

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4896291号
(P4896291)

(45) 発行日 平成24年3月14日 (2012. 3. 14)

(24) 登録日 平成24年1月6日 (2012. 1. 6)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 C 2/76 (2006. 01)	C O 7 C	2/76
B O 1 J 29/70 (2006. 01)	B O 1 J	29/70 M
C O 7 C 2/86 (2006. 01)	C O 7 C	2/86
C O 7 C 15/24 (2006. 01)	C O 7 C	15/24
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B	61/00 3 0 0
請求項の数 60 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2000-318043 (P2000-318043)	(73) 特許権者	592174844
(22) 出願日	平成12年10月18日 (2000. 10. 18)		シンディアル、ソシエタ、ペル、アチオニ
(65) 公開番号	特開2001-163809 (P2001-163809A)		S y n d i a l S . p . A .
(43) 公開日	平成13年6月19日 (2001. 6. 19)		イタリア国ミラノ、ピアザ、ボルディー
審査請求日	平成19年9月21日 (2007. 9. 21)		ニ、1、サン、ドナート、ミラネーゼ
(31) 優先権主張番号	M199A002171	(73) 特許権者	599068430
(32) 優先日	平成11年10月18日 (1999. 10. 18)		エニ、ソシエタ、ペル、アチオニ
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		E N I S . P . A .
			イタリア国ローマ、ピアッツァレ、エ、マ
			ッテイ、1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2，6－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】

ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された1種以上のベンゼン炭化水素と、少なくとも部分的に液相条件下で、MTW構造型に属するゼオライトおよびP、S i およびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含んで成る触媒組成物の存在下で反応させることを含んで成る（但し、前記ナフタレン炭化水素としてナフタレンが選択され、且つ前記ベンゼン炭化水素としてベンゼンが選択された場合は、メチル化剤の存在下で、ナフタレンとベンゼンとの反応が行われる。）ことを特徴とする、2，6－ジメチルナフタレンの製造方法。

【請求項 2】

前記ナフタレン炭化水素と前記ベンゼン炭化水素との反応が、メチル化剤の存在下で行われる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ナフタレン炭化水素が、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレンまたはそれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ナフタレン炭化水素が、ナフタレンおよび／またはメチルナフタレンである、請求項 3

に記載の方法。

【請求項 5】

前記ナフタレン炭化水素が、ジメチルナフタレンおよび／またはトリメチルナフタレンと混合したナフタレンおよび／またはメチルナフタレンである、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

メチル化剤が、メタノール、ジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、ジメチルサルフェートおよびヨウ化メチルから選択される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 7】

メチル化剤がメタノールである、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

MTWゼオライトが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が 20 以上であるシリコーアルミネートである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

ゼオライト中のアルミニウムが、完全に、または部分的に B、Ga、Fe またはそれらの混合物により置換されている、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

ゼオライトが、か焼した、無水の形態における酸化物のモル組成が下記の式

$$1.0 \pm 0.4 M_2 / n O \cdot W_2 O_3 \cdot 20 - 500 Y O_2 \cdot z H_2 O$$

(式中、M は H^+ および／またはアルカリまたはアルカリ土類金属の、原子価が n である陽イオンであり、W はアルミニウム、ガリウムまたはそれらの混合物から選択され、Y はケイ素およびゲルマニウムから選択され、z は 0 ～ 60 である) に対応する ZSM-12 である、請求項 1 または 9 に記載の方法。

【請求項 11】

W が少なくとも部分的にホウ素、鉄またはそれらの混合物により置換されている、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

W がアルミニウムであり、Y がケイ素である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

ゼオライトの陽イオン箇所が少なくとも 50 % の水素イオンで占められている、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

陽イオン箇所の少なくとも 90 % が水素イオンで占められている、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

元素 A の重量が、触媒組成物の総重量の 3 % 未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 16】

元素 A の重量が、触媒組成物の総重量の 0.05 % 以上、2 % 以下である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

触媒組成物が、純粋なペレット化された形態で、または無機酸化物結合剤と共に押し出しされた円筒形または球形ペレットの形態で、または噴霧乾燥により得られる微小球ペレットの形態で使用される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 18】

結合剤が、アルミナ、シリカ、シリコーアルミナ、チタニア、ジルコニアまたはクレーから選択される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 19】

ゼオライトと結合剤の重量比が 10 : 90 ～ 90 : 10 である、請求項 17 または 18 に記載の方法。

【請求項 20】

重量比が 25 : 75 ～ 75 : 25 である、請求項 19 に記載の方法。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

ベンゼン炭化水素がトリメチルベンゼンである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 2】

ベンゼン炭化水素とナフタレン群のモル比が 1 ～ 1 0 0 であり、その際、ナフタレン群は、ナフタレン炭化水素、または数種類のナフタレン炭化水素が存在する場合、それらのモル合計に関する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 3】

ベンゼン炭化水素とナフタレン群のモル比が 3 ～ 2 0 である、請求項 2 2 に記載の方法。

【請求項 2 4】

メチル化剤とナフタレン群のモル比が 3 0 未満であり、その際、ナフタレン群は、ナフタレン炭化水素、または数種類のナフタレン炭化水素が存在する場合、それらのモル合計に関する、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 2 5】

メチル化剤とナフタレン群のモル比が 0 . 1 ～ 3 である、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

反応温度が 2 0 0 ℃ ～ 4 5 0 ℃ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 7】

反応温度が 2 8 0 ℃ ～ 3 5 0 ℃ である、請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 8】

W H S V 空間速度が 0 . 0 1 ～ 8 時間⁻¹ である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 2 9】

W H S V 空間速度が 0 . 0 5 ～ 1 時間⁻¹ である、請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 0】

圧力が 3 ～ 6 0 気圧である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 1】

メチル化剤が少なくとも 2 段階で供給される、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 3 2】

2 基以上の触媒床または 2 基以上の直列に配置された反応器がある、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

メチル化剤が、触媒床間または反応器間で少なくとも 2 段階で供給される、請求項 3 1 または 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

実質的に液相中で行なわれる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3 5】

2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法であって、

1) 少なくとも部分的に液相条件下で、M T W ゼオライトおよび P、S i および B から選択された少なくとも 1 種の元素を含む触媒組成物の存在下、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された 1 種以上のベンゼン炭化水素と反応させる（但し、前記ナフタレン炭化水素としてナフタレンが選択され、且つ前記ベンゼン炭化水素としてベンゼンが選択された場合は、メチル化剤の存在下で、ナフタレンとベンゼンとを反応させる）工程、

2) 工程（1）で得た生成物を、（a）芳香族ベンゼン炭化水素、ナフタレンおよびメチルナフタレンを含む画分、（b）ジメチルナフタレンを含む画分、および（c）ポリメチルナフタレンを含む画分に分離する工程、

3) 画分（b）を、2, 6-ジメチルナフタレンを含む画分および 1, 5 および／また

10

20

30

40

50

は1, 6ジメチルナフタレンを含む画分(d)に分離する工程、および

4)画分(a)、(c)および(d)を工程1)に供給する工程
を含んで成ることを特徴とする方法。

【請求項36】

2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法であって、

1)少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された1種以上のベンゼン炭化水素と反応させる(但し、前記ナフタレン炭化水素としてナフタレンが選択され、且つ前記ベンゼン炭化水素としてベンゼンが選択された場合は、メチル化剤の存在下で、ナフタレンとベンゼンとを反応させる)工程、

2)工程(1)で得た生成物を、(a)芳香族ベンゼン炭化水素、ナフタレンおよびメチルナフタレンを含む画分、(b)ジメチルナフタレンを含む画分、および(c)ポリメチルナフタレンを含む画分に分離する工程、

3)画分(b)を、2, 6-ジメチルナフタレンを含む画分および1, 5および／または1, 6ジメチルナフタレンを含む画分(d)に分離する工程、および

4)画分(a)、(c)および(d)を、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下で、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択されたベンゼン炭化水素と反応させる工程
を含んで成ることを特徴とする方法。

【請求項37】

前記画分(a)、(c)および(d)の、前記ナフタレンおよび／またはメチルナフタレンの濃度を増加することを含んでなる、請求項34に記載の方法。

【請求項38】

2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法であって、

1)少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素を含む触媒組成物の存在下、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された1種以上のベンゼン炭化水素と反応させる(但し、前記ナフタレン炭化水素としてナフタレンが選択され、且つ前記ベンゼン炭化水素としてベンゼンが選択された場合は、メチル化剤の存在下で、ナフタレンとベンゼンとを反応させる)工程、

2)工程(1)で得た生成物を、(a)芳香族ベンゼン炭化水素、ナフタレンおよびメチルナフタレンを含む画分、(b)ジメチルナフタレンを含む画分、および(c)ポリメチルナフタレンを含む画分に分離する工程、

3)画分(b)を、2, 6-ジメチルナフタレンを含む画分および1, 5および／または1, 6ジメチルナフタレンを含む画分(d)に分離する工程、および

4)画分(d)を、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素を含む触媒組成物の存在下で、温度100～400℃で、異性化する工程
を含んで成ることを特徴とする方法。

【請求項39】

前記ナフタレン炭化水素と前記ベンゼン炭化水素との反応が、メチル化剤の存在下で行

10

20

30

40

50

われる、請求項 35、36 または 38 に記載の方法。

【請求項 40】

工程 4) を温度 120～250℃で行なう、請求項 38 に記載の方法。

【請求項 41】

工程 4) を温度 130～200℃で行なう、請求項 40 に記載の方法。

【請求項 42】

2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法であって、1, 6 および／または 1, 5-ジメチルナフタレンを、温度 100～400℃で、少なくとも部分的に液相条件下で、MTW ゼオライトおよび P、Si および B から選択された少なくとも 1 種の元素を含む触媒組成物の存在下で前記化合物を処理することにより、異性化することを特徴とする方法。

10

【請求項 43】

前記 1, 5 および／または 1, 6 ジメチルナフタレンを含む画分に、前記ジメチルナフタレンの他の異性体が混合されてなる、請求項 35、36、38 または 42 に記載の方法。

【請求項 44】

温度が 120～250℃である、請求項 42 に記載の方法。

【請求項 45】

少なくとも部分的に液相条件下で、MTW 構造型に属するゼオライトおよび P、Si および B から選択された少なくとも 1 種の元素 A を含む触媒組成物の存在下、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された 1 種以上のベンゼン炭化水素と反応させる（但し、前記ナフタレン炭化水素としてナフタレンが選択され、且つ前記ベンゼン炭化水素としてベンゼンが選択された場合は、メチル化剤の存在下で、ナフタレンとベンゼンとを反応させる）ことにより 2, 6-ジメチルナフタレンを製造する工程から生じる消耗した触媒の再生方法であって、前記消耗した触媒組成物を 1 種以上の前記ベンゼン炭化水素で、少なくとも部分的に液相中で、2, 6-ジメチルナフタレンの製造工程の際に使用する温度に少なくとも等しい温度 200～450℃で処理することを含んで成ることを特徴とする方法。

20

30

【請求項 46】

前記ナフタレン炭化水素と前記ベンゼン炭化水素との反応が、メチル化剤の存在下で行われる、請求項 45 に記載の方法。

【請求項 47】

温度が 280～370℃である、請求項 45 に記載の方法。

【請求項 48】

ナフタレン炭化水素が、石油化学流の分別により得られるナフタレンカット中に含まれる、請求項 1～47 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 49】

前記ナフタレンカットが、F O K、L C O および接触改質から得られる重質画分の分別により得られる、請求項 48 に記載の方法。

40

【請求項 50】

ナフタレン炭化水素が、石油化学流を分別し、続いて得られたカットを固体酸で処理することにより得られるナフタレンカット中に含まれる、請求項 1～49 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 51】

石油化学流のカットの処理が、前記石油化学流を、固体酸からなる床に送ることにより行なわれる、請求項 50 に記載の方法。

【請求項 52】

固体酸が、クレーまたはそれらの酸形態にあるフィロケイ酸塩成分、少なくとも部分的

50

に酸形態にある天然または合成ゼオライト、硫酸化酸化物、硫酸化ジルコニア、酸性樹脂、活性化および非活性化アルミナ、混合された酸性酸化物、無定形シリコーアルミナ、担持された酸およびヘテロポリ酸から選択される、請求項 50 または 51 に記載の方法。

【請求項 53】

前記アルミナが、塩素化またはフッ素化されたものである、請求項 52 に記載の方法。

【請求項 54】

石油化学流のカットの処理が室温～360℃までの温度で行なわれる、請求項 50 または 51 に記載の方法。

【請求項 55】

石油化学流のカットの処理が、操作が確実に液相で行なわれる圧力で行なわれる、請求項 50 または 51 に記載の方法。

【請求項 56】

処理すべきカットが、F O K、L C O および接触改質から得られる重質画分の分別により得られる、請求項 50～55 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 57】

M T W 構造型に属するゼオライトおよび P、S i および B から選択された少なくとも 1 種の元素 A を含んで成ることを特徴とする触媒組成物。

【請求項 58】

元素 A の重量が、触媒組成物の総重量に対して 3 % 未満である、請求項 57 に記載の触媒組成物。

【請求項 59】

元素 A の重量が、触媒組成物の総重量に対して 0.05 % 以上、2 % 以下である、請求項 58 に記載の触媒組成物。

【請求項 60】

A がリンである、請求項 57 に記載の触媒組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、ポリメチルナフタレン、またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された 1 種以上のベンゼン炭化水素と、少なくとも部分的に液相条件下で、M T W 構造型に属するゼオライトおよび P、B および S i から選択された少なくとも 1 種の元素を含んで成る触媒組成物の存在下で反応させることを含んで成る、2, 6-ジメチルナフタレン製造用の選択性の高い方法を開示する。この製法は、メチル化剤の存在下で行なうのが好ましい。

【0002】

2, 6-ジメチルナフタレンは、P E N (ポリエチレンナフタレート) の製造にモノマーとして使用する 2, 6-ナフタレンジカルボン酸の合成における中間体である。この物質は、灯油の改質から来る画分 (米国特許第 4, 963, 248 号) または F C C 油画分 (ヨーロッパ化学ニュース (European Chemical News)、30 頁、1992 年 9 月 28 日) から回収できることが公知である。前者の場合、ジメチルナフタレンを蒸留により分離し、続いて 2, 6 異性体を選択的吸収および／または結晶化により分離しなければならない。後者の場合、分離および／または異性化工程に使用する触媒を被毒させる窒素および硫黄が存在するための別の問題がある。また、一連のアルキル化、環化、脱水素および異性化工程により 2, 6-ジメチルナフタレンを選択的に合成する方法もある (米国特許第 4, 990, 717 号、第 5, 118, 892 号、第 5, 073, 670 号、第 5, 030, 781 号および第 5, 012, 024 号)。その様な多工程製法は明らかに膨大な経費がかかり、その上、それぞれの工程または化学反応に二次反応が関与し、中間体または最終生成物の純度を保証するための分離が必要となる。

【0003】

米国特許第 5, 043, 501 号は、2, 6-ジメチルナフタレンの 2 工程合成方法を開示している。第一工程では、ゼオライト系触媒の存在下で、アルキル芳香族化合物を C₅ オレフィンでアルキル化し、第二工程では、Lゼオライト上の Pt/Ba/K からなる触媒で、400~500℃で脱水素環化し、ジメチルナフタレンを含む生成物を製造し、次いで主として 2, 6 異性体に異性化する。Applied Catalysis A, General 146 (1996) 305-316 では、S.B. Pu および T. Inui が、溶剤を使用せず、気相中のみで、BEA、FAU および MTW 群のゼオライトを触媒とする、メタノールによるメチルナフタレンのアルキル化を記載している。最良の結果はベータゼオライトおよびホージャサイトで得られる。A.S. Loktev および P.S. Chekriy は、「ゼオライトおよび関連する微細孔材料」Zeolites and Related Microporous Materials: State of Art 1994, SSSC vol.84, J. Weitkamp et al. (Eds) は、パラフィン系溶剤の存在下で気相中で行なう、ZSM-12 の触媒作用による、メタノールによるナフタレンまたはメチルナフタレンのアルキル化を開示している。ジメチルナフタレン、および特に 2, 6 異性体に対する収率はゼロまたは無視できる程である。さらに、使用するパラフィン系溶剤の反応および/または分解条件のために、大量の重質副生成物が生じる。

【0004】

米国特許第 4, 795, 847 号は、気相中、モルデナイト、EU-1、オフレタイト、ZSM-12、ZSM-5 および ZSM-22 から選択されたゼオライトの存在下で、ナフタレンまたは 2-アルキルナフタレンをアルキル化剤でアルキル化することを含んで成る、2, 6-ジアルキルナフタレンの製造方法を記載している。ナフタレンまたは 2-メチルナフタレンのメチル化の場合、ZSM-5 ゼオライトの使用が特に好ましい。1-アルキルナフタレンの形成を引き起こす好ましくない異性化反応を抑制するために、ゼオライト系触媒を予め予備炭化処理にかける。ZSM-5 の触媒作用により、気相中、2-メチルナフタレンをメタノールでアルキル化する例が記載されており、0.5~8 時間で得られる転化率は 5~7% であり、ジメチルナフタレンの収率は 4~5% であり、2, 6-ジメチルナフタレン異性体がジメチルナフタレン画分の 50% を形成する。

【0005】

伊国特許出願第 MI 98 A 000 809 号は、少なくとも部分的に液相条件下で、MTW 構造型に属するゼオライトの存在下で、および所望によりメチル化剤の存在下で行なう、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレンおよび/またはポリメチルナフタレンと、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよびヘキサメチルベンゼンから選択された 1 種以上のベンゼン炭化水素との反応により、2, 6-ジメチルナフタレンを製造する方法を開示している。この製法により、収率、選択性、単位時間における有用な生成物への転化、および触媒寿命に関して、先行技術で開示されている内容よりも優れた結果が得られる。MTW ゼオライトは、特に MI 98 A 000 809 に記載されている条件下で、先行文献に記載されている条件により使用される同じゼオライトよりも、また、先行技術で 2, 6-ジメチルナフタレンの製造に関して最良の触媒として記載されている BEA および MFI ゼオライトよりも、活性がより高いことが立証されている。該発明で利用できる MTW 構造型ゼオライトは、例えば ZSM-12、CZH-5、Nu-13、Theta-3 および TPZ-12 である。CZH-5 ゼオライトは英国特許第 207, 9735 A 号に、Nu-1 はヨーロッパ特許第 59059 号に、Theta-3 はヨーロッパ特許第 162, 719 号に、TPZ-12 は米国特許第 4, 557, 919 号に記載されている。

【0006】

MI 98 A 000 809 に使用されている好ましい MTW 構造型ゼオライトは、SiO₂/Al₂O₃ のモル比が 20 以上であるシリコ-アルミネートである。このゼオライトは A. Katovic および G. Giordano, Chem. Ind. (Dekker) (多孔質材料の合成) (Synthesis of Porous Materials) 1997 69, 127-137 に記載されている。アルミニウムは, Toktarev & Ione, in Chon et al., 「ゼオライトおよび微細孔質材料における進歩」(Progress in Zeolites and Microporous Materials), SSSC, vol. 105, 1997 に記載されている様に、完

10

20

30

40

50

全に、または部分的にB、Ga、Feまたはそれらの混合物により置換されていてよい。特許出願第MI 98 A 000 809号の好ましい態様によれば、使用するZSM-12ゼオライトは、多孔質結晶性材料であり、そのか焼した、無水の形態で、酸化物のモル組成が下記の式

$$1.0 \pm 0.4 M_2 / n O \cdot W_2 O_3 \cdot 20 - 500 Y O_2 \cdot z H_2 O$$

に対応し、式中、MはH⁺ および／またはアルカリまたはアルカリ土類金属の、原子価がnである陽イオンであり、Wはアルミニウム、ガリウムまたはそれらの混合物から選択され、Yはケイ素およびゲルマニウムから選択され、zは0～60である。Mは好ましくはナトリウム、カリウム、水素またはそれらの混合物から選択される。Wは好ましくはアルミニウムであり、Yは好ましくはケイ素である。Wは少なくとも部分的にホウ素、鉄またはそれらの混合物により置換されていてよい。ZSM-12ゼオライトは、米国特許第3,832,449号、Ernst et al., Zeolites, 1987, Vol. 7, 9月号、およびToktar ev & Ione, Chon et al., 「ゼオライトおよび微細孔質材料における進歩」(Progress in Zeolites and Microporous Materials), SSSC, vol. 105, 1997に記載されている。MTWゼオライトは、好ましくはその構造中に存在する陽イオン箇所が少なくとも50%の水素イオンで占められている形態で使用する。陽イオン箇所の少なくとも90%が水素イオンで占められているのが特に好ましい。

【0007】

伊国特許出願第MI 98 A 000 809号の2, 6-ジメチルナフタレン製造方法では、ベンゼン炭化水素が、該炭化水素とナフタレン群のモル比が1～100、より好ましくは3～20、になる様に供給され、その際、ナフタレン群は、基質として使用されるナフタレン炭化水素、または数種類のナフタレン炭化水素が存在する場合、それらのモル合計を意味する。該発明の方法をメチル化剤の存在下で行なう場合、メチル化剤とナフタレン群のモル比を30未満、好ましくは0.1～3にする。ナフタレン炭化水素は、好ましくはナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンおよびそれらの混合物から選択する。特に好ましい態様では、試薬は、所望によりジメチルナフタレンおよび／またはトリメチルナフタレンと混合した、ナフタレンおよび／またはメチルナフタレンである。使用するベンゼン炭化水素は、好ましくはトリメチルベンゼンである。メチル化剤は、メタノール、ジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、ジメチルサルフェート、メチルヒドライドから選択することができ、好ましくはメタノールである。該特許出願第MI 98 A 000 809号に記載されている方法の反応温度は、200℃～450℃、好ましくは250～390℃、さらに好ましくは280～350℃であり、WHSV空間速度は0.01～8時間⁻¹、好ましくは0.05～1時間⁻¹である。使用する温度と圧力条件の組合せは、この方法が少なくとも部分的に液相で確実に行なわれる様にすべきである。使用する圧力は3～60気圧でよい。

【0008】

伊国特許出願第MI 98 A 000 809号に記載されている2, 6-ジメチルナフタレンの合成方法に基質として使用するナフタレン炭化水素は、伊国特許出願第MI 99 A 001 533号に記載されている様な、好適な石油化学流の分別およびその分別から得られる生成物の、固体酸によるその後の処理により得られるナフタレンカットに含まれている。事実、該伊国特許出願第MI 99 A 001 533号、1999年7月13日に本発明者により提出、の目的は、2, 6-ジメチルナフタレンの合成における、石油化学流の分別およびそうして得られた生成物の、その後の酸処理により得られるナフタレンカットの使用に関し、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトの存在下で、および所望によりメチル化剤の存在下で、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンまたはそれらの混合物から選択された芳香族炭化水素と、好適な石油化学流の分別およびそうして得たナフタレンカットの固体酸によるその後の処理により得られるカットを含んで成るナフタレンの混合物を反応させることを含んで成る2, 6-ジメチルナフタレンの製造を記載し、特許権請求している。

【0009】

使用可能な石油化学流は、F O K（燃料油クラッキング）、L C O（軽質サイクル油）および接触改質から得られる、大量の比較的「清浄な」ナフタレンを含む重質画分であるが、これらは、現在、十分には利用されていない（例えばF O Kは、場合により、燃料として使用される）。これらの原料はナフタレンの経済的な供給源を与え、蒸留によりナフタレンを分離することができる。この目的に、伊国特許出願第M I 9 9 A 0 0 1 5 3 3号では、F O K、L C O石油化学流または接触改質から得られる重質画分を分別して得た、少なくとも20%の有用なナフタレン（主としてナフタレンおよびメチルナフタレン）を含む問題のカットを固体酸で処理する。この処理はバッチまたは連続様式で行なうことができ、室温～360℃の温度、および操作が確実に液相で行なわれる様な圧力で行なう。固体酸の量は、処理すべき液体に対して、0.1～5重量%であり、W H S V（時間⁻¹）は0.1～6でよい。この目的には、完全に、または部分的に酸である固体酸材料、例えばクレー（モンモリロン石、スメクタイト、等）またはそれらのフィロケイ酸塩成分、ゼオライト、硫酸化ジルコニア、酸性樹脂（例えばスルホン酸樹脂）、活性化または非活性化アルミナ（所望により塩素化またはフッ素化した）、一般的な酸性酸化物（混合物も）、無定形シリコールミナ、を使用することができる。担持された酸およびヘテロポリ酸、例えばケイソウ土上のH₃PO₄、も使用できる。次いで、この処理から得られたナフタレンカットを、2,6-ジメチルナフタレンを製造するために、上記内容の伊国特許出願第M I 9 9 A 0 0 0 8 0 9号に特許権請求する方法により、部分的に液相条件下、MTWゼオライトおよび所望によりアルキル化剤の存在下で、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンまたはそれらの混合物から選択された芳香族炭化水素と反応させる。

【0010】

ここで、予期せぬことに、P、BおよびS iから選択された1種以上の元素をMTWゼオライトに添加することにより、2,6-ジメチルナフタレンの合成における触媒性能が、収率および選択性および単位時間における有用な生成物への転化率に関して改良されることが分かった。この触媒組成物は、MTWゼオライト単独の耐久性より大きな耐久性も有している。

そこで本発明の目的は、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレン、テトラメチルナフタレン、ペンタメチルナフタレン、ヘキサメチルナフタレンおよび／またはそれらの混合物から選択されたナフタレン炭化水素を、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび／またはヘキサメチルベンゼンから選択された1種以上のベンゼン炭化水素と、少なくとも部分的に液相条件下で、MTW構造型に属するゼオライトおよびP、BおよびS iから選択された少なくとも1種の元素Aを含んで成る触媒組成物の存在下で反応させることを含んで成る、2,6-ジメチルナフタレン製造方法に関し、該方法は所望によりメチル化剤の存在下で行なう。

【0011】

本発明の触媒組成物に使用できるMTW構造型ゼオライトは、例えばZ S M-12、C Z H-5、N u-13、Theta-3およびT P Z-12である。

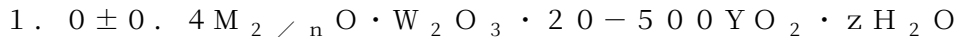
C Z H-5ゼオライトは英国特許第207,9735A号に、N u-1はヨーロッパ特許第59059号に、Theta-3はヨーロッパ特許第162,719号に、T P Z-12は米国特許第4,557,919号に記載されている。

本発明で使用するのに最も好ましいMTW構造型ゼオライトは、S i O₂/A l₂ O₃のモル比が20以上であるシリコールミネートである。

このゼオライトおよびその製造はA. KatovicおよびG. Giordano, Chem. Ind. (Dekker) (多孔質材料の合成) (Synthesis of Porous Materials) 1997 69, 127-137に記載されている。アルミニウムは、Toktarev & Ione, in Chon et al., 「ゼオライトおよび微細孔質材料における進歩」 (Progress in Zeolites and Microporous Materials), SSSC, vol. 105, 1997に記載されている様に、完全に、または部分的にB、G a、F eまたはそれらの混合物により置換されていてよい。

【0012】

好ましい態様で使用するZSM-12ゼオライトは、多孔質結晶性材料であり、そのか焼した、無水の形態で、酸化物のモル組成が下記の式



に対応し、式中、MはH⁺ および／またはアルカリまたはアルカリ土類金属の、原子価がnである陽イオンであり、Wはアルミニウム、ガリウムまたはそれらの混合物から選択され、Yはケイ素およびゲルマニウムから選択され、zは0～60である。Mは好ましくはナトリウム、カリウム、水素またはそれらの混合物から選択される。Wは好ましくはアルミニウムであり、Yは好ましくはケイ素である。Wは少なくとも部分的にホウ素、鉄またはそれらの混合物により置換されていてよい。ZSM-12ゼオライトは、米国特許第3,832,449号、Ernst et al., Zeolites, 1987, Vol. 7, 9月号、およびToktar ev & Ione, Chon et al., 「ゼオライトおよび微細孔質材料における進歩」(Progress in Zeolites and Microporous Materials)、SSSC, vol. 105, 1997に記載されている。本発明の特に好ましい態様では、触媒組成物中でMTWゼオライトが、その構造中に存在する陽イオン箇所が少なくとも50%の水素イオンで占められている形態にある。陽イオン箇所の少なくとも90%が水素イオンで占められているのが特に好ましい。

10

【0013】

Si、Pおよび／またはBは、好ましくはアンモニア形態のMTWゼオライトを、Si、Pおよび／またはBの化合物で、公知の技術、例えば機械的混合、含浸または気相堆積、のいずれかを使用して処理することにより、触媒組成物中に導入する。Si、Pおよび／またはB化合物は、対応する塩、酸および有機化合物から選択することができる。使用可能な化合物は、ケイ酸、リン酸、ケイ素アルコキシド、リンアルコキシドおよびホウ素アルコキシドである。

20

触媒組成物は、好ましくは公知の技術を使用して、すなわちゼオライトを、好ましくはアンモニア形態で、Si、Pおよび／またはBの化合物の水溶液で処理することにより、製造する。得られた懸濁液を、攪拌状態に維持しながら、溶剤を除去するのに十分な温度で、真空下で乾燥させる。含浸の操作手順および条件は当業者には公知である。続いて、乾燥後に残る固体を温度400～600℃で1～10時間か焼する。

好ましい態様では、元素Aがリンである。元素Aの重量は、好ましくは触媒組成物の総重量の3%未満であり、より好ましくは0.05%以上、2%以下である。

30

【0014】

触媒組成物は、それ自体で使用するか、純粋な形態でペレット化する、または好適な無機酸化物結合剤と共に押し出し、円筒形、球形ペレット、または一般的に使用される他の形態を有するペレットを形成するか、または結合剤と混合した後で噴霧乾燥し、微小球の形態にすることができる。結合剤は、例えばアルミナ、シリカ、シリコーンアルミナ、チタニア、ジルコニアまたはクレーでよい。好ましくはアルミナを使用する。結合剤を含む触媒では、触媒組成物および結合剤の重量比は、10:90～90:10、好ましくは25:75～75:25である。

【0015】

本発明の方法で使用するナフタレン炭化水素は、好ましくはナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン、トリメチルナフタレンまたはそれらの混合物から選択する。特に好ましい態様では、試薬がナフタレンおよび／またはメチルナフタレンであり、所望によりジメチルナフタレンおよび／またはトリメチルナフタレンと混合する。

40

使用するベンゼン炭化水素は好ましくはトリメチルベンゼンである。

本発明の特に好ましい態様では、2,6-ジメチルナフタレンの製造方法は、メタノール、ジメチルエーテル、ジメチルカーボネート、ジメチルサルフェート、メチルヒドライドから選択することができるメチル化剤の存在下で行なう。

好ましくはメタノールを使用する。

【0016】

本発明に従って操作することにより、予期せぬことに、触媒としてMTWゼオライトだけ

50

を使用して得た結果と比較して、収率および選択性および単位時間における有用な生成物への転化率が共に改良される。MTW族のゼオライトと比較して、MTW構造型のゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物は、それらの活性がより高く、寿命が長く、そのため生産性が高いためだけではなく、商業的な製法または公知の方法、例えばヨーロッパ特許第519,165号および米国特許第5,012,024号に記載されている方法、を使用して2,6異性体に転化し易い1,6および1,5異性体を高い百分率で含む生成物が得られるので、より優れた結果を与える。

【0017】

さらに、触媒としてMTWゼオライトだけを使用して得られる結果と比較して、本発明の触媒組成物により、ジメチルナフタレンの2,6および2,7異性体間で、より優れたモル比が得られる。当業者には公知の様に、蒸留や結晶化の様な従来の分離方法を使用して2,6-ジメチルナフタレンを他の異性体から分離することは、2,7-ジメチルナフタレンが存在するために、困難である。蒸留では、2,6および2,7-ジメチルナフタレンは、それらの沸点の差が0.3℃しかないので、互いに分離することはできない。結晶化では、2,6異性体と2,7異性体が2,6/2,7比=0.7（ヨーロッパ特許第0889016号に記載されている様に）の共融混合物を形成するので、通常、分離しても2,6異性体の収率が低くなる。熱力学的平衡にはこれら2種類の異性体間の比約1が関与する（S.B. Pu & T. Inui, Applied Catalysis A Gen 146 (1996) 305-316）。この結果、分離工程における2,6-ジメチルナフタレンの収率は通常低くなる。従って、本発明の方法のもう一つの有利な特徴は、2,6異性体の形成の選択性がより高いことであり、2,6異性体/2,7異性体のモル比が2,6異性体のモル比のバランスが2,6異性体に向かって崩れ、分別結晶化工程における収率が改善される。

【0018】

本発明の方法は、アルキル交換、脱平衡、異性化およびアルキル化反応が同時に起こる結果であり、その際、予期せぬことに、反応混合物中に存在するあらゆる型のメチルが直接または間接的に、使用するナフタレン基質のメチル化に参加し、選択性が極めて高い製造に貢献する。反応混合物中に存在するメチルとは、ベンゼン炭化水素に由来するメチルおよび使用する1種以上のナフタレン基質上に恐らくすでに存在するメチルの両方を指す。これによって、製法の最後で、使用するベンゼン炭化水素またはベンゼン炭化水素の混合物が、上記の製法に由来する、量的および定性的に各種のメチル化された、対応するベンゼン炭化水素の混合物を製造する。最良の結果は、メチル化剤の存在下で操作し、その結果、2,6-ジメチルナフタレン中に含まれるメチルの少なくとも一部が、そのメチル化剤から直接的に由来するか、または間接的に、すなわち芳香族炭化水素のメチル化剤の一部に対するアルキル化およびそれに続くナフタレン基質に対するアルキル交換に由来する時に得られる。

【0019】

ベンゼン炭化水素は、該炭化水素とナフタレン群のモル比が1~100、より好ましくは3~20になる様に供給し、その際、ナフタレン群は、基質として使用されるナフタレン炭化水素、または数種類のナフタレン炭化水素が存在する場合、それらのモル合計に関する。

本発明の方法をメチル化剤、好ましくはメタノール、の存在下で行なう場合、メチル化剤とナフタレン群のモル比を30未満、好ましくは0.1~3にする。

ベンゼン炭化水素としてベンゼンのみを使用し、ナフタレン基質としてナフタレンのみを使用する場合には、明らかにメチル化剤の存在下で操作することが必要である。

【0020】

反応温度は、200℃~450℃、好ましくは250~390℃、さらに好ましくは280~350℃であり、WHSV空間速度は0.01~8時間⁻¹、好ましくは0.05~1時間⁻¹である。

使用する温度と圧力条件の組合せは、2,6-ジメチルナフタレンの合成が少なくとも部

10

20

30

40

50

分的に液相で、より好ましくは実質的に液相中で確実に行なわれる様にすべきである。使用する圧力は3～60気圧である。

【0021】

本発明の方法は、連続式、半連続式またはバッチ式で工業的に行なうことができ、温度を好ましい範囲内に維持するために、触媒を反応混合物中に様々な層で配置することができる。製法自体で使用するナフタレンによる、炭化水素またはベンゼン炭化水素混合物による、またはメチル化剤（存在する場合）、好ましくはメタノール、による冷却を層間で行なうことができる。

温度制御は、試薬および／または不活性物質の冷却によるのみならず、例えば冷却器を挿入することにより、層間冷却により行なうこともできる。2, 6-ジメチルナフタレンの合成は、内部冷却で温度制御している、触媒を2床以上に配置した反応器で、または直列の2基以上の反応器で適切に行なうことができる。

アルキル化剤を使用する場合、アルキル化剤は2つ以上の段階で供給することができる。アルキル化剤は、反応器の触媒床に沿って2つ以上の段階で、または触媒床間で、および／または直列に配置された反応器間で供給するのが好ましい。

【0022】

石油化学流の分別より得られるナフタレンカット、および特に、本発明者により提出された、上記内容の伊国特許出願第M I 9 9 / A 0 0 1 5 3 3号に記載されている様な、石油化学流を分別し、固体酸で処理することにより得られるナフタレンカットを、本発明の製法のナフタレン炭化水素を含む基質として使用することができる。

そこで本発明の別の目的は、2, 6-ジメチルナフタレンの製造方法であって、一好適な石油化学流を分別する工程、

—この様にして得られたナフタレンカットを固体酸で処理する工程、および

—この様にして得られた生成物を、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下で、所望によりメチル化剤の存在下で、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼンおよび／またはそれらの混合物から選択された芳香族炭化水素と反応させる工程

を含んで成る方法に関する。

【0023】

使用する好ましい石油化学流は、FOK、LCOおよび接触改質から得られる重質画分である。少なくとも20%の有用なナフタレン（主としてナフタレンおよびメチルナフタレン）を含む問題のカットを得るための分別は、従来の蒸留方法を使用して、例えば真空中でプレートカラムにより、行なう。

この様にして得られたナフタレンカットを固体酸で処理するが、これは、該カットを、2, 6-ジメチルナフタレンの合成に供給する前に、該固体酸からなる予備床上に送ることにより行なう。処理は、バッチ式または連続式で行なうことができ、室温～360℃の温度、および操作が確実に液相で行なわれる様な圧力で行なう。固体酸の量は、処理すべき液体に対して、0.1～5重量%であり、WHSV（時間⁻¹）は0.1～6でよい。この目的には、完全に、または部分的に酸である固体酸材料、例えばクレー（例えばモンモリロン石、スメクタイト）またはそれらのフィロケイ酸塩成分、ゼオライト、硫酸化酸化物、例えば硫酸化ジルコニア、酸性樹脂（例えばスルホン酸樹脂）、活性化または非活性化アルミナ（所望により塩素化またはフッ素化した）、一般的な酸性酸化物（混合物も）、無定形シリコアルミナ、を使用することができる。担持された酸およびヘテロポリ酸、例えばケイソウ土上のH₃PO₄、も使用できる。

この様に処理した生成物を、本発明の方法に関して上に説明した条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下で、芳香族炭化水素と反応させて2, 6-ジメチルナフタレンを製造する。

【0024】

本発明の別の好ましい態様では、2, 6-ジメチルナフタレンの製造を最大限にするため

に、製造工程の最後で得た生成物を、(a)ベンゼン炭化水素、ナフタレンおよびメチルナフタレンを含む画分、(b)ジメチルナフタレンを含む画分、および(c)ポリメチル化ナフタレンを含む画分に分離する。ジメチルナフタレンを含む画分(b)から所望の2,6-ジメチルナフタレン異性体を単離し、2,6異性体以外のジメチルナフタレンを含む画分(d)および画分(a)および(c)を最初の反応器に再供給し、そこでこれらの画分は反応サイクルに入る。あるいは、該画分(d)および画分(a)および(c)を、所望によりナフタレンおよび/またはメチルナフタレン濃度を増加し、特定の反応器に供給し、そこで、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下で、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ペンタメチルベンゼンおよび/またはヘキサメチルベンゼンから選択されたベンゼン炭化水素と反応させる。反応温度は200~450℃であり、空間速度は0.01~8時間⁻¹である。

10

【0025】

本発明の別の態様では、2,6-ジメチルナフタレンの製造を最大限にするために、2,6異性体以外のジメチルナフタレン、特に1,6および1,5異性体、を含む画分(d)を、少なくとも部分的に液相条件下で、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物の存在下で、温度100~400℃、より好ましくは120~250℃、さらに好ましくは130~200℃で異性化する。

【0026】

この、1,6-ジメチルナフタレンおよび1,5-ジメチルナフタレン(純粋であるか、または他のジメチルナフタレン異性体と混合された)を異性化し、2,6-ジメチルナフタレンを製造するための、MTWゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物により触媒作用させる方法は、新規であり、本発明のもう一つの目的である。元素Aの量は好ましくは3%未満である。

20

【0027】

MTW構造型に属するゼオライトおよびP、SiおよびBから選択された少なくとも1種の元素Aを含む触媒組成物は、新規であり、本発明のもう一つの目的である。

元素Aの重量は、触媒組成物の総重量に対して好ましくは3%未満であり、より好ましくは0.05%以上、2%以下である。

【0028】

2,6-ジメチルナフタレンの製造方法から生じる使用済み触媒は、公知のコークス、またはその、炭化水素が関与する反応に触媒作用する固体酸物質の失活を起こす前駆物質の燃焼方法により再生できる。我々は、この触媒が消耗した時、2,6-ジメチルナフタレン自体の合成反応器中、温度200~450℃、より好ましくは250~400℃、さらに好ましくは280~370℃で、2,6-ジメチルナフタレンの合成反応に使用する1種以上のベンゼン炭化水素で処理することにより、この触媒は再生できることも発見した。該温度は、消耗した触媒を生じる2,6-ジメチルナフタレンの製造工程の際に使用する温度と少なくとも等しい。再生条件は、少なくとも部分的に液相で操作する様に選択し、WHSV空間速度は0.01~8時間⁻¹であり、圧力は5~60気圧から選択することができる。

30

40

【0029】

実施例1 MTWゼオライトおよび0.5%のPを含む触媒組成物の製造

Al₂O₃が56%のアルミン酸ナトリウム2.4グラムを35%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液84グラムに溶解させる。こうして得られた透明な溶液を、コロイド状シリカLudox HS 40 200グラム中に攪拌しながら注ぎ込む。短時間攪拌した後、透明で均質なゲルが得られるので、これを、アンカー攪拌機を備えたAISI 316鋼製オートクレーブの中に注ぎ込む。熱水条件下、160℃で約60時間ゲルを放置して結晶化させる。

この時点で、オートクレーブを冷却し、固体を母液から分離し、脱イオン水で洗浄水のpHが9未満になるまで洗浄する。

50

【0030】

固体を空気雰囲気中、550℃で5時間か焼する。次いで、固体を、脱イオン水および酢酸アンモニウムの、酢酸アンモニウムが、元から存在していた合成アルミニウムに対して5倍モル過剰量で存在する溶液中に分散させる。この操作の際、ゼオライト中に含まれていた合成ナトリウムがイオン交換によりアンモニウムイオンで置き換えられる。この最初の交換に続いて、洗浄後、最初の交換と同じ手順で2回目の交換を行ない、さらにもう一度洗浄する。次いで、固体を最終的に水性環境から分離し、乾燥させ、アンモニア形態にあるゼオライトを得る。

アンモニア形態にあるゼオライト10グラムを、脱イオン水50グラムにゼオライトに対してPが0.5重量%になる量で $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、すなわち塩0.215g、を溶解させた溶液中に分散させる。この混合物を約60℃で約30分間攪拌し、次いで真空中で乾燥させる。こうして得られた固体を空气中、550℃で5時間か焼することにより、完全に酸形態の触媒が得られる。

最終的な試料にXRD分析を行ない、結晶性MTW型ゼオライト相だけが存在することを立証すると共に、化学分析により、残留ナトリウムが50ppm未満であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が99であることが確認される。

【0031】

実施例2 非変性MTWゼオライトの製造

Al_2O_3 が56%のアルミン酸ナトリウム2.4グラムを35%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液84グラムに溶解させる。こうして得られた透明な溶液を、コロイド状シリカLudox HS 40 200グラム中に攪拌しながら注ぎ込む。短時間攪拌した後、透明で均質なゲルが得られるので、これを、アンカー攪拌機を備えたAISI316鋼製オートクレーブの中に注ぎ込む。熱水条件下、160℃で約60時間ゲルを放置して結晶化させる。

この時点で、オートクレーブを冷却し、固体を母液から分離し、脱イオン水で洗浄水のpHが9未満になるまで洗浄する。

【0032】

固体を空気雰囲気中、550℃で5時間か焼する。次いで、固体を、脱イオン水および酢酸アンモニウムの、酢酸アンモニウムが、元から存在していた合成アルミニウムに対して5倍モル過剰量で存在する溶液中に分散させる。この操作の際、ゼオライト中に含まれていた合成ナトリウムがイオン交換によりアンモニウムイオンで置き換えられる。この最初の交換に続いて、洗浄後、最初の交換と同じ手順で2回目の交換を行ない、さらにもう一度洗浄する。次いで、固体を最終的に水性環境から分離し、乾燥させ、アンモニア形態にあるゼオライトを得る。こうして得られた固体を空气中、550℃で5時間か焼することにより、完全に酸形態の触媒が得られる。

最終的な試料にXRD分析を行ない、結晶性MTW型ゼオライト相だけが存在することを立証すると共に、化学分析により、残留ナトリウムが50ppm未満であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が99であることが確認される。

【0033】

実施例3 触媒試験

下記の手順を使用し、同じ試薬で2通りの触媒試験を同様に行なう。実施例1および2に記載する様にして得た触媒各4グラムを、錠剤に変形し、20～40メッシュに造粒し、固定床反応器の等温区域中に、不活性充填材として石英を上下にして入れる。大気圧に対して窒素気流下で、反応器の温度を200℃に少なくとも2時間加熱する。不活性ガス流下で、反応器を室温に冷却し、次いで反応器が40バールに加圧されるまで試薬を供給する。

試薬混合物は、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ナフタレンおよびメタノールからなり、供給原料中の1, 2, 4-トリメチルベンゼンとナフタレンのモル比が10になり、メタノールとナフタレンのモル比が3になる様に操作する。

圧力が40バールに達した時、反応器を350℃の試験温度に加熱する。WHSV（時間

10

20

30

40

50

-¹) (混合物全体に対する)は0.86である。反応器から出て来る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析する。試料は規則的な時間間隔で採取する。メタノールの転化率は常に合計である。

【0034】

実施例1の触媒の場合、49時間後のナフタレンの転化率は78.7%である。ナフタレンに対する選択性は、

- ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 48.3
- 2,6-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 14.8
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 30.3
- メチルナフタレンの選択性(モル%) : 40.7
- ポリメチルナフタレンの選択性(モル%) : 11.0
- 2,6-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 30.6
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 62.8
- 2,6/2,7-ジメチルナフタレンの比 : (熱力学約1) 2.2

10

【0035】

実施例2で得た触媒の場合、49時間後のナフタレンの転化率は76.1%である。ナフタレンに対する選択性は、

- ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 47.0
- 2,6-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 13.6
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 28.7
- メチルナフタレンの選択性(モル%) : 43.5
- ポリメチルナフタレンの選択性(モル%) : 9.5
- 2,6-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 28.9
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 61.0
- 2,6/2,7-ジメチルナフタレンの比 : 1.9

20

【0036】

実施例1の触媒の場合、74時間後のナフタレンの転化率は72.3%である。ナフタレンに対する選択性は、

- ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 44.4
- 2,6-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 13.4
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 27.6
- メチルナフタレンの選択性(モル%) : 46.7
- ポリメチルナフタレンの選択性(モル%) : 8.8
- 2,6-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 30.1
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 62.1
- 2,6/2,7-ジメチルナフタレンの比 : 2.2

30

【0037】

実施例2で得た触媒の場合、74時間後のナフタレンの転化率は56.3%である。ナフタレンに対する選択性は、

- ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 36.2
- 2,6-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 10.5
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレンの選択性(モル%) : 22.0
- メチルナフタレンの選択性(モル%) : 59.5
- ポリメチルナフタレンの選択性(モル%) : 4.3
- 2,6-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 29.1
- 2,6-1,6-1,5-ジメチルナフタレン/ジメチルナフタレン全体の比 x 100 : 60.7

40

50

－2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2. 0

【0038】

実施例1の触媒の場合、95時間後のナフタレンの転化率は67. 2%である。ナフタレンに対する選択性は、

－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：41. 1

－2, 6－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：12. 2

－2, 6－1, 6－1, 5－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：25. 3

－メチルナフタレンの選択性（モル%）：51. 1

－ポリメチルナフタレンの選択性（モル%）：7. 7

－2, 6－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：29. 7

－2, 6－1, 6－1, 5－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100
：61. 4

－2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2. 2

【0039】

実施例2で得た触媒の場合、95時間後のナフタレンの転化率は50. 8%である。ナフタレンに対する選択性は、

－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：32. 5

－2, 6－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：9. 0

－2, 6－1, 6－1, 5－ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：18. 6

－メチルナフタレンの選択性（モル%）：64. 6

－ポリメチルナフタレンの選択性（モル%）：2. 9

－2, 6－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：27. 5

－2, 6－1, 6－1, 5－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100
：57. 2

－2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2. 0

【0040】

従って、本発明の触媒組成物は、試験の開始時には、MTWゼオライトのみを含む触媒と同等の活性を有することが分かる。続いて、反応時間の増加と共に、リンを含む触媒は活性低下がはるかに少なくなり、従って、生産性が高くなる。

さらに、生成物の分布に関する限り、変性触媒により、ジメチルナフタレン全体に対して、より多くの2, 6－ジメチルナフタレンが得られ、簡単な内部異性化（ナフタレン環上のメチルの α － β シフト）により2, 6に相関している異性体である1, 6および1, 5－ジメチルナフタレンも多くなる。実際、良く知られている様に、10種類のジメチルナフタレン異性体は4つの群A) 2, 6－1, 6－1, 5－、B) 2, 7－1, 7－1, 8－、C) 2, 3－1, 3－1, 4－、D) 1, 2－に小分類される。内部異性化反応はこれらの群の中で簡単なメチルの α － β シフトにより起こる。対照的に、上記の群と群の間では、2つの隣接する位置間でメチルの β － β シフト、または2つの異なった環同士の間での移動が関与するので、同じ反応が極めて困難である（ヨーロッパ特許第051, 9165号、2頁またはN. HaraおよびH. Takahashi, Zeolite: 「基礎と応用」(Fundamental and Application), Kodansha Scientific, Tokyo, 1975, 287頁参照）。

上記の様に純粋2, 6異性体の分離における収率に関して重要な役割を有する2, 6／2, 7－DMN比は、リンを含む触媒の場合に大きい。従って、これは本発明のもう一つの有利な特徴である。

【0041】

実施例4 MTWゼオライトおよび3%のPを含む触媒組成物の製造

Al_2O_3 が56%のアルミン酸ナトリウム2. 4グラムを35%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液84グラムに溶解させる。こうして得られた透明な溶液を、コロイド状シリカLudox HS 40 200グラム中に攪拌しながら注ぎ込む。短時間攪拌した後、透明で均質なゲルが得られるので、これを、アンカー攪拌機を備えたAISI 316鋼製オートクレープの中に注ぎ込む。熱水条件下、160℃で約60時間ゲルを放置して結晶化させ

る。

この時点で、オートクレーブを冷却し、固体を母液から分離し、脱イオン水で洗浄水の pH が 9 未満になるまで洗浄する。

【0042】

固体を空気雰囲気中、550℃で5時間か焼する。次いで、固体を、脱イオン水および酢酸アンモニウムの、酢酸アンモニウムが、元から存在していた合成アルミニウムに対して5倍モル過剰量で存在する溶液中に分散させる。この操作の際、ゼオライト中に含まれていた合成ナトリウムがイオン交換によりアンモニウムイオンで置き換えられる。この最初の交換に続いて、洗浄後、最初の交換と同じ手順で2回目の交換を行ない、さらにもう一度洗浄する。次いで、固体を最終的に水性環境から分離し、乾燥させ、アンモニア形態にあるゼオライトを得る。

10

アンモニア形態にあるゼオライト10グラムを、脱イオン水50グラムにゼオライトに対してPが3重量%になる量で $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、すなわち塩1.29g、を溶解させた溶液中に分散させる。この混合物を約60℃で約30分間攪拌し、次いで真空中で乾燥させる。こうして得られた固体を空气中、550℃で5時間か焼することにより、完全に酸形態の触媒が得られる。

最終的な試料にXRD分析を行ない、結晶性MTW型ゼオライト相だけが存在することを立証すると共に、化学分析により、残留ナトリウムが50 ppm未満であり、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が99であることが確認される。

【0043】

20

実施例 5

実施例 4 に記載する様にして得た触媒 4 グラムを、錠剤に変形し、20～40メッシュに造粒し、固定床反応器の等温区域中に、不活性充填材として石英を上下にして入れる。大気圧に対して窒素気流下で、反応器の温度を200℃に少なくとも2時間加熱する。不活性ガス流下で、反応器を室温に冷却し、次いで反応器が40バールに加圧されるまで試薬を供給する。

試薬混合物は、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、ナフタレンおよびメタノールからなり、供給原料中の1, 2, 4-トリメチルベンゼンとナフタレンのモル比が10になり、メタノールとナフタレンのモル比が3になる様に操作する。

圧力が40バールに達した時、反応器を350℃の試験温度に加熱する。WHSV（時間⁻¹）（混合物全体に対する）は0.86である。反応器から出て来る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析する。試料は規則的な時間間隔で採取する。メタノールの転化率は常に合計である。

30

【0044】

25時間後のナフタレンの転化率は11.8%である。ナフタレンに対する選択性は、

—ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：10.3

—2, 6—ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：1.3

—2, 6—1, 6—1, 5—ジメチルナフタレンの選択性（モル%）：3.7

—メチルナフタレンの選択性（モル%）：89.7

—ポリメチルナフタレンの選択性（モル%）：0.0

40

—2, 6—ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：12.5

—2, 6—1, 6—1, 5—ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：35.6

—2, 6／2, 7—ジメチルナフタレンの比：（熱力学約1）2.0

上記のデータから、例えば2, 6—ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比から分かる様に、大量のリンにより、触媒は活性および選択性が低くなることが分かる。

【0045】

実施例 6

F O K に由来する原料を使用し、同じ試薬で2通りの触媒試験を同様に行なう。実施例 1 および 2 に記載する様にして得た触媒各4グラムを、錠剤に変形し、20～40メッシュ

50

に造粒し、固定床反応器の等温区域中に、不活性充填材として石英を上下にして入れる。大気圧に対して窒素気流下で、反応器の温度を200℃に少なくとも2時間加熱する。不活性ガス流下で、反応器を室温に冷却し、次いで反応器が40バールに加圧されるまで試薬を供給する。

試薬混合物は、1, 2, 4-トリメチルベンゼン、およびナフタレン、メチルナフタレンおよび少量のジメチルナフタレンを含むF O K蒸留物からなり、供給原料中の1, 2, 4-トリメチルベンゼンとナフタレン群のモル比が10になる様に操作する。特に、ナフタレン群は、ナフタレン45.4重量%、メチルナフタレン53.0重量%およびジメチルナフタレン1.6重量%に分けられる。

【0046】

触媒の寿命を延ばすために、2, 6-ジメチルナフタレンの合成を行なう反応器に供給する前に、供給原料自体を、液相に対して3重量%の量の酸性モンモリロン石（クレイ）で前処理する。この場合、操作はバッチ式で80℃で5時間行なう。液体からモンモリロン石を分離した後、窒素中で活性化した触媒を含む反応器に液体を供給し、系を操作圧、すなわち40バールにする。この時点で、反応器を所望の温度350℃に加熱する。

従って、この試験では、試薬および生成物の状態は液相条件下にある。WHSV（時間⁻¹）（混合物全体に対する）は2である。反応器から出て来る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーで分析する。試料は規則的な時間間隔で採取する。メタノールの転化率は常に合計である。

下記のリストは、ナフタレン生成物の分布を、溶剤抜きで、変性および未変性触媒の2つの場合で、異なったt. o. s. で示す（重量%で）。

【0047】

実施例1で製造した、すなわち変性した触媒の場合、51時間の反応後、溶剤を含まない生成物の混合物は、重量%で表して、下記の組成を有する（供給原料に関する値は括弧内に示す）。

- ナフタレン：8.9 (45.4)
- 1-メチルナフタレン：9.2 (20.4)
- 2-メチルナフタレン：20.9 (32.6)
- 2, 6-ジメチルナフタレン：16.9 (0.0)
- 2, 7-ジメチルナフタレン：6.0 (1.6)
- 1, 3-1, 7-ジメチルナフタレン：7.0 (0.0)
- 1, 6-ジメチルナフタレン：15.4 (0.0)
- 1, 4-2, 3-ジメチルナフタレン：1.1 (0.0)
- 1, 5-ジメチルナフタレン：2.5 (0.0)
- 1, 2-ジメチルナフタレン：0.8 (0.0)
- 1, 8-ジメチルナフタレン：0.0 (0.0)
- トリメチルナフタレン（各種異性体）：11.3 (0.0)
- 2, 6-ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：34.0
- 2, 6+1, 6+1, 5-ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：70.0
- 2, 6／2, 7-ジメチルナフタレンの比：2.8

【0048】

実施例2で製造した触媒の場合、51時間の反応後、溶剤を含まない生成物の混合物は、重量%で表して、下記の組成を有する（供給原料に関する値は（）内に示す）。

- ナフタレン：9.3 (45.4)
- 1-メチルナフタレン：9.4 (20.4)
- 2-メチルナフタレン：21.4 (32.6)
- 2, 6-ジメチルナフタレン：15.5 (0.0)
- 2, 7-ジメチルナフタレン：6.5 (1.6)
- 1, 3-1, 7-ジメチルナフタレン：7.8 (0.0)

- －1, 6－ジメチルナフタレン：13.8 (0.0)
- －1, 4－2, 3－ジメチルナフタレン：1.1 (0.0)
- －1, 5－ジメチルナフタレン：2.3 (0.0)
- －1, 2－ジメチルナフタレン：0.8 (0.0)
- －1, 8－ジメチルナフタレン：0.0 (0.0)
- －トリメチルナフタレン（各種異性体）：12.1 (0.0)
- －2, 6－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：32.4
- －2, 6+1, 6+1, 5－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：66.1
- －2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2.4

10

【0049】

実施例1で製造した触媒の場合、148時間の反応後、溶剤を含まない生成物の混合物は、重量％で表して、下記の組成を有する（供給原料に関する値は（）内に示す）。

- －ナフタレン：11.2 (45.4)
- －1－メチルナフタレン：10.4 (20.4)
- －2－メチルナフタレン：23.3 (32.6)
- －2, 6－ジメチルナフタレン：16.0 (0.0)
- －2, 7－ジメチルナフタレン：5.7 (1.6)
- －1, 3－1, 7－ジメチルナフタレン：6.6 (0.0)
- －1, 6－ジメチルナフタレン：14.4 (0.0)
- －1, 4－2, 3－ジメチルナフタレン：1.1 (0.0)
- －1, 5－ジメチルナフタレン：2.3 (0.0)
- －1, 2－ジメチルナフタレン：0.8 (0.0)
- －1, 8－ジメチルナフタレン：0.0 (0.0)
- －トリメチルナフタレン（各種異性体）：8.2 (0.0)
- －2, 6－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：34.2
- －2, 6+1, 6+1, 5－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：69.7
- －2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2.8

20

【0050】

30

実施例2で製造した触媒の場合、148時間の反応後、溶剤を含まない生成物の混合物は、重量％で表して、下記の組成を有する（供給原料に関する値は（）内に示す）。

- －ナフタレン：12.1 (45.4)
- －1－メチルナフタレン：10.5 (20.4)
- －2－メチルナフタレン：23.9 (32.6)
- －2, 6－ジメチルナフタレン：14.4 (0.0)
- －2, 7－ジメチルナフタレン：6.1 (1.6)
- －1, 3－1, 7－ジメチルナフタレン：7.0 (0.0)
- －1, 6－ジメチルナフタレン：13.0 (0.0)
- －1, 4－2, 3－ジメチルナフタレン：1.1 (0.0)
- －1, 5－ジメチルナフタレン：2.2 (0.0)
- －1, 2－ジメチルナフタレン：0.8 (0.0)
- －1, 8－ジメチルナフタレン：0.0 (0.0)
- －トリメチルナフタレン（各種異性体）：8.9 (0.0)
- －2, 6－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：32.3
- －2, 6+1, 6+1, 5－ジメチルナフタレン／ジメチルナフタレン全体の比 x 100：66.4
- －2, 6／2, 7－ジメチルナフタレンの比：2.4

40

【0051】

F O Kから得られるナフタレン原料によるこれらの試験により、純粋な市販のナフタレン

50

で、2種類の触媒に関して差が認められる、すなわちリンを含む触媒で、2, 6-DMN および 2, 6+1, 6+1, 5-DMN濃度が高く、2, 6/2, 7比が高い様々な生成物が得られることが確認される。

また、F O K原料の場合、リンを含む触媒を使用した場合に、生成物分布は、よりジメチルナフタレンを中心としていることが分かる。実際、生成物の中により多くのジメチルナフタレンがあるが、トリメチルナフタレンは少なく、ナフタレン基質のメチル化が大きい結果と考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C O 1 B 39/46 (2006.01) C O 1 B 39/46

(73)特許権者 595026335

エニテクノロジー、ソシエタ、ペル、アチオニ

イタリア国ミラノ、サン、ドナート、ミラネーゼ、ビア、エッフェ、マリターノ、26

(74)代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(74)代理人 100067079

弁理士 小野寺 捷洋

(74)代理人 100094640

弁理士 紺野 昭男

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄

(72)発明者 ジャンニーノ、パツコーニ

イタリア国パビア、ブローニ、ビア、サン、サルート、70

(72)発明者 カルロ、プレーゴ

イタリア国ミラノ、カルナーテ、ビア、エッセ、エッセ、コルネリオ、エ、チブリアーノ、15/
エ

(72)発明者 ジュセッペ、ベルーシ

イタリア国ピアチェンツァ、ビア、スコット、44

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開平04-112839 (JP, A)

特開平06-040958 (JP, A)

特開昭61-014115 (JP, A)

特表平05-504932 (JP, A)

特開昭61-117114 (JP, A)

特開平11-157831 (JP, A)

特開平07-204512 (JP, A)

特表平09-510175 (JP, A)

特開平04-217634 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 2/00

B01J 29/00

C07C 15/00

C01B 39/00

CA/REGISTRY(STN)