



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1816685 B

(45) 授权公告日 2010.10.27

(21) 申请号 200480018899.4  
 (22) 申请日 2004.06.28  
 (30) 优先权数据  
 10/617,878 2003.07.10 US  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2005.12.31  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/US2004/020646 2004.06.28  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02005/007606 EN 2005.01.27  
 (73) 专利权人 伊士曼化工公司  
 地址 美国田纳西州  
 (72) 发明人 林鑫  
 (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001  
 代理人 郭广迅 段晓玲  
 (51) Int. Cl.  
 C07C 51/265(2006.01)  
 C07C 63/26(2006.01)  
 F01K 25/08(2006.01)

(56) 对比文件  
 CN 1238328 A, 1999.12.15, 全文.  
 CN 1137266 A, 1996.12.04, 全文.  
 CN 1443152 A, 2003.09.17, 全文.  
 WO 02063141 A1, 2002.08.15, 全文.  
 HUNG, T. C. ET AL.. A review of organic rankine cycles(ORCs) for the recovery of low-grade waste heat. Energy 22 7. 1997, 22(7), 661-667.  
 IBRAHIM, O. M. ET AL.. Absorption power cycles. Energy 21 1. 1996, 21(1), 21-27.

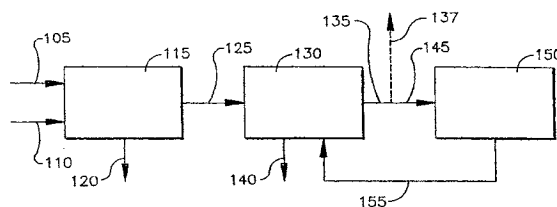
审查员 陈俊霞

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 3 页

(54) 发明名称  
 在制备芳族羧酸的工艺中回收能量的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过将芳族进料进行放热液相氧化来生产芳族羧酸的方法。更具体地说,本发明涉及对于由芳族进料进行液相氧化产生的放热的有效能量回收。描述了在通过芳族进料的放热液相反应制备芳族羧酸的能量回收中有用的设备,其中能量回收的主要方法是产生中压水蒸气。这伴随着一种使用已知的有机兰金循环和/或热泵的方法回收低温能量的方法。能量回收方法的组合提高了总体能量回收,并使得反应能量能够作为热能(水蒸气)或功或它们的组合来回收。



1. 一种从废气流回收热能的方法,所述方法包括以下步骤:
  - a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成富含芳族羧酸的料流和气态混合物;
  - b) 在分离区中从所述气态混合物除去大部分溶剂以形成所述废气流和富含溶剂的料流;和
  - c) 在热回收区中从至少一部分所述废气流回收热能;其中一部分所述废气流被冷凝,形成冷凝混合物;其中所述冷凝混合物任选地循环回所述分离区;其中在工作流体中回收一部分所述热能;其中所述工作流体中的一部分焓是在功率循环中回收;和其中所述工作流体是一种标准沸点为  $-100^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中来自所述废气流的一部分所述热能被用于产生水蒸气。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述工作流体选自丙烷、异丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷、氨、R134a、R11、R12 以及它们的混合物。
4. 根据权利要求 2 的方法,其中所述工作流体选自丙烷、异丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷、氨、R134a、R11、R12 以及它们的混合物。
5. 根据权利要求 4 的方法,其中所述分离区包括蒸馏塔。
6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述蒸馏塔是在  $130^{\circ}\text{C}$  -  $220^{\circ}\text{C}$  的温度下操作。
7. 根据权利要求 6 的方法,其中所述蒸馏塔是在 3.5barg-15barg 的压力下操作。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述功率循环是有机兰金循环或卡林那循环。
9. 一种从废气流回收热能的方法,所述方法包括以下步骤:
  - a) 在分离区中从气态混合物除去大部分溶剂以形成所述废气流和富含溶剂的料流;和
  - b) 任选地,在第一热回收区中从一部分所述废气流回收热能以产生低压水蒸气;
  - c) 在第二热回收区中使用工作流体从一部分所述废气流回收热能;其中所述工作流体中的一部分焓是在功率循环中回收;其中所述工作流体是一种标准沸点为  $-100^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;和
  - d) 任选地,在第三热回收区中从一部分所述废气流回收热能。
10. 根据权利要求 9 的方法,其中所述功率循环是有机兰金循环或卡林那循环。
11. 根据权利要求 9 的方法,其中所述工作流体选自丙烷、异丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷、氨、R134a、R11、R12 以及它们的混合物。
12. 根据权利要求 9 的方法,其中所述工作流体是一种标准沸点为  $-100^{\circ}\text{C}$  至  $60^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物。
13. 根据权利要求 1 的方法,其中所述第一热回收区包括在大于  $121^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。
14. 根据权利要求 9 的方法,其中所述第二热回收区包括在大于  $90^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。
15. 根据权利要求 9 的方法,其中所述第三热回收区包括在大于  $25^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。
16. 根据权利要求 15 的方法,其中所述第一热回收区包括分凝器。

17. 根据权利要求 16 的方法,其中所述第二热回收区包括选自冷凝器和分凝器的热回收设备。

18. 根据权利要求 17 的方法,其中所述第三热回收区包括选自水致冷冷凝器和空气致冷冷凝器的热回收设备。

19. 一种从废气流回收热能的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成芳族羧酸料流和气态混合物;

b) 在分离区中从所述气态混合物除去大部分溶剂以形成所述废气流和富含溶剂的料流;和

c) 任选地,在第一热回收区中从一部分所述废气流回收热能以产生低压水蒸气;

d) 在第二热回收区中使用工作流体在功率循环中从一部分所述废气流回收热能;其中所述工作流体是一种标准沸点为  $-100^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;

e) 任选地,在第三热回收区中从一部分所述废气流回收热能。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中所述第一热回收区包括在大于  $121^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

21. 根据权利要求 20 的方法,其中所述第二热回收区包括在大于  $90^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

22. 根据权利要求 21 的方法,其中所述第三热回收区包括在大于  $25^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

23. 根据权利要求 22 的方法,其中所述第一热回收区包括分凝器。

24. 根据权利要求 23 的方法,其中所述第二热回收区包括选自冷凝器和分凝器的热回收设备。

25. 根据权利要求 24 的方法,其中所述第三热回收区包括选自水冷器和空气冷却器的热回收设备。

26. 根据权利要求 19 的方法,其中所述功率循环是有机兰金循环或卡林那循环。

27. 一种从废气流回收热能的方法,所述方法包括以下顺序的步骤:

a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成芳族羧酸料流和气态混合物;

b) 在分离区中从所述气态混合物除去大部分溶剂以形成所述废气流和富含溶剂的料流;和

c) 在第一热回收区中从一部分所述废气流回收热能以产生低压水蒸气;

d) 在第二热回收区中使用工作流体在功率循环中从一部分所述废气流回收热能;其中所述工作流体是一种标准沸点为  $-100^{\circ}\text{C}$  至  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;和

e) 在第三热回收区中从一部分废气流回收热能。

28. 根据权利要求 27 的方法,其中所述第一热回收区包括在大于  $121^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

29. 根据权利要求 27 的方法,其中所述第二热回收区包括在大于  $90^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

30. 根据权利要求 29 的方法,其中所述第三热回收区包括在大于  $25^{\circ}\text{C}$  温度下操作的热回收设备。

31. 根据权利要求 30 的方法,其中所述第一热回收区包括分凝器。

32. 根据权利要求 31 的方法,其中所述第二热回收区包括选自冷凝器和分凝器的热回收设备。

33. 根据权利要求 32 的方法,其中所述第三热回收区包括选自水致冷冷凝器和空气致冷冷凝器的热回收设备。

34. 根据权利要求 27 的方法,其中所述功率循环是有机兰金循环或卡林那循环。

## 在制备芳族羧酸的工艺中回收能量的方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种通过将芳族进料进行放热液相氧化来生产富含芳族羧酸的料流的方法。更具体地说,本发明涉及对于由芳族进料进行液相氧化产生的放热的有效能量回收。

[0002] 发明背景

[0003] 芳族羧酸例如对苯二甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸是有用的化学化合物,并且是生产聚酯的原料。在对苯二甲酸的情况下,单一的生产设备能生产大于 100,000 公吨/年的对苯二甲酸,作为聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 设备的进料。

[0004] 对苯二甲酸 (TPA) 可以通过合适的芳族原料例如对二甲苯的高压放热氧化反应来生产。通常,这些氧化反应是在液相中使用空气或分子氧的替代来源在金属催化剂或助催化剂化合物存在下进行的。用于氧化对二甲苯和其它芳族化合物例如间二甲苯和二甲基萘的方法是本领域公知的。这些氧化反应将通常产生反应气体,反应气体通常包含氧化反应产物例如一氧化碳、二氧化碳和甲基溴。另外,如果空气用作氧源,则反应气体还可以包含氮气和过量的氧气。

[0005] 大多数生产 TPA 的方法还使用低分子量的羧酸,例如乙酸,作为反应溶剂的一部分。另外,一些水也存在于氧化反应溶剂中,并且作为氧化副产物产生。

[0006] 这种氧化反应通常是高度放热的,尽管有许多方法控制这些反应的温度,但是常用的便利方法是通过使部分溶剂在反应过程中蒸发来除去热量。反应气体和汽化的溶剂的组合称为气态混合物。该气态混合物含有相当大量的能量。

[0007] 因为水是作为氧化副产物形成,所以至少一部分作为蒸气或冷凝物的气态混合物通常被引导到分离设备(通常是蒸馏塔)以从主要溶剂(例如乙酸)中分离水,从而在反应器中的水浓度不会增加。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明的目的是提供一种将从生产芳族羧酸的高度放热氧化反应中产生的能量经济且有效地回收的方法。本发明的另一个目的是提供在进行低分子量羧酸溶剂与水之间的化学分离的同时回收能量的方法。

[0010] 在本发明的一个实施方案中,提供一种从废气流回收热能的方法,该方法包括以下步骤:

[0011] a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成富含芳族羧酸的料流和气态混合物;

[0012] b) 在分离区中从气态混合物除去大部分溶剂以形成废气流和富含溶剂的料流;和

[0013] c) 在热回收区中从至少一部分废气流回收热能;其中一部分废气流被冷凝,形成冷凝混合物;其中冷凝混合物任选地循环回分离区;其中在工作流体中回收一部分热能;和其中工作流体中的一部分焓是在功率循环中回收;其中工作流体是一种标准沸点为约  $-100^{\circ}\text{C}$  至约  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物。

[0014] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种从废气流回收热能的方法,该方法包括以下步骤:

[0015] a) 在分离区中从气态混合物除去大部分氧化溶剂以形成废气流;和

[0016] b) 任选地,在第一热回收设备中从一部分废气流回收热能以产生低压水蒸气;

[0017] c) 在第二热回收设备中使用工作流体通过功率循环从一部分废气流回收热能;其中工作流体中的一部分焓是在功率循环中回收;其中工作流体是一种标准沸点为约  $-100^{\circ}\text{C}$  至约  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;和

[0018] d) 任选地,在第三热回收设备中从一部分废气流回收热能。

[0019] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种从废气流回收热能的方法,该方法包括以下步骤:

[0020] a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成芳族羧酸料流和气态混合物;

[0021] b) 在分离区中从气态混合物除去大部分溶剂以形成废气流;和

[0022] c) 任选地,在第一热回收设备中从一部分废气流回收热能以产生低压水蒸气;

[0023] d) 在第二热回收设备中使用工作流体通过功率循环从一部分废气流回收热能;其中所述工作流体是一种标准沸点为约  $-100^{\circ}\text{C}$  至约  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;和

[0024] e) 任选地,在第三热回收设备中从一部分废气流回收热能。

[0025] 在本发明的另一个实施方案中,提供了一种从废气流回收热能的方法,该方法按如下顺序包括以下步骤:

[0026] a) 在反应区中用液相反应混合物氧化芳族进料以形成芳族羧酸料流和气态混合物;

[0027] b) 在分离区中从气态混合物除去大部分溶剂以形成废气流;

[0028] c) 在第一热回收设备中从一部分废气流回收热能以产生低压水蒸气;

[0029] d) 在第二热回收设备中使用工作流体通过功率循环从一部分废气流回收热能;其中所述工作流体是一种标准沸点为约  $-100^{\circ}\text{C}$  至约  $90^{\circ}\text{C}$  的化合物或这些化合物的混合物;和

[0030] e) 在第三热回收设备中从一部分废气流回收热能。

[0031] 附图简述

[0032] 图 1 显示了本发明的不同实施方案,其中提供一种从废气流生产热能的方法。

[0033] 图 2 显示了本发明的不同实施方案,其中通过使用至少一种设备提供从废气流生产热能的方法。

[0034] 图 3 显示了典型的“冷凝曲线”,描绘了作为温度的函数的冷凝器或分凝器的热负荷。

[0035] 图 4 显示了能量回收系统的一个例子。

[0036] 发明详述

[0037] 在本发明的第一实施方案中,在图 1 中提供了一种从废气流 145 回收热能的方法。该方法包括以下步骤。

[0038] 步骤 (a) 包括在反应区 115 中用液相反应混合物 110 氧化芳族进料 105 以形成富

含芳族羧酸的料流 120 和气态混合物 125。

[0039] 液相反应混合物 110 包含水、溶剂、金属氧化催化剂和分子氧源。反应区 115 包括至少一个氧化反应器。氧化是在产生富含芳族羧酸的料流 120 和气态混合物 125 的反应条件下完成。通常,富含芳族羧酸的料流 120 是粗对苯二甲酸浆液。

[0040] 对苯二甲酸粗品通常在重金属氧化催化剂存在下经由对二甲苯的液相空气氧化来制备。合适的催化剂包括但不限于钴、锰和溴化物化合物,它们能溶于所选择的溶剂中。合适的溶剂包括但不限于脂族单羧酸,优选含有 2-6 个碳原子,或苯甲酸及其混合物,以及这些化合物与水的混合物。溶剂优选是与水混合的乙酸,比例是约 5 : 1 至约 25 : 1,优选约 10 : 1 至约 15 : 1。但是,应该理解的是,也可以使用其它合适的溶剂,例如在这里公开的那些。管道 125 含有气态混合物,该气态混合物包含汽化的溶剂、气态副产物、氮气和未反应的氮气,它们是由把芳族进料转化成芳族羧酸的放热液相氧化反应所产生的。一些专利公开了对苯二甲酸的生产方法,例如美国专利 #4, 158, 738 和 #3, 996, 271, 将它们引入本文供参考。

[0041] 步骤 (b) 包括在分离区 130 中从气态混合物 125 除去大部分溶剂以形成废气流 135 和富含溶剂的料流 140。

[0042] 废气流 135 包含水、气态副产物和少量的溶剂。当溶剂是低分子量的羧酸溶剂时,水与低分子量羧酸溶剂的质量比率是在约 80 : 20 至约 99.99 : 0.01 范围内。气态副产物包含氧气、氧化副产物,例如一氧化碳,并且当空气用作分子氧源时,气态副产物包含氮气。至少一部分废气流 135 或者所有的废气流 135 经由管道 145 输送到热回收区。

[0043] 通常,废气流 145 的温度和压力条件是在约 130- 约 220°C 和约 3.5- 约 18barg 范围内。优选,废气流 145 的温度和压力条件是在约 90- 约 200°C 和约 4- 约 15barg 范围内。最优选,废气流 145 的温度和压力条件是在约 130- 约 180°C 和约 4- 约 10barg 范围内。

[0044] 管道 125 中的气态混合物被引导到分离区 130。通常,分离区 130 包括具有约 20- 约 50 个理论塔板的高压蒸馏塔以及一个或多个冷凝器。在分离区 130 中,富含溶剂的料流经由管道 140 回收。分离区 130 的目的是进行分离,其中至少一部分的溶剂被回收,并且除去过量的水。通常,为了优化能量回收,应该在管道 125 以及管道 135 和 145 的内容物之间有最小的压降,因为这表示损失了潜在可回收的能量。所以,分离区 130 应该在来自管道 125 的气态混合物的温度和压力条件或与之接近的温度和压力条件下操作,即,所述蒸馏塔在 130°C 至 220°C 的温度和 3.5barg 至 15barg 的压力下操作。至少一部分或全部的废气流 135 经由管道 145 送到热回收区,其余的废气流 137 可以用于生产芳族羧酸的工艺中的其他地方。

[0045] 步骤 (c) 包括在热回收区 150 中从至少一部分废气流 145 回收热能。在热回收区 150 中,一部分废气流 145 被冷凝,形成冷凝混合物 155 ;冷凝混合物 155 可以任选地循环回分离区。工作流体用于回收热能。通常,工作流体是一种标准沸点为约 -100°C 至约 90°C 的化合物或这些化合物的混合物。

[0046] 在热回收区 150 中从废气流 145 回收热能的操作可以通过本领域公知的任何方法完成。但是,通常使用功率循环 (power cycle)。功率循环是本领域公知的。功率循环是一种提取热量并且将该热量用于在周围环境中作功的循环。有许多本领域公知的功率循环。功率循环的例子包括但不限于有机兰金循环 (ORC)、卡林那 (kalina) 循环或在 W002/063141

中描述的功率循环,将其引入本文供参考。

[0047] 可以使用的功率循环的其它例子公开在“A Review of Organic Rankine Cycles (ORCs) for the Recovery of Low-Grade Waste Heat”Energy, 第 22 卷, No 7, 661-667 页, 1997, Elsevier Science Ltd, Great Britain, 以及“Absorption Power Cycles”, Energy, 第 21 卷, No 1, 21-27 页, 1996, Elsevier Science Ltd, Great Britain, 将其引入本文供参考。

[0048] 这些例子的一个共同特征是使用低温蒸发工作流体。通常,低温蒸发工作流体代替水或水蒸气用于功率循环中以在较低温度下回收热能(例如在通常低于 150°C 的温度),这是因为它具有更高的功率回收效率。一种这种循环是兰金循环,其特征是等温沸腾/冷凝工艺。水蒸气汽轮机工厂通常十分接近兰金循环工艺,其中工作流体基本上是水。但是,通常认为在低温下使用水/水蒸气的兰金循环功率回收(例如在通常低于 150°C 的温度)一般是低效率的。

[0049] 工作流体可以是任何流体,只要它基本上不含水即可,其中“基本上不含”是大约小于 20 重量%。在本发明的另一个实施方案中,其中工作流体是一种标准沸点为约 -100°C 至约 90°C 的化合物或这些化合物的混合物。另一个范围是该工作流体可以是一种标准沸点为约 -100°C 至约 60°C 的化合物或这些化合物的混合物。

[0050] 在本发明的另一个实施方案中,工作流体选自丙烷、异丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷、氨、R134a、R11、R12 以及它们的混合物。R134a、R11、R12 是本领域公知的,可以作为工业制冷剂获得。

[0051] 在本发明的第二个实施方案中,在图 2 中提供了一种从至少一部分废气流 235 经由管道 245 回收热能的方法,该方法包括以下步骤。

[0052] 步骤 (a) 在分离区 230 中从气态混合物 225 除去大部分溶剂以形成废气流 235 和富含溶剂的料流 240。

[0053] 在第二个实施方案中的步骤 (a) 基本上与本发明第一个实施方案中的步骤 (b) 相同。在分离区包括蒸馏塔的情况下,废气流 245 经由管道 245 和 237 从蒸馏塔的顶部排出。废气流 245 包含气态反应副产物、氮气、未反应的氧气。溶剂通常是乙酸和水,也以处于或接近饱和条件的量存在。水与乙酸的质量比率大约在 80 : 20 至 99.99 : 0.01 的范围内,优选在 99.5 : 0.5 至 98.5 : 1.5 的范围内。一部分该废气流,由管道 245 的内容物表示,可以经过一系列热回收区 260、270 和 280。一部分废气流 145 被冷凝,并且经由管道 255 引导,作为回流料流经由管道 255 通向分离区 230 中的蒸馏塔或者作为液体馏出物经由管道 285 排出。

[0054] 从蒸馏方面考虑,260、270 和 280 的作用是从塔顶废气流 245 冷凝足够的材料,从而向分离区 230 中的蒸馏塔提供足够的回流以驱动溶剂和水的分离。但是,进行冷凝所需要的热负荷还用于除去由芳族进料氧化成芳族羧酸的反应所产生的热量。

[0055] 该方法可以用于并有效地回收能量。对于有效能量回收的一个障碍是在管道 245 和 237 中存在不可冷凝的气体。不可冷凝的气体,例如氮气、氧气、一氧化碳和二氧化碳导致产生不利于产生水蒸气的冷凝热曲线。

[0056] 这由图 3 中的例子说明。图 3 显示了典型的“冷凝曲线”,该曲线描绘了作为温度的函数的冷凝器或分凝器的热负荷。在这种情况下,冷凝器是分凝器,其蒸气入口温度是约

139°C, 出口温度是约 45°C。

[0057] 如果希望在单一的分凝器单元中产生约 15psig 或约 1barg 的水蒸气, 则图 3 说明了冷凝器总负荷的仅仅 55% 可以用于产生 15psig 的水蒸气。这是因为 15psig 的水蒸气具有约 121°C 的饱和温度。在这个分凝器的例子中, 总负荷的仅仅 55% 可以传递到温度处于或高于 121°C 的水蒸气。这说明了在传热技术中公知的温度“收聚”和表示了对该系统的热力学限制。

[0058] 如果产生的水蒸气的压力(和温度)下降, 则可以回收更多的热量。但是, 这是有限制的, 因为为了在羧酸生产工艺中的其它地方为了加热目的使用水蒸气, 水蒸气必须具有足够的温度。

[0059] 步骤 (b) 包括任选地在第一热回收区 260 中从一部分废气流 245 回收热能以产生低压水蒸气。

[0060] 步骤 (c) 包括在第二热回收区 270 中使用工作流体通过功率循环从一部分废气流 245 回收热能; 其中所述工作流体是一种标准沸点为约 -100°C 至约 90°C 的化合物或这些化合物的混合物。

[0061] 步骤 (d) 包括在第三热回收区 280 中从一部分废气流 245 回收热能。

[0062] 步骤 (b)、步骤 (c) 和步骤 (d) 的目的是为了有效地回收热能。热回收区 260、270 和 280 包括至少一个从废气流 145 回收热能的设备。第一热回收区 260 包括一个或多个热回收设备, 在这些设备中, 传热是在高于约 121°C 的温度下完成。第二热回收区 270 包括一个或多个热回收设备, 在这些设备中, 传热是在大约高于 90°C 的温度下完成。第三热回收区 280 包括一个或多个热回收设备, 在这些设备中, 传热是在高于 25°C 的温度下完成。这些热回收设备可以是本领域公知的任何设备。

[0063] 热回收温度在对于在这些温度下回收的热量的效率和有用性方面的相关性是显然的。对于高于约 121°C 的温度, 可能产生约 15psig (约 1barg) 的饱和水蒸气, 它可以作为热介质用于工业应用, 例如生产芳族羧酸。尽管可以生产在更低温度下的更大量的水蒸气, 但是这些水蒸气的有用性受到限制。此外, 使用水蒸气作为加热介质用于向较低温度的流体传热在热力学上是极为有效的。

[0064] 第一热回收区 260 通常包括、但不限于分凝器。

[0065] 第二热回收区 270 通常包括、但不限于传热设备, 例如冷凝器或分凝器, 它们将热量传给“工作流体”, 工作流体通常是制冷剂化合物或者烃或烃的混合物。对于在接近或高于 90°C 温度下的热回收和能量回收, 在本领域已经知道有一些方法。

[0066] 工作流体可以是任何流体, 只要它基本上不含水即可, 其中“基本上不含”是大约小于 20 重量%。在本发明的另一个实施方案中, 工作流体是一种标准沸点为约 -100°C 至约 90°C 的化合物或这些化合物的混合物。另一个范围是该工作流体可以是一种标准沸点为约 -100°C 至约 60°C 的化合物或这些化合物的混合物。

[0067] 在本发明的另一个实施方案中, 工作流体选自丙烷、异丙烷、异丁烷、丁烷、异戊烷、正戊烷、氨、R134a、R11、R12 以及它们的混合物。R134a、R11、R12 是本领域公知的, 可以作为工业制冷剂获得。

[0068] 功率循环的例子包括、但不限于有机兰金循环、kalina 循环或在 W002/063141 中描述的功率循环。

[0069] 有机兰金循环 (ORC) 能有效且经济地从工业废热回收机械功和 / 或电能。实际上, 由于热力学体系的不可逆性, 不可能将所有可用的热能转化成有用的功。但是, 由于低压水蒸气的有限实用性, 通过一些其它手段回收能量比产生水蒸气在经济上远远有利的多。

[0070] 有一些使用 ORC 系统回收能量的工业工艺例子。ORC 的主要优点是它在回收具有低温至中等温度废热方面的优异能力。对于回收 90-120°C 的能量的 ORC 系统, 该系统具有 3-20% 的效率。系统效率定义为从 ORC 系统产生的总功除以总的入口废热量。决定系统效率的主要因素是废热流的工作温度、冷凝器的温度以及工作流体的热力学性能。

[0071] 可选择地, 第二热回收区 270 可以用于将热量传递到热泵系统。本领域中已经知道许多热泵系统。所以, 可以使用任何能从低温热量有效地回收能量的系统。

[0072] 第三热回收区 280 包括一个或多个热回收设备, 在这些设备中, 传热是在处于或接近高于 25°C 的温度下完成。通常, 第三热回收区 280 包括水或空气冷却的冷凝器或分凝器。

[0073] 在本发明的第三实施方案中, 在图 2 中提供一种从废气流 235 回收热能的方法。该方法包括以下步骤。

[0074] 步骤 (a) 包括在反应区 215 中用液相反应混合物 210 氧化芳族进料 205 以形成富含芳族羧酸的料流 220 和气态混合物 225。

[0075] 在本发明第三实施方案中的步骤 (a) 与第一实施方案中的步骤 (a) 相同。

[0076] 步骤 (b) 包括在分离区 230 中从气态混合物 225 除去大部分溶剂以形成废气流 235 和富含溶剂的料流 240。

[0077] 在本发明第三实施方案中的步骤 (b) 基本上与第一实施方案中的步骤 (b) 相同。

[0078] 步骤 (c) 包括任选地在第一热回收区 260 中从一部分废气流 245 回收热能以产生低压水蒸气;

[0079] 步骤 (d) 包括在第二热回收区 270 中使用工作流体在功率循环中从一部分废气流 245 回收热能; 其中所述工作流体是一种标准沸点为约 -100°C 至约 90°C 的化合物或这些化合物的混合物;

[0080] 步骤 (e) 包括在第三热回收区 280 中从至少一部分废气流 245 回收热能。

[0081] 在本发明第三实施方案中的步骤 (c)、步骤 (d) 和步骤 (e) 基本上分别与本发明第二实施方案中的步骤 (b)、步骤 (c) 和步骤 (d) 相同。

## 实施例

[0082] 本发明可以进一步通过以下优选实施方案的实施例说明, 但是应该理解的是, 该实施例仅仅用于说明目的, 除非另有说明, 否则该实施例不用于限制本发明的范围。

[0083] 图 4 显示了一个能量回收系统的例子。温度和压力与对苯二甲酸的生产中一致。在该系统中, 用于有机兰金循环系统的工作流体是正戊烷。基于 ASPEN Plus™ 计算机模拟的结果显示在表 2 中。关于在该模型中所用设备的具体细节显示在表 1 中。应该注意的是, 在该实施例中, 总负荷的约 55% 用于产生 15psig 的水蒸气。总负荷的另外 38% 使用用于增强的能量回收的 ORC 系统。ORC 系统的总热效率是大约 7.3%。认为可以通过优化“工作流体”的选择和通过优化 ORC 系统的温度和压力操作条件实现显著的改进。

[0084] 表 1

[0085]

项目	描述	备注
321	15psig 水蒸气产生器	负荷 $\sim 2.18 \times 10^6$ BTU/hr
322	戊烷蒸发器	负荷 $\sim 1.53 \times 10^6$ BTU/hr
323	换热器	负荷 $\sim 0.24 \times 10^6$ BTU/hr
500	汽轮机	产生的功 $\sim 44$ hp
510	冷凝器	负荷 $\sim 1.41 \times 10^6$ BTU/hr
520	泵	需要的功 $\sim 1.4$ hp

[0086]

表2

料流名称	304	305	306	307	308	309	310	501	502	503	504
质量流量 lb/hr											
氮气	5919	5908	11	5886	33	0	33	0	0	0	0
氧气	270	269	1	267	3	0	3	0	0	0	0
水	3764	1551	2213	322	3442	0	3442	0	0	0	0
HOAC	47	19	28	6	41	0	41	0	0	0	0
戊烷	0	0	0	0	0	0	0	8400	8400	8400	8400
总流量 lb/hr	10000	7748	2252	6481	3519	0	3519	8400	8400	8400	8400
温度, °C	150.0	130.0	130.0	90.0	90.0		50.0	35.0	73.2	52.7	34.6
压力, psi	145.2	144.2	144.2	143.2	143.2	141.2	141.2	44.3	43.3	15.0	14.0
蒸气分数	1	1	0	1	0		0	0	1	1	0
液体分数	0	0	1	0	1		1	1	0	0	1

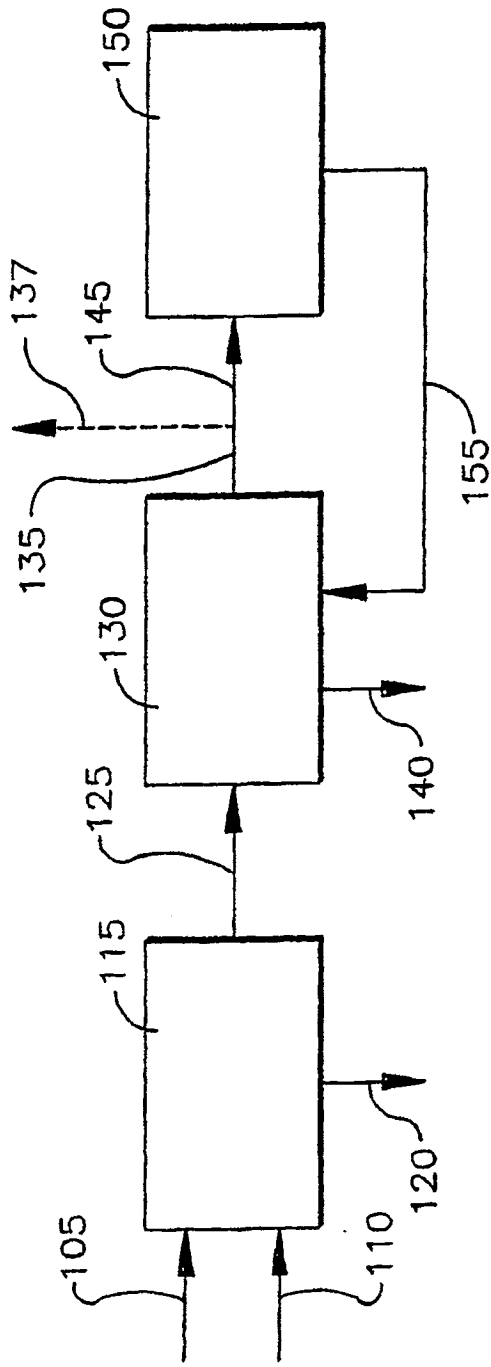


图 1

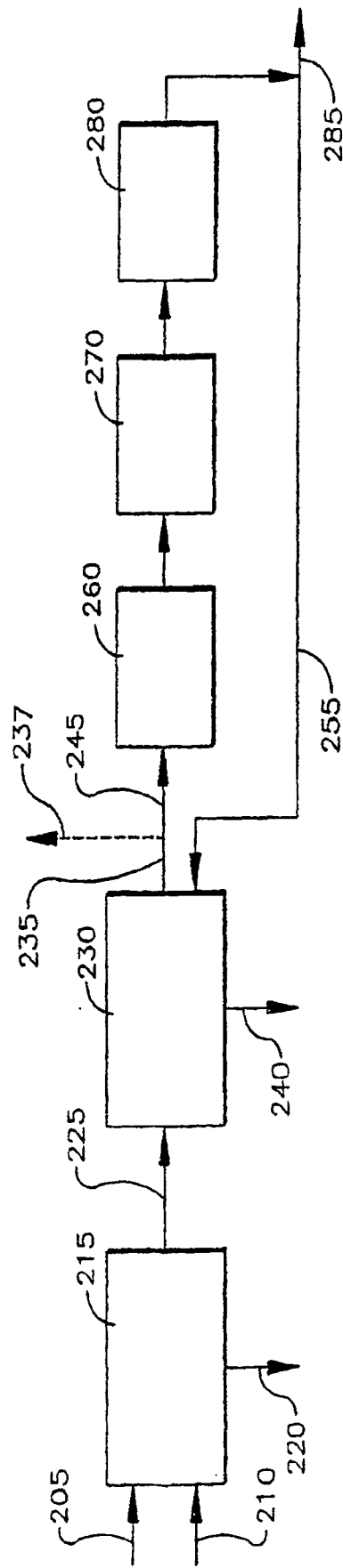


图 2

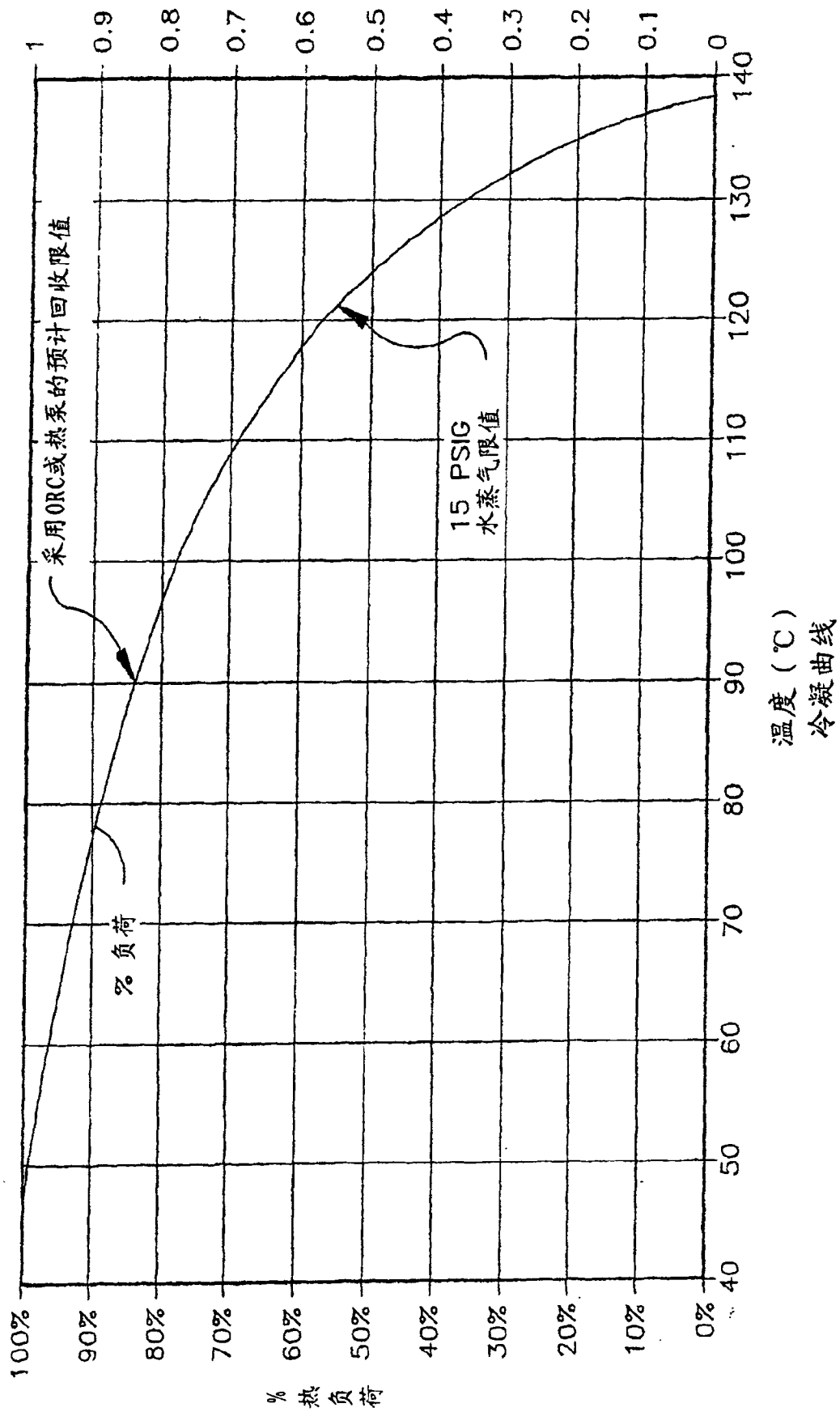


图 3

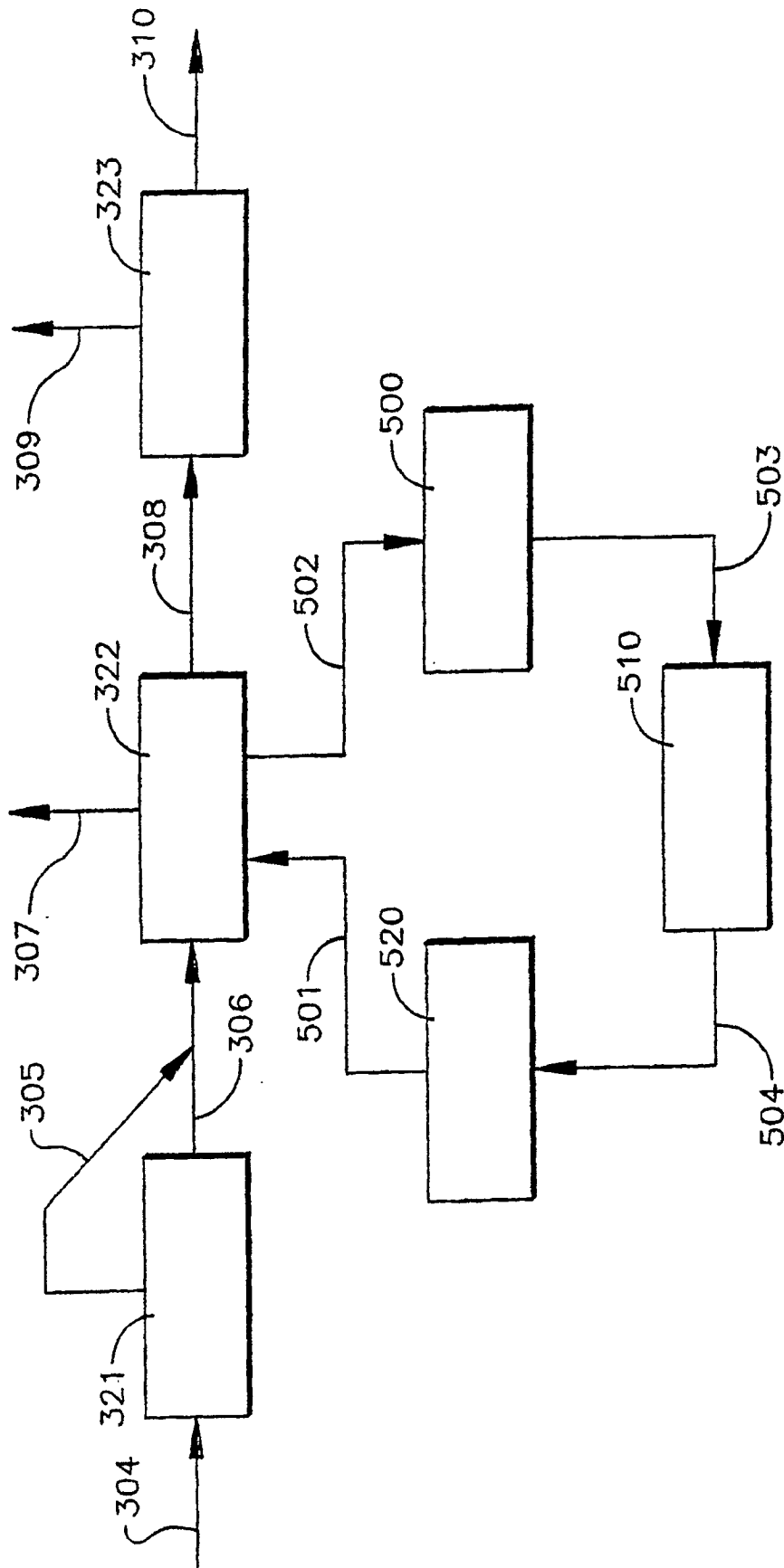


图 4