

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2012 年 4 月 26 日 (26.04.2012)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2012/051826 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01D 53/14 (2006.01) *F25B 27/02* (2006.01)
B01D 5/00 (2006.01) *C07C 45/36* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2011/071710
- (22) 国际申请日: 2011 年 3 月 11 日 (11.03.2011)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201010512570.0 2010 年 10 月 20 日 (20.10.2010) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 南京大学 (NANJING UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 张志炳 (ZHANG, Zhibing) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。王冠楠 (WANG, Guannan) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。戴月 (DAI, Yue) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。李磊 (LI, Lei) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。孟为民 (MENG,

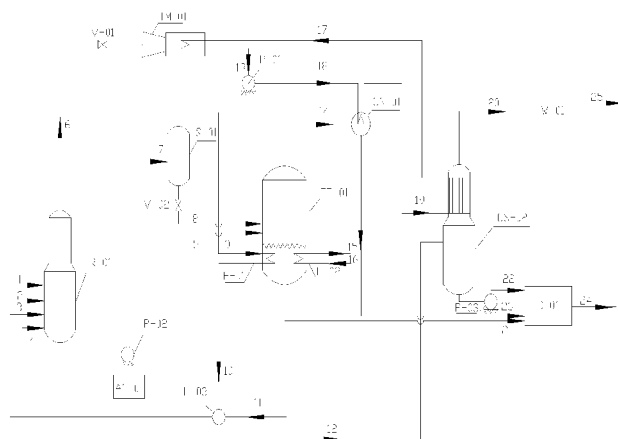
Weimin) [CN/CN]; 中国江苏省南京市汉口路 22 号, Jiangsu 210093 (CN)。

- (74) 代理人: 南京知识律师事务所 (ZHISHI LAW FIRM OF INTELLECTUAL PROPERTY); 中国江苏省南京市新模范马路 5 号南京科技广场 B 座 9 楼, Jiangsu 210009 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

[见续页]

(54) Title: TREATMENT PROCESS FOR EXHAUST GAS OF BENZENE HOMOLOG AIR OXIDATION PROCESS

(54) 发明名称: 一种苯同系物空气氧化过程尾气的治理工艺



(57) Abstract: A treatment process for exhaust gas of benzene homolog air oxidation process is provided, in which the high-temperature pressurized exhaust gas produced in the benzene homolog air oxidation process is used as the power and heat source. Firstly, the exhaust gas enters into a turbine refrigerator (TM-01) to do work and generate refrigeration used to condense the gas phase at the top of the flash evaporator (FT-01) and organics entrained in the exhaust gas. Next, the exhaust gas with lowered temperature and pressure is introduced into corresponding heat exchangers (H-03) to provide a part of heat for the flash evaporator (FT-01) and preheat the reaction raw materials. Furthermore, the condensed exhaust gas is also introduced into a water absorption scrubber (W-01) to further remove trace organics entrained in it.

[见续页]

WO 2012/051826 A1



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 本国际公布:
TG)。

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

(57) 摘要:

提供了一种苯同系物空气氧化过程尾气的治理工艺,其中以苯同系物空气氧化过程所产生的高温带压尾气作为动力和热源。首先,该尾气进入透平制冷机(TM-01)做功制备冷量,制得的冷量用于冷凝闪蒸器(FT-01)顶部的汽相和冷凝尾气中夹带的有机物。然后,降温降压后的尾气则进入相应的换热器(H-03)为闪蒸器(FT-01)提供部分热量和预热反应原料。此外,经冷凝后的尾气还将被引入一个水吸收洗涤塔(W-01)以进一步清除其中夹带的痕量有机物。

说明书

一种苯同系物空气氧化过程尾气的治理工艺

发明领域

本发明涉及一种苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺。

背景技术

芳香醛/酸（如苯甲醛、对苯二甲酸等）是一类重要的化工原料，具有较强的耐热性、耐水解性，在医药、香精香料、塑料、聚酯、特种纤维、涂料等行业中的需求量日益增大。工业上普遍采用空气氧化苯的同系物（如甲苯、二甲苯等）生产芳香醛/酸，主要分为氧化和精馏两段工艺。在生产过程中，氧化过程的尾气是该类装置的主要污染源。一方面氧化反应需要一定的压力和较高温度，另一方面烃类氧化反应都会放出不同的热量，故而释放出的尾气温度较高，约为120~280℃；同时，由于多数反应器为加压操作，故氧化过程尾气在释放时也具有相应的压力，约为0.3~2.8Mpa不等。在此压力和温度条件下，氧化过程尾气中必然携带着含量不等的反应物、溶剂和产物组分，因此在排放大气之前必须将其捕集，并使废气达标后才能排放。目前，大多数处理氧化过程尾气的工艺是先经冷凝器冷凝捕集，再通过湿法或干法吸收（附）除去其中的残余的有机组分，然后再排放大气。出于节能方面的考虑，大多数生产单位的冷凝操作并非采用冷冻液冷凝，而是直接采用冷却水作为冷媒。因此，冷却后的尾气温度仍高达50~100℃，这样残留其中的有机物含量仍然较高。如此就给湿法或干法吸收（附）工段增添了难度。特别是采用像活性炭吸附这样的干法，若尾气中有机物含量较高，吸附床层将很快饱和。从而不得不频繁地对床层进行再生。这样不仅能耗高，而且再生时又会造成二次污染和有机物资源的浪费。

另一方面，由于氧化过程尾气带有相应的压力，若直接排向大气既会引起噪声污染，又会造成有用的压力能的损失。

因此，传统的（芳）烃类空气氧化过程的尾气处理工艺必须加以改进。

发明内容

本发明的目的是解决现有苯同系物空气氧化过程尾气回收工艺中技术的缺陷，提供“一种苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺”，以分离并回收该空气氧化反应尾

气中的有机组分，同时对尾气中的热能和压力能加以充分利用，达到既节能又环保的目的。

本发明提出的苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺，如附图 1 所示，它由开车阶段和连续正常操作两个阶段所组成。在开车阶段，首先按工艺要求向反应器 R-01 中加入反应物料、溶剂（若需要的话），催化剂，然后加热至所需温度，此时通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入空气并控制在设定的流量。当反应器 R-01 内压力达到设定压力后，开启反应器 R-01 顶部尾气阀门 V-01 并控制在设定的流量，以维持反应器 R-01 内正常操作压力。此时，开车阶段即转入连续正常操作阶段。在此阶段，从反应器 R-01 释放出的高温带压的氧化过程尾气首先通过阀门 V-01 和相应管道被引入本发明专备的一台低中压气动透平式制冷机 TM-01（以下简称透平制冷机）。该透平制冷机 TM-01 的工作原理是：在高温带压的氧化过程尾气驱动下，透平机旋转带动制冷压缩机（实质是常规制冷机，只不过其驱动装置不是平常的电机或内燃机，而是透平机）工作并进行制冷，制得的冷量通过冷媒（盐水或乙二醇等）循环输送给流程中的冷凝器（或冷阱）作为冷却介质使用，而冷媒则通过冷媒循环泵 P-01 提供动力在冷凝器（或冷阱）与透平制冷机 TM-01 之间形成回路循环，用以冷凝捕集闪蒸塔 FT-01 顶的轻组分和氧化过程尾气中的有机物。

高温带压的氧化过程尾气在透平制冷机 TM-01 中释放能量做功之后，其温度压力都得以大幅度下降。通常情况，温度下降 40%~50%，压力下降 50%~90%。

当降温降压后的氧化过程尾气从透平制冷机 TM-01 输出后，首先进入气液分离器 S-01 进行气液分离，气相通过气液分离器 S-01 顶部管道被引入到闪蒸塔 FT-01 下部的盘管 H-01（或其它型式的换热器）继续换热，为闪蒸塔 FT-01 的闪蒸过程提供部分热量（闪蒸过程所需热量的不足部分可由另一换热器 H-02 的生蒸汽加热提供），并使该尾气继续降温减压。而冷凝下来的液相则被收集在气液分离器 S-01 中，并通过阀门 V-02 和管道输送至闪蒸塔 FT-01 中进行闪蒸，以实现轻重组分的分离。降温减压后的氧化过程尾气通过余压输送至换热器 H-03，为进反应器 R-01 前的原料预热，进一步利用尾气的热量；随后，尾气进入冷阱 CS-02 中被冷媒冷却，将其中夹带的有机组分绝大部分冷凝并收集，收集液则可定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经冷凝处理后的氧化过程尾气通过冷阱 CS-02 顶部被送去湿法洗涤吸收系统 W-01，以进一步清除其中夹杂的有机组分，并使其达到排放标准。之后，尾气即可脱离湿法洗涤吸收系统 W-01，通过相应管道排向大气。此时的排放，既无噪声污染，又无有机物超标，其中的能量又得

以回收利用，可谓多重收益。

由透平制冷机 TM-01 制得的冷量，通过冷媒循环泵 P-01 将冷媒输送，首先进入闪蒸塔 FT-01 顶部冷凝器 CS-01 换热（以使闪蒸的汽相得以冷凝为液体，该液体将被送入精馏系统进行分离提纯），再进入尾气冷阱 CS-02 进行换热，之后再循环至透平制冷机 TM-01 内继续获取冷量降温，并进行下次循环。

该工艺的技术方案如下：

一种苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺，它主要包括以下步骤：

步骤 1. 按照工艺要求，向反应器 R-01 中加入苯系反应原料、溶剂（如果需要）和催化剂；同时混合和加热至工艺设定的温度和压力；通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中鼓入设定流量的已净化过的压缩空气；

步骤 2. 当反应器 R-01 内的压力到达设定值后，反应开始，缓缓开启反应器 R-01 顶部的尾气出口阀门，控制尾气流量，以维持反应器 R-01 内所需的操作压力；反应生成的产物和部分中间产物、溶剂以及未反应的原料通过泵 P-02 输送至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离；反应器 R-01 顶部出口的高温带压尾气进入透平机 TM-01 做功并带动制冷机制取冷量；

步骤 3. 高温带压尾气在透平机制冷机 TM-01 中做功制取冷量后，首先进入气液分离器 S-01，其中的大部分有机物将被冷凝并收集在分离器下部，并通过相应的阀门和管道输送至闪蒸塔 FT-01 进行分离；而未被冷凝的气相则通过分离器 S-01 顶部管道送至闪蒸塔 FT-01 底部加热盘管 H-01，为闪蒸塔 FT-01 提供闪蒸所需的部分热量，热量不足的部分由新鲜蒸汽加热补充；气相从闪蒸塔 FT-01 的底部加热盘管 H-01 出来后，再通过管道输送至换热器 H-03 为反应原料加热，进一步利用尾气的余热；

同时，透平制冷机制取的冷量通过冷媒在泵 P-01 的作用下输送给冷凝器 CS-01，以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部出口的气相；冷凝得到的液相则通过管道 23 被输送至精馏系统分离；从冷凝器 CS-01 输出的冷媒再被送入冷阱 CS-02，以深冷从换热器 H-03 出口进入冷阱 CS-02 的已被降温降压的氧化尾气，捕集其中有机物；

必要时，可以调整上述冷媒进入冷凝器 CS-01 和冷阱 CS-02 的顺序，即可以先进入冷阱 CS-02 换热后，再进入冷凝器 CS-01 换热，这样，对进入冷阱 CS-02 的氧化尾气中有机物的捕集效果会更好；

步骤 4. 从换热器 H-03 出口的尾气，温度已降至接近常温，余热已得到充分利用，通过管道 12 输送至冷阱 CS-02 被冷媒深冷却至 10℃ 以下，如此其中的绝大部分(>99%)

的有机物已被冷凝收集，冷凝液则被送至精馏系统分离，随后，仅含痕量有机物的气相通过冷阱 CS-02 顶部出口被输送至水吸收洗涤系统 W-01，以进一步清除其中的有机物残留，并达环保排放标准，排向大气；

步骤 5. 交换热量后的冷媒从冷阱 CS-02 的出口循环回透平机制冷机 TM-01 以重新获得冷量，进行下一次循环。

上述空气氧化过程尾气的绿色治理工艺，其特征是：上述利用压力能制冷的过程是将氧化反应后高温带压的尾气引入一台特设的透平制冷机，透平机在带压的尾气的驱动下旋转带动制冷机做功，从而制取冷量。

本发明是基于目前工业上苯同系物空气氧化过程尾气污染和资源浪费的现状，设计出一项新颖且实用的尾气处理工艺。它具有下列明显优点：

(1) 利用带压尾气通过透平机做功带动制冷机组，制备冷量，使之用于冷凝闪蒸汽和深冷捕集尾气中的有机物，不仅利用了尾气中的压力能，消除了尾气噪声污染，而且制取的冷量用于直接捕集尾气中的有机物，捕集率可高达 99% 以上，可谓一举多得。

(2) 充分利用了尾气中的高品位热量，提高了能源利用率，实现了工艺过程热能的综合利用。

(3) 经深冷捕集后的氧化过程尾气再通过水吸收洗涤塔系统进行净化处理，清除了其中残存的痕量有机物，使尾气可达标排放，不污染环境。

附图说明

图 1 为本发明的流程示意图。其中：

CS-01、CS-02 为冷阱，D-01 为精馏系统，FT-01 为闪蒸塔，H-01、H-02 为加热盘管，H-03 为换热器，P-01、P-02、P-03 为泵，R-01 为反应器，S-01 为气液分离器，TM-01 为透平机，V-01、V-02 为阀门，W-01 为水吸收洗涤塔系统，1-25 为管道。

具体实施方式

以下通过实施例进一步说明本发明。

实施例 1：

向容积为 1M^3 的反应器 R-01 中加入 30kg/h 甲苯和催化剂，加热至设定温度 180°C

后，通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气；当反应器的压力达到设定值 1.2MPa 后，缓缓开启反应器 R-01 顶部阀门 V-01，控制尾气流量在设定值 12m³/h，以维持反应所需的压力。反应后 20kg/h 主要含有产物苯甲酸、溶剂以及少量中间产物苯甲醛和未反应甲苯的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离。而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01（KAPITSAT7.5，JSC 深冷机械公司）并带动制冷机（S241K，Qdrive 公司）做功制冷，制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02，以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气，而后通过循环泵 P-01 在冷阱与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在-15℃-10℃之间，必要时可以更低。氧化反应尾气从气液分离器 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热，为闪蒸塔提供部分热量，闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后，H-01 出口尾气通过余压输送至 H-03 为反应原料甲苯预热，以进一步利用尾气的热量。由换热器 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 0-5℃（必要时可更低或更高）。如此，尾气中的 99%以上的甲苯原料和中间物（苯甲醛）被冷凝并收集，收集液定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01，以进一步清除其中的痕量有机物（主要是低沸点的溶剂）。至此，尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤用水，则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比，有机物的含量降低了 80%，压力能和热量利用率提高了 70%。

实施例 2:

向容积为 1M³ 的反应器 R-01 中加入 45kg/h 二甲苯和催化剂，加热至设定温度 195℃后，通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气；当反应器的压力达到设定值 1.8MPa 后，缓缓开启 R-01 顶部阀门 V-01，控制尾气流量在设定值 12m³/h，以维持反应所需的压力。反应后 30kg/h 主要含产物对二甲苯、溶剂以及少量中间产物对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸和未反应的对二甲苯的物料后的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离，而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01（KAPITSAT7.5，JSC 深冷机械公司），并带动制冷机（S241K，Qdrive 公司）做功制冷，制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02，以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气，而后通过循环泵 P-01 在冷阱

与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在 -15°C - 10°C 之间，必要时可以更低。氧化反应尾气从 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热，为闪蒸塔提供部分热量，闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后，H-01 出口尾气通过余压输送至换热器 H-03 为原料对二甲苯预热，进一步利用尾气的热量。由 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 $0-5^{\circ}\text{C}$ （必要时可更低或更高）。如此，尾气中的 99%以上的对二甲苯原料和中间物（对羧基苯甲醛、对甲基苯甲酸）被冷凝并收集，收集液定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01，以进一步清除其中的痕量有机物。至此，尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤用水，则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比，有机物的含量降低了 80%，压力能和热量利用率提高了 70%。

实施例 3:

向容积为 1M^3 的反应器 R-01 中加入 60kg/h 偏三甲苯和催化剂，加热至设定温度 280°C 后，通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气；当反应器的压力达到设定值 2.5MPa 后，缓缓开启 R-01 顶部阀门 V-01，控制尾气流量在设定值 $12\text{m}^3/\text{h}$ ，以维持反应所需的压力。反应后 40kg/h 主要含产物偏三苯甲酸、溶剂以及少量中间产物 1, 2-二甲基苯甲醛、1, 4-二甲基苯甲醛、1, 2-二甲基苯甲酸、1, 4-二甲基苯甲酸和未反应的偏三甲苯的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离，而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01（KAPITSAT7.5，JSC 深冷机械公司），并带动制冷机（S241K，Qdrive 公司）做功制冷，制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02，以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气，而后通过循环泵 P-01 在冷阱与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在 -15°C - 10°C 之间，必要时可以更低。氧化反应尾气从 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热，为闪蒸塔提供部分热量，闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后，H-01 出口尾气通过余压输送至换热器 H-03 为原料偏三甲苯预热，进一步利用尾气的热量。由 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 $0-5^{\circ}\text{C}$ （必要时可更低或更高）。如此，尾气中的 99%以上的偏三甲苯和中间物（1, 2-二甲基苯甲醛、1, 4-二甲基苯甲醛、1, 2-二甲基苯甲酸、1, 4-二甲基苯甲酸）被冷凝并收集，收集液定期通过泵 P-03

送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01，以进一步清除其中的痕量有机物。至此，尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤用水，则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比，有机物的含量降低了 80%，压力能和热量利用率提高了 70%。

实施例 4:

向容积为 1M^3 的反应器 R-01 中加入 40kg/h 氟代甲苯、四溴乙烷和催化剂，加热至设定温度 190°C 后，通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气；当反应器的压力达到设定值 1.5MPa 后，缓缓开启 R-01 顶部阀门 V-01，控制尾气流量在设定值 $12\text{m}^3/\text{h}$ ，以维持反应所需的压力。反应后 25kg/h 主要含产物氟代甲苯、四溴乙烷以及少量中间产物氟代苯甲醛、氟代苯甲酸和未反应的氟代甲苯的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离，而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01(KAPITSAT7.5, JSC 深冷机械公司)并带动制冷机(S241K, Qdrive 公司)做功制冷，制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02，以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气，而后通过循环泵 P-01 在冷阱与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在 -15°C - 10°C 之间，必要时可以更低。氧化反应尾气从 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热，为闪蒸塔提供部分热量，闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后，H-01 出口尾气通过余压输送至换热器 H-03 为原料氟代甲苯预热，进一步利用尾气的热量。由 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 $0-5^\circ\text{C}$ （必要时可更低或更高）。如此，尾气中的 99% 以上的氟代甲苯和中间物（氟代苯甲醛、氟代苯甲酸）被冷凝并收集，收集液定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01，以进一步清除其中的痕量有机物。至此，尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤用水，则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比，有机物的含量降低了 80%，压力能和热量利用率提高了 70%。

实施例 5:

向容积为 1M^3 的反应器 R-01 中加入 55kg/h 间二甲苯和催化剂，加热至设定温度 200°C 后，通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气；当反应器

的压力达到设定值 2.3MPa 后, 缓缓开启 R-01 顶部阀门 V-01, 控制尾气流量在设定值 12m³/h, 以维持反应所需的压力。反应后的 36kg/h 主要含产物间甲基苯甲酸、溶剂以及少量中间产物间甲基苯甲醛和未反应的间二甲苯的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离, 而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01 (KAPITSAT7.5, JSC 深冷机械公司) 并带动制冷机 (S241K, Qdrive 公司) 做功制冷, 制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02, 以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气, 而后通过循环泵 P-01 在冷阱与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在-15℃-10℃之间, 必要时可以更低。氧化反应尾气从 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热, 为闪蒸塔提供部分热量, 闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后, H-01 出口尾气通过余压输送至换热器 H-03 为原料间二甲苯预热, 进一步利用尾气的热量。由 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 0-5℃ (必要时可更低或更高)。如此, 尾气中的 99% 以上的间二甲苯和中间物 (间甲基苯甲醛) 被冷凝并收集, 收集液定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01, 以进一步清除其中的痕量有机物。至此, 尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤用水, 则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比, 有机物的含量降低了 80%, 压力能和热量利用率提高了 70%。

实施例 6:

向容积为 1M³ 的反应器 R-01 中加入 50kg/h 对二甲苯、醋酸和催化剂, 加热至设定温度 220℃后, 通过空气压缩系统 AC-01 向反应器 R-01 中通入净化处理过的空气; 当反应器的压力达到设定值 2MPa 后, 缓缓开启 R-01 顶部阀门 V-01, 控制尾气流量在设定值, 以维持反应所需的压力。反应后 33kg/h 主要含产物对苯二甲酸、溶剂以及少量中间产物对甲基苯甲醛、对甲基苯甲酸、对苯二甲醛和未反应的对二甲苯的物料通过输送泵 P-02 和管道 5 至闪蒸塔 FT-01 进行闪蒸分离, 而高温带压的氧化反应尾气从反应器顶部通过管道进入透平机 TM-01 (KAPITSAT7.5, JSC 深冷机械公司) 并带动制冷机 (S241K, Qdrive 公司) 做功制冷, 制得的冷量通过冷媒输送给冷阱 CS-01 和 CS-02, 以冷凝闪蒸塔 FT-01 顶部汽相和经 H-03 换热之后的尾气, 而后通过循环泵 P-01 在冷阱与 TM-01 之间形成回路循环。冷媒的温度可设定在-15℃-10℃之间, 必要时可以更低。

氧化反应尾气从 S-01 顶部出口通过管道 9 进入闪蒸塔 FT-01 下部的加热盘管 H-01 换热，为闪蒸塔提供部分热量，闪蒸塔所需总热量不足部分可由换热器 H-02 中的生蒸汽提供。然后，H-01 出口尾气通过余压输送至换热器 H-03 为原料对二甲苯预热，进一步利用尾气的热量。由 H-03 出口的近于常温的尾气进入冷阱 CS-02 可被冷冻盐水冷却至 0-5℃（必要时可更低或更高）。如此，尾气中的 99% 以上的对二甲苯和中间物（对甲基苯甲醛、对甲基苯甲酸、对苯二甲醛）被冷凝并收集，收集液定期通过泵 P-03 送至精馏系统 D-01 分离回收。经深冷处理后的尾气再被送至水吸收洗涤塔系统 W-01，以进一步清除其中的痕量有机物。至此，尾气即可达标排放至大气。而水吸收洗涤塔系统 W-01 中的吸收洗涤废水，则可定期排放至生化池集中处理。最终排放的尾气和目前工艺排放尾气相比，有机物的含量降低了 80%，压力能和热量利用率提高了 70%。

权 利 要 求 书

1. 一种苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺，其特征是它主要包括以下步骤：

步骤 1. 按照工艺要求，向反应器（R-01）中加入苯系反应原料、溶剂（如果需要）和催化剂；同时混合和加热至工艺设定的温度和压力；通过空气压缩系统（AC-01）向反应器（R-01）中鼓入设定流量的已净化过的压缩空气；

步骤 2. 当反应器（R-01）内的压力到达设定值后，反应开始，缓缓开启反应器（R-01）顶部的尾气出口阀门，控制尾气流量，以维持反应器（R-01）内所需的操作压力；反应生成的产物和部分中间产物、溶剂以及未反应的原料通过泵（P-02）输送至闪蒸塔（FT-01）进行闪蒸分离；反应器（R-01）顶部出口的高温带压尾气进入透平机（TM-01）做功，并带动制冷机制取冷量；

步骤 3. 高温带压尾气在透平机制冷机（TM-01）中做功制取冷量后，首先进入气液分离器（S-01），其中的大部分有机物将被冷凝并收集在分离器下部，并通过相应的阀门和管道输送至闪蒸塔（FT-01）进行分离；而未被冷凝的气相则通过分离器（S-01）顶部管道送至闪蒸塔（FT-01）底部加热盘管（H-01），为闪蒸塔（FT-01）提供闪蒸所需的部分热量，热量不足的部分由新鲜蒸汽加热补充；气相从闪蒸塔（FT-01）的底部加热盘管（H-01）出来后，再通过管道输送至换热器（H-03）为反应原料加热，进一步利用尾气的余热；

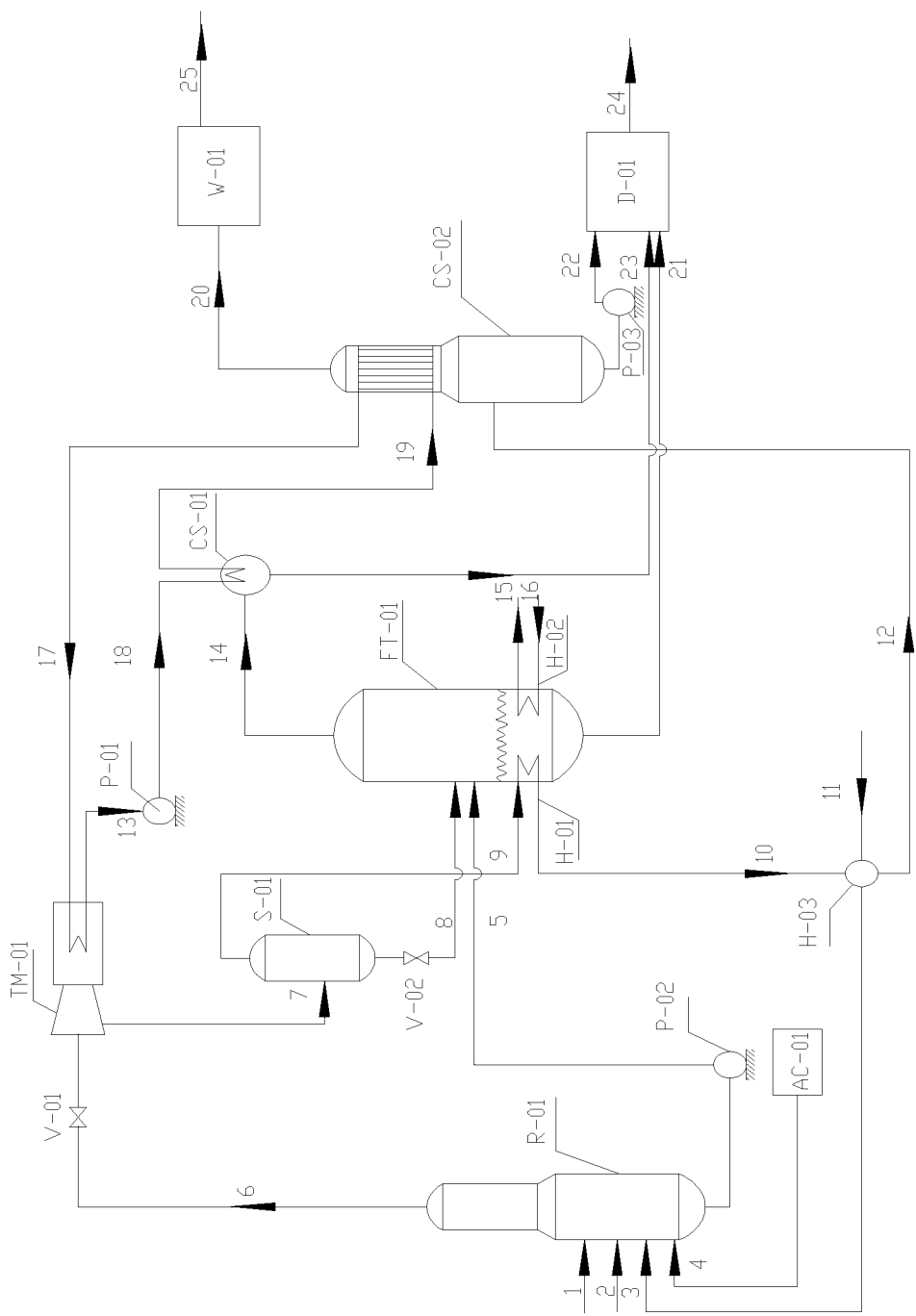
同时，透平机制冷机制取的冷量通过冷媒在泵（P-01）的作用下输送给冷凝器（CS-01），以冷凝闪蒸塔（FT-01）顶部出口的气相；冷凝得到的液相则通过管道（23）被输送至精馏系统分离；从冷凝器（CS-01）输出的冷媒再被送入冷阱（CS-02），以深冷从换热器（H-03）出口进入冷阱（CS-02）的已被降温降压的氧化尾气，捕集其中有机物；

步骤 4. 从换热器（H-03）出口的尾气，温度已降至接近常温，余热已得到充分利用，通过管道（12）输送至冷阱（CS-02）被冷媒深冷却至 10℃ 以下，如此其中的绝大部分的有机物已被冷凝收集，冷凝液则被送至精馏系统分离，随后，仅含痕量有机物的气相通过冷阱（CS-02）顶部出口被输送至水吸收洗涤系统（W-01），以进一步清除其中的有机物残留，并达环保排放标准，排向大气；

步骤 5. 交换热量后的冷媒从冷阱 (CS-02) 的出口循环回透平机制冷机 (TM-01) 以重新获得冷量, 进行下一次循环。

2. 根据权利要求 1 所述的苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺, 其特征是: 调整步骤 3 中所述的冷媒进入冷凝器 (CS-01) 和冷阱 (CS-02) 的顺序, 即先进入冷阱 (CS-02) 换热后, 再进入冷凝器 (CS-01) 换热, 这样, 对进入冷阱 (CS-02) 的氧化尾气中有机物的捕集效果会更好。

3. 根据权利要求 1 所述的苯同系物空气氧化过程尾气的绿色治理工艺, 其特征是: 上述利用压力能制冷的过程是将氧化反应后高温带压的尾气引入一台特设的透平机, 透平机在带压的尾气的驱动下旋转带动制冷机做功, 从而制取冷量。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071710

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01D53; B01D5; F25B27; C07C45

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: benzene, aromatic, air, oxidation, tail gas, exhaust gas, offgas, off gas, refrigeration, cold

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	CN101979129A (NANJING UNIV) 23 Feb. 2011(23.02.2011) claims 1-3	1-3
X	CN1634848A (ZHEJIANG UNIV) 06 Jul. 2005(06.07.2005) claim 6, paragraph 2 on page 10 to paragraph 5 on page 11 of the description, figure 3	1-3
A	US7213540B2 (EASTMAN CHEM CO) 08 May 2007(08.05.2007) the whole document	1-3
A	CN1923788A (SINOPEC YIZHENG CHEM FIBRE CO LTD) 07 Mar. 2007(07.03.2007) the whole document	1-3
A	US5614159A (HULS AG WERK TROISDORF) 25 Mar. 1997(25.03.1997) the whole document	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&”document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 Jun. 2011(28.06.2011)	Date of mailing of the international search report 28 Jul. 2011 (28.07.2011)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer GUO, Yanhua Telephone No. (86-10)62084842

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2011/071710

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN101979129A	23.02.2011	none	
CN1634848A	06.07.2005	CN1257146C	24.05.2006
US7213540B2	08.05.2007	US2005176992A1	11.08.2005
		WO2005077879A1	25.08.2005
		EP1716094A1	02.11.2006
		MXPA06008756A	01.10.2006
		KR20060131833A	20.12.2006
		BRPI0506961A	26.06.2007
		CN1922126A	28.02.2007
		JP2007526915T	20.09.2007
		INDELNP200603633E	13.07.2007
		MX260837B	25.09.2008
		TW200530173A	16.09.2005
		RU2375647C2	10.12.2009
		CN100582077C	20.01.2010
		CA2554281A	25.08.2005
		RU2006131668A	10.03.2008
		GC959B	30.09.2009
CN1923788A	07.03.2007	CN100526284C	12.08.2009
US5614159A	25.03.1997	DE4026732A	27.02.1992
		WO9203214A	05.03.1992
		ZA9106700A	27.05.1992
		EP0544726A1	09.06.1993
		JP6500377T	13.01.1994
		CZ9300206A3	19.01.1994
		SK10693A3	07.07.1993
		EP0544726B1	31.01.1996
		DE59107363G	14.03.1996
		ES2082986T3	01.04.1996
		RO111998B1	30.04.1997
		KR0161299B1	16.11.1998
		CA2090113A	25.02.1992
		MX9100750A	01.04.1992
		TR25503A	01.05.1993
		PL169089B	31.05.1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2011/071710

Continuation of A. **CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01D 53/14 (2006.01) i

B01D 5/00 (2006.01) i

F25B 27/02 (2006.01) i

C07C 45/36 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2011/071710

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01D53; B01D5; F25B27; C07C45

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 苯, 芳香, 空气, 氧化, 尾气, 废气, 制冷, 冷量, benzene, aromatic, air, oxidation, tail gas, exhaust gas, offgas, off gas, refrigeration, cold

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
P, X	CN101979129A (南京大学) 23.2 月 2011(23.02.2011) 权利要求 1-3	1-3
X	CN1634848A (浙江大学) 06.7 月 2005(06.07.2005) 权利要求 6, 说明书第 10 页第 2 段至第 11 页第 5 段, 附图 3	1-3
A	US7213540B2 (EASTMAN CHEM CO) 08.5 月 2007(08.05.2007) 全文	1-3
A	CN1923788A (中国石化仪征化纤股份有限公司) 07.3 月 2007(07.03.2007) 全文	1-3
A	US5614159A (HULS AG WERK TROISDORF) 25.3 月 1997(25.03.1997) 全文	1-3

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

28.6 月 2011(28.06.2011)

国际检索报告邮寄日期

28.7 月 2011 (28.07.2011)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

郭彦华

电话号码: (86-10) 62084842

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2011/071710

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101979129A	23.02.2011	无	
CN1634848A	06.07.2005	CN1257146C	24.05.2006
US7213540B2	08.05.2007	US2005176992A1	11.08.2005
		WO2005077879A1	25.08.2005
		EP1716094A1	02.11.2006
		MXPA06008756A	01.10.2006
		KR20060131833A	20.12.2006
		BRPI0506961A	26.06.2007
		CN1922126A	28.02.2007
		JP2007526915T	20.09.2007
		INDELNP200603633E	13.07.2007
		MX260837B	25.09.2008
		TW200530173A	16.09.2005
		RU2375647C2	10.12.2009
		CN100582077C	20.01.2010
		CA2554281A	25.08.2005
		RU2006131668A	10.03.2008
		GC959B	30.09.2009
CN1923788A	07.03.2007	CN100526284C	12.08.2009
US5614159A	25.03.1997	DE4026732A	27.02.1992
		WO9203214A	05.03.1992
		ZA9106700A	27.05.1992
		EP0544726A1	09.06.1993
		JP6500377T	13.01.1994
		CZ9300206A3	19.01.1994
		SK10693A3	07.07.1993
		EP0544726B1	31.01.1996
		DE59107363G	14.03.1996
		ES2082986T3	01.04.1996
		RO111998B1	30.04.1997
		KR0161299B1	16.11.1998
		CA2090113A	25.02.1992
		MX9100750A	01.04.1992
		TR25503A	01.05.1993
		PL169089B	31.05.1996

续: A. 主题的分类

B01D 53/14 (2006.01) i

B01D 5/00 (2006.01) i

F25B 27/02 (2006.01) i

C07C 45/36 (2006.01) i