになると考えられる。

【0012】

反応後の反応混合物には、未反応フェノール、 α -メチルスチレン、クメンなどのアルキルベンゼン、*p*-クミルフェノール(PCP)、*o*-クミルフェノール(OCF)及び副生物(例えばジクミルフェノール、トリメチルフェニルインダン(TMPI)のような α -メチルスチレンの二量体など)、その他の成分が含まれている可能性もある。所望のクミルフェノールの単離は、蒸留のような当技術分野で周知のクミルフェノール精製法で行えばよい。

10

【0013】

好ましい単離法では、反応混合物をアニオン性床に通して、存在する可能性のある酸性触媒を除去する。次に反応混合物を、減圧下で稼働する第一蒸留塔に通し、存在するクメン及びフェノールを除去する。クメン及びフェノールはリサイクルし得る。次に反応混合物を、減圧(通例約20~40mmHg)及び高温(通例約170~225)で稼働する第二蒸留塔に運び、*o*-クミルフェノール及びTMPIを除去する。次いで、反応混合物を、減圧(通例約20~40mmHg)及び高温(通例約210~225)で稼働する第三蒸留塔に送り、*p*-クミルフェノールをジクミルフェノールから分離する。

20

【0014】

以下の実施例で本発明をさらに具体的に説明する。なお、本明細書で引用した特許の開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【実施例】

【0015】

PCPに関する反応選択性に及ぼすクメン濃度の影響を評価すべく、バッチ反応実験を行った。フェノール、クメン及び粗 α -メチルスチレンはクメン法フェノール工業生産施設から得た。純 α -メチルスチレン(>99%)はAldrich社から得た。Amberlyst(登録商標)15はRohm & Haas社から得た。反応混合物中のPCP及びOCF濃度の測定は、キャピラリーカラムとフレームイオン化検出器を用いたHewlett Packard社製モデル5890ガスクロマトグラフで行った。

30

【0016】

比較例1

フェノール及び反応混合物の全重量を基準にして約10重量%の純 α -メチルスチレン(>99%)を反応容器に仕込み、混合し、60に加熱した。Amberlyst(登録商標)15触媒を反応混合物の全重量を基準にして2重量%の仕込量で、加熱反応媒質に添加した。反応を4時間行い、反応のサンプルを採取してガスクロマトグラフィで分析した。図1に示す通り、この反応の選択率は64.4%であった。

【0017】

実施例2

純 α -メチルスチレンの代わりに粗 α -メチルスチレンを用いて、比較例1の方法で実施例2を行った。粗 α -メチルスチレンはフェノール合成プラントから得た。粗 α -メチルスチレンは、粗混合物の全重量を基準にして約20重量%の α -メチルスチレンと約78重量%のクメンを含有していた。粗 α -メチルスチレンを用いると、*p*-クミルフェノールに関する反応の選択率は85.1%であった。

40

【0018】

実施例3~7

純 α -メチルスチレンの代わりにクメンと α -メチルスチレンの合成混合物を用いて、比較例1の方法で実施例3~7を行った。クメンは反応混合物の全重量を基準にして15、30、45、60及び75重量%存在していた。結果を図1に示す。

50

【 0 0 1 9 】

図 1 に示す通り、所望 P C P の選択率は、反応供給原料中のクメンの重量%の関数である。驚くべき結果として、クメンなしの反応と比較して、クメン添加によって反応の選択率の向上が認められた。至適選択率はクメン及びフェノールの間濃度で得られた。この選択率の向上は、クミルフェノールの製造に利用する前に -メチルスチレンを精製する必要がないことで得られる利点と併せて、資本及び運転コストの節約となる。さらに、クメンは反応混合物の粘度を下げ、固定床反応器の処理量を増大させることができる。

【 0 0 2 0 】

以上、好ましい実施形態を参照して本発明を説明してきたが、本発明の技術的範囲から逸脱せずに、構成要素に様々な変更を加えたり、均等物で置換することができることは当業者には明らかであろう。さらに、本発明の技術的範囲から逸脱せずに、特定の状況や材料を本発明の教示に適合させるべく様々な修正を加えることができる。したがって、本発明は、発明を実施するための最良の形態として開示した特定の実施形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲によって規定される技術的範囲に属するあらゆる実施形態を包含する。

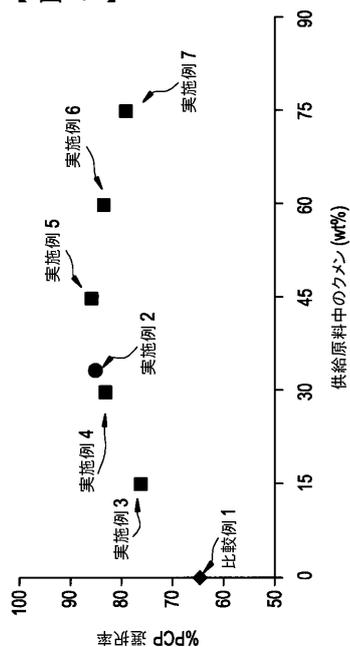
10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】 全供給原料中のクメンの割合（重量%）と p - クミルフェノールへの反応選択率との関係を示すグラフである。

【 図 1 】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
21 November 2002 (21.11.2002)

PCT

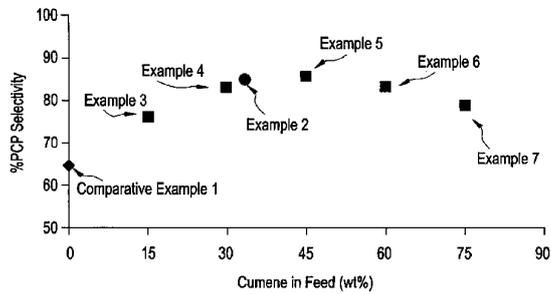
(10) International Publication Number
WO 02/092546 A1

- (51) International Patent Classification: C07C 37/14, 39/15 (74) Agents: HARRINGTON, Mark, F. et al.; Harrington & Smith, LLP, 1809 Black Rock Turnpike, Fairfield, CT 06432-3504 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US02/13997 (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KB, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) International Filing Date: 1 May 2002 (01.05.2002) (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CI, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/291,391 16 May 2001 (16.05.2001) US
09/683,786 14 February 2002 (14.02.2002) US
- (71) Applicant: GENERAL ELECTRIC COMPANY
[US/US]; One River Road, Schenectady, NY 12345 (US).
- (72) Inventors: OBERHOLTZER, Jacob, L.; 615 Bidde Court, Evansville, IN 47712 (US). KUMBHAR, Pramod; Flat 4103, Intermodal House, 3rd Cross, Rastani Bagh Layout, Behind Manipal Hospital, Bangalore 566 017 (IN). SHARBER, Dave; 7400 North Smerikant Lane, P.O. Box 60, Mount Vernon, IN 47620 (US). BADANI, Manish, V.; No. 446, 1st Floor, 5th Main, 2nd Stage, Indiranagar, Bangalore 560 038 (IN).

Published:
— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF CUMYLPHENOL



(57) Abstract: A method of preparing cumylphenol comprises reacting phenol and alpha-methylstyrene in the presence of an acid catalyst and an alkylbenzene. The method provides an inexpensive, selective process to cumylphenol.

WO 02/092546 A1

WO 02/092546

PCT/US02/13997

METHOD FOR THE PREPARATION OF CUMYLPHENOL

CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATIONS

This application claims the benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial No. 60/291,391, filed on May 16, 2001, which is hereby incorporated by reference.

BACKGROUND

[0001] This disclosure relates to the synthesis of cumylphenols and particularly to the synthesis of p-cumylphenol.

[0002] The preparation of cumylphenols, and in particular the preparation of para-cumylphenol via the reaction of phenol with alpha-methylstyrene in the presence of a catalyst is well known in the art. See generally, United States Pat. No. 5,185,475 to Kissinger, United States Pat. No. 5,091,058 to Davie, and United States Pat. No. 4,906,791 to Imanari et al. While selective to some extent, a number of byproducts are nonetheless produced, including ortho-cumyl phenol, which must be subsequently separated. Furthermore, many of these processes require use of purified alpha-methylstyrene as a starting material. Commercially available alpha-methylstyrene originates as a by-product of the phenol production process, and thus contains numerous other components such as alkylbenzenes, predominantly cumene. The alpha-methylstyrene is isolated by distillation or other costly means. The cost of the purified alpha-methylstyrene adds to the cost of producing cumylphenols. There accordingly remains a need in the art for selective, economical processes to produce cumylphenol, and especially para-cumylphenol.

BRIEF SUMMARY

[0003] The above-described and other drawbacks and disadvantages of the prior art are alleviated by a method of preparing cumylphenol comprising reacting phenol and alpha-methylstyrene in the presence of an acid catalyst and an alkylbenzene to form a mixture comprising cumylphenol, wherein the alkylbenzene is

WO 02/092546

PCT/US02/13997

present at about 1 weight percent (wt%) to about 90 weight percent based on the total weight of the reaction mixture.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0004] Figure 1 is a graph showing reaction selectivity for para-cumylphenol versus weight percent of cumene in the total feed.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

[0005] A method of preparing cumylphenol, particularly p-cumylphenol, comprises reacting phenol and alpha-methylstyrene in the presence of an acid catalyst and an alkylbenzene, preferably cumene, to form a mixture comprising cumylphenol, wherein the alkylbenzene is present at about 1 weight percent to about 90 weight percent based on the weight of the total reaction mixture. It has been unexpectedly found that the presence of an alkylbenzene in the production of cumylphenol increases the selectivity of the reaction to favor the formation of cumylphenol, particularly para-cumylphenol.

[0006] Phenol, alpha-methylstyrene (AMS), and a suitable alkylbenzene can be individually obtained from market sources. However, phenol and by-product alpha-methylstyrene are also readily available from the production of phenol from cumene, either separately or in the form of a mixture. Where alpha-methylstyrene is produced separately as a by-product from phenol production, it also generally contains an alkylbenzene such as cumene, in amounts of about 5 weight percent to about 90 weight percent of alkylbenzene based the total weight of alpha-methylstyrene and alkylbenzene. In a preferred embodiment, the alpha-methylstyreneby-product stream from the phenol production process is used directly to produce cumylphenols, without intermediate purification. This allows significant cost savings because there is no need to purify the alpha-methylstyrene (by distillation, e.g.,) prior to use.

WO 02/092546

PCT/US02/13997

[0007] Suitable alkyl benzenes comprise a phenyl ring having from one to five saturated alkyl substituents, wherein the alkyl substituents have 1 to about 12 carbon atoms. A preferred alkylbenzene is cumene. The amount of alkylbenzene present in the reaction is about 1% to about 90%, preferably about 20% to about 65%, and most preferably about 35% to about 55% weight percent, based on the total weight of the reaction mixture.

[0008] In the production of cumylphenol, the phenol is advantageously present in excess relative to the alpha-methylstyrene. A suitable excess may be readily determined by one of ordinary skill in the art, depending on reactivity of the starting materials and catalyst and reaction conditions, e.g., temperature, time of contact, and the like. A suitable excess generally is about 2 to about 15 molar equivalents of phenol to one molar equivalent of alpha-methylstyrene. A preferred excess is about 3 to about 13, and a more preferred excess is about 5 to about 11.5 molar equivalents of phenol relative to one molar equivalent of alpha-methylstyrene.

[0009] Suitable acid catalysts are known in the art. A solid acid catalyst is preferred to avoid unnecessary separation steps or acid recovery steps; however, homogeneous catalyst such as sulfuric acid, methane sulfonic acid and p-toluene sulfonic acid (PTSA) can be employed. Examples of solid acid catalyst include cation exchange resins, acid zeolites and acid aluminas. Exemplary solid acid catalyst systems are acidic cation exchange resins, which are generally well known, as are methods of their preparation. Strong acid ion exchange resins, such as those resins or polymers having a plurality of pendant sulfonic acid groups are preferred. Examples include sulfonated polystyrene or poly(styrene-divinylbenzene) copolymer and sulfonated phenol-formaldehyde resins. Such sulfonated resins are commercially available in water-swollen form as gellular and macro-reticular types. Specific examples of commercially available resins are Amberlite® IR-120H, Amberlyst® 15, Amberlyst® 31, Dowex® 50-X-4, Dowex® MSC-IH, and Duolite® c-291. Further examples of such ion exchange resins, as well as methods for preparing such ion exchangers, are described in U.S. Pat. No. 3,037,052.

WO 02/092546

PCT/US02/13997

[0010] The exchange capacity of the acidic resin is preferably at least 2.0 milliequivalents of protons per gram (meq H⁺/g) of dry resin, with exchange capacities in the range of from about 3.0 to about 5.5 meq H⁺/g of dry resin particularly preferred. One preferred catalyst is the Amberlyst® types, which comprise styrene cross-linked with a monomer such as divinylbenzene or the like, and having pendant sulfonic acid groups attached to the aromatic nucleus of the styrene moiety.

[0011] Reaction conditions are readily determined by one of ordinary skill in the art, depending on factors such as type of starting material, length of contact, activity of the catalyst, amount of catalyst, and the like. The reaction is typically operated at inlet temperatures of about 40 to about 100°C, preferably about 45 to about 90°C, and more preferably about 50 to about 70°C. Reaction pressure is typically about 0.1 to about 0.7 MegaPascal (MPa) (about 14.7 pounds per square inch (psia) to about 100 psia).

[0012] The method may be operated continuously or batch-wise. The feed rate in the continuous method, as measured in weighted hourly space velocity (whsv), can vary from about 0.1 to about 12.0, preferably about 0.2 to about 6.0 pounds feed per hour per pound of dry catalyst. It is hypothesized that the production rate is dependent upon the viscosity of the reaction mass and that the presence of an alkylbenzene, especially cumene, in the feed stream of the reactor decreases the viscosity of the feed stream, lowering the pressure drop across the reactor and allowing for the reaction to be run at higher throughputs than reactions not containing an alkylbenzene.

[0013] After reaction, the reaction mixture may contain unreacted phenol, alpha-methylstyrene, alkylbenzene such as cumene, para-cumylphenol (PCP), ortho-cumylphenol (OCP), and by-products such as dicumylphenol, dimers of alpha-methylstyrene such as trimethylphenylindane (TMPI), and other components. Isolation of the desired cumylphenol may be performed by methods well known in the art to purify cumylphenols, such as distillation.

WO 02/092546

PCT/US02/13997

[0014] A preferred method of isolation comprises passing the reaction mixture through an anionic bed to remove any acid catalyst that may be present. The reaction mixture is then passed through a first distillation column operating under reduced pressure to remove any cumene and phenol that is present. The cumene and phenol may be recycled. The reaction mixture is then carried to a second distillation column operating under reduced pressure, generally about 20-40 mm Hga and an elevated temperature, typically about 170-225 °C wherein o-cumylphenol and TMPI are removed. The reaction mixture then proceeds to a third distillation column operating under reduced pressure, typically about 20-40 mm Hga and an elevated temperature, typically about 210-225 °C wherein the p-cumylphenol is separated from dicumylphenol.

[0015] The invention is further illustrated by the following non-limiting examples. All patents cited herein are incorporated by reference.

Examples

[0016] Batch reaction experiments were conducted to evaluate the effect of cumene concentration on reaction selectivity for PCP. Phenol, cumene and crude alpha-methylstyrene were obtained from a commercial cumene to phenol facility. Pure alpha-methylstyrene > 99% was obtained from Aldrich. Amberlyst® 15 was obtained from Rohm & Hass. Determination of PCP and OCP concentration in the reaction mixture was carried out on a Hewlett Packard model 5890 Gas Chromatograph using a capillary column and a flame ionization detector.

Comparative Example 1

[0017] Phenol and approximately 10 weight percent of pure alpha-methylstyrene (>99%), based upon the total weight of the reaction mixture, were charged to a reaction vessel, mixed, and heated to 60°C. Amberlyst® 15 catalyst, at a loading of 2 wt% based on the total weight of the reaction mixture, was added to the heated reaction medium. The reaction was allowed to run 4 hours and samples of the reaction were taken for analysis by gas chromatography. As shown in Figure 1, the reaction demonstrates 64.4% selectivity.

WO 02/092546

PCT/US02/13997

Example 2

[0018] Example 2 was run according to the method of Comparative Example 1, with the substitution of crude alpha-methylstyrene for the pure alpha-methylstyrene. The crude alpha-methylstyrene was obtained from a phenol production plant. The crude alpha-methylstyrene contained about 20 weight percent of alpha-methylstyrene and about 78 weight percent of cumene based upon the total weight of the crude mixture. Using crude alpha-methylstyrene, the selectivity of the reaction for p-cumyl phenol was 85.1%.

Examples 3-7

[0019] Examples 3-7 were run according to the method of Comparative Example 1, with the substitution of a synthetic mixture of cumene and alpha-methylstyrene for the pure alpha-methylstyrene. The cumene was present at 15, 30, 45, 60, and 75 weight percent based on the weight of the total reaction mixture. Results are shown in Figure 1.

[0020] As shown in the Figure 1, the selectivity for the desired PCP is a function of the weight percent of cumene in the reaction feed. A surprising result was that an improved selectivity of the reaction was observed with cumene addition as compared with the reaction without cumene. An optimum selectivity resulted at the intermediate concentration of cumene and phenol. This improved selectivity is in addition to the benefit obtained from not having to purify the alpha-methylstyrene before utilizing it to produce cumylphenols, thus saving capital and operating costs. Additionally cumene reduces the viscosity of the reaction mixture enabling higher throughputs in fixed bed reactors.

[0021] While the invention has been described with reference to a preferred embodiment, it will be understood by those skilled in the art that various changes may be made and equivalents may be substituted for elements thereof without departing from the scope of the invention. In addition, many modifications may be made to adapt a particular situation or material to the teachings of the invention without departing from essential scope thereof. Therefore, it is intended that the invention not

WO 02/092546

PCT/US02/13997

be limited to the particular embodiment disclosed as the best mode contemplated for carrying out this invention, but that the invention will include all embodiments falling within the scope of the appended claims.

WO 02/092546

PCT/US02/13997

CLAIMS

1. A method of preparing cumylphenol, comprising:

reacting phenol and alpha-methylstyrene in the presence of an acid catalyst and about 1 to about 90 weight percent of an alkylbenzene based on the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene, to form a product mixture comprising cumylphenol.
2. The method of Claim 1, wherein the alkylbenzene is cumene.
3. The method of Claim 2, wherein the cumene is present in an amount of about 20 to about 65 weight percent based upon the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene.
4. The method of Claim 2, wherein the cumene is present in an amount from about 35 to about 55 weight percent based upon the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene.
5. The method of Claim 2, further comprising isolating the cumylphenol from the product mixture.
6. The method of Claim 1, wherein the alpha-methylstyrene is obtained as a by-product stream of a phenol production process.
7. The method of Claim 6, wherein the by-product stream contains cumene.
8. The method of Claim 2, wherein the method is operated at an inlet temperature of about 40 to about 100°C.
9. The method of Claim 1, wherein the catalyst is an acidic ion exchange resin.
10. The method of Claim 1, wherein the method is operated continuously.
11. The method of Claim 1, wherein the method is operated batch-wise.

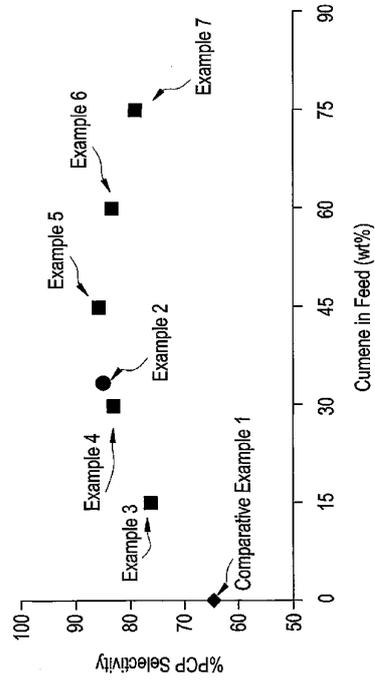
WO 02/092546

PCT/US02/13997

12. A method of preparing para-cumylphenol, comprising:

reacting an excess of phenol and alpha-methylstyrene in the presence of a solid acidic catalyst and about 1 to about 90 weight percent of an alkylbenzene based on the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene to form a product mixture comprising para-cumylphenol.
13. The method of Claim 12, wherein the alkylbenzene is cumene.
14. The method of Claim 13, wherein the cumene is present in an amount of about 20 to about 65 weight percent based on the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene.
15. The method of Claim 13, wherein the cumene is present in an amount of about 35 to about 55 weight percent based on the total weight of phenol, alpha-methylstyrene, acid catalyst and alkylbenzene.
16. The method of Claim 13, further comprising isolating the para-cumylphenol from the product mixture.
17. The method of Claim 12, wherein the alpha-methylstyrene is obtained as a by-product stream of a phenol production process.
18. The method of Claim 17, wherein the by-product stream contains cumene.
19. The method of Claim 13, wherein the method is operated at an inlet temperature of about 50 to about 90°C.
20. The method of Claim 12, wherein the catalyst is an acidic ion exchange resin.
21. The method of Claim 12, wherein the method is operated continuously.
22. The method of Claim 12, wherein the method is operated batch-wise.

FIG. 1



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/13997
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C37/14 C07C39/15		
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) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ, BEILSTEIN Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; ZIFBORAK, KAZIMIERZ ET AL: "p-Cumylphenol and cumene from a hydrocarbon fraction obtained as a by-product in the manufacture of phenol by the cumene process" retrieved from STN Database accession no. 96:142451 XP002206190 abstract & PL 110 645 B (INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ, POL.) 31 July 1980 (1980-07-31) --- -/--	1-22
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 (to be 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 July 2002		Date of mailing of the international search report 06/08/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 6619 Patentlaan 2 NL - 2220 AV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Kleidermigg, O

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/13997
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 39 18 762 A (RUETGERSWERKE A.-G., FED. REP. GER.; INSTYTUT CHEMII PRZEMYSLOWEJ) 17 May 1990 (1990-05-17) column 1, line 39 -column 2, line 21; claims 1-4; examples 1-3	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
information on patent family members

International Application No.
PCT/US 02/13997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
PL 110645	B	NONE	
DE 3918762	A	17-05-1990	PL 275765 A1 14-05-1990 DE 3918762 A1 17-05-1990

From PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1999)

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 オーバホルツァー, ジェイコブ・エル

アメリカ合衆国、4 7 7 1 2、インディアナ州、エバンスビル、ビドル・コート、6 1 5 番

(72) 発明者 クンバアー, プラモド

インド、バンガロール・5 6 6・0 1 7、ビハインド・マニパル・ホスピタル、ルストム・バグ・レイアウト、3 アールディー・クロス、インターモーダル・ハウス、フラット・ナンバー 1 0 3 番

(72) 発明者 シャルバー, デーブ

アメリカ合衆国、4 7 6 2 0、インディアナ州、マウント・バーノン、ピーオーボックス・6 0、ノース・ザウアークラウト・レーン、7 4 0 0 番

(72) 発明者 バダニ, マニッシュ・ブイ

インド、バンガロール・5 6 0・0 3 8、インディラナガー、2 エヌディー・ステージ、5 ティー・エイチ・メイン、ファースト・フロア、エヌオー・4 4 6 番

F ターム(参考) 4H006 AA02 AC29 BA72 BC10 BC34 BD21 FC52 FE13

4H039 CA19 CD10 CD90 CF10