

明 細 書

発明の名称：

アルキル化芳香族化合物の製造方法およびフェノールの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族化合物をケトンおよび水素と反応させて対応するアルキル化芳香族化合物を製造する方法および該方法を工程の一部に含むフェノールの製造方法に関する。詳しくは特定の触媒を用い、単一反応工程で、ケトンと芳香族化合物と水素とを反応させてアルキル化芳香族化合物を製造する方法および該方法を工程の一部に含むフェノールの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ベンゼンとプロピレンを反応させてクメンを製造する方法、クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドを製造する方法、クメンヒドロペルオキシドを酸分解させてフェノールとアセトンを製造する方法は、既にそれぞれ公知であり、これらの反応を組み合わせた方法は一般にクメン法と呼ばれるフェノール製造方法であり、現在フェノール製造法の主流である。

[0003] このクメン法はアセトンが併産されるという特徴があり、アセトンを同時に欲しい場合は長所となるが、得られるアセトンがその需要よりも過剰である場合には原料であるプロピレンとの価格差が不利な方向へ働き、経済性を悪化させる。そこで原料とするオレフィンと併産するケトンの価格差を有利な方向へ導く為、例えばn-ブテンとベンゼンとから得られるセカンダリーブチルベンゼンを酸化、酸分解して、フェノールと同時にメチルエチルケトンを得る方法が提案されている（特許文献1、特許文献2参照）。この方法ではセカンダリーブチルベンゼンの酸化で、目的とするセカンダリーブチルベンゼンヒドロペルオキシドの選択率が80%程度しかなく、その他に15%以上のアセトフェノンが副生するため、フェノール製造法としての収率はクメン法には及ばない。

[0004] さらにシクロヘキセンとベンゼンとから得られるシクロヘキシルベンゼン

を酸化、酸分解し、フェノールとシクロヘキサノンを得る方法も提案されている。この方法では得られるシクロヘキサノンを脱水素することによりフェノールが得られるので、形式的にはケトンの副生は回避できている。しかし、シクロヘキシルベンゼンの酸化反応で目的とするシクロヘキシルベンゼンヒドロペルオキシドの収率が低く、工業的な価値は低い。

[0005] そこで、酸化および酸分解の収率が最も高いクメン法について、その優位性を保ったまま原料であるプロピレンと併産するアセトンの上記欠点を回避する為、併産するアセトンを様々な方法を用いて、クメン法の原料として再使用方法が提案されている。

[0006] アセトンは、水添することにより容易にイソプロパノールへ変換でき、このイソプロパノールをさらに脱水反応によりプロピレンとした後にベンゼンと反応させクメンを得るプロセス、すなわち、アセトンをクメン法の原料として再使用するプロセスが提案されている（特許文献3参照）。しかしながらこの方法では水添工程と脱水工程という2つの工程が増えるという問題点がある。

[0007] そこでアセトンの水添で得られたイソプロパノールを直接ベンゼンと反応させてクメンを得る方法が提案されている（特許文献4～6参照）。特に特許文献6では併産するアセトンをイソプロパノールとし、ベンゼンと反応させて得られるクメンを用いてフェノールを製造するというプロセス的な方法が記載されている。しかしながらこの方法においても、元のクメン法よりも水添工程が増えている。

[0008] これに対して、従来のクメン法の工程を増やすことなく併産するアセトンを再使用方法、すなわちアセトンとベンゼンと水素とを直接反応させる方法として、固体酸物質とCu化合物からなる触媒系を用い水素共存下に反応させる方法が開示されている（特許文献7参照）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭57-91972号公報

特許文献2：米国特許出願公開2004/0162448号明細書

特許文献3：特開平2-174737号公報

特許文献4：特開平2-231442号公報

特許文献5：特開平11-35497号公報

特許文献6：特表2003-523985号公報

特許文献7：特表2005-513116号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし特許文献7に記載の方法では、クメンを得る際にプロパンが副生する傾向がある。

本発明は、アセトンとベンゼンと水素とを直接反応させてクメンを得るための工業上、実用的な製造方法を提供することを目的とする。具体的には、単一反応工程で、アセトン等のケトン、ベンゼン等の芳香族化合物および水素を出発物質として、高収率でクメン等のアルキル化芳香族化合物が得られる新たなアルキル化芳香族化合物の製造方法を提供することを目的とする。さらに、該方法を工程の一部に含む、従来のクメン法と比べて工程の増加を伴わないフェノールの製造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

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、触媒として固体酸物質と、銀を含む触媒とを用いることで、単一反応工程で、アセトン等のケトン、ベンゼン等の芳香族化合物および水素を出発物質として、高収率でクメン等のアルキル化芳香族化合物が得られることを見出した。

[0012] 即ち、本発明のアルキル化芳香族化合物の製造方法は、固体酸物質と、銀を含む触媒との存在下で、芳香族化合物とケトンと水素とを反応させることを特徴とする。

本発明は、前記芳香族化合物がベンゼンであり、前記ケトンがアセトンであることが好ましい。

[0013] 本発明は、前記固体酸物質がゼオライト化合物であることが好ましく、酸

素 10 ～ 16 員環の細孔を有するゼオライト化合物であることがより好ましく、酸素 10 または 12 員環の細孔を有するゼオライト化合物であることが特に好ましい。

[0014] 本発明は、前記固体酸物質が β ゼオライト、モルデナイト、ZSM-5 ゼオライト、ZSM-12 ゼオライト、および Y 型ゼオライトからなる群から選択される少なくとも 1 種のゼオライト化合物であることが好ましく、 β ゼオライトであることがより好ましい。

[0015] 本発明は、前記銀を含む触媒が、銀を担体に担持した担持触媒を含むことが好ましい。

前記固体酸物質と、前記銀を含む触媒とが混合された状態で反応を行うことが好ましい。

[0016] 本発明のフェノールの製造方法は、以下の工程、

- (a) クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドへ変換する工程、
 - (b) クメンヒドロペルオキシドを酸分解させてフェノールとアセトンを合成する工程、
 - (c) 上記工程 (b) において生成するアセトンを水素およびベンゼンと反応させてクメンを合成する工程、
 - (d) 上記工程 (c) で得られるクメンを工程 (a) へ循環する工程
- を含むフェノールの製造方法であって、

工程 (c) を上記アルキル化芳香族化合物の製造方法で行うことを特徴とする。

発明の効果

[0017] 本発明のアルキル化芳香族化合物の製造方法によれば、単一反応工程で、アセトン等のケトン、ベンゼン等の芳香族化合物および水素を出発物質とし、クメン等のアルキル化芳香族化合物を得ることができる。このように、上記製造方法は、工業上、実用的な方法である。また該アルキル化芳香族化合物の製造方法を工程の一部に含むフェノールの製造方法は、従来のクメン法の工程数を増やすことなく、併産するアセトンを再使用することが可能であ

る。しかも該アルキル化芳香族化合物の製造方法により得られるクメンは、プロピレンまたはイソプロパノールとベンゼンとから得られるクメンと何ら品質的に差異が無い。したがって、本発明は、画期的な技術であり、プロセス上および経済上著しく優位にフェノールを生産することができる。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明のアルキル化芳香族化合物の製造方法は、固体酸物質と、銀を含む触媒との存在下で、芳香族化合物とケトンと水素とを反応させることを特徴とする。

本発明においては、前記固体酸物質と前記銀を含む触媒との2成分を用いればよくその利用方法については特に制限はないが、酸触媒成分である前記固体酸物質と、前記銀を含む触媒とをセンチメートルサイズの触媒粒子レベルで物理混合しても良いし、両者を微細化し混合した後改めてセンチメートルサイズの触媒粒子へ成型しても良いし、さらには酸触媒として作用する前記固体酸物質を担体としてその上に前記銀を含む触媒を担持しても良いし、逆に前記銀を含む触媒を担体としその上に前記固体酸物質を担持しても良い。

[0019] また、前記固体酸物質と、銀を含む触媒とが混合された状態で上記反応を行うことがより好ましい。

本発明に用いる固体酸物質は、酸としての機能を持つ触媒であり、一般的に固体酸と呼ばれるものであれば良く、ゼオライト化合物、シリカアルミナ、アルミナ、硫酸イオン担持ジルコニア、 WO_3 担持ジルコニアなどを用いることができる。

[0020] 特に、主にケイ素とアルミニウムとから構成される無機の結晶性多孔質化合物であるゼオライト化合物は、耐熱性や、目的とするアルキル化芳香族化合物の選択率の面から好適なアルキル化触媒である。ゼオライト化合物としては、原料として用いる芳香族化合物および目的とするアルキル化芳香族化合物の分子径により、好適なゼオライト化合物が異なる。

[0021] 例えば芳香族化合物としてベンゼンを用い、ケトンとしてアセトンを用い

て、アルキル化芳香族化合物としてクメンを製造する場合には、ゼオライト化合物として、酸素 10～16 員環の細孔を有するゼオライト化合物を用いることが好ましい。

[0022] 酸素 10～16 員環の細孔を有するゼオライト化合物としてはフェリエライト、ヒューランダイト、ZSM-5ゼオライト、ZSM-11ゼオライト、ZSM-12ゼオライト、NU-87ゼオライト、シーター1ゼオライト、ウェイネベアイト、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、USY型ゼオライト、モルデナイト、脱アルミニウムモルデナイト、 β ゼオライト、グメリナイト、オフレタイト、クローバライト、VPI-5ゼオライト、UTD-1ゼオライトなどが挙げられる。なお、酸素 10 員環とは、細孔径の大きさを表しており、細孔を構成する環構造中に含まれる酸素原子の数が 10 であるような大きさを意味する。

[0023] これらゼオライト化合物の中でも、クメンの分子径と同程度の細孔を持つものが好適であり、酸素 10 または 12 員環の細孔を有するゼオライト化合物を用いることがより好ましい。酸素 10 または 12 員環の細孔を有するゼオライト化合物としては、Y型ゼオライト、USY型ゼオライト、モルデナイト、脱アルミニウムモルデナイト、 β ゼオライト、ZSM-12ゼオライト、ZSM-5ゼオライト等が挙げられる。中でもクメン選択性の面から β ゼオライト、モルデナイト、ZSM-5ゼオライト、ZSM-12ゼオライト、Y型ゼオライトがより好ましく、 β ゼオライトが特に好ましい。

[0024] これらゼオライト化合物におけるケイ素とアルミニウムとの組成比（ケイ素／アルミニウム）は 2／1～200／1の範囲にあれば良く、特に活性と熱安定性の面から 5／1～100／1のものが好ましい。さらにゼオライト骨格に含まれるアルミニウム原子を、Ga、Ti、Fe、Mn、Bなどのアルミニウム以外の金属で置換した、いわゆる同型置換したゼオライト化合物を用いることもできる。

[0025] 固体酸物質の形状は特に制限は無く、球状・円柱状・押し出し状・破碎状いずれでもよく、またその粒子の大きさも、0.01mm～100mmの範

囲で反応器の大きさに応じて選定すればよい。

[0026] なお、これら固体酸物質は、一種単独で用いてもよく、二種以上を用いても良い。

本発明に用いる銀（A g）を含む触媒（触媒組成物）としては、A g 金属そのものを含むもの、金属化合物の形で含有するもの等が挙げられる。

[0027] 例えば、A g₂Oなどの酸化銀や、A g C l、A g B r、A g Iなどのハロゲン化銀や、P t - A g、P d - A gなどのクラスター金属の形で含有するものが挙げられる。

他の例としては、硝酸銀、乳酸銀、酢酸銀、安息香酸銀、炭酸銀、クロム酸銀、ぎ酸銀、シアン化銀等が挙げられる。

[0028] 銀を含む触媒はカルボニル官能基をアルコールへ水添できる能力を有するものであれば良く特に制限はなく、所謂水添触媒として市販されているものがそのまま使用可能であり、種々の担体に担持した担持触媒等が市場で入手できる。

[0029] このように、銀を含む触媒は、銀を担体に担持した担持触媒（A gを担体に担持したもの）を含むことが好ましい。

担体としては、例えばシリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシア、シリカマグネシア、ジルコニア、カーボン、酸性白土、けいそう土を用いることができる。中でも、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、マグネシア、シリカマグネシア、ジルコニア、カーボンのうちの少なくとも1つを選択することが好ましい。

[0030] なお、これら銀を含む触媒は、一種単独で用いてもよく、二種以上を用いても良い。

銀を含む触媒の形状は特に制限は無く、球状・円柱状・押し出し状・破碎状のいずれでもよく、またその粒子の大きさも、0. 0 1 mm～1 0 0 mmの範囲のもので、反応器の大きさに応じ選定すればよい。

[0031] これらの銀を含む触媒は、前記固体酸物質に担持されていてもよく、具体的にはA gの硝酸塩水溶液に固体酸物質を含浸、焼成する方法や、A gを有

機溶媒に可溶にするため配位子とよばれる有機分子を結合させた錯体として、有機溶媒中に添加し、溶液を調整し、該溶液に固体酸物質を含浸、焼成する方法により得られる。さらに錯体のうちあるものは真空下で気化するため蒸着などの方法で固体酸物質に担持することも可能である。また、固体酸物質を対応する金属塩から得る際に、水添触媒となる A g の塩を共存させて、担体合成と金属を含む触媒の担持とを同時に行う共沈法を採用することもできる。

[0032] 本発明において、芳香族化合物としては、炭素数 6 ～ 20 の化合物が例示でき、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等のベンゼン同族体、これらの置換基誘導体、ナフタレン、メチルナフタレン等のナフタレン同族体、これらの置換基誘導体等が挙げられる。また、ケトンとしては、炭素数 3 ～ 20 の化合物が例示でき、対象なもの非対象なものが利用できる。カルボニル基に結合する基としてはアルキル基、アリール基が例示でき、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等が挙げられる。

[0033] これらの中でも芳香族化合物としてベンゼンを用い、ケトンとしてアセトンを用い、クメンを製造する反応が工業的には最も重要である。この場合、ベンゼンとアセトンとのモル比（ベンゼン／アセトン）は 1 ～ 20 が好ましい。上記範囲を下回るとジイソプロピルベンゼン、トリイソプロピルベンゼンの生成量が大きくなる傾向がある。ジイソプロピルベンゼン、トリイソプロピルベンゼンはクメンプロセスにおいてベンゼンとのトランスアルキル化によりクメンに戻すことが可能であるが、トランスアルキル化は反応温度が高く、あまりにもジイソプロピルベンゼン、トリイソプロピルベンゼンの量が多いとスチームコストが増大し経済的ではない場合がある。また、上記範囲を上回ると過剰のベンゼンを反応器の後工程で回収する際、蒸留塔に負荷がかかるため経済的ではない場合がある。

[0034] 本発明における芳香族化合物とケトンとの反応は水素共存下に行うことを特徴とする。ここで言う水素とは、分子状の水素ガスでも良く、また反応条件下で水素を発生するシクロヘキサンなどの炭化水素から発生する水素でも

良い。アセトンとベンゼンと水素とを反応させる場合、水素は、原理的にはアセトンと等モル以上あればよく、分離回収の点からは、好適な範囲はアセトンに対して、1～50倍モル、好ましくは、1～30倍モルである。アセトンの転化率を100%未満に抑えたい場合は、用いる水素の量を1倍モルから低減させることで対応できる。また本発明の反応において供給する水素は、アセトンの持つ酸素原子と反応し水となりクメンとともに反応器出口から取り出すことが可能である。また、アセトンの当量以上の水素は好ましからざる副反応が進行しない限り、本質的には消費されないことになる。

[0035] 反応系へ水素ガスを添加する場合には、通常連続的に供給するが、この方法に特に限定されるものではなく、反応開始時に水素ガスを添加した後反応中供給を停止し、ある一定時間後に再度供給する間欠的な供給でもよいし、液相反応の場合溶媒に水素ガスを溶解させて供給してもかまわない。また、リサイクルプロセスでは軽沸留分とともに塔頂から回収される水素ガスを供給しても良い。添加する水素の圧力は、反応器の圧力と同等であることが一般的であるが、水素の供給方法に応じ適宜変更させればよい。

[0036] 本反応を行う場合、その方法、条件としては特に制限はなく、例えば、以下に示すような条件、方法が採用できる。

反応原料であるアセトンとベンゼンと水素ガスとの接触は、気液向流、気液併流どちらでも良く、また液、ガスの方向として、液下降－ガス上昇、液上昇－ガス下降、液ガス上昇、液ガス下降のいずれでも良い。

[0037] 反応温度についても本発明では特に限定されることはないが、好ましくは50～300℃、更に好ましくは60～200℃の範囲である。また、通常好ましい実施圧力範囲は、0.1～500気圧であり、更に好ましくは0.5～100気圧である。

[0038] また本発明を実施するに際し、使用する触媒量（固体酸物質と銀を含む触媒との合計量）は特に限定されないが、例えば、反応を固定床流通装置を用いて行う場合、原料（ケトン＋芳香族化合物）の時間あたりの供給量（重量）を触媒の重量（固体酸物質と銀を含む触媒との合計量）で割った値、即ちW

H S Vで示すと、0.01～100/hの範囲であることが望ましく、より好ましくは0.05～50/hの範囲が好適である。

[0039] なお、上記固体酸物質と、銀を含む触媒との用いる量比としては特に限定は無いが、通常は固体酸物質：前記銀を含む触媒（重量比）が1：0.01～1：100であり、好ましくは1：0.05～1：50である。あまりにも固体酸物質の重量比が小さいとアルキル化反応が充分に行われず、クメン等のアルキル化芳香族化合物の収率が低下するため、経済的ではない場合がある。またあまりにも固体酸物質の重量比が大きいとアセトンの転化率が低下し、これもまた経済的ではない場合がある。

[0040] 本発明のアルキル化芳香族化合物の製造方法においては、前記銀を含む触媒の作用により、ケトンが水素化されアルコールを生成した後、該アルコールと、芳香族化合物とが、固体酸物質の作用によりアルキル化されアルキル化芳香族化合物となると考えられる。すなわち本発明の製造方法では、水素化およびアルキル化が段階的に起こっていると考えられる。

[0041] 本発明において反応形式を固定床反応とする場合、固体酸物質と前記銀を含む触媒の充填方法は反応成績に大きな影響を与える場合がある。上述のように本発明では、水素化とアルキル化とが段階的に起こっていると考えられる。従って、反応の各段階に応じた適当な触媒種を順番に充填することは、触媒を効率よく使用するという意味で、また目的としない副反応を抑制するという意味で好ましい。

[0042] 特に反応速度を上げるために水素圧や温度を増大する場合、低い水素圧や低い反応温度では見られなかった好ましくない副反応が起こることは一般的な化学反応においてよく見られる挙動であり、このような場合においては特に触媒の充填方法が反応成績に大きな影響を与える可能性がある。

[0043] 反応の各段階に応じた適当な触媒種を順番に充填する方法としては、例えば（１）固体酸物質および前記銀を含む触媒を均一に混合し、充填する方法、（２）前記銀を含む触媒の濃度を触媒層の上流側から下流側にかけて一定の割合で減少させ、同時に固体酸物質の濃度を上流側から下流側にかけて一

定の割合で増大するように充填する方法、（３）前記銀を含む触媒を担持した固体酸物質を充填する方法、（４）前記銀を含む触媒からなる層（上流側）と、固体酸物質および前記銀を含む触媒からなる層（下流側）とを形成するように充填する方法、（５）前記銀を含む触媒からなる層（上流側）と、前記銀を含む触媒を担持した固体酸物質からなる層（下流側）とを形成するように充填する方法、（６）固体酸物質および前記銀を含む触媒からなる層（上流側）と、固体酸物質からなる層（下流側）とを形成するように充填する方法、（７）前記銀を含む触媒を担持した固体酸物質からなる層（上流側）と、固体酸物質からなる層（下流側）とを形成するように充填する方法等が挙げられる。なお、上流側とは、反応器の入り口側、すなわち原料が反応の前半に通過する層を示し、下流側とは、反応器の出口側、すなわち反応の後半に通過する層を示す。

[0044] 本発明を実施するにあたり、反応系内に触媒および反応試剤に対して不活性な溶媒もしくは気体を添加して、希釈した状態で行うことも可能である。

本発明を実施するに際して、その方法はバッチ式、セミバッチ式、または連続流通式のいずれの方法においても実施することが可能である。液相、気相、気-液混合相の、いずれの形態においても実施することが可能である。触媒の充填方式としては、固定床、流動床、懸濁床、棚段固定床等種々の方式が採用され、いずれの方式で実施しても差し支えない。

[0045] 本発明を実施する際には、固体酸物質および銀を含む触媒を公知の方法で脱水することが望ましい。固定床反応方式の場合には、固体酸物質および金属を含む触媒を充填した反応器へ窒素、ヘリウムなどの不活性ガスを流通させながら、300℃以上の温度に10分以上保持すればよい。さらに水添触媒である銀を含む触媒の活性を発現させるために、脱水処理後、水素気流下での処理を行うこともできる。

[0046] ある経過時間において触媒活性が低下する場合に、公知の方法で再生を行い固体酸物質および銀を含む触媒の活性を回復することができる。

クメン等のアルキル化芳香族化合物の生産量を維持するために、反応器を

2つまたは3つ並列に並べ、一つの反応器が再生している間に、残った1つまたは2つの反応器で反応を実施するメリーゴーランド方式をとっても構わない。さらに反応器が3つある場合、他の反応器2つを直列につなぎ、生産量の変動を少なくする方法をとっても良い。また流動床流通反応方式や移動床反応方式で実施する場合には、反応器から連続的または断続的に、一部またはすべての触媒を抜き出し、相当する分を補充することにより一定の活性を維持することが可能である。

[0047] 以上のようにして、本発明のアルキル化芳香族化合物の製造方法により、たとえばフェノール製造時の副生アセトンから直接クメンを得ることができる。

このようにして得られたクメンはフェノールとアセトンの製造原料として利用可能である。具体的には、上記製造方法は、以下の工程（a）～（d）を含む、クメンを酸化し、ついで分解することによりフェノールを製造するプロセスなどに利用可能であり、さらに種々の改良法を提供しても問題ない。なお、工程（c）は上述のアルキル化芳香族化合物の製造方法に従って実施される。

（a）クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドへ変換する工程

（b）クメンヒドロペルオキシドを酸分解させてフェノールとアセトンを合成する工程

（c）上記工程（b）において生成するアセトンを水素およびベンゼンと反応させてクメンを合成する工程

（d）上記工程（c）で得られるクメンを工程（a）へ循環する工程。

[0048] いいかえると、本発明のフェノールの製造方法は以下の工程、

（a）クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドへ変換する工程、

（b）クメンヒドロペルオキシドを酸分解させてフェノールとアセトンを合成する工程、

（c）上記工程（b）において生成するアセトンを水素およびベンゼンと反応させてクメンを合成する工程、および

(d) 上記工程 (c) で得られるクメンを工程 (a) へ循環する工程を含み、工程 (c) を上述したアルキル化芳香族化合物の製造方法で行う。すなわち、工程 (c) では、固体酸物質と、銀を含む触媒との存在下で、芳香族化合物とケトンと水素とを反応させる。

[0049] このような工程 (c) によれば、単一反応工程で、副生アセトンをクメンに変換でき、該クメンは、フェノールを製造するための原料として用いることができる。

なお、上記フェノールの製造方法において、工程 (a) はクメンヒドロペルオキシドが得られる限り特に制限されず、従来の方法で行うことができ、工程 (b) はフェノールとアセトンが得られる限り特に制限されず、従来の方法で行うことができる。また、工程 (a) で最初に仕込むクメンは、従来の方法により得られたものであっても、上述したアルキル化芳香族化合物の製造方法により得られたものであってもよい。

実施例

[0050] 次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

〔実施例 1〕

〔触媒の調製〕

300ml のナスフラスコ中にシリカゲル粉末（富士シリシア化学社製、キャリアクト Q-15）30.0g を入れ、乳酸銀 0.5 水和物（和光純薬製）6.4g をイオン交換水 100ml に溶解させた溶液を加えた。10mmHg の減圧下、40～50℃で水を留去し、窒素気流下で一晩乾燥した。次いで水素雰囲気下、100℃から 5 時間かけて 320℃まで昇温し還元処理を行った。放冷した後、黒色粉末として 32.9g の 10% Ag / シリカゲル触媒（担持触媒）を得た。

〔クメンの製造〕

高圧用フィードポンプ、高圧用水素マスフロー、高圧用窒素マスフロー、電気炉、触媒充填部分を有する反応器、背圧弁を設置した固定床反応装置を

用い、ダウンフローによる加圧液相流通反応を行った。

[0051] 内径 1 cm の SUS 316 製反応器に、前記 10% Ag / シリカゲル触媒を 20 MPa で圧縮成型後、250 ~ 500 μ m へ分級したもの：6.0 g と β ゼオライト（触媒化成社製、20 MPa で圧縮成型後、250 ~ 500 μ m へ分級したもの）1.0 g とを混合し触媒層として充填した。

[0052] 水素で 4.5 MPa まで加圧した後、8.3 ml / 分の水素気流下、175°C でベンゼン / アセトン（5 / 1 モル）の混合液を 0.50 g / h（WHSV = 0.07 / h、水素 / アセトンモル比 = 20）の割合で流通した。

[0053] 反応器の出口で反応物をサンプリングし、ガス相、液相それぞれをガスクロマトグラフィーにより分析した。

反応結果は表 1 に示したように後述する比較例 1 と比べて、高選択的にクメンが生成することがわかった。

[0054] [比較例 1]

実施例 1 において、10% Ag / シリカゲル触媒の代わりに亜クロム酸銅（Sud Chemie 社製、製品名 G99b、元素質量% Cu 35%、Cr 31%、Ba 2%、Mn 3%）1.0 g を用いた以外は同様に反応を行った。反応結果は表 1 に示したようにプロパンが多く副生した。

[0055] [表 1]

表 1

	反応温度	水素 / アセトン (モル比)	アセトン 転化率 (%)	選択率 (%) / アセトン				
				プロパン	クメン	ジイソプロピル ベンゼン	トリイソプロピル ベンゼン	高沸物
実施例 1	175°C	20	99.9	3.5	77.2	16.1	0.3	2.9
比較例 1	175°C	20	99.9	39.3	50.2	7.8	0.2	2.5

産業上の利用可能性

[0056] 本発明によれば、ケトンと芳香族化合物を直接反応させて、単一反応工程で対応するアルキル化芳香族化合物が得られる。このように、本発明は工業上、実用的である。この方法を用いれば、クメン法によるフェノール製造時の副生アセトンから直接クメンを得ることができる。このようにして得られたクメンはフェノールとアセトンの製造原料として利用可能であり、クメン

を酸化しつつで分解するプロセスなどに利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 固体酸物質と、銀を含む触媒との存在下で、芳香族化合物とケトンと水素とを反応させることを特徴とするアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記芳香族化合物がベンゼンであり、前記ケトンがアセトンであることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記固体酸物質がゼオライト化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記固体酸物質が酸素10～16員環の細孔を有するゼオライト化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記固体酸物質が酸素10または12員環の細孔を有するゼオライト化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記固体酸物質が β ゼオライト、モルデナイト、ZSM-5ゼオライト、ZSM-12ゼオライト、およびY型ゼオライトからなる群から選択される少なくとも1種のゼオライト化合物であることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記固体酸物質が β ゼオライトであることを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記触媒が、銀を担体に担持した担持触媒を含むことを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項9] 前記固体酸物質と、銀を含む触媒とが混合された状態で反応を行うことを特徴とする請求項1に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法。
- [請求項10] 以下の工程、
(a) クメンを酸化してクメンヒドロペルオキシドへ変換する工程、

(b) クメンヒドロペルオキシドを酸分解させてフェノールとアセトンを合成する工程、

(c) 上記工程 (b) において生成するアセトンを水素およびベンゼンと反応させてクメンを合成する工程、

(d) 上記工程 (c) で得られるクメンを工程 (a) へ循環する工程を含むフェノールの製造方法であって、

工程 (c) を請求項 1 に記載のアルキル化芳香族化合物の製造方法で行うことを特徴とするフェノールの製造方法。