



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112209830 B

(45) 授权公告日 2021.08.27

(21) 申请号 202011127390.0

C07C 67/05 (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.20

C07C 67/055 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 67/48 (2006.01)

申请公布号 CN 112209830 A

C07C 67/54 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.01.12

(56) 对比文件

(73) 专利权人 天津大学

CN 1769259 A, 2006.05.10

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅

GB 1248855 A, 1971.10.06

观路135号天津大学北洋园校区

WO 2008019873 A1, 2008.02.21

(72) 发明人 张敏华 耿中峰 董贺 龚浩

罗静. 醋酸乙烯精馏装置的工艺流程模拟与

余英哲 钱胜华 董秀芹

优化.《中国优秀硕士学位论文工程科技I辑》

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代

.2018,

理事务所 12201

审查员 贾晓

代理人 王丽

(51) Int. Cl.

C07C 69/15 (2006.01)

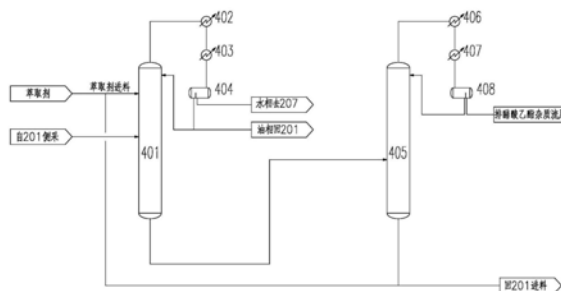
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

醋酸乙烯酯的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及醋酸乙烯酯的生产方法,包括醋酸乙稀合成过程、醋酸乙稀精制过程及醋酸乙稀和醋酸乙酯分离过程,包括醋酸蒸发器、氧气混合器、醋酸乙稀合成反应器、第一气体分离塔、第二气体分离塔、脱气罐、水洗塔、吸收塔、解吸塔、乙稀回收塔、循环气压缩机及回收气压缩机;醋酸乙稀精制过程包括醋酸塔、粗VAC塔、精VAC塔、醛酯浓缩塔、乙醛塔、脱水塔、水相接收罐、萃取精馏塔及醋酸乙酯塔。醋酸乙稀和醋酸乙酯分离过程采用醋酸作萃取剂的萃取精馏工艺。本发明采用醋酸作为萃取剂,排除醋酸乙酯杂质的流股中醋酸乙稀含量由90%以上降低为5%以下,所采用的萃取剂为进料流股中自带的醋酸,该工艺大幅度降低了装置的运行成本。



1. 一种醋酸乙烯酯的生产方法,包括醋酸乙烯合成过程、醋酸乙烯精制过程及醋酸乙烯和醋酸乙酯分离过程,其特征为,所述的醋酸乙烯合成过程主要包括依次相连接的乙烯回收塔(117)、醋酸蒸发器(103)、氧气混合器(106)、醋酸乙烯合成反应器(107)、第一气体分离塔(108)、第二气体分离塔(112)和循环气压缩机(101),其中第一气体分离塔(108)和第二气体分离塔(112)与脱气罐(113)相连后再与回收气压缩机(114)、水洗塔(115)、吸收塔(116)、解吸塔(122)依次相连;所述的醋酸乙烯精制过程主要包括依次连接的醋酸塔(201)、粗VAC塔(202)、精VAC塔(203),粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的醛酯浓缩塔(204)和乙醛塔(205),醋酸塔(201)和粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的水相接收罐(207)和脱水塔(206);所述的醋酸乙烯和醋酸乙酯分离过程主要包括依次相连的萃取精馏塔(401)、萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)和萃取精馏塔分相器(404),及萃取精馏塔(401)釜依次相连的醋酸乙酯塔(405)、醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408);醋酸乙烯和醋酸乙酯的分离过程采用萃取精馏工艺;萃取剂醋酸采用醋酸塔(201)侧采流股中带入的并经由醋酸乙酯塔(405)精制后的醋酸;自醋酸塔(201)侧线采出的含醋酸、醋酸乙烯、水和醋酸乙酯的流股进入萃取精馏塔(401)中部,醋酸作为萃取剂从萃取精馏塔(401)的上部进料;萃取精馏塔(401)塔顶蒸气中主要组分为醋酸乙烯和水,还有微量未脱除干净的醋酸乙酯,经过萃取精馏塔冷凝器(402)冷凝得到的凝液进入萃取精馏塔过冷器(403)进一步冷却后送入萃取精馏塔分相器(404)分相,分相后油相部分回流,其余部分采出送前系统醋酸塔(201)处理,水相送脱水塔(206)对其中有机物进行回收。

2. 根据权利要求1的方法,其特征是,醋酸乙烯和醋酸乙酯的分离过程采用萃取精馏工艺,主要设备有萃取精馏塔(401)、醋酸乙酯塔(405)、萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)、萃取精馏塔分相器(404)、醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408);萃取精馏塔(401)塔顶部依次与萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)、萃取精馏塔分相器(404)相连;萃取精馏塔分相器(404)油相出口设两个分支,分别返回萃取精馏塔(401)和前系统的醋酸塔(201),水相出口与水相接收罐(207)相连;萃取精馏塔(401)的塔釜与醋酸乙酯塔(405)相连,醋酸乙酯塔(405)塔顶部依次与醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)相连,醋酸乙酯塔分相器(408)水相出口与醋酸乙酯塔(405)相连,油相出口物料送出系统;醋酸乙酯塔(405)塔釜出口设置两个分支,分别与萃取精馏塔和前系统的醋酸塔(201)相连。

3. 根据权利要求2的方法,其特征是,萃取精馏塔(401)塔釜为含有醋酸乙酯、少量水和醋酸的混合物,进入醋酸乙酯塔(405)进行精馏,醋酸乙酯塔(405)的塔顶蒸气主要组分为醋酸乙酯和水,还有微量醋酸乙烯,经过醋酸乙酯塔冷凝器(406)冷凝得到的凝液进入醋酸乙酯塔过冷器(407)进一步冷却后送入醋酸乙酯塔分相器(408)分相,分相后水相回流,油相作为醋酸乙酯杂质流股排出系统;醋酸乙酯塔(405)塔釜主要组分为醋酸,部分返回萃取精馏塔(401)做萃取剂,其余部分返回前系统醋酸塔(201)进料。

4. 根据权利要求1的方法,其特征是,采用萃取精馏工艺的醋酸乙烯和醋酸乙酯的分离过程采用醋酸作萃取剂,萃取剂从萃取精馏塔(401)上部加入。

5. 根据权利要求4的方法,其特征是,萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为0.2~2:1。

6. 根据权利要求5的方法,其特征是,萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为1.2:1。

## 醋酸乙烯酯的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及生产醋酸乙烯的方法及装置,特别地涉及一种提高产物收率,减少废物排放,降低物料及能量消耗的醋酸乙烯酯的生产方法。

### 背景技术

[0002] 醋酸乙烯酯(VAC),也称为醋酸乙烯,是一种重要的有机化工原料。通过自身聚合或与其它单体共聚,醋酸乙烯可以生成聚乙烯醇(PVA)、醋酸乙烯—乙烯共聚物(EVA)、聚醋酸乙烯(PVAC)、醋酸乙烯—氯乙烯共聚物(EVC)等产物。这些产物的用途十分广泛,一般可用于粘接剂、纸张或织物的上胶剂、油漆、墨水、皮革加工、乳化剂、水溶性膜、土壤改良剂等方面。2018年我国醋酸乙烯的生产能力约为331.8万吨/年,约占全球产能的40%,是世界第一大生产国。

[0003] 一般而言,醋酸乙烯的生产工艺路线有乙烯法和乙炔法两种。在世界范围内,目前乙烯法生产占主导地位。专利ZL201210385948.4公布了生产醋酸乙烯的方法,提供了一种乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法。乙烯法醋酸乙烯生产过程是将原料乙烯、氧气和醋酸气体送入反应器与催化剂接触,在0.5-1.4MPa(G)压力和130~220℃温度下反应生成VAC、水及少量副产物,高温反应气体经过多级冷却、冷凝后进入气体分离塔,以达到气液分离的目的。未反应乙烯气体返回压缩机进行循环使用。在气体分离塔冷凝的醋酸和VAC等混合液经过降压脱气后送精馏工序。脱气后的反应液进入醋酸塔进行醋酸分离,塔釜醋酸回合成工序醋酸蒸发器循环使用,塔顶流股经粗VAC塔、精VAC塔分离精制后得到VAC产品,乙醛、醋酸乙酯、水等副产物经过醛酯浓缩塔、乙醛塔、脱重塔及脱水塔分离后从系统排出。

[0004] 醋酸乙酯是乙烯法醋酸乙烯生产过程中的主要副产物之一,醋酸乙烯和醋酸乙酯的分子间作用较强、相对挥发度小。为脱除产品中的醋酸乙酯杂质,目前虽然以牺牲能耗为代价,采用大回流比条件进行醋酸乙烯和醋酸乙酯分离,但是仍不能实现二者的清晰分离,在排放醋酸乙酯杂质的流股中仍以醋酸乙烯为主,造成产品收率低、能耗高,亟待开发醋酸乙烯生产过程中的醋酸乙酯脱除技术。

[0005] 本发明目的在于提供一种醋酸乙烯生产方法,通过过程强化与系统集成实现提升产品质量,降低物料消耗及能量消耗。

### 发明内容

[0006] 本发明涉及一种生产醋酸乙烯的方法,特别是乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法。本发明的目的是提供一种强化醋酸乙烯生产过程中醋酸乙烯和醋酸乙酯分离的方法。

[0007] 本发明涉及的乙烯气相氧化的醋酸乙烯酯的生产方法,包括醋酸乙烯合成过程、醋酸乙烯精制过程及醋酸乙烯和醋酸乙酯分离过程,所述的醋酸乙烯合成过程主要包括依次相连接的乙烯回收塔(117)、醋酸蒸发器(103)、氧气混合器(106)、醋酸乙烯合成反应器(107)、第一气体分离塔(108)、第二气体分离塔(112)和循环气压缩机(101),其中第一气体分离塔(108)和第二气体分离塔(112)与脱气罐(113)相连后再与回收气压缩机(114)、水洗

塔(115)、吸收塔(116)、解吸塔(122)依次相连;所述的醋酸乙烯精制过程主要包括依次相连接的醋酸塔(201)、粗VAC塔(202)、精VAC塔(203),粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的醛酯浓缩塔(204)和乙醛塔(205),醋酸塔(201)和粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的水相接收罐(207)和脱水塔(206);所述的醋酸乙烯和醋酸乙酯分离过程主要包括依次相连的萃取精馏塔(401)、萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)和萃取精馏塔分相器(404),及萃取精馏塔(401)釜依次相连的醋酸乙酯塔(405)、醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)

[0008] 在本发明的乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法中,乙烯、氧气和醋酸在醋酸乙烯合成反应器(107)中在催化剂的作用下生成醋酸乙烯。对于所述催化剂,可以使用本领域中已知的用于乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的催化剂,例如USI催化剂和Bayer催化剂。本领域技术人员理解,也可以使用其它能够实现乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的催化剂,优选使用Bayer催化剂。对于用于乙烯、氧气和醋酸反应来制备醋酸乙烯的反应器,可以使用本领域中已知的用于乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的反应器。例如,可以使用ZL201210240612.9, ZL201220336812.X提出的反应器,也可以使用《乙烯衍生物工学》,第九章,第9.3.3节,化学工业出版社,1995年7月,中描述的反应器。

[0009] 本发明方法使用的原料之一是乙烯,该乙烯可以是石油资源、煤资源或生物质资源转化而来。

[0010] 在本发明所述的醋酸乙烯酯的生产方法中,乙烯在醋酸乙烯反应器中只是部分转化,大量未转化的乙烯需要循环使用。来自乙烯源或来自乙烯生产工段的新鲜乙烯,任选地与循环的乙烯混合,然后被预热,并从底部进入醋酸蒸发器(103),所述预热可以采用醋酸乙烯合成反应器(107)的出口气体进行。在醋酸蒸发器(103)中,醋酸由顶部进行喷淋,在该蒸发器内乙烯和醋酸逆流接触,蒸发器顶部引出乙烯和醋酸的混合气体。该混合气体中的醋酸含量可以通过控制该蒸发器的顶部温度实现。

[0011] 乙烯和醋酸的混合气体从醋酸蒸发器(103)塔顶部出来后,首先进行预热。例如,可以先用醋酸乙烯反应器出口气体进行加热,然后再用蒸气进一步加热。加热后的混合气体被送入氧气混合器(106)与氧气混合。关于该氧气混合器,其是本领域公知的,并且可以采用本领域公知的各种氧气混合器。

[0012] 从氧气混合器(106)出来的混合气体被从顶部送入醋酸乙烯合成反应器(107)。如上所述,可以使用本领域中已知的用于乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的反应器。所述醋酸乙烯合成反应器(107),可以为列管式固定床反应器。乙烯、氧气和醋酸在反应器中在催化剂的作用下转变为醋酸乙烯。如上所述,所述催化剂可以是例如USI催化剂和Bayer催化剂。根据一个实施方案,所述Bayer催化剂的活性成分是钨和金;载体一般为硅胶。根据一个实施方案,反应温度为约138°C~185°C,压力一般为约785kPa(表压)。本领域技术人员理解,本发明的方法对所用催化剂、载体、温度和压力没有特殊要求,只要能够实现以气相法由乙烯、氧气和醋酸得到醋酸乙烯即可。

[0013] 醋酸乙烯合成反应器(107)为列管式固定床反应器,在所述列管式固定床反应器的管间为加压水,其用于移除反应热并产生蒸气。根据一个实施方案,在本发明的醋酸乙烯生产方法中,所述列管式固定床反应器在运行初期产生蒸气,产生的蒸气可以用于反应产物的分离精制。

[0014] 反应后得到的气体除含有目标产物醋酸乙烯外,还含有大量未转化的乙烯和醋酸,以及二氧化碳、水、氧气和氮气等。由于在醋酸乙烯的合成过程中,乙烯单程转化率较低,因此大量未转化的乙烯必须循环使用。离开反应器的反应后气体可以首先经反应气第一冷却器(可用于加热乙烯和醋酸混合气体)和第二冷却器(可用于加热进料乙烯气体)与原料气体进行换热,回收反应器出口产物气体所带出的热量,进行冷却。

[0015] 为了减少送入精馏工段反应液中的水含量,降低精馏能耗,设置第一气体分离塔(108)利用反应产物气体的余热进行反应液预脱水。具体为,反应器出口的高温反应气体在第一和第二冷却器内与反应器进料的低温反应气体换热后,送入第一气体分离塔(108)底部,在塔内与回流液进行传质、传热,塔釜为预脱水后的水含量降低的反应液,经脱气罐(113)降压后,送精馏工段醋酸塔(201)处理。塔顶蒸气的主要组分为醋酸乙烯和水,经冷凝后进一步冷却,送入分相器进行分相,分相后的油相作为回流送入第一气体分离塔(108)内,水相采出送精馏工段的水相接收罐(207)。

[0016] 第一气体分离塔(108)塔顶蒸气采用空气冷凝器进行冷凝,可以进一步降低循环水的循环量和消耗量。根据一个实施方案,空气冷凝器的冷凝液出口温度为约70℃~110℃。空气冷凝器是以环境空气作为冷却介质的冷却器,简称“空冷器”。在此可以使用各种已知的空气冷凝器。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的空气冷凝器来满足冷却需要。例如,在一种类型的空气冷凝器中,利用动力带动叶轮转动,产生的涡流不断将空气吸入,冷空气与热管道接触后传递热量,使管内高温工艺流体得到冷却或冷凝。例如,空冷器可以通过配置调频电机和调节扇叶角度来调节制冷量。一种常见的空冷器主要由管束、风机和构架三部分组成。例如,国标GB/T 15386-94对空冷器的结构及性能要求等进行了详细说明。

[0017] 经过第一气体分离塔(108)处理后的反应气体中仍含有大量的不冷凝组分,如乙烯、氧气等,因此只借助于间接冷却的方法,很难将醋酸和醋酸乙烯全部冷凝下来。如果分离得不彻底,就可能使循环的乙烯中含有醋酸,即使是很微量的醋酸存在也会导致循环气压缩机(101)受到腐蚀。因此,一般地,醋酸乙烯生产中要使用直接冷却设备—第二气体分离塔(112)。

[0018] 在使用如上所述的空气冷凝器冷凝后,未冷凝反应气体进入第二气体分离塔(112)下段。第二气体分离塔(112)分上、中、下三段。下段用循环水冷却后的塔釜反应液循环,并与上升的乙烯、二氧化碳、醋酸、醋酸乙烯等气体逆流接触,将其中所含醋酸冷凝下来;中段用低温水(例如冷冻盐水、甲醇水溶液等)冷却后的反应液循环,与上升气体逆流接触,将其中所含醋酸、醋酸乙烯等高沸点物质冷凝下来;上段用醋酸淋洗气体进一步脱除反应气中的醋酸乙烯。

[0019] 第二气体分离塔(112)塔釜液经第二气体分离塔第一冷却器冷却后一部分进入分离塔下段的顶部,另一部分再经第二气体分离塔第二冷却器用低温水进一步冷却后进入第二气体分离塔(112)中段顶部,分别与上升气体直接逆流接触,使气相中的醋酸、VAC冷凝,从而实现从反应气体中脱除。

[0020] 所述第二气体分离塔(112)第一冷却器采用板式换热器或双壳程管壳式换热器,例如双壳程固定管壳式换热器。不受任何理论限制,据信双壳程管壳式换热器的使用实现了冷热介质的全逆流操作,节约了冷却水。可以使用本领域中已知的任何双壳程管壳式换

热器或双壳程固定管壳式换热器,只要其能实现所需的冷却效果。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的双壳程管壳式换热器或双壳程固定管壳式换热器来满足冷却需要。如本领域技术人员通常已知的那样,双壳程管壳式换热器是在管束中心放置一块隔板,折流板被上下隔开,壳程被一分为二。由于壳体被中间隔板分成两部分,能实现冷、热流介质在纯逆流条件下进行热交换,传热效率远大于单壳程管壳式换热器。不受任何理论限制,据信板式换热器的使用实现了全逆流,增大了换热温差,减少了冷却水用量。板式换热器是由一系列具有一定波纹形状的金属片叠装而成的一种新型高效换热器。各种板片之间形成薄矩形通道,通过板片进行热量交换。它与常规的管壳式换热器相比,传热系数要高出很多。板式换热器对数平均温差大,末端温差小,能够实现全逆流换热。可以使用本领域中已知的任何板式换热器,只要其能实现所需的冷却效果。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的板式换热器。

[0021] 从第二气体分离塔(112)塔顶部出来的气体,实现了醋酸、醋酸乙烯等高沸点组分的脱除;其主要组成为乙烯、二氧化碳和氧气。一般地,该气体经循环气压缩机(101)压缩后,大部分循环返回醋酸乙烯合成反应器(107);另外抽出一小部分侧流气去脱除二氧化碳等惰性组分,以确保乙烯浓度不致因惰性组分积聚而降低,从而使合成反应得以顺利进行。

[0022] 一般地,从第二气体分离塔(112)塔釜连续采出反应液(醋酸和醋酸乙烯混合液),送往脱气罐(113)。通过降低压力使溶解在液相中的气体解吸出来,通过回收气体压缩机(114)压缩后,和循环气压缩机(101)后送去脱除二氧化碳的侧流气合并后送入水洗塔(115)。

[0023] 一般地,送入水洗塔(115)中的气体通过水洗,将其中含有的醋酸及乙醛除去后,送入吸收塔(116)中以热碳酸钾水溶液吸收其中的二氧化碳,从吸收塔(116)塔顶部出来的气体大部分送往循环气体压缩机,经加压后循环回合成反应器;小部分送至精馏单元,作为阻聚剂及防腐剂;其余送至乙烯回收塔(117)回收其中的乙烯后放至火炬烧掉,以平衡反应系统中的惰性气体。吸收塔(116)底部的吸收液可以送至解吸塔(122),在减压及升温条件下使二氧化碳解吸,二氧化碳由解吸塔(122)排出;解吸后的碳酸钾溶液,重新返回吸收塔(116)做吸收液使用,上述系统被称作循环气脱碳系统。

[0024] 本发明的一种醋酸乙烯生产方法,通过控制循环气体中适宜的惰性气体含量对生产过程致稳是有利的。具体来说是通过控制一定的惰性气体含量,可以提高氧气的爆炸下限,扩大反应系统的稳定区域,提高反应系统氧气浓度,从而降低反应温度,延长催化剂使用寿命,提高醋酸乙烯的选择性。该领域的常规做法是,通过循环气脱碳系统控制脱碳程度,使二氧化碳在系统保持一定浓度,从而起到致稳作用。然而,二氧化碳分子量较高,在达到相同体积分数情况下,总质量较高造成循环气压缩机(101)功耗较大。发明人通过汽液相平衡分析发现,回收乙烯的吸收剂能够很好地吸收原料气带入的杂质组分乙烷。考虑到乙烷分子量比二氧化碳分子量小,在达到相同致稳效果时,消耗功耗较低。基于上述发现,发明人提出利用原料带入的乙烷做致稳剂的方法,并以此为基础开发了以乙烷为致稳剂的新工艺。具体来说,自脱碳系统送来的精制气体,送入乙烯回收塔(117),经适宜的吸收液,对乙烯气体和乙烷气体进行回收后将其中的氮气排放,优选为醋酸。为了调节循环气体中的乙烷含量,自脱碳系统送来的精制气体在送入乙烯回收塔(117)前,设置支流股用于排杂,通过调节此排杂流股的量进行乙烷含量调节。

[0025] 如本领域技术人员理解的那样,醋酸乙烯合成反应液中,除含有醋酸乙烯外,还含有醋酸、水、低沸点组分及高沸点组分。对于各组分沸点存在明显差异的液体混合物,在一定的温度下部分汽化后,其气相组成不同于液相组成,气相中易挥发物质所占的比例大于液相中易挥发物质所占的比例,可借助精馏的方法进行分离纯化。醋酸乙烯精馏就是利用反应液中各组分相对挥发度的差异,通过一系列的精馏操作使其各组分得到分离。

[0026] 本发明提出的醋酸乙烯生产方法的醋酸乙烯精制过程包括依次连接的醋酸塔(201)、粗VAC塔(202)、精VAC塔(203),粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的醛酯浓缩塔(204)和乙醛塔(205),醋酸塔(201)和粗VAC塔(202)顶的一个分支依次相连的水相接收罐(207)和脱水塔(206)

[0027] 来自醋酸乙烯合成段脱气罐(113)的反应液作为进料,送入醋酸塔(201)。塔底采出回收醋酸,其大部分送至醋酸乙烯合成段的醋酸蒸发器(103),其余部分分别送至第二气体分离塔(112)和水洗塔(115)用作淋洗醋酸。

[0028] 在醋酸塔(201)塔顶部引出蒸气,该蒸气主要组分为醋酸乙烯和水。该蒸气经冷凝器冷凝后,送入醋酸塔(201)分相罐进行分层。上层有机相一部分回流,一部分采出送至粗VAC塔(202),下层水相送至水相接收罐(207)。

[0029] 醋酸塔分相罐的部分有机相被送至粗VAC塔(202)。该粗VAC塔(202)是精馏塔,用于分离出溶解在醋酸乙烯中的水及低沸点杂质。在粗VAC塔(202)塔釜取出的是不含低沸物的醋酸乙烯,并被送至精VAC塔(203)。

[0030] 粗VAC塔(202)塔顶蒸出水、低沸点组分以及少量醋酸乙烯,在经冷凝器冷凝后,进入粗VAC塔(202)分相罐分层。上层有机相为醋酸乙烯及低沸点组分,部分回流,部分送至醛酯浓缩塔(204);下层水相送至水相接收罐(207)回收其中的VAC。

[0031] 粗VAC塔凝液冷却器采用板式换热器或双壳程管壳式换热器,优选采用板式换热器。可以使用本领域中已知的任何板式换热器或双壳程管壳式换热器,只要其能实现所需的冷却效果。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的板式换热器或双壳程管壳式换热器。例如,可以采用与前面描述的相同的板式换热器或双壳程管壳式换热器。据信,采用板式换热器或双壳程管壳式换热器后,能够实现全逆流,增大换热温差,减少冷却水用量。

[0032] 粗VAC塔(202)的塔釜液被送至精VAC塔(203)进料。该精VAC塔(203)用于除掉高沸点组分。在该精VAC塔(203)的塔顶蒸出醋酸乙烯产品蒸气,经冷凝、冷却后可以送入储槽。塔釜液为醋酸乙烯及高沸点组分,被送往醋酸塔(201)。

[0033] 醛酯浓缩塔(204)的进料是粗VAC塔分相罐分出的有机相。在该醛酯浓缩塔(204)的塔顶蒸出以乙醛为主的低沸点组分,其经冷凝冷却后,部分回流,部分送乙醛塔(205);塔釜液主要包含醋酸乙烯,送至粗VAC塔(202)进行塔顶回流。在乙醛塔(205)塔顶蒸出纯乙醛,例如浓度可达至少99%。在经冷凝器冷凝后,得到副产物乙醛。该乙醛塔(205)塔釜为剩余轻杂质组分,送往废液处理装置进行处理。

[0034] 由上述醋酸塔分相罐和粗VAC塔分相罐下层水相分离出的水,其中溶解有一定量的醋酸乙烯。为了回收醋酸乙烯,将这部分物料送至水相接收罐(207),进料至脱水塔(206),塔顶蒸出醋酸乙烯和水的恒沸物,经冷凝器冷凝后,返回上述粗VAC塔分相罐分层。该脱水塔(206)的塔底物料为几乎不含醋酸乙烯的水,经废水处理后排放。

[0035] 上述醋酸塔分相罐和粗VAC塔分相罐下层水相分离出的水相物料经预热后进入水

相接收罐(207)。该水相物料的预热采用脱水塔(206)的塔底物料进行,其中该预热使用板式换热器或双壳程管壳式换热器实施,优选使用板式换热器实施。可以使用本领域中已知的任何板式换热器或双壳程管壳式换热器,只要其能实现所需的冷却效果。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的板式换热器或双壳程管壳式换热器。例如,可以采用与前面描述的相同的板式换热器或双壳程管壳式换热器。据信,通过采用板式换热器或双壳程管壳式换热器,实现了冷热介质的全逆流操作,增大了换热温差,提高了进料温度,减少了脱水塔(206)再沸器新鲜蒸气用量。

[0036] 发明人根据全流程计算机模拟结果,发现醋酸乙酯在醋酸塔(201)的下部富集。因此提出在醋酸塔(201)下部设置侧线采出口,通过侧线采出醋酸乙酯浓缩流股。发明人经过严格的计算机模拟计算的结果表明,此流股主要组分为醋酸、醋酸乙烯、水和醋酸乙酯。其中醋酸乙烯和醋酸乙酯分子间相互作用强,相对挥发度低,采用常规精馏方法即使在大回流比条件下,也无法实现二者清晰分离。发明人提出找一种能够改变醋酸乙烯和醋酸乙酯组分之间相互作用的萃取剂作为强化分离媒介对分离过程进行强化的思路,基于该思路,发明人采用计算量子力学方法研究了醋酸乙烯、醋酸乙酯的分子结构特性,找出了可以改变组分之间相互作用的第三组分为醋酸。基于上述基础研究的发现,发明人建立了萃取精馏塔系统和醋酸乙酯塔系统的严格数学模型,并进行了全流程计算模拟,开发了以醋酸为萃取剂的醋酸乙烯和醋酸乙酯萃取精馏分离工艺,提出了采用醋酸作为萃取剂的醋酸乙烯脱除醋酸乙酯的方法及设备。

[0037] 特别地,本发明提出的醋酸乙烯和醋酸乙酯分离过程主要设备包括萃取精馏塔(401)、萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)和萃取精馏塔分相器(404)、醋酸乙酯塔(405)、醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)。

[0038] 萃取精馏塔(401)塔顶部依次与萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)、萃取精馏塔分相器(404)相连,萃取精馏塔分相器(404)油相出口设两个分支,分别返回萃取精馏塔(401)和前系统的醋酸塔(201),水相出口与水相接收罐(207)相连。萃取精馏塔(401)的塔釜与醋酸乙酯塔(405)相连,醋酸乙酯塔(405)塔顶部依次与醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)相连,醋酸乙酯塔分相器(408)水相出口与醋酸乙酯塔(405)相连,油相出口物料送出系统。醋酸乙酯塔(405)塔釜出口设置两个分支,分别与萃取精馏塔和前系统的醋酸塔(201)相连。

[0039] 自醋酸塔(201)侧线采出的含醋酸、醋酸乙烯、水和醋酸乙酯的流股进入萃取精馏塔(401)中部,醋酸作为萃取剂从萃取精馏塔(401)的上部进料。萃取精馏塔(401)塔顶蒸气中主要组分为醋酸乙烯和水,还有微量未脱除干净的醋酸乙酯,经过萃取精馏塔冷凝器(402)冷凝得到的凝液进入萃取精馏塔过冷器(403)进一步冷却后送入萃取精馏塔分相器(404)分相,分相后油相部分回流,其余部分采出送前系统醋酸塔(201)处理,水相送脱水塔(206)对其中有机物进行回收。

[0040] 萃取精馏塔(401)塔釜为含有醋酸乙酯、少量水和醋酸的混合物,进入醋酸乙酯塔(405)进行精馏,醋酸乙酯塔(405)的塔顶蒸气主要组分为醋酸乙酯和水,还有微量醋酸乙烯,经过醋酸乙酯塔冷凝器(406)冷凝得到的凝液进入醋酸乙酯塔过冷器(407)进一步冷却后送入醋酸乙酯塔分相器(408)分相,分相后水相回流,油相作为醋酸乙酯杂质流股排出系

统。醋酸乙酯塔(405)塔釜主要组分为醋酸,部分返回萃取精馏塔(401)做萃取剂,其余部分返回前系统醋酸塔(201)进料。

[0041] 采用萃取精馏工艺的醋酸乙烯和醋酸乙酯的分离过程采用醋酸作萃取剂,萃取剂从萃取精馏塔(401)上部加入。

[0042] 优选地,萃取剂醋酸采用醋酸塔(201)侧采流股中带入的并经由醋酸乙酯塔(405)精制后的醋酸。

[0043] 萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为0.2~2:1。

[0044] 优选地,萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为1.2:1。

[0045] 本发明有益的技术效果为采用醋酸作为萃取剂,改变了醋酸乙烯和醋酸乙酯之间的相互作用,提高了二者的相对挥发度,排除醋酸乙酯杂质的流股中醋酸乙烯含量由90%以上降低为5%以下,显著降低物料消耗。所采用的萃取剂为进料流股中自带的醋酸,未引入新的组分,在提高分离效率后并未增加系统处理萃取剂的任务。该工艺大幅度降低了装置的运行成本。

## 附图说明

[0046] 图1为本发明的醋酸乙烯合成工段流程示意图;

[0047] 图2为本发明的醋酸乙烯精馏工段流程示意图;

[0048] 图3为本发明的醋酸乙烯和醋酸乙酯萃取精馏分离流程示意图。

[0049] 其中:103——醋酸蒸发器、106——氧气混合器、107——醋酸乙烯合成反应器、108——第一气体分离塔、112第二气体分离塔、113——脱气罐、115——水洗塔、116——吸收塔、122——解吸塔、117——乙烯回收塔、101——循环气压缩机、114——回收气压缩机、201——醋酸塔、202——粗VAC塔、203——精VAC塔、204——醛酯浓缩塔、205——乙醛塔、206——脱水塔、207——水相接收罐、401——萃取精馏塔、405——醋酸乙酯塔、402——萃取精馏塔冷凝器、403——萃取精馏塔过冷器、404——萃取精馏塔分相器、406——醋酸乙酯塔冷凝器、407——醋酸乙酯塔过冷器、408——醋酸乙酯塔分相器。

## 具体实施方式

[0050] 本发明提出的醋酸乙烯生产过程中脱醋酸乙酯的方法及装置,主要包括萃取精馏塔系统和醋酸乙酯塔(405)系统,以下是结合附图对本发明方法及装置的描述。

[0051] 本发明通过图1、图2、图3所示方法实现:

[0052] 具体为新鲜乙烯与来自循环气压缩机(101)的循环气混合后进入醋酸蒸发器(103)下部,与来自精馏工段醋酸塔(201)的循环醋酸及乙烯回收塔(117)的新鲜醋酸逆流接触。醋酸蒸发器(103)顶部得到的乙烯和醋酸的混合气,进一步在氧气混合器(106)内与新鲜氧气混合后进入醋酸乙烯合成反应器(107),反应产物经冷却后,依次进入第一气体分离塔(108)和第二气体分离塔(112)进行汽液分离,分离后的气体经循环气压缩机(101)升压后回醋酸蒸发器(103)循环使用。第一气体分离塔(108)塔顶凝液的水相送水相接收罐(207)。第一气体分离塔(108)塔和第二气体分离塔(112)塔釜液均送入脱气罐(113)降压后

脱出气体经回收气压缩机(114)升压后与循环气压缩机(101)后的侧流气汇合后送入水洗塔(115)和吸收塔(116)处理,主要部分回循环气压缩机(101)入口,部分与新鲜醋酸在乙烯回收塔(117)内逆流接触,部分直接排杂。吸收塔(116)的塔釜液送解吸塔(122)解吸前,先进行闪蒸,闪蒸气送回脱气罐(113)回收其中乙烯。解吸塔(122)塔顶排出CO<sub>2</sub>。脱气罐(113)的液相为反应液送精馏工段的醋酸塔(201)。

[0053] 来自反应工段的反应液进入醋酸塔(201)进行分离,塔釜的醋酸送合成工段醋酸蒸发器(103)循环使用,塔顶物料依次经过粗VAC塔(202)和精VAC塔(203)分离得到醋酸乙烯产品。粗VAC塔(202)塔顶油相物料经醛酯浓缩塔(204)和乙醛塔(205)精制后得到乙醛产品和低沸废液。醋酸塔(201)和粗VAC塔(202)顶凝液的水相送水相接收罐(207),水相接收罐(207)物料送脱水塔(206)蒸出有机物送回粗VAC塔(202),塔釜为废水。醋酸塔(201)的下部侧线采出含醋酸乙酯的杂质流股去萃取精馏塔(401)分离。

[0054] 优选地,醋酸乙烯和醋酸乙酯分离的主要设备有萃取精馏塔(401)、萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)、萃取精馏塔分相器(404)、醋酸乙酯塔(405)、醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)。

[0055] 萃取精馏塔(401)塔顶部依次与萃取精馏塔冷凝器(402)、萃取精馏塔过冷器(403)、萃取精馏塔分相器(404)相连,萃取精馏塔分相器(404)油相出口设两个分支,分别返回萃取精馏塔(401)和前系统的醋酸塔(201),水相出口与水相接收罐(207)相连。萃取精馏塔(401)的塔釜与醋酸乙酯塔(405)相连,醋酸乙酯塔顶部依次与醋酸乙酯塔冷凝器(406)、醋酸乙酯塔过冷器(407)和醋酸乙酯塔分相器(408)相连,醋酸乙酯塔分相器水相出口与醋酸乙酯塔(405)相连,油相出口物料送出系统。醋酸乙酯塔(405)塔釜出口设置两个分支,分别与萃取精馏塔(401)和前系统的醋酸塔(201)相连。

[0056] 自醋酸塔(201)侧线采出的含醋酸、醋酸乙烯、水和醋酸乙酯的流股进入萃取精馏塔(401)中部,醋酸从萃取精馏塔(401)的上部进料。萃取精馏塔(401)塔顶蒸气中主要组分为醋酸乙烯和水,还有微量未脱除干净的醋酸乙酯,经过萃取精馏塔冷凝器(402)冷凝得到的凝液进入萃取精馏塔过冷器(403)进一步冷却后送入萃取精馏塔分相器(404)分相,分相后油相部分回流,其余部分采出送前系统醋酸塔(201)处理,水相送脱水塔(206)对其中有机物进行回收。

[0057] 萃取精馏塔(401)塔釜为含有醋酸乙酯、少量水和醋酸的混合物,进入醋酸乙酯塔(405)进行精馏,醋酸乙酯塔(405)的塔顶蒸气主要组分为醋酸乙酯和水,还有微量醋酸乙烯,经过醋酸乙酯塔冷凝器(406)冷凝得到的凝液进入醋酸乙酯塔过冷器(407)进一步冷却后送入醋酸乙酯塔分相器(408)分相,分相后水相回流,油相作为醋酸乙酯杂质流股排出系统。醋酸乙酯塔(405)塔釜主要组分为醋酸,部分返回萃取精馏塔(401)做萃取剂,其余部分返回前系统醋酸塔(201)进料。

[0058] 采用萃取精馏工艺的醋酸乙烯和醋酸乙酯的分离过程采用醋酸作萃取剂,萃取剂从萃取精馏塔(401)上部加入。

[0059] 优选地,萃取剂醋酸采用醋酸塔(201)侧采流股中带入的并经由醋酸乙酯塔(405)精制后的醋酸。

[0060] 萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为0.2~2:1。

[0061] 优选地,萃取剂醋酸的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为1.2:1。

[0062] 本发明有益的技术效果为采用醋酸作为萃取剂,改变了醋酸乙烯和醋酸乙酯之间的相互作用,提高了二者的相对挥发度,排除醋酸乙酯杂质的该股中醋酸乙烯含量由90%以上降低为5%以下,显著降低物料消耗。所采用的萃取剂为进料该股中自带的醋酸,未引入新的组分,在提高分离效率后并未增加系统处理萃取剂的任务。该工艺大幅度降低了装置的运行成本。

[0063] 作为本发明的一个实施例,萃取剂醋酸采用醋酸塔(201)侧采该股中带入的并经由醋酸乙酯塔(405)精制后的醋酸,萃取剂的质量流量与自醋酸塔(201)侧采来的进料质量流量比例为1.2:1。

[0064] 通过采用醋酸作为萃取剂,改变了醋酸乙烯和醋酸乙酯之间的相互作用,提高了二者的相对挥发度,排除醋酸乙酯杂质的该股中醋酸乙烯含量由91%降低为4%,显著降低物料消耗。所采用的萃取剂为进料该股中自带的醋酸,未引入新的组分,在提高分离效率后并未增加系统处理萃取剂的任务。

[0065] 本发明未特别指出的设备为常规设备,采用本领域技术人员公知的方法和设备就能实现。

[0066] 尽管已经结合特定实施方案和附图描述了本发明,但是本发明并不预期限于本文所述的特定形式。相反地,本发明的范围仅由所附权利要求限制。此外,尽管单独的特征可以包含在不同的权利要求中,但是这些特征可以有利地进行组合,并且包含在不同的权利要求中并不意味着特征的组合不是可行的和/或有利的。对“第一”、“第二”等的引用并没有排除复数。

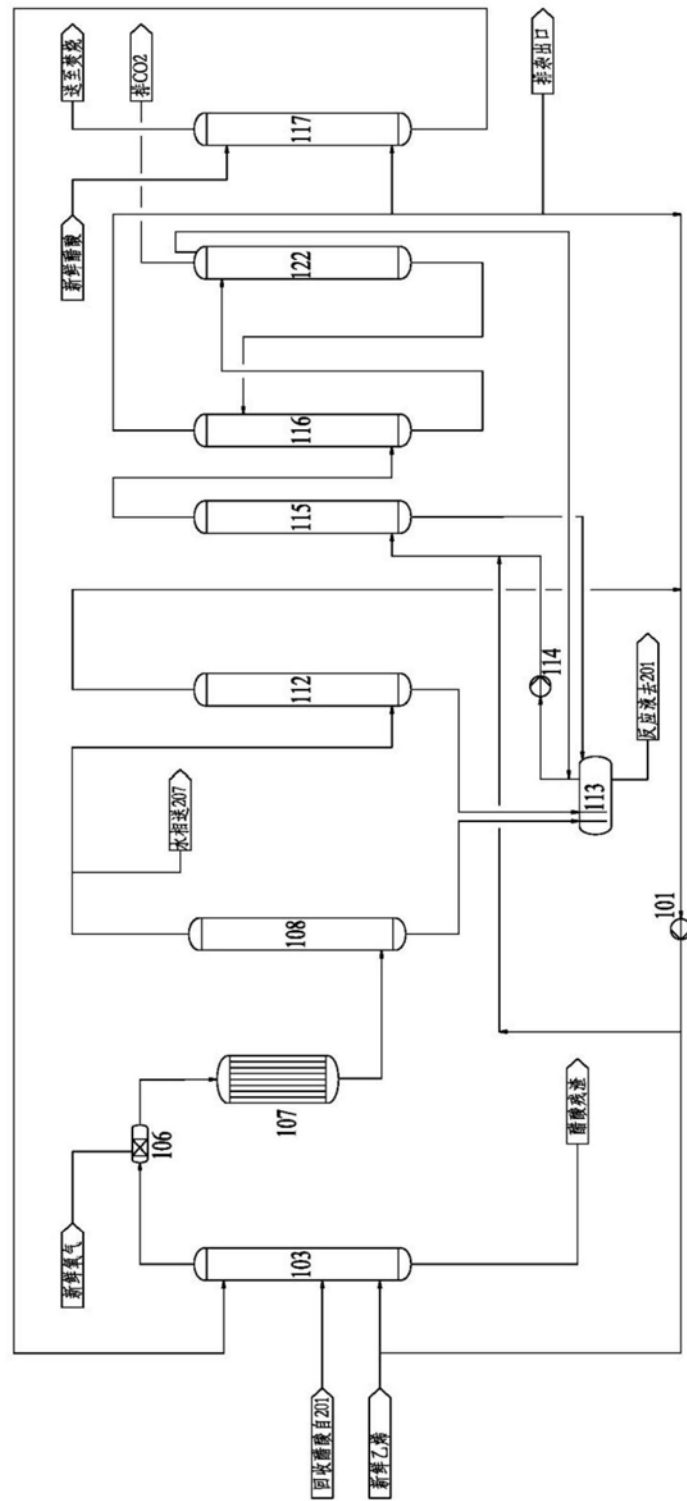


图1

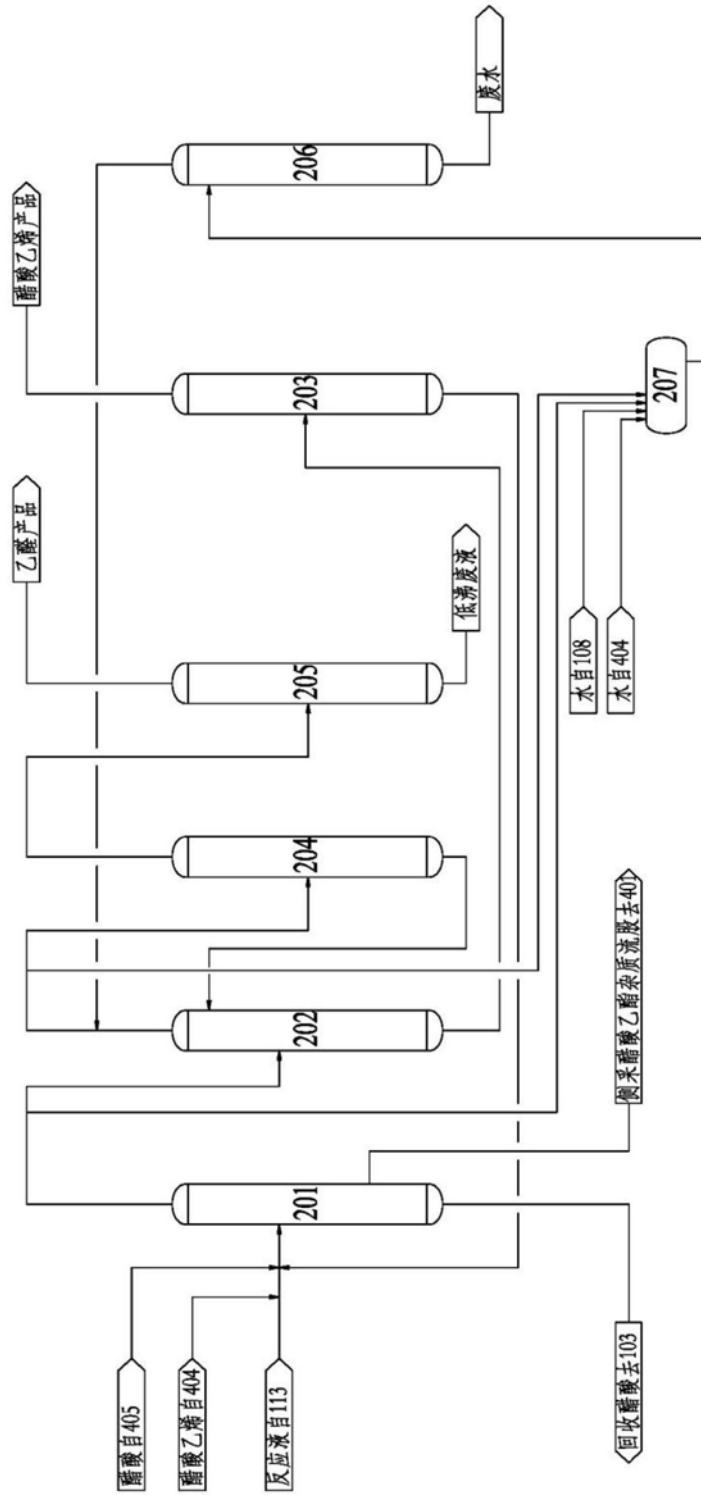


图2

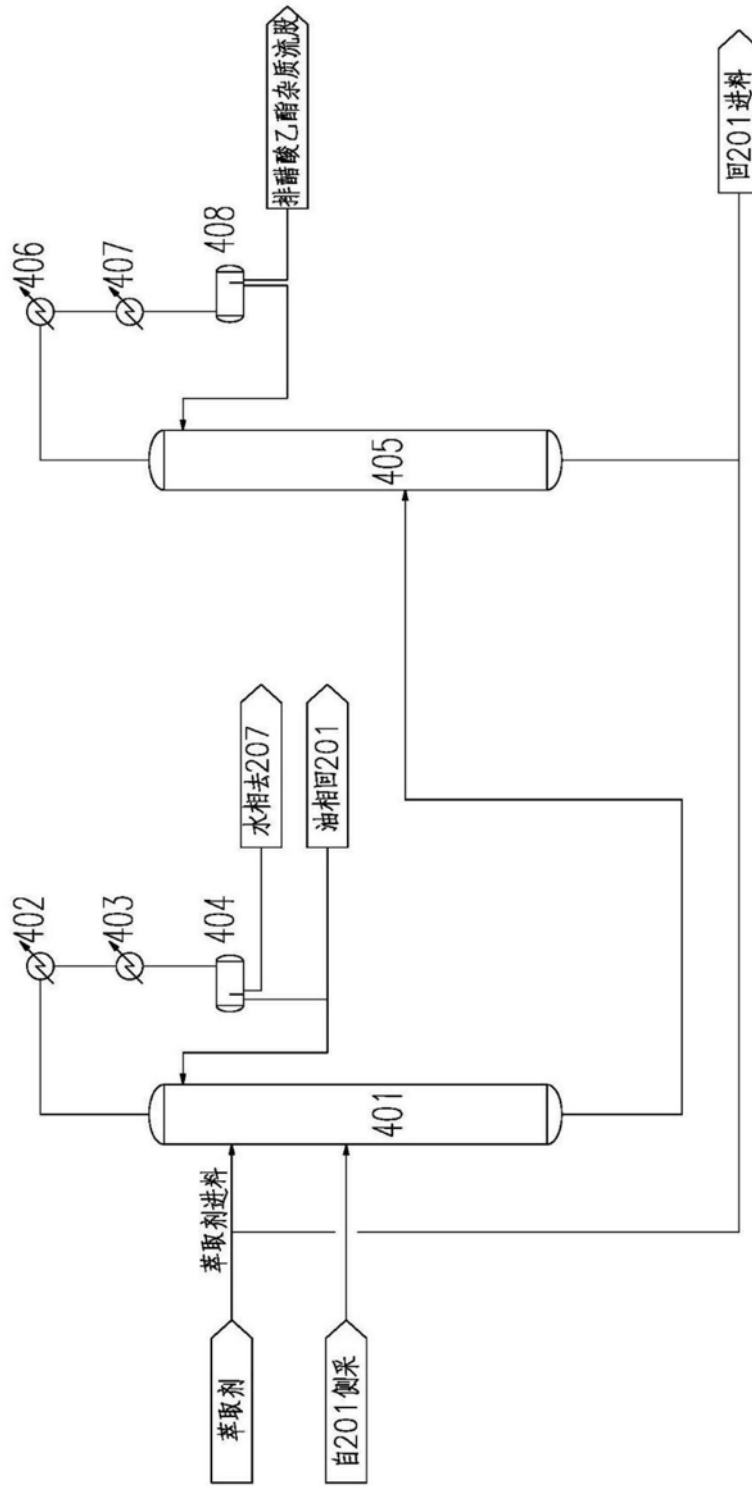


图3