明　細　書

発明の名称 ：

ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、バイオマス資源から誘導可能なバイオマス資源由来物質を原料としてｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する方法に関する。

背景技術

[0002]　ｐ－キシレンは、ポリエステルの中間原料であるテレフタル酸等の原料であり、化学産業において重要な基礎化学品である。ｐ－キシレンは、工業的には石油、天然ガス等の化石資源を原料として製造されている。ｐ－キシレンからのテレフタル酸の工業的な製造は、例えば、コバルト及びマンガンの酢酸塩を触媒とし、臭化ナトリウムを助触媒として酢酸溶媒中で空気酸化することにより行われている（非特許文献１）。

[0003]　また、ｐ－トルアルデヒドは、ｐ－キシレンと同様にテレフタル酸に誘導可能な有用な化学品である。ｐ－トルアルデヒドからのテレフタル酸の製造は、例えば、ｐ－キシレンを原料とした上記空気酸化と同様な方法によって行うことができる（特許文献１）。

[0004]　一方、近年では、石油資源の枯渇問題や、化石資源から発生する二酸化炭素などの温室効果ガスによる地球温暖化問題が深刻化しており、持続可能な循環型社会への転換に向け、再生可能資源であるバイオマス資源に由来する物質から各種化学品を製造する技術の構築が急務となっている。

[0005]　化学産業においては、化石資源からバイオマス資源への原料転換が盛んに研究されている。その中で、テレフタル酸、延いてはポリエステルの原料をバイオマス資源由来物質に転換することを目的として、バイオマス資源由来物質からｐ－キシレンを製造する方法が検討されている。例えば、非特許文献２には、バイオマス資源から製造可能なエタノールを原料として、ゼオラ

イト触媒による化学変換工程によってｐ－キシレンを含む炭化水素を製造する方法が開示されている。また、特許文献２には、バイオマス資源から得られたイソブタノールを原料とし、脱水反応、二量化反応、環化脱水素反応の各化学変換工程によってｐ－キシレンを製造する方法が開示されている。さらに、非特許文献３には、バイオマス資源由来物質から誘導される２，５－ジメチルフランとアクロレインから環化工程、酸化工程、脱水工程、脱炭酸工程の化学変換工程によってｐ－キシレンを製造する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭５１－８６４３７号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／０４４２４３号

非特許文献

[0007] 非特許文献1：鈴木庸一、真下清、山口達明著、「有機資源化学」、三共出版、２００８年１０月１０日発行、ｐ．２０４－２０５．

非特許文献2：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｅｎｇｉｎｅｅｒｉｎｇ　Ｊｏｕｒｎａｌ、１５４巻、１－３号、ｐ．３９６－４００（２００９年）．

非特許文献3：Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ　Ａ　Ｅｕｒｏｐｉａｎ　Ｊｏｕｒｎａｌ、１７巻、４４号、ｐ．１２４５２－１２４５７（２０１１年）．

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述したように、バイオマス資源に由来する物質を原料として、テレフタル酸の原料となるｐ－キシレンを製造する技術はいくつか開示されているが、これらの方法はいずれもｐ－キシレンの収率が低く、また工程数が多いといった課題がある。

[0009] 非特許文献２に開示されている製造方法では、重量収率がｐ－キシレンとメタキシレンの混合物として最大でも６．２１％、モル収率に換算すると１

０．８％であり、ｐ－キシレンの収率は極めて低い。

[0010] また、特許文献２で開示されている製造方法では、化学変換工程が三工程と長いため化学変換に大掛かりな設備と大きな経済的負担が必要となる。また、本方法のイソブタノールからの化学変換工程におけるｐ－キシレンの重量収率は１８．７％、モル収率に換算すると２６．１％であり、収率が低い。

[0011] また、非特許文献３で開示されている製造方法は、化学変換工程が四工程と長いこと、酸化工程で有害な過酸化水素を多量に必要なこと、溶媒も必要なこと、脱炭酸工程で高価な溶媒を要することなどの多くの課題を有する。

[0012] 以上のように、バイオマス資源由来物質を原料として、テレフタル酸の原料となるｐ－キシレンやｐ－トルアルデヒドを高収率、短工程で製造する方法の開発が切望されている。本発明は、バイオマス資源由来物質を原料として、ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを従来の方法より高収率、短工程で製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

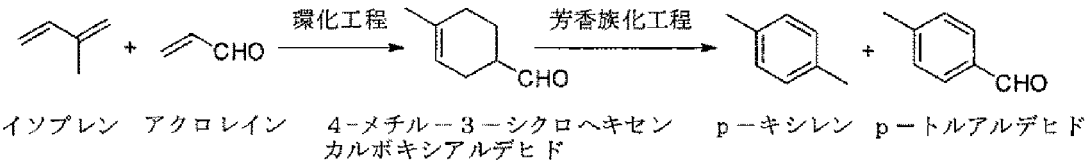
[0013] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、バイオマス資源由来物質であるイソプレンとアクロレインを原料として用い、高収率、短工程でｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する方法を見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] すなわち、本発明は、イソプレンとアクロレインからｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する方法であって、イソプレンとアクロレインから４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドを製造する環化工程と、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドから、触媒を用いる気相流通反応によってｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する芳香族化工程を含む方法を提供する。

[0015] 本発明の製造方法は、下記反応式によって記述することができる。

[0016]

[化1]



[0017] 本発明の１つの態様では、芳香族化工程における触媒が、金属及び／又は金属酸化物が担持された担体を含む触媒である、白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、酸化白金、酸化銅、酸化鉄及び酸化クロムの群から選択される少なくとも１種の金属若しくは金属酸化物が担持された担体を含む触媒を用いる態様、アルミナ、シリカ-アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、マグネシア及びカーボンの群から選択される担体を用いる態様、酸化クロム担持アルミナ、酸化クロム担持シリカ-アルミナ又は酸化クロム担持シリカを用いる態様を含む。

[0018] 本発明の１つの態様では、芳香族化工程における気相流通反応の反応温度は、３００℃以上５００℃以下である。

[0019] 本発明の１つの態様では、環化工程は、ルイス酸を含有する触媒の存在下に行う工程である。

発明の効果

[0020] 本発明により、バイオマス資源由来物質を原料として用いて、従来技術より高収率かつ短工程でｐ-キシレン及び／又はｐ-トルアルデヒドを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]固定床流通式の気相流通反応装置の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明において、バイオマス資源とは、再生可能な生物由来の有機性資源を意味し、植物が太陽エネルギーを用いて二酸化炭素を固定化して生成した有機物からなる資源を指す。具体的には、トウモロコシ、サトウキビ、イモ類、小麦、米、大豆、パルプ、ケナフ、稲わら、麦わら、バガス、コーンス

トーバー、スイッチグラス、雑草、古紙、木材、木炭、天然ゴム、綿花、大豆油、パーム油、サフラワー油、ヒマシ油などが挙げられる。

[0023] 本発明において、バイオマス資源に由来する物質（バイオマス資源由来物質）とは、上記のバイオマス資源から発酵や化学変換等により誘導される物質、誘導され得る物質又は誘導された物質を意味する。なお、本発明は、バイオマス資源由来物質として調達可能なイソプレン及びアクロレインを原料として用いることができることを特徴とするが、石油等の化石資源に由来するイソプレン及びアクロレインを原料として用いることを排除するものではない。

[0024] 本発明の原料であるイソプレンは、バイオマス資源由来のものを入手することができる。例えば、Ｉｎｄｕｓｔｒｉａｌ Ｂｉｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、６巻、３号、１５２－１６３ページ（２０１０年）に開示されているように、トウモロコシなどを糖化して得られるグルコースを発酵させることによって、バイオマス資源由来のイソプレンを製造することができる。

[0025] 本発明のもう一つの原料であるアクロレインは、化石資源由来のものは市場に流通しており容易に入手することができる。

[0026] また、バイオマス資源由来のアクロレインは、バイオマス資源由来のグリセロールの脱水反応によって製造することができる（Ｇｒｅｅｎ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、９巻、１０号、１１３０－１１３６ページ（２００７年））。バイオマス資源由来のグリセロールは、例えば、大豆油、パーム油などの油脂の加溶媒分解により製造でき、また、グルコースから発酵によっても製造することができる。

[0027] バイオマス資源由来のアクロレインは、バイオマス資源由来のプロピレンを酸化することによっても製造することができる。バイオマス資源由来のプロピレンは、例えば、バイオエタノール、バイオイソプロパノール、バイオブタノールなどの植物由来脂肪族アルコールを原料とした化学変換によって製造することができる。

[0028] 本発明は、ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する方法で

あって、イソプレンとアクロレインから４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドを製造する環化工程と、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドから、触媒を用いる気相流通反応によってｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する芳香族化工程を含むことを特徴としている。

[0029] 本発明における環化反応では、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの他に、その位置異性体である３－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドが生成し得る。この環化反応では、酸触媒が反応の進行及び４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの選択的生成に有効に作用する。好ましい酸触媒としては、塩化アルミニウム、四塩化チタン、塩化亜鉛、臭化亜鉛、弗化ホウ素、スカンジウムトリフラート等のルイス酸を含む触媒、ボロン酸誘導体等のブレンステッド酸を含む触媒等が挙げられる。より好ましい酸触媒としては、塩化アルミニウム、塩化亜鉛を含む酸触媒が挙げられ、特に塩化アルミニウム、塩化アルミニウム－テトラヒドロフラン複合体、塩化亜鉛－コリンクロリド複合体が好ましい。

[0030] 本発明における環化工程は、溶媒の存在下又は溶媒の非存在下で行うことができる。溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン等のパラフィン系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル類等が好ましく用いられる。

[0031] 本発明における環化工程は、酸触媒を用いない場合は、１００℃以上２００℃以下の反応温度が好ましい。酸触媒を用いる場合は、－７０℃以上５０℃以下の反応温度が好ましく、－２０℃以上３０℃以下の反応温度がより好ましい。

[0032] 本発明における環化工程において、反応条件の好ましい組み合わせとしては、塩化アルミニウム又は塩化アルミニウム－テトラヒドロフラン複合体を酸触媒として用い、溶媒を用いることなく例えば反応温度０℃以上３０℃以

下の範囲で反応させる条件（Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｌｅｔｔｅｒｓ、８巻、１２号、ｐ．２４８７－２４８９（２００６年）で開示）、塩化亜鉛－コリンクロリド複合体を酸触媒として用い、溶媒を用いることなく例えば０℃以上３０℃以下の範囲で反応させる条件（Ｇｒｅｅｎ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、４巻、ｐ．２４－２６（２００２年）で開示）等を好ましく適用することができる。

[0033]　本発明における４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの芳香族化工程は、触媒を用いる気相流通反応によって行うことを特徴とする。ここで用いる触媒としては、後述する水素化反応で用いられる水素化触媒、又は脱水素反応で用いられる脱水素触媒を用いることができる。

[0034]　４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの類似構造である４－メチル－３－シクロヘキセンカルボン酸の芳香族化反応は、Ｊｏｕｒｎａｌ　Ｏｆ　Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ、４０巻、９号、１２８７－１２９２ページ（１９７５年）に開示されている。ここでは、パラジウム／活性炭触媒の存在下に液相バッチ式で反応を行っているが、この条件は４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの芳香族化においては収率が低くなるため適さない（比較例１を参照）。一方、本発明の水素化触媒又は脱水素触媒を用いる気相流通反応では、芳香族化が効率よく進行し、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドから良好な収率でｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造することができる。

[0035]　芳香族化工程における水素化触媒としては、芳香族化合物、オレフィン、カルボニル基などの水素化に通常用いられる触媒を用いることができる。具体的には、ニッケル、コバルト、銅、クロム、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウムなどの金属の単体若しくはこれら金属の酸化物、又はこれら金属の単体若しくはこれら金属の酸化物を含有する触媒（例えば、これら金属の単体若しくはこれら金属の酸化物が担体に担持された触媒）などを好ましく用いることができる。

[0036]　芳香族化工程における脱水素触媒としては、脂肪族炭化水素、アルコール

などの脱水素に用いられる触媒を用いることができる。具体的には、銅、酸化クロム、酸化銅、酸化鉄、パラジウム、白金などの金属若しく金属酸化物、又はこれら金属若しくは金属酸化物を含有する触媒（例えば、これら金属の単体若しくはこれら金属の酸化物が担体に担持された触媒）などを好ましく用いることができる。

[0037] 芳香族化工程で用いる触媒を担持する担体は、触媒活性を持つ物質（上記の金属担体や金属酸化物等）をその表面上に分散させて保持する物質であり、具体的には、アルミナ、シリカーアルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、マグネシア、ジルコニア、珪藻土、カーボンなどを用いることができる。

[0038] 本発明の芳香族化工程で用いる触媒としては、上記の金属及び／又は金属酸化物が上記の担体に担持された触媒が好ましく、具体的には白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、酸化白金、酸化銅、酸化鉄及び酸化クロムの群から選択される少なくとも１種の金属若しくは金属酸化物が上記の担体に担持された触媒がより好ましい。

[0039] 本発明の芳香族化工程で用いる触媒における金属又は金属酸化物と担体の組み合わせとしては、白金担持アルミナ、白金担持シリカーアルミナ、白金担持シリカ、白金担持カーボン、ニッケル担持カーボン、ニッケル担持アルミナ、ニッケル担持シリカーアルミナ、ニッケル担持シリカ、パラジウム担持アルミナ、パラジウム担持カーボン、パラジウム担持シリカーアルミナ、パラジウム担持シリカ、ルテニウム担持アルミナ、ルテニウム担持シリカーアルミナ、ルテニウム担持シリカ、ルテニウム担持カーボン、酸化クロム担持アルミナ、酸化クロム担持シリカーアルミナ、酸化クロム担持シリカが好ましく、特に酸化クロム担持アルミナ、酸化クロム担持シリカーアルミナ、酸化クロム担持シリカが好ましい。

[0040] 芳香族化工程における気相流通反応は、管型の反応器に固体触媒を充填し、気化させた反応原料（本発明では４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒド）を触媒層に流通させて反応させる反応形式である。気相流

通反応としては、触媒を静置する固定床流通式、触媒を移動させる移動床流通式、触媒を流動させる流動床流通式が挙げられ、本発明の気相流通反応ではこれらいずれの反応形式も適用できる。

[0041] 固定床流通式の反応装置としては、例えば図１に例示する装置を用いることができる。図１の装置は、反応管４、原料導入口１及びキャリアガス導入口２を備えた気化器３、反応粗液捕集容器（冷却器）７、管状炉５によって構成されており、触媒層６は、反応管４の内部に固定することができる。管状炉５によって反応管４を所望の温度に加熱することができる。図１の装置を用いた気相流通反応は、原料を原料導入口１から気化器３に供給し、気化した原料を反応管４に導入して行うことができる。原料をキャリアガスと共に反応管４に導入することもできる。生成物は、反応粗液捕集容器７に液体として捕集するか、ガス開放口８からガスとして捕集することができる。

[0042] 芳香族化工程における気相流通反応では、反応器内の圧力は特に限定されないが、０．００１ＭＰａ以上、０．５ＭＰａ以下が好ましく、減圧又は加圧用の装置や操作が不要な大気圧下において簡便に行うことができる。

[0043] 芳香族化工程における気相流通反応では、反応器内に反応原料と共にキャリアガスを流通することもできる。キャリアガスとしては、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスが好ましく用いられるが、これら不活性ガスに水蒸気、空気、酸素、水素などが混入していても良い。反応原料とキャリアガスの混合比率は適宜選択することができる。

[0044] 芳香族化工程における気相流通反応では、反応原料（本発明では４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒド）の供給速度をＦ（ｇ／ｈ）、触媒重量をＷ（ｇ）としたとき、Ｗ／Ｆ（ｈ）で与えられる物理量である接触時間は、０．０１ｈ以上１０ｈ以下が好ましく、０．０５ｈ以上２ｈ以下がより好ましい。

[0045] 芳香族化工程の気相流通反応の反応温度としては、３００℃～５００℃が好ましい。

実施例

[0046] 以下に、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0047] 以下の実施例、比較例において示される転化率、選択率及び収率は、それぞれ下記の計算式（式１）、（式２）及び（式３）によって算出した。

（式１）転化率（％）＝（（反応前の原料の物質量－反応後の原料の物質量）／反応前の原料の物質量）×１００

（式２）選択率（％）＝（生成物の物質量）／（反応前の原料の物質量－反応後の原料の物質量）×１００

（式３）収率（％）＝（生成物の物質量／反応前の原料の物質量）×１００

[0048] 実施例２－８では、気相流通反応において、図１に示す固定床流通式の反応装置を用いた。内径６ｍｍ、全長３００ｍｍの石英製反応管４を備え、該反応管の上部には、キャリアガス導入口２と原料導入口１を備えた気化器３があり、下端には、ガス開放口８を有する反応粗液捕集容器（冷却器）７を有するものを用いた。反応管の中央部に触媒を固定して充填し、触媒層６をセラミックス電気管状炉５（アサヒ理化製作所、ＡＲＦ－２０ＫＣ、炉内長２００ｍｍ）で加熱した。反応中、反応粗液捕集容器７を氷浴で冷却し、反応粗液を捕集した。実施例２－４では、捕集された反応粗液から有機層を分離し、重量を測定した。該有機層に既知量のエタノールを内部標準として加え、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析に供し、該有機層中の各化合物ピークとエタノールのピークの積分値比から各化合物の含有量を算出し、転化率、選択率及び収率を求めた。実施例５－８では、捕集された反応粗液の全重量を測定し、該反応粗液をアセトニトリルで２０ｍＬに希釈し、ガスクロマトグラフィ分析に供した。各化合物の基準試料を用いて作成した検量線と各化合物のピーク面積値から各化合物の含有量を算出し、転化率、選択率及び収率を求めた。

[0049] 実施例１　４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの製造（環化工程）

２５ｍＬのナス型フラスコをアルゴン雰囲気とし、攪拌子、塩化アルミニ

ウム（５３０ｍｇ）を加え、０℃に冷却し、攪拌した。テトラヒドロフラン（０．６４ｍＬ）を加え、同温で１５分間攪拌した後、アクロレイン（１３．４ｍＬ）、イソプレン（２０ｍＬ）を加え、２５℃で７２時間攪拌した。１ｍｏｌ／Ｌ水酸化ナトリウム水溶液（１２ｍＬ）を加え、クロロホルムで抽出した。有機層をセライトろ過して得られた溶液をエバポレーターにて濃縮し、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの粗生成物を得た。この粗生成物を既知重量のエタノール（内部標準物質）と共に^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析に供し、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドの収率を算出した（収率６８％）。この粗生成物を減圧下蒸留することにより精製し、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドを単離した（収率６５％）。

[0050] 参考例１　酸化クロム担持アルミナ（触媒Ａ）の調製

硝酸クロム（ＩＩＩ）９水和物（７．７ｇ）を蒸留水（２５ｍＬ）に溶解し、アルミナ（日揮触媒化成、Ｎ６１３Ｎ）（１９ｇ）を加え、得られた懸濁液を１２０℃に加熱したホットプレート上で攪拌し、水分を蒸発させた。得られた固体を蒸発皿に加え、５００℃で４時間焼成して、触媒Ａを得た。

[0051] 参考例２　酸化クロム担持シリカ－アルミナ（触媒Ｂ）の調製

アルミナの代わりにシリカ－アルミナ（日揮触媒化成、Ｎ６３３ＨＮ、シリカ６６．５％、アルミナ２５．１％）（１９ｇ）を用いて、参考例１と同じ方法により触媒Ｂを調製した。

[0052] 参考例３　酸化クロム担持シリカ（触媒Ｃ）の調製

アルミナの代わりにシリカ（富士シリシア化学、ＣＡＲｉＡＣＴ Ｇ３）（１９ｇ）を用いて、参考例１と同じ方法により触媒Ｃを調製した。

[0053] 実施例２　触媒Ａを用いる気相流通反応による芳香族化工程

反応管に触媒Ａ（２００ｍｇ）を充填し、管状炉を４００℃に加熱し、反応管の上部から窒素を１０ｍＬ／ｍｉｎの流速で流通した。２時間後、管状炉を４００℃に保持し、反応管の上部からキャリアガスとして窒素を１０ｍｌ／ｍｉｎの流速で流通し、実施例１で得られた４－メチル－３－シクロヘ

キセンカルボキシアルデヒドを１．８８ｇ／ｈにて窒素気流と共に触媒層に供給した。３０分後、反応管下端の捕集容器から７６７ｍｇの有機層を得た。有機層中の各化合物の含有量を算出し、転化率、選択率及び収率を求めた。結果を表１に示す。

[0054] 実施例３　触媒Ｂを用いる気相流通反応による芳香族化工程（１）

触媒Ａ（２００ｍｇ）の代わりに触媒Ｂ（２００ｍｇ）を用いて、実施例２と同様な方法により反応を行い、転化率、選択率及び収率を算出した。結果を表１に示す。

[0055] 実施例４　触媒Ｂを用いる気相流通反応による芳香族化工程（２）

管状炉の温度を４００℃の代わりに３００℃として、実施例３と同様な方法により反応を行い、転化率、選択率及び収率を算出した。結果を表１に示す。

[0056] 実施例５　触媒Ｃを用いる気相流通反応による芳香族化工程

触媒Ａ（２００ｍｇ）の代わりに触媒Ｃ（２００ｍｇ）を用いて、実施例２と同様な方法により反応を行い、７９５ｍｇの反応粗液を得た。反応粗液中の各化合物の含有量を算出し、転化率、選択率及び収率を求めた。結果を表１に示す。

[0057] 実施例６　白金担持アルミナ（触媒Ｄ）を用いる気相流通反応による芳香族化工程

触媒Ｃ（２００ｍｇ）の代わりに触媒Ｄ（エヌ・イー・ケムキャット、５％白金含有、２００ｍｇ）を用いて、実施例５と同様な方法により反応を行い、転化率、選択率及び収率を算出した。結果を表１に示す。

[0058] 実施例７　パラジウム担持アルミナ（触媒Ｅ）を用いる気相流通反応による芳香族化工程

触媒Ｃ（２００ｍｇ）の代わりに触媒Ｅ（エヌ・イー・ケムキャット、５％パラジウム含有、２００ｍｇ）を用いて、実施例５と同様な方法により反応を行い、転化率、選択率及び収率を算出した。結果を表１に示す。

[0059] 実施例８　ルテニウム担持アルミナ（触媒Ｆ）を用いる気相流通反応によ

る芳香族化工程

触媒Ｃ（２００ｍｇ）の代わりに触媒Ｆ（エヌ・イー・ケムキャット、５％ルテニウム含有、５３．１７％含水、２００ｍｇ）を用いて、実施例５と同様な方法により反応を行い、転化率、選択率及び収率を算出した。結果を表１に示す。

[0060] 比較例１　バッチ反応による芳香族化工程

アルゴン雰囲気下で、２０ｍＬの反応容器に攪拌子、パラジウム担持活性炭（触媒Ｇ）（エヌ・イー・ケムキャット、１０％パラジウム含有、１００ｍｇ）、実施例１で得られた４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒド（５００ｍｇ）を加え、２００℃に加熱し攪拌した。１．５時間後、反応液を室温まで冷却し、内部標準物質としてエタノール（７０．１ｍｇ）を加え、攪拌した。得られた混液を^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析に供し、混液中の化合物ピークとエタノールのピークの積分値比から化合物の生成量を算出し、転化率、選択率及び収率を求めた。結果を表１に示す。

[0061] [表1]

	反応形式	触媒 反応温度	転化率 (%)	選択率(%)		収率(%)	
				p－キシレン	p－トルアルデヒド	p－キシレン	p－トルアルデヒド
実施例2	気相流通反応	触媒A 400℃	93	44	5	41	4
実施例3	気相流通反応	触媒B 400℃	100	34	0	34	0
実施例4	気相流通反応	触媒B 300℃	54	38	0	20	0
実施例5	気相流通反応	触媒C 400℃	94	42	5	40	5
実施例6	気相流通反応	触媒D 400℃	91	28	4	25	4
実施例7	気相流通反応	触媒E 400℃	62	24	6	15	4
実施例8	気相流通反応	触媒F 400℃	47	17	8	8	4
比較例1	バッチ反応	触媒G 200℃	93	3	2	3	2

[0062] 実施例２－８から、気相流通反応によって、４－メチル－３－シクロヘキ

センカルボキシアルデヒドからｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドが良好な収率で製造可能なことが示された。

[0063] また、実施例２－８及び比較例１から、気相流通反応は、バッチ反応よりｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドの収率が高いことが示された。

[0064] さらに、実施例２－８及び比較例１から、気相流通反応は、ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドの選択率が非常に高く、バッチ反応は選択率が低いことが示された。これにより、気相流通反応では、未反応の原料がある場合（転化率が１００％未満の場合）には、原料を回収、再利用することによって収率を向上させることが出来るが、バッチ反応では原料を回収、再利用しても収率はほとんど向上しないことが示された。

[0065] また、実施例１－８から、イソプレンとアクロレインから、高収率、短工程でｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドが製造可能であることが示された。

産業上の利用可能性

[0066] 本発明によれば、バイオマス資源から誘導可能なイソプレンとアクロレインから、ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを高収率、短工程で製造することができる。さらに本発明によって、ｐ－キシレン又はｐ－トルアルデヒドから製造されるテレフタル酸、ポリエステル等の化学品の原料を、化石資源からバイオマス資源に転換することが可能となり、持続可能な循環型社会への転換に寄与することができるため、本発明は産業上極めて有用である。

符号の説明

[0067] １　原料導入口

２　キャリアガス導入口

３　気化器

４　反応管

５　管状炉

６　触媒層

７　反応粗液捕集容器（冷却器）

８　ガス開放口

請求の範囲

［請求項1］　イソプレンとアクロレインから４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドを製造する環化工程と、４－メチル－３－シクロヘキセンカルボキシアルデヒドから、触媒を用いる気相流通反応によってｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドを製造する芳香族化工程とを含む、ｐ－キシレン及び／又はｐ－トルアルデヒドの製造方法。

［請求項2］　芳香族化工程で使用する触媒が、金属及び／又は金属酸化物が担持された担体を含む触媒である、請求項１に記載の製造方法。

［請求項3］　芳香族化工程で使用する触媒が、白金、ニッケル、パラジウム、ルテニウム、酸化白金、酸化銅、酸化鉄及び酸化クロムの群から選択される少なくとも１種の金属又は金属酸化物が担持された担体を含む触媒である、請求項１又は２に記載の製造方法。

［請求項4］　芳香族化工程で使用する触媒が、アルミナ、シリカ－アルミナ、シリカ、ゼオライト、チタニア、マグネシア及びカーボンの群から選択される担体を含む触媒である、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項5］　芳香族化工程で使用する触媒が、酸化クロム担持アルミナ、酸化クロム担持シリカ－アルミナ又は酸化クロム担持シリカである、請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項6］　芳香族化工程における気相流通反応の反応温度が３００℃以上５００℃以下である、請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

［請求項7］　環化工程が、ルイス酸を含有する触媒の存在下に行う工程である、請求項１～６のいずれか１項に記載の製造方法。