

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 67/055

C07C 69/15 C07C 11/04

C07C 7/11

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00809741.0

[43] 公开日 2002 年 7 月 17 日

[11] 公开号 CN 1359367A

[22] 申请日 2000.6.19 [21] 申请号 00809741.0

[30] 优先权

[32] 1999.6.29 [33] US [31] 09/342,938

[86] 国际申请 PCT/US00/16823 2000.6.19

[87] 国际公布 WO01/00559 英 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.28

[71] 申请人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 P·M·科林

R·A·豪泽鲁纳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

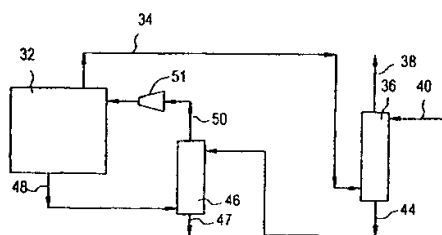
代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

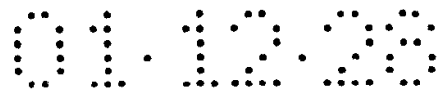
[54] 发明名称 乙烯回收系统

[57] 摘要

乙烯是用作生产乙酸乙烯酯的反应剂的常规化学品。乙烯昂贵,因此提倡将其回收和在工艺中再使用。本发明提供一种从来自气相法制备乙酸乙烯酯的反应器环路中的惰性气体净化流中回收乙烯的方法。本发明方法包括如下步骤:将含乙烯的惰性气体净化流在吸收容器中与乙酸接触;将含乙酸和乙烯的物流从吸收容器一侧卸出;通过将该物流与气体洗涤塔中的含乙烯气体的循环气体接触使物流中的乙烯与乙酸分离;和自气体洗涤塔顶部回收乙烯。本发明方法还包括将回收的乙烯再循环入反应器环路中用于进一步使用的步骤。

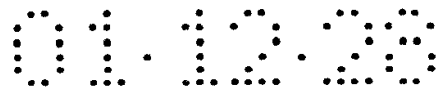


ISSN 1008-4274



权利要求书

1. 一种从来自气相法制备乙酸乙烯酯的反应器环路的惰性气体净化流中回收乙烯的方法，包括如下步骤：
将含乙烯的惰性气体净化流在吸收容器中与乙酸接触；
将含乙酸和乙烯的物流从吸收容器一部分卸出；
通过将该物流与气体洗涤塔中的含乙烯气体的循环气体流接触使物流中的乙烯与乙酸分离；和
自气体洗涤塔回收乙烯。
2. 权利要求 1 的方法，还包括将回收的乙烯再循环入反应器环路中的步骤。
3. 权利要求 1 的方法，还包括将废气物流从吸收容器另一部分卸出的步骤。
4. 一种从来自气相法制备乙酸乙烯酯的反应器环路的惰性气体净化流中回收乙烯的方法，包括如下步骤：
将含乙烯的惰性气体净化流在吸收容器中与乙酸接触；
将含乙酸和乙烯的物流从吸收容器一侧卸出；和
将该物流输送入反应器环路中的蒸发器中用于进一步使用。
5. 权利要求 4 的方法，还包括将废气物流从吸收容器另一部分卸出的步骤。
6. 权利要求 3 或 5 的方法，其中加入足够量的稀释剂以将废气流中的氧浓度降至不可燃水平。



说明书

乙烯回收系统

发明领域

本发明涉及从来自气相生产工艺、特别是乙酸乙烯酯气相生产工艺的惰性气体净化流中回收乙烯的系统。

相关技术

尽管本发明通过乙酸乙烯酯气相生产工艺解释，但是本发明方法可用于已有的任何乙烯回收环路工艺。例如，环氧乙烷/乙二醇生产工艺或丙烯酸酯生产工艺。

乙烯是用于制备多种其它化学品的多种化学方法中的常规化学品。乙烯在气相法生产乙酸乙烯酯中是特别重要的反应试剂。由于乙烯昂贵，因此由气相法生产乙酸乙烯酯的厂家发现乙烯回收和再循环使用是一个重要的节约成本的措施。

在气相乙酸乙烯酯工艺中，将惰性气体，特别是氮气和氩气从乙酸乙烯酯反应器环路中放空。将这些气体与原料氧气一起通入并进入整个装置的密封净化流中。由于乙烯包含于净化流中，因此这种惰性气体净化会导致由气体、原料等中的不纯物控制的约1%至约4%（按方法中使用的总乙烯计）的效率降低。在某些工厂中，将此惰性气体净化流简单地在火炬或一些其它设备中烧掉以回收能量。在这些情况下，厂家只是认可损失，而不是试图回收乙烯。

在其它工厂中，厂家试图回收乙烯。一种已知的回收乙烯方式是：将乙烯在系统压力下吸收入乙酸乙烯酯中，然后将吸收剂残余物减压，由此回收吸收的乙烯。通常，这需要其中将压力快速且大幅度降低的闪蒸罐，由此自乙酸乙烯酯中分离乙烯。然而，一旦乙烯从乙酸乙烯酯中分离后，必须通过使用压缩机对其再次加压，以回收乙烯并将其强制送回反应环路中。

该方法需要使用某种装置，即闪蒸罐和压缩机，因此需要额外的装置和能量成本。因此，按低装置和能量费用方式回收乙烯的方法仍然令人感兴趣。

本发明概述

本发明的方法消除了回收乙酸乙烯酯工艺中的为吸收乙烯所需的减压步骤和其后的再次加压步骤。在本发明方法中，将惰性气体净化流中的乙烯在系统压力下吸收入乙酸中，将该吸收剂残余物在蒸发器或再循环气体洗涤器处送回乙酸乙烯酯反应器环路中。按照这种方式，闪蒸罐和压缩机都不需要。

根据本发明一方面，提供一种从来自气相法制备乙酸乙烯酯的反应器环路的惰性气体净化流中回收乙烯的方法。本发明方法包括如下步骤：将含乙烯的惰性气体净化流在吸收塔中与乙酸接触；将含乙酸和乙烯的物流从吸收容器（absorption vessel）中卸出；通过将该物流与气体洗涤塔中的乙烯接触使物流中的乙烯与乙酸分离；和自气体洗涤塔的顶部回收乙烯。该方法还包括将回收的乙烯再循环入反应器环路中进一步使用的步骤。

本发明的另一方法包括如下步骤：将含乙烯的惰性气体净化流在吸收容器中与乙酸接触；将含乙酸和乙烯的物流从吸收容器中卸出；和将该物流输送入反应器环路中的蒸发器中用于进一步使用。

附图的简要描述

图 1 为表示从惰性气体净化流中回收乙烯的已知方法示意图。

图 2 为表示从惰性气体净化流中回收乙烯的本发明方法实施方案示意图。

具体实施方案的描述

参考图 1 的现有技术的乙烯回收方法，乙酸乙烯酯反应器环路 2，包括其中实际制备乙酸乙烯酯的乙酸乙烯酯工艺方面，包括蒸发器和

反应器(未给出)。通常,生产乙酸乙烯酯的气相法在系统压力 100-175 psig 下操作。惰性气体净化流 4 自乙酸乙烯酯反应器环路 2 放空。惰性气体净化流 4 含多种气体,主要为乙烯、甲烷、氧气、氮气和氩气。惰性气体净化流 4 处于系统压力下。

将惰性气体净化流 4 通入吸收塔 6 中,在该塔中将来自惰性气体净化流 4 的乙烯与在接近顶部进入的来自物流 8 的乙酸乙烯酯一起洗涤。吸收塔 6 可具有淋盘或填充物。吸收塔 6 在至多系统压力下操作。尽管作为吸收塔讨论,但柱子 6 也可为具有或无内部机构的简单容器。

将包括来自吸收塔 6 的残余物的物流 10 自吸收塔 6 底部卸出,该物流主要含有乙酸乙烯酯和其中选择性吸收的乙烯。废气的物流 12 从吸收塔 6 顶部卸出,它主要包含废气,即甲烷、氮气、氧气和氩气,但也会含有一些乙烯。可将废气物流 12 烧掉或进一步处理。

将仍处于系统压力下的物流 10 输送入压力明显低于系统压力的闪蒸罐 14 中。例如,闪蒸罐 14 中的压力可为约 5 psig 或更低。当进入闪蒸罐 14 中的物流 10 的压力降低时,乙酸乙烯酯与乙烯分离。

将含有乙酸乙烯酯的物流 8 自闪蒸罐 14 的一部分卸出,并通过循环泵 16 输送回吸收塔 6 中。物流 18 自闪蒸罐 14 的另一部分在约大气压或更低下卸出并且其主要含乙烯。将物流 18 输送至压缩机 20 中,在该压缩机中,将物流中的乙烯再次加压至系统压力,并送回乙酸乙烯酯反应器环路 2 中。

循环气体涤气器环路 22 为乙酸乙烯酯工艺的一部分,用于除去来自反应器流出气体流 24 中的少量乙酸乙烯酯和乙酸。当物流 24 到达循环气体涤气器 26 时,它含有气体,即乙烯、氧气、氮气和氩气,和一些夹带液体,即乙酸和乙酸乙烯酯。将物流 24 通入涤气器 26 中,物流 24 在涤气器 26 中与乙酸流 28 接触,由此回收夹带的液体:乙酸和乙酸乙烯酯。气体洗涤塔 26 可具有淋盘或填充物。将来自物流 24 的气体自气体洗涤塔 26 顶部卸出,并通过管线 30 用循环压缩机 31a 送回乙酸乙烯酯反应器环路 2 中。来自涤气器 26 的残余物流 27 称为

粗乙酸乙烯酯，它主要由乙酸、乙酸乙烯酯、水和痕量其它组分组成。将该粗乙酸乙烯酯送到纯化系统（未给出）中以生产规定等级的用于销售的乙酸乙烯酯。图 1 中示意的环路 2 包括反应器、二氧化碳除去系统、并包括管线 24。

图 1 中说明的乙烯回收方法需要使用某种装置，即闪蒸罐 14 和压缩机 20，这样需要与该方法相关的额外的装置和能量成本。换言之，当将乙烯/乙酸乙烯酯物流 10 在闪蒸罐 14 中降压，如此从乙酸乙烯酯中分离乙烯时，在乙烯回到乙酸乙烯酯反应器环路 2 之前，必须将其通过压缩机 20 再次加压。事实上必须将乙烯自约大气压或稍高于系统压力再次加压。

使用本发明方法，为操作该方法既不需要闪蒸罐也不需要压缩机。因此，本发明方法明显节约了装置和能量成本。

现在参考图 2 的本发明方法的一个实施方案，乙酸乙烯酯反应器环路 32 包括其中生产乙酸乙烯酯的乙酸乙烯酯工艺方面，包括蒸发器和反应器（未给出）。惰性气体净化流 34 自乙酸乙烯酯反应器环路 32 放空。惰性气体净化流 34 含多种气体，但主要为乙烯、甲烷、氧气、氮气和氩气。惰性气体净化流处于系统压力下。

将惰性气体净化流 34 通入吸收容器 36 中，在该容器中将其与来自物流 40 的乙酸接触。吸收容器 36 可为塔，并可具有淋盘或填充物。此外，吸收容器 36 可为接触器、离心接触器、搅拌反应器、含有填充物的搅拌罐等。此外，吸收容器 36 可为空容器，即无内部结构但具有气体通过容器底部向上喷雾。

在吸收容器 36 中，乙烯被选择性吸收入流 40 的乙酸中，并且主要含乙酸和乙烯的物流从吸收容器 36 一侧卸入流 44 中，而废气物流 38 从吸收容器 36 另一侧卸出，该物流主要含有废气，即甲烷、氮气、氧气和氩气，但也可以含有一些乙烯。可将废气物流烧掉或输送以通过本领域熟练技术人员已知的方法进一步加工。在某些情况下，氧含量可足够高以形成可燃混合物。在这些情况下，可将甲烷或其它稀释剂加入柱子 36 或流 34 中，以将流 38 中的氧浓度降至不可燃水平。

然后将乙酸/乙烯流 44 从接近气体洗涤器 46 的顶部加入循环气体洗涤塔 46 中。气体洗涤塔 46 可具有淋盘或填充物。循环气体洗涤器 46 为乙酸乙烯酯工艺的一部分，用于从循环气体物流 48 中除去少量乙酸乙烯酯和乙酸。

流 48，当其达到气体洗涤塔 46 时，含有气体，即乙烯、甲烷、氧气、氮气和氩气，和一些夹带液体，即乙酸和乙酸乙烯酯。将流 48 通入气体洗涤塔 46 的底部，在气体洗涤塔中与来自物流 44 的乙酸和乙烯接触。将乙烯从流 44 中汽提出来，自循环气体洗涤塔 46 顶部卸出并使用压缩机 51 通过流 50 送回乙酸乙烯酯反应器环路 32 中。流出的流 47 为粗乙酸乙烯酯。

在本发明方法的另一实施方案中，可将流 44 送回反应器环路 32 的蒸发器（未给出）中，在吸收塔 36 中回收的乙烯可自该蒸发器加入反应器中（也未给出）。

考虑到用于流 40 中的乙酸，本实施方案需要某些特殊考虑。乙酸可为新鲜乙酸或回收的乙酸。在很多乙酸乙烯酯工艺中，加入循环气体洗涤塔 46 的酸为回收的乙酸。为提高用于吸收目的的酸的效率，通常将回收的酸在加入循环气体洗涤塔 46 之前冷却。

若将此冷却的酸用于本发明方法的此实施方案中并加入吸收塔 36 中，则所得残余物流 44 也将被冷却。在蒸发器中加入冷却的酸物流会增加用于操作蒸发器所需的能量费用。此外，将流 44 中的酸加入蒸发器中之前可再次加热。

也可将热的回收的酸用于吸收塔 36 中，然而会降低该塔吸收乙烯的效率。此外，热酸对塔 36 中无特种金属（special metallurgy）的应用腐蚀性会过大。

本发明方法是有利的，因为该方法采用已存在于很多乙酸乙烯酯工艺中的装置回收惰性气体净化流 34 中的乙烯。此外，实施该方法不需要加入闪蒸罐或其它减压装置，并且不需要在吸收容器 36 与乙酸乙烯酯反应器环路 32 之间加入压缩机或其它再次加压装置。此外，在乙酸乙烯酯工艺中也存在循环乙酸流 40，并且用这种乙酸流洗涤惰性气

体净化流 34，不降低其在循环气体洗涤塔 46 中洗涤气体流 48 的效率。因此，使用本发明方法的资金和能量成本明显低于图 1 中所示的现有技术中描述的乙烯回收方法的资金和能量成本。

本发明方法的另一优点是乙酸对乙烯的选择性比乙酸乙烯酯高。因此，与回收乙烯的已知方法相比，本发明方法选择性应更好，且更有效。表 1 给出乙烯、氮气和乙烯/氮气在乙酸乙烯酯中的溶解度，表 2 给出乙烯、氮气和乙烯/氮气在乙酸中的溶解度。该数据反映了在 30 ℃和各种压力（表示为磅/平方英寸的绝对压力 psia）下测量的溶解度。给出的数据单位为克/升。

表 1

气体在乙酸中的溶解度

压力	乙烯	氮气	乙烯/氮气
45	7.2	1.4	5.1
105	25.1	4.3	5.8
165	43.2	7.1	6.1

表 2

气体在乙酸中的溶解度

压力	乙烯	氮气	乙烯/氮气
45	3.7	0.2	18.5
105	10.8	0.69	15.7
185	22.4	1.18	19.0

实验条件

对于乙酸：

将约 200 ml 乙酸投入带有热源和控制器的 300 ml 高压釜中。该高压釜具有一与反应器相连的用于加气的 161.6 ml 吹气瓶 (blowcase bomb)，将一 1 升空气贮罐与吹气箱连接；将气体自空气贮罐调节入

吹气箱中，然后通入装有气体调节器的反应器中。将液体通过在约 1000 rpm 下搅拌脱气，停止搅拌并向大气中放空。然后将吹气箱加压至约 400psig 的初始压力，并关闭自原料钢瓶的阀门。在关闭搅拌器后，将反应器加压至所需测试压力并加入的气体直至不再需要更多来保持所需压力为止。当反应器中的压力稳定后，将测试气体按照这里讨论的脱气步骤放空。

对于乙酸乙烯酯

为研究在乙酸乙烯酯中的溶解度，重复乙酸的上述步骤，不同的是由于液体损失，必须将乙酸乙烯酯（因其与乙酸相比具有挥发性）再次加入。

在实验中连续净化导致一些液体损失，因此需要将液体再次加入反应器中。对于乙酸，必须向反应器中再次加入两次。对于乙酸乙烯酯，在实验期间要向反应器中再次加入 5 次。在较高压力下，必须再次填充气瓶以使液体饱和。因乙烯的压缩性，为对比数据粗略估计测试压力。

当对比这两种液体的吸收性时，在测试温度下乙酸乙烯酯比乙酸溶解多约 2.5 倍的乙烯。发现气体溶解度对于两种测试的液体在低温下更好。尽管研究的气体溶解度乙酸比乙酸乙烯酯低，但发现乙烯溶解度与甲烷或氮气溶解度的比例乙酸比乙酸乙烯酯高。

尽管本发明可具有很多改变和替换形式，但已通过附图中的实施例给出具体的实施方案并已在这里详细描述。然而，应理解，本发明不限于公开的特定形式。换言之，本发明将覆盖落入下面所附权利要求定义的本发明精神和范围内的所有改变、等同物和替换。

说明书附图

图 1

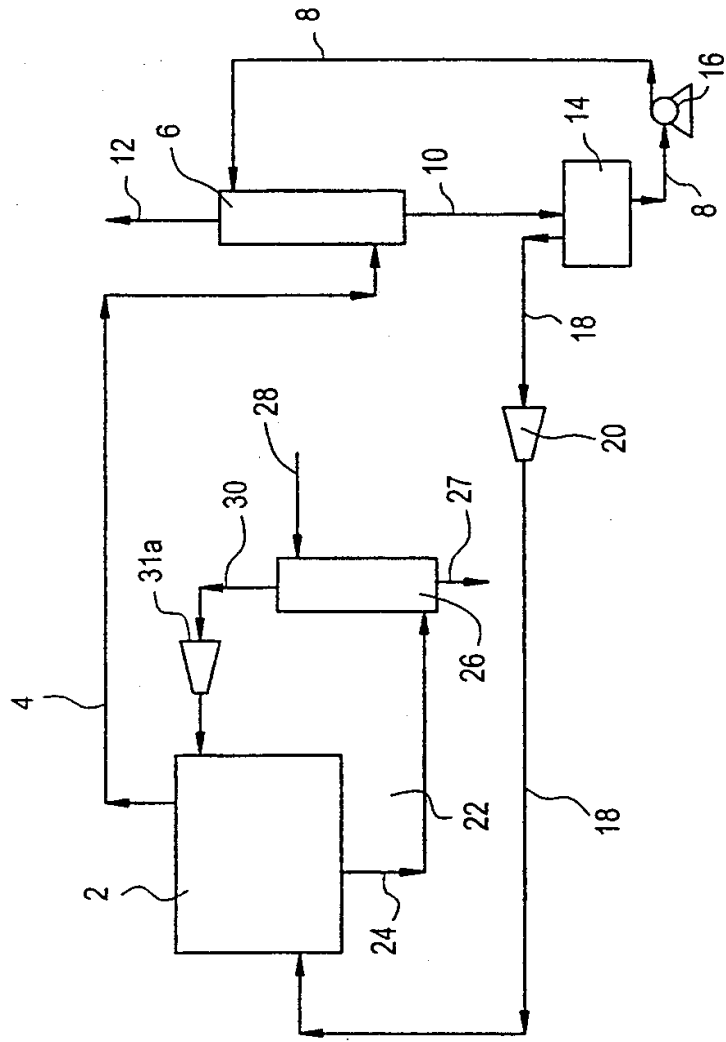


图 2

