

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4472271号
(P4472271)

(45) 発行日 平成22年6月2日(2010.6.2)

(24) 登録日 平成22年3月12日(2010.3.12)

(51) Int.Cl.		F I		
C07C 27/00	(2006.01)	C07C 27/00	310	
C07C 1/20	(2006.01)	C07C 1/20		
C07C 15/44	(2006.01)	C07C 15/44		
C07C 37/08	(2006.01)	C07C 37/08		
C07C 39/04	(2006.01)	C07C 39/04		

請求項の数 9 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-153640 (P2003-153640)
 (22) 出願日 平成15年5月30日(2003.5.30)
 (65) 公開番号 特開2004-352674 (P2004-352674A)
 (43) 公開日 平成16年12月16日(2004.12.16)
 審査請求日 平成17年7月15日(2005.7.15)

(73) 特許権者 000005887
 三井化学株式会社
 東京都港区東新橋一丁目5番2号
 (74) 代理人 110001070
 特許業務法人SSINPAT
 (72) 発明者 嘉藤 洋史
 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会
 社内
 (72) 発明者 園分 嘉光
 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会
 社内
 (72) 発明者 土井 憲治
 大阪府高石市高砂1-6 三井化学株式会
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フェノールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物を無機酸類によって分解して、フェノール、アセトン及び α -メチルスチレンを製造する方法において、供給するクメン酸化生成物(クメンヒドロペルオキシド含量: 60~90重量%)中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度を、以下の(b)および(c)のいずれか1種以上の方法により3重量%以下とすることを特徴とする製造方法。

(b) クメン酸化生成物に含まれるジメチルフェニルカルビノールを、無機過酸化物または有機過酸化物である酸化剤によりクメンヒドロペルオキシドに変換して、ジメチルフェニルカルビノール濃度を3重量%以下に低減する方法

(c) アルカリ金属の水酸化物の水溶液またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液と、クメン酸化生成物中のクメンヒドロペルオキシドを反応させて得たクメンヒドロペルオキシドの塩を水相に抽出分離し、該水相を無機酸類で中和する方法

【請求項2】

クメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物を無機酸類によって分解して、フェノール、アセトン及び α -メチルスチレンを製造する方法において、供給するクメン酸化生成物(クメンヒドロペルオキシド含量: 60~90重量%)中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度を、以下の(c)の方法により3重量%以下とすることを特徴とする製造方法。

(c) アルカリ金属の水酸化物の水溶液またはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液と、

クメン酸化生成物中のクメンヒドロペルオキシドを反応させて得たクメンヒドロペルオキシドの塩を水相に抽出分離し、該水相を無機酸類で中和する方法

【請求項 3】

反応温度が 55 ~ 90 の範囲にあり、かつ反応混合物中のアセトン濃度が 20 ~ 70 重量%の範囲にあり、クメンヒドロペルオキシドの転化率が 95 ~ 99.9%まで反応を行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

クメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物（クメンヒドロペルオキシド含量：60 ~ 90 重量%）を無機酸類によって分解して、フェノール、アセトン及び -メチルスチレンを 2 段反応で製造する方法において、第 1 段反応を請求項 3 に記載の方法で行ない、次いで反応温度 55 ~ 120 の第 2 段反応器で反応を完結させることを特徴とするフェノールの製造方法。

10

【請求項 5】

反応器で蒸発するアセトンを、冷却・凝縮し、還流することにより、反応温度を 55 ~ 90 に保つ請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

【請求項 6】

反応器を出た反応生成物から分離したアセトンの一部を反応器に循環させる請求項 3 または 4 に記載の製造方法。

【請求項 7】

反応器を出た反応生成物から分離したアセトン中の水濃度を、4 重量%以下に制御して反応器に循環させる請求項 6 に記載の製造方法。

20

【請求項 8】

クメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物を無機酸類によって分解して、フェノール、アセトン及び -メチルスチレンを製造する方法において、無機酸類が均一酸触媒であり、反応液中の濃度として 20 ~ 300 重量 ppm 用いる請求項 1 から 7 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】

反応器を出た反応生成物を、直ちに冷却及び中和して反応を停止させる請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フェノールの製造方法に関し、詳しくは無機酸類の存在下にクメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物からフェノール、アセトン及び -メチルスチレンを製造する方法に関する。これらは合成樹脂、農薬、染料、医薬などの製造用の中間体として有用である。

【0002】

【従来の技術】

従来、フェノールを合成する方法として、各種の方法が提案されている。これらの方法の中で、クメンを出発原料としてフェノールを合成するクメン法フェノール製造プロセスが一般的に実用化されている。この方法は、クメンを酸素または空気により酸化してクメンヒドロペルオキシド（以下、CHP と略す）を生成し、次いで得られた CHP を鉍酸触媒の存在下に分解反応させてフェノールとアセトンを得る方法である。

40

【0003】

近年、フェノールを製造するフェノールプラントにおいては、反応条件が温和で、経済性にも優れるこのクメン法プロセスが世界のフェノール製造法の主流を占め、その製造プロセスは、大きく分けて酸化系、濃縮系、クリベージ系、中和系、精製系、リサイクル系から成り、CHP を酸により開裂する工程（クリベージ系）には、触媒として鉍酸が、中でも硫酸が一般的に用いられている。

このクメン法プロセスでは、主生成物としてフェノールとアセトンが得られるが、同時に

50

クメンの酸化反応時にジメチルフェニルカルビノールが副生し、さらにそのジメチルフェニルカルビノールの脱水反応によって、 α -メチルスチレン（以下、 α -MSと略す）が副生する。この副生する α -MSは、水素化反応により容易にクメンに転化して、再度、原料として利用することができ、また、樹脂の改質剤として工業的にも有効に活用できるものである。

【0004】

また、このクメン法プロセスにおいては、 α -MSとフェノールが反応してクミルフェノールが生成したり、 α -MSの2量化反応によりメチルスチレンダイマーが生成したりする。これらの物質はフェノールプロセスの回収工程にて熱分解され、一部は再びリサイクルされるが、さらに重質化した高沸点化合物は回収不能となり、系外に排出されて燃料になるため、原料原単位を悪化させる。その結果、CHPの分解反応による目的生成物であるフェノールや α -MSなどの収率低下の原因となる反応が生じる。

また、CHPの分解反応においては、微量のヒドロキシアセトン（以下、HAと略す）が生成する。このHAは、フェノールと蒸留分離し難いため、クメン法プロセスでは溶剤を用いた抽出蒸留が必要となったりするため、スチーム原単位の悪化をきたすことが知られている。さらに、最終生成物である製品フェノールに混入して、製品品質を悪化させる原因になる。例えば、HAが混入した製品フェノールを原料として、ビスフェノールAを製造すると、製品に着色し、商品価値を著しく低下させてしまう。また、HAは水溶性のため、廃水のCOD負荷の増大をもたらすなどの問題がある。

【0005】

このような問題の中でも、フェノール及び α -MSの収率の低下原因となる副反応を抑制する方法として、CHPをアセトンなどの溶剤により希釈した後、酸分解反応を行う方法（特公昭27-3875号公報、同28-4619号公報など）、反応を多段階に分ける方法（米国特許第2,757,209号明細書、特公昭37-13464号公報など）など反応方式の改良による方法が提案されている。これらの先行技術の中でも、アセトンなどの溶剤により希釈したCHPの酸分解反応を行う方法については、溶剤による希釈効果及び酸触媒とCHPの接触効率の向上により、副反応が抑制されると記載されている。

【0006】

また、反応を多段階に分けて行う方法である米国特許第2,757,209号明細書に記載の方法は、第1反応として、例えば、フェノール、アセトン及び α -MSの生成反応を1段階で終了させる方法に比べて、酸触媒濃度及び反応温度が低い穏和な条件で酸分解反応を行い、反応生成物中にCHPを数%残す。次に、第2段階の反応として、第1段階の反応生成物をプラグフロー型反応器に導入し、反応生成物中に存在する有機過酸化物及びジメチルフェニルカルビノールを分解する反応を行う方法である。

【0007】

製品フェノール中のHAの混入防止策としては、英国特許第1,231,991号明細書には、CHPを主成分とするクメン酸化生成物の酸分解反応の反応生成物から、アセトン、炭化水素類などの低沸点成分及び未反応のジメチルフェニルカルビノール、クミルフェノール、メチルスチレンダイマーなどの高沸点化合物を蒸留分離した粗フェノールを、酸性イオン交換樹脂にて処理し、粗フェノール中に含有するHAを蒸留分離しやすい高沸点化合物に転化し、その後蒸留分離する方法が記載されている。

また、米国特許第5,064,507号明細書には、粗フェノールを有機ポリアミンで処理し、粗フェノール中のHAが、添加した有機ポリアミンと反応して高沸点化合物となり、その後、この高沸点化合物を蒸留操作により分離する方法が記載されている。

【0008】

しかし、これらの方法を同時に行うと、フェノール製造プロセスを複雑にし、かつHA除去のための多大な設備を必要とするなどの問題点がある。そのため、クメン法プロセスにおいて、目的生成物の収率低下の原因となる高沸点化合物の生成を抑制すること及び製品フェノールの品質悪化の原因となるHAの生成抑制することは、実用上、重要な課題である。

10

20

30

40

50

【0009】

また、特公平2-51408号公報には、第1段階として、逆混合反応器を用いて30～100重量ppmの硫酸濃度、50～90の反応温度で、反応混合物中のCHP濃度を0.5～5重量%まで低下させる反応を行う。この第1段階の反応においては、ジメチルフェニルカルビノールからジクミルペルオキシドへの転化率が40mol%以上になる。次に、プラグフロー型反応器に送り、120～150の温度で第1段階の反応器で生成したジクミルペルオキシドを分解する第2段階を行う方法が提案されている。

【0010】

さらに、米国特許第5,254,751号明細書には、第1段階の反応を、非等温状態の反応装置内で150～500重量ppmの酸触媒濃度、50～62の温度範囲及びアセトン

10

を添加した条件でCHP濃度を0.3～1.5%まで低下させる反応を行う。次に、第1段階の反応生成物にアンモニア水を添加した後、プラグフロー型反応器に送り、80～110の温度で第1段階の反応で生成したジクミルペルオキシドを分解する第2段階を行う方法が提案されている。

【0011】

特開平9-20699号公報では、第1段階として、逆混合反応器を用いて150～350重量ppmの硫酸濃度、55～75の温度で反応を行い、さらに、第2段階のプラグフロー型反応器に送り、120以下の温度で生成したジクミルペルオキシドを分解する第2段階を行う際に、過剰のアセトンの存在下で行うことにより、 β -MSなどの高沸化とHAの副生を同時に抑制する方法が提案されている。

20

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、CHPを主成分とするクメン酸化生成物からフェノール、アセトン及び β -MSを得る方法において、上述したような従来の方法における問題点を解決するためになされたものであって、高沸点化合物やHAの副生を抑えて、高効率にフェノール、アセトン及び β -MSを得る方法を提供することを目的とする。

【0013】

【発明を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため、1段あるいは多段階法によるクメン法プロセスについて、鋭意研究を行った。本発明者らは、クメンを酸化して得られるCHPを無機酸触媒にて開裂し、フェノール、アセトン及び β -MSを得るに際し、供給するクメン酸化生成物中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度が5重量%以下とした該クメン酸化生成物を用いて反応を行うことにより、フェノールや β -MSの収率悪化の原因となる高沸点化合物の生成や製品フェノールの品質を悪化させるHAの生成を抑制することを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

30

【0014】

フェノール、アセトン及び β -メチルスチレンを製造する方法において、供給するクメン酸化生成物中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度が5重量%以下となるように調整された該クメン酸化生成物を反応器に供給する本発明において、反応温度55～90、かつ反応混合物中のアセトン濃度を20～70重量%に保ち、CHPの転化率が95～99.9%まで反応を行うことが更に好ましい。

40

【0015】

【発明の実施の態様】

本発明でいう無機酸類とは、炭素を含まない酸全てを総称し、さらに炭素を含む酸のうち、炭酸もこれに属する。無機酸類には塩酸、フッ化水素酸のような二元酸(水素酸)と硫酸、硝酸、リン酸、過塩素酸などに代表されるようなオキソ酸(酸素酸)類が含まれる。またこのような均一酸以外に、ゼオライト、金属酸化物、一般的に言われる酸性イオン交換樹脂においてイオン交換基が炭素を含まない酸であるもの、さらに炭素を含まない酸を担体に固定化したもの、などの固体酸も含まれる。

CHPの分解反応には、通常、硫酸が用いられるが、一般的に言われる酸性イオン交換樹

50

脂やゼオライト、前述の固体酸などの不均一酸触媒やヘテロポリ酸やホウフッ化水素酸などの均一酸触媒などが使用できる。

【0016】

本発明の方法は、前記無機酸類触媒の存在下に、主としてC H Pの酸分解反応を行う反応法によって、C H Pを主成分とするクメン酸化生成物から、フェノール、アセトン及び

- M Sを製造する方法である。
原料には、クメン酸化生成物中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度が5重量%以下、好ましくは4重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下となるように調整した該クメン酸化生成物が供給される。該クメン酸化生成物の製法については特定しないが、以下の方法を単独あるいは複数組み合わせることで該クメン酸化生成物を得ることが可能

10

【0017】

ジメチルフェニルカルビノールの生成自体を抑える方法として、例えば、ナトリウムの存在下あるいは非存在下に、温和な条件、例えば110以下の低温下で、空気または酸素によってクメンを酸化し、その後生成物を蒸留操作によって所定の濃度になるように未反応クメンを分離して該クメン酸化生成物を得る方法が使用できる。

また例えば、通常行われるようなクメン酸化反応条件において、クメン酸化生成物のC H P濃度が30重量%以下で酸化反応を行い、前述したような蒸留操作によって該クメン酸化生成物を得る方法が使用できる。

【0018】

110以上の高温下で空気または酸素によってクメンを酸化した場合、またはクメン酸化生成物のC H P濃度が30重量%以上でクメンを酸化した場合、ラジカル停止反応の発生頻度が増加してC H Pの選択率が悪化し、ジメチルフェニルカルビノール生成量が増加する為好ましくない。

20

また例えば触媒、具体的にはTEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1-オキシル)のようなラジカル捕捉触媒などの存在下、前述のような通常行われるような反応条件でクメンを酸化することなどによってC H Pの選択性を向上させてジメチルフェニルカルビノールの生成を抑える方法が使用できる。

【0019】

クメン酸化反応において生成したジメチルフェニルカルビノールを変換または除去する方法としては、化学的に処理する方法と物理的に分離する方法が挙げられる。

30

化学的に処理する方法としては、例えば特定の触媒および溶媒存在下あるいは非存在下、特定の酸化剤によってジメチルフェニルカルビノールを酸化し、C H Pとする方法が使用できる。

【0020】

ここでいう触媒には、金属酸化物などの固体酸触媒、無機酸類などの均一触媒が使用できる。また溶媒にはアセトンなどの有機溶媒、水などが使用できる。また酸化剤には、過酸化水素、金属酸化物などの無機酸化物、メチルヒドロペルオキシドなどの有機酸化物が使用できる。

この方法は、クメンの酸化反応によって得たクメン酸化生成物を濃縮する工程の前および後に使用することが可能であり、また濃縮を行わないでC H P分解反応に供する場合にも使用することが可能である。

40

【0021】

また例えば、特定の金属触媒存在下あるいは非存在下、特定の還元剤によってジメチルフェニルカルビノールを還元し、クメンとする方法が使用できる。

ここでいう金属触媒には、PtやRuなど貴金属をシリカやカーボンなどの担体に担持した貴金属触媒や、ラネーニッケルやラネー銅などの合金触媒が使用できる。また、還元剤には水素、一酸化炭素などが使用できる。

【0022】

物理的に分離する方法としては、例えば特定の抽出剤を用いてジメチルフェニルカルビノ

50

ールを選択的に抽出分離する方法が使用できる。
また例えば、高効率な蒸留塔で蒸留する方法が使用できる。

【 0 0 2 3 】

化学的処理と物理的分離を組み合わせた方法としては、例えばクメン酸化物中の C H P をアルカリ金属の水酸化物の水溶液あるいはアルカリ土類金属の水酸化物の水溶液と反応させて塩として水相に抽出し、さらにその水相を無機酸類で中和して C H P とした後、前述したような蒸留操作によって該クメン酸化生成物を得る方法が使用できる。ここでいうアルカリ金属の水酸化物およびアルカリ土類金属の水酸化物には、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが、特に限定するものではない。容易かつ安価に入手できることから水酸化ナトリウムが好ましい。また詳細は後述するが、この方法でクメン酸化物を得るとき、該クメン酸化生成物中に塩分が残留していると無機酸類を中和し C H P の酸分解反応を阻害する為、濃縮を行う以前に痕跡量まで除去するのが好ましい。

10

【 0 0 2 4 】

これらの方法により得られるクメン酸化生成物は、C H P (6 0 ~ 9 0 重量%)、ジメチルフェニルカルピノール (0 ~ 5 重量%)、クメン (1 0 ~ 4 0 重量%)、アセトフェノン (0 ~ 2 重量%)、その他少量のジクミルペルオキシドなどの成分組成を有するものである。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法を 2 段階の反応で行う場合について、以下に詳細に述べる。

20

まず、第 1 段反応に使用する無機酸類のクメン酸化生成物に対する濃度は、通常行われている濃度域 (1 0 0 ~ 5 0 0 重量 p p m) よりも低濃度域で高活性を発現するとされているが、一般に C H P からフェノール、アセトン及び - M S を生成するプロセスにおいて、酸の変動は運転安定性に影響を与えるため、余り低濃度にするると反応液中の水濃度の増加や原料であるクメン酸化生成物中に同伴するナトリウム塩の影響を受け、酸強度及び酸濃度が低下し、未反応の C H P が増加する恐れがある。C H P の酸分解反応は、反応速度が半減期 1 秒以下と非常に早く、かつその際に発生する分解反応熱は、一般的な発熱型の有機化学反応の数倍にもなる。そのため、仮に数%の C H P が反応条件の変動により瞬時に分解反応を起こした場合、反応混合物の温度が急上昇し、反応器の破裂を招く可能性がある。また、余りに高濃度で反応を行っても、生成する - M S の重質化反応が促進されるので好ましくない。従って、使用する無機酸類の濃度を特に制限はしないが、上述の影響から見て好ましい範囲は 2 0 ~ 3 0 0 重量 p p m である。

30

また、第 1 段反応における C H P の転化率は、出来るだけ高い方が良く、低転化率で反応を行った場合、第 2 段反応における反応温度が著しく上昇し、有効成分である - M S の重質化反応などが促進され、好ましくないだけでなく、プラントの安全運転上、問題である。従って、少なくとも 9 5 % 以上、9 9 . 9 % までであり、好ましくは 9 7 ~ 9 9 . 6 % である。

【 0 0 2 6 】

次に、第 1 段反応器における反応温度は、5 5 ~ 9 0 の範囲であり、好ましくは 5 5 ~ 8 5 である。この反応温度の調節は、ここで蒸発するアセトンを冷却・凝縮し、環流することにより行うこともできる。この反応温度が 9 0 よりも高温の場合は、原料となるクメン酸化物中のジメチルフェニルカルピノールを取り除くなどしない限り、- M S の重質化反応が促進し、目的生成物であるフェノール及びアセトンの収率低下を招く。一方、5 5 に満たない温度では、反応熱の除去のために多大な設備を必要とし、かつ酸分解反応時の温度の安定性を悪化させるため好ましくない。

40

【 0 0 2 7 】

本発明の方法において、第 1 段階の反応でも - M S からクミルフェノールまたは、メチルスチレンダイマー及びこれらがさらに重質化した高沸点化合物が生成する。この反応を抑制するためアセトンを添加して反応器内の - M S 濃度を低下させることで - M S の重質化反応を抑制することができ、しかも、このアセトンの添加は、反応混合物中のアセ

50

トン濃度が20～70重量%になるように行われ、フェノール及び -MSの収率低下を防ぐことができる。

【0028】

ここで、アセトンの添加量が70重量%より多い場合には、 -MSの重質化反応は抑制できるが、反応器とアセトンの蒸留設備間を循環するアセトン量を多くする必要があり、その結果、アセトン蒸留のための消費エネルギーを多く必要とし、プロセス全体ではデメリットの方が大きくなる。また、アセトンの添加量が35重量%より少ない場合には、 -MSの重質化反応の抑制効果はほとんど得られない。

【0029】

また、参考までに述べると、特開平9-20699号公報では、硫酸触媒において第1段階の反応にアセトンを添加する方法において、HAの生成が増大して、品質を悪化させるという記載があるが、本発明の方法では、使用する無機酸類の濃度を低く、リサイクルするアセトン中の水濃度を通常言われている濃度域よりも低く保つことで、CHPの分解速度がHAの副生速度に比べて極めて速いため、過剰のアセトンによるヒドロキシアセトンの増大は認められない。

【0030】

また、第1段反応器における反応混合物の滞留時間は、5～40分の範囲であり、通常、15～30分程度になるように調整される。

第1段反応において、CHPの酸分解によってフェノールとアセトンが生成する際に生じる反応熱は、一般的な有機化学反応における反応熱の数倍の熱量になる。そのため、第1段における反応は、発生する反応熱を完全に除去して所定の反応温度に維持することで、CHPの分解速度を一定にし、第1段反応器からは、成分組成の安定した反応混合物を第2段の反応器に供給できるように、反応温度を制御して行う必要がある。

【0031】

このような温度制御が容易な反応器の形式としては、完全混合槽型反応器が好ましい。また、例えば、反応器内部に冷却管を備えた方式、反応器の外周に冷媒を流すためのジャケットを備えた方式、反応時に併産されるアセトンの蒸発潜熱を利用して反応熱を除去する方式などを採用することができる。また、反応熱の除去と生成したアセトンの分離を同時に行う反応蒸留方式にて反応を行うこともできる。この時、該反応器の温度制御に利用される反応で生成するアセトンは、反応熱によって蒸発し、反応器上部に取り付けた蒸留塔の塔頂より抜き出す。この場合、反応温度は塔頂圧力及びアセトンの還流比により調節する。従って、反応圧力は反応物の組成、反応温度により、減圧、常圧、加圧の全ての範囲から適切な条件を選ぶ必要がある。

【0032】

以上の方法により、第1段階の反応を行うことで、原料であるクメン酸化生成物中のジメチルフェニルカルビノールは、CHPとの反応生成物であるジクミルペルオキシドへ転化、もしくは未反応の状態では反応混合物中に存在し、 -MSへの転化、さらには高沸点物への転化は抑制される。このようにして第1段反応器から得た反応混合物は、フェノール、アセトン、ジメチルフェニルカルビノール、ジクミルペルオキシド及びクメンを主成分とするものであり、引き続き第2段反応器に供給される。

【0033】

次いで、第2段反応においては、主に反応混合物中のジメチルフェニルカルビノールまたは、ジクミルペルオキシドから -MSを生成する反応が行われる。この -MSの生成反応は発熱反応であることから、反応器入口の温度よりも出口の温度の方が高く、その温度差は、反応するジクミルペルオキシドの量に応じて変動するが、通常、2～30程度になるため、第2段反応器の出口温度を制御する必要がある。

また、反応温度が高いと反応速度が速くなるため、反応時間を短縮するなどの制御をする必要がある。これらのことから第2段反応器における反応温度は55～120であり、好ましくは、第2段反応器出の温度～120未満である。第2段反応器の反応温度が120を越える場合に、ジクミルペルオキシド及びジメチルフェニルカルビノールから

10

20

30

40

50

-MSへの転化率が70%以上になると、-MSの重質化物であるクミルフェノールやメチルスチレンダイマー及び高沸点化合物の副生速度が急激に増加するため好ましくない。

これらより、第2段反応器としては、内径に対して塔長を長くしたり、反応器の内部に邪魔板を設けて、反応混合物のバックミキシングを抑えることが出来るプラグフロー型反応器が好ましく用いられる。この第2段反応器での反応混合物の滞留時間は、通常、0.1~60分程度、好ましくは0.5~30分程度である。また、反応圧力は減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

【0034】

さらに、第2段反応器においては、ジクミルペルオキシド及びジメチルフェニルカルビノールから-MSの生成反応が終了した直後に反応生成物を冷却し、酸触媒である無機酸類の中和処理を行って反応を停止することが必要である。これは反応生成物中に酸触媒が存在すると、有機過酸化物(CHPなど)の分解反応が終了しても、-MSの重質化反応、すなわちクミルフェノール、メチルスチレンダイマー、さらにはさらに高沸化した化合物の生成反応が進行し、-MS、フェノールの収率が悪化する。

ここで、反応混合物中の酸触媒である無機酸類の中和処理は、通常、水酸化ナトリウム水溶液、又は水酸化ナトリウムとフェノールの塩であるナトリウムフェノラート、あるいは炭酸ナトリウム水溶液を用いて行われる。

【0035】

本発明の方法において、中和後の反応生成物は、蒸留工程にてアセトン、フェノール、-MS、クメンなどに分離される。この時、分離したアセトンの一部は、第1段反応器へ反応希釈剤及び無機酸類の供給溶媒として循環させて使用することが出来る。

【0036】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により何ら限定されるものではない。

【0037】

比較例3

100でクメンを空気酸化し、濃縮してクメン酸化生成物(組成がCHP82.9重量%、ジメチルフェニルカルビノール4.5重量%、アセトフェノン0.5重量%、クメン10.7重量%)を得た。また、このクメン酸化生成物中のナトリウム塩濃度は、2.8重量ppm、有機酸濃度は、220重量ppmであった。

このようにして得られたクメン酸化生成物は、第1段反応器として除熱機能を有する連続式完全混合槽型反応器に供給されてCHPの分解反応を行い、引き続き第2段反応器として、断熱式プラグフロー型反応器を用いて、主として-MSの生成反応を行った。

【0038】

まず、第1段反応器にクメン酸化生成物を225g/hr、触媒として800重量ppmの硫酸(反応液中の濃度として200重量ppm)を含むアセトンを75g/hrでポンプにて連続供給した。圧力は常圧にて、該反応器で蒸発するアセトンを冷却・凝縮し、還流することにより反応温度を78に制御し、反応混合物を得た。第1段反応器の容積は100mlであり、この時の該反応器での滞留時間は17分であった。ここで、触媒と共に供給したアセトンは、後述の第2段階の反応生成物から蒸留分離したもので、アセトンよりも低沸点のアルデヒド類を1000重量ppm、水を3.0重量%含有しているものであった。また、反応混合物中の水濃度は、1.2重量%であった。

【0039】

得られた反応混合物の一部を分析用に採取し、冷却して、20重量%炭酸ナトリウム水溶液で中和した。この中和反応液をガスクロマトグラフで分析した結果、アセトン濃度は47.1重量%で、CHP転化率は99.5%、ジメチルフェニルカルビノール転化率は、85.2%であった。

【0040】

10

20

30

40

50

次いで、第1段反応器から留出した反応混合物を予め加熱昇温した断熱型のプラグフロー型反応器に供給して第2段反応を行った。第2段反応器の容積は6mlで、この時の該反応器における反応混合物の滞留時間は1分であり、反応器の出口温度は118であった。こうして得られた反応生成物は直ちに冷却され、20重量%炭酸ナトリウム水溶液中で中和して反応を停止した。この反応生成物を分析し、高沸不純物FOとHAの単位フェノール生産量あたりの生成量を求めた。結果を表1に示す。

【0041】

参考例1

100、反応槽中のCHP濃度が15重量%の条件下でクメンを空気酸化し、濃縮してクメン酸化生成物(組成がCHP83.0重量%、ジメチルフェニルカルビノール2.5重量%、アセトフェノン0.4重量%、クメン12.7重量%)を得た。このようにして得られたクメン酸化生成物を原料に用いた他は比較例3と同様に行った。結果を表1に示す。

10

【0042】

実施例3

115でクメンを空気酸化し、濃縮して得たクメン酸化生成物を、クメン酸化生成物中のジメチルフェニルカルビノールと等モルの過酸化水素、液全体に対して5重量%の硫酸と、油水比が1になるように水を添加し、60で反応させた後、分離して回収した油相を濃縮し、クメン酸化生成物(組成がCHP83.4重量%、ジメチルフェニルカルビノール2.4重量%、アセトフェノン0.5重量%、クメン12.5重量%)を得た。このようにして得られたクメン酸化生成物を原料に用いた他は比較例3と同様に行った。結果を表1に示す。

20

【0043】

実施例4

115でクメンを空気酸化し、濃縮して得たクメン酸化生成物を、クメン酸化生成物中のCHPと量論量の苛性ソーダ水溶液と反応させて水相を回収し、CHPナトリウム塩水溶液を得た。このCHPナトリウム塩水溶液に油水比が1になるようクメンを添加、硫酸で中和し、分離して回収した油相を濃縮し、クメン酸化生成物(組成がCHP83.4重量%、ジメチルフェニルカルビノール0.4重量%、アセトフェノン0.1重量%、クメン15.0重量%)を得た。また、このクメン酸化生成物のナトリウム塩濃度は、0重量ppm、有機酸濃度は、20重量ppmであった。

30

【0044】

このようにして得られたクメン酸化生成物を、比較例3と同様に第1段反応器に225g/hr、触媒として1840重量ppmの硫酸(反応液中の濃度として40重量ppm)を含むアセトンを5g/hrでポンプにて連続供給した。圧力は常圧にて、該反応器で蒸発するアセトンを冷却・凝縮し、還流することにより反応温度を90に制御し、反応混合物を得た。この時の該反応器での滞留時間は22分であった。ここで、触媒と共に供給したアセトンは、比較例3と同様に、アセトンよりも低沸点のアルデヒド類を1000重量ppm、水を3.0重量%含有しているものであった。また、反応混合物中のアセトン濃度は33.2重量%で、水濃度は0.3重量%であった。

40

得られた反応混合物を分析用に採取し、冷却して、20重量%炭酸ナトリウム水溶液中で中和した。この中和反応液をガスクロマトグラフで分析した結果、CHP転化率は99.9%、ジメチルフェニルカルビノール転化率は、88.5%であった。第2段反応は行わなかった。結果を表1に示す。

【0045】

比較例1

115でクメンを空気酸化し、濃縮してクメン酸化生成物(組成がCHP83.1重量%、ジメチルフェニルカルビノール6.6重量%、アセトフェノン0.9重量%、クメン7.7重量%)を得た。また、このクメン酸化生成物中のナトリウム塩濃度は、3.6重量ppm、有機酸濃度は、300重量ppmであった。このようにして得られたクメン

50

酸化生成物を原料に用いた他は比較例 3と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 6 】

比較例 2

1 1 5 でクメンを空気酸化し、濃縮して得たクメン酸化生成物にジメチルフェニルカルビノール試薬 (2 - フェニル - 2 - プロパノール、東京化成製) を加え、調製クメン酸化生成物 (組成が C ' n o l 8 2 . 1 重量 %、ジメチルフェニルカルビノール 9 . 5 重量 %、アセトフェノン 0 . 8 重量 %、クメン 5 . 9 重量 %) を得た。このようにして得た調製クメン酸化生成物を原料に用いた他は比較例 3と同様に行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 1】

10

実施例	原料	条件	反応成績	
	C ' n o l 濃度 (wt%)	硫酸濃度 (wtppm)	F. O. (kg/t-Ph)	HA (kg/t-Ph)
比較例 3	4. 5	200	15. 3	2. 8
参考例 1	2. 5	200	8. 1	2. 7
実施例 3	2. 4	200	8. 3	2. 6
実施例 4	0. 4	40	3. 2	0. 6
比較例 1	6. 6	200	27. 8	4. 0
比較例 2	9. 5	200	41. 3	4. 2

20

* C ' n o l : ジメチルフェニルカルビノール

* F . O . : ジクミルペルオキシド、クミルフェノール、
メチルスチレンダイマー、H . B . (高沸点化合物) の合算

* H A : ヒドロキシアセトン

* k g / t - P h : フェノール 1 t あたりの生成量 (k g)

【 0 0 4 8 】

【発明の効果】

30

無機酸類触媒の存在下にクメンヒドロペルオキシドを主成分とするクメン酸化生成物の分解反応及び - メチルスチレンの生成反応を行うにあたり、クメン酸化生成物中に含まれるジメチルフェニルカルビノールの濃度が 5 重量 % 以下となるように調整することにより、フェノールや - M S の収率悪化の原因となる高沸点化合物の生成や製品フェノールの品質を悪化させるヒドロキシアセトンの生成を抑制することができ、産業上優位である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 7 C 45/53	(2006.01)		C 0 7 C 45/53		
C 0 7 C 49/08	(2006.01)		C 0 7 C 49/08		A
C 0 7 B 61/00	(2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0	

審査官 神野 将志

(56)参考文献 特表2001-506251(JP,A)
特開平09-020699(JP,A)
特開2002-371020(JP,A)
特開平04-305564(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C07C 37/08、39/04、45/53、49/08