

題目：設計一個年產能 10 萬公噸 (MTA) 之醋酸乙烯酯單體 (VAM) 製程

設計一個使用乙烯法製備醋酸乙烯酯單體之反應、原料回收與產品純化的製程。

使用乙烯、醋酸以及氧氣為原料，通過載有金、鈀觸媒(催化劑)和醋酸鉀(活化促進劑)的反應器，氣相氧化合成醋酸乙烯酯單體(Vinyl Acetate Monomer, VAM)，其產品純度需求如表一所示。

醋酸乙烯酯單體的工業製法主要有兩大路線：乙烯法以及乙炔法，碳排數據分別為 2.5, 6.0 t-CO₂e / t VAM；因為能耗少、污染少、品質佳，乙烯法是目前醋酸乙烯酯單體生產技術的主流。

原料乙烯、醋酸以及氧氣之純度、組成，分別顯示於表二、三、四所示，

產品、原料之單價如表五所示，

公用流體之單價如表六所示。

報告必須包含下列事項：

1. 製程敘述，以及反應、蒸餾、吸收、壓縮等重要操作單元之製程模擬說明
2. 製程模擬之質能平衡，汽-液平衡(VLE)、不互溶液-液平衡(LLE)
3. 製程及控制流程圖，必須清楚標示上項質能平衡對應之物流編號，單位表示以 mass basis 為原則 (e.g. kg/h, wt%)。
4. 氧化反應器進口、出口氧氣濃度不得超過容許濃度的四分之三 (安全餘裕)
5. 設計必要的安全連鎖系統以避免反應失控、氧氣過多造成燃燒爆炸。
6. 設計氧化反應熱之移除系統
7. 設計過度氧化生成 CO₂ 之移除系統
8. 原料乙烯、醋酸、氧氣的內含微量雜質不參與反應，但逐漸累積會影響轉化率、選擇率，必須移除之。未反應完之乙烯氣體(含氧)去除不反應氣體，以及醋酸經過適當處理後，循環使用
9. 反應副產物，包含醋酸甲酯、醋酸乙酯、乙醛、聚合物，必須從產品中移除，達到需求的純度
10. 醋酸乙烯在製程中會水解成乙醛、容易聚合，必須設計添加適量的聚合抑制劑。
11. 設計醋酸乙烯酯單體產品儲槽，避免自身聚合。
12. 設備材質之選用：注意醋酸具有腐蝕性，必須使用適合的合金鋼。

表一：VAM 聚合級產品之品質要求

項目	規格
外觀	無色透明液體
VAM 純度	$\geq 99.9 \text{ wt}\%$
水分	$\leq 0.05 \text{ wt}\%$ (500 ppm)
醋酸含量	$\leq 0.03 \text{ wt}\%$
乙醛	$\leq 0.002 \text{ wt}\%$ (20 ppm)
醋酸乙酯	$\leq 0.002 \text{ wt}\%$ (20 ppm)
醋酸甲酯	$\leq 0.002 \text{ wt}\%$ (20 ppm)
聚合抑制劑 (MEHQ 或 Hydroquinone)	5 ppm
色度 (Pt-Co)	≤ 10
固體 / 橡膠狀物	無
比重 (20 °C)	0.932–0.934 g/cm ³
折光率 (20 °C)	1.395–1.396

表二：原料(一)聚合級乙烯之品質規範

項目	規格
乙烯含量	$\geq 99.9 \text{ vol}\%$
乙烷	$\leq 0.1 \text{ vol}\%$
乙炔	$\leq 5 \text{ ppm}$
丙烯 + 丙烷	$\leq 100 \text{ ppm}$
甲烷	$\leq 500 \text{ ppm}$
氧氣	$\leq 5 \text{ ppm}$
硫化物 (S)	$\leq 50 \text{ ppb}$
氯化物 (Cl ⁻)	$\leq 50 \text{ ppb}$
CO	$\leq 5 \text{ ppm}$
CO ₂	$\leq 10 \text{ ppm}$
水分	$\leq 2 \text{ ppm}$
顆粒 / 固體	無
氮氣	$\leq 0.1 \text{ vol}\%$

表三：原料(二)氧氣之品質規範

項目	規格
氧氣純度	≥ 99.5 vol% (部分 ≥ 99.8%)
氮氣 (N ₂)	≤ 0.5 vol%
氬氣 (Ar)	≤ 0.5 vol%
CO ₂	≤ 10 ppm
CO	≤ 5 ppm
水分	≤ 2 ppm (露點 ≤ -70°C)
硫化物 (S)	≤ 50 ppb
氯化物 (Cl ⁻)	≤ 50 ppb
顆粒 / 油霧	無 (<0.1 μm)

表四：原料(三)醋酸之品質規範

項目	規格
外觀	無色透明液體
醋酸含量	≥ 99.8 wt%
水分	≤ 0.15 wt%
醛類 (以乙醛計)	≤ 0.05 wt%
鐵 (Fe)	≤ 0.1 ppm
銅 (Cu)	≤ 0.05 ppm
氯化物 (Cl ⁻)	≤ 0.1 ppm
色度 (Pt-Co)	≤ 10
有機雜質 (酯、醇)	≤ 0.05 wt%

表五：產品、原料之單價

VAM	740 – 1,150	USD/MT
乙烯	800 – 1,200	USD/MT
氧氣	350 – 400	USD/MT
醋酸	350 – 450	USD/MT

表六：公用流體之單價

電	4.5	NTD/kWh
蒸汽 P = 4 kg/cm ² G	900	NTD/MT
蒸汽 P = 20 kg/cm ² G	1,000	NTD/MT
冷卻水(供應 33 °C，回水不得超過 43 °C)	0.1	NTD/kkcal
純水	20	NTD/MT
冰水(供應 7 °C，回水不得超過 12 °C)	1.0	NTD/kkcal
廢水處理	15	NTD/MT

參考文獻：

1. Dimian, A. C.; Bildea, C. S. *Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies*. Chapter10: Vinyl Acetate Monomer Process, **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: (pp.287-312), DOI:10.1002/9783527621583
2. Production of Vinyl Acetate, *Chemical. Engineering*, Nov. **2021**
3. Han, Y. F.; Wang, J. H.; Kumar, D.; Yan, Z.; Goodman, D.W. A kinetic study of vinyl acetate synthesis over Pd-based catalysts: kinetics of vinyl acetate synthesis over Pd–Au/SiO₂ and Pd/SiO₂ catalysts, **2005**, *Journal of Catalysis* 232, 467–475.