

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權美國 1997年7月14日 08/892,508 有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

發明領域

本發明係有關於一種自包含各環上具甲基之二甲基萘 (DMN) 及二甲基 1,2,3,4-四氫化萘 / 二甲基十氫化萘之異構物之煙進料製造 2,6-二甲基萘之方法。

發明背景

二甲基萘 (DMN) 有十種不同異構物。這些異構物當中，九個可根據某一三元組 (triad) 內異構化的相對容易性分成三個三元組。此種三元組內異構化作用可使用多種固體酸作為觸媒來進行。三元組內異構化之容易度基於以下事實，即萘上之甲基相當容易自同一環上之阿發位置移至貝他位置。反之亦然，但卻相當不容易自同一環上之貝他位置移至另一貝他位置或自阿發位置移至另一阿發位置。此三元組如下：2,7-，1,7-及 1,8-二甲基萘；2,6-，1,6-及 1,5-二甲基萘；及 1,4-，1,3-及 2,3-二甲基萘。1,2-二甲基萘是第十個異構物，且不列在此三個三元組之任一個中。

雖然這些三元組內之二甲基萘之異構化相當容易，但由一個三元組異構化成另一個三元組則相當困難。由於二甲基萘之某些構物在塑料合成上之使用較之其他更具價值，故研究者正不斷嘗試找出可自較不有用轉化成較有用之異構物之方法。將保有價值的異構物為 2,6-二甲基萘。某些合成二甲基萘之過程會產生高產量之 2,7-及 1,7-二甲基萘。2,7-及 1,7-二甲基萘之轉化成 2,6-二甲基萘，使用某些沸石如 ZSM-5 已可完成。然而，此種轉化卻經由脫烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (2)

基，裂解及烷基移轉產生了過量的非所欲副產物如甲基萘，三甲基萘及1,4-，1,3-及2,3-二甲基萘。通常，此酸-催化之異構化作用，在反應繼續進行時，聯帶會使觸媒失去活性，而造成觸媒壽命縮短。

找出一個經濟的方法，將二甲基萘合成中之豐富產物2,7-及1,7-二甲基萘轉化成高產率2,6-二甲基萘，是非常有用的。

其他研究者已發現將二甲基萘異構物，尤其是2,7-二甲基萘轉化成最有用，因此最有價值異構物，2,6-二甲基萘之方法，但這些轉化方法無一種是充份簡單又經濟，能保證此等方法之一般使用。

美國專利3,890,403號(Shimada等人)揭示一種方法，據稱可用於自含有各種二甲基萘異構物之二甲基萘混合物獲得2,6-二甲基萘。該方法包含(a)以氫化觸媒如鎳，鉑，鈮，銻，銅-鉻，鋅或鈦；使二甲基萘混合物部份氫化以獲得二甲基十氫化萘(DMT)；(b)以固體酸觸媒如沸石觸媒，將二甲基十氫化萘異構化，俾同一環上有二個甲基存在之二甲基十氫化萘異構物可轉化成相反環上有二個甲基存在之二甲基十氫化萘異構物，且使相反環上有二個甲基存在之二甲基十氫化萘之量達到接近熱力平衡；(c)將二個甲基存在於相反環上之二甲基十氫化萘異構物與二個甲基存在於同一環上之二甲基十氫化萘異構物分離並收集；(d)將收集之DMT混合物脫氫以將其轉化成DMN混合物；(e)將2,6-DMN與回收之DMN分離並回收。雖然此一方法可

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(3)

自其他DMN異構物獲得所要之2,6-DMN，但該方法非常耗費時間又昂貴，因為它包含若干相當分開又不同的步驟。

美國專利3,803,253號(Suld)揭示一種二甲基萘混合物之氫化異構化／脫氫方法，俾可自反應混合物獲得並分離出2,6-二甲基萘。然後回收其他剩餘產物，並重複此過程以獲得更多2,6-二甲基萘。氫化異構化／脫氫步驟所用之觸媒據說明係含鈣之八面沸石及氫化／脫氫觸媒組分之組合。過程步驟—在同一反應容器內在所說明組合觸媒存在下同時進行氫化異構化及脫氫作用—使過程簡化但卻使方法之總效率及產率降得相當低。

美國專利3,928,482號(Hedge等人)—與以上討論之'253號有關—揭示一種氫化異構化方法，藉此法使用交換位置含有多價金屬陽離子之鋁矽酸鹽沸石自富含2,7-或1,7-DMT之烴混合物可獲得2,6-DMT。此一方法欲併入作為以上討論之'253號方法之改良，但並未解決該方法基本上無法成功地以高產率及成本效益方式獲得2,6-DMN之困境。

需要一種自其他DMN異構物，特別是2,7-DMN三元組之異構物，以很少步驟及相當高產率獲得2,6-DMN之經濟方法。本發明人等已發現此種方法。

發明概述

本發明之一目的為提供一種以相當高及穩定產率製造2,6-二甲基萘之經濟方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(4)

本發明之另一目的為提供一種使用自1,6-二甲基萘，1,5-二甲基萘，2,7-二甲基萘，1,7-二甲基萘，1,8-二甲基萘及其部份或完全氫化對等物所組成之族群中所選出之二甲基萘異構物或異構物之混合物製造2,6-二甲基萘之方法。

本發明還有另一目的為提供一種製造2,6-二甲基萘而無萘，甲基萘，三甲基萘及1,4-，1,3-，2,3-及1,2-二甲基萘明顯形成之方法。

本發明又有一目的為提供一種使用二步驟氫化異構化／脫氫過程製造2,6-二甲基萘之方法。

本發明額外一目的為提供一種使用二步驟氫化異構化／脫氫過程配合三元組內異構化過程製造2,6-二甲基萘之方法：在三元組內異構化過程中，1,7-及1,8-DMN在酸觸媒上被轉化成2,7-二甲基萘，及1,6-及1,5-DMN則在酸觸媒上被轉化成2,6-DMN，將2,6-DMN分離出，然後用氫化異構化／脫氫過程將2,7-DMN轉化成2,6-DMN。

本發明之另一目的為提供一種在氫化異構化步驟中使用酸觸媒，繼之在脫氫步驟中使用重整或脫氫觸媒將2,7-二甲基萘三元組異構物(特別是2,7-及1,7-DMN)轉化成2,6-二甲基三元組異構物(特別是2,6-及1,6-DMN)之方法。

本發明之其他特點及優點從以下說明中將更明白。

附圖簡要說明

圖1為一曲線圖，以2,7-DMN在400°F下氫化異構化操作所得DMT與DMD之產率對如實例6所述在線上分析產物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

2,6-DMN之替代方法為藉酸催化之DMN異構化作用。不像以上所討論的氫化異構化／脫氫二步驟過程，此一方法係以一步驟進行且不涉及部份或全部飽和之中間DMT及／或DMD型態，可用於此種酸催化之異構化作用之觸媒之非限制性實例為H-ZSM-11。此一方法較上述討論之氫化異構化／脫氫過程為差，因為其有產生相當量甲基萘(MN)及三甲基萘(TMN)以及非所欲DMN異構物之傾向。因此，其2,6-DMN之產率較之氫化異構化／脫氫過程為低。

在氫化異構化／脫氫過程之全部具體例中，二甲基萘進料(純或溶液)可和氫氣一起流過觸媒之上或反應可分批進行。在此過程中，溫度必須高到能使二甲基萘進料氫化並使所得DMD's及DMT's異構化。氫化異構化反應視氫化／脫氫活性及觸媒之酸強度而定。此外，為產生顯著量的DMT/DMD's，氫壓必須足夠高。熱力學而言，高溫會使平衡趨向DMN，而高氫壓則幫助平衡移向飽和物種(DMD)。反應動力一視觸媒類型而定一也對與氫化／脫氫活性及觸媒酸強度有關之產品選擇率有強烈影響。在較佳具體例中，來自氫化異構化反應之部份飽和物種(DMT)之產率應至少10重量%。因此，重量小時空間速度(WHSV)可在廣大範圍內(例如，約0.1至 $100^{h^{-1}}$)變化，壓力可自0至3000 psig不等，氫／煙莫耳比可自~0.0至100不等，及反應器溫度可自約300至 1000° 下不等。2,6-異構物以外之未反應物質及部份氫化產物可回送至反應器或在另一反應器重整回復DMN's。在過程之不同點可使用不同產物分離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

象

五、發明說明(8)

計劃。同時，在一具體例中，一更習用之三元組內異構物內轉化之異構化過程可和此一過程配合使用。

在氫化異構化及重整步驟兩者中，有許多變數須最適化。這些包括：操作溫度，壓力，空間速度及觸媒本身。如下所示，當此等變數最適化時，2,7-至2,6-三元組之轉化率可達約50%。所得非-2,6-DMN C₁₂-異構物可與2,6-DMN產物分離，再回送至氫化異構化反應器，進一步轉化成2,6-DMN，增加2,6-DMN產量。再者，幾乎未遭遇到1,2-DMN，1,3-DMN，1,4-DMN，2,3-DMN或TMN之形成。同時，以所用之異構化觸媒而言，也相當少形成MN's。在異構化反應時採取使氫解降至最低之措施，如，將小量硫加至進料中，MN's之形成甚至可進一步再降至最低。有了本發明所達成之此等結果，現已可達到2,7-，1,7-，1,8-，1,5-及1,6-DMN大規模異構化成2,6-DMN。此外，2,6-DMN之產率也可經由將更習用，酸催化之DMN's三元組內異構化反應併入氫化異構化／脫氫過程增加DMN進料而增高。此種DMN's三元組內異構化反應可進一步和上述回收步驟聯結。

在以下所述試驗中，使用了各種氫化異構化觸媒。在這些試驗中，在有些情形在約三個星期連續使用後，觸媒幾乎無失活之跡像。在這些試驗中也發現，重整步驟將幾乎全部之飽和物種都轉化成DMN's。事實上，若各種狀況都最適化，即可達到~95 / 5 DMN / 飽和物種或更佳之比。

實例

五、發明說明 (9)

本發明將以顯示若干試驗之結果之以下各表及圖式加以進一步說明。

無異構化之氫化

實例 1-4 以 PtS / 硼-SSZ-33 進行之結果顯示，DMN's 有效氫化異構化成 DMT's 不僅需要充份的氫化 / 脫氫化功能，如 PtS 之功能，也需要充分之酸度，因為 PtS / 硼-SSZ-33 只會提供氫化功能而不會使所得 DMT's 異構化成其他 DMT 異構物。

利用這些結果之優點，實例 1-4 所產生的 DMT 異構物 (1,5-，1,6-，2,5-，1,7-，2,8- 及 2,7-DMT)，以及 Chemsampco 及 API / Carnegie Mellon 大學提供作為標準之 1,4- 及 2,6-DMT 都被用來以擴大之尺度鑑定及定量本發明氫化異構化步驟所產生的主要 DMT 異構物。有益的是要鑑定氫化異構化步驟中之主要 DMD's 及 DTM's，尤其是 DMT's，因為它概略提供有多少 2,6-異構物可產生之資料，可用於預測甚至在氫化異構化之後欲進行重整步驟之前之 2,6-DMN 產率。

實例 1

以 PtS / B-SSZ-33 進行 1,5-DMN 之氫化

以 PtS / 硼-SSZ-33 觸媒 (0.5 克) 於反應器中進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 1,5-二甲基萘之煙進料氫化之試驗。反應係在 400°F，200 psig，1 毫升 / 小時進料及 40 毫升 / 分 H₂ 下進行。96% 之 1,5-DMN 轉化，產生 88% 1,5-DMT 及 8% DMD's 及其他 C₁₂'s。未觀察到其他 DMT

五、發明說明 (10)

異構物。GC峰之鑑定係藉GC/MS分析確認。在此實例及
以下實例中，稀釋劑o-二甲苯及其反應產物係自表中所示
產率數據扣除。

實例2

以PtS/B-SSZ-33進行1,6-DMN之氫化

以PtS/硼-SSZ-33觸媒(0.5克)於反應器中進行使5：
1(重量：重量)o-二甲苯：1,6-二甲基萘之煙進料氫化之
試驗。反應係在420°F，200 psig，0.5毫升/小時進料及
40毫升/分H₂下進行。視1,6-DMN何芳香環氫化而定。
有二種不同DMT異構物產生，亦即，1,6-DMT及2,5-
DMT。基本上而言，產物中無其他DMT's存在。在1,6-
DMN 100%轉化率下，有31% 1,6-DMT及23% 2,5-DMT
產生。其他46%為DMD's及其他C₁₂物種。GC峰之鑑定係
藉GC/MS分析確認。

實例3

以PtS/B-SSZ-33進行1,7-DMN之氫化

以PtS/硼-SSZ-33觸媒(0.5克)於反應器中進行使5：
1(重量：重量)o-二甲苯：1,7-二甲基萘之煙進料氫化之
試驗。反應係在420°F，200 psig，0.5毫升/時進料及40
毫升/分H₂下進行。視1,7-DMN何芳香環氫化而定。有
二種不同DMT異構物產生，亦即，1,7-DMT及2,8-
DMT。基本上而言，產物中無其他DMT's存在。在1,7-
DMN 100%轉化率下，有26% 1,7-DMT及28% 2,8-DMT
產生。其他46%為DMD's及其他C₁₂物種。GC峰之鑑定係

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (11)

藉 GC / MS 分析確認。

實例 4

以 PtS / B-SSZ-33 進行 2,7-DMN 之氫化

以 PtS / 硼-SSZ-33 觸媒 (0.5 克) 於反應器中進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料氫化之試驗。反應係在 380°F, 200 psig, 1 毫升 / 時進料及 40 毫升 / 分 H₂ 下進行。在 2,7-DMN 100% 轉化率下, 2,7-DMT 產率為 75%。其他 25% 為 DMD's 及其他 C₁₂'s。未觀察到其他 DMT 異構物。GC 峰之鑑定係藉 GC / MS 分析確認。

氫化異構化而不脫氫

實例 5-10 將說明進行氫化異構化步驟而不進行氫化異構化產物後續脫氫之試驗之結果。

實例 5

以 PdS / Y 進行 2,7-DMN 之氫化異構化

以 PdS / Y 於反應器中分別在 420, 400 及 350°F 下進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料氫化異構化之三個試驗。其他條件為 200 psig, 1 毫升 / 時進料, 40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒。產物之組成以重量% 顯示於表 V。未測出甲基萘, 基本上未觀察到裂解產物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (12)

表 V

溫度(°F)	420	400	350
DMN's	3.1	2.9	2.6
DMD's+其他C12's	33.2	23.5	9.0
DMT's(總共)	63.7	73.6	88.4
1,5-DMT	0.4	0.2	0
1,6-DMT	1.8	1.1	0.2
2,5-DMT	4.6	3.6	0.9
1,7-DMT	2.1	1.8	1.1
2,8-DMT	4.3	3.8	1.3
2,7-DMT	29.8	45.3	78.9
2,6-DMT	20.1	17.4	5.8
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0.6	0.4	0.2

實例 6

以 PdS / Y 進行 2,7-DMN 之氫化異構化

以 PdS / Y 於反應器中—500 psig，1 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒—進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料氫化異構化之四個試驗。反應溫度分別為 380，400，420 及 440 °F。產物之組成以重量 % 顯示於表 VI 中。未測出甲基萘。基本上未觀察到裂解產物。圖 1 顯示 DMT 與 DMD 產率對 400 °F 下操作之反應時間之曲線。在初期約 70 小時後，觸媒活性及選擇率趨穩定。接著二週，同一反應器中之此一觸媒在各種條件下未中斷

五、發明說明 (13)

地以含有各種DMN異構物之各種進料篩選。結果顯示，觸媒無明顯失活。

表 VI

溫度(°F)	440	420	400	380
DMN's	1.9	1.3	0.3	0.2
DMD's+其他C12's	38.3	34.4	31.1	19.9
DMT's(總共)	59.8	64.3	68.6	79.9
1,5-DMT	1.1	0.8	0.3	0.1
1,6-DMT	3.5	3.0	1.3	1.0
2,5-DMT	6.5	6.5	6.0	4.4
1,7-DMT	3.5	3.1	1.5	1.5
2,8-DMT	6.3	6.5	5.9	4.8
2,7-DMT	18.8	23.3	33.4	49.5
2,6-DMT	17.7	19.6	20.1	18.6
1,4-DMT	0	0	0	0
其他DMT's	2.4	1.5	0.1	0

實例 7

以 PdS / Y 進行 2,7-DMN 之氫化異構化

以 PdS / Y 於反應器中—500 psig，2 毫升／時進料，40 毫升／分及 0.5 克觸媒—進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料氫化異構化之三個試驗。反應溫度分別為 400，420 及 440 °F。產物之組成以重量 % 顯示於表 VII 中。未測出甲基萘。基本上未觀察到裂解產物。

五、發明說明 (14)

表 VII

溫度(°F)	440	420	400
DMN's	1.4	1.0	1.7
DMD's+其他C12's	22.5	12.2	7.5
DMT's(總共)	76.1	86.8	90.8
1,5-DMT	0.9	0.4	0.2
1,6-DMT	2.9	1.7	0.9
2,5-DMT	8.7	7.0	4.3
1,7-DMT	2.9	1.9	1.7
2,8-DMT	8.3	7.1	4.7
2,7-DMT	26.3	42.3	61.0
2,6-DMT	24.4	26.0	17.8
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	1.7	0.4	0.2

實例 8

以 Pd / B / Al 貝他進行 2,7-DMN 之氫化異構化

以含有 500 ppm 鋁之 Pd / 硼 - 貝他觸媒(0.5 克)於反應器中進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o - 二甲苯 : 2,7 - 二甲基萘之煙進料異構化之試驗。反應條件為 : 475 °F , 200 psig , 1 毫升 / 時進料 , 40 毫升 / 分 H₂ 。 89.2% 之產物為 DMT's , 8.7% 之產物為 DMD's 及其他。 2.1% 之產物為 DMN's 。

實例 9

以 PdS / SAPO-11 進行 2,7-DMN 之氫化異構化

以 PdS / SAPO-11 (0.5 克) , 40 毫升 / 分 H₂ , 進料速度 1 毫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

升／時於反應器中進行使5：1(重量：重量)o-二甲苯：
2,7-二甲基萘之煙進料異構化之若干試驗。結果以重量%
顯示於表IXa-IXc。

表IXa

	試驗1	試驗2	試驗3	試驗4
溫度(°F)	650	600	500	650
壓力(psig)	200	200	200	100
WHSV(h ⁻¹)	2	2	2	2
DMD's	13.0	45.2	100	14.2
DMT's	34.5	34.4		19.3
DMN(總共)	52.0	20.4		65.9
2,7-DMN	24.9	11.1		46.5
1,7-DMN	6.2	1.9		6.1
1,8-DMN	0	0		0
2,6-DMN	14.5	5.7		10.5
1,6-DMN	6.2	1.6		2.7
1,5-DMN	0.2	0.1		0.1
1,3-DMN	0	0		0
2,3-DMN	0	0		0
1,4-DMN	0	0		0
1,2-DMN	0	0		0
MN's	~0.5	~0.6		~0.3
TMN's	0	0		~0.1

DMN：二甲基萘；DMT：二甲基-1,2,3,4-四氫化萘；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (16)

DMD：二甲基十氫化萘；MN：甲基萘；TMN：三甲基萘。

表 IX b

	試驗5	試驗6	試驗7	試驗8
溫度(°F)	700	725	725	725
壓力(psig)	200	200	150	150
WHSV(h ⁻¹)	6	6	6	6
DMD's	2.1	1.4	0.3	trace
DMT's	20.3	13.7	8.3	~9
DMN(總共)	77.2	84.4	90.9	90.5
2,7-DMN	50.5	55.0	~70	~70
1,7-DMN	9.6	14.6	15.4	15.4
1,8-DMN	0	0	0	0
2,6-DMN	13.2	9.7	~3	~3
1,6-DMN	3.8	4.8	2.4	2.0
1,5-DMN	0.1	0.3	0.1	0.1
1,3-DMN	0	0	0	0
2,3-DMN	0	0	0	0
1,4-DMN	0	0	0	0
1,2-DMN	0	0	0	0
MN's	~0.3	~0.5	~0.4	~0.3
TMN's	~0.1	0	~0.1	0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (17)

表 IX c

	試驗9	試驗10	試驗11	試驗11(再分析)
溫度(°F)	725	725	775	775
壓力(psig)	150	150	150	150
WHSV(h ⁻¹)	12	2	2	2
DMD's	Trace	trace	trace	0.7
DMT's	~8	8.0	5.2	4.6
DMN(總共)	93.0	92.0	93.6	93.7
2,7-DMN	~80	55.5	45.5	44.7
1,7-DMN	~12	21.3	31.7	32.1
1,8-DMN	0	0	0	0
2,6-DMN	Trace	8.4	8.2	8.9
1,6-DMN	~1	6.5	7.4	7.5
1,5-DMN	0	0.3	0.8	0.5
1,3-DMN	0	0	0	0
2,3-DMN	0	0	0	0
1,4-DMN	0	0	0	0
1,2-DMN	0	0	trace	0
MN's	0	trace	~0.9	0.9
TMN's	0	0	0.3	0.1

實例 10

以PdS / SAPO-11進行之2,7-DMN 氫化

異構化產物之GC / MS分析

使用氣體色譜法配合質譜法鑑定自特定產率期所得之產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

物(實例9之試驗5)。試驗5在700°F, 200 psig, 6^{h-1} WHSV下所得產物之組成以重量%列示於表Xa及Xb。線上GC(見表IXb)與線外GC/MS(見表Xa及Xb)所測定組成間之差異顯然係由於這兩種不同分析技術之不同敏感度所致。

表 X a

DMD's	C ₃ l's	DMT's	MN's	C ₆ Bz+C ₅ Tol
2.3	3.4	21.0	0.6	0.8

DMN：二甲基萘；DMT：二甲基-1,2,3,4-四氫化萘；
DMD：二甲基十氫化萘；MN：甲基萘；C₃l：以C₃烷基
取代之茚滿；C₆Bz：以C₆烷基取代之苯；C₅Tol：以C₅
烷基取代之甲苯。

表 X b

2,7-DMN	1,7-DMN	2,6-DMN	1,6-DMN	1,5-DMN
~45.5	10.5	~11	4.2	0.2

酸觸媒異構化而不脫氫

實例11顯示使用酸觸媒而不結合氫化觸媒之試驗之結果。

實例11以H-ZSM-11進行2,7-DMN之異構化

以酸觸媒，無載體氣體之H-ZSM-11於反應器中—600

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (19)

°F, ~5 psig, 1 毫升/時進料及 0.2^{h-1} WHSV—進行使 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料異構化之試驗。結果圖解顯示於圖 2。偽設所得 1,5-, 1,6- 及 1,7-DMN 以及未轉化 2,7-DMN 都可回收且可最後轉化成 2,6-DMN, 則所要 2,6-DMN 及其他主要副產物如 MN's 及 TMN's 即可如圖 3 所示。很明顯地, 此種酸催化之 DMN 異構化產生顯著量的副產品如 MN's (甲基萘) 及 TMN's (三甲基萘), 其可如圖 3 所示。

氫化異構化 / 脫氫

實例 12-25 將說明氫化異構化步驟之產物然後以分開觸媒脫氫之試驗。

實例 12

以 PdS / SAPO-11 及 PtS / Cs / B-SSZ-42 進行 2,7-

DMN 之氫化異構化 / 脫氫

試驗係使用二反應器氫化異構化 / 脫氫系統進行。第一反應器促進氫化異構化作用 ; 第二反應器進行使飽和化合物脫氫回復 DMN's 之作用。在第一反應器中, 使用的是 PdS / SAPO-11 觸媒 (0.5 克)。在第二反應器中, 使用的是 PtS / Cs / 硼-SSZ-42 (0.45 克) 觸媒。表 XIIa 及 XIIb 顯示使用二反應器系統之結果。進料係由 o-二甲苯及 2,7-DMN 以 5 : 5 (重量 : 重量) 比所組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (20)

表 XIIa

	試驗1		試驗2	
	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2
溫度(°F)	650	750	650	795
壓力(psig)	200	~5	200	~5
進料速度, ml/hr	1	1	1	1
H ₂ 速度, ml/min	40	40	40	40
C ₅ -	<1	~0	<1	~0
DMD's	12.7	3.2	12.0	2.1
DMT's, C ₃ l's, MN's	38.2	4.8	38.2	4.7
DMN's(總共)	48.1	92.0	48.8	93.2
2,7-DMN		68.7		69.2
1,7-DMN		8.1		8.5
2,6-DMN		12.6		12.6
1,6-DMN		2.6		2.5
1,5-DMN		~0		~0
其他DMN's		~0		~0

DMN : 二甲基萘 ; DMT : 二甲基-1,2,3,4-四氫化萘 ;
 DMD : 二甲基十氫化萘 ; MN : 甲基萘 ; C₃l : 以 C₃ 烷基
 取代之節滿。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (21)

表 XIIb

	試驗3		試驗4	
	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2
溫度(°F)	650	900	725	800
壓力(psig)	200	~5	400	~5
進料速度, ml/hr	1	1	0.5	0.5
H ₂ 速度, ml/min	40	40	30	30
C ₅ -	<1	~0	~5	~0
DMD's	11.1	0.6	14.9	5.3
DMT's, C ₃ l's, MN's	39.0	5.2	39.6	22.7
DMN's(總共)	48.9	94.2	40.3	72.0
2,7-DMN		70.2		32.2
1,7-DMN		9.0		12.7
2,6-DMN		12.4		17.1
1,6-DMN		2.6		10.0
1,5-DMN		~0		~0
其他DMN's		~0		~0

實例 13

以 PdS/SAPO-11 及 PtS/Cs/B-SSZ-42 進行 2,7-

DMN 之氫化異構化 / 脫氫產物之 GC / MS 分析

使用氣體色譜法(GC)配上質譜法(MS)鑑定自反應器2後特定產率期(實例12所示)所得之產物。非DMN產物中不同非-DMN's之分佈以重量%列示於表XIII(根據GC/MS結果)。

五、發明說明 (22)

表 XIII

	試驗1	試驗2	試驗3	試驗4
MI's	--	1.9	9.1	--
EI's	--	--	4.8	0.8
DMD's	39.5	30.8	9.4	19.0
DMT's	28.3	29.1	6.8	34.1
MEI's	3.5	3.8	--	--
MEI ⁺ 's	11.0	12.3	17.2	13.6
MN's	10.1	14.8	43.8	6.1
C ₅ Tol's	7.6	7.3	8.9	24.9
EN's	--	--	--	1.5

MI：甲基茚滿；EI：二基茚滿；DMD：二甲基十氫化萘；DMT：二甲基-1,2,3,4-四氫化萘；MEI：甲基二基茚滿；MEI⁺：甲基二基茚；MN：甲基萘；C₅Tol：以C₅烷基取代之甲苯；EN：二基萘。

實例 14

以 Pd / B / Al / 貝他及 PtS / Cs / B-SSZ-42 進行 2,7-

DMN 之氫化異構化 / 脫氫

使用二反應器氫化異構化 / 脫氫系統進行試驗。第一反應器促進氫化異構化作用，第二反應器進行使飽和化合物脫氫回復 DMN's 之作用。在第一反應器中，使用的是 Pd / 硼 / 500 ppm 鋁 / 貝他觸媒 (0.5)。在第二反應器中，使用的是 PtS / Cs / B-SSZ-42 (0.45 克) 觸媒。表 XIV 顯示實例

五、發明說明 (23)

之結果。在此實例中，進料係由 o-二甲苯與 2,7-DMN 以 5 : 1 比所組成。反應器 2 後稍高之 MN's 產率可能與所得 DMN's 在 PtS / Cs / B-SSZ-42 脫烷基有關。

表 XIV

	試驗1		試驗2		試驗3	
	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2
溫度, °F	535	850	500	850	475	850
壓力, psig	200	~5	200	~5	200	~5
進料速度, ml/hr	1	1	1	1	1	1
H ₂ 速度, ml/min	40	40	40	40	40	40
C ₅ -	1.8	-	~0.6	-	<0.3	-
DMD's	20.1	12.4	13.7	4.3	9.6	1.7
DMT's, C ₃ l's	72.7	17.2	84.2	4.2	89.4	2.0
MN's	~0	3.3	~0	3.0	~0	3.7
DMN's(總共)	5.4	67.1	1.5	86.9	0.7	92.6
2,7-DMN		21.0		32.1		41.3
1,7-DMN		11.3		10.2		6.9
2,6-DMN		20.6		31.1		34.4
1,6-DMN		13.0		12.8		10.0
1,5-DMN		0.9		0.4		-
其他DMN's		0.3		0.3		-

DMN : 二甲基萘 ; DMT : 二甲基-1,2,3,4-四氫化萘 ;
DMD : 二甲基十氫化萘 ; MN : 甲基萘 ; C₃l : 以 C₃ 烷基
取代之節滿。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (24)

實例 15

以 Pd / B / Al / 貝他及 PtS / Cs / B-SSZ-42 進行 2,7-
DMN 之氫化異構化 / 脫氫

使用類似於實例 14 之二反應器氫化異構化 / 脫氫系統進行進一步試驗。第一反應器促進氫化異構化作用；第二反應器進行使飽和化合物脫氫回復 DMN's 之作用。在第一反應器中，使用的是 Pd / 硼 / 500 ppm Al / 貝他觸媒 (0.5 克)。在第二反應器中，使用的是 PtS / Cs / 硼-SSZ-42 (0.45 克) 觸媒。表 XV 顯示實例之結果。在此實例中，進料係由 o-二甲苯及 2,7-DMN 以 5 : 1 重量比所組成。如實例 14 所述，反應器 2 後稍高之 MN's 產率可能與所得 MN's 在 PtS / Cs / B-SSZ-42 上脫烷基有關。

表 XV

	試驗 1		試驗 2	
	反應器 1	反應器 2	反應器 1	反應器 2
溫度 (°F)	475	850	475	850
壓力 (psig)	200	~5	200	~5
進料速度, ml/hr	1.3	1.3	1.1	1.1
H ₂ 速度, ml/min	40	40	40	40
C ₅ -	<1	-	-	-
DMD's	5.0	0.9	2.7	0.8
DMT's, C ₃ l's	94.2	1.5	96.3	2.0
MN's	~0	2.5	~0	5.3

五、發明說明 (25)

DMN's(總共)	0.7	95.1	<1	91.9
2,7-DMN		51.5		42.4
1,7-DMN		4.8		6.7
2,6-DMN		32.0		33.4
1,6-DMN		6.8		9.4
1,5-DMN		~0		~0
其他DMN's		~0		~0

DMN：二甲基萘；DMT：二甲基-1,2,3,4-四氫化萘；
DMD：二甲基十氫化萘；MN：甲基萘；C₃l：以C₃烷基
取代之萘滿。

實例 16

以 Pd / B / Al / 貝他及 PtS / Cs / B-SSZ-42 進行 2,7-
DMN 氫化異構化 / 脫氫產物之 GC / MS 分析

使用氣體色譜法加上質譜法鑑定自所述實例 15 獲得之一
些產物。實例 15 之試驗 1 所得產物僅由反應器 1 收集，並
在此實例中以試驗 A 表示。實例 15 之試驗 2 所得產物則由反應
器 1 及 2 兩者收集，並在此實例中以試驗 B 表示。兩試驗所
得產物之鑑定結果以重量比顯示於表 XVI。GC (見實例 15
之表 XV) 及 GC / MS (見本實例之表 XVI) 測定之組成間之
差異顯然係由於此兩種不同分析技術之不同靈敏度所致。

五、發明說明 (26)

表 XVI

	試驗A(僅反應器1)	試驗B(反應器1+2)
N(萘)	0	0.2
MI's(甲基茛滿)	0	0.2
EI's(二基茛滿)或DMI's(二甲基茛滿)	0	0.3
DMD's(二甲基十氫化萘)	13.5	1.4
DMT's(二甲基-1,2,3,4-四氫化萘)	78.1	2.7
MEI's(甲基二基茛滿)或TMI's(三甲基茛滿)	4.5	0.2
MEI's(甲基二基茛)	0	0
MN's(甲基萘)	0	7.0
C ₅ Tol's(C ₅ -甲苯)	1.0	0
EN's(二基萘)	0	0.2
DMN's(二甲基萘)	2.5	87.1
TMT's(三甲基-1,2,3,4-四氫化萘)	0.4	0
TMN's(三甲基萘)	0	0.7

實例 17

以 PdS / Siral 及 PtS / Cs / B-SSZ-42 進行 2,7-DMN 之

氫化異構化 / 脫氫

使用二反應器氫化異構化 / 脫氫系統進行試驗。第一反應器促進氫化異構化作用；第二反應器進行使飽和化合物脫氫回復 DMN's 之作用。在第一反應器中，使用的是由硫化之 Pd 沉積於市售 Siral 40 矽氧-鋁氧上所組成之 PdS / Siral 40 觸媒 (0.5 克)。在第二反應器中，使用的是 PtS /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (27)

／ 硼-SSZ-42 (0.45 克) 觸媒。表 XVIIa 及 XVIIb 顯示試驗之重量% 結果。在這些試驗中，進料係由 o-二甲苯及 2,7-DMN 以 5 : 1 (重量) 比所組成。

表 XVIIa

	試驗1		試驗2	
	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2
溫度(°F)	550	850	500	850
壓力(psig)	200	~5	200	~5
進料速度, ml/hr	1	1	1	1
H ₂ 速度, ml/min	40	40	40	40
C ₅ -	~1.2	-	~0.7	-
DMD's	55.8	22.5	42.9	13.4
DMT's, C ₃ l's	38.8	13.2	54.7	6.7
MN's	~0	2.6	~0	3.7
DMN's(總共)	4.1	61.7	1.7	76.2
2,7-DMN		28.5		39.2
1,7-DMN		5.5		8.1
2,6-DMN		18.6		19.5
1,6-DMN		6.7		8.4
1,5-DMN		0.5		0.5
其他DMN's		1.9(2,3-&1,2-DMN)		0.5(2,3-&1,2-DMN) (又0.3 TMN's)

DMN : 二甲基萘 ; DMT : 二甲基-1,2,3,4-四氫化萘 ;
DMD : 二甲基十氫化萘 ; MN : 甲基萘 ; C₃l : C₃烷基之

五、發明說明(28)

節滿：TMN：三甲基萘。

表 XVIIb

	試驗3		試驗4	
	反應器1	反應器2	反應器1	反應器2
溫度(°F)	500	850	475	850
壓力(psig)	200	~5	200	~5
進料速度, ml/hr	1	1	1	1
H ₂ 速度, ml/min	40	40	40	40
C ₅ -	~0.3	--	~0.4	--
DMD's	28.9	7.7	27.0	5.5
DMT's, C ₃ 's	69.4	2.0	71.8	1.4
MN's	~0	4.2	~0	5.1
DMN's(總共)	1.4	86.1	0.8	88.0
2,7-DMN		47.9		59.4
1,7-DMN		7.1		4.7
2,6-DMN		24.6		19.6
1,6-DMN		6.5		4.1
1,5-DMN		-		0.2
其他DMN's		-		微量

實例 18

以 Pd / B / Al / 貝他及 PtS / Na-ZSM-5 進行 2,7-DMN

氫化異構化 / 脫氫

在實例 8 中，5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (29)

萘之煙進料係在反應器中，以含500 ppm 鋁之Pd / 硼 / Al / 貝他觸媒(0.5克)，在475°F及200 psig下氫化異構化。收集包括溶劑o-二甲苯之氫化異構化產物，然後作為進料在反應器中—850°F，100 psig，0.5毫升/小時進料，23毫升/分H₂及0.5克觸媒—接受PtS / Na-ZSM-5之脫氫。脫氫反應之進料之組成(實例8之2,7-DMN氫化異構化產物)及其氫化產物之組成以重量比顯示於表XVIII。

表 X VIII

	2,7-DMN(用作為 氫化異構化進料)	脫氫進料(由2,7-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	2.1	94.2
2,7-DMN	100	0.9	50.1
2,6-DMN	0	0.6	27.5
1,7-DMN	0	0.2	7.3
1,6-DMN	0	0.2	9.1
1,5-DMN	0	0.1	0.2
其他DMN's	0	0.1	0
DMD's+其他C12's	0	8.7	1.7
DMT's(其他)	0	89.2	4.1
1,5-DMT	0	0.1	0
1,6-DMT	0	2.4	0.1
2,5-DMT	0	6.2	0.2
1,7-DMT	0	2.4	0.1
2,8-DMT	0	4.5	0.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (30)

2,7-DMT	0	43.7	1.7
2,6-DMT	0	29.2	1.0
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	0.7	0.8
MN's	0	0	0

實例 19

以 PdS / Y 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 2,7-DMN

之氫化異構化 / 脫氫

在實例 6 中，5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料係在反應器中，以 PdS / Y (0.5 克) 在 400°F 及 500 psig 下氫化異構化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後作為進料在反應器中—850°F，100 psig，0.5 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒—接受 PtS / Na-ZSM-5 之脫氫。進料 (實例 6 之 2,7-DMN 氫化異構化產物) 及其脫氫產物之組成以重量 % 顯示於表 XIX。脫氫觸媒在這些條件下穩定至少 9 天。

表 XIX

	2,7-DMN (用作為 氫化異構化進料)	脫氫進料 (由 2,7-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's (總共)	100	0.3	94.8
2,7-DMN	100	0.1	52.7
2,6-DMN	0	0.1	22.3
1,7-DMN	0	0.1	9.7

五、發明說明 (31)

1,6-DMN	0	0	8.9
1,5-DMN	0	0	0.9
其他DMN's	0	0	0.3
DMD's+其他C12's	0	31.1	1.0
DMT's(其他)	0	68.6	1.6
1,5-DMT	0	0.3	0
1,6-DMT	0	1.3	0.1
2,5-DMT	0	6.0	0.1
1,7-DMT	0	1.5	0.1
2,8-DMT	0	5.9	0.1
2,7-DMT	0	33.4	0.4
2,6-DMT	0	20.1	0.3
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	0.1	0.5
MN's	0	0	2.6

實例 20

以 PdS / Y 及 PtS / Re / Al₂O₃ 進行 2,7-DMN

之氫化異構化 / 脫氫

以 PdS / Y 觸媒在反應器中—350-475°F，200 psig，1.0 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒—將 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 2,7-二甲基萘之煙進料氫化異構化，收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後送至反應器中之硫化 Pt / Re / Al₂O₃ 觸媒 (0.3 重量 % Pt，0.3 重量 % Re，1.1 重量 % Cl 在 Al₂O₃ 上)，在 850°F，100 psig，

五、發明說明 (32)

0.3 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下脫氫。由於 Pt / Re / Al₂O₃ 觸媒之酸性之故，當使用 Pt / Re / Al₂O₃ 作為脫氫觸媒時，似乎會在脫氫步驟產生相當量的甲基萘副產物。2,7-DMN 進料(供氫化異構化)，脫氫進料(2,7-DMN 之氫化異構化產物)及脫氫產物之組成以重量% 顯示於表 XX。

表 XX

	2,7-DMN(用作為 氫化異構化進料)	脫氫進料由(2,7-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	0.8	85.3
2,7-DMN	100	0.4	27.5
2,6-DMN	0	0.2	15.9
1,7-DMN	0	0.1	22.3
1,6-DMN	0	0.1	16.4
1,5-DMN	0	0	2.9
其他DMN's	0	0	0.3
DMD's+其他C12's	0	32.5	2.7
DMT's(總共)	0	66.7	~0
1,5-DMT	0	0.2	~0
1,6-DMT	0	1.4	~0
2,5-DMT	0	3.4	~0
1,7-DMT	0	1.9	~0
2,8-DMT	0	3.5	~0
2,7-DMT	0	42.7	~0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

之氫化異構化 / 脫氫

在反應器中以 PdS / Y 在 400°F，500 psig，0.5 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下，將 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 1,5-二甲基萘之煙進料氫化異構化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後送至反應器中之 PtS / Na-ZSM-5，在 850°F，100 psig，0.5 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下進行脫氫。1,5-DMN 進料 (供氫化異構化)，脫氫進料 (1,5-DMN 之氫化異構化產物)，及脫氫產物之組成以重量 % 顯示於表 XXII。

表 XXII

	1,5-DMN(用作爲 氫化異構化進料)	脫氫進料(由1,5-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	2.6	81.7
2,7-DMN	0	0.7	12.9
2,6-DMN	0	0.6	13.3
1,7-DMN	0	0.3	20.9
1,6-DMN	0	0.2	26.3
1,5-DMN	100	0.1	7.9
其他DMN's	0	0.7	0.4
DMD's+其他C12's	0	26.2	7.5
DMT's(總共)	0	70.8	5.6
1,5-DMT	0	6.5	0.2
1,6-DMT	0	14.3	0.1
2,5-DMT	0	6.7	0.1

五、發明說明 (35)

1,7-DMT	0	12.7	0.2
2,8-DMT	0	4.7	0.1
2,7-DMT	0	9.7	0.1
2,6-DMT	0	10.7	0.2
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	5.5	4.6
1-MN	0	0	2.2
2-MN	0	0	2.0
TMN's	0	0.4	1.0

實例 23

以 PdS / Y 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 1,6-DMN

之氫化異構化 / 脫氫

以 PdS / Y 觸媒在反應器中—440°F，500 psig，0.5 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒—將 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 1,6-二甲基萘之煙進料氫化異構化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後送至反應器中之 PtS / Na-ZSM-5 在 850°F，100 psig，0.5 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下接受脫氫。1,6-DMN 進料 (供氫化異構化)，脫氫進料 (1,6-DMN 之氫化異構化產物) 及脫氫產物之組成以重量 % 顯示於表 XXIII。

五、發明說明 (37)

實例 24

以 PdS / Y 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 1,7-DMN

之氫化異構化 / 脫氫

在反應器中以 PdS / Y 在 440°F，500 psig，0.5 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下，將 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 1,7-二甲基萘之煙進料氫化異構化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後送至反應器中之 PtS / Na-ZSM-5，在 850°F，100 psig，1.0 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下進行脫氫。1,7-DMN 進料 (供氫化異構化)，脫氫進料 (1,7-DMN 之氫化異構化產物) 及脫氫產物之組成以重量 % 顯示於表 XXIV。

表 XXIV

	1,7-DMN(用作爲 氫化異構化進料)	脫氫進料(由1,7-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	2.4	78.4
2,7-DMN	0	0.5	20.2
2,6-DMN	0	0.4	17.0
1,7-DMN	100	0.2	19.4
1,6-DMN	0	0.2	18.2
1,5-DMN	0	0.1	3.0
其他DMN's	0	1.0	0.6
DMD's+其他C12's	0	40.4	10.0
DMT's(總共)	0	57.2	5.6
1,5-DMT	0	2.3	0.2

五、發明說明 (38)

1,6-DMT	0	7.1	0.1
2,5-DMT	0	5.7	0.2
1,7-DMT	0	6.9	0.2
2,8-DMT	0	5.5	0.2
2,7-DMT	0	12.4	0.2
2,6-DMT	0	12.6	0.3
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	4.7	4.2
1-MN	0	0	1.9
2-MN	0	0	2.8
TMN's	0	0	1.3

實例 25

以 PdS / Y 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 DMN

混合物之氫化異構化 / 脫氫

以 PdS / Y 於反應器中在 420°F，500 psig，1.0 毫升 / 時進料，40 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下，將 5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : DMN 混合物 (約 2,7-DMN : 1,7-DMN : 1,6-DMN : 1,5-DMN = 2 : 2 : 2 : 1 重量比) 之煙進料氫化異構化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化異構化產物，然後送至反應器中之 PtS / Na-ZSM-5，在 850°F，100 psig，1.0 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下進行脫氫。DMN 混合物進料 (供氫化異構化)，脫氫進料 (DMN 混合物之氫化異構化產物) 及脫氫產物之組成以重量 % 顯示於表 XXV。

五、發明說明 (39)

表 X X V

	DMN混合物 (用作爲氫化異 構化進料)	脫氫進料(由 DMN混合物氫 化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	1.5	87.8
2,7-DMN	28.3	0.4	23.2
2,6-DMN	0	0.3	18.3
1,7-DMN	28.7	0.1	20.4
1,6-DMN	28.4	0.1	21.0
1,5-DMN	14.6	0.1	4.0
其他DMN's	0	0.5	0.9
DMD's+其他C12's	0	45.1	6.3
DMT's(總共)	0	53.4	2.1
1,5-DMT	0	2.2	0.1
1,6-DMT	0	6.8	0.1
2,5-DMT	0	5.5	0.1
1,7-DMT	0	6.6	0.2
2,8-DMT	0	5.1	0.1
2,7-DMT	0	12.1	0.2
2,6-DMT	0	12.1	0.3
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	3.0	1.0
1-MN	0	0	1.3
2-MN	0	0	1.9
TMN's	0	0	0.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (40)

雖然以上已詳細說明本發明之一些具體例，但熟諳本技藝者應了解的是，在實質不偏離本發明新穎教示及優點下，所示特定具體例可作各種修正及變化。因此，應了解的是，全部此等修正及變化都包括在以下申請專利範圍中所界定本發明之精神與範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱: 自其他二甲萘異構物及各環上具甲基之二甲基1,2,3,4-四氫化萘/二甲基十氫化萘製備2,6-二甲基萘之方法)

本發明揭示一種自各環具一甲基之任何DMN，以二步驟氫化異構化/脫氫過程製造2,6-二甲基萘之方法。氫化異構化步驟所用觸媒為酸性觸媒如矽、氧、鋁觸媒和氫化/脫氫金屬。脫氫步驟所用觸媒為重整型觸媒。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: METHOD OF MAKING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE FROM OTHER DIMETHYLN APHTHALENE ISOMERS AND FROM DIMETHYLTETRALINS /DIMETHYLDECALINS WITH A METHYL GROUP ON EACH RING)

The invention discloses a method of making 2,6-dimethylnaphthalene from any DMN with one methyl on each ring in a two-step hydroisomerization/dehydrogenation process. The catalyst used in the hydroisomerization step is an acidic catalyst such as a silica aluminum catalyst with a hydrogenation/dehydrogenation metal. The catalyst used in the dehydrogenation step is a reforming type catalyst.

訂

線

公告本

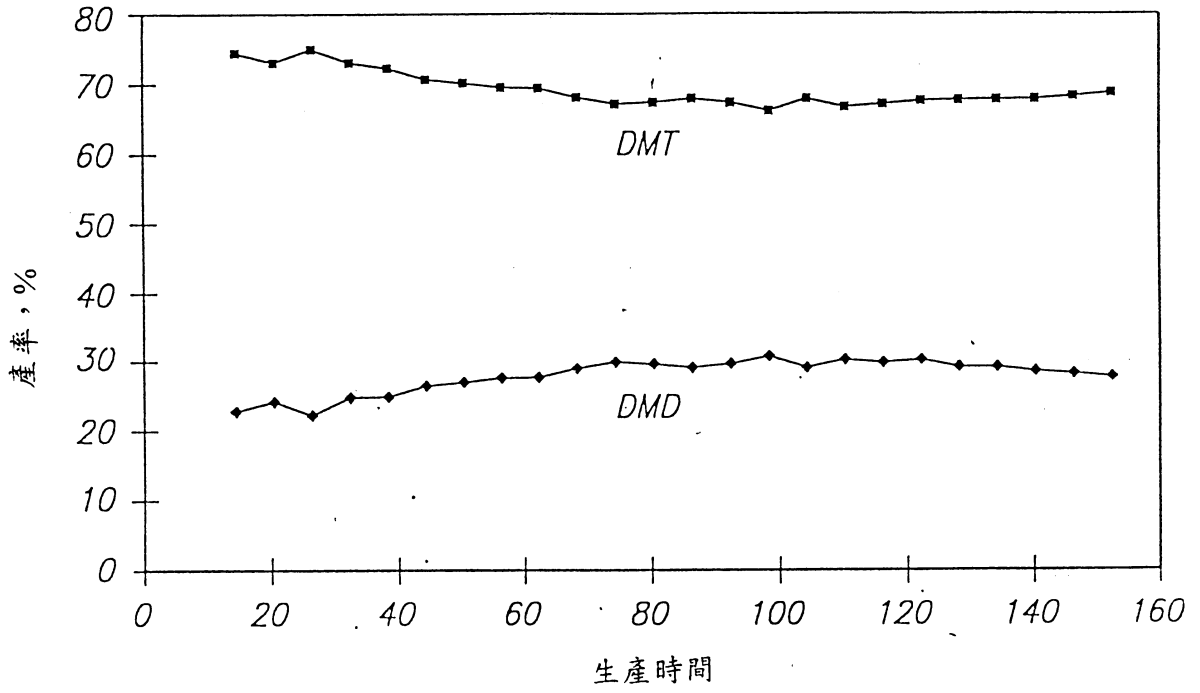


圖 1

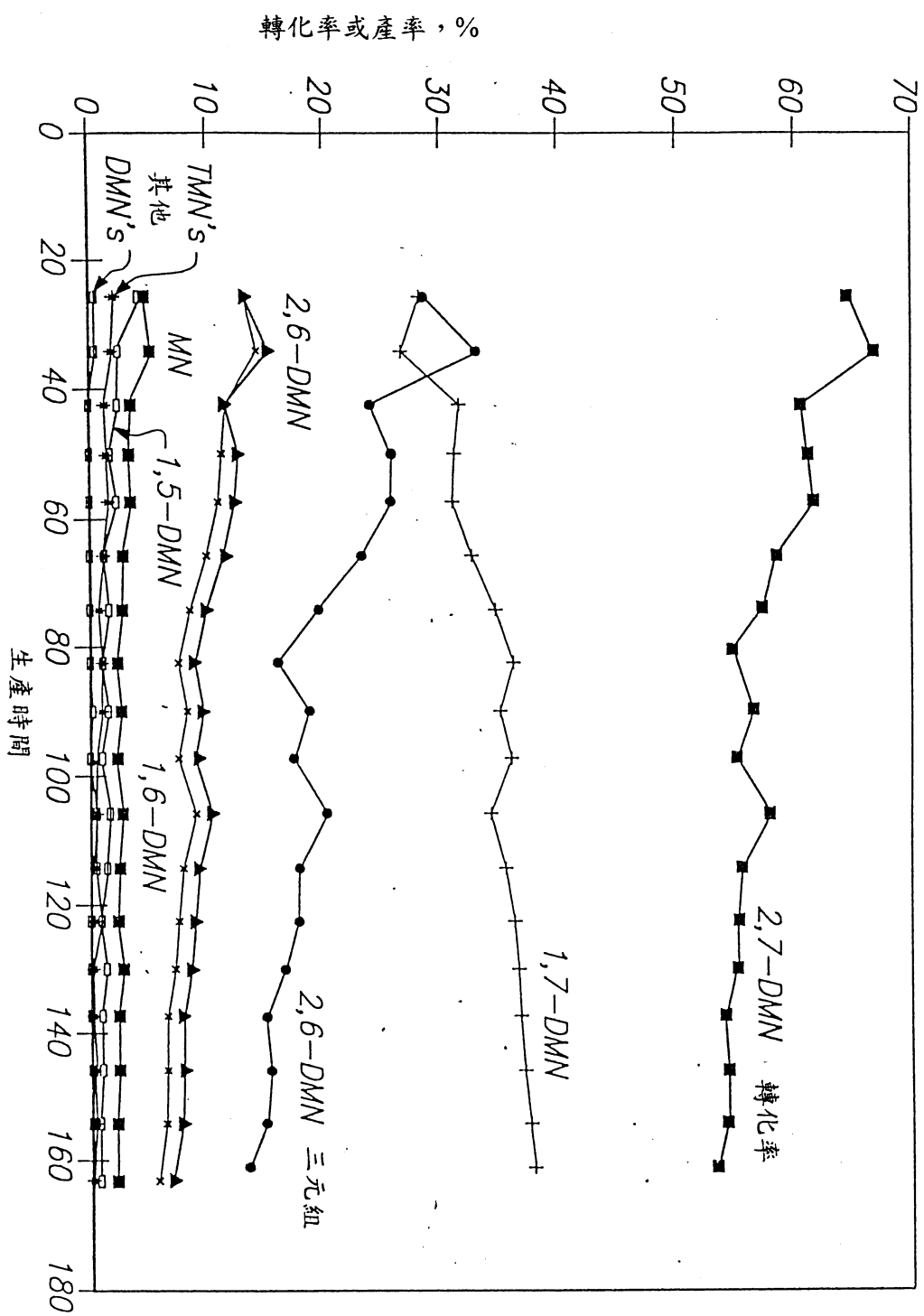


圖 2

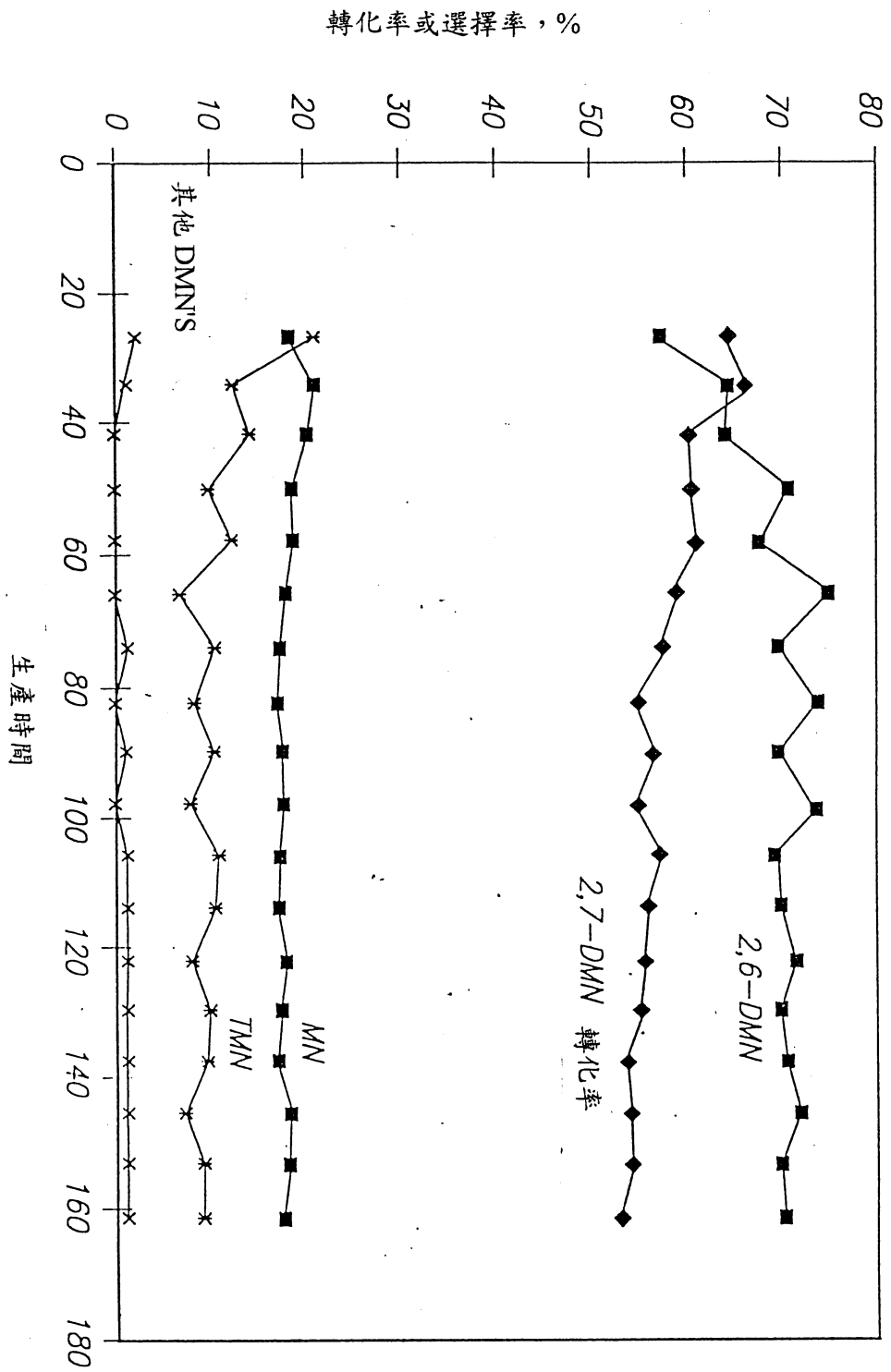


圖 3

公告本

申請日期	87.6.15.
案 號	87109494
類 別	C07C 5/367

A4
C4

(90年6月修正頁) 577872

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

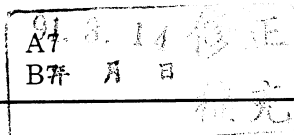
新 型

一、發明 名稱	中 文	自其他二甲萘異構物及各環上具甲基之二甲基1,2,3,4-四氫化萘/ 二甲基十氫化萘製備2,6-二甲基萘之方法
	英 文	METHOD OF MAKING 2,6-DIMETHYLNAPHTHALENE FROM OTHER DIMETHYLN APHTHALENE ISOMERS AND FROM DIMETHYLTETRALINS/DIMETHYLDECALI NS WITH A METHYL GROUP ON EACH RING
二、發明 創作人	姓 名	1.多諾 S. 山帝力 2.康洋 陳
	國 籍	均美國
	住、居所	1.美國加州刺克斯堡市皮德蒙路260號 2.美國加州理查蒙市史古尼巷176號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商雪弗龍飛利浦化學公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國加州聖雷蒙市卡麥諾雷蒙2613號3樓
	代 表 人 姓 名	拜恩 E. 希區考克

裝

訂

線



五、發明說明 (5)

之生產時間作圖。

圖 2 為一曲線圖，以 2,7-DMN 在 H-ZSM-11 上酸化異構化作用所得 2,7-DMN 之轉化率及各種產物之產率對生產時間作圖，如實例 11 所述。圖 3 為一類似曲線圖，以轉化率及選擇率對生產時間作圖，當偽設所得 1,5-，1,6- 及 1,7-DMN 以及未轉化 2,7-DMN 要回收，及最後轉化成 2,6-DMN 時。

發明之詳細說明

本發明係有關於一種製造 2,6-二甲基萘之方法。明確言之，本發明係有關於一種使用自 1,6-二甲基萘，1,5-二甲基萘，2,7-二甲基萘，1,7-二甲基萘，1,8-二甲基萘及其部份或完全氫化對等物所組成之族群中所選出之二甲基萘異構物或異構物之混合物以獲得 2,6-二甲基萘之方法。本發明亦有關於在氫化異構化步驟使用酸觸媒(觸媒之酸度係藉其在表面部位正吸附氮，吡啶及六氫吡啶探針測量)與金屬，繼之在脫氫步驟使用重整觸媒，自 1,6-二甲基萘，1,5-二甲基萘，2,7-二甲基萘，1,7-二甲基萘，1,8-二甲基萘及其部份或完全氫化對等物所組成之族群中所選出之二甲基萘異構物或異構物之混合物獲得 2,6-二甲基萘。本發明進一步係有關於金屬與酸觸媒之使用。此金屬可為在氫化反應中能有效作為觸媒之任何金屬，如，鈮，鎳，銅或鉑。在另一較佳具體例中，酸觸媒係以 0.1 至 30 重量%之範圍與金屬一起使用。在一較佳具體例中，和酸一起使用的金屬係鈮。在另一具體例中，和酸觸媒一起使用的金屬係鉑。在又一具體例中，金屬經硫化。可使用的氫化異構

五、發明說明 (6)

化觸媒的非限制性實例為PdS / 硼-貝他(有500 PPM 鋁存在), PtS / 硼-貝他(有500 PPM 鋁存在), PdS / Y及未硫化之Pd / 硼-貝他(有500 PPM 鋁存在)。PtS / 硼-SSZ-33作為氫化異構化觸媒不是很有效, 因其僅具氫化功用之傾向且不會使各種DMN異構物異構化成2,6-DMD或-DMT異構物。

以酸觸媒及貴金屬自2,7-, 1,7-, 1,8-, 1,5-及1,6-二甲基萘獲得2,6-二甲基萘之方法之可能機制可能與二甲基萘在觸媒上或內部份或全部飽和成二甲基1,2,3,4-四氫化萘或二甲基十氫化萘有關。根據此一可能機制, 一旦二甲基萘之芳香環至少一個飽和時, 甲基之貝他-貝他遷移即變得非常容易, 因為此種遷移之能量障壁已因改變反應途徑而移開。根據此一機制, 若觸媒上或內有足夠的酸度, 則似乎飽和之DMN'S會異構化接近平衡。

在以上氫化異構化之後, 飽和之二甲基萘必須藉由脫氫重整回到不飽和二甲基萘。為使此一步驟能達成高選擇率, 亦即, 避免非-2,6-二甲基萘, 重整步驟應在會避免烷基轉移, 脫烷基及裂解反應之觸媒上進行。在較佳具體例中, 可用於重整步驟之觸媒為酸性及非酸性觸媒二種。可用之酸性觸媒之非限制性實例為鋁氧上銻及鉑之混合物(硫化之Pt / Re / Al₂O₃)。可用之非酸性觸媒之非限制性實例為硫化之Pt / Na-ZSM-5及PtS / Cs / 硼-SSZ-42。

自其他DMN異構物, 特別是2,7-DMN三元組中者獲得

五、發明說明 (33)

2,6-DMT	0	13.5	~0
1,4-DMT	0	0	~0
其他DMT's	0	0.1	~0
1-MN	0	0	3.5
2-MN	0	0	8.3
TMN's	0	0	0.2

實例 21

以 PtS / B-SSZ-33 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 1,5-DMN 之 氫化 / 脫氫

在實例 1 中，5 : 1 (重量 : 重量) o-二甲苯 : 1,5-DMN 之煙進料係在反應器中，以 PtS / 硼-SSZ-33 觸媒 (0.5 克) 在 400°F 及 200 psig 下氫化。收集包括溶劑 o-二甲苯之氫化產物，然後送至反應器中之 PtS / Na-ZSM-5，於 850°F，100 psig，0.5 毫升 / 時進料，23 毫升 / 分 H₂ 及 0.5 克觸媒下脫氫。如實例 1 所述，在氫化步驟中，96% 之 1,5-DMN 轉化，產生 88% 1,5-DMT 及 8% DMD's 及其他 C₁₂'s。未觀察到其他 DMT 異構物。在本實例之脫氫步驟中，所得脫氫產物具以下組成：~0% DMD's 及其他 C₁₂'s，0.9% 1,5-DMT，1.3% 其他 DMT's，96.5% 1,5-DMN，1.3% 1,6 / 1,7-DMN。未測出 MN's。由於如本實例所證示 PtS / Na-ZSM-5 對產生 "龐大" 異構物有效。故此觸媒也顯然對其他 DMN 異構物之脫氫有效。

實例 22

以 PdS / Y 及 PtS / Na-ZSM-5 進行 1,5-DMN

五、發明說明 (36)

表 XXIII

	1,6-DMN(用作為 氫化異構化進料)	脫氫進料由(1,6-DMN 氫化異構化製得)	脫氫產物
DMN's(總共)	100	2.2	86.8
2,7-DMN	0	0.5	11.0
2,6-DMN	0	0.3	16.9
1,7-DMN	0.7	0.3	18.7
1,6-DMN	98.0	0.5	33.8
1,5-DMN	0.7	0.1	5.8
其他DMN's	0.6	0.5	0.6
DMD's+其他C12's	0	10.4	2.7
DMT's(總共)	0	86.4	4.7
1,5-DMT	0	5.6	0.1
1,6-DMT	0	17.8	0.1
2,5-DMT	0	13.9	0.1
1,7-DMT	0	11.9	0.1
2,8-DMT	0	5.7	0.1
2,7-DMT	0	10.0	0.1
2,6-DMT	0	16.6	0.6
1,4-DMT	0	0	0
其他DMT's	0	4.9	3.5
1-MN	0	0	1.7
2-MN	0	0	1.7
TMN's	0	1.0	2.4

92.7.14

六、申請專利範圍

1. 一種製造 2,6-二甲基萘之方法，包含：
 - a) 使包含二甲基萘異構物或異構物混合物—自 1,6-二甲基萘，1,5-二甲基萘，2,7-二甲基萘，1,7-二甲基萘，1,8-二甲基萘及其部份或完全氫化之對等物所組成之族群中所選出—之煙進料與觸媒(該觸媒係酸觸媒及金屬之組合)在氫氣之存在下接觸，以獲得包含 2,6-二甲基 1,2,3,4-四氫化萘，2,6-二甲基十氫化萘之氫化異構化混合物；及
 - b) 使氫化異構化混合物與重整觸媒接觸以使氫化異構化混合物脫氫，因此而得包含 2,6-二甲基萘之脫氫混合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包含使步驟(a)所產生之氫化異構化混合物中 2,6-二甲基萘，2,6-二甲基十氫化萘及 2,6-二甲基 1,2,3,4-四氫化萘以外之煙類及／或步驟(b)脫氫混合物中 2,6-二甲基萘以外之煙類循環通過步驟(a)及步驟(b)以產生額外 2,6-DMN。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包含使進料混合物在步驟(a)之前及／或之後與酸性觸媒在足以使 2,6-DMN 經由 DMN 三元組內異構化達到最高生產量之條件下接觸。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中進料混合物為純粹或溶于溶液中。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中重量小時空間速度為在 0.1 至 100 小時⁻¹之範圍內。

六、申請專利範圍

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)中氫與煙之莫耳比為在0.1至100之範圍內。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)係在溫度300°F至1000°F範圍內進行。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)之酸觸媒係自矽，硼，鋁，鎳，鎳，鐵，鉻，鋯之氧化物及其混合物所組成之族群中所選出。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(a)之金屬係自鎳、銅及貴金屬所組成之族群中所選出。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中金屬係在步驟(a)觸媒重量之0.1至10%範圍內。
11. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中金屬係自鈀與鉑所組成之族群中所選出。
12. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中步驟(a)之酸觸媒係自無晶形物質與沸石物質所組成之族群中所選出。
13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中步驟(a)之酸觸媒係自SAPO-11，Al/B/貝他觸媒，Y沸石及無晶形矽氧-鋁觸媒所組成之族群中所選出。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(b)之觸媒包含實質非酸性之觸媒。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中步驟(b)之非酸性觸媒係自Pt/Na-ZSM-5及Pt/Cs/B-SSZ-42所組成之族群中所選出。
16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中步驟(b)之非酸

六、申請專利範圍

性觸媒係經硫化。

17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中步驟(b)之觸媒包含酸性重整觸媒。
18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中步驟(b)之酸性重整觸媒為鋁氧上Pt/Re。