



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I421231 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：099111285

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07C2/86 (2006.01)

C07C7/14 (2006.01)

C07C15/08 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/14 美國

61/169,070

(71)申請人：艾克頌美孚化學專利股份有限公司 (美國) EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS
INC. (US)

美國

(72)發明人：哈根梅斯特 馬克 HAGEMEISTER, MARK P. (US)；強森 大衛 JOHNSON,
DAVID L. (US)；蒙森 約翰 MONSON, JOHN JOSEPH (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 562792

TW I240716B

US 6423879B1

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 0 頁

(54)名稱

純化對二甲苯的方法

PROCESS FOR THE PURIFICATION OF PARAXYLENE

(57)摘要

所推薦的方法使用結晶技術以純化同時具有高濃度的 C8 芳烴以及低濃度的含氧成分之對二甲苯。

The proposed process uses crystallization technology to purify paraxylene simultaneously of large concentrations of C8 aromatics and also small concentrations of oxygenated species.

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099111285

C07C 2/86 (2006.01)

※申請日：099 年 04 月 12 日

※IPC 分類：C07C 7/4 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

C07C 15/8 (2006.01)

純化對二甲苯的方法

Process for the purification of paraxylene

二、中文發明摘要：

所推薦的方法使用結晶技術以純化同時具有高濃度的
C8芳烴以及低濃度的含氧成分之對二甲苯。

三、英文發明摘要：

The proposed process uses crystallization technology to purify paraxylene simultaneously of large concentrations of C8 aromatics and also small concentrations of oxygenated species.

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

相關申請案的交互參照

本申請案主張2009年4月14日提出申請的美國臨時專利申請案號61/169,070之權益，其揭示以其全文引用方併入。

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種藉由結晶純化對二甲苯的方法。

【先前技術】

二甲苯異構物中，由於對二甲苯（通常縮寫成PX）可用於製造對苯二甲酸（其為製造合成纖維中的中間物）而特別有價值。二甲苯異構物之平衡混合物無論是單獨或與乙苯之進一步混合物通常僅含有約24重量%對二甲苯，而從該等混合物分離對二甲苯通常需要超分餾及多階段冷凍步驟。該等方法已涉及高操作成本但僅產生有限的產率。

結晶技術商業上已用以純化對二甲苯。目前使用結晶純化之對二甲苯流不是經由用甲醇將甲苯烷基化製造且因此不包含顯著濃度之含氧化合物。

在過去的十年或更久，已經發展一種使用某些多孔結晶材料作為觸媒之甲苯烷基化的改良方法，該多孔結晶材料較佳地具特定且接近界定之擴散特性，諸如可藉由包含氧化物改良劑的ZSM-5之極嚴格的蒸汽處理獲得。在適當

條件下，這些觸媒顯示對於用甲醇將甲苯烷基化作用之改良選擇性，致使於至少約15%之單程甲苯轉化率，二甲苯產物包含至少約90%之對位異構物。此重要發展已描述在很多專利案及公開案中，諸如美國專利 4,002,698；4,356,338；4,423,266；5,675,047；5,804,690；5,939,597；6,028,238；6,046,372；6,048,816；6,156,949；6,423,879；6,504,072；6,506,954；6,538,167；及6,642,426。

藉由使用上述蒸汽處理過的多孔結晶材料以甲醇將甲苯烷基化所產生之富含對二甲苯流具有高濃度之C8芳烴（鄰-二甲苯、間-二甲苯、苯乙烯、乙苯、等等）及低但顯著濃度之含氧成分（乙酸、酚、甲酚類、等等）。藉由烷基化作用製造對二甲苯的先前方法不具有顯著量之含氧化合物，因此此問題及其大小是意想不到的。

一旦雜質已被確認，有許多幫助純化這些進料流的可能性。

例如，可使用一種首先除去低濃度之含氧化合物的方法（例如萃取、吸收、等等）及然後除去高濃度之C8芳烴的第二種方法（例如模擬逆流吸收）的組合。然而，此為浪費能源及時間的。

需要一種純化對二甲苯以符合用於後續化學方法（例如對苯二甲酸之製備）的需求之更有效率的方法。

本發明人令人驚訝地發現一種方法，藉此，使用結晶技術，對二甲苯可藉由從某濃度的其他C8芳烴以及低濃度

的含氧成分兩者分離而被純化。

結晶技術本身是眾所週知的，且有很多此技術的組合。參見，例如，美國專利第 7,439,412 號。也有很多的授權商業結晶器技術，諸如 Amoco 法、Maruzen 法、Esso 法、Sulzer Chemtech 法、等等。

在結晶器中之分結晶利用 C8 芳族成分在不同溫度之凝固點和溶解度之間的差異。由於其較高的凝固點，在該類方法中 PX 通常以固體分離，而其他成分係以 PX-耗乏濾液回收。可藉由此類型的分結晶獲得高 PX 純度，其為在大部分工廠中 PX 至對苯二甲酸酐（PTA）及/或對苯二甲酸二甲酯（DMT）之令人滿意的商業轉化所需要之關鍵性質。美國專利第 4,120,911 號提供此方法之說明。可以此方式操作之結晶器係描述於美國專利第 3,662,013 號中。

【發明內容】

本發明人令人驚訝地發現一種使用結晶技術以純化具有小量但顯著量的含氧成分之對二甲苯的方法。

發明概述

本發明係針對一種使用結晶技術以從大濃度之 C8 芳烴以及低濃度之含氧成分的混合物純化對二甲苯的方法。本發明也針對一種製造該大濃度之 C8 芳烴以及低濃度之含氧成分的混合物及然後處理該混合以產生經純化的對二甲苯的方法。

在該等體系中，在二甲苯流藉由結晶純化之前不需要黏土處理，及在該等體系中該純化可提供具有 BI（溴指數）小於 30，較佳地小於 25，更佳地小於 21 之對二甲苯。

在該等體系中，在烷基化步驟及結晶步驟之間可存在一或多個下列步驟：（a）脫水；（b）固體去除；（c）二甲苯分離器；及（d）鹼洗滌器。

這些及其他的目的、特徵及優點如參考下列詳細說明、較佳體系、實例及所附申請專利範圍時將會變成顯而易知。

詳細說明

藉由用甲醇將甲苯烷基化所產生之富含對二甲苯流產生高濃度之其他 C8 芳烴（鄰-二甲苯、間-二甲苯、苯乙烯、乙苯、等等）及低濃度之含氧成分（乙酸、酚、甲酚類、等等）。本發明方法提供較高純度對二甲苯流，其具有較低量的非-對二甲苯 C8 雜質及較低量的含氧化合物，其在該等體系中，提供一種改良之進料給後續的化學方法，例如對苯二甲酸（TPA）之製備。

本發明人已確認結晶作用為一種同時除去含氧化合物及其他 C8 芳烴的方法。此單一步驟方法比分開的二步驟方法更具成本效益。

結晶技術已用於商業上純化對二甲苯。目前使用結晶而純化之對二甲苯流不是經由用甲醇將甲苯烷基化而製造的且因此不包含顯著濃度之含氧化合物。任何的已知結晶

技術，特別是任何商業上可得的技術，可被使用在用甲醇的烷基化步驟下游。

本發明的烷基化方法本身也為已知的，且為一種包含下列的方法：使包含甲醇之進料與多孔結晶材料（特別是某些具有特定且接近界定之擴散特性，諸如可藉由包含氧化物改良劑的 ZSM-5 的不尋常地嚴苛的蒸汽處理所獲得之多孔結晶材料）接觸，該等材料具有對於用甲醇將甲苯烷基化作用之改良選擇性，及在一特佳體系中，具有致使二甲苯產物於至少約 15% 之單程甲苯轉化率包含至少約 90% 之對-異構物的選擇性。

在一觀點中，本發明屬於一種選擇性製備對二甲苯的方法，其包含使甲苯與甲醇在烷基化條件下於觸媒存在下反應，該觸媒包含當於 120°C 的溫度及 60 托（8 kPa）的 2,2-二甲基丁烷壓力下測量時具有約 0.1-15 秒⁻¹ 的 2,2-二甲基丁烷之擴散參數的多孔結晶材料。較佳地，該多孔結晶材料具有約 0.5-10 秒⁻¹ 之擴散參數。

較佳地，該觸媒包含至少一種氧化物改良劑及更佳地至少一種選自週期表的第 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 及 VIA 族元素的氧化物之氧化物改良劑。最佳地該氧化物改良劑係選自硼、鎂、鈣、鋁及最佳地磷的氧化物。

較佳地，該觸媒包含約 0.05 至約 20，更佳地約 0.1 至約 10 及最佳地約 0.1 至約 5.0 重量 % 之氧化物改良劑，以元素改良劑為基準（例如，磷，當氧化物改良劑為 P₂O₅ 時）。

較佳地，觸媒具有小於50且較佳地小於10之 α 值。 α 值試驗為觸媒之裂解活性的測量，並被敘述在美國專利第3,354,078號中及在Journal of Catalysis，第4冊，第527頁（1965）；第6冊，第278頁（1966）；及第61冊，第395頁（1980）中，各自併入本文以供參考該說明。在本文所使用的試驗之實驗條件包括如在Journal of Catalysis，第61冊，第395頁中所詳述之538°C之固定溫度及可變流速。

在另一觀點中，本發明屬於一種製備用於藉由使甲苯與甲醇反應而選擇性產生對二甲苯之觸媒的方法，該方法包含下列步驟：（a）用當於120°C的溫度及60托（8 kPa）的2,2-二甲基丁烷壓力下測量時具有超過15秒⁻¹的2,2-二甲基丁烷之擴散參數的多孔結晶材料開始；及（b）使步驟（a）之材料與蒸氣於至少約950°C的溫度下接觸以將其2,2-二甲基丁烷擴散參數減少至當於120°C的溫度及60托（8 kPa）的2,2-二甲基丁烷壓力下測量時為約0.1-15秒⁻¹，蒸過的材料之微孔體積為未蒸過的材料之至少50%。

較佳地，使用於步驟（a）中之該多孔結晶材料包含具有氧化矽對氧化鋁莫耳比為至少250之鋁矽酸鹽沸石。本發明提供一種以甲醇將甲苯烷基化以高產率選擇性產生對二甲苯且具有甲苯的高單程轉化率的方法。該方法使用一種觸媒，其包含當於120°C的溫度及60托（8 kPa）的2,2-二甲基丁烷壓力下測量時具有約0.1-15秒⁻¹（較佳0.5-10秒⁻¹）的2,2-二甲基丁烷之擴散參數的多孔結晶材料。

如使用在本文中，特定多孔結晶材料之擴散參數定義

爲 $D/r^2 \times 10^6$ ，其中 D 爲擴散係數（公分²/秒）及 r 爲晶體半徑（公分）。所需的擴散參數可得自假設以平面板模型描述擴散過程所提供之吸附測量。因此，對於給定之吸附物負載 Q 而言， Q/Q_∞ 值（其中 Q_∞ 爲平衡吸附物負載）數學上係關於 $(Dt/r^2)^{1/2}$ （其中 t 爲達到吸附物負載 Q 所需的時間（秒））。平面板模型之圖解係由 J. Crank 於 "擴散之數學"，牛津大學印行，伊利屋，倫敦，1967 所給予。

本發明方法中所使用之多孔結晶材料較佳爲中孔徑鋁矽酸鹽沸石。中孔沸石類通常被定義爲該等具有約 5 至約 7 埃之孔徑者，致使沸石自由地吸附（sorbs）分子諸如正己烷、3-甲基戊烷、苯及對二甲苯。中孔沸石類之另一常見定義包括約束指數（constraint Index）測試，其描述於美國專利第 4,016,218 號中，該專利併於本文中作爲參考。在此情況下，中孔沸石類具有約 1-12 之約束指數，如在沒有引入氧化物改良劑且在任何蒸汽處理以調整觸媒的擴散率之前單獨測量沸石。除了中孔徑鋁矽酸鹽沸石類之外，其他中孔酸性金屬矽酸鹽類，諸如磷酸矽鋁類（silicoaluminophosphate）（SAPOs），可使用於本發明方法中。

適當的中孔沸石類的特殊例子包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-22、ZSM-23、ZSM-35、ZSM48 及 MCM-22，且 ZSM-5 及 ZSM-11 爲特佳。

沸石 ZSM-5 及其習知製備係敘述於美國專利第 3,702,886 號中，其揭示併於本文中作爲參考。沸石 ZSM-

11及其習知製備係敘述於美國專利第3,709,979號中，其揭示併於本文中作為參考。沸石ZSM-12及其習知製備係敘述於美國專利第3,832,449號中，其揭示併於本文中作為參考。沸石ZSM-23及其習知製備係敘述於美國專利第4,076,842號中，其揭示併於本文中作為參考。沸石ZSM-35及其習知製備係敘述於美國專利第4,016,245號中，其揭示併於本文中作為參考。ZSM-48及其習知製備係敘述於美國專利第4,375,573號中，其揭示併於本文中作為參考。MCM-22係揭示於Husain之美國專利第5,304,698號；Kresge等人之美國專利第5,250,277號；Christensen之美國專利第5,095,167號；及Del Rossi等人之美國專利第5,043,503號中，該等專利之揭示併於本文中作為參考。

較佳地，本發明方法中所使用之沸石為具有氧化矽對氧化鋁莫耳比為至少250之ZSM-5，如在任何沸石處理以調整其擴散率之前測量。

上述中孔沸石類對於本發明方法為較佳，因為其孔隙之大小及形狀有利於產生對二甲苯超過其他二甲苯異構物。然而，這些沸石類之習知形式具有超過對本發明方法所需的 $0.1-15 \text{ 秒}^{-1}$ 範圍之擴散參數值。本發明觸媒之所需擴散率可藉由嚴苛地蒸汽處理該觸媒以使產生觸媒的微孔體積之受控減少至不小於未蒸汽處理觸媒之50%且較佳地50-90%而達成。微孔體積之減少係藉由在蒸汽處理之前或之後於 90°C 及75托正己烷壓力下，測量觸媒之正己烷吸附量而得。

多孔結晶材料之蒸汽處理係於至少約 950°C，較佳地約 950 至約 1075°C，及最佳地約 1000 至約 1050°C 的溫度下實行約 10 分鐘至約 10 小時，較佳從 30 分鐘至 5 小時。

爲了產生所要之擴散率及微孔體積的受控減少，合宜的是在蒸汽處理之前組合多孔結晶材料與至少一種氧化物改良劑，該氧化物改良劑較佳地選自週期表的第 IIA、IIIA、IIIB、IVA、VA、VB 及 VIA 族元素之氧化物（IUPAC 版本）。最佳地，該至少一種氧化物改良劑選自硼、鎂、鈣、鋁且最佳地磷的氧化物。在一些情況下，合宜的是組合多孔結晶材料與多於一種之氧化物改良劑，例如磷與鈣及 / 或鎂之組合，因爲以此方式可能減少達成目標擴散率值所需的蒸汽處理的嚴苛性。存在於觸媒之氧化物改良劑的總量，如根據元素基礎測量，可介於約 0.05 及約 20 重量 % 之間，及較佳地係介於約 0.1 及約 10 重量 % 之間，以最終觸媒之重量爲基準。

在改良劑包括磷之情況下，本發明觸媒中併入改良劑係藉由描述在美國專利第 4,356,338、5,110,776、5,231,064 及 5,348,643 號（其全部揭示併於本文中作爲參考）中的方法合宜地達成。用含磷化合物處理可藉由使多孔結晶材料，單獨或與黏合劑或基質材料組合，與適當磷化合物之溶液接觸，接著乾燥及煅燒以將磷轉化成其氧化物形式而容易地完成。與含磷化合物接觸通常係於約 25°C 及約 125°C 的溫度下進行達介於約 15 分鐘及約 20 小時之間的時間。在接觸混合物中磷之濃度可介於約 0.01 及約 30 重

量 % 之間。

與含磷化合物接觸之後，可將多孔結晶材料乾燥及煅燒以將磷轉化成氧化物形式。煅燒可在惰性氛圍中或在氧存在下（例如，在空氣中）於約 150 至 750℃（較佳約 300 至 500℃）的溫度下，進行達至少 1 小時，較佳地 3-5 小時。

在該技藝中已知的相似技術可用以將其他改良氧化物併入本發明之觸媒中。

可用以將氧化磷改良劑併入本發明觸媒之代表性含磷化合物包括以 PX_3 、 RPX_2 、 R_2PX 、 R_3P 、 X_3PO 、 $(XO)_3PO$ 、 $(XO)_3P$ 、 $R_3P=O$ 、 $R_3P=S$ 、 RPO_2 、 RPS_2 、 $RP(O)(OX)_2$ 、 $RP(S)(SX)_2$ 、 $R_2P(O)OX$ 、 $R_2P(S)SX$ 、 $RP(OX)_2$ ； $RP(SX)_2$ 、 $ROP(OX)_2$ 、 $RSP(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSP(SR)_2$ 及 $(RO)_2POP(OR)_2$ 代表之群組的衍生物，其中 R 為烷基或芳基，諸如苯基，及 X 為氫、R 或鹵化物。這些混合物包括一級， RPH_2 、二級， R_2PH 及三級， R_3P ，磷類諸如丁磷、三級氧化磷類， R_3PO ，諸如三丁基氧化磷、三級硫化磷類、 R_3PS 、一級， $RP(O)(OX)_2$ 及二級， $R_2P(O)OX$ 、磷酸類諸如苯磷酸、對應硫衍生物諸如 $RP(S)(SX)_2$ 和 $R_2P(S)SX$ 、磷酸類之酯類諸如磷酸二烷酯類、 $(RO)_2P(O)H$ 、磷酸二烷酯烷酯類， $(RO)_2P(O)R$ 及二烷基磷酸烷酯類， $(RO)P(O)R_2$ ；次磷酸類， R_2POX ，諸如二乙次磷酸、一級， $(RO)P(OX)_2$ 、二級， $(RO)_2POX$ 及三級， $(RO)_3P$ 、亞磷酸鹽類、及其酯類諸如單丙酯、二烷亞磷酸烷酯類， $(RO)PR_2$ ，及烷基亞磷酸二

烷酯類， $(RO)_2PR$ 。也可使用對應硫衍生物包括 $(RS)_2P(S)H$ 、 $(RS)_2P(S)R$ 、 $(RS)P(S)R_2$ 、 R_2PSX 、 $(RS)P(SX)_2$ 、 $(RS)_2PSX$ 、 $(RS)_3P$ 、 $(RS)PR_2$ 及 $(RS)_2PR$ 。亞磷酸酯類之例子包括三甲基亞磷酸酯、三乙基亞磷酸酯、二異丙基亞磷酸酯、丁基亞磷酸酯及焦亞磷酸酯類諸如四乙基焦亞磷酸酯。在上述化合物中烷基較佳地包含一到四個碳原子。

其他適當含磷化合物包括磷酸氫鉍、鹵化磷諸如三氯化磷、溴化磷及碘化磷、二氯亞磷酸烷酯 (alkyl phosphorodichloridite)， $(RO)PCl_2$ 、氯亞磷酸二烷酯 (dialkylphosphorochloridite)， $(RO)_2PCl$ 、二烷基氯亞磷酸酯 (dialkylphosphinochloridites)， R_2PCl 、烷基氯亞磷酸烷酯 (alkyl alkylphosphonochloridates)， $(RO)(R)P(O)Cl$ 、氯亞磷酸烷二酯 (dialkyl phosphinochloridates)， $R_2P(O)Cl$ 及 $RP(O)Cl_2$ 。可適用的對應硫衍生物包括 $(RS)PCl_2$ 、 $(RS)_2PCl$ 、 $(RS)(R)P(S)Cl$ 及 $R_2P(S)Cl$ 。

特定含磷化合物包括磷酸鉍、磷酸二氫鉍、磷酸氫二鉍、氯化二苯基磷、三甲基亞磷酸酯、三氯化磷、磷酸、氧氯化苯基磷、三甲基磷酸鹽、二苯基亞磷酸、二苯基磷酸 (phosphinic acid)、二乙基氯硫磷酸鹽、酸式磷酸甲酯及其他醇- P_2O_5 反應產物。

可用以將氧化硼改良劑併入本發明觸媒之代表性含硼化合物包括硼酸、三甲基硼酸酯、氧化硼、硫化硼、氫化

硼、二甲氧化丁基硼、丁基硼酸、二甲基硼酸酐、六甲基硼氮炔（borazine）、苯基硼酸、三乙基硼烷、二硼烷及三苯基硼。

代表性含鎂化合物包括乙酸鎂、硝酸鎂、苯甲酸鎂、丙酸鎂、2-乙基己酸鎂、碳酸鎂、甲酸鎂、草酸鎂、溴化鎂、氯化鎂、乳酸鎂、月桂酸鎂、油酸鎂、棕櫚酸鎂、水楊酸鎂、硬脂酸鎂及硫化鎂。

代表性含鈣化合物包括乙酸鈣、乙醯丙酮酸鈣、碳酸鈣、氯化鈣、甲醇鈣、萘酸鈣、硝酸鈣、磷酸鈣、硬脂酸鈣及硫酸鈣。

代表性含鋁化合物包括乙酸鋁、乙醯丙酮酸鋁、碳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、硝酸鋁、磷酸鋁及硫酸鋁。

本發明方法中所使用之多孔結晶材料可與各種抵抗該方法中所使用之溫度及其他條件之黏合劑或基質材料組合。該等材料包括活性及非活性材料諸如黏土、氧化矽及/或金屬氧化物諸如氧化鋁。後者可為天然或於凝膠狀沉澱物之形式或包含氧化矽及金屬氧化物之混合物的凝膠。使用活性之材料，容易改變觸媒的轉化及/或選擇性且因此通常為不佳。非活性材料適合用作稀釋劑以在給定方法中控制轉化量致使可經濟且有秩序地獲得產物而不使用其他控制反應速率的方法。這些材料可併入天然黏土（例如，膨土及高嶺土）中以改良觸媒在商業操作條件下之粉碎強度。該等材料，也就是，黏土、氧化物、等等，用作觸媒之黏合劑。所需的是提供具有良好粉碎強度的觸媒，因為

在商業使用時所需的是防止觸媒碎裂成為粉狀材料。這些黏土及/或氧化物黏合劑通常只為了改良觸媒的粉碎強度而使用。

可與多孔結晶材料複合的天然黏土包括微晶高嶺土及高嶺土族，該等族包括變膨潤石及俗稱 Dixie、McNamee、Georgia 與 Florida 黏土的高嶺土，或其他其中主要礦物成分為敘永石、高嶺土、狄克石、珍珠石或富矽高嶺土者。該等黏土可以如原開採或初步接受煨燒、酸處理或化學改質之原始狀態使用。

除了上述材料之外，多孔結晶材料可與多孔基質材料諸如氧化矽-氧化鋁、氧化矽-氧化鎂、氧化矽-氧化鋯、氧化矽-氧化鈦、氧化矽-氧化鉍、氧化矽-氧化鈦以及三元組成物諸如氧化矽-氧化鋁-氧化鈦、氧化矽-氧化鋁-氧化鋯、氧化矽-氧化鋁-氧化鎂及氧化矽-氧化鎂-氧化鋯混合。

多孔結晶材料及無機氧化物基質的相對比例廣泛改變，且前者之含量範圍在從約 1 至約 90 重量 % 內且更常地，特別是當該複合物製備成珠顆粒形式時，範圍在該複合物之約 2 至約 80 重量 % 內。

較佳地，該黏合劑材料包含氧化矽或高嶺土黏土。

製備氧化矽-結合之沸石類（諸如 ZSM-5）的步驟係敘述於美國專利第 4,582,815；5,053,374；及 5,182,242 號中。一結合 ZSM-5 與氧化矽黏合劑之特殊方法包括擠製法。

多孔結晶性材料可與流體化床觸媒形式之黏合劑組合。此流體化床觸媒可在其黏合劑中包括黏土，且可藉由噴霧乾燥法形成，以形成具有20-200微米之顆粒大小的觸媒顆粒。

本發明觸媒可隨意地予以預焦化。預焦化步驟較佳藉由初始利用在甲苯甲基化反應中未焦化的觸媒予以進行，在反應期間使焦炭沉積在觸媒表面上，之後藉由在高溫下曝露於含氧氛圍中之週期再生作用而控制於所希望的範圍內，通常為約1至約20重量%且較佳為約1至約5重量%。

本文中所述之觸媒的優點之一為其容易的再生性。因此，在當觸媒催化甲苯甲基化反應時累積焦炭之後，其可藉由於再生器中在從約400至約700°C範圍之溫度於部分燃燒氛圍中燃燒經控制量之焦炭而輕易地予以再生。於觸媒上之焦炭負載可藉此於再生器中減少或實質地消除。若希望保持給定程度之焦炭負載，則可控制再生步驟，使得回至甲苯甲基化反應區之再生觸媒為於所希望程度之焦炭負載。

本方法可於固定、移動或流體觸媒床中適合地進行。若希望連續地控制焦炭負載的程度，則移動或流體床構造為較佳。利用移動或流體床構造，焦炭負載的程度可藉由改變觸媒再生器中連續氧化再生作用之嚴苛性及/或頻率而予以控制。

本發明方法通常在介於約500及約700°C之間（較佳地介於約500及約600°C之間）的溫度，介於約1大氣壓及

1000 psig (100 及 7000 kPa) 之間的壓力，介於約 0.5 及 1000 之間的每小時之重量空間速度，及甲苯對甲醇的莫耳比為至少約 0.2 (例如，從約 0.2 至約 20) (在反應器進料中) 下進行。該方法較佳地在加氫及 / 或加水存在下進行以使在進料中氫及 / 或水對甲苯 + 甲醇之莫耳比介於約 0.01 及約 10 之間。

使用本發明的方法，甲苯可用甲醇烷基化以便於至少約 15 重量 % 之單程甲苯轉化率產生至少約 90 重量 % 之選擇性的對二甲苯 (以總 C8 芳族產物為基準) 及含量小於 1 重量 % 的三甲苯。

本發明方法的優點之一為：在該等體系中，所產生之二甲苯在結晶器處理之前不需要黏土處理，其為極大的經濟優點。以其他方法所產生之對二甲苯的典型產物規格需要小於 200 的 BI。在本發明方法中，包括在結晶之前沒有黏土處理的較佳體系，結晶作用的對二甲苯產物可符合 BI = 20 的產物規格。

許多不同的結晶器流程已被實施。幾乎所有的流程在回收對二甲苯中使用與下列相同之觀念：(a) 為了最大回收率，在非常冷的溫度下將對二甲苯進料冷卻、結晶及分離；然後 (b) 為了最大對二甲苯純度，在較暖溫度下將晶體熔化及再結晶且分離。

較佳結晶器方法包括下列。

直接接觸冷卻：藉由將冷凍劑 (諸如 C₂ 或 CO₂) 直接地注入漿料而在結晶器容器中冷卻進料。

間接接觸冷卻：在加套結晶器容器中冷卻進料。冷凍劑（諸如 C_2 或 C_3 ）係餵至夾套中。或者，進料可在刮刀冷卻器（scraped chiller）中冷卻，晶體在冷卻器內形成。在滯留圓筒中收集所形成之晶體。間接接觸冷卻的能量效率些微少於較直接冷卻，但不需要冷凍劑/進料分離設備。

用於固體/液體分離之離心機或過濾：使用離心機或過濾機。離心機比過濾機更貴，然而，產生比在過濾機中可達成之更乾的晶體餅。

離心機洗滌：較熱的結晶作用使對二甲苯純度最大化。一些方法流程使用具有最熱結晶階段的離心機的洗滌步驟來替換滯留在晶體餅之母液中。此洗滌可為對二甲苯或另一成分，諸如甲苯、戊烷，或其他輕烴。對二甲苯洗滌具有不需要用於除去洗滌成分的下游分離系統之優點。

熔化階段：在結晶器階段之間，將對二甲苯晶體熔化成新二甲苯流，其對二甲苯含量比進料高。

這些流程之一或多者可用作部分的本發明結晶器步驟（等）。

在烷基化之後及結晶之前，也可有一或多個選自下列之步驟：（a）脫水；（b）固體去除；（c）二甲苯分離器；及（d）鹼洗滌器。

在結晶之後，將純化之對二甲苯部分分離及殘餘濾液可送至鹼洗滌器以升級。

本發明現將更特別描述在下列實例中，該實例意欲為

本發明之代表但不限制本發明。

【實施方式】

實例 1. 用甲醇將甲苯烷基化所產生之二甲苯流係經由二階段分批結晶所純化。進料及來自此方法之產物流的分析顯示：不只該流之對二甲苯含量增加，且該流之含氧化合物含量如以 UOP 624 方法測量也顯著地減少。UOP 624 方法例如可訂購自 IHS® 而得且為一種以化學分析羰基值的方法。重要的是所得不是精確值而是相對值。羰基分析可從許多熟習該項技術者已知的公然可得的方法獲得。

	結晶器進料	第2階段熔體
二甲苯類，重量%	95.0	99.4
PX 選擇性，%	89.1	98.7
溴指數	218	20
苯乙烯，ppm	708	78
UOP 624，C=O毫克/升	6.2	1.1
乙酸，ppm	0.44	0.1

本文中所使用之商品名稱係以™符號或®符號指示，指示該等名字可被某些商標權保護，例如，在各種管轄權中它們可被註冊商標。

將本文所引述的所有專利、專利申請案、試驗步驟（諸如 ASTM 方法、UL 方法、等等）及其他本文所引述的文件以該等揭示內容不與本發明不一致的程度完整地併入本文以供參考，並且所有的司法權允許該等併入。當以數目

下限及數目上限列於本文中時，則涵蓋從任何下限至任何上限的範圍。

本發明已參考很多的體系及特定實例描述於上。根據上述詳細說明，許多變化將建議其本身給熟習該項技術者。所有該等變化皆在所附申請專利範圍內。

七、申請專利範圍：

1. 一種製備對二甲苯的方法，其包含：

(i) 使甲苯與甲醇在烷基化條件下在適合於製備包含對二甲苯及含氧化合物之產物的觸媒存在下反應；

(ii) 回收來自步驟 (i) 之該包含對二甲苯及含氧化合物之產物；

(iii) 藉由結晶及 / 或模擬逆流吸收使該來自步驟 (ii) 之產物進行純化；

(iv) 回收來自步驟 (iii) 之對二甲苯部分，該部分之特徵為 30 或更少之 BI (溴指數) 且具有含量低於該回收自步驟 (ii) 之產物的含氧化合物雜質，其中在步驟 (i) 及 (iii) 之間沒有黏土處理步驟。

2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟 (i) 及步驟 (iii) 之間無插入處理。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中使步驟 (i) 及步驟 (iii) 之間的插入處理限於：(a) 脫水；(b) 固體去除；(c) 二甲苯分離器；及 (d) 鹼洗滌器；及其組合。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該觸媒包含當於 120°C 的溫度及 60 托 (8 kPa) 的 2,2-二甲基丁烷壓力下測量時具有約 0.1-15 秒⁻¹ 的 2,2-二甲基丁烷之擴散參數的多孔結晶材料，其中該多孔結晶材料在至少 950°C 的溫度用蒸氣處理之前已將該材料之擴散參數進行調整至約 0.1-15 秒⁻¹。

5.如申請專利範圍第4項的方法，其中該多孔結晶材料之該擴散參數為約 $0.5-10\text{秒}^{-1}$ 。

6.如申請專利範圍第1項的方法，其中該多孔結晶材料在至少 1000°C 的溫度用蒸氣處理之前已進行達介於約10分鐘及約100小時之間。

7.如申請專利範圍第6項的方法，其中該用蒸氣處理將該觸媒之孔隙體積減少至不小於該用蒸氣處理之前的觸媒之孔隙體積的50%。

8.如申請專利範圍第1項的方法，其中該觸媒包含至少一種選自由週期表第IIA、IIIA、IIIB、IVA、IVB、VA及VIA族元素的氧化物所組成群組之氧化物改良劑。

9.如申請專利範圍第1項的方法，其中該觸媒包含至少一種選自由硼、鎂、鈣、鋁及磷的氧化物所組成群組之氧化物改良劑。

10.如申請專利範圍第9項的方法，其中該觸媒包含約0.1至約10重量%之氧化物改良劑，以元素改良劑為基準。

11.如申請專利範圍第1項的方法，其中該觸媒具有約20至200微米之平均粒徑。