

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4907000号  
(P4907000)

(45) 発行日 平成24年3月28日(2012.3.28)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C O 7 C</b> 6/12 (2006.01)	C O 7 C 6/12
<b>B O 1 J</b> 29/70 (2006.01)	B O 1 J 29/70 Z
<b>C O 7 C</b> 15/24 (2006.01)	C O 7 C 15/24
<b>C O 7 B</b> 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-212845 (P2000-212845)
(22) 出願日	平成12年7月13日(2000.7.13)
(65) 公開番号	特開2001-58963 (P2001-58963A)
(43) 公開日	平成13年3月6日(2001.3.6)
審査請求日	平成19年7月9日(2007.7.9)
(31) 優先権主張番号	M199A001533
(32) 優先日	平成11年7月13日(1999.7.13)
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)

(73) 特許権者	592174844
	シンディアル、ソシエタ、ベル、アチオニ S y n d i a l S . p . A . イタリア国ミラノ、ピアーザ、ボルディー ニ、1、サン、ドナート、ミラネーゼ
(73) 特許権者	599068430
	エニ、ソシエタ、ベル、アチオニ 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】 石油化学流からの2，6－ジメチルナフタレンの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナフタレンの混合物を含む石油化学流を分別し、得られた留分をその後に固体酸で処理することによって得た留分を含むナフタレン混合物を、M T W 構造型に属するゼオライトの存在下、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る少なくとも1種の芳香族炭化水素と反応させることを含んでなる、2，6－ジメチルナフタレンの製造法であって、

石油化学流の留分の処理が、室温～360の温度で、かつ、操作が液相で行われることを保証する圧力で行われる、製造法。

【請求項2】

石油化学流の留分の処理が、これを固体酸からなる床上に送ることによって行われる、請求項1に記載の2，6－ジメチルナフタレンの製造法。

【請求項3】

固体酸が、酸性形のクレーもしくはそれらのフィロ珪酸成分、または少なくとも部分的に酸性形の天然もしくは合成ゼオライト、硫酸化オキシド、活性もしくは非活性アルミナ、塩素化もしくはフッ素化されていてもよい混合酸オキシド、非晶質シリカ－アルミナ、担持された酸およびヘテロポリ酸、酸性樹脂から選択される、請求項1または2に記載の2，6－ジメチルナフタレンの製造法。

【請求項4】

芳香族炭化水素がベンゼンであり、かつナフタレン混合物がナフタレンのみを含む場合、メチル化剤の存在下、反応させる、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の 2 , 6 - ジメチルナフタレンの製造法。

【請求項 5】

処理される留分が、F O K、L C O、または接触改質からの重質生成物の留分の分別によって得られる、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の 2 , 6 - ジメチルナフタレンの製造法。

【請求項 6】

クレーがモンモリロン石またはスメクタイトである、請求項 3 に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の背景】

本発明は、ナフタレン基質を、ゼオライト触媒の存在下、少なくとも 1 種の芳香族炭化水素と反応させることを含む、2 , 6 - ジメチルナフタレンの製造法に関する。ここで、ナフタレン基質は、適当な石油化学流 (petrochemical streams) を分別することによって得た留分を、2 , 6 - ジメチルナフタレンの合成に供給する前に、固体酸からなる床で処理した留分からなる。

【0002】

2 , 6 - ジメチルナフタレンは、P E T (ポリエチレンテレフタレート) よりもずっとすぐれた高分子量物質である P E N (ポリエチレンナフタレン) を得るために用いられる各種用途用の 2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸の製造用中間体である。

20

【0003】

2 , 6 - ジメチルナフタレンを得るための工業的方法は、ケロシンの改質留分から (J P 3 3 8 5 3 5 - 日本鉱業; U S A 9 6 3 , 2 4 8 - 日本鉱業; J P 0 2 2 4 7 1 3 6 - 日本鉱業; J P 0 2 2 4 7 1 3 7 - 日本鉱業; J P 0 2 3 0 4 0 3 4 - 三菱石油)、または F C C 油の留分から (ケミカル ウイーク、1992 年 1 月 4 日、p . 3 9 ; ケミカル マーケティング リポーター、1992 年 10 月 12 日; ヨーロピアン ケミカル ニュース、1992 年 9 月 28 日、p . 3 0 ; ケミカル ウイーク、1992 年 6 月 24 日、p . 2 7 ) の回収に基づく。前者の場合、ジメチルナフタレンは蒸溜によって分離されなければならない、そして 2 , 6 - 異性体は選択的吸収および / または結晶化によって単離される。後者の場合、分離および / または異性化段階に用いられる触媒を損なう窒素および硫黄の存在によるさらなる問題が存在する。

30

【0004】

最初の工程は o - キシレンおよび 1 , 3 - ブタジエンから出発し、アルケニル化、環化、脱水素、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、合成法 (U S 4 , 9 9 0 , 7 1 7 ; U S 5 , 1 1 8 , 8 9 2 ; U S 5 , 0 7 3 , 6 7 0 ; U S 5 , 0 3 0 , 7 8 1 ; U S 5 , 0 1 2 , 0 2 4 ) がある。o - キシレンの一方のメチル基上でのブタジエン部分のアルキル化は、塩基性触媒の存在下で生じ、5 - ( o - トリル ) - 2 - ペンテンが形成される。これを分離し、P t および C u を含有するゼオライト触媒 ( Y 型 ) の存在下で内部環化反応を行う。このようにして 1 , 5 - ジメチルテトラリンを形成し、次に、P t / R e 触媒担持アルミナの助けで脱水させる。その後の分離段階で 1 , 5 - ジメチルナフタレンを単離し、そしてこれを別のゼオライト触媒で 2 , 6 に異性化する。

40

【0005】

明らかなように、この合成法には様々な経路がある。このことは経済的観点上、問題があることを意味する。さらに、各経路 ( 化学反応 ) で二次反応があり、従って、中間体または目的生成物の純度を保証するために分離が必要である。この個々の工程で、N a および K 含有塩基性触媒それ自体をまたは担持されたものを用いると、取り扱いおよび安全性の問題が生じる。

【0006】

U S 5 , 0 4 3 , 5 0 1 の特許は、2 工程のみの 2 , 6 - ジメチルナフタレンの合成法に

50

関する。第1の工程は、ゼオライト触媒（MCM22）の存在下でのアルキル芳香族のC<sub>5</sub>オレフィンでのアルキル化を含む。次に、アルキル化生成物をPt/Ba/K担持Lゼオライト触媒を用いて400～500で脱水環化して、ジメチルナフタレン含有生成物を得る。そしてこれを主に2,6に異性化する；この場合にも上記の問題が存在する。

【0007】

2,6-ナフタレンジカルボン酸（NDC）の別の先駆体は2,6-ジイソプロピルナフタレンである。この中間体の工業生産についてはUS5,003,120；US5,003,122；US5,026,492に記載がある。この方法の欠点は、イソプロピル官能基のカルボン酸基への酸化がメチル官能基のそれよりも経費がかかることである。

【0008】

しかしながら、PENの大規模な使用における最も大きな障害は、モノマーである2,6-ナフタレンジカルボン酸（NDC）のコストにあることは明らかである（2,6-Naphthalene Dicarboxylic Acid Precursors、1993年5月、Chem.Systems;High Performance Polyesters、1996年11月、Chem.Systems;H.P.Muhs、Polyesters Technologies for Fibres & Packaging、De Witt Petrochemical Review、1997年；J.Caldwell、PEN Outlook & Review、De Witt Petrochemical Review、1998年）。従って、その後の製造手順に関係なく、これらの手順の1つ以上の工程に関与して、2,6-ジメチルナフタレンを簡単かつ安価に選択合成しうることがいかに重要であるかが理解できる。

【0009】

同じ出願人の1998年4月17日付け同時係属イタリア特許出願MI98A000809には、単一工程で2,6-ジメチルナフタレンの選択的合成が可能な、MTW構造型ゼオライト（省略形IZA）によって触媒される、少なくとも部分的に液相の条件下および適当な芳香族炭化水素の存在下での、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から出発する2,6-ジメチルナフタレンの製造法が記載されている。

【0010】

特にMTWゼオライトは、この特許出願の作業条件下で用いると、公知の技術文献に記載の条件に従って用いられるゼオライト、特に、2,6-ジメチルナフタレンの製造に最良の触媒であると当業者によって考えられているBEAおよびMFIゼオライトよりも活性である。

【0011】

【発明の概要】

本発明者らはこのたび、本発明の目的である、簡単にかつ他に負けない非常にすぐれたコストにより得ることができる供給流を用いて、後続の個々の手順に関係なく、これらの合成を行うことが可能であることを見いだした。

事実、本発明は、石油化学流の分別およびこのようにして得た生成物のその後の酸処理によって得たナフタレン留分の、2,6-ジメチルナフタレンの合成における使用に関する。

【0012】

本発明は、特に、適当な石油化学流の分別およびこのようにして得た生成物のその後の固体酸処理によって得た留分を含むナフタレン混合物を、少なくとも1種の芳香族炭化水素と反応させることを含んでなる、2,6-ジメチルナフタレンの製造法に関する。

【0013】

かなりおよび比較的「きれいな」多量のナフタレンは、現在あまり利用されていない接触改質からのFOK（燃料油分解）、LCO（軽質サイクル油）および重質留分のような留分（例えば、FOKは特定の場合の燃料として用いられる）に含まれている。これらは、蒸溜によって分離することができる経済的なナフタレン源である。このために、FOKまたはLCO石油化学流を分別して、少なくとも20%の有用なナフタレン（主にナフタレンおよびメチルナフタレン）を含む特定の留分を得る。慣用的な蒸溜法を用いて行われるこの分別の間、他の成分が必然的に有用なナフタレンと共に分離される。これらの沸点は

10

20

30

40

50

問題の留分の分離に相当する温度範囲に入るので、これら留出物は有用なナフタレンと共に留出する。

【 0 0 1 4 】

この留分を 2 , 6 - ジメチルナフタレン合成用ナフタレン源として用い、本発明に従って操作するときに、2 , 6 - ジメチルナフタレン合成への供給物を固体酸からなる予備床で処理すると、触媒の寿命をかなり延ばすことができることを本発明者らは見いだした。

【 0 0 1 5 】

従って、本発明は、次の工程

- ・ F O K および L C O から選択される石油化学流を分別し；
  - ・ このようにして得たナフタレン留分の酸触媒で処理し；
  - ・ このようにして得た生成物を、ゼオライト性の触媒の存在下での望ましい芳香族炭化水素との反応に送ること、
- を含んでなる 2 , 6 - ジメチルナフタレンの改良製造法に関する。

【 0 0 1 6 】

【発明の具体的説明】

これまで F O K および L C O 留分について述べてきた。記載のように、これらは、真空下でのプレートカラムで行いような本技術分野の専門家に周知の慣用的な蒸溜法によって分別される。

【 0 0 1 7 】

このようにして得たナフタレン留分を固体酸で処理する。これは、2 , 6 - ジメチルナフタレン合成へ供給する前に、上記固体酸からなる予備床上へ留分を送ることによって行われる。

【 0 0 1 8 】

この処理はバッチ式でも連続式でも行うことができ、室温 ~ 3 6 0 °C、および操作が液相で行われることを保証する圧力で実施する。固体酸の量は、処理される液体に対して、0 . 1 ~ 5 重量%であり；W H S V ( h<sup>-1</sup> ( 時<sup>-1</sup> ) ) は 0 . 1 ~ 6 である。この目的に用いうる固体酸物質は、全体的にまたは部分的に酸性のもの、例えばクレー ( モンモリロン石、スメクタイト ) もしくはそれらのフィロ珪酸成分、ゼオライト、硫酸化ジルコニア、酸性樹脂 ( 例えば、スルホン樹脂 )、活性もしくは非活性アルミナ ( 塩素化またはフッ素化されていてもよい ) 酸オキシド一般、また混合物の形のもの、非晶質シリカ - アルミナである。酸およびヘテロポリ酸、例えば珪藻土に担持された H<sub>3</sub> P O<sub>4</sub> も用いることができる。

【 0 0 1 9 】

2 , 6 - ジメチルナフタレンまたはその誘導体を製造するための、このようにして得た処理生成物と芳香族炭化水素との反応は、本技術分野の専門家に公知のどのような方法によって行っても、あるいは、好ましくは同じ出願人による 1 9 9 8 年 4 月 1 7 付け同時係属特許出願 M I 9 8 A 0 0 0 8 0 9 に記載かつ請求されている特定の方法によって行ってもよい。上記出願の興味のある段落を以下に示す。これは本発明の説明の構成要素をなす。

【 0 0 2 0 】

本出願によるナフタレン炭化水素 ( 本出願の方法の場合の予備処理された上記留分 ) と 1 種以上のベンゼン炭化水素との反応は、少なくとも部分的に液相の条件下、M T W 構造型に属するゼオライトの存在下、メチル化剤の存在または不在下で実施される。

【 0 0 2 1 】

本発明で用いうる M T W 構造型のゼオライトの例は、Z S M - 1 2、C Z H - 5、N u - 1 3、T h e t a - 3 および T P Z - 1 2 である。

C Z H - 5 ゼオライトは G B 2 0 7 9 7 3 5 A；N u - 1 は E P 5 9 0 5 9；T h e t a - 3 は E P 1 6 2 7 1 9；そして T P Z は U S 4, 5 5 7, 9 1 9 に記載されている。

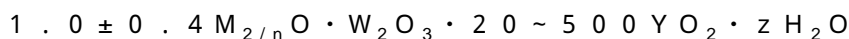
【 0 0 2 2 】

本発明で用いるのに最適なMTW構造型のゼオライトは、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が20以上のシリカ-アルミネートである。

このゼオライトおよびその製造については、A.KatovicおよびG.Giordano、Chem.Ind. (Dekker) (Synthesis of Porous Materials) 1997、69、127-137に記載されている。Toktarev & Jone、Chon等、Progress in Zeolites and Microporous Materials、SSSC、第105巻、1997に記載のように、アルミニウムはB、Ga、Feまたはこれらの混合物で全体または部分置換することができる。

#### 【0023】

好ましい態様においては、ZSM-12ゼオライトを用いる。これは焼成および無水形の多孔質結晶質物質であり、酸化物のモル組成は次式に相当する：



(式中、Mは $\text{H}^+$ および/または原子価nのアルカリまたはアルカリ土類金属の陽イオンであり、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は珪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であり、Wは好ましくはアルミニウム、Yは好ましくは珪素である。Wは硼素、鉄またはそれらの混合物で少なくとも部分的に置換されていてもよい。ZSM-12ゼオライトについては、US 3,832,449、Ernst等のZeolites、1987年、第7巻、7月、およびToktarev & Jone、Chon等、Progress in Zeolites and Microporous Materials、SSSC、第105巻、1997に記載されている。

#### 【0024】

特に好ましい態様においては、用いるMTW型ゼオライトが、その構造中に存在する陽イオン部位の少なくとも50%が水素イオンで占められている形のものである。90%の陽イオン部位が水素イオンで占められているのが特に好ましい。

#### 【0025】

ゼオライトは、純粋な形でペレット化されたものでも、適当な無機結合酸化物と共に押し出されて円筒形、球形のペレットとなったものでも、または一般に用いられる他の形でも、またはリガントとの混合後、噴霧乾燥によって微球形となったものでも用いることができる。リガンドは、例えばアルミナ、シリカ、シリカ-アルミナ、チタニア、ジルコニアまたはクレーである。アルミナを用いるのが好ましい。結合触媒において、ゼオライトおよびリガンドの重量比は10:90~90:10、好ましくは25:75~75:25である。

#### 【0026】

ベンゼン炭化水素としてのベンゼンのみを、ナフタレン基質としてのナフタレンのみと共に用いるとき、メチル化剤の存在下で操作する必要があることは明らかである。

ベンゼン炭化水素の供給は、上記炭化水素とナフタレングループとのモル比が1~100、より好ましくは3~20となるようにする。ここで、ナフタレングループとは、基質として用いるナフタレン炭化水素を意味し、いくつかのナフタレン炭化水素が存在するときはそれらのモルの合計である。

#### 【0027】

本発明の方法を非芳香族メチル化剤、好ましくはメタノールの存在下で行うとき、メチル化剤とナフタレングループのモル比は30未満、好ましくは0.1~3である。

#### 【0028】

反応温度は200~450、好ましくは250~390、より好ましくは280~350であり；WHSV空間速度は0.01~8 $\text{h}^{-1}$ 、好ましくは0.05~1 $\text{h}^{-1}$ である。

温度および圧力条件の組み合わせは、2,6-ジメチルナフタレンの合成が少なくとも部分的に液相で行われる、より好ましくは実質的に液相で行われるのを保証するようにすべきである。

用いる圧力は3~60気圧である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の方法は連続、半連続またはバッチ式で工業的に実施することができる；温度を好ましい範囲に維持するために、触媒を反応器内の様々な層に分散させてもよい。ナフタレン、炭化水素、本方法自体で用いられるベンゼン炭化水素混合物、またはメチル化剤が存在するときはメチル化剤、好ましくはメタノールで、層と層との間を急冷してもよい。

## 【 0 0 3 0 】

温度制御は、試薬および/または不活性生成物での急冷の他に、クーラーの介在によるような層と層の間の中間冷却によっても行うことができる。2, 6 - ジメチルナフタレンの合成は、触媒を2つ以上の床に配置した単一反応器、または温度制御のために中間冷却した一連の2つ以上の反応器のいずれかで行うと都合よく行うことができる。

10

## 【 0 0 3 1 】

アルキル化剤を用いるとき、これは2つ以上の工程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、またはこれらの間に、および/または連続して配置された反応器間に、2つ以上の工程で供給するのが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

好ましい態様においては、2, 6 - ジメチルナフタレンの生成を最大にするために、本発明の方法によって得られる生成物を次のように分けることができる：

( 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留分、( b ) ジメチルナフタレンを含む留分、および( c ) ポリメチル化ナフタレンを含む留分。所望の2, 3 - ジメチルナフタレン異性体はジメチルナフタレンの留分( b ) から単離され、2, 6 異性体とは異なるジメチルナフタレンを含む残りの留分( d )、並びに留分( a ) および( c ) は最初の反応器へ再供給し、そこでこれらを反応サイクルに再度導入する。あるいは、ナフタレンおよび/またはメチルナフタレンで任意に富化した上記留分( d )、並びに留分( a ) および( c ) を、特定の反応器へ供給して、そこでこれらを、少なくとも部分的に液相の条件下、MTW構造型に属するゼオライトの存在下、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る1種以上のベンゼン炭化水素と反応させてもよい。反応温度は200 ~ 450、空間速度は0.01 ~ 8 h<sup>-1</sup>である。

20

## 【 0 0 3 3 】

本発明の別の態様においては、2, 6 - ジメチルナフタレンの生成を最大にするために、2, 6 - ジメチルナフタレンとは異なるジメチルナフタレン、特に1, 6 および1, 5 異性体を含む留分( d ) を、少なくとも部分的に液相の条件下、MTWゼオライトを含む触媒の存在下、100 ~ 400、より好ましくは120 ~ 250、さらにより好ましくは130 ~ 200 で異性化する。

30

## 【 0 0 3 4 】

MTW型ゼオライトによって触媒される、2, 6 - ジメチルナフタレンを得るための、ジメチルナフタレンの他の異性体と混合したまたは混合しない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のこの特定の異性化法は、それ自体新規であり、本発明の別の目的である。

## 【 0 0 3 5 】

2, 6 - ジメチルナフタレンの製造工程から排出された触媒は、炭化水素が関係する反応を触媒する固体酸物質の失活の一般的な原因となるコークスまたはその先駆体の公知の燃焼法によって再生することができる。我々はこのたび意外にも、より簡単でより経済的な方法でこの排出触媒を再生する方法を見いだした。

40

## 【 0 0 3 6 】

慣用的な再生法に対して、この新規な方法は触媒の反応環境からの除去もコークスの燃焼に求められる高温も必要としない。従って、本発明の別の側面は、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またはそれらの混合物から選択されるナフタレン炭化水素と、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

50

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る1種以上のベンゼン炭化水素との、少なくとも部分的に液相の条件下、MTW構造型に属するゼオライトの存在下、および任意にメチル化剤の存在下での反応による、2,6-ジメチルナフタレン製造プロセスからの排出触媒の再生法であって、ここで、上記再生法は排出触媒を1種以上の上記ベンゼン炭化水素で、200~450、より好ましくは250~400、さらにより好ましくは280~370で処理することを含み、上記温度は、触媒が排出される2,6-ジメチルナフタレンの製造プロセス中に用いられる温度に少なくとも等しい温度である、上記再生法に関する。再生条件は、少なくとも部分的に液相で操作されるように選択し、WHSV空間速度は0.01~8h<sup>-1</sup>であり、圧力は5~60気圧から選択しうる。

10

【0037】

さらに詳しいことは次の実験例により明らかであり、これらの例は本発明をさらに説明するものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

【0038】

【実施例】

実施例1

触媒活性相の製造

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が56%のアルミン酸ナトリウム2.4gを、水酸化テトラエチルアンモニウムの35%水溶液84gに溶解する。このようにして得た透明溶液を攪拌しながら、200gのLudox HS 40コロイドシリカに注ぐ。少し攪拌した後に、透明で均質なゲルが得られる。これを馬蹄形攪拌子を備えたAISI316鋼オートクレーブに注ぐ。160の熱水条件下で約70時間放置するとゲルは結晶化する。

20

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、洗浄水のpHが9未満になるまで脱イオン水で洗浄する。

【0039】

固体を空気雰囲気中で5時間、550にて焼成する。次に、これを脱イオン水と酢酸アンモニウムとの溶液に懸濁する。酢酸アンモニウムの量は、合成時から正式に存在するアルミニウムに対して過剰のモル量、例えば5倍である。この操作の間、合成時からゼオライト中に存在するナトリウムは、イオン交換の結果、アンモニウムイオンで置換される。この第1の交換の後、洗浄を行い、第1の交換と同じ手順で第2の交換を行い、そして洗浄する。次に、固体を水性環境から最終的に分離し、乾燥し、空気雰囲気中、550で5時間焼成する。このようにして、ゼオライト触媒は酸性形で得られる。

30

【0040】

XRD分析を最終試料で実施する。この分析で、MTW型ゼオライト結晶質相のみが存在することが分かり、同時に、残留ナトリウム含有量に基づく化学分析では、それが50ppm未満であり、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>モル比が99であることが証明される。

このようにして得られた酸性形のゼオライトは、適当なりガンド、例えばアルミナまたは公知技術で入手しうる他のリガンドとの押し出しによってペレットとして形成することができる。

【0041】

40

実施例2(本発明)

装填材料の固体酸での予備処理についての試験

75.1%(重量)のナフタレンおよびメチルナフタレン;少量(1%未満)のジメチルナフタレンを含有する留分を、バージンナフサの蒸気分解(熱分解)からのFOK試料から蒸溜する。残りの24.9%は各種化学成分(約40種類)からなる。これらの中で、最も有意なものはインデン、ジヒドロナフタレン、1-メチルインデン、3-メチルインデン、2,3-ジメチルジヒドロインデン、1,2-ジヒドロメチルナフタレンである。トリメチルベンゼンと、ナフタレン、モノメチルナフタレン、ジメチルナフタレンの合計との最終モル比が10となるように、FOK留出物をトリメチルベンゼンで希釈する。

【0042】

50

この実施例では、この混合物を、2,6-ジメチルナフタレンの酸触媒合成のための反応器へ供給する前に、固体酸で予備処理する。この場合、予備処理は酸性モンモリロン石（クレイ）を用いて行われる。予備処理は連続式で行ってもバッチ式で行ってもよく、固体はそのまま使用しても、あるいは使用前に、例えば乾燥室素または空気の流れの中、200℃で、脱水して用いてもよい。本実施例では、モンモリロン石を液体の量に対して3重量%の割合で、約80℃にてバッチ式で5時間用いる。

#### 【0043】

予備処理前後の混合物のガスクロマトグラフィー分析を比較すると、次のことが認められる：

- 固体酸の作用後、ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンの定量的変化はなく、分析法の誤差範囲内である；

- 上記のようなF O Kの非ナフタレン成分は、予備処理後、もはや検出されないか、あるいはそれらの量はかなり減少する（少なくとも50%）。

いずれの場合にも、ナフタレンのアルキル化に必要なメチル基を化学量論的に供給するために、予備処理後、反応器への供給物に特定量のメタノールを加えることも可能である。この方法では、溶媒からメチルを奪わないことも可能であり、そのため、所望生成物の分離後にそれを再循環させることができる。ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン（2,6とは異なる異性体）および一般にポリメチルナフタレンも再循環することができる。

#### 【0044】

触媒試験は次のように行う。タブレット形および20～40メッシュの顆粒形のMTW構造ゼオライト（例えば、実施例1により得られるZSM12）4gを、石英が不活性充填材として上下にある固定床反応器の恒温帯域に入れる。反応器の温度は、大気圧に対し窒素流下で少なくとも2時間、200℃にする。不活性ガス流下に維持された反応器を室温に冷却し、次に、反応器が40バールに加圧されるまで、上記のように製造された試薬を供給する。

#### 【0045】

この段階で、反応器を加熱し、温度を350℃にする。従って、この試験は、試薬および生成物の状態については液相条件下で行う。WHSV（ $\text{h}^{-1}$ ）（混合物全体に対する）は2である。反応器を出る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーによって分析する。生成物のサンプリングは規則正しい時間間隔（流れに関する時間）で行う。

#### 【0046】

反応の51時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成（重量%）を有する（供給物に関するデータはカッコ内に示す）：

- 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）

#### 【0047】

反応の148時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成（重量%）を有する（供給物に関するデータはカッコ内に示す）：

- 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)

10

## 【0048】

## 実施例3（比較例）

## どのような予備処理も行わない場合についての試験

75.1%（重量）のナフタレンおよびメチルナフタレン；少量（1%未満）のジメチルナフタレンを含有する留分を、バージンナフサの蒸気分解からのF O K試料から蒸溜する。残りの24.9%は各種化学成分（約40種類）からなる。これらの中で、最も有意なものはインデン、ジヒドロナフタレン、1 - メチルインデン、3 - メチルインデン、2, 3 - ジメチルジヒドロインデン、1, 2 - ジヒドロメチルナフタレンである。

トリメチルベンゼンと、ナフタレン、モノメチルナフタレン、ジメチルナフタレンの合計との最終モル比が10となるように、F O K留出物をトリメチルベンゼンで希釈する。

20

## 【0049】

この実施例では、この混合物をそのまま供給物として用いる。

いずれの場合にも、ナフタレンのアルキル化に必要なメチル基を化学量論的に供給するために、特定量のメタノールを加えることも可能である。この方法では、溶媒からメチルを奪わないことも可能であり、そのため、所望生成物の分離後に再循環させることができる。ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン（2, 6とは異なる異性体）および一般にポリメチルナフタレンも再循環することができる。

## 【0050】

触媒試験は次のように行う。タブレット形および20～40メッシュの顆粒形のMTW構造ゼオライト（例えば、実施例1により得られるZSM12）4gを、石英が不活性充填材として上下にある固定床反応器の恒温帯域に入れる。反応器の温度は、大気圧に対し窒素流下で少なくとも2時間、200にする。不活性ガス流下に維持された反応器を室温に冷却し、次に、反応器が40バールに加圧されるまで、上記のように製造された試薬を供給する。

30

## 【0051】

この段階で、反応器を加熱し、温度を350にする。従って、この試験は、試薬および生成物の状態については液相条件下で行う。WHSV ( $\text{h}^{-1}$ )（混合物全体に対する）は2である。反応器を出る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーによって分析する。生成物のサンプリングは規則正しい時間間隔（流れに関する時間）で行う。

40

## 【0052】

反応の51時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成（重量%）を有する（供給に関するデータはカッコ内に示す）：

- ナフタレン：10.4 (45.4)
- 1 - メチルナフタレン：9.9 (20.4)
- 2 - メチルナフタレン：22.4 (32.6)
- 2, 6 - ジメチルナフタレン：14.9 (0.0)
- 2, 7 - ジメチルナフタレン：6.6 (1.6)
- 1, 3 - 1, 7 - ジメチルナフタレン：7.4 (0.0)
- 1, 6 - ジメチルナフタレン：13.5 (0.0)

50

- 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 ) : 1 0 . 6 ( 0 . 0 )

#### 【 0 0 5 3 】

反応の 1 4 8 時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成 ( 重量% ) を有する ( 供給物に関するデータはカッコ内に示す ) :

- ナフタレン : 3 2 . 8 ( 4 5 . 4 )
- 1 - メチルナフタレン : 1 6 . 8 ( 2 0 . 4 )
- 2 - メチルナフタレン : 2 9 . 7 ( 3 2 . 6 )
- 2, 6 - ジメチルナフタレン : 5 . 5 ( 0 . 0 )
- 2, 7 - ジメチルナフタレン : 2 . 5 ( 1 . 6 )
- 1, 3 - 1, 7 - ジメチルナフタレン : 2 . 7 ( 0 . 0 )
- 1, 6 - ジメチルナフタレン : 5 . 1 ( 0 . 0 )
- 1, 4 - 2, 3 - ジメチルナフタレン : 0 . 4 ( 0 . 0 )
- 1, 5 - ジメチルナフタレン : 0 . 8 ( 0 . 0 )
- 1, 2 - ジメチルナフタレン : 0 . 3 ( 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 ) : 3 . 4 ( 0 . 0 )

10

20

#### 【 0 0 5 4 】

実施例 3 および 4 から、酸性モンモリロン石での装填物の予備処理によって触媒の寿命がかなり改善されることが分かる。事実、装填物を予備処理すると、ジメチルナフタレンおよび 2, 6 - 異性体の生成は約 1 5 0 時間の反応の後でも初期の値に近い値のままである ; 他の場合では、ジメチルナフタレンおよび 2, 6 - 異性体の生成に有意な減少が認められる。

#### 【 0 0 5 5 】

##### 実施例 4 ( 比較例 )

##### 予備水素添加を行った場合についての試験

7 5 . 1 % ( 重量 ) のナフタレンおよびメチルナフタレン ; 少量 ( 1 % 未満 ) のジメチルナフタレンを含有する留分を、バージンナフサの蒸気分解からの F O K 試料から蒸溜する。残りの 2 4 . 9 % は各種化学成分 ( 約 4 0 種類 ) からなる。これらの中で、最も有意なものはインデン、ジヒドロナフタレン、1 - メチルインデン、3 - メチルインデン、2, 3 - ジメチルジヒドロインデン、1, 2 - ジヒドロメチルナフタレンである。

30

トリメチルベンゼンと、ナフタレン、モノメチルナフタレン、ジメチルナフタレンの合計との最終モル比が 1 0 となるように、F O K 留出物をトリメチルベンゼンで希釈する。

#### 【 0 0 5 6 】

この実施例では、この混合物を、実施例 2 と同じ目的、すなわち 2, 6 - ジメチルナフタレンの酸触媒合成のための供給物として用いる前に、水素添加した。この操作は、P t 触媒担持炭素を用い、水素 5 0 バールで 5 時間、1 7 0 のオートクレーブ中で行う。水素添加後、供給物として用いる液体のガスクロマトグラフィー分析は、オレフィン型の結合を含む成分に関する信号の消失および相当する水素添加成分の出現を示す。上で規定した条件下および触媒では、芳香族化学成分 ( ベンゼンおよびナフタレン ) は水素添加されていない。

40

#### 【 0 0 5 7 】

水素添加後のいずれの場合にも、ナフタレンのアルキル化に必要なメチル基を化学量論的に供給するために、特定量のメタノールを加えることも可能である。この方法では、溶媒からメチルを奪わないことも可能であり、そのため、所望生成物の分離後に再循環させることができる。ナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレン ( 2, 6 とは異なる異性体 ) および一般にポリメチルナフタレンも再循環することができる。

50

## 【 0 0 5 8 】

触媒試験は次のように行う。タブレット形および 20 ~ 40 メッシュの顆粒形の M T W 構造型ゼオライト（例えば、実施例 1 により得られる Z S M 1 2）4 g を、石英が不活性充填材として上下にある固定床反応器の恒温帯域に入れる。反応器の温度は、大気圧に対し窒素流下で少なくとも 2 時間、200 にする。不活性ガス流下に維持された反応器を室温に冷却し、次に、反応器が 40 バールに加圧されるまで、上記のように製造された試薬を供給する。

## 【 0 0 5 9 】

この段階で、反応器を加熱し、温度を 350 にする。従って、この試験は、試薬および生成物の状態については液相条件下で行う。W H S V ( h<sup>-1</sup> ) ( 混合物全体に対する ) は 2 である。反応器を出る生成物を冷却し、ガスクロマトグラフィーによって分析する。生成物のサンプリングは規則正しい時間間隔（流れに関する時間）で行う。

10

## 【 0 0 6 0 】

反応の 51 時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成（重量％）を有する（供給物に関するデータはカッコ内に示す）：

- ナフタレン：10.0 ( 45.4 )
- 1 - メチルナフタレン：9.6 ( 20.4 )
- 2 - メチルナフタレン：22.1 ( 32.6 )
- 2, 6 - ジメチルナフタレン：15.1 ( 0.0 )
- 2, 7 - ジメチルナフタレン：6.6 ( 1.6 )
- 1, 3 - 1, 7 - ジメチルナフタレン：7.5 ( 0.0 )
- 1, 6 - ジメチルナフタレン：13.6 ( 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：0.9 ( 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 )

20

## 【 0 0 6 1 】

反応の 148 時間後、溶媒を含まない生成物混合物は次の組成（重量％）を有する（供給物に関するデータはカッコ内に示す）：

30

- ナフタレン：31.7 ( 45.4 )
- 1 - メチルナフタレン：16.1 ( 20.4 )
- 2 - メチルナフタレン：28.8 ( 32.6 )
- 2, 6 - ジメチルナフタレン：6.1 ( 0.0 )
- 2, 7 - ジメチルナフタレン：2.8 ( 1.6 )
- 1, 3 - 1, 7 - ジメチルナフタレン：3.1 ( 0.0 )
- 1, 6 - ジメチルナフタレン：5.6 ( 0.0 )
- 1, 4 - 2, 3 - ジメチルナフタレン：0.6 ( 0.0 )
- 1, 5 - ジメチルナフタレン：1.1 ( 0.0 )
- 1, 2 - ジメチルナフタレン：0.4 ( 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）：3.7 ( 0.0 )

40

## フロントページの続き

(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、ピア、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 100111730

弁理士 伊藤 武泰

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤 一雄

(72)発明者 カルロ、ペレーゴ

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

(72)発明者 ジャンニーノ、パッツッコニ

イタリア国バビア、ブローニ、ピア、サン、サルート、70

(72)発明者 リカルド、マンサーニ

イタリア国サッサリ、ピア、ミラノ、29

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平06-287152(JP,A)

特開平06-279326(JP,A)

特開平08-099915(JP,A)

特開平10-101592(JP,A)

特開平06-040958(JP,A)

特開平02-311427(JP,A)

特開昭50-012060(JP,A)

特開昭63-215647(JP,A)

特開平04-099736(JP,A)

特開平04-112841(JP,A)

特開平06-065112(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 6/12

C07C 15/24

CA/REGISTRY(STN)