

發明專利說明書

(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：95128412

※申請日期：95.8.03

※IPC 分類：C07C 69/54, 69/15

一、發明名稱：(中文/英文)

從乙烯與乙酸和氧在跨越觸媒的氣相內反應所形成氣體混合物分離乙酸乙烯酯之方法

PROCESS FOR ISOLATING VINYL ACETATE

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商·西蘭尼斯化學歐洲公司

CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 巴特斯 / BALTES

2. 沙麥特 / SZAMEITAT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國克朗伯市法蘭克福特街 111 號

Frankfurter Strasse 111, 61476 Kronberg/Ts, Federal Republic of Germany

國籍：(中文/英文) 德國 / DE

三、發明人：(共8人)

姓名：(中文/英文)

1. 史坦 / STAMM, JOHANN

2. 萊恩 / RINNE, BERND

3. 赫斯 / HESS, STEFAN

4. 薩許 / SACHS, HANS-JOCHEN

5. 塞爾 / SEHR, MICHAEL

6. 貝爾 / BAYER, MICHAEL J.

7. 納柏爾 / NUBER, BERTHOLD

8. 華格納 / WAGNER, MARTIN

國籍：(中文/英文) 德國 / DE

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☐ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國 DE；2005/08/05；10 2005 036 930.8

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於從乙烯與乙酸和氧在跨越觸媒的氣相內反應所形成氣體混合物分離乙酸乙烯酯之方法，觸媒包括鈀或鈀化合物，循環氣體淨洗器內所得乙酸溶液，再循環至第一蒸餾塔。

【先前技術】

已知由乙烯與乙酸和氧或含氧氣體，在跨越固定床觸媒的氣相內反應，可製造乙酸乙烯酯。反應一般是在 1 至 2.5 MPa 壓力和 100 至 250°C 溫度進行。適當觸媒包括貴金屬組份和活化劑組份，貴金屬組份包括鈀和 / 或其化合物；此外亦可有金或其化合物存在。活化劑組份包括第一主群和 / 或第二主群之元素化合物，和 / 或鎘。此等活性組份施加於微細型載體，一般使用氧化矽或氧化鋁為載體材料。

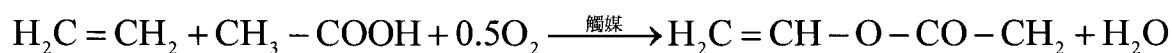
一般而言，觸媒之鈀含量為 0.5 至 5% 重量。

若使用金或其化合物之一，則添加比例為 0.01 至 4% 重量。

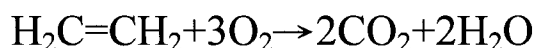
個別活化劑同樣一般添加比例為 0.01 至 4% 重量。以所示三種百分比而言，組份之金屬部份係基於承載觸媒之總質量。以如下觸媒為佳：鈀 / 鹼金屬元素 / 鎘和鈀 / 金 / 鹼金屬元素，鈀和金在成品觸媒內可以金屬或化合物存在，鹼金屬元素以鉀為佳。鉀以羧酸鹽形式使用，以乙酸鹽為佳。

特佳之觸媒為乙酸鈀 / 乙酸鉀 / 乙酸鎘，以及乙酸鈀 / 乙醯金酸鉕 / 乙酸鉀。

在多階段催化法中，形成等莫耳量的乙酸乙烯酯和水，如下列總體方程式所示：



乙烯的全部氧化完全不可避免，形成 CO_2 和水：



每莫耳乙酸乙烯酯可得 1 莫耳以上的水；一般而言，水重量為乙酸乙烯酯形成重量之約四分之一。

除 CO_2 外，形成少量其他副產品，包含乙酸乙酯，其比例為所形成乙酸乙烯酯之大約 1000-2000 ppm 重量。

只有不超過 250 ppm 的少量乙酸乙酯，容許存在於純乙酸乙烯酯內。除去乙酸乙烯酯需大量能量，先前技術之各種方法都針對在乙酸乙烯酯精製中，除去乙酸乙酯和其他副產品時，減少耗能量。

反應用之混合物含有乙烯計量上所需量之多倍。因此，乙烯轉化率較低（約 10%），而未反應乙烯必須再循環至反應區。乙酸乙烯酯通常是在多階段過程中，從氣態反應生成物之混合物分離。

在 DE-A1-3422575 號所述製程中，離開乙酸乙烯酯反應器的熱氣體混合物，基本上包含乙烯、乙酸、乙酸乙烯酯、水、二氧化碳、氧和惰性氣體，例如氮和氫，並含有乙酸乙酯，引進入第一蒸餾塔，其操作不需額外加熱，稱為預脫水塔。離開此塔頂的氣體混合物，先在熱交換器內與預脫水塔的回流接觸，使氣體混合物冷卻，而回流相對應加熱。氣體混合物隨即從熱交換器前進到冷凝器，在此液化之物料收集在集物容器內，發生分離成水相和有機相。水相排放，而全部或部份有機相再循環回流至預脫水塔頂。

在冷凝器內未液化之物料，包括仍為氣態之乙酸乙烯酯。在淨洗塔內從氣體混合物洗掉，淨洗塔使用乙酸做淨洗液操作，稱為循環氣體淨洗塔。剩餘的廢氣再循環至反應器。循環氣體淨洗器底之流出物，和從預脫水塔的冷凝液之剩餘液化有機相（若冷凝液之全部液化有機相不用做預脫水塔之回流液），即收集在另一容器內。

在預脫水塔底，獲得包括乙酸乙烯酯、乙酸和大約一半的反應水，以及副產品在內之混合物。另一半反應水業已分離，不耗能量，形成預脫水塔頂蒸氣冷卻所形成冷凝液之水相。

預脫水塔底生成物，先加料入收集容器，亦稱為粗製乙酸乙烯酯收集容器，隨即在第二蒸餾塔內作業，稱為共沸塔。得經水飽和之乙酸乙烯酯塔頂生成物，包括乙酸乙酯之塔側流，以及再循環至系統做為循環乙酸之塔底生成物。包括乙酸乙酯之塔側流排掉。經水飽和的乙酸乙烯酯，不做為回流液送回到第二蒸餾塔頂，與循環氣體淨洗塔底之流出物，和來自預脫水塔的冷凝液之剩餘液化有機相合併。

混合物隨即進料至第三蒸餾塔，稱為脫水塔。此塔頂蒸氣經冷凝後，實際上全部再循環成為回流液。塔側取出液分離成水相和有機相，水相排掉，有機相回到塔內。無水乙酸乙烯酯 / 乙酸混合物在脫水塔底取出，進料至第四塔，稱為純乙酸乙烯酯塔。在此塔中，得實際上不含乙酸乙酯的乙酸乙烯酯，為塔頂生成物，而此塔底流物包括乙酸、高沸物、微量乙酸乙烯酯和乙酸乙酯，在排放副流後，再循環至製程。

EP-A2-0423658 號揭示乙酸乙烯酯已知處理方法之又一變化例。在此變化例中，循環氣體淨洗器的底部生成物，不與共沸塔內所得含水之乙酸乙烯酯直接合併，而是先引進另一塔內，得乙酸乙烯酯 / 水共沸物，為塔頂生成物，並得乙酸，為塔底生成物，再循環至製程。在此另一塔內所得乙酸乙烯酯水溶液，與共沸塔所得經水飽和之乙酸乙烯酯合併，在下游脫水塔和純乙酸乙烯酯內利用相當於 DE-A1-3422575 號製法作業。EP-A2-0423658 號製法需要和 DE-A1-3422575 號製法大約同樣蒸餾能量，把乙酸乙酯分離，但塔內所需層數較少，以致投資成本較低。預脫水塔的未冷凝乙酸乙烯酯

部份，在循環氣體淨洗器內，利用乙酸洗掉，所得為乙酸溶液，而來自預脫水塔的冷凝液有機相，實際上不含乙酸乙酯，故不必耗能量從乙酸乙烯酯流除去乙酸乙酯。然而，此製法變化例需操作加設的蒸餾塔，把循環氣體淨洗器底流出物精餾。

回收純乙酸乙烯酯之已知作業製法，仍有若干缺點。因此，循環氣體淨洗器底流出物和預脫水塔底流出物，含有相當量的氣體，尤其是乙烯，呈溶化型式。預脫水塔底和循環氣體淨洗器流出物，在粗製乙酸乙烯酯收集容器內減壓，即釋出相當量之循環氣體，在回到反應路線之前，必須在循環氣體壓縮機內，耗費高能量加以壓縮。一般而言，粗製乙酸乙烯酯從 0.5 至 2.0 MPa 的壓力，減壓到 0.02 至 0.2 MPa 範圍。減壓中形成的氣體主要包括乙烯，也有二氧化碳、氮和其他惰性氣體，諸如氫，還有有機成份，諸如乙酸，以及少量乙酸乙烯酯和乙酸乙酯。此氣體亦稱為循環氣體，再循環至製程。

已知作業製程之特徵是，循環氣體淨洗器底流出物所得乙酸溶液，與共沸塔頂生成物經水飽和之乙酸乙烯酯，和預脫水塔的冷凝液之剩餘液化有機相組合。為此，以耗費高能量把乙酸分離掉的乙酸混合物，通到在下游脫水塔和純乙酸乙烯酯塔發生之進一步精製階段。此外，脫水塔和純乙酸乙烯酯塔必須使用對乙酸不敏感的抗蝕材料建造。

同理，不做為回流液回到預脫水塔頂的預脫水塔冷凝液，仍含一定量的乙酸乙酯。由於此液流只有在共沸塔後，與塔頂生成物所得經水飽和的乙酸乙烯酯合併，故下游脫水塔和純乙酸乙烯酯塔供以含乙酸乙酯之液流，由此只有耗費高能量分離乙酸乙酯。

最後，需在作業過程盡早改進除去水和乙酸乙酯，以便盡量減少把此等不需要物料帶經整個作業製程，而免在純乙

酸乙烯酯蒸餾中相關之耗費能量。

【發明內容】

因此，本發明提供一種從乙烯與乙酸和氧在跨越包括鈀或鈀化合物的觸媒之氣相內反應所形成氣體混合物分離乙酸乙烯酯之方法，包括：

- (a)把離開反應區的氣體混合物，引進到第一蒸餾塔；
- (b)把離開第一蒸餾塔頂的氣體混合物冷卻到-20 至+50 °C，所得冷凝液分離成水相和有機相；
- (c)取出步驟(b)內形成之水相；
- (d)步驟(b)內形成的全部或部份有機相，回流到步驟(a)內所利用第一蒸餾塔頂，取出未用做回流液之部份有機相；
- (e)在淨洗塔內，利用至少 90%強度的乙酸水溶液，把步驟(b)內未冷凝的包括乙酸乙烯酯之氣體洗淨，在塔底得包括乙酸乙烯酯之乙酸溶液；
- (f)把步驟(a)包括乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸和水之塔底生成物，進料到收集容器，並把加壓液體減壓，以形成氣體；
- (g)把步驟(f)內減壓所得液體，進料到第二蒸餾塔，從塔底以上之加濃區，取出包括乙酸乙酯之塔側液流；
- (h)利用步驟(g)包括乙酸和水之全部或部份塔底生成物，供步驟(e)之氣體淨洗；
- (i)將步驟(g)之塔頂蒸氣冷卻，所得冷凝液分離成水相和有機相；
- (j)取出步驟(i)內形成之水相；
- (k)把步驟(i)內的部份有機相，做為回流液，再循環至步驟(g)內所利用的第二蒸餾塔頂，取出剩餘物，其中

(l)步驟(e)所利用淨洗塔底部份生成物先經泵送循環加以冷卻，並再循環至步驟(e)所利用淨洗塔底，其餘取出，取出之部份加熱至溫度至少 30°C ，加料至步驟(a)內所利用第一蒸餾塔之下部；

(m)把步驟(d)內取出之剩餘有機相減壓，減壓中形成之氣體，與步驟(f)內形成之氣體合併，合併之氣體回到製程；

(n)步驟(m)內所得有機相，與步驟(i)內所得有機相合併，在步驟(k)內取出尚未用做回流液的有機相其餘部份，引進到第三蒸餾塔；

(o)把步驟(n)內第三蒸餾塔頂生成物冷卻，所得低沸物和水分離；

(p)步驟(n)內第三蒸餾塔底生成物，引進到第四蒸餾塔；

(q)在步驟(p)內所用第四蒸餾塔頂取出純乙酸乙烯酯。

在步驟(a)中，離開反應區的氣體混合物宜在逆流熱交換器內，利用較冷的循環氣體，先冷卻到 115°C - 150°C ，後者則受熱，然後再循環至參與反應。在此步驟中，可液化組份不發生冷凝，而氣體混合物引進到第一蒸餾塔內，亦稱為預脫水塔。

步驟(b)內形成的有機相量，視在此步驟中進行冷卻的溫度而定。取出步驟(b)的有機相未利用為步驟(d)回流物之部份，在步驟(m)內，從壓力 0.5 至 2.0 MPa 減壓到 0.02 至 0.2 MPa，以 0.1 至 0.15 MPa 為佳。所得液體在步驟(n)內，與來自第二蒸餾塔，亦稱為共沸塔，塔頂冷凝生成物所得有機相（步驟 i）合併。二有機相宜在共沸塔的相分離器內合併。不做為回流液回到步驟(n)內共沸塔有機相比例，引進到第三蒸餾塔，亦稱為脫水塔。

步驟(b)中的冷卻溫度，和(b)內形成的有機相在步驟(d)內

利用做回流液之比例，宜選擇使在步驟(a)底部生成物內存在很少乙酸乙烯酯，而最好是全部乙酸乙酯。

本發明操作模態之特徵是，步驟(e)內所用淨洗塔之操作，和淨洗塔底流出物再循環至步驟(a)餚所用第一蒸餾塔之下部。淨洗器（亦稱循環氣體淨洗器）的部份底流，利用泵送加以循環，而繞過泵送路線輸送的淨洗塔底部份生成物則被冷卻。底部生成物的冷卻，是使用專家熟悉的手段，例如熱交換器為之。不繞泵送線路輸送的底部生成物部份，從淨洗塔取出，加熱到溫度至少 30°C ，以 60°C 至 120°C 為佳，尤其是 60°C 至 100°C ，並進料至步驟(a)所用第一蒸餾塔的下部。為進行加熱，從淨洗塔抽出的底部生成物，宜通過熱交換器。

步驟(l)之加熱底流，宜進料到第一蒸餾塔，從塔底算起第 2 至 15 層，尤其是第 5 至 10 層。

加熱底流生成物從步驟(e)內淨洗塔再循環至步驟(a)內所用第一蒸餾塔下部的結果，淨洗塔底流出物溫度（無此設施時一般為 $30\text{-}50^{\circ}\text{C}$ ）大為上升。於此，在第一步驟中，例如在熱交換器內，先把底流加熱到溫度至少 30°C ，以 $60^{\circ}\text{C}\text{-}120^{\circ}\text{C}$ 為佳，尤其是 $60^{\circ}\text{C}\text{-}100^{\circ}\text{C}$ 。若循環氣體淨洗器的加熱所得底流，進料到第一蒸餾塔的下部，此液流又被加熱，一般到溫度 $80^{\circ}\text{C}\text{-}150^{\circ}\text{C}$ ，亦相當於第一蒸餾塔底流物溫度。淨洗塔底流加熱，降低氣態成份在乙酸，粗製乙酸乙烯酯之溶解度。氣態組份（尤其是乙烯和二氧化碳）經由第一蒸餾塔頂驅出到較大程度，並在作業過程的很早點，回到氣體線路。所以，粗製品減壓會形成較少氣體。減壓是在收集容器（亦稱粗製乙酸乙烯酯收集容器）內進行，從壓力 $0.5\text{-}2.0\text{ MPa}$ 降到 $0.02\text{-}0.2\text{ MPa}$ ，以 $0.1\text{-}0.15\text{ MPa}$ 更好，減壓所得氣體亦稱為循環氣體，主要包括乙烯和另外二氧化碳，又有惰性氣體，諸如氮和氬，也有有機成份，諸如乙酸，以及少量乙酸乙烯酯

和乙酸乙酯。所以，在循環氣體再循環中需較少能量，即可又把循環氣體壓縮到反應器之壓力。所以，步驟(e)內淨洗塔底流利用本發明再循環，即可從循環氣體壓縮機抽掉部份負載，大為節省能源。

此外，乙酸溶液從淨洗塔引進到第一蒸餾塔之下部，最好在從塔底算起第 2 至 15 層，尤其是第 5 至 10 層，以達成淨洗效果。乙酸乙酯被洗入第一蒸餾塔底，經底部排放。

乙酸乙烯酯存在於第一蒸餾塔底生成物內，於步驟(e)內形成的乙酸淨洗溶液內，在步驟(l)再循環至第一蒸餾塔下部，以及步驟(b)內所形成有機相，於步驟(d)內不利用做回流液之部份。此三液流的乙酸乙烯酯含量，視工廠的操作模態而定，對進行本發明製法不具關鍵性。

第一蒸餾塔頂生成物含有很少量的乙酸乙酯，而步驟(d)內再循環之回流液，和不用做回流液的可機相部份，其乙酸乙酯含量低，可進一步處理，不需再加測量何者需除去乙酸乙酯。為此目的，取出的有機相在步驟(m)內減壓，所得液體與步驟(i)內所得有機相合併，後者係由第二蒸餾塔（亦稱共沸塔）頂生成物所得。合併之有機相部份做為回流液，再循環至共沸塔頂。其餘進料至第三蒸餾塔，亦稱為脫水塔（步驟 n）。

在步驟(m)內減壓所得氣體，亦稱為回收氣體，其組成份與步驟(f)所得回收氣體大約相同。把二回收氣流合併，再在回收氣體壓縮機內壓縮，隨後再循環至製程。精製回收氣體宜與步驟(e)中乙酸淨洗器內所得廢氣合併，亦稱為循環氣體。合併氣流經壓縮，排放含惰性氣體之比例後，又再循環乙酸乙烯酯反應器。

第二蒸餾塔底生成物（步驟 g）至少部份用在步驟(e)的氣體洗淨。底部生成物主要包括乙酸，含水不超過 10% 重量。步驟(e)不需要的部份底部生成物，宜在少部份排放除去

高沸物和聚合物後，做為回收乙酸再循環至反應器。

在步驟(n)內，來自步驟(i)和(m)合併有機相不做為回流物再循環之量，最好只是第二蒸餾塔頂蒸氣所需量，含很少乙酸乙酯。為此目的，不需要的有機相量引進到第三蒸餾塔，亦稱為脫水塔。

在步驟(o)內，來自第三蒸餾塔的冷凝塔頂生成物，並非全部利用做回流物，而是取出一部份，足以分離低沸物和水。

在步驟(p)內，第三蒸餾塔底流物主要包含無水乙酸乙烯酯，進料至第四蒸餾塔，稱為純乙酸乙烯酯塔，由此取出純乙酸乙烯酯，做為塔頂生成物（步驟q）。

在本案所請求作業製程中利用的第一、第二、第三和第四蒸餾塔，是以適合工廠產量所利用的溫度、壓力和回流比操作。

【實施方式】

本發明製程利用第 1 圖表示。已知措施，例如加設安定劑，在圖上未予表示。

再循環氣體混合物包括乙烯、氧、CO₂ 和惰性氣體，以及少量有機成份，諸如乙酸，亦稱為循環氣體，經管（1）引進到乙酸蒸發器（2），構成層塔，氣流在此加載經管（3）進料之乙酸。離開乙酸蒸發器（2）的氣體混合物，經蒸汽加熱管（4）進料至乙酸乙烯酯反應器（5）。

離開乙酸乙烯酯反應器（5）的氣體混合物，主要包含乙烯、乙酸、乙酸乙烯酯、水、二氧化碳、氧和惰性氣體，諸如氮和氫，經管（6）引進至第一蒸餾塔，即預脫水塔（7）。預脫水塔（7）為已知設計。

氣體混合物離開預脫水塔（7），經管（8）進到熱交換器（9），與經管（16）進入的回流進行逆流熱交換，並經管（10）回到預脫水塔（7）。氣體混合物經熱交換器（9），經

管 (11) 至水冷式冷凝器 (12)，在此冷到約 35°C 。在此液化的物料，經管 (13) 至容器 (14)，在此收集。超過集液容器 (14) 特定液位的液體比例，利用泵 (15) 經管 (16)、熱交換器 (9) 和管 (10) 泵送回到預脫水塔 (7)。若干時間後，集液容器 (14) 內所得冷凝液分成二相 (17) 和 (18)，其中水相 (17) 經管 (19) 排放，只有有機相 (18) 全部或部份經管 (16)、熱交換器 (9) 和管 (10)，做為回流液泵送回到預脫水塔 (7)。

氣體混合物經管 (20) 離開冷凝器 (12)，在淨洗塔 (21) (循環氣體淨洗器) 內，利用經管 (51) 引進的乙酸，淨洗到不含未冷凝之乙酸乙烯酯。把循環氣體淨洗器 (21) 的底流物分離，副流經管 (22) 循環，利用熱交換器 (23) 冷卻，再循環至循環氣體淨洗器 (21) 的下部，底流物的其他部份經管 (24) 輸送，通過熱交換器 (25)，底流物在此加熱到溫度至少 30°C ，以 60° 至 120°C 為佳，尤其是 $60\text{-}100^{\circ}\text{C}$ 。以此方式加熱的底部生成物，隨即泵送回到預脫水塔 (7) 的下部，從塔底算起第 2 至 15 層板為佳，尤其是第 5 至 10 層板。

廢氣或循環氣體 (乙烯、未反應氧氣，和形成副產品之 CO_2)，經管 (26) 離開淨洗塔 (21)，與回收氣體 (主要包括乙烯，另有 CO_2 、惰性氣體，諸如氮和氫，和乙酸)，和經管 (35) 帶來的少量乙酸乙烯酯和乙酸乙酯合併，利用循環氣體壓縮機 (27) 壓縮，經管 (1) 和乙酸蒸發器 (2) 再循環至反應器 (5)。部份循環氣體做為廢氣經管 (28) 除去，以排除惰性成份。新鮮乙烯經管 (29) 引進，新鮮氧氣經管 (30) 引進。

預脫水塔 (7) 底獲得的液體，主要包括乙酸乙烯酯、乙酸和水，並含有實際上全部乙酸乙酯，經管 (31) 進料至容器 (32)，亦稱為粗乙酸乙烯酯收集容器，在此減壓，宜減至

壓力 0.02 至 0.2 MPa，尤其是壓力 0.1 至 0.15 MPa。在此形成的回收氣體，主要包括乙烯，另含 CO_2 、惰性氣體，諸如氮和氫，以及有機成份，諸如乙酸，經管 (33) 排放，與經管 (57) 帶來組成份大約相同的回收氣體合併，於回收氣體壓縮機 (34) 內壓縮後，與從循環氣體淨洗器 (21) 經管 (26) 帶來的循環氣體合併。在粗製乙酸乙烯酯收集容器 (32) 減壓後所得的有機相，經管 (36) 取出，引進入第二蒸餾塔 (37)，亦稱為共沸塔。

第二蒸餾塔 (37) 頂的蒸氣，經管 (38) 輸送至冷凝器 (39)，在此冷凝。經管 (40) 加料至相分離器 (41) 的冷凝液，分離成經管 (43) 取出的水相 (42)，以及與經管 (58) 帶來的有機相合併之有機相 (44)。在相分離器 (41) 內合併之有機相，利用泵 (45) 排放。排出的部份有機相，經管 (46) 排至共沸塔 (37) 頂，在此做為回流液。不用做回流液之部份，經管 (47) 排放，進料至第三蒸餾塔 (48)，即脫水塔。經管 (36) 引塔 (37) 內之乙酸乙酯，從塔 (37) 底上方的增濃區，經管 (49) 取出。塔 (37) 底生成物包括乙酸乙烯酯處理中所得實際上全部乙酸，不超過 10% 重量的水，以及少量高沸物和聚合物，只有些微乙酸乙烯酯和乙酸乙酯。

乙酸水相從塔 (37) 底經管 (50) 取出，加以分開。視淨洗塔 (21) 的設計和待淨洗氣體之溫度，需要不同量的乙酸做為淨洗液，步驟 (e) 內乙酸淨洗所需比例，經管 (51) 和泵 (52) 進料至淨洗塔 (21)。其餘經泵 (53) 和管 (3) 進料至乙酸蒸發器 (2)。新鮮乙酸以相當於反應中消耗之乙酸相當量，經管 (54) 加料至乙酸蒸發器 (2) 頂，同時做為經管 (3) 帶來的回收乙酸之淨洗溶液。

來自收集容器 (14) 的其餘有機相 (18) (若非全部有機相 (18) 都在預脫水塔 (7) 內用做回流液)，經管 (55) 加

料至減壓容器 (56)。於減壓至壓力為 0.02 至 0.2 MPa (以 0.1 至 0.15 MPa 為佳) 之際形成的回收氣體，經管 (57) 排放，與經管 (33) 帶來的回收氣體合併，利用回收氣體壓縮機 (34) 壓縮後，經管 (35) 再循環至製程。

容器 (56) 內所得液體，經管 (58) 進料至相分離器 (41)，合併的有機相部份由此經管 (46) 做為回流液進料到共沸塔 (37)，部份經管 (47) 進料至第三蒸餾塔 (48)，亦稱為脫水塔。至脫水塔的進料實際上不含乙酸。

塔 (48) 頂蒸氣內存在的低沸物和殘餘水，經管 (59) 送走，從作業過程排放。

塔 (48) 底所得實際上無水乙酸乙烯酯，經管 (60) 進料至第四蒸餾塔 (61)，亦稱為純乙酸乙烯酯塔。塔頂蒸氣經管 (62) 進到冷凝器 (63)。所得冷凝液為純乙酸乙烯酯，不含乙酸乙酯。此乙酸乙烯酯很少部份，經管 (64) 再循環至塔 (61)，做為回流液。經乙酸乙烯酯經管 (65) 取出。塔 (61) 底生成物含少量乙酸乙酯、聚合物和高沸物，經管 (66) 和泵 (67) 再循環至塔 (37)。從乙酸蒸發器 (2) (全部高沸物和聚合物最後再循環至此)，經管 (67) 取出副流，以排放聚合物。

本發明作業製程重要的措施是，加熱之乙酸底流物從淨洗塔 (21) 再循環至預脫水塔 (7) 下部，來自淨洗塔預熱過的乙酸底流物，再度受熱。此項措施意外關聯到各種優點。

此項措施造成循環氣體淨洗器底外流物中存在的氣態成份，尤指乙烯和二氧化碳，溶解度降低，經第一蒸餾塔頂驅除，在製程的早期回到循環氣體。

結果，減壓所得回收氣體較少，在回收氣體壓縮機 (34) 內壓縮並回到製程所耗能量減少，因而回收氣體壓縮機之負載降低。

加熱乙酸底流物從淨洗塔 (21) 引進到預脫水塔 (7) 下

部，達成淨洗效果，實際上全部乙酸乙酯都洗入預脫水塔（7）底，經底流物排出。只有很少量乙酸乙酯被帶入有機相（18），收集在集液容器（14）內。所以，經管（55）取出的液流，很少含有任何乙酸乙酯。所以，容許比較大量與已知操作模態比較，其結果降低共沸塔（37）之負載，同樣導致進一步節省能量。因此，共沸塔可以較已知操作模態大為降低的回流比操作。

同理，較已知操作模態為大量的水，經預脫水塔（7）頂排出，結果提高容器（14）內所得水量。經預脫水塔（7）除去水即可更有效率操作。水即在製程的早期除去更大程度，而製程較後期的除水負載即告降低。

再者，全部乙酸均隨共沸塔（37）底流物排出，故至脫水塔（48）和純乙酸乙烯酯塔（61）之進料，實際上不含乙酸。乙酸在工廠的此等組件造成的腐蝕現象，即可避免，且可採用較少量的抗蝕材料。在純乙酸乙烯酯塔（61）進料內避免乙酸含量，亦可減少蒸餾以分離純乙酸乙烯酯之經費，因為很難從乙酸乙烯酯除去殘餘微量乙酸。所以，蒸餾除去純乙酸乙烯酯即可以較少的能量輸入和較低的回流比操作，一般意味可大為節省蒸汽。

【圖式簡單說明】

第1圖表示本發明方法之流程圖。

【主要元件符號說明】

1	循環氣體進料管	2	乙酸蒸發器
3	氣流進料管	4	蒸汽加熱管
5	乙酸乙烯酯反應器	6	反應器出料管
7	預脫水塔	8	預脫水塔出料管
9	熱交換器	10	預脫水塔回流管

- | | |
|---------------|----------------|
| 11 水冷式冷凝器進料管 | 12 水冷式冷凝器 |
| 13 冷凝器出料管 | 14 集液容器 |
| 15 泵 | 16 集液容器出料管 |
| 17,18 集液容器內分相 | 19 排放管 |
| 20 淨洗塔進料管 | 21 淨洗塔 |
| 22 淨洗塔循環管 | 23 熱交換器 |
| 24 淨洗塔出料管 | 25 熱交換器 |
| 26 淨洗塔循環氣體出料管 | 27 循環氣體壓縮機 |
| 28 廢氣排放管 | 29 新鮮乙烯進料管 |
| 30 新鮮氧氣進料管 | 31 預脫水塔底液出料管 |
| 32 粗製品集料容器 | 33 循環氣體排放管 |
| 34 循環氣體壓縮機 | 35 壓縮機出料管 |
| 36 集料容器出料管 | 37 第二蒸餾塔 |
| 38 第二蒸餾塔蒸氣輸送管 | 39 冷凝器 |
| 40 冷凝液進料管 | 41 相分離器 |
| 42 水相 | 43 水相排出管 |
| 44 有機相 | 45 泵 |
| 46 部份有機相進料管 | 47 部份有機相排料管 |
| 48 第三蒸餾塔 | 49 製品取出管 |
| 50 有機水溶液取出管 | 51 乙酸洗液進料管 |
| 52,53 泵 | 54 新鮮乙酸進料管 |
| 55 剩餘有機相回流管 | 56 減壓容器 |
| 57 減壓再循環氣體排料管 | 58 減壓容器液體出料管 |
| 59 低沸殘料輸送管 | 60 無水乙酸乙烯酯進料管 |
| 61 第四蒸餾塔 | 62 蒸氣排料管 |
| 63 冷凝器 | 64 少量乙酸乙烯酯再循環管 |
| 65 純乙酸乙烯酯取出管 | 66 底料再循環管 |
| 67 聚合物排料管 | |

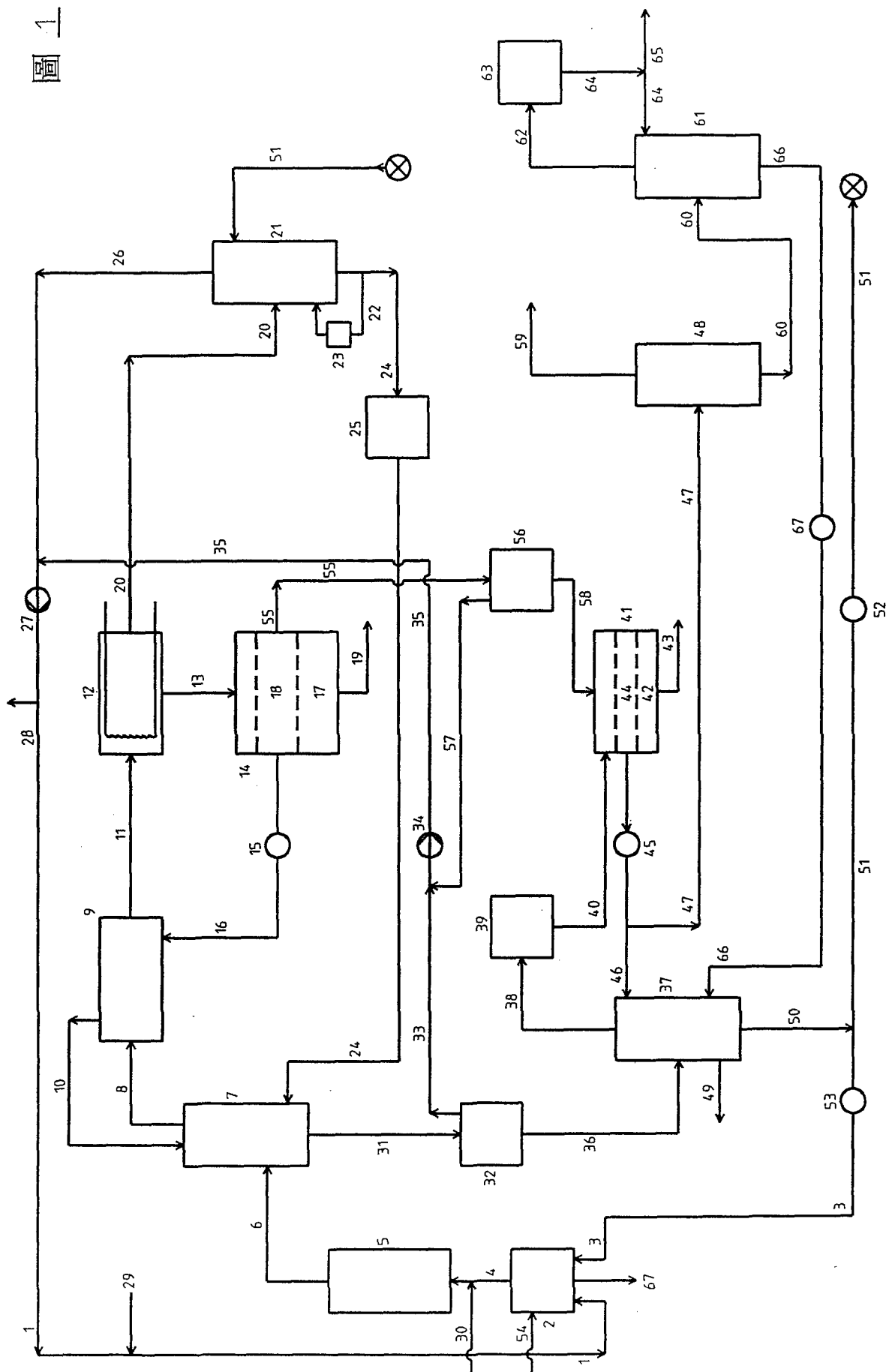
五、中文發明摘要：

本發明係關於從乙烯與乙酸和氧，在跨越包括鈀或鈀化合物的觸媒之氣相內反應所形成氣體混合物，分離乙酸乙烯酯之方法，在循環氣體淨洗器內所得乙酸溶液，再循環至第一蒸餾塔（預脫水塔）。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a process for isolating vinyl acetate from the gas mixture formed in the reaction of ethylene with acetic acid and oxygen in the gas phase over catalysts comprising palladium or palladium compounds, with recirculation of the acetic-acid solution obtained in the circulating gas scrubber to the first distillation column (predewatering column).

圖 1



七、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	循環氣體進料管	2	乙酸蒸發器
3	氣流進料管	4	蒸汽加熱管
5	乙酸乙烯酯反應器	6	反應器出料管
7	預脫水塔	8	預脫水塔出料管
9	熱交換器	10	預脫水塔回流管
11	水冷式冷凝器進料管	12	水冷式冷凝器
13	冷凝器出料管	14	集液容器
15	泵	16	集液容器出料管
17,18	集液容器內分相	19	排放管
20	淨洗塔進料管	21	淨洗塔
22	淨洗塔循環管	23	熱交換器
24	淨洗塔出料管	25	熱交換器
26	淨洗塔循環氣體出料管	27	循環氣體壓縮機
28	廢氣排放管	29	新鮮乙烯進料管
30	新鮮氧氣進料管	31	預脫水塔底液出料管
32	粗製品集料容器	33	循環氣體排放管
34	循環氣體壓縮機	35	壓縮機出料管
36	集料容器出料管	37	第二蒸餾塔
38	第二蒸餾塔蒸氣輸送管	39	冷凝器
40	冷凝液進料管	41	相分離器
42	水相	43	水相排出管
44	有機相	45	泵
46	部份有機相進料管	47	部份有機相排料管
48	第三蒸餾塔	49	製品取出管
50	有機水溶液取出管	51	乙酸洗液進料管
52,53	泵	54	新鮮乙酸進料管

- | | | | |
|----|------------|----|-------------|
| 55 | 剩餘有機相回流管 | 56 | 減壓容器 |
| 57 | 減壓再循環氣體排料管 | 58 | 減壓容器液體出料管 |
| 59 | 低沸殘料輸送管 | 60 | 無水乙酸乙烯酯進料管 |
| 61 | 第四蒸餾塔 | 62 | 蒸氣排料管 |
| 63 | 冷凝器 | 64 | 少量乙酸乙烯酯再循環管 |
| 65 | 純乙酸乙烯酯取出管 | 66 | 底料再循環管 |
| 67 | 聚合物排料管 | | |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

十、申請專利範圍：

1.一種從乙烯與乙酸和氧在跨越包括鈰或鈰化合物的觸媒之氣相內反應所形成氣體混合物分離乙酸乙烯酯之方法，包括：

- (a) 把離開反應區的氣體混合物，引進到第一蒸餾塔；
- (b) 把離開第一蒸餾塔頂的氣體混合物冷卻到-20 至+50℃，所得冷凝液分離成水相和有機相；
- (c) 取出步驟(b)內形成之水相；
- (d) 步驟(b)內形成的全部或部份有機相，回流到步驟(a)內所利用第一蒸餾塔頂，取出未用做回流液之部份有機相；
- (e) 在淨洗塔內，利用至少 90%強度的乙酸水溶液，把步驟(b)內未冷凝的包括乙酸乙烯酯之氣體洗淨，在塔底得包括乙酸乙烯酯之乙酸溶液；
- (f) 把步驟(a)包括乙酸乙烯酯、乙酸乙酯、乙酸和水之塔底生成物，進料到收集容器，並把加壓液體減壓，以形成氣體；
- (g) 把步驟(f)內減壓所得液體，進料到第二蒸餾塔，從塔底以上之加濃區，取出包括乙酸乙酯之塔側液流；
- (h) 利用步驟(g)包括乙酸和水之全部或部份塔底生成物，供步驟(e)之氣體淨洗；
- (i) 將步驟(g)之塔頂蒸氣冷卻，所得冷凝液分離成水相和有機相；
- (j) 取出步驟(i)內形成之水相；
- (k) 把步驟(i)內的部份有機相，做為回流液，再循環至步驟(g)內所利用的第二蒸餾塔頂，取出剩餘物；
- (l) 步驟(e)所利用淨洗塔底部生成物先經泵送循環加以冷卻，並再循環至步驟(e)所利用的淨洗塔底，其餘取出，取出之部份加熱至溫度至少 30℃，加料至

步驟(a)內所利用第一蒸餾塔之下部；

(m)把步驟(d)內取出之剩餘有機相減壓，減壓中形成之氣體，與步驟(f)內形成之氣體合併，合併之氣體回到製程；

(n)步驟(m)內所得有機相，與步驟(i)內所得有機相合併，在步驟(k)內取出尚未用做回流液有機相其餘部份，引進到第三蒸餾塔；

(o)把步驟(n)內第三蒸餾塔頂生成物冷卻，所得低沸物和水分離；

(p)步驟(n)內第三蒸餾塔底生成物，引進入第四蒸餾塔；

(q)在步驟(p)內所用第四蒸餾塔頂，取出純乙酸乙烯酯者。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(l)內，從淨洗塔取出之底部生成物，加熱至溫度 60°C 至 120°C 者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在步驟 (1) 取出之底部生成物，進料至步驟(a)內利用之第一蒸餾塔，從塔底算起第 2 至 15 層板者。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟 (1) 取出之底部生成物循環至步驟(a)內利用之第一蒸餾塔，進行方式是使第一蒸餾塔底流出物溫度在 80°C 至 150°C 者。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(a)之底部生成物在步驟(f)之收集容器內減壓至壓力為 0.02 至 0.2 MPa 者。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(d)內取出之剩餘有機相，於步驟(m)進料至減壓容器，減壓至壓力為 0.02 至 0.2 MPa 者。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中選擇步驟(b)內之冷卻溫度，步驟(b)內所形成有機相利用做步驟(d)內回流液之比例，使實際上全部乙酸乙酯存在於步驟(a)第一蒸餾塔底生成物內者。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中提高步驟(d)內不用做回流液的有機相部份，在步驟(n)的相分離器內合併之有機相，含很少乙酸乙酯者。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟(n)內做為回流液再循環之合併有機相量，只是第二蒸餾塔頂蒸氣所需量，含很少乙酸和乙酸乙酯者。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在步驟(o)做為回流液回到第三蒸餾塔的冷卻塔頂生成物量，為要分離的低沸物和水充分部份之必要量者。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中離開反應區之氣體混合物，在逆流熱交換器內利用較冷的循環氣體，先冷卻至 115°C 至 150°C，然後在步驟(a)內，引進至第一蒸餾塔內者。