

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7513762号
(P7513762)

(45)発行日 令和6年7月9日(2024.7.9)

(24)登録日 令和6年7月1日(2024.7.1)

| | |
|-------------------------|---------------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| C 0 7 C 5/367(2006.01) | C 0 7 C 5/367 |
| C 0 7 C 15/24 (2006.01) | C 0 7 C 15/24 |
| C 0 7 C 5/31 (2006.01) | C 0 7 C 5/31 |
| C 0 7 C 13/48 (2006.01) | C 0 7 C 13/48 |
| C 0 7 B 61/00 (2006.01) | C 0 7 B 61/00 3 0 0 |

請求項の数 3 (全12頁)

| | | | |
|-------------------|----------------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2022-574268(P2022-574268) | (73)特許権者 | 522450772 河北中化 フ 恒股 フン 有限公司 中華人民共和国 0 5 6 5 0 0 河北省邯 鄲 市磁 縣 經 濟 開 發 区富 強 路 1 2 号 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年8月10日(2021.8.10) | (73)特許権者 | 318006376 有限会社佐藤企画 茨城県鹿嶋市大字宮中 1 3 0 番地 6 |
| (65)公表番号 | 特表2023-534379(P2023-534379 A) | (74)代理人 | 100108453 弁理士 村山 靖彦 |
| (43)公表日 | 令和5年8月9日(2023.8.9) | (74)代理人 | 100110364 弁理士 実広 信哉 |
| (86)国際出願番号 | PCT/CN2021/111655 | (74)代理人 | 100133400 弁理士 阿部 達彦 |
| (87)国際公開番号 | WO2022/257260 | (72)発明者 | 任 建坡 |
| (87)国際公開日 | 令和4年12月15日(2022.12.15) | | |
| 審査請求日 | 令和4年12月1日(2022.12.1) | | |
| (31)優先権主張番号 | 202110633219.5 | | |
| (32)優先日 | 令和3年6月7日(2021.6.7) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 中国(CN) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 1, 4 - ジメチルナフタレンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

5 - フェニル - 2 - ヘキセンを酸触媒の存在下で環化して、粗製 1, 4 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレンとし、これを脱水素して得られる粗製 1, 4 - ジメチルナフタレンを蒸留精製する 1, 4 - ジメチルナフタレンの製造方法において、前記酸触媒はスルホン酸類又は非結晶性シリカアルミナ触媒であり、液相での環化反応温度を 200 以下で行うことにより、 1, 4 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン中の 1, 3 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン濃度を 1, 4 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレンに対して 1.0 % 以下とする、1, 4 - ジメチルナフタレンの製造方法。

【請求項 2】

前記酸触媒が非結晶性シリカアルミナ触媒である、請求項 1 記載の 1, 4 - ジメチルナフタレンの製造方法。

【請求項 3】

1, 4 - ジメチルナフタレン中の 1, 4 - ジメチルナフタレンに対する 1, 3 - ジメチルナフタレンの割合が 1.0 % 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の 1, 4 - ジメチルナフタレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、異性体含有量、特に 1, 3 - ジメチルナフタレン（以下、「1, 3 - DMN」ともいう）含有量の少ない 1, 4 - ジメチルナフタレン（以下、「1, 4 - DMN」ともいう）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 4 - DMN は樹脂や染料の原料である 1, 4 - ナフタレンジカルボン酸の中間原料として工業上重要である。

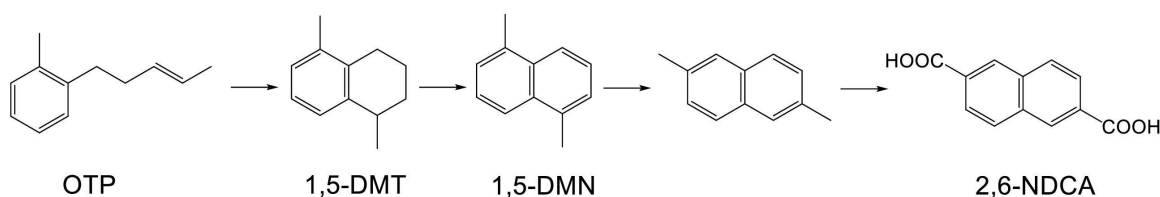
上記分野では、1, 4 - DMN 中の異性体含有量は 1.0% 以下、好ましくは 0.5% 以下、更に好ましくは 0.4% 以下が望まれている。

【0003】

環化反応によるジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン類の製造は、主に 5 - (o - トリル) - 2 - ペンテン (5 - (o - tolyl) - 2 - pentene, 以下「OTP」ともいう) の環化による 1, 5 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン (以下「1, 5 - DMT」ともいう) について多く検討されている。1, 5 - DMT は脱水素工程、異性化工程、酸化工程による 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸 (以下「2, 6 - NDCA」ともいう) 製造の中間体として重要である。

【0004】

【化1】



【0005】

OTP の環化触媒は液相、気相反応共に主に結晶性シリカアルミナ触媒 (crystalline silica - alumina catalyst)、すなわちゼオライト (zeolite) 触媒を使う例が多い (例えば、特許文献 1 ~ 4 参照)。

ゼオライト触媒は強い酸性度があるため、アルカリ金属で処理して酸性度を調整し、120 から 250 で環化する方法が知られている (例えば、特許文献 5 参照)。しかしながら、特許文献 5 に記載されているような方法は酸性度調整が難しいという欠点がある。

【0006】

環化反応は激しい発熱反応であり、脱水素反応は吸熱反応である。環化反応と脱水素反応とを組み合わせる技術が公開されている。1, 5 - DMT の 1, 5 - ジメチルナフタレン (以下、「1, 5 - DMN」ともいう) への脱水素反応は、OTP の環化反応より高温で進行する。従って、環化と脱水素反応を 1 段で行うために、触媒をアルカリ金属等で処理して、200 から 500 で一工程で環化、脱水素する方法が開示されている (例えば、特許文献 6 参照)。特許文献 6 に記載されているような方法の場合、反応温度が高く、重合や異性化などの副反応が避け難いという問題がある。

【0007】

一方、OTP の 2 量化を抑制する目的で、環化反応に希釈剤や溶媒を使用する例が知られている (例えば、特許文献 1、特許文献 7 及び特許文献 8 参照)。

1, 5 - DMT の脱水素反応による 1, 5 - DMN 製造は、液相脱水素反応ではパラジウム、白金、レニウムなどを単体で、または担持触媒として使用する例が多い。一方、気相脱水素反応では、上記触媒や、クロミア - アルミナ (chromia - alumina) 触媒などが使用されている (例えば、特許文献 9 ~ 12 参照)。

このように、OTP から 1, 5 - DMT あるいは 1, 5 - DMN を製造する技術は多く検討されている。

【0008】

10

20

30

40

50

これに対して、5 - フェニル - 2 - ヘキセン（以下、PHともいう）の環化による1, 4 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン（以下「1, 4 - DMT」ともいう）や1, 4 - DMN製造についても検討がなされている。

例えば、PHをリン酸類及び/又は固体リン酸触媒で環化する方法が知られている（例えば、特許文献7及び特許文献13参照）。

また、水素存在下で連続的に気相環化と気相脱水素を行い、PHから1, 4 - DMTを経由して1, 4 - DMNを1工程で製造する方法も知られている。（例えば、特許文献14参照）。特許文献14の方法では、気相環化触媒として固体リン酸触媒が記載されている。

【0009】

しかし、OTPの場合と同様に、PHの環化反応も、ゼオライトを触媒として用いる方法が圧倒的に多い（例えば、特許文献4、特許文献15、特許文献16、特許文献17参照）。文献記載の方法で製造した1, 4 - DMTを脱水素すると、1, 4 - DMN中の1, 3 - DMN濃度が1.0%を超える濃度となる問題があった。

【0010】

1, 4 - DMTの脱水素は文献公知の脱水素触媒が使用できる。勿論、1, 5 - DMTの方法を適用できる。

一方、気相脱水素触媒として担持白金触媒を使用する方法（例えば、特許文献14参照）や特定の不純物を制御して1, 4 - DMTを脱水素する方法（例えば、特許文献18参照）などが開示されている。

【0011】

1, 4 - DMNの精製方法としては、1, 4 - DMNと2, 3 - ジメチルナフタレン（以下、「2, 3 - DMN」ともいう）の混合物から1, 3 - DMNを吸着分離する方法が知られている（例えば、特許文献19参照）。しかしながら、特許文献19の方法では、1, 4 - DMNと2, 3 - DMNの混合物が得られただけで、しかも1, 3 - DMNの除去率が低い欠点がある。

【0012】

ジメチルナフタレン混合物から吸着剤で異性体を除去して1, 4 - DMNを分離する方法が提案されている（例えば、特許文献20参照）。しかし、吸着剤をジメチルナフタレンの3倍以上使用するなど、効率が悪く工業的とは言えない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】韓国特許出願公開第2007 - 0099241号明細書

【文献】米国特許出願公開第2007 / 0232842号明細書

【文献】特開平7 - 61941

【文献】特表平3 - 500052

【文献】米国特許第5034561号明細書

【文献】特開平5 - 213782

【文献】特開昭49 - 9348

【文献】特開2000 - 239194

【文献】特開平6 - 72910

【文献】特開昭60 - 27694

【文献】特開昭48 - 67261

【文献】米国特許第3781375号明細書

【文献】特開昭48 - 75557

【文献】米国特許第3775497号明細書

【文献】米国特許第5284987号明細書

【文献】米国特許第4950825号明細書

【文献】米国特許第5401892号明細書

10

20

30

40

50

【文献】特開平 7 - 6 9 9 4 2

【文献】特開 2 0 0 6 - 1 9 9 6 8 9

【文献】特開昭 6 2 - 2 4 0 6 3 2

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、異性体、特に 1, 3 - DMN 含有量の少ない 1, 4 - DMN の工業的製造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】

【0015】

本発明者らが検討した結果、PHの環化脱水素により製造した 1, 4 - DMN には、異性体として 1, 3 - DMN を多く含んでいることが分かった。しかし、1, 4 - DMN と 1, 3 - DMN は沸点差が小さいため、1, 4 - DMN 中の 1, 3 - DMN の蒸留分離は極めて困難である（下記表 1 参照）。

【0016】

【表 1】

| | 沸点(76.0mm Hg) |
|------------|----------------------------|
| PH | 約210°C |
| 1, 4 - DMT | 226°C 104~105 °C/12mmHg |
| 1, 3 - DMT | 約226°C 104°C/12mmHg |
| 1, 4 - DMN | 265°C |
| 1, 3 - DMN | 264. 8°C |
| 5, 8 - DMT | 254°C |

【0017】

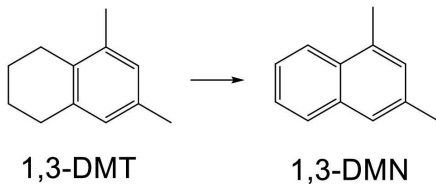
1, 4 - DMN は酸触媒によって 1, 3 - DMN、2, 3 - DMN に容易に異性化することが知られている（例えば米国特許第 5 1 1 8 8 9 2 号明細書参照）。従って、1, 3 - DMN の生成原因として、1, 4 - DMN の異性化と考えられてきた。しかし、本発明者らの実験では、異性化活性がない触媒を使用して 1, 4 - DMT を脱水素しても、1, 4 - DMN 中の 1, 3 - DMN を低減することが出来なかった。

【0018】

本発明者らが更に検討した結果、PHの環化反応で製造した 1, 4 - DMT 中には微量の 1, 3 - DMN の他に相当量の 1, 3 - DMT が存在することが分かった。1, 4 - DMT 中の 1, 3 - DMN は微量（1, 4 - DMT に対して 0. 0 1 % 以下）であり、1, 4 - DMN 中の 1, 3 - DMN の原因物質とは言えない。1, 3 - DMT は脱水素により 1, 3 - DMN に転化するので、1, 4 - DMN 中の 1, 3 - DMN は 1, 4 - DMT 中の 1, 3 - DMT が原因であることを見いだした。

【0019】

【化 2】



【0020】

すなわち、本発明者らは、1, 4 - DMT 中の 1, 3 - DMT は PH の環化工程で生成し、1, 4 - DMN 中の 1, 3 - DMN の原因物質であることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

本発明の一の態様は、PHを酸触媒の存在下で環化して、粗製1,4-DMTとし、これを脱水素して得られる粗製1,4-DMNを蒸留精製する1,4-DMNの製造方法において、1,4-DMT中の1,3-DMT濃度を1,4-DMTに対して1.0%以下とする、1,4-DMNの製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 2 2 】

本発明によれば、異性体、特に1,3-DMN含有量の少ない1,4-DMNの工業的製造方法を提供することができる。

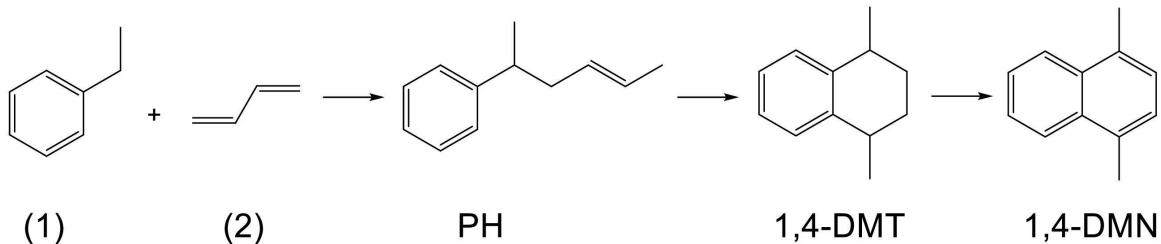
【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

本実施形態において、PHはどのような方法で製造したものであっても良いが、通常は塩基性触媒（例えば金属ナトリウム、金属カリウム等のアルカリ金属）の存在下、エチルベンゼン（1）と1,3-ブタジエン（2）の反応で得られる。このPHは純粋である必要はなく、異性体である5-フェニル-1-ヘキセン（5-Phenyl-1-hexene）やエチルベンゼンなどの溶媒を含んでもよく、水を含んでも良い。

【 0 0 2 4 】

【化3】



【 0 0 2 5 】

反応液から塩基性触媒を除去した後、そのまま、あるいは蒸留してPH濃度を高めた後、酸触媒で環化して1,4-DMTを合成する。環化反応は酸触媒の存在下、気相または液相の条件で回分、連続または半連続で行ってよい。反応は減圧、常圧または加圧下の条件で進めてよい。

【 0 0 2 6 】

環化触媒は文献公知の異性化触媒が使用できる。例えば塩化水素、硫酸、リン酸、フッ化水素やp-トルエンスルホン酸などのスルホン酸類、その他シリカアルミナなどの固体酸類などが挙げられる。液相反応の場合、環化反応液からの分離が容易なことから、触媒は固体酸触媒が好ましい。

固体酸触媒としては、酸性白土、固体リン酸塩、ゼオライト（結晶性シリカアルミナ）、非結晶性シリカアルミナ、シリカマグネシア（silica-magnesia）、シリカカルシア（silica-calcia）など公知の異性化触媒を環化触媒として使用できる。

【 0 0 2 7 】

本発明者らが検討した結果、環化触媒の酸性度が高いほど、また、同じ触媒では反応温度が高いほど環化反応は進みやすいが、目的物質である1,4-DMT以外に、1,3-DMTやその他の副生物も生成しやすいことが分かった。

環化反応で多用されているゼオライト触媒は良好な環化触媒であるが、酸性度が高いため上記副生物が生成しやすい欠点がある。ゼオライトをアルカリなどで処理して酸性度を調整することも出来るが、酸性度の調整が難しい。すなわち、1,3-DMTなどの副生物を抑制するためには、反応を温和に進めることが好ましい。触媒の酸性度によって触媒量や反応温度、反応時間などを調整することで1,3-DMTなどの副生物を抑制できる。

【 0 0 2 8 】

10

20

30

40

50

本発明者らが検討した結果、非結晶性シリカアルミナ触媒が、1,3-DMTの生成量を低く抑えながら反応速度を高く維持する観点から好ましいことが分かった。

非結晶性シリカアルミナ触媒としては例えば組成が質量比で、 $SiO_2 / Al_2O_3 = 8 \sim 2$ の触媒である。例として日揮触媒化成株式会社製のN631L、N631HN、N632L、N632HN、N633L、N633HNなどが挙げられる。

【0029】

既述のように、PHの環化生成物である1,4-DMTには、環化条件による濃度の差はあるが、微量の1,3-DMNと相当量の1,3-DMTが不純物として含まれる。

これらの不純物の中で、1,3-DMNは微量で、1,4-DMN中の1,3-DMNの主な原因ではない。しかも、1,3-DMNは1,4-DMTと沸点が離れており、必要に応じて蒸溜分離できる。しかし、1,3-DMTは1,4-DMTと沸点差がないため、蒸溜分離が極めて困難である（前記表1参照）。上述のように1,4-DMNと1,3-DMNも沸点差がないので、脱水素反応後にも蒸溜分離し難い。すなわち、1,4-DMN中の1,3-DMNを削減するためには、1,4-DMT中の1,3-DMTを減らすことが望ましい。

【0030】

液相環化反応で非結晶性シリカアルミナ触媒を使用した場合、添加量（質量）はPHに対して好ましくは0.02%から10%、より好ましくは0.1%から5%、反応温度は好ましくは50 から220、より好ましくは100 から200、反応時間は好ましくは1時間から72時間、より好ましくは2時間から48時間が良い。触媒量は多くても良いがコスト高となる。反応温度が200を超えると副生物が生成しやすい。

液相反応で、均一系触媒として例えばp-トルエンスルホン酸を使用した場合、添加量（質量）はPHに対して0.05%から10%、好ましくは0.3%から5%で、反応温度は100 から200、好ましくは120 から180、反応時間は0.5時間から24時間、好ましくは1時間から12時間である。反応温度が200以下であると、副生物が生成しにくい。

【0031】

気相環化反応の場合、酸性度の低い固体酸触媒、例えば非結晶性シリカアルミナ触媒を使用して希釈剤の存在下または不存在下で一般的に常圧換算220 から260、好ましくは220 から250で反応を行ってもよい。1,3-DMTの1,4-DMTに対する濃度を減らすためには、触媒の酸性度が低いほど、反応温度が低いほど良いが、反応が進みにくい欠点がある。また、触媒層での滞留時間が短いほど、PHの環化率が低いほど1,3-DMT濃度は低くなる。

【0032】

このようにして得られる1,4-DMTは、1,3-DMT濃度を1,4-DMTに対して1.0%以下、好ましくは0.4%以下に抑えることが出来る。従ってそのまま脱水素しても1,4-DMN中の1,3-DMN濃度を1,4-DMNに対して1.0%以下にすることが出来る。粗製1,4-DMTは蒸溜精製することが望ましい。蒸溜で得られる1,4-DMT留分はPHの環化過程で生じた重合体などの触媒毒が少ないので、脱水素触媒の使用量を削減しやすい効果もある。もちろん、蒸溜工程で1,4-DMT中に微量に存在する1,3-DMNも除去しやすい。

【0033】

1,4-DMTの蒸溜条件は不純物含有量によって異なるが、一般的には理論5段から120段、好ましくは10段から80段の蒸溜塔で還流比0.1から30、好ましくは還流比0.5から10で、減圧、常圧、または加圧下、回分、連続または半連続で行うことができる。蒸溜段数が高いほど、または還流比が高いほど分離効率が向上するが、設備費用やエネルギー費用が高くなる欠点がある。

【0034】

1,4-DMTの脱水素触媒として、ラネーニッケル触媒や安定化ニッケル触媒（stabilized nickel catalyst）に代表されるニッケル系の触媒、コ

10

20

30

40

50

バルト系の触媒、貴金属触媒など文献公知の脱水素触媒が使用できる。しかし、活性度の点から貴金属担持触媒、特に活性炭に担持したパラジウム触媒や白金触媒が好適である。

前述のように、1, 4 - DMNは異性化しやすいので、脱水素過程で生成した1, 4 - DMNが異性化を生じない脱水素触媒を選ぶことが望ましい。

【0035】

本発明では脱水素反応を液相で、減圧、常圧または加圧下で回分、連続、半連続のいずれで行っても良い。また脱水素反応を進めるため、窒素やアルゴンなどの不活性ガスを吹き込みながら反応させても良く、ニトロ化合物などの還元性物質を投入して脱水素反応を進めても良い。

1, 4 - DMTや1, 4 - DMNの沸騰下または溶剤を加えて溶剤の沸騰下で脱水素しても良い。

10

例えば、パラジウムを活性炭に10%担持した触媒を使用して常圧下で脱水素する場合、触媒添加量(質量)は1, 4 - DMTに対して好ましくは0.05%から10%、より好ましくは0.1%から5%、反応温度は80 から270、より好ましくは120 から270、反応時間は0.5時間から72時間、より好ましくは1時間から48時間である。反応温度や反応時間は触媒の活性度や不活性物質、還元性物質添加、低沸点溶媒の有無などに依って大幅に変化する。

【0036】

脱水素後、触媒を分離した反応液には1, 4 - DMNの他に、未反応の1, 4 - DMTや1, 4 - DMTの異性体である5, 8 - ジメチル - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン(以下、「5, 8 - DMT」ともいう)などを含んでいる。これらを分離するため蒸留精製する。蒸留は一般的に、理論段数10段から120段、好ましくは20段から80段の蒸留塔で還流比1から60、好ましくは還流比1から30、減圧、常圧、または加圧下、回分、連続または半連続で行う。蒸留段数は多ければ多いほど、または還流比が大きいほど分離効率は良くなるが、設備建設費用やエネルギー費用が大きくなる欠点がある。

20

蒸留精製によって、不純物含有量の少ない高純度の1, 4 - DMNを得ることが出来る。

【実施例】

【0037】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、組成%は全て質量%である。

30

【0038】

[実施例1]

(ブタジエン付加)

容量10リットルの反応容器にエチルベンゼン5.75kg、触媒として金属ナトリウム25gを加えて攪拌下、110 で1, 3 - ブタジエン735gを10時間で添加した。添加終了後水を加えて金属ナトリウムを除去した。この操作を4回繰り返してPH20.4%, エチルベンゼン55.8%の反応液26kg得た。

この反応液19.5kgを理論段数20段、還流比1~10で蒸留してPH35%, エチルベンゼン60%の留出液(PH溶液)10.6kg得た。

【0039】

40

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量5リットルのフラスコに、上記留出液(35%PH溶液)2.8kgと、非結晶性シリカアルミナ触媒(SiO₂: 83%, Al₂O₃: 13%)12gを挿入した。攪拌下、留分(溶媒)の一部を抜き出しながら還流を続け、4時間で反応液温度を170 に上げ、この温度で6時間保持した。

反応液から触媒を濾別し、以下の組成を有する、未反応PH0.5%以下の粗製1, 4 - DMT2.06kgを得た。

エチルベンゼン: 47%

1, 4 - DMT: 45%

1, 3 - DMT: 0.16%

50

【0040】

(脱水素)

攪拌機と還流冷却器付き容量2リットルのフラスコに粗製1,4-DMT 1.0kgと10%Pd/C 5.8gを加えて、還流冷却器からエチルベンゼンを留去しながら4時間で250℃まで昇温し、この温度で8時間保持した。反応液から触媒を濾別し、下記組成の粗製1,4-DMN 442gを得た。

1,4-DMN : 93.3%

1,4-DMT : 0.9%

5,8-DMT : 2.3%

1,3-DMN : 0.34%

10

【0041】

(DMN蒸留)

この粗製1,4-DMN 440gを理論段数40段の蒸留塔で、100mmHgで還流比1~10で蒸留して下記組成の精製1,4-DMN 382gを得た。

1,4-DMN : 98.3%

1,4-DMT : 0.4%

5,8-DMT : 0.6%

1,3-DMN : 0.35%

【0042】

[実施例2]

(DMT蒸留)

実施例1の粗製1,4-DMT 1.0kgを理論段数30段の蒸留塔で120mmHg、還流比5~20で蒸留して下記組成の精製1,4-DMT 426gを得た。

1,4-DMT : 98.2%

1,3-DMT : 0.35%

20

【0043】

(脱水素)

攪拌機と還流冷却器付き容量500mlのフラスコに精製1,4-DMT 400gと10%Pd/C 2.4gを加えて、還流しながら4時間で250℃まで昇温し、この温度で8時間保持した。反応液から触媒を濾別し、下記組成の粗製1,4-DMN 382gを得た。

1,4-DMN : 97.4%

1,4-DMT : 0.9%

5,8-DMT : 1.9%

1,3-DMN : 0.35%

30

【0044】

(DMN蒸留)

粗製1,4-DMN 370gを実施例1と同様の方法で蒸留し、下記組成の精製1,4-DMN 342gを得た。

1,4-DMN : 98.1%

1,4-DMT : 0.4%

5,8-DMT : 0.6%

1,3-DMN : 0.35%

40

【0045】

[実施例3]

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量2リットルのフラスコに、実施例1の35%PH溶液(留出液) 1.4kgと、実施例1と同じ非結晶性シリカアルミナ触媒6gを挿入した。攪拌下、留分(溶媒)の一部を抜き出しながら還流を続け、4時間で反応液温度を200℃に上げ、この温度で6時間保持した。

50

反応液から触媒を濾別し未反応 P H 0 . 5 % 以下の粗製 1 , 4 - D M T 7 1 4 g を得た。

エチルベンゼン : 1 7 %

1 , 4 - D M T : 6 3 %

1 , 3 - D M T : 0 . 4 6 %

【 0 0 4 6 】

(D M T 蒸留)

粗製 1 , 4 - D M T 7 0 0 g を理論段数 3 0 段の蒸留塔で 1 2 0 m m H g 、還流比 5 ~ 2 0 で蒸留して下記組成の精製 1 , 4 - D M T 4 1 0 g を得た。

1 , 4 - D M T : 9 7 . 8 %

1 , 3 - D M T : 0 . 7 1 %

【 0 0 4 7 】

(脱水素)

攪拌機と還流冷却器付き容量 5 0 0 m l のフラスコに精製 1 , 4 - D M T 4 0 0 g と 1 0 % P d / C 3 . 0 g を加えて、還流冷却器から低沸点成分を留去しながら 3 時間で 2 5 0 まで昇温し、この温度で 8 時間保持した。反応液から触媒を濾別し、下記組成の粗製 1 , 4 - D M N を 3 8 0 g 得た。

1 , 4 - D M N : 9 6 . 3 %

1 , 4 - D M T : 0 . 5 %

5 , 8 - D M T : 1 . 3 %

1 , 3 - D M N : 0 . 7 0 %

【 0 0 4 8 】

(D M N 蒸留)

この粗製 1 , 4 - D M N 3 7 0 g を理論段数 4 0 段の蒸留塔で、1 0 0 m m H g で還流比 1 ~ 1 0 で蒸留して下記組成の精製 1 , 4 - D M N を 3 2 2 g 得た。

1 , 4 - D M N : 9 7 . 7 %

1 , 4 - D M T : 0 . 2 %

5 , 8 - D M T : 0 . 4 %

1 , 3 - D M N : 0 . 7 1 %

【 0 0 4 9 】

[実施例 4]

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量 2 リットルのフラスコに、実施例 1 の 3 5 % P H 溶液 (留出液) 1 k g とエチルベンゼン 3 0 0 g 、 p - トルエンスルホン酸 1 0 g を挿入した。攪拌下、留分 (溶媒) の一部を抜き出しながら還流を続け、4 時間で反応液温度を 1 5 4 に上げ、この温度で 3 時間保持した。

反応液から触媒を濾別し未反応 P H 0 . 5 % 以下の粗製 1 , 4 - D M T 9 5 0 g を得た。

エチルベンゼン : 5 7 %

1 , 4 - D M T : 3 2 %

1 , 3 - D M T : 0 . 1 6 %

【 0 0 5 0 】

(D M T 蒸留)

粗製 1 , 4 - D M T 7 0 0 g を理論段数 3 0 段の蒸留塔で 1 2 0 m m H g 、還流比 5 ~ 2 0 で蒸留して下記組成の精製 1 , 4 - D M T 2 2 5 g を得た。

1 , 4 - D M T : 9 7 . 1 %

1 , 3 - D M T : 0 . 4 9 %

【 0 0 5 1 】

(脱水素)

攪拌機と還流冷却器付き容量 5 0 0 m l のフラスコに精製 1 , 4 - D M T 2 0 0 g と 1 0 % P d / C 1 . 5 g を加えて、還流冷却器から低沸点成分を留去しながら 3 時間で 2 5 0 まで昇温し、この温度で 8 時間保持した。反応液から触媒を濾別し、下記組成の粗製

10

20

30

40

50

1, 4 - DMNを190 g得た。

1, 4 - DMN : 96.5%

1, 4 - DMT : 0.4%

5, 8 - DMT : 1.2%

1, 3 - DMN : 0.49%

【0052】

(DMN蒸留)

この粗製1, 4 - DMN 180 gを理論段数10段の蒸留塔で、100 mmHgで還流比1 ~ 10で蒸留して下記組成の精製1, 4 - DMNを171 g得た。

1, 4 - DMN : 97.6%

1, 4 - DMT : 0.2%

5, 8 - DMT : 0.9%

1, 3 - DMN : 0.49%

【0053】

[比較例1]

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量2リットルのフラスコに、実施例1の35% PH溶液(留出液) 1.4 kgと、実施例1と同じ非結晶性シリカアルミナ触媒6 gを挿入した。攪拌下、留分(溶媒)の一部を抜き出しながら還流を続け、2時間で反応液温度を210に上げ、更に徐々に昇温して2時間で220とした。この温度で6時間保持した。

反応液から触媒を濾別し、以下の組成を有する、未反応PH 0.5%以下の粗製1, 4 - DMT 539 gを得た。

エチルベンゼン : < 1%

1, 4 - DMT : 79%

1, 3 - DMT : 1.27%

【0054】

(DMT蒸留)

粗製1, 4 - DMT 520 gを理論段数30段の蒸留塔で120 mmHg、還流比5 ~ 20で蒸留して下記組成の精製1, 4 - DMT 381 gを得た。

1, 4 - DMT : 96.6%

1, 3 - DMT : 1.55%

【0055】

(脱水素)

攪拌機と還流冷却器付き容量500 mlのフラスコに精製1, 4 - DMT 350 gと10% Pd/C 3.0 gを加えて、還流冷却器から低沸点成分を留去しながら3時間で250まで昇温し、この温度で8時間保持した。反応液から触媒を濾別し、下記組成の粗製1, 4 - DMNを324 g得た。

1, 4 - DMN : 92.1%

1, 4 - DMT : 0.7%

5, 8 - DMT : 2.3%

1, 3 - DMN : 1.48%

【0056】

(DMN蒸留)

この粗製1, 4 - DMN 300 gを理論段数40段の蒸留塔で、100 mmHgで還流比1 ~ 10で蒸留して下記組成の精製1, 4 - DMNを251 g得た。

1, 4 - DMN : 96.5%

1, 4 - DMT : 0.3%

5, 8 - DMT : 0.6%

1, 3 - DMN : 1.55%

【0057】

10

20

30

40

50

[比較例 2]

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量 2 リットルのフラスコに、実施例 1 の 35% PH 溶液 (留出液) 1.4 kg と、Y 型ゼオライト触媒 (日揮触媒化成, H - Y 型) 6 g を挿入した。攪拌下、留分 (溶媒) の一部を抜き出しながら還流を続け、4 時間で反応液温度を 170 に上げ、この温度で 6 時間保持した。

反応液から触媒を濾別し未反応 PH 0.5% 以下の粗製 1,4 - DMT 1.03 kg を得た。

エチルベンゼン : 45%

1,4 - DMT : 43%

1,3 - DMT : 0.61%

【 0058 】

[比較例 3]

(環化)

攪拌機と還流冷却器が付いた容量 2 リットルのフラスコに、実施例 1 の 35% PH 溶液 (留出液) 1 kg とエチルベンゼン 300 g、p - トルエンスルホン酸 10 g を挿入した。攪拌下、留分 (溶媒) の一部を抜き出しながら還流を続け、4 時間で反応液温度を 210 に上げ、この温度で 3 時間保持した。

反応液から触媒を濾別し未反応 PH 0.5% 以下の粗製 1,4 - DMT 355 g を得た。

エチルベンゼン : 5%

1,4 - DMT : 77%

1,3 - DMT : 1.37%

【 0059 】

実施例で明らかなように、1,4 - DMN に対する 1,3 - DMN の割合は、1,4 - DMN の原料である 1,4 - DMT 中の 1,4 - DMT に対する 1,3 - DMT の割合によって決まる。1,3 - DMT は PH の環化工程で生成し、環化条件が厳しいほど 1,3 - DMT は生成しやすい。

従って、精製 1,4 - DMN 中の 1,3 - DMN 濃度を減らすためには、PH を温和な条件 (触媒の酸性度や、触媒量、温度、時間など) で環化して 1,4 - DMT に対する 1,3 - DMT の割合を減らすことが重要である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 中華人民共和国 0 5 6 5 0 0 河北省邯 鄲 市磁 縣 經 濟 開 發 区富 強 路 1
2号
- (72)発明者 紀 烈 義
中華人民共和国 0 5 6 5 0 0 河北省邯 鄲 市磁 縣 經 濟 開 發 区富 強 路 1
2号
- (72)発明者 王 軍 生
中華人民共和国 0 5 6 5 0 0 河北省邯 鄲 市磁 縣 經 濟 開 發 区富 強 路 1
2号
- (72)発明者 蔣 志 強
中華人民共和国 0 5 6 5 0 0 河北省邯 鄲 市磁 縣 經 濟 開 發 区富 強 路 1
2号
- 審査官 来 田 優来
- (56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 7 0 0 0 0 (J P , A)
米国特許第 0 3 7 7 5 4 9 7 (U S , A)
特公昭 5 0 - 0 3 1 1 5 0 (J P , B 1)
特開昭 4 9 - 0 4 8 6 4 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 3 9 1 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 0 5 0 3 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 3 9 1 9 5 (J P , A)
特公昭 5 5 - 0 4 9 0 5 3 (J P , B 2)
特開昭 4 8 - 0 7 5 5 5 7 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)