

明 細 書

発明の名称：フェノールの精製方法

技術分野

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

背景技術

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

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

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

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

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

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

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭37-11664号公報

特許文献2：特公昭54-1289号公報

特許文献3：特公昭42-12250号公報

特許文献4：イギリス特許第1231991号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

課題を解決するための手段

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

[0010] 即ち本発明の要旨は、

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

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

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

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

発明の効果

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

図面の簡単な説明

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

発明を実施するための形態

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

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

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

[0016] 上記のフェノール留分中のクメン及び α -メチルスチレンは軽質留分として、アセトフェノン、2-フェニル-2-プロパノール及びその他の高沸点成分は重質留分として、蒸留により比較的容易にフェノールと分離ができるが、ヒドロキシアセトン及び α -フェニルプロピオンアルデヒド等のカルボニル化合物はフェノールとの蒸留分離が難しい。本発明では、このようなカルボニル化合物を特定触媒を用いる水添反応によって対応するアルコールに転換した後に蒸留によって取り除くことを特徴とするフェノールの精製方法である。本発明の精製方法における好ましい実施対象フェノールは、カルボニル化合物として、芳香族カルボニル化合物および脂肪族カルボニル化合物から選ばれる1種以上を含むフェノールであり、より具体的には脂肪族カルボニル化合物としてのヒドロキシアセトン（HA）、および／または芳香族カルボニル化合物としての α -フェニルプロピオンアルデヒド（ α -PPA）を不純物として含むフェノールであり、特に好ましい実施対象フェノールはヒドロキシアセトン（HA）を1 wt %以下の量含むフェノールである。本発明に係る水添反応では、HAはプロピレングリコール（PG）に転換され、 α -PPAは2-フェニル-1-プロパノール（PPnol）に転換される。

[0017] 本発明において接触水素添加触媒として用いる銅系触媒は、通常は銅および酸化銅の少なくとも一方（A）を含む触媒であり、好ましくは銅および酸化銅の少なくとも一方（A）とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物（B）とを含んでなる触媒である。より好ましくは、銅および酸化銅の少なくとも一方（A）とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物（B）からなる触媒であり、特に好ましくは

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

[0018] 前記銅系触媒の調製方法は特に限定されるものではないが、例えば以下の方法が挙げることができる。すなわち、本発明に使用される触媒は、銅、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウムおよびマンガンの硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩、塩化物、酸化物および水酸化物等から選ばれる少なくとも1種と、さらにケイ酸塩（例えば、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等）、ケイ素のアルコキシド化合物（例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等）およびケイ素のハロゲン化合物（テトラクロロシラン、テトラブロモシラン等）等から選ばれる少なくとも1種とを原料として、共沈法、含浸法、混錬法などの公知の方法で製造することが可能である。

[0019] ここで、本発明で使用される触媒に含まれる銅および酸化銅の少なくとも一方（A）とケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、マンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物（B）との重量比〔（A）／（B）〕に特に制限はないが、 $9/1 \sim 1/9$ の範囲にあることが望ましく、 $4/1 \sim 1/4$ の範囲にあることが特に望ましい。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

実施例

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

[0029] [実施例1]

日揮化学(株)製E35S触媒(CuO/SiO₂=67/27重量比)5

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

[0030] 〔実施例2～3〕

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

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

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

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

[0032] [実施例 4]

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

[0033] [実施例 5]

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

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

[0034]

[表1]

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

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

[0035] [比較例 1]

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

[0036] 〔比較例 2〕

比較例 1 において、陽イオン交換樹脂のかわりに、酸度関数は $H_0 \leq -8$ 、2 の水素交換モルデナイト型ゼオライトを用い、反応温度を 160°C にした以外は比較例 1 と同様に行った。その結果、HA 転化率 95%、 α -PPA 転化率 92% および Anone 転化率 0% が得られたが、有効成分である原料中の α -MS および Cnol の脱水反応により生成した α -MS はフェノールと全量反応しクミルフェノールに転化した。

[0037] 〔実施例 6〕

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

[0038] 〔比較例 3〕

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

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

[0039] [比較例4]

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

[0040] [参考例1]

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

請求の範囲

- [請求項1] フェノールを水素の存在下で、銅系触媒と接触させフェノール中のカルボニル化合物を対応するアルコール化合物に転化し、次いで蒸留によりフェノールと分離することを特徴とするフェノールの精製方法。
- [請求項2] フェノール中のカルボニル化合物が、芳香族カルボニル化合物および脂肪族カルボニル化合物から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項3] 前記銅系触媒が、銅および酸化銅の少なくとも一方（A）と、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、クロム、バリウム、およびマンガンより選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物（B）を含んでなることを特徴とする請求項1または2に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項4] 前記銅系触媒における（A）／（B）重量比が9／1～1／9の範囲であることを特徴とする請求項3に記載のフェノールの精製方法。
- [請求項5] 前記接触水素添加を、反応温度50～300℃、水素圧0.5～30MPaで行うことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のフェノールの精製方法。