

(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
2014 年 4 月 17 日 (17.04.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/056301 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 67/05 (2006.01) C07C 69/15 (2006.01)
C07C 67/48 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2013/001225
- (22) 国际申请日: 2013 年 10 月 12 日 (12.10.2013)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201210385948.4 2012 年 10 月 12 日 (12.10.2012) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 张敏华 (ZHANG, Minhua); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。董秀芹 (DONG, Xiuqin); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。李永辉 (LI, Yonghui); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。刘成 (LIU, Cheng); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。马静 (MA, Jing); 中国天津市南开区卫津路 92 号天

津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。李桂明 (LI, Guiming); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。耿中峰 (GENG, Zhongfeng); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。余英哲 (YU, Yingzhe); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学石化中心, Tianjin 300072 (CN)。

(74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司 (CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道 23 号鹰君中心 22 号楼, Hong Kong (CN)。

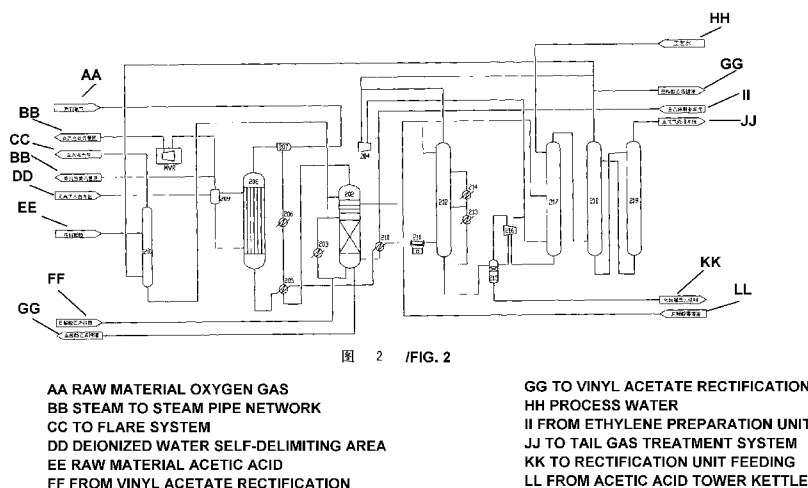
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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,

[见续页]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING VINYL ACETATE

(54) 发明名称: 生产醋酸乙烯的方法



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing vinyl acetate. Provided in the present invention is a method for producing vinyl acetate by gas phase oxidation of ethylene, comprising: an optional step of preparing ethylene, a step of synthesizing vinyl acetate, and a step of refining vinyl acetate, wherein in at least one of the step of preparing ethylene, the step of synthesizing vinyl acetate and the step of refining vinyl acetate, at least one of a steam machine recompression technique, an air cooler, a plate heat exchanger, and a double shell pass tube-and-shell heat exchanger is used.

(57) 摘要: 本发明涉及生产醋酸乙烯的方法。本发明提供一种乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法, 其包括任选的乙烯制备过程, 醋酸乙烯合成过程和醋酸乙烯精制过程, 其中在所述乙烯制备过程, 醋酸乙烯合成过程和醋酸乙烯精制过程的至少一个过程中使用以下至少之一: 蒸汽机械再压缩技术, 空气冷却器, 板式换热器, 和双壳程管壳式换热器。

WO 2014/056301 A1



RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, CG,

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

生产醋酸乙烯的方法

技术领域

5 本发明涉及生产醋酸乙烯的方法，特别地涉及一种能耗得到降低的生产醋酸乙烯的方法。

背景技术

醋酸乙烯(VAC)，也称为醋酸乙烯酯，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。

15 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。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。冷凝的醋酸和 VAC
20 混合液送精馏工序进行 VAC 的精制。

乙烯法醋酸乙烯生产装置在运行初期，反应器汽包在较长的时间内只产生低压蒸汽。由于低压蒸汽温度较低无法满足其它设备的加热需求，因此实际生产中这部分蒸汽被长期放空，直至压力达到要求。该放空时间依据反应器升温速度不同而不同，少则 3-5 个月，多则 6-8
25 个月，这造成了能量的巨大浪费。

此外，对于醋酸乙烯生产装置反应器出口的高温反应气体，一般采用管壳式换热器对该高温反应气体进行多级冷却冷凝，其中反应气体冷凝器的管方为工艺介质，壳方为冷却介质。为了防止壳方结垢，生产中是以无离子水为冷却介质。这不仅造成无离子水的大量消耗，
30 并且还需要单独的无离子水冷却系统来提供符合温度的无离子水；这导致操作复杂并且设备投资较大。

一般地，在乙烯法醋酸乙烯生产工艺中，气体分离塔第一冷却器

采用多管程管壳式换热器，无法实现全逆流操作，需要消耗大量冷却水。另外，乙烯法醋酸乙烯生产工艺的精馏段的醋酸塔凝液冷却器及粗 VAC 塔凝液冷却器都是要将塔顶物料过冷至 37℃ 后进入分相器，分离出的粗 VAC 进入后续精馏塔进一步处理；所采用的冷却器都是管壳式换热器，换热温差小，冷却水消耗量大。

随着对节约能源，提高能源利用效率的重视，开发低能耗的醋酸乙烯生产方法是非常有利的。

本发明的一个目的就在于提供一种醋酸乙烯生产方法，该方法通过对过程的集成与强化，改变与优化工艺流程，减少蒸汽及循环水的用量，大幅度降低醋酸乙烯生产的能耗。

发明内容

一般地，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。

根据本发明的一个方面，本发明涉及一种乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法，其包括任选的乙烯制备过程，醋酸乙烯合成过程和醋酸乙烯精制过程。

一般地，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中在催化剂的作用下转变为醋酸乙烯。

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。根据本发明的一个优选实施方案，本发明的方法使用 Bayer 催化剂。关于所述催化剂的详细描述，可参见《乙烯衍生物工学》，第九章，第 9.2.1 节，化学工业出版社，1995 年 7 月，其全部并入本文作为参考。

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《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。

本发明的方法使用的原料之一是乙烯。该乙烯可以是商购的乙烯，

例如来自石油化工厂或者其他来源。

作为选择，在本发明的一个实施方案中，所述乙烯可以是在本发明的方法中的乙烯生产段（即乙烯制备过程）中由乙醇制备的。例如，CN101798265A 公开了一种由生物乙醇制备醋酸乙烯的方法，其全部内
5 容并入本文作为参考。

一般地，所述乙烯生产段包括乙烯合成系统和乙烯精制系统。首先，原料乙醇被送入反应器。例如，原料乙醇自原料罐区送入乙醇罐，经乙醇预热器预热后进入乙醇蒸发罐，经过热器过热后的乙醇进入加热炉，经加热炉加热后送入反应器。例如，乙烯制备所使用的反应器
10 可以是具有三个固定床的反应器，在反应器中乙醇直接与催化剂床层接触，脱水生成乙烯，同时温度沿床层方向降低。根据一个实施方案，该反应可以为气相反应，反应温度范围为约 470℃ ~ 约 358℃，所使用的催化剂主要组分为 γ - Al_2O_3 。该反应为吸热过程，反应中所需的热量可以由过热蒸汽与反应物乙醇直接接触提供。本发明对于乙醇到乙烯
15 的转化没有特别的限制，可以使用任何合适的反应类型以及反应器，只要能够实现由乙醇得到乙烯。

反应后的反应生成物然后被冷却。例如反应生成物经与过热乙醇换热、作为乙醇蒸发罐的加热介质及与原料乙醇换热这三级耦合换热而被冷却。冷却后的反应生成物被送至乙烯冷凝器进一步冷凝。根据
20 一个优选的实施方案，该乙烯冷凝器可采用空气冷凝的方式（即使用空气冷却器）。空气冷却器出口温度为约 40 - 约 50℃，最优选约 45℃。在采用空气冷凝方式时，以空气（例如环境空气）作为冷却介质替代循环水对反应生成物进一步冷凝，从而能够节约大量循环水。空气冷却器是本领域技术人员已知的；例如可以使用本文后面详细介绍的空
25 气冷却器。

冷凝后的气液混合物在气液分离罐中进行分离以得到气相乙烯和液相废水。得到的气相乙烯然后可以进一步进行处理以得到用于制备醋酸乙烯的乙烯。对于处理气相乙烯，本发明没有任何限制，只要能够
30 得到能够用于制备醋酸乙烯的乙烯。

例如，气相乙烯送到乙烯压缩机，液相废水送到界区外的废水处理装置进行处理。经过压缩后的乙烯送至碱洗塔，除去粗乙烯中的 CO_2 。脱除 CO_2 和极性化合物的粗乙烯经分子筛干燥器干燥后送到乙烯精制

系统。干燥后的乙烯经冷却器冷却后送入脱甲烷塔，脱甲烷塔塔顶气送至气液分离罐，塔釜液为脱除轻组分杂质的乙烯，送入乙烯提纯塔。乙烯提纯塔塔顶采出乙烯产品经冷却后送至醋酸乙烯合成段。塔釜为含有重杂质的乙烯物料，可送至加热炉燃烧。

5 在本发明的生产醋酸乙烯的方法中，乙烯在醋酸乙烯反应器中只是部分转化，这导致大量未转化的乙烯需要循环使用。因此，根据一个实施方案，来自乙烯源或来自乙烯生产段的新鲜乙烯，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。根据一个实施方案，所述预热可以采用醋酸乙烯合成反应器的出口气体进行。

10 在醋酸蒸发器中，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。该混合物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。

乙烯和醋酸的混合气体从醋酸蒸发器顶部出来后，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，然后再用蒸汽进一步加热。加热后的混合气体被送入氧气混合器与氧气混合。关于该
15 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。例如在《乙烯衍生物工学》，第九章，第 590-591 页，化学工业出版社，1995 年 7 月，就公开了一种常用的氧气混合器；本发明可以采用这种氧气混合器。

20 从氧气混合器出来的混合气体被从顶部送入醋酸乙烯合成反应器。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。根据一个实施方案，所述醋酸乙烯合成反应器例如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
25 剂和 Bayer 催化剂。根据本发明的一个优选实施方案，使用 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-约 185℃，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
30 乙烯、氧气和醋酸得到醋酸乙烯即可。

在一个实施方案中，醋酸乙烯合成反应器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

生蒸汽。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只产生低压蒸汽。一般地该低压蒸汽的压力小于约 0.4MPa。根据一个有利的实施方案，对该低压蒸汽采用蒸汽机械再压缩 MVR 技术进行处理。根据一个实施方案，通过 MVR 技术产生中压蒸汽，一般地该中压蒸汽压力大于约 0.4MPa，小于约 0.8MPa。通过采用蒸汽机械再压缩 MVR 技术，避免了运行初期低压蒸汽的大量放空，有效的实现废热利用。MVR 技术是一种新型高效节能技术，其工作原理是将废热蒸汽经机械式蒸汽压缩机作用，使其温度、压力、焓值均得到提升后作为热源用于加热其它设备，从而有效回收废热蒸汽的潜热，达到节能降耗的目的。关于 MVR 技术，可以参考以下文献：戴群特，杨鲁伟，张振涛，庞卫科，蒸汽再压缩热泵系统用于固体干燥节能分析，节能技术，2011, 29(4): 353-356。

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，回收产物气体中所带出的热量，进行冷却。

之后，经第一和第二冷却器冷却的反应气体进入水冷凝器，用冷却水将其进一步冷却，使其中所含的醋酸和醋酸乙烯等组分冷凝。

根据本发明方法的一个优选实施方案，经第一和第二冷却器冷却的反应气体进入空气冷却器进行进一步冷却。根据一个实施方案，空气冷却器的冷凝液出口温度为约 70-约 110℃。空气冷却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却器。本领域技术人员知道并掌握如何选择合适的空气冷却器来满足冷却需要。例如，在一种类型的空气冷却器中，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。

由于反应后的气体中含有大量的不冷凝组分，如乙烯、氧气等等，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受到腐蚀。因此，一般地，醋酸乙
5 烯生产中要使用直接冷却设备 - 气体分离塔。

根据本发明的一个实施方案，在使用如上所述的空气冷却器冷凝后，反应气体的气液两相不经分离直接进入气体分离塔下段。根据本发明的另一个实施方案，采用水冷凝器时气液两相可以经过气液分离后分别进入气体分离塔。

10 一般地，气体分离塔分上、中、下三段。下段用冷却水冷却后的塔釜反应液循环，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。

15 具体而言，气体分离塔塔釜液经气体分离塔第一冷却器冷却后一部分进入分离塔下段，另一部分再经气体分离塔第二冷却器用低温水进一步冷却后进入气体分离塔中段，分别与上升气体逆流直接接触，使气相中的醋酸、VAC 冷凝。

根据本发明的一个有利的实施方案，所述气体分离塔第一冷却器
20 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。根据本发明的一个特别有利的实施方案，所述气体分离塔第一冷却器采用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
25 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
30 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

从气体分离塔顶部出来的气体，基本不含醋酸、醋酸乙烯等高沸点组分；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压缩后，大部分循环返回醋酸乙烯合成反应器；另外抽出一小部分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。

一般地，从气体分离塔塔釜连续采出一定量的液体作为反应液（醋酸和醋酸乙烯混合液），送往脱气槽。借助于减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压缩后，和送去脱除二氧化碳的气体合并送入水洗塔。

一般地，送入水洗塔中的气体通过水洗，将其中含有的醋酸及乙醛除去后，送入吸收塔中以热碳酸钾水溶液吸收其中的二氧化碳，从吸收塔顶部出来的气体大部分送往循环气压缩机，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。吸收塔底部的吸收液可以送至解吸塔，在减压及升温条件下使二氧化碳解吸，二氧化碳由解吸塔排出；解吸后的碳酸钾溶液，重新返回吸收塔做吸收液使用。

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的组成，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份相对挥发度的差异，通过一系列的精馏操作使其各组份得到分离。

一般地，醋酸乙烯精馏段（醋酸乙烯精制过程）包括醋酸塔、粗 VAC 塔、精 VAC 塔、脱重塔、醛酯浓缩塔、乙醛塔、脱水塔及醋酸

回收塔。

来自醋酸乙烯合成段脱气槽（例如如上所述）的反应液作为进料，送入醋酸塔。根据一个实施方案，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，其余部分分别送至气体分离塔和水洗塔用作淋洗醋酸。

在醋酸塔顶部引出蒸气，该蒸气主要组分为醋酸乙烯和水。根据一个实施方案，该蒸气经冷凝器冷凝后，送入醋酸塔分相罐进行分层。上层有机相一部分回流，一部分采出送至粗 VAC 塔，下层水相送至脱水塔。

根据一个有利的实施方案，醋酸塔的塔顶蒸气先经冷凝器冷凝，凝液再经凝液冷却器冷却后，进入醋酸塔分相罐分层。根据一个特别有利的实施方案，醋酸塔的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。不受任何理论限制，据信板式换热器或双壳程管壳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。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，可以使用前面关于气体分离塔所描述的板式换热器或双壳程管壳式换热器。

根据一个实施方案，醋酸塔的分相罐的部分有机相被送至粗 VAC 塔。该粗 VAC 塔是精馏塔，用于分离出溶解在醋酸乙烯中的水及低沸点杂质。在粗 VAC 塔塔釜取出的是不含低沸物的醋酸乙烯，并被送至精 VAC 塔。

根据一个实施方案，粗 VAC 塔塔顶蒸出水、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；下层水相送至脱水塔回收其中的 VAC。

根据一个有利的实施方案，粗 VAC 塔的所述塔顶蒸气先经冷凝器冷凝，凝液再经凝液冷却器冷却后，进入粗 VAC 塔分相罐分层。根据一个特别有利的实施方案，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。

5 粗 VAC 塔的塔釜液被送至精 VAC 塔进料。该精 VAC 塔用于除掉高沸点组分。在该精 VAC 塔的塔顶蒸出纯醋酸乙烯，冷凝后可以送入储槽。塔釜液为醋酸乙烯及高沸点组分，被送往脱重塔。

在脱重塔中，借助于精馏作用从塔顶蒸出精 VAC，部分回流，部分送至粗 VAC 塔；塔釜液为重组分杂质浓度较高的醋酸乙烯，送至废液处理系统集中处理。

10 醛酯浓缩塔的进料是粗 VAC 塔分相罐分出的有机相。在该醛酯浓缩塔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；塔釜液主要包含醋酸乙烯，送至粗 VAC 塔进行塔顶回流。在乙醛塔塔顶蒸出纯乙醛，例如浓度可达至少约 99%。在经
15 冷凝器冷凝后，得到副产物乙醛。该乙醛塔塔底为剩余轻杂质组分，送往废液处理装置进行处理。

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，将这部分物料送至脱水塔。从该脱水塔塔顶蒸出醋酸乙烯和水的恒沸物，经冷凝器冷凝
20 后，返回上述粗 VAC 塔分相罐分层。该脱水塔的塔底物料为几乎不含醋酸乙烯的水，经废水处理后排放。

根据一个特别有利的实施方案，上述醋酸塔分相罐和粗 VAC 塔分相罐下层水相分离出的水物料经预热后进入脱水塔。根据一个特别优选的实施方案，该水物料的预热采用脱水塔的塔底物料进行，其中该
25 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
30 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，减少了脱水塔再沸器新鲜蒸汽用量。

如本领域技术人员理解的那样，回收的循环醋酸中，如果含有沸点高于醋酸的杂质，它们就会在醋酸蒸发器的底部积聚。为此，需要将这部分釜液定期取出，送至醋酸回收塔。醋酸回收塔采用强制循环式再沸器，塔顶蒸出的醋酸，经冷凝后部分回流，部分返回精馏单元；塔釜为高沸点杂质、聚合物及其它固态物料，塔釜残液经泵送至高沸废液罐集中处理。

附图说明

图 1 示出了根据本发明的一个实施方案的乙烯制备段的流程示意图。

图 2 示出了根据本发明的一个实施方案的醋酸乙烯合成段的流程示意图。

图 3 示出了根据本发明的一个实施方案的醋酸乙烯精馏段的流程示意图。

具体实施方式

本发明的乙烯法醋酸乙烯生产方法主要包括乙烯制备段（任选）、醋酸乙烯合成段和醋酸乙烯精馏段。下面，将结合附图对上述各段进行描述。

1. 乙烯制备段

乙烯制备段包括乙烯合成系统和乙烯精制系统。原料乙醇自原料罐区送入乙醇罐 101，经乙醇预热器 102 预热后进入乙醇蒸发罐 103，经过热器 104 过热后的乙醇进入加热炉 105，经加热炉加热后送入反应器 106。反应生成物经多级冷却后，送至乙烯冷凝器 109 进一步冷凝。乙烯冷凝器采用空气冷凝的方式，能够节约大量循环水，冷凝后的气液混合在气液分离罐 110 中进行分离，气相乙烯去乙烯压缩机 111，液相废水送到界区外的废水处理装置进行处理。经过压缩后的乙烯送至碱洗塔 112，除去粗乙烯中的 CO_2 。脱除 CO_2 和极性化合物的粗乙烯经分子筛干燥器 113 干燥后去乙烯精制系统。

干燥后的乙烯经冷却器 114 冷却后送入脱甲烷塔 115，脱甲烷塔塔顶气送至 110，塔釜液为脱除轻组分杂质的乙烯，送入乙烯提纯塔 117。乙烯提纯塔塔顶采出乙烯产品经冷却后送至醋酸乙烯合成工段。塔釜

为含有重组分杂质的乙烯物料，送至加热炉燃烧。

2. 醋酸乙烯合成段

新鲜醋酸自界区外送至乙烯回收塔 201，与吸收塔塔顶气体逆流接触，回收其中的乙烯， N_2 等惰性气体由乙烯回收塔塔顶排出至火炬系统，塔釜液送至醋酸蒸发器 202。

新鲜乙烯在循环气体压缩机 204 出口与循环气体混合，经与高温反应气耦合换热后，进入醋酸蒸发器，醋酸蒸发器顶部加入来自乙烯回收塔的喷淋醋酸，通过再沸器 203 的加热蒸汽量调节醋酸蒸发器的塔顶温度，控制乙烯和醋酸混合气体中的醋酸含量。塔顶气体为乙烯和醋酸的混合气体。

乙烯和醋酸的混合气体从蒸发器顶部蒸出后，先经反应气第一热交换器 205 预热，而后再经循环乙烯预热器 206 用高压蒸汽加热到反应温度。该气体在氧气混合器 207 中与氧气混合后，由合成反应器 208 顶部送入醋酸乙烯合成催化剂床层进行催化反应。合成反应器为列管式固定床反应器，物料乙烯、氧气和醋酸在 $138\sim 185^\circ\text{C}$ 、 785kPa (表压) 下进行化学反应转变成醋酸乙烯。管间为加压水，依靠其在合成反应器 208 中的受热汽化和在反应器汽包 209 中的汽液分离构成热虹吸自然循环，移除反应热。对醋酸乙烯生产装置运行初期反应器汽包产生的低压蒸汽，采用蒸汽机械再压缩 MVR 技术进行增压，所产生的中压蒸汽(压力大于 0.4MPa ，小于 0.8MPa) 并入中压蒸汽管网，避免了装置运行初期蒸汽的大量放空，有效的实现废热利用。待蒸汽压力达到要求后并入相应等级的蒸汽管网。

反应后的气体除含有目的产物醋酸乙烯外，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。反应气体首先经反应气第一和第二冷却器 205、210 冷却，而后经空气冷却器 211 进一步冷凝，冷凝温度为 $70\sim 110^\circ\text{C}$ ，冷凝后气液两相不经分离直接进入气体分离塔 212。

气体分离塔分上、中、下三段。塔釜的部分反应液经分离塔第一冷却器 213 由循环水冷却后，一部分进入气体分离塔下段，与上升气体逆流接触，将其中所含醋酸冷凝下来；另一部分经分离塔第二冷却器 214 由低温水冷却后，进入气体分离塔中段与上升气体逆流接触，

将其中所含醋酸、醋酸乙烯等物质冷凝下来；塔顶加入新鲜醋酸淋洗，进一步回收其中的醋酸乙烯。塔顶的循环气体返回循环气体压缩机，釜液为醋酸和 VAC 混合液经脱气罐 215 送精馏单元进行 VAC 的精制。该第一冷却器 213 是双壳程管壳式换热器。

5 为防止氮气及副反应生成的二氧化碳等不凝气体累积后降低乙烯浓度影响反应的顺利进行，从循环气体压缩机出口循环气中抽出一部分侧流气体进行精制，除去二氧化碳和其他杂质后的气体返回系统循环使用。侧流气精制包括水洗塔 217、吸收塔 218 和解吸塔 219。

10 脱气罐中脱除的气体经回收气体压缩机 216 增压后与侧流气体混合进入水洗塔塔釜，与在中部通入的冷醋酸逆流接触，以回收其中的醋酸乙烯。水洗塔塔顶通入纯水对上升气体进行淋洗，以除去其中的残余醋酸。塔顶气送至吸收塔，釜液用于回收气体压缩机组的封液，而后与反应液混合送至精馏单元。

15 水洗塔塔顶排出的气体进入吸收塔 218 中，在加压条件下用热碳酸钾水溶液吸收其中的二氧化碳。从吸收塔顶部出来的精制气体，返回循环气体压缩机；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 201 回收其中的乙烯后排放，以平衡反应系统中的惰性气体浓度。吸收塔塔釜的吸收液送至解吸塔 219 顶，在减压及升温条件下使二氧化碳解吸。二氧化碳气体由解吸塔塔顶排出，解吸塔
20 塔釜为解吸后的碳酸钾溶液，重新返回吸收塔作吸收液使用。

3. 醋酸乙烯精馏段

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，需采用精馏技术进行分离。

25 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的组成，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份相对挥发度的差异，通过一系列的精馏操作使其各组份得到分离。

30 醋酸乙烯精馏单元主要包括醋酸塔 301、粗 VAC 塔 302、精 VAC 塔 303、脱重塔 304、醛酯浓缩塔 305、乙醛塔 306、脱水塔 307 及醋酸回收塔 308。

来自醋酸乙烯合成单元的反应液，经脱气罐 215 脱气后，送入醋

酸塔 301 进行醋酸的分离。醋酸塔塔釜采出蒸馏醋酸，大部分送至合成工段的醋酸蒸发器，其余部分分别送至气体分离塔和水洗塔用作淋洗醋酸；塔顶蒸气经冷凝器冷凝，凝液再经凝液冷却器 310 冷却后，进入醋酸塔馏出分相罐 311。醋酸塔凝液冷却器采用板式换热器，实现全逆流，增大换热温差，减少冷却水用量。上层有机相部分回流，部分采出送至粗 VAC 塔 302。下层水相送至脱水塔 307 回收其中的 VAC。

来自醋酸塔塔顶物料进入粗 VAC 塔上部进行醋酸乙烯的精制，粗 VAC 塔釜采出不含低沸物的醋酸乙烯经送至精 VAC 塔 303；塔顶蒸气经冷凝器 312 冷凝，凝液再经凝液冷却器 313 冷却后，进入粗 VAC 塔馏出分相罐 314 分层。粗 VAC 塔凝液冷却器采用板式换热器，实现全逆流，增大换热温差，减少冷却水用量。上层有机相部分回流，部分采出送至醛酯浓缩塔 305，下层水相送至脱水塔 307 回收其中的 VAC。

精 VAC 塔 303 以粗 VAC 塔塔釜液为加料，通过精馏切除高沸点组分，由塔顶蒸出高纯度醋酸乙烯产品；塔釜液送脱重塔 304。

在脱重塔 304 中，借助于精馏作用从塔顶蒸出精 VAC，部分回流，部分送至粗 VAC 塔；塔釜液为重组分杂质浓度较高的醋酸乙烯，送至废液处理系统集中处理。

醛酯浓缩塔 305 的进料是粗 VAC 塔馏出分相罐 314 分出的有机相，醛酯浓缩塔塔顶采出以乙醛为主的低沸点组分，经冷凝冷却后，部分回流，部分送乙醛塔 306；釜液送至粗 VAC 塔塔顶回流。

醛酯浓缩塔塔顶采出流股进入乙醛塔 306 上部。乙醛塔塔顶蒸出乙醛蒸汽，经过冷凝后，部分用于乙醛塔塔顶回流，部分采出副产品乙醛。塔釜为剩余的轻组分杂质，送至废液处理系统集中处理。

脱水塔 307 的进料为精馏单元各分相罐下层分出的水相，这部分物料经脱水塔进料预热器 322 预热后进入脱水塔顶部。脱水塔进料预热器采用板式换热器，增大了换热温差，提高进料温度，减少脱水塔再沸器新鲜蒸汽用量。脱水塔塔顶采出醋酸乙烯和水的恒沸物，经冷凝后，返回粗 VAC 塔馏出分相罐 314；塔底废水与进料换热后去废水处理。

醋酸蒸发器釜液送至醋酸回收塔 308。醋酸回收塔采用强制循环式再沸器，塔顶蒸出的醋酸，经冷凝后部分回流，部分返回精馏单元；塔釜为高沸点杂质、聚合物及其它固态物料，经泵送至高沸废液罐集

中处理。

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，
5 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。

权 利 要 求

1. 一种乙烯气相氧化生产醋酸乙烯的方法，其包括醋酸乙烯合成过程和醋酸乙烯精制过程，其中在所述醋酸乙烯合成过程和醋酸乙烯精制过程的至少一个过程中使用以下至少之一：蒸汽机械再压缩技术，空气冷却器，板式换热器，和双壳程管壳式换热器。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中在醋酸乙烯合成过程中，乙烯、氧气和醋酸在醋酸乙烯合成反应器中在催化剂的存在下转变为醋酸乙烯，其特征在于从该醋酸乙烯合成反应器取出的反应后的气体经第一冷却器和第二冷却器冷却，然后进入空气冷却器进行进一步冷却。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述空气冷却器的冷凝液出口温度为约 70-约 110℃。

4. 根据权利要求 2 或 3 的方法，其中使用所述空气冷却器冷凝后，反应后的气体的气液两相不经分离直接进入气体分离塔，其中该气体分离塔塔釜液经气体分离塔第一冷却器冷却后一部分进入分离塔下段，另一部分再经气体分离塔第二冷却器进一步冷却后进入气体分离塔中段，其特征在于所述气体分离塔第一冷却器是双壳程管壳式换热器或板式换热器，优选双壳程管壳式换热器。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中在醋酸乙烯合成过程中，从醋酸乙烯合成反应器取出的反应后的气体经冷却后得到的气液两相进入气体分离塔，其中该气体分离塔塔釜液经气体分离塔第一冷却器冷却后一部分进入分离塔下段，另一部分再经气体分离塔第二冷却器进一步冷却后进入气体分离塔中段，其特征在于所述气体分离塔第一冷却器是双壳程管壳式换热器或板式换热器，优选双壳程管壳式换热器。

6. 根据权利要求 1-5 任一项的方法，其中所述醋酸乙烯精制过程包括醋酸塔和粗 VAC 塔，其特征在于醋酸塔凝液冷却器和/或粗 VAC 塔凝液冷却器是板式换热器或双壳程管壳式换热器，优选板式换热器。

7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法，其中所述醋酸乙烯合成过程包括醋酸乙烯合成反应器，该醋酸乙烯合成反应器是列管式固定床反应器，其特征在于对所述列管式固定床反应器在运行初期产生的低压蒸汽采用蒸汽机械再压缩 MVR 技术进行处理。

8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法，其中还包括乙烯制备过程。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中所述乙烯制备过程包括乙烯反应器，其中来自乙烯反应器的反应生成物经多级冷却后被送至乙烯冷凝器进一步冷凝，其特征在于该乙烯冷凝器采用空气冷却器。

5 10. 根据权利要求 1-9 任一项的方法，其中所述醋酸乙烯精制过程包括醋酸塔和粗 VAC 塔，所述醋酸塔的分相罐和/或粗 VAC 塔的分相罐的下层水相经预热后进入脱水塔，该水相的预热采用脱水塔的塔底物料进行，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。

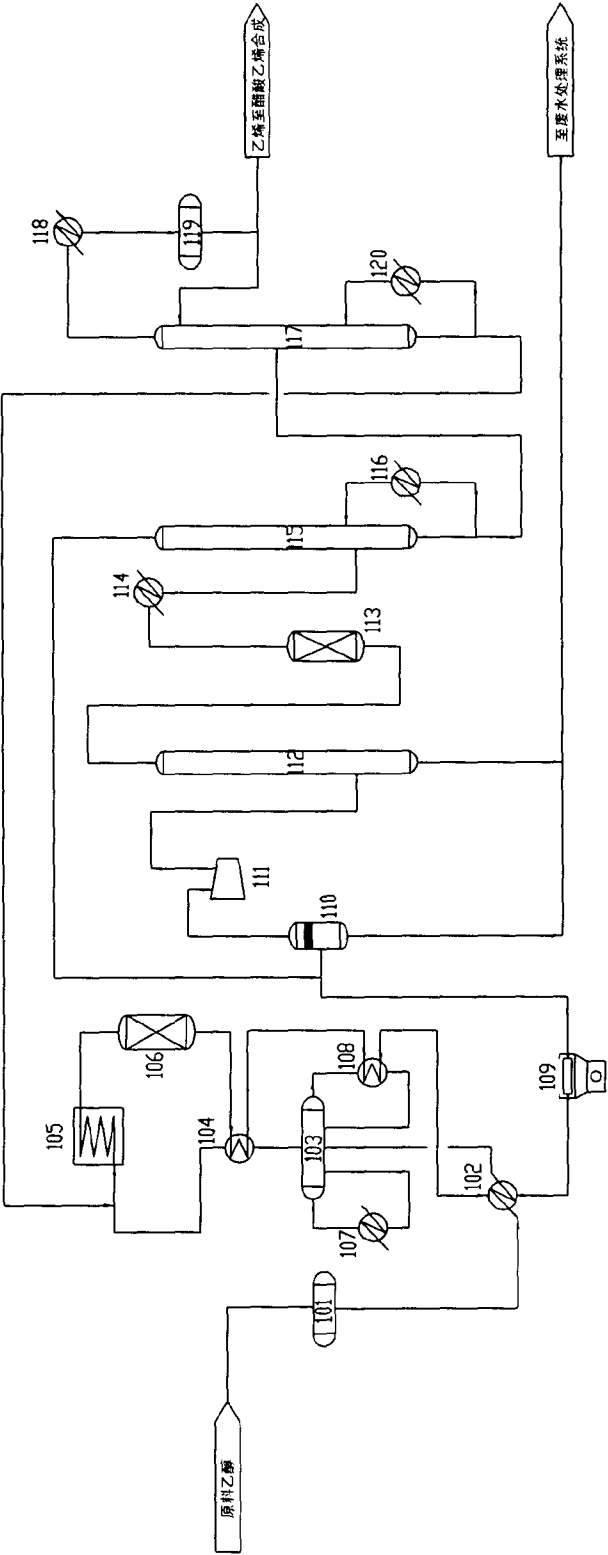


图 1

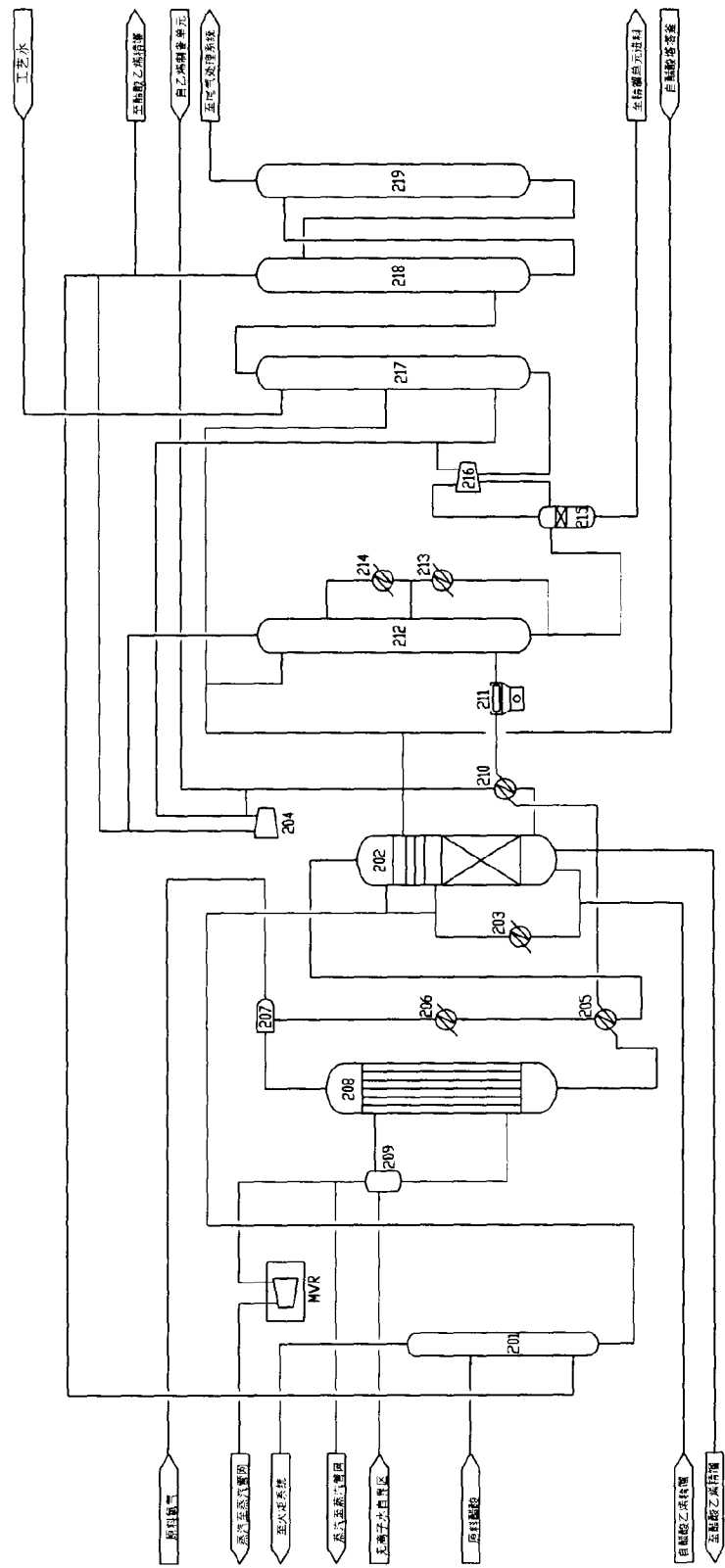


图 2

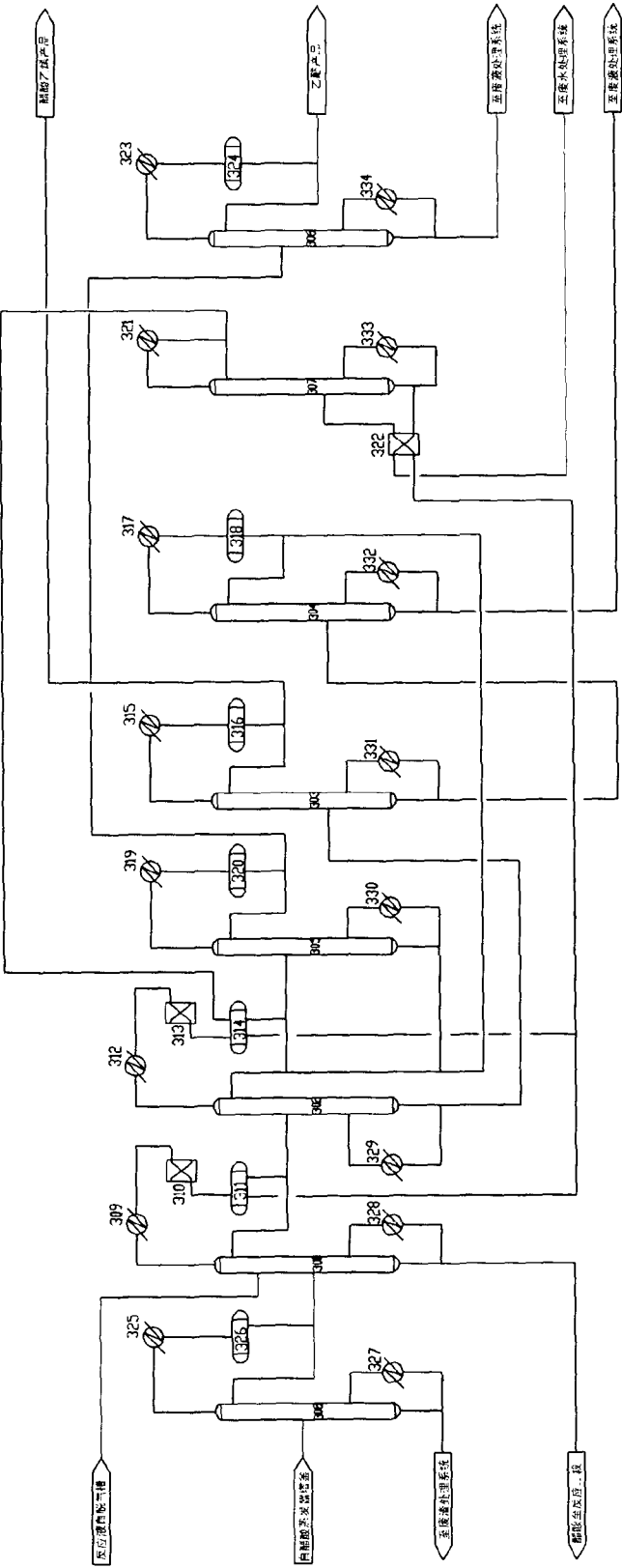


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/001225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the 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: C07C 67/-; C07C 69/-

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; CNABS; CNTXT; CNKI;
heat w exchanger?,cool????,vinyl acetate, ethenyl ethanoate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 102936198 A (UNIV TIANJIN) 20 February 2013 (20.02.2013) the whole document	1-10
X	CN 101180258 A (WACKER CHEM AG) 14 May 2008 (14.05.2008) description, page 3, line 8 to page 4, line 3	1
Y	Description, page 3, line 8 to page 4, line 3	1-6
	claim 1, description page 3, line 8 to page 4, line 3	7-10
Y	CN 101798265 A (UNIV TIANJIN) 11 August 2010 (11.08.2010) claim 1, page 3, paragraph [0021] to page 4, paragraph [0035], figures 2 and 3; claim 1, description, page 2, paragraphs [0016]-[0019], page 3, paragraph [0021] to page 4, paragraph [0035], and figures 1-3	1-6 7-10

☒ 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 06 December 2013 (06.12.2013)	Date of mailing of the international search report 16 January 2014 (16.01.2014)
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HU, Yang Telephone No. (86-10) 62085512

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2013/001225

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	LEI, Ying et al. Application of Plate Heat Exchanger in Natural Gas Purification Plant Journal of Chemical Industry & Engineering August 2010, Vol.31, No.4, Pages 49-51	1-10
A	CN 1699326 A (SINOPEC SHANGHAI PETROCHEMICAL CO LTD) 23 November 2005 (23.11.2005) the whole document	1-10
A	CN 1769259 A (CELANESE CHEM EURO GMBH) 10 May 2006 (10.05.2006) the whole document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/001225

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102936198 A	20.02.2013	None	none
CN 101180258 A	14.05.2008	DE 102005054411 A1	16.05.2007
		WO 2007057297 A1	24.05.2007
		EP 1948585 A1	30.07.2008
		US 2008234511 A1	25.09.2008
		EP 1948585 B1	18.03.2009
		DE 502006003216 G	30.04.2009
		TW 200718685 A	16.05.2007
		ES 2322509 TT3	22.06.2009
		INCHENP 200802386 E	06.03.2009
		TWI 312778 B	01.08.2009
		RU 2008123387 A	10.01.2010
		CN 101180258 B	01.12.2010
		RU 2432350 C2	27.10.2011
		US 8148570 B2	03.04.2012
CN 101798265 A	11.08.2010	None	none
CN 1699326 A	23.11.2005	CN 100364954 C	30.01.2008
CN 1769259 A	10.05.2006	US 2006094896 A1	04.05.2006
		DE 102004053184 A1	11.05.2006
		EP 1655279 A1	10.05.2006
		CA 2525174 A1	04.05.2006
		JP 2006131632 A	25.05.2006
		SG 122042 A1	26.05.2006
		BRPI 0504946 A	27.06.2006
		MXPA 05011806 A	01.05.2006
		KR 20060052413 A	19.05.2006
		US 7202377 B2	10.04.2007
		INKOL200500995A	10.08.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2013/001225

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
		CA 2525174 C	09.09.2008
		MX 269714 B	02.09.2009
		TW 200619190 A	16.06.2006
		CN 1769259 BB	07.03.2012
		HK 1086820 A1	05.10.2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2013/001225

Continuation of : CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 67/05 (2006.01) i

C07C 67/48 (2006.01) i

C07C 69/15 (2006.01) n

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

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2013/001225

A. 主题的分类

参见附加页

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: C07C 67/-; C07C 69/-;

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; CNABS; CNTXT; CNKI;

heat w exchanger?, cool????, vinyl acetate, 板式换热, 双壳程管, 换热, 天津大学, 醋酸乙烯, 乙酸乙烯

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
PX	CN 102936198 A (天津大学), 20.2 月 2013 (20.02.2013) 全文	1-10
X	CN 101180258 A(瓦克化学有限公司) 14.5 月 2008(14.05.2008) 说明书第 3 页第 8 行至第 4 页第 3 行	1
Y	说明书第 3 页第 8 行至第 4 页第 3 行	1-6
	权利要求 1, 说明书第 3 页第 8 行至第 4 页第 3 行	7-10
Y	CN 101798265 A(天津大学) 11.8 月 2010(11.08.2010), 权利要求 1, 第 3 页第[0021]段-第 4 页[0035]段, 图 2-3;	1-6
	权利要求 1, 说明书第 2 页第[0016]段-[0019]段, 第 3 页第[0021]段-第 4 页[0035]段, 图 1-3;	7-10

☒ 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

06.12 月 2013(06.12.2013)

国际检索报告邮寄日期

16.1 月 2014 (16.01.2014)

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

授权官员

胡杨

电话号码: (86-10) **62085512**

C(续). 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
Y	雷英等 板式换热器在天然气净化装置中的应用 化学工业与工程技术 8 月 2010, 第 31 卷, 第 4 期, 49-51 页	1-10
A	CN 1699326 A(中国石化上海石油化工股份有限公司) 23.11 月 2005(23.11.2005) 全文	1-10
A	CN 1769259 A(塞拉尼斯化学品欧洲有限公司) 10.5 月 2006(10.05.2006) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2013/001225

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN 102936198 A	20.02.2013	无	无
CN 101180258 A	14.05.2008	DE102005054411A1	16.05.2007
		WO2007057297A1	24.05.2007
		EP1948585A1	30.07.2008
		US2008234511A1	25.09.2008
		EP1948585B1	18.03.2009
		DE502006003216G	30.04.2009
		TW200718685A	16.05.2007
		ES2322509TT3	22.06.2009
		INCHENP200802386E	06.03.2009
		TWI312778B	01.08.2009
		RU2008123387A	10.01.2010
		CN101180258B	01.12.2010
		RU2432350C2	27.10.2011
		US8148570B2	03.04.2012
CN 101798265 A	11.08.2010	无	无
CN 1699326 A	23.11.2005	CN100364954C	30.01.2008
CN 1769259 A	10.05.2006	US2006094896A1	04.05.2006
		DE102004053184A1	11.05.2006
		EP1655279A1	10.05.2006
		CA2525174A1	04.05.2006
		JP2006131632A	25.05.2006
		SG122042A1	26.05.2006
		BRPI0504946A	27.06.2006
		MXPA05011806A	01.05.2006
		KR20060052413A	19.05.2006
		US7202377B2	10.04.2007
		INKOL200500995A	10.08.2007
		CA2525174C	09.09.2008
		MX269714B	02.09.2009
		TW200619190A	16.06.2006
		CN1769259BB	07.03.2012
		HK1086820A1	05.10.2012

续:

A. 主题的分类

C07C 67/05 (2006.01) i

C07C 67/48 (2006.01) i

C07C 69/15 (2006.01) n

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