[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 51/255
C07C 63/00
B01D 3/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99108311.3

[45]授权公告日 2002 年 1 月 16 日

[11]授权公告号 CN 1077875C

[22]申请日 1999.6.7 [24]颁证日 2002.1.16
[21]申请号 99108311.3
[30]优先权
[32]1998.6.5 [33]JP [31]158038/1998
[73]专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京都
[72]发明人 富高正 梅田道生
岩田秀昭 中尾藤正
[56]参考文献

CN110409	1995. 3.22	C07C51/255
JP54 - 14098	1979. 6. 1	C07C51/255
JP6279353	1994.10. 1	C07C51/255

审查员 罗 玲

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 制备芳族羧酸的方法和设备

[57]摘要

一种制备芳族羧酸的方法和设备,在系统紧急停机或类似的情况 下,防止含有较低浓度的溶剂的较低温度的来自蒸馏塔的馏分回流到 氧化反应器,从而确保容易再起动系统,并且降低了蒸馏塔的尺寸。在该方法和设备中,在氧化反应器中,由在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物制备芳族羧酸。在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔中进行 对反应器废气的蒸馏,其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一 蒸馏塔的回流液能够排出。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1.一种制备芳族羧酸的方法，包括:

一个形成芳族羧酸的氧化步骤，在高温和高压条件，在氧化催化剂存在下，在氧化反应器中用含氧气体以液相氧化法将在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物氧化形成芳族羧酸，

第一蒸馏步骤，将来自氧化反应器的的氧化废气引入第一蒸馏塔进行蒸馏，其中含反应溶剂的馏分回流到氧化反应器，和

第二蒸馏步骤，将来自第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔进行蒸馏，其中含较低浓度的反应溶剂的蒸馏馏分回流到第一蒸馏塔，

其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液能够排出.

2.根据权利要求1的方法，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个中间冷却器进行中间冷凝步骤，冷凝第一蒸馏塔的塔顶气中的蒸气.

3.根据权利要求1的方法，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个旁再沸器，在将第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔之前将其加热.

4.根据权利要求1-3任一项的方法，其中第一蒸馏塔的结构使蒸馏馏分从第一蒸馏塔的底部排出.

5.一种用于制备芳族羧酸的设备，包括

一个氧化反应器，在高温和高压条件，在氧化催化剂存在下，用含氧气体以液相氧化法将在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物氧化形成芳族羧酸，

第一蒸馏塔，将来自氧化反应器的的氧化废气引入第一蒸馏塔进行蒸馏，其中含反应溶剂的馏分回流到氧化反应器，和

第二蒸馏塔，将来自第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔进行蒸馏，其中含较低浓度的反应溶剂的蒸馏馏分回流到第一蒸馏塔，

其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液能够排出.

6．根据权利要求5的设备，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个中间冷却器进行中间冷凝步骤，冷凝第一蒸馏塔的塔顶气中的蒸气．

7．根据权利要求5的设备，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个旁再沸器，在将第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔之前将其加热．

8．根据权利要求5－7任一项的设备，其中第一蒸馏塔的结构使蒸馏馏分从第一蒸馏塔的底部排出．

说　明　书

制备芳族羧酸的方法和设备

本发明涉及一种从具有烷基取代基或部分氧化的烷基取代基的烷基芳族化合物通过含氧气体的液相氧化制备芳族羧酸的方法和设备.

已知芳族羧酸是重要的基本化学品，特别是芳族二羧酸优选作为纤维、树脂等的原料. 例如，作为聚酯的原料的对苯二甲酸，近年来对其需要的增长就证明了这种情况.

在制备芳族羧酸的常规方法中，使用氧化反应器的方法一般用于氧化具有甲基取代基的芳族化合物，该类化合物溶于反应溶剂，包括低级脂族羧酸，例如乙酸等，这种方法中，在由重金属化合物和溴化合物组成的催化剂存在下进行与含分子氧的气体的接触，进行液相氧化. 在这种制备方法中，将诸如对二甲苯等的具有烷基取代基的芳族化合物原料、乙酸溶剂和催化剂混合物以及诸如空气等的含氧气体引入氧化反应器，实现氧化反应，从而得到诸如对苯二甲酸等的芳族羧酸.

由于来自氧化反应器的废气夹带溶剂和催化剂，已经有建议的方法用于将其回收并再生，其中布置一个直接连接在氧化反应器的上部的蒸馏塔，用废气的热量进行蒸馏，回收溶剂，并将其回流到氧化反应器中（日本专利公开 79－14098B 和日本专利公开 94－279353A）. 在这些方法中，蒸馏塔的塔顶馏出气体在水冷却的冷却器中冷却，其中冷却塔顶馏出气体中的水蒸气，冷却的水回流到蒸馏塔用于蒸馏.

正如上述所解释的，假设体系中置一个连接在氧化反应器的上部的蒸馏塔，则留在蒸馏塔中的馏分含有大量水. 蒸馏塔较低部分的馏分有较高浓度的如乙酸等的反应溶剂，可以直接回流到氧化反应器中. 相反，靠近蒸馏塔的顶端，反应溶剂的浓度较低而水的浓度反而越高.

因此，当蒸馏塔中所有留下的馏分一次回流到氧化反应器中时，在紧急停机或类似情况下，浓度较低的溶剂就会引入氧化反应器，降低氧化反应器中的溶剂的浓度和温度，从而再起动体系就会变得困难. 另外，如果蒸馏塔构成一个单独设备，则需要一个大型设备.

本发明的目的是提供一种制备芳族羧酸的方法和设备，在紧急停机或类似情况下，防止含有较低浓度的溶剂的较低温度的来自蒸馏塔的馏分再循环到氧化反应器，从而确保容易再起动体系，并且降低了蒸馏塔的尺寸。

本发明涉及下述制备芳族羧酸的方法和设备：

（1）一种制备芳族羧酸的方法，包括：

形成芳族羧酸的氧化步骤，在高温和高压条件下，在氧化催化剂存在下，在氧化反应器中用含氧气体以液相氧化法将在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物氧化形成芳族羧酸，

在第一蒸馏步骤，将来自氧化反应器的的氧化废气引入第一蒸馏塔进行蒸馏，其中含反应溶剂的蒸馏馏分回流到氧化反应器，和

在第二蒸馏步骤，将来自第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔进行蒸馏，其中含较低浓度的反应溶剂的蒸馏馏分回流到第一蒸馏塔，

其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液能够排出。

（2）一种如上述（1）中所述的方法，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个中间冷却器进行中间冷凝步骤，冷凝第一蒸馏塔的塔顶气中的蒸气。

（3）一种如上述（1）中所述的方法，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个旁再沸器，在将第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔之前将其加热。

（4）一种如上述（1）-（3）任一项中所述的方法，其中第一蒸馏塔的结构使馏分从第一蒸馏塔的底部排出。

（5）一种用于制备芳族羧酸的设备，包括

一个氧化反应器，在高温和高压条件，在氧化催化剂存在下，用含氧气体以液相氧化法将在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物氧化形成芳族羧酸，

第一蒸馏塔，将来自氧化反应器的的氧化废气引入第一蒸馏塔进行蒸馏，其中含反应溶剂的蒸馏馏分回流到氧化反应器，和

第二蒸馏塔，将来自第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔进行蒸馏，其中含较低浓度的反应溶剂的蒸馏馏分回流到第一蒸馏塔，

其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液能够排出.

（6）上述（5）所述的设备，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个中间冷却器进行中间冷凝步骤，冷凝第一蒸馏塔的塔顶气中的蒸气.

（7）上述（5）中所述的设备，其中在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔之间设置一个旁再沸器，在将第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔之前将其加热.

（8）一种如上述（5）-（7）任一项中所述的设备，其中第一蒸馏塔的结构使馏分从第一蒸馏塔的底部排出.

附图1是本发明的一个实施方案中的用于制备对苯二甲酸的设备的系统流程图.

在根据本发明的制备芳族羧酸的方法中，用于氧化的起始原料可以是含有烷基取代基或部分氧化的烷基取代基的芳族化合物（有时简称为起始原料）. 芳族化合物可以是单环化合物或多环化合物. 上述的烷基取代基可以是有 1-4 个碳原子的烷基，诸如甲基、乙基、正丙基或异丙基等. 另外，部分氧化的烷基取代基可以是诸如醛基、酰基、羧基或羟烷基等.

对于有烷基取代基的芳族化合物，更特别的是对于有烷基取代基的芳族烃，有例如有 2-4 个具有 1-4 个碳原子的烷基的二或多烷基苯，诸如间二异丙基苯、对二异丙基苯、间异丙基甲苯、对异丙基甲苯、间二甲苯、对二甲苯、三甲基苯、四甲基苯等；有 2-4 个具有 1-4 个碳原子的烷基的二或多烷基萘，诸如二甲基萘、二乙基萘、二异丙基萘；和有 2-4 个具有 1-4 个碳原子的烷基的二或多烷基联苯，诸如二甲基联苯等.

具有部分氧化的烷基取代基的芳族化合物是上述化合物中的一个或多个烷基被部分氧化成诸如醛基、酰基、羧基或羟烷基等的氧化的基团的化合物. 特别例如 3-甲基苯甲醛、4-甲基苯甲醛、间甲苯甲酸、对甲苯甲酸、3-甲酰基苯甲酸、4-甲酰基苯甲酸、2-甲基-6-甲酰基萘等. 这些化合物可单独使用或两种或多种混合使用.

在根据本发明的方法中使用由重金属化合物和溴化合物组成的催化剂。在重金属化合物中的重金属元素可使用例如钴、锰、镍、铬、锆、铜、铅、铪、铈等，可单独使用或两种或多种混合使用，其中特别优选钴和锰结合使用。

对于这些重金属元素的化合物，可以使用例如醋酸盐、硝酸盐、乙酰乙酮酸盐、环烷酸盐、硬脂酸盐、溴化物等，其中特别优选醋酸盐。

作为溴化合物，可建议的无机溴化合物诸如分子溴、溴化氢、溴化钠、溴化钾、溴化钴、溴化锰等；有机溴化合物诸如甲基溴、二溴甲烷、溴仿、溴苄、溴甲基甲苯、二溴乙烷、三溴乙烷、四溴乙烷等。这些溴化合物可单独使用或多于两种混合使用。

本发明中重金属化合物和溴化合物结合的催化剂中对于 1mol 重金属原子，包含 0.05-10mol、优选 0.1-2mol 溴原子。基于反应溶剂中重金属元素的浓度，催化剂的浓度一般可以是 10－10000ppm，优选 100-5000ppm。

在本发明方法中，在上述催化剂存在下，在氧化反应器中使用含低级脂族羧酸的反应溶剂进行氧化步骤，其中作为反应原料的烷基芳族化合物被含分子氧的气体用液相氧化法氧化，从而得到作为产物的芳族羧酸。

对于所述的含分子氧的气体，可以建议例如氧气、空气等，其中特别优选空气。以超过氧化作为起始原料的烷基芳族化合物所需要量的量使用含分子氧的气体制备芳族羧酸。当用空气作为含分子氧的气体时，基于 1 公斤作为起始原料的芳族化合物，以 2－20Nm^3、优选 2.5-15Nm^3的速率向反应体系提供空气。

作为反应溶剂的低级脂族羧酸的特别的例子可以建议为例如乙酸、丙酸、丁酸等。这些低级脂族羧酸作为反应溶剂可单独使用或与水混合使用。作为特别的反应溶剂，可以建议例如乙酸、丙酸、丁酸或其混合物、或这些低级脂族羧酸与水的混合物等。在这些例子中，优选乙酸与水的混合物，其中 100 重量份乙酸使用 1－20 重量份、优选 5－15 重量份的水。

理想的氧化反应温度通常在 100－250℃范围内，优选 150－220℃。采用的压力至少使反应体系保持在液相。

根据用上述方法进行的反应，可得到特定的相应于作为起始原料使用的芳族化合物的芳族羧酸。该特定的芳族羧酸可以是例如芳族二羧酸——诸如对苯二甲酸、间苯二甲酸、2，6－萘二羧酸、4，4'－联苯二羧酸等；芳族三羧酸——诸如1，2，4－苯三酸、1,3,5－苯三酸等；或芳族多元酸——诸如均苯四酸等。

优选用本发明的方法制备不溶于或几乎不溶于反应溶剂的芳族二羧酸或芳族羧酸，其中该方法特别优选用于制备对苯二甲酸。

由于在氧化反应器中形成的诸如对苯二甲酸的芳族羧酸作为晶体沉淀形成淤浆，将该淤浆从氧化反应器中取出并进行固液分离处理，从中回收晶体，得到芳族羧酸的粗产物。

这样得到的粗产物晶体含有氧化反应的中间体和杂质，然后进行提纯步骤，将该粗晶体溶解，用氧化处理和/或还原处理进行纯化，随后是结晶步骤，得到一种含芳族羧酸晶体的淤浆。从该淤浆回收晶体可得到纯化的芳族羧酸产物。

本发明用于制备芳族羧酸的设备，包括一个氧化反应器，在高温和高压条件，在氧化催化剂存在下，用含氧气体以液相氧化法将在含脂族羧酸的反应溶剂中的烷基芳族化合物氧化形成芳族羧酸；第一蒸馏塔，将来自氧化反应器的的氧化废气引入第一蒸馏塔进行蒸馏，其中含反应溶剂的馏分回流到氧化反应器；和第二蒸馏塔，将来自第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔进行蒸馏，其中含较低浓度的反应溶剂的馏分回流到第一蒸馏塔，其中第二蒸馏塔的结构使从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液能够排出。

第一蒸馏步骤包括将氧化废气引入与氧化反应器连接的第一蒸馏塔（高压蒸馏塔），用氧化反应器的热进行蒸馏，将含有反应溶剂的馏分从塔底回流到氧化反应器，从塔顶排出塔顶气，其包括蒸气和未凝结的气体。第一蒸馏塔可以是独立于氧化反应器设置的，如在日本专利公开 79－14098B 中所述的，或是设置在氧化反应器的较高部位的，如在日本专利公开 94-279353A 中所述的。蒸馏塔可以是塔板塔，但优选填料塔，其中优选在填料床的较低一侧设置一个盘状元件，用来捕获细小的固体颗粒，诸如芳族羧酸的晶体和催化剂等。

第二蒸馏步骤进行进一步的蒸馏，将第一蒸馏塔的塔顶气引入第二蒸馏塔。第二蒸馏塔独立于第一蒸馏塔设置，其结构用于进行进一

步蒸馏，将来自第一蒸馏塔塔顶的塔顶气引入其塔底，将含较低浓度的反应溶剂的馏分回流到第一蒸馏塔。第二蒸馏塔的结构与第一蒸馏塔类似，然而不需要用于捕获固体颗粒的诸如盘的元件。安排第二蒸馏塔使得从第二蒸馏塔到第一蒸馏塔的回流液可通过支路或类似方法排出体系，从而在紧急停机或类似情况下可防止回流液流入第一蒸馏塔。这样可防止回流液循环到氧化反应器降低反应混合物的浓度和温度。

第一蒸馏塔和第二蒸馏塔基本上由分成两部分的一个常规蒸馏塔构成。当需要从高温的反应热回收热能时，可在两个塔之间设置一个中间冷却器，通过冷却第一蒸馏塔的塔顶气使塔顶气中的蒸气部分冷凝来回收热量，从而可减小第二蒸馏塔的塔直径。

当将大量的水引入氧化反应器时，会导致只利用反应热的回流比率较低和/或第一和第二蒸馏塔的总塔高过高，就需要在第一和第二蒸馏塔之间设置一个旁再沸器，用来加热第一蒸馏塔的塔顶气，从而可以减少第二蒸馏塔的塔高。

当在上述在第一蒸馏塔和第二蒸馏塔中进行蒸馏时，与反应废气一起排出的含有反应溶剂的馏分可循环到氧化反应器中。该馏分作为冷凝的塔底液回流到氧化反应器中，除了反应溶剂还含有未反应的烷基芳族混合物、生成的芳族羧酸、催化剂和其它物质。在蒸馏塔的较低部分可捕获固体产物，诸如芳族羧酸的晶体、催化剂和其它物质。从第一蒸馏塔的较低部分到第二蒸馏塔的较高部分将作为起始原料的芳族羧酸、副产物、反应溶剂和其它物质逐步蒸馏成沸点逐渐由较高到较低的馏分。

由于在第二蒸馏塔的塔顶气中含有大量的蒸气，要设置一个冷凝器冷凝蒸气。可将冷凝水回流到第二蒸馏塔进行进一步蒸馏，但是在第二蒸馏塔底的反应溶剂的浓度相对较低。因此，在一个常规的操作中，来自第二蒸馏塔的较低浓度的馏分循环到第一蒸馏塔中，通过进一步蒸馏将其变成浓度较高的馏分，从而可回流到氧化反应器中重新用于氧化反应。

在系统紧急停机时，一旦当浓度较低且温度较低的馏分回流到氧化反应器中时，系统的重新开机就会变得困难，因为在氧化反应器中反应剂的浓度会降低。在本发明中，在紧急停机或类似情况下，来自

第二蒸馏塔的馏分被排出体系，而不是回到第一蒸馏塔，从而可以防止氧化反应器中的反应混合物的浓度和温度突然降低，确保重开机容易进行。

在第一蒸馏塔的较低部位提供一个部件——诸如一个盘或类似部件——可将馏分从第一蒸馏塔较低的部分排出，从而防止当紧急停机或类似情况下，馏分从第一蒸馏塔循环到氧化反应器。在通常的系统操作中，从第一蒸馏塔排出的馏分可作为洗涤水，用于对从氧化反应器取出的淤浆经固液分离得到的晶体的洗涤。

当来自第一蒸馏塔的塔顶气在一个中间冷却器冷却后，可从塔顶气回收热量，在塔顶气中所含的蒸气被部分冷凝，减少了其体积，其中可降低第二蒸馏塔的塔直径。作为中间冷却器，优选使用釜式冷凝器产生蒸汽，用蒸汽涡轮机从蒸汽回收能量。如果使用旁再沸器代替中间冷却器，可降低第二蒸馏塔的塔高，同时提高回流比。

包括水蒸气的来自蒸馏塔的塔顶气优选用冷却水冷却来冷凝水蒸气，冷凝的水回流到蒸馏塔，在那里通过蒸发冷却水生成蒸汽。使用大量的冷凝器，塔顶气从中通过，逐渐冷凝含有的水蒸气，可分别获得从较高能量到较低能量的不同能量的蒸汽，从而这些蒸汽被引入涡轮机，这样可最有效地回收能量。

如果使用釜式冷凝器，不用布置用于生成蒸汽的容器就可产生蒸汽。当控制冷凝器的温度使蒸馏步骤排出气体的温度保持在 50－150℃、优选 90－120℃时，主要的乙酸甲酯和其它杂质可留在排出气中。来自该排出气的含有大量乙酸甲酯的冷凝水可直接回流到蒸馏塔中或有效地使用，诸如用于洗涤回收的晶体，多余的水经简单的废水处理就可排出系统。

在一个燃烧室中燃烧来自冷凝器的排出气中的乙酸甲脂，将燃烧气引入气体涡轮机，可以回收能量，如果需要，在燃烧废气作为废气处理前，可将乙酸甲酯回收。通过将加压的含氧气体供入氧化反应器或甚至用回收的能量产生电力，可以将气体涡轮机和蒸汽涡轮机回收的能量有效用于氧化反应。通过将蒸汽涡轮机和气体涡轮机的旋转轴与气体压缩机和发电机的旋转轴直接相连，可高效地进行能量回收，这样这些装置可有唯一公用的轴。

如上所述，本发明使用第一和第二蒸馏塔，在系统紧急停车或类似情况下，使一般由第二蒸馏塔回流到第一蒸馏塔的馏分排出体系，防止来自蒸馏塔的溶剂浓度较低温度较低的馏分回流到氧化反应器，从而确保体系的重开机容易进行，并且可以降低蒸馏塔的尺寸.

通过详细描述用于制备对苯二甲酸的方法和设备，解释本发明的一个实施方案模式.

附图 1 是表示用于制备对苯二甲酸的实施方案的设备的系统流程图. 在附图 1 中，1 表示氧化反应器，在其顶部连接了填料床型的第一蒸馏塔 2. 第二蒸馏塔 3 与第一蒸馏塔 2 的出口侧通过装有釜式中间冷却器 4 的管线 L1 连接. 第二蒸馏塔 3 的底部与第一蒸馏塔的顶部通过装有泵 5 的管线 L2 连接.

在本发明的制备对苯二甲酸的方法中，经管线 L3 向氧化反应器 1 加入作为起始原料烷基芳族化合物的对二甲苯、作为反应溶剂的乙酸和作为催化剂的重金属化合物和溴化合物，其中在高温和高压条件下通过液相氧化形成对苯二甲酸，同时将作为含氧气体的空气经管线 L4 通入氧化反应器. 这样形成的对苯二甲酸作为晶体沉淀出来形成淤浆.

来自氧化反应器 1 的氧化废气在高温高压的状态进入第一蒸馏塔 2，其中在废气经过填料床 2a 期间进行蒸馏. 氧化废气中所含的固体被安装在第一蒸馏塔 2 较低部位的固体捕获盘 2b 捕获并送回氧化反应器 1. 在第一蒸馏塔 2 的较低部位，对二甲苯和副产物作为沸点较高的馏分蒸馏，在相对较高的部位，部分乙酸作为沸点较低的馏分蒸馏. 将这些馏分和作为塔底液的固体一起收集并回流到氧化反应器 1 中.

经管线 L1 将来自第一蒸馏塔 2 的塔顶气送入中间冷却器 4 的管侧用壳侧的冷凝水冷却，通过将其中的水蒸气部分冷凝减小气体体积，在壳侧，通过冷却水的部分汽化产生蒸汽. 水蒸气在中间冷却器 4 部分冷凝了的塔顶气然后被送入安装了填料床 3a 的第二蒸馏塔 3 的较低部位，气体所含的乙酸在此基本冷凝. 这样得到的含乙酸的馏分经管线 L2 在泵 5 的帮助下回流到第一蒸馏塔 2. 在系统紧急停车或类似情况下可停止泵 5，回流液可经管线 L5 排出.

按上述方法使用大量分离的蒸馏塔，可使回流液从后面的蒸馏塔排出，从而在紧急停车的情况下，可防止较低浓度较低温度的馏分回流到氧化反应器 1. 这种布置还允许在第一蒸馏塔 2 和第二蒸馏塔 3 中间布置中间冷却器 4，可回收塔顶气中的部分热量，同时通过部分冷凝其中的水蒸气使气体体积减少，从而减少第二蒸馏塔 3 的塔直径. 可以使用旁再沸器代替中间冷却器 4 加热来自第一蒸馏塔 2 的塔顶气，从而可降低第二蒸馏塔 3 的塔高。

来自第二蒸馏塔 3 的塔顶气被连续引入冷却器 6a 和 6b，用其壳侧的冷却水将水蒸气冷凝，然后在气液分离器 7 中与冷凝水分离，一部分经管线 L6 回流到第二蒸馏塔 3. 在中间冷却器 4 和冷却器 6a 和 6b 中，通过与热塔顶气热交换，在壳侧的冷却水蒸气化生成蒸汽. 在中间冷却器 4 中的蒸汽温度和压力较高而具有较高的能量，在冷却器 6a 和 6b 中有连续较低的能量. 这些蒸汽经不同的管线 L7a、L7b 和 L7c 进入蒸汽涡轮机 8 回收转动能形式的能量， 然后经管线 L8 进入冷却器 9，在此蒸汽变成冷凝水. 冷凝水首先经管线 L9、然后分别经管线 L9a、L9b 和 L9c 作为循环的冷却水进入中间冷却器 4 和冷凝器 6a 和 6b.

当冷却器 6b 的出口侧温度控制在 50－150℃、优选 90－120℃时，在气液分离器 7 从水分离到的排出气体含有乙酸甲酯和其它杂质，经管线 L10 送至加热器 11 加热. 加热了气体引入燃烧室 12，在通过一催化剂层期间燃烧. 燃烧气被引入气体涡轮机 13 膨胀，以涡轮机转动能形式回收能量. 气体涡轮机 13 排出的气体送至气体洗涤器 14，通过吸收等方法除去溴化合物等物质，然后从管线 L11 排放废气.

蒸汽涡轮机 8 和气体涡轮机 13 用共同的转动轴 15 连接形成一个能量回收装置，其中气体压缩机 16 和发电机 17 与该转动轴 15 连接或者作为发电机或者作为电动机. 这样蒸汽涡轮机 8 和气体涡轮机 13 回收的转动能可用于转动发电机 17 以电能形式回收能量，还可运转气体压缩机 16 压缩从管线 L12 进料的空气并将其经管线 L4 作为含氧气体供入氧化反应器 1，从而有效进行氧化反应.

系统开机时，先向发电机 17 提供电能，运转气体压缩机 16、蒸汽涡轮机 8 和气体涡轮机 13，从而开始氧化反应. 根据在此的氧化反

应的过程，通过蒸汽涡轮机 8 和气体涡轮机 13 可逐渐从氧化废气回收能量．在稳定状态，系统可仅靠回收的能量运行，因为氧化反应是放热反应．可连续回收生成的热量并用作气体压缩机 16、发电机 17、泵 5 和其它装置的能源以及作为热源．

在氧化反应器 1 中，氧化反应形成的对苯二甲酸结晶沉淀形成淤浆．淤浆经管线 L15 取出，在固液分离器 21 进行固液分离．经管线 L16 将部分滤液排出以防止杂质积累，经管线 L17 和 L3 将滤液的大部分循环到氧化反应器 1．经管线 L18 将分离得到的晶体转移到另一个固液分离器 22，在进行进一步固液分离前，用来自第一蒸馏塔 2 塔底经管线 L19 取出的乙酸水洗涤晶体．通常关闭的管线 L20 在系统紧急停车情况下用于排放蒸馏塔 2 中低浓度乙酸水溶液，防止氧化反应器 1 中的反应液被稀释．

固液分离器 22 分离的滤液经管线 L21 循环到氧化反应器 1，同时经管线 L22 将晶体引入干燥器 23 干燥，从而得到粗邻苯二甲酸（CAT）．固液分离器 21 和 22 可组成一个单元，可以用其中的乙酸水洗涤晶体．在固液分离器 21 和 22 之间可将淤浆的压力从高到低变化．

干燥器 23 中干燥的粗对苯二甲酸送至混合器 24，与经管线 L24 供入的冷凝水和管线 L25 供入的循环水混合形成第二淤浆．在加热器 25 中加热使第二淤浆中的粗对苯二甲酸溶解．将溶解的粗对苯二甲酸引入钯催化剂或类似催化剂填料的还原反应器 26，在经管线 L26 供入的氢气下氢化还原一般包括 4－羧基苯甲醛（4－CBA）的杂质．

当还原处理完成后，反应液供入结晶罐 27，减压蒸发母液中的水将其冷却，沉淀对苯二甲酸的纯化的晶体．从母液中蒸发的蒸汽经管线 L28 进入加热器 25，用作部分热源．加热器 25 溶解粗对苯二甲酸不足的另一部分热源可由高压蒸汽、高温油等满足．纯化的对苯二甲酸沉淀后，淤浆用于在另一个固液分离器 28 中将纯化的对苯二甲酸与母液分离．尽管固液分离器 28 在附图 1 中设置为单独的单元，其也可由多个单元组成，其中包括一个洗涤步骤，正如用于固液分离器 21 和 22 的那样．

在固液分离器 28 中分离的母液导入冷却器 31 冷却，沉淀杂质，正如对甲苯甲酸等．沉淀的杂质在分离器 32 中从母液中分离并由管

线 L30 排出系统. 除去沉淀的杂质后，母液送至萃取器 33，与加热器 25 浓缩的另一母液混合，用经管线 L31 提供的对二甲苯萃取，消除所含的杂质. 此后，经管线 L25 将部分母液送出作为形成淤浆的水，经管线 L32 将另一部分母液送回第二蒸馏塔 3 的中间部分.

固液分离器 28 得到的晶体在干燥器 29 干燥，经管线 L33 取出纯化的对苯二甲酸(PTA). 萃取器 33 中纯化的水的过量部分经管线 L34 排出. 在这种情况下废水处理很容易进行，因为反应溶剂和副产物已经除去了. 在萃取器 33 中被萃取的对二甲苯经管线 L3 送入氧化反应器 1.

在上述方法中，蒸馏塔被设置成两个分离的部分，从而在系统紧急停车的情况下可将回流液排出，防止在紧急停机时反应混合物被不希望地稀释，从而确保当紧急情况排出后容易地进行重开机. 当馏分从第一蒸馏塔 2 的底部取出时，该影响变得更加明显.

通过使用第二蒸馏塔 3 的塔顶气在冷凝器 6a 和 6b 中产生蒸气和运转气体涡轮机 13 可回收能量，其中在排出气中的蒸气在冷凝器 6a 和 6b 中冷凝，防止了对于气体涡轮机由于乙酸或类似的腐蚀性物质和成垢产物导致的麻烦. 与从所有塔顶气回收能量的情况相比，本发明能量回收效能的损失最小，因为用于冷凝的冷却水可被蒸发并用作蒸气涡轮机 8 的蒸汽回收能量. 当以若干不同的步骤进行冷凝以使用不同能量的不同蒸汽时，能量回收效能可进一步提高. 此外，通过将冷凝器 6a 和 6b 的冷凝水循环到第二蒸馏塔 3 可防止第二蒸馏塔 3 的堵塞，从而可有效进行蒸馏.

在上述说明中，管线 L24 和 L25 中的水可送入固液分离器 28. 固液分离器 21、22 和 28 可分别由单独的单元或两个单元组成，然而，如果与洗涤机——诸如旋转筛或离心分离机等——装配在一起，它们可以是单独单元.

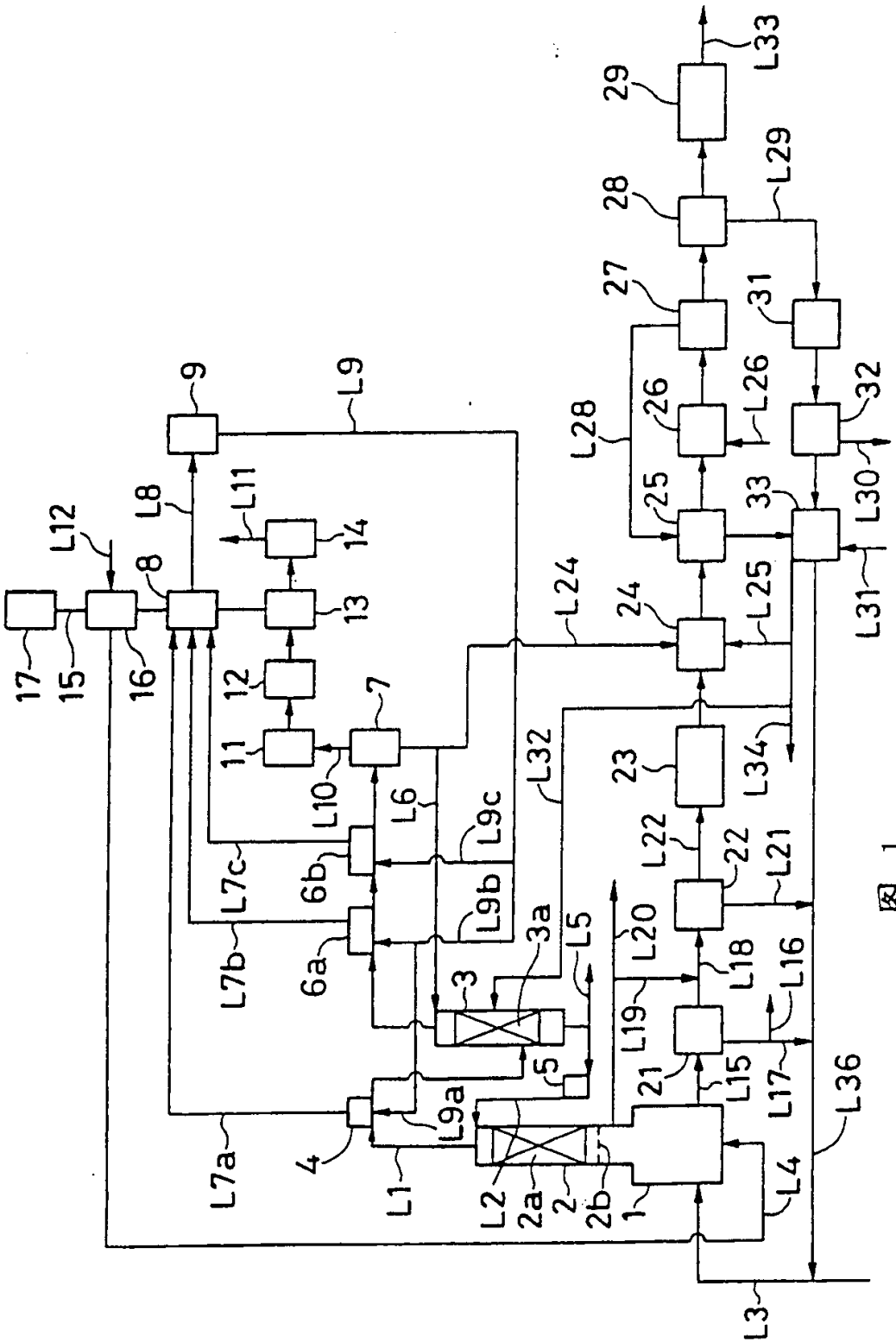

L33
29
L29
28
31
27
L26
32
26
L28
L30
33
25
L31
L25
24
L24
L9
9
L8
L11
14
L12
8
13
17
15
16
12
7
11
L10
L6
L9c
L32
23
L34
L7c
6b
L9b
3a
L5
L22
22
L21
L7b
6a
3
L20
L18
L16
L19
5
21
L15
L17
L36
L9a
L7a
4
L1
L2
2a
2
2b
1
L4
L3

图 1