

公告本

申請日期	88. 7. 28
案 號	88112787
類 別	W7C673P, W7C51665

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

491836

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	製造對酞酸及/或對酞酸二甲酯之方法
	英 文	"A PROCESS FOR PRODUCING TEREPHTHALIC ACID AND/OR DIMETHYL TEREPHTHALATE"
二、發明 人	姓 名	1. 傑夫瑞 史卡特 貝克 2. 大魏 羅倫斯 史頓
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1. 美國紐澤西州布林頓市曼徹斯特路1號 2. 美國紐澤西州磨特羅倫市塔布魯克路3906號
	姓 名 (名稱)	美商美孚石油公司
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國維吉尼亞州法爾費克斯市格羅斯路3225號
三、申請人	代 表 人 姓 名	丹尼斯 P. 珊蒂妮

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 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	1998年7月28日	09/123,281	☒ 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明係關於整體產製對—二甲苯及不須居間純化對—二甲苯地產製對酞酸和/或對酞酸二甲酯之方法。

對—二甲苯經氧化而製得對酞酸或對酞酸二甲酯，所得者被聚合成聚酯纖維和膜。已經知道產製對酞酸(1,4—苯二羧酸)和對酞酸二甲酯的方法並述於，如：美國專利案第2,833,816號及英國專利案第809,730和727,989號。

三種二甲苯異構物(鄰位、間位和對位)中，因為只有對—二甲苯能夠形成聚合物直鏈，所以只有對—二甲苯適用以產製用以製造聚酯的對酞酸和/或對酞酸二甲酯。直鏈是使得聚酯具有成纖維或成膜性及高抗張強度所必需者。及

對—二甲苯必須幾乎是純淨者，以免在對—二甲苯被氧化成對酞酸時有所不欲的副反應發生。

以前，對—二甲苯基本上製自甲苯之甲基化反應，如：甲苯與甲醇之反應，此述於Chen等人，J.Am.Chem.Soc. 1979,101:6783，及甲苯的自身氧化還原反應，如：述於The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions(催化性烴還原反應化學)，Academic Press, New York 1981, p.72。這樣的方法基本上製造出C₈產物混合物，其中包括對—二甲苯、鄰—二甲苯、間—二甲苯和乙苯。可以藉由如，美國專利案第3,856,871號和Re 31,782中所述之剩餘流體的二甲苯異構反應而由混合的C₈流中回收對—二甲苯。

在對酞酸的產製中，存在於二甲苯進料中的鄰—二甲苯形成一種所不欲的副產物。所存在的任何鄰—二甲苯被氧

五、發明說明 (2)

化成鄰酞酸，繼而被脫水形成酞酸酐，此干擾了對酞酸之產製並損及氧化反應觸媒的壽命。如果用以產製對酞酸的對—二甲苯進料中有乙苯(EB)(另一種C₈)存在，此EB可能會氧化成苯甲酸。間—二甲苯被氧化成異酞酸。這些氧化反應產物比鄰—二甲苯的反應產物更容易自PTA中被分離出來。即使少量會在聚合反應期間內造成製程困難的有機或無機雜質也會影響聚酯品質，並會影響到聚酯產物的顏色、熱和光化學穩定性及長期持久性。用於聚酯產製的前體是經純化的對酞酸(PTA)。此外，以此方式製得的PTA可以醇加以酯化，如：PTA與甲醇之反應得到對酞酸二甲酯，此對酞酸二甲酯亦可用以產製聚酯。

如英國專利案申請案第727,989號中所揭示者，如果初時的對—二甲苯進料並非由純淨的對—二甲苯化合物構成，而是亦含有他種二甲苯異構物和/或非芳族化合物時，必須要進行進料的純化程序。對—二甲苯進料之純化通常是使用物理或化學程序進行，此物理程序如：分餾或結晶(述於，如：美國專利案第3,177,255和3,467,724號)、吸收(述於，如：美國專利案第2,985,589號)，此化學程序如：與甲醛在酸溶液中接觸，使得間—二甲苯以樹脂形式被移除。一個被廣泛使用的方法是UOP's PAREX®法，此由J.J.Jeanneret述於"Handbook of Petroleum Refining Processes(石油精煉手冊)"(R.A.Meyers編輯，McGraw-Hill, NY, 1977)的"UOP Parex Process"中。自C₈芳族混合物中分離對—二甲苯的其他方法述於美國專利案第4,705,909號。傳統的二甲苯

五、發明說明(3)

製法中，有大量花費用以純化製備PTA用的對—二甲苯。

本發明的目的是要藉由儘量減少所不欲氧化反應副產物地改善對酞酸和/或對酞酸二甲酯之製備。本發明的另一目的是要消除用以製備對酞酸和/或對酞酸二甲酯的對—二甲苯之純化步驟的必要性。

根據本發明，提出一種製備對酞酸和/或對酞酸二甲酯的方法，其步驟包含：

(a)使包含甲苯的反應流與包括鄰—二甲苯擴散速率至少50分鐘的晶狀分子篩的第一種觸媒在甲苯自身氧化還原條件下接觸，該第一次接觸製得對—二甲苯產物，和

(b)使(a)的產物與第二種觸媒在氧化條件下接觸，製得對酞酸和/或對酞酸二甲酯。

本發明之方法中，第一個接觸步驟製得中間產物流，其含有對—二甲苯和可忽略或基本上不存在的鄰—二甲苯及可忽略或基本上不存在的乙苯(EB)。此中間產物流中所含的對—二甲苯在與第二種觸媒的第二個接觸時，被氧化成對—酞酸。不須因為純化中間產物流而移除鄰—二甲苯或EB。第二種觸媒是任何能夠將催化對—二甲苯轉變成對酞酸之氧化反應的觸媒，如：重金屬觸媒，如：鈷和/或錳，其可視情況所須地包括用以轉化成對酞酸二甲酯之酯化反應的觸媒。

有利的情況中，省卻花費大的二甲苯分離步驟，第一種接觸的產物流可以直接用於形成純淨對酞酸或對酞酸二甲酯的氧化程序中。

五、發明說明（ 4 ）

觸媒系統

本發明中，可用以產製對—二甲苯的觸媒可以包含具特定鄰—二甲苯擴散速率的晶狀分子篩，如：沸石、ALPO₄系列、SAPO系列或這些的合併物。

可用於本發明的晶狀分子篩包括中等孔洞沸石 ZSM-5 (美國專利案第 3,702,886 號和 Re 29,948)；ZSM-11 (美國專利案第 3,709,979 號)；ZSM-12 (美國專利案第 3,832,449 號)；ZSM-22 (美國專利案第 4,556,477 號)；ZSM-23 (美國專利案第 4,076,842 號)；ZSM-35 (美國專利案第 4,016,245 號)；ZSM-48 (美國專利案第 4,397,827 號)；ZSM-57 (美國專利案第 4,046,685 號) 和 ZSM-58 (美國專利案第 4,417,780 號)。也可以使用矽鋁磷酸鹽 (SAPO 系列)，特別是 SAPO-5 和 SAPO-11 (美國專利案第 4,440,871 號)，及鋁磷酸鹽 (ALPO 系列)，特別是 ALPO₄-5 和 ALPO₄-11 (美國專利案第 4,310,440 號)。中等孔洞沸石的約束指數通常介於 1 和 12 之間 (如：孔洞小於 7 埃的沸石，如：由 5 至小於 7 埃的沸石)。較佳中等孔洞沸石包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35 和 ZSM-22。最佳的是 ZSM-5。

使用 ZSM-5 作為本發明的甲苯轉化觸媒時，其可包含中等或大晶體尺寸。若使用另外的中等孔洞沸石作為甲苯轉化觸媒，欲得到最佳效果，必須要將此觸媒尺寸調整至前述範圍。

晶狀分子篩可以經負載或未經負載形式使用，但以載於矽石上為佳。此外，此觸媒可以藉由矽選擇化程序 (於他

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

處進行的浸泡或多重浸泡程序或於原處進行的修整選擇化程序)或焦化選擇化程序或這些程序之合併，而得到所欲的對—二甲苯擴散速率。

製備載於矽石上的 ZSM-5 的程序述於美國專利案第 4,582,815、5,053,374 和 5,182,242 號。使得 ZSM-5 與矽石黏合劑結合的特別程序包括壓出法。此觸媒可以是如美國專利案第 5,665,325 號中所描述之載於沸石上的沸石。

有多種方法能夠提高沸石觸媒的選擇性。一個這樣的方法是藉由以"選擇化劑"進行的處理來修飾觸媒。例如，如美國專利案第 5,173,461、4,950,835、4,927,979、4,465,886、4,477,583、4,379,761、4,145,315、4,127,616、4,100,215、4,090,981、4,060,568 和 3,698,157 號描述用以使觸媒與含矽的選擇化劑("矽化合物")接觸的特定方法。同樣地，美國專利案第 5,367,099、5,382,737、5,365,004、5,403,800、5,406,015 和 5,476,823 號描述用於觸媒之矽選擇化的方法及這些觸媒於甲苯和乙苯自身氧化還原反應中之使用。

根據一種選擇化法(第一種方法)，多重浸泡法，藉由以在液態載體中以液態有機矽化合物進行一或多種處理而使觸媒具有選擇性，每個處理之後在含氧環境(如：空氣)中鍛燒經處理的材料。更特別地，例如，參考前述步驟(i)-(iii)，此第一個選擇化法另可包含下列額外步驟：

(iv)使步驟(iii)之經鍛燒的壓出物與含有液態載體和至少一種每個分子至少有兩個矽原子之有機矽選擇化劑的液體在足以使得該有機矽選擇化劑摻入壓出物中的條件下接觸。

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (6)

(v)在足以分解該有機矽選擇化劑及自該壓出物中移除該液態載體的條件下，鍛燒步驟(iv)的壓出物；及，視情況選用的

(vi)重覆選擇化步驟(iv)和(v)至少一次。

用於使觸媒具有選擇性的另一方法(第二種方法)，修整選擇化法，包含在足以使得有機矽化合物渣質沉積在ZSM-5上的條件下，使包含氫和芳族物(如：甲苯)或烷烴(如：己烷或癸烷)和有機矽化合物的進料流通過HZSM-5(如：載有ZSM-5的沸石)。

前述第一個用以使沸石具有選擇性的方法中，沸石(如：HZSM-5)以多重浸泡方式處理，此處將此方法稱為多重浸泡法。前述第二個用以使沸石具有選擇性的方法中，沸石(如：HZSM-5)在修整選擇化條件下處理，此處將此方法稱為修整選擇化法。此處所述之用以使沸石具有選擇性的另一方法(第三種方法)包括使得有機化合物在沸石上或沸石中分解，此處將此方法稱為焦化選擇化法。此觸媒可以藉由前述的任何選擇化法或併用之一種以上的選擇化法而具有選擇性。

根據多重浸泡法，沸石(如：HZSM-5)以包含液態載體和至少一種液態有機矽化合物的液態介質處理至少一次(如，至少兩次，如，三次或以上，如，4至6次)。此有機矽化合物可以溶解於液態載體中的溶質形式或在液態載體中之乳化的液滴形式存在。用於本發明之目的，可以瞭解此有機矽化合物溶解或乳化於液態介質中時，一般是液體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

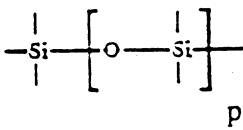
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (7)

(即，液態)。此液態載體可以是水、有機液體或水和有機液體之合併物。特別地，當此液態介質包含有機矽化合物於水中之乳液時，此液態介質也可以包含乳化劑，如：界面活性劑。如前述者，在選擇化處理之前，之後或介於連續選擇化塗覆之間，此沸石可以載於矽石上。

用以使沸石具有選擇性的此有機矽化合物可以是矽酮、矽氧烷或矽烷。此處所定義的矽酮是矽原子彼此藉由氧原子結合的化合物。矽烷的定義是矽原子彼此直接連接的化合物。有機矽化合物預選擇化劑可以是，如：矽酮、矽氧烷、矽烷或它們的混合物。每分子的此有機矽化合物具有的矽原子數至少12個。這些有機矽化合物可以是純淨固體形式，它們可藉由與液態載體介質合併而溶解或轉化成液體形式。作為預選擇劑之用的矽酮、矽氧烷或矽烷化合物的分子量可介於80和20,000之間，以介於約150至10,000的範圍內為佳。

選擇化劑的動態直徑以大於沸石孔洞直徑為佳，以此避免選擇化劑進入沸石孔洞中及沸石內部活化的任何附隨反應。可用以使此沸石具有選擇性的此矽化合物可以由末端封端的甲矽氧基骨架結構構成。此甲矽氧基骨架結構可以是以下面的式子表示的鏈結構：



經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

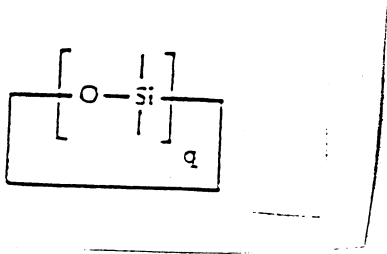
裝

訂

線

五、發明說明 (8)

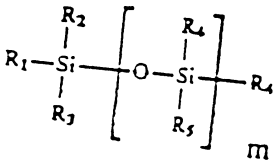
其中，p是1至100，如：1至25，如：1至9。此甲矽氧基骨架結構也可以是下面的式子表示的環狀結構：



其中，q是2至10。矽酮選擇化劑的甲矽氧基骨架也可能是帶有支鏈的結構和組合的鏈/環結構。

封住甲矽氧基骨架之可資利用鍵的烴基可具有1至10個碳原子。這樣的烴基可以是甲基或苯基。

具有直鏈甲矽氧基骨架結構的矽酮化合物的例子包括下列者：

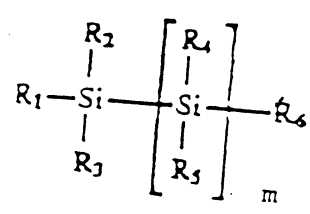


其中，R₁和R₆分別是氫、甲基或苯基；R₂、R₃、R₄和R₅分別是甲基或苯基；m是1至100，如，1至25，如，1至10，如，1至4。較佳情況中，接在各個矽原子上的苯基數不超過一個。此具有直鏈甲矽氧基骨架結構的矽酮化合物的特別的例子包括六甲基二矽氧烷、十甲基四矽氧烷和二苯基四甲基二矽氧烷。具有環狀甲矽氧基骨架結構的矽酮化合物的特別的例子包括八甲基環四矽氧烷和十甲基環五矽

五、發明說明 (9)

氧烷。具有具支鏈甲矽氧基骨架結構的矽酮化合物的特別的例子包括參(三甲基甲矽氧基)苯基矽烷和參(三甲基甲矽氧基)矽烷。

作為本方法之選擇化劑的矽烷化合物可具有與前述矽酮化合物相關構造，其中，矽原子直接彼此連接而非經由氧原子連接。具有鏈骨架結構的矽烷例子包括以下面的式子表示者：



其中，R₁和R₆分別是氫、甲基或苯基；R₂、R₃、R₄和R₅分別是甲基或苯基；m是1至100，如，1至25，如，1至10，如，1至4。此矽烷化合物的一個例子是六甲基二矽烷。

預選擇化矽酮化合物的代表例包括二甲基矽酮、二乙基矽酮、苯基甲基矽酮、甲基氫矽酮、乙基氫矽酮、苯基氫矽酮、甲基乙基矽酮、苯基乙基矽酮、二苯基矽酮、甲基三氟丙基矽酮、乙基三氟丙基矽酮、聚二甲基矽酮、四氯苯基甲基矽酮、四氯苯基乙基矽酮、四氯苯基氫矽酮、四氯苯基苯基矽酮、甲基乙烯基矽酮和乙基乙烯基矽酮。具有預選擇能力的矽酮、矽氧烷或矽烷化合物不一定要是直鏈，可以是環狀，如：六甲基環三矽氧烷、八甲基環四矽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (10)

氧烷、六苯基環三矽氧烷和八苯基環四矽氧烷。這些化合物之混合物亦可以作為預選擇劑，此矽酮可以具有他種官能基。

較佳的有機矽預選擇化劑包括二甲基苯基甲基聚矽氧(如：Dow-550)和苯基甲基聚矽氧烷(如：Dow-710)，在預選擇化劑溶解於有機載體中或在水性載體中乳化時更是如此。Dow-550和Dow-710得自Dow Chemical Co., Midland, MI。

當有機矽預選擇化劑以水溶性化合物存在於水溶液中時，有機矽可以一或多種親水性官能基或部分所取代，這些官能基或部分用以促進有機矽化合物的整體水溶性。這些親水性官能基可以包括一或多種有機胺基，如： $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 、 $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 和 $-\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ 。較佳的水溶性有機矽預選擇化劑是正丙基胺矽烷，其為Huls America之名稱為Hydrosil 2627的市售品。特別的水溶性有機矽化合物(其可用於本觸媒的多重浸泡)是美國專利案第5,371,312號中所稱的胺基矽烷聚合物。如此處所述者，包含界面活性劑之有機矽化合物的水性乳液可以用於本觸媒之浸泡程序。有機矽化合物的穩定的水性乳劑(如：矽酮油)述於美國專利案第5,726,114號。

此第一種觸媒可以一種以上的選擇化法而具有選擇性。特別地，使用本方法之前，晶狀分子篩可以與有機矽化合物接觸，之後在含氧環境中鍛燒。這樣的分子篩前處理方式亦被稱為預選擇化處理。

根據預選擇化法的例子，此觸媒以液態有機矽化合物在

五、發明說明（11）

液態載體中處理一或多次，藉此預選擇化，每次處理之後，經處理的材料在含氧環境（如：氧）鍛燒。

觸媒以一或多次浸泡技巧進行預選擇化處理之後，每次浸泡之後，鍛燒此觸媒以移除載體及將液態有機矽化合物轉化成其固態殘留材料。此處將此固態殘留材料稱為含矽固態材料，認為此材料是其各種結構之矽原子含量均高的聚合物種。但是，此含矽固態材料結構中亦含有碳原子（源自用以浸泡此觸媒的有機矽化合物的有機部分渣質）。

各次浸泡之後，觸媒可以於 0.2°C / 分鐘至 5°C / 分鐘的速率鍛燒至超過 200°C 但低於會對晶狀分子篩之結晶性造成負面影響的溫度。此鍛燒溫度可低於 700°C ，如：介於約 350°C 至 550°C 的範圍內。於鍛燒溫度鍛燒的時間由1至24小時，如：2至6小時。

經浸泡的觸媒可以在惰性或具有氧化力的環境中鍛燒。此惰性環境的例子是氮氣氛。具有氧化力的環境是含氧環境，如：空氣。可以先於惰性環境（如：氮氣氛）中鍛燒，之後於含氧環境（如：空氣或空氣和氮氣之混合物）中鍛燒。應於在實質上沒有水蒸汽的環境中鍛燒，以避免觸媒有所不欲之失控的通以水蒸汽情況。此觸媒在浸泡之後，可以鍛燒一或多次。每次浸泡之後的各次鍛燒不必相同，可以改變鍛燒溫度、升溫速率、環境和時間長短。

沉積在分子篩或經負載的分子篩上之含矽渣質材料的量視多個因素而定，這些因素包括浸泡和鍛燒溫度、有機矽化合物在運送介質中之濃度、觸媒與有機矽化合物接觸之

五、發明說明 (12)

前的乾燥程度、鍛燒所用環境及鍛燒時間長短。不將存在於黏合劑或存在於晶狀分子篩本身中的矽石列入計算，觸媒上的矽的適當量是超過9重量%，如：超過12重量%。

根據此處的修整選擇化法，第一種觸媒可以與進料流(基本上包含氫和芳族化合物(如：甲苯)或烷烴化合物(如：己烷或癸烷))和有機矽化合物在適當的修整選擇化條件接觸。這些條件可以包括溫度為100°C至600°C(如：300至500°C)、壓力為0至2000 psig(如：15至800 psig)、氫/烴(如：甲苯)的莫耳比由0.1至20，如：0.25至10，如1至4，及每小時的重量空間速率(WHSV)是0.1至100小時⁻¹，如0.1至10小時⁻¹。進料中，烴中的甲苯量可佔50重量%至100重量%，如：至少80重量%。他種烴(如：苯、二甲苯和三甲苯)亦可存在於修整選擇化進料中。

修整選擇化進料中有足量氫存在有助於避免觸媒選擇化程序中迅速老化，觸媒上可以有少量的烴沉積。此含碳沉積的結果是：經修整選擇化處理的觸媒之元素分析得知的碳含量比以此處所述的多重浸泡法新製得的觸媒中之碳含量高得多。更特別地，經修整選擇化處理的觸媒可以含有至少2重量%(如：至少4重量%)的碳(由元素分析測得)，以多重浸泡法製得的觸媒的碳含量低於0.5重量%(由元素分析測得)。這些重量百分比是相對於整個觸媒重量(包括晶狀分子篩、黏合劑和視情況使用的組份(如：氫化反應/脫氫反應組份))所得的值。

第一種觸媒也可以進行經控制的焦化處理。此處亦將此

五、發明說明 (13)

經控制的焦化程序稱為焦化選擇化程序。視情況選用的焦化選擇化程序可以包含使觸媒與熱可分解的有機化合物於高於該化合物之分解溫度但低於會對沸石之結晶性造成負面影響之溫度的提高溫度下接觸。此接觸溫度可，如，低於 650°C 。此觸媒可以在反應器或與用以轉化甲苯時不同的他種容器中焦化，之後將焦化的觸媒運送至甲苯轉化反應器中。

可用於此焦化選擇化程序的有機材料含括多種化合物，其例子包括，烴（如：烷烴、環烷烴、烯烴、環烯烴和芳族物）；含氧的有機化合物（如：醇、醛、酯、酮和酚）；及雜環物（如：呋喃、噻吩、吡咯和吡啶）。可利用一併引入的氫來制止焦炭的過度累積。與焦化選擇化技巧有關的其他細節可參考美國專利案第 4,117,026 和 5,476,823 號。用於焦化選擇化程序之有機材料進料中可以有一併引入的有機矽。此有機矽材料可以選自前述用於觸媒之選擇化程序的有機矽化合物。

不願受限於任何特別的理論，依有利於所欲反應和抑制所不欲反應的原則而改變沸石的擴散性質，可以獲致本觸媒之選擇性。

適合作為第一種觸媒的晶狀分子篩組份之特徵在於其獨特的二甲苯擴散性質或二甲苯吸收能力。特別地，已經發現到：第一種觸媒於 120°C 、二甲苯壓力為 4.5 ± 0.8 毫米汞柱時的二甲苯（可以是對—、間—、鄰—或它們的混合物，通常是對—二甲苯，因為此對—二甲苯異構物在最短的

五、發明說明 (14)

時間內達到平衡)的平衡吸收能力至少是1克/100克觸媒，於相同的溫度和壓力下，達到30%二甲苯吸收能力時，鄰—二甲苯吸收時間必須大於50分鐘(以大於200分鐘為佳，大於1200分鐘更佳)，以於適當的甲苯轉化率達到所欲的對—二甲苯選擇程度。此吸收測定可以於熱平衡時以重力測定。

已經發現到：使此沸石對於對—二甲苯的選擇性非常高並儘量降低對於鄰—二甲苯之選擇性須要相當長的時間，以高至或超過1200分鐘才會吸收二甲苯總吸收量之30%的鄰—二甲苯為佳。就這些材料而言，測定較低吸收量(如：吸收力的5%、10%或20%)的吸收時間，之後以下列倍數因子F估計30%吸收時間比較方便：

吸收能力百分比	$t_{0.3} = F * t_{0.05}$ 用以估計30%吸收時間($t_{0.3}$)的因子 F
5	36
10	9
20	2.25

或者，可以使用下列關係式由低於30%二甲苯吸收量計算 $t_{0.3}$ ：

$$t_{0.3} = t_{0.x}(0.3/0.x)^2$$

其中，

$t_{0.3}$ = 吸收量為30%二甲苯總吸收量的吸收時間

$t_{0.x}$ = 吸收量為x%二甲苯總吸收量的吸收時間

0.x = 鄰—二甲苯相對於二甲苯總吸收量之比例

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝 · 訂 · 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (15)

根據本發明，觸媒的晶狀分子篩組份將甲苯轉化成鄰—二甲苯的 $t_{0.3}$ 值(分鐘)超過 50，如：超過 200，如：超過 1200 分鐘。

甲苯的自身氧化還原反應

第一種觸媒可以與甲苯進料在實施自身氧化還原反應的條件下接觸。用以達成高對—二甲苯選擇率及可被接受的甲苯轉化程度的有效條件包括反應器入口溫度由 200°C (392°F) 至 550°C (1022°F)，以 312°C (600°F) 至 532°C (1000°F) 為佳；壓力由大氣壓至 5000 psig，以 20 至 1000 psig 為佳；WHSV 由 0.1 至 20，以 0.5 至 10 為佳；氫氣/煙莫耳比由 0 至 20，以 0 至 10 為佳。此方法可於連續流體、分批或流化床操作。

觸媒另可經修飾以降低所不欲的副產物(特別是乙苯)量，所用的方法是：在觸媒中加上氫化反應/脫氫反應功能，如：添加金屬化合物，如：鉑或週期表第 4 至 13 族的其他種金屬(如：鉑、鈀、銀、金、銅、鋅、鎳、鎂、鈷、鉚、銻、鈦、錳、銻、鎢、鉻、鉍、銻、鐵、鎢和它們的混合物(併用物))。此金屬可以藉陽離子交換或利用已知方法以 0.01% 至 10% (基本上是 0.05% 至 10%) 浸泡的方式添加。

甲苯於經選擇化處理的觸媒上之自身氧化還原反應製得高純度對和間—二甲苯產物。在甲苯轉化率高至 27% 時，二甲苯產物中幾乎沒有鄰—二甲苯存在。所製得之不含鄰—二甲苯的 C_8 流體經摻合以減少鄰—二甲苯，或者使得流體通過鄰—二甲苯分流器，以製得用於經純化的對酞酸單

五、發明說明 (16)

元中之C₈流體。此二甲苯產物以基本上不含有鄰—二甲苯或含有可忽略量的鄰—二甲苯為佳。所謂的可忽略是指低於0.2%，以低於0.1%為佳，低於0.05%為更佳。已經知道這樣的二甲苯產物可以直接引至對酞酸產製步驟中而不須進行居間的純化程序。

對酞酸之產製

商業上使用數種方法來產製對酞酸。其中之一是Amoco法，述於，如：美國專利案第2,833,816號中。此方法包含對—二甲苯的液相空氣氧化反應，此處使用在醋酸溶液的多價(重)金屬(特別是鈷和錳)作為觸媒，以溴作為自由基的可更新來源。回收對酞酸產物晶體，所用的方式如：離心，及使晶體溶解於與氫化反應(如：載於碳載體上的貴金屬)接觸的水中，藉此加以純化，及再度回收晶體。使用金屬觸媒(如：鋅、鉬、銻和錫)及大量過量的甲醇，利用對酞酸的液態酯化反應可製得對酞酸二甲酯。

另一方法中，使用四個步驟，交替進行的氧化反應及酯化反應製得對酞酸，此述於，如：英國專利案第727,989和809,730號。首先，在重金屬觸媒(如：鈷、錳或二者之混合物)存在的情況下，呈液相的對—二甲苯以含氧氣體加以氧化，製得對—二甲苯酸(PTA)，此PTA以甲醇加以酯化而製得對—甲苯酸甲酯(MPT)。MPT與相同觸媒和氧分子的第二個氧化反應在液相中製得對酞酸一甲酯，所得者被酯化成對酞酸二甲酯。

對酞酸和對酞酸二甲酯均藉由與二醇(如：乙二醇或丁

五、發明說明 (17)

二醇)之反應而產製對酞酸乙二酯(PET)或他種聚酯。

以下列非限制性實例說明本發明。

實例

對於含有ZSM-5的壓出物(65%沸石/35%矽石)進行多重矽石選擇化處理而製得觸媒。觸媒的選擇化處理方式是：使用填孔技巧，使觸媒與7.8%溶解於癸烷中的有機矽酮流體(Dow-550, Dow Chemical Co., Midland, MI)接觸四次，再與2%有機矽酮流體接觸兩次，之後於氮/空氣中混合鍛燒。

觸媒的評估方式是：2克壓出物與砂以填充材料形式混合，添入外徑3/8英吋的反應管中。之後於氮氣下將此觸媒加熱至反應溫度，同時，將混合的氮/甲苯進料引至其中。樣品以連線作業的氣相層析儀(GC)分析。操作條件和產率示於下面的附表1。

(請先閱讀背面之注意事項再
寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (18)

附表 1

溫度(°F)	734	752	769	787	805
壓力(Psig)	275	275	275	275	275
WHSV	3	3	3	3	3
H ₂ /HC	1	1	1	1	1
<u>產率(重量%)</u>					
C ₅	0.36	0.51	0.75	1.02	1.47
苯	6.79	7.81	9.64	11.86	13.71
乙苯	0.10	0.16	0.22	0.31	0.39
對-二甲苯	7.60	9.37	9.94	10.64	10.76
間-二甲苯*	-	0.09	0.13	0.17	0.22
鄰-二甲苯*	-	-	-	-	-
C ₉₊	0.20	0.26	0.27	0.32	0.37
對位選擇率	{100}	99.07	98.70	98.43	98.04
對位純度	98.7	97.40	96.59	95.68	94.63
甲苯轉化率	15.1	18.28	21.02	24.42	27.02

*目前的氣相層析技巧無法得知確實濃度，估計其值低於100ppm。

選擇最適合的甲苯轉化率，選用的產物中，幾乎所有的C₈餾份全為對—二甲苯。此流體可直接(不須以結晶或吸收法來純化此對—二甲苯)用於經純化的對酞酸(PTA)單元中以用於氧化反應及後續的酯化反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：製造對酞酸及/或對酞酸二甲酯之方法）

一種製造對酞酸及/或對酞酸二甲酯之方法，包括使含甲苯的反應流與第一種觸媒在甲苯自身氧化還原條件下接觸，以製得含可忽略鄰—二甲苯的對—二甲苯產物流。此第一種觸媒包括鄰—二甲苯擴散速率至少50分鐘的晶狀分子篩。此第一種觸媒可以藉由以矽化合物或碳化合物加以選擇化而改質。此中間產物流，不須進行對—二甲苯的純化處理，被氧化成對酞酸或對酞酸二甲酯。

相關之美國專利申請案第09/123,281號係於1998年7月28日提出申請。

（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：“A PROCESS FOR PRODUCING TEREPHTHALIC ACID AND/OR DIMETHYL TEREPHTHALATE”）

A process for producing terephthalic acid and/or dimethyl terephthalate includes contacting a toluene-containing reaction stream with a first catalyst under toluene disproportionation conditions to produce an intermediate product stream of para-xylene with negligible ortho-xylene. The first catalyst includes a crystalline molecular sieve which has an ortho-xylene diffusion rate of at least 50 minutes. The first catalyst can be modified by selectivation with a silicon compound or carbon compound. The intermediate product stream, without need for para-xylene purification, is oxidized to terephthalic acid or dimethyl terephthalate.

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種製備對酞酸或對酞酸二甲酯的方法，其步驟包含：
 - (a)使包含甲苯的反應流與包括鄰—二甲苯擴散速率至少50分鐘的晶狀分子篩的第一種觸媒在甲苯自身氧化還原條件下接觸，該第一次接觸製得對—二甲苯產物，和
 - (b)使(a)的產物與第二種觸媒在氧化條件下接觸，製得對酞酸和/或對酞酸二甲酯。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，第一種觸媒包含中等孔洞沸石、SAPO、ALPO₄或它們的混合物。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中，中等孔洞沸石的約束指數通常介於1和12之間。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，甲苯自身氧化還原反應條件包含溫度由600°F至1000°F、壓由20至1000psig，WHSV由0.5至20，及氫/煙的莫耳比由0至10。
5. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，第一種觸媒以暴於矽化合物或碳化合物的方式修飾。
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中，此修飾是以浸泡或多次浸泡方式於他處進行的矽選擇化處理、於原處進行的矽修整選擇化處理、碳選擇化處理或它們的合併處理。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，接觸步驟(b)包含液相氧化反應。
8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，步驟(a)的對—

(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

二甲苯產物含有可忽略的鄰—二甲苯，並在未進行居中的純化程序的情況下直接用於步驟(b)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線