

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 5/41
C07C 15/24



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99815937.9

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1182086C

[22] 申请日 1999.12.2 [21] 申请号 99815937.9
[30] 优先权
[32] 1998.12.4 [33] FI [31] 982630
[86] 国际申请 PCT/FI1999/001001 1999.12.2
[87] 国际公布 WO2000/034212 英 2000.6.15
[85] 进入国家阶段日期 2001.7.30
[71] 专利权人 奥普塔技术公司
地址 芬兰埃斯波
[72] 发明人 C·贝里斯特伦 M·尼梅莱
审查员 夏凤娟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 2,6-二甲基萘的生产方法
[57] 摘要

一种在催化剂的存在下,通过脱氢环化由 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷、1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯或它们的混合物生产 2,6-二甲基萘的方法,包括使用非酸性活性炭作为催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种在催化剂的存在下, 通过脱氢环化由 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷、1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯或它们的混合物生产 2,6-二甲基萘的方法, 包括使用非酸性活性炭作为催化剂, 所述活性炭已经被 K、Mg、Ca、Ba、Zr、Cu、Zn、Cd 和/或 B 中和或者经高温预处理, 反应器温度为 350 - 700℃, 反应接触时间小于 3 秒。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂为负载于活性炭上的 VIII 族贵金属。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中所述贵金属为铑、铂或钯。

4. 根据权利要求 2 或 3 的方法, 其中所述催化剂已被通过使用还原气体还原。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中所述还原气体为 H₂。

6. 根据权利要求 4 或 5 的方法, 其中所述还原气体在载气中单独使用或与惰性气体一起使用。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中所述惰性气体为 Ar 和/或 N₂。

8. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法, 其中使用 H₂/Ar 混合物来增加 2,6-二甲基萘的选择性、减少氢化的选择性和/或 1,2-二氢化萘和萘的选择性。

9. 活性炭作为 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷、1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯或它们的混合物脱氢环化的催化剂来生产 2,6-二甲基萘的用途。

2,6-二甲基萘的生产方法

5

本发明背景

技术领域

本发明通常涉及二甲基萘的生产。特别是，涉及在催化剂存在下，通过 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷或 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯的脱氢和环化制备 2,6-二甲基萘的方法。

10

背景技术

15

2,6-二甲基萘(以下缩写为“2,6-DMN”)是生产 2,6-萘二甲酸所需的理想原料。上述羧酸可以使用已知的氧化方法通过氧化得到(例如参见美国专利第 5,183,933 号, Harper 等)。2,6-萘二甲酸是在特定聚合物, 如聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)和液晶聚合物生产中的重要中间体。因此, PEN 的成本极大程度上取决于 2,6-萘二甲酸和它的原料 2,6-DMN 的价格。因此, 从工艺的经济性考虑, 通过廉价的工艺选择性地生产高纯度和优质的 2,6-DMN 是必要的。

20

25

现阶段, 2,6-DMN 是通过多步合起来制备的, 它首先将邻-、间-或对-二甲苯用 1-或 2-丁烯, 或优选地, 用丁二烯烷基化以生产 5-(邻-, 间-或对-甲苯基)-五-1(或-2)-烷或-烯, 随后将其转化为 1,5-、1,6-、2,5-或 2,6-二甲基 1,2,3,4-四氢化萘。将 1,2,3,4-四氢化萘脱氢为相应的二甲基萘, 并使其异构化以生产 2,6-二甲基萘(2,6-DMN)。Sikkenga 等讨论了这种先有技术, 他们公开了在适当的固体酸环化催化剂如酸性结晶沸石的存在下, 用于使特定链烯基苯环化成一种或多种特定的二甲基 1,2,3,4-四氢化萘, 之后通过脱氢生成相应的二甲基萘, 将得到的二甲基萘异构化为所需的特定二甲基萘的多步液相合成法(参见美国专利第 5,073,670、5,401,892、5,118,892、5,012,024 和

5,030,781 号以及已公布的 PCT 申请 WO 89/12 612)。

与大多数先有技术方法相联系的问题是 5 利用 1-(邻-、间-或对-甲基苯基)-5-1-或-2-烯型直链烯基化的化合物作为原料，其导致了使用酸性环化催化剂。因此，在脱氢之后产物流中含有几种二甲基萘，这就需要随后的异构化和/或分离步骤。因此，迫切希望提高上述多步工艺中环化步骤的选择性，为了获得更好的经济性甚至更希望减少必要工艺步骤的数目。

为此，EP 0 430 714 B1(Mitsubishi Gas Chemicals)建议了一种生产 2,6-二甲基萘的方法，该方法通过使 2-甲基-1-(对-甲基苯基)-丁烯、2-甲基-1-(对-甲基苯基)-丁烷或它们的混合物在下列物质的存在下环化和脱氢：(a)含氧化铅和/或氧化铟和氧化铝的催化剂；(b)含氧化铅和/或氧化铟、氧化铝和碱金属氧化物和/或碱土金属氧化物的催化剂；(c)含氧化铅和/或氧化铟、氧化铝和至少一种以下金属的氧化物的催化剂：铁、锡、锑、铬、锌、钒、镍或钴；或(d)含氧化铅和/或氧化铟、氧化铝、铁、锡、锑、铬、锌、钒、镍和/或钴的一种氧化物和碱金属和/或碱土金属的氧化物的催化剂。其后的专利 EP 0 546 266 B1 公开了使用含铂组分和至少一种选自碱金属或碱土金属的组分并负载于氧化铝上的催化剂。最后，EP 0 557 722 B1 公开了使用含钨、碱金属化合物和氧化铝的催化剂。在该催化剂中，0.05-20 %(重量)的钨与 0.1-20 %(重量)的碱金属一起负载于氧化铝上，该催化剂用于在 350-700℃、在如甲苯、苯或蒸汽等溶剂/稀释剂存在下的环化脱氢反应中以抑制副反应如聚合反应。

尽管通过上述专利中建议的技术，工艺的选择性得到了一些提高，但仍需进一步的改善。也需要一种能使副产品易于分离的廉价的工艺。特别是应当使烷基取代的 1,2-二氢化茚和茚的形成降到最低程度。

发明内容

本发明的目的是通过链烯基苯(烷基苯)、1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯(1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷)的环化,提供一种具有改良的收率和选择性的生产 2,6-DMN 的方法。

5 本发明的第二个目的是提供一种适用于如脱氢环化反应的新型催化剂。

本发明的第三个目的是提供一种活性炭的新用途。

从本发明如下的详细说明中可以明显看出本发明以上这些和其它目的,以及它们优于已知方法的优点。这些目的和优点通过下文描述的

10 和提出权利要求的本发明得以实现。

本发明的基础是发现了在提高脱氢环化反应的选择性方面的关键要素是多相催化剂的组成。通过中和用于脱氢环化反应的催化剂载体上存在的酸性点,能够抑制不想要的裂化反应和不希望的酸催化缩合反应。令人惊讶的是,我们进一步发现用基本上由活性炭组成的廉价的催化剂得到了高活性和优良的选择性。因此,这种传统上被用作贵金属催化剂载体的物质被证明对于脱氢环化同样具有高活性(不包括任何催化活性金属物质)。当它被中和或经改性以产生非酸性炭时,活性炭的活性得到进一步提高。当贵金属沉积在这种载体上时,得到非酸性贵金属催化剂,反应仅在这种催化剂上的金属

15 点上进行。

20 本发明还提供了一种包含沉积在活性炭载体上的铬的新型催化剂。该催化剂对于脱氢环化反应是有用的。

更详细地说,本发明的特征在于权利要求 1 的特征部分所述。

本发明的催化剂的特征在于权利要求 18 的特征部分所述。

25 本发明具有相当多的优点。因此,与双官能体系相比,选择性得到了提高,双官能体系中金属点和酸性点两种类型活性点同时起作用提供变化多样的反应路线。活性炭是一种易于得到的廉价的催化剂。此外,我们发现在脱氢环化中通过使用用于闭环的高分散催

化剂得到了有利的结果。因此单官能的非酸性分散良好的贵金属催化剂适合于特定甲基-链烯基苯如 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯的脱氢环化，一步形成 2,6-DMN。

5 本方法使副产品易于分离，并且将烷基取代的 1,2-二氢化茚和茚的形成降到最低程度。

具体实施方式

10 本发明主要涉及一种取代多步合成法的、一步生产 2,6-DMN 的改进的方法，也就是说，通过脱氢环化使链烯基苯(烷基苯)，1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯(1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烷)转化为 2,6-DMN。但在此描述的催化剂也可以用于普通多步合成方法，尽管这一应用并非特别优选。

15 本发明的一步反应是在含基本上中性载体的固体脱氢环化催化剂存在下、在升高温度和环境压力下以及在气相中使用气体混合物作为载气的条件下进行。

催化剂可以含活性炭本身或贵金属组分如 Rh 或 Pt，或过渡金属组分如沉积在载体上的 Cr。在基本上中性催化剂体系存在下，反应在催化剂的金属点上进行。

20 令人惊讶的是，本发明得到的试验结果表明活性炭，也称为活性木炭，缩写为“AC”，对 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯的反应显示出高活性。活性炭可以包含一种常规的质量上适合于作为贵金属催化剂载体的产品。

表征炭材料特别重要的三个参数，即孔隙率、灰分含量/纯度和酸度/碱度。

25 本发明使用的活性炭为多孔的，孔径取决于炭的类型。宽度在 50 nm 以上的孔通常称为“大孔”，而介于 2-50 nm 之间的孔称为“中孔”，宽度在 2 nm 以下的孔称为“微孔”。应当注意的是每一种类型的炭包含较大范围不同尺寸的孔。但根据具体实施方案，优选使

用其中至少 7%的孔为中孔或大孔的活性炭。特别是, 中孔和大孔($2\text{nm} < d_{\text{孔}} < 50\text{nm}$ 和 $d_{\text{孔}} > 50\text{nm}$)的部分应为约 10-60%。反应物的传质以及相当大的化合物的反应在高微孔材料中遭到明显抑制。当金属物质沉积在微孔材料的表面时, 微孔材料的一部分孔有可能被封住, 而具有更多中孔的材料能更好地保持孔的敞开, 但这仅为一个建议。

如上所述, 活性炭的灰分含量也发生变化, 根据具体实施方案, 优选使用具有低灰分含量的活性炭载体。特别是, 优选灰分含量低于 2%, 更优选低于 1%。低灰分炭通常仅含有少量的杂质如硫和氯。一种特别优选的实施方案为低灰分含量(<1%)与中孔结构(中孔和大孔部分大于 15%)的组合。

活性炭载体也可以用它们的 pH 值将其表征为酸性、中性或碱性材料。尽管酸性炭自身是活性的, 但根据本发明这种产品的性能受到它的酸性本质的不利影响, 能通过降低它的酸度得到改善。

根据优选的实施方案, 通过对引起酸度的表面基团进行热分解以降低活性炭的酸度。这样, 可以将酸性活性炭经过在升高的温度下进行预处理。优选将活性炭在温度范围为 400-1000°C 下处理。下面讨论的测试结果(参照表 5)表明预处理后的载体作为例 19 的载体, 对于 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯的反应显示出相似的总体高活性。至于 2,6-DMN 的形成, 预处理后的酸性活性炭载体(AC(T))的选择性显著好于未处理过的 AC(T)载体。因此, 高温预处理从表面消除了酸性点, 提高了选择性。

上述的酸性点也可以通过使用金属, 如 1-4 族和/或任何 11-13 族的金属来中和。特别是, 催化剂可以用适当的碱金属, 如锂、钠或钾来中和。这样, 如以下实施例所证明的, 其中使用酸性和中性活性炭作为铈催化剂的载体, 用钾对炭表面的酸性点进行中和增加了催化剂的选择性。与之相比, 具有碱性表面的活性炭, 其选择性没有受到影响。

应该指出, 如果金属物质附着在炭催化剂的酸性点上, 并因此

改变了炭的酸性特征，那么用金属对活性炭进行中和就可以间接发生(= 催化剂改性)。对于本发明的目的来说，以上述方式改性的炭催化剂也被称为中和或中性炭。

5 中性活性炭可以用来作为贵金属催化剂的载体。在本反应中，贵金属可以是任何具有活性的贵金属，包括VIII族贵金属。特别优选的金属为铑、钯和铂。贵金属可以通过实质上已知的方法，如通过用适当的金属或金属盐的溶液或分散体浸渍或润湿载体，沉积在载体表面。然后除去水或溶剂，将干燥的材料任选还原以释放金属。典型的贵金属的浓度为 0.01-50 % (重量)，优选约为 0.1-20 % (重量)，
10 金属颗粒的直径约 0.1-100 nm，优选约 1-30 nm，特别优选约 1-10 nm。

载体上的贵金属催化剂的选择性可以通过增加载体表面上的催化活性物质的分散进一步得到提高。看起来中孔和大孔活性炭载体比微孔载体提供了更好的分散。优选的实施方案包括使用具有大量表面结合部位的中孔活性炭，如含酸性基团。通过使用具有多表面
15 结合部位的载体，金属的分散可以得到提高，聚集体的形成减少。在金属沉积之后，剩下的酸性点被中和。

上面已经讨论了碱金属的有益(中和)影响。碱金属将作为催化剂的促进剂起作用，并对其活性做出贡献。

20 使用碱土金属如镁、钡、钙的离子或用过渡金属如铜、锌、钴或镉的离子或用硼也能够促进载体上的贵金属催化剂。尽管我们不希望受任何特定理论的束缚，但是看来，如在 Rh 表面的锌离子有效地阻碍了 Rh 的大集团，结果导致表面 Rh 的点分离。

如以下结果所示，至于 2,6-DMN 的形成，Ba 和 Zn 促进的催化剂的选择性显著高于那些未经它们促进的对应物的选择性。因此，
25 就所需产品 2,6-DMN 的选择性来说，所有上述促进剂，如钾、钡和锌，都是有益的。本发明还提供了一种新的含有在活性炭上的铬的多相催化剂。这种催化剂可用作脱氢环化催化剂。该催化剂可以通过常规的液相或气相法从适当的铬盐使三价的铬离子沉积在载体表

面制备。液相法包括用在水或溶剂，如极性溶剂中的铬盐的溶液或分散体浸渍或润湿炭表面。

载体上负载的铬为 0.1-40 % (重量)，优选约 1-20 % (重量)。载体可以为任何适当的活性炭，但是基于我们的经验，特别优选的是中孔和大孔活性炭，它们具有 5-50% 直径范围在 2-50 nm 和 50 nm 以上的孔。载体表面为中性。

如上所述，通过使用热处理、碱金属离子、碱土金属离子和过渡金属离子，可以中和与促进新型铬催化剂。如以下结果所示，钾促进的炭上铬催化剂的活性与钾促进的氧化铝上铬催化剂的活性相当。

通过使原料如 1-(对-甲苯基)-2-甲基丁烯与催化剂在升高的温度下接触可以实现脱氢和环化。反应温度范围为 350-700°C，优选 450-600°C。特别优选反应温度低于 550°C。在这些温度下，原料将蒸发，因此反应在气相中进行。

通常，用载气向反应器导入进料，反应器中的催化剂被保持在反应温度。反应的接触时间非常短，一般为 3 秒或更少。由于我们发现氢气能抑制催化剂的快速失活，所以，通常使用氢气作为载气。氢气也能将催化剂中的贵金属还原为元素形态。但使用氢气的问题在于，它会引起原料的氢化。根据本发明，通过使用氢气和氩气的混合物或纯氩气或氮气作为载气代替氢气，原料的氢化反应能显著地减少。特别优选的实施方案包括使用具有比铂更低的氢化活性的催化剂，如铑。尽管当载气由氢气变为 H₂ (3%)/Ar 混合物或纯氩气时铑催化剂的活性降低，但当载气由氢气变为上述混合物或纯氩气时，脱氢环化催化剂的选择性显著提高了。

此外，氢气和氩气的混合物，比如上述混合物(H₂ (3%)/Ar 混合物)代表了用于含铑催化剂的特别优选的实施方案，这是由于其在整个过程中都能使用，也就是说，用于催化剂的就地还原及作为载气。

概括说来，氢气/氩气混合物的使用将增加 2,6-二甲基萘的选择

性、降低氢化选择性和/或 1,2-二氢化茚或茚的选择性。

以下无限制性的实施例更详细地说明本发明：

实施例

5 对照实施例

作为对照,选择以下催化剂:原本开发用于芳构化反应的 Pt/BaKL 催化剂、氧化铝载体上的氧化铬和铬催化剂以及开发用于 5-(邻-、间-或对-甲苯基)-五-1(-或-2)-烯或 5-苯基-六-1(-或-2)-烯原料的液相环化的双官能 Pt-Cu/NaY 催化剂。

10

对照实施例 1

如下所述,通过浸渍 KL-沸石制备 Pt/BaKL 催化剂[M. Vaarkamp, J.V. Grondelle, J.T. Miller, D.J. Sajkowski, F.S. Modica, G.S. Lane, B.C. Gates 和 D.C. Koningsberger, Catal. Lett. 6 (1990) 369]:

15

用过量的使用 5 g 载体和 150 ml 0.3M Ba(NO₃)₂ 的硝酸钡水溶液,与来自比利时 Exxon Chemical Europe 公司的商品 KL-沸石进行离子交换(一整夜)。用蒸馏水洗涤固体材料,在 106℃ 干燥一整夜。将得到的固体用 109 mg 的 Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ 在 6 ml 水中浸渍。将湿固体保持一整夜,在 60℃ 的旋转蒸发仪中干燥。将催化剂在 300℃ 焙

20 烧 1 小时[S. Alerasool 和 R.D. Gonzales, J. Catal. 124 (1990) 204, 和 R.D. Gonzales 和 H. Miura. Catal. Rev. Sci. Eng. 36 (1994) 145], 使用之前用氢气就地还原, 500℃, 1 小时[9]。

20

25

将 1 g 的上述催化剂装入反应管(10 mm)中的玻璃棉之上。将催化剂在 2 l/h 的 H₂ 流下、于 500℃ 就地还原 1 小时,通过将进料 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烯(2.5 ml/h)与载气一起引进反应器来开始反应,载气为氢气,流速为 0.5 l/h。反应温度为 500℃,在操作中的第 1 小时,将反应产物收集到玻璃管形瓶中。用装有 Restec 柱的 HP 气相色谱仪分析产品。使所有的响应因子相同[C. Song 和 S. Kirby, Am. Chem.

Soc. Preprint, Div. Petr. Chem., 206 届全国会议, 1993, 784-787 页]。
结果如表 1 所示。应当注意到氢化产品, 即 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烷, 能够再利用, 因此它被包括在(所需产品/不需要产品)即(2,6-DMN + 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烷)/茚的比例中。

5

对照实施例 2

将商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂(Cr-0205 Harshaw)压碎并过筛至尺寸为 0.42-0.84 mm。

将 1 g 的上述催化剂装入反应管(10 mm)中的玻璃棉之上。将催化剂在 500℃、2 l/h 的 H_2 (3%)/Ar 流下就地还原 1 小时, 通过向反应器引入进料, 即与载气一起的 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烯(2.5 ml/h)开始反应, 载气为含 3% 氢气的氩气(H_2/Ar), 流速为 0.5 l/h。反应温度为 500℃, 在操作中的第 1 小时, 将反应产物收集到玻璃管形瓶中。用装有 Restec 柱的 HP 气相色谱仪分析产品。使所有的响应因子相同 [C. Song 和 S. Kirby, Am. Chem. Soc. Preprint, Div. Petr. Chem., 206 届全国会议, 1993, 784-787 页]。结果如表 1 所示。

10
15

对照实施例 3

如下所示制备 K-Cr/ Al_2O_3 (A) 催化剂:

将 5 g 压碎及过筛的孔体积为 0.29 cm^3/g 的商品 Cr/ Al_2O_3 催化剂 (Harshaw Cr-0205) 称重并加入烧瓶中, 在室温下抽真空 1 小时。将催化剂用由 1.5 ml 水和 0.4418 g K_2CO_3 , 即 0.25 g K 组成的溶液浸渍, 即催化剂负载的钾约 5 p%。将浸渍的催化剂放置 1 小时, 然后将其在 106℃ 干燥, 并在 500℃ (速率 3℃/分)、空气流中焙烧 1 小时。

20

然后, 除用由此制备的 K-Cr/ Al_2O_3 催化剂代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 按照对照实施例 2 进行实验过程。

25

对照实施例 4

如下所示, 通过用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 浸渍标准氧化铝载体制备 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ 催化剂:

5 将 5 g 的标准氧化铝(颗粒尺寸为 0.5-0.7 mm)称入烧瓶中, 并抽真空 1 小时。将载体用由 2.5 ml 水和 3.421 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组成的溶液浸渍, 即催化剂负载的金属约 8 % (重量) (5 g 的载体和 0.443 g Cr, 即 $0.443 : 5.443 = 10\%$ (重量))。将浸渍的载体放置 1 小时, 然后将其在室温下、在真空中干燥 1 小时。将催化剂在 500°C ($7^\circ\text{C}/\text{分}$) 焙烧 1 小时。将焙烧过的催化剂在真空中干燥 1 小时, 将催化剂用由 2.5 ml
10 的水和 0.4418 g 的 K_2CO_3 , 即 0.25 g K (5 wt%) 组成的溶液浸渍。将催化剂放置 1 小时, 然后将其在室温下、在真空中干燥 1 小时。将催化剂在 500°C ($7^\circ\text{C}/\text{分}$)、空气流中焙烧 1 小时。

然后除用由此制备的 $\text{K-Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 如对照实施例 2 进行实验过程。

15

对照实施例 5

除用 1-(对-苯甲基)-2-甲基-丁烷代替 1-(对-苯甲基)-2-甲基-丁烯外, 如对照实施例 4 完成对照实施例 5。

20 对照实施例 6

如下所示, 制备先有技术(Sikkenga 等 WO 89/12612)的 Pt-Cu/NaY 催化剂:

称出 2.650 g 的 $\text{H}_2(\text{PtCl}_6) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.6350 g 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 然后加入水, 制备出 100 g 含 1 % (重量) Pt 和 2 % (重量) Cu 的溶液 (S1)。将溶液充分混合。向 30 g 的 NaY 的 15 ml 水溶液中加入 30 g
25 的溶液 S1, 将混合物充分搅拌 30 分钟。将混合物转移到瓷坩埚中并在 150°C 下干燥 1 小时。第二天以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率升温至 500°C 下将混合物焙烧 4 小时。将焙烧过的物质压碎并过筛至约 1-2 mm 的颗粒。

然后, 除用由此制备的 Pt-Cu/NaY 催化剂代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 如对照实施例 2 进行实验过程。

对照实施例 7

5 按文献[S. Alarasool 和 R.D. Gonzales, J. Catal. 124 (1990) 204, S.T. Homeyer 和 W.M.H. Sachtler, J.Catal.,117 (1989) 91]中所述过程在商品 Grace 432 二氧化硅载体上制备 Pt/SiO₂ 催化剂:

10 将称重后的 10 g 二氧化硅载体悬浮于蒸馏水中, 通过滴加 1 M 的 NH_4OH 溶液将悬浮液的 pH 值调节到 pH 9. 将 100 ml 水中含 205 mg 的 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的金属母体溶液滴加到该悬浮液中, 得到具有 1%(重量)金属含量的催化剂。通过滴加 1 M 的 NH_4OH 将悬浮液的 pH 值再次调节到 9. 将悬浮液混合 12 小时, 将催化剂过滤, 用蒸馏水洗涤。由于发现焙烧增加了分散作用, 将催化剂在空气流中在 300℃ 下焙烧 1 小时(变黑)。

15 然后, 除用 Pt/SiO₂ 代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外, 如对照实施例 1 进行实验过程。结果如表 2 所示。

对照实施例 8

20 除用 H_2 (3%)/Ar 混合物作为载气代替氢气之外, 如对照实施例 7 完成该实施例。结果如表 2 所示。

对照实施例 9

除用氩气作为载气代替氢气之外, 如对照实施例 7 完成对照实施例 9。结果如表 2 所示。

25 对照实施例 8 和 9 的结果(表 2)表明通过用 H_2 (3%)/Ar 混合物或纯氩气作为载气代替氢气, 原料的氢化显著减少。但同时, 催化剂的活性也有相当程度的下降。得到低氢化度的另一种选择是在上述反应中使用活性较小的金属。因此, 我们研究了用二氧化硅上的 Rh

代替二氧化硅上的 Pt 的催化剂。

对照实施例 10

如下所述，通过浸渍商品 Grace 432 二氧化硅载体制备 Rh/SiO₂ 催化剂[H. Arakawa, K. Takeuchi, T. Matsuzaki 和 Y. Sugi, Chem. Lett.
5 (1984) 1607-1610 页]:

将 16-32 目的 Davison 级 #57 二氧化硅在 200℃抽真空 2 小时，
用 RhCl₃ · 3H₂O 的水溶液浸渍。将催化剂在旋转蒸发器中在 120℃下
干燥 3 小时。

10 然后，除用 Rh/SiO₂ 代替 Pt/BaKL 外，如对照实施例 1 进行实验
过程。结果如表 3 所示。

对照实施例 11

除用 H₂ (3%)/Ar 混合物作为载气代替氢气之外，如对照实施例 10
15 完成该实施例。结果如表 3 所示。

对照实施例 12

除用氩气作为载气代替氢气之外，如对照实施例 10 完成对照实
施例 12。结果如表 3 所示。

20

对照实施例 13

通过在商品 Grace 432 二氧化硅载体上浸渍 Rh₄(CO)₁₂ 制备
Rh/SiO₂ 催化剂，以得到良好分散的催化剂[J. Kiviahho, VTT Publications
290, Espoo, 1996]。制备方法如下：

25 将 Grace 432 二氧化硅载体在真空、600℃下干燥 2 小时以使表
面脱羟基化。将 0.9 mmol 商品 Rh₄(CO)₁₂ (Strem Chemicals)负载于 1 g
由氯化二氯甲烷溶液在脱氧气氛中得到的载体上。将催化剂在室温
下、在真空中缓慢干燥。

然后，除用上述 Rh/SiO₂ 代替商品 Cr₂O₃/Al₂O₃ 之外，如对照实

施例 1 进行实验过程。结果如表 3 所示。

对照实施例 14

除用 $\text{H}_2(3\%)/\text{Ar}$ 混合物代替氢气之外，如对照实施例 13 完成对
5 照实施例 14。结果如表 3 所示。

实施例

实施例 1-6 说明了活性炭作为例如脱氢环化反应催化剂的应用。
实施例 7 和 8 测试了含炭上铬的完全新型的催化剂的特性。最后，
10 实施例 9-19 描述了含非酸性炭载体的各种载体上的催化剂的制备。

实施例 1

将商品 Takega Shirasagi 活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤并干燥。

15 然后，除用活性炭代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

实施例 2

20 将商品 Norit Rox 活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤并干燥。

然后，除用活性炭代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

实施例 3

25 将从 Johnson & Matthey 得到的商品活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤并干燥。

然后，除用活性炭代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

非常令人惊讶的是，实施例 1-3 的结果(表 4)表明所述载体单独显示出对于 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烯的反应的高活性。尽管炭显示出不同的性质，并且浸渍催化剂的表现不同，但活性炭载体的转化率令人惊讶地相似。至于 2,6-DMN 的形成，所有 AC 载体的选择性都相似。

实施例 4

因为活性炭的性能受其酸性的不利影响，因而可以通过降低酸度得到改善。降低活性炭酸度的最简单的方法是对造成其酸度的表面基团进行热分解。因此，在升高的温度下对 AC 载体进行预处理之后完成了实施例。

将商品 Takega Shirasagi 活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤，干燥并在氮气中在 800℃ 下预处理 2 小时[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]。

然后，除用上述预处理过的 AC(T)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

实施例 5

将商品 Norit Rox 活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤，干燥并在氮气中、在 800℃ 下预处理 2 小时[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]。

然后，除用上述预处理过的 AC(N)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

实施例 6

将从 Johnson & Matthey 得到的商品活性炭载体(颗粒大小 0.3-0.8 mm)用蒸馏水洗涤，干燥并在氮气中在 800℃ 下预处理 2 小时[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo,

1997].

然后,除用上述预处理过的 AC(J&M)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外,如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 4 所示。

5 实施例 4-6 的结果(表 4)表明预处理过的载体对于 1-(对-甲苯基)-2-甲基-丁烯的反应显示出与实施例 11 的载体类似的总体高活性。关于 2,6-DMN 的形成,预处理过的 AC(T)载体的选择性明显好于未经处理的 AC(T)载体,而预处理过的 AC(N)的活性和选择性都类似于未经处理的 AC(N)载体。在 C(C)情况下,观察到预处理之后对 2,6-DMN 的选择性略有增加。因此,高温预处理确实消除了表面上的酸性点,10 对于原来酸性的 AC(T)效果最为显著,对于原来中性的 AC(N)和碱性 AC(J&M)材料来说效果不大。

实施例 7 和 8

15 上述的实施例表明炭载体对反应表现出优先性。下面的实施例测试了含沉积在炭上的铬的新型载体上的催化剂的性质。

由于 AC(T)的表面为酸性,所以它具有更多的能吸附 Cr^{3+} 离子的表面活性中心,这样 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可以很好地用作母体盐[C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin 和 J. Rivera-Utrilla, Fuel, 69 (1990) 354-361 页]。炭载体可以用水或乙醇作为溶剂浸渍。此外,在浸渍过程中,如果溶液的 PH 值高于载体的含水浆料的 PH 值,则有助于阳20 离子的吸附[M.C. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, H. Yamashita 和 M. Anpo, Carbon, 33 (1) (1995), 3-13 页]。AC(N)的表面为中性,但仍然选择了相同的催化剂制备程序。

25 由于在经典 $\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中使用的铬的量约为 15%,因此选择本发明 Cr/C 中的铬含量为 10%(重量)。将 5 g C(T)或 C(N)称入烧瓶中,抽真空 1 小时。将烧瓶置于冰浴器上,载体用由 2.5 ml 的水和 4.272 g 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 组成的溶液浸渍,即催化剂的金属负载约 10%(重量)(5 g 载体和 0.556 g Cr, 即 $0.556 : 5.556 = 10\%$ (重量))。

将被浸渍的载体放置 3 小时, 然后在 60℃、真空中蒸发出溶剂, 将催化剂在烘箱中、在 110℃烘干一整夜。通过升温至 500℃(7℃/分)、在氮气流中焙烧催化剂。将焙烧过的催化剂在真空中干燥 1 小时, 置于冰浴中并用由 2.5 ml 水和 0.4418 g K_2CO_3 组成的溶液, 即 0.25g K (5% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 3 小时, 然后在 60℃、真空条件下蒸发出溶剂, 将催化剂在烘箱中、在 110℃下烘干一整夜。将催化剂在 500℃(7℃/分)、氮气流中焙烧 1 小时。

然后, 除用上述 K-Cr/AC(T)和 K-Cr/AC(N)代替商品 Cr_2O_3/Al_2O_3 外, 如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 5 所示。

实施例 7 和 8 的结果(表 5)表明 K-Cr/AC(T)催化剂最初活性较高, K-Cr/AC(N)的活性如在对照实施例 4 中 K-Cr/ Al_2O_3 的活性。

鉴于前面的专利实施例, 对于本领域技术人员来说, 改善活性炭基体性能的其他手段是很明显的。也可以用任何其他适用于反应的金属如铂或钯来浸渍 AC 载体。

实施例 9

如下所述, 通过浸渍商品 Takeda Shirasagi 活性炭(颗粒大小 0.3-0.8 mm)制备 Rh/AC(T)催化剂[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]:

将载体在 1-4 毫巴真空、200℃下干燥 2 小时, 在浸渍之前用乙醇预湿。用 $Rh(NO_3)_3$ 的水溶液将载体浸渍到初湿以得到 5% (重量)的金属负载。将催化剂在空气中、在 120℃下干燥 12 小时, 并在 400℃(1℃/分)、氮气流下焙烧。

然后, 除用上述 Rh/AC(T)催化剂代替商品 Cr_2O_3/Al_2O_3 外, 如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 10

如下所述, 通过浸渍商品 Norit Rox 活性炭(颗粒大小 0.3-0.8 mm)

制备 Rh/AC(N)催化剂[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]:

将载体在 1-4 毫巴真空、200℃下干燥 2 小时，在浸渍之前用乙醇预湿。用 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液将载体浸渍到初湿以得到 5% (重量)的金属负载。将催化剂在空气中、在 120℃下干燥 12 小时，并在 400℃(1℃/分)、氮气流下焙烧。

然后，除用上述 Rh/AC(N)催化剂代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

10 实施例 11

如下所述，通过浸渍来自 Johnson & Matthey 的商品椰子基的活性炭(颗粒大小 0.3-0.8 mm)制备 Rh/AC(J&M)催化剂[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]:

将载体在 1-4 毫巴真空、200℃下干燥 2 小时，在浸渍之前用乙醇预湿。用 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 的水溶液将载体浸渍到初湿以得到 5% (重量)的金属负载。将催化剂在空气中、在 120℃下干燥 12 小时，并在 400℃(1℃/分)、氮气流下焙烧。

然后，除用上述 Rh/AC (J&M)催化剂代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

20

实施例 12

除用 H_2 (3%)/ N_2 混合物代替 H_2 (3%)/Ar 混合物之外，如实施例 9 进行实施例 12。结果如表 6 所示。

实施例 9-12 的结果(表 6)表明负载于活性炭上的铑催化剂在脱氢环化反应中极为活泼，活性按 $\text{Rh/AC(T)} > \text{Rh/AC(N)} > \text{Rh/AC(J\&M)}$ 的顺序降低。Rh/AC(J&M)的较低活性最可能是由于 AC(J&M)载体的微孔结构。即 AC(J&M)的中孔和大孔部分($2\text{ nm} < d_{\text{孔}} < 50\text{ nm}$ 和 $d_{\text{孔}} > 50\text{ nm}$)仅为 5% (来自 $0.41\text{ cm}^3/\text{g}$)，而 AC(T)为 15% (来自 $0.56\text{ cm}^3/\text{g}$)，AC(N)为 30% (来自 $0.46\text{ cm}^3/\text{g}$)，剩余部分为直径小于 2 nm 的微孔。

25

很明显, 反应物的传质和相当大的化合物的反应在这种高度微孔材料上显著受到限制。也很可能高度微孔 AC(J&M)的某些孔被铑类物质阻塞, 而具有更多中孔的 AC(T)和 AC(N)则能较好地保持它们的孔敞开[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]。Rh/AC(T)活性较好的另一个原因可能在于其较好的分散性; 根据 TEM, 铑的颗粒大小为 2-6 nm, 该类物质被均匀地分配。但在 Rh/AC(N)和 Rh/AC(C)上, 存在与聚集部位一起的 1-10 nm 和 4-10 nm 的颗粒。

但所有炭负载的催化剂的选择性要低于最好的 Rh/SiO₂ 的选择性。很显然, 活性炭载体的酸性表面基团[M. Halttunen, Lic. Thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, 1997]对选择性具有不利的影响, 因此为了实现本发明的目的, 通过适当的碱金属如钾来中和上述酸性点。

15 实施例 13

如下所述, 通过浸渍实施例 9 中得到的 Rh/AC(T)催化剂, 制备 K-Rh/AC(T)催化剂:

将 1 g 的 Rh/AC(T)催化剂称入烧瓶中, 将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.025 g 乙酸钾组成的溶液, 即 0.01 g K (1% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时, 然后将其在 110°C 干燥。

然后, 除用 K-Rh/AC(T)代替商品 Cr₂O₃/Al₂O₃ 之外, 如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 14

25 如下所述, 通过浸渍实施例 10 中得到的 Rh/AC(N)催化剂, 制备 K-Rh/AC(N)催化剂:

将 1 g 的 Rh/AC(N)催化剂称入烧瓶中, 将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.025 g 乙酸钾组成的溶液, 即 0.01 g K (1% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时, 然后将其在 110°C 干燥。

然后,除用 K-Rh/AC(N)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外,如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 15

5 如下所述,通过浸渍实施例 3 中得到的 Rh/AC(J&M)催化剂,制备 K-Rh/AC (J&M)催化剂:

将 1 g 的 Rh/AC(J&M)催化剂称入烧瓶中,将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.025 g 乙酸钾组成的溶液,即 0.01 g K (1% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时,然后将其在 110℃ 干燥。

10 然后,除用 K-Rh/AC(J&M)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外,如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 13-15 的结果(表 6)表明上述经促进的催化剂的活性也按 K-Rh/AC(T) > K-Rh/AC(N) > K-Rh/AC(J&M)的顺序降低,即类似于未经促进的催化剂的顺序。此外,在脱氢环化反应中 K-Rh/AC(T)催化剂和 K-Rh/AC(N)催化剂都比它们的未经促进的对应物活性稍有降低。但无论是促进的还是未促进的 K-Rh/AC(J&M)催化剂的活性都近似,这极有可能是由于反应物有限进入微孔的结果。

关于 2,6-DMN 的形成, K-Rh/AC(T)催化剂和 K-Rh/AC(N)催化剂的选择性都显著高于它们未经促进的对应物。很明显,存在于 AC(T)的表面(pH = 6)和 AC(N)的中性表面(pH = 7)的酸性点被中和了。但多微孔的 K-Rh/AC(J&M)催化剂的性能再一次不同于其他两种经促进的催化剂; K-Rh/AC(J&M)和 Rh/AC(J&M)催化剂的选择性相似,这极可能是由于严重的传质限制。最可能的是,由于 AC(J&M)的表面本质上为碱性(pH=9),在 Rh/AC(J&M)上加入的钾未引起催化剂在酸性上的很大降低。

25 由于钾的促进在 Rh/AC(T)和 Rh/AC(N)的选择性方面发挥了有益的作用,将这两种催化剂也用 Ba 和锌进行促进,这是由于钡存在于 Pt/BaKL 催化剂上,且由于发现 Rh 表面的锌离子有效地阻断了 Rh

的大集团，结果导致了表面 Rh 的点分离[W. M. H. Sachtler 和 M. Ichikawa, J. Phys. Chem. 90 (1986) 4752].

实施例 16

5 如下所述，通过浸渍实施例 9 中得到的 Rh/AC(T)催化剂，制备 Ba-Rh/AC(T)催化剂：

将 1 g 的 Rh/AC(T)催化剂称入烧瓶中，将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.038 g 乙酸钡组成的溶液，即 0.02 g Ba (2% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时，然后将其在 110℃干燥。

10 然后，除用 Ba-Rh/AC(T)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 17

15 如下所述，通过浸渍实施例 10 中得到的 Rh/AC(N)催化剂，制备 Ba-Rh/AC(N)催化剂：

将 1 g 的 Rh/AC(N)催化剂称入烧瓶中，将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.038 g 乙酸钡组成的溶液，即 0.02 g Ba (2% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时，然后将其在 110℃干燥。

20 然后，除用 Ba-Rh/AC(N)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 18

如下所述，通过浸渍实施例 9 中得到的 Rh/AC(T)催化剂，制备 Zn-Rh/AC(T)催化剂：

25 将 1 g 的 Rh/AC(T)催化剂称入烧瓶中，将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.0335 g $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成的溶液，即 0.01 g Zn (1% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时，然后将其在 106℃干燥。

然后，除用 Zn-Rh/AC(T)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外，如对照实

施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 19

如下所述，通过浸渍实施例 10 中得到的 Rh/AC(N)催化剂，制备 Zn-Rh/AC(N)催化剂：

将 1 g 的 Rh/AC(N)催化剂称入烧瓶中，将其抽真空 2 小时。将催化剂用由 1 ml 水和 0.0335 g $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 组成的溶液，即 0.01 g Zn (1% (重量))的溶液浸渍。将催化剂放置 2 小时，然后将其在 106℃干燥。

然后，除用 Zn-Rh/AC(N)代替商品 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 之外，如对照实施例 2 进行实验过程。结果如表 6 所示。

实施例 16-19 的结果(表 6)表明上述经促进的催化剂的活性也按 Ba-Rh/AC(T) > Ba-Rh/AC(N)和 Zn-Rh/AC(T) > Zn-Rh/AC(N)的顺序降低，即类似于各自的未经促进的催化剂和钾促进的催化剂的顺序。

此外，在脱氢环化反应中，无论是 Ba 和 Zn 促进的 Rh/AC(T)催化剂还是 Ba 和 Zn 促进的 Rh/AC(N)催化剂都比它们未经促进的对应物的活性稍有降低。关于 2,6-DMN 的形成，无论是 Ba 和 Zn 促进的 Rh/AC(T)催化剂还是 Ba 或 Zn 促进的 Rh/AC(N)催化剂的选择性都显著高于它们未经促进的对应物。

因此，对于所需产物 2,6-DMN 的选择性来说，所有上述促进剂，钾、钡和锌都是有益的。但非常有趣的是，在上述三种活性炭载体上的催化剂的活性发生相当大的变化，表明载体本身在催化剂的性能中可能扮演了重要的角色。因此，对它们的组成进行了分析。结果表明 AC(T)的灰分含量(0.17%)显著低于 AC(N) (2.0%)或 AC(J&M) (2.1%)，即 AC(T)比其他两种含较少的杂质。因此，AC(T)载体上的催化剂的最高活性可能是由于其具有极低杂质(如硫和氯)含量的中孔结构。

表 1. 对照实施例中脱氢环化的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T℃	载气 l/h	转化率 %	2,6-DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	1-(对-甲基)-2- 甲基-丁烷=(2) 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
化合物 1	Pt/BaKL	500℃, H ₂ , 2.0, 2	500	H ₂ 0.5	31	23	0.5	18	24	1.7
化合物 2	Cr/Al ₂ O ₃	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	27	33	2.1	9.4	23	1.8
化合物 3	K-Cr/Al ₂ O ₃	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	13	27	1.5	9.2	36	1.0
化合物 4	K-Cr/Al ₂ O ₃	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	45	42	1.7	12	9.5	5.7
化合物 5	K-Cr/Al ₂ O ₃	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	45	28	0.8	-	5.0	
化合物 6	Pt-Cu/NaY	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	50	8.2	3.0	6.1	16	0.9

表 2. 在脱氢环化中使用 Pt/SiO₂ 催化剂的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T℃	载气 l/h	转化率 %	2,6-DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	1-(对-甲基)-2- 甲基-丁烷=(2) 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
化合物 7	1% Pt/SiO ₂ , 1g	500℃, H ₂ , 2.0, 2	500	H ₂ 0.5	57	23	1.6	24	25	1.9
	时间 2h				36	22	1.4	18	29	1.4
化合物 8	1% Pt/SiO ₂ , 1g	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	19	26	2.4	6.5	34	1.0
	时间 2h				13	18	1.4	5.4	30	0.8
化合物 9	1% Pt/SiO ₂ , 1g	500℃, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	Ar 0.5	19	25	2.9	7.7	30	1.1
	时间 2h				14	17	2.0	6.8	30	0.8

5

表 3. 在脱氢环化中使用 Rh/SiO₂ 催化剂的实施例的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T °C	载气 l/h	转化率 %	2,6-DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	1-(对-甲基)-2- 甲基-丁烷=(2) 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
化合物 10	5% Rh/SiO ₂	500 °C, H ₂ , 2.0, 2	500	H ₂ 0.5	41	23	1.3	8.5	30	1.1
化合物 11	5% Rh/SiO ₂	500 °C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	16	42	1.9	4.6	28	1.7
化合物 12	5% Rh/SiO ₂	500 °C, H ₂ , 2.0, 2	500	Ar 0.5	32	31	1.7	15	21	2.2
化合物 13	Rh/SiO ₂	500 °C, H ₂ , 2.0, 1.5	500	H ₂ 0.5	38	27	1.5	12	25	1.6
化合物 14	Rh/SiO ₂	500 °C, H ₂ /Ar, 2.0, 1.5	500	H ₂ /Ar 0.5	36	43	3.1	6.9	22	3.0

表 4. 在脱氢环化中使用活性炭载体的实施例 1-6 的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T°C	载气 l/h	转化率 %	2,6-DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	1-(对-甲基苯基)-2- 甲基-丁烷=(2) 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
1	AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	98	12	1.0	6	8	2.3
2	AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	98	17	1.5	15	8	4.0
3	AC(J&M)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	98	15	0.3	15	7	4.3
4	AC(T) 预处理 800°C	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	97	30	2.0	12	14	3.1
5	AC(N) 预处理 800°C	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	98	16	1.1	13	10	2.9
6	AC(J&M) 预处理 800°C	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	98	19	0.4	11	7	4.3

5

表 5. 在脱氢环化中使用的在活性炭载体上的 Cr 的实施例 18-19 的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T°C	载气 l/h	转化率 %	2,6-DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	氢化 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
7	Cr/AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	90	21	0	5.0	4.5	5.8
	时间 2h				24	36	0	13	17	2.9
8	Cr/AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	45	42	1.4	12	11	4.9
	时间 2h				21	33	0	18	20	2.6

表 6. 在脱氢环化中使用活性炭载体上的 Rh 的实施例 1-11 的实验条件和结果

实验	催化剂	还原 T, 气体, l/h, h	反应 T°C	载气 l/h	转化 率 %	2,6- DMN=(1) 选择性%	其它 DMN 选择性%	1-(对-甲苯基)-2- 甲基-丁烷=(2) 选择性%	茚=(3) M 158 g/mol 选择性%	(1+2)/3 比例
9	0.9% Rh/AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	96	13	0.8	11	8	3
10	1.1% Rh/AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	60	29	1.8	20	17	2.9
11	1.43% Rh/AC(J&M)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1	500	H ₂ /Ar 0.5	38	34	1.8	17	14	3.6
12	0.9% Rh/AC(T)	500°C, H ₂ /N ₂ , 2.0, 1.5	500	H ₂ /N ₂ 0.5	95	40	1.5	13	13	4.1
13	1% K 负载于 Rh/AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1.5	500	H ₂ /Ar 0.5	81	29	0.9	13	15.6 时间 1.5h	2.7
14	1% K 负载于 Rh/AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1.5	500	H ₂ /Ar 0.5	58	39	1.1	17	12	4.7
15	1% K 负载于 Rh/AC(J&M)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1.5	500	H ₂ /Ar 0.5	33	32	1.1	17	13	3.8
16	2% Ba 负载于 Rh/AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 1.5	500	H ₂ /Ar 0.5	85	25	1.5	21	10	4.6
17	2% Ba 负载于 Rh/AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	66	27	0.9	23	12	4.2
18	1% Zn 负载于 Rh/AC(T)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	85	27	1.5	12	10	3.9
19	1% Zn 负载于 Rh/AC(N)	500°C, H ₂ /Ar, 2.0, 2	500	H ₂ /Ar 0.5	54	30	1.5	12	15	2.8