



(21)申請案號：098134422

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 09 日

(51)Int. Cl. : **B01D3/02 (2006.01)**

(30)優先權：2008/10/09

歐洲專利局

08166267.8

(71)申請人：蜆殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：史拉帕克 馬提斯 約夫 保羅 SLAPAK, MATHIAS JOZEF PAUL (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 4349417

US 6514388B1

審查人員：洪鈴雅

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 18 頁

(54)名稱

單乙二醇之回收方法

PROCESS FOR THE RECOVERY OF MONOETHYLENE GLYCOL

(57)摘要

本發明揭示一種用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法。該方法包括以下步驟：使該觸媒排出流與包含至少 40 重量%二乙二醇之重組份流結合以提供結合流；及蒸餾該結合流以提供包含單乙二醇之第一流及包含二乙二醇之第二流。

A process for recovering monoethylene glycol from a catalyst bleed stream is disclosed. The process comprises a step of combining the catalyst bleed stream with a heavies stream comprising at least 40wt% diethylene glycol, to provide a combined stream; and distilling the combined stream to provide a first stream comprising monoethylene glycol and a second stream comprising diethylene glycol.

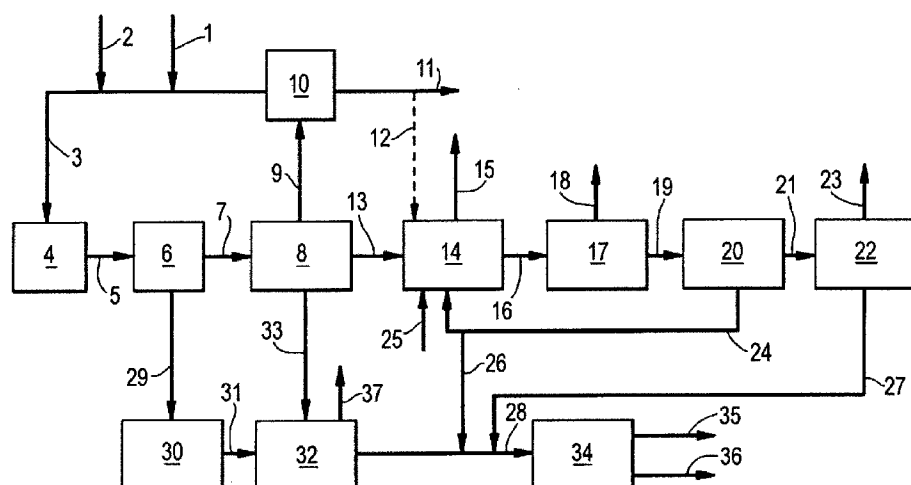


圖 1

1 . . . 氧氣

2 . . . 乙烯

3 . . . 回收氣流

4 . . . 環氧乙烷反應器

5 . . . 氣體產物流

6 . . . 淬火段

7 . . . 經淬火之氣流

8 . . . 吸收及汽提段

9 . . . 塔頂氣

10 . . . 二氧化碳去除單元

- 11 . . . 二氧化碳排出流
- 12 . . . 補充二氧化碳
- 13 . . . 環氧乙烷與水之流
- 14 . . . 羧化及水解反應器
- 15 . . . 二氧化碳排出流
- 16 . . . 反應器產物流
- 17 . . . 乙二醇脫水單元
- 18 . . . 水
- 19 . . . 經脫水之流
- 20 . . . 觸媒分離單元
- 21 . . . 產物流
- 22 . . . 乙二醇淨化單元
- 23 . . . 單乙二醇產品
- 24 . . . 觸媒再循環流
- 25 . . . 新鮮觸媒
- 26 . . . 觸媒排出流
- 27 . . . 重組份流
- 28 . . . 結合流
- 29 . . . 淬火排出流
- 30 . . . 水解單元
- 31 . . . 經水解之淬火排出流
- 32 . . . 脫水器
- 33 . . . 乙二醇排出流
- 34 . . . 蒸餾塔
- 35 . . . 單乙二醇
- 36 . . . 流

I458537

TW I458537 B

37 . . . 水

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98134422

※ 申請日： 98.10.9

※IPC 分類：B01D 3/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

單乙二醇之回收方法

PROCESS FOR THE RECOVERY OF MONOETHYLENE GLYCOL

二、中文發明摘要：

本發明揭示一種用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法。該方法包括以下步驟：使該觸媒排出流與包含至少40重量%二乙二醇之重組份流結合以提供結合流；及蒸餾該結合流以提供包含單乙二醇之第一流及包含二乙二醇之第二流。

三、英文發明摘要：

A process for recovering monoethylene glycol from a catalyst bleed stream is disclosed. The process comprises a step of combining the catalyst bleed stream with a heavies stream comprising at least 40wt% diethylene glycol, to provide a combined stream; and distilling the combined stream to provide a first stream comprising monoethylene glycol and a second stream comprising diethylene glycol.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	氧氣
2	乙烯
3	回收氣流
4	環氧乙烷反應器
5	氣體產物流
6	淬火段
7	經淬火之氣流
8	吸收及汽提段
9	塔頂氣
10	二氧化碳去除單元
11	二氧化碳排出流
12	補充二氧化碳
13	環氧乙烷與水之流
14	羧化及水解反應器
15	二氧化碳排出流
16	反應器產物流
17	乙二醇脫水單元
18	水
19	經脫水之流
20	觸媒分離單元
21	產物流

22	乙二醇淨化單元
23	單乙二醇產品
24	觸媒再循環流
25	新鮮觸媒
26	觸媒排出流
27	重組份流
28	結合流
29	淬火排出流
30	水解單元
31	經水解之淬火排出流
32	脫水器
33	乙二醇排出流
34	蒸餾塔
35	單乙二醇
36	流
37	水

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法。

【先前技術】

單乙二醇係在聚酯纖維、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑膠與樹脂之製造中用作原料。其亦併入於汽車防凍液中。

單乙二醇通常係由環氧乙烷製得，環氧乙烷相應地係由乙烯製得。乙烯與氧氣通過氧化銀觸媒，產生包含環氧乙烷、二氧化碳、乙烯、氧氣及水之產物流。將該產物流供至環氧乙烷吸收塔且藉由再循環溶劑流來吸收環氧乙烷。

將離開環氧乙烷吸收塔之該溶劑流供至一環氧乙烷汽提塔，其中以蒸氣流形式去除環氧乙烷。由環氧乙烷汽提塔獲得之環氧乙烷可加以純化以供儲存及銷售或可經進一步反應以提供單乙二醇。

在描述於US 6,080,897及US 6,187,972中之方法中，環氧乙烷係與二氧化碳發生催化反應生成碳酸伸乙酯。隨後碳酸伸乙酯水解；令碳酸伸乙酯與水反應產生乙二醇產物流。對來自水解步驟之產物流施以脫水作用，以去除水。對該經脫水之流施以蒸餾，其中從蒸餾塔之頂部去除乙二醇流且從塔之底部去除觸媒溶液。將該觸媒溶液再循環至羧化反應器。

EP 776 890揭示一種類似之方法，其中來自水解反應器

之產物流被分成乙二醇流與觸媒溶液。使該觸媒溶液再循環至環氧乙烷吸收塔。一部份觸媒溶液以觸媒排出流形式排出，以避免諸如二乙二醇之重組份之積聚。

除二乙二醇以外，觸媒排出流很可能亦包括觸媒降解產物、其他雜質及單乙二醇。吾等希望從觸媒排出流中回收單乙二醇以增加產物產率。本發明者已探尋提供一種可用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法。期望將該方法結合至單乙二醇製造方法中。

【發明內容】

因此本發明係提供一種用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法，其包括以下步驟：

- a)將該觸媒排出流、及視情況選用之其他排出流與包括至少40重量%二乙二醇之重組份流結合，以提供結合流；
- b)視情況將該結合流脫水；及
- c)將來自步驟(a)或步驟(b)之該結合流提供至一蒸餾塔，及從該蒸餾塔去除包括單乙二醇之第一流與包括二乙二醇之第二流。

藉由使該觸媒排出流與包含至少40重量%二乙二醇之「重組份」流結合及隨後對其進行蒸餾，可從該蒸餾塔之頂部回收單乙二醇作為第一流，且可從該蒸餾塔之底部濃縮重雜質、鹽類及觸媒作為第二流。最好在主要為重雜質之液體中排出(及處理)該觸媒流，而不在主要為單乙二醇之液體中排出(及處理)該觸媒流，此因單乙二醇之價值較重雜質高之故。藉由實施本發明用於在乙二醇製造廠中回

收單乙二醇之方法，本發明者咸信可提高乙二醇製造廠之單乙二醇總產率。

【實施方式】

在乙二醇製造廠中，環氧乙烷視情況選擇經由碳酸伸乙酯而反應生成單乙二醇。使用一或多種均相觸媒來催化反應步驟。從乙二醇產物流分離該一或多種均相觸媒及其經由觸媒再循環流返回至反應區。包括單乙二醇之觸媒排出流係從該觸媒再循環流而得。以觸媒再循環流之重量百分數表示，去除較佳為0.0001重量%至10重量%、更佳為0.001重量%至1重量%之觸媒再循環流作為觸媒排出流。

在本發明之一實施例中，回收單乙二醇之方法係在實質上如於US 6,080,897及US 6,187,972中所述之乙二醇製造廠中進行。該工廠包括一環氧乙烷反應器(其中乙烯與氧氣反應以提供含有環氧乙烷之產物流)、一環氧乙烷吸收塔(其中環氧乙烷經再循環的溶劑流吸收)、一環氧乙烷汽提塔(其中環氧乙烷以蒸氣流形式去除)、一羧化反應器(其中環氧乙烷在均相觸媒之存在下與二氧化碳反應生成碳酸伸乙酯)、一水解反應器(其中碳酸伸乙酯在均相觸媒之存在下與水反應提供乙二醇)及用於純化該乙二醇產物流之裝置。將用於羧化及水解之均相觸媒從該乙二醇產物流分離且再循環至羧化及水解反應器。(較佳使觸媒再循環至羧化反應器，及因此存於來自該羧化反應器、供至水解反應器之流中。)

在本發明之另一實施例中，回收單乙二醇之方法係在乙

二醇製造廠中進行，如上所述該廠包括一環氧乙烷反應器、一環氧乙烷吸收塔及一環氧乙烷汽提塔。然而，將來自該汽提塔之環氧乙烷直接供至一水解反應器，其中環氧乙烷在均相觸媒之存在下與水反應生成乙二醇。(該反應不經由碳酸伸乙酯進行)。該工廠進一步包括用於純化該乙二醇產物流之裝置。從該乙二醇產物流分離水解觸媒及其再循環至該水解反應器。此實施例不佳，因為當經由碳酸伸乙酯中間物進行反應時，通常可獲得較高之選擇性。

在本發明之又一實施例中，該方法係在乙二醇製造廠中進行，其中環氧乙烷吸收塔既可作為吸收在再循環溶劑流中之環氧乙烷之吸收塔，又可作為在一或多種均相觸媒存在下將環氧乙烷轉變為碳酸伸乙酯及/或乙二醇之反應器。該工廠包括一環氧乙烷反應器、該環氧乙烷吸收塔、視需要在其中進行額外的羧化及水解之其他反應器、及用於純化反應產物之裝置。從該乙二醇產物流分離該用於羧化及水解之觸媒且將其再循環至該環氧乙烷吸收塔。

習知促進羧化作用之均相觸媒包含諸如碘化鉀及溴化鉀之鹼金屬鹵化物、及諸如碘化三丁基甲基磷、碘化四丁基磷、碘化三苯基甲基磷、溴化三苯基-丙基磷、氯化三苯基苄基磷、溴化四乙基銨、溴化四甲基銨、溴化苄基三乙基銨、溴化四丁基銨及碘化三丁基甲基銨之鹵化有機磷或銨鹽。習知促進水解之均相觸媒包含諸如碳酸鉀、氫氧化鉀及碳酸氫鉀之鹼性鹼金屬鹽類、或諸如鉬酸鉀之鹼金屬

金屬化物。觸媒既可促進羧化又可促進水解，但最好使用不同的觸媒來促進羧化及水解。較佳均相觸媒系統包含碘化鉀與碳酸鉀之組合、及碘化鉀與鉬酸鉀之組合。

觸媒排出流與包括至少40重量%二乙二醇之重組份流結合以提供結合流。該重組份流較佳包括至少60重量%二乙二醇。該重組份流亦可包含諸如三乙二醇、金屬鹽類、觸媒降解產物、酯類及醛類之較高乙二醇類。該重組份流較佳為來自單乙二醇再循環塔之底流。在一典型的單乙二醇純化法中，將粗乙二醇流送至單乙二醇純化塔，在此處以側流形式取出成品單乙二醇並使頂流再循環。將該底流進料至一單乙二醇再循環塔，以進一步回收單乙二醇。在本發明之方法中，使該來自此再循環塔之底流受期望地與觸媒排出流結合。

較佳使整體觸媒排出流與整體重組份流結合以提供結合流，唯該觸媒排出流與重組份流之一者或兩者可經分流，使得僅有部份觸媒排出流或部份重組份流併入於該結合流中。

在本發明之一實施例中，使包括單乙二醇之其他排出流與觸媒排出流及重組份流結合以提供結合流。該其他排出流較佳為淬火排出流及/或乙二醇排出流。

淬火排出流源於乙二醇製造廠之淬火段。包括環氧乙烷之產物氣流(由乙烯與氧氣在一環氧乙烷反應器內反應製得)較佳在將其供之一環氧乙烷吸收塔之前將其提供至一淬火段。在該淬火段中，該產物氣流與經冷卻、再循環之

含水淬火流接觸，且較佳不斷地將鹼性溶液加入該再循環淬火流中。從該淬火段，較佳從再循環水溶液中取出淬火排出流。該淬火排出流通常包含水、環氧乙烷、乙二醇、鹽類及其他如酯類、酸類及醛類之雜質。在與觸媒排出流及重組份流結合之前，該淬火排出流較佳施以水解，以將在該淬火排出流中之環氧乙烷轉變為乙二醇，及較佳施以隨後之濃縮或脫水。整體經脫水之淬火排出流較佳與觸媒排出流及重組份流結合以提供結合流，唯可將一部份淬火排出流併入該結合流中。

在乙二醇製造廠中，其中環氧乙烷吸收塔僅用作吸收塔（即其並不亦用作反應器），將貧吸收劑供至該吸收塔以吸收環氧乙烷，且從該吸收塔取出包括環氧乙烷之濃吸收劑。較佳從該貧吸收劑採出滑流，以避免乙二醇在該貧吸收劑內積聚，而此被稱為乙二醇排出流。較佳將整體乙二醇排出流濃縮或脫水，使其與觸媒排出流及重組份流結合，以提供結合流，唯可將一部份乙二醇排出流併入於該結合流中。

在本發明之一實施例中，先對該結合流脫水，然後將其供至步驟(c)中之蒸餾塔。若該結合流包含顯著量之水（舉例而言大於40重量%水）及尤其若將未經脫水之淬火排出流或乙二醇流併入於結合流中，則較佳進行脫水。

將該結合流供應至一蒸餾塔。該蒸餾塔較佳為壓力在0.1 mbar至500 mbar範圍內之一真空塔。從該蒸餾塔頂部或接近頂部處去除包含單乙二醇之第一流。該第一流較佳

實質上為純單乙二醇(舉例而言至少為95重量%單乙二醇)。將該第一流較佳送至乙二醇製造廠之乙二醇純化段，舉例而言為脫水塔或單乙二醇純化塔。或者，可將該第一流送至一產品槽。從該蒸餾塔底部或接近底部處去除包含二乙二醇之第二流。除二乙二醇以外，該第二流可能亦包含較高碳乙二醇類(舉例而言三乙二醇)、觸媒降解產物及其他雜質。較佳對該第二流進行加工處理以回收二乙二醇及重乙二醇類或將其焚化。

圖1顯示本發明方法之一較佳實施例。將氧氣(1)與乙烯(2)供至再循環氣流(3)。將該再循環氣流(3)供至一環氧乙烷反應器(4)，在反應器中乙烯與氧氣反應生成環氧乙烷。將含有環氧乙烷之氣體產物流(5)供至淬火段(6)，在其中該等氣體經冷卻及藉由使該氣流與再循環水流接觸而去除雜質。將經淬火之氣流(7)從該淬火段供至環氧乙烷吸收及汽提段(8)，其中水性吸收劑吸收環氧乙烷及隨後環氧乙烷以蒸氣流形式去除。將來自環氧乙烷吸收之塔頂氣(9)供至一二氧化碳去除單元(10)。以二氧化碳排出流(11)去除二氧化碳及視需要以補充二氧化碳(12)形式供應給羧化反應。使未在二氧化碳去除段(10)去除之塔頂氣再循環至環氧乙烷反應器(4)，作為再循環氣流(3)。

環氧乙烷與水之流(13)從汽提段取出及進料至羧化及水解反應器(14)。視需要將補充二氧化碳(12)供至羧化反應器。在該羧化反應器內，環氧乙烷與二氧化碳在均相羧化觸媒之存在下反應提供碳酸伸乙酯。在該水解反應器內，

碳酸仲乙酯(及亦可為環氧乙烷)與水在均相水解觸媒之存在下反應，提供單乙二醇。從該等反應器(14)去除二氧化碳排出流(15)。將含有單乙二醇之反應器產物流(16)供至乙二醇脫水單元(17)。從該脫水單元中去除水(18)。將主要由乙二醇及均相觸媒組成之經脫水之流(19)供至觸媒分離單元(20)。將主要由乙二醇組成之產物流(21)供至乙二醇純化單元(22)。從該乙二醇純化單元(22)取出單乙二醇產品(23)。

觸媒再循環流(24)係自該觸媒分離單元(20)取出且供至羧化反應器。亦可將新鮮觸媒(25)供至羧化反應器。從該觸媒再循環流(24)取出觸媒排出流(26)。從該乙二醇純化單元(22)取出主要由二乙二醇組成之重組份流(27)。

淬火排出流(29)從該淬火單元(6)取出且供至水解單元(30)，其中在淬火排出流中之環氧乙烷被轉變為乙二醇。將經水解之淬火排出流(31)供至一脫水器(32)，在該脫水器中去除水(37)。從吸收及汽提單元(8)，具體言之係從供至環氧乙烷吸收塔之貧吸收劑中取出乙二醇排出流(33)。亦將該乙二醇排出流(33)供至該脫水器(32)。將來自該脫水器(32)之流與該觸媒排出流(26)及該重組份流(27)結合，以形成結合流(28)。

將該結合流(27)供至一蒸餾塔(34)。從該塔頂去除單乙二醇(35)。從該塔底去除包含二乙二醇、鹽類、雜質及觸媒降解產物之流(36)。

圖2顯示本發明的方法之另一較佳實施例。大多數特徵

與圖1所示者相似。然而，從淬火段將該經淬火之氣流(7)供至環氧乙烷吸收及反應單元(8a)，其中水性吸收劑吸收環氧乙烷，且其在羧化觸媒及水解觸媒之存在下反應生成碳酸伸乙酯及環氧乙烷。將包含環氧乙烷、碳酸伸乙酯及乙二醇之流(13a)供至羧化及水解加工反應器(14a)，其中環氧乙烷進一步反應成碳酸伸乙酯，且碳酸伸乙酯成為乙二醇。視需要將補充二氧化碳(12a)供至該環氧乙烷吸收及反應單元(8a)。從該加工反應器(14a)去除二氧化碳排出流(15a)。從觸媒分離單元(20)將該觸媒再循環流(24a)供至該環氧乙烷吸收及反應單元(8a)。亦將新鮮觸媒(25a)供至該環氧乙烷吸收及反應單元。

視需要可使二氧化碳(38)從該加工反應器(14a)再循環至該環氧乙烷吸收及反應單元(8a)。使吸收劑(39)從該加工反應器再循環至該環氧乙烷吸收及反應單元(8a)。

由於在此實施例中無乙二醇排出流，故該結合流(28)係由觸媒排出流(26)、重組份流(27)及已經水解及脫水之淬火排出流組成。

【圖式簡單說明】

圖1為顯示根據本發明一實施例之方法之示意圖；及圖2為顯示根據本發明另一實施例之方法之示意圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|------|
| 1 | 氧氣 |
| 2 | 乙烯 |
| 3 | 回收氣流 |

4	環氧乙烷反應器
5	氣體產物流
6	淬火段
7	經淬火之氣流
8	吸收及汽提段
9	塔頂氣
10	二氧化碳去除單元
11	二氧化碳排出流
12	補充二氧化碳
13	環氧乙烷與水之流
14	羧化及水解反應器
15	二氧化碳排出流
16	反應器產物流
17	乙二醇脫水單元
18	水
19	經脫水之流
20	觸媒分離單元
21	產物流
22	乙二醇純化單元
23	單乙二醇產品
24	觸媒再循環流
25	新鮮觸媒
26	觸媒排出流
27	重組份流

28	結 合 流
29	淬 火 排 出 流
30	水 解 單 元
31	經 水 解 之 淬 火 排 出 流
32	脫 水 器
33	乙 二 醇 排 出 流
34	蒸 餾 塔
35	單 乙 二 醇
36	流
37	水
38	二 氧 化 碳
39	吸 收 劑
8a	吸 收 及 反 應 單 元
12a	補 充 二 氧 化 碳
13a	流
14a	加 工 反 應 器
15a	二 氧 化 碳 排 出 流
24a	觸 媒 再 循 環 流
25a	新 鮮 觸 媒

七、申請專利範圍：

1. 一種用於從觸媒排出流中回收單乙二醇之方法，其包括以下步驟：
 - a) 使該觸媒排出流、及視需要選用的其他排出流與包含至少40重量%二乙二醇之重組份流結合，以提供一結合流；
 - b) 視情況將該結合流脫水；及
 - c) 將來自步驟(a)或步驟(b)之結合流提供至一蒸餾塔，且從該蒸餾塔去除包含單乙二醇之第一流及包含二乙二醇之第二流。
2. 如請求項1之方法，其中該觸媒排出流及至少一個其他排出流與該重組份流結合，且該至少一個其他排出流為淬火排出流及/或乙二醇排出流。
3. 如請求項1或2之方法，其中該蒸餾塔為一壓力在0.1 mbar至500 mbar範圍內之真空塔。
4. 如請求項1或2之方法，其中該第一流為以該第一流之重量計至少95重量%單乙二醇。
5. 一種用於製造單乙二醇之方法，其中環氧乙烷於反應區中，在一或多種均相觸媒存在下，視需要經由碳酸仲乙酯，進行反應生成單乙二醇；其中將該一或多種均相觸媒從乙二醇產物流中分離出且經由觸媒再循環流返回至該反應區；其中從該觸媒再循環流中採出包含單乙二醇之觸媒排出流；且其中藉由如請求項1或2之方法從該觸媒排出流中回收單乙二醇。

6. 如請求項5之用於製造單乙二醇之方法，其中該單乙二醇係在一單乙二醇回收塔內純化，且其中重組份流為來自單乙二醇回收塔之底流。
7. 如請求項5之用於製造單乙二醇之方法，其中將包含環氧乙烷之產物流供至淬火段，該環氧乙烷係由乙烯與氧氣在環氧乙烷反應器內之反應製得，然後將其供至環氧乙烷吸收塔；其中從該淬火段取出淬火排出流並施以水解，得到經水解之淬火排出流；且其中該經水解之淬火排出流視情況經濃縮或脫水，且與該觸媒排出流及該重組份流結合。
8. 如請求項5之用於製造單乙二醇之方法，其中將貧吸收劑供至環氧乙烷吸收塔；其中從該貧吸收劑中取出乙二醇排出流；及其中該乙二醇排出流視情況經濃縮或脫水，且使其與該觸媒排出流及該重組份流結合。

八、圖式：

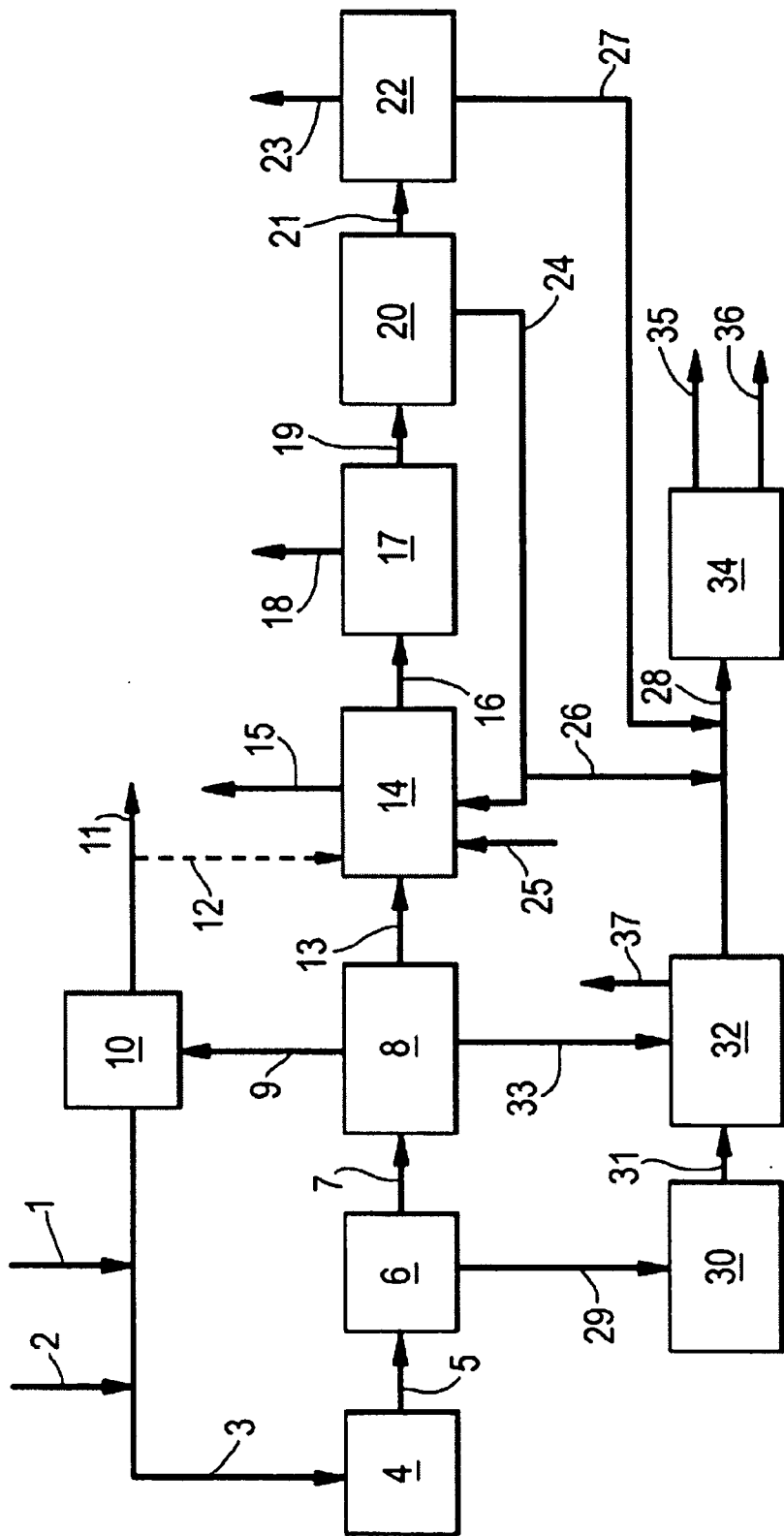


圖 1

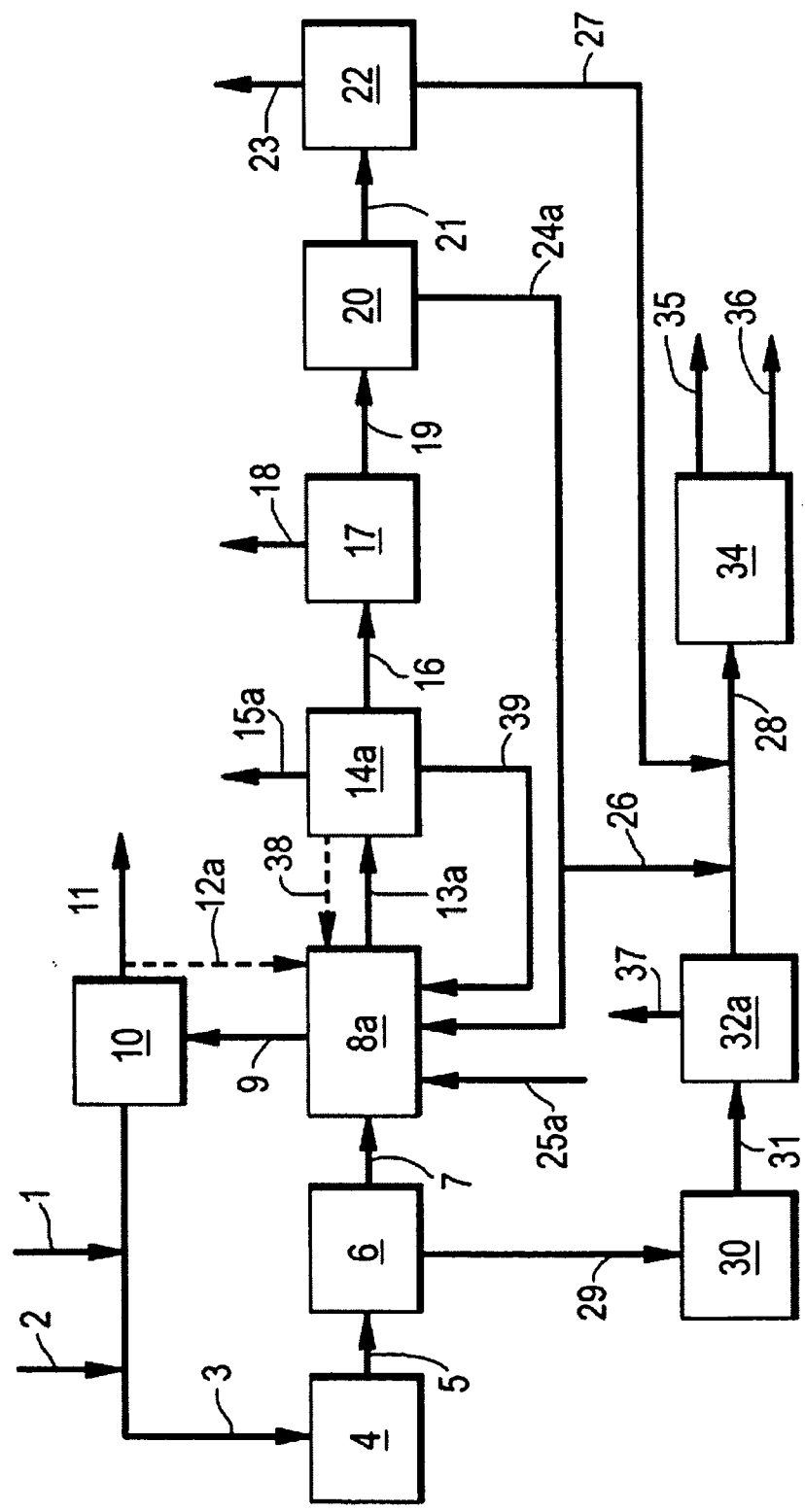


圖 2