



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월10일  
(11) 등록번호 10-1263221  
(24) 등록일자 2013년05월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/42 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0104339

(22) 출원일자 2005년11월02일

심사청구일자 2010년11월02일

(65) 공개번호 10-2006-0052413

(43) 공개일자 2006년05월19일

(30) 우선권주장

10 2004 053 184.6 2004년11월04일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

US06420595 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

셀라네제 셰미칼스 오이로페 게엠베하

독일 테-61476 크론베르크 프랑크푸르트 슈트라세 111

(72) 발명자

린네 베른트

독일 65929 프랑크푸르트 브리스보이스 백 6

헤스 슈테판

독일 64521 그로쓰-게라우 암 반담 2베

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손영태, 장훈

전체 청구항 수 : 총 11 항

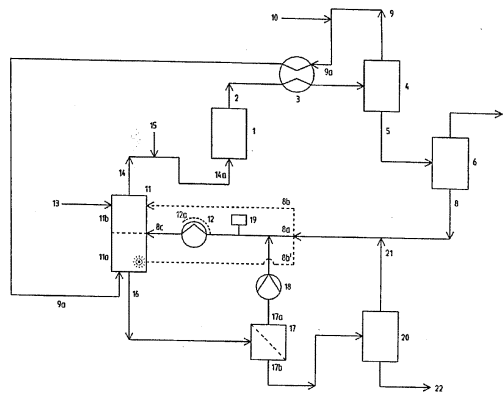
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 비닐 아세테이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 비닐 아세테이트 반응 공정에서 회수된 아세트산이 역류 스트림핑부 및 정류부를 갖는 칼럼으로 도입되고, 에틸렌-함유 기체가 칼럼의 저부를 통해 공급되는 방법으로서, 여기서 상기 칼럼의 저부로부터 나온 액체가 두 개의 하위스트림으로 분할되고, 하나의 스트림이 아세트산으로 충분히 포화되는데 필요한 최소 펌핑 순환을 유지하면서 칼럼으로 펌핑되어 반송되는 것을 특징으로 하는, 비닐 아세테이트 반응기로 공급되기 전에 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 포화시키는 방법에 관한 것이다.

대표도



(72) 발명자

슈탐 요한

독일 65929 프랑크푸르트 슈테거발트슈트라쎄 49

누머 베르톨트

독일 65933 프랑크푸르트 파브리키우스슈트라쎄 58

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

비닐 아세테이트 공정에서 회수된 아세트산을 컬럼으로 도입하고, 컬럼의 저부를 통해 공급된 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 포화시키는 방법으로서, 여기서 상기 컬럼은 역류 스트립핑부 및 정류부를 갖고, 상기 회수된 아세트산은 역류 스트립핑부 및/또는 정류부로 도입되고, 신선한 아세트산은 정류부로 도입되고, 컬럼으로부터 나온 액체는 두개의 하위스트림으로 분할되고, 하나의 하위스트림은 아세트산으로 충분히 포화되는데 필요한 최소 펌핑 순환을 유지하면서 컬럼으로 펌핑되어 반송되고, 이 하위스트림은 안전성과 관련하여 모니터링되고 컬럼으로 유입되기 전에 하나 이상의 추가의 열교환기에 병행 배치된 열교환기에서 가열되고, 다른 하위스트림은 배출됨을 특징으로 하는, 비닐 아세테이트 반응기로 공급되기 전에 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 포화시키는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 열교환기가 교대로 작동되는 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 최소 펌핑 순환량이 회수된 아세트산의 도입량의 3배 이상인 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 최소 펌핑 순환류가 역류 스트립핑부의 상부로 도입되는 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 최소 펌핑 순환류가 역류 스트립핑부의 최상부로 도입되는 방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 최소 펌핑 순환류가 컬럼으로 도입되기 전에, 회수 아세트산의 전량 또는 일부와 혼합되는 방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 신선한 아세트산이 정류부의 상부로 도입되는 방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 컬럼이 트레이 컬럼, 충전 컬럼 또는 발포 캡 트레이 컬럼으로서 설계되는 방법.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 하나 이상의 스트립핑 트레이가 역류 스트립핑부에 배치되고, 5개 이상의 정류 트레이가 정류부에 배치되는 방법.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 배출된 하위스트림 대 최소 펌핑 순환으로 재순환된 하위스트림의 중량비가 1:10 내지 20인 방법.

### 청구항 11

제1항에 있어서, 신선한 아세트산 형태의 아세트산, 회수된 아세트산 및 최소 펌핑 순환류가, 도입되는 에틸렌-함유 기체의 단위 중량에 대하여, 컬럼으로부터 배출된 에틸렌-함유 기체 혼합물이 포화점에서 10 내지 30중량%의 아세트산을 갖도록 하는 양으로 공급되는 방법.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0002] 본 발명은, 비닐 아세테이트 반응기로 공급된 반응 혼합물을 아세트산으로 포화시킴으로써, 산소 또는 산소-함유 기체의 존재하에 에틸렌 및 아세트산으로부터 기체상의 비닐 아세테이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- [0003] 아세트산은, 증압 및 증온에서 팔라듐-함유 고정층 촉매 상에서, 에틸렌 및 산소 또는 산소-함유 기체와 기체상으로 반응하여 비닐 아세테이트를 형성할 수 있음이 알려져 있다. 촉진제로서의 금과 알칼리 금속 아세테이트와 함께 팔라듐을 함유하는 지지된 촉매가 효과적인 촉매임이 밝혀졌다.
- [0004] 따라서, 미국 특허 제4,048,096호에는 지지물질을 먼저 팔라듐 염 및 금 염 혼합물을 포함하는 수성 용액으로 함침시키는, 팔라듐, 금 및 칼륨 아세테이트 함유 촉매의 제조 방법이 기재되어 있다. 여기서, 함침 용액의 체적은 지지 물질의 기공 체적에 상응한다. 함침 단계 후, 알칼리 금속 화합물, 예를 들어, 수성 나트륨 메타실리케이트 용액으로 처리하고, 이로써 금속 염이 수불용성 화합물로 전환되고 지지물질에 고정된다. 그 후, 환원제로 처리하여 팔라듐 화합물 및 금 화합물을 상응하는 금속으로 환원시킨다. 그 후, 수성 알칼리 금속 아세테이트 용액으로 함침시키고 건조시킨다. 셀 구조를 갖는 촉매가 수득된다.
- [0005] 미국 특허 제5,332,710호에 따라, 팔라듐 염 및 금 염이 함침된 지지체를 수산화나트륨 또는 수산화칼륨을 함유하는 고정 수용액에 침지시키고 30분 동안 운동 상태를 유지한다. 여기서, 고정 용액으로 완전히 피복된 지지체를 고정 용액 처리 초기부터 회전시킨다.
- [0006] 비닐 아세테이트 반응기를 빠져나온 반응 혼합물은 비닐 아세테이트, 미반응 아세트산 및 에틸렌, 소량의 미반응 산소, 및 불활성물, 예를 들어, 이산화탄소 및 질소를 포함한다. 반응 혼합물은 비닐 아세테이트 반응기의 분리 용기 하류에서 분획화되어 미반응 에틸렌 및 불활성물 부분을 포함하는 기체 분획 및 미반응 아세트산, 비닐 아세테이트 및 다른 액화가능한 반응 부산물을 포함하는 액체 생성물 분획으로 분리된다. 기체 분획은 공정으로 반송되고, 또한 재순환 기체로서 지칭된다. 비닐 아세테이트 및 휘발성 부산물, 예를 들어, 아세트알데히드, 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트는 공지된 방법, 예를 들어, 미국 특허 제3,551,299호에 기재된 방법으로 물과 공비 증류함으로써 액체 생성물 분획으로부터 분리되고, 반면 아세트산은 증류 잔여물에서 수득된다. 그 후, 비닐 아세테이트에는, 예를 들어, 미국 특허 제3,458,406호에 기재된 바와 같이 공지된 방법 자체에 의해 메틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트가 제거된다. 비닐 아세테이트의 기체상 제조 방법 및 증류에 의한 조제 (crude) 비닐 아세테이트의 후처리는 문헌[참조: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, 5th edition 1996, volume 27, pages 423 to 426]에 기재되어 있다.
- [0007] 공정을 안전하게 수행하기 위해, 재순환 기체의 발화 한계를 고수하는 것이 매우 중요하다. 발화 한계는 재순환 기체의 아세트산 함량에 따라 필수적으로 좌우되고, 아세트산으로 포화된 상태의 발화 한계는 아세트산이 없는 상태보다 높다. 따라서, 아세트산으로 충분히 포화된 재순환 기체는 비닐 아세테이트 공정의 안전한 운용에 있어 매우 중요하다.
- [0008] 재순환 기체를 아세트산으로 포화시키는 것은 신선한 아세트산 또는 반응 생성물을 후처리하여 회수한 아세트산을 사용하여 수득된다. 예를 들어, 아세트산은 비닐 아세테이트를 분리하는 증류에서 증류 잔여물로부터 회수된다.
- [0009] 그러나, 비닐 아세테이트 공정으로부터 회수된 아세트산(또한 재순환된 아세트산이라 한다)의 사용은, 아세트산 뿐만 아니라 고비점 화합물 및 중합 경향이 있는 낮은 휘발성 물질, 예를 들어, 아세톡시비닐 아세테이트가 재순환된 아세트산 중에 존재하기 때문에, 재순환 기체를 포화시키는데 어려움을 갖는다. 이들 불순물의 존재는 재순환된 아세트산이 재순환 기체의 존재하에 증발되는 포화 공정에서 증발기를 오염시키고, 또한 그곳에 존재하는 열 전달 영역을 오염시켜, 아세트산 포화 중 열 전달 효율을 감소시키는 단점을 야기한다.
- [0010] 비닐 아세테이트 반응기로 다시 공급되기 전에 고비점 반응 부산물을 순환될 재순환 아세트산으로부터 제거하는 한 방법이 DE-A 제23 59 286호에 기재되어 있다. 여기서, 에틸렌-함유 기체, 예를 들어, 재순환 기체를 먼저 증온의 아세트산 증발기에서 재순환된 아세트산과 접촉시켜 아세트산으로 포화된 기체 스트림을 형성시킨다. 그 후, 이 기체 스트림을 상단에서 도입되는, 정제될 재순환 아세트산에 역류하여 저부를 통해 역류 스트립핑 컬럼에 공급한다. 바람직한 양태에서, 정류 또는 흡수부가 컬럼의 스트립핑부 위에 위치하도록 하여, 정류 또

는 흡수부의 최상부에 상대적으로 불순물이 거의 없는 신선한 아세트산이 도입된다. 재순환된 아세트산으로부터의 고비점 반응 부산물의 소량을 함유하는, 컬럼을 빠져나온 아세트산 및 에틸렌의 기체 혼합물은 아세트산으로 포화되고, 비닐 아세테이트 반응기로 공급될 수 있다. 신선한 에틸렌은 스트립핑 단계 전 또는 후 공정에 첨가될 수 있다.

[0011] 공지된 방법에서, 장기간의 조업 후 아세트산 증발기에서 오염이 발생한다. 따라서, 아세트산 증발기를 규칙적인 간격으로 청소해야 하고, 설비의 부품들을 예비 장치로 교체해야 한다. 이러한 청소 조치가 생산 공정에 방해가 된다.

[0012] 또한, 아세트산으로 포화된 재순환 기체의 아세트산 증발기를 통한 통과는 압력 저하를 야기한다. 결국, 반응기 상류의 압력 저하를 받아들일 수 밖에 없고, 비닐 아세테이트의 수율은 반응기의 반응 압력에 상당히 의존하기 때문에 이는 비닐 아세테이트의 수율에 역효과를 미친다.

[0013] 따라서, 비닐 아세테이트 공정으로부터 회수된 아세트산을 사용하여 충분히 포화된 에틸렌-함유 기체를 비닐 아세테이트 반응기에 공급하고, 상기 언급한 단점을 갖지 않는 방법이 요구된다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

[0014] 따라서, 본 발명은 비닐 아세테이트 공정에서 회수된 아세트산을 컬럼에 도입하고, 컬럼의 저부를 통해 공급된 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 포화시키는 방법으로서, 여기서 상기 컬럼은 역류 스트립핑부 및 정류부를 갖고, 상기 회수된 아세트산은 역류 스트립핑부 및/또는 정류부로 도입되고, 신선한 아세트산은 정류부로 도입되고, 컬럼으로부터 나온 액체는 두개의 하위스트림으로 분할되고, 하나의 하위스트림은 아세트산으로 충분히 포화되는데 필요한 최소 펌핑 순환을 유지하면서 컬럼으로 펌핑되어 반송되고, 이 하위스트림은 안전성과 관련하여 모니터링되고 컬럼으로 유입되 전에 하나 이상의 추가의 열교환기에 병행 설치된 열교환기에서 가열되고, 다른 하위스트림은 배출됨을 특징으로 하는, 비닐 아세테이트 반응기로 공급되기 전에 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 포화시키는 방법을 제공한다.

### 발명의 구성 및 작용

[0015] 본 발명의 방법을 특징으로 하는 최소 펌핑 순환은 컬럼 저부로부터 흘러나오는 액체를 위한 유통관 라인, 하나의 액체 스트림은 배출되고 다른 하나의 액체 스트림은 펌프를 통해 재순환되는 두개의 액체 스트림을 형성하는 분리 장치 및 하나 이상의 추가 열교환기가 컬럼(또한 포화 컬럼을 의미한다)에 병행 설치된 열교환기를 포함한다. 통상적인 내부식성 스테인리스강이 최소 펌핑 순환에 사용된다.

[0016] 본 발명의 방법에 따라, 공급되는 에틸렌-함유 기체의 충분한 아세트산 포화를 달성하기 위해 컬럼으로 재순환되는 하위스트림의 최소 펌핑 순환이 반드시 필요하다. 안전을 위해, 공급되는 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 확실히 포화시키는 것은 후속적인 비닐 아세테이트 반응기로의 도입에 있어 매우 중요한데, 이는 비닐 아세테이트 반응기로 공급되는 이 기체 혼합물의 발화 한계가 아세트산 함량에 따라 좌우되고, 아세트산 함량이 증가하면 증가하기 때문이다. 포화 컬럼에 공급되는 에틸렌-함유 기체를 아세트산으로 확실히 포화시키기 위해서, 충분한 최소화 펌핑 순환이 필요하고 이는 안전성과 관련하여 모니터링된다.

[0017] 안전성과 관련된 모니터링은 각각 상이한 장치 기술을 기초로 하는 두 개 이상의 유량 측정용 측정 장치를 사용하여 수행된다. 안전성에 대한 모니터링은 양적 매개변수, 즉 측정 장치의 수 및 질적 매개변수, 즉 사용된 측정 방법의 원리에 의해 특징화된다. 유량 측정용 측정 원리는 당해 분야의 숙련자들에게 본래 알려져 있고, 예를 들어, 오리피스 (orifice plate) 측정법, 질량 유량 (mass throughput) 측정법, 와동 유량 (turbulent throughput) 측정법, 초음파 측정 또는 자기-유도된 유량 측정법(MID)이 있다. 최소 펌핑 순환의 유량을 모니터링하는 것이 각각 상이한 측정 원리를 갖는 두 개 이상의 측정 장치이기 때문에, 심지어 한 장치가 고장나는 경우에도 비닐 아세테이트 공정의 안전한 운용이 가능하다. 예를 들어, 한 유량 측정용 측정 장치가 초음파 방법에 따라 운용되는 경우, 다른 측정 장치는 와동 유량 측정방법에 따라 운용된다.

[0018] 필요한 최소 펌핑 순환량은 각각의 조업 구성으로부터 도출될 수 있고, 일반적으로 포화 컬럼에 도입된 회수 아세트산 양의 3배 이상, 바람직하게는 7배이다.

[0019] 열교환기는 최소 펌핑 순환에 설치되어, 포화 컬럼으로 들어가기 전에, 포화 컬럼으로 제공되는 아세트산의 충분한 증발 에너지가 제공되는 온도로 액체를 가열한다.

[0020] 포화 컬럼의 아세트산을 증발시키기 위한 충분한 열전이를 위해, 매우 많은 최소 펌핑 순환류가 사용되어야 한

다.

- [0021] 하나 이상의 추가 열교환기를 최소 펌핑 순환의 열교환기와 병행 설치한다. 열교환기를 동시에 또는 바람직하게는 교대로 작동시키고, 청소를 하기 위해 서로 분리하여 포화 공정으로부터 분리할 수 있고, 따라서 전체 비닐 아세테이트 생산 공정을 방해하지 않도록 한다.
- [0022] 본 발명의 방법은 통상의 상류 아세트산 증발기가 필요 없으며, 아세트산 증발기의 오염 문제를 피할 수 있으며, 오염 문제에 대처하는데 필요한, 조업 중단을 피할 수 있다. 본 발명에 따른 최소 펌핑 순환에 병행 설치된, 분리 교체될 수 있는 열교환기 덕택에, 포화 컬럼 중 포화 공정은 계속적으로 실시될 수 있다.
- [0023] 또한 아세트산 증발기에서 발생하는 압력 저하가 더 이상 발생하기 않기 때문에, 비닐 아세테이트 반응기에서 더 높은 압력을 유지할 수 있고, 비닐 아세테이트 형성의 선택성에 유리한 효과를 갖고, 따라서 비닐 아세테이트 설비의 수용력에 유리한 효과를 갖는다.
- [0024] 저부를 통해 포화 컬럼으로 도입되는 에틸렌은 순수하거나 다른 기체, 예를 들어, 질소로 희석될 수 있다. 그러나, 비닐 아세테이트 반응기에서 나온 반응 혼합물로부터 수득되고 비닐 아세테이트 반응기로 재순환되는 에틸렌-함유 기체 스트림을 공급하는 것이 바람직하다. 일반적으로, 회수된 에틸렌-함유 기체 스트림은 재순환 기체로서 언급된다. 재순환 기체는 에틸렌 뿐만 아니라 불활성 물질, 예를 들어, 질소 또는 이산화탄소 및 소량의 산소를 포함한다. 신선한 에틸렌은 일반적으로 포화 컬럼으로 들어가기 전 이 재순환 기체에 가해진다.
- [0025] 포화 컬럼은 역류 스트립핑부 및 정류부를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 방법의 바람직한 양태에서, 최소 펌핑 순환은 회수된 아세트산과 혼합된다. 그 후, 혼합물을 열교환기(들)로 가열하고, 컬럼 저부에서 공급되는 에틸렌-함유 기체 혼합물에 역류하는 역류 스트립핑부의 최상부에서 컬럼으로 도입되고, 이때 상기 기체 스트림에 아세트산이 로딩된다.
- [0027] 그러나, 또한 회수된 아세트산을, 최소 펌핑 순환이 역류 스트립핑부 또는 정류부로 도입되는 지점으로부터 분리되는 지점에서, 포화 컬럼으로 도입하는 것이 가능하다. 회수된 아세트산이 포화 컬럼의 역류 스트립핑부로 도입되는 경우, 회수된 아세트산을 컬럼으로 분무하는 것이 바람직하다.
- [0028] 회수된 아세트산은 일반적으로 물 약 5중량% 및 고 비점물, 예를 들어, 에틸렌 디아세테이트 1중량% 이하를 포함한다. 100중량%에 대한 잔여는 아세트산이다.
- [0029] 정류부는 포화 컬럼의 역류 스트립핑부 위에 배열되고, 상대적으로 순수한 아세트산은 이의 최상부로 공급되고, 아세트산으로 포화된 에틸렌-함유 기체에 역류하여 흐른다. 이로써, 회수된 아세트산에 존재할 수 있는 추가의 고비점 불순물이 기체 스트림으로부터 제거된다. 이는 이들 고비점 불순물이 축매-충전된 비닐 아세테이트 반응기를 통해 통과하는 것을 방지한다.
- [0030] 포화 컬럼은 일반적으로 트레이 컬럼으로서 구성된다. 개개의 트레이는 액체 및 증기 사이를 우수하게 접촉하기 위해 본래 알려진 방법으로 설계된다. 경우에 따라, 충전 컬럼 또는 기체 분배기와 함께 저부에 제공되는 일련의 단순한 용기, 예를 들어, 포종 (bubble cap)을 포화 공정을 위해 사용하는 것이 또한 가능하다.
- [0031] 하나 이상의 스트립핑 트레이, 바람직하게는 두 개 이상의 스트립핑 트레이는 포화 컬럼의 역류 스트립핑부에 설치되어야 한다. 또한, 약 5개 이상, 바람직하게는 8개 이상의 정류 트레이를 스트립핑 트레이 위의 정류부에 위치시켰을 때 특히 우수한 결과가 나온다. 이는 역류 스트립핑부의 상단으로부터 흘러나온 증기에 존재하는 고 비점물이 포화 컬럼으로 환류하여 반송되는 것을 가능하게 한다.
- [0032] 가능한 한 정류부의 상부를 통해 포화 컬럼을 나온 에틸렌 및 아세트산의 기체 혼합물과 고 비점물의 배출을 피하기 위하여, 가능한 최소량의 액체가 들어가도록, 포화 컬럼의 정류부를 구성하는 것이 특히 유리하다. 예를 들어, 매우 소량의 액체가 정류부로 들어가도록 구성되고 배치된 체 (sieve) 트레이를 사용하는 것이 유리하다.
- [0033] 포화 컬럼 저부에서 흘러나오는 액체는 분리기에서 두 개의 하위스트림으로 분할되는데, 하나의 스트림은 최소 펌핑 순환으로 재순환되는 반면, 다른 하나의 스트림은 포화 공정으로부터 배출된다. 일반적으로, 배출되는 하위스트림 대 최소 펌핑 순환으로 재순환되는 하위스트림의 중량비는 1:10 내지 20, 바람직하게는 1:13 내지 16이다. 배출되는 하위스트림은 고온의 박막 증발기를 통과할 수 있는데, 이곳에서 아세트산이 휘발성 성분으로 회수되고 비닐 아세테이트 공정의 다른 지점에서 회수된 아세트산과 배합된다. 고온의 박막 증발기에서 수득된 고 비점물 및 중합체는 상기 공정으로부터 배출된다.
- [0034] 포화 컬럼에서의 온도 및 압력은 광범위하게 다양할 수 있지만, 압력은 일반적으로 대략 비닐 아세테이트 반응



기에서와 같은 수준을 유지하고, 추가로, 기체 혼합물이 포화 컬럼 및 비닐 아세테이트 반응기의 상류에 위치한 설비의 부품들을 통과하도록 하는데 필요한 충분한 압력차를 유지한다.

- [0035] 본 발명에 따른 포화 방법에서는 별개의 아세트산 증발기가 없기 때문에, 공급되는 재순환 기체를 위한 포화 기구에서 선행기술보다 더 낮은 압력 저하가 관찰되고, 따라서 충분한 압력차를 유지하기 위해 더 적은 에너지가 필요하다.
- [0036] 이와 같이, 포화 컬럼의 아세트산의 충분한 증발을 발생시키는 최소 펌핑 순환에 존재하는 아세트산을 가열하기 위한 충분한 가열 에너지가 최소 펌핑 순환에서 병행 설치된 열교환기를 통해 도입된다. 이 방식에서, 포화 컬럼에 공급되는 에틸렌-함유 기체는 목적하는 온도에서 신선한 아세트산으로 포화되고, 정류부를 통해 공급되는 신선한 아세트산의 적어도 일부는 역류 스트림핑부를 통해 옮겨지는 기체 스트림으로 증발된다.
- [0037] 최소 펌핑 순환류 중의 액체 조성은, 고비점물의 비율이 약간 증가된 회수 아세트산의 조성에 실질적으로 상응한다. 최소 펌핑 순환 중의 열교환기의 열교환 표면의 과도한 오염 위험을 줄이기 위해, 최소 펌핑 순환류 중에 고비점물이 과도하게 높게 함유되는 것을 피한다.
- [0038] 포화 컬럼을 운영하는 하나의 바람직한 방식은, 신선한 아세트산 형태의 아세트산, 회수된 아세트산 및 최소 펌핑 순환류를, 저부를 통해 도입되는 에틸렌-함유 기체의 단위 중량에 대하여, 포화 컬럼으로부터 배출되는 에틸렌-함유 기체 혼합물이 포화점에서 10 내지 30중량%의 아세트산을 갖도록 하는 양으로 공급하는 것이다.
- [0039] 본 발명에 따른 포화 공정으로 공급되는 회수된 아세트산의 양은 대략 일정하게 유지되고, 신선한 아세트산이 적어도 충분한 정화 효과가 달성되는 양으로 포화 컬럼의 정류부에 도입된다. 그러나, 최소 펌핑 순환 및 포화 컬럼 중에 항상 일정량의 액체가 존재하도록, 그리고 비닐 아세테이트 반응기의 포화 컬럼의 최상부로부터 배출되는 아세트산이 항상 교체되도록, 포화 공정으로부터 분리기를 통해 배출되는 액체의 양이 보충된다.
- [0040] 아세트산으로 포화된 후 포화 컬럼 최상부를 빠져나온 에틸렌-함유 기체는, 비닐 아세테이트 반응기로 들어가기 전에, 설비를 조업 파라미터 내에서 완전히 로딩시키는데 필요한 산소량과 혼합된다.
- [0041] 예로서, 아래 도면이 본 발명의 도식적인 양태를 보여준다.
- [0042] 도 1에 나타난 방법에 따라, 라인(2)을 통해 비닐 아세테이트 반응기(1)를 떠난 기체 스트림은 먼저 역류 열교환기(3)에서 냉각되고 분기 용기(4)에서 액체상 및 기체상으로 분리된다. 조제 비닐 아세테이트를 함유하는 액체상은 라인(5)을 통해 정류 컬럼(6)으로 공급되고, 이곳으로부터 비닐 아세테이트는 라인(7)을 통해 최상부에서 나간 후 도 1에 나타내지 않은, 공지된 추가의 정제 방법을 통해 후처리된다. 정류 컬럼(6) 저부로부터, 고비점 불순물을 함유하는 회수된 아세트산이 라인(8)을 통해 포화 컬럼(11)으로 공급된다.
- [0043] 분리 용기(4)의 최상부로부터 나온 기체 스트림은 라인(9)을 통해 나오고, 라인(10)을 통해 도입된 신선한 에틸렌과 혼합되고, 역류 열교환기(3)에서 가열되고, 여기서 비닐 아세테이트 반응기(1)를 빠져나온 기체 혼합물이 라인(9a)을 통해 재순환될 이 기체 스트림을 가열한다. 라인(9a)을 통해 재순환될 에틸렌-함유 기체 스트림은 저부를 통해 포화 컬럼(11)으로 도입된다. 라인(8)을 통해 공급된 회수된 아세트산은 라인(17a)을 통해 공급되는 최소 펌핑 순환류와 라인(8a)을 통해 합체되고, 열교환기(12)에서 가열되고, 라인(8c)을 통해 포화 컬럼(11)의 역류 스트림핑부(11a)의 최상부로 옮겨지고, 여기서 회수된 아세트산은 상승하는 에틸렌-함유 기체 스트림에 역류하여 흐르고, 증발된다.
- [0044] 본 발명의 방법의 추가의 양태에서, 라인(8)으로부터의 회수된 아세트산의 전부 또는 일부는 라인 8b 및/또는 8b'(도면에서 점선으로 표시)을 통해 최소 펌핑 순환으로부터 분리되는 공급 점에서 포화 컬럼으로 공급될 수 있다. 본 발명의 방법의 이 양태에서, 회수된 아세트산은 일반적으로 정류부로 공급된다. 회수된 아세트산이 역류 스트림핑부(11a)에 공급되는 경우, 회수된 아세트산을 역류 스트림핑부(11a)로 분무하는 것이 바람직하다.
- [0045] 역류 스트림핑부(11a)는 정류부(11b)와 접촉하는데, 이의 최상부에서 신선한 아세트산이 라인(13)을 통해 도입되고, 이곳에서 추가로 고비점 불순물이 아세트산으로 포화된, 상승하는 에틸렌-함유 기체 스트림으로부터 정화된다. 아세트산으로 포화되고 라인(14)을 통해 배출되는 기체는 라인(15)을 통해 공급되는 산소와 혼합된 후, 라인(14a)을 통해 비닐 아세테이트 반응기로 도입된다.
- [0046] 포화 컬럼(11)의 저부로부터 나온 액체는 라인(16)을 통해 분리기(17)로 옮겨지고, 여기서 액체 하위스트림은 분리되고 펌프(18)를 사용하여 라인(17a)을 통해 라인(8a)으로 펌핑된다. 라인(8c)에서 라인(17a) 및 라인(8a)으로부터의 스트림이 혼합되고, 열교환기(12)에서 가열된 후, 역류 스트림핑부(11a)의 최상부에서 포화 컬럼

(11)로 도입된다.

- [0047] 본 발명의 또 다른 양태에서, 회수된 아세트산이 전적으로 라인 8b 및/또는 8b'을 통해 포화 컬럼(11)으로 도입되는 경우, 라인(17a)을 통해 공급되는 최소 펌핑 순환류만이 열교환기(12)를 통해 통과한 후 라인(8c)을 통해 포화 컬럼으로 공급된다.
- [0048] 안전성과 관련하여 최소 펌핑 순환을 모니터링하기 위해, 유량을 측정하기 위한, 각각 상이한 측정기기 기술에 기반한 두 개 이상의 장치(19)를 최소 펌핑 순환에 설치한다.
- [0049] 분리기(17)에서 수득된 다른 액체 스트림은 라인(17b)을 통해 배출되고, 예를 들어, 박막 증발기(20)로 공급되고, 이의 최상부에서 나온 아세트산을 포함하는 스트림(21)은 라인(8)을 통해 공급되는 회수된 아세트산과 혼합되는 반면, 고비점 잔여물은 라인(22)을 통해 공정으로부터 배출된다.
- [0050] 또한, 하나 이상의 추가 병행 열교환기 12a(점선으로 표시)가 최소 펌핑 순환에 설치된다. 열교환기는 교대로 운용하는 것이 바람직하고, 포화 공정을 방해하지 않으면서 청소를 위해 분리하여 제거할 수 있다.
- [0051] 비닐 아세테이트 반응의 안전한 운용을 위해, 아세트산으로 반응 기체를 충분히 포화시켜야 한다. 이는 안정성과 관련하여 모니터링되는 최소 펌핑 순환을 유지함으로써 달성된다.

### 발명의 효과

- [0052] 본 발명은 비닐 아세테이트 생산 공정을 방해하지 않고 오염 물질을 청소할 수 있고, 보다 안전하게 조작할 수 있는 비닐 아세테이트 제조 방법을 제공한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0001] 도 1은 본 발명의 도식적인 양태를 나타낸다.

### 도면

#### 도면1

