

公告本

申請日期	86.2.4
案 號	86101313
類 別	C07C 7/14

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl.⁶

A4
C4

450958

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	2,6-二甲基萘之製法及2,6-萘二羧酸之製法
	英 文	PROCESS FOR PRODUCING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE AND A PROCESS FOR PRODUCING 2,6-NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID
二、發明 創作人	姓 名	1. 高川 實 2. 重松 隆助 3. 上石 邦明 4. 毛戶 耕 1-4 皆為日本
	國 籍	1-4 皆為日本
三、申請人	住、居所	1. 茨城縣つくば市(筑波市)和台22番地 三菱瓦斯化學株式會社 總合研究所內 2. 同 上 3. 岡山縣倉敷市水島海岸通り3丁目10番地 三菱瓦斯化學株式會社 水島工場內 4. 同 上
	姓 名 (名稱)	三菱瓦斯化學股份有限公司 (三菱瓦斯化學株式會社)
三、申請人	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	東京都千代田區丸の内二丁目5番2號
三、申請人	代 表 人 姓 名	大平 晃

裝

訂

線

450958

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大類：

IPC分類：

A6

B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

· ☒ 有 ☐ 無主張優先權

- (1) 1996年2月28日特願平8-41232(主張優先權)
- (2) 1996年3月15日特願平8-59739(主張優先權)
- (3) 1996年3月15日特願平8-59741(主張優先權)
- (4) 1996年4月12日特願平8-91522(主張優先權)
- (5) 1996年4月12日特願平8-91523(主張優先權)

有關微生物已寄存於：

· 寄存日期：

· 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明之背景

1. 發明之領域

本發明係關於2,6-二甲基萘之製法及2,6-萘二羧酸之製法。更特別地，其有關藉由二甲基萘異構物混合物之結晶處理，而以工業有利方法以高回收率製造可作為2,6-萘二羧酸等之起始原料之高純度2,6-二甲基萘之方法，及由上述方法而得之2,6-二甲基萘製造2,6-萘二羧酸之方法，此酸可作為高性能聚酯等之起始原料。

2. 相關技藝之說明

迄今已知2,6-萘二羧酸與其酯各為高性能聚酯用之起始原料之工業重要化合物，其可用於張力強度與耐熱性優良之纖維、膜等形式之聚萘酸乙二酯之製造。

用於此目的之2,6-萘二羧酸與其酯需要為高純度，此外，因為以下所述之原因，作為其起始原料之2,6-二甲基萘（二甲基萘在以下有時簡稱為“DMN”）亦需要為高純度。

特別地，在純度低時，2,6-DMN造成其中所含之雜質被氧化或酯化，而且最後降低在由其製造2,6-萘二羧酸與其酯時之純度。在氧化與酯化步驟時形成之一部份雜質，其源自2,6-DMN之雜質，相當難以去除，因而使其亦相當難以得到各具有高純度之2,6-萘二羧酸或2,6-萘二羧酸二甲酯。此外，此雜質存在於2,6-DMN時，不僅降低上述酸與酯之純度，其基於2,6-DMN之產率亦有顯著程度之降低。因此，得到高純度2,6-DMN以在工業有利

五、發明說明

(2)
88.3.10

條件下製造 2,6-萘二羧酸與 2,6-萘二羧酸二甲酯為必要的。依照兩個甲基之位置，DMN 具有 10 種異構物。因此，作為 2,6-萘二羧酸用起始原料之 2,6-DMN 需要為實質上無 2,6-DMN 以外之任何異構物之高純度產物。

因此，作為氧化用起始材料之 2,6-DMN 希望為儘量高純度。然而，為了提高 2,6-DMN 之純度，對其純化之負擔增加。因此，作為氧化用起始材料之 2,6-DMN 之純度應考慮如對其純化之負擔、DMN 純度與氧化反應結果間之關係、其純度對氧化產物純度之影響、及在如純化 2,6-萘二羧酸二甲酯之情況時，另考慮 DMN 純度與甲基酯化反應結果間之關係、以及純化甲酯之負擔。通常是綜合考慮這些因素，需要設定 2,6-DMN 之純度於至少 98.0% 之高程度。

至於製造 2,6-DMN 之方法，例如，已有自落餾份或石油餾份之中分離 2,6-DMN 之方法，萘或甲基萘被甲基化、接著被異構化及分離之方法等。由於該餾份與異構化反應產物含幾乎所有之 10 種異構物，需要自許多異構物之混合物分離 2,6-DMN。

另一方面，日本專利申請案公開 134634/1974、8935/1975、76852/1973、與 129534/1975，揭示以高產率自鄰二甲苯與丁二烯製造鄰甲苯戊烯-2 之方法；藉由將鄰甲苯戊烯-2 環化而製造 1,5-二甲基四氫萘之方法；藉由將 1,5-二甲基四氫萘脫氫而以高產率及以高選擇性製造 1,5-DMN 之方法；及藉由將 1,5-DMN 異構化而製造本質上包括 1,5-、1,6-、與 2,6-DMN 之異構物混合物之方法。因

修正

五、發明說明(3)

88.9.10

此，藉由組合上述之方法，可由鄰二甲苯與丁二烯製造本質上包括1,5-、1,6-、與2,6-DMN之異構物混合物。因此，可得藉由自上述混合物分離2,6-DMN而製造2,6-DMN之方法。

如上所述，迄今已得之任何製造2,6-DMN之方法需要自異構物混合物分離2,6-DMN以回收之。然而，藉由經常應用於一般有機化合物之分離與純化之蒸餾以純化2,6-DMN為相當困難的，因為10種異構物各有彼此非常接近之沸點，如以下與熔點一起所示。

	沸點 (°C)	熔點 (°C)
1,5-DMN	269	82
1,6-DMN	266	-16
2,6-DMN	262	112
1,7-DMN	263	-14
1,8-DMN	270	65
2,7-DMN	262	98
1,3-DMN	265	-4.2
1,4-DMN	265	6
2,3-DMN	269	104
1,2-DMN	271	-3.5

由表中明顯可知，2,6-DMN具有所有DMN異構物之最高熔點。另一方面，已知2,6-DMN及1,5-DMN、2,7-DMN、與2,3-DMN至少之一一起形成共熔體。因此，異構物混合物中之2,6-DMN對異構物之量比例超過共熔體之組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
五、發明說明書 4 年)月 日
備查 88.3.10

比例為必要的，以藉結晶由異構物混合物將 2,6-DMN 沉澱為結晶。即，在 2,6-DMN 首先藉冷卻而沉澱為結晶之條件，1,5-DMN、2,7-DMN、與 2,3-DMN 各在異構物混合物中對 2,6-DMN 之莫耳比例各不超過 1.9、1.4、與 1.1。

至於自異構物混合物分離 2,6-DMN 之方法，已提議結晶法、吸附法、其中藉特定種類之有機化合物之使用而造成 2,6-DMN 形成錯合物，分離生成之錯合物然後分解以回收 2,6-DMN 之方法等方法。這些方法中，結晶法為最簡單、方便、及適合作為工業分離法。

特別地，在由鄰二甲苯與丁二烯之起始材料製造基本上包括 1,5-、1,6-、與 2,6-DMN 之異構物混合物，並且自其分離 2,6-DMN 之情況時，因為被純化起始原料中之異構物量相當少，故結晶法為最有效。在將苯予以甲基化、將反應產物予以異構化、及分離 2,6-DMN 之情況時，或在由塔餾份或石油餾份分離之情況時，通常使用吸附法與結晶法之組合，因為需要自大量異構物之混合物分離 2,6-DMN。

已知在將 DMN 異構化之情形下，相較於 α -位置與 β -位置間之異構化，相鄰 β -位置間之異構化及甲基由一個環至另一個環移動之異構化較不易發生。特別地，上述之 10 種 DMN 異構物分類成四組，即以下關於異構化之 A 至 D 組，而且不同組間之異構化比相同組內之異構化較不易發生。

A 組 --- 1,5-DMN、1,6-DMN、2,6-DMN

B 組 --- 1,8-DMN、1,7-DMN、2,7-DMN

修正
五、發明說明(第 5 頁)
補充
88.3.19

C 組 --- 1,4-DMN、1,3-DMN、2,3-DMN

D 組 --- 1,2-DMN

至於藉結晶自異構物混合物分離 2,6-DMN 之方法，在日本專利公告 22553/1975 揭示一種方法，其中混合物冷卻至 -10 至 20°C，而且以甲醇處理沉澱之結晶。以甲醇處理之目的係為了改良結晶之過濾性，但是需要兩階段之步驟。日本專利申請案公開 5767/1973 揭示一種方法，其中藉芳族烴之使用而清洗及再循環 DMN 異構物之混合物。在此情形下，在結晶分離後形成並且含芳族烴之母液通常被異構化以提高 2,6-DMN 濃度，然後回到結晶步驟。一般在加熱情況下使用矽石-氧化鋁、沸石及 HH 之類的酸性觸媒的異構化步驟中，當含有芳族烴時，會引起 DMN 及烴類之間的部份不均化反應，因而降低目的 2,6-DMN 之產率。

在上述之日本專利公告 22553/1975 與日本專利公開 5767/1973 中，揭示製造具有 97.5 至 99.3% 之純度之目的 2,6-DMN。然而，以上揭示之任何方法需要麻煩之步驟與裝置，而且需要對藉結晶所得之漿液之固-液分離，以回收高純度 2,6-DMN。在工業實務之情形，結晶與固-液分離需要長時間穩定地進行。但是，至今並未發現關於在連續地進行結晶與固-液分離之情形而得之 2,6-DMN 之性質或純度變化之說明。

此外，在上述揭示中並無自母液分離沉澱結晶用之裝置之詳細說明。為了工業實務之原因，在自藉結晶形

修正

五、發明說明(88)3.10

成之漿液分離結晶之情形，需要簡便之裝置與步驟、穩定之運轉、及高分離效率。然而關於藉由將DMN異構物之混合物結晶而得之含2,6-DMN結晶漿液分離2,6-DMN之方法，至今並未發現鑑於此工業觀點而完成之任何說明。

發明之概要

本發明人自作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯合成1,5-DMN，並且將1,5-DMN異構化而得基本上包括1,5-、1,6-、與2,6-DMN之異構物混合物，其被冷卻以便以鍋垢之形式沉澱2,6-DMN結晶。如此得到之結晶在過濾時自母液分離之效率不良，因而難以得到高純度2,6-DMN。如以上之情形，由含作為結晶用起始原料之1,5-、1,6-、與2,6-DMN以外之2,7-、1,7-DMN等之異構物混合物得到鍋垢形式之2,6-DMN結晶，但是其過濾效率相當不良。

由上述現象判斷，因為沉澱2,6-DMN結晶之不良性質，冷卻DMN異構物之混合物而以結晶形式沉澱2,6-DMN之方法並不適於工業操作。

在此情況下，本發明之第一目的為提供藉由經結晶自DMN異構物之混合物沉澱2,6-DMN而以高產率製造高純度2,6-DMN，而以工業有利方法分離及回收高純度2,6-DMN之方法，其中使具有令人滿意之過濾性及較佳性質之2,6-DMN結晶予以沉澱。

裝有攪拌器與外套之冷卻系統槽型結晶器連續地裝以異構物混合物以沉澱2,6-DMN結晶，同時使冷卻劑通過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明書(7)月 日

88.3.10
修正
外套。結果，沉澱之結晶緊密地黏附在結晶器之內壁，因而經過結晶器壁之傳熱很快地不足，如此使其無法持續沉澱結晶之步驟。據信傳熱性能之降低起因於：藉由在熱傳導表面附近之漿液溫度下降（相較於其他部份）而在熱傳導表面上沉積並緊密粘附的結晶。

至於防止由於結晶對傳熱表面之黏附造成之困擾之方法，在日本專利公告 25402/1986 中揭示一種刮除沉澱於傳熱表面之結晶之方法。此揭示堅持傳熱表面總是保持清潔並且維持指定之傳熱性能，因為物理地去除沉澱於傳熱表面上之結晶。然而，上述方法因為安裝於結晶器內部之滑動零件而伴隨各種困擾，此困擾例示為結晶器中部份經常發生結晶之沉降－固化，及對刮除推進器之磨損或損壞，使其無法持續結晶沉澱步驟。

特別地，本發明之第二目的為提供藉由將 2,6-DMN 結晶以純化之，而以工業有利方法製造高純度 2,6-DMN 之方法，其中避免由於上述之結晶黏附造成之困擾，而順利地進行沉澱結晶之步驟。

在本發明人之連續結晶步驟之情形，被結晶液體在結晶器中之平均停留時間為 8 小時。結果，在操作開始後短時間內，至少 99% 純結晶之分離為可能的，但是結晶之純度隨時間之經過而降低，因此無法維持指定之結晶純度。在此所述之結晶純度為進料至氧化反應次一步驟之結晶之純度，其排除易藉蒸餾等去除之溶劑與清洗液。

本發明之第三目的提供在藉由自 DMN 異構物之混合物

五、發明說明(8)

經結晶沉澱 2,6-DMN 以製造高純度 2,6-DMN 時，以工業有利方式長時間穩定地維持 2,6-DMN 之最低指定純度之方法。

在此連續結晶步驟中，在結晶自含沉澱 2,6-DMN 結晶之漿液連續分離之時期，造成濾布在短時間內阻塞之困擾，因而降低過濾處理容量。

本發明之第四目的為提供在此情況下，在藉由自 DMN 異構物之混合物經結晶沉澱 2,6-DMN，繼而其固-液分離以製造高純度 2,6-DMN 時，以工業有利方式長時間穩定地維持指定過濾處理容量之方法。

此外，本發明之第五目的為提供以工業有利方式製造 2,6-萘二羧酸之方法，基於製造 2,6-DMN 之上述方法之了解，較佳為由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯。

在此情況下，本發明人累積廣泛之研究與調查而達到以上之目的。結果，已發現可藉由實行以下之方法，而以高產率以工業有利方式由 DMN 異構物之混合物製造高純度 2,6-DMN。本發明已基於此發現與資訊而完成。

關於本發明之第一目的，即用於藉 DMN 異構物混合物之冷卻而沉澱之 2,6-DMN 結晶之性質與過濾性之改良的方法，已發現藉由使結晶系統與如脂族飽和烴或環脂族飽和烴之溶劑共存，2,6-DMN 之沉澱結晶之性質大程度地改變，而且其過濾性亦顯著地改良。

特別地，為回應第一目的及作為本發明之第一觀點，本發明提供

五、發明說明(9)

(1) 一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含在溶劑之存在下，較佳為脂族飽和烴或脂環族飽和烴，自 DMN 異構物之混合物結晶 2,6-DMN。

關於本發明之第二目的，即避免由於結晶之黏附造成之困擾，已發現沉澱結晶之步驟可藉由冷卻 DMN 異構物之混合物，同時藉任何各種有效方法抑制結晶對結晶器內壁之黏附，而順利地進行。

特別地，為反映本發明之第二目的，本發明提供

(2) 一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含自 DMN 異構物之混合物或含 DMN 異構物之混合物之溶液結晶 2,6-DMN，其藉由槽型結晶器之使用，同時抑制結晶對結晶器內壁之黏附，較佳為使用，例如，① 一種方法，其中使用裝有熱傳導表面之結晶器，使冷卻劑接觸熱傳導表面，冷卻劑與 DMN 異構物之混合物或含 DMN 異構物之混合物之溶液間之溫度差維持在 40°C 或更低；② 一種方法，其中藉由將結晶器去壓或以惰氣處理含 DMN 異構物之混合物之溶液，因而蒸發含 DMN 異構物之混合物之溶液中之溶劑，而濃縮含 DMN 異構物之混合物之溶液；或③ 一種方法，其中含 DMN 異構物之混合物之溶液藉由引導液化氣體至溶液中，因而蒸發氣體而冷卻。

關於本發明之第三目的，基於知悉在連續結晶步驟時，結晶純度降低之主要因素係殘留於結晶器上之不充分生長的結晶彼此粘聚而形成巨黏聚物，且母液被併入黏聚物內，已發現結晶之黏聚被抑制，因而藉採取加速結

五、發明說明(10)

晶本身生長或抑制結晶黏聚之對策，使能長期安定地維持結晶之最低指定純度。

特別地，為反應本發明之第三目的，本發明提供

③一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含藉結晶器之使用，同時藉由使用，例如，以下單獨或至少兩種之組合 ①一種方法，其中結晶在結晶器之平均停留時間限制於最長 6 小時；②一種方法，其中藉由藉安裝於結晶器外部之循環泵，在結晶器中循環漿液以破壞結晶之黏聚物，而抑制結晶之黏聚；或 ③一種方法，其中結晶器中之內容物攪拌至抑制結晶之黏聚之程度，而自含 DMN 異構物之混合物之溶液結晶 2,6-DMN。

為反映其第三目的，本發明進一步提供，

④一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含藉結晶器之使用，同時加速結晶之生長，較佳為使用，例如，①一種方法，其中溶解一部份之結晶及將溶解之結晶再結晶之步驟至少進行一次；②一種方法，其中已分別地製備之 2,6-DMN 結晶作為晶種而加入結晶器中，而自含 DMN 異構物之混合物之溶液結晶 2,6-DMN。

關於本發明之第四目的，基於知道濾布阻塞之主要原因係，在藉去壓-吸濾而抽取結晶母液、溶劑或清洗液時，蒸發溶劑或清洗液以降低濾布上液體之溫度，而使結晶沉澱於濾布之接縫，已發現在溶劑過濾後，藉清潔濾布可維持安定過濾處理容量。

特別地，為反映第四目的及作為本發明之第二觀點，

五、發明說明(11)

本發明提供，

(5) 一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含在溶劑之存在下自 DMN 異構物結晶 2,6-DMN 以沉澱之，藉過濾裝置過濾如此沉澱之 2,6-DMN 結晶，自濾布分離生成之濾塊，然後藉由使用溶劑以清潔濾布。

此外，為反映第五目的及作為本發明之第三觀點，本發明提供，

(6) 一種製造 2,6-萘二羧酸之方法，其包含使藉由任何前項 (1) 至 (5) 敘述之方法製造之 2,6-DMN 接受液相氧化；及
(7) 前項 (6) 敘述之方法，其中起始原料鄰二甲苯與丁二烯所形成之 1,5-DMN 之異構化反應產物被結晶，而製造 2,6-DMN。

較佳具體實施例之說明

本發明之第一觀點係關於藉由在溶劑之存在下，自 DMN 異構物之混合物結晶 2,6-DMN，而製造 2,6-DMN 之方法。

至於在本發明中作為起始原料之 DMN 異構物之混合物，可為得自萘餾份或石油餾份分離之材料，或藉由將萘或甲基萘甲基化，將甲基化產物異構化，及隔離生成產物而製造之材料。特別適合之材料為由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯製造之 1,5-DMN 之異構化反應產物，藉由自上述 1,5-DMN 之異構化反應產物分離 2,6-DMN 而形成之母液之異構化反應產物，及這些異構化反應產物之混合物。

為了在依照本發明之方法中沉澱 2,6-DMN 結晶，關於

五、發明說明(12)月 日

修正
補充 88.3.10

前述之共熔體組成比例，DMN異構物之混合物需要具有以下之組成比例。

$$1,5\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.9$$

$$2,7\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.4$$

$$2,3\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.1$$

雖然視使用之結晶而定，作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯合成之1,5-DMN之異構化反應產物通常含5至20%之1,5-DMN、35至50%之1,6-DMN、35至50%之2,6-DMN、及最多5%之其他DMN異構物，其滿足上述之組成比例，而且因此可用以藉由冷卻本身而製造2,6-DMN。

藉由自上述異構化反應產物分離2,6-DMN結晶而形成之母液主要含1,5-DMN與1,6-DMN，而且可再循環作為異構化之原始材料。然而，在異構化反應時，易於發生副反應，包括由於不均化造成之甲基萘(MMN)與三甲基萘(TMN)之形成，及由於1,5-基以外之異構化造成之屬於2,7-基之異構物之形成。MMN與TMN可藉蒸餾而去除，但是1,5-基以外之異構物難以藉蒸餾去除，而且如果母液經異構化步驟而循環，則累積於系統中。

本發明人對結晶用原料中之雜質濃度與殘留於目的結晶之雜質濃度間之關係，進行詳細之調查。結果，觀察到一個現象，在結晶用原料中存有某程度或更多之2,7-DMN、MMN及／或TMN之情況下，2,7-DMN、2-MMN及／或部份TMN異構物以大於自共熔體理論所推導之量殘留於目的結晶中，而使其難以得到高純度結晶。

五、發明說明 (13) 月 日

補充

88.3.10

進一步調查之結果，已發現可藉由在沉澱後清洗 2,6-DMN 結晶，而易於去除如 1,5-DMN、1,6-DMN、1-MMN、與 TMN 中之以上殘留異構物以外之異構物之成份，其含於 DMN 異構化反應產物中作為結晶用原料，而且此雜質之濃度隨清洗液體量之增加而穩定地降低，但是 2,7-DMN、2-MMN、及部份 TMN 異構物難以改變濃度，即使在清洗結晶後，而且其在 2,6-DMN 結晶之沉澱時，不可避免地抽取及加入結晶內部，而非如母液之成份而附於結晶表面上。

在 2,6-DMN 結晶沉澱時不可避免地含於結晶中之 2,7-DMN、2-MMN、及部份 TMN 異構物之量，藉由結晶用原料中各成份對二甲基萘系列之量比例而大約地測定。當 10 重量份之 2,7-DMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2,7-DMN 之量為約 0.7 至 1.4 重量%。當 5 重量份之 2,7-DMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2,7-DMN 之量為約 0.4 至 0.8 重量%。另一方面，當 5 重量份之 MMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2-MMN 之量為約 0.7 至 1.3 重量%；而且當 5 重量份之 TMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之一部份 TMN 異構物之量為約 0.2 至 0.6 重量%。

因此希望，為了得到具有 98% 或更高之高純度 2,6-DMN，基於結晶用原料中二甲基萘系列之 2,7-DMN 濃度在原料幾乎無 MMN 與 TMN 時設為最多 10 重量%。

在大量 MMN 或 TMN 含於結晶用原料中時，為了限制殘留

修正
五、發明說明 (14) 年 月 日
88.3.10

於 2,6-DMN 之 2,7-DMN、HMN、與 TMN 之濃度至最多各 0.5 重量%，希望基於結晶用原料中二甲基萘系列之 2,7-DMN、HMN、與 TMN 濃度設為最多各 5%、3%、與 10 重量%。

用於本發明之第一觀點之溶劑，其在作業溫度為液體形式，至今並未特別地限制，因為其易自 FMN 分離，但是較佳例示為各具有較佳為 5 至 14、更佳為 6 至 12 個碳原子之脂族飽和烴與脂環族飽和烴。其指定實例包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、環辛烷、甲基環辛烷、十氫萘、甲基十氫萘、與二甲基十氫萘。溶劑可單獨或與至少一種其他組合而使用。

使用之溶劑之量考慮其中 2,6-DMN 之溶解度、DMN 異構物之混合物中之 2,6-DMN 濃度、操作溫度、漿料濃度等而決定。較佳為，其用量使得結晶操作溫度為 10 至 60°C，特別是室溫附近，而且以上述之方法測定。低於室溫之結晶操作溫度造成冷卻能量之必要，而造成過度高的加熱能量之必要。

因為每單位操作之較高結晶產率，在結晶時之沉澱結晶量較佳為大的。然而，過於大量之結晶發生處理之困難，如運輸與攪拌。漿液濃度通常較佳為 10 至 40 重量%。例如，當各含 8%、46%、與 46 重量%之 1,5-DMN、1,6-DMN、與 2,6-DMN，而且混合物一半為正庚烷之 DMN 異構物之混合物加熱混合以形成液體然後冷卻至 25°C 時，漿液濃度變成約 20 重量%。

五、發明說明(15)

修正
本
88年3月10日

以此方式，使用之溶劑量視各種因素而改變，而且通常在DMN異構物之混合物重量之0.01至20倍之範圍。其量低於0.01重量%生成對2,6-DMN結晶之性質之改良之較低效果，因此形成難以過濾之結晶；而超過20重量%降低經濟效率，因為對結晶性質之改良之效果未與使用量成正比，而且結晶器變成過大。

由過濾性與經濟效率間平衡之觀點，其量較佳為在DMN異構物之混合物之0.1至10倍之範圍。

用以在溶劑之存在下，自DMN異構物之混合物沉澱2,6-DMN結晶之結晶器並未特別地限制，但是可得自用於一般再結晶操作者而無需任何之修改。較佳之結晶器為槽型結晶器。在沉澱結晶後自母液分離結晶之裝置亦未特別地限制，但是可得自用於一般固-液分離者，如離心分離器與過濾器，而無需任何之修改。結晶通常以固-液分離器分離，然後較佳以與用於結晶相同之溶劑清洗。

如前所述，已知在藉結晶之純化時，過濾/分離之操作性及目的結晶之純度大受所形成結晶之性質之影響。特別地，自DMN異構物之混合物沉澱之2,6-DMN結晶，其為鍋垢形式，具有相當不良之過濾性，如前所述。然而，自其沉澱之1,5-DMN結晶，其為大片形式，具有優良之過濾性。以此方式，結晶性質僅在取代基位置大為隨之改變，並且源自形成結晶之物質本身固有之性質。

藉由在溶劑之存在下，如脂族或環脂族飽和烴，依照本發明進行之結晶，改良2,6-DMN結晶之性質，因此有

五、發明說明(16)

利工業結晶操作。2,6-DMN結晶之性質可藉芳族烴作為溶劑之使用而改良，但是藉由使用脂族或環脂族飽和烴改良至較大之程度。為了增強2,6-DMN之產率，採取一種系統，其中藉分離結晶而形成之母液通常用於異構化，而且生成之異構化液體產物再度結晶。在此情形，當作為溶劑之芳族烴用於結晶時，結晶分離後之母液含芳族烴。由工業觀點，上述芳族烴不適合作為共存材料，因為其在異構化步驟易與DMN發生不均化反應，因而造成目的DMN之產率降低。

2,6-DMN稍微溶於任何上述烴。因此，為了藉由使用任何烴得到相同之2,6-DMN結晶之產率，需要降低結晶溫度。降低結晶溫度之必要視烴之種類、使用量等而定。在以與DMN之混合液體相同之量使用脂族或環脂族飽和烴（如正庚烷）溶劑之情形，2,6-DMN開始沉澱之溫度比無溶劑情形之溫度低約25°C。繼而降低結晶溫度增加冷卻所需之能量，因此，脂族或環脂族飽和烴之共存通常為工業不利的。乍見之下，本發明方法中之共存物質似乎為工業不利的。但是2,6-DMN之性質之顯著改良可呈現遠比缺點為重之作業效果。

其由DMN比在芳族烴較不溶之脂族或環脂族飽和烴之使用比芳族烴之使用較有利，因為相較於芳族烴之使用，其可減輕增加能量需求之缺點，而且因為前者之使用降低結晶母液之黏度至比後者之使用大之程度。

由於脂族或環脂族飽和烴之共存造成沉澱2,6-DMN結

五、發明說明(17)

晶之性質之改良之原因仍不明確。已知漿液中之高結晶濃度易於製造小結晶，但是上述原因並非由於藉溶劑之使用降低結晶濃度之效果。特別地，藉由混合脂族或環脂族飽和烴與DMN異構物之混合物，然後冷卻生成之混合物以沉澱2,6-DMN結晶及形成具有25重量%之結晶濃度之漿液而得之結晶，比難以過濾之藉由單獨冷卻DMN異構物之混合物以沉澱2,6-DMN結晶及形成具有25重量%之結晶濃度之漿液而得者，在性質上為有利的而且易於過濾。

在反映其第二目的之本發明之第一觀點中，當使用槽型結晶器以冷卻或蒸發自DMN異構物之混合物或含DMN異構物之混合物之溶液以便結晶2,6-DMN時，為了抑制結晶對結晶器內壁之黏附之目的，採取以下任何方法為有利的①一種方法，其中使用裝有傳熱表面之結晶器，使冷卻劑接觸傳熱表面，冷卻劑與DMN異構物之混合物或含DMN異構物之混合物之溶液間之溫度差維持在40℃或更低；②一種方法，其中藉由將結晶器去壓或以惰氣處理含DMN異構物之混合物之溶液，因而蒸發含DMN異構物之混合物之溶液中之溶劑，而濃縮含DMN異構物之混合物之溶液；或③一種方法，其中含DMN異構物之混合物之溶液藉由引導液化氣體至溶液中，因而蒸發氣體而冷卻。

首先，關於①藉由使用裝有傳熱表面之槽型結晶器而間接冷卻之冷卻法，可得藉由使用有套槽型結晶器及使

五、發明說明 (18)

冷卻劑通過外套之冷卻法；藉由在槽型結晶器內部安裝冷卻線圈及使冷卻劑通過冷卻線圈之冷卻法；藉由在槽型結晶器外部安裝熱交換器，並且以泵等經熱交換器循環被結晶液體之冷卻法；及其中組合上述方法之冷卻法。

在此間接冷卻，待結晶之液體由壁表面冷卻，熱經其轉移，而且如果在液體與冷卻劑之間有極小之溫度差，結晶之沉澱速率低，需要長的停留時間，而其間較高之溫度差因為高度過飽和而趨於造成壁表面上之結晶黏附。對壁表面之黏附趨勢視討論之結晶固有之性質、結晶之種類、及結晶沉澱時之沉澱條件而定。

本發明人對於可控制過飽和程度、防止沉澱之結晶對壁表面上之黏附、及以實際上充份之速率沉澱結晶之方法進行之實驗調查之結果，已發現，在藉由冷卻 DMN 異構物之混合物而沉澱 2,6-DMN 結晶之情形下，只要被結晶液體與冷卻劑間之溫度差維持在 40°C 或更低，則結晶對壁表面上之粘附幾乎是可忽略的，而且即使黏附並非可忽略的，其並未造成持續結晶操作之困難。

在進行結晶操作時，當上述溫度差保持在 40°C 或更低時，其上之結晶黏附為幾乎可忽略的，即使是冷卻 DMN 異構物之混合物時亦然。然而，在無溶劑條件下結晶之 2,6-DMN 由於其鍋垢狀態而且難以過濾而具有不利之結晶性質，因而在過濾操作後難以得到高純度 2,6-DMN。

在沉澱結晶時使用烴作為溶劑，特別是脂族或環脂族飽和烴，改良結晶性質，因此在過濾操作後能形成高純

五、發明說明(19)

度 2,6-DMN。

為了防止結晶黏附於壁表面上之目的，溶劑並非總是需要的，但是為了得到高純度 2,6-DMN 結晶，不可避免地使用溶劑。

使用溶劑以結晶 2,6-DMN 之情形下，上述方法②可用以取代之方法①以蒸發溶劑而且利用蒸發之潛熱進行濃縮。蒸發溶劑之方法包括將結晶器內部去壓之方法、進料惰氣之方法等方法。在藉由蒸發溶劑而濃縮之情形，結晶形成於結晶器內部而非其內壁，因而不易發生對內壁之黏附。

方法③，其中如液化丁烷或丙烷之液化氣體被吹入結晶原料中並且藉由利用蒸發之潛熱進行冷卻，可呈現如溶劑蒸發之相同效果。

使用之溶劑量視各種因素而定。在依照方法①之結晶用間接冷卻之情形，因為與前述相同之原因，量為 DMN 異構物之混合物重量之 0.01 至 20 倍，較佳為 0.1 至 10 倍。

在依照方法②藉由蒸發溶劑而濃縮之情形，由於結晶器中之溶劑之量隨溶劑蒸發而改變，在結晶操作期間需要補給溶劑，使得蒸發後之溶劑量在以上指定之範圍內。用以處理及蒸發溶劑之惰氣例示為氮、氬、與二氧化碳氣體。

在依照方法③藉由蒸發液化氣體而冷卻之情形，依照使用之液化氣體而選擇操作溫度與壓力，而且液化氣體供應至結晶器，使得結晶時之漿液濃度在以上指定之範

五、發明說明(20)

圖內。

在反應第三目的之本發明第一觀點中，在藉槽型結晶器之使用，經冷卻或蒸發自含DMN異構物之混合物之溶液結晶2,6-DMN時，為了抑制結晶黏聚之目的，採取以下之一或組合至少兩種亦為有利的：①一種方法，其中結晶在結晶器之平均停留時間限制於最長6小時；②一種方法，其中藉由藉安裝於結晶器外部之循環泵，在結晶器中循環漿液以破壞結晶之黏聚物，而抑制結晶之黏聚；及③一種方法，其中結晶器中之內容物攪拌至抑制結晶之黏聚之程度。

在結晶操作，通常應注意大結晶之形成。其原因為，較大之結晶造成結晶每單位重量之表面積之降低，由於伴隨母液之量之降低而生成增強之純度。同時利於固-液分離。

為了加大結晶，應均避免在本發明中上述方法1至3之操作，而且基本上與依照先行技藝之一般方法相反而且不同。

通常，在結晶器中停留時間之增加造成結晶之生長與變大。利用結晶之此性質，經常採取一種方法，其中停留時間藉由安裝與結晶器分離之老化槽而延長。然而，本發明人對於2,6-DMN自DMN異構物之混合物結晶進行之調查之結果，已發現停留時間之增加易於造成結晶之黏聚而非結晶生長，而且藉由基於對於平均停留時間與結晶純度改變間之關係之進一步調查限制平均停留時間，

五、發明說明(21) 年 月 日
88. 3. 10

抑制此黏聚並且可在長時間穩定地收集高純度 2,6-DMN 結晶。

在藉由限制在依照本發明之結晶器之停留時間而防止結晶黏聚之情形，平均停留時間通常為最多 6 小時，較佳為最多 4 小時，更佳為最多 3 小時。停留時間之降低增加片形式未黏聚結晶之比例，並且抑制在厚度方向之黏聚，而使結晶全部變薄，雖然其當量直徑保持幾乎未變。

結果，依照前述之停留時間，結晶的純度增強，且可穩定地得到高純度的 2,6-DMN 結晶。

此外，本發明人已發現，2,6-DMN 結晶之黏聚相當容易藉由應用切力而破壞，但是個別之結晶不易被破壞。原則上，結晶中切力之應用應避免，因為此切力壓碎結晶而粉碎之。然而，至今有關 2,6-DMN 結晶，藉由應用切力可抑制結晶之黏聚，伴隨結晶之母液之量隨結晶之相當少壓碎而降低，結果對於增強結晶塊之純度呈現優良之效果。2,6-DMN 結晶固有之此性質迄今從未被報告過。

應用切力之方法例示為，例如，一種方法，其中結晶器中之漿料藉安裝於其中之循環泵而循環，而且切力可藉由調整及選擇循環速率與適當型式之泵而控制。適於抑制及分解黏聚物之循環速率視槽型結晶器之型式而改變，而且結晶器中漿液循環速率對原料之進料速率之比例較佳為至少 1.0。

五、發明說明 (22)

提供於結晶器時，藉切力之分解裝置可抑制長度方向之黏聚，因此降低黏聚物之當量直徑，雖然黏聚物基於全部漿料之比例及其厚度並未明顯地改變。結果，結晶之純度增強，並且連續地得到高純度 2,6-DMN 結晶。

防止黏聚之另一種裝置為結晶器中之攪拌強化。此強化通常造成結晶之粉碎，因此一般及實務上限制攪拌強度至維持循環流所需之程度。特別地，過度攪拌強度之應用在結晶中應避免。但是就濃縮 2,6-DMN 而言，觀察到藉由強化結晶器中之攪拌，抑制結晶之黏聚，伴隨結晶之母液之量隨結晶之相當少壓碎而降低，結果對於增強結晶塊之純度呈現優良之效果。類似有關上述之切力，此性質迄今從未被報告過。

抑制 2,6-DMN 結晶之黏聚之攪拌強度視結晶器之形式等而改變，而且結晶器每單位體積之電力值 (PV) 較佳為約至少 1.0 仟瓦 / 立方公尺。攪拌之強化可抑制長度方向之黏聚，因此降低黏聚物之當量直徑，雖然黏聚物基於全部漿液之比例及其厚度並未明顯地改變。結果，結晶之純度增強，並且連續地得到高純度 2,6-DMN 結晶。藉任何抑制結晶黏聚之方法結晶之漿液可降低伴結晶之母液之量。

已提及上述之三種裝置。可抑制結晶黏聚之任何其他裝置對於增強結晶塊之純度為有效的。三種裝置任何均可單獨或至少彼此組合而使用。

進行本發明之結晶器並未特別地限制，但是依照各方

五、發明說明 (23)

法而選擇。類似地，在沉澱結晶後自母液分離結晶之裝置並未特別也限制，但是可選自通常用於固-液分離使用者而無需修改，如離心分離器與過濾器。結晶通常在固-液分離器分離，然後清洗以提供高純度 2,6-DMN。

在需要更高純度 2,6-DMN 之情形，如以下作業實例所述，藉由再度將藉任何以上方法所得之 2,6-DMN 結晶分散於溶劑中，然後分離結晶而得到此 2,6-DMN。

在反映第三目的之本發明第一觀點中，在藉槽型結晶器之使用，經冷卻或蒸發自含 DMN 異構物之混合物之溶液結晶 2,6-DMN 時，為了加速結晶生長之目的，採取以下任何一種方法亦為有利的：①一種方法，其中溶解一部份結晶及再循環溶解之結晶之步驟進行至少一次；及②一種方法，其中已分別地製備之 2,6-DMN 結晶作為晶種而加入結晶器中。

至於加速結晶生長之方法，考慮一種方法，其中藉由降低結晶器中之過飽和程度而抑制過度之晶核產生。然而，此方法涉及結晶器每單位時間每單位體積之結晶產率降低之問題，而降低生產力。

結晶之易於黏聚或生長為討論之結晶固有之性質，並且視各物質而改變。本發明人已發現，2,6-DMN 結晶易於黏聚，而且黏聚藉由加速結晶生長而抑制。基於及反映此性質，已發展結晶用之新穎方法。

在依照方法①，在結晶器中加熱漿液以溶解一部份結晶，然後再循環溶解之結晶之情形，黏聚物降低並且得

五、發明說明(24)

到大結晶，假設因為一部份之結晶藉加熱而溶解，並且同時黏聚物分解，而且在以後之冷卻時，2,6-DMN結晶沉澱於自黏聚物釋放之結晶表面，因而加速結晶生長。

以此方式，藉加熱與冷卻以重複溶解及結晶之步驟，2,6-DMN結晶生長而不伴隨母液。當待被結晶之液體在結晶器中由原料之進料至自其抽取至固-液分離步驟中接受此熱歷史至少一次時，結晶器中全部之結晶充份地生長，生成結晶純度顯著之增強。

此外，依照方法②，藉由將已分別製備之2,6-DMN結晶作為晶種加入結晶器而得大結晶。為了得到大結晶，以習知方法延長停留時間。但是當2,6-DMN結晶靜置於結晶器長時間時，易於黏聚而非結晶生長，因而使其無法收集高純度結晶。

進料至結晶器時，晶種可抑制黏聚並且造成結晶充份地生長，即使是長停留時間。為了增強生產力之目的，需要較短之停留時間。在此情形，以相當高之過飽和程度進行結晶。除非進料晶種，否則產生大量之晶核，因此防止結晶之充份生長。另一方面，以適當之濃度而存在時，晶種藉由沉澱2,6-DMN於晶種表面上而有助於結晶之充份生長，及目的結晶之純度之顯著增強。其假設因為結晶在晶種表面上之沉澱優於結晶黏聚。

製備用於方法②之晶種之方法並未特別地限制，只要其生長至某些程度。例如，晶種可藉由將結晶用原料進料至晶種製備槽，並且在充份低之被結晶液體冷卻速率

五、發明說明 (25) 88. 3. 10

之條件下或在充份低的溶劑蒸餾速率之條件下，藉分批方法予以結晶而形成之。或者，晶種可藉由將取出結晶器中之一部份漿液，進料至晶種製備槽，一但藉由提高其溫度而溶解一部份之結晶，加入溶劑或類似之步驟，然後藉由冷卻或去除溶劑而再結晶之步驟進行至少一次而形成。藉後者方法形成之晶種特適合此目的。

以上以外之任何方法可增強結晶純度，只要此方法可加速結晶生長。

本發明之第二觀點有關一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含在溶劑之存在下自 DMN 異構物之混合物結晶 2,6-DMN 以沉澱之，藉過濾裝置過濾如此沉澱之 2,6-DMN 結晶，自濾布分離生成之濾塊，然後藉由使用任何之各種溶劑而清潔濾布，較佳為在不低於過濾溫度之溫度下進行。

在本發明之第二觀點中，較佳為藉結晶而得之漿料藉轉動真空過濾器（以下簡稱為“RVF”）之使用而連續地過濾。RVF 為連續固-液分離裝置，其中一部份之圓柱形濾布浸於漿液中，以藉由轉動濾布使用吸濾過濾漿液。在 RVF，以適當之清洗液體清洗藉由將濾布浸於漿液中及將圓柱形內部去壓以吸取母液而形成於濾布上之濾塊，並且自濾布剝除以回收之。回收之濾塊含溶劑與清洗液體，但是可藉由藉蒸餾等方法去除溶劑與清洗液體而製成高純度 2,6-DMN。

RVF 給予優良之優點，因為其使用造成不僅固-液分離，亦造成一系列之連續操作，包括濾塊清洗、清洗液體之

修正

本 年 月 日

五、發明說明(26)

88.3.10

吸濾、及濾塊剝除，並且進一步造成藉連續單階段操作而製造高純度 2,6-DMN。RVF 為有利的，因為低轉動速度而較不易發生機械困擾，而且維護工作簡單。

在藉 RVF 之固-液分離之情形，依序進行將濾布浸於漿液中、吸取母液、清洗濾塊、及剝除濾塊之步驟。吸取殘留於濾塊中之母液，然後以適當之清洗液體清洗收集於已浸於漿液中之濾布上之濾塊。較佳為，清洗液體與用於結晶之溶劑相同。繼而吸取殘留於濾塊之清洗液體，並且自濾布剝除濾塊及回收。自如此回收之濾塊去除仍殘留於濾塊之溶劑與清洗液體，以提供高純度之 2,6-DMN。

在本發明之第二觀點中，濾布在由濾塊剝除時至濾布浸於漿液時清洗。此清洗造成濾布阻塞之原因之 2,6-DMN 溶解，而且長時間穩定地維持過濾處理容量，而不中斷 RVF 操作。清洗濾布之操作在全部之時間可依照濾布阻塞之程度而連續或中斷地進行。

用於本發明第二觀點之濾布用清潔液體在操作條件下為液體，可溶解 2,6-DMN，及與母液與清洗液體相容，而且較佳為與 2,6-DMN 之反應性低及易自 DMN 分離。清潔液體並未特別地限制，但是由母液、清洗液體、與清潔液體之回收與分離之觀點來看，較佳為與結晶用之溶劑或濾塊清洗液體相同。

適用於結晶之上述脂族與環脂族飽和烴均被賦予所有之所需需求，即，為液體之形式、溶解 2,6-DMN 之能力、與母液與清洗液體相容、與 2,6-DMN 之低反應性、及

五、發明說明 (27)

易於自 DMN 分離，因此較佳地作為濾布用之清潔液體。

濾布之清潔意圖溶解因冷卻而沉澱於濾布上之結晶，而且較佳為在不低於過濾溫度，即，漿液溫度，之溫度進行。熱溶劑作為濾布用清潔液體之使用造成高性能清潔效果，因此減少清潔所需之時間，及使用之清潔液體之量。

在每單位時間得到令人滿意之清潔效果之清潔液體之量由濾布面積與過濾器組成決定。在使用造成高性能清潔效果之熱溶劑之情形，使用之清潔液體之量可藉由在規則之時間間隔間斷地進行清潔而降低。決定上述每單位時間之量與清潔小時，以考慮預期之清潔效果而選擇最適之條件。

如前所述，在剝除塊厚清潔過濾器時，藉過濾器之使用，如 RVF，以使用可溶解結晶之溶劑作為濾布用之清潔液體，及設定清潔溫度於不低於過濾溫度，即，漿液溫度，之溫度，而對 2,6-DMN 結晶之製造進行過濾，為非常適合的。上述步驟不僅可應用於 2,6-DMN 結晶系統，亦可應用於一般結晶自漿液之回收。

以此方法，依照本發明之第一與第二觀點，可連續地操作過濾器 (RVF 等) 及長時間穩定地製造高純度 2,6-DMN，而且藉由在過濾後清潔濾布以清潔卡在濾布之結晶，藉由在高溫清潔濾布以減少濾布清潔時間與清潔液體之消耗，而不造成濾布阻塞，因此減少所需之工具而進行，及操作之勞力節省，因而實現高純度 2,6-DMN 之工業

五、發明說明(28)

有利製造。

此外，本發明之第三觀點係關於藉由使依照本發明之第一與第二觀點製造之2,6-DMN接受液相氧化，而製造2,6-萘二羧酸之方法。

用於本發明第三觀點之特佳2,6-DMN包括：依照本發明之第一觀點，藉由將由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯而得之1,5-DMN異構化，並且使生成之異構化反應產物接受結晶處理而得之2,6-DMN；依照本發明之第二觀點，藉過濾處理而得之2,6-DMN；及依照本發明之第一與第二觀點之組合而得之2,6-DMN。得自1,5-DMN之異構化反應產物為藉由將由鄰二甲苯與丁二烯形成之鄰甲基戊烯-2環化以製造1,5-二甲基四氫萘，將其脫氫以製造1,5-DMN並且異構化1,5-DMN而製造，而且為本質上包括1,5-、1,6-、與2,6-DMN異構物之混合物。

使用之2,6-DMN之液相氧化法可選自習知已知方法而無特別之限制。通常應注意一種方法，其中2,6-DMN在Co-Mn-Br系統之觸媒之存在下，於如乙酸之溶劑中，接受分子氧之液相氧化，而且更特別為一種方法，其中2,6-DMN在反應條件下，包括約5至40 kig/平方公分G之壓力及約180至250°C之溫度，在由鈷化合物、錳化合物、與溴化合物組成之觸媒之存在下，於包含乙酸或含少量水之含水乙酸中，接受空氣之液相氧化，此方法造成2,6-萘二羧酸以80%或更高之高產率製造。觸媒以各基於一莫耳作為起始原料之2,6-DMN，通常鈷原子為0.002

五、發明說明(29)

至0.1莫耳、錳原子為0.01至0.2莫耳、及溴原子為0.01至0.2莫耳之量而使用。

依照本發明製造2,6-DMN之方法，沉澱之2,6-DMN結晶在過濾性隨其性質之大改變而顯著地改良，並且藉由使作為溶劑之脂族或環脂族飽和烴共存於DMN異構物之混合物之結晶處理，而以工業有利方式，以高產率得到高純度2,6-DMN。使用得自由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯之1,5-DMN之異構化反應產物作為DMN異構物之混合物特別有效。

藉由使如此而得之2,6-DMN接受液相氧化，非常有利地製造2,6-萘二羧酸，其可作為高性能聚酯等之起始原料。此外，藉由將如此而得之2,6-萘二羧酸酯化，有效地得到對應之酯，例如，甲酯。

在以下，本發明參考作業實例而更詳細地說明，然而，其不應限制本發明。在以下作業實例、比較例、與參考例中，各成份之濃度藉氣相層析術而得。

參考例 1

包含由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯而合成之1,5-DMN作為主要成份之DMN，在作為觸媒之HF之存在下異構化，而提供具有表1所示之化學組成物之DMN異構化反應產物。

參考例 2

包含由作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯而合成之1,5-DMN作為主要成份之DMN，在作為觸媒之絲光沸石(Tosoh

五、發明說明(30)

公司製造)之存在下異構化,而提供具有表1所示之化學組成物之DMN異構化反應產物。

表 1

組成物(重量%)	參考例 1	參考例 2
1,5-DMN	8.54	15.73
1,6-DMN	41.12	45.87
2,6-DMN	48.73	35.10
其他 DMN 異構物	0.14	0.39
低沸物質	0.60	1.80
高沸物質	0.87	1.11

[本發明之第一觀點]

實例 1

100克在參考例1製造之DMN異構化反應產物與100克之正庚^{n-C₇}烷在攪拌及加熱至75°C下置於裝有攪拌器之400毫升(mL)玻璃容器中,以形成全部均勻之液體。在攪拌下冷卻至50°C,然後在2小時之時間進一步冷卻至20°C,並且維持30分鐘以沉澱結晶。沉澱之結晶為板之形式。藉由使用G2玻璃過濾器(開口之標準最大直徑100至150 μ m)之吸濾過濾玻璃容器中之內容物,並且分析如此而得之結晶。結果,2,6-DMN結晶之純度為91.3%。藉吸濾過濾後,結晶以30克之正庚烷在20°C清洗,而提供32.6克具有表2所示之化學組成物之DMN結晶。基於起

五、發明說明 (31)

始原料中之 2,6-DMN, 2,6-DMN 在生成結晶中之百分比 (以下稱為 "結晶產率") 為 66.4%。

實例 2

重複實例 1 之步驟以沉澱結晶, 除了使用 60 克之環己烷取代 100 克之正庚烷。沉澱之結晶為板之形式。藉由使用 G2 玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容物, 並且分析如此而得之結晶。結果, 2,6-DMN 結晶之純度為 88.7%。藉吸濾過濾後, 結晶以 30 克之正庚烷在 20°C 清洗, 而以 69.1% 之結晶產率提供 34.0 克具有表 2 所示之化學組成物之 DMN 結晶。

比較例 1

重複實例 1 之步驟以沉澱結晶, 除了以 200 克之量使用 DMN 異構化反應產物, 並且故意省略正庚烷之使用。沉澱之結晶為細鍋垢之形式。藉由使用 G2 玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容物, 並且分析如此而得之結晶。結果, 2,6-DMN 結晶之純度為 74.1%。藉吸濾過濾後, 結晶以 100 克之正庚烷在 20°C 清洗, 而以 75.1% 之結晶產率提供 88.2 克具有 83.0% 之 2,6-DMN 純度之 DMN 結晶。

比較例 2

200 克在參考例 1 製造之 DMN 異構化反應產物在加熱至 75°C 下置於已用於實例 1 之 400 毫升 (mL) 玻璃容器中, 以全部熔化成液體。其在 2 小時之時間冷卻至 45°C, 並且維持 30 分鐘以沉澱結晶。沉澱之結晶為細鍋垢之形式。藉由使用 G2 玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容

五、發明說明 (32)

物，並且分析如此而得之結晶。結果，2,6-DMN結晶之純度為78.2%。藉吸濾過濾後，結晶以100克之正庚烷在20°C清洗，而以64.8%之結晶產率提供74.6克具有64.8%之2,6-DMN純度之DMN結晶。雖然結晶產率可與實例1比擬，即使用於清洗之正庚烷之量遠高於實例1之量，2,6-DMN純度比實例1顯著低。

實例 3

重複實例1之步驟以進行結晶、過濾、與清洗，除了使用甲苯取代正庚烷。結果，以57.4%之結晶產率得到29.6克具有表2所示之化學組成物之DMN結晶。沉澱之結晶遠大於藉由在無溶劑條件下如此冷卻DMN異構化反應產物而得者，但是小於藉由使用正庚烷而得者。生成結晶之純度高於藉由在無溶劑條件下如此冷卻DMN異構化反應產物而得者，但是小於藉由使用正庚烷而得者。

實例 4

重複實例1之步驟以沉澱結晶，除了使用100克在參考例2製造之DMN異構化反應產物與100克之異辛烷取代得自參考例1之產物與正庚烷，而且均勻液體在3小時之時間由50°C冷卻至0°C。沉澱之結晶為板之形式。然後藉由使用G2玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容物，並且分析如此而得之結晶。結果，2,6-DMN之純度為86.3%。然後，結晶以30克之異辛烷在0°C清洗，而以70.1%之結晶產率提供24.8克具有表2所示之化學組成物之DMN結晶。

五、發明說明 (33)

表 2

組成物 (重量%)	實例 1	實例 2	實例 3	實例 4
1,5-DMN	0.12	0.15	0.91	0.21
1,6-DMN	0.56	0.73	4.39	0.61
2,6-DMN	99.31	99.10	94.54	99.15
其他 DMN 異構物	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
低沸物質	<0.01	0.01	0.06	0.02
高沸物質	0.01	0.01	0.09	0.01

比較例 3

200克在參考例 2 製造之 DMN 異構化反應產物在加熱至 75°C 下置於已用於實例 1 之 400 毫升 (mL) 玻璃容器中，以全部熔化成液體。其在 2 小時之時間冷卻至 45°C，並且維持 30 分鐘以沉澱結晶。沉澱之結晶為細鍋垢之形式。藉由使用 G2 玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容物，並且分析如此而得之結晶。結果，2,6-DMN 結晶之純度為 68.5%。藉吸濾過濾後，結晶以 100 克之正庚烷在 20°C 清洗，而以 33.6% 之結晶產率提供 30.5 克具有 77.3% 之 2,6-DMN 純度之 DMN 結晶。雖然結晶時之結晶濃度幾乎與實例 4 相同，但是 2,6-DMN 純度因為沉澱結晶之不良性質而顯著地低，即使清洗液體之量遠大於實例 4 之量。

實例 5

混合包含 1,5-DMN 作為主要成份之 DMN 異構物之混合物

五、發明說明 (34)

及包含 1,7-DMN 作為主要成份之 DMN 異構物之混合物，並且在作為觸媒之絲光沸石 H 型之存在下異構化，而提供具有表 3 所示化學組成物之 DMN 異構化反應產物（結晶用之起始原料）。

100 克以此方式製造之 DMN 異構化反應產物與 100 克之正庚烷在攪拌及加熱至 75°C 下置於裝有攪拌器之 400 毫升 (mL) 玻璃容器中，以形成全部均勻之液體。在攪拌下冷卻至 50°C，然後在 3 小時之時間進一步冷卻至 10°C，並且維持 30 分鐘以沉澱結晶。沉澱之結晶為板之形式。藉由使用 G2 玻璃過濾器之吸濾過濾玻璃容器中之內容物，並且分析如此而得之結晶。結果，2,6-DMN 結晶之純度為 90.7%。藉吸濾過濾後，結晶以 30 克之正庚烷在 10°C 清洗，而以 60.6% 之結晶產率提供 24.1 克具有表 3 所示之化學組成物之 DMN 結晶。

實例 6

重複實例 5 之步驟以進行結晶、過濾、與清洗，除了使用十氫萘取代正庚烷。結果，以 59.4% 之結晶產率得到 23.6 克之量具有表 3 所示之化學組成物之 DMN 結晶。

五、發明說明 (35)

表 3

組成物 (重量 %)	結晶用起始原料	實例 5	實例 6
1,5-DMN	11.12	0.11	0.10
1,6-DMN	35.09	0.36	0.31
2,6-DMN	39.44	99.13	99.25
1,7-DMN	5.43	0.03	0.04
2,7-DMN	4.71	0.31	0.25
其他 DMN 異構物	2.03	0.03	0.02
低沸物質	1.36	0.02	0.02
高沸物質	0.82	0.01	0.01

[本發明之第一觀點：結晶黏附之抑制]

實例 7

結晶係藉槽型結晶器之使用予以進行，其包含具有 1000 毫米之內徑與 2000 毫米之圓筒長度，並且裝有攪拌器之垂直圓柱形容器；具有 5.1 平方公尺之傳熱面積之冷卻外套；4 個內擋板；插在其底部以測量容器中內容物之溫度之溫度計；及在其頂部，以在溢流時經其抽取內容物而維持容器中液體（漿液）體積於 1.3 立方公尺之溢流管。

將 1,5-DMN 與作為溶劑之正庚烷之混合物異構化，以提供具有表 4 所示之化學組成物之異構化反應產物。作為結晶用起始原料之此產物加熱至 80°C 以形成全部均勻

五、發明說明 (36)

之液體，在 80°C 開始進料至結晶器至溢流高度，並且攪拌冷卻至 60°C 。當結晶器內部之溫度到達 60°C 時，在 80°C 之原料以 200 公斤 / 小時之固定速率自底部連續地進料至其中，其為結晶操作之開始時間。

在開始時間同時， 40°C 之冷卻水通過外套以冷卻結晶器中之內容物，其溫度藉由調整通過外套之 40°C 冷卻水之流速而維持在 80°C 。其中之內容物以 1.8 仟瓦 / 立方公尺之攪拌電力混合，而且自頂部如溢流而取出含沉澱結晶之漿液。上述操作持續 24 小時，此時外套之冷卻性能及平均 0.17 立方公尺 / 小時之冷卻水流速安定，造成連續操作而無任何困擾。藉溢流而連續地取出之漿液中結晶濃度亦安定在約 14 重量 %。經過 24 小時後，停止原料與冷卻水之進料，而且經結晶器底部完全抽取漿液與冷卻水。然後，觀察容器之內部。結果，並未觀察到結晶黏附，即使在裝外套之部份。自生成之漿液分離結晶，並且如具有 99.2% 之純度之 2,6-DNN 而回收。

重複上述步驟，除了冷卻水溫度設為 10°C 。冷卻水之流速在結晶操作開始時為 0.07 立方公尺 / 小時，而且直到開始後 3 小時才相當安定。然而，自其開始經過 3 小時後，冷卻水之流速因為降低之傳熱性能而開始增加，而且在自其經過 8 小時後，流速到達其上限 5.0 立方公尺 / 小時。然後結晶器內部之溫度因為不足之冷卻力而開始上升。因此在自其經過 8.5 小時後，停止原料與冷卻水之進料。然後經結晶器底部完全抽取漿液與冷卻水

士就現口應滿用中國國家攝維 (CNS) 44相致 / 210 / 207公核

五、發明說明()

88.3.10

本 年 月 日

中約 50 托耳之壓力及冷凝管之約 4000 仟卡 / 小時之平均熱負載。

連續地取出之漿液中之結晶濃度亦安定在約 14 重量 %。經過 24 小時後，停止原料之進料，結晶器中之壓力回到大氣壓力，而且經其底部抽取漿液。然後觀察容器之內部。結果，在內壁上並未觀察到結晶黏附。自生成之漿液分離結晶，並且如具有 99.3% 之純度之 2,6-DMN 而回收。

表 4

結晶用起始原料之組成物 (重量 %)

	實例 7	實例 8	實例 18
正庚烷	10.0	40.1	-
甲苯	-	-	10.0
2,6-DMN	43.9	29.7	43.6
1,6-DMN	37.0	25.0	37.1
1,5-DMN	7.7	5.2	7.9
其他 DMN	0.1	0.1	0.1
低沸物質	0.5	0.4	0.5
高沸物質	0.8	0.5	0.8

實例 9

藉由已用於實例 8 之結晶器之使用進行結晶操作，但是修改如下。① 安裝氣體循環器取代真空泵，以由底部

五、發明說明 (39)

引導自其排放之氣體至結晶器中；②氣體分散器安裝於底部，以經6個各具有10毫米之內徑之噴嘴，將引入之氣體均勻地分散至結晶器；及③經氣體之引入，藉由蒸發作為溶劑之正庚烷冷卻結晶器中之內容物。

使用如實例8之相同混合物作為結晶用起始原料。

首先，結晶器裝以1.3立方公尺之正庚烷於40°C作為溶劑，及經底部之噴嘴之氮氣。在結晶器內部保持於約大氣壓力之狀態，氮氣經噴嘴之進料速率逐漸增加。當進料速率到達70N立方公尺／小時時，以200公斤／小時之進料速率開始保持在65°C之原料進料，其在結晶操作時保持固定。在中間階段將原料進料，並且經容器之底部取出含沉澱結晶之漿液，以在容器中維持1.2至1.4立方公尺之漿液量。在操作時，容器中之溫度藉由調整吹入之氮量而保持在40°C，而且攪拌電力設於1.8仟瓦／立方公尺。

上述操作自開始將結晶用起始原料進料起持續24小時，此時可連續操作而無任何困擾，包括在穩定期間容器中約70N立方公尺／小時之氮吹氣量及冷凝管之約4000仟卡／小時之平均熱負載。

連續地取出之漿液中之結晶濃度亦安定在約14重量%。經過24小時後，停止原料之進料與氮吹氣，而且經其底部抽取漿液。然後觀察容器之內部。結果，在內壁上並未觀察到結晶黏附。自生成之漿液分離結晶，並且如具有99.5%之純度之2,6-DMN而回收。

五、發明說明 (40)

實例 10

藉由與實例 8 相同之結晶用起始原料及裝置之使用，及以液化丙烷作為溶劑，而進行結晶操作。

首先，結晶器裝以 1.3 立方公尺之正庚烷於約 60°C，然後在其中間部份之正庚烷在約 60°C 於 100 公斤 / 小時之進料速率，同時液化丙烷經底部之噴嘴進料至其中，此時經其底部取出結晶器中之內容物，以維持液體之體積於 1.2 至 1.4 立方公尺。當結晶器中之溫度到達 40°C 時，以 200 公斤 / 小時之進料速率開始保持在 65°C 之原料進料，其在結晶操作時保持固定。調整液化丙烷之進料速率，以保持內容物之溫度在 40°C，同時結晶器中之壓力維持在約大氣壓力。經容器之底部取出含沉澱結晶之漿液，以在容器中維持 1.2 至 1.4 立方公尺之漿液量。在操作時，攪拌電力設於 1.8 仟瓦 / 立方公尺。

上述操作自開始將結晶用起始原料進料起持續 24 小時，此時可連續操作而無任何困擾，包括約 37 公斤 / 小時之液化丙烷之進料速率。

連續地取出之漿液中之結晶濃度亦安定在約 13 重量 %。經過 24 小時後，停止原料與液化丙烷之進料，而且經其底部抽取漿液。然後觀察容器之內部。結果，在內壁上並未觀察到結晶黏附。自生成之漿液分離結晶，並且如具有 99.6% 之純度之 2,6-DMN 而回收。

[本發明之第一觀點：結晶黏聚之抑制]

實例 11

修正

五、發明說明(41) 本 年 月 日

88.8.10

(1) 藉槽型結晶器之使用，其包含具有1000毫米之內徑與2500毫米之圓筒長度，而且裝有攪拌器；冷卻外套；4個內擋板；及插在其底部以監測內部溫度之溫度計之垂直圓柱形容器，並且藉轉動真空過濾器(RVF)之使用作為結晶分離器，進行結晶與結晶分離。簡言之，結晶用起始原料在其頂部進料至容器中。容器中之漿液在其底部自其取出，並且以泵送至RVF，漿液在此過濾及清洗以提供結晶。

特別地，藉由異構化已由鄰二甲苯與丁二烯製造之1,5-DMN而得之異構化反應產物混合作為溶劑之正庚烷，以形成具有表5所示之化學組成物之混合物，而且生成之混合物作為原料。

首先，結晶器裝以0.6立方公尺之原料於65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使30°C冷卻水通過外套，而在5小時間之時間逐漸冷卻內部至低至40°C。在內部溫度到達40°C時，以200公斤／小時之固定進料速率開始起始原料之連續進料，同時調整冷卻水之流速以保持結晶器內部之溫度於40°C。在開始將原料進料至結晶器中同時，連續地取出其中之漿液以使用RVF過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制RVF之轉數而保持在0.6立方公尺。

原料在結晶器中之平均停留時間為2.6小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於100 rpm與0.6仟瓦／立方公尺。關於RVF之操作，濾塊以30公斤／小時之進料速

五、發明說明 (42)

率之正庚烷於40℃作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續72小時，而且自RVF排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為固定的。

表 5

結晶用起始原料之組成物(重量%)

實例 11等* 實例 19-20

正庚烷	40.1	-
甲苯	-	40
2,6-DMN	29.7	29.6
1,6-DMN	25.0	25.0
1,5-DMN	5.2	5.2
其他 DMN	0.1	0.1
低沸物質	0.4	0.4
高沸物質	0.5	0.5

* 實例 11等表示實例 11-17及比較例 4。

(2) 重複上述步驟以進行結晶與結晶分離，除了結晶器中之保持量設為1.8立方公尺，而原料之平均停留時間變成8小時。

操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為

五、發明說明(43)

88.3.10

固定的。以如前項(1)之相同方式，自RVF排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

實例12

重複實例11(2)之步驟以進行結晶與結晶分離，除了已用於實例11之結晶器裝有循環泵，其用以經底部取出結晶器中之漿液，並且以2立方公尺／小時之流速循環至其頂部。循環泵為以兩極3.7仟瓦電動馬達驅動之開放推進器型離心泵。操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為固定的。以如實例11之相同方式，目的結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

實例13

重複實例11(2)之步驟以進行結晶與結晶分離，除了結晶器之攪拌速度與攪拌電力各設於150rpm與1.8仟瓦／立方公尺，因而應用於漿液之理論電力為實例11(2)之3.4倍。操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為固定的。以如實例11之相同方式，目的結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

自操作開始經過48小時後，收集自RVF排放之結晶樣品以分析。其含26重量%之正庚烷。去除正庚烷之濾塊之化學組成物重量比示於表6（再漿化前）。

五、發明說明 (44)

一種量份含 26 重量 % 之正庚烷之結晶分散於一重量份之正庚烷於 20°C，而且生成之分散液藉 G2 過濾器（開口之標準最大直徑 100 至 150 μ m）吸濾過濾。去除正庚烷之結晶之化學組成物重量比示於表 6（再漿化前）。基於分散於正庚烷之塊中之 2,6-DMN 之量，在此再漿化之後所得結晶中之 2,6-DMN 之量為 86%。可見到，藉由將自 RVF 排放之結晶再漿化，得到具有相當高純度之 2,6-DMN 結晶。

表 6

組成物 (重量 %)	再漿化前	再漿化後
2,6-DMN	99.3	99.8
1,6-DMN	0.3	0.1
1,5-DMN	0.1	0.0
其他 DMN	0.0	0.0
低沸物質/		
高沸物質	0.3	0.1

[本發明之第一觀點：結晶生長之加速]

實例 14

槽型結晶器之使用，其包含具有 1000 毫米之內徑與 2500 毫米之圓筒長度，而且裝有攪拌器；冷卻外套；4 個內擋板；及插在其底部以監測內部溫度之溫度計之垂直圓柱形容器，並且藉轉動真空過濾器 (RVF) 之使用作

五、發明說明(45)

88-3-10

為結晶分離器，進行結晶與結晶分離。簡言之，結晶用起始原料在其頂部進料至容器中。容器中之漿液在其底部自其取出，並且部份以循環泵送至雙管型熱交換器，漿液在此以來自外部之蒸氣加熱。繼而如此加熱之漿液在其頂部回到結晶器，並且再度冷卻。其餘自結晶器抽取之漿液以泵進料至RVF，漿液在此過濾及清洗以提供結晶。

特別地，使用如實例11之相同組成物作為原料。

首先，結晶器裝以1.8立方公尺之原料於65℃，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使30℃冷卻水通過外套，而在5小時間之時間逐漸冷卻內部至低至40℃。在內部溫度到達40℃時，藉循環泵以300公斤／小時之流速將結晶器中之漿液送至熱交換器，並且經結晶器自其頂部循環。同時，以200公斤／小時之固定進料速率開始結晶器中之原料進料，而且連續地取出其中之漿液以使用RVF過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制RVF之轉數而保持在1.8立方公尺，而且內部溫度藉由控制冷卻水之流速而保持在40℃。

在熱交換器，漿液以蒸氣加熱，調整其進料速率以使45℃之漿液回到結晶器。經部份溶解結晶至結晶器頂部之循環進行再結晶，因而加速結晶生長。

原料在結晶器中之平均停留時間為8小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於100rpm與0.6仟瓦／立方公尺。關於RVF之操作，濾塊以30公斤／小時之進料速率

五、發明說明(46)

之正庚烷於40℃作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續72小時，而且自RVF排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。操作時結晶器中之漿液濃度為約15重量%，其幾乎為固定的。

實例15

自己用於實例14之裝置去除雙管型熱交換器與循環泵。而是使用兩個具有500毫米之內徑與1000毫米之圓筒長度，並且裝有攪拌器、冷卻外套、與4個內擋板之垂直圓柱形容器作為晶種製備槽。藉由具有如實例11之相同化學組成物之混合物之使用作為起始原料，及藉由使用上述晶種製備槽，以包含將120公斤液體形式之原料於65℃進料至槽中，在攪拌下使30℃冷卻水通過外套而冷卻原料，為了使結晶生長成有效晶種之目的而充份地降低冷卻速率，在8小時之期間冷卻原料至40℃，提高其溫度至45℃，及在冷卻至40℃之步驟，由原料製備晶種。因此藉以上之步驟製備含18公斤之晶種之漿液。

除了以上，結晶器裝以1.8立方公尺之原料於85℃，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使30℃冷卻水通過外套，而在5小時間之期間逐漸冷卻內部至低至40℃。在內部溫度到達40℃時，以200公斤／小時開始結晶器中之原料進料，同時以10公斤／小時自晶種製備槽將晶種漿液進料至其中。同時連續地取出結晶器中之漿液以

五、發明說明(47)

使用 RVF 過濾之。

以如實例 14 之相同方式，漿液之量及結晶器內部溫度各保持在 1.8 立方公尺與 40°C，而且結晶與結晶分離之操作持續 72 小時。在操作時，每 12 小時清空一個晶種製備槽，因此晶種抽取在每次清空時彼此交換，以持續晶種之進料。以如實例 14 之相同方式，自 RVF 排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之 2,6-DMN 純度。經過之操作小時與 2,6-DMN 純度間之關係示於表 7。

表 7

2,6-DMN 之純度(重量%)

經過時數(hr)	0	6	12	24	36	48	72
實例 11(1)	99.6	99.4	99.3	99.3	99.2	99.4	99.2
實例 11(2)	99.5	99.0	98.2	97.7	97.5	97.1	96.5
實例 12	99.7	99.6	99.5	99.5	99.4	99.3	99.4
實例 13	99.6	99.6	99.5	99.4	99.3	99.3	99.2
實例 14	99.6	99.5	99.3	99.2	99.3	99.2	99.2
實例 15	99.6	99.4	99.2	99.3	99.3	99.4	99.3
實例 19	97.5	97.5	97.4	97.3	97.2	97.2	97.1
實例 20	97.6	97.6	97.4	97.3	97.3	97.2	97.2

[本發明之第二觀點]

實例 16

藉由冷卻起始原料，其為具有如實例 11 之相同化學組

五、發明說明 (48)

成物在 40℃ 之混合物，製備具有 15 重量 % 之結晶濃度之漿液形式過濾原料。使用過濾器自具有 15 重量 % 之結晶濃度之過濾原料分離 2,6-DMN 結晶，其為包含 100 毫米之寬度與 300 毫米之直徑之圓柱形過濾切面，其表面覆蓋濾布；清潔濾塊用之清洗噴嘴；及在塊剝除後清潔濾布用之清潔噴嘴之 RVF。過濾藉由以 1000 公斤 / 小時之固定速率將原料進料至 RVF；調整操作條件，如圓柱形過濾切面之轉速與其中之真空程度，以得到 400 公斤 / 小時之過濾處理速率；以 80 公斤 / 小時之固定流速使用正庚烷於 60℃ 作為清洗液體均勻地清潔濾塊；及以 30 公斤 / 小時之固定流速使用正庚烷於 40℃ 作為過濾後清潔濾布用液體而連續地清潔濾布。

自過濾操作開始約2分鐘後可穩定操作，並且以5rpm之轉數及500毫米汞之真空程度持續24小時，在此時數可持續安定之過濾處理而不造成濾布阻塞。過濾之結晶回收率為約92%。在操作時期藉由視情況取樣檢驗藉剝除而自RVF分離之結晶，並且分析純度。結果，排除正庚烷之2,6-DMN純度為99.0%或更高。

比較例 4

重複實例 16 之步驟以嚐試進行過濾，除了省略濾布清潔。結果，在過濾開始短時間內發生濾布阻塞，因此使其無法持續過濾操作，因為在經過 30 分鐘後，漿液過濾之處理容量限制於最多 100 公斤／小時，即使進行 RVF 之各種可能之操作條件調整以持續操作。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(49)

實例 17

重複實例 16 之步驟以進行過濾，除了間斷地進行濾布清潔，以 20 分鐘之時間間隔連續 2 分鐘取代之，其各藉 30 公斤／小時之流速之正庚烷於 70°C 取代 30°C。

自過濾操作開始約 2 分鐘後可穩定操作，並且持續 24 小時，在此時數可持續安定之過濾處理而不造成濾布阻塞。過濾之結晶回收率為約 92%。在操作時期藉由視情況取樣檢驗藉剝除而自 RVF 分離之結晶，並且分析純度。結果，排除正庚烷之 2,6-DMN 純度為 99.0% 或更高。

比較連續地進行清潔之實例 16，由於在實例 17 實現相同之效果，其中以 20 分鐘之時間間隔間斷地進行清潔 2 分鐘，可見到清潔濾布用液體之消耗藉由提高清潔濾布時之溫度，由 40°C 至 70°C，而降低至僅 1/10。

[本發明之第一觀點：結晶黏附之抑制]

實例 18

藉由如實例 7 之相同裝置之使用，使用具有表 4 所示之化學組成物之混合物進行結晶操作，此混合物藉由混合甲苯與藉由將由鄰二甲苯與丁二烯製造之 1,5-DMN 異構化而得之異構化反應產物而得。作為結晶用起始原料之此混合物於 80°C 進料至結晶器中至溢流高度，並且攪拌冷卻至 60°C。當結晶器內部之溫度到達 60°C 時，在 80°C 之原料以 200 公斤／小時之固定速率自底部連續地進料至其中，其為結晶操作之開始時間。

在開始時間同時，40°C 之冷卻水通過外套以冷卻結晶

五、發明說明(50)

器中之內容物，其溫度藉由調整通過外套之 40°C 冷卻水之流速而維持在 80°C 。其中之內容物以 1.8 仟瓦／立方公尺之攪拌電力混合，而且自頂部如溢流而取出含沉澱結晶之漿液。上述操作持續 24 小時，此時外套之冷卻性能及平均 0.16 立方公尺／小時之冷卻水流速安定，造成連續操作而無任何困擾。藉溢流而連續地取出之漿液中之結晶濃度亦安定在約 12 重量%。經過 24 小時後，停止原料與冷卻水之進料，而且經結晶器底部完全抽取漿液與冷卻水。然後，觀察容器之內部。結果，並未觀察到結晶黏附，即使在裝外套之部份。自生成之漿液分離結晶，並且如具有 97.2% 之純度之 $2,6\text{-DMN}$ 而回收。

重複上述步驟，除了冷卻水溫度設為 10°C 。冷卻水之流速在結晶操作開始時為 0.07 立方公尺／小時，而且直到開始後 3 小時才相當安定。然而，自其開始經過 3 小時後，冷卻水之流速因為降低之傳熱性能而開始增加，而且在自其經過 8 小時後，流速到達其上限 5.0 立方公尺／小時。然後結晶器內部之溫度因為不足之冷卻力而開始上升。因此在自其經過 8.5 小時後，停止原料與冷卻水之進料。然後經結晶器底部完全抽取漿液與冷卻水，並且觀察容器之內部。結果，觀察到約 5 毫米厚度之結晶鍋垢黏附在裝外套之部份。

[本發明之第一觀點：結晶黏聚之抑制]

實例 19

藉由如實例 11 之相同裝置之使用，進行結晶與結晶分

五、發明說明 (51)

補充 88.3.10

離。藉由將由鄰二甲苯與丁二烯製造之 1,5-DMN 異構化而得之異構化反應產物混合作為溶劑之甲苯，以形成具有如實例 11 之相同化學組成物之混合物，而且生成之混合物作為原料。

首先，結晶器裝以 0.6 立方公尺之原料於 65℃，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使 30℃ 冷卻水通過外套，而在 5 小時間之時間逐漸冷卻內部至低至 36℃。在內部溫度到達 36℃ 時，以 200 公斤／小時之固定進料速率開始起始原料之連續進料，同時調整冷卻水之流速，以保持結晶器內部之溫度於 36℃。在結晶器中開始將原料進料同時，連續地取出其中之漿液以使用 RVF 過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制 RVF 之轉數而保持在 0.6 立方公尺。

原料在結晶器中之平均停留時間為 3.0 小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於 100 rpm 與 0.8 仟瓦／立方公尺。關於 RVF 之操作，濾塊以 20 公斤／小時之進料速率之甲苯於 40℃ 作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續 72 小時，而且自 RVF 排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之 2,6-DMN 純度。經過之操作小時與 2,6-DMN 純度間之關係示於表 7。操作時結晶器中之漿液濃度為約 14 重量%，其幾乎為固定的。

[本發明之第一觀點：結晶生長之加速]

實例 20

五、發明說明

(52)

88.3.10

藉由如實例 14 之相同裝置與相同原料之使用，進行結晶與結晶分離。

首先，結晶器裝以 1.8 立方公尺之原料於 65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使 30°C 冷卻水通過外套，而在 5 小時間之時間逐漸冷卻內部至低至 36°C。在內部溫度到達 36°C 時，藉循環泵以 300 公斤／小時之流速將結晶器中之漿液送至雙管型熱交換器，並且經結晶器自其頂部循環。同時，以 200 公斤／小時之固定進料速率開始結晶器中之原料進料，而且連續地取出其中之漿液以使用 RVF 過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制 RVF 之轉數而保持在 1.8 立方公尺，而且內部溫度藉由控制冷卻水之流速而保持在 36°C。

在熱交換器，漿液以蒸氣加熱，調整其進料速率以使 42°C 之漿液回到結晶器。經部分溶解結晶至結晶器頂部之循環進行再結晶，因而加速結晶生長。

原料在結晶器中之平均停留時間為 9.5 小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於 100 rpm 與 0.8 仟瓦／立方公尺。關於 RVF 之操作，濾塊以 20 公斤／小時之進料速率之正庚烷於 40°C 作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續 72 小時，而且自 RVF 排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之 2,6-DMN 純度。經過之操作小時與 2,6-DMN 純度間之關係示於表 7。操作時結晶器中之漿液濃度為約 15 重量%，其幾乎為固定的。

五、發明說明(53)

補充

88.9.10

實例 21

288.9克之量之乙酸混合 3.2克之水、0.64克之乙酸鈷四水合物、5.35克之乙酸錳四水合物、與 1.94克之溴化氫(47%水溶液)，以製備觸媒溶液。然後，120.0克之以上製備之觸媒溶液進料至裝有攪拌器、回流冷凝器、與原料轉移泵之 0.5公升鈦製熱壓器(反應器)。其餘之 180.0克之觸媒溶液混合 30.0克在實例 1 得到之 2,6-二甲基萘(DMN)。生成之混合物進料至原料進料槽。並且加熱以溶解 2,6-DMN及製備原料溶液。反應系統以氮氣加壓至 18公斤/平方公分 G 之調整壓力，而且反應器中之內容物在攪拌下加熱至 200°C。當反應器之溫度與壓力安定時，原料溶液與壓縮空氣進料至反應器中以開始氧化反應。原料溶液在一小時之時間進料至反應器，同時調整進料空氣之流速，使得廢氣中之氧濃度變成 2 體積%。在以上之時期。氧在反應器中之分壓為 0.12公斤/平方公分(絕對壓力)。原料溶液之進料完成後，空氣連續地進料 9 分鐘。

在氧化反應完成後，反應器冷卻至室溫，而且自反應器取出生成之反應產物，並且藉玻璃過濾器吸濾過濾以分離結晶形式之濾塊。然後如此分離之濾塊藉由以 80.0克含 20重量%之水之乙酸清洗而清潔。將濾塊稱重繼而以乾燥器乾燥，以提供 40.82克之結晶形式粗萘二羧酸(NDCA)。因此，以基於進料至反應系統之 2,6-DMN為 95.2莫耳%之產率，得到 96.8重量%純度之乾燥結晶形式之 NDCA。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(54)

比較例 5

包含已自鄰二甲苯與丁二烯作為起始原料而合成之 1,5-DMN 作為主要成份之 DMN，加入 2,7-DMN、MMN、與 TMN 以形成 DMN 混合物，其然後在絲光沸石(Tosoh 公司製造)之存在下異構化，而提供 DMN 異構化反應產物。繼而 200 克如此製造之 DMN 異構化反應產物與 100 克之正庚烷在攪拌及加熱至 80°C 下置於裝有攪拌器之 400 毫升玻璃容器中以形成溶液，其逐漸冷卻至 20°C 而沉澱結晶。藉由使用 G2 玻璃過濾器(開口之標準最大直徑 100 至 150 μ m)之吸濾過濾玻璃容器中之內容物，並且各以正庚烷於 0°C 清洗如此而得之結晶三次。在表 8 給予 DMN 異構化反應產物(結晶用起始原料)、過濾後之結晶、及每次清洗後之結晶之化學組成物。由表中可見到，各含於雜質中之 1,6-DMN、1,5-DMN、與 1,7-DMN 藉每次清洗而穩定地去除，而 2,7-DMN、MMN、與 TMN 難以藉清洗去除。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

註

訂

線

五、發明說明 (55)

表 8

	D M N					M M N	T M N	總 共
	2,6-	1,6-	1,5-	2,7-	1,7-			
起始原料	29.15	32.05	11.01	7.58	3.22	4.58	12.41	100
過濾後	91.32	4.22	1.06	1.10	0.12	1.11	1.07	100
第一次 清洗後	95.46	1.81	0.46	0.67	0.03	0.82	0.76	100
第二次 清洗後	97.08	0.71	0.17	0.58	0.00	0.73	0.73	100
第三次 清洗後	97.70	0.22	0.09	0.58	0.00	0.72	0.69	100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 2,6-二甲基萘之製法及2,6-萘二羧酸之製法)

88.3.10

本發明揭示藉由二甲基萘(DMN)異構物混合物之結晶處理而以高產率有效率地製造高純度2,6-二甲基萘之工業有利方法,及由藉以上方法所得之2,6-DMN製造2,6-萘二羧酸之方法。

本發明之第一觀點提供藉由在溶劑之存在下(較佳為脂族或脂環飽和烴)自DMN異構物之混合物將2,6-DMN結晶而製造高純度2,6-DMN之方法;其第二觀點提供藉由使用過濾裝置,(較佳為轉動真空過濾器)過濾在以上結晶處理沉澱之2,6-DMN結晶,自濾布剝除過濾塊,並且以溶劑清潔濾布,較佳為在不低於過濾溫度之溫度,而長時間穩定地製造高純度2,6-DMN之方法;及其第三觀點提供藉由以上任何方法製造之2,6-DMN之液相氧化而製造2,6-萘二羧酸之方法,及藉由酯化如此製造之2,6-萘二羧酸而製造2,6-萘二羧酸酯之方法,其中該溶劑為至少一員選自包括C₆-12脂族飽和烴與C₆-12環脂族飽和烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR PRODUCING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE AND A PROCESS FOR PRODUCING 2,6-NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID)

There are disclosed an industrially advantageous process for efficiently producing highly pure 2,6-dimethylnaphthalene in high yield by the crystallizing treatment of a mixture of dimethylnaphthalene (DMN) isomers and a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid from the 2,6-DMN obtained by the above process.

The first aspect of the invention provides a process for producing highly pure 2,6-DMN by crystallizing 2,6-DMN from a mixture of DMN isomers in the presence of a solvent, preferably an aliphatic or alicyclic saturated hydrocarbon; the second aspect thereof provides a process for producing highly pure 2,6-DMN steadily for a long time by filtering the 2,6-DMN crystal precipitated by the above crystallizing treatment by using a filtration apparatus, preferably a rotary vacuum filter, peeling off the filtered cake from a filter cloth and cleaning the filter cloth with a solvent, preferably at a temperature not lower than a filtration temperature; and the third aspect thereof provides a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid by liquid-phase oxidation of the 2,6-DMN produced by any of the above processes and also a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid ester by esterifying the 2,6-naphthalenedicarboxylic acid thus produced, wherein the solvent is at least one member selected from the group consisting of C₆₋₁₂ aliphatic saturated hydrocarbons and C₆₋₁₂ alicyclic saturated hydrocarbons.

公告

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 86101313 號「2,6-二甲基萘之製法及 2,6-萘二羧酸之製法」專利案

(89 年 8 月 16 日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，其包括於至少一種選自於 C_{6-12} 脂族飽和烴和 C_{6-12} 脂環族飽和烴者的溶劑之存在下，自二甲基萘異構物混合物或一含二甲基萘異構物混合物的溶液中結晶出 2,6-二甲基萘，其使用一種結晶器，同時使用以下任一種製程於抑制結晶對結晶器內壁之黏附：
 - (1) 一種製程，其中使用裝有傳熱表面之結晶器，使冷卻劑通過接觸傳熱表面，冷卻劑與二甲基萘異構物混合物或含二甲基萘異構物混合物的溶液間之溫度差維持在 40°C 或更低；
 - (2) 一種製程，其中藉由將結晶器去壓或以惰氣處理含二甲基萘異構物混合物之溶液，因而蒸發含二甲基萘異構物混合物的溶液中之溶劑，而濃縮含二甲基萘異構物混合物之溶液；及
 - (3) 一種製程，其中含二甲基萘異構物混合物的溶液藉由引導液化氣體至該溶液中，因而蒸發該氣體而冷卻。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物係由鄰二甲苯與丁二烯各作為起始原料而形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

成之 1,5-二甲基萘之異構化反應產物、或由該 1,5-二甲基萘之異構化反應產物分離 2,6-二甲基萘結晶而形成之母液的異構化反應產物、或此兩種異構化反應產物所構成。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量為至多 10 重量%之 2,7-二甲基萘。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量各為至多 5 重量%之 2,7-二甲基萘、至多 3 重量%之甲基萘及至多 10 重量%之三甲基萘。
5. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，其包括於至少一種選自於 C₆₋₁₂ 脂族飽和烴和 C₆₋₁₂ 脂環族飽和烴者的溶劑之存在下，自二甲基萘異構物混合物或一含二甲基萘異構物混合物的溶液中結晶出 2,6-二甲基萘，其使用一種結晶器，同時使用以下任一種或兩種或多種製程之任一組合於抑制結晶之黏聚：
 - (1) 一種製程，其中結晶在結晶器之平均停留時間限制於最長 6 小時；
 - (2) 一種製程，其中藉由安裝於結晶器外部之循環泵，在結晶器中循環漿液以破壞結晶之黏聚物；及
 - (3) 一種製程，其中攪拌結晶器之內含物以達到抑制結晶之黏聚的程度。

六、申請專利範圍

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物係由鄰二甲苯與丁二烯各作為起始原料而形成之 1,5-二甲基萘之異構化反應產物、或由該 1,5-二甲基萘之異構化反應產物分離 2,6-二甲基萘結晶而形成之母液的異構化反應產物、或此兩種異構化反應產物所構成。
7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量為至多 10 重量%之 2,7-二甲基萘。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量各為至多 5 重量%之 2,7-二甲基萘、至多 3 重量%之甲基萘及至多 10 重量%之三甲基萘。
9. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，其包括於至少一種選自於 C_{6-12} 脂族飽和烴和 C_{6-12} 脂環族飽和烴者的溶劑之存在下，自二甲基萘異構物混合物或一含二甲基萘異構物混合物的溶液中結晶出 2,6-二甲基萘，其使用一種結晶器，同時使用以下任一種製程於加速結晶之生長：
 - (1) 一種製程，其中溶解一部分之結晶及將已溶解之結晶進行再結晶步驟至少一次；及
 - (2) 一種製程，其中將已分別地製備之 2,6-二甲基萘結晶作為晶種而加入結晶器中。

六、申請專利範圍

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物係由鄰二甲苯與丁二烯各作為起始原料而形成之 1,5-二甲基萘之異構化反應產物、或由該 1,5-二甲基萘之異構化反應產物分離 2,6-二甲基萘結晶而形成之母液的異構化反應產物、或此兩種異構化反應產物所構成。
11. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量為至多 10 重量%之 2,7-二甲基萘。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物含有基於二甲基萘異構物之全量各為至多 5 重量%之 2,7-二甲基萘、至多 3 重量%之甲基萘及至多 10 重量%之三甲基萘。
13. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該晶種為藉由溶解一部分得自含二甲基萘異構物之混合物溶液之結晶，然後由該溶液再結晶之步驟進行至少一次而得之 2,6-二甲基萘結晶。
14. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，其包括：
於至少一種選自於 C_{6-12} 脂族飽和烴和 C_{6-12} 脂環族飽和烴者的溶劑之存在下，自二甲基萘異構物混合物或一含二甲基萘異構物混合物的溶液中結晶沈澱 2,6-二甲基萘；
用過濾裝置過濾所沈澱之 2,6-二甲基萘結晶；

六、申請專利範圍

由濾布分離出所生成之濾塊，及然後

使用溫度不低於過濾溫度之溶劑於清洗濾布。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中過濾裝置為轉動式真空過濾器。

16. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中結晶時存在之溶劑為至少一員選自於脂族飽和烴與脂環族飽和烴者。

17. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中清洗濾布用的溶劑為至少一員選自於脂族飽和烴與脂環族飽和烴者。

18. 一種製造 2,6-萘二羧酸之方法，其包括使如申請專利範圍第 1、5、9 及 14 項中任一項之方法所獲得的 2,6-二甲基萘接受液相氧化。

19. 如申請專利範圍第 18 項之方法，其中藉由將由鄰二甲苯與丁二烯作為起始原料而製造之 1,5-二甲基萘之異構化反應產物結晶而得到 2,6-二甲基萘。

20. 一種製造 2,6-萘二羧酸酯之方法，其包括酯化如申請專利範圍第 18 項之方法所獲得之 2,6-萘二羧酸。

五、發明說明(1)

發明之背景

1. 發明之領域

本發明係關於2,6-二甲基萘之製法及2,6-萘二羧酸之製法。更特別地，其有關藉由二甲基萘異構物混合物之結晶處理，而以工業有利方法以高回收率製造可作為2,6-萘二羧酸等之起始原料之高純度2,6-二甲基萘之方法，及由上述方法而得之2,6-二甲基萘製造2,6-萘二羧酸之方法，此酸可作為高性能聚酯等之起始原料。

2. 相關技藝之說明

迄今已知2,6-萘二羧酸與其酯各為高性能聚酯用之起始原料之工業重要化合物，其可用於張力強度與耐熱性優良之纖維、膜等形式之聚萘酸乙二酯之製造。

用於此目的之2,6-萘二羧酸與其酯需要為高純度，此外，因為以下所述之原因，作為其起始原料之2,6-二甲基萘（二甲基萘在以下有時簡稱為“DMN”）亦需要為高純度。

特別地，在純度低時，2,6-DMN造成其中所含之雜質被氧化或酯化，而且最後降低在由其製造2,6-萘二羧酸與其酯時之純度。在氧化與酯化步驟時形成之一部份雜質，其源自2,6-DMN之雜質，相當難以去除，因而使其亦相當難以得到各具有高純度之2,6-萘二羧酸或2,6-萘二羧酸二甲酯。此外，此雜質存在於2,6-DMN時，不僅降低上述酸與酯之純度，其基於2,6-DMN之產率亦有顯著程度之降低。因此，得到高純度2,6-DMN以在工業有利

五、發明說明

(2)
88.3.10

條件下製造 2,6-萘二羧酸與 2,6-萘二羧酸二甲酯為必要的。依照兩個甲基之位置，DMN 具有 10 種異構物。因此，作為 2,6-萘二羧酸用起始原料之 2,6-DMN 需要為實質上無 2,6-DMN 以外之任何異構物之高純度產物。

因此，作為氧化用起始材料之 2,6-DMN 希望為儘量高純度。然而，為了提高 2,6-DMN 之純度，對其純化之負擔增加。因此，作為氧化用起始材料之 2,6-DMN 之純度應考慮如對其純化之負擔、DMN 純度與氧化反應結果間之關係、其純度對氧化產物純度之影響、及在如純化 2,6-萘二羧酸二甲酯之情況時，另考慮 DMN 純度與甲基酯化反應結果間之關係、以及純化甲酯之負擔。通常是綜合考慮這些因素，需要設定 2,6-DMN 之純度於至少 98.0% 之高程度。

至於製造 2,6-DMN 之方法，例如，已有自落餾份或石油餾份之中分離 2,6-DMN 之方法，萘或甲基萘被甲基化、接著被異構化及分離之方法等。由於該餾份與異構化反應產物含幾乎所有之 10 種異構物，需要自許多異構物之混合物分離 2,6-DMN。

另一方面，日本專利申請案公開 134634/1974、8935/1975、76852/1973、與 129534/1975，揭示以高產率自鄰二甲苯與丁二烯製造鄰甲苯戊烯-2 之方法；藉由將鄰甲苯戊烯-2 環化而製造 1,5-二甲基四氫萘之方法；藉由將 1,5-二甲基四氫萘脫氫而以高產率及以高選擇性製造 1,5-DMN 之方法；及藉由將 1,5-DMN 異構化而製造本質上包括 1,5-、1,6-、與 2,6-DMN 之異構物混合物之方法。因

修正

五、發明說明(3)

88.9.10

此，藉由組合上述之方法，可由鄰二甲苯與丁二烯製造本質上包括1,5-、1,6-、與2,6-DMN之異構物混合物。因此，可得藉由自上述混合物分離2,6-DMN而製造2,6-DMN之方法。

如上所述，迄今已得之任何製造2,6-DMN之方法需要自異構物混合物分離2,6-DMN以回收之。然而，藉由經常應用於一般有機化合物之分離與純化之蒸餾以純化2,6-DMN為相當困難的，因為10種異構物各有彼此非常接近之沸點，如以下與熔點一起所示。

	沸點 (°C)	熔點 (°C)
1,5-DMN	269	82
1,6-DMN	266	-16
2,6-DMN	262	112
1,7-DMN	263	-14
1,8-DMN	270	65
2,7-DMN	262	98
1,3-DMN	265	-4.2
1,4-DMN	265	6
2,3-DMN	269	104
1,2-DMN	271	-3.5

由表中明顯可知，2,6-DMN具有所有DMN異構物之最高熔點。另一方面，已知2,6-DMN及1,5-DMN、2,7-DMN、與2,3-DMN至少之一一起形成共熔體。因此，異構物混合物中之2,6-DMN對異構物之量比例超過共熔體之組成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
五、發明說明書 4^年) 月 日
備查 88.3.10

比例為必要的，以藉結晶由異構物混合物將 2,6-DMN 沉澱為結晶。即，在 2,6-DMN 首先藉冷卻而沉澱為結晶之條件，1,5-DMN、2,7-DMN、與 2,3-DMN 各在異構物混合物中對 2,6-DMN 之莫耳比例各不超過 1.9、1.4、與 1.1。

至於自異構物混合物分離 2,6-DMN 之方法，已提議結晶法、吸附法、其中藉特定種類之有機化合物之使用而造成 2,6-DMN 形成錯合物，分離生成之錯合物然後分解以回收 2,6-DMN 之方法等方法。這些方法中，結晶法為最簡單、方便、及適合作為工業分離法。

特別地，在由鄰二甲苯與丁二烯之起始材料製造基本上包括 1,5-、1,6-、與 2,6-DMN 之異構物混合物，並且自其分離 2,6-DMN 之情況時，因為被純化起始原料中之異構物量相當少，故結晶法為最有效。在將苯予以甲基化、將反應產物予以異構化、及分離 2,6-DMN 之情況時，或在由塔餾份或石油餾份分離之情況時，通常使用吸附法與結晶法之組合，因為需要自大量異構物之混合物分離 2,6-DMN。

已知在將 DMN 異構化之情形下，相較於 α -位置與 β -位置間之異構化，相鄰 β -位置間之異構化及甲基由一個環至另一個環移動之異構化較不易發生。特別地，上述之 10 種 DMN 異構物分類成四組，即以下關於異構化之 A 至 D 組，而且不同組間之異構化比相同組內之異構化較不易發生。

A 組 --- 1,5-DMN、1,6-DMN、2,6-DMN

B 組 --- 1,8-DMN、1,7-DMN、2,7-DMN

修正
五、發明說明(第 5 頁)
補充
88.3.19

C 組 --- 1,4-DMN、1,3-DMN、2,3-DMN

D 組 --- 1,2-DMN

至於藉結晶自異構物混合物分離 2,6-DMN 之方法，在日本專利公告 22553/1975 揭示一種方法，其中混合物冷卻至 -10 至 20°C，而且以甲醇處理沉澱之結晶。以甲醇處理之目的係為了改良結晶之過濾性，但是需要兩階段之步驟。日本專利申請案公開 5767/1973 揭示一種方法，其中藉芳族烴之使用而清洗及再循環 DMN 異構物之混合物。在此情形下，在結晶分離後形成並且含芳族烴之母液通常被異構化以提高 2,6-DMN 濃度，然後回到結晶步驟。一般在加熱情況下使用矽石-氧化鋁、沸石及 HH 之類的酸性觸媒的異構化步驟中，當含有芳族烴時，會引起 DMN 及烴類之間的部份不均化反應，因而降低目的 2,6-DMN 之產率。

在上述之日本專利公告 22553/1975 與日本專利公開 5767/1973 中，揭示製造具有 97.5 至 99.3% 之純度之目的 2,6-DMN。然而，以上揭示之任何方法需要麻煩之步驟與裝置，而且需要對藉結晶所得之漿液之固-液分離，以回收高純度 2,6-DMN。在工業實務之情形，結晶與固-液分離需要長時間穩定地進行。但是，至今並未發現關於在連續地進行結晶與固-液分離之情形而得之 2,6-DMN 之性質或純度變化之說明。

此外，在上述揭示中並無自母液分離沉澱結晶用之裝置之詳細說明。為了工業實務之原因，在自藉結晶形

修正

五、發明說明(88)3.10

成之漿液分離結晶之情形，需要簡便之裝置與步驟、穩定之運轉、及高分離效率。然而關於藉由將DMN異構物之混合物結晶而得之含2,6-DMN結晶漿液分離2,6-DMN之方法，至今並未發現鑑於此工業觀點而完成之任何說明。

發明之概要

本發明人自作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯合成1,5-DMN，並且將1,5-DMN異構化而得基本上包括1,5-、1,6-、與2,6-DMN之異構物混合物，其被冷卻以便以鍋垢之形式沉澱2,6-DMN結晶。如此得到之結晶在過濾時自母液分離之效率不良，因而難以得到高純度2,6-DMN。如以上之情形，由含作為結晶用起始原料之1,5-、1,6-、與2,6-DMN以外之2,7-、1,7-DMN等之異構物混合物得到鍋垢形式之2,6-DMN結晶，但是其過濾效率相當不良。

由上述現象判斷，因為沉澱2,6-DMN結晶之不良性質，冷卻DMN異構物之混合物而以結晶形式沉澱2,6-DMN之方法並不適於工業操作。

在此情況下，本發明之第一目的為提供藉由經結晶自DMN異構物之混合物沉澱2,6-DMN而以高產率製造高純度2,6-DMN，而以工業有利方法分離及回收高純度2,6-DMN之方法，其中使具有令人滿意之過濾性及較佳性質之2,6-DMN結晶予以沉澱。

裝有攪拌器與外套之冷卻系統槽型結晶器連續地裝以異構物混合物以沉澱2,6-DMN結晶，同時使冷卻劑通過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明書(7)月 日

修正

88.3.10

外套。結果，沉澱之結晶緊密地黏附在結晶器之內壁，因而經過結晶器壁之傳熱很快地不足，如此使其無法持續沉澱結晶之步驟。據信傳熱性能之降低起因於：藉由在熱傳導表面附近之漿液溫度下降（相較於其他部份）而在熱傳導表面上沉積並緊密粘附的結晶。

至於防止由於結晶對傳熱表面之黏附造成之困擾之方法，在日本專利公告 25402/1986 中揭示一種刮除沉澱於傳熱表面之結晶之方法。此揭示堅持傳熱表面總是保持清潔並且維持指定之傳熱性能，因為物理地去除沉澱於傳熱表面上之結晶。然而，上述方法因為安裝於結晶器內部之滑動零件而伴隨各種困擾，此困擾例示為結晶器中部份經常發生結晶之沉降－固化，及對刮除推進器之磨損或損壞，使其無法持續結晶沉澱步驟。

特別地，本發明之第二目的為提供藉由將 2,6-DMN 結晶以純化之，而以工業有利方法製造高純度 2,6-DMN 之方法，其中避免由於上述之結晶黏附造成之困擾，而順利地進行沉澱結晶之步驟。

在本發明人之連續結晶步驟之情形，被結晶液體在結晶器中之平均停留時間為 8 小時。結果，在操作開始後短時間內，至少 99% 純結晶之分離為可能的，但是結晶之純度隨時間之經過而降低，因此無法維持指定之結晶純度。在此所述之結晶純度為進料至氧化反應次一步驟之結晶之純度，其排除易藉蒸餾等去除之溶劑與清洗液。

本發明之第三目的提供在藉由自 DMN 異構物之混合物

五、發明說明(12)月 日

修正
補充 88.3.10

前述之共熔體組成比例，DMN異構物之混合物需要具有以下之組成比例。

$$1,5\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.9$$

$$2,7\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.4$$

$$2,3\text{-DMN}/2,6\text{-DMN} < 1.1$$

雖然視使用之結晶而定，作為起始原料之鄰二甲苯與丁二烯合成之1,5-DMN之異構化反應產物通常含5至20%之1,5-DMN、35至50%之1,6-DMN、35至50%之2,6-DMN、及最多5%之其他DMN異構物，其滿足上述之組成比例，而且因此可用以藉由冷卻本身而製造2,6-DMN。

藉由自上述異構化反應產物分離2,6-DMN結晶而形成之母液主要含1,5-DMN與1,6-DMN，而且可再循環作為異構化之原始材料。然而，在異構化反應時，易於發生副反應，包括由於不均化造成之甲基萘(MMN)與三甲基萘(TMN)之形成，及由於1,5-基以外之異構化造成之屬於2,7-基之異構物之形成。MMN與TMN可藉蒸餾而去除，但是1,5-基以外之異構物難以藉蒸餾去除，而且如果母液經異構化步驟而循環，則累積於系統中。

本發明人對結晶用原料中之雜質濃度與殘留於目的結晶之雜質濃度間之關係，進行詳細之調查。結果，觀察到一個現象，在結晶用原料中存有某程度或更多之2,7-DMN、MMN及／或TMN之情況下，2,7-DMN、2-MMN及／或部份TMN異構物以大於自共熔體理論所推導之量殘留於目的結晶中，而使其難以得到高純度結晶。

五、發明說明 (13) 月 日

補充

88.3.10

進一步調查之結果，已發現可藉由在沉澱後清洗 2,6-DMN 結晶，而易於去除如 1,5-DMN、1,6-DMN、1-MMN、與 TMN 中之以上殘留異構物以外之異構物之成份，其含於 DMN 異構化反應產物中作為結晶用原料，而且此雜質之濃度隨清洗液體量之增加而穩定地降低，但是 2,7-DMN、2-MMN、及部份 TMN 異構物難以改變濃度，即使在清洗結晶後，而且其在 2,6-DMN 結晶之沉澱時，不可避免地抽取及加入結晶內部，而非如母液之成份而附於結晶表面上。

在 2,6-DMN 結晶沉澱時不可避免地含於結晶中之 2,7-DMN、2-MMN、及部份 TMN 異構物之量，藉由結晶用原料中各成份對二甲基萘系列之量比例而大約地測定。當 10 重量份之 2,7-DMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2,7-DMN 之量為約 0.7 至 1.4 重量%。當 5 重量份之 2,7-DMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2,7-DMN 之量為約 0.4 至 0.8 重量%。另一方面，當 5 重量份之 MMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之 2-MMN 之量為約 0.7 至 1.3 重量%；而且當 5 重量份之 TMN 含於 100 重量份之二甲基萘系列時，含於伴隨之 2,6-DMN 結晶之一部份 TMN 異構物之量為約 0.2 至 0.6 重量%。

因此希望，為了得到具有 98% 或更高之高純度 2,6-DMN，基於結晶用原料中二甲基萘系列之 2,7-DMN 濃度在原料幾乎無 MMN 與 TMN 時設為最多 10 重量%。

在大量 MMN 或 TMN 含於結晶用原料中時，為了限制殘留

修正
五、發明說明 (14) 年 月 日
88.3.10

於 2,6-DMN 之 2,7-DMN、HMN、與 TMN 之濃度至最多各 0.5 重量%，希望基於結晶用原料中二甲基萘系列之 2,7-DMN、HMN、與 TMN 濃度設為最多各 5%、3%、與 10 重量%。

用於本發明之第一觀點之溶劑，其在作業溫度為液體形式，至今並未特別地限制，因為其易自 FMN 分離，但是較佳例示為各具有較佳為 5 至 14、更佳為 6 至 12 個碳原子之脂族飽和烴與脂環族飽和烴。其指定實例包括戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、環戊烷、環己烷、甲基環戊烷、甲基環己烷、環辛烷、甲基環辛烷、十氫萘、甲基十氫萘、與二甲基十氫萘。溶劑可單獨或與至少一種其他組合而使用。

使用之溶劑之量考慮其中 2,6-DMN 之溶解度、DMN 異構物之混合物中之 2,6-DMN 濃度、操作溫度、漿料濃度等而決定。較佳為，其用量使得結晶操作溫度為 10 至 60°C，特別是室溫附近，而且以上述之方法測定。低於室溫之結晶操作溫度造成冷卻能量之必要，而造成過度高的加熱能量之必要。

因為每單位操作之較高結晶產率，在結晶時之沉澱結晶量較佳為大的。然而，過於大量之結晶發生處理之困難，如運輸與攪拌。漿液濃度通常較佳為 10 至 40 重量%。例如，當各含 8%、46%、與 46 重量%之 1,5-DMN、1,6-DMN、與 2,6-DMN，而且混合物一半為正庚烷之 DMN 異構物之混合物加熱混合以形成液體然後冷卻至 25°C 時，漿液濃度變成約 20 重量%。

五、發明說明(15)

修正
本
88年3月10日

以此方式，使用之溶劑量視各種因素而改變，而且通常在 DMN 異構物之混合物重量之 0.01 至 20 倍之範圍。其量低於 0.01 重量 % 生成對 2,6-DMN 結晶之性質之改良之較低效果，因此形成難以過濾之結晶；而超過 20 重量 % 降低經濟效率，因為對結晶性質之改良之效果未與使用量成正比，而且結晶器變成過大。

由過濾性與經濟效率間平衡之觀點，其量較佳為在 DMN 異構物之混合物之 0.1 至 10 倍之範圍。

用以在溶劑之存在下，自 DMN 異構物之混合物沉澱 2,6-DMN 結晶之結晶器並未特別地限制，但是可得自用於一般再結晶操作者而無需任何之修改。較佳之結晶器為槽型結晶器。在沉澱結晶後自母液分離結晶之裝置亦未特別地限制，但是可得自用於一般固-液分離者，如離心分離器與過濾器，而無需任何之修改。結晶通常以固-液分離器分離，然後較佳以與用於結晶相同之溶劑清洗。

如前所述，已知在藉結晶之純化時，過濾／分離之操作性及目的結晶之純度大受所形成結晶之性質之影響。特別地，自 DMN 異構物之混合物沉澱之 2,6-DMN 結晶，其為鍋垢形式，具有相當不良之過濾性，如前所述。然而，自其沉澱之 1,5-DMN 結晶，其為大片形式，具有優良之過濾性。以此方式，結晶性質僅在取代基位置大為隨之改變，並且源自形成結晶之物質本身固有之性質。

藉由在溶劑之存在下，如脂族或環脂族飽和烴，依照本發明進行之結晶，改良 2,6-DMN 結晶之性質，因此有

五、發明說明(16)

88. 3. 10

利工業結晶操作。2,6-DMN結晶之性質可藉芳族烴作為溶劑之使用而改良，但是藉由使用脂族或環脂族飽和烴改良至較大之程度。為了增強2,6-DMN之產率，採取一種系統，其中藉分離結晶而形成之母液通常用於異構化，而且生成之異構化液體產物再度結晶。在此情形，當作為溶劑之芳族烴用於結晶時，結晶分離後之母液含芳族烴。由工業觀點，上述芳族烴不適合作為共存材料，因為其在異構化步驟易與DMN發生不均化反應，因而造成目的DMN之產率降低。

2,6-DMN稍微溶於任何上述烴。因此，為了藉由使用任何烴得到相同之2,6-DMN結晶之產率，需要降低結晶溫度。降低結晶溫度之必要視烴之種類、使用量等而定。在以與DMN之混合液體相同之量使用脂族或環脂族飽和烴（如正庚烷）溶劑之情形，2,6-DMN開始沉澱之溫度比無溶劑情形之溫度低約25°C。繼而降低結晶溫度增加冷卻所需之能量，因此，脂族或環脂族飽和烴之共存通常為工業不利的。乍見之下，本發明方法中之共存物質似乎為工業不利的。但是2,6-DMN之性質之顯著改良可呈現遠比缺點為重之作業效果。

其由DMN比在芳族烴較不溶之脂族或環脂族飽和烴之使用比芳族烴之使用較有利，因為相較於芳族烴之使用，其可減輕增加能量需求之缺點，而且因為前者之使用降低結晶母液之黏度至比後者之使用大之程度。

由於脂族或環脂族飽和烴之共存造成沉澱2,6-DMN結

五、發明說明(21) 年 月 日
88. 3. 10

抑制此黏聚並且可在長時間穩定地收集高純度 2,6-DMN 結晶。

在藉由限制在依照本發明之結晶器之停留時間而防止結晶黏聚之情形，平均停留時間通常為最多 6 小時，較佳為最多 4 小時，更佳為最多 3 小時。停留時間之降低增加片形式未黏聚結晶之比例，並且抑制在厚度方向之黏聚，而使結晶全部變薄，雖然其當量直徑保持幾乎未變。

結果，依照前述之停留時間，結晶的純度增強，且可穩定地得到高純度的 2,6-DMN 結晶。

此外，本發明人已發現，2,6-DMN 結晶之黏聚相當容易藉由應用切力而破壞，但是個別之結晶不易被破壞。原則上，結晶中切力之應用應避免，因為此切力壓碎結晶而粉碎之。然而，至今有關 2,6-DMN 結晶，藉由應用切力可抑制結晶之黏聚，伴隨結晶之母液之量隨結晶之相當少壓碎而降低，結果對於增強結晶塊之純度呈現優良之效果。2,6-DMN 結晶固有之此性質迄今從未被報告過。

應用切力之方法例示為，例如，一種方法，其中結晶器中之漿料藉安裝於其中之循環泵而循環，而且切力可藉由調整及選擇循環速率與適當型式之泵而控制。適於抑制及分解黏聚物之循環速率視槽型結晶器之型式而改變，而且結晶器中漿液循環速率對原料之進料速率之比例較佳為至少 1.0。

五、發明說明 (25) 88. 3. 10

之條件下或在充份低的溶劑蒸餾速率之條件下，藉分批方法予以結晶而形成之。或者，晶種可藉由將取出結晶器中之一部份漿液，進料至晶種製備槽，一但藉由提高其溫度而溶解一部份之結晶，加入溶劑或類似之步驟，然後藉由冷卻或去除溶劑而再結晶之步驟進行至少一次而形成。藉後者方法形成之晶種特適合此目的。

以上以外之任何方法可增強結晶純度，只要此方法可加速結晶生長。

本發明之第二觀點有關一種製造 2,6-DMN 之方法，其包含在溶劑之存在下自 DMN 異構物之混合物結晶 2,6-DMN 以沉澱之，藉過濾裝置過濾如此沉澱之 2,6-DMN 結晶，自濾布分離生成之濾塊，然後藉由使用任何之各種溶劑而清潔濾布，較佳為在不低於過濾溫度之溫度下進行。

在本發明之第二觀點中，較佳為藉結晶而得之漿料藉轉動真空過濾器（以下簡稱為“RVF”）之使用而連續地過濾。RVF 為連續固-液分離裝置，其中一部份之圓柱形濾布浸於漿液中，以藉由轉動濾布使用吸濾過濾漿液。在 RVF，以適當之清洗液體清洗藉由將濾布浸於漿液中及將圓柱形內部去壓以吸取母液而形成於濾布上之濾塊，並且自濾布剝除以回收之。回收之濾塊含溶劑與清洗液體，但是可藉由藉蒸餾等方法去除溶劑與清洗液體而製成高純度 2,6-DMN。

RVF 給予優良之優點，因為其使用造成不僅固-液分離，亦造成一系列之連續操作，包括濾塊清洗、清洗液體之

修正

本 年 月 日

五、發明說明(26)

88.3.10

吸濾、及濾塊剝除，並且進一步造成藉連續單階段操作而製造高純度 2,6-DMN。RVF 為有利的，因為低轉動速度而較不易發生機械困擾，而且維護工作簡單。

在藉 RVF 之固-液分離之情形，依序進行將濾布浸於漿液中、吸取母液、清洗濾塊、及剝除濾塊之步驟。吸取殘留於濾塊中之母液，然後以適當之清洗液體清洗收集於已浸於漿液中之濾布上之濾塊。較佳為，清洗液體與用於結晶之溶劑相同。繼而吸取殘留於濾塊之清洗液體，並且自濾布剝除濾塊及回收。自如此回收之濾塊去除仍殘留於濾塊之溶劑與清洗液體，以提供高純度之 2,6-DMN。

在本發明之第二觀點中，濾布在由濾塊剝除時至濾布浸於漿液時清洗。此清洗造成濾布阻塞之原因之 2,6-DMN 溶解，而且長時間穩定地維持過濾處理容量，而不中斷 RVF 操作。清洗濾布之操作在全部之時間可依照濾布阻塞之程度而連續或中斷地進行。

用於本發明第二觀點之濾布用清潔液體在操作條件下為液體，可溶解 2,6-DMN，及與母液與清洗液體相容，而且較佳為與 2,6-DMN 之反應性低及易自 DMN 分離。清潔液體並未特別地限制，但是由母液、清洗液體、與清潔液體之回收與分離之觀點來看，較佳為與結晶用之溶劑或濾塊清洗液體相同。

適用於結晶之上述脂族與環脂族飽和烴均被賦予所有之所需需求，即，為液體之形式、溶解 2,6-DMN 之能力、與母液與清洗液體相容、與 2,6-DMN 之低反應性、及

五、發明說明()

本 年 月 日
88.3.10

中約 50 托耳之壓力及冷凝管之約 4000 仟卡 / 小時之平均熱負載。

連續地取出之漿液中之結晶濃度亦安定在約 14 重量 %。經過 24 小時後，停止原料之進料，結晶器中之壓力回到大氣壓力，而且經其底部抽取漿液。然後觀察容器之內部。結果，在內壁上並未觀察到結晶黏附。自生成之漿液分離結晶，並且如具有 99.3% 之純度之 2,6-DMN 而回收。

表 4

結晶用起始原料之組成物 (重量 %)

	實例 7	實例 8	實例 18
正庚烷	10.0	40.1	-
甲苯	-	-	10.0
2,6-DMN	43.9	29.7	43.6
1,6-DMN	37.0	25.0	37.1
1,5-DMN	7.7	5.2	7.9
其他 DMN	0.1	0.1	0.1
低沸物質	0.5	0.4	0.5
高沸物質	0.8	0.5	0.8

實例 9

藉由已用於實例 8 之結晶器之使用進行結晶操作，但是修改如下。① 安裝氣體循環器取代真空泵，以由底部

修正

五、發明說明(41) 本 年 月 日

88.8.10

(1) 藉槽型結晶器之使用，其包含具有1000毫米之內徑與2500毫米之圓筒長度，而且裝有攪拌器；冷卻外套；4個內擋板；及插在其底部以監測內部溫度之溫度計之垂直圓柱形容器，並且藉轉動真空過濾器(RVF)之使用作為結晶分離器，進行結晶與結晶分離。簡言之，結晶用起始原料在其頂部進料至容器中。容器中之漿液在其底部自其取出，並且以泵送至RVF，漿液在此過濾及清洗以提供結晶。

特別地，藉由異構化已由鄰二甲苯與丁二烯製造之1,5-DMN而得之異構化反應產物混合作為溶劑之正庚烷，以形成具有表5所示之化學組成物之混合物，而且生成之混合物作為原料。

首先，結晶器裝以0.6立方公尺之原料於65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使30°C冷卻水通過外套，而在5小時間之時間逐漸冷卻內部至低至40°C。在內部溫度到達40°C時，以200公斤／小時之固定進料速率開始起始原料之連續進料，同時調整冷卻水之流速以保持結晶器內部之溫度於40°C。在開始將原料進料至結晶器中同時，連續地取出其中之漿液以使用RVF過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制RVF之轉數而保持在0.6立方公尺。

原料在結晶器中之平均停留時間為2.6小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於100 rpm與0.6仟瓦／立方公尺。關於RVF之操作，濾塊以30公斤／小時之進料速

五、發明說明(43)

88.3.10

固定的。以如前項(1)之相同方式，自RVF排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

實例12

重複實例11(2)之步驟以進行結晶與結晶分離，除了已用於實例11之結晶器裝有循環泵，其用以經底部取出結晶器中之漿液，並且以2立方公尺／小時之流速循環至其頂部。循環泵為以兩極3.7仟瓦電動馬達驅動之開放推進器型離心泵。操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為固定的。以如實例11之相同方式，目的結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

實例13

重複實例11(2)之步驟以進行結晶與結晶分離，除了結晶器之攪拌速度與攪拌電力各設於150rpm與1.8仟瓦／立方公尺，因而應用於漿液之理論電力為實例11(2)之3.4倍。操作時結晶器中之漿液濃度為約14重量%，其幾乎為固定的。以如實例11之相同方式，目的結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之2,6-DMN純度。經過之操作小時與2,6-DMN純度間之關係示於表7。

自操作開始經過48小時後，收集自RVF排放之結晶樣品以分析。其含26重量%之正庚烷。去除正庚烷之濾塊之化學組成物重量比示於表6（再漿化前）。

五、發明說明(45)

88-3-10

為結晶分離器，進行結晶與結晶分離。簡言之，結晶用起始原料在其頂部進料至容器中。容器中之漿液在其底部自其取出，並且部份以循環泵送至雙管型熱交換器，漿液在此以來自外部之蒸氣加熱。繼而如此加熱之漿液在其頂部回到結晶器，並且再度冷卻。其餘自結晶器抽取之漿液以泵進料至RVF，漿液在此過濾及清洗以提供結晶。

特別地，使用如實例11之相同組成物作為原料。

首先，結晶器裝以1.8立方公尺之原料於65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使30°C冷卻水通過外套，而在5小時間之時間逐漸冷卻內部至低至40°C。在內部溫度到達40°C時，藉循環泵以300公斤／小時之流速將結晶器中之漿液送至熱交換器，並且經結晶器自其頂部循環。同時，以200公斤／小時之固定進料速率開始結晶器中之原料進料，而且連續地取出其中之漿液以使用RVF過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制RVF之轉數而保持在1.8立方公尺，而且內部溫度藉由控制冷卻水之流速而保持在40°C。

在熱交換器，漿液以蒸氣加熱，調整其進料速率以使45°C之漿液回到結晶器。經部份溶解結晶至結晶器頂部之循環進行再結晶，因而加速結晶生長。

原料在結晶器中之平均停留時間為8小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於100rpm與0.6仟瓦／立方公尺。關於RVF之操作，濾塊以30公斤／小時之進料速率

五、發明說明 (51)

補充 88.3.10

離。藉由將由鄰二甲苯與丁二烯製造之 1,5-DMN 異構化而得之異構化反應產物混合作為溶劑之甲苯，以形成具有如實例 11 之相同化學組成物之混合物，而且生成之混合物作為原料。

首先，結晶器裝以 0.6 立方公尺之原料於 65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使 30°C 冷卻水通過外套，而在 5 小時間之時間逐漸冷卻內部至低至 36°C。在內部溫度到達 36°C 時，以 200 公斤 / 小時之固定進料速率開始起始原料之連續進料，同時調整冷卻水之流速，以保持結晶器內部之溫度於 36°C。在結晶器中開始將原料進料同時，連續地取出其中之漿液以使用 RVF 過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制 RVF 之轉數而保持在 0.6 立方公尺。

原料在結晶器中之平均停留時間為 3.0 小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於 100 rpm 與 0.8 仟瓦 / 立方公尺。關於 RVF 之操作，濾塊以 20 公斤 / 小時之進料速率之甲苯於 40°C 作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續 72 小時，而且自 RVF 排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之 2,6-DMN 純度。經過之操作小時與 2,6-DMN 純度間之關係示於表 7。操作時結晶器中之漿液濃度為約 14 重量%，其幾乎為固定的。

[本發明之第一觀點：結晶生長之加速]

實例 20

五、發明說明

(52)

88.3.10

藉由如實例 14 之相同裝置與相同原料之使用，進行結晶與結晶分離。

首先，結晶器裝以 1.8 立方公尺之原料於 65°C，並且藉由在結晶器內容物之攪拌下，使 30°C 冷卻水通過外套，而在 5 小時間之時間逐漸冷卻內部至低至 36°C。在內部溫度到達 36°C 時，藉循環泵以 300 公斤／小時之流速將結晶器中之漿液送至雙管型熱交換器，並且經結晶器自其頂部循環。同時，以 200 公斤／小時之固定進料速率開始結晶器中之原料進料，而且連續地取出其中之漿液以使用 RVF 過濾之。結晶器中之漿液體積藉由控制 RVF 之轉數而保持在 1.8 立方公尺，而且內部溫度藉由控制冷卻水之流速而保持在 36°C。

在熱交換器，漿液以蒸氣加熱，調整其進料速率以使 42°C 之漿液回到結晶器。經部分溶解結晶至結晶器頂部之循環進行再結晶，因而加速結晶生長。

原料在結晶器中之平均停留時間為 9.5 小時。結晶器中之攪拌速度與攪拌電力各設於 100 rpm 與 0.8 仟瓦／立方公尺。關於 RVF 之操作，濾塊以 20 公斤／小時之進料速率之正庚烷於 40°C 作為清洗液體均勻地清洗。上述之結晶與結晶分離之操作持續 72 小時，而且自 RVF 排放之結晶以指定時間間隔取樣，以檢驗生成結晶中之 2,6-DMN 純度。經過之操作小時與 2,6-DMN 純度間之關係示於表 7。操作時結晶器中之漿液濃度為約 15 重量%，其幾乎為固定的。

五、發明說明(53)

補充

88.9.10

實例 21

288.9克之量之乙酸混合 3.2克之水、0.64克之乙酸鈷四水合物、5.35克之乙酸錳四水合物、與 1.94克之溴化氫(47%水溶液)，以製備觸媒溶液。然後，120.0克之以上製備之觸媒溶液進料至裝有攪拌器、回流冷凝器、與原料轉移泵之 0.5公升鈦製熱壓器(反應器)。其餘之 180.0克之觸媒溶液混合 30.0克在實例 1 得到之 2,6-二甲基萘(DMN)。生成之混合物進料至原料進料槽。並且加熱以溶解 2,6-DMN及製備原料溶液。反應系統以氮氣加壓至 18公斤/平方公分 G 之調整壓力，而且反應器中之內容物在攪拌下加熱至 200°C。當反應器之溫度與壓力安定時，原料溶液與壓縮空氣進料至反應器中以開始氧化反應。原料溶液在一小時之時間進料至反應器，同時調整進料空氣之流速，使得廢氣中之氧濃度變成 2 體積%。在以上之時期。氧在反應器中之分壓為 0.12公升/平方公分(絕對壓力)。原料溶液之進料完成後，空氣連續地進料 9 分鐘。

在氧化反應完成後，反應器冷卻至室溫，而且自反應器取出生成之反應產物，並且藉玻璃過濾器吸濾過濾以分離結晶形式之濾塊。然後如此分離之濾塊藉由以 80.0克含 20重量%之水之乙酸清洗而清潔。將濾塊稱重繼而以乾燥器乾燥，以提供 40.82克之結晶形式粗萘二羧酸(NDCA)。因此，以基於進料至反應系統之 2,6-DMN為 95.2莫耳%之產率，得到 96.8重量%純度之乾燥結晶形式之 NDCA。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱: 2,6-二甲基萘之製法及2,6-萘二羧酸之製法)

88.3.10

本發明揭示藉由二甲基萘(DMN)異構物混合物之結晶處理而以高產率有效率地製造高純度2,6-二甲基萘之工業有利方法,及由藉以上方法所得之2,6-DMN製造2,6-萘二羧酸之方法。

本發明之第一觀點提供藉由在溶劑之存在下(較佳為脂族或脂環飽和烴)自DMN異構物之混合物將2,6-DMN結晶而製造高純度2,6-DMN之方法;其第二觀點提供藉由使用過濾裝置,(較佳為轉動真空過濾器)過濾在以上結晶處理沉澱之2,6-DMN結晶,自濾布剝除過濾塊,並且以溶劑清潔濾布,較佳為在不低於過濾溫度之溫度,而長時間穩定地製造高純度2,6-DMN之方法;及其第三觀點提供藉由以上任何方法製造之2,6-DMN之液相氧化而製造2,6-萘二羧酸之方法,及藉由酯化如此製造之2,6-萘二羧酸而製造2,6-萘二羧酸酯之方法,其中該溶劑為至少一員選自包括C₆-12脂族飽和烴與C₆-12環脂族飽和烴。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要 (發明之名稱: PROCESS FOR PRODUCING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE AND A PROCESS FOR PRODUCING 2,6-NAPHTHALENEDICARBOXYLIC ACID)

There are disclosed an industrially advantageous process for efficiently producing highly pure 2,6-dimethylnaphthalene in high yield by the crystallizing treatment of a mixture of dimethylnaphthalene (DMN) isomers and a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid from the 2,6-DMN obtained by the above process.

The first aspect of the invention provides a process for producing highly pure 2,6-DMN by crystallizing 2,6-DMN from a mixture of DMN isomers in the presence of a solvent, preferably an aliphatic or alicyclic saturated hydrocarbon; the second aspect thereof provides a process for producing highly pure 2,6-DMN steadily for a long time by filtering the 2,6-DMN crystal precipitated by the above crystallizing treatment by using a filtration apparatus, preferably a rotary vacuum filter, peeling off the filtered cake from a filter cloth and cleaning the filter cloth with a solvent, preferably at a temperature not lower than a filtration temperature; and the third aspect thereof provides a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid by liquid-phase oxidation of the 2,6-DMN produced by any of the above processes and also a process for producing a 2,6-naphthalenedicarboxylic acid ester by esterifying the 2,6-naphthalenedicarboxylic acid thus produced, wherein the solvent is at least one member selected from the group consisting of C₆₋₁₂ aliphatic saturated hydrocarbons and C₆₋₁₂ alicyclic saturated hydrocarbons.

公告

A8
B8
C8
D8

六、申請專利範圍

第 86101313 號「2,6-二甲基萘之製法及 2,6-萘二羧酸之製法」專利案

(89 年 8 月 16 日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，其包括於至少一種選自於 C_{6-12} 脂族飽和烴和 C_{6-12} 脂環族飽和烴者的溶劑之存在下，自二甲基萘異構物混合物或一含二甲基萘異構物混合物的溶液中結晶出 2,6-二甲基萘，其使用一種結晶器，同時使用以下任一種製程於抑制結晶對結晶器內壁之黏附：
 - (1) 一種製程，其中使用裝有傳熱表面之結晶器，使冷卻劑通過接觸傳熱表面，冷卻劑與二甲基萘異構物混合物或含二甲基萘異構物混合物的溶液間之溫度差維持在 40°C 或更低；
 - (2) 一種製程，其中藉由將結晶器去壓或以惰氣處理含二甲基萘異構物混合物之溶液，因而蒸發含二甲基萘異構物混合物的溶液中之溶劑，而濃縮含二甲基萘異構物混合物之溶液；及
 - (3) 一種製程，其中含二甲基萘異構物混合物的溶液藉由引導液化氣體至該溶液中，因而蒸發該氣體而冷卻。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中二甲基萘異構物混合物係由鄰二甲苯與丁二烯各作為起始原料而形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線