

408108

公告本

申請日期	86.3.6
案 號	86102760
類 別	007(67/39)

A4

C4

Int. Cl. 6

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

408108

一、發明 名稱	中 文	DMT-PTA方法中之粗酯之蒸餾方法
	英 文	PROCESS FOR THE DISTILLATION OF CRUDE ESTER IN THE DMT/PTA PROCESS
二、發明 人	姓 名	1. 蘭茲烏朵 Udo Lenz 2. 紐茲勒烏瑞契 Ulrich Neutzler 3. 史瓊根安頓 Anton Schoengen 4. 席格瑞荷 Dr. Reinhard Sigg
	國 籍	1.-4. 皆屬德國
	住、居所	1. 德國 D-45657 雷克林 郝森街 8 號 2. 德國 威特 D-58300 德潘貝克維格 6 號 3. 德國 威頓 D-58452 英登艾斯佩 9 號 4. 德國 瑪耳 D-45772 李伯庫山尼街 4 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	休士股份有限公司 HULS AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國 瑪耳 波耳巴曼街 1 號
	代 表 人 姓 名	史考伯克文 (Kurt von Schaper) 韋格蘭馬特斯 (Matthias Wegener)

裝

訂

線

408108

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1996年4月22日 案號：196 15 886.9 (主張優先權) ☒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

五、發明說明(1)

本發明是關於粗對苯二甲酸二甲酯(DMT)之製法，此製法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯(p-X)和對甲苯甲酸甲酯(p-TE)予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物用甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種餾分：
 - a)再循環到氧化程序中之餾分，
 - b)粗對苯二甲酸二甲酯餾分
 - c)高沸點殘餘餾分

以工業化生產對苯二甲酸二甲酯(DMT)和對苯二甲酸(TA)之工廠遍佈於全球各地。對苯二甲酸二甲酯和對苯二甲酸兩者是製備聚酯重要的起始化合物。長久以來大家都知道聚酯廣泛應用於纖維和薄膜，尤其是照相軟片和磁帶，以及用聚對苯二甲酸二甲酯製成之瓶子等，不勝枚舉。

目前大家採用的Witten-DMT方法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯(p-X)和對甲苯甲酸甲酯(p-TE)予以氧化，通常兼具下游廢氣清洗程序，
- 氧化階段得到之反應產物用甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種餾分：
 - a)再循環到氧化程序中之餾分，
 - b)粗對苯二甲酸二甲酯餾分，其中含85重量%以上之對苯二甲酸二甲酯，
 - c)經適當處理而得到之高沸點殘餘餾分，例如先經甲醇分解或熱解之後，再回收觸媒，

五、發明說明()

- 粗對苯二甲酸二甲酯餾分之純化，例如洗滌，再結晶及蒸餾。

("dimethyl terephthalate", Ullmann Volume 22, 4th edition, pp. 529-533; EP 0 464 046 B1; DE-A 40 26 733)

。也可以用特別富含對苯二甲酸二甲酯之粗對苯二甲酸二甲酯餾分製備適度品質的對苯二甲酸，或利用特定的水解方法以相當高純度的對苯二甲酸二甲酯製備。

DE-C 20 10 137號中指出，對二甲苯(p-X)與對甲苯甲酸甲酯(p-TE)之混合物通常是在重金屬觸媒存在的情況下用液態大氣氧予以氧化，其反應溫度約在140-180°C之間，壓力約為4-8巴(絕對壓力)。在此氧化階段會產生溶解或分散在對甲苯甲酸甲酯(p-TE)中之反應混合物，其組成主要包括對苯二甲酸一甲酯(MMT)，對甲苯甲酸(p-TA)和對苯二甲酸，然後在250-280°C之溫度以及20-25巴之絕對壓力用甲醇以酯化。得到的粗酯利用蒸餾分離成對甲苯甲酸甲酯(p-TE)餾分，粗對苯二甲酸二甲酯(DMT)餾分和含有觸媒之高沸點殘餘餾分。對甲苯甲酸甲酯(p-TE)餾分再循環到氧化程序中，粗對苯二甲酸二甲酯(DMT)餾分則藉由隨後的純化步驟轉變成所需品質之產物。粗酯蒸餾中所產生的殘餘餾分通常再進行甲醇分解或熱解程序。從含有觸媒之高沸點殘餘中回收及再使用重金屬氧化觸媒(一般是在氧化，酯化或粗酯蒸餾階段中產生)之方法是大家都熟知的。

DE-A 30 11 858號中提出一種粗酯之蒸餾方法，該方

五、發明說明(3)

法是使用三蒸餾塔系統，其進一步指出低壓降蒸餾塔特別適用於對甲醛苯甲酸甲酯(TAE)之蒸餾，蒸餾塔中含有適當的填料。此類三塔式系統投資金額比較高。

在 Witten-DMT 方法中，用以蒸餾粗酯之蒸餾單元通常即所謂的急驟蒸餾室系統(如第1圖)及雙蒸餾塔系統(如第2圖)。這些系統中的蒸餾塔一般是設計成盤式塔型式。粗酯是在減壓狀態下蒸餾，塔頂壓力通常設定在20-200毫巴之間。在這樣的條件下塔底溫度會相當高，通常是在230-270℃之間，一般來說高塔底溫度是不好的。因為會造成不必要的副反應，例如所謂高沸點物質的形成量會大為增加。雖然降低粗酯之蒸餾壓力可使得塔底之操作溫度跟著降低，但卻另有其他缺點產生，例如在工廠能力不變的情況下提高真空，會造成氣體體積的增加，因此蒸餾塔直徑也必須跟著加大，如此投資成本就更高了。另外，降低塔頂壓力會造成塔頂蒸餾蒸氣冷凝溫度的降低。通常在此處所產生的冷凝熱是用來產生低壓或中壓蒸汽。如果降低塔頂壓力使得冷凝溫度降低太多，則用來產生蒸汽將變得不經濟甚至不可能(冷凝溫度低於100℃)。因此就整個製程的能量均衡而言，是相當不利的。

本發明的目的是提供一種能以簡單經濟的操作方式蒸餾粗酯之方法。

我們發現，如果使用結構填料做為分離單元，並且在粗酯蒸餾程序中採用溫和的製程條件，特別是較低的塔

五、發明說明(4)

底溫度，則可以獲得高產率並使得 Witten-DMT 方法之經濟性獲得更進一步的改良。與傳統操作方法比較，根據對苯二甲酸二甲酯之蒸餾量為基準，本發明產率可提高 1% 以上。

因此，本發明提出一種粗對苯二甲酸二甲酯之製法，此製法實質上包括以上步驟：

- 將對二甲苯 (p-X) 和對甲苯甲酸甲酯 (p-TE) 予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物用甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種餾分：
 - a) 再循環到氧化程序中之餾分，
 - b) 粗對苯二甲酸二甲酯餾分，
 - c) 高沸點殘餘餾分。

其中包括在這些裝有結構填料之蒸餾單元中分離粗酯之步驟，操作條件如下：塔頂溫度在 100-220°C 之間，壓力在 30-200 毫巴之間，塔底溫度在 180-260°C 之間，塔頂與塔底之相對壓力差在 30 毫巴以下。

在本發明中，比較好的操作條件如下：塔頂溫度在 100-220°C 之間，壓力在 30-200 毫巴之間，塔底溫度在 180-245°C 之間，特佳的條件是塔底溫度在 190-230°C 之間。

在本發明中，塔頂與塔底之相對壓力差以不超過 20 毫巴為較佳，而以不超過 15 毫巴為特佳。

在本發明中，粗酯之蒸餾最好是在雙蒸餾塔系統或急驟蒸餾室系統中進行。

本發明方法中使用的結構填料係指做為分離單位之用

五、發明說明(5)

，且其中個別的螺旋結構元件可用其他型式替換者，例如層板式、固定開口式、交錯通道式。此類結構元件可為成型或多孔金屬板或金屬片、多孔金屬、金屬絲布、陶瓷或塑膠模製品等。其中較特別的結構填料是瑞典SULZER AG公司之產品。

在本發明方法中，適用的結構填料包括不銹鋼或其他耐蝕性材料，尤其是鋁、赫斯蒂洛伊合金(Hastelloy)(一種耐熱及耐蝕之鎳基合金)、鈦或塑膠，例如鐵氟龍、或以鋁-矽酸鹽為基材之陶瓷。

特別適用於本發明方法之結構填料是表面積為 $100-800 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 之結構填料。

在本發明中，結構填料係指其中實質上不含水平取向結構元件之結構填料。一般而言，存在於粗酯中之觸媒很容易結晶形成固體，這同樣會影響粗酯蒸餾系統。如果能夠避免任何平行表面的存在，則在本發明方法中就不會有因為沈積物之形成和沈降而造成堵塞並使得整個粗酯蒸餾系統崩潰之情形發生。在本發明方法中，使用的是具有最低液體滯留量之結構填料。此種材料比用已知型態填料和閥盤製成之填充物而言是好很多。

此外，如果本發明結構填料所配備的是能夠避免沈積和黏附之表面，將更為有利。就此目的而言，特別平滑的表面或材料都適用，例如鐵氟龍或類似材料。

在粗酯蒸餾程序中，於預定的塔頂溫度下，由於本發明方法具備各項優點，因此能夠在更經濟的情況下以更

五、發明說明(6)

平穩的程序製得產物。

除了經濟效率獲得改良之外，本發明方法另外值得一提的是在粗酯蒸餾程序中沈積物的形成趨勢比現行方法為低。

本發明將藉助以下實施例做更詳盡之說明。

實施例：

參考第1圖，在一急驟蒸餾室系統中，以給定的滯留時間及260℃左右之塔底溫度，大約會形成8.6%高沸點物質(以DMT之蒸餾量為基底)，在最好的情況下(例如於甲醇分解程序中)有50%的高沸點物質能夠轉變成產物，因此產率損失約4.3%。

本實驗在裝好結構填料之後，隨即在190℃塔底溫度以溫和的條件對粗酯進行蒸餾。在此實驗中，由於高沸點物質之形成所產生的損失僅有5.4%(以存在於粗酯中的DMT為基底)。以50%再轉化率而言，產率損失僅剩下2.7%。

在粗酯蒸餾程序中結構填料之安裝以及塔底溫度之降低能夠明顯地提高製程經濟效率。與傳統急驟蒸餾室系統方法比較，這相當於提高1.6%之產率。

第1圖註解

第1圖所示為DMT方法(急驟蒸餾室系統)蒸餾粗酯之方塊圖：

材料流 -

1 酯化後的粗酯

五、發明說明(7)

2 含觸媒殘餘之高沸點餾分

3 再循環到氧化程序中之對甲苯甲酸甲酯餾分

4 進一步純化之粗對苯二甲酸二甲酯

工廠設備 -

5 急驟蒸餾室系統

6 粗酯蒸餾塔

第2圖註解

第2圖所示為DMT方法(雙蒸餾塔系統)蒸餾粗酯之方塊圖：

材料流 -

1 酯化後的粗酯

2 含觸媒殘餘之高沸點餾分

3 再循環到氧化程序中之對甲苯甲酸甲酯餾分

4 進一步純化之粗對苯二甲酸二甲酯

工廠設備 -

5 對甲苯甲酸甲酯蒸餾塔

6 粗對苯二甲酸二甲酯蒸餾塔

縮寫詞說明：

p-X：對二甲苯

P-TA：對甲苯甲酸

P-TE：對甲苯甲酸甲酯

BME：苯甲酸甲酯

HM-BME：甲基苯甲酸甲酯

MM-BME：甲氧甲基苯甲酸甲酯

五、發明說明(8)

DMT：對苯二甲酸二甲酯

DMT-粗製：粗酯(酯化後之對苯二甲酸二甲酯粗酯)

粗DMT：從粗酯蒸餾系統出來之對苯二甲酸二甲酯餾分

高純度DMT：高純度對苯二甲酸二甲酯(高純度對苯二甲酸二甲酯中間產物或最終產物)

DMO：鄰苯二甲酸二甲酯

DMI：異苯二甲酸二甲酯

DMP：苯二甲酸酯二甲酯類 = DMT, DMO和DMI之異構混合物

MMT：對苯二甲酸一甲酯

TA：對苯二甲酸

MTA：中純度對苯二甲酸

PTA：高純度對苯二甲酸

PTA-p：超高純度對苯二甲酸(MMT加上p-TA含量超過50 ppm(按重量))

TAS：對甲醯苯甲酸(4-CBA)

TAE：對甲醯苯甲酸甲酯

(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：)

DMT-PTA方法中之粗酯之蒸餾方法

本發明是關於一種粗對苯二甲酸二甲酯(粗DMT)之製法，此製法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯(p-X)和對甲苯甲酸甲酯(p-TE)予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物之甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種餾分：
 - a)再循環到氧化程序中之餾分
 - b)粗對苯二甲酸二甲酯餾分
 - c)高沸點殘餘餾分

其包括在裝有具表面積為 100 至 $800\text{ m}^2/\text{m}^3$ 之結構填料之蒸餾單元中分離粗酯之步驟，操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $180-260^\circ\text{C}$ 之間，塔頂與塔底之相對壓力差在 30 毫巴以下。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the distillation of crude ester in the DMT/PTA process)

The invention relates to a process for the preparation of crude dimethyl terephthalate (crude DMT), which essentially comprises the following process steps,

- oxidation of para-xylene (p-X) and methyl para-toluate (p-TE),
- esterification with methanol of the reaction products from the oxidation,
- separation of the resulting so-called crude ester into
 - a) a fraction which is recycled to the oxidation,
 - b) a crude DMT fraction and
 - c) a high-boiling residue fraction,

which comprises separating the crude ester in those distillation units which are equipped with structured packings having a surface area of 100 to $800\text{ m}^2/\text{m}^3$, are operated at an overhead temperature in the range from 100 to 220°C at pressure of 30 to 200 mbar and a bottom temperature in the range from 180 to 260°C , and the respective pressure difference between column top and column bottom not exceeding 30 mbar .

四、中文發明摘要（發明之名稱：

DMT-PTA方法中之粗酯之蒸餾方法

本發明是關於一種粗對苯二甲酸二甲酯（粗DMT）之製法，此製法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯（p-X）和對甲苯甲酸甲酯（p-TE）予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物之甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種餾分：
 - a) 再循環到氧化程序中之餾分
 - b) 粗對苯二甲酸二甲酯餾分
 - c) 高沸點殘餘餾分

其包括在裝有具表面積為 100 至 $800\text{ m}^2/\text{m}^3$ 之結構填料之蒸餾單元中分離粗酯之步驟，操作條件如下：塔頂溫度在 100 - 220°C 之間，壓力在 30 - 200 毫巴之間，塔底溫度在 180 - 260°C 之間，塔頂與塔底之相對壓力差在 30 毫巴以下。

英文發明摘要（發明之名稱：Process for the distillation of crude ester in the DMT/PTA process）

The invention relates to a process for the preparation of crude dimethyl terephthalate (crude DMT), which essentially comprises the following process steps,

- oxidation of para-xylene (p-X) and methyl para-toluate (p-TE),
- esterification with methanol of the reaction products from the oxidation,
- separation of the resulting so-called crude ester into
 - a) a fraction which is recycled to the oxidation,
 - b) a crude DMT fraction and
 - c) a high-boiling residue fraction,

which comprises separating the crude ester in those distillation units which are equipped with structured packings having a surface area of 100 to $800\text{ m}^2/\text{m}^3$, are operated at an overhead temperature in the range from 100 to 220°C at pressure of 30 to 200 mbar and a bottom temperature in the range from 180 to 260°C , and the respective pressure difference between column top and column bottom not exceeding 30 mbar .

408108

修正

87.12.29

補光

六、申請專利範圍

第 86102780 號「DMT-PTA 方法中之粗酯之蒸餾方法」專利案

公告本

(87 年 12 月 29 日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種粗對苯二甲酸二甲酯(粗 DMT)之製法，此製法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯(p-X)和對甲苯甲酸甲酯(p-TE)予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物之甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種酯分：

- a) 再循環到氧化程序中之酯分
- b) 粗對苯二甲酸二甲酯酯分
- c) 高沸點殘餘酯分

其包括在裝有具表面積為 100 至 $800 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 之結構填料之蒸餾單元中分離粗酯之步驟，操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $180-260^\circ\text{C}$ 之間，塔頂與塔底之相對壓力差在 30 毫巴以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中蒸餾單元之操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $180-245^\circ\text{C}$ 之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項之製法，其中蒸餾單元之操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $190-230^\circ\text{C}$ 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製法，其中塔

408108

修正

87.12.29

補光

六、申請專利範圍

第 86102780 號「DMT-PTA 方法中之粗酯之蒸餾方法」專利案

公告本

(87 年 12 月 29 日 修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種粗對苯二甲酸二甲酯(粗 DMT)之製法，此製法實質上包括以下步驟：

- 將對二甲苯(p-X)和對甲苯甲酸甲酯(p-TE)予以氧化，
- 氧化階段得到之反應產物之甲醇予以酯化，
- 將製得之所謂粗酯分離成如下三種酯分：

- a) 再循環到氧化程序中之酯分
- b) 粗對苯二甲酸二甲酯酯分
- c) 高沸點殘餘酯分

其包括在裝有具表面積為 100 至 $800 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 之結構填料之蒸餾單元中分離粗酯之步驟，操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $180-260^\circ\text{C}$ 之間，塔頂與塔底之相對壓力差在 30 毫巴以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製法，其中蒸餾單元之操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $180-245^\circ\text{C}$ 之間。

3. 如申請專利範圍第 2 項之製法，其中蒸餾單元之操作條件如下：塔頂溫度在 $100-220^\circ\text{C}$ 之間，壓力在 $30-200$ 毫巴之間，塔底溫度在 $190-230^\circ\text{C}$ 之間。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之製法，其中塔

六、申請專利範圍

頂與塔底之相對壓力差不超過20毫巴。

5. 如申請專利範圍第4項之製法，其中塔頂與塔底之相對壓力差不超過15毫巴。
6. 如申請專利範圍第1項之製法，其中粗酯是在一雙蒸餾塔系統中蒸餾。
7. 如申請專利範圍第1項之製法，其中粗酯是在一實質上包含急驟蒸餾室和下游蒸餾塔之系統中蒸餾。
8. 如申請專利範圍第1項之製法，其中使用的結構填料為不銹鋼或其他耐蝕性材料。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中使用的結構填料包括鋁、赫斯蒂洛伊合金(Hastelloy)、鈦、塑膠或陶瓷。
10. 如申請專利範圍第1項之製法，其中使用具有最低液體滯留量之結構填料。
11. 如申請專利範圍第1項之製法，其中使用實質上不含平行取向結構元件之結構填料。
12. 如申請專利範圍第1項之製法，其中使用結構填料具有與沈積物發生反作用之表面。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

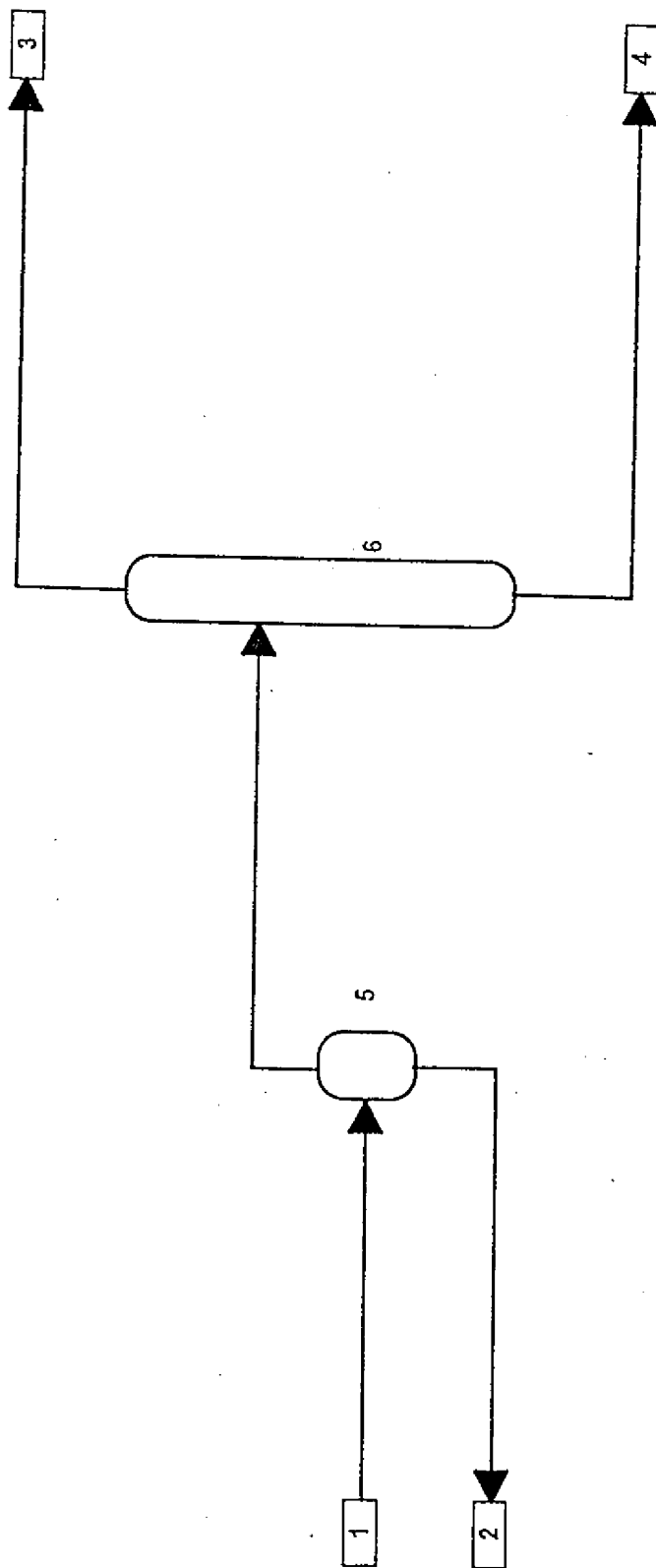
裝

訂

線

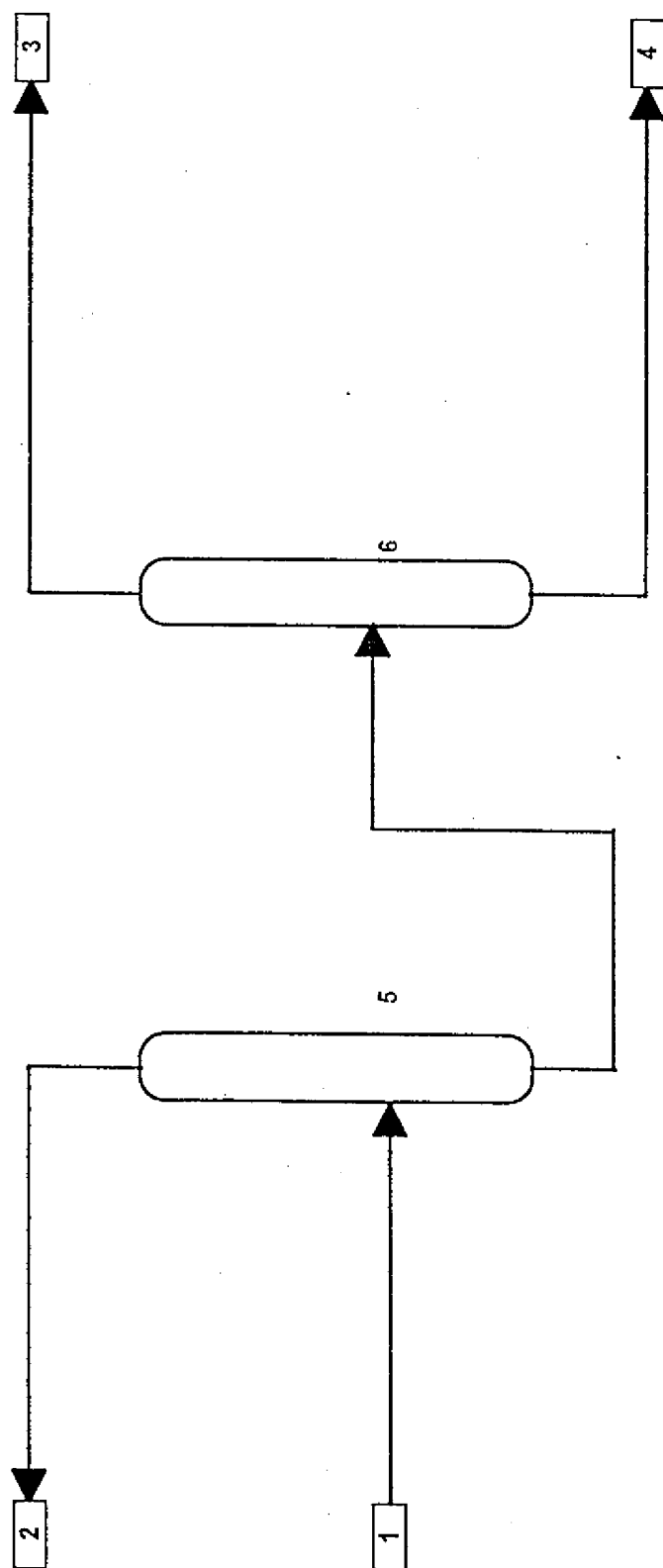
408108

公告本



第1圖

408108



第2圖