

明 細 書

発明の名称：環式化合物および環式化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環式化合物および環式化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特定の構造を有する環式化合物は、例えば、化成品、香料、化粧品、医薬品、農薬等の各種用途の原料に用いられている。

[0003] 特許文献 1 には、ヒドロキシベンゼン化合物の製造方法として、触媒下でヒドロキシ安息香酸に脱炭酸を生じさせ、ヒドロキシベンゼン化合物を合成する方法が開示されている。また、特許文献 1 には、触媒として、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物からなり、F A U 構造を有するゼオライトが挙げられている。

[0004] しかし、特許文献 1 に記載の製造方法では、ヒドロキシベンゼン化合物の収率が十分ではない。このため、収率の向上が求められている。また、収率が高くても、製造されるヒドロキシベンゼン化合物の品質が低い場合、例えば着色の程度が大きい場合等には、ヒドロキシベンゼン化合物の有効な利用を図ることができない。

[0005] 特許文献 2 には、含芳香族炭素資源から、酸化工程および脱炭酸工程を経て芳香族化合物を製造する方法が開示されている。また、特許文献 1 には、触媒として亜酸化銅を用い、触媒の存在下、亜臨界水中で加熱処理することで脱炭酸工程を行うことが開示されている。亜酸化銅は、固体であり、回収が容易であるため、再利用が可能である。このため、特許文献 2 に記載の方法では、例えば触媒として貴金属を使用する方法に比べてコストを低減することができる。

また、特許文献 2 に記載の方法では、加熱処理を高圧下で行うことにより、脱炭酸反応の反応効率を高めている。

[0006] しかし、特許文献 2 に記載の触媒は、加熱下においても固体であると考え

られる。このため、特許文献2に記載の方法には、含芳香族炭素資源と触媒との接触効率を高めにくいという課題がある。また、亜臨界水を用いることで、脱炭酸反応の反応効率を高めることが期待されるが、亜臨界水を維持するには、高い圧力を維持する設備が必要となるため、設備の高コスト化が避けられない。

[0007] 特許文献3には、植物由来フェノール類に由来する構造を備えるフェノール樹脂が開示されている。植物由来フェノール類に由来する構造を備えることにより、植物由来率の高いフェノール樹脂を得ることができる。また、特許文献3には、このようなフェノール樹脂とゴム成分とを含むゴム組成物を調製することにより、ゴム強度が向上したゴム組成物が得られる旨、開示されている。

[0008] さらに、特許文献3には、フェノール樹脂において、植物由来フェノール類に由来する構造の占める割合が、50～65質量%である旨、開示されている。このような割合で植物由来フェノール類に由来する構造を含むことにより、フェノール樹脂の植物由来率が高くなるとともに、ゴムへの相溶性が向上したフェノール樹脂を得ることができる。

[0009] しかし、特許文献3に記載のフェノール樹脂において、植物由来フェノール類に由来する構造の占める割合は、50～65質量%である。フェノール樹脂の植物由来率がこの程度である場合、廃棄時において大気中の二酸化炭素の増加を抑制するという効果、つまり、カーボンニュートラルへの寄与は、限定的である。

[0010] また、植物由来フェノール類は、雑多な成分を含むことが多い。このため、植物由来フェノール類は、品質が不安定になりやすいという課題を抱えている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2016-23136号公報

特許文献2：特開2016-179950号公報

特許文献3：特開2017-119765号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明の目的は、環式カルボン酸化合物から高い収率で高品質の環式化合物を製造可能な環式化合物の製造方法を提供することにある。

また、本発明の別の目的は、カーボンニュートラルへの寄与が大きく、かつ、品質が安定している環式化合物およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] このような目的は、下記(1)～(20)に記載の本発明により達成される。

(1) 環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、触媒下で加熱する加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、

前記触媒は、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物で構成されるゼオライトを含み、

前記ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が、7～500であることを特徴とする環式化合物の製造方法。

[0014] (2) 前記ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、0.1～2.5 [mmol/g]である上記(1)に記載の環式化合物の製造方法。

[0015] (3) 前記触媒は、FER型ゼオライト、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含む上記(1)または(2)に記載の環式化合物の製造方法。

[0016] (4) 前記ゼオライトの細孔径は、0.4 nm以上1.5 nm以下である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0017] (5) 前記ゼオライトは、水素を含む上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0018] (6) 環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、非固体酸の存在下で加

熱する加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、

前記非固体酸の酸解離定数 pK_a は、5.00 以下であることを特徴とする環式化合物の製造方法。

[0019] (7) 前記非固体酸は、無機酸を含む上記(6)に記載の環式化合物の製造方法。

[0020] (8) 前記非固体酸は、有機酸を含む上記(6)または(7)に記載の環式化合物の製造方法。

[0021] (9) 前記有機酸は、脂肪族カルボン酸またはその誘導体である上記(8)に記載の環式化合物の製造方法。

[0022] (10) 前記加熱処理をさらに固体酸の存在下で行う上記(6)に記載の環式化合物の製造方法。

[0023] (11) 前記加熱処理の温度は、150～350℃である上記(6)ないし(10)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0024] (12) 前記原料は、溶媒を含まない上記(1)ないし(11)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0025] (13) 前記環式カルボン酸化合物は、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、または、シキミ酸である上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0026] (14) 前記原料は、バイオマス由来である上記(1)ないし(13)のいずれかに記載の環式化合物の製造方法。

[0027] (15) バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理が施されることにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせて製造された環式化合物であって、

全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素 ^{14}C の濃度を100%としたとき、80～100%であり、

単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90～100モル%であることを

特徴とする環式化合物。

[0028] (16) 前記主成分は、バイオマス由来の芳香族化合物である上記(15)に記載の環式化合物。

[0029] (17) 前記加熱処理の温度は、150～350℃である上記(15)または(16)に記載の環式化合物。

[0030] (18) 前記原料は、溶媒を含まない上記(15)ないし(17)のいずれかに記載の環式化合物。

[0031] (19) 前記環式カルボン酸化合物は、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、または、シキミ酸である上記(15)ないし(18)のいずれかに記載の環式化合物。

[0032] (20) バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、

前記環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素 ^{14}C の濃度を100%としたとき、80～100%であり、

前記環式化合物は、単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90～100モル%であることを特徴とする環式化合物の製造方法。

発明の効果

[0033] 本発明によれば、環式カルボン酸化合物から高い収率で高品質の環式化合物を製造することができる。

[0034] また、本発明の別の実施形態によれば、カーボンニュートラルへの寄与が大きく、かつ、品質が安定している環式化合物が得られる。

また、本発明の別の実施形態によれば、上記の環式化合物を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]図1は、本発明の各実施形態に係る環式化合物の製造方法を説明するための工程図である。

[図2] 図2は、各実施例および各比較例で製造した環式化合物の収率および着色の程度を直交座標系にプロットして作成した分布図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の環式化合物の製造方法について添付図面に示す好適実施形態に基づいて詳細に説明する。

図1は、本発明の各実施形態に係る環式化合物の製造方法を説明するための工程図である。

[0037] <第1実施形態>

まず、本発明の環式化合物の製造方法の第1実施形態について説明する。

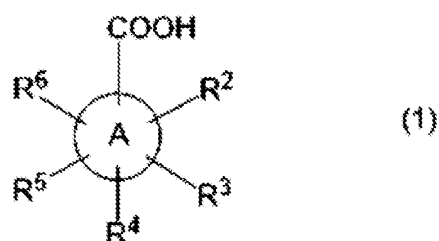
本実施形態に係る環式化合物の製造方法は、環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、触媒下で加熱する加熱処理を施すことにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を少なくとも含む。ここでは、一例として、任意の工程である原料調製工程S01と、上述した加熱工程S02と、を有する実施形態について説明する。

[0038] 1. 原料調製工程S01

原料調製工程S01では、環式カルボン酸化合物を含む原料を調製する。この工程は、必要に応じて行えばよく、調製済みである場合には省略可能である。

[0039] 環式カルボン酸化合物は、環状構造と、環状構造に結合したカルボキシ基と、を有する化合物の総称である。環式カルボン酸化合物は、例えば下記式(1)で表される化合物である。

[0040] [化1]



[式中、環Aは、飽和環、部分飽和環もしくは芳香環の5員環、飽和環、部

分飽和環もしくは芳香環の6員環、または、5員環もしくは6員環を含む縮合環である。 $R^2 \sim R^6$ （環Aが5員環の場合は $R^2 \sim R^5$ ）は、独立して、水素原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基またはカルボニル基である。」

- [0041] 飽和環、部分飽和環もしくは芳香環の5員環としては、例えば、フラン構造、チオフェン構造、ピロール構造、ピロリジン構造、テトラヒドロフラン構造、2,3-ジヒドロフラン構造、ピラゾール構造、イミダゾール構造、オキサゾール構造、イソオキサゾール構造、チアゾール構造、イソチアゾール構造等が挙げられる。
- [0042] 飽和環の6員環としては、例えば、シクロヘキサン構造のような炭化水素系飽和環、ピペリジン構造、ピペラジン構造、トリアジナン構造、テトラジナン構造、ペンタジナン構造、キヌクリジン構造のような含窒素飽和環、テトラヒドロピラン構造、モルホリン構造のような含酸素飽和環、テトラヒドロチオピラン構造のような含硫黄飽和環等が挙げられる。
- [0043] 部分飽和環の6員環としては、シクロヘキセン構造、シクロヘキサジエン構造のような炭化水素系部分飽和環、ピペリジン構造のような含窒素部分飽和環、ピラン構造のような含酸素部分飽和環、チアジン構造のような含硫黄部分飽和環等が挙げられる。
- [0044] 芳香環の6員環としては、ベンゼン構造のような炭化水素系芳香環、ピリジン構造、ピリダジン構造、ピリミジン構造、ピラジン構造、トリアジン構造、テトラジン構造、ペンタジン構造のような含窒素芳香環（含窒素不飽和環）等が挙げられる。
- [0045] 縮合環としては、例えば6員環と5員環との縮合環、2つの6員環の縮合環等が挙げられる。このうち、6員環と5員環との縮合環としては、例えば、インドール、インドレニン、インドリン、イソインドール、イソインドレニン、イソインドリン、イソドリジン、プリン、インドリジジンのようなインドール系構造が挙げられる。また、2つの6員環の縮合環としては、例えば、キノリン、イソキノリン、キノリジジン、キノキサリン、シンノリン、

キナゾリン、フタラジン、ナフチリジン、プテリジンのようなキノリン系構造が挙げられる。

[0046] 環Aが6員環である場合、 $R^2 \sim R^6$ は、独立して、水素原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基またはカルボニル基である。また、環Aが5員環である場合、 $R^2 \sim R^5$ は、独立して、水素原子、水酸基、アミノ基、アルコキシ基、カルボキシ基またはカルボニル基である。

[0047] なお、環Aが6員環である場合の $R^2 \sim R^6$ のいずれか、または、環Aが5員環である場合の $R^2 \sim R^5$ のいずれか、がカルボニル基である場合、環Aの環構成原子が炭素原子であり、かつ、その炭素原子と酸素原子との間が二重結合になっている構造を指して、カルボニル基という。

[0048] 環式カルボン酸化合物の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシ安息香酸（サリチル酸）、3-ヒドロキシ安息香酸（m-サリチル酸）、4-ヒドロキシ安息香酸（p-サリチル酸）、2,3-ジヒドロキシ安息香酸（ピロカテク酸）、2,4-ジヒドロキシ安息香酸（ β -レスルシル酸）、2,5-ジヒドロキシ安息香酸（ゲンチジン酸）、2,6-ジヒドロキシ安息香酸（ γ -レスルシル酸）、3,4-ジヒドロキシ安息香酸（プロトカテク酸）、3,5-ジヒドロキシ安息香酸（ α -レスルシル酸）、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸（没食子酸）、4-ヒドロキシ-3-メトキシ安息香酸（バニリン酸）、3-ヒドロキシ-4-メトキシ安息香酸（イソバニリン酸）のような各種ヒドロキシ安息香酸類、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸のような各種アミノ安息香酸類、デヒドロシキミ酸、シキミ酸のような各種シキミ酸類、メトキシ安息香酸、シリング酸等が挙げられる。

[0049] このうち、環式カルボン酸化合物は、特に、ヒドロキシ安息香酸類、アミノ安息香酸類、またはシキミ酸類であるのが好ましい。これらは、バイオマス由来の原料から容易に調製することができる。

[0050] また、環式カルボン酸化合物は、特に、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、または、シキミ酸であるの

が好ましい。これらは、脱炭酸反応により、化成品、香料、化粧品、医薬品、農薬等の原材料として特に有用な環式化合物を生成する。

[0051] 環式カルボン酸化合物の分子量は、特に限定されないが、120～1000であるのが好ましく、130～850であるのがより好ましい。

[0052] 環式カルボン酸化合物を含む原料は、化石資源由来の原料であってもよいが、バイオマス由来の原料であるのが好ましい。バイオマスとは、植物由来の有機性資源を指す。具体的には、デンプンやセルロース等の形に変換されて蓄えられた植物体、植物体を食べて成育する動物の体、植物体や動物体を加工してできる製品等が挙げられる。

[0053] バイオマスから環式カルボン酸化合物を含む原料を調製するためには、まず、前処理を行う。これにより、バイオマスから、グルコース単位を有するオリゴ糖または多糖類等の混合糖を得る。

[0054] そして、環式カルボン酸化合物が4-ヒドロキシ安息香酸である場合、例えば、Biotechnology and Bioengineering 76巻, 376項、2001年に記載の方法で、混合糖から4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料を得ることができる。具体的には、例えば、細菌または組換え細菌を用い、グルコース等の混合糖を炭素源とした発酵により、4-ヒドロキシ安息香酸を得ることができる。発酵に用いる細菌または組換え細菌は、特に限定されない。

[0055] なお、4-ヒドロキシ安息香酸が不溶性となる酸解離定数 (pK_a) 付近の弱酸性にて生育可能な微生物を用いて晶析発酵を行い、目的物の4-ヒドロキシ安息香酸を固液分離により取得してもよい。

[0056] また、発酵により得られたアンモニウム塩型の4-ヒドロキシ安息香酸水溶液に、水に対して不混和性であるアミン溶媒を添加し加熱することにより、アンモニアを除去して4-ヒドロキシ安息香酸のアミン溶液を得てもよい。

[0057] さらに、4-ヒドロキシ安息香酸をアルコールによってエステル化し、得られた4-ヒドロキシ安息香酸エステルを蒸留にて精製した後、4-ヒドロキシ安息香酸エステルを加水分解することにより、4-ヒドロキシ安息香酸

を生成してもよい。

[0058] 一方、例えば、環式カルボン酸化合物が3, 4-ジヒドロキシ安息香酸である場合、組換え細菌を用い、グルコース等の混合糖を炭素源とした発酵により、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸を含む原料を得ることができる。発酵に用いる組換え細菌は、特に限定されない。

[0059] なお、本工程は、例えばリサイクル等によって生成された環式カルボン酸化合物を用意する工程であってもよい。

[0060] 以上のように、本実施形態では、環式カルボン酸化合物を含む原料として、バイオマス由来の原料を用いることが好ましい。このような工程を有することにより、環式カルボン酸化合物の調製に際し、化石資源を消費することがないため、大気中の二酸化炭素濃度の増加を抑制することができる。このため、地球温暖化の抑制に寄与することができる。なお、原料は、化石資源由来の材料とバイオマス由来の材料との混合物であってもよい。

[0061] また、環式カルボン酸化合物を含む原料は、環式カルボン酸化合物以外に溶媒を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

[0062] このうち、原料は、溶媒を含まないことが好ましい。無溶媒であれば、後述する加熱工程S 0 2における環式カルボン酸化合物の反応速度を高めることができる。また、加熱工程S 0 2において加熱処理に必要な熱量を少なくすることができる。このため、製造効率を特に高めることができる。なお、溶媒を含まないとは、溶媒の含有量が原料全体の1質量%以下である状態をいう。

[0063] 一方、原料が溶媒を含む場合、原料の流動性を高められるため、原料の取り扱い性が良好になるが、溶媒量が多すぎる場合には、加熱工程S 0 2において必要な熱量が多くなる。

[0064] したがって、原料が溶媒を含む場合には、溶媒の含有量が原料全体の1質量%超であり、かつ、環式カルボン酸化合物に対する溶媒の質量比が、150以下であるのが好ましく、15以下であるのがより好ましい。

[0065] 溶媒としては、例えば、水、アルコール、アルキレングリコール、芳香族

炭化水素類、エーテル類等が挙げられ、これらのうちの1種の単体もしくは2種以上の混合物、または、これらのうちの少なくとも1種と他の溶媒とを含む混合物、が用いられる。

[0066] アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等が挙げられる。

[0067] アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。

[0068] 芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）等が挙げられる。

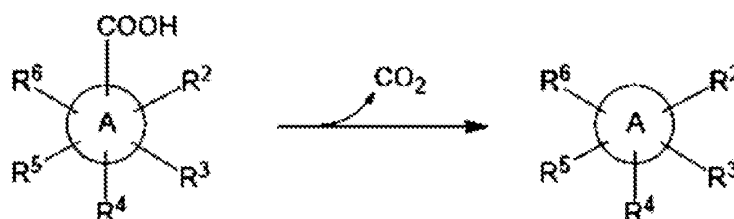
[0069] エーテル類としては、例えば、ジフェニルエーテル、ジメチルエーテル等が挙げられる。

[0070] 2. 加熱工程 S O 2

加熱工程 S O 2 では、原料に対し、触媒下で加熱する加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせる。その結果、環式化合物が得られる。

環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応は、以下の式で表される。

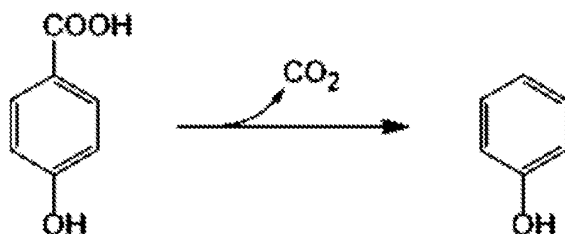
[0071] [化2]



[0072] 上述した反応式は、環式カルボン酸化合物が例えば4-ヒドロキシ安息香酸（p-サリチル酸）である場合には、以下のように表される。

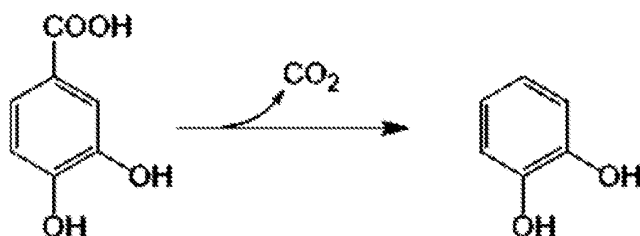
[0073]

[化3]



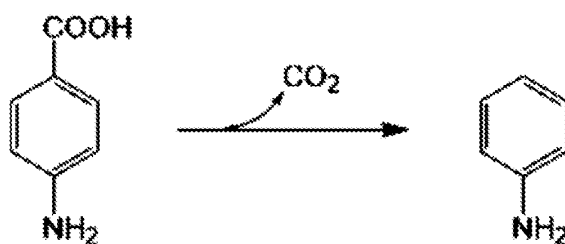
[0074] また、上述した反応式は、環式カルボン酸化合物が例えば3, 4-ジヒドロキシ安息香酸（プロトカテキ酸）である場合には、以下のように表される。

[0075] [化4]



[0076] さらに、上述した反応式は、環式カルボン酸化合物が例えば4-アミノ安息香酸である場合には、以下のように表される。

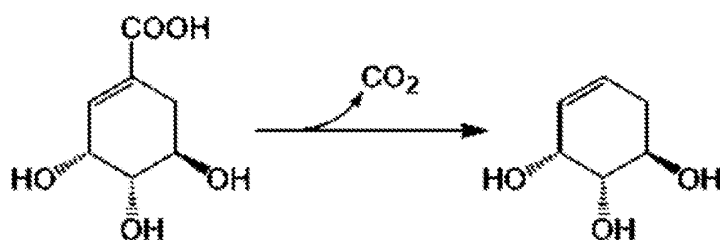
[0077] [化5]



[0078] また、上述した反応式は、環式カルボン酸化合物が例えばシキミ酸である場合には、以下のように表される。

[0079]

[化6]



[0080] 本工程は、具体的には、次のようにして行う。

まず、環式カルボン酸化合物を含む原料を反応器に入れる。反応器は、原料に変性を生じさせない材料で構成されていれば、特に限定されない。また、反応器は、温度を調整する機能を有するが、圧力を調整する機能も有していてもよい。

[0081] 次に、反応器に触媒を入れる。そして、反応器内を加熱する加熱処理を施す。これにより、原料に含まれる環式カルボン酸化合物に触媒が作用し、強固な炭素－炭素結合が切断される。つまり、環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応が触媒によって促進される。これにより、環式化合物が高い収率で得られる。なお、反応器には、触媒を先に入れておいてもよく、原料と触媒を同時に入れてもよい。

[0082] 加熱処理における温度は、好ましくは150～350℃とされ、より好ましくは180～300℃とされ、さらに好ましくは200～290℃とされる。この温度で加熱処理を施すことにより、脱炭酸反応をより促進することができる。これにより、環式化合物を低コストで効率よく製造することができる。

[0083] なお、加熱温度が前記下限値未満である場合、触媒による脱炭酸反応の促進作用が低下し、環式化合物の収率が低下するおそれがある。一方、加熱温度が前記上限値超である場合、収率がほとんど上昇しない一方、エネルギー消費量が増加して製造コストが上昇するおそれがある。

[0084] 加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点に応じて調整するようにしてもよい。加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点より高いことが好ましく、

融点より10℃以上高いことがより好ましい。これにより、反応系がより均一になるため、触媒による脱炭酸反応の促進がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。

[0085] 例えば、4-ヒドロキシ安息香酸の融点は、214℃であるため、4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、214℃超350℃以下であるのが好ましく、224℃以上290℃以下であるのがより好ましい。

[0086] また、3,4-ヒドロキシ安息香酸の融点は、221℃であるため、3,4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、221℃超350℃以下であるのが好ましく、231℃以上290℃以下であるのがより好ましい。

[0087] 一方、4-アミノ安息香酸の融点は、187℃であるため、4-アミノ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、187℃超350℃以下であるのが好ましく、197℃以上290℃以下であるのがより好ましい。

[0088] また、このような加熱温度での加熱時間は、脱炭酸反応の反応速度やその他の反応条件を考慮して適宜設定されるが、一例として、5分以上24時間以下であるのが好ましく、10分以上12時間以下であるのがより好ましく、30分以上6時間以下であるのがさらに好ましい。

[0089] 加熱処理における反応器内の圧力は、特に限定されず、常圧であっても、常圧未満であっても、常圧超であってもよい。常圧とは、86kPa以上106kPa以下のことをいう。常圧であれば、反応器の耐圧性能を下げるので、反応器を容易に大型化することができる。

[0090] 一方、反応器内の圧力を常圧未満にした場合、脱炭酸反応後に得られる環式化合物の揮発性を高めることができる。これにより、揮発した環式化合物を凝縮することにより、環式化合物を精製することができ、より高純度の環式化合物を製造することができる。

[0091] 具体的な圧力は、0.01気圧（1kPa）以上常圧未満であるのが好ま

しく、0.1気圧以上0.7気圧（71kPa）未満であるのがより好ましい。なお、加熱処理における圧力が前記下限値未満である場合、原料に含まれる環式カルボン酸化合物の揮発性も高くなり、収率が低下するおそれがある。

[0092] また、反応器内の圧力を常圧超にした場合、反応器内を溶媒の沸点以上の温度にすることができる。これにより、触媒による脱炭酸反応の促進がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。

[0093] 具体的な圧力は、常圧超10MPa以下であるのが好ましく、200kPa以上1MPa以下であるのがより好ましい。これにより、反応器の耐圧性能を必要以上に高めなくてもよいので、低コスト化を図りやすくなる。

[0094] また、反応器内の雰囲気は、特に限定されず、例えば、空気雰囲気、不活性ガス雰囲気等とされる。このうち、環式化合物の酸化のような副反応を抑制するときには不活性ガス雰囲気を選択すればよい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等が挙げられる。

[0095] 反応器は、バッチ式反応器であっても、半バッチ式反応器であっても、連続式反応器であっても、流通反応系の反応器であってもよい。このうち、流通反応系の反応器は、触媒を充填した反応管の一方から原料を挿入し、他方から生成物を取り出す反応器である。

[0096] また、環式カルボン酸化合物の沸点以上の加熱条件では、環式カルボン酸化合物が気体となるため、反応様式としては、固定層型、移動層型、または、流動層型であるのが好ましい。この中でも反応器の構造が複雑ではなく、また、建設費が相対的に安価である固定層型が特に好ましい。加熱する場合、外部から加熱する管式加熱炉型を利用することができる。

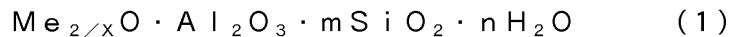
[0097] さらに、反応器は、原料および触媒を密閉可能な構造であってもよいし、密閉しない構造であってもよい。

[0098] また、環式化合物の生成後、必要に応じて、環式化合物を分離する工程や精製する工程を設けるようにしてもよい。

[0099] 次に、触媒について説明する。

触媒の構成材料は、ゼオライトを含む。ゼオライトは、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物で構成され、多数の細孔を含む材料である。アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物とは、アルミニウム酸化物とケイ素酸化物とが化学的に複合化した物質を指す。

[0100] アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、下記一般式（１）で表される。



[0101] 上記式（１）中、Meは、ゼオライトの細孔に存在するX価の陽イオンである。mは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比（シリカアルミナ比）と呼ばれ、2以上の値をとる。nは、吸着水量を表す。

[0102] ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、7～500とされる。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、ゼオライト中の Al_2O_3 のモル量に対する、 SiO_2 のモル量の比であって、ゼオライトが固体酸として振る舞うときの酸強度や酸量を表す指標である。

[0103] 本発明者は、環式カルボン酸化合物から環式化合物を製造する際に用いる触媒の性能には、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が関連していることを見出した。そして、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が上記範囲内にあるとき、環式カルボン酸化合物における脱炭酸反応が、触媒によって特に促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0104] したがって、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が前記範囲内にある場合、触媒の作用によって脱炭酸反応の効率が特に高められ、環式化合物の収率を特に高めることができる。なお、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が前記下限値を下回る場合、固体酸の酸強度が低下する。このため、触媒の性能が低下し、環式化合物の収率が低下する。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が前記上限値を上回る場合、固体酸の酸量が低下する。このため、触媒の性能が低下し、環式化合物の収率が低下する。

なお、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、例えば蛍光X線分析等により求めることができる。

[0105] 以上のように、本実施形態に係る環式化合物の製造方法は、前述した加熱

工程 S O 2 を有する。加熱工程 S O 2 では、環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、触媒下で加熱する加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせる。その結果、環式化合物を得る。触媒は、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物で構成されるゼオライトを含む。そして、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、7～500である。

[0106] このような製造方法によれば、触媒の作用によって脱炭酸反応の効率が特に高められ、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、得られる環式化合物は、例えば着色が少ない等、高品質を実現している。

[0107] また、ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、好ましくは7～50とされ、より好ましくは10～45とされ、さらに好ましくは15～43とされる。

[0108] 本工程を経て得られる環式化合物は、前述した反応式に示すように、環式カルボン酸化合物のカルボキシ基が除去された化合物である。

[0109] 例えば、環式カルボン酸化合物が4-ヒドロキシ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、フェノールである。環式カルボン酸化合物が3, 4-ジヒドロキシ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、カテコールである。環式カルボン酸化合物が4-アミノ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、アニリンである。

[0110] 環式カルボン酸化合物から製造される環式化合物は、化成品、香料、化粧品、医薬品、農薬等の製品の原材料として特に有用である。このうち、化成品としては、例えば、電気・電子部品用材料、合成繊維用材料、樹脂材料、化学品材料等が挙げられる。なお、原材料には、中間体を含む。

[0111] 触媒が含むゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、0.1～2.5 [mmol/g] であるのが好ましく、0.4～2.2 [mmol/g] であるのがより好ましく、0.8～1.9 [mmol/g] であるのがさらに好ましい。ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、触媒の性能を左右する。具体的には、酸量が高くなると、触媒の性能が向上し、環式化合物の収率を高めることができる。また、ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量が前記範囲内にあるとき、環式化合物の純度を高められるため、例えば環式化合

物の着色を抑制することができる。これにより、環式化合物を原材料として様々な製品を製造するとき、製品の品質を高めることができる。換言すれば、環式化合物の品質を高めることができる。また、原材料の精製を省略したり、精製工程の工数を減らしたりすることができるので、製品の製造工数を削減することに寄与する。

[0112] NH_3 -TPD法とは、測定対象の試料に対し、 NH_3 ガスを吸着させ、温度を連続的に上昇させることで脱離する NH_3 ガスを測定する評価法である。上述した酸量は、「アンモニア昇温脱離法による固体酸性質測定，触媒，vol. 42, p. 218 (2000)」に準じた NH_3 -TPD法により測定される値である。

[0113] ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、具体的には、次のようにして測定される。

[0114] まず、試料0.4 gを500℃で1時間、真空排気下に静置し、これを前処理とする。1時間の前処理後の試料に対し、室温で、10体積%のアンモニアおよび90体積%のヘリウムを含む混合ガスを流通させて、試料にアンモニアを飽和吸着させる。混合ガスを15分間流通した後、混合ガスに代えてヘリウムガスを流通させながら、試料を100℃まで昇温する。昇温後、100℃で5分間、真空排気して、雰囲気中に残存するアンモニアを除去する。残存アンモニアの除去後、流速60 mL/分でヘリウムガスを流通させながら、昇温速度10℃/分で700℃まで昇温する。そして、TCD検出器を使用して、昇温過程で測定されるアンモニア量を測定する。測定したアンモニア量から、試料の単位質量当たりの吸着アンモニア量を算出し、これを酸量 (mmol/g) とする。

[0115] アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、結晶性を有する。そして、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、その結晶構造に由来した、規則的に配列した細孔を含むことが多い。

[0116] 触媒が含むゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会によりデータベース化されており、アルファベット大文字3つからなる構造コードで表現さ

れる。触媒が含むゼオライトとしては、例えば、LTA型ゼオライト、FER型ゼオライト、MWW型ゼオライト、MFI型ゼオライト、MOR型ゼオライト、LTL型ゼオライト、FAU型ゼオライト、BEA型ゼオライト等が挙げられる。

[0117] このうち、触媒は、FER型ゼオライト、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0118] このような骨格構造を有するゼオライトは、環式カルボン酸化合物の分子サイズに対して適当な直径を持つ細孔が分布した構造を有する。つまり、このような骨格構造を有するゼオライトは、環式カルボン酸化合物が容易に侵入可能な直径（細孔径）を持つ細孔を有し、かつ、十分に多くの細孔を有する構造を有する。このため、このゼオライトを含む触媒は、脱炭酸反応の促進に大きく寄与し、環式化合物の収率を特に高めることができる。

また、これらの構造コードには、1種または2種以上の結晶形が含まれる。

[0119] LTA型ゼオライトの結晶形としては、例えば、A型等が挙げられる。FER型ゼオライトの結晶形としては、例えば、フェリエライト型等が挙げられる。MWW型ゼオライトの結晶形としては、例えば、MCM-22型等が挙げられる。MFI型ゼオライトの結晶形としては、例えば、ZSM-5型等が挙げられる。MOR型ゼオライトの結晶形としては、例えば、モルデナイト型等が挙げられる。LTL型ゼオライトの結晶形としては、例えば、L型等が挙げられる。FAU型ゼオライトの結晶形としては、例えば、X型、Y型、フォージャサイト型等が挙げられる。BEA型ゼオライトの結晶形としては、例えば、ベータ型等が挙げられる。

[0120] 触媒が含むゼオライトは、特に、フェリエライト型、ZSM-5型、ベータ型およびモルデナイト型のうちの少なくとも1種の結晶形を含むことが好ましく、ZSM-5型、ベータ型およびモルデナイト型のうちの少なくとも

1種の結晶形を含むことがより好ましい。

[0121] このような結晶形を含むゼオライトは、触媒の性能を特に高めるため、純度の高い環式化合物を製造する作用に優れ、例えば環式化合物の着色を抑制することができる。これにより、環式化合物を原材料として様々な製品を製造するとき、製品の品質を高めやすいという効果をもたらす。

[0122] ゼオライトの細孔径は、前述したように、環式カルボン酸化合物の分子サイズに対して最適化されるが、一例として、0.4 nm以上1.5 nm以下であるのが好ましく、0.5 nm以上1.0 nm以下であるのがより好ましく、0.5 nm以上0.8 nm以下であるのがさらに好ましい。細孔径が前記範囲内であれば、環式カルボン酸化合物の分子が、細孔内に侵入しやすくなる。このため、細孔内で生じる脱炭酸反応が特に促進され、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、細孔径が大きすぎることによる弊害は、例えば、環式カルボン酸化合物より嵩高く大きな分子まで細孔内に通すことになり、ゼオライトの環式カルボン酸に対する形状選択性が悪くなり、それに伴い環式化合物の収率が低下する。

[0123] なお、細孔径が前記下限値を下回ると、一部の種類の環式カルボン酸化合物において、分子が細孔に入りにくくなり、触媒による脱炭酸反応の促進が阻害されるおそれがある。一方、細孔径が前記上限値を上回ると、環式カルボン酸化合物より嵩高く大きな分子まで細孔内に通すため、脱炭酸反応を促進する機会が減少するおそれがある。

[0124] なお、細孔径が異なる複数の細孔をゼオライトが有している場合、少なくとも1つの細孔径が前記範囲内であればよい。また、細孔径は、例えば窒素吸着法により測定可能である。

[0125] 陽イオンは、ゼオライトの骨格構造における負電荷を補償する。陽イオンとしては、例えば、水素イオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。換言すれば、ゼオライトは、水素、カリウム、ナトリウム、アンモニウム等を含むのが好ましい。なお、陽イオンは、上記の他、有機カチオン（テンプレート）であってもよい。

- [0126] また、ゼオライトは、特に水素を含むことが好ましい。水素を含むゼオライトは、固体酸として振る舞う。固体酸は、炭素－炭素結合の切断反応において特に有用であり、脱炭酸反応を特に促進する。これにより、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、ゼオライトが水素を含む場合、環式化合物の純度を高めやすいため、例えば環式化合物の着色を抑制することができる。
- [0127] 触媒中におけるゼオライトの含有率は、60質量%以上100質量%以下であるのが好ましい。これにより、触媒においてゼオライトが支配的に存在するため、ゼオライトが持つ触媒作用が十分に発揮される。触媒中には、ゼオライト以外に、例えば、バインダー、成形助剤、水溶性ナトリウム塩等の各種添加剤が添加されていてもよい。
- [0128] バインダーとしては、例えば、粘土、シリカゾル、アルミナ等が挙げられる。
- 成形助剤としては、例えば、セルロース、アルコール、リグニン、スターチ、グァーガム等が挙げられる。
- [0129] 水溶性ナトリウム塩としては、例えば、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムのような無機酸ナトリウム、一般有機カルボン酸、アミノカーボネート、エーテルカルボン酸塩、ビニル型高分子ナトリウム塩のような有機酸ナトリウム等が挙げられる。
- [0130] 触媒の形態は、特に限定されず、例えば、粉末状、顆粒状、成型体状等の形態をなしている。特に、固定層反応器用の触媒には、ある程度の大きさに成形されている触媒が好ましく用いられる。成形された触媒の形状としては、例えば、球状、タブレット状、ペレット状、リング状、ハニカム状等が挙げられ、流量や圧力に応じて適宜選択される。また、異なる形態の触媒を組み合わせて用いるようにしてもよい。
- [0131] 粉末状または顆粒状をなす触媒の平均粒子径は、1～500 μm 程度であるのが好ましく、2～300 μm 程度であるのがより好ましい。触媒の平均粒子径が前記範囲内であれば、触媒の比表面積を十分に大きくするとともに

、触媒の取り扱い性が比較的良好になる。

[0132] なお、触媒の平均粒子径は、触媒を顕微鏡で観察したとき、10個以上の触媒について粒子径を平均した値である。

[0133] 原料に対する触媒の添加量は、特に限定されないが、環式カルボン酸化合物1.0molに対して、ゼオライトが0.01~1.5molとなる量であるのが好ましく、0.10~1.0molとなる量であるのがより好ましい。これにより、環式カルボン酸化合物に対し、必要かつ十分な量の触媒が作用する。その結果、環式化合物の収率を十分に高めるとともに、過剰量の触媒に伴う弊害、例えば、環式化合物の分離性が低下するという不具合を抑制することができる。

[0134] また、流通反応系の反応器の場合、 W/F は、0.01~10000 [$g \cdot h/mol$]であることが好ましく、0.1~1000 [$g \cdot h/mol$]であることがより好ましい。なお、 W は、反応管内に充填された触媒質量(g)であり、 F は、触媒が充填された層へ流通させる環式カルボン酸化合物の流通速度(mol/h)である。したがって、 W/F は、反応管内に流れる環式カルボン酸化合物の流通速度に対する充填された触媒質量の比である。

[0135] また、ゼオライトの比表面積は、100~1000 [m^2/g]であるのが好ましく、200~600 [m^2/g]であるのがより好ましい。ゼオライトの比表面積が前記範囲内であれば、ゼオライトに十分な密度の細孔が存在していることになる。このため、環式化合物の収率を特に高めることができる。

なお、ゼオライトの比表面積は、例えば、BET法により測定される。

[0136] <第2実施形態>

次に、本発明の環式化合物の製造方法の第2実施形態について説明する。

以下、本発明の環式化合物の製造方法の第2実施形態について説明するが、前記第1実施形態と異なる点を中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。

[0137] 本実施形態の環式化合物の製造方法は、環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、非固体酸の存在下で加熱する加熱処理を施すことにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を少なくとも有する。すなわち、本実施形態の環式化合物の製造方法は、前述した触媒下で環式カルボン酸化合物を含む原料を加熱する加熱処理を施す代わりに、非固体酸の存在下で環式カルボン酸化合物を含む原料を加熱する加熱処理を施す以外は、前述した第1実施形態と同様である。

[0138] ここでは、一例として、任意の工程である原料調製工程S01と、上述した加熱工程S02と、を有する実施形態について説明するが、本実施形態の原料調製工程S01は第1実施形態の原料調製工程S01と同様のため、その説明を省略する。

[0139] 2. 加熱工程S02

加熱工程S02では、原料に対し、非固体酸の存在下で加熱する加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせる。その結果、環式化合物が得られる。

なお、環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応は、前述した第1実施形態で示した通りである。

[0140] 本工程は、具体的には、次のようにして行う。

まず、環式カルボン酸化合物を含む原料を反応器に入れる。反応器は、原料に変性を生じさせない材料で構成されていれば、特に限定されない。また、反応器は、温度を調整する機能を有するが、圧力を調整する機能も有していてもよい。

[0141] 次に、反応器に非固体酸を入れる。そして、反応器内を加熱する加熱処理を施す。これにより、原料に含まれる環式カルボン酸化合物に非固体酸が作用し、強固な炭素-炭素結合が切断される。つまり、環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応が非固体酸によって促進される。これにより、環式化合物が高い収率で得られる。なお、反応器には、非固体酸を先に入れておいてもよく、原料と非固体酸を同時に入れてもよい。また、原料が、環式カルボン酸化

合物とともに非固体酸を含有していてもよい。

- [0142] 加熱処理における温度は、好ましくは150～350℃とされ、より好ましくは180～300℃とされ、さらに好ましくは200～290℃とされる。この温度で加熱処理を施すことにより、脱炭酸反応をより促進することができる。これにより、環式化合物を低コストで効率よく製造することができる。
- [0143] なお、加熱温度が前記下限値未満である場合、非固体酸による脱炭酸反応の促進作用が低下し、環式化合物の収率が低下するおそれがある。一方、加熱温度が前記上限値超である場合、収率がほとんど上昇しない一方、エネルギー消費量が増加して製造コストが上昇するおそれがある。
- [0144] 加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点に応じて調整するようにしてもよい。加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点より高いことが好ましく、融点より10℃以上高いことがより好ましい。これにより、反応系がより均一になるため、非固体酸による脱炭酸反応の促進がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。
- [0145] 例えば、4-ヒドロキシ安息香酸の融点は、214℃であるため、4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、214℃超350℃以下であるのが好ましく、224℃以上290℃以下であるのがより好ましい。
- [0146] また、3,4-ヒドロキシ安息香酸の融点は、221℃であるため、3,4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、221℃超350℃以下であるのが好ましく、231℃以上290℃以下であるのがより好ましい。
- [0147] 一方、4-アミノ安息香酸の融点は、187℃であるため、4-アミノ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、187℃超350℃以下であるのが好ましく、197℃以上290℃以下であるのがより好ましい。
- [0148] また、このような加熱温度での加熱時間は、脱炭酸反応の反応速度やその

他の反応条件を考慮して適宜設定されるが、一例として、5分以上24時間以下であるのが好ましく、10分以上12時間以下であるのがより好ましく、30分以上6時間以下であるのがさらに好ましい。

- [0149] 加熱処理における反応器内の圧力は、特に限定されず、常圧であっても、常圧未満であっても、常圧超であってもよい。常圧とは、86 kPa以上106 kPa以下のことをいう。常圧であれば、反応器の耐圧性能を下げるので、反応器を容易に大型化することができる。
- [0150] 一方、反応器内の圧力を常圧未満にした場合、脱炭酸反応後に得られる環式化合物の揮発性を高めることができる。これにより、揮発した環式化合物を凝縮することにより、環式化合物を精製することができ、より高純度の環式化合物を製造することができる。
- [0151] 具体的な圧力は、0.01気圧（1 kPa）以上常圧未満であるのが好ましく、0.1気圧以上0.7気圧（71 kPa）未満であるのがより好ましい。なお、加熱処理における圧力が前記下限値未満である場合、原料に含まれる環式カルボン酸化合物の揮発性も高くなり、収率が低下するおそれがある。
- [0152] これに対し、反応器内の圧力を常圧超にした場合、反応器内を溶媒の沸点以上の温度にすることができる。これにより、非固体酸による脱炭酸反応の促進がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。
- [0153] 具体的な圧力は、常圧超40 MPa以下であるのが好ましく、200 kPa以上10 MPa以下であるのがより好ましい。これにより、反応器の耐圧性能を必要以上に高めなくてもよいので、低コスト化を図りやすくなる。
- [0154] また、反応器内の雰囲気は、特に限定されず、例えば、空気雰囲気、不活性ガス雰囲気等とされる。このうち、環式化合物の酸化のような副反応を抑制するときには不活性ガス雰囲気を選択すればよい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等が挙げられる。
- [0155] 反応器は、バッチ式反応器であっても、半バッチ式反応器であっても、連

続式反応器であっても、流通反応系の反応器であってもよい。

[0156] また、環式カルボン酸化合物の沸点以上の加熱条件では、環式カルボン酸化合物が気体となるため、反応様式としては、固定層型、移動層型、または、流動層型であるのが好ましい。この中でも反応器の構造が複雑ではなく、また、建設費が相対的に安価である固定層型が特に好ましい。加熱する場合、外部から加熱する管式加熱炉型を利用することができる。

[0157] さらに、反応器は、原料および非固体酸を密閉可能な構造であってもよいし、密閉しない構造であってもよい。

[0158] また、環式化合物の生成後、必要に応じて、環式化合物を分離する工程や精製する工程を設けるようにしてもよい。

[0159] 次に、非固体酸について説明する。前述したように、加熱工程S O 2は、原料に対し、非固体酸の存在下で加熱する加熱処理を施す。

[0160] 加熱工程S O 2で用いる非固体酸は、加熱処理において液体または気体として存在する酸である。非固体酸であれば、反応器内で加熱されたとき、原料と均一に混ざり合う。このため、原料と非固体酸との接触効率が高くなる。加熱工程S O 2で用いる非固体酸としては、例えば、無機酸、有機酸等が挙げられる。

[0161] 無機酸としては、例えば、硫酸、炭酸、リン酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上の混合物が用いられる。

[0162] 加熱工程S O 2に用いる非固体酸として無機酸を含む材料を用いた場合、無機酸が水に溶解しやすいため、水に対する非固体酸の溶解度を容易に高めることができる。これにより、非固体酸を水溶液として用いる場合、非固体酸の濃度を容易に調整することができる。このため、環式カルボン酸化合物の量に対する酸量を容易に調整することができる。その結果、非固体酸の過不足が生じにくくなり、環式化合物の収率を容易に高めつつ、非固体酸の余剰が発生するのを抑制することができる。

[0163] また、無機酸は、有機酸に比べて沸点が高い化合物が多い。このため、製造された環式化合物を蒸発分離等によって分離するとき、環式化合物と非固

体酸との沸点差を大きくすることができる。これにより、環式化合物の分離性が良好となり、収率および純度を容易に高めることができる。

[0164] 一方、加熱工程 S O 2 に用いる非固体酸として有機酸を含む材料を用いた場合、有機酸の酸としての強度が適度であるため、設備に対する負荷を軽減することができる。具体的には、有機酸は、金属の不働態皮膜を不安定化させることができ、したがって、金属の腐食を招きにくい。このため、設備に特別な腐食対策を施す必要がなく、設備の低コスト化を図ることができる。

[0165] また、有機酸は、無機酸に比べて、酸としての強度が適度であるため、副生成物を生じさせにくい。副生成物は、製造される環式化合物の着色の原因となったり、純度低下の原因となったりする。このため、副生成物が抑制されることにより、環式化合物の高品質化を図ることができる。なお、着色した環式化合物は、精製処理を追加することにより、脱色することは可能である。

[0166] 有機酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のような各種カルボン酸およびその誘導体、各種スルホン酸およびその誘導体等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上の混合物が用いられる。また、各種カルボン酸には、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびトリカルボン酸を含む。各種スルホン酸には、モノスルホン酸、ジスルホン酸およびトリスルホン酸を含む。誘導体としては、例えば、エステル、アミド、酸無水物、酸塩化物等が挙げられる。

[0167] 上記の中でも、加熱工程 S O 2 に用いる有機酸は、脂肪族カルボン酸またはその誘導体であるのが好ましい。脂肪族カルボン酸またはその誘導体は、加熱処理に際して副生成物を特に生じさせにくい。このため、脂肪族カルボン酸またはその誘導体は、加熱工程 S O 2 に用いる有機酸として有用である。

[0168] 脂肪族カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸、ピルビン酸のような飽和脂肪族モノカルボン酸、アクリル

酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸のような不飽和脂肪族モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、 α -ケトグルタル酸、グルタル酸、2-オキソグルタル酸、アジピン酸のような飽和脂肪族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和脂肪族ジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸のようなトリカルボン酸等が挙げられる。

[0169] 加熱工程S02に用いる有機酸が脂肪族カルボン酸である場合、脂肪族カルボン酸の炭素数は、特に限定されないが、1以上8以下であるのが好ましく、2以上6以下であるのがより好ましく、3以上5以下であるのがさらに好ましい。このような炭素数の脂肪族カルボン酸は、前述した加熱温度で液体となるような融点、または、気体となるような沸点を有する。このため、前述した炭素数の脂肪族カルボン酸の存在下で加熱処理を施すことにより、原料に対して脂肪族カルボン酸が均一に混合した反応系を作ることができる。このような反応系では、触媒のように作用する脂肪族カルボン酸が、環式カルボン酸化合物と接触する機会が多くなる。このため、脂肪族カルボン酸によって環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応を効率よく促進することができる。

[0170] 上記を踏まえると、非固体酸の融点は、350℃以下であるのが好ましく、300℃以下であるのがより好ましい。これにより、加熱処理時に非固体酸が液体または気体になるため、原料と非固体酸との反応系がより均一になる。その結果、脱炭酸反応を特に促進することができる。

[0171] また、非固体酸の沸点は、80℃以上であるのが好ましく、90℃以上350℃以下であるのがより好ましく、100℃以上250℃以下であるのがさらに好ましい。これにより、加熱処理時に非固体酸が気体になる確率が高くなる。その結果、非固体酸は、特に均一系触媒のように作用し、脱炭酸反応を特に促進することができる。

[0172] さらに、製造しようとする環式化合物を蒸発分離によって精製、回収する場合、非固体酸の沸点は、製造しようとする環式化合物の沸点と差があるこ

とが好ましい。具体的には、非固体酸の沸点と環式化合物の沸点との差の絶対値を「沸点差」とするとき、沸点差は、 0°C 超であるのが好ましく、 $10\sim 250^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましく、 $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ であるのがさらに好ましい。沸点差が前記範囲内であれば、蒸発分離における環式化合物の分離性をより高めることができる。つまり、昇温に伴って環式化合物を蒸発させ、回収するとき、非固体酸が環式化合物に不純物として混入するのを抑制することができる。

[0173] なお、沸点差が前記範囲外である場合でも、別の分離処理を追加することにより、環式化合物の精製、回収は可能である。

[0174] また、脂肪族カルボン酸の中でも、飽和脂肪族モノカルボン酸、飽和脂肪族ジカルボン酸が好ましく用いられる。これらは、飽和脂肪酸とも呼ばれ、化学的に安定である。このため、加熱処理において分解や変性等が生じにくい。したがって、脱炭酸反応によって得られる環式化合物の純度を高めやすい。

[0175] 一方、非固体酸の強度は、酸解離定数 pK_a で表される。加熱工程 $S02$ に用いる非固体酸の酸解離定数 pK_a は、特に限定されないが、 5.00 以下であるのが好ましく、 -5.00 以上 4.80 以下であるのがより好ましく、 -4.00 以上 4.50 以下であるのがさらに好ましい。酸解離定数 pK_a が前記範囲内であれば、非固体酸による作用が特に大きくなる。これにより、環式化合物の収率を特に高めることができる。なお、非固体酸の酸解離定数 pK_a は、各非固体酸の 25°C の水溶液についての値である。非固体酸が酸性水素を 2 個以上もっている酸では、酸解離は段階的に起こり、複数の酸解離定数 pK_a を持つ。この場合、最も低い酸解離定数とする。

[0176] 以上のように、本実施形態に係る環式化合物の製造方法は、加熱工程 $S02$ を有する。加熱工程 $S02$ では、環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、非固体酸の存在下で加熱する加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせる。その結果、環式化合物を得る。

[0177] このような製造方法によれば、非固体酸の作用によって脱炭酸反応の効率

が特に高められ、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、加熱工程S O 2で用いる非固体酸は、加熱処理において液体または気体として存在し、原料に含まれる環式カルボン酸化合物と均一に混合されるので、いわゆる均一系触媒のように作用することができる。したがって、従来のような亜臨界水を用いることなく、脱炭酸反応の反応効率を容易に高めることができる。これにより、環式化合物の製造に用いる設備の低コスト化を容易に図ることができる。

[0178] 環式カルボン酸化合物に対する非固体酸の添加量は、特に限定されないが、環式カルボン酸化合物および非固体酸の合計に対する非固体酸の添加濃度が0.1～10.0[mol%]となる量であるのが好ましく、0.4～5.0[mol%]となる量であるのがより好ましく、0.7～3.0[mol%]となる量であるのがさらに好ましい。これにより、環式カルボン酸化合物に対し、必要かつ十分な量の非固体酸が作用する。その結果、環式化合物の収率を十分に高めるとともに、過剰量の非固体酸に伴う弊害、例えば環式化合物の分離性が低下するといった不具合を抑制することができる。

[0179] 加熱工程S O 2を経て得られる環式化合物は、前述した反応式に示すように、環式カルボン酸化合物のカルボキシ基が除去された化合物である。

[0180] 例えば、環式カルボン酸化合物が4-ヒドロキシ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、フェノールである。環式カルボン酸化合物が3,4-ジヒドロキシ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、カテコールである。環式カルボン酸化合物が4-アミノ安息香酸である場合には、製造される環式化合物は、アニリンである。

[0181] このような環式化合物は、例えば、化成品、香料、化粧品、医薬品、農薬等の製品の原材料として特に有用である。このうち、化成品としては、例えば、電気・電子部品用材料、合成繊維用材料、樹脂材料、化学品材料等が挙げられる。原材料には、中間体を含む。

[0182] なお、加熱工程S O 2で用いられる非固体酸は、無機酸と有機酸の双方を含んでいてもよい。この場合、加熱工程S O 2を行っている間で、無機酸と

有機酸とが反応器内に同時に存在している時間があってもよいし、別々に存在している時間があってもよい。

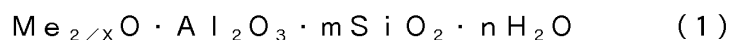
[0183] また、加熱処理は、さらに固体酸の存在下で行うようにしてもよい。すなわち、加熱工程 S O 2 では、非固体酸と固体酸とを併用してもよい。固体酸とは、表面に酸性点を有する固体である。固体酸は、反応物質にプロトンを与えたり、反応物質から電子対を受け取ったりする機能を有する。このような固体酸も、非固体酸と同様、環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応を促進する。

[0184] 非固体酸と固体酸とを併用する場合、非固体酸と固体酸とが反応器内に同時に存在している時間があってもよいし、別々に存在している時間があってもよい。

[0185] 固体酸としては、例えば、ゼオライト、粘土鉱物、陽イオン交換樹脂、活性炭、金属酸化物、金属硫化物、金属塩、複合酸化物、ヘテロポリ酸、水和酸化物、酸素酸担持金属酸化物等が挙げられ、これらのうちの 1 種または 2 種以上を組み合わせ用いられる。

[0186] このうち、固体酸としてはゼオライトが好ましく用いられる。ゼオライトは、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物で構成され、多数の細孔を含む材料である。アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物とは、アルミニウム酸化物とケイ素酸化物とが化学的に複合化した物質を指す。ゼオライトは、耐久性に優れ、再利用が容易であることから、固体酸として有用である。

[0187] アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、下記一般式 (1) で表される。



[0188] 上記式 (1) 中、Me は、ゼオライトの細孔に存在する X 価の陽イオンである。m は、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (シリカアルミナ比) と呼ばれ、2 以上の値をとる。n は、吸着水量を表す。

[0189] ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、7 ~ 500 であるのが好ましく、7 ~ 50 であるのがより好ましく、10 ~ 45 であるのがさらに好ましく、15 ~ 43 であるのが特に好ましい。ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、ゼ

オライト中の Al_2O_3 のモル量に対する、 SiO_2 のモル量の比であって、ゼオライトが固体酸として振る舞うときの酸強度や酸量を表す指標である。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が前記範囲内にある場合、固体酸の作用によって脱炭酸反応の効率が特に高められ、環式化合物の収率を特に高めることができる。

なお、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は、例えば蛍光X線分析等により求めることができる。

[0190] 固体酸が含むゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、 $0.1 \sim 2.5$ $[\text{mmol/g}]$ であるのが好ましく、 $0.4 \sim 2.2$ $[\text{mmol/g}]$ であるのがより好ましく、 $0.8 \sim 1.9$ $[\text{mmol/g}]$ であるのがさらに好ましい。ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、固体酸の性能を左右する。具体的には、酸量が高くなると、固体酸の性能が向上し、環式化合物の収率を高めることができる。また、ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量が前記範囲内にあるとき、環式化合物の純度を高められるため、例えば環式化合物の着色を抑制することができる。これにより、環式化合物を原材料として様々な製品を製造するとき、製品の品質を高めることができる。換言すれば、環式化合物の品質を高めることができる。また、原材料の精製を省略したり、精製工程の工数を減らしたりすることができるので、製品の製造工数を削減することに寄与する。

[0191] NH_3 -TPD法とは、測定対象の試料に対し、 NH_3 ガスを吸着させ、温度を連続的に上昇させることで脱離する NH_3 ガスを測定する評価法である。上述した酸量は、「アンモニア昇温脱離法による固体酸性質測定、固体酸，vol. 42, p. 218 (2000)」に準じた NH_3 -TPD法により測定される値である。

[0192] ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、具体的には、次のようにして測定される。

[0193] まず、試料 0.4 g を 500°C で1時間、真空排気下に静置し、これを前処理とする。1時間の前処理後の試料に対し、室温で、 10 体積%のアンモニアおよび 90 体積%のヘリウムを含む混合ガスを流通させて、試料にアン

モニアを飽和吸着させる。混合ガスを15分間流通した後、混合ガスに代えてヘリウムガスを流通させながら、試料を100℃まで昇温する。昇温後、100℃で5分間、真空排気して、雰囲気中に残存するアンモニアを除去する。残存アンモニアの除去後、流速60 mL/分でヘリウムガスを流通させながら、昇温速度10℃/分で700℃まで昇温する。そして、TCD検出器を使用して、昇温過程で測定されるアンモニア量を測定する。測定したアンモニア量から、試料の単位質量当たりの吸着アンモニア量を算出し、これを酸量 (mmol/g) とする。

[0194] アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、結晶性を有する。そして、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物は、その結晶構造に由来した、規則的に配列した細孔を含むことが多い。

[0195] 固体酸が含むゼオライトの骨格構造は、国際ゼオライト学会によりデータベース化されており、アルファベット大文字3つからなる構造コードで表現される。固体酸が含むゼオライトとしては、例えば、LTA型ゼオライト、FER型ゼオライト、MWW型ゼオライト、MFI型ゼオライト、MOR型ゼオライト、LTL型ゼオライト、FAU型ゼオライト、BEA型ゼオライト等が挙げられる。

[0196] このうち、固体酸は、FER型ゼオライト、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含むことが好ましく、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0197] このような骨格構造を有するゼオライトは、環式カルボン酸化合物の分子サイズに対して適当な直径を持つ細孔が分布した構造を有する。つまり、このような骨格構造を有するゼオライトは、環式カルボン酸化合物が容易に侵入可能な直径（細孔径）を持つ細孔を有し、かつ、十分に多くの細孔を有する構造を有する。このため、このゼオライトを含む固体酸は、脱炭酸反応の促進に大きく寄与し、環式化合物の収率を特に高めることができる。

また、これらの構造コードには、1種または2種以上の結晶形が含まれる

。

[0198] L T A型ゼオライトの結晶形としては、例えば、A型等が挙げられる。F E R型ゼオライトの結晶形としては、例えば、フェリエライト型等が挙げられる。M W W型ゼオライトの結晶形としては、例えば、M C M-22型等が挙げられる。M F I型ゼオライトの結晶形としては、例えば、Z S M-5型等が挙げられる。M O R型ゼオライトの結晶形としては、例えば、モルデナイト型等が挙げられる。L T L型ゼオライトの結晶形としては、例えば、L型等が挙げられる。F A U型ゼオライトの結晶形としては、例えば、X型、Y型、フォージャサイト型等が挙げられる。B E A型ゼオライトの結晶形としては、例えば、ベータ型等が挙げられる。

[0199] 固体酸が含むゼオライトは、特に、フェリエライト型、Z S M-5型、ベータ型およびモルデナイト型のうちの少なくとも1種の結晶形を含むことが好ましく、Z S M-5型、ベータ型およびモルデナイト型のうちの少なくとも1種の結晶形を含むことがより好ましい。

[0200] このような結晶形を含むゼオライトは、固体酸の性能を特に高めるため、純度の高い環式化合物を製造する作用に優れ、例えば環式化合物の着色を抑制することができる。これにより、環式化合物を原材料として様々な製品を製造するとき、製品の品質を高めやすいという効果をもたらす。

[0201] ゼオライトの細孔径は、前述したように、環式カルボン酸化合物の分子サイズに対して最適化されるが、一例として、0.4 nm以上1.5 nm以下であるのが好ましく、0.5 nm以上1.0 nm以下であるのがより好ましく、0.5 nm以上0.8 nm以下であるのがさらに好ましい。細孔径が前記範囲内であれば、環式カルボン酸化合物の分子が、細孔内に侵入しやすくなる。このため、細孔内で生じる脱炭酸反応が特に促進され、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、細孔径が大きすぎることによる弊害としては、例えば、環式カルボン酸化合物より嵩高く大きな分子まで細孔内に通すことになり、ゼオライトの環式カルボン酸に対する形状選択性が悪くなって、環式化合物の収率を低下させることが挙げられる。

- [0202] なお、細孔径が前記下限値を下回ると、一部の種類の環式カルボン酸化合物において、分子が細孔に入りにくくなり、固体酸による脱炭酸反応の促進が阻害されるおそれがある。一方、細孔径が前記上限値を上回ると、環式カルボン酸化合物より嵩高く大きな分子まで細孔内に通すため、脱炭酸反応を促進する機会が減少するおそれがある。
- [0203] なお、細孔径が異なる複数の細孔をゼオライトが有している場合、少なくとも1つの細孔径が前記範囲内であればよい。また、細孔径は、例えば窒素吸着法により測定可能である。
- [0204] 陽イオンは、ゼオライトの骨格構造における負電荷を補償する。陽イオンとしては、例えば、水素イオン、カリウムイオン、ナトリウムイオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。換言すれば、ゼオライトは、水素、カリウム、ナトリウム、アンモニウム等を含むのが好ましい。なお、陽イオンは、上記の他、有機カチオン（テンプレート）であってもよい。
- [0205] また、ゼオライトは、特に水素を含むことが好ましい。水素を含むゼオライトは、特に良好な固体酸として振る舞い、環式化合物の収率を特に高めることができる。また、ゼオライトが水素を含む場合、環式化合物の純度を高めやすいため、例えば環式化合物の着色を抑制することができる。
- [0206] 固体酸中におけるゼオライトの含有率は、60質量%以上100質量%以下であるのが好ましい。これにより、固体酸においてゼオライトが支配的に存在するため、ゼオライトが持つ作用が十分に発揮される。固体酸中には、ゼオライト以外に、例えば、バインダー、成形助剤、水溶性ナトリウム塩等の各種添加剤が添加されていてもよい。
- [0207] バインダーとしては、例えば、粘土、シリカゾル、アルミナ等が挙げられる。
- 成形助剤としては、例えば、セルロース、アルコール、リグニン、スターチ、グァーガム等が挙げられる。
- [0208] 水溶性ナトリウム塩としては、例えば、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムのような無機酸ナトリウム、一般有機カルボン

酸、アミノカーボネート、エーテルカルボン酸塩、ビニル型高分子ナトリウム塩のような有機酸ナトリウム等が挙げられる。

[0209] 固体酸の形態は、特に限定されず、例えば、粉末状、顆粒状、成型体状等の形態をなしている。特に、固定層反応器用の固体酸には、ある程度の大きさに成形されている固体酸が好ましく用いられる。成形された固体酸の形状としては、例えば、球状、タブレット状、ペレット状、リング状、ハニカム状等が挙げられ、流量や圧力に応じて適宜選択される。また、異なる形態の固体酸を組み合わせて用いるようにしてもよい。

[0210] 粉末状または顆粒状をなす固体酸の平均粒子径は、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $2 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。固体酸の平均粒子径が前記範囲内であれば、固体酸の比表面積を十分に大きくするとともに、固体酸の取り扱い性が比較的良好になる。

[0211] なお、固体酸の平均粒子径は、固体酸を顕微鏡で観察したとき、 10 個以上の固体酸について粒子径を平均した値である。

[0212] 原料に対する固体酸の添加量は、特に限定されないが、環式カルボン酸化合物 1.0 mol に対して、固体酸が $0.01 \sim 1.5 \text{ mol}$ となる量であるのが好ましく、 $0.10 \sim 1.0 \text{ mol}$ となる量であるのがより好ましい。これにより、環式カルボン酸化合物に対し、必要かつ十分な量の固体酸が作用する。その結果、環式化合物の収率を十分に高めるとともに、過剰量の固体酸に伴う弊害、例えば、環式化合物の分離性が低下するという不具合を抑制することができる。

[0213] また、流通反応系の反応器の場合、 W/F は、 $0.01 \sim 10000 [\text{g} \cdot \text{h} / \text{mol}]$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 1000 [\text{g} \cdot \text{h} / \text{mol}]$ であることがより好ましい。なお、 W は、反応管内に充填された固体酸質量 (g) であり、 F は、固体酸が充填された層へ流通させる環式カルボン酸化合物の流通速度 (mol / h) である。したがって、 W/F は、反応管内に流れる環式カルボン酸化合物の流通速度に対する充填された固体酸の質量の比である。

[0214] また、ゼオライトの比表面積は、 $100 \sim 1000 \text{ [m}^2/\text{g}]$ であるのが好ましく、 $200 \sim 600 \text{ [m}^2/\text{g}]$ であるのがより好ましい。ゼオライトの比表面積が前記範囲内であれば、ゼオライトに十分な密度の細孔が存在していることになる。このため、環式化合物の収率を特に高めることができる。なお、ゼオライトの比表面積は、例えば、BET法により測定される。

[0215] <第3実施形態>

次に、本発明の環式化合物および本発明の環式化合物の製造方法の第3実施形態について説明する。

以下、本発明の環式化合物および本発明の環式化合物の製造方法の第3実施形態について説明するが、前記第1および第2実施形態と異なる点を中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。

(環式化合物の製造方法)

本実施形態に係る環式化合物の製造方法は、バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理を施すことにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を少なくとも有する。ここでは、一例として、任意の工程である原料調製工程S01と、加熱工程S02と、を有する実施形態について説明する。

[0216] 1. 原料調製工程S01

原料調製工程S01では、バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料を調製する。この工程は、必要に応じて行えばよく、調製済みである場合には省略可能である。

なお、環式カルボン酸化合物は、前述した第1実施形態で説明した化合物である。

[0217] ここで、環式カルボン酸化合物を含む原料は、バイオマス由来の原料である。バイオマスとは、植物由来の有機性資源を指す。具体的には、デンプンやセルロース等の形に変換されて蓄えられた植物体、植物体を食べて成育する動物の体、植物体や動物体を加工してできる製品等が挙げられる。バイオマスを用いることにより、環式カルボン酸化合物の調製に際し、化石資源を

消費することがないため、大気中の二酸化炭素濃度の増加を抑制することができる。このため、カーボンニュートラルに寄与することができる。なお、原料は、化石資源由来の材料とバイオマス由来の材料との混合物であってもよい。

- [0218] バイオマス中の炭素は、環境中と同程度に放射性炭素 ^{14}C を含んでいる。これに対し、化石資源中の炭素は、放射性炭素 ^{14}C をほとんど含んでいない。したがって、バイオマス由来の原料を用いて環式化合物を製造することにより、放射性炭素 ^{14}C を含む環式化合物を製造することができる。このような環式化合物は、廃棄時において大気中の二酸化炭素の増加を抑制するという効果を奏するため、カーボンニュートラルに寄与することができる。なお、放射性炭素 ^{14}C を含む環式化合物については、後に詳述する。
- [0219] バイオマスから環式カルボン酸化合物を含む原料を調製するためには、まず、バイオマスに対して前処理を行う。これにより、バイオマスから、グルコース単位を有するオリゴ糖または多糖類等の混合糖を得る。
- [0220] そして、環式カルボン酸化合物が4-ヒドロキシ安息香酸である場合、例えば、*Biotechnology and Bioengineering* 76巻, 376項、2001年に記載の方法で、混合糖から4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料を得ることができる。具体的には、例えば、細菌または組換え細菌を用い、グルコース等の混合糖を炭素源とした発酵により、4-ヒドロキシ安息香酸を得る。発酵に用いる細菌または組換え細菌は、特に限定されない。
- [0221] なお、4-ヒドロキシ安息香酸が不溶性となる酸解離定数 (pK_a) 付近の弱酸性にて生育可能な微生物を用いて晶析発酵を行い、目的物の4-ヒドロキシ安息香酸を固液分離により取得してもよい。
- [0222] また、発酵により得られたアンモニウム塩型の4-ヒドロキシ安息香酸水溶液に、水に対して不混和性であるアミン溶媒を添加し加熱することにより、アンモニアを除去して4-ヒドロキシ安息香酸のアミン溶液を得てもよい。
- [0223] さらに、4-ヒドロキシ安息香酸をアルコールによってエステル化し、得

られた4-ヒドロキシ安息香酸エステルを蒸留にて精製した後、4-ヒドロキシ安息香酸エステルを加水分解することにより、4-ヒドロキシ安息香酸を生成してもよい。

[0224] 一方、例えば、環式カルボン酸化合物が3,4-ジヒドロキシ安息香酸である場合、組換え細菌を用い、グルコース等の混合糖を炭素源とした発酵により、3,4-ジヒドロキシ安息香酸を含む原料を得る。発酵に用いる組換え細菌は、特に限定されない。

[0225] なお、本工程は、例えばリサイクル等によって生成された、バイオマス由来の原料を用意する工程であってもよい。

[0226] また、環式カルボン酸化合物を含む原料は、環式カルボン酸化合物以外に溶媒を含んでいてもよいし、含んでいなくてもよい。

[0227] このうち、原料は、溶媒を含まないことが好ましい。無溶媒であれば、後述する加熱工程S02における環式カルボン酸化合物の反応速度を高めることができる。また、加熱工程S02において加熱処理に必要な熱量を少なくすることができる。このため、製造効率を特に高めることができる。なお、溶媒を含まないとは、溶媒の含有量が原料全体の1質量%以下である状態をいう。

[0228] 一方、原料が溶媒を含む場合、原料の流動性を高められるため、原料の取り扱い性が良好になるが、溶媒量が多すぎる場合には、加熱工程S02において必要な熱量が多くなる。

[0229] したがって、原料が溶媒を含む場合には、溶媒の含有量が原料全体の1質量%超であり、かつ、環式カルボン酸化合物に対する溶媒の質量比が、150以下であるのが好ましく、15以下であるのがより好ましい。

[0230] 溶媒としては、例えば、水、アルコール、アルキレングリコール、芳香族炭化水素類、エーテル類等が挙げられ、これらのうちの1種の単体もしくは2種以上の混合物、または、これらのうちの少なくとも1種と他の溶媒とを含む混合物、が用いられる。

[0231] アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、

イソプロピルアルコール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等が挙げられる。

[0232] アルキレングリコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。

[0233] 芳香族炭化水素類としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、クメン、メシチレン、ナフタレン、テトラリン、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）等が挙げられる。

[0234] エーテル類としては、例えば、ジフェニルエーテル、ジメチルエーテル等が挙げられる。

[0235] 2. 加熱工程 S O 2

加熱工程 S O 2 では、原料に対し、加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせる。その結果、環式化合物が得られる。

なお、環式カルボン酸化合物の脱炭酸反応は、前述した第 1 実施形態で示した通りである。

[0236] 本工程は、具体的には、次のようにして行う。

まず、環式カルボン酸化合物を含む原料を反応器に入れる。反応器は、原料に変性を生じさせない材料で構成されていれば、特に限定されない。また、反応器は、温度を調整する機能を有するが、圧力を調整する機能も有していてもよい。

[0237] また、反応器内には、必要に応じて、触媒を入れてもよい。触媒としては、例えば、酸、アルカリ、水素、遷移金属化合物等が挙げられる。このうち、酸が好ましく用いられる。酸は、比較的入手が容易であるとともに、様々な形態をとり得るため、触媒効率を高めやすい。

[0238] 酸としては、例えば、固体酸、無機酸、有機酸等が挙げられる。なお、以下の説明では、無機酸および有機酸を「非固体酸」ということがある。

[0239] このうち、固体酸としては、例えば、ゼオライト、粘土鉱物、陽イオン交換樹脂、活性炭、金属酸化物、金属硫化物、金属塩、複合酸化物、ヘテロポリ酸、水和酸化物、酸素酸担持金属酸化物等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ用いられる。

[0240] また、無機酸としては、例えば、硫酸、炭酸、リン酸、硝酸、塩酸等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上の混合物が用いられる。

[0241] さらに、有機酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸（脂肪酸）のような各種カルボン酸およびその誘導体、各種スルホン酸およびその誘導体等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上の混合物が用いられる。また、各種カルボン酸には、モノカルボン酸、ジカルボン酸およびトリカルボン酸を含む。各種スルホン酸には、モノスルホン酸、ジスルホン酸およびトリスルホン酸を含む。誘導体としては、例えば、エステル、アミド、酸無水物、酸塩化物等が挙げられる。

[0242] 脂肪族カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、グリコール酸、乳酸、グルコン酸、ピルビン酸のような飽和脂肪族モノカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸のような不飽和脂肪族モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、酒石酸、 α -ケトグルタル酸、グルタル酸、2-オキソグルタル酸、アジピン酸のような飽和脂肪族ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和脂肪族ジカルボン酸、クエン酸、イソクエン酸、アコニット酸のようなトリカルボン酸等が挙げられる。

[0243] 酸として固体酸を用いる場合、原料に対する固体酸の添加量は、特に限定されないが、環式カルボン酸化合物1.0 molに対して、固体酸が0.01~1.5 molとなる量であるのが好ましく、0.10~1.0 molとなる量であるのがより好ましい。これにより、環式カルボン酸化合物に対し、必要かつ十分な量の触媒が作用する。その結果、環式化合物の収率を十分に高めるとともに、過剰量の触媒に伴う弊害、例えば、環式化合物の分離性

が低下するという不具合を抑制することができる。

[0244] また、酸として非固体酸を用いる場合、原料に対する非固体酸の添加量は、特に限定されないが、環式カルボン酸化合物および非固体酸の合計に対する非固体酸の添加濃度が0.1～10.0[mol%]となる量であるのが好ましく、0.4～5.0[mol%]となる量であるのがより好ましく、0.7～3.0[mol%]となる量であるのがさらに好ましい。これにより、環式カルボン酸化合物に対し、必要かつ十分な量の触媒が作用する。その結果、環式化合物の収率を十分に高めるとともに、過剰量の触媒に伴う弊害、例えば環式化合物の分離性が低下するといった不具合を抑制することができる。

[0245] また、酸として非固体酸を用いる場合、非固体酸の融点は、350℃以下であるのが好ましく、300℃以下であるのがより好ましい。これにより、加熱処理時に非固体酸が液体または気体になるため、原料と非固体酸との反応系がより均一になる。その結果、脱炭酸反応を特に促進することができる。

[0246] さらに、酸として非固体酸を用いる場合、非固体酸の沸点は、80℃以上であるのが好ましく、90℃以上350℃以下であるのがより好ましく、100℃以上250℃以下であるのがさらに好ましい。これにより、加熱処理時に非固体酸が気体になる確率が高くなる。その結果、非固体酸は、特に均一系触媒のように作用し、脱炭酸反応を特に促進することができる。

[0247] なお、製造しようとする環式化合物を蒸発分離によって精製、回収する場合、非固体酸の沸点は、製造しようとする環式化合物の沸点より高いことが好ましい。具体的には、非固体酸の沸点から環式化合物の沸点を引いた差は、0℃超であるのが好ましく、10～250℃であるのがより好ましく、30～200℃であるのがさらに好ましい。沸点差が前記範囲内であれば、蒸発分離における環式化合物の分離性をより高めることができる。つまり、昇温に伴って環式化合物を蒸発させ、回収するとき、非固体酸も一緒に蒸発してしまうのを抑制することができる。

- [0248] なお、沸点差が前記範囲外である場合でも、別の分離処理を追加することにより、環式化合物の精製、回収は可能である。
- [0249] また、反応器には、触媒を先に入れておいてもよく、原料と触媒とを同時にに入れてもよい。また、原料は、環式カルボン酸化合物とともに触媒を含有していてもよい。
- [0250] 次に、反応器内を加熱する加熱処理を施す。これにより、原料に含まれる環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応が生じて、強固な炭素－炭素結合が切断される。その結果、環式化合物が得られる。
- [0251] 加熱処理における温度は、触媒の有無等によっても若干異なるが、好ましくは150～350℃とされ、より好ましくは180～300℃とされ、さらに好ましくは200～290℃とされる。この温度で加熱処理を施すことにより、脱炭酸反応をより促進することができる。これにより、環式化合物を低コストで効率よく製造することができる。
- [0252] なお、加熱温度が前記下限値未満である場合、脱炭酸反応の効率が低下するため、環式化合物の収率が低下するおそれがある。一方、加熱温度が前記上限値超である場合、収率がほとんど上昇しない一方、エネルギー消費量が増加して製造コストが上昇するおそれがある。
- [0253] 加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点に応じて調整するようにしてもよい。加熱温度は、環式カルボン酸化合物の融点より高いことが好ましく、融点より10℃以上高いことがより好ましい。これにより、反応系がより均一になるため、脱炭酸反応がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。
- [0254] 例えば、4－ヒドロキシ安息香酸の融点は、214℃であるため、4－ヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、214℃超350℃以下であるのが好ましく、224℃以上290℃以下であるのがより好ましい。
- [0255] また、3，4－ジヒドロキシ安息香酸の融点は、221℃であるため、3，4－ジヒドロキシ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は

、221℃超350℃以下であるのが好ましく、231℃以上290℃以下であるのがより好ましい。

[0256] 一方、4-アミノ安息香酸の融点は、187℃であるため、4-アミノ安息香酸を含む原料に加熱処理を施す場合の加熱温度は、187℃超350℃以下であるのが好ましく、197℃以上290℃以下であるのがより好ましい。

[0257] また、このような加熱温度での加熱時間は、脱炭酸反応の反応速度やその他の反応条件を考慮して適宜設定されるが、一例として、5分以上24時間以下であるのが好ましく、10分以上12時間以下であるのがより好ましく、30分以上6時間以下であるのがさらに好ましい。

[0258] 加熱処理における反応器内の圧力は、特に限定されず、常圧であっても、常圧未満であっても、常圧超であってもよい。常圧とは、86kPa以上106kPa以下のことをいう。常圧であれば、反応器の耐圧性能を下げるので、反応器を容易に大型化することができる。

[0259] 一方、反応器内の圧力を常圧未満にした場合、脱炭酸反応後に得られる環式化合物の揮発性を高めることができる。これにより、揮発した環式化合物を凝縮することにより、環式化合物を精製することができ、より高純度の環式化合物を製造することができる。

[0260] 具体的な圧力は、0.01気圧(1kPa)以上常圧未満であるのが好ましく、0.1気圧以上0.7気圧(71kPa)未満であるのがより好ましい。なお、加熱処理における圧力が前記下限値未満である場合、原料に含まれる環式カルボン酸化合物の揮発性も高くなり、収率が低下するおそれがある。

[0261] これに対し、反応器内の圧力を常圧超にした場合、反応器内を溶媒の沸点以上の温度にすることができる。これにより、脱炭酸反応がより顕著になる。その結果、環式化合物の収率をより高めることができる。

[0262] 具体的な圧力は、常圧超40MPa以下であるのが好ましく、200kPa以上10MPa以下であるのがより好ましい。これにより、反応器の耐圧

性能を必要以上に高めなくてもよいので、低コスト化を図りやすくなる。

[0263] また、反応器内の雰囲気は、特に限定されず、例えば、空気雰囲気、不活性ガス雰囲気等とされる。このうち、環式化合物の酸化のような副反応を抑制するときには不活性ガス雰囲気を選択すればよい。不活性ガスとしては、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等が挙げられる。

[0264] 反応器は、バッチ式反応器であっても、半バッチ式反応器であっても、連続式反応器であっても、流通反応系の反応器であってもよい。

[0265] また、環式カルボン酸化合物の沸点以上の加熱条件では、環式カルボン酸化合物が気体となるため、反応様式としては、固定層型、移動層型、または、流動層型であるのが好ましい。この中でも反応器の構造が複雑ではなく、また、建設費が相対的に安価である固定層型が特に好ましい。加熱する場合、外部から加熱する管式加熱炉型を利用することができる。

[0266] さらに、反応器は、原料を密閉可能な構造であってもよいし、密閉しない構造であってもよい。また、反応器内で還流させる操作を行うようにしてもよい。これにより、環式化合物の収率や純度を高めることができる。

[0267] また、環式化合物の生成後、必要に応じて、環式化合物を分離する工程や精製する工程を設けるようにしてもよい。

[0268] (環式化合物)

以上のような製造方法により、本実施形態に係る環式化合物が得られる。

[0269] 本実施形態に係る環式化合物は、バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理が施されることにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせて製造された環式化合物である。この環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素 ^{14}C の濃度を100%としたとき、80～100%である。この環式化合物では、単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90～100モル%である。

[0270] このような環式化合物は、単一の分子構造を持つ主成分を高純度に含んでいるため、品質が安定している。このため、様々な用途に適した環式化合物

が得られる。また、環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度が十分に高いため、カーボンニュートラルへの寄与が大きい環式化合物が得られる。なお、品質とは、例えば、融点、沸点、溶解度、外観、呈色のような各種物性が挙げられる。

[0271] また、環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度は、例えば、米国試験材料協会（ASTM）が定めるバイオベース濃度試験規格ASTM D6866-20に基づいて試料中の放射性炭素 ^{14}C の含有量を測定し、その測定結果と、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素 ^{14}C の濃度と、から算出される。なお、この試験規格には、複数の分析法が示されているが、このうち、分析法B（AMS法）が好ましく用いられる。分析法Bには、例えば、NEC社製、加速器質量分析装置ペレトロンAMS等の分析装置が用いられる。

[0272] 単一の分子構造を持つ主成分の比率とは、互いに異なる構造の分子が環式化合物中に含まれているとき、環式化合物において単一の構造を持つ分子（主成分）のモル分率のことをいう。主成分の比率は、例えば、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）法により測定される。

[0273] そして、前述した主成分は、好ましくはバイオマス由来の芳香族化合物である。バイオマス由来の芳香族化合物とは、含まれる炭素原子の全てが放射性炭素 ^{14}C である芳香族化合物を指す。このような化合物を主成分とする環式化合物は、例えば化成品、香料、化粧品、医薬品、農薬等の各種用途において特に有用である。

[0274] バイオマス由来の芳香族化合物の具体例としては、バイオマス由来のフェノール類、バイオマス由来の芳香族アミン類、バイオマス由来の芳香族アルデヒド類、バイオマス由来の芳香族アルコール類、またはこれらの誘導体等が挙げられる。

[0275] バイオマス由来のフェノール類としては、例えば、フェノール（ヒドロキシベンゼン）の他、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノンのようなベンゼンジオール（ジヒドロキシベンゼン）、ヒドロキシノール、フロログル

シノール、ピロガノールのようなベンゼントリオール（トリヒドロキシベンゼン）、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 4-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 3, 6-トリメチルフェノール、2, 4, 6-トリメチルフェノール、5-イソプロピル-2-メチルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-フェニルフェノール、3-ペンタデシルフェノール、3-ペンタデシルフェノールモノエン、3-ペンタデシルフェノールジエン、3-ペンタデシルフェノールトリエン、カテコールモノアルキルエーテル、ヒドロキノンモノアルキルエーテル、4-ヒドロキシフェニル酢酸メチル、1-ナフトール、2-ナフトール、ビスフェノールA、2, 6-ジメトキシフェノール、リグニン、カシューオイル、カルダノール、カルドール、2-メチルカルドール、アナカルド酸等が挙げられる。

[0276] バイオマス由来の芳香族アミン類としては、例えば、アニリン、*o*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*p*-アニシジン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、2, 6-ジエチルアニリン、4-フルオロアニリン、4-クロロアニリン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、*N*-メチルアニリン等が挙げられる。

[0277] バイオマス由来の芳香族アルデヒド類としては、例えば、*p*-アニスアルデヒド、3, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、2, 4-ジメトキシベンズアルデヒド、2, 5-ジメトキシベンズアルデヒド、2, 4, 6-トリメトキシベンズアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、4-ブトキシベンズアルデヒド、4-*t*-ブトキシベンズアルデヒド、4-シクロヘキシルオキシベンズアルデヒド、3, 4-メチレンジオキシベンズアルデヒド、4-(*N*, *N*-ジメチルアミノ)ベンズアルデヒド、4-(*N*, *N*-ジエチルアミノ)ベンズアルデヒド、4-(*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ)ベンズアルデヒド、2-メトキシナフタレン-1-カルバルデヒド、アントラセン-9-カルバルデヒド、1-メトキシアントラセン-9-カルバルデヒド、

ナフタセン-5-カルバルデヒド等が挙げられる。

[0278] バイオマス由来の芳香族アルコール類としては、例えば、ベンジルアルコール（フェニルメタノール）、 β -フェニルエチルアルコール（フェニルエタノール）、ヒドロシンナミルアルコール（フェニルプロパノール）、フェニルブタノール、フェニルペンタノール、フェニルヘキサノール、フェニルオクタノール、フェニルデカンオール、サリチルアルコール、ゲンチシンアルコール、プロトカテクイルアルコール、クミニルアルコール、 α -クミルアルコール、シンナミルアルコール、ベンズヒドリルアルコール、トリチルアルコール、ヒドロベンゾイン、ベンゾピナコール、フタリルアルコール、イソフタリルアルコール、テレフタリルアルコール等が挙げられる。

[0279] また、誘導体としては、例えば、塩、水和物、溶媒和物等が挙げられる。

なお、環式化合物には、主成分以外に、不純物としての非バイオマス由来の化合物やその他の成分が含まれていてもよい。

[0280] また、本実施形態に係る環式化合物の製造方法は、加熱工程S02を有する。加熱工程S02では、バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理を施す。これにより、環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、放射性炭素 ^{14}C を含む環式化合物を得る。この環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素 ^{14}C の濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素 ^{14}C の濃度を100%としたとき、80~100%である。この環式化合物では、単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90~100モル%である。

[0281] このような製造方法によれば、上記のような単一の分子構造を持つ主成分の比率が高く、かつ、放射性炭素 ^{14}C の濃度が高い環式化合物を製造することができる。つまり、本実施形態に係る環式化合物の製造方法によれば、カーボンニュートラルへの寄与が大きく、かつ、品質が安定している環式化合物を製造することができる。

[0282] 以上、本発明の環式化合物および環式化合物の製造方法を実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれらに限定されない。

[0283] 例えば、本発明の環式化合物の製造方法は、前記各実施形態に任意の工程が付加されてもよい。

実施例

[0284] 次に、本発明の具体的実施例について説明する。

3. 環式化合物（フェノール）の製造

3. 1. 実施例 1 A

まず、環式カルボン酸化合物として、バイオマス由来の4-ヒドロキシ安息香酸からなる原料を用意した。この原料は、無溶媒であり、常温で固体状であった。

[0285] 次に、原料0.05 gおよび触媒0.05 gを密閉式の反応器に仕込み、230℃で30分間の加熱処理を施した。これにより、環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。なお、触媒には、表1に示す特性を有するゼオライトを使用した。表1中の「-」は、データがないことを示す。

[0286] 3. 2. 実施例 2 A～15 A

表1に示す特性を有する触媒に変更した以外は、実施例1 Aと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0287] 3. 3. 実施例 16 A

原料に0.3 gの溶媒（ジフェニルエーテル）を追加した以外は、実施例4 Aと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0288] 3. 4. 実施例 17 A

原料に0.5 gの溶媒（ジフェニルエーテル）を追加した以外は、実施例9 Aと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0289] 3. 5. 比較例 1 A～4 A

表1に示す特性を有する触媒に変更した以外は、実施例1 Aと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0290] 3. 6. 比較例 5 A

触媒を使用しなかったこと以外は、実施例1 Aと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得ることを試みた。

[0291] 4. 環式化合物（フェノール）の評価

4. 1. 環式化合物の収率

3. で得られた反応物について、高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製「LaChrom Elite」、分析用カラム：ジールサイエンス株式会社製「Inertsil ODS-4」）で分析を行った。次に、仕込みの環式カルボン酸化合物のモル量、および、生成した環式化合物のモル量を算出した。そして、以下の式に基づいて、環式化合物の収率を算出した。

[0292] 環式化合物の収率（％）＝生成した環式化合物のモル量／仕込みの環式カルボン酸化合物のモル量×100

算出結果を表1に示す。

[0293] 4. 2. 環式化合物の着色

3. で得られた反応物について、着色を目視することにより、環式化合物の着色の程度を観察した。そして、観察結果を以下の評価基準に照らして評価した。

[0294] A：着色なし

B：着色が少ない

C：着色がやや多い（Bより多く、Dより少ない）

D：一部で着色が多い

E：全体で着色が多い

以下の評価結果を表1に示す。

[0295] 4. 3. 総合評価

上述した収率および着色について、図2に示す評価基準に照らして総合評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0296] 図2は、各実施例および各比較例で製造した環式化合物の収率および着色の程度を総合評価するときの評価基準を表す図である。図2に示す評価基準は、環式化合物の収率および着色の程度の双方に基づいて、4段階に分かれている。そして、この評価基準では、Aが最も総合評価が高く、次いで、B

が高く、Dが最も低い。各実施例および各比較例で製造した環式化合物の収率および着色の程度を、図2に示す評価基準に当てはめることにより、各実施例および各比較例における環式化合物の製造について総合評価を行った。

[0297] [表1]

表1

	環式化合物の製造条件										環式化合物の 評価結果					
	原料		触媒								加熱 温度	収率	着色	総合 評価		
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	NH ₃ - TPD による 酸量	陽イ オン	細孔 径	ゼオラ イトの 結晶形	結晶形 が属する 構造 コード							
	—	—	—	—	mmol/g	—	nm	—	—	℃					%	—
実施例 1A	4- ヒドロキシ 安息香酸	なし	ゼオ ライト	18	2.8	NH ₄ ⁺	0.46	フェリエ ライト型	FER	230	12	A	C			
実施例 2A				18	—	K ⁺					14	A	C			
実施例 3A				23	—	NH ₄ ⁺	0.58	ZSM -5型	MFI		26	A	B			
実施例 4A				24	1.8	H ⁺					65	B	A			
実施例 5A				40	1.3	H ⁺	46	B	A							
実施例 6A				18	—	有機	0.65	ベータ 型	BEA		21	A	C			
実施例 7A				28	1.2	H ⁺					81	D	B			
実施例 8A				40	0.5	H ⁺	74	B	A							
実施例 9A				40	0.8	H ⁺	87	C	A							
実施例 10A				500	—	H ⁺	44	B	B							
実施例 11A				18	—	Na ⁺	0.7	モルデ ナイト 型	MOR		26	A	B			
実施例 12A				15	2.0	H ⁺					26	C	C			
実施例 13A				18	0.7	H ⁺	40	B	B							
比較例 1A				8.1	—	K ⁺	0.8	L型	LTL		15	C	D			
実施例 14A				25	—	NH ₄ ⁺	0.9	Y型	FAU		15	A	C			
比較例 2A				5.5	—	Na ⁺					43	D	D			
比較例 3A				5.5	0.7	H ⁺	9	A	D							
実施例 15A				14.9	0.1	H ⁺	17	A	C							
比較例 4A				600	<0.1	H ⁺	5	A	D							
実施例 16A				あり	なし	触媒なし	24	1.8	H ⁺		0.58	ZSM -5型	MFI	55	B	A
実施例 17A							40	0.8	H ⁺		0.65	ベータ 型	BEA	75	C	A
比較例 5A		なし	なし	触媒なし	9	A	D									

[0298] 表1および図2から明らかなように、各実施例では、各比較例に比べて、総合評価が高いため、高い収率で着色の少ない環式化合物を製造することができた。各実施例では、いずれも、触媒に含まれるゼオライトのSiO₂/Al₂O₃比が所定の範囲内に収まっている。このことから、SiO₂/Al₂O₃

比が所定の範囲内にあるゼオライトを触媒として用いることにより、高品質の環式化合物を高収率で製造可能であることが明らかとなった。

[0299] また、ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量が所定の範囲内にある場合、ゼオライトが水素を含む場合、ゼオライトの骨格構造が所定の結晶形を有する場合等には、収率または着色のいずれかが特に良好になることがわかった。

[0300] なお、表1には示していないが、加熱処理の温度を 180°C 、 200°C 、 250°C に変更して上記と同様の試験を行ったところ、上記と同様の傾向を示す評価結果が得られた。

[0301] 5. 環式化合物（カテコールまたはアニリン）の製造

5. 1. 実施例18A、19A

環式カルボン酸化合物を3, 4-ジヒドロキシ安息香酸に変更した以外は、実施例1Aと同様にして環式化合物であるカテコールを含む反応物を得た。

[0302] 5. 2. 比較例6A、7A

環式カルボン酸化合物を3, 4-ジヒドロキシ安息香酸に変更した以外は、比較例1Aと同様にして環式化合物であるカテコールを含む反応物を得た。

[0303] 5. 3. 実施例20A、21A

環式カルボン酸化合物を4-アミノ安息香酸に変更した以外は、実施例1Aと同様にして環式化合物であるアニリンを含む反応物を得た。

[0304] 5. 4. 比較例8A、9A

環式カルボン酸化合物を4-アミノ安息香酸に変更した以外は、比較例1Aと同様にして環式化合物であるアニリンを含む反応物を得た。

[0305] 6. 環式化合物（カテコールまたはアニリン）の評価

6. 1. 環式化合物の収率

5. で得られた反応物について、4. と同様にして、環式化合物の収率を算出した。算出結果を表2および表3に示す。

[0306] 6. 2. 環式化合物の着色

5. で得られた反応物について、4. と同様にして、環式化合物の着色を評価した。評価結果を表2および表3に示す。

[0307] 6. 3. 総合評価

上述した収率および着色について、4. と同様にして総合評価を行った。評価結果を表2および表3に示す。

[0308] [表2]

表2

	環式化合物の製造条件										環式化合物の 評価結果			
	原料		触媒							加熱 温度	収率	着色	総合 評価	
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	NH ₄ ⁺ TPD による 酸量	陽イ オン	細孔 径	ゼオラ イトの 結晶形	結晶形 が属する 構造 コード					
	—	—	—	—	mmol/g	—	nm	—	—	℃	%	—	—	
実施例 18A	3,4- ジヒドロキシ 安息香酸	なし	ゼオ ライト	24	1.8	H ⁺	0.58	ZSM -5型	MFI	190	30	B	B	
実施例 19A				40	0.8	H ⁺	0.65	ベータ 型	BEA		40	B	B	
比較例 6A				5.5	0.7	H ⁺	0.9	Y型	FAU		8	A	D	
比較例 7A				600	<0.1	H ⁺					4	B	D	

[0309] [表3]

表3

	環式化合物の製造条件									環式化合物の 評価結果				
	原料		結核							加熱 温度	収率	着色	総合 評価	
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	NH ₄ ⁺ TPD による 酸量	陽イ オン	細孔 径	ゼオラ イトの 結晶形	結晶形 が属する 構造 コード					
	—	—	—	—	mmol/g	—	nm	—	—	℃	%	—	—	
実施例 20A	4- アミノ 安息香酸	なし	ゼオ ライト	24	1.8	H ⁺	0.58	ZSM -5型	MFI	220	55	B	A	
実施例 21A				40	0.8	H ⁺	0.65	ベータ 型	BEA		75	B	A	
比較例 8A				5.5	0.7	H ⁺	0.9	Y型	FAU		7	A	D	
比較例 9A				600	<0.1	H ⁺					3	B	D	

[0310] 表2および表3から明らかなように、原料に含まれる環式カルボン酸化合

物を変更した場合でも、各実施例では、各比較例に比べて、高い収率で高品質の環式化合物を製造することができた。

[0311] 7. 非固体酸を用いた環式化合物（フェノール）の製造

7. 1. 実施例 1 B

まず、環式カルボン酸化合物として、バイオマス由来の4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料を用意した。この原料は、無溶媒であり、常温で固体状であった。

[0312] 次に、原料0.05gおよび非固体酸を密閉式の反応器に仕込み、反応器内の初期の圧力を常圧（100kPa）とし、230℃で30分間の加熱処理を施した。これにより、環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。なお、非固体酸には、表4に示すものを使用した。

[0313] 7. 2. 実施例 2 B～12 B

表4に示す特性を有する非固体酸に変更した以外は、実施例1Bと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0314] 7. 3. 実施例 13 B

原料に0.3gの溶媒（ジフェニルエーテル）を追加した以外は、実施例7Bと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0315] 7. 4. 実施例 14 B

原料に0.5gの溶媒（ジフェニルエーテル）を追加した以外は、実施例8Bと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0316] 7. 5. 比較例 1 B

非固体酸を使用しなかったこと以外は、実施例1Bと同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0317] 8. 非固体酸を用いて製造した環式化合物（フェノール）の評価

8. 1. 環式化合物の収率

7. で得られた反応物について、高速液体クロマトグラフ（株式会社日立ハイテクノロジーズ製「LaChrom Elite」、分析用カラム：ジーエルサイエンス株式会社製「Inertsil ODS-4」）で分析を

行った。次に、仕込みの環式カルボン酸化合物のモル量、および、生成した環式化合物のモル量を算出した。そして、以下の式に基づいて、環式化合物の収率を算出した。

[0318] 環式化合物の収率 (%) = 生成した環式化合物のモル量 / 仕込みの環式カルボン酸化合物のモル量 × 100

算出結果を表4に示す。

[0319] 8. 2. 環式化合物の分離性

7. で得られた反応物について、環式化合物（フェノール）の純度を測定した。そして、測定結果を以下の評価基準に照らすことにより、環式化合物の分離性を評価した。

[0320] A : 環式化合物の純度が特に高い

B : 環式化合物の純度がやや高い

C : 環式化合物の純度がやや低い

D : 環式化合物の純度が特に低い

以上の評価結果を表4に示す。

[0321] 8. 3. 環式化合物の着色

7. で得られた反応物について、着色を目視することにより、環式化合物の着色の程度を観察した。そして、観察結果を以下の評価基準に照らして評価した。

[0322] A : 着色なし

B : 着色が少ない

C : 着色がやや多い (Bより多く、Dより少ない)

D : 一部で着色が多い

E : 全体で着色が多い

以上の評価結果を表4に示す。

[0323] 8. 4. 総合評価

上述した収率、分離性および着色について、以下の評価基準に照らして総合評価を行った。評価結果を表4に示す。

[0324] A：収率が比較例1Bよりも高く（差が2％以上）、かつ、分離性および着色の双方がB評価以上である

B：収率が比較例1Bよりも高く（差が2％以上）、かつ、分離性または着色の一方がC評価であり、他方がB評価以上である

C：収率が比較例1Bよりも高く（差が2％未満）、かつ、分離性および着色の双方がC評価以上である

D：収率が比較例1Bと同じかそれ以下である

以上の評価結果を表4に示す。

[0325] [表4]

表4

	環式化合物の製造条件									環式化合物の 評価結果				
	原料		非固体酸							加熱 温度 ℃	収率 %	分離性 —	着色 —	総合 評価 —
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類		添加 濃度 mol%	酸解離 定数 pKa	沸点 ℃	環式 化合物 との 沸点差 ℃						
—	—	—	—	mol%	—	℃	℃	℃	%	—	—	—		
実施例 1B	4- ヒドロキシ 安息香酸	なし	無機酸	硫酸	0.5	~3	337	158	230	10	A	C	C	
実施例 2B					1.0	~3	337	158		20	A	C	B	
実施例 3B					2.0	~3	337	158		40	A	C	B	
実施例 4B			有機酸	ギ酸	0.5	3.75	101	80		10	B	A	C	
実施例 5B					1.0	3.75	101	80		12	B	A	A	
実施例 6B					2.0	3.75	101	80		12	B	A	A	
実施例 7B			コハク 酸		0.5	4.2	235	54		10	B	A	C	
実施例 8B					1.0	4.2	235	54		11	B	A	A	
実施例 9B					2.0	4.2	235	54		11	B	A	A	
実施例 10B			ビバル 酸		0.5	5.01	164	17		10	C	A	C	
実施例 11B					1.0	5.01	164	17		10	C	A	C	
実施例 12B					2.0	5.01	164	17		10	C	A	C	
実施例 13B		あり	コハク 酸	0.5	4.2	235	54	10		B	A	C		
実施例 14B				1.0	4.2	235	54	11		B	A	A		
比較例 1B	なし	非固体酸の添加なし								2	~	A	D	

[0326] 表4から明らかなように、各実施例では、比較例1Bに比べて、高い収率

で環式化合物を製造することができた。また、一部の実施例では、環式化合物の分離性や着色の程度が良好であった。

[0327] なお、表4には示していないが、加熱処理の温度を180℃、200℃、250℃に変更して上記と同様の試験を行ったところ、上記と同様の傾向を示す評価結果が得られた。

[0328] 9. 非固体酸を用いた環式化合物（カテコールまたはアニリン）の製造

9. 1. 実施例15B～17B

環式カルボン酸化合物を3, 4-ジヒドロキシ安息香酸に変更するとともに、加熱温度を190℃とした以外は、実施例1B～3Bと同様にして環式化合物であるカテコールを含む反応物を得た。

[0329] 9. 2. 比較例2B

環式カルボン酸化合物を3, 4-ジヒドロキシ安息香酸に変更するとともに、加熱温度を190℃とした以外は、比較例1Bと同様にして環式化合物であるカテコールを含む反応物を得た。

[0330] 9. 3. 実施例18B～20B

環式カルボン酸化合物を4-アミノ安息香酸に変更した以外は、実施例7B～9Bと同様にして環式化合物であるアニリンを含む反応物を得た。

[0331] 9. 4. 比較例3B

環式カルボン酸化合物を4-アミノ安息香酸に変更した以外は、比較例1Bと同様にして環式化合物であるアニリンを含む反応物を得た。

[0332] 10. 非固体酸を用いて製造した環式化合物（カテコールまたはアニリン）の評価

10. 1. 環式化合物の収率

9. で得られた反応物について、8. と同様にして、環式化合物の収率を算出した。算出結果を表5および表6に示す。

[0333] 10. 2. 環式化合物の分離性

9. で得られた反応物について、8. と同様にして、環式化合物の純度を測定し、それに基づいて分離性を評価した。評価結果を表5および表6に示す。

す。

[0334] 10. 3. 環式化合物の着色

9. で得られた反応物について、8. と同様にして、環式化合物の着色を評価した。評価結果を表5および表6に示す。

[0335] 10. 4. 総合評価

上述した収率、分離性および着色の程度について、8. と同様にして総合評価を行った。評価結果を表5および表6に示す。なお、総合評価の評価基準には、8. で使用した評価基準中の比較例1Bを比較例2B、3Bに置き換えたものを用いた。

[0336] [表5]

表5

	環式化合物の製造条件									環式化合物の 評価結果			
	原料		非固体酸						加熱 温度 ℃	収率 分離性 着色 総合 評価			
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類		添加 濃度	酸解離 定数 pKa	沸点	環式 化合物 との 沸点差					
—	—	—	—	mol%	—	℃	℃	℃	%	—	—	—	
実施例 15B	3、4- ジヒドロキシ 安息香酸	なし	無機酸	硫酸	0.5	4.2	337	92	190	12	B	C	B
実施例 16B					1.0	4.2	337	92		13	B	C	B
実施例 17B					2.0	4.2	337	92		13	B	C	B
比較例 2B					非固体酸の添加なし							8	—

[0337]

[表6]

表 6

	環式化合物の製造条件								環式化合物の 評価結果				
	原料		非固体酸						加熱 温度	収率	分離性	着色	総合 評価
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類		添加 濃度	酸解離 定数 pKa	沸点	環式 化合物 との 沸点差					
—	—	—	—	mol%	—	℃	℃	℃	%	—	—	—	
実施例 18B	4- アミノ 安息香酸	なし	有機酸	コハク 酸	0.5	4.2	235	51	240	11	B	A	A
実施例 19B					1.0	4.2	235	51		12	B	A	A
実施例 20B					2.0	4.2	235	51		13	B	A	A
比較例 3B					非固体酸の添加なし						2	~	A

[0338] 表 5 および表 6 から明らかなように、原料に含まれる環式カルボン酸化合物を変更した場合でも、各実施例では、各比較例に比べて、高い収率で環式化合物を製造することができた。

[0339] 1 1. 非固体酸と固体酸とを併用した環式化合物（フェノール）の製造
1 1. 1. 実施例 2 1 B

実施例 1 B で得た反応物 0. 0 5 g と、固体酸 0. 0 1 g と、を密閉式の反応器に仕込み、反応器内の初期の圧力を常圧（1 0 0 k P a）とし、2 3 0℃で 1 5 分間の加熱処理を施した。これにより、環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。なお、固体酸には、表 7 に示すものを使用した。

[0340] 1 1. 2. 実施例 2 2 B～3 8 B

表 7 に示す特性を有する固体酸に変更した以外は、実施例 2 1 B と同様にして環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0341] 1 1. 3. 実施例 3 9 B

実施例 7 B で得た反応物 0. 0 5 g を用いるようにした以外は、実施例 2 1 B と同様にして、環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。なお、固体酸には、表 8 に示すものを使用した。

[0342] 1 1. 4. 実施例 4 0 B～5 6 B

表 8 に示す特性を有する固体酸に変更した以外は、実施例 3 9 B と同様

して環式化合物であるフェノールを含む反応物を得た。

[0343] 12. 非固体酸と固体酸とを併用して製造した環式化合物（フェノール）

の評価

11. で得られた反応物について、8. と同様にして、環式化合物の収率を算出した。算出結果を表7 および表8 に示す。

[0344] [表7]

表7

	環式化合物の製造条件										環式化合物の 評価結果	
	原料		非固体酸	固体酸						加熱 温度	収率	収率の 上昇幅
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類	種類	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	NH ₄ ⁺ TPD による 酸量	陽イ オン	細孔 径	ゼオラ イトの 結晶形			
	—	—	—	—	—	mmol/g	—	nm	—	℃	%	%
実施例 21B	4- ヒドロキシ 安息香酸	なし	硫酸	ゼオ ライト	18	2.6	NH ₄ ⁺	0.48	フェリエ ライト型	230	11	1
実施例 22B					18	—	K ⁺				12	2
実施例 23B					23	—	NH ₄ ⁺	0.58	ZSM -5型		19	9
実施例 24B					24	1.8	H ⁺				41	31
実施例 25B					40	1.3	H ⁺				30	20
実施例 26B					18	—	有機	0.65	ベータ 型		16	6
実施例 27B					28	1.2	H ⁺				50	40
実施例 28B					40	0.5	H ⁺				46	36
実施例 29B					40	0.8	H ⁺	0.7	モルデ ナイト 型		53	43
実施例 30B					500	—	H ⁺				29	19
実施例 31B					18	—	Na ⁺				19	9
実施例 32B					15	2.0	H ⁺	0.8	L型		19	9
実施例 33B					18	0.7	H ⁺				27	17
実施例 34B					6.1	—	K ⁺	0.8	L型		13	3
実施例 35B					25	—	NH ₄ ⁺	0.9	Y型		13	3
実施例 36B					5.5	0.7	H ⁺				11	1
実施例 37B					14.9	0.1	H ⁺				14	4
実施例 38B					600	<0.1	H ⁺				11	1

[0345] [表8]

表 8

	環式化合物の製造条件										環式化合物の 評価結果	
	原料		非固体酸	固体酸					加熱 温度			
	環式 カルボン酸 化合物	溶媒	種類	種類	SiO ₂ / Al ₂ O ₃ 比	NH ₂ - TPD による 酸量	陽イ オン	細孔 径		ゼオラ イトの 結晶形		
	—	—	—	—	—	mmol/g	—	nm	—	℃	%	%
実施例 39B	4- ヒドロキシ 安息香酸	なし	コハク 酸	ゼオ ライト	18	2.6	NH ₄ ⁺	0.48	フェリエ ライト型	230	11	1
実施例 40B					18	—	K ⁺				12	2
実施例 41B					23	—	NH ₄ ⁺	0.58	ZSM -5型		18	8
実施例 42B					24	1.8	H ⁺				39	29
実施例 43B					40	1.3	H ⁺	29	19			
実施例 44B					18	—	有機	0.55	ベータ 型		16	6
実施例 45B					26	1.2	H ⁺				48	38
実施例 46B					40	0.5	H ⁺				44	34
実施例 47B					40	0.8	H ⁺				51	41
実施例 48B					500	—	H ⁺				28	18
実施例 49B					18	—	Na ⁺	0.7	モルデ ナイト 型		18	8
実施例 50B					15	2.0	H ⁺				18	8
実施例 51B					18	0.7	H ⁺				26	16
実施例 52B					6.1	—	K ⁺	0.8	L型		13	3
実施例 53B					25	—	NH ₄ ⁺	0.9	Y型		13	3
実施例 54B					5.5	0.7	H ⁺				11	1
実施例 55B					14.9	0.1	H ⁺				14	4
実施例 56B					600	<0.1	H ⁺				11	1

[0346] 表 7 および表 8 から明らかなように、非固体酸の存在下で環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、製造した反応物に対し、さらに、固体酸の存在下で加熱処理を施したところ、収率のさらなる上昇が認められた。具体的には、実施例 1 B、7 B では、フェノールの収率が 10% であった。これらに対し、固体酸の存在下で加熱処理を施したところ、収率をさらに上昇さ

せることができた。この結果から、非固体酸と固体酸とを併用することで、脱炭酸反応を特に促進させることができ、収率をさらに高められることが裏付けられた。

[0347] なお、上記の実施例は、非固体酸（無機酸や有機酸）の存在下で製造した反応物について、さらに固体酸の存在下で加熱処理を施す例であるが、非固体酸と固体酸とを一緒に反応器に入れ、加熱処理を施す例についても、実験を行った。実験結果は、各表には示していないが、いずれも、表7および表8と同様の傾向を示す結果となった。したがって、非固体酸と固体酸とを併用する場合、時間的にずらして用いるようにしてもよく、時間的に重ねて用いるようにしてもよいことが裏付けられた。

[0348] 13. 環式化合物の製造

13. 1. 実施例1C

まず、環式カルボン酸化合物として、バイオマス由来の4-ヒドロキシ安息香酸を含む原料を用意した。この原料は、無溶媒であり、常温で固体状であった。

[0349] 次に、原料を密閉式の反応器に仕込み、反応器内の圧力を常圧（100 kPa）とし、300℃で1時間の加熱還流処理を施した。

[0350] その後、反応器内の温度を180℃にして、還流処理を止め、20 kPaまで減圧して、バイオマス由来の芳香族化合物であるフェノールを主成分とする環式化合物を蒸留回収した。

[0351] 13. 2. 実施例2C

環式カルボン酸化合物をバイオマス由来の3,4-ジヒドロキシ安息香酸に変更した以外は、実施例1Cと同様にして、バイオマス由来の芳香族化合物であるカテコールを主成分とする環式化合物を蒸留回収した。

[0352] 13. 3. 実施例3C

環式カルボン酸化合物をバイオマス由来の4-アミノ安息香酸に変更した以外は、実施例1Cと同様にして、バイオマス由来の芳香族化合物であるアニリンを主成分とする環式化合物を蒸留回収した。

[0353] 13. 4. 比較例 1 C

環式カルボン酸化合物として、化石資源由来の4-ヒドロキシ安息香酸の市販されている試薬を用意した。この試薬は、無溶媒であり、常温で固体状であった。この試薬を原料として用いるようにした以外は、実施例 1 Cと同様にして、化石資源由来の芳香族化合物であるフェノールを主成分とする環式化合物を蒸留回収した。

[0354] 13. 5. 比較例 2 C

化石資源由来の芳香族化合物として市販されているフェノールの試薬を用意し、これを比較例 2 の環式化合物とした。

[0355] 13. 6. 比較例 3 C

バイオマス由来の芳香族化合物として市販されているリグニンの試薬を用意し、これを比較例 3 C の環式化合物とした。なお、リグニンは、2, 6-ジメトキシフェノールを最も高い比率で含むフェノール類である。

[0356] 13. 7. 比較例 4 C

バイオマス由来の芳香族化合物として市販されているカシューオイルの試薬を用意し、これを比較例 4 C の環式化合物とした。なお、カシューオイルは、3-ペンタデシルフェノールトリエンを最も高い比率で含むフェノール類である。

[0357] 以上の各実施例および各比較例で用いた原料の属性、および、その原料から製造された環式化合物の属性について、表 9 に示す。

[0358] 14. 環式化合物の評価

14. 1. 放射性炭素¹⁴Cの濃度

回収または用意した環式化合物について、米国試験材料協会 (ASTM) が定めるバイオベース濃度試験規格 ASTM D 6866-20 に基づき、全炭素原子中における放射性炭素¹⁴Cの含有量を測定した。そして、その測定結果と、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素¹⁴Cの濃度とから、回収または用意した環式化合物の1950年時点の循環炭素中の放射性炭素¹⁴Cの濃度を100%としたときの全炭素原子中における放射性炭素¹⁴Cの濃

度を算出した。算出結果を表9に示す。

[0359] 14. 2. 主成分の比率

回収または用意した環式化合物について、以下に示す熱分解ガスクロマトグラフ質量分析により得られたトータルイオンクロマトグラムにより、主成分の比率を測定した。測定結果を表9に示す。

[0360] ・分析装置

熱分解装置：フロンティア・ラボ社製、PY-2020D

GC：アジレント・テクノロジー社製、HP6890

MS：アジレント・テクノロジー社製、HP5973

[0361] ・分析条件

熱分解温度：500℃

GCオープン温度：40℃（2分間保持）→20℃/分→320℃（5分間保持）

MSインターフェイス温度：300℃

カラム：キャピラリカラムUltra ALLOY-5（長さ30m、内径0.25mm、膜厚0.25μm）

注入方法：スプリット法（スプリット比50：1）

注入口温度：300℃

キャリアガス：He

キャリアガス流量：1.2mL/分

MSイオン化方法：EI（電子衝撃）法

MS検出質量範囲：m/z = 29～550

[0362] 14. 3. カーボンニュートラルへの寄与

回収または用意した環式化合物について、カーボンニュートラルへの寄与の程度を、以下の評価基準に照らして評価した。

[0363] A：カーボンニュートラルへの寄与が大きい

B：カーボンニュートラルへの寄与が小さい

評価結果を表9に示す。

[0364] 14. 4. 品質の安定性

回収または用意した環式化合物について、品質の安定性を、以下の評価基準に照らして評価した。

[0365] A : 品質が安定している

B : 品質が不安定である

評価結果を表9に示す。

[0366] [表9]

表9

			実施例1C	実施例2C	実施例3C	比較例1C	比較例2C	比較例3C	比較例4C
原料	環式カルボン酸化合物	—	4-ヒドロキシ安息香酸	3,4-ジヒドロキシ安息香酸	4-アミノ安息香酸	4-ヒドロキシ安息香酸	—	—	—
	原料の由来	—	バイオマス由来	バイオマス由来	バイオマス由来	化石資源由来	—	—	—
環式化合物	放射性炭素 ¹⁴ Cの濃度	%	100	100	100	0	0	100	100
	主成分	—	フェノール	カテコール	アニリン	フェノール	フェノール	2,6-ジメトキシフェノール	3-ベンタデシルフェノールトリエン
	主成分の比率	モル%	98.6	99.4	97.8	98.9	99.8	8.86	40.7
	主成分の由来	—	バイオマス由来	バイオマス由来	バイオマス由来	化石資源由来	化石資源由来	バイオマス由来	バイオマス由来
	製造方法	—	脱炭酸	脱炭酸	脱炭酸	脱炭酸	試薬	試薬	試薬
評価結果	カーボンニュートラルへの寄与	—	A	A	A	B	B	A	A
	品質の安定性	—	A	A	A	A	A	B	B

[0367] 表9に示すように、バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料から製造された各実施例の環式化合物は、放射性炭素¹⁴Cの濃度が十分に高く、かつ、単一の分子構造を持つ主成分の比率が十分に高かった。また、このような環式化合物は、カーボンニュートラルへの寄与が大きく、かつ、品質が安定しているという評価が得られた。よって、このような環式化合物を原料として用いることにより、製品に高い付加価値を付与し得ると認められる。

[0368] 一方、比較例 1 C、2 C の環式化合物は、化石資源由来の原料を用いて製造されたもの、または、化石資源由来の試薬である。このため、比較例 1 C、2 C の環式化合物は、放射性炭素¹⁴C の濃度が低く、カーボンニュートラルへの寄与が小さかった。

[0369] また、比較例 3 C、4 C の環式化合物は、バイオマス由来の試薬であるものの、様々な化合物が混ざり合ったものであるため、主成分の比率が低かった。このため、比較例 3 C、4 C の環式化合物は、品質の安定性が高いとはいえない。

産業上の利用可能性

[0370] 本発明によれば、環式カルボン酸化合物から高い収率で高品質の環式化合物を製造することができる。また、本発明の別の実施形態によれば、カーボンニュートラルへの寄与が大きく、かつ、品質が安定している環式化合物が得られる。さらに、本発明の別の実施形態によれば、上記の環式化合物を製造することができる。したがって、本発明は、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0371] S O 1 原料調製工程
S O 2 加熱工程

請求の範囲

- [請求項1] 環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、触媒下で加熱する加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、
- 前記触媒は、アルミニウム・ケイ素含有複合酸化物で構成されるゼオライトを含み、
- 前記ゼオライトの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比が、7～500であることを特徴とする環式化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記ゼオライトの NH_3 -TPD法による酸量は、0.1～2.5 [mmol/g] である請求項1に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記触媒は、FER型ゼオライト、MFI型ゼオライト、BEA型ゼオライトおよびMOR型ゼオライトのうちの少なくとも1種を含む請求項1または2に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記ゼオライトの細孔径は、0.4 nm以上1.5 nm以下である請求項1または2に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記ゼオライトは、水素を含む請求項1または2に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項6] 環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、非固体酸の存在下で加熱する加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、
- 前記非固体酸の酸解離定数 pK_a は、5.00以下であることを特徴とする環式化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記非固体酸は、無機酸を含む請求項6に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記非固体酸は、有機酸を含む請求項6または7に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項9] 前記有機酸は、脂肪族カルボン酸またはその誘導体である請求項8に記載の環式化合物の製造方法。

- [請求項10] 前記加熱処理をさらに固体酸の存在下で行う請求項6に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項11] 前記加熱処理の温度は、150～350℃である請求項6または7に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項12] 前記原料は、溶媒を含まない請求項1または6に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項13] 前記環式カルボン酸化合物は、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、または、シキミ酸である請求項1または6に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項14] 前記原料は、バイオマス由来である請求項1または6に記載の環式化合物の製造方法。
- [請求項15] バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理が施されることにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせて製造された環式化合物であって、
全炭素原子中における放射性炭素¹⁴Cの濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素¹⁴Cの濃度を100%としたとき、80～100%であり、
単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90～100モル%であることを特徴とする環式化合物。
- [請求項16] 前記主成分は、バイオマス由来の芳香族化合物である請求項15に記載の環式化合物。
- [請求項17] 前記加熱処理の温度は、150～350℃である請求項15または16に記載の環式化合物。
- [請求項18] 前記原料は、溶媒を含まない請求項15または16に記載の環式化合物。
- [請求項19] 前記環式カルボン酸化合物は、4-ヒドロキシ安息香酸、3,4-ジヒドロキシ安息香酸、4-アミノ安息香酸、または、シキミ酸である請求項15または16に記載の環式化合物。

- [請求項20] バイオマス由来の環式カルボン酸化合物を含む原料に対し、加熱処理を施すことにより、前記環式カルボン酸化合物に脱炭酸反応を生じさせ、環式化合物を得る工程を有し、
- 前記環式化合物の全炭素原子中における放射性炭素¹⁴Cの濃度は、1950年時点の循環炭素中の放射性炭素¹⁴Cの濃度を100%としたとき、80～100%であり、
- 前記環式化合物は、単一の分子構造を持つ主成分の比率が、90～100モル%であることを特徴とする環式化合物の製造方法。