

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 51/215 (2006.01)

C07C 63/15 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610059726.8

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441560C

[22] 申请日 2006.3.3

[21] 申请号 200610059726.8

[30] 优先权

[32] 2005.9.5 [33] JP [31] 2005-256587

[73] 专利权人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

[72] 发明人 原德明 伊藤博之 山崎初太郎

[56] 参考文献

CN1551865A 2004.12.1

CN1708472A 2005.12.14

JP2001-139514A 2001.5.22

CN1512976A 2004.7.14

审查员 张 靖

[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 王 健

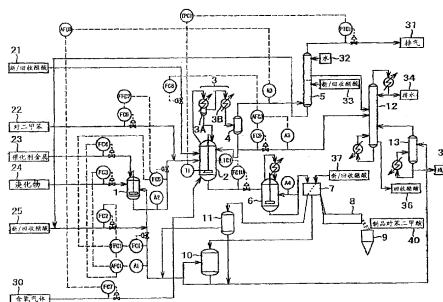
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图 8 页

[54] 发明名称

芳香族二羧酸的连续制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种芳香族二羧酸的连续制备方法，采用该方法首次可以生产使氧化反应的进行稳定、品质稳定的制品二羧酸，以及可以继续省资源和省能源化的氧化反应。通过(1)使用生成二羧酸的分离母液的至少一部分调制反应溶剂时，预先测定该母液中的催化剂浓度后，利用 feed forward 控制(与含水量无关)，稳定调制氧化催化剂的浓度。并且(2)将该溶剂和原料芳香族烃的规定量连续供给氧化反应槽，用分子状氧气进行氧化反应，根据该凝缩回流液抽出的量进行测定并控制反应槽凝缩回流液的水浓度，使反应体系内的水浓度稳定，生产该二羧酸。另外(3)通过调节压力保持该氧化反应中的温度稳定，通过调节含氧气体供给量稳定维持排气中的氧浓度。



1. 一种在含有钴、锰以及溴的催化剂的存在下的醋酸溶剂中，在含有分子状氧的气体中液相氧化二烷基芳香族烃制备芳香族二羧酸的方法，其特征在于，具有

调制工序：使用分离了生成的二羧酸的母液的至少一部分和醋酸，加入钴化合物、锰化合物和溴化合物，在反应溶剂调整槽中调制反应溶剂，使其为规定的催化剂浓度；

氧化反应工序：具有氧化反应过程、凝缩 / 冷却过程、抽出量调节过程和供给过程，氧化反应过程是以原料二烷基芳香族烃的 2.5-4 重量倍的比例，将该调制工序中调制的反应溶剂和该原料二烷基芳香族烃一起连续供给到氧化反应槽中，同时向前述氧化反应槽中吹入分子状氧气，在前述氧化反应槽中在液相状态进行氧化反应；凝缩 / 冷却过程是在该氧化反应过程中进行氧化反应的同时，为了维持反应温度，冷却从前述氧化反应槽产生的混合蒸汽的反应排气，将该冷却的反应排气的凝缩液回流到前述氧化反应槽，将该回流凝缩液的至少一部分抽出；抽出量调节过程是将在该凝缩 / 冷却过程中抽出至少一部分的抽出液体中的水浓度进行测定后，调节前述抽出量使水浓度在规定值；供给过程是在调节该抽出量调节过程中的抽出量的同时向前述氧化反应槽重新供给与该抽出量相关联的相当量的醋酸；

该氧化反应工序中将通过在前述氧化反应槽的氧化反应生成的反应混合物利用前述氧化反应槽的液面控制抽出，得到生成的对苯二甲酸。

2. 权利要求 1 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述氧化反应工序的凝缩 / 冷却过程中，串联连接使用 2 个或更多的冷却从前述氧化反应槽产生的混合蒸汽的反应排气的凝缩 / 冷却器，将从该各自的凝缩 / 冷却器来的凝缩液回流到前述氧化反应槽中，抽出最后段的回流凝缩液的至少一部分。

3. 权利要求 1 或 2 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征

在于，在前述调制工序中，预先测定循环供给的母液中的钴、锰、溴的浓度，根据该测定的母液中的钴、锰、溴的浓度，补充需要量的钴、锰化合物溶液和溴化合物溶液，调制含有规定量的钴、锰、溴的反应溶剂。

4. 权利要求 1 或 2 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述调制工序中，使用多个反应溶剂调整槽进行调制。

5. 权利要求 1 或 2 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述氧化反应工序的氧化反应过程中，在前述调制工序调制的反应溶剂以前述原料二烷基芳香族烃的 2.5-4 重量倍的比例与前述原料二烷基芳香族烃混合，供给到前述氧化反应槽。

6. 权利要求 1 或 2 或 3 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述氧化反应工序中，还具有反应温度控制过程，该过程通过调节前述氧化反应槽的压力，控制前述氧化反应槽的反应温度。

7. 权利要求 6 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述反应温度控制过程中，调节前述氧化反应槽的压力是指对于在气液分离器中从前述凝缩 / 冷却过程得到的反应排气的凝缩液分离的非凝缩性的反应排气，在高压气体吸收塔进行气体洗涤的排气进行压力调节。

8. 权利要求 1 或 2 或 3 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述氧化反应过程中，还具有氧浓度控制过程，是通过调节供给到前述氧化反应槽的含氧气体的供给量，控制从前述氧化反应槽排出的排气中的氧浓度。

9. 权利要求 8 所述的芳香族二羧酸的连续制备方法，其特征在于，在前述氧浓度控制过程中，控制从前述氧化反应槽排出的排气中的氧浓度是指对于在气液分离器中从前述凝缩 / 冷却过程得到的反应排气的凝缩液分离的非凝缩性的反应排气，用高压气体吸收塔进行气体洗涤的排气中的氧浓度。

芳香族二羧酸的连续制备方法

技术领域

本发明涉及利用二烷基芳香族烃的液相氧化连续制备芳香族二羧酸的方法，特别是涉及稳定对苯二甲酸和间苯二甲酸的品质、高效率制备的连续制备方法。

背景技术

在醋酸溶剂中的重金属催化剂和臭供给化合物（以下，将重金属和臭氧称为氧化催化剂）的存在下，用分子状氧气（含有氧的气体）液相氧化连续制备羧酸的方法以特公昭 39-8818 号公报（专利文献 1）中记载的方法为基本方法，广泛在商业用的羧酸制造中适用、实施。特别是由于对苯二甲酸和间苯二甲酸的商业用的用途广泛，所以其制造也是连续大规模地进行。

以该方法为基础的在液相中的烷基芳香族化合物的氧化反应是与被活化的氧瞬间进行的自由基反应，并且在反应槽内直接支配该反应的影响因素存在很多，所以在固定各个影响因素中，顺次确定特定反应因素的影响，一直以来提出了综合这些影响因素的制备方法。

另外，在特开昭 50-32140 号公报（专利文献 2）以及特开平 10-259160 号公报（专利文献 3）中提出了从氧化反应生成物分离生成的芳香族羧酸得到的反应母液的至少一部分的母液直接作为反应用溶剂循环再使用的方法为体系的方案。

这样在商业用芳香族羧酸的制造方中的氧化反应中除了存在影响反应的多个因素，伴随着反应母液的循环使用等，该循环量以及该催化剂含量、水含量经过氧化反应工序后的溶剂的处理路径而变动，所以困扰反应溶剂的调制，此外使对氧化反应影响的因素复杂，在连续操作的生产装置中作为影响因素更复杂化，使氧化反应逐渐不稳定。

因此，在氧化反应工序中，对上述提案中所具有的反应条件以各

个条件因素为要点，在极短时间内调整，即使可以实施高效率的运转，但是作为商业用生产进行长时间连续稳定运转也是困难的，因此不得以地进行着效率不高的制备方法。

循环使用的母液经过反应伴随着水浓度上升和氧化催化剂浓度的降低，以及溴从反应系统损失（损失比例 15-50 重量%），调制反应溶剂时，利用补充该母液和回收醋酸以及催化剂成分来进行，调制一次稳定其规定量和含有组成（钴、锰、溴和水的各自浓度）的溶剂，供给反应槽稳定组成的反应溶剂，这些是困难的操作。因此这些反应溶剂的组成的变动对反应活性有影响，关系到不稳定的氧化性能和生成羧酸的品质不稳定。特别是反应阻碍物质水的组成变动对氧化性能、反应压力、温度有影响，使反应本身不稳定。

另外，在特开昭 51-127037 号公报（专利文献 4）以及特开昭 51-136642 号公报（专利文献 5）中记载的那样，利用醋酸溶剂的氧化反应中生成的羧酸的品质（4-羧基苯甲醛（4-CBA）等为代表的杂质含量）与伴随着该氧化反应而被氧化（燃烧）的溶剂醋酸的损失比例有二律背反的关系。因此，在商业用羧酸的制造中，正确地捕捉该提高生成羧酸的纯度与降低溶剂醋酸的损失这样的背反的现象，提高经济 and 稳定品质这样的使高效氧化反应稳定，连续的方法成为必要的课题。

（专利文献 1）特公昭 39-8818 号公报

（专利文献 2）特开昭 50-32140 号公报

（专利文献 3）特开平 10-259160 号公报

（专利文献 4）特开昭 51-127037 号公报

（专利文献 5）特开昭 51-136642 号公报

（专利文献 6）特开平 10-218837 号公报

（专利文献 7）特开昭 51-39642 号公报

（专利文献 8）特开昭 56-10138 号公报

发明内容

以芳香族二羧酸的制造中的氧化反应工序为中心的现有方法的

流程图如图 8，并对其概括和问题进行说明。

首先，如专利文献 6 和 3 中的记载，101 是混合原料对二甲苯的反应原料混合槽，是假定同时进行反应的烃原料和溶剂混合和调整的系统的流程。

因此，101 是不局限于原料对二甲苯的混合或不混合，使用来自反应母液贮槽 110 的循环再利用母液和醋酸(新/回收醋酸)调制反应溶剂和补充调制氧化催化剂后，从该调制溶剂中含有的催化剂金属、溴浓度的测定(分析位置 A10)换算(分析值 - 流量设定器 AFC10)，用新的催化剂金属化合物(溶液或者液体状)和溴化合物(溶液或者液体状)分别再调制对反应不足的催化剂金属和溴的槽。即，反应原料混合槽 101，在混合原料对二甲苯的场合，是调制原料对二甲苯供给量和相对于该对二甲苯的规定比(对二甲苯浓度)的溶剂量和氧化催化剂的组成(催化剂浓度)的槽，在不混合原料对二甲苯的场合，成为调整规定的溶剂量和氧化催化剂的组成(催化剂浓度)的反应溶剂调制槽。并且，在分析位置 A2 测定这些调制后的混合物(或溶剂)的组成(浓度)，进行再调制各个浓度的反馈控制。

该方法中，即使调制相对于原料对二甲苯的规定量的溶剂量(溶剂比或对二甲苯浓度)，氧化催化剂的浓度和组成的调制是相对于母液的循环量以及其催化剂浓度变动滞后的调制，所以成为不稳定的调制。另外，采用循环利用反应母液的调制时，用上述方法完全不能控制含在循环母液中的大量的水。

因此，如在专利文献 2 中的记载，采用了下述方法：为了保持该升高的溶剂中的水和反应生成水产生的反应液中的水含量在一定值(15 重量%)或更低，将氧化反应槽 2 的回流凝缩液的一部分从气液分离器 104 的底部抽出，将相当于该抽出量的量的新的醋酸供给氧化反应槽 102 中。将其作为商业上进行的连续方法，采用了在上述反应原料混合槽 101 中预先调制、供给相当于该抽出量的醋酸，使反应母液中的水浓度保持在 15 重量%或更低的方法。

该方法中，凝缩液的抽出量的变动(增量或减量)对改变反应液

中的水浓度有效果，但是破坏了反应体系内的平衡，使氧化反应不稳定。另外，供给醋酸量的变动伴随反应原料混合槽 101 内的组成（催化剂和水浓度）的变动，伴随调制的反应原料混合液的组成变动，是使氧化反应不稳定的要素。

进一步，除此之外，所谓的新的供给醋酸是在脱水蒸馏塔 112 的底部回收的水含量约 5 重量%（2-10 重量%）的回收醋酸，常常带来水浓度变动的可能性。（新/回收醋酸是补充当时新规定的工业用醋酸（99.5 重量%醋酸）使用的醋酸，与回收醋酸相比基本没有变化。），并且，在高压气体吸收塔 105 的下段使洗涤吸收含反应排气的气体的洗涤醋酸混合到新/回收醋酸中循环使用等，必须要时常考虑反应原料混合槽 101 中作为反应溶剂调制用供给的新/回收醋酸的水浓度的变动的可能性。

另外，循环再利用的母液中，也包括用固液分离器 107 分离生成的对苯二甲酸的固体后利用醋酸进行洗涤的洗涤（排）液的工序，根据该洗涤（排）液的混入比例，催化剂浓度、水浓度也不同。

因此，现有的商业用芳香族二羧酸的制备方法中，在反应原料混合槽 101 中调制的反应原料混合液中，常常存在几个反应因素（溶剂比、催化剂浓度、以及组成、水浓度）的变动的可能性，特别是与水浓度的变动相对应的精度好的控制方法还没有获得，是效率不高的氧化反应的生成方式。

其次，在氧化反应槽 102 中，将来自反应原料混合槽 101 的反应原料混合液（含有对二甲苯）或者反应溶剂和来自不同管线（图中没有示出）的对二甲苯导入规定量，同时从该反应槽 102 下部吹入规定量的含氧气体（通常是空气）使氧化反应持续进行。

另外，为了在该反应槽 102 中在液相中进行规定温度范围的氧化反应，保持加压状态，由反应产生的大量的反应热使来自反应体系的溶剂蒸气产生，与反应完后排气（排气）一起从该反应槽 102 顶部去除。但是，含有该发生蒸汽中的反应排气导入设置在反应槽 102 上部的凝缩/冷却器 103 中，发生蒸汽几乎全部都凝缩，凝缩液在气液分离器

104 中被捕集 (100℃或更低) 后, 回流到该反应槽 102 中, 所以形成保持了作为反应溶剂的醋酸 (含水醋酸) 的构造。并且, 由于反应母液的循环利用等, 反应液中的含水量需要保持在一定量以下, 所以采取将回流到该反应槽 102 中的凝缩液的一部分抽出的方法。

此时, 如前述那样把相当于抽出的凝缩液量的醋酸预先补充到反应原料混合槽 101 中, 由于抽出量和补充醋酸量和它们的水浓度, 带来反应体系内的水浓度、催化剂浓度以及组成等变动, 对反应活性产生影响。进一步, 由于保持反应槽 102 压力, 带来反应温度的变动, 使氧化反应不稳定。

另一方面, 在反应槽 102 中规定滞留时间的生成的含有对苯二甲酸的反应生成混合物通过该反应槽 102 的液面控制 LIC, 移送到比反应槽 102 压力低的第 2 段的氧化反应槽 (图中没有示出), 使氧化反应结束后, 供给到晶析槽 106 中, 通过压力下降和冷却使对苯二甲酸结晶析出。

另外, 第 2 段氧化反应槽如专利文献 7 和 8 记载的那样, 是用来使来自第 1 段氧化反应槽 102 的反应生成混合物中所含的仅有的未反应对二甲苯、以及 4-CBA 等反应中间体的氧化反应结束的, 在与第 1 段氧化反应槽 102 相同温度或更低的温度下进行。

接着, 在晶析槽 106 的反应母液中生成的对苯二甲酸结晶作为反应生成混合物一边循环一边送到固液分离机 107 中, 进行分离和洗涤后, 作为含有洗涤液 (醋酸) 的对苯二甲酸块回收。然后, 将该块导入干燥机 108, 干燥后成为制品对苯二甲酸。

分离的母液暂时贮存在反应母液贮槽 110 中, 循环使用于反应溶剂调制用。另外, 分离的对苯二甲酸的洗涤通常使用醋酸进行, 该醋酸洗涤 (排) 液暂时贮留在贮槽 111 中等, 与循环母液一起作为反应溶剂调制用再利用。

以上那样, 在商业用芳香族羧酸的制造中的连续氧化反应过程中要求的氧化反应的稳定化中, 稳定调制反应溶剂是基本, 使该溶剂供给量与相对于原料二烷基芳香族烃供给量的比例 (溶剂比), 以及反

应体系内的氧化催化剂的浓度和组成比，以及水浓度稳定是最重要的课题。此外，需要确保稳定反应体系的温度、压力以及反应原料的滞留时间。

尽管这些，还有下述课题：使用水浓度、催化剂技术和溴浓度以及组成比变动的循环母液（水 8-15 重量%，催化剂金属与溴的浓度以及溴的金属比的变动）和水浓度变动的醋酸（新 / 回收醋酸，水 2-10 重量%）进行调制反应溶剂，该反应溶剂与在回流凝缩液的一部分抽出量的平衡中，形成反应体系内的稳定的溶剂比（与原料二烷基芳香族烃供给量的比例）和水浓度、氧化催化剂的浓度和组成比那样地进行相关的调制，供给。

还有，之后还存在氧化反应体系内的温度、排气中的氧浓度等在什么反应条件下稳定的课题。

本发明的目的是为了了解决上述课题，首次提供了芳香族二羧酸的连续制备方法，该方法使氧化反应的进行稳定，能生产品质稳定的制品二羧酸，还有可以继续进行节省能源和节省能量的氧化反应。

为了达到上述目的，本发明提供一种在含有钴、锰以及溴的催化剂的存在下的醋酸溶剂中，在含有分子状氧的气体中液相氧化二烷基芳香族烃制备芳香族二羧酸的方法，其特征在于，具有

调制工序：使用分离了生成二羧酸的母液的至少一部分和醋酸，加入钴化合物、锰化合物和溴化合物使其为规定的催化剂浓度，在反应溶剂调整槽中调制反应溶剂；

氧化反应工序：具有氧化反应过程、凝缩 / 冷却过程、抽出量调节过程和供给过程，氧化反应过程是以原料二烷基芳香族烃的 2.5-4 重量倍的比例，将该调制工序中调制的反应溶剂和该原料二烷基芳香族烃一起连续供给到氧化反应槽中，同时向前述氧化反应槽中吹入分子状氧气，在前述氧化反应槽中在液相状态进行氧化反应；凝缩 / 冷却过程是在该氧化反应过程中进行氧化反应的同时，为了维持反应温度，冷却从前述氧化反应槽产生的混合蒸汽的反应排气，将该冷却的反应排气的凝缩液回流到前述氧化反应槽，将该回流凝缩液的至少一

部分抽出；抽出量调节过程是将在该凝缩 / 冷却过程中抽出至少一部分的抽出液体中的水浓度进行测定后，调节前述抽出量使水浓度在规定值；供给过程是在调节该抽出量调节过程中的抽出量的同时向前述氧化反应槽重新供给与该抽出量相关联的相当量的醋酸。

该氧化反应工序中将通过在前述氧化反应槽的氧化反应生成的反应混合物利用前述氧化反应槽的液面控制连续或者间歇抽出，得到生成的对苯二甲酸。

本发明的特征在于，在前述氧化反应工序的凝缩 / 冷却过程中，串联连接使用 2 个或更多的冷却从前述氧化反应槽产生的混合蒸汽的反应排气的凝缩 / 冷却器，将从该各自的凝缩 / 冷却器来的凝缩液回流到前述氧化反应槽中，抽出最后段的回流凝缩液的至少一部分。

另外，本发明的特征在于，在前述调制工序中，预先测定循环供给的母液中的钴、锰、溴的浓度，根据该测定的母液中的钴、锰、溴的浓度，补充需要量的钴、锰化合物溶液和溴化合物溶液，调制含有规定量的钴、锰、溴的反应溶剂。

另外，本发明的特征在于，在前述调制工序中，使用多个反应溶剂调整槽进行调制。

另外，本发明的特征在于，在前述氧化反应工序的氧化反应过程中，在前述调制工序调制的反应溶剂以前述原料二烷基芳香族烃的 2.5-4 重量倍的比例与前述原料二烷基芳香族烃混合，供给到前述氧化反应槽。

另外，本发明的特征在于，在前述氧化反应工序中，还具有反应温度控制过程，该过程通过调节前述氧化反应槽的压力，控制前述氧化反应槽的反应温度。

另外，本发明的特征在于，在前述反应温度控制过程中，调节前述氧化反应槽的压力是指对于在气液分离器中从前述凝缩 / 冷却过程得到的反应排气的凝缩液分离的非凝缩性的反应排气，在高压气体吸收塔进行气体洗涤的排气进行压力调节。

另外，本发明的特征在于，在前述氧化反应过程中，还具有氧浓

度控制过程,是通过调节供给到前述氧化反应槽的含氧气体的供给量,将从前述氧化反应槽排出的排气中的氧浓度控制在 8 容量%或更低。

另外,本发明的特征在于,在前述氧浓度控制过程中,控制从前述氧化反应槽排出的排气中的氧浓度是指对于在气液分离器中从前述凝缩/冷却过程得到的反应排气的凝缩液分离的非凝缩性的反应排气,用高压气体吸收塔进行气体洗涤的排气中的氧浓度。

根据本发明,通过系统构建和其控制,首次可以生产使氧化反应的进行稳定、品质稳定的制品二羧酸,以及可以继续省资源和省能源化的氧化反应。其中,制品品质的稳定对后续的精制装置、聚合装置的稳定有很大贡献,各个制品品质的均一性呈现最大效果。并且,谋求各个装置的制品收率、以及节省资源化的提高,成为综合上高效率的生产方法的效果大。

另外,根据本发明,作为对于本氧化装置的直接效果,抑制用于氧化反应的氧化催化剂、醋酸溶剂以及含氧气体等的变动带来的过剩反应,稳定制品收率,使副资源材料以及伴随其的电力、蒸汽能量的变动也适当减少,可以高效生产二羧酸。

特别是,在烷基芳香族烃的氧化反应中一般生成的羧酸的品质与作为反应溶剂的醋酸的燃烧损失存在二律背反的关系。因此,以在商业生产中在溶剂醋酸的燃烧损失少的反应领域中实施为目标,期望稳定生产目标品质的羧酸。

例如,图 4 中示出了在商业生产中的对二甲苯的氧化反应中的制品对苯二甲酸的纯度(作为反应中间体的 4-CBA 含量)和溶剂醋酸的燃烧损失量关系的一个实施例,存在提高对苯二甲酸纯度(降低 4-CBA 含量)带来醋酸的燃烧损失量的上升的关系。因此,在生产同一规格的对苯二甲酸时,生产的对苯二甲酸的 4-CBA 含量的稳定(或者偏差)关系到生产的经济性。

具体地,4-CBA 生产规格为 3,000ppm 的情形中,制品含有 4-CBA 的量的偏差在 $\pm 500\text{ppm}$ 的不稳定生产过程中,必须以 4-CBA 含量为 2,500ppm(醋酸的燃烧损失量:约 $43\text{kg}/\text{tonTA}$)为目标进行

生产。但是如果可以进行偏差在 $\pm 100\text{ppm}$ 的稳定生产,可以把2,900ppm(醋酸的燃烧损失量:约 $41\text{kg}/\text{tonTA}$)为生产目标进行运转,表现出制品品质的稳定和醋酸的燃烧损失量降低的效果。

并且,不对现有的装置进行较大改造,只要通过增加分析位置和其频度以及设置调节设定器和改变配管系统等控制系统的变更就可实现上述效果。

以上说明那样,利用商业生产中的适当资源材料、适当能源稳定的生产具有制品的均匀性带来的提高品质,降低生产成本,以及大规模生产这样的更大的效果。

附图的简单说明

图1是表示本发明的改良的制造对苯二甲酸的工艺流程和稳定氧化反应的控制系统图的一个实施方式的图。

图2是表示调制本发明的反应溶剂时,为了实施更稳定的调制的控制系统法的一个实施例的图。

图3是本发明的反应母液中的水浓度和凝缩回流液中的水浓度的相关图,表示安装在反应槽上部的凝缩/冷却器设置了2阶段、第1段回流液和第2段回流液的水浓度的各自相关性。

图4是把本发明的制品(生成)对苯二甲酸的4-CBA含量与醋酸的燃烧损失量的关系作图形成实施例(符号●)以及比较例(符号○)的数据的图。

图5是把本发明的实施例的反应溶剂(供给溶液)和反应母液中的钴、溴和水(H_2O)的各自浓度和反应经过时间作图的得到的图。

图6是把本发明的实施例(符号●)以及比较例(符号○)的制品对苯二甲酸的4-CBA含量和反应经过时间进行作图的得到的图。

图7是把本发明的比较例的反应原料混合液(供给溶液)和反应母液中的钴、溴和水(H_2O)的各自浓度和反应经过时间作图的得到的图。

图8是现有的一般进行的制造对苯二甲酸的工艺流程图。

符号的说明

1...反应溶剂调制槽、1A...反应溶剂调制槽 A、1B...反应溶剂调制槽 B、2...氧化反应槽、3...凝缩/冷却器、3A...凝缩/冷却器(蒸汽发生器:第1段)、3B...凝缩/冷却器(水冷部:第2段)、4...气液分离器、5...高压气体吸收塔、6...晶析槽、7...固液分离机、8...干燥机、9...制品贮槽(サイ口)、10...反应母液贮槽、11...洗涤(排)液贮槽、12...脱水蒸馏塔、13...反应母液蒸发槽、21...新/回收醋酸、22...对二甲苯、23...催化剂金属、24...溴化合物、25...新/回收醋酸、26...回收醋酸、31...排气、32...水、33...新/回收醋酸、34...排水、35...残渣、36...回收醋酸、37...新/回收醋酸、40...制品对苯二甲酸、A0-A4、A1A、A1B...分析计或分析位置、FC1-FC10、FC1B、FC2A、FC3A、FC3B、FC4A、FC4B...流量调节计、PIC1...压力调节计、TI...温度指示计、LIC1-LIC2...液面指示调节计、FFC1-FFC2...流量-流量设定器、TPC1...温度-压力设定器、AFC0-AFC1、AFC3、AFC1A、AFC1B...分析值-流量设定器。

具体实施方式

利用附图对本发明涉及的芳香族二羧酸的连续制备方法的实施方式进行说明。

本发明人对影响该氧化反应的多个因素以及其影响进行解析,为了继续稳定的连续氧化反应,对稳定的反应溶剂的调制和供给进行了探讨,进一步该氧化反应中体系内可以稳定化地、一义地控制反应的方法进行了反复讨论。结果,为了在商业用芳香族二羧酸生产装置中进行稳定的连续氧化反应,用下述方法得以解决,即,在反应溶剂的调制中限定反应溶剂的量和含有氧化催化剂的浓度以及组成比的调整,不管供给溶剂中的水浓度怎样,都使水浓度在反应体系中直接在以下的系统中调整。并且,通过考虑反应温度、排气中的氧浓度等其他反应因素,构建以下的方法体系以及其控制系统达到本发明的目的。

接下来,采用图1对本发明涉及的方法体系和其控制方法的一个实施方式进行描述。

(1) 在反应溶解调整槽1中根据用流量设定器FFC1分配来自

反应母液贮槽 10 的母液和醋酸（新 / 回收醋酸）的设定量，供给规定的溶剂量，调制反应液。另外，从利用由反应溶剂调制槽 1 供给氧化反应槽 2 的流量调节计 FC5 的溶剂供给量信息，设定流量设定器 FFC1 的设定量。

然后，同时用分析计（分析位置）A1 测定循环母液中的氧化催化剂的各个浓度，综合来自流量设定器 FFC1 的循环量信息，利用分析值 - 流量设定器 AFC1，调节流量调节计 FC4，FC3，分别加入催化剂金属化合物 23 和溴化合物 24 进行调制使反应溶剂中的氧化催化剂为规定的浓度和组成比。

但是，如上述，该方法中，在固液分离机 7 中分离的分离母液的氧化催化剂和水的浓度根据洗涤（排）液的含有程度变动，另外，根据反应活性的程度改变溴催化剂组成比。根据上述分离母液和醋酸的调制比例，氧化催化剂和水的浓度变化，另外，也根据调制醋酸的水浓度变动（也根据来自高压气体吸收塔 5 的洗涤醋酸 26 的含有比例）调制溶剂中的水浓度不断变化。因此，本发明中，在反应溶剂调节槽 1 中只进行氧化反应槽 2 内的规定的溶剂量（或溶剂比，溶剂 / 原料二烷基芳香族烃重量比 = 2.5-4）和氧化催化剂（重金属和溴）浓度和其组成比的调制，进行不关注水浓度的（フィードフォワード）（feed forward）方式的控制，调制。

另外，利用分析计（分析位置）A2 测定反应溶剂中的氧化催化剂的浓度，不能确认其稳定度，由于催化剂浓度变动的测定时间滞后，以及反应溶剂调制槽 1 的相对容量小（滞留时间短）等，所以在不能完成稳定循环母液等的催化剂浓度变动的场合，如图 2 所示那样，如果设计反应溶剂调制槽 1A 和 1B 两个槽，使反应溶剂调制槽 1A 为催化剂浓度的粗调制，使反应溶剂调制槽 1B 为催化剂浓度的微调制采用这样的催化剂的再调制体系，更能谋求反应溶剂量和该催化剂浓度的稳定化。即，将在反应溶剂调节槽 1A 中调制的溶剂供给到反应溶剂调制槽 1B 中时，用分析位置 A1B 测定催化剂浓度，进一步通过分析值 - 流量设定器 AFC1B 的设定量，调节该调制槽 1B 中的流量调节计 FC4B、

FC3B, 根据需要, 调节流量调节计 FC2B, 供给醋酸 25, 调制催化剂金属化合物和溴化合物, 双重进行 feed forward 方式的浓度调制, 由此可以谋求提高调制精度。

此时, 为了稳定供给溶剂量 (溶剂比), 也优选采用下述方法, 即, 溶剂供给量采用使流量设定器 FFC1 设定的流量优先的溶剂调制槽 1A 和 1B 中进行调制溶剂量。例如, 采用根据溶剂调制槽 1B 的液面控制 LIC2 从溶剂调制槽 1A 进行供给的方法。

(2) 通过流量设定器 FFC2 的设定调节流量调节计 FC5, FC6, 供给在反应溶剂调制槽 1 中调制的规定的催化剂浓度的反应溶剂和原料二烷基芳香族烃供给量基准 (从二羧酸生成量设定) 的规定溶剂量, 与原料二烷基芳香族烃 22 的供给混合或者分别供给到氧化反应槽 2 中。另外, 在反应稳定化上优选原料二烷基芳香族烃 22 与反应溶剂分别混合规定量后供给到氧化反应槽中, 也优选在分别供给时导入氧化反应槽 2 中之前通过另外混合槽、管线混合器 (line mixer) 等均一混合。

通过以上的体系, 成为将稳定含有规定浓度的氧化催化剂的反应溶剂以相对于原料二烷基芳香族烃的供给量稳定的供给量 (溶剂比) 供给的体系。

由此, 可以在供给到氧化反应槽 2 前, 设定假想氧化反应体系内的相对于原料的溶剂量 (溶剂比) 和催化剂 (金属和溴) 浓度, 将各自一边一义地调节一边供给。通过这些控制, 得出来稳定反应溶剂的量和催化剂浓度、谋求氧化反应稳定的第一种方法。

(3) 其次, 氧化反应体系内的水浓度除了供给反应溶剂中的水之外, 还由来自氧化反应的生成水形成, 其浓度的绝对值根据供给溶剂中的水浓度和其供给溶剂量 (溶剂比) 等而异, 这种状态下预测氧化反应体系内的水浓度为约 15-25 重量%。因此, 在阻碍该氧化反应的进行的体系内的水浓度稳定化在低浓度是其次重要的因素。

因此, 如图 4 所示, 本发明人发现了抽出凝缩液的水浓度与反应体系内 (反应母液中) 的水浓度有密切的关系, 还发现通过控制抽出

凝缩液的水浓度可以调节反应体系内水浓度。

即，用分析计 A3 测定从气液分离器 4 的下部抽出一部分的回流凝缩液的水浓度后，例如在分析值 - 流量设定器 AFC3 中推定氧化反应体系内的水浓度，调节流量调节计 FC9，调整抽出量的方法。

上述回流凝缩液的组成是从氧化反应体系发生的蒸汽的凝缩液，该发生蒸汽的组成，即，水浓度与反应体系的水浓度（反应母液的水浓度）直接相关，可以理解这是得知体系内水浓度的最迅速的方法。

不管含在供给反应溶剂中的水，由测定回流凝缩液的水浓度迅速推定由供给溶剂中的水和反应生成水构成的氧化反应体系内的水浓度之后，调节流量调节计 FC9 调节含有该水的回流凝缩的抽出量，可以直接调节氧化反应体系内的水浓度。

另一方面，通过调节流量调节计 FC8 将通过分析值 - 流量设定器 AFC3 设定的该抽出量和关联的相当量的醋酸（新 / 回收醋酸）21 供给氧化反应体系，通过向反应体系取出和放入水含量不同的醋酸，谋求连续地溶剂置换。因此，维持从上述溶剂调节槽 1 供给的设定的反应体系中的溶剂量（溶剂比），也可以谋求维持和稳定氧化催化剂的浓度。

另外，优选用分析计 A3 直接、迅速测定该抽出凝缩液的水浓度的方法（电传导度法或者分光光度法）或者通过在线分析测定它们的方法，基于该测定结果，自动或人为地用分析值 - 流量设定器 AFC3 测定该抽出量。与供给的抽出量相关联的相当量的醋酸，使其与抽出量同量是单纯容易的控制方法，但是考虑到反应体系内的溶剂量（溶剂比）等，对于该抽出量可以供给为供给原料烃的 ± 0.5 重量倍的范围，优选 ± 0.2 重量倍的范围增减的量。但是，在任何醋酸的供给量中也必须是使其与抽出量相关联的稳定的供给。

因此，在本发明中，供给溶剂中的水浓度或反应生成水并没有带来麻烦，反应溶剂的调制谋求氧化催化剂的浓度以及其供给量（溶剂比）的稳定化，供给氧化反应体系。而且，抽出在体系内回流着的凝缩液，用分析位置 A3 测定该水浓度后，基于该水浓度和反应体系内的

水浓度的关系的掌握,用分析值-流量设定器 AFC3 设定抽出量进行抽出。进一步,与该流量设定器 AFC3 相关联的相当量或者同量的醋酸(新/回收醋酸)21 从另外的管线供给氧化反应槽 2 中。

该方法是只关注回流凝缩液中的水浓度的一意的控制,可以不与反应溶剂的供给量和其水浓度无关地而使反应体系内的水浓度稳定进行氧化反应。

另外,对于反应体系内的水浓度(反应母液的水浓度)与回流凝缩液的水浓度相关,本发明人发现了在所用的商业装置中反应母液与回流凝缩液之间有如图 3 所示的相关。这是图 1 的流程中所示的将 2 个凝缩/冷却器 3A、3B (3A 是蒸汽发生器,3B 是水冷部)串联设置,使用作为回流来自各自的凝缩液的系统的氧化反应系统,抽出第 1 段凝缩回流液和后段的第 2 段回流凝缩液的各自的一部分,对该抽出液的水浓度和分离母液(假定为反应母液)中的水浓度进行测定、作图的图。

从该图中反应母液中的水浓度和回流凝缩液中的水浓度相关推定第 2 段回流液的水浓度高,抽出更稳定的水浓度的凝缩液。

从这些相关可以推定根据设置在氧化反应槽 2 中的凝缩/冷却器 3A、3B 的构造与该凝缩液的抽出方法不同而不同的关系,可知通过使用 2 段或者更多段的多个段的凝缩/冷却器抽出最后段的回流的方法,可以以稳定浓度抽出高浓度的水。如果考虑与抽出量相关联的供给醋酸的水浓度的差,可以以较少的抽出量控制,可以说 2 段或者更多段的凝缩/冷却器是效果好的控制法。

以上那样,向氧化反应槽 2 中供给原料二烷基芳香族烃 22 的规定量以及以规定量的比例稳定供给调制了氧化催化剂浓度的反应溶剂,不局限于供给溶剂中的水含量,用氧化反应槽 2 中的凝缩液的抽出液的水浓度调节反应体系内的水浓度,由此直接对反应体系内的水浓度进行调节,可以一义地稳定控制氧化反应中的反应体系内的组成(原料烃、醋酸、水)以及催化剂浓度这样的静态条件的各个条件。

(4) 接下来,通过向氧化反应槽 2 供给含氧气体 30 继续进行

反应，反应中过剩的剩余氧作为反应排气中的氧浓度排出。为了确认该排气的安全性，用分析计 A0 测定、确认其浓度，该排气中的氧浓度有助于提高生成对苯二甲酸的纯度，使排气中的氧浓度在特定范围（1.5-6 容量%），这也是检测反应体系内的反应活性的重要因素。因此，用分析计 A0 测定排气中的氧浓度，该浓度的稳定化也是使氧化反应性能稳定化的一个重要因素，所以优选将排气中的氧浓度吹入反应体系内用含氧气体的供给量控制的方法。

以前，排气中的氧浓度（反应活性）受到反应体系内的催化剂、水体系组成的变动，一义地用供给气体量的控制困难，如上那样，通过谋求反应体系内的静态条件的稳定化，发现排气中的氧浓度基本上与吹入反应体系内的含氧量之间有一义的关系，达到得以控制。

因此，可知优选基于分析计 A0 的测定将氧浓度在 ± 0.5 容量%的偏差范围内，优选在 ± 0.2 容量%的偏差范围内，用流量设定器 AFC2 调节含氧气体的供给量。

（5）氧化反应槽 2 内的温度是支配反应活性的最大因素，不带有直接加热、冷却反应体系的装置的本氧化反应中，用于除去反应热发生的蒸汽和排出到反应体系外的排气的蒸汽混合气体的发生产生的压力平衡获得热平衡。因此，通过保持规定的压力，在进行氧化反应的现有的商业用生产装置中，由于反应体系发生的蒸汽的量与其含水比例、排气量等变动，其温度-压力关系发生变动，所以苦虑着反应温度的稳定。

但是，如前所述，通过谋求在反应体系内的静态条件下的稳定化，通过压力控制的商业生产装置中温度-压力关系的变动少，但更优选用压力保持反应温度一义地进行控制的方法，进一步谋求温度的稳定化。

因此，在本发明中，通过温度指示计 TI 计测的氧化反应槽 2 的温度不受到其他因素的影响，通过调节压力调节剂 PIC1，采用压力设定器 TPC1 一义地控制高压气体吸收塔 5 的出口压力（相当于氧化反应槽 2 的压力），谋求反应温度的稳定。

(6) 进一步,作为对氧化反应的生成物有影响的因素有反应时间。在氧化反应槽2中的反应时间相当于在供给反应原料混合物后从该氧化反应槽2的底部抽出的反应生成混合物的平均滞留时间。因此,作为生产装置相对于设定的反应原料混合物(原料二烷基芳香族烃与反应溶剂)的供给,反应槽内的反应容量的比例与滞留时间对应,因此,反应容量的稳定是重要的。

因此,本发明中稳定供给上述(2)的反应原料混合物后,通过液面指示调节计LIC1的计测和利用该氧化反应槽2的底部的流量调节计FC10的排出阀进行液面定位置控制氧化反应槽2的反应容量,可以谋求反应容量,以至于反应时间的稳定。

另外,反应液面的定位置控制通过反应生成物的连续抽出,或者反应生成物浆液的圆滑的流动性的面间歇地排出进行。

以上说明那样,本发明形成可以一义地控制复杂缠绕氧化反应的多个影响因素的各个因素的方式,谋求使上述(1)、(2)、(3)记载的静态条件因素稳定的同时,使上述(4)、(5)、(6)记载的吹入的含氧气体、反应温度等氧化反应的动态条件产生的活性因素的各个因素不被其他因素影响地进行控制,通过使这些所有的因素稳定化,首次可以连续稳定进行本氧化反应,可以高效率连续地生产二羧酸。

其中,通过回流凝缩液的水浓度的测定和控制,可以一义地控制反应体系内的水浓度,这对氧化反应的稳定化和效率化有很大贡献。

以上那样,通过稳定化连续氧化反应的各个条件,从氧化反应槽2排出生成的反应生成混合物均一品质的生成二羧酸,然后转向第2段的氧化反应(图中没有示出)、利用晶析槽6的晶析、利用固液分离机7的固液分离、利用干燥机8的干燥等连续的后处理工序的流程进行稳定处理,可以不对图8所示的现有系统进行大的改动,实施制品二羧酸(制品对苯二甲酸)40以及分离母液的循环使用以及醋酸的回收,可以高效生产均一的制品。

接下来,对实施本发明涉及的芳香族二羧酸的连续制备方法时的详细条件进行说明。

如上述那样,本发明涉及的氧化反应槽 2 中的氧化反应是在含有钴、锰以及溴的催化剂的存在下,以醋酸为溶剂利用分子状氧气在液相状态下氧化二烷基芳香族烃,生产芳香族二羧酸的反应,可以在各种条件下进行,将该氧化反应中的诸条件的各个条件为设定目标,构建可以一义控制的系统,通过该调节和控制连续进行稳定的氧化反应,生产该二羧酸。

其中,本发明不局限于供给溶剂的水浓度,利用氧化反应槽 2 的回流凝缩液抽出和用分析计 A3 计测的回流凝缩液的水浓度控制反应体系内的水浓度,构建这样的系统,一义地控制作为反应阻碍物质的水。

首先,使用于氧化反应的醋酸溶剂,在相对于原料二烷基芳香族烃 22 使用约 2 重量倍以上的状态下可进行氧化,反应后冷却,将生成混合物浆液用配管输送等的处理等,必须使其为不引起麻烦的量,另外,从反应体系内的醋酸的燃烧损失(图 4 所示那样醋酸燃烧损失量为 40-42kg/ton TA)这样的观点看(醋酸的损失量相对于二羧酸换算的),优选在低溶剂量下实施。因此,为了实施本发明相对于原料二烷基芳香族烃 22 使用 2.5-4 重量倍,优选 2.5-3.5 重量倍的范围的溶剂量,不变动它们的比例,需要在一定量下维持供给,优选实际上在数%偏差范围内控制其变动幅度进行供给。

然后,在反应溶剂调制槽 1 (1A, 1B) 中,使用溶剂的调制中循环的分离母液,该循环母液的量相对于反应溶剂为全部或者不全使用也可以实施,通常使用 40-95 重量%比例的母液,用新/回收醋酸 25 补充调制不足比例的量。本发明中这些调制比例的变动没有任何问题,不用稳定控制调制的反应溶剂量,相对于原料二烷基芳香族 22 的比例(溶剂比 = 溶剂量 / 原料二烷基芳香族化合物)用流量设定器 FFC2 稳定调节。

反应所用的氧化催化剂可以使用作为金属催化剂 23 的钴、锰、镍、铬等重金属,作为商业上循环使用的母液中的金属成分优选含有钴、锰的催化剂金属,本发明中使用钴、锰金属。不局限于该循环母

液的调制比例,相对于该调制溶剂使用 0.02-0.2 重量%的钴成分,相对于钴成分使用锰成分 1-150 重量%的比例,进一步相对于催化剂金属(钴+锰)量,溴成分 24 为 0.5-5 重量份的比例,使用补充用的金属化合物和溴化合物稳定地调制。

在这些浓度范围中,通过与反应温度、反应滞留时间等其他条件的组合,从生成物的收率以及品质等设定钴、锰以及溴各自的浓度,在各装置中实施,稳定调制其设定的各自的浓度。优选其稳定性相对于各自的浓度以及组成比调制在数%左右的偏差范围。

另外,循环使用的分离母液中混入来自洗涤(排)液贮槽 11 的生成二羧酸的洗涤(排)液,根据该混入比例的变动,即便引起催化剂浓度变动时,该情形下,也能不引起作为反应溶剂的氧化催化剂的浓度的变动进行稳定调制。

补充的催化剂金属化合物是醋酸盐和环烷酸盐的形态,溴化合物使用不含催化剂金属盐和其他无机元素的化合物,本发明中金属成分使用醋酸盐或溴化合物,溴成分使用氢溴酸。为了容易地进行该补充、调制,优选将各自溶解于水或醋酸中作为溶液使用、处理的方法。

另外,反应母液中的钴、锰的浓度由于用生成水稀释等,与供给溶剂中的钴、锰的浓度相比是低浓度,相对于钴的锰的组成比通常不变地被回收。但是,溴根据氧化反应的活性以供给量约 15-60 重量%的比例消失,所以回收具有比供给溶剂中的溴浓度低 20-70%的浓度的溴浓度的母液。因此,这些补充用催化剂各自的化合物溶液,作为催化剂金属溶液,钴和锰在同一溶液中溶解,钴成分为约 3-8 重量%,锰成分和钴成分的组成比与调制反应溶剂相同组成比地进行调制,这样其后的补充、调制才容易。另外,溴溶液直接补充市售的工业用氢溴酸(47 重量% HBr(水)溶液),进行调制用。

这些氧化催化剂的浓度调制中,如图 1 和图 2 所述那样用分析计 A1 测定循环使用的母液中的氧化催化剂浓度,通过分析值-流量设定器 AFC1 调节流量调节计 FC4, FC3,通过迅速对应补充量,必须与氧化催化剂的浓度调制的稳定化相关。因此,也可以采取在试验室等中

增加定期测定频度和缩短测定时间和迅速对应该调制的方法，由于氧化催化剂的调制是稳定氧化反应的重要因素之一，所以优选进行通过在线分析的自动分析和通过其接续进行自动调制。作为自动分析计 A1、A2 使用利用可以同时测定钴、锰和溴的荧光 X 射线分析法的在线分析计（例如，美国 SPECTRO 公司制 On-Line Catalyst Analyzer），优选采用流量调节其补充量的方法。

接下来，把在反应溶剂调制槽 1（1A、1B）调制的反应溶剂以与原料二烷基芳香族烃 22 的比例（2.5-4 重量比）稳定地供给氧化反应槽 2，同时从氧化反应槽 2 的底部连续供给含氧气体 30，进行氧化反应。在使用空气供给的场合，换算为原料二烷基芳香族烃在约 $3.5\text{Nm}^3/\text{kg}$ 或更大下进行，用分析计 A0 计测的排气中的氧浓度在 8 容量%或更低地通过分析值-流量设定器 AFC0 调节流量调节计 FC7 限制空气供给量。本发明中，进一步优选将排气中的氧浓度维持在 2-5 容量%范围的一定容量%，调节含氧气体的供给量。将该排气中氧浓度的稳定性停留在其浓度约 ± 0.5 容量%的偏差内来控制含氧气体的供给量。

然后，在本氧化反应中生成水等的水是氧化反应阻碍物质，这是公知的，但是本发明中不局限于供给溶剂的含水量，如上述那样通过测定凝缩回流液的水浓度和其抽出量控制反应体系内水浓度。通过分析计 A3 进行凝缩回流液的水浓度的测定，凝缩回流液的抽出量通过使用分析值-流量设定器 AFC3 调整流量调节计 FC9 进行控制。在商业用生产实施的反应体系内水浓度（或也是母液中的水浓度）通常调制在约 8-14 重量%的范围，本发明中稳定其浓度在一定浓度进行控制，其控制范围需要抑制在以浓度表示的 ± 1 重量%以内的变动，优选在 ± 0.5 重量%以内的变动进行稳定反应。

因此，本发明中为了对设定了水浓度的反应母液进行调节，通过用分析计 A3 测定凝缩回流液的水浓度，通过流量调节计 FC9 调节其抽出量使水浓度为目标水浓度。所谓的该目标水浓度是回流液的水浓度和反应母液的水浓度的关系中，从反应母液的目标水浓度用例如分析

值 - 流量设定器 AFC3 设定的。

如图 3 所示那样,从发现回流液的水浓度与反应母液的水浓度相关看,其对应关系是凝缩 / 冷却器 3A、3B 的装置构造和凝缩回流液的抽出位置等的氧化反应装置系统特有的相关。其中,如图 3 还可以看出,把第 2 段 3B 的回流液的水浓度与母液中的水浓度作图的符号○与其相关线(实线)的关系是稳定的相关,以及回流液中的水浓度与母液的水浓度相比是浓缩 2.5-3.5 倍的水浓度,因此控制回流液中的水浓度可以控制更稳定的反应系统。

例如为了使体系内的水浓度控制在上述 ± 0.5 重量%以内,可以利用流量调节计 FC9 进行调节,使回流凝缩液的水浓度约 ± 1 重量%以内为目标。如上述优选的方法是采用分为 2 段或者更多段使凝缩液回流,对应于从最后一段抽出的体系中的测定值的这样控制稳定性更高。

因此,在实施本发明时,优选将氧化反应槽 2 的凝缩回流液分为至少 2 段(3A, 3B)进行回流,通过分析计 A3 和分析值 - 流量设定器 AFC3 控制后段回流液(最后段凝缩液)的水浓度,通过流量调节计 FC9 控制其凝缩液的抽出量。

另外,通过氧化反应槽 2 以及凝缩 / 冷却器 3A、3B 的构造以及系统等,可以认为成为控制目标的水浓度与反应母液的相关关系变化,成为控制目标的数值使反应母液中的水浓度在 ± 1 重量%,优选 ± 0.5 重量%的范围,进行稳定的反应。

进一步,本发明中用分析计 A3 迅速测定凝缩回流液的水浓度,必须与利用流量调节计 FC9 调节抽出量以及利用流量调节计 FC8 控制醋酸供给紧密相连,优选使用水浓度的在线分析计,基于该测定结果调节、控制各个水浓度。凝缩回流液中醋酸和水是主成分,所以可以用测定自动分析计 A3 中特定波长的光吸收的光学测定器(例如,岛津公司制 Photometric Analyzer)或者电传导度进行测定。

另一方面,如上述,相对于抽出的凝缩回流液,为了使反应体系内的溶剂量保持稳定,向反应体系另外供给溶剂醋酸的相当量,其量

在与抽出的凝缩液量同量容易调节而优选。但是，不较大变化反应体系内的溶剂比的量，例如，从上述同样的量开始变化对二甲苯 22 的 0.5 重量倍以内的量进行调节都没有问题。

但是，即便在任何情况下，维持不变动（稳定）的抽出量和供给量，必须保持体系内容剂持续的稳定。

接下来，在稳定进行氧化反应中，作为重要因素的温度在 185-210℃ 范围内进行，其控制范围在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围，优选 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 范围的稳定温度为目标。本发明中如上述那样，不是现有实施的定压控制法，是基于用温度指示计 TI 测定的温度，基于用温度-压力设定器 TPC1 设定的压力用压力调节计 PIC1 调节的压力控制，由此稳定恒温反应进行实施的，保持上述的温度范围和控制范围。

继续稳定反应的另一个重要因素的反应时间，即，本氧化反应中反应槽内的平均滞留时间在约 30 分-3 小时之间进行，对于设定上述的生成量的氧化反应槽，在用液面指示调节计 LIC1 测定的液面上利用流量调节计 FC10 进行位置控制，由此维持滞留时间的稳定。因此，确保反应生成混合物的流畅的排出流。

因此，从氧化反应槽 2 排出的反应生成混合物需要通过第 2 段的反应槽（没有图示）以及晶析槽 6、固液分离机 7 等的后处理系统以及装置进行稳定的处理，可以回避机器的麻烦等阻碍稳定的生产。

如上述在构建本发明的控制系统时，优选各分析计（分析位置）A1-A3、流量设定等设定器 FFC1、FFC2、AFC0、AFC1、AFC3 在氧化反应的性质上迅速控制，优选自动分析计或自动设定控制，不一定需要自动的，根据增加分析频度等，穿插人为判断、劳动进行控制，只要能稳定进行氧化反应，就不作上述限定。

另外，本发明的控制系统中，在气液分离器 14 中分离凝缩液的非凝缩性的反应排气使用气体分析计 A0，测定反应排气中的氧浓度，确认安全性后，送到高压气体吸收塔 5。然后，在该高压气体吸收塔 5 中使用醋酸 33，然后使用水 32 进行气体洗涤，将反应排气中含有的蒸汽状的醋酸、对二甲苯、醋酸甲酯等含有成分吸收、除去后作为排

气 31 排放到大气中。

用于上述高压气体吸收塔 5 的下段的吸收、洗涤中的醋酸洗涤（排）液可以作为反应溶剂调制用的醋酸 26 再利用，用于上段的吸收、洗涤的水洗涤（排）液移送到脱水蒸馏塔 12，回收醋酸 36。

另外，反应排气的压力保持直到高压气体吸收塔 5 的出口，根据其排出管线的压力指示调节剂 PIC1 调节氧化反应槽 2 的压力。

另外，由于抽出的凝缩液水浓度高，所以通常直接移送到脱水蒸馏塔 12，回收醋酸 36。

进一步，商业用对苯二甲酸的制造过程中，具有从没被循环使用的剩余的反应母液等含有醋酸的液体回收醋酸的后处理工序。该工序是把反应母液贮槽 10 中残留（没有循环使用）的分离母液和剩余醋酸洗涤（排）液适时移送到反应母液蒸发槽 13 中，从上部回收醋酸等蒸发馏分（醋酸、水、对二甲苯、醋酸甲酯等）。

另一方面，从上述蒸发槽 13 的底部排出作为浆状或者糊状的残渣成分 35 的不溶于母液中的不挥发成分（氧化催化剂成分、对苯二甲酸、4-CBA（4-羧基苯甲醛）、对甲苯甲酸、苯甲酸等）。从上述蒸发槽 13 的上部回收的蒸发馏分主要是醋酸和水，所以在移送到回收醋酸的脱水蒸馏塔 12 中后，从底部回收醋酸 36，作为回收醋酸（含水量 2-10 重量%）用于反应溶剂调制用，循环使用到对苯二甲酸结晶洗涤用等中。

另外，从上述蒸馏塔 12 的顶部馏出以水为主成分的生成水 34，因为含有少量的对二甲苯、醋酸甲酯等，在分离、回收等进一步处理后，废弃该生成水。

另外，本制造工序中各部分回收的、由高压气体吸收塔 5 的上段的水得到的洗涤（排）液等的含低浓度醋酸的水直接送到脱水蒸馏塔 12 或反应溶剂蒸发槽 13 中，回收醋酸，循环使用，像高压气体吸收塔 5 的下段的醋酸洗涤（排）液那样，高浓度的醋酸排液（水约 20 重量%以下的醋酸）作为反应溶剂调制用的醋酸使用。

接下来，利用具体的实施例对本发明的实施方式和其效果进行详

细说明。对于本氧化反应的稳定性效果，从生成的制品对苯二甲酸中的 4-CBA 含量评价制品的均一性和反应的稳定性，从排气中的 CO_2 （二氧化碳）、CO（一氧化碳气体）的含量换算相对于供给的对二甲苯量和生成对苯二甲酸的溶剂醋酸的燃烧损失量，评价反应活性的稳定进行。

〔实施例〕

使用基于图 1 所示的流程的装置系统进行对苯二甲酸的连续生产。

作为氧化反应设备，形成如下的构造：使用具有旋转搅拌机的高压氧化反应槽 2（直径 3.1m，高 6m，内容量约 48m^3 ），在该氧化反应槽 2 的上部设置将发生的反应排气蒸汽混合气体的凝缩性成分进行凝缩、冷却同时把非凝缩性成分进行冷却的凝缩 / 冷却器 3A、3B，把凝缩液分为 2 段回流到氧化反应槽 2 后，把用气液分离器 4 分离的反应排气 31 用高压气体吸收塔 5 洗涤排出到系统外。另外，凝缩 / 冷却器 3 的第 1 段 3A 是热交换高温的反应排气蒸汽混合气体与水、使发生蒸汽的蒸汽发生器，第 2 段 3B 是进一步将该排气蒸汽混合气体与水热交换、使其凝缩并冷却的构造。来自反应体系的生成水的抽出采用可以从气液分离器 4 抽出第 2 段 3B 的凝缩回流液的一部分那样的方式。

首先，混合了从反应母液贮槽 10 和洗涤（排）液贮槽 11 得到的、生成对苯二甲酸分离的反应母液或分离对苯二甲酸用醋酸洗涤的洗涤（排）液的循环母液以 230 重量份 / 小时、以及来自醋酸贮槽（图中没有示出）的新 / 回收醋酸 25 以 70 重量份 / 小时的比例连续供给反应溶剂调制槽 1，调制反应溶剂。此时，用分析位置 A1 测定循环母液中的钴、锰、溴。使反应溶剂调制槽 1 的反应溶剂中的钴、锰、溴分别为 565ppm，275ppm，1470ppm，通过分析值 - 流量设定器 AFC1 设定补充用的催化剂金属溶液（钴 3.44wt%、锰 1.67wt%）以及 47 重量 % 氢溴酸溶液的调节量，之后从它们各自的浓度补充催化剂调制催化剂浓度。此时，在反应溶剂调制槽 1 中调制的反应溶剂的组成和催化剂浓度在分析位置 A2 的位置进行测定，确认。另外，分析位置 A1 的测

定使用美国 SPECTRO 公司制造 on-Line Catalyst Analyzer 进行自动分析,测定值信号通过信号型方法控制系统,利用设定器进行自动控制。

然后,将从对二甲苯贮槽(图中没有示出)而来的原料对二甲苯以 100 重量份/小时和来自反应溶剂调制槽 1 的反应溶剂 300 重量份/小时的比例(溶剂比:3.0 重量倍),各自连续供给到设置在氧化反应槽 2 的供给管线上的管线混合器(图中没有示出)中,一边混合一边供给到氧化反应槽 2。同时,在氧化反应槽 2 的下部以约 4.0Nm^3 /对二甲苯 kg 的比例吹入空气进行反应。然后,从气液分离器 4 得到的排气中的氧浓度(分析位置 A0,在线氧分析计)为 3.5 ± 0.5 容量%那样用手动连续调节流量调节计 FC7 调节吹入空气量,进行氧化反应。同时测定排气中的 CO_2 、CO 成分(分析位置 A0,在线气体分析计),换算为醋酸燃烧损失量。

这期间,使氧化反应槽 2 的温度为 $195 \pm 1^\circ\text{C}$,用压力调节剂 PIC1 调节高压气体吸收塔 5 的出口压力,结果可以控制压力在 $14.1 - 15.0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 的范围。另外,抽出氧化反应槽 2 上安装的凝缩/冷却器 3 的第 2 段的回流凝缩液的一部分,用分析位置 A3 测定该凝缩液中的水浓度,使浓度为 33wt%,通过流量设定器 AFC3 的设定调节凝缩液的抽出量,同时供给与抽出量相同量的新/回收醋酸 21。此时的凝缩液中的水浓度每隔 1 小时用分析位置 A3 测定,用流量设定器 AFC3 调节抽出量和醋酸供给量。

另一方面,在氧化反应槽 2 生成的反应生成混合物,利用在氧化反应槽 2 上安装的 γ 射线液面计维持液面指示调节计 LIC,调节排出流量使其为 35% (滞留时间约 60 分钟),排出到第 2 段的反应槽(没有图示:温度约 188°C)。接着,按照图 1 的流程,通过晶析槽 6、固液分离机 7 以及干燥机 8 得到制品对苯二甲酸 40,贮藏到制品贮槽 9 中。另外,在固液分离机 7 中供给醋酸 37。其间,用分析位置 A4 将冷却到约 95°C 的晶析槽 6 的反应生成浆液采取样品,之后固液分离,将该固液分离母液作为反应母液测定水浓度和催化剂含量。并测定从

干燥机 8 得到的制品对苯二甲酸的 4-CBA 含量,作为反应生成物的品质。

以上连续的反应以恒定稳定的时间点作为起点,在 120 小时期间,每隔 4 小时采集各自的数据,测定。

“反应溶液组成(图 5 的实施例作为供给液,示出水、钴(Co)、溴(Br))。锰(Mn)显示为 154-187ppm 的值。另外,Br / (Co + Mn) 显示为 1.71-1.78。) ”是用分析位置 A2 的确认测定值,“凝缩液”是从气液分离器 4 的下部抽出的凝缩液的抽出量(调节为 90-130 重量份 / 小时的值。)和用分析位置 A3 测定的水浓度(H₂O, wt%) (为 32.5-33.2wt% 的值)。“反应母液的组成(图 5 的实施例中作为母液,是水、钴、溴。锰的值为 248-255ppm)”是用测定位置 A4 的确认测定值,图 4 以及图 6 的实施例所示那样,是在该时间点的制品对苯二甲酸的 4-CBA 含量和醋酸燃烧损失量(每 12 小时)。

从以上的结果可得出,不局限于反应溶剂中的水浓度的变动,较大调节凝缩液抽出量为 90-130 重量份 / 小时,这样可以控制其水浓度在 32.5-33.2wt% 的浓度范围,如图 5 的实施例所示,也可以稳定确保反应母液中的催化剂浓度。结果,如图 4 的实施例所示那样,可以抑制醋酸的燃烧损失量为较低,如图 4 和图 7 的实施例所示那样,得到的制品 4-CBA 含量也稳定。

[比较例]

使用基于图 8 所示的流程的装置系统进行对苯二甲酸的生产。氧化反应槽 102 以及其他装置使用与上述的实施例相同的对苯二甲酸生产装置进行,用于控制氧化反应的分析位置和系统按照图 8 所示的流程。但,氧化反应槽 102 的的上部设置的凝缩 / 冷却器 103 是根据图 1 所示的 2 阶段回流方式的方法,凝缩液的抽出用第 2 段的回流液进行。

首先,在反应原料混合槽 101 中,以 100 重量份 / 小时供给原料对二甲苯,同时,以来自反应母液贮槽 110 的分离生成对苯二甲酸的母液 230 重量份 / 小时,以及来自醋酸贮槽(图中没有示出)的新 /

回收醋酸 220 重量份 / 小时的比例供给, 混合, 调制约 550 重量份 / 小时的反应原料混合液。进一步, 把钴浓度 3.44 重量 % 和锰浓度 1.67 重量 % 的补充用催化剂金属溶液以 2.1 重量份 / 小时、和把 47 重量 % 的氢溴酸以 0.6 重量份 / 小时的比例加入到反应原料混合槽 101 中, 调制氧化催化剂的浓度。

另外, 本次实施的比较例中, 上述新 / 回收醋酸中使用高压气体洗涤塔 105 的下段的醋酸洗涤 (排) 液以约 50 重量份 / 小时的比例混合的醋酸, 为了抑制循环母液的催化剂浓度的变动, 在固液分离机 107 中不使用将洗涤了分离的对苯二甲酸的洗涤 (排) 液混合的循环母液, 调制反应原料混合液 (或反应溶液)。因此, 洗涤 (排) 液排出到反应母液蒸发槽 113 中。

上述调制的反应原料混合液以 550 重量份 / 小时 (对二甲苯: 100 重量份 / 小时, 反应溶剂: 450 重量份 / 小时) 的比例, 供给到氧化反应槽 102 中, 同时, 一边以约 4.0 Nm^3 / 对二甲苯 kg 的比例吹入空气, 一边以约 110 重量份 / 小时连续抽出第 2 段回流凝缩液, 维持反应槽压力 $14.5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 继续氧化反应, 生产对苯二甲酸。

此时, 用分析位置 A10 测定供给到氧化反应槽 102 中的反应原料混合液的组成和催化剂浓度, 从目标组成 (对二甲苯: 18.2wt%, 钴: 340ppm, 锰 165ppm, 溴: 900ppm) 确认没有大幅度偏差。其间, 从供给的反应原料混合液中的水浓度的测定结果, 凝缩液的抽出量在 105-120 重量份 / 小时的范围变化, 反应温度 TI 在 $193-199^\circ\text{C}$ 间变动, 排气中的氧浓度 (A11) 在 2.3-4.4 容量 % 间变化。同时与前述同样, 从排气中的 CO_2 、CO 成分的测定结果 (A11) 算出醋酸燃烧损失量。

另外, 在反应槽 102 上安装的 γ 射线液面计维持 45 % (滞留时间约 60 分钟) 那样用液面指示调节计 LIC10 将反应生成混合物抽出到第 2 段的氧化反应槽 (没有图示, 温度约 185°C)。接着, 与上述实施例同样在晶析槽 106 中得到反应生成浆液后, 测定 (分析位置 A12)、确认反应母液的水浓度和催化剂含量。并测定此时得到的制品对苯二甲酸的 4-CBA 含量, 作为反应生成物的品质。

与上述实施例同样，以上的氧化反应以恒定稳定的时间点作为起点，在 120 小时期间，每隔 4 小时采集数据，测定。“反应原料混合物的组成（图 7 中作为供给液，示出水（ H_2O ）、钴（Co）、溴（Br））中用分析位置 A10 测定的结果是原料对二甲苯和反应溶剂的混合物组成，其他同实施例的测定结果。另外“反应母液的组成（图 7 的比较例中作为母液，是水、钴、溴）是用测定位置 A12 的确认测定值，如图 4 以及图 6 的比较例所示那样，是在该时间点的制品对苯二甲酸的 4-CBA 含量和醋酸燃烧损失量（每 12 小时）。

从以上的结果可得出，与上述实施例的数据相比，是变动较大的氧化反应，是其生产期间的醋酸燃烧损失量大的对苯二甲酸的生产。

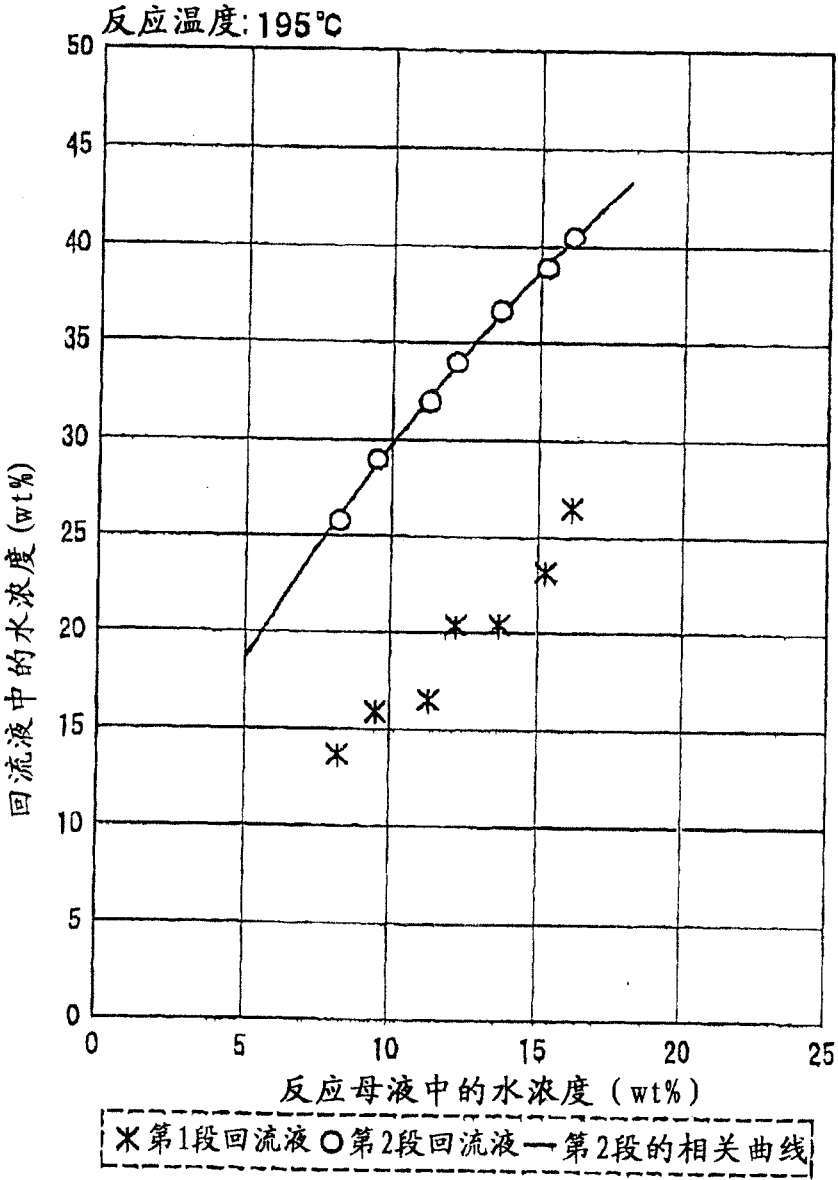


图 3

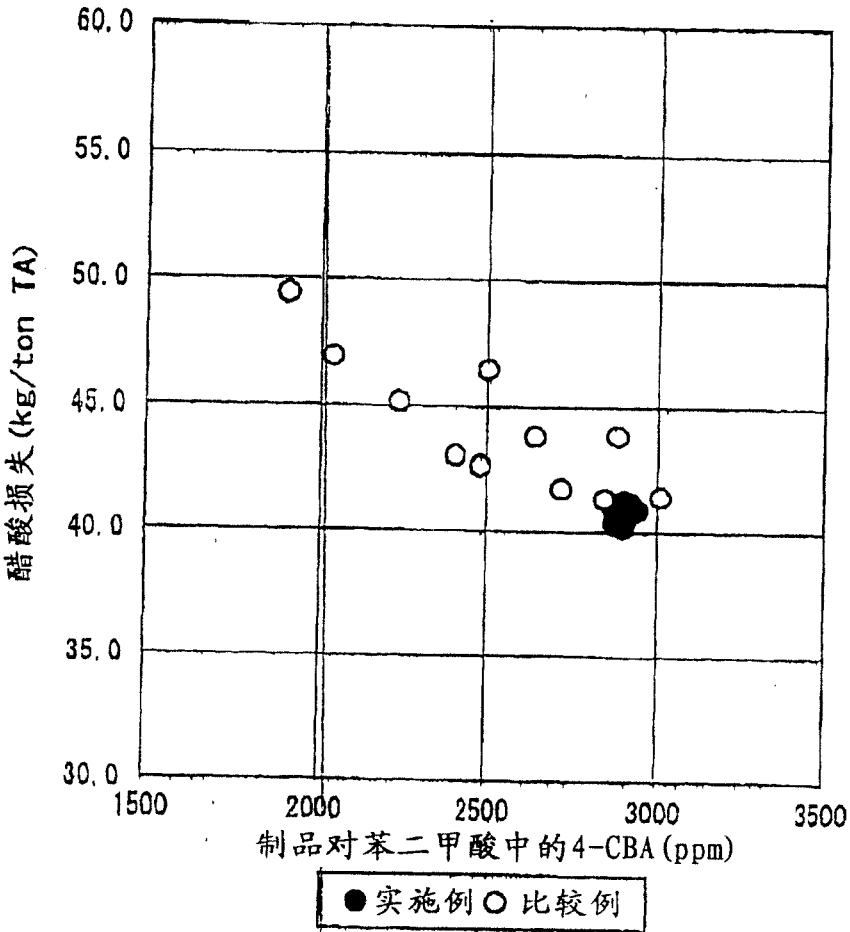


图 4

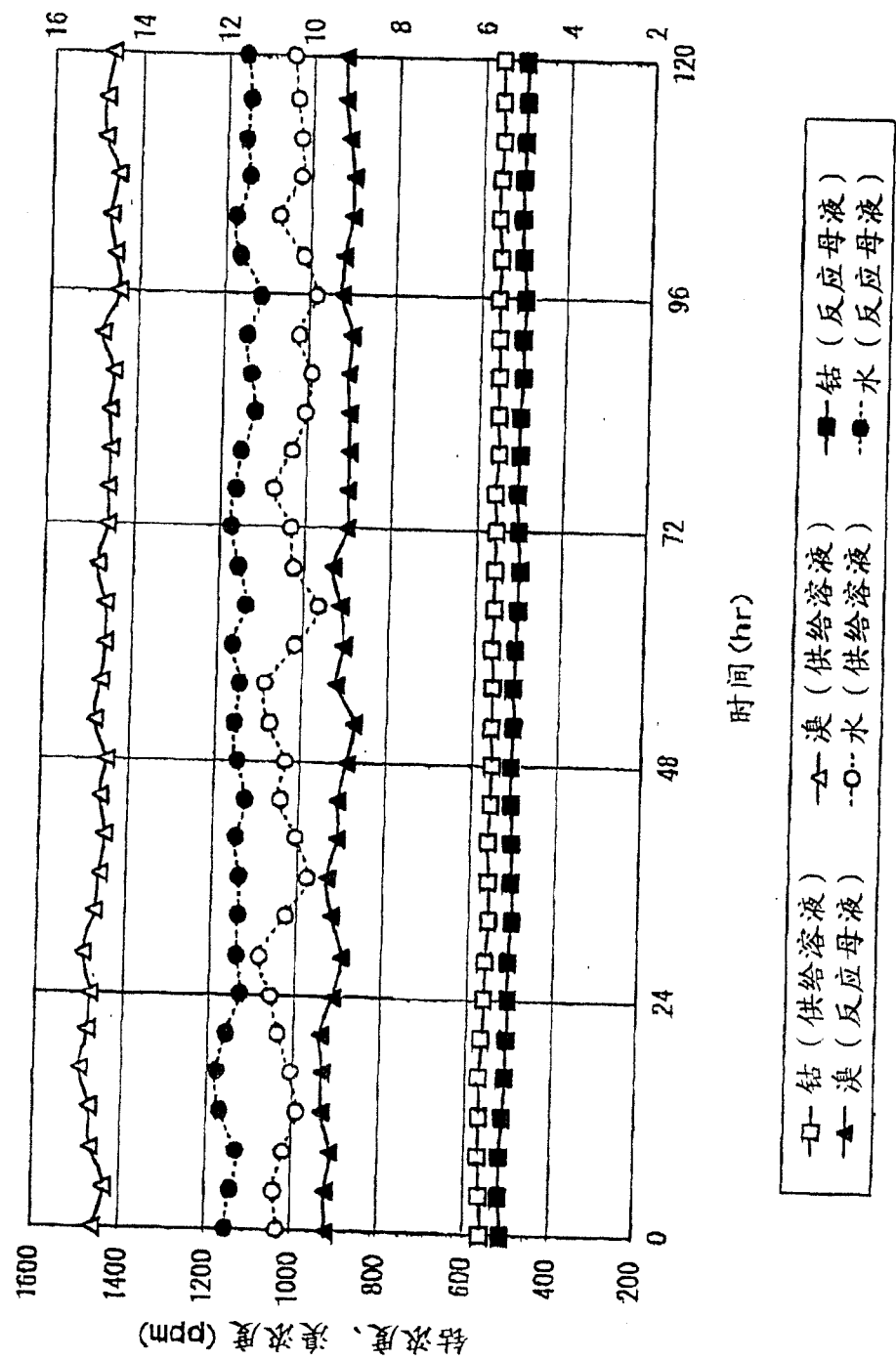


图 5

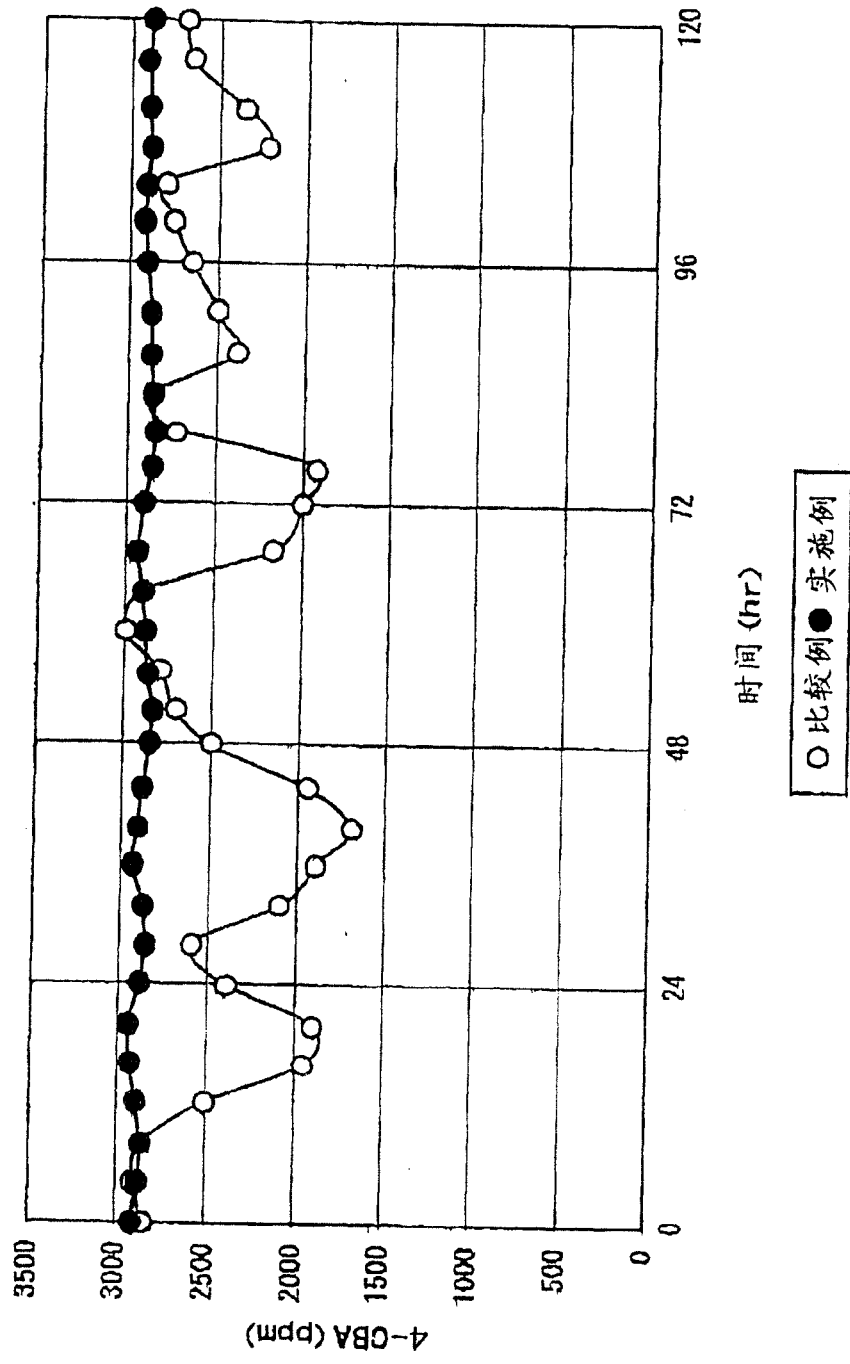


图 6

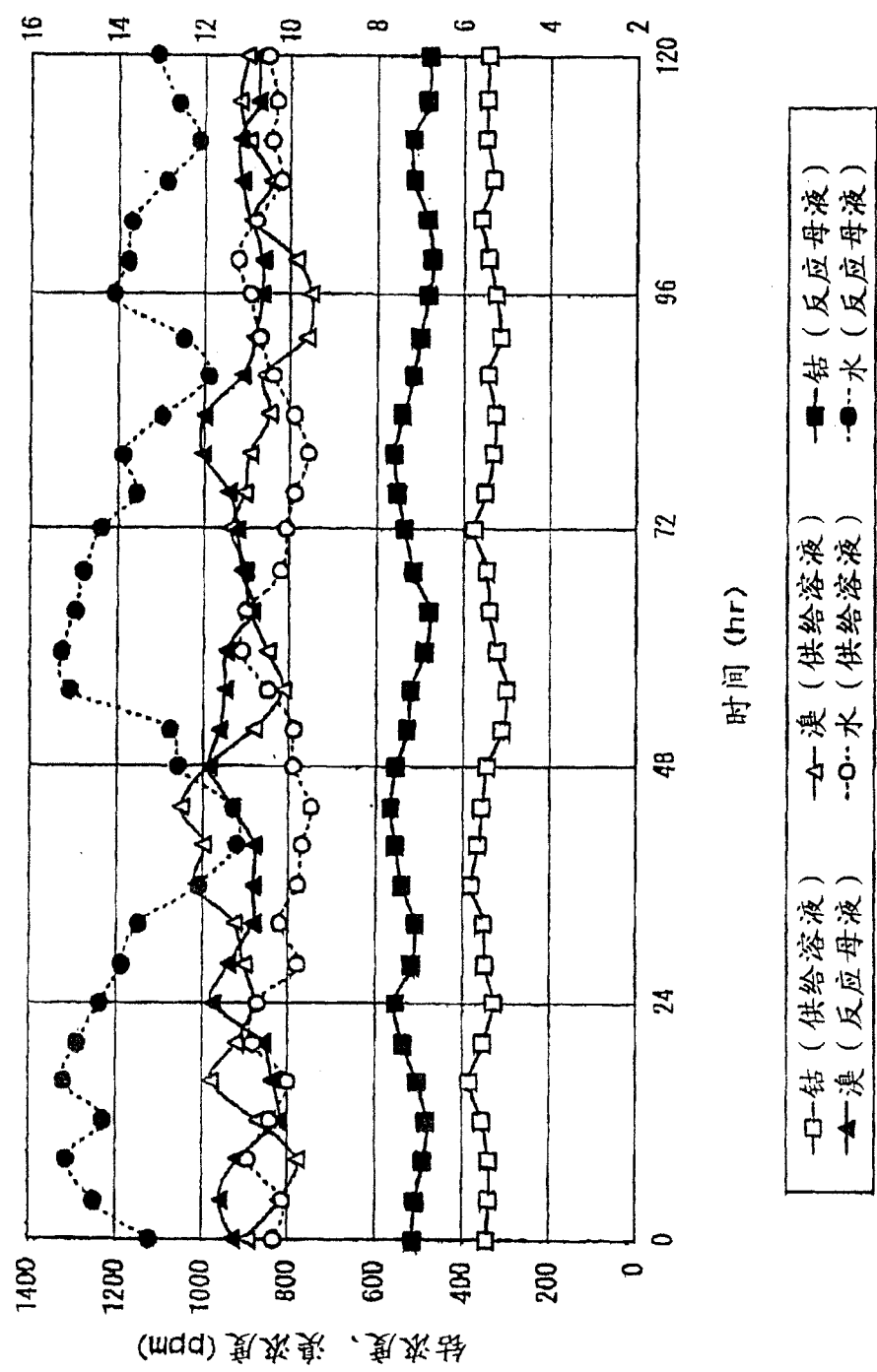


图 7

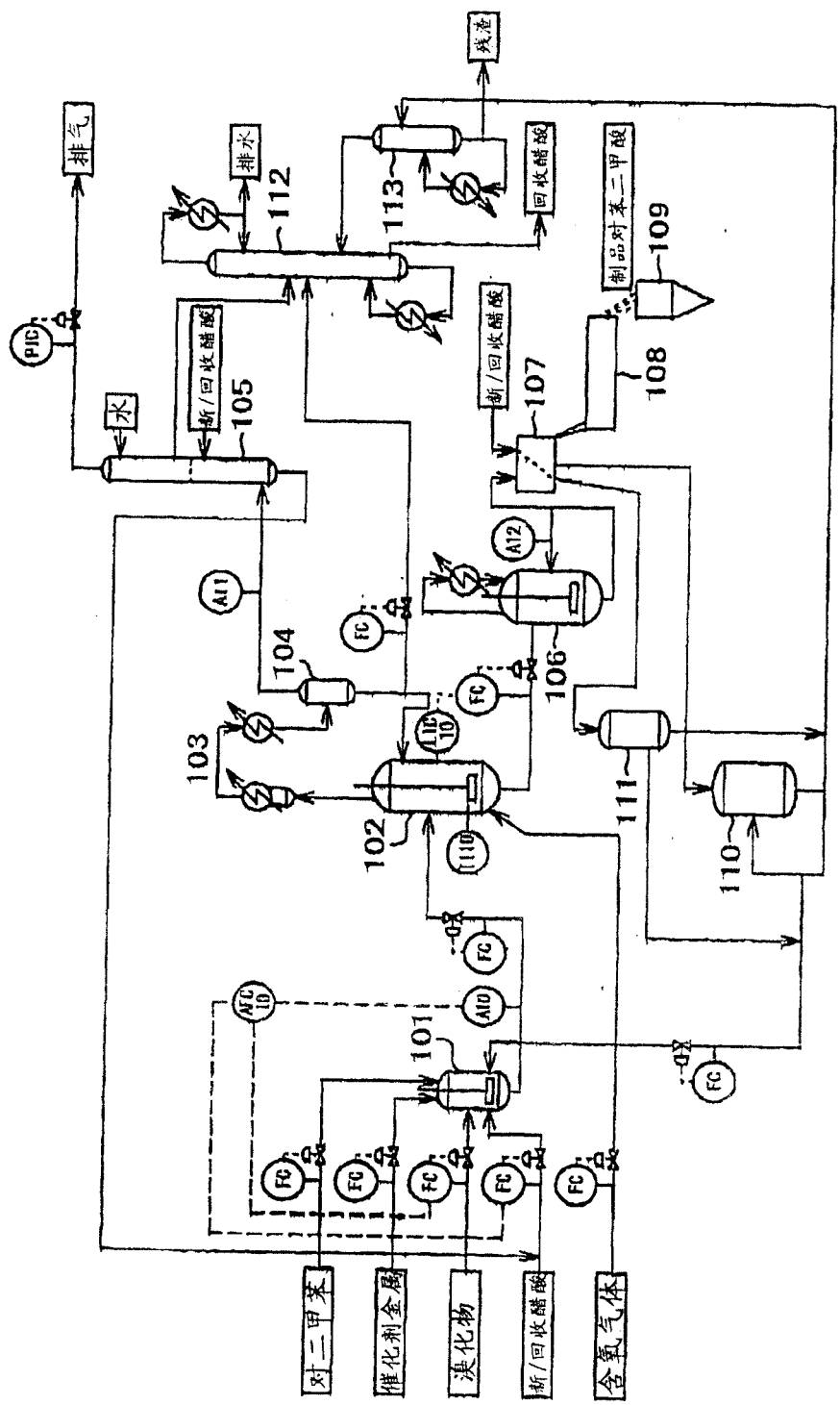


图 8