公告本

申請日期	86 年 11 月 4 日
案　　號	86116511
類　　別	C07C 5/22

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

476750

~~發明~~ ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	２－甲基萘之製法
	英文	Process for preparing 2-methylnaphthalene
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	(1) 元行正浩 (2) 山本浩司 (3) 約翰・麥克威廉 McWilliams, John Paul
	國籍	(1) 日本　(2) 日本　(3) 美國
	住、居所	(1) 日本國兵庫縣神戶市中央區脇浜町一丁目三番一八號株式会社神戸製鋼所内 (2) 日本國兵庫縣神戶市西區高塚台一丁目五番五號株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内 (3) 美國新澤西州波爾波羅比林波特 c/o Mobil Technology Company, Billingsport Road, Paulsboro, NJ 08066, USA
三、申請人	姓名（名稱）	(1) 神戶製鋼所股份有限公司 株式会社神戸製鋼所 (2) 摩必爾石油公司 Mobil Oil Corporation
	國籍	(1) 日本　(2) 美國
	住、居所（事務所）	(1) 日本國神戶市中央區脇浜町一丁目三番一八號 (2) 美國維吉尼亞州菲爾匪克斯格拉斯路３２２５號 3225 Gallows Road, Fairfax, Virginia 22037 , USA
	代表人姓名	(1) 熊本昌弘 (2) 麥爾肯・金 Keen, Malcolm D.

裝
訂
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

476750

申請日期	86 年 11 月 4 日
案號	86116511
類別	

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	
	英文	
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	(4) 阿吉特・沙波 Sapre, Ajit Vishwanath
	國籍	(4) 美國
	住、居所	(4) 美國新澤西州波爾波羅比林波特 c/o Mobil Technology Company, Billingsport Road, Paulsboro, NJ 08066, U.S.A.
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	
	住、居所（事務所）	
	代表人姓名	

裝 訂 線

（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　　　1996 年 11 月 6 日　08/744,828　　　☑有主張優先權

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

本發明關於一種利用1－MN之異構化觸媒由1－甲基萘（1－MN）製備2－甲基萘（2－MN）之方法。

發明背景

化合物2－MN以及1－NM係含於由煤之煉焦而製得的媒焦油中和由油之精煉過程而獲得的LOC（輕循環油）中。2－MN係一種十分有用的原料，例如，2－MN當作起始物質用於製造藥物的維生素K，或2，6－二甲基萘之先驅物於製造耐熱性聚酯樹脂。

相對照下，產業上尚未開發1－MN的有效用途，因此以下將1－MN異構化成2－MN之方法已經被提出。V.Solinas 等人報告一種於當作觸媒的Y－沸石之存在中來異構化1－NM的方法〔Applied Catalysis, 9(1984), P109-117]。Z. Popova 等人揭示利用沸石H－ZSM5將1－MN異構化成2－MN〔React.Kinet. Catal. Lett., 第 52 冊, 第 51-58 頁 (1994)]。

然而，各方法之催化壽命太短以致於反應中快速焦化而減少催化活性。

日本專利公開平5－201890指出一種於頂上有加入氫氣的反應器中採用上載有金屬如Ni或Pd等的沸石將1－NM異構化的進行方法。依此方法，可延長催化壽命，但是觸媒的製備過程係複雜的且經濟上不適宜的，且其亦產生不利的副產品（除了1－NM和2－MN外尚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

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（2）

有其它烷基萘）如二甲基萘、乙基萘等。

發明概述

鑒於上述情況已經完成本發明，而本發明意欲提供一種製備2－甲基萘之方法，其中所採用的觸媒表現高的2－MN選擇率及低的不宜副產品轉化率以及長的催化活性。

此處所提供的是一種由含有1－NM的原料製造2－MN之方法，其係藉使該原料接觸一種觸媒組成物，該方法包括1－NM之異構化，其中該觸媒組成物包含一種合成沸石，沸石特徵爲具有表A中所示包含平面間d－間隔的X射線繞射圖案。

［表A］

平面間d-間隔（Å）	相對強度 $I/I_o \times 100$
12.36 ± 0.4	M－VS
11.03 ± 0.2	M－S
8.83 ± 0.14	M－VS
6.18 ± 0.12	M－VS
6.00 ± 0.10	W－M
4.06 ± 0.07	W－S
3.91 ± 0.07	M－VS
3.42 ± 0.06	VS

＊相對強度係以符號表示：
W=弱， M=中等， S=強， VS=非常強。

五、發明說明（3）

較佳實施例之說明

本發明已經對有效利用1－NM作過認真的研究，結果，藉於1－NM之異構化中採用一特定觸媒已經完成本發明。

特定觸媒係一種沸石，其包括合成多孔結晶材料，特徵爲具有表A中所示包含平面間d－間隔的X射線繞射圖案。

沸石係知爲MCM－22而申請序號5，001，295的全部內容係併於本文中作參考。

異構化條件包括溫度爲300至400℃，較佳爲350至400℃，及壓力介於0和100kg／cm²・G之間，較佳介於5和50kg／cm²・G之間。

反應之達成係利用進給重量每小時空間速度（WHSV）爲0．1至500小時$^{-1}$，及適當地爲0．5至10小時$^{-1}$。若WASH太高，則原料與觸媒的接觸時間將不足而1－NM之轉化率係低的。相反地，當WSHV太低，則意味反應器需要大容量以配合更多的觸媒，或是原料的進給量應減少，因此會降低異構化的生產力。

在本發明之異構化中，原料中1－NM的含量適宜爲超過35重量%，更佳爲1－NM的含量超過50重量%。可將液體或氣相的原料送入反應器內，而氣相係較佳的。

再者，本發明提供一種由含有1－NM的原料製造2

五、發明說明（4）

－ＭＮ之方法，其係藉使原料接觸觸媒ＭＣＭ－２２，該方法包括將１－ＮＭ異構化成２－ＭＮ之步驟，及由異構化的產品中分離出２－ＭＮ的步驟。

作爲分離２－ＭＮ的方法，可採用任何已知分離異構物的方法，如蒸餾、結晶、吸附或萃取。然而，爲了由ＭＮ異構物的混合物中獲得高產率的２－ＭＮ，蒸餾和結晶係較宜的。

此方法中，可推薦的是將產品中所分離出的１－ＮＭ餾份循環當作異構化作用之原料。

現將參照實例來說明本發明。

實例１

將１５３克ＭＣＭ－２２（１／１６”Ｄ×３／８”Ｌ，圓柱形顆粒）裝填入一管狀反應器（容積：３５０ｃｃ）內。以１００℃／小時之速率將反應器由室溫加熱到２７０℃。於大氣壓力以１．０ｓｃｆ／小時之速率將氫氣引入反應器內而控制反應器壓力在５ｋｇ／ｃ㎡・Ｇ。然後增加氫氣的引入速率至２．５５ｓｃｆ／小時，及以１５３克／小時之速率將原料（１－ＮＭ　：９６．５％，２－ＭＮ：１．１％，其它：２．４％）引入反應器內（總ＷＨＳＶ爲１小時）。

在原料引入反應器內後，於１０小時內將反應器溫度上升到３５０℃。在反應器溫度成爲３５０℃後，實驗進行十天，及每日藉氣體層析術來分析所得產品的內容。每

五、發明說明（5）

日的結果示於表B中〔"1－1"意味第一天後的結果，而"1－10"意味十天後的結果〕。

[表B]

	原料	實例1				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
1－MN（重量%）	96.50	29.14	29.93	29.18	29.19	29.53
2－MN（重量%）	1.10	67.40	67.12	67.45	67.04	67.86
二甲基萘（重量%）	0	0.48	0.93	0.28	0.19	0.08
乙基萘（重量%）	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.29
萘（重量%）	0	0.57	0.47	0.36	0.32	0.28
其它（重量%）	2.12	2.13	2.22	2.44	2.98	1.97
總MNs（重量%）	97.60	96.54	96.10	96.63	96.23	97.39
2－MN／1－MN	0.01	2.31	2.32	2.31	2.30	2.30
2－MN 選擇率（%）	-	95.12	94.51	95.24	94.67	96.29
1－MN 轉化率（%）	-	69.81	69.97	69.76	69.75	69.40
MNs之外的其它（重量%）	2.40	3.46	3.90	3.37	3.77	2.61
		1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
1－MN（重量%）	96.50	29.58	29.87	30.15	30.40	30.64
2－MN（重量%）	1.10	67.44	67.44	67.22	66.88	65.48
二甲基萘（重量%）	0	0.14	0.06	0.06	0.05	0.05
乙基萘（重量%）	0.28	0.29	0.28	0.29	0.29	0.29
萘（重量%）	0	0.38	0.27	0.22	0.21	0.20
其它（重量%）	2.12	2.17	2.26	2.08	2.17	3.35
總MNs（重量%）	97.60	97.02	97.31	97.36	97.28	96.12
2－MN／1－MN	0.01	2.28	2.26	2.23	2.20	2.14
2－MN 選擇率（%）	-	95.77	95.93	96.22	96.10	94.41
1－MN 轉化率（%）	-	69.34	69.05	68.76	68.49	68.24
MNs之外的其它（重量%）	2.40	2.98	2.69	2.64	2.72	3.88

（註）"2－MN選擇率"之意思爲"2-MN /（產品－ 1-MN）"之比率

五、發明說明（6）

實例２－５

（實例２）

在實例１之實驗後，將氫氣的引入速率增加至３．８５ｓｃｆ／小時，及將原料的進給速率增加至２３０克／小時$^{-1}$（總ＷＨＳＶ爲１．５小時$^{-1}$）。實驗進行一天，及藉氣體層析術來分析內容。

（實例３）

在實例２之實驗後，將氫氣的引入速率增加至５．１５ｓｃｆ／小時，及將原料的進給速率增加至３０６克／小時$^{-1}$（總ＷＨＳＶ爲２小時$^{-1}$）。同時改變反應器的溫度至３７５℃。實驗進行一天，及藉氣體層析術來分析內容。

（實例４）

在實例３之實驗後，將反應器溫度變成４００℃。實驗進行一天，及藉氣體層析術來分析內容。

各實例的結果係示於表Ｃ中。

五、發明說明（7）

[表C]

	原料	實例號數		
		2	3	4
溫度（℃）	-	350	375	400
壓力（$kg/cm^2 \cdot G$）	-	5	5	5
WHSV（小時$^{-1}$）	-	1.5	2	2
氫氣進給（cft/小時）	-	3.85	5.15	5.15
1－MN（重量%）	96.50	35.41	37.48	33.76
2－MN（重量%）	1.10	61.97	59.82	63.48
二甲基萘（重量%）	0	0	0	0
乙基萘（重量%）	0.28	0.29	0.30	0.28
萘（重量%）	0	0.14	0.13	0.22
其它（重量%）	2.12	2.19	2.27	2.27
總MNs（重量%）	97.60	97.38	97.30	97.23
2－MN／1－MN	0.01	1.75	1.60	1.88
2－MN 選擇率（%）	-	95.94	95.68	95.82
1－MN 轉化率（%）	-	63.31	61.16	65.02
MNs之外的其它（重量%）	2.40	2.62	2.70	2.77

由表B及C可知道，依照本發明，長期間可獲得高產率的2－MN，且至副產品的轉化率係十分低的（低於4%）。

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　２－甲基萘之製法　）

提供一種製備２－甲基萘之方法，其中所採用的觸媒表現高的２－ＭＮ選擇率及低的不宜副產品轉化率以及長的催化活性。此方法由含有１－甲基萘的原料製造２－甲基萘，其係藉使該原料接觸一種觸媒組成物，該方法包括１－甲基萘之異構化，其中該觸媒組成物包含一種合成沸石，沸石特徵爲具說明書之表Ａ中所示包含平面間ｄ－間隔的Ｘ射線繞射圖案。

英文發明摘要（發明之名稱：　PROCESS FOR PREPARING 2-METHYLNAPHTHALENE）

A process is provided for preparing 2-methylnaphthalene, in which an employed catalyst exhibits high selectivity of 2-MN and low conversion rate to undesirable byproduct as well as long catalytic activity. The process produces 2-MN from a feedstock containing 1-MN by contacting said feedstock with a catalyst composition, said process comprising isomerization of 1-MN, wherein said catalyst composition comprises a synthetic zeolite characterized by an X-ray diffraction pattern including interplanar d-spacing as set forth in Table A of the specification.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

A8
B8
C8
D8

88年1月20日 修正 補充

六、申請專利範圍

附件一： 第86116511號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國88年1月修正

1．一種由含有1－甲基萘的原料製造2－甲基萘之方法，其係藉使該原料接觸一種觸媒組成物，該方法包括1－甲基萘之異構化，

其中該觸媒組成物包含一種合成沸石，沸石特徵爲具下表A中所示包含平面間d－間隔的X射線繞射圖案

［表A］

平面間d-間隔 (Å)	相對強度 $I/I_0 \times 100$
12.36 ± 0.4	M－VS
11.03 ± 0.2	M－S
8.83 ± 0.14	M－VS
6.18 ± 0.12	M－VS
6.00 ± 0.10	W－M
4.06 ± 0.07	W－S
3.91 ± 0.07	M－VS
3.42 ± 0.06	VS

＊相對強度係以符號表示：
W=弱， M=中等， S=強， VS=非常強。

，且該異構化之進行條件包括

溫度爲200至500℃，

壓力介於0和100kg／cm²・G之間，

及進給重量每小時空間速度0．1至500小時$^{-1}$。

2．如申請專利範圍第1項之由含有1－甲基萘的原料製造2－甲基萘之方法，包括以下步驟：

（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

Ｉ．將１－甲基萘異構化成２－甲基萘，及

ＩＩ．由該步驟Ｉ的產品中分離出２－甲基萘。

３．如申請專利範圍第２項之製造２－甲基萘之方法，其中步驟ＩＩ中的１－甲基萘係被循環到步驟Ｉ當作原料。

４．如申請專利範圍第１項之方法，其中異構化之進行溫度為２５０至４００℃。

５．如申請專利範圍第１項之方法，其中異構化之進行壓力介於５和５０ｋｇ／ｃ㎡·Ｇ之間。

６．如申請專利範圍第１項之方法，其中異構化之進行係在進給重量每小時空間速度０．５至１０小時$^{-1}$。

７．如申請專利範圍第１項之方法，其中該原料中的１－甲基萘含量係超過３５重量％。

８．如申請專利範圍第１項之方法，其中該原料中的１－甲基萘含量係超過５０重量％。

９．如申請專利範圍第１項之方法，其中該合成沸石係ＭＣＭ－２２。