

我国精对苯二甲酸行业专利技术分析

俞晓梅

(中国石化扬子石油化工有限公司 科技信息部 江苏 南京 210048)

[摘要] 精对苯二甲酸(PTA)是重要的化工基础原材料.对我国PTA行业的相关专利技术进行了检索,考察了PTA专利技术分布情况,分析了PTA生产中氧化工序、精制工序、副产物及废弃物综合处理等领域的主要专利技术,对我国PTA行业的发展方向进行了展望.

[关键词] 精对苯二甲酸,专利,分析

[中图分类号] TQ245.12 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-1292(2011)02-0068-05

Analysis of Chinese Patents on Purified Terephthalic Acid Industry

Yu Xiaomei

(Department of Technology and Information, Yangzi Petrochemical Co., Ltd., SINOPEC, Nanjing 210048, China)

Abstract: Purified terephthalic acid (PTA) was an important chemical raw material. Chinese patents on PTA industry were retrieved and the distribution of PTA patents was studied. Main patents about oxidation process, refinement process, integrated treatment of by-products and wastes were analyzed. The development of Chinese PTA industry was discussed.

Key words: Purified terephthalic acid, patent, analysis

精对苯二甲酸(Purified Terephthalic Acid, PTA)是生产聚酯薄膜、纤维及包装树脂的原料,也是一种应用范围很广的基础化工原料. PTA 生产技术自 20 世纪 60 年代形成以来,主流工艺是二甲苯空气氧化法,以钴锰溴为催化剂,醋酸为溶剂,生产工艺包括高温氧化工艺、中温氧化工艺和低温氧化工艺. 高温氧化工艺主要工艺商有美国 Invista (Dupont-ICI)、BP-Amoco,中温氧化主要工艺商是日本三井公司,低温氧化主要工艺商是 Lurgi-Eastman 公司^[1].

30 多年来,我国先后引进了多套 PTA 生产装置,经过长期的生产实践和技术改造工作,在降低原料消耗、能量合理利用、保持高负荷运行、提高装置开工率方面取得不少成效. 随着世界经济一体化进程的加快和国内 PTA 供需持平,PTA 市场竞争将越来越激烈,对 PTA 的质量、生产装置能耗及原料消耗等方面也提出了越来越高的要求,大力发展具有国际竞争力的 PTA 工业是我国当务之急. 美国、日本等国家公司掌握着 PTA 的核心技术,由于国外专利技术的垄断和核心技术的保密,使得每套装置的引进都必须花费巨额专利费用,投资成本高.

本文通过对国内 PTA 生产专利技术的检索和分析,把专利分成氧化工艺、精制工艺、副产物及废弃物综合处理三部分进行分析,对现有申请的专利中的突出技术特点进行剖析,分析专利技术中可借鉴的技术和改进空间,从而为我国 PTA 行业的技术创新发展提供参考.

1 PTA 专利技术分布情况

本文分析所需专利数据从中国国家知识产权局(www.sipo.gov.cn)数据库检索采集. 采用主题词与专利分类号相结合构建检索式进行检索. 检索申请时间范围为 2001~2010 年,共检索到 220 件专利.

收稿日期: 2011-02-25.

通讯联系人: 俞晓梅,工程师,研究方向:知识产权管理. E-mail: yuxm.yzsh@sinopec.com.

图 1 为 PTA 生产技术国内外申请人发明专利申报趋势图. 可以看出, 从 2001 年到 2005 年, 专利申请数量逐年增多, 2005 年达到高峰, 达 48 项, 说明国内外申请者加大了对 PTA 生产专利技术的保护力度. 由于专利从申请到公开需要时间, 因此, 部分 2010 年申请专利尚未公开. 从图 1 可看出, 2006 年到 2010 年专利申请数量相对比较平稳, 说明 PTA 生产技术总体已处于较成熟阶段.

图 2 为 PTA 生产技术专利申请国家分布图, 从图 2 可看出, 中国在 PTA 研究方面专利数量最多, 说明中国在该领域进行了大量研究. 国外主要专利申请公司有: 美国杜邦、美国伊士曼、美国陶氏、BP、日本三井、日本三菱、意大利因卡国际、沙特基础工业公司等. 国内进行 PTA 研究的单位主要有: 中国石油化工集团公司、浙江大学、南京工业大学、华东理工大学、中国纺织工业设计院等.

将 PTA 发明专利内容分为氧化工艺、精制工艺、副产物及废弃物综合处理 3 部分内容, 专利内容分类如图 3 所示. 由图 3 可看出, 氧化工序申请的专利数量最多. 目前 PTA 工艺在加氢精制、副产物及废弃物综合处理方面的设计基本相同, 差别主要在氧化工序部分. 氧化工序除了氧化反应条件有差别外, 不同工艺在氧化反应器、尾气处理系统、浆料处理系统的设计方面也有显著差异.

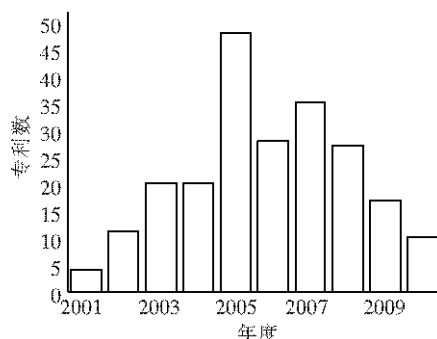


图 1 PTA 技术年度发明专利申报趋势图

Fig.1 Application trends of PTA patents

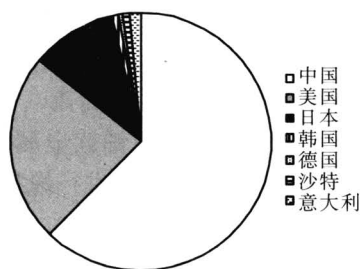


图 2 PTA 生产技术专利申请国家分布图

Fig.2 Application distribution of PTA patents

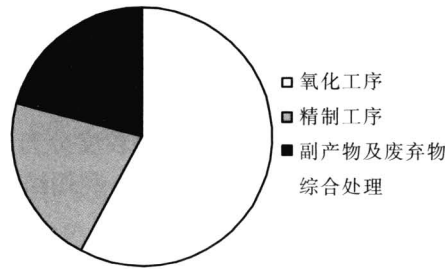


图 3 PTA 专利内容分类

Fig.3 Classification of PTA patents

2 重点专利技术分析

PTA 生产专利主要涉及氧化工序、精制工序、副产物及废弃物综合处理等技术领域.

2.1 氧化工序专利技术

氧化工序包括对二甲苯的液相氧化、结晶、过滤、干燥、溶剂回收等工艺过程, 得到的产品为粗对苯二甲酸(CTA).

舍帕德等^[2]发明了两步氧化法生产 CTA 的方法, 将对二甲苯和乙酸(含有溶解的催化剂)加入到第一氧化反应区, 对二甲苯被氧化, 得到第一反应区产品, 产品中含有少量单羧酸副产品; 将第一反应区产品输送到第二氧化反应区, 氧气的加入速度是第一氧化反应区中氧气加入速度的 3%, 得到的 CTA 中副产物对羧基苯甲醛和对甲基苯甲酸的总浓度小于 1.5×10^8 mg/L.

哈什米等^[3]发明了羧酸溶剂、金属催化剂和助催化剂的存在下, 对二甲苯与氧化剂接触制备 CTA 的方法, 其中助催化剂是含有机阳离子和溴阴离子或碘阴离子的离子液体. 本方法没有以前的含卤化合物作为助催化剂所带来的严重腐蚀问题, 不需要在工艺设备中使用特殊的抗腐蚀材料或内衬, 节省了投资与维护费用.

万德斯等^[4]发明了一种优化的对二甲苯液相氧化方法, 液相氧化反应在鼓泡塔反应器中进行. 与常规高温氧化法相比, 该方法的技术经济性更好.

拉沃伊^[5]发明了 120℃ ~ 250℃ 温度下, 在含镍、锰和溴的催化剂作用下, 氧化对二甲苯生产 CTA 的方法. 该方法将由于溶剂氧化导致的溶剂损失降至最低, 并将产品中副产物 4-羧基苯甲醛的含量降至最低.

姚瑞奎等^[6]发明了一种 CTA 分离过滤的方法, 该方法使得 CTA 浆料在旋转式压力过滤机中进行固

液分离,得到湿滤饼、过滤母液、冲洗液和脱湿气体。经过气液分离后,对分离后的部分母液进行除杂,减少了除杂工艺的处理量,降低了除杂相关设备负荷、投资及能耗成本,同时也减少了前序降温和后序烘干等的能量消耗。

王振新等^[7]发明了一种新型氧化反应器,反应器内沿轴向装有搅拌装置,并设有挡板、液体进料装置和氧化气体进气装置。搅拌装置包括由搅拌器带动的上层搅拌叶轮、中层搅拌叶轮和底层搅拌叶轮,上层搅拌叶轮和中层搅拌叶轮采用宽叶轴流式翼型桨,底层搅拌叶轮采用凹型搅拌桨;挡板垂直设置于容器内壁,沿容器径向方向延伸,与容器内壁留有间隙;氧化气体进气装置的出气口位于下层搅拌桨中心线的位置;容器上部的气相空间配置有喷淋洗涤装置。该氧化反应器保证了对二甲苯富氧氧化过程的安全、稳定性,减少了氧化副产物和废气的生成量,提高了反应产品质量。

郭灿城等^[8]发明了一种空气氧化对二甲苯制备 CTA 的方法。向氧化反应器中通入溶有金属卟啉催化剂或者金属卟啉与金属盐混合催化剂的对二甲苯及空气,在温度 $140^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下,在反应器中停留 $70 \sim 180 \text{ min}$,氧化反应产物进入结晶器进行结晶。结晶分离后的对二甲苯、对甲基苯甲酸和对甲基苯甲醇再进入氧化反应器与含有金属卟啉催化剂的对二甲苯混合进行二次氧化,结晶纯化后得到对苯二甲酸。该发明能耗低,生产效率高,对二甲苯转化率和 CTA 收率达到 95% 以上。

2.2 精制工序专利技术

精制工序包括 CTA 的加氢还原、结晶、过滤、干燥等工艺过程,得到的产品为 PTA。

丸木忠信等^[9]提供了一种制备 PTA 的方法,该方法包括:将 CTA 与水混合,形成 CTA 浆料;用多个热交换器对 CTA 浆料逐级加热,使其溶解形成 CTA 水溶液;对 CTA 水溶液进行加氢处理;用多个结晶器将加氢后的 PTA 水溶液逐级降压冷却、结晶析出 PTA;将得到的 PTA 浆料进行固液分离。

加藤一彦^[10]提供了一种可对结晶粒度分布进行控制的 PTA 制造方法,用铂族金属催化剂精制 CTA 水溶液,在 PTA 从水溶液中结晶析出时,利用结晶槽底部转数能够改变的搅拌翼进行搅拌,对 PTA 结晶粒度分布进行控制。

畅延青等^[11]提出了一种 CTA 的精制方法,CTA 水溶液在氢气中通过催化剂床层进行加氢反应,空速为 $5 \sim 25/\text{h}$,加氢温度为 $200^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$,压力为 $2.0 \sim 9.8 \text{ MPa}$,氢分压为 $0.4 \sim 0.96 \text{ MPa}$,催化剂以颗粒或成型活性炭为载体,负载活性组份金属 Pd,Pd 含量为 $0.2\% \sim 5\%$ (质量百分比),45% 分布于载体的表面至深度为 $20 \mu\text{m}$ 的表层,其余分布于深度为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 的内层;加氢物料经减压降温闪蒸使得 PTA 结晶析出,过滤分离后干燥得 PTA 产品。

周静红等^[12]提出了制备用于 CTA 加氢精制的以纳米碳纤维为载体的催化剂,载体为纳米碳纤维,活性成分为金属钯和过渡金属,催化剂重量百分比为:纳米碳纤维 90%~98.9%,金属钯 0.1%~5%,过渡金属 1%~9.9%。对羧基苯甲醛的转化率可达到 96.1% 以上。与现有催化剂相比,采用了一种具有特殊的大中孔结构,不含或含有很少微孔的纳米碳纤维作为催化剂载体,采用常规催化剂制备方法,得到了在 CTA 加氢精制过程中催化性能高的新型催化剂。

2.3 副产物及废弃物综合处理专利技术

PTA 生产过程中,常见的副产物有醋酸甲酯等,废弃物包括废渣、废水、废气等。

2.3.1 醋酸甲酯综合利用专利技术

王良恩等^[13]公开了一种 PTA 生产中副产物醋酸甲酯水解工艺,醋酸甲酯经过催化剂活性保护柱后,与水解系统由萃取精馏塔顶部回收的经水萃取器去除有机杂质后的醋酸甲酯混合,从催化精馏塔顶进入内填充阳离子交换树脂的反应区中进行催化水解反应,未水解的反应物经冷凝控制配比后回流入反应区内,产物水解液从塔下部抽出。

管国锋等^[14]采用固定床反应与萃取-催化精馏耦合工艺水解醋酸甲酯,醋酸甲酯与水混合进入固定床反应器进行水解反应;水解液进入萃取-催化精馏塔,该塔由上至下分为萃取-精馏段、反应段、提馏段,未水解的醋酸甲酯与萃取-催化精馏塔顶部加入的水在该塔反应段反应,水作为反应物也作为醋酸甲酯与甲醇共沸物分离的萃取剂,塔顶馏出未反应的醋酸甲酯与少量的水循环至固定床反应器,塔釜得到水、醋酸和甲醇混合液;该混合液进入甲醇回收塔,塔顶馏出甲醇,塔釜采出醋酸与水混合物。醋酸甲酯水解率达到 50.0%~99.9%。

2.3.2 废渣处理专利技术

成有为等^[15]以水为溶剂,将残渣在高温条件下进行溶解、结晶和固液分离来实现残渣的回收.在150℃~350℃下将残渣溶解于水,逐步闪蒸结晶得到含有对苯二甲酸固体浆料,固液分离得纯度较高的对苯二甲酸产品和富集杂质的水溶液,回收的对苯二甲酸产品可返回氧化体系或直接进入精制单元.

朱志庆等^[16]提供了一种通过催化加氢回收利用氧化残渣的方法.氧化残渣与水混合,质量比为1:(5~20),加热并通入氢气进行催化加氢反应,反应温度为180℃~300℃,氢压为5.0~10.0 MPa,反应时间为3.0~8.0 h,加氢催化剂以 Al_2O_3 为载体,负载活性组分Ru、Sn和B,Ru与Sn的物质的量之比为1:(0.5~2),催化剂中活性组分Ru和Sn的总含量为5%~20%,B的含量为10%~30%,催化剂用量以反应体系的总量计为1%~5%(均为质量百分比);反应结束后反应液于60℃~90℃温度下过滤除去催化剂及固体杂质;滤液冷却至5℃~10℃,结晶析出,再经过滤得到对苯二甲醇粗产品.

2.3.3 废水处理专利技术

陈俊等^[17]采用高效催化氧化、两级膜生物反应池组合技术处理PTA生产废水,可将COD由4 000~6 000 mg/L降至100 mg/L以下,对苯二甲酸由1 000~2 000 mg/L降至10 mg/L以下.催化氧化以空气、二氧化氯等为氧化剂,以活性炭为催化剂,一级膜生物反应池有机容积负荷达2.85~4.5 kgCOD/m³·d,二级膜生物反应池有机容积负荷达0.4~0.8 kgCOD/m³·d.

管国锋等^[18]公开了一种芳香羧酸生产中精制废水的回收方法,处理的废水中含有对苯二甲酸、金属离子和有机酸副产品.处理工艺包括:使母固水流经无机陶瓷膜以除去其中不溶的固体对苯二甲酸和不溶的有机酸副产物;渗透液流经强酸型阳离子交换树脂去除其中的金属离子;经过处理的水符合工艺控制指标的要求,可在生产中循环使用.

2.3.4 废气处理专利技术

王新等^[19]公开了一种PTA生产装置废气的净化方法,将氧化尾气的直排废气和排气系统排放废气合为稳定废气,进入催化燃烧处理装置;吸附塔再生尾气浓度超过控制指标时,进入上述催化燃烧处理装置,吸附塔再生尾气浓度低于控制指标时,直接排放.本发明采用常压催化燃烧技术,在末端对废气进行浓度均化、混合后,依次进行催化燃烧和碱洗处理.

谢刚等^[20]公开了一种回收利用尾气中有机物的方法,将生产尾气通入高压吸收塔,吸收尾气中的对二甲苯、醋酸甲酯、醋酸;高压吸收塔底部吸收液送至醋酸甲酯提纯塔,醋酸甲酯提纯塔顶馏出物含醋酸甲酯质量百分比为93%以上,送至醋酸甲酯水解装置水解而得到醋酸和甲醇,醋酸返回至脱水塔,甲醇可做燃料自用或外卖;尾气吸收得到的对二甲苯留在醋酸甲酯提纯塔底部,随底部出料一道返回至对二甲苯氧化反应器.

3 结语

专利检索和分析结果表明,由于对二甲苯氧化过程十分重要,影响因素较多,过程复杂,目前认识与实际过程仍然存在一定的差距,改进、优化空间较大.因此,氧化工序的专利技术开发将是各公司研究的重中之重.精制工序的专利较多,各大PTA生产商研究得相对深入,但目前对加氢催化剂的开发提出了一些新思路,今后精制加氢催化剂的研发会形成新的热点.同时,加强对PTA生产过程中副产物及废弃物的综合利用,可有效降低PTA生产的能耗、物耗,提高效益.

从北京燕山石化公司引进第一条PTA生产线算起,我国PTA国产化之路已经走过了30多年,PTA国产化技术开发已经取得了一系列成绩,但与国外先进技术相比,我国PTA技术仍相对落后.因此,在今后的技术开发过程中,需要及时跟踪、分析国内外新的专利,加强与国外公司交流合作,对研发出的新技术及时申报专利,保护自身的合法权益,从而提升我国PTA行业的整体竞争能力,通过技术创新,推动我国从PTA生产大国向技术强国的转变.

[参考文献](References)

- [1] 李长峰,常志鹏. PTA生产现状及技术分析[J]. 河南化工, 2010, 27(6): 25-28.

- Li Changfeng, Chang Zhipeng. Production status and technology analysis of PTA [J]. Henan Chemical Industry, 2010, 27 (6): 25-28. (in Chinese)
- [2] R B 舍帕德, C E 苏姆纳, B A 滕南特. 生产芳香二羧酸的两步骤氧化方法: 中国, ZL02810929.5 [P]. 2008-12-24.
Sheppard R B, Sumner C E, Tennant B A. Production of benzenedicarboxylic acids by catalytic two-stage oxidation: China, ZL02810929.5 [P]. 2008-12-24. (in Chinese)
- [3] S A 哈什米, S 阿勒卢海登. 通过液相氧化制备芳族多羧酸的方法: 中国, CN101589013 [P]. 2009-11-25.
Hashmi S A, Al-Luhaidan S. Process for preparing aromatic polycarboxylic acid by liquid phase oxidation: China, CN101589013 [P]. 2009-11-25.
- [4] A D 万德斯, L R 帕丁, W S 施特拉泽, 等. 优化的液相氧化: 中国, CN101684072 [P]. 2010-03-31.
Uandertz A D, Pehrtin L R, Strasser W S, et al. Optimized liquid-phase oxidation: China, CN101684072 [P]. 2010-03-31. (in Chinese)
- [5] G G 拉沃伊. 在含有镍、锰和溴原子的催化剂系统存在下, 对二甲苯液相氧化成对苯二甲酸: 中国, ZL200580011587.5 [P]. 2011-01-26.
G G Lavoie. Liquid phase oxidation of p-xylene to terephthalic acid in the presence of a catalyst system containing nickel, manganese, and bromine atoms: China, ZL200580011587.5 [P]. 2011-01-26. (in Chinese)
- [6] 姚瑞奎, 罗文德, 周华堂, 等. 精对苯二甲酸制备中 CTA 分离过滤的方法及系统: 中国, CN101624342 [P]. 2010-01-13.
Yao Ruikui, Luo Wende, Zhou Huatang, et al. Method and system for separating and filtering CTA in preparation of pure terephthalic acid: China, CN101624342 [P]. 2010-01-13. (in Chinese)
- [7] 王振新, 许林云, 刘建新, 等. 生产对苯二甲酸的氧化反应器: 中国, ZL200710019224.7 [P]. 2010-08-25.
Wang Zhenxin, Xu Linyun, Liu Jianxin, et al. Oxidation reactor for producing terephthalic acid: China, ZL200710019224.7 [P]. 2010-08-25. (in Chinese)
- [8] 郭灿城, 罗伟平, 周然飞, 等. 空气氧化对二甲苯制备对苯二甲酸的方法和设备: 中国, CN101362687 [P]. 2009-02-11.
Guo Cancheng, Luo Weiping, Zhou Ranfei, et al. Method and equipment for preparing terephthalic acid by air oxidation of p-xylene: China, CN101362687 [P]. 2009-02-11. (in Chinese)
- [9] 丸木忠信, 西山良, 谷口宪生. 高纯度对苯二甲酸的制造方法: 中国, CN101209964 [P]. 2008-07-02.
Tadaabu Maruki, Ryo Nishiyama, Norio Taniguchi. Method for preparing high pure terephthalic acid: China, CN101209964 [P]. 2008-07-02. (in Chinese)
- [10] 加藤一彦. 对苯二甲酸的制造方法及对苯二甲酸: 中国, ZL200480022340.9 [P]. 2008-06-11.
Kato Kazuhiko. Method for producing terephthalic acid and terephthalic acid: China, ZL200480022340.9 [P]. 2008-06-11. (in Chinese)
- [11] 畅延青, 陈大伟, 吴征, 等. 粗对苯二甲酸的精制方法: 中国, ZL02111715.2 [P]. 2005-02-16.
Chang Yanqing, Chen Dawei, Wu Zheng, et al. Process for refining coarse terephthalic acid: China, ZL02111715.2 [P]. 2005-02-16. (in Chinese)
- [12] 周静红, 李平, 赵铁均, 等. 用于对苯二甲酸加氢精制的以纳米碳纤维为载体的催化剂: 中国, ZL200510024520.7 [P]. 2008-10-01.
Zhou Jinghong, Li Ping, Zhao Tiejun, et al. Catalyst carried by Nano carbon fiber in use for refining terephthalic acid through hydrogen added: China, ZL200510024520.7 [P]. 2008-10-01. (in Chinese)
- [13] 王良恩, 赵之山, 邱挺, 等. 精对苯二甲酸生产中副产物醋酸甲酯水解工艺及其设备: 中国, ZL200610124556.7 [P]. 2008-09-17.
Wang Liangen, Zhao Zhishan, Qiu Ting, et al. Hydrolysis process of methyl acetate as by-product of producing refined terephthalic acid and apparatus thereof: China, ZL200610124556.7 [P]. 2008-09-17. (in Chinese)
- [14] 管国锋, 万辉, 潘远波, 等. 一种精对苯二甲酸生产中副产物醋酸甲酯催化水解工艺: 中国, CN101481293 [P]. 2009-07-15.
Guan Guofeng, Wan Hui, Pan Yuanbo, et al. Catalytic hydrolysis process for by-product methyl acetate of purified terephthalic acid production: China, CN101481293 [P]. 2009-07-15. (in Chinese)
- [15] 成有为, 谢刚, 徐海波. 一种回收对苯二甲酸残渣的方法: 中国, CN101139277 [P]. 2008-03-12.
Cheng Youwei, Xie Gang, Xu Haibo. Method for reclaiming terephthalic acid residue: China, CN101139277 [P]. 2008-03-12. (in Chinese)

(下转第 83 页)

- [9] Takenga Claude ,Chen Xi ,Kyandoghere Kyamakya. A hybrid neural network-data base correlation positioning in GSM network [C]//10th IEEE Singapore International Conference on Communication systems (ICCS 2006) . Singapore: IEEE Press 2006: 1-5.
- [10] Mao K Z ,Huang Guangbin. Neuron selection for RBF neural network classifier based on data structure preserving criterion [J]. IEEE Transactions on Neural Networks ,2005 ,16(6) :1531-1540.
- [11] Xu Jun ,Shen Xuemin ,Mark Jon W ,et al. Mobile location estimation for DS-CDMA systems using self-organizing maps [J]. Wireless Communications and Mobile Computing ,2007 ,7: 285-298.
- [12] 闻新 ,周露 ,李翔 等. MATLAB 神经网络仿真与应用 [M]. 北京: 科学出版社 2003.
Wen Xin ,Zhou Lu ,Li Xiang ,et al. Neural Network Simulation and Application Using MATLAB [M]. Beijing: Science Press ,2003.

[责任编辑: 严海琳]

(上接第 72 页)

- [16] 朱志庆 ,宋义伟 ,谢家明 等. 回收利用对二甲苯制对苯二甲酸氧化残渣的方法: 中国 ,ZL200610028478. 0 [P]. 2010-09-15.
Zhu Zhiqing ,Song Yiwei ,Xie Jiaming ,et al. Method for reclaiming oxidation sludge of terephthalic acid prepared by dimethylbenzene: China ,ZL200610028478. 0 [P]. 2010-09-15. (in Chinese)
- [17] 陈俊 ,沈树宝 ,黄勇 等. 一种精对苯二甲酸生产废水的处理方法: 中国 ,CN101333053 [P]. 2008-12-31.
Chen Jun ,Shen Shubao ,Huang Yong ,et al. Processing method for waste water in production process of fine terephthalic acid: China ,CN101333053 [P]. 2008-12-31. (in Chinese)
- [18] 管国锋 ,王振新 ,李维新 等. 一种芳香羧酸生产中母固水的回收方法: 中国 ,ZL200410041380. X [P]. 2006-09-27.
Guan Guofeng ,Wang Zhenxin ,Li Weixin ,et al. Process for recovering liquor from aromatic carboxylic acid production: China ,ZL200410041380. X [P]. 2006-09-27. (in Chinese)
- [19] 王新 ,方向晨 ,刘忠生 等. 精对苯二甲酸生产装置废气的净化方法: 中国 ,CN101637699 [P]. 2010-02-03.
Wang Xin ,Fang Xiangchen ,Liu Zhongsheng ,et al. Method for purifying waste gas of pure terephthalic acid producing device: China ,CN101637699 [P]. 2010-02-03. (in Chinese)
- [20] 谢刚 ,徐海波 ,卢晓飞. 一种回收利用对苯二甲酸生产尾气中有机物的方法: 中国 ,CN101537299 [P]. 2009-09-23.
Xie Gang ,Xu Haibo ,Lu Xiaofei. Method for recycling organic matters in tail gas from production of terephthalic acid: China ,CN101537299 [P]. 2009-09-23. (in Chinese)

[责任编辑: 严海琳]