

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4041189号
(P4041189)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(51) Int.Cl.		F I	
C07C	5/22	(2006.01)	C07C 5/22
B01J	29/06	(2006.01)	B01J 29/06 Z
C07C	15/24	(2006.01)	C07C 15/24

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-219593	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成9年8月14日(1997.8.14)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開平10-167997		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(43) 公開日	平成10年6月23日(1998.6.23)	(73) 特許権者	590001854
審査請求日	平成16年7月26日(2004.7.26)		エクソンモービル オイル コーポレイション
(31) 優先権主張番号	08/744828		アメリカ合衆国 テキサス州 75039-2298 アーヴィング ラス コリナス ブールヴァード 5959
(32) 優先日	平成8年11月6日(1996.11.6)	(74) 代理人	100075409
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 植木 久一
		(74) 代理人	100067828
			弁理士 小谷 悦司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2-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】

1 - メチルナフタレンを含有する原料を触媒組成物を用いて異性化し 2 - メチルナフタレンを製造する方法であって、

上記触媒組成物として、X線回折で実質的に下記の格子面間隔() にピークを示す合成ゼオライトを用いることを特徴とする 2 - メチルナフタレンの製造方法。

1 2 . 3 6 ± 0 . 4

1 1 . 0 3 ± 0 . 2

8 . 8 3 ± 0 . 1 4

6 . 1 8 ± 0 . 1 2

6 . 0 0 ± 0 . 1 0

4 . 0 6 ± 0 . 0 7

3 . 9 1 ± 0 . 0 7

3 . 4 2 ± 0 . 0 6

【請求項2】

1 - メチルナフタレンを含有する原料から 2 - メチルナフタレンを製造する方法であって、

触媒組成物を用いて 1 - メチルナフタレンを 2 - メチルナフタレンに異性化する第1工程と、

該第1工程の反応生成物から 1 - メチルナフタレンと 2 - メチルナフタレンを夫々分離す

る第2工程を有し、
 上記第1工程で用いる触媒組成物として、X線回折で実質的に下記の格子面間隔()にピークを示す合成ゼオライトを用いると共に、
 前記第2工程で分離された1-メチルナフタレンを前記第1工程に用いる原料の一部として循環させることを特徴とする2-メチルナフタレンの製造方法。

12.36 ± 0.4

11.03 ± 0.2

8.83 ± 0.14

6.18 ± 0.12

6.00 ± 0.10

4.06 ± 0.07

3.91 ± 0.07

3.42 ± 0.06

【請求項3】

200 以上500 以下の温度範囲で、1-メチルナフタレンの異性化を行う請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】

0 kg/cm²・G 以上100 kg/cm²・G 以下の圧力条件で、1-メチルナフタレンの異性化を行う請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

【請求項5】

0.1 hr⁻¹以上500 hr⁻¹以下の重量空間速度で、1-メチルナフタレンの異性化を行う請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は2-メチルナフタレンの製造方法に関し、詳細には触媒を用いて1-メチルナフタレン(以下、1-MNと略す)を異性化することにより2-メチルナフタレン(以下、2-MNと略す)を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

メチルナフタレンは、石炭のコーキングにより製造されるコールタールや、石油精製プロセスで得られるLCO(light cycle oil)に含まれており、1-MNと2-MNの2種の異性体がある。2-MNは、非常に有用な化学材料であり、例えばビタミンKの製造における出発原料として用いられている。また2-MNは、PET樹脂の代替材料として期待されているPEN(ポリエチレンナフタレート)樹脂の製造方法において、上記PEN樹脂の中間生成物である2,6-ジメチルナフタレンの前駆体としても用いられている。

【0003】

この2-MNとは対照的に、1-MNは有効な利用方法が開発されていない。そこで1-MNを2-MNに異性化する方法が提案されており、例えばY-ゼオライトを異性化触媒として用いる方法[Applied Catalysis, 9(1984),p109-117]や、ゼオライトH-ZSM5を異性化触媒として用いる方法[React. Kinet. Catal. Lett., Vol.52, No. 1, p51-58 (1994)]が知られている。

【0004】

しかしながら、上記のいずれの方法であっても異性化触媒の寿命が短く、反応中のコーキングにより急速に(反応開始後、数時間～数十時間で)触媒活性が低下してしまうという問題を有している。

【0005】

また特開平5-201890号公報には、ゼオライトにNiやPd等の金属を担持させて触媒として用いると共に、反応器に水素ガスを供給することにより1-MNを異性化する方法が示されている。この方法によれば、前記の方法により触媒寿命を延長することはできる。しか

10

20

30

40

50

しながら、触媒の調製方法が複雑であり経済的に好ましくなく、さらにはジメチルナフタレンやエチルナフタレン等の望ましくない副生成物（1-MNや2-MN以外のアルキルナフタレン）を製造するものである（例えば、反応時間10時間経過後の反応生成物中の副生成物含有率は11%前後である）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情に着目してなされたものであって、2-MNへの選択性が高いと共に、メチルナフタレン以外の副生成物への転化率が低く、しかも長期に亘って触媒活性を維持することのできる2-MNの製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決した本発明とは、1-MNを含有する原料を触媒組成物を用いて異性化し2-MNを製造する方法であって、上記触媒組成物として、X線回折で実質的に下記の格子面間隔（ ）にピークを示す合成ゼオライトを用いることを要旨とするものである。

12.36 ± 0.4

11.03 ± 0.2

8.83 ± 0.14

6.18 ± 0.12

6.00 ± 0.10

4.06 ± 0.07

3.91 ± 0.07

3.42 ± 0.06

【0008】

また、1-MNを含有する原料から2-MNを製造するにあたり、触媒組成物を用いて1-MNを2-MNに異性化する第1工程と、該第1工程の反応生成物から1-MNと2-MNを夫々分離する第2工程に製造工程を分け、上記第1工程で用いる触媒組成物として、X線回折で実質的に前記の格子面間隔（ ）にピークを示す合成ゼオライトを用いると共に、前記第2工程で分離された1-MNを前記第1工程に用いる原料の一部として循環させる方法を採用することが推奨される。

【0009】

1-MNの異性化を行うにあたっては、反応温度：200 以上500 以下、圧力条件：0 kg/cm²・G 以上100 kg/cm²・G 以下、重量空間速度：0.1 hr⁻¹以上500 hr⁻¹以下の条件を採用すればよい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明者らは1-MNの効果的な利用方法について鋭意研究を重ねた結果、1-MNの異性化による2-MNの製造方法において、ある特定の触媒を用いれば、2-MNへの選択性が高いと共に、メチルナフタレン以外の副生成物への転化率が低く、しかも長期に亘って触媒活性を維持できることを見出し、本発明に想到した。

【0011】

本発明で採用する上記特定触媒とは、多孔質の結晶性合成材料を含むゼオライトであって、下記表1に示す格子面間隔d（ ）を含むX線回折パターンにより特徴づけられ、米国特許No. 5,001,295 にMCM22として開示されたゼオライトである。

【0012】

【表1】

10

20

30

40

X線格子面間隔 d (Å)	相対強度 I/I ₀ × 100
12.36 ± 0.4	M-VS
11.03 ± 0.2	M-S
8.83 ± 0.14	M-VS
6.18 ± 0.12	M-VS
6.00 ± 0.10	W-M
4.06 ± 0.07	W-S
3.91 ± 0.07	M-VS
3.42 ± 0.06	VS

10

*表中における相対強度は以下の記号により示されている。
W : 弱い, M : 中程度, S : 強い, VS : 非常に強い

【0013】

上記触媒を用いて、1-MNを含有する原料から2-MNを製造するにあたっては、第1工程において、上記触媒組成物を用い1-MNを2-MNに異性化し、次いで第2工程において上記第1工程での生成物から1-MNと2-MNを夫々分離し、上記第2工程で分離された1-MNを前記第1工程に循環させることが推奨される。

20

【0014】

異性化反応の条件としては、200～500の温度範囲を採用することが望ましく、250～400であればより望ましい。反応圧力の下限値は、0 kg/cm²・G以上であれば良いが、5 kg/cm²・G以上であればより望ましい。反応圧力の上限值は、100 kg/cm²・G以下であれば良いが、50 kg/cm²・G以下であれば更に好ましい。

【0015】

上記異性化反応において、原料が触媒に接触する比率は、重量空間速度：WHSV (weight hourly space velocity)であらわすことができる。このWHSVとは、1時間当りに単位重量の触媒上を通過する原料の重量であり、この値が高過ぎると、原料と触媒の接触が十分ではなく、転化率が低くなるので、WHSVの上限は500 hr⁻¹とすることが望ましく、10 hr⁻¹以下であればより好ましい。一方、WHSVを過度に低くすると、非常に多くの触媒を充填することが必要となるので反応容器の容積を大きくするか、或いは原料の供給量を少なくすることが必要となり、その結果異性化の生産効率が低下する。従って、WHSVは0.1 hr⁻¹以上が好ましく、0.5 hr⁻¹以上であればより好ましい。

30

【0016】

本発明の異性化反応では、原料中における1-MNの含有量が多い方が望ましく、1-MNの含有量が35%以上であれば好ましく、50%以上であればより望ましい。

異性化反応は、気相または液相のいずれでも行うことが可能であるが、気相で行うことが望ましい。

40

【0017】

2-MNを分離する方法としては、異性体の分離に用いられている公知の方法を用いればよく、蒸留、晶析、吸着、抽出等の方法により分離すれば良い。中でも1-MNと2-MNの混合物から2-MNを高い収率で得るには、蒸留及び晶析が好ましい。

【0018】

以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の主旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲内に含まれるものである。

【0019】

50

【実施例】**実施例 1**

内容積 350 cc の管状反応器に 153 g の MCM 22 (直径 1 / 16 インチ × 3 / 8 インチ, 円柱ペレット状) を充填し、100 / hr の昇温速度で反応器内を室温から 270 に加熱した。水素ガスを大気圧下 1.0 scf / hr の割合で上記反応器に導入し、反応器内の圧力を 5 kg/cm² · G に調節した。その後、水素ガスの導入率を 2.55 scf / hr まで上昇させ、原料 (1-MN : 96.5%, 2-MN : 1.1%, その他 : 2.4%) を 153 g / hr の割合 (全体の WHSV は 1 hr⁻¹) で反応器に導入した。

【0020】

原料を反応器に導入した後、10 時間かけて反応器の温度を 350 まで昇温した。その後、10 日間の実験を行い、得られた生成物を毎日ガスクロマトグラフィーで分析した。結果は表 2 に示す (表中において「1-1」は 1 日目の後の結果を示し、「1-10」は 10 日後の結果を示す)。

10

【0021】**【表 2】**

	原料	実施例 1				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
1-MN (wt%)	96.50	29.14	29.93	29.18	29.19	29.53
2-MN (wt%)	1.10	67.40	67.12	67.45	67.04	67.86
ジメチルナフタレン (wt%)	0	0.48	0.93	0.28	0.19	0.08
エチルナフタレン (wt%)	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29
ナフタレン (wt%)	0	0.57	0.47	0.36	0.32	0.28
その他 (wt%)	2.12	2.13	2.22	2.44	2.98	1.97
メチルナフタレン合計 (wt%)	97.60	96.54	96.10	96.63	96.23	97.39
2-MN/1-MN	0.01	2.31	2.32	2.31	2.30	2.30
2-MN 選択率 (%)	—	95.12	94.51	95.24	94.67	96.29
1-MN 転化率 (%)	—	69.81	69.97	69.76	69.75	69.40
メチルナフタレン以外 (wt%)	2.40	3.46	3.90	3.37	3.77	2.61
	原料	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
1-MN (wt%)	96.50	29.58	29.87	30.15	30.40	30.64
2-MN (wt%)	1.10	67.44	67.44	67.22	66.88	65.48
ジメチルナフタレン (wt%)	0	0.14	0.06	0.06	0.05	0.05
エチルナフタレン (wt%)	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29
ナフタレン (wt%)	0	0.38	0.27	0.22	0.21	0.20
その他 (wt%)	2.12	2.17	2.26	2.08	2.17	3.35
メチルナフタレン合計 (wt%)	97.60	97.02	97.31	97.36	97.28	96.12
2-MN/1-MN	0.01	2.28	2.26	2.23	2.20	2.14
2-MN 選択率 (%)	—	95.77	95.93	96.22	96.10	94.41
1-MN 転化率 (%)	—	69.34	69.05	68.76	68.49	68.24
メチルナフタレン以外 (wt%)	2.40	2.98	2.69	2.64	2.72	3.88

(註) 2-MN選択率とは、

$$\frac{[\text{生成物中の2-MN重量}]}{([\text{生成物全重量}] - [\text{生成物中の1-MN重量}])}$$
を意味する。

【0022】

表2から分かる様に、本発明方法によれば、2-MNの選択率が非常に高く、2-MNの高い収率を10日間の長期間に亘って維持でき、しかもメチルナフタレン以外の副生成物の転化率も4%未満と極めて低い。

【0023】

実施例2

実施例1の実験の後、水素ガスの導入率を3.85 scf/hrまで上昇し、原料の供給割合を230 g/hrまで高めた(全体のWHSVは1.5 hr⁻¹)。実験は1日間行い、生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

【0024】

実施例3

実施例2の実験の後、水素ガスの導入率を5.15 scf/hrまで上昇し、原料の供給割合を306 g/hrまで高めた(全体のWHSVは2 hr⁻¹)。同時に反応器の温度は375 にした。実験は1日間行い、生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

【 0 0 2 5 】

実施例 4

実施例 3 の実験の後、反応容器内の温度を 4 0 0 にあげた。実験は 1 日間行い、生成物はガスクロマトグラフィーにより分析した。

実施例 2 ~ 4 の結果を表 3 にまとめて示す。

【 0 0 2 6 】

【表 3】

	原料	実施例 2	実施例 3	実施例 4
反応温度 (°C)	—	350	375	400
反応圧力 (kg/cm ² ·G)	—	5	5	5
WHSV (hr ⁻¹)	—	1.5	2	2
水素ガス供給量 (scf/hr)	—	3.85	5.15	5.15
1-MN (wt%)	96.50	35.41	37.48	33.76
2-MN (wt%)	1.10	61.97	59.82	63.48
ジメチルナフタレン (wt%)	0	0	0	0
エチルナフタレン (wt%)	0.28	0.29	0.30	0.28
ナフタレン (wt%)	0	0.14	0.13	0.22
その他 (wt%)	2.12	2.19	2.27	2.27
メチルナフタレン合計 (wt%)	97.60	97.38	97.30	97.23
2-MN/1-MN	0.01	1.75	1.60	1.88
2-MN 選択率 (%)	—	95.94	95.68	95.82
1-MN 転化率 (%)	—	63.31	61.16	65.02
メチルナフタレン以外 (wt%)	2.40	2.62	2.70	2.77

【 0 0 2 7 】

表 3 から分かる様に、本発明によれば、2-MN の選択性が高く、しかもメチルナフタレン以外の副生成物の転化率も極めて低い。

【 0 0 2 8 】

【発明の効果】

本発明は以上の様に構成されているので、2-MN への選択性が高いと共に、メチルナフタレン以外の副生成物への転化率が低く、しかも長期に亘って触媒活性を維持することのできる 2-MN のナフタレンの製造方法が提供できることとなった。

フロントページの続き

(74)代理人 100083921

弁理士 長田 正

(72)発明者 元行 正浩

大阪市中央区備後町4丁目1番3号 株式会社神戸製鋼所 大阪支社内

(72)発明者 山本 浩司

神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72)発明者 ジョン ポール マクウィリアムズ

アメリカ合衆国、08066、ニュージャージー州、ポールスポロ、ピリングスポート ロード、
モービル テクノロジー カンパニー内

(72)発明者 アジット ビシュワナス サプレ

アメリカ合衆国、08066、ニュージャージー州、ポールスポロ、ピリングスポート ロード、
モービル テクノロジー カンパニー内

審査官 品川 陽子

(56)参考文献 特開平5 - 294854 (J P , A)

特表平6 - 500544 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 5/22

C07C 15/24

C007B 61/00

CA(STN)