

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7486848号
(P7486848)

(45)発行日 令和6年5月20日(2024.5.20)

(24)登録日 令和6年5月10日(2024.5.10)

| | |
|-------------------------|---------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| C 0 7 C 67/05 (2006.01) | C 0 7 C 67/05 |
| C 0 7 C 69/15 (2006.01) | C 0 7 C 69/15 |
| C 0 7 C 67/48 (2006.01) | C 0 7 C 67/48 |

請求項の数 8 (全17頁)

| | | | |
|-------------------|-------------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2022-576528(P2022-576528) | (73)特許権者 | 523095211 天津大学 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区 |
| (86)(22)出願日 | 令和3年9月23日(2021.9.23) | (74)代理人 | 100130111 弁理士 新保 齊 |
| (65)公表番号 | 特表2023-531172(P2023-531172 A) | (72)発明者 | 張 敏華 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区 |
| (43)公表日 | 令和5年7月21日(2023.7.21) | (72)発明者 | 余 英哲 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区 |
| (86)国際出願番号 | PCT/CN2021/119873 | | |
| (87)国際公開番号 | WO2022/083395 | | |
| (87)国際公開日 | 令和4年4月28日(2022.4.28) | | |
| 審査請求日 | 令和4年12月9日(2022.12.9) | | |
| (31)優先権主張番号 | 202011125426.1 | | |
| (32)優先日 | 令和2年10月20日(2020.10.20) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 中国(CN) | | |
| 早期審査対象出願 | | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酢酸ビニルの製造方法及び製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

循環ガス圧縮機と、酢酸蒸発器と、循環エチレン予熱器と、酸素ガス混合器と、合成反応器と、反応器出口の第1熱交換器と、反応器出口の第2熱交換器と、第1ガス分離塔と、第1ガス分離塔凝縮器と、第1ガス分離塔アフタークーラーと、第1ガス分離塔相分離器と、第2ガス分離塔と、脱気槽と、回収ガス圧縮機と、水洗塔と、吸収塔と、エチレン回収塔と、酢酸回収システムと、脱着システムとを用いる酢酸ビニルの製造方法であって、

(1) 新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を前記循環ガス圧縮機に導入し、前記反応器出口の第2熱交換器で反応器出口のストリームと熱交換した後、前記酢酸蒸発器の底部に導入し、前記酢酸蒸発器の頂部から前記エチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を前記酢酸回収システムに送り、

(2) エチレンと酢酸の混合ガスが前記酢酸蒸発器の頂部から出た後、前記反応器出口の第1熱交換器、前記循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に前記酸素ガス混合器で酸素と混合され、前記酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から前記合成反応器に送り込まれ、

(3) 反応器出口の反応ガスをそれぞれ前記反応器出口の第1熱交換器、前記反応器出口の第2熱交換器によって熱交換した後、前記第1ガス分離塔の塔底に送り込み、前記第1ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、前記第1ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、前記第1ガ

10

20

ス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、前記第1ガス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが前記第1ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、前記第1ガス分離塔凝縮器及び前記第1ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、前記第1ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が前記第1ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれ、

(4) 前記第1ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、前記第2ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、前記脱気槽に送られ、前記脱気槽から取り出したガスは、前記回収ガス圧縮機で圧縮された後、前記水洗塔に送り込まれ、前記第2ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、前記循環ガスとして前記循環ガス圧縮機に送られ、

10

(5) 前記水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを前記吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、前記吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を前記循環ガス圧縮機に送り、残りのガスを前記エチレン回収塔及び不純物排出口に送り、前記吸収塔の塔底液を前記脱着システムに送り込み、

(6) 前記吸収塔の塔頂ガスは、前記エチレン回収塔に送り込まれた後、前記エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、前記エチレン回収塔の塔底液を前記酢酸蒸発器の塔頂に送り、前記エチレン回収塔の塔頂から焼却に送り、

前記循環ガスには、エタンガスが含まれ、反応器入口でのエタンガス濃度は9～18mol%であり、

20

反応器入口での酸素濃度は、6～12mol%である

ことを特徴とする、酢酸ビニルの製造方法。

【請求項2】

前記酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、前記酢酸蒸発器の塔底液は先に前記酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、前記フラッシュ蒸発タンクの塔底液が前記酢酸回収塔に送られ、前記酢酸回収塔の塔頂ガスが前記酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、前記酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが前記真空ユニットを通過した後で前記脱気槽に送られ、前記真空ユニットの凝縮液が前記酢酸回収塔に送られて仕込むことを特徴とする、請求項1に記載の酢酸ビニルの製造方法。

30

【請求項3】

前記脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、前記吸収塔の塔底液は前記脱着塔の塔頂から前記脱着塔に送り込まれ、前記脱着塔の塔頂から2つのストリームを抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが前記脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、前記脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は前記脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに前記吸収塔に戻されることを特徴とする、請求項1に記載の酢酸ビニルの製造方法。

【請求項4】

請求項1に記載の酢酸ビニルの製造方法に用いられる酢酸ビニルの製造装置であって、循環ガス圧縮機(101)と、循環エチレン予熱器(102)と、酢酸蒸発器(103)と、反応器出口の第1熱交換器(104)と、反応器出口の第2熱交換器(105)と、酸素ガス混合器(106)と、合成反応器(107)と、第1ガス分離塔(108)と、第1ガス分離塔凝縮器(109)と、第1ガス分離塔アフタークーラー(110)と、第1ガス分離塔相分離器(111)と、第2ガス分離塔(112)と、脱気槽(113)と、回収ガス圧縮機(114)と、水洗塔(115)と、吸収塔(116)と、エチレン回収塔(117)と、酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)と、酢酸回収塔(119)と、酢酸回収塔凝縮器(120)と、真空ユニット(121)と、脱着塔(122)と、脱着塔凝縮器(123)と、補助加熱・搬送設備とを備え、接続関係としては、前記循環ガス圧縮機(101)は反応器出口の第2熱交換器(105)の昇温側入口に接続され、前記

40

50

反応器出口の第2熱交換器(105)の昇温側出口は前記酢酸蒸発器(103)の底部入口に接続され、前記酢酸蒸発器(103)の頂部出口は前記反応器出口の第1熱交換器(104)の昇温側入口に接続され、前記反応器出口の第1熱交換器の昇温側出口(104)は前記循環エチレン予熱器(102)に接続され、前記循環エチレン予熱器(102)は前記酸素ガス混合器(106)に接続され、前記酸素ガス混合器(106)の出口は前記合成反応器(107)の入口に接続され、前記合成反応器(107)の出口は前記反応器出口の第1熱交換器(104)、前記反応器出口の第2熱交換器(105)の降温側に順次接続され、前記反応器出口の第2熱交換器(105)の降温側出口は前記第1ガス分離塔(108)の底部仕込口に接続され、前記第1ガス分離塔(108)の塔頂は前記第1ガス分離塔凝縮器(109)、前記第1ガス分離塔アフタークーラー(110)に順次接続され、前記第1ガス分離塔凝縮器(109)、前記第1ガス分離塔アフタークーラー(110)は前記第1ガス分離塔相分離器(111)に接続され、前記第1ガス分離塔相分離器(111)の水側を精留部に送り、油側を前記第1ガス分離塔(108)の還流口に接続し、前記第1ガス分離塔アフタークーラー(110)の非凝縮性ガス出口は前記第2ガス分離塔(112)の底部仕込口に接続され、前記第2ガス分離塔(112)の塔頂は前記循環ガス圧縮機(101)に接続され、前記第2ガス分離塔(112)の塔釜出口は前記脱気槽(113)に接続され、前記脱気槽(113)の気相出口は前記回収ガス圧縮機(114)に接続され、回収ガス圧縮機(114)は前記水洗塔(115)の入口に接続され、前記水洗塔(115)の塔頂出口は前記吸収塔(116)の塔底入口に接続され、前記吸収塔(116)の塔頂出口は前記循環ガス圧縮機(101)、不純物排出口及び前記エチレン回収塔(117)の塔底入口に接続され、前記エチレン回収塔(117)の塔釜出口は前記酢酸蒸発器(103)の頂部入口に接続され、前記酢酸蒸発器(103)の塔釜出口は前記酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)に接続され、前記酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)の底部出口が前記酢酸回収塔(119)の仕込口に接続され、前記酢酸回収塔(119)の塔頂出口は前記酢酸回収塔凝縮器(120)に接続され、酢酸凝縮器凝縮液出口が前記酢酸回収塔(119)の塔頂還流口に接続され、前記酢酸回収塔凝縮器(120)の非凝縮性ガス口が前記真空ユニット(121)に接続され、前記真空ユニット(121)の液相出口は前記酢酸回収塔(119)の仕込口に接続され、前記真空ユニット(121)の気相出口が前記脱気槽(113)の入口に接続され、前記吸収塔(116)の塔釜は前記脱着塔(122)の塔頂入口に接続され、前記脱着塔(122)の塔頂の二酸化炭素流股出口が前記脱着塔凝縮器(123)の入口に接続され、前記脱着塔凝縮器(123)の凝縮液出口が前記吸収塔(116)の吸収液仕込口に接続されていることを特徴とする、酢酸ビニルの製造装置。

【請求項5】

前記酢酸蒸発器(103)の操作圧力は、1.0~1.2baraで、塔頂温度は40~100であることを特徴とする、請求項4に記載の製造装置。

【請求項6】

、前記合成反応器(107)の反応温度は、100~180で、反応圧力は1.0~1.2baraであり、前記第1ガス分離塔(108)の操作圧力は、6~9baraで、塔頂温度は65~100であり、前記第2ガス分離塔(112)の操作圧力は、6~9baraで、塔頂温度は20~50であることを特徴とする、請求項4に記載の製造装置。

【請求項7】

前記水洗塔(115)の操作圧力は、8~11baraで、塔頂温度は22~55であり、前記吸収塔(116)の操作圧力は、8~11baraで、塔頂温度は92~112であり、前記エチレン回収塔(117)の操作圧力は、7~8baraで、塔頂温度は23~45であることを特徴とする、請求項4に記載の製造装置。

【請求項8】

前記酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)の操作圧力は、1.0~1.2baraで、塔頂温度は92~115であり、前記酢酸回収塔(119)の操作圧力は、1.0~1

10

20

30

40

50

． 2 b a r a で、塔頂温度は 7 7 ~ 9 1 であり、前記脱着塔 (1 2 2) の操作圧力は、1 . 0 ~ 1 . 3 b a r a で、塔頂温度は 1 0 3 ~ 1 2 4 であることを特徴とする、請求項 4 に記載の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、化学反応及び分離の分野に属し、酢酸ビニルを製造する工程及び装置に関し、特に、エチレン気相法で合成する酢酸ビニル製造の工程及び装置に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

酢酸ビニル (V A C) は、別名ビニルアセタートで、分子式が $C H_3 C O O C H = C H_2$ で、世界での収量が最大な有機化学物質の一つで、世界で 5 0 種類の使用量が最大の有機化学物質の一つでもある。酢酸ビニルは、飽和酸と不飽和アルコールの単純なエステルであり、単独重合又は他のモノマーと共重合して、ポリビニルアルコール (P V A)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (E V A)、ポリ酢酸ビニル (P V A C)、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体 (E V C) 等のポリマーを生成できる。これらの生成物には幅広い用途があり、一般的に接着剤、紙又は織物のサイズ剤、油塗料、インク、皮革加工、乳化剤、水溶性フィルム、土壌改良剤等に用いられることができ、化学工業、紡績、軽工業、製紙、建築、自動車などの分野にも幅広く活用されている。

【 0 0 0 3 】

一般的に酢酸ビニル製造工程には、エチレン法とアセチレン法の 2 種類がある。世界の範囲内において、現在エチレン法による製造が主導的な地位を占めている。エチレン法による酢酸ビニル製造プロセスは、原料のエチレン、酸素及び酢酸ガスを反応器に送り込み触媒と接触させ、圧力 0 . 5 ~ 1 . 4 M P a (G) と温度 1 3 0 ~ 2 2 0 にて反応して V A C、水及び少量の副産物を生成させ、高温反応ガスは多段冷却、凝縮を経た後、第 2 ガス分離塔に入れられることで、気液分離の目的を達成する。未反応のエチレンガスは、圧縮機に戻される。凝縮された酢酸と V A C の混合液は、V A C の精製のため精留工程に送られる。

【 0 0 0 4 】

気相法による酢酸ビニルの製造プロセスにおいて、酢酸ビニルの収量の増加は、システム内の酸素濃度に関係している。一定の濃度範囲内で、反応器内の酸素濃度を高めることで、反応温度が低下し、触媒の寿命が延ばされ、反応選択性が向上することができる。ただしシステム内の酸素濃度の上昇は、爆発限界の制限を受け、実際の製造では酸素濃度を低めに制御することが多く、反応温度の上昇及び酢酸ビニル選択性の低下につながる。酸素の爆発限界は、温度、圧力及び混合物組成の関数であるため、温度、圧力及び混合物組成を変えることによって酸素の爆発限界を変更することができる。二酸化炭素は、エチレン法による酢酸ビニル合成過程で生成される副産物であり、該作用を非常に良好に働かせることができる。このため従来の酢酸ビニル技術は、常に脱炭工程で脱炭の程度を制御し、合成反応ガス中に一定の二酸化炭素濃度を保つことで酸素の爆発下限界を引き上げ、安定域を拡大させる役割を果たす。ただし二酸化炭素の分子量は、比較的大きく、安定剤作用の体積濃度に達する場合において、循環圧縮機の仕事がより消費されるため、システムの消費電力及び製造コストを増加させていた。

【 0 0 0 5 】

窒素などの不活性ガスが蓄積してエチレン濃度が低下し、反応の円滑な進行に影響を与えるのを防ぐため、精製ガスからガスの一部を抜き出して排出する必要があり、排出される精製ガスの主成分はエチレンであり、エチレン原料の無駄を省くため、通常、適切な吸収液を選択して排出ガス中のエチレン原料を回収する。現在の工程では、主に吸収剤として酢酸が選択されていた。実際の製造プロセスでは、エチレン以外に、エタンも酢酸に吸収され、製造サイクルで蓄積し、不純物を空にして除去する効果に影響していた。

【 0 0 0 6 】

10

20

30

40

50

特許文献1では、酢酸ビニルの製造方法を開示し、任意選択のエチレン調製工程と、酢酸ビニル合成工程と、酢酸ビニル精製工程とを含むエチレンの気相酸化による酢酸ビニルの製造方法を提供する。該特許に記載されているプロセスは、反応ガスの酸素含有量を指定しておらず、具体的な製造プロセスにおける安定化プロセスについても説明しておらず、これは該プロセスにとって非常に重要で、即ち、製造プロセスの安全性に関連し、また反応の選択性及び変換率を直接決定する。

【0007】

要するに、現行の製造工程には、主に以下の問題が存在し、

酢酸回収システムが設けられていないため、酢酸蒸発器の塔釜にある酢酸が無駄になる又は重質成分が付着して原料が無駄になり、実際の製造の安定性に影響を及ぼす。反応器からの高温反応生成ガスは、反応器の入口での低温反応ガスと2段階の熱交換にかけられた後、温度がまだ高く、大量の熱エネルギーが浪費される。エチレン気相法による酢酸ビニル合成工程では、多量の水が副生し、該部分の水が第2ガス分離塔で凝縮された後、精留部に持ち込んで除去する際に多量の水蒸気を消費する。回収アルカリ液にエチレン回収装置を設けていないため、アルカリ液回収工程で二酸化炭素の不純物排出とともにエチレン原料が浪費される。含酸素プロセスにおける酢酸ビニル製造の安定化プロセスのために特別に設計されたものがなく、循環ガスの組成が製造プロセスにおける爆発範囲の縮小を決定するため、製造プロセスの安全性と生産効率に影響を与え、エチレン気相法による酢酸ビニル製造のプロセスの安全性及び安定化プロセスの流れ及び装置を意図した設計がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【文献】中国特許第ZL 201210385948.4号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の一目的は、安定化プロセス、酢酸回収システム、脱着システム及び装置を設けることにより、循環ガスの組成を変更し、爆発範囲を縮小し、同じ生産負荷と同じ触媒条件下で、反応器の入口での最大許容酸素体積分率を増やし、製造プロセスの安全性を向上させ、反応のパスごとの転化率を向上し、同時に実際の製造状況に応じて、原材料分離順序を合理的に分割し、第1ガス分離塔は反応ガスの余熱を回収するように設計されているため、予備脱水の目的を達成し、システムのエネルギー消費を削減する酢酸ビニル製造の工程及び装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成するため、本発明は、次のような技術的手段を講じる。

【0011】

酢酸ビニル製造工程であって、図1に示すように、循環ガス圧縮機と、酢酸蒸発器と、循環エチレン予熱器と、酸素ガス混合器と、合成反応器と、反応器出口の第1熱交換器と、反応器出口の第2熱交換器と、第1ガス分離塔と、第1ガス分離塔凝縮器と、第1ガス分離塔アフタークーラーと、第1ガス分離塔相分離器と、第2ガス分離塔と、脱気槽と、回収ガス圧縮機と、水洗塔と、吸収塔と、エチレン回収塔と、酢酸回収システムと、脱着システムとを備える。

【0012】

(1)新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を循環ガス圧縮機に導入し、反応器出口の第2熱交換器で反応ガスと熱交換した後、酢酸蒸発器の底部に導入し、酢酸蒸発器の頂部からエチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を酢酸回収システムに送る。

【0013】

10

20

30

40

50

(2) エチレンと酢酸の混合ガスが酢酸蒸発器の頂部から出た後、反応器出口の第1熱交換器(104)、循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に酸素ガス混合器で酸素と混合され、酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から合成反応器に送り込まれる。

【0014】

(3) 反応器出口の反応ガスをそれぞれ反応器出口の第1熱交換器、反応器出口の第2熱交換器によって熱交換した後、第1ガス分離塔の塔底に送り込み、第1ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、第1ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、第1ガス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、第1ガス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが第1ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、第1ガス分離塔凝縮器及び第1ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、第1ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が第1ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれる。

10

【0015】

(4) 第1ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、第2ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、脱気槽に送られ、脱気槽から取り出したガスは、回収ガス圧縮機で圧縮された後、水洗塔に送り込まれ、第2ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、循環ガスとして循環ガス圧縮機に送られる。

【0016】

(5) 水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を循環ガス圧縮機に送り、残りのガスをエチレン回収塔及び不純物排出口に送り、吸収塔の塔底液を脱着システムに送り込む。

20

【0017】

(6) 吸収塔の塔頂ガスは、エチレン回収塔に送り込まれた後、エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、エチレン回収塔の塔底液を酢酸蒸発器の塔頂に送り、エチレン回収塔の塔頂から焼却に送る。

【0018】

上記技術的手段において、酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。

30

【0019】

上記技術的手段において、脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、吸収塔の塔底液は脱着塔の塔頂から脱着塔に送り込まれ、脱着塔の塔頂から2つのストリームの原料を抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに吸収塔に戻される。

40

【0020】

上記技術的手段において、循環ガスには、エタンガスが含まれ、反応器入口でのエタンガス濃度は9~18mol%である。

【0021】

上記技術的手段において、反応器入口での酸素濃度は、6~12mol%である。

【0022】

本発明は、酢酸ビニル製造装置を提供し、図2に示すように、循環ガス圧縮機(101)と、循環エチレン予熱器(102)と、酢酸蒸発器(103)と、反応器出口の第1熱交換器(104)と、反応器出口の第2熱交換器(105)と、酸素ガス混合器(106

50

と、合成反応器(107)と、第1ガス分離塔(108)と、第1ガス分離塔凝縮器(109)と、第1ガス分離塔アフタークーラー(110)と、第1ガス分離塔相分離器(111)と、第2ガス分離塔(112)と、脱気槽(113)と、回収ガス圧縮機(114)と、水洗塔(115)と、吸収塔(116)と、エチレン回収塔(117)と、酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)と、酢酸回収塔(119)と、酢酸回収塔凝縮器(120)と、真空ユニット(121)と、脱着塔(122)と、脱着塔凝縮器(123)と、補助加熱、搬送設備とを備え、接続関係としては、循環ガス圧縮機(101)は反応器出口の第2熱交換器(105)の昇温側入口に接続され、反応器出口の第2熱交換器(105)の昇温側出口は酢酸蒸発器(103)の底部入口に接続され、酢酸蒸発器(103)の頂部出口は反応器出口の第1熱交換器(104)の昇温側入口に接続され、反応器出口の第1熱交換器の昇温側出口(104)は循環エチレン予熱器(102)に接続され、循環エチレン予熱器(102)は酸素ガス混合器(106)に接続され、酸素ガス混合器(106)の出口は合成反応器(107)の入口に接続され、合成反応器(107)の出口は反応器出口の第1熱交換器(104)、反応器出口の第2熱交換器(105)の降温側に順次接続され、反応器出口の第2熱交換器(105)の降温側出口は第1ガス分離塔(108)の底部仕込口に接続され、第1ガス分離塔(108)の塔頂は第1ガス分離塔凝縮器(109)、第1ガス分離塔アフタークーラー(110)に順次接続され、第1ガス分離塔凝縮器(109)、第1ガス分離塔アフタークーラー(110)は第1ガス分離塔相分離器(111)に接続され、第1ガス分離塔相分離器(111)の水側を精留部に送り、油側を第1ガス分離塔(108)の還流口に接続し、第1ガス分離塔アフタークーラー(110)の非凝縮性ガス出口は第2ガス分離塔(112)の底部仕込口に接続され、第2ガス分離塔(112)の塔頂は循環ガス圧縮機(101)に接続され、第2ガス分離塔(112)の塔釜出口は脱気槽(113)に接続され、脱気槽(113)の気相出口は回収ガス圧縮機(114)に接続され、回収ガス圧縮機(114)は水洗塔(115)の入口に接続され、水洗塔(115)の塔頂出口は吸収塔(116)の塔底入口に接続され、吸収塔(116)の塔頂出口は循環ガス圧縮機(101)、不純物排出口及びエチレン回収塔(117)の塔底入口に接続され、エチレン回収塔(117)の塔釜出口は酢酸蒸発器(103)の頂部入口に接続され、酢酸蒸発器(103)の塔釜出口は酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)に接続され、酢酸フラッシュ蒸発タンク(118)の底部出口が酢酸回収塔(119)の仕込口に接続され、酢酸回収塔(119)の塔頂出口は酢酸回収塔凝縮器(120)に接続され、酢酸凝縮器凝縮液出口が酢酸回収塔(119)の塔頂還流口に接続され、酢酸回収塔凝縮器(120)の非凝縮性ガス口が真空ユニット(121)に接続され、真空ユニット(121)の液相出口は酢酸回収塔(119)の仕込口に接続され、真空ユニット(121)の気相出口が脱気槽(113)の入口に接続され、吸収塔(116)の塔釜は脱着塔(122)の塔頂入口に接続され、脱着塔(122)の塔頂の二酸化炭素流出口が脱着塔凝縮器(123)の入口に接続され、脱着塔凝縮器(123)の凝縮液出口が吸収塔(116)の吸収液仕込口に接続されている。

【0023】

上記技術的手段において、酢酸蒸発器(103)の操作圧力は、1.0~1.2 bar aで、塔頂温度は40~100 である。

【0024】

上記技術的手段において、合成反応器(107)の反応温度は、100~180 で、反応圧力は1.0~1.2 bar aであり、第1ガス分離塔(108)の操作圧力は、6~9 bar aで、塔頂温度は65~100 であり、第2ガス分離塔(112)の操作圧力は、6~9 bar aで、塔頂温度は20~50 である。

【0025】

上記技術的手段において、水洗塔(115)の操作圧力は、8~11 bar aで、塔頂温度は22~55 であり、吸収塔(116)の操作圧力は、8~11 bar aで、塔頂温度は92~112 であり、エチレン回収塔(117)の操作圧力は、7~8 bar aで、塔頂温度は23~45 である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

上記技術的手段において、酢酸フラッシュ蒸発タンク（ 1 1 8 ）の操作圧力は、 1 . 0 ~ 1 . 2 b a r a で、塔頂温度は 9 2 ~ 1 1 5 であり、酢酸回収塔（ 1 1 9 ）の操作圧力は、 1 . 0 ~ 1 . 2 b a r a で、塔頂温度は 7 7 ~ 9 1 であり、脱着塔（ 1 2 2 ）の操作圧力は、 1 . 0 ~ 1 . 3 b a r a で、塔頂温度は 1 0 3 ~ 1 2 4 である。

【 0 0 2 7 】

当業者が理解するように、酢酸ビニル合成の反応液には、酢酸ビニルの他に、酢酸、水、低沸点成分及び高沸点成分が含まれる。各成分の沸点に明らかな違いがある液体混合物では、特定の温度で部分的に気化した後、気相組成は液相組成とは異なり、気相の揮発性物質の割合は液相の揮発性物質の割合よりも大きく、精留法により分離・精製することができる。一般に、酢酸ビニル精留部（酢酸ビニル精製工程）は、酢酸塔、粗 V A C 塔、精 V A C 塔、脱い重塔、アルデヒドエステル濃縮塔、アセトアルデヒド塔及び酢酸回収塔からなる。酢酸ビニル精留は、反応液中の各成分の相対揮発度の違いを利用して、一連の精留操作を経て各成分を分離し、最終的に高純度の酢酸ビニル製品及び様々な副生成物を得る。

10

【 発明の効果 】

【 0 0 2 8 】

本発明は、次の利点及び有利な効果を有し、

1、循環ガスの組成を変更し、爆発範囲を縮小させ、相同の生産負荷、相同の触媒条件において、反応器入口の最大許容酸素体積分率を増やし、製造プロセスの安全性を高め、

20

2、反応器の入口・出口での酸素濃度が増加するため、同じ時間、同じ触媒条件下で選択性を増やし、生産能力も相対的に向上し、原料の消費が減少し、製品の収量が増加し、

3、同じ生産能力の下での循環ガスの量が減少するため、循環圧縮機の使用電力が減少し、動力消費が減少し、製造コストが削減され、

4、第 1 ガス分離塔を設置し、反応ガスの熱を完全に回収し、製造プロセスのエネルギー消費を低減し、製造プロセス全体におけるエネルギー消費を低減する。酢酸回収システムを設置し、酢酸回収塔の負圧環境を真空ユニットにより確保し、酢酸を最大限に回収し、同時に酢酸蒸発器の底部への重質成分の蓄積を抑制し、生産の安定性が保証される。脱着塔には回収アルカリ液中のエチレン回収装置を設け、回収アルカリ液中のエチレン原料をリサイクルする。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 9 】

【 図 1 】本発明による酢酸ビニルを合成するための製造工程流れ図である。

【 図 2 】本発明による酢酸ビニル製造装置及び流れを示すである。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 0 】

以下、添付の図面及び具体的な実施形態を参照しつつ、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施形態は例示的に掲げたにすぎず、限定的にはなく、本発明の保護範囲はこれに限定されない。

【 0 0 3 1 】

本発明は、次の技術的手段を含む、酢酸ビニルを合成するための製造工程及び装置を提供する。

40

【 0 0 3 2 】

(1) 新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を循環ガス圧縮機に導入し、反応器出口の第 2 熱交換器で反応ガスと熱交換した後、酢酸蒸発器の底部に導入し、酢酸蒸発器の頂部からエチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を酢酸回収システムに送る。

【 0 0 3 3 】

(2) エチレンと酢酸の混合ガスが酢酸蒸発器の頂部から出た後、反応器出口の第 1 熱交換器（ 1 0 4 ）、循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に酸素ガス混合器で酸素

50

と混合され、酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から合成反応器に送り込まれる。

【 0 0 3 4 】

(3) 反応器出口の反応ガスをそれぞれ反応器出口の第 1 熱交換器、反応器出口の第 2 熱交換器によって熱交換した後、第 1 ガス分離塔の塔底に送り込み、第 1 ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、第 1 ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、第 1 ガス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、第 1 ガス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが第 1 ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、第 1 ガス分離塔凝縮器及び第 1 ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、第 1 ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が第 1 ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれる。

10

【 0 0 3 5 】

(4) 第 1 ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、第 2 ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、脱気槽に送られ、脱気槽から取り出したガスは、回収ガス圧縮機で圧縮された後、水洗塔に送り込まれ、第 2 ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、循環ガスとして循環ガス圧縮機に送られる。

【 0 0 3 6 】

(5) 水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を循環ガス圧縮機に送り、残りのガスをエチレン回収塔及び不純物排出口に送り、吸収塔の塔底液を脱着システムに送り込む。

20

【 0 0 3 7 】

(6) 吸収塔の塔頂ガスは、エチレン回収塔に送り込まれた後、エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、エチレン回収塔の塔底液を酢酸蒸発器の塔頂に送り、エチレン回収塔の塔頂から焼却に送る。

【 0 0 3 8 】

上記技術的手段において、酢酸回収システムは、一段フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。

30

【 0 0 3 9 】

上記技術的手段において、酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。

40

【 0 0 4 0 】

上記技術的手段において、脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、吸収塔の塔底液は脱着塔の塔頂から脱着塔に送り込まれ、脱着塔の塔頂から 2 つのストリームの原料を抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに吸収塔に戻される。

【 0 0 4 1 】

上記技術的手段において、循環ガスには、エタンガスが含まれ、反応器入口でのエタンガス濃度は 9 ~ 1 8 m o l % である。

【 0 0 4 2 】

50

上記技術的手段において、反応器入口での酸素濃度は、6 ~ 12 mol % である。

【0043】

本発明により提供される酢酸ビニル製造装置は、循環ガス圧縮機101と、循環エチレン予熱器102と、酢酸蒸発器103と、反応器出口の第1熱交換器104と、反応器出口の第2熱交換器105と、酸素ガス混合器106と、合成反応器107と、第1ガス分離塔108と、第1ガス分離塔凝縮器109と、第1ガス分離塔アフタークーラー110と、第1ガス分離塔相分離器111と、第2ガス分離塔112と、脱気槽113と、回収ガス圧縮機114と、水洗塔115と、吸収塔116と、エチレン回収塔117と、酢酸フラッシュ蒸発タンク118と、酢酸回収塔119と、酢酸回収塔凝縮器120と、真空ユニット121と、脱着塔122と、脱着塔凝縮器123と、補助加熱・搬送設備とを備え、接続関係としては、循環ガス圧縮機101は反応器出口の第2熱交換器105の昇温側入口に接続され、反応器出口の第2熱交換器105の昇温側出口は酢酸蒸発器103の底部入口に接続され、酢酸蒸発器103の頂部出口は反応器出口の第1熱交換器104の昇温側入口に接続され、反応器出口の第1熱交換器の昇温側出口104は循環エチレン予熱器102に接続され、循環エチレン予熱器102は酸素ガス混合器106に接続され、酸素ガス混合器106の出口は合成反応器107の入口に接続され、合成反応器107の出口は反応器出口の第1熱交換器104、反応器出口の第2熱交換器105の降温側に順次接続され、反応器出口の第2熱交換器105の降温側出口は第1ガス分離塔108の底部仕込口に接続され、第1ガス分離塔108の塔頂は第1ガス分離塔凝縮器109、第1ガス分離塔アフタークーラー110に順次接続され、第1ガス分離塔凝縮器109、第1ガス分離塔アフタークーラー110は第1ガス分離塔相分離器111に接続され、第1ガス分離塔相分離器111の水側を精留部に送り、油側を第1ガス分離塔108の還流口に接続し、第1ガス分離塔アフタークーラー110の非凝縮性ガス出口は第2ガス分離塔112の底部仕込口に接続され、第2ガス分離塔112の塔頂は循環ガス圧縮機101に接続され、第2ガス分離塔112の塔釜出口は脱気槽113に接続され、脱気槽113の気相出口は回収ガス圧縮機114に接続され、回収ガス圧縮機114は水洗塔115の入口に接続され、水洗塔115の塔頂出口は吸収塔116の塔底入口に接続され、吸収塔116の塔頂出口は循環ガス圧縮機101、不純物排出口及びエチレン回収塔117の塔底入口に接続され、エチレン回収塔117の塔釜出口は酢酸蒸発器103の頂部入口に接続され、酢酸蒸発器103の塔釜出口は酢酸フラッシュ蒸発タンク118に接続され、酢酸フラッシュ蒸発タンク118の底部出口が酢酸回収塔119の仕込口に接続され、酢酸回収塔119の塔頂出口は酢酸回収塔凝縮器120に接続され、酢酸凝縮器凝縮液出口が酢酸回収塔119の塔頂還流口に接続され、酢酸回収塔凝縮器120の非凝縮性ガス口が真空ユニット121に接続され、真空ユニット121の液相出口は酢酸回収塔119の仕込口に接続され、真空ユニット121の気相出口が脱気槽113の入口に接続され、吸収塔116の塔釜は脱着塔122の塔頂入口に接続され、脱着塔122の塔頂の二酸化炭素流出口が脱着塔凝縮器123の入口に接続され、脱着塔凝縮器123の凝縮液出口が吸収塔116の吸収液仕込口に接続されている。

【0044】

上記技術的手段において、酢酸蒸発器103の操作圧力は、1.0 ~ 1.2 baraで、塔頂温度は40 ~ 100 である。

【0045】

上記技術的手段において、合成反応器107の反応温度は、100 ~ 180 で、反応圧力は1.0 ~ 1.2 baraであり、第1ガス分離塔108の操作圧力は、6 ~ 9 baraで、塔頂温度は65 ~ 100 であり、第2ガス分離塔112の操作圧力は、6 ~ 9 baraで、塔頂温度は20 ~ 50 である。

【0046】

上記技術的手段において、水洗塔115の操作圧力は、8 ~ 11 baraで、塔頂温度は22 ~ 55 であり、吸収塔116の操作圧力は、8 ~ 11 baraで、塔頂温度は92 ~ 112 であり、エチレン回収塔117の操作圧力は、7 ~ 8 baraで、塔頂温度

10

20

30

40

50

は 23 ~ 45 である。

【0047】

上記技術的手段において、酢酸フラッシュ蒸発タンク 118 の操作圧力は、1.0 ~ 1.2 bara で、塔頂温度は 92 ~ 115 であり、酢酸回収塔 119 の操作圧力は、1.0 ~ 1.2 bara で、塔頂温度は 77 ~ 91 であり、脱着塔 122 の操作圧力は、1.0 ~ 1.3 bara で、塔頂温度は 103 ~ 124 である。

【0048】

当業者が理解するように、酢酸ビニル合成の反応液には、酢酸ビニルの他に、酢酸、水、低沸点成分及び高沸点成分が含まれる。各成分の沸点に明らかな違いがある液体混合物では、特定の温度で部分的に気化した後、気相組成は液相組成とは異なり、気相の揮発性物質の割合は液相の揮発性物質の割合よりも大きく、精留法により分離・精製することができる。一般に、酢酸ビニル精留部（酢酸ビニル精製工程）は、酢酸塔、粗 VAC 塔、精 VAC 塔、脱い重塔、アルデヒドエステル濃縮塔、アセトアルデヒド塔及び酢酸回収塔からなる。酢酸ビニル精留は、反応液中の各成分の相対揮発度の違いを利用して、一連の精留操作を経て各成分を分離し、最終的に高純度の酢酸ビニル製品及び様々な副生成物を得る。

10

【実施例】

【0049】

以下に具体的な実施例を用いて本出願の方法の具体的な実施過程を説明する。

【実施例 1】

20

【0050】

新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を循環ガス圧縮機に導入し、反応器出口の第 2 熱交換器で反応ガスと熱交換した後、酢酸蒸発器の底部に導入し、酢酸蒸発器の頂部からエチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を酢酸回収システムに送る。酢酸蒸発器の操作圧力は、1.0 bara で、塔頂温度は 42 であった。

【0051】

エチレンと酢酸の混合ガスが酢酸蒸発器の頂部から出た後、反応器出口の第 1 熱交換器 104、循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に酸素ガス混合器で酸素と混合され、酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から合成反応器に送り込まれる。本実施例において、循環ガスは不活性ガスとしてエタンを含み、反応器入口でのエタン濃度は 9 mol % であった。酸素ガス混合器でガスを酸素と混合した後、酸素濃度は 6 mol % に達した。

30

【0052】

合成反応器で反応温度 100、反応圧力 1.0 bara にて反応させた後、反応器出口の反応ガスをそれぞれ反応器出口の第 1 熱交換器、反応器出口の第 2 熱交換器によって熱交換した後、第 1 ガス分離塔の塔底に送り込み、第 1 ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、第 1 ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、第 1 ガス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、第 1 ガス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが第 1 ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、第 1 ガス分離塔凝縮器及び第 1 ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、第 1 ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が第 1 ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれる。第 1 ガス分離塔 108 の操作圧力は、6.2 bara で、塔頂温度は 67 であった。

40

【0053】

第 1 ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、第 2 ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、脱気槽に送られ、脱気槽から取り出したガスは、回収ガス圧縮機で圧縮された後、水洗塔に送り込まれ、第 2 ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、循環ガスとして循環ガス圧縮機に送られる。第 2 ガス分離塔の操作圧力は、6.1 bara で、塔頂温度は 22 であり、

50

水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を循環ガス圧縮機に送り、残りのガスをエチレン回収塔及び不純物排出口に送り、吸収塔の塔底液を脱着システムに送り込む。水洗塔の操作圧力は、8.3 bar aで、塔頂温度は24であった。

【0054】

吸収塔の塔頂ガスは、エチレン回収塔に送り込まれた後、エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、エチレン回収塔の塔底液を酢酸蒸発器の塔頂に送り、エチレン回収塔の塔頂から焼却に送る。吸収塔の操作圧力は、8.1 bar aで、塔頂温度は、92であり、エチレン回収塔の操作圧力は、7.0 bar aで、塔頂温度は23であった。

【0055】

ここで、酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。酢酸フラッシュ蒸発タンクの操作圧力は、1.0 bar aで、塔頂温度は93であり、酢酸回収塔の操作圧力は、1.0 bar aで、塔頂温度は77であった。

【0056】

ここで、脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、吸収塔の塔底液は脱着塔の塔頂から脱着塔に送り込まれ、脱着塔の塔頂から2つのストリームを抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに吸収塔に戻される。脱着塔の操作圧力は、1.1 bar aで、塔頂温度は103であった。

【0057】

本実施例において、不活性ガスとしてエタンを使用し、反応器入口でのエタン濃度は9 mol %で、酸素濃度は6 mol %であった。酢酸として反応のパスごとの転化率は、27%で、選択性は96%であった。

【実施例2】

【0058】

新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を循環ガス圧縮機に導入し、反応器出口の第2熱交換器で反応ガスと熱交換した後、酢酸蒸発器の底部に導入し、酢酸蒸発器の頂部からエチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を酢酸回収システムに送る。酢酸蒸発器の操作圧力は、1.1 bar aで、塔頂温度は60であった。

【0059】

エチレンと酢酸の混合ガスが酢酸蒸発器の頂部から出た後、反応器出口の第1熱交換器104、循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に酸素ガス混合器で酸素と混合され、酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から合成反応器に送り込まれる。本実施例において、循環ガスは不活性ガスとしてエタンを含み、反応器入口でのエタン濃度は15 mol %であった。酸素ガス混合器で酸素と混合した後、酸素濃度は10 mol %に達した。

【0060】

合成反応器で反応温度140、反応圧力1.2 bar aにて反応させた後、反応器出口の反応ガスをそれぞれ反応器出口の第1熱交換器、反応器出口の第2熱交換器によって熱交換した後、第1ガス分離塔の塔底に送り込み、第1ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、第1ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、第1ガス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、第1ガ

10

20

30

40

50

ス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが第1ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、第1ガス分離塔凝縮器及び第1ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、第1ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が第1ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれる。第1ガス分離塔108の操作圧力は、8.1baraで、塔頂温度は72であった。

【0061】

第1ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、第2ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、脱気槽に送られ、脱気槽から取り出したガスは、回収ガス圧縮機で圧縮された後、水洗塔に送り込まれ、第2ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、循環ガスとして循環ガス圧縮機に送られる。第2ガス分離塔の操作圧力は、8.4baraで、塔頂温度は30であり、

10

水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を循環ガス圧縮機に送り、残りのガスをエチレン回収塔及び不純物排出口に送り、吸収塔の塔底液を脱着システムに送り込む。水洗塔の操作圧力は、8.4baraで、塔頂温度は33であった。

【0062】

吸収塔の塔頂ガスは、エチレン回収塔に送り込まれた後、エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、エチレン回収塔の塔底液を酢酸蒸発器の塔頂に送り、エチレン回収塔の塔頂から焼却に送る。吸収塔の操作圧力は、8.4baraで、塔頂温度は、97であり、エチレン回収塔の操作圧力は、7.6baraで、塔頂温度は36であった。

20

【0063】

ここで、酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。酢酸フラッシュ蒸発タンクの操作圧力は、1.1baraで、塔頂温度は102であり、酢酸回収塔の操作圧力は、1.1baraで、塔頂温度は85であった。

30

【0064】

ここで、脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、吸収塔の塔底液は脱着塔の塔頂から脱着塔に送り込まれ、脱着塔の塔頂から2つのストリームを抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに吸収塔に戻される。脱着塔の操作圧力は、1.2baraで、塔頂温度は119であった。

【0065】

40

本実施例において、不活性ガスとしてエタンを使用し、反応器入口でのエタン濃度は15mol%で、酸素濃度は10mol%であった。酢酸として反応のパスごとの転化率は、35%で、選択性は99%であった。

【実施例3】

【0066】

新鮮なエチレンと循環ガスを混合し、混合物を循環ガス圧縮機に導入し、反応器出口の第2熱交換器で反応ガスと熱交換した後、酢酸蒸発器の底部に導入し、酢酸蒸発器の頂部からエチレン回収塔の塔底液を噴霧し、蒸発器の頂部からエチレンと酢酸の混合ガスを導出し、蒸発器の塔底液を酢酸回収システムに送る。酢酸蒸発器の操作圧力は、1.2baraで、塔頂温度は98であった。

50

【0067】

エチレンと酢酸の混合ガスが酢酸蒸発器の頂部から出た後、反応器出口の第1熱交換器104、循環エチレン予熱器でそれぞれ加熱され、次に酸素ガス混合器で酸素と混合され、酸素ガス混合器からの混合ガスは頂部から合成反応器に送り込まれる。本実施例において、循環ガスは不活性ガスとしてエタンを含み、反応器入口でのエタン濃度は18mol%であった。酸素ガス混合器で酸素と混合した後、酸素濃度は12mol%に達した。

【0068】

合成反応器で反応温度180、反応圧力1.2baraにて反応させた後、反応器出口の反応ガスをそれぞれ反応器出口の第1熱交換器、反応器出口の第2熱交換器によって熱交換した後、第1ガス分離塔の塔底に送り込み、第1ガス分離塔の塔釜で脱水後の反応液が得られ、精留部に送られて精製処理を施し、第1ガス分離塔の塔頂から主成分が酢酸ビニルと水である塔頂ガスが得られ、第1ガス分離塔凝縮器に送り込んで凝縮し、第1ガス分離塔凝縮器の非凝縮性ガスが第1ガス分離塔アフタークーラーに送り込んでさらに冷却し、第1ガス分離塔凝縮器及び第1ガス分離塔アフタークーラーの凝縮液が、第1ガス分離塔相分離器に入れられ、相分離を実施し、相分離後の油相が第1ガス分離塔内に還流として送り込まれ、水相がさらに処理するため精留部に送り込まれる。第1ガス分離塔108の操作圧力は、9baraで、塔頂温度は97であった。

10

【0069】

第1ガス分離塔アフタークーラー後の非凝縮性ガスは、第2ガス分離塔の塔底に送り込まれ、反応液、酢酸を吸収・分離した後、塔釜から一定量の反応液を連続的に抜き出し、脱気槽に送られ、脱気槽から取り出したガスは、回収ガス圧縮機で圧縮された後、水洗塔に送り込まれ、第2ガス分離塔の塔頂では主成分がエチレン、二酸化炭素、エタン及び酸素である混合ガスが得られ、循環ガスとして循環ガス圧縮機に送られる。第2ガス分離塔の操作圧力は、8.8baraで、塔頂温度は47であり、

20

水洗塔内に送り込まれたガスを水洗した後、塔頂ガスを吸収塔に送り込んでアルカリ液でガス中の二酸化炭素を吸収し、吸収塔の塔頂から出たガスの大部分を循環ガス圧縮機に送り、残りのガスをエチレン回収塔及び不純物排出口に送り、吸収塔の塔底液を脱着システムに送り込む。水洗塔の操作圧力は11baraで、塔頂温度は55であった。

【0070】

吸収塔の塔頂ガスは、エチレン回収塔に送り込まれた後、エチレン回収塔の塔頂に新鮮な酢酸を加えてその中のエチレンガスを回収し、エチレン回収塔の塔底液を酢酸蒸発器の塔頂に送り、エチレン回収塔の塔頂から焼却に送る。吸収塔の操作圧力は、11baraで、塔頂温度は、110であり、エチレン回収塔の操作圧力は、8baraで、塔頂温度は45であった。

30

【0071】

ここで、酢酸回収システムは、酢酸フラッシュ蒸発タンクと、酢酸回収塔と、酢酸回収塔凝縮器と、真空ユニットとを備え、酢酸蒸発器の塔底液は先に酢酸フラッシュ蒸発タンクに入り、フラッシュ蒸発タンクから蒸発したガスが精留部に送られ、フラッシュ蒸発タンクの塔底液が酢酸回収塔に送られ、酢酸回収塔の塔頂ガスが酢酸回収塔凝縮器によって凝縮された後で還流され、酢酸回収塔凝縮器の未凝縮ガスが真空ユニットを通過した後で脱気槽に送られ、真空ユニットの凝縮液が酢酸回収塔に送られて仕込む。酢酸フラッシュ蒸発タンクの操作圧力は、1.2baraで、塔頂温度は115であり、酢酸回収塔の操作圧力は、1.2baraで、塔頂温度は90であった。

40

【0072】

ここで、脱着システムは、脱着塔と、脱着塔の塔頂凝縮器とを備え、吸収塔の塔底液は脱着塔の塔頂から脱着塔に送り込まれ、脱着塔の塔頂から2つのストリームを抽出し、エチレンを含む原料の一方のストリームが脱気槽に送られ、原料の他方のストリームの主成分が二酸化炭素で、脱着塔の塔頂凝縮器で凝縮された後、非凝縮性の二酸化炭素が境界領域から送り出され、凝縮された凝縮液は脱着塔の塔底液と混合され、追加の新鮮なアルカリ液とともに吸収塔に戻される。脱着塔の操作圧力は、1.3baraで、塔頂温度は1

50

24 であった。

【0073】

本実施例において、不活性ガスとしてエタンを使用し、反応器入口でのエタン濃度は18mol%で、酸素濃度は12mol%であった。酢酸として反応のパスごとの転化率は33%で、選択性は91%であった。

【0074】

本発明で開示及び提案された技術的手段は、当業者であれば、本明細書の内容を参照し、条件、ルートなどの部分を適切に変更することによって実現することができる。本発明の方法及び調製技術は好ましい実施形態を通じて説明されてきたが、当業者には、本発明の内容、精神及び範囲から逸脱することなく、本明細書に記載の方法及び技法を変更又は再組み合わせることで、最終的な調製技術を達成することができることは明らかであろう。類似の置換及び変更は、当業者にとって自明的であり、かかる置換及び変更が本発明の精神、範囲及び内容に含まれると見なされることを特に指摘しておくべきである。

10

【符号の説明】

【0075】

- 101 循環ガス圧縮機
- 102 循環エチレン予熱器
- 103 酢酸蒸発器
- 104 反応器出口の第1熱交換器
- 105 反応器出口の第2熱交換器
- 106 酸素ガス混合器
- 107 合成反応器
- 108 第1ガス分離塔
- 109 第1ガス分離塔凝縮器
- 110 第1ガス分離塔アフタークーラー
- 111 第1ガス分離塔相分離器
- 112 第2ガス分離塔
- 113 脱気槽
- 114 回収ガス圧縮機
- 115 水洗塔
- 116 吸収塔
- 117 エチレン回収塔
- 118 酢酸フラッシュ蒸発タンク
- 119 酢酸回収塔
- 120 酢酸回収塔凝縮器
- 121 真空ユニット
- 122 脱着塔
- 123 脱着塔凝縮器

20

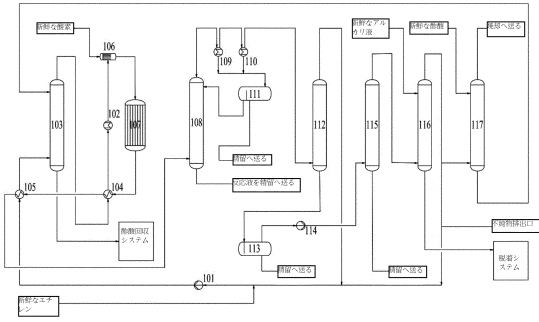
30

40

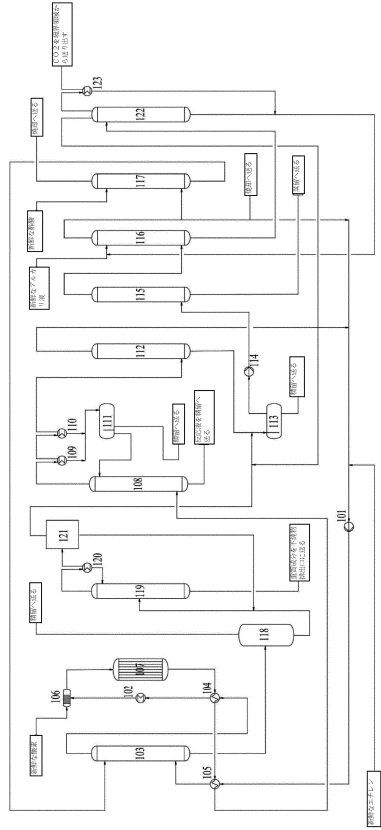
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ゴン 浩
 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区
- (72)発明者 董 賀
 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区
- (72)発明者 王 升
 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区
- (72)発明者 劉 成
 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区
- (72)発明者 董 秀芹
 中華人民共和国 3 0 0 3 5 0 天津市津南区海河教育園雅觀路 1 3 5 号北洋園校区
- 審査官 三須 大樹
- (56)参考文献 特開昭 4 9 - 0 8 7 6 2 1 (J P , A)
 中国特許出願公開第 1 0 2 9 3 6 1 9 8 (C N , A)
 特開昭 6 2 - 0 8 7 5 5 2 (J P , A)
 PETROTECH, 1997年, 第20巻第6号, p.502-507
- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
 C 0 7 C