

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 67/39

C07C 51/265

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99810145.1

[43] 公开日 2001 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 1319084A

[22] 申请日 1999.7.20 [21] 申请号 99810145.1

[30] 优先权

[32] 1998.7.28 [33] US [31] 09/123,281

[86] 国际申请 PCT/US99/16491 1999.7.20

[87] 国际公布 WO00/06530 英 2000.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2001.2.26

[71] 申请人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 J·S·贝克 D·L·斯特恩

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的制
备方法

[57] 摘要

对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的制备方法,其包括在甲苯歧化条件下,将含甲苯反应物流与第一催化剂接触,以便制造一种可忽略邻二甲苯的对二甲苯中间产物流。该第一催化剂包括一种晶体分子筛,其具有至少 50 分钟的邻二甲苯扩散速率。可通过用硅化合物或碳化合物赋予选择性对该第一催化剂改性。无需提纯对二甲苯,将中间产物流氧化成对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯。

知识产权出版社出版

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的制法，包括：

(a) 使含甲苯的反应物流与第一催化剂在甲苯歧化条件下接触，其中该第一催化剂包括一种晶体分子筛，该筛具有大于 50 分钟的邻二甲苯扩散时间，所述第一接触制成对二甲苯产物，并且

(b) 让步骤(a)的产物与第二催化剂在氧化条件下接触，制造对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯。

2. 权利要求 1 的方法，其中该第一催化剂包含中孔沸石、SAPO、ALPO₄或者它们的混合物。

3. 权利要求 2 的方法，其中该中孔沸石具有 1-12 范围的约束指数。

4. 权利要求 1 的方法，其中该甲苯歧化条件包括温度 600°F-1000°F，压力 20-1000 psi，WHSV 为 0.5-20，并且氢/烃的摩尔比为 0-10。

5. 权利要求 1 的方法，其中通过暴露在硅化合物或碳化合物中，对该第一催化剂进行改性。

6. 权利要求 5 的方法，其中，该改性为经过浸渍或多重浸渍的非原位硅赋予选择性、原位硅平整法赋予选择性、碳赋予选择性或者它们的结合。

7. 权利要求 1 的方法，其中接触步骤(b)包括液相氧化。

8. 权利要求 1 的方法，其中，步骤(a)的对二甲苯产物含可忽略的邻二甲苯，并且不需要中间产物提纯，可直接进料到步骤(b)。

说 明 书

对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的制备方法

本发明涉及无需中间产物提纯对二甲苯，使对二甲苯与对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯联合制造的方法。

把对二甲苯氧化，制造对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯，它们可聚合生产聚酯纤维和薄膜。对苯二甲酸（1,4-苯二羧酸）和对苯二甲酸二甲酯的制法是众所周知的，并且在例如，美国专利 U.S. 2833816 和英国专利 809730 和 727989 中已有描述。

在间位、邻位和对位这三种二甲苯的异构体中，只有对二甲苯适于制造用于聚酯生产的对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯，原因是对二甲苯具有形成直链聚合物的能力。直链是使聚酯获得成纤维或成薄膜特性以及获得高抗张强度所必需的。

当把对二甲苯氧化成对苯二甲酸时，对二甲苯必须基本上纯净，以避免有害的副反应。

对二甲苯一般通过甲苯的甲基化制造，例如按照 Chen 等人在“美国化学会志 (*J. Am. Chem. Soc.*)” 1979, 101:6783 一般描述的通过让甲苯与甲醇反应，或者通过甲苯的歧化制成，例如按照 Pines 在“催化烃转化化学机理 (*The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*)”，Academic Press, New York 1981, P. 72. 中所一般描述的。这些方法一般制备包括对二甲苯、邻二甲苯、间二甲苯和乙苯的 C₈ 产物的混合物。可从混合的 C₈ 流中回收对二甲苯，随后进行其余物流的二甲苯异构化，例如在美国专利 US 3856871 号和 Re31782 中有所描述。

在对苯二甲酸生产中，二甲苯进料中存在的邻二甲苯导致一种有害的副产物。所存在的任何邻二甲苯将被氧化成邻苯二甲酸并随后脱水生成邻苯二甲酸酐，干扰对苯二甲酸生产并影响氧化催化剂的寿命。如果在生产对苯二甲酸所用的对二甲苯进料中存在乙苯 (EB) (另一 C₈

产物), EB 可被氧化成苯甲酸, 间二甲苯被氧化成间苯二酸。这些氧化产物从 PTA 中分离比从邻二甲苯的氧化产物中分离更容易。聚酯的质量甚至受少量有机或无机杂质的影响, 这些杂质在聚合期间造成加工困难并影响该聚酯产品的颜色、热和光化学稳定性, 以及长期耐用性。聚酯生产的前体是纯化的对苯二甲酸(PTA)。另外, 可用醇酯化这样制造的 PTA, 例如让 PTA 与甲醇反应, 制取对苯二甲酸二甲酯, 它也可以用于聚酯生产中。

如所公开的, 例如在英国专利说明书第 727989 中所公开的, 如果起始的对二甲苯进料不是由纯对二甲苯化合物组成, 而且还含有其它二甲苯的异构体和/或非芳香化合物, 就需要提纯该进料。该对二甲苯进料的提纯一般用物理方法例如, 象在 US 3177255 和 US 3467724 中描述的分馏或者结晶法, 在 US 2985589 中描述的吸收法, 或者化学方法, 象用甲醛的酸溶液接触, 它把间二甲苯作为一种树脂除去。广泛使用的一种方法是 UOP's PAREX® 法, 在《石油精练加工手册》(*Handbook of Petroleum Refining Processes*), R. A. Meyers 主编, McGraw-Hill, NY, 1997 中, J. J. Jeanneret 在 "UOP Parex Process" 一文中描述了该方法。从 C₈ 芳香混合物中分离对二甲苯的其它方法描述于 US 4705909 中。在常规二甲苯生产中, 提纯供 PTA 制造用的对二甲苯占用大量投资。

本发明的目的是把有害的氧化副产物降到最小, 从而改进对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯生产。本发明的另一个目的是, 消除对二甲苯所需的提纯加工, 对二甲苯将用于对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的生产。

按照本发明, 提供对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯的制备方法, 其步骤包括:

(a) 在甲苯歧化条件下, 将含甲苯反应物流与第一催化剂接触, 其中该第一催化剂包括一种晶体分子筛, 该筛具有大于 50 分钟的邻二甲苯扩散时间, 所述第一接触制成对二甲苯产物, 并且

(b) 让步骤(a)的产物与第二催化剂在氧化条件下接触, 制造对苯

二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯。

在本发明方法中，第一接触步骤制成一种中间产物流，其含对二甲苯，而可忽略或者基本上无邻二甲苯并且可忽略或者基本上无乙苯(EB)。在与第二催化剂的第二接触中，将含对二甲苯的中间产物流氧化成对苯二甲酸。无需为了除去邻二甲苯或乙苯而提纯中间产物流。第二催化剂是将对二甲苯催化氧化成对苯二甲酸的任何催化剂，例如重金属催化剂如钴和/或锰，并且其可任意地包括酯化成对苯二甲酸二甲酯所用的催化剂。

有利的是，成本高的二甲苯分离步骤得以免除，并且第一接触的产物流可直接与获得纯对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的氧化工艺合并。

催化剂体系

本发明中用于对二甲苯制造的催化剂可包含晶体分子筛，该分子筛具有规定的邻二甲苯扩散速率，例如沸石、 ALPO_4 's、SAPO's 或者它们的混合物。

用于本发明的晶体分子筛的实例包括中等孔尺寸的沸石 ZSM-5 (US 3702886 和 Re 29948); ZSM-11 (US 3709979); ZSM-12 (US 3832449); ZSM-22 (US 4556477); ZSM-23 (US 4076842); ZSM-35 (US 4016245); ZSM-48 (US 4397827); ZSM-57 (US 4046685) 和 ZSM-58 (US 4417780)。也很有用的是磷酸硅铝(SAPO's)，尤其是 SAPO-5 和 SAPO-11 (US 4440871) 以及磷酸铝(ALPO_4 's)，尤其是 ALPO_4 -5 和 ALPO_4 -11 (US 4310440)。中等孔尺寸的沸石通常具有约 1-12 范围内的约束指数(Constraint Index) (例如孔尺寸小于 7 埃的沸石，如 5-小于 7 埃的沸石)。优选的中等孔沸石包括 ZSM-5、ZSM-11、ZSM-12、ZSM-35 和 MCM-22，最优选 ZSM-5。

当 ZSM-5 用作本发明甲苯转化的催化剂时，它可含中等或大的晶体尺寸。如果另一中间孔尺寸沸石用作甲苯转化的催化剂，为了最佳性能表现，可能需要按上述那些调节晶体尺寸。

可按结合或未结合形式使用晶体分子筛，但是优选与硅石结合的

方式。另外，该催化剂可为非原位浸渍或多重浸渍方法或者原位平整法(trim)赋予选择性方法的赋予选择性的硅，或者赋予选择性的焦碳，或者它们的结合，以便获得所需的邻二甲苯扩散速率。

在美国专利 US 4582815、5053374 和 5182242 中描述了结合硅石的 ZSM-5 的制备步骤。把 ZSM-5 与硅石粘合剂结合的具体步骤涉及挤出方法。该催化剂可如 US 5665325 中描述的那样为沸石结合沸石。

有各种方法增加沸石催化剂的选择性。方法之一是，通过用“赋予选择性试剂(selectivating agent)”处理而使该催化剂改性。例如 US 5173461、4950835、4927979、4465886、4477583、4379761、4145315、4127616、4100215、4090981、4060568 和 3698157 所公开的具体方法，使催化剂与含硅赋予选择性试剂(“硅化合物”)接触。另外，美国专利 US 5367099、5382737、5365004、5403800、5406015 和 5476823 公开了催化剂的硅赋予选择性方法以及在甲苯和乙苯歧化中这些催化剂的应用。

按照给予选择性的方法之一(第一方法)，多重浸渍法，用处在液态载体中的液态有机硅化合物进行一次或多次处理，使该催化剂具有选择性。每次处理后，接着将处理的材料在含氧气氛例如空气中煅烧。尤其是，例如，经参照上述步骤(i)-(iii)，该第一选择性方法可涉及以下附加步骤：

(iv) 在足以将所述有机硅赋予选择性试剂合并到该挤出物中的条件下，将煅烧过的步骤(iii)挤出物与含液态载体及至少一种有机硅赋予选择性试剂的液体接触，该有机硅赋予选择性试剂每摩尔有至少两个硅原子。

(v) 在足以将所述有机硅赋予选择性试剂分解并足以从所述挤出物中除去任何所述液态载体残留物的条件下，煅烧步骤(iv)的挤出物；并且任意地，

(vi) 重复赋予选择性的步骤(iv)和(v)至少一次。

赋予催化剂选择性的另一种方法(第二方法)，平整法赋予选择性法(trim-selectivation)，涉及在足以将有机硅化合物的残留物沉积

到该 ZSM-5 上的条件下，将含氢和芳香化合物(例如，甲苯)或链烷烃(例如，己烷或者癸烷)以及有机硅化合物的进料流流过 HZSM-5，例如，硅石结合的 ZSM-5。

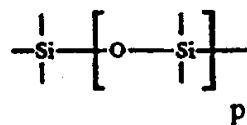
上述赋予沸石选择性的第一种方法，其中该沸石，例如 HZSM-5，用多重浸渍处理，在此称为多重浸渍方法。上述赋予沸石选择性的第二种方法，其中该沸石，例如 HZSM-5，在平整法赋予选择性法条件下处理，在此称为平整法赋予选择性法。本文所述赋予沸石选择性的另一种方法(第三种方法)，其包括分解沸石上和沸石内的有机化合物，在此称为焦化赋予选择性方法。可用上述赋予选择性方法的任何一种或者合并使用一种以上赋予选择性方法将本发明的催化剂赋予选择性。

按照多重浸渍法，沸石，例如 HZSM-5，用含液态载体和至少一种液态有机硅化合物的液态介质处理至少一次，例如至少两次，例如三次或更多次，例如 4 至 6 次。该有机硅化合物可以溶于该液态载体中的溶质形式或者以该液态载体中的乳化小滴形式存在。对于本发明所公开的发明目的，应当明白，当在液态介质中溶解或者乳化时，常规固体有机硅化合物将被看作是一种液体(即，是液态的)。该液体载体可以是水、有机液体或者水和有机液体的混合物。特别是当该液体介质含有该有机硅化合物的水乳液时，该液体介质还可包含一种乳化剂，例如表面活性剂。如上述，该沸石可在赋予选择性之前、之后或者在继赋予选择性涂层之间结合硅石。

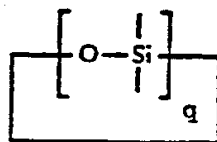
用来给该沸石赋予选择性的有机硅化合物可以是(聚)硅氧烷、硅氧烷或者硅烷。(聚)硅氧烷在此定义为其中硅原子经过氧原子相互键合的那些化合物。硅烷在此定义为其中硅原子直接相互键合的那些化合物。有机硅化合物预赋予选择性试剂可以是，例如(聚)硅氧烷、硅氧烷、硅烷或者它们的混合物。这些有机硅化合物每分子有至少 2 个硅原子。这些有机硅化合物在纯态时可为固体，只要它们在与液态载体介质结合时是可溶的或者可转变为液态形式的。用作预赋予选择性试剂的(聚)硅氧烷、硅氧烷或硅烷化合物的分子量可介于 80-20000

之间，并且优选在约 150-10000 的范围。

为了避免赋予选择性试剂进入沸石孔，并且避免任何伴随物降低沸石的内部活性，优选赋予选择性试剂的动力学直径大于沸石的孔直径。可用来使本发明沸石有选择性的(聚)硅氧烷化合物，其可认为是以端基封端的甲硅烷氧基骨架结构所构成。该甲硅烷氧基骨架结构可为下式代表的链状结构：



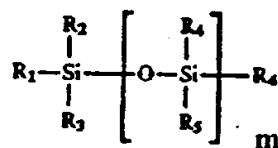
其中 p 为 1-100，例如 1-25，例如 1-9。该甲硅烷氧基骨架结构还可为下式代表的环状结构：



其中 q 为 2-10。该(聚)硅氧烷赋予选择性试剂的甲硅烷氧基主链还可为支链结构以及链/环结构的组合。

对甲硅烷氧基骨架已有的键封端的烃基可具有 1-10 个碳原子。这类烃基的实例是甲基和苯基。

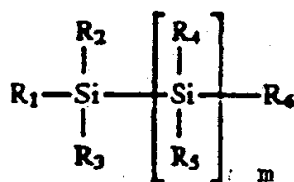
具有链状甲硅烷氧基骨架结构的(聚)硅氧烷化合物的实例包括如下式的那些：



其中， R_1 和 R_6 独立地为氢、甲基或苯基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地为甲基或苯基；并且 m 为 1-100，例如 1-25，例如 1-10，例如 1-4。优选，键联到每个硅原子的苯基不多于一个。这种具有链状甲硅烷氧基骨架结构的(聚)硅氧烷化合物的具体实例包括：六甲基二硅氧烷、十甲基四硅氧烷和二苯基四甲基二硅氧烷。具有环状甲硅烷氧基骨架结构的(聚)硅氧烷化合物的具体实例包括：八甲基环四硅氧烷和十甲基

环五硅氧烷。具有分支的甲硅烷氧基骨架结构的(聚)硅氧烷化合物的具体实例是：三-(三甲基甲硅烷氧基)-苯基硅烷和三-(三甲基甲硅烷氧基)-硅烷。

用作本发明方法中赋予选择性试剂的硅烷化合物可具有相应于上述(聚)硅氧烷化合物的结构，其中硅原子直接相互键联而不是经过氧原子。具有链状骨架结构的硅烷的实例包括如下式的那些：



其中， R_1 和 R_6 独立地为氢、甲基或苯基； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 独立地为甲基或苯基；并且 m 为 1-100，例如 1-25，例如 1-10，例如 1-4。这种硅烷化合物的一个实例是：六甲基二硅烷。

代表性预赋予选择性的(聚)硅氧烷化合物包括：二甲基(聚)硅氧烷、二乙基(聚)硅氧烷、苯基甲基(聚)硅氧烷、甲基氢(聚)硅氧烷、乙基氢(聚)硅氧烷、苯基氢(聚)硅氧烷、甲基乙基(聚)硅氧烷、苯基乙基(聚)硅氧烷、二苯基(聚)硅氧烷、甲基三氟丙基(聚)硅氧烷、乙基三氟丙基(聚)硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、四氯苯基甲基(聚)硅氧烷、四氯苯基乙基(聚)硅氧烷、四氯苯基氢(聚)硅氧烷、四氯苯基苯基(聚)硅氧烷、甲基乙烯基(聚)硅氧烷、和乙基乙烯基(聚)硅氧烷。预赋予选择性的(聚)硅氧烷、硅氧烷或者硅烷化合物无需是线性的，而可以是环状的，例如，六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、六苯基环三硅氧烷和八苯基环四硅氧烷。这些化合物的混合物也可用作预赋予选择性试剂，如可以是带其它官能团的(聚)硅氧烷。

尤其当该预赋予选择性试剂溶解在有机载体中或在水性载体中乳化时，优选的有机硅预赋予选择性试剂包括，二甲基苯基甲基聚硅氧烷(例如 Dow-550)和苯基甲基聚硅氧烷(例如 Dow-710)。Dow-550 和 Dow-710 可从 Dow Chemical Co., Midland, MI. 获得。

当有机硅预赋予选择性试剂以水溶液中的水溶性化合物形式存在时，该有机硅可用一个或多个亲水官能团或部分取代，它们的作用是

促进该有机硅化合物的总水溶性。这些亲水性官能团可包括一种或多种有机胺基团，例如 $-N(CH_3)_3$ 、 $-N(C_2H_5)_3$ 和 $-N(C_3H_7)_3$ 。一种优选的水溶性有机硅预赋予选择性试剂是正丙胺硅烷，可从 Huls America 以 Hydrosil 2627 得到。具体的水溶性有机硅化合物，其可用于本发明催化剂的多重浸渍，在 US 5371312 中称为氨基硅烷聚合物。如上所述，含表面活性剂的有机硅化合物水乳液可用于本发明催化剂的浸渍。在 US 5726114 中描述了有机硅化合物的稳定水乳液（例如硅油）。

可用一种以上的赋予选择性方法使第一催化剂具有选择性。尤其是，在用于本发明方法之前，可将晶体分子筛先与有机硅化合物接触，接着在含氧气氛中煅烧。分子筛的这种预处理在本文中还可称之为预赋予选择性处理。

按照预选择性方法的一个实例，该催化剂通过用液态载体中的液态有机硅化合物单一或多重处理而预赋予选择性，紧接每次处理之后，在含氧气氛例如空气中煅烧所处理的材料。

当通过单一或多重浸渍技术使该催化剂被预赋予选择性时，在每次浸渍后煅烧该催化剂，以便除去载体并将液体有机硅化合物转变为其固体残留物。在此，该固体残留物称之为含硅固体材料，该材料据信是其各种结构中具有高硅原子含量的一类聚合物。但是，该含硅固体残留物在其结构中还可包含碳原子，其源自用于浸渍催化剂的有机硅化合物的有机部分的残余。

紧随每次浸渍之后，可以 $0.2^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 到 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率将温度提高到大于 200°C 但低于对晶体分子筛的结晶度产生不利影响的温度，煅烧该催化剂。该煅烧温度可低于 700°C ，例如，在约 350°C – 550°C 范围。在煅烧温度持续煅烧的时间可为 1–24 小时，例如 2–6 小时。

可在惰性或氧化气氛中煅烧浸渍的催化剂。这种惰性气氛的一个实例是氮即 N_2 气氛。氧化气氛的一个实例是含氧气氛。例如空气。煅烧可最初在惰性气体例如 N_2 气氛中发生，随后在含氧气氛中例如空气或空气和 N_2 的混合气中煅烧。煅烧应当在气氛中基本上无水蒸汽的条件下进行，以避免不可取的失控的催化剂蒸汽。在每次浸渍之后，该

催化剂可煅烧一次或多于一次。随每次浸渍后的各种煅烧不必相同，而且可对煅烧的温度、升温速率、气氛和持续时间而改变。

沉积在分子筛或结合分子筛上的含硅残留物，其量取决于许多因素，包括浸渍和煅烧步骤的温度、在载体介质中有机硅化合物的浓度、催化剂在与有机硅化合物接触之前已被干燥的程度、煅烧所用的气氛以及煅烧持续的时间。不计在该粘合剂中或在该晶体分子筛本身中的硅石百分数，催化剂上硅的适当量大于 9 重量%(wt.%)，例如大于 12 wt.%。

按照本文所述的平整法赋予选择性法，在合适的平整法赋予选择性条件下，可将第一催化剂与进料流接触，一般包括氢和芳香化合物（例如甲苯）或者链烷烃化合物（例如己烷或癸烷）与有机硅化合物接触。这些条件可包括温度范围 $100^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ ，例如， $300^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ ，压力范围 $0 - 2000 \text{ psig}$ ，例如 $15 - 800 \text{ psig}$ ，氢对烃（例如甲苯）的摩尔比 $0.1 - 20$ ，例如 $0.25 - 10$ ，例如 $1 - 4$ ，以及重时空速 (WHSV) $0.1 - 100 \text{ 小时}^{-1}$ ，例如 $0.1 - 10 \text{ 小时}^{-1}$ 。在进料中甲苯可含 50 重量% - 100 重量%，例如至少 80 重量%的烃。平整法赋予选择性的方法的进料中也可含其它烃，例如苯、二甲苯和三甲苯。

在赋予选择性过程中，平整法赋予选择性进料中存在足够量的氢有助于防止该催化剂的快速老化，在该催化剂上可形成少量的碳质沉积。该碳质沉积的后果是，对平整法赋予选择性的催化剂的元素分析可显示碳含量显著大于新制催化剂的碳含量，该新制催化剂用本文所述的多重浸渍法制备。经元素分析，该平整法赋予选择性的催化剂尤其可含至少 2 重量%，例如至少 4 重量%的碳，而经多重浸渍法制备的催化剂按元素分析测定可含低于 0.5 重量%的碳。这些重量百分数是基于全部催化剂（包括晶体分子筛、粘合剂和任选组分例如加氢/脱氢组分）的重量表示的。

第一催化剂还可进行受控焦化。本文中该受控焦化步骤也称为焦化赋予选择性法。此任选的焦化赋予选择性法可包括在超过所述化合物分解温度但低于对沸石结晶度产生不利影响的温度的高温下，使催

化剂与可热分解的有机化合物接触。该接触温度可为，例如低于 650°C。该催化剂可在与甲苯转化所用不同的反应器或其它容器中进行焦化，随后输送该焦化催化剂到甲苯转化反应器中。

可用于该焦化赋予选择性法的有机材料包括许多种化合物，举例而言包括：烃类如链烷烃、环烷烃、烯烃、环烯烃和芳香烃；含氧有机化合物，例如醇、醛、醚、酮和酚；以及杂环类如呋喃、噻吩、吡咯和吡啶。共进料的氢可用来阻止过度形成焦碳。在美国专利 US 4117026 和 US 5476823 中提供了有关焦化赋予选择性的技术的更多细节。任选地，可将一种有机硅共进料与焦化赋予选择性所用有机物原料包括在一起。该有机硅材料可选自上述用于催化剂赋予选择性的有机硅化合物。

虽然不想受任何具体理论的约束，但是有可能通过改变沸石的扩散性能，获得本发明催化剂的选择性，其促进需要的反应而抑制不需要的反应。

适于用作第一催化剂的催化剂晶体分子筛组分可由不同的二甲苯扩散性能或二甲苯吸附性能予以表征。特别是，已经发现，为了在适当的甲苯转化率时，获得所需水平的对二甲苯选择性，第一催化剂应当对可为对、间、邻位二甲苯或者它们的混合物，常见为对二甲苯，具有均衡吸附容量，原因是该异构体达到平衡的时间最短；在 120°C 以及 4.5±0.8 毫米汞柱二甲苯压力下，要求测得每 100 克沸石至少 1 克，而就二甲苯吸附容量的 30%而言，邻二甲苯吸附时间大于 50，优选大于 200，更优选大于 1200（在相同的温度和压力条件下）。可在热平衡下用重力法进行吸附测量。

已经发现，沸石的对二甲苯选择性非常高，同时邻二甲苯因需要非常长的时间而达最低，该时间优选多达并超过 1200 分钟，以便以占全部二甲苯吸附容量 30%的量吸附邻二甲苯。对于这些材料，可能更方便的做法是：测量更低程度吸附的吸附时间，例如容量的 5%、10% 或 20%，然后，通过采用以下放大因子 F，估计出 30%吸附的时间，以 5%吸附为例对其说明为：

$$t_{0.3} = F \cdot t_{0.05}$$

吸附容量的百分数	因子 F 估算 30% 吸附的时间, $t_{0.3}$
5	36
10	9
20	2.25

另外, 可利用以下关系, 由少于二甲苯容量 30% 时的其它吸附时间计算出 $t_{0.3}$:

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

其中

$t_{0.3}$ - 总二甲苯容量的 30% 的吸附时间

$t_{0.x}$ - 总二甲苯容量的 $x\%$ 的吸附时间

$0.x$ - 邻二甲苯相对总二甲苯容量的分数

按照本发明, 影响甲苯转化的催化剂晶体分子筛组分对邻二甲苯可具有超过 50, 例如大于 200, 例如大于 1200 分钟的 $t_{0.3}$ 值(单位分钟)。

甲苯歧化

在有效歧化的条件下, 可将第一催化剂与甲苯进料接触。实现高对二甲苯选择性和可允许的甲苯转化水平的有效条件包括: 反应器入口温度为 200°C (392°F) - 550°C (1022°F), 优选 312°C (600°F) - 532°C (1000°F); 压力为大气压 - 5000 psi, 优选 20 - 1000 psig; WHSV 为 0.1 - 20, 优选 0.5 - 10; 并且 $\text{H}_2/\text{烃}$ 的摩尔比为 0 - 20, 优选 0 - 10。该方法能以连续流动、间歇或者流化床作业方式进行。

可进一步改良该催化剂, 以便降低不可取的副产品量, 特别是乙苯, 方法是在催化剂中引入加氢/脱氢功能, 例如通过添加金属化合物如铂或者元素周期表中 4-13 族的其它金属, 如铂、钯、银、金、铜、锌、镍、镓、钴、钼、铈、钒、锰、铈、钨、铬、铈、钼、铁、镉及其混合物(结合物)。可按公知方法通过阳离子交换或者通过浸渍添加

该金属，添加量为 0.01%-10%，一般为 0.05%-10%。

用该赋予选择性的催化剂的甲苯歧化表现出对于高纯度对二甲苯和间二甲苯的选择性。这有可能在高达 27% 甲苯转化率时，获得实际上无邻二甲苯的二甲苯产物。可在无邻二甲苯条件下制造一种 C_8 流，将其共混以减少邻二甲苯，或者可经邻二甲苯分流器得到一种物流以便制备纯化对苯二甲酸单元的 C_8 进料。该二甲苯产物优选基本不包括邻二甲苯或可忽略邻二甲苯。所谓可忽略是指少于 0.2%，优选少于 0.1%，更优选少于 0.05%。已经发现能将这样的二甲苯产物直接加料到对苯二甲酸生产步骤中而无须中间提纯。

对苯二甲酸生产

有许多方法用于对苯二甲酸的商业生产。一种是例如美国专利 US 2833816 中描述的阿莫科法 (Amoco process)。该方法涉及对二甲苯的液相空气氧化，其在醋酸溶剂中使用多价(重)金属特别是钴和锰作为催化剂并用溴作为可更新自由基源。例如通过离心作用回收对苯二甲酸产物晶体，并通过将该晶体溶解到水中与氢化催化剂例如碳作载体的贵金属进行接触而提纯，并再次回收该晶体。通过对苯二甲酸与大大过量甲醇的液相酯化，可制造对苯二甲酸二甲酯，其使用金属催化剂，例如锌、钼、锑和锡。

在另一方法中，用 4 个步骤，交替氧化和酯化来制备对苯二甲酸二甲酯，例如英国专利说明书 727989 和 809730 中所述。首先，在重金属催化剂例如钴、锰或二者混合物存在下，在液相中用含分子氧的气体(空气)氧化对二甲苯，以便生产对甲苯甲酸(PTA)，将 PTA 用甲醇酯化以便制造甲基对甲苯甲酸酯(MPT)。用相同催化剂和液相中产生的分子氧二次氧化 MPT，获得对苯二甲酸单甲酯，它被酯化成二酯对苯二甲酸二甲酯。

对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯均可通过与二醇例如乙二醇或 1,4-丁二醇反应，用来生产聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或其它聚酯。

用以下非限定性实例举例说明本发明。

实施例

用多重硅石给含 ZSM-5 的挤出物赋予选择性，由此制造一种催化剂 (65%沸石/35%硅石)。用孔填充技术实现赋予催化剂选择性，使该催化剂与溶解在癸烷中的 7.8%有机硅流体 (Dow-550, Dow Chemical Co., Midland, MI. 制造) 接触 4 次，并与 2%有机硅流体另外接触两次，随后在氮/空气中杂化煅烧。

将与作为填充物的沙子混合的 2 克挤出物装入 3/8" 外径 (OD) 反应管，进行催化剂评估。然后，在氮保护下将该催化剂加热到反应温度，此时，导入混合的氢/甲苯进料。经在线气相色谱分析 (GC)，对样品作出分析。操作条件和产率列于下表 1。

表 1

温度 (°F)	734	752	769	787	805
压力 (Psig)	275	275	275	275	275
WHSV	3	3	3	3	3
H ₂ /HC	1	1	1	1	1
产率 (重量%)					
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
对二甲苯	7.60	9.37	9.94	10.64	10.76
间二甲苯*	—	0.09	0.13	0.17	0.22
邻二甲苯*	—	—	—	—	—
C ₉ +	0.20	0.26	0.27	0.32	0.37
对位选择性	(100)	99.07	98.70	98.43	98.04
对位纯度	98.7	97.40	96.59	95.68	94.63

甲苯转化率 15.1 18.28 21.02 24.42 27.02

*在现有的气相色谱技术中，不能获得浓度的精确测量值，评估了小于 100 ppm 的值。

选择甲苯转化率的最佳水平，并选取一种产物板 (slate)，其中 C_8 分数基本上全是对二甲苯。此物流可(无对二甲苯纯化所需的结晶或吸附加工)直接用于纯化对苯二甲酸(PTA)单元，供氧化和随后的酯化。