

經濟部暨所屬機關因公出國人員報告書
(出國類別：專題研究)

萃取蒸餾及催化技術原理和應用製程研究

出國人：

服務機關：台灣中油公司煉製事業部
高雄煉油廠滑油組

職務：工場長

姓名：郭東雄

出國地點：美國德州達拉斯市／加拿大亞伯罕省
愛德蒙頓市

出國期間：101年7月9日至101年9月9日

報告日期：101年11月5日

摘 要

近年來原油的價格的波動擴大，加上中東地區(如科威特、卡達)大規模煉油廠的設立，使得非產油國家(尤其是台灣)的石油公司的煉油利潤相對地減少，於是針對新石油煉製或分離技術的開發，增設或更新二次加工設備藉以降低煉油操作成本，突破舊有傳統煉產的瓶頸，擴大生產的彈性，依照市場之產品需求，適時適量地生產，甚或增產高價值產品，提高公司獲利，已成為很重要的課題。

煉研所製程組與美國 AMT 公司技術合作，修改高廠五輕組五芳裝置中因缺少進料而停止操作的重組萃取線，原設計是利用薩弗蘭(sulfolane)溶劑進行芳香烴之液相-液相萃取的製程，修改後成為萃取蒸餾製程，經塔槽、設備與管線的修改與一連串辛苦的試爐後，於 99 年 1 月試車成功。

傳統使用觸媒反應的化工製程，大部份皆先經進行反應之後，再將產品純化蒸餾分離，目前最先進的新製程技術是將反應與蒸餾分離結合在同一個塔內之催化蒸餾製程技術，比傳統的製程不僅減少了設備與場地的投資費用，同時可降低操作的困難度與操作的成本。加拿大亞伯罕大學化學與材料工程學系之實驗室，其催化蒸餾技術的研究水準具全世界領先的地位。職有幸獲派前往美國 AMT 公司與加拿大亞伯罕大學化材系實驗室進行此二項技術進行專題研究，對個人受益良多，同時整理研究結果成報告書內容提供分享。

目 次

一、目的-----	4
二、過程-----	4
三、心得-----	4
1. 萃取蒸餾技術-----	4
(1) 原理-----	4
(2) 應用萃取蒸餾的相關研究-----	5
(3) 現有應用萃取蒸餾技術之商業化製程-----	5
I. 丁二烯分離技術(Butadiene Recovery Technology)-----	5
(I) BASF 公司製程-----	6
(II) ZEON 公司製程-----	8
II. 無水酒精汽油技術(Separation of Ethanol and water)-----	10
III. 芳香烴分離技術(Aromatics Recovery Technology)-----	11
(4) 芳香烴分離技術改進的策略-----	12
(5) 舊製程修改的評估過程與設計之概念-----	25
2. 催化蒸餾技術-----	25
(1) 原理-----	25
(2) 催化蒸餾技術三大優點-----	25
(3) 現有應用催化蒸餾技術之商業化製程-----	29
(4) 催化蒸餾技術製程之實例研究-----	30
I. 二甲基醚(Dimethyl Ether)的生產-----	30
(I) 背景說明-----	30
(III) 催化蒸餾模式-----	33
(IV) 結果-----	33
II. 轉酯化反應(Transesterification)-----	37
(I) 原理-----	37
(II) 利用萃取催化蒸餾技術製造異丁 基酯(Butyl Acetate)-----	38
四、建議-----	45
五、備註-----	45

一、目的：

1. 研究萃取蒸餾技術的原理與其現有應用製程的內容
2. 探討現有應用萃取蒸餾技術製程的優缺點，並學習針對其缺點改進的策略。
3. 研習舊製程修改的評估過程與設計之概念
4. 研習催化蒸餾製程技術原理與應用的製程。

二、過程：

1. 101年7月9日
由小港機場出發，至桃園機場轉機後，直飛美國舊金山，再轉赴達拉斯。於當地時間7月10日上午抵達下榻的 Residence Inn，稍事休息後，中午即進入 AMT 公司，瞭解萃取蒸餾技術相關發展情形。
2. 101年7月10日~101年7月18日
於 AMT 公司與技術人員現有應用萃取蒸餾技術製程的優缺點及其缺點改進的策略。
3. 101年7月19日
搭機飛離達拉斯，經休士頓轉機飛抵加拿大亞伯罕省愛德蒙頓市，於當地時間7月19日夜間抵達。
4. 101年7月20日~101年9月6日
於亞伯罕大學(University of Alberta) 化學與材料工程學系 (Department of Chemical and Materials Engineering)之實驗室，研習催化蒸餾製程技術原理與應用的製程實例。
5. 101年09月07日~09日
由愛德蒙頓市搭機經溫哥華轉機至桃園機場，再搭接駁飛機飛返小港機場。

三、心得：

1. 萃取蒸餾技術

(1) 原理

成份沸點接近或是會產生共沸物的混合物，不容易以簡單的蒸餾方式來進行分離，通常藉由加入高選擇性的溶劑，改變各種成份的相對揮發度，進而達到分離的目的。

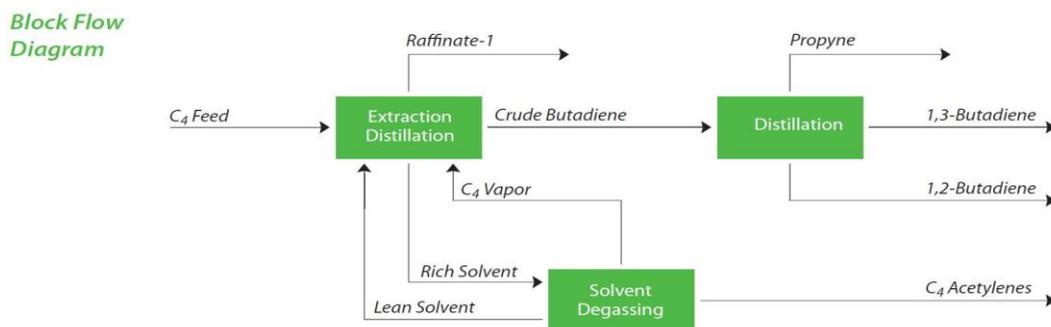
(2) 應用萃取蒸餾技術研究

萃取蒸餾技術的相關研究繁多，在此僅列舉數項：

- I. A new entrainer for separation of tetrahydrofuran–water azeotropic mixture by extractive distillation.
- II. Application of Extractive Distillation for the Separation of Benzene and Cyclohexane Mixture.
- III. Extractive Distillation Column to Separate Isopropyl Alcohol from Water.
- IV. Olefin isomer separation by reactive extractive distillation: Modelling of vapour–liquid equilibria and conceptual design for 1-hexene purification.
- V. Reducing energy consumption and CO₂ emissions in extractive distillation.
- VI. Separation of di-n-propyl ether and n-propyl alcohol by extractive distillation and pressure-swing distillation.
- VII. Separation of Tetrahydrofuran–Water Azeotropic Mixture by Batch Extractive distillation Process.
- VIII. Separation of acetic acid and water by complex extractive distillation.
- IX. The Separation of Catechol from Carbofuran Phenol by Extractive distillation.

(3) 現有應用萃取蒸餾技術之商業化製程

- I. 丁二烯分離技術(butadiene recovery technology)



目前在工業界應用於丁二烯萃取蒸餾製程之溶劑有三種：ACN、NMP 和 DMF。採用 ACN 當溶劑的公司如 Shell Oil Company，但 ACN 本身毒性較強，蒸汽壓高且揮發性強，對人

體傷害較大，在工業上非必要不採用，在此就不詳述。採用 NMP 當溶劑的公司如 BASF 公司，而 NMP 以 10% 水溶液操作，其沸點 128°C，本公司第五丁二烯工場(新三輕更新計劃)即採用其製程。使用純溶劑 DMF 當溶劑的公司如 Zeon 公司，DMF 之沸點為 153°C，本公司第一/二/三/四丁二烯工場即採用 DMF 為溶劑之製程。

(I) BASF 公司製程(註 1)

採用 N-甲基四氫吡咯酮(n-Methyl-2-pyrrolidone，簡稱 NMP) 為溶劑，NMP 本身具有低毒性，操作溫度下不會分解，聚合物生成少等優點。操作時汽提之能耗較低；對丁二烯溶解力高，可使用較少溶劑循環使用量，減少溶劑成本及能耗；較低蒸汽壓，溶劑不易揮發，則人體不易吸入引起危害；另外低毒性，對碳鋼不具有腐蝕性，提高溶劑操作之安全性。

Advantages	Process Features	Process Benefits
	NMP is non toxic, non carcinogenic and can be treated by conventional biological waste water treatment	Environmentally sound design
	NMP and water mixtures are non-corrosive allowing carbon steel equipment to be used without the need for a corrosion inhibitor	Low investment and operating costs
	Low solvent losses due to NMP's remarkable resistance to hydrolysis and thermal decomposition as well as its high boiling point	Low operating costs • Less fouling
	High yield (>99%) as well as high purity (>99.7%), regardless of the feed concentration	High value product
	Low energy consumption due to an efficient heat recovery system and optimal process design	Low operating costs
	Operating periods exceeding four years without cleaning due to effective fouling inhibitor system	Longer on stream time • Low maintenance costs
Performance Characteristics	Feed	Product
	<i>Feedstock Composition (typical) wt%</i>	<i>Butadiene Composition (typical)</i>
	1,3-Butadiene 40-55	1,3-Butadiene 99.7 wt%
	Butanes <14	Propadiene <10 ppm wt
	Butenes 40-51	1,2-Butadiene <20 ppm wt
Total acetylenes <2	Total acetylenes <40 ppm wt	
	C ₅ hydrocarbons <5 ppm wt	
	VCH <50 ppm wt	
	NMP <5 ppm wt	
	<i>Raffinate Composition (typical)</i>	
	1,3-Butadiene <2000 ppm wt	
	NMP <10 ppm wt	

表 1 BASF 公司製程之優點與進料、產品規範

加入高選擇性的 NMP 溶劑中，改變各種成份的相對揮發度。混合四碳烴進料在溶劑存在之下，非丁二烯類的相對揮發度會被調整；經由兩段萃取蒸餾，使得丁烷/丁烯等成份可以類

似傳統蒸餾般，於一級萃取蒸餾被提純到主洗滌塔頂；粗丁二烯產品則經二級萃取蒸餾由後洗滌塔塔頂取出；而EA/VA等重成份則由脫氣塔汽提取出。BASF 萃取製程的一般流程示意圖如下(圖 1)，由主洗滌塔、精餾塔、後洗滌塔、脫氣塔及相關設備所組成。

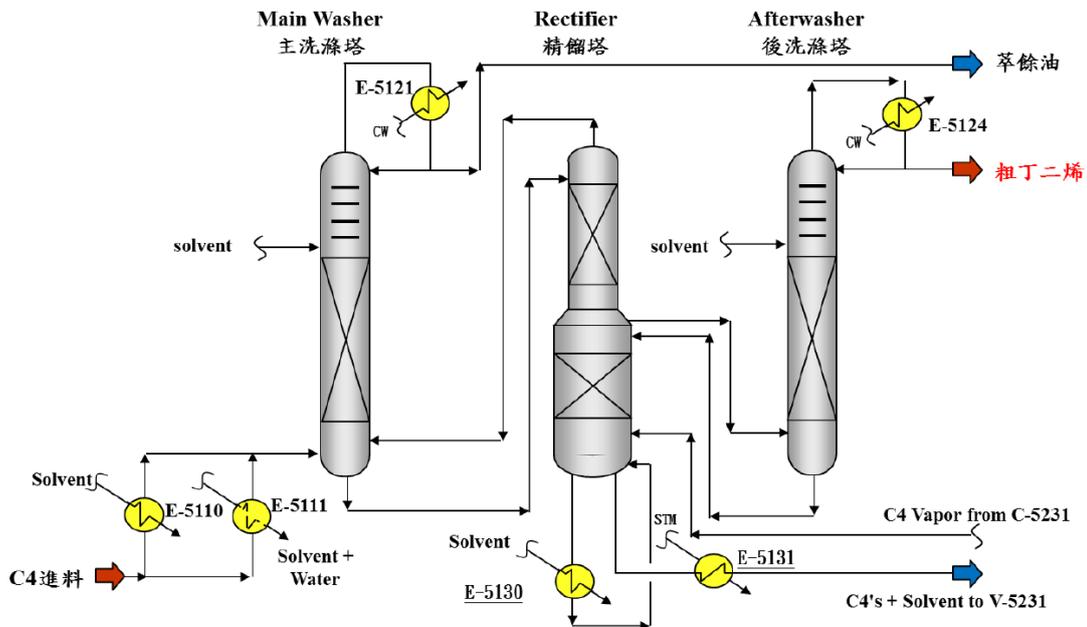


圖 1 BASF 丁二烯萃取流程圖

四碳烴進料進料先汽化後，進入主洗滌塔底部，貧溶劑由塔的較頂部進入，第一次選擇性的萃取丁二烯到塔的底部；丁烷/丁烯等輕成份將自由塔頂離去經冷凝後，當萃餘油產品送出，而其中一部分萃餘油則被送回塔頂當回流，把夾帶上來的 NMP 溶劑洗回去。

主洗滌塔底部的富溶劑被送到精餾塔，精餾塔頂部氣體則再送回主洗滌塔底部；一股含丁二烯和少量炔類化合物由精餾塔側取出，送至後洗滌塔；底部富溶劑則送至脫氣塔脫氣純化。

含丁二烯和少量炔類化合物自精餾塔側提出，進入後洗滌塔底部，第二次選擇性的萃取 C4 炔類到塔的底部，再送回到精餾塔下層的頂部；粗丁二烯由後洗滌塔頂部冷凝後，送至傳統蒸餾系統進一步分離純化，部分粗丁二烯會泵回後洗滌塔頂部分餾盤當回流，用於洗去粗丁二烯產品中的 NMP 溶劑。

精餾塔底部富溶劑經預熱後進入脫氣塔脫氣，脫氣後的貧溶劑經一系列的換熱器回收熱源後，再冷卻循環回主洗滌塔及後洗滌塔；脫氣塔頂部氣體經冷卻塔冷卻再經循環氣體壓縮機壓

縮後，當精餾塔底部汽提蒸汽；二級萃取出四碳炔類由脫氣塔以側提取出經後續處理後，依各副產品特性分流送出。溶劑再生塔用來連續處理一小部分的循環溶劑，從含聚合物及化學添加劑的溶劑中將溶劑提純出來，再每隔一段時間將濃縮的溶劑由塔底排放。粗丁二烯產品進一步的經丙炔塔及丁二烯塔兩蒸餾程序，生產高純度 1,3-丁二烯產品（圖 2）。

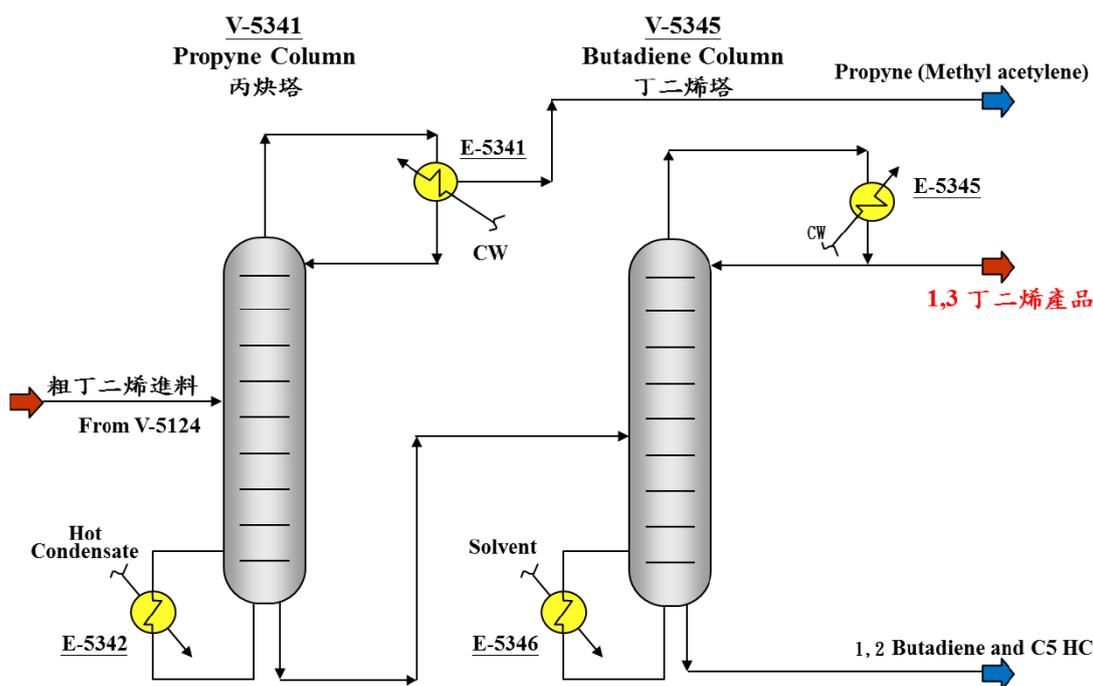


圖 2 傳統蒸餾系統圖

(II) Zeon 公司製程

採用二甲基甲醯胺 (Di-Methyl-Formamide, 簡稱 DMF) 為溶劑，本公司二/三/四/五輕即使用 DMF 為溶劑。其製程的優點為有寬廣的進料容許範圍，操作週期長達 2~4 年-這點值得討論，以五輕組第四丁二烯工場為例，自民國 83 年開爐以來，通常操作週期不足 1.5 年，最短的不到 1 年，最長的操作週期為 3 年，而且是在煉研所人員協助嚴密監控與添加聚合抑制劑的情況下才達成。然而在過去近 17 年的操作中，是否因為長期系統中聚合抑制劑的劑量不足，使得操作週期縮短？還是其他操作細節未掌握？甚或該製程的特性本來就達不到 4 年？又因現行台灣勞檢法令的規定(最長只允許連續操作 3 年)，而無法確知。

其製程亦為經過兩級的萃取蒸餾後送精餾塔提純，與上述

BASF 公司製程大同小異，不再贅述，製程簡圖見圖 3。產品的純度丁二烯為 99.6% 以上；Total acetylene 為 20PPM 以下。該製程被廣範商業化使用，在全世界有 19 個國家，共有 49 工廠採用 Zeon 丁二烯回收製程，包含台灣 7 座與中國大陸 7 座，詳細數目可見圖 4 全球應用 Zeon 丁二烯回收製程之商業化圖。

Boiling Point and Solubility in DMF			
Component	Boiling point (°C)	Solubility Vol/Vol/1atm	
Propane	-42	4.0 (25°C)	Less soluble from 1st extractive distillation section
Propylene	-47.7	8.2 (25°C)	
iso-Butane	-11.7	9.2 (20°C)	
Allene	-34.3	40.0 (20°C)	
n-Butane	-0.5	16.5 (20°C)	
iso-Butene	-6.9	28.0 (20°C)	
1-Butene	-6.3	24.6 (20°C)	
t-2-Butene	+0.9	35.5 (20°C)	
c-2-Butene	+3.7	51 (20°C)	
1,3-Butadiene	-4.4	83.4 (20°C)	
Methylacetylene	-23.2	85 (20°C)	More soluble from 2nd extractive distillation section
1,2-Butadiene	+10.3	160 (20°C)	
Vinylacetylene	+5.1	350 (20°C)	

表 2 各成份的沸點在 DMF 之溶解度

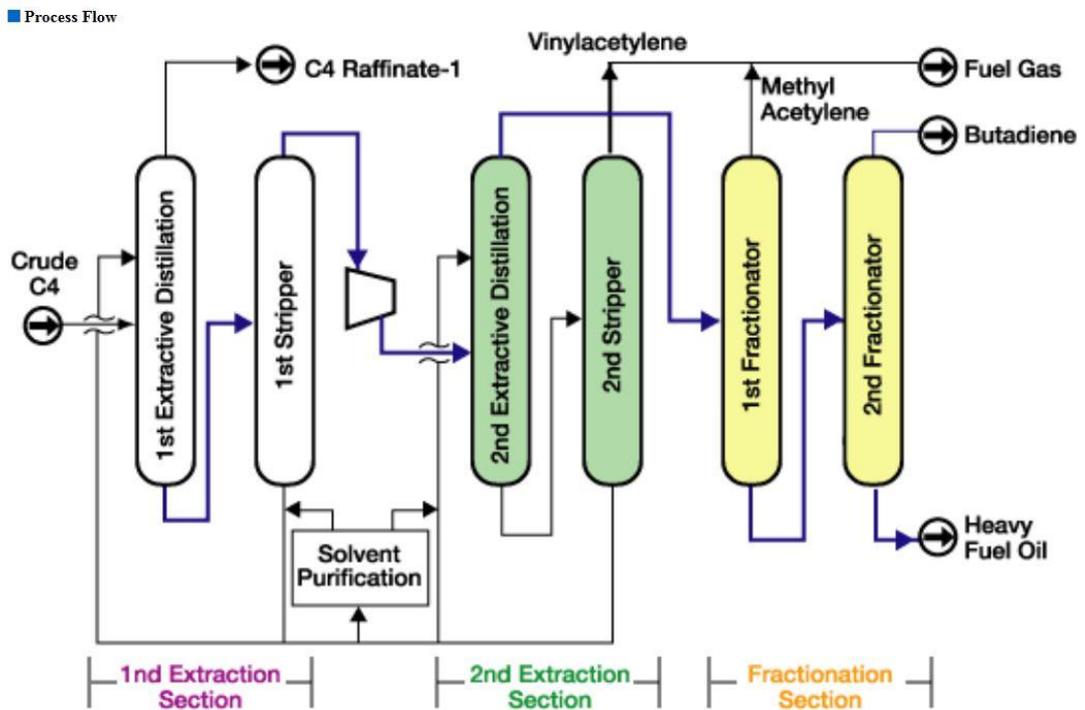


圖 3 Zeon 丁二烯回收流程圖

Technology, Licensed Across the Global

ZEON's GPB process for butadiene extraction technology, developed through our exclusive technology, is licensed to 49 plants in 19 countries worldwide.

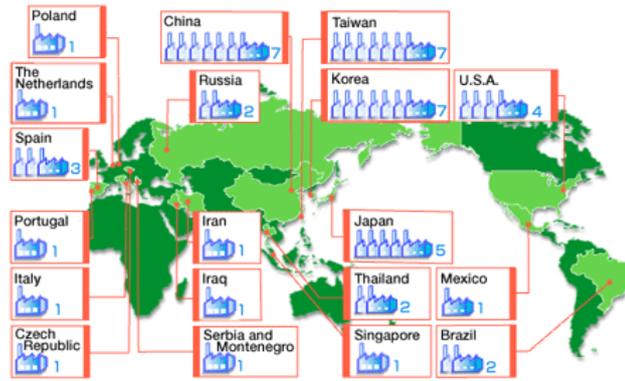


圖 4 全球應用 Zeon 丁二烯回收製程之商業化圖

II. 無水酒精汽油技術(Separation of ethanol and water)

人類製酒的技術已有數千年的歷史，由澱粉經生物菌種發酵產生酒精，但其酒精純度僅約 10%左右。因為水與乙醇會產生共沸物，即使經過簡單蒸餾後，純度僅最高達到 80%左右，因含水量過高會使引擎熄火，而無法作為燃料使用。2008 年，國際原油的價格因人為炒作的因素，一路飆升至接近 148 元美金／桶，於是發展非石油產製的能源包含太陽能、風能、生質柴油與生質汽油等，變得十分重要，本公司煉研所製程組同仁亦發展出無水酒精汽油的製程。生產無水酒精汽油的方法，是利用甘油(glycerol)當溶劑以萃取蒸餾技術分離酒精與水，無水酒精汽油萃取蒸餾塔簡圖可見圖 5。其酒精產品的純度達到 99.6%以上，可當燃料使用。目前本公司有部份加油站供應添加 2%生質汽油的 E2 汽油。

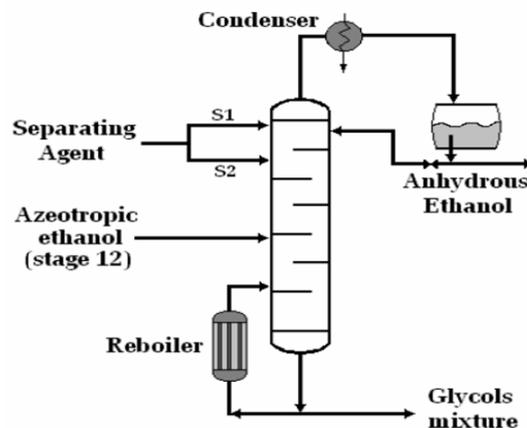


圖 5 無水酒精汽油萃取蒸餾塔圖

無水酒精汽油製程簡要可分為萃取蒸餾塔與溶劑回收塔，萃取蒸餾塔頂部產品 D1 為無水酒精，底部流體 B1 則是富溶劑（水與溶劑），再送入溶劑回收塔，將水與溶劑分離，溶劑回收塔頂部產品 D2 是水，底部流體 B2 則是純溶劑。圖 6 是無水酒精汽油製程簡圖。

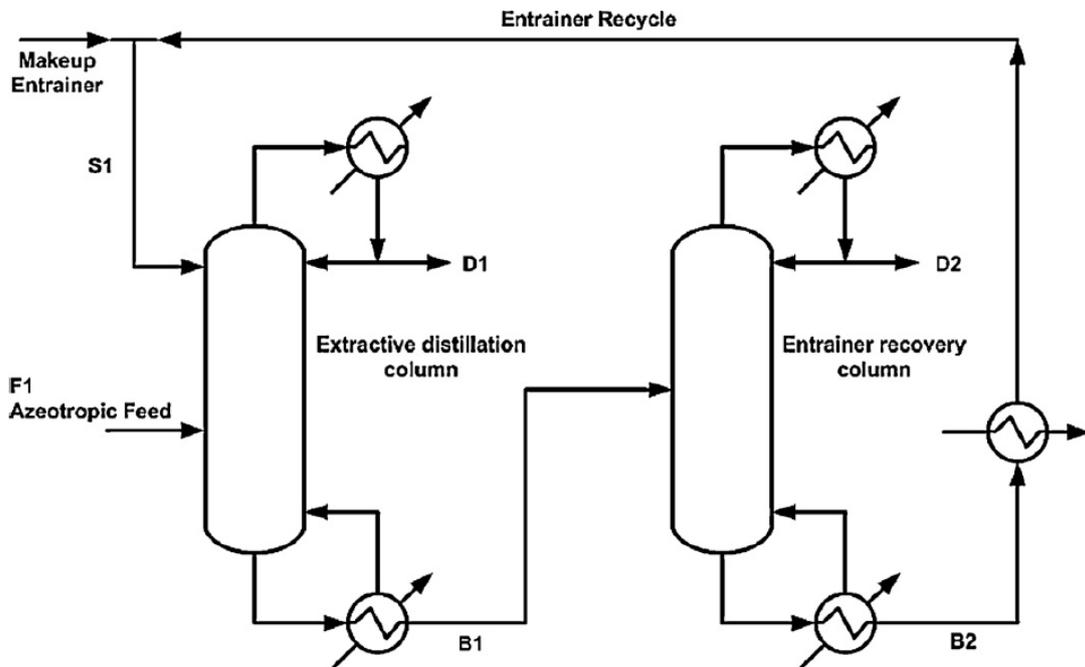


圖 6 無水酒精汽油製程簡圖

III. 芳香烴分離技術(Aromatics Recovery technology)

目前大部分已商業化之萃取蒸餾技術，僅限應用於苯的提純或苯與甲苯在裂解汽油、重組油或煤焦油中分離，即先經過預蒸餾塔分離取出 C6 或 C6 與 C7 等成分後，再進入萃取蒸餾塔進行分離。其應用於苯提純之萃取蒸餾製程與萃取蒸餾塔簡圖，可見圖 7 與圖 8。

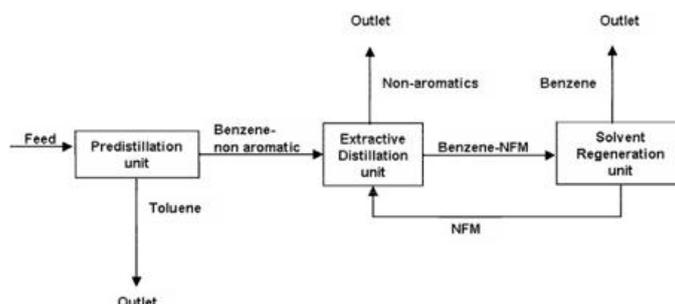


圖 7 應用於苯提純之萃取蒸餾製程簡圖

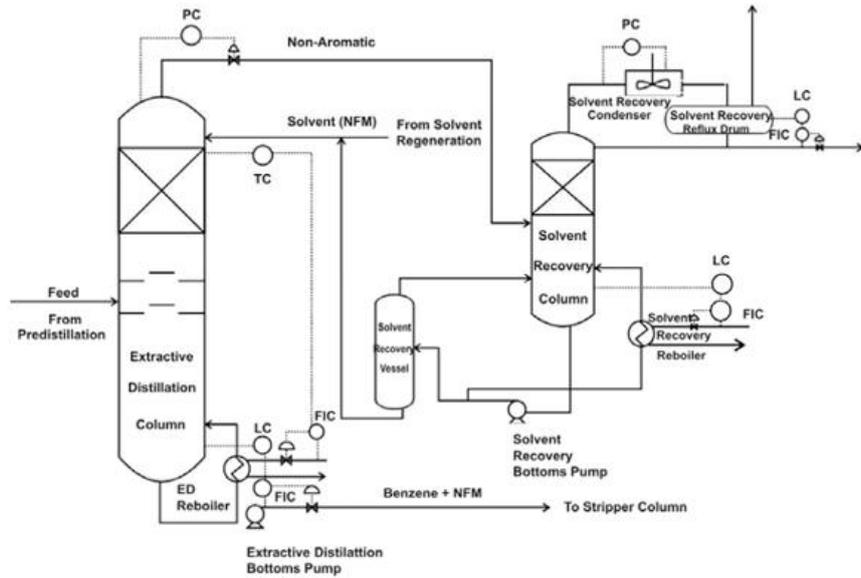


圖 8 應用於苯提純之萃取蒸餾塔圖

目前有大陸中石化公司 (China Petrochemical Technology Company) 與台塑公司採用其相關技術。

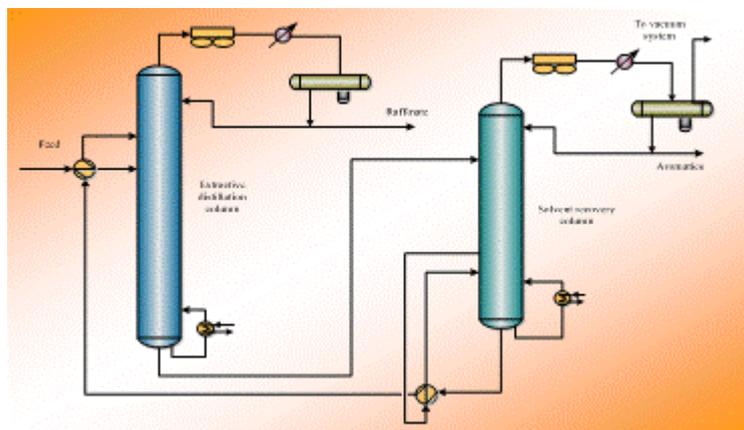


圖 9 大陸中石化公司之萃取蒸餾塔圖

(4) 芳香烴分離技術改進的策略

針對苯、甲苯與二甲苯全範圍的萃取蒸餾技術發展，為美國 GTC 公司及 AMT 公司(與本公司煉研所製程組合作，以下簡略)，但有商業運轉成功實例僅有 AMT 公司。根據 AMT 公司的研究，已發展出許多相關應用於苯、甲苯與二甲苯等芳香烴的分離技術，基於商業保密的原則，以下舉出其中 3 個已獲得美國專利的製程來說明：

I. Energy efficient and throughput enhancing extractive process for aromatics recovery；專利號碼:7879225。

圖 10-1 為原始液液萃取的製程圖，主要包括液液萃取塔(LLE)、水洗塔(WWC)、汽提塔(ESC)、溶劑回收塔(SRC)與溶劑再生塔(SRG)五座設備。圖 10-2 是經過修改的萃取蒸餾塔製程，與原始製程的不同點是將汽提塔改為萃取蒸餾塔(EDC)。圖 10-3 所示，是以圖 10-2 中萃取蒸餾製程為藍圖，經過再次修改後的製程，與圖 10-2 製程的不同點是將溶劑再生塔取消，改以磁石過濾器替代其功能。

U.S. Patent

Feb. 1, 2011

Sheet 1 of 3

US 7,879,225 B2

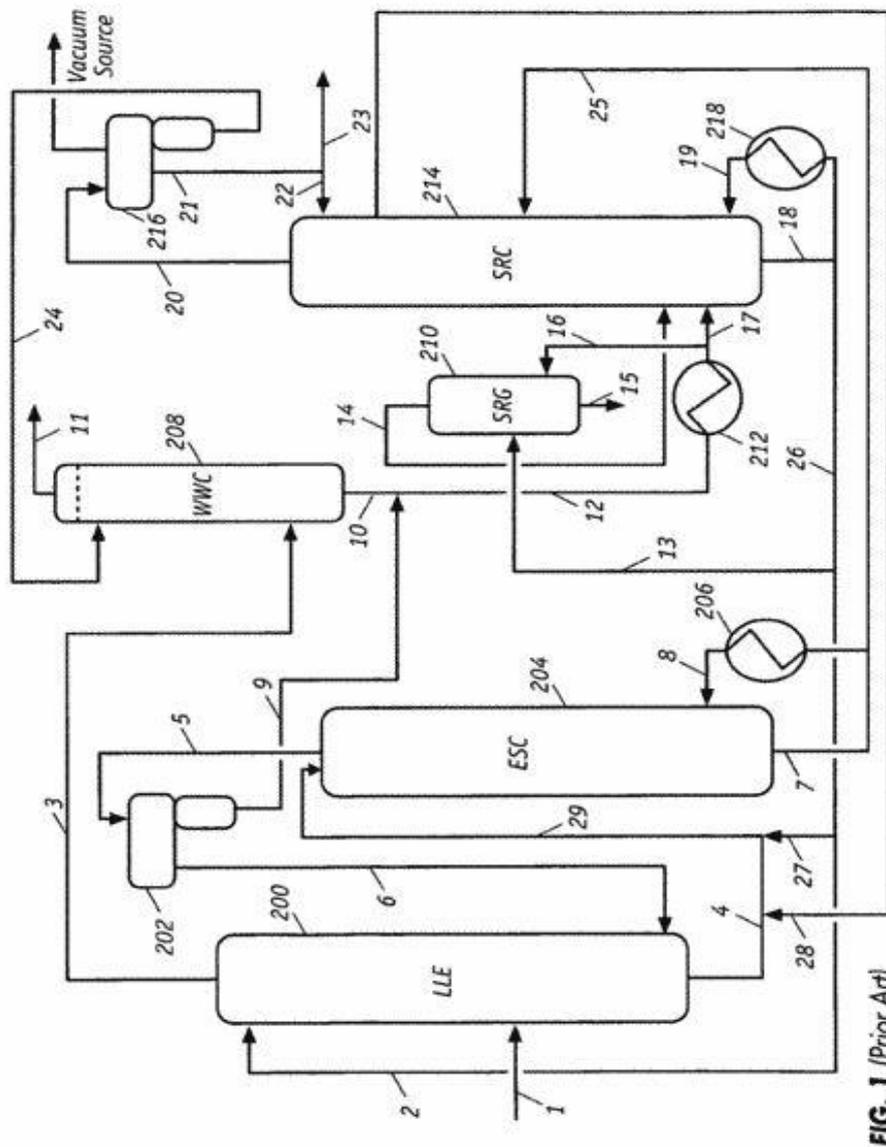


圖 10-1 舊液液萃取製程圖

II. Extractive distillation processes using water-soluble extractive solvents ; 專利號碼:7871514。

圖 11-1 為新萃取蒸餾製程圖，主要包括萃取蒸餾塔(EDC)、水洗塔(WD)、溶劑回收塔(SRC)與溶劑再生塔(SRG)四座設備。圖 11-2 是經過修改的萃取蒸餾製程，與圖 11-1 製程的不同點是將萃取蒸餾塔(EDC2)頂部萃餘油送進水洗塔(WWC2)，同時將溶劑再生塔取消，以水洗塔(WWC3)替代其功能。圖 11-3 所示，與圖 11-2 製程的不同點是合併水洗塔(WWC2)與(WWC3)成一個水洗塔(WWC4)。圖 11-4 與圖 11-5 中製程則保留溶劑再生塔(SR2)與(SR3)，但增減管線 109。圖 11-6 水洗塔(WWC7)替代溶劑再生。

U.S. Patent

Jan. 18, 2011

Sheet 1 of 6

US 7,871,514 B2

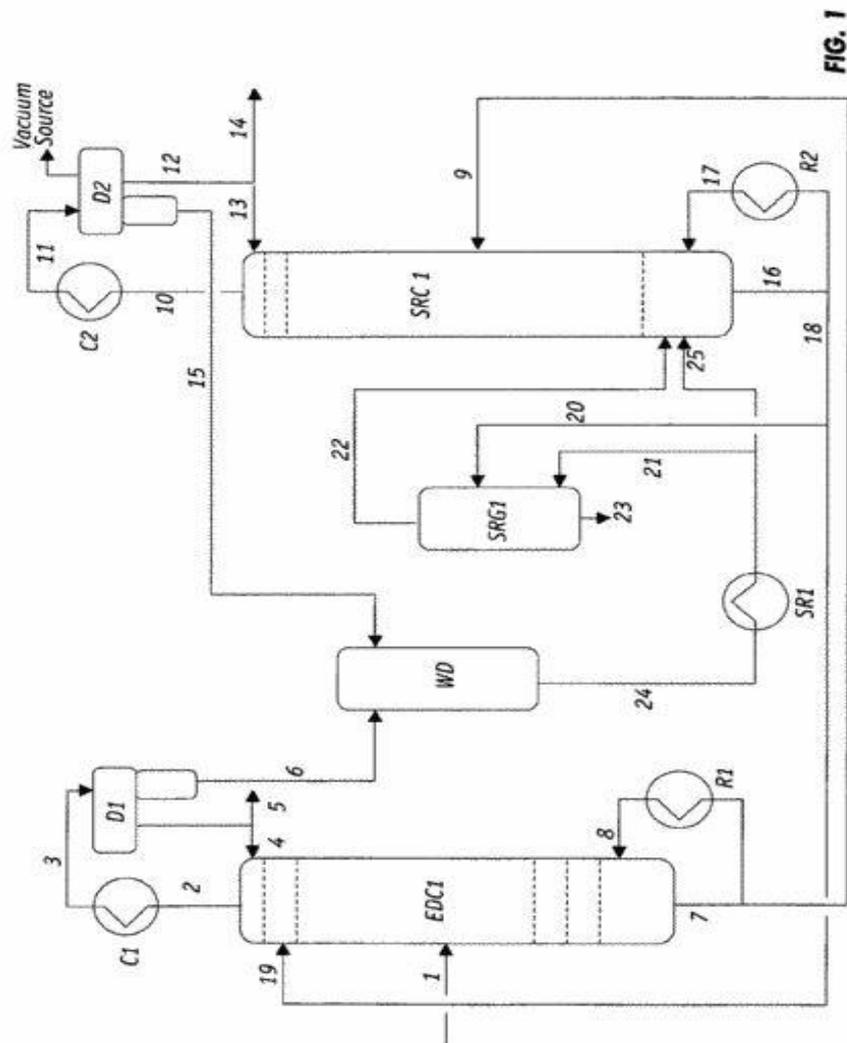


圖 11-1 專利編號 7871514 之萃取蒸餾塔製程圖-1

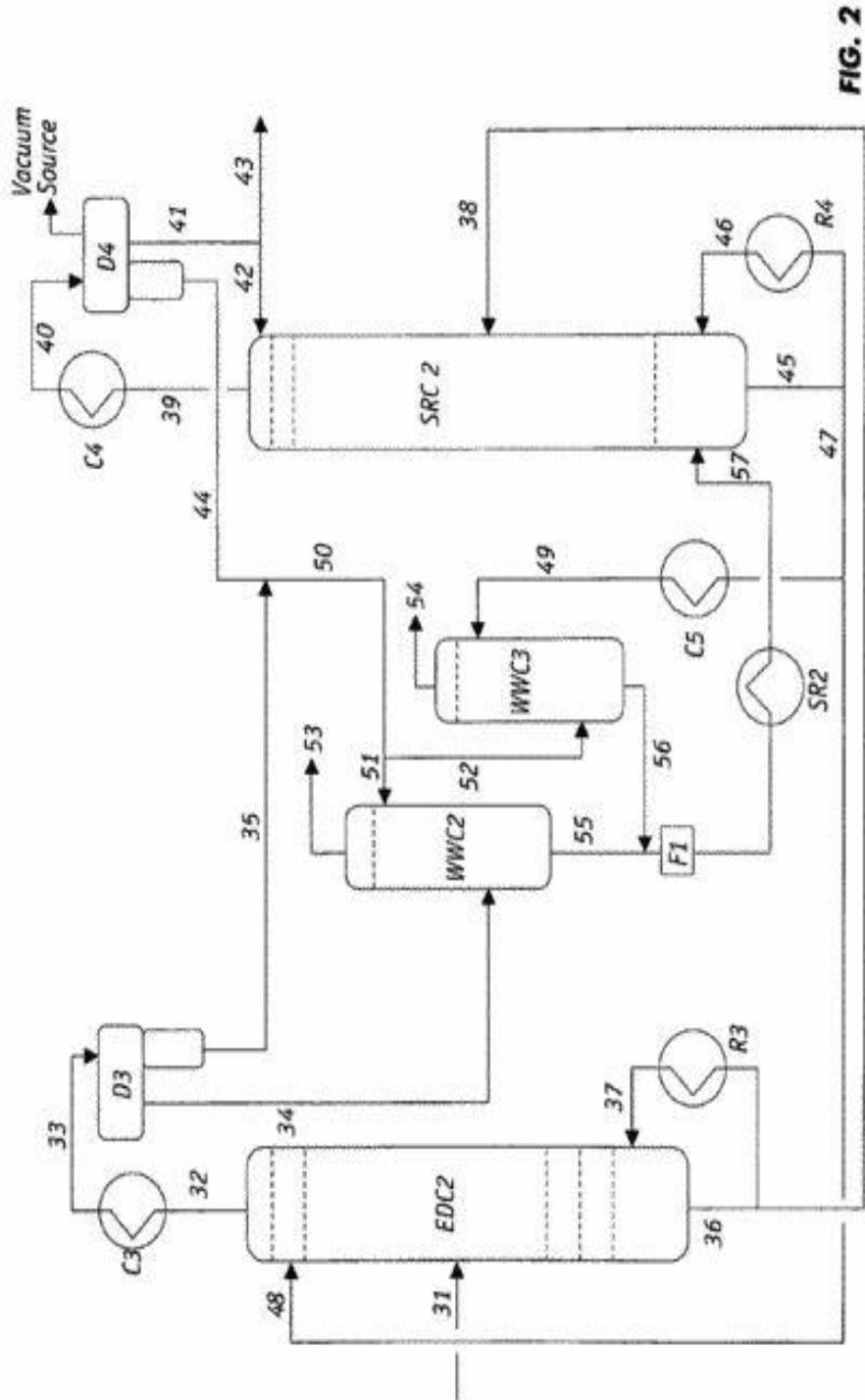


圖 11-2 專利編號 7871514 之萃取蒸餾塔製程圖-2

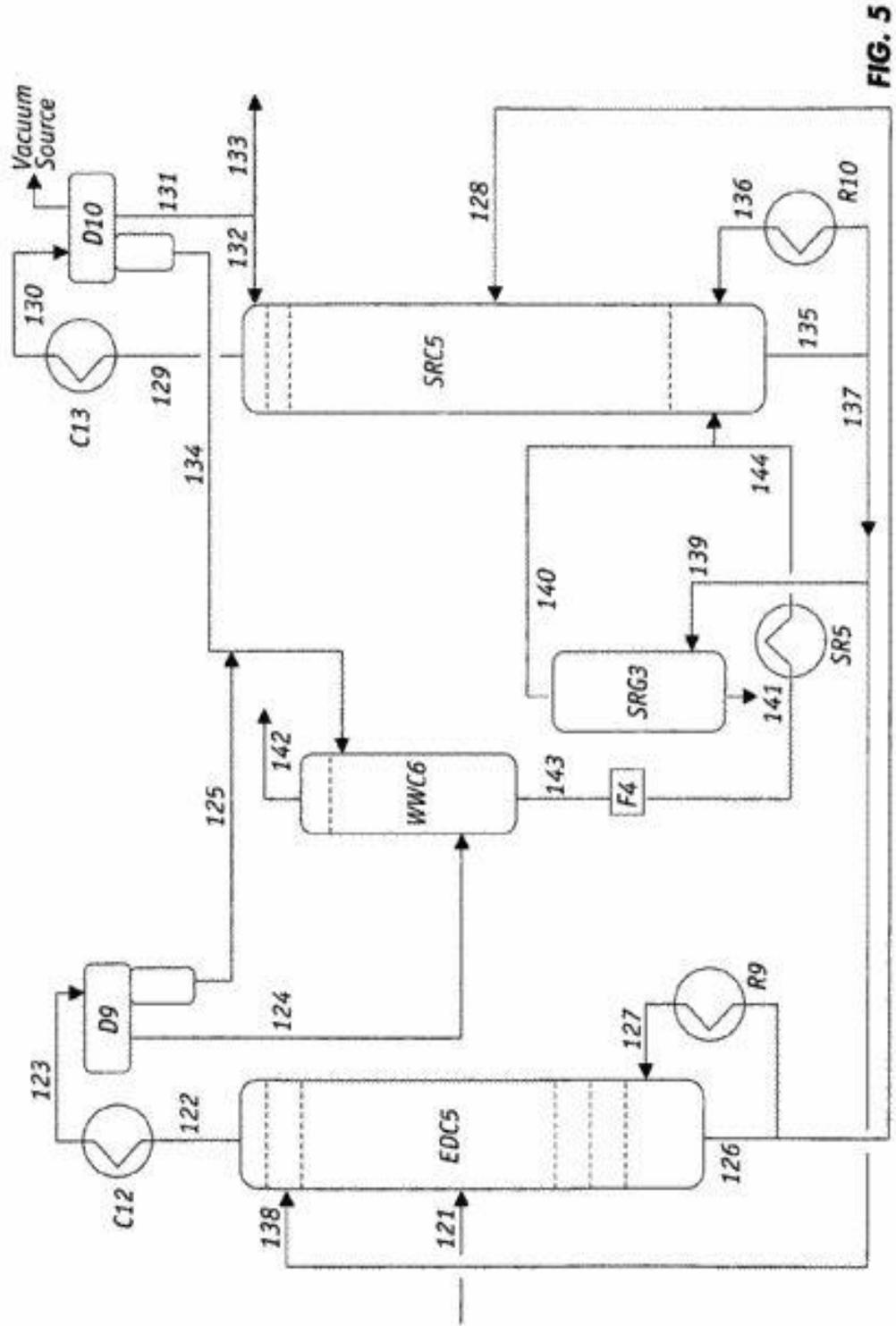


FIG. 5

圖 11-5 專利編號 7871514 之萃取蒸餾塔製程圖-5

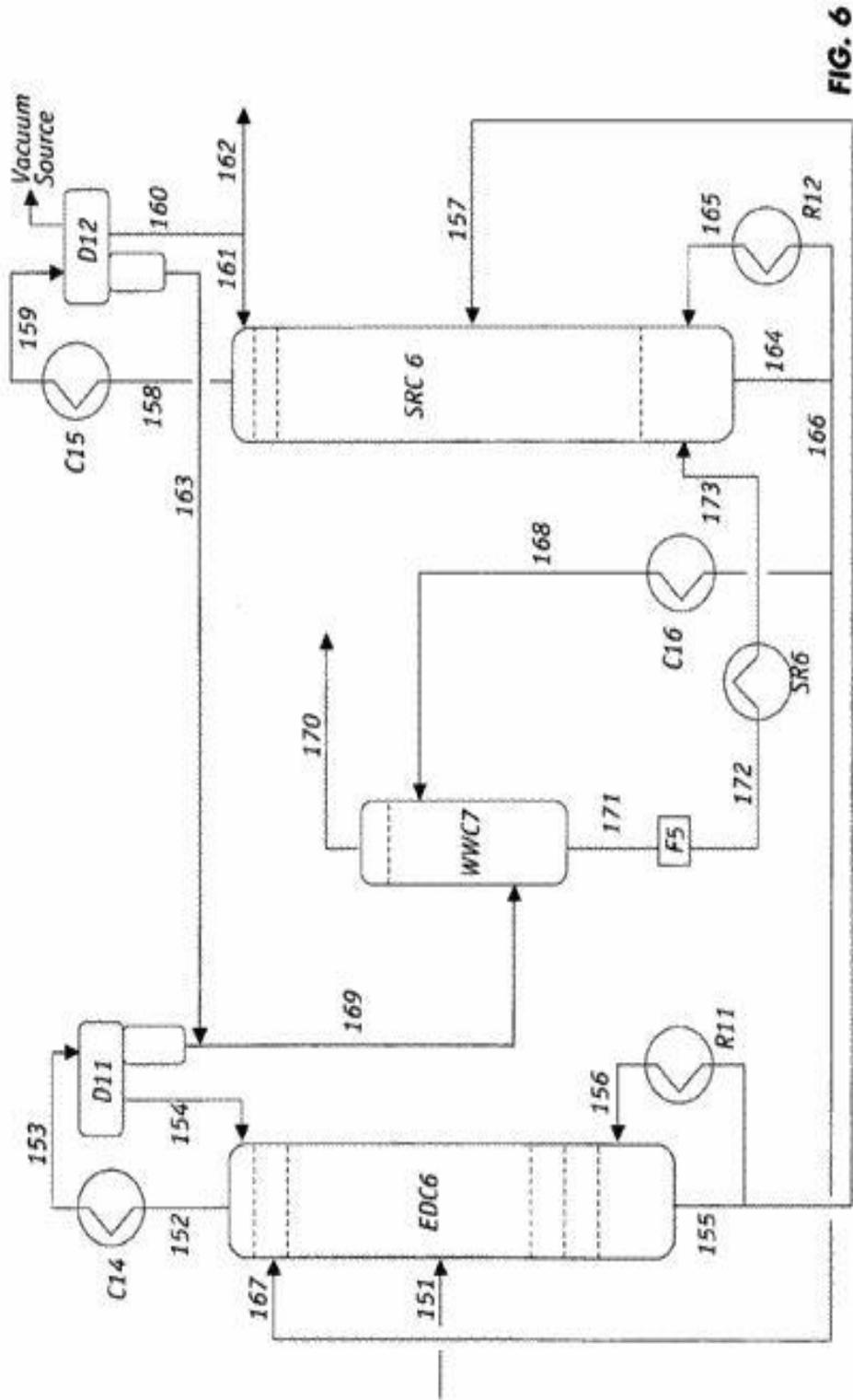


圖 11-6 專利編號 7871514 之萃取蒸餾塔製程圖-6

III. Extractive distillation processes for recovering aromatics from petroleum streams ; 專利號碼:7666299。

圖 12-1 為新萃取蒸餾製程圖，主要包括萃取蒸餾塔(EDC)、溶劑回收塔(SRC)與溶劑再生塔(SRG)三座設備。圖 12-2 是經過修改的萃取蒸餾塔製程，與圖 12-1 製程的不同點是增加溶劑水洗塔(SWC)。圖 12-3 與圖 12-1 製程的不同點是水溶劑水洗塔(SWC)替代溶劑再生。

U.S. Patent

Feb. 23, 2010

Sheet 1 of 4

US 7,666,299 B2

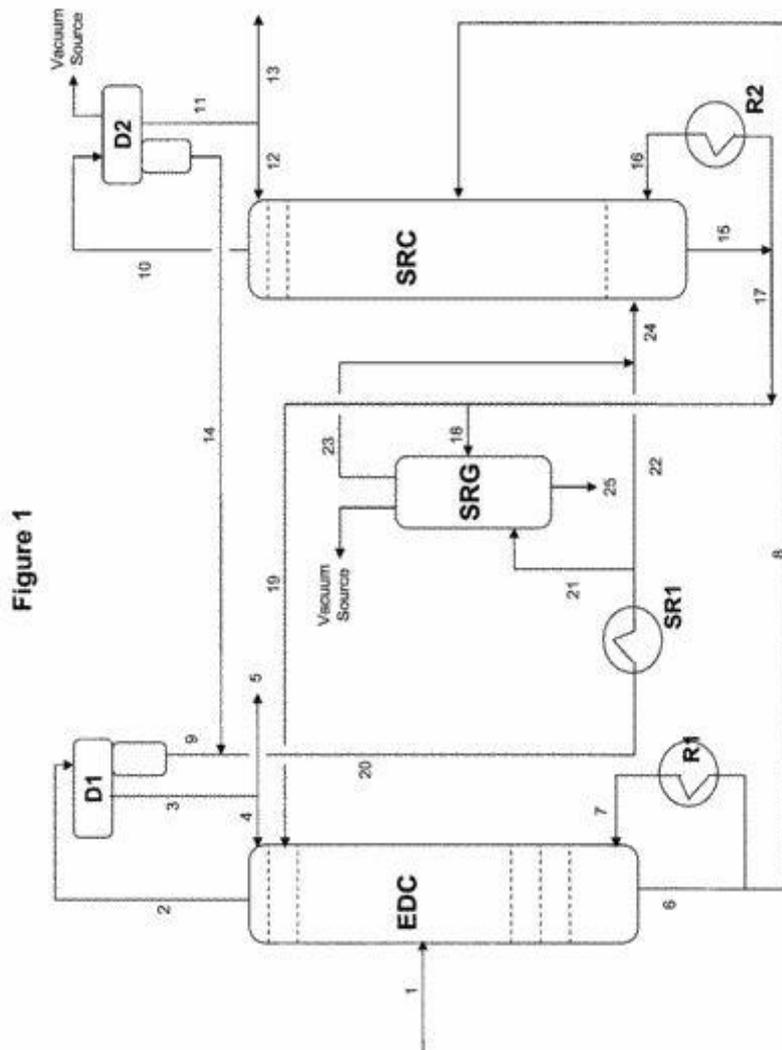


圖 12-1 專利編號 7666299 之萃取蒸餾塔製程圖-1

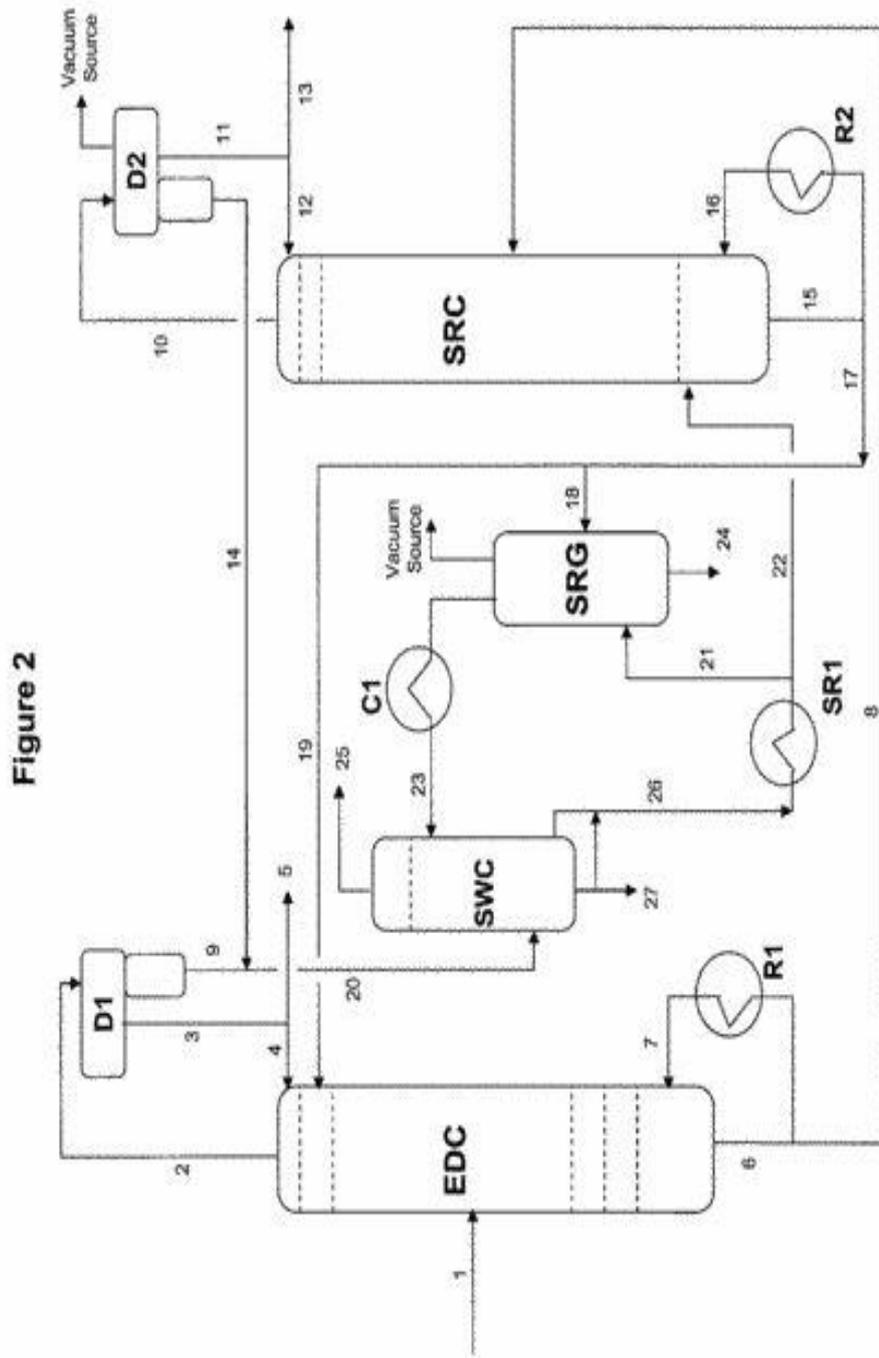


Figure 2

圖 12-2 專利編號 7666299 之萃取蒸餾塔製程圖-2

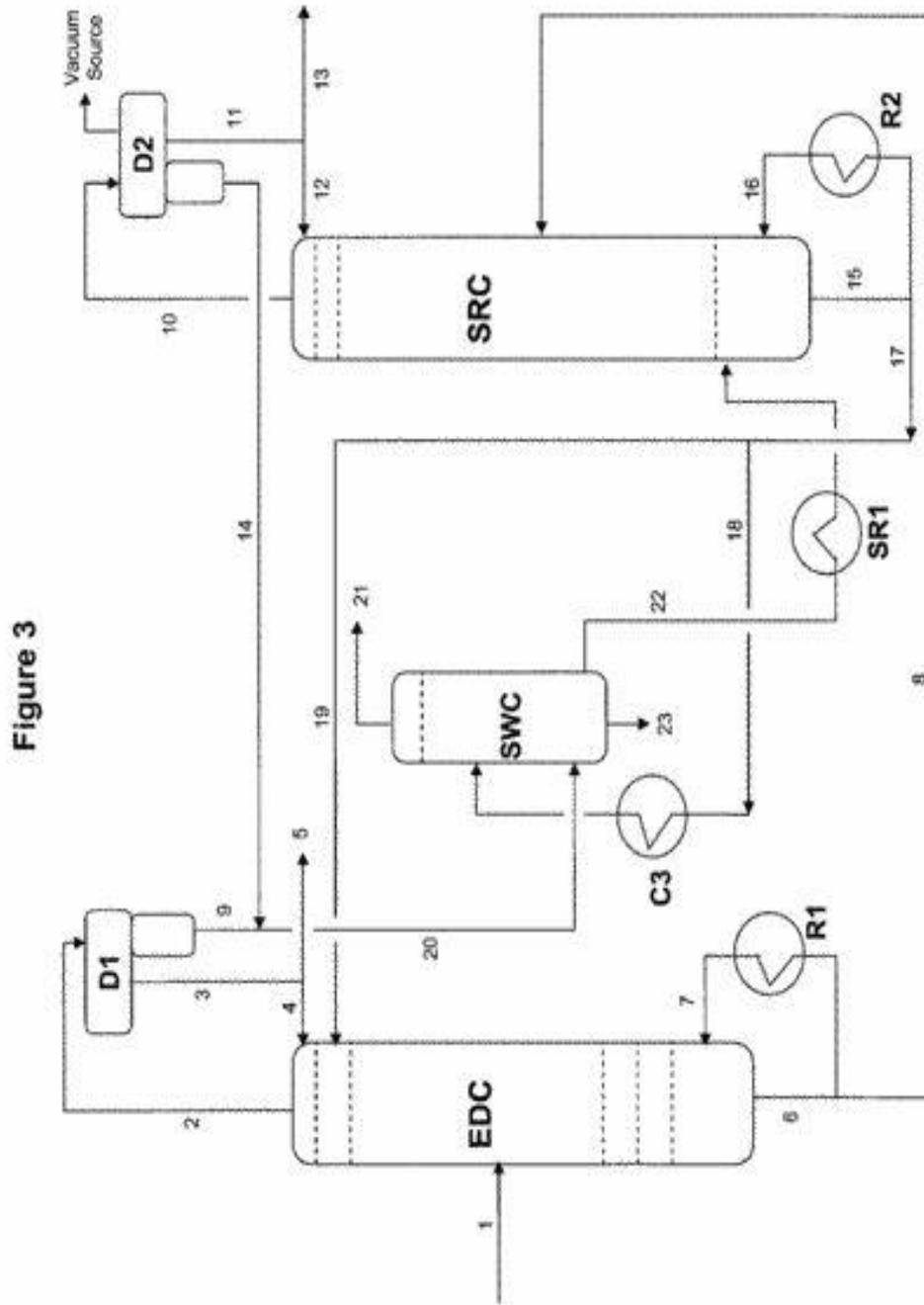


Figure 3

圖 12-3 專利編號 7666299 之萃取蒸餾塔製程圖-3

(5) 舊製程修改的評估過程與設計之概念

製程修改評估的要件(The Element of a process Design Package)，“A” Package of UOP is the industry standard for the components of a process design. It consists of:

- A process description.
- A overall unit material balance listing feeds and products.
- A process flowsheet showing major control loops.
- A listing of the major process streams. This listing is the keyed to the process and utility line.
- A line list giving the design viscosity, specific gravity, temperature, pressure, flow rate of every process and utility line in molecular weight and mass per hour.
- Heat exchanger data sheets.
- A listing of pumps giving the volume to be pumped, the vapor pressure of the fluid and its specific gravity and viscosity.
- Fired heater data sheets, including vaporization curves.
- Vessel sketches showing all nozzle locations.
- Tray data sheets for fractionation towers.
- Compressor data showing suction and discharge conditions.

2. 催化蒸餾技術

(1) 原理

催化蒸餾技術亦可稱為反應蒸餾技術，是將反應與蒸餾分離結合在同一個操作單元中，反應的類別包含非均勻相觸媒反應(heterogeneous catalysis reactions)、均勻相觸媒反應(homogeneous catalysis reactions)與非觸媒性的熱反應(thermal (non-catalyst) reactions)。

(2) 催化蒸餾技術三大優點(Triple P： Profit, Planet, People)

I. 利潤(Profit)

比傳統的製程不僅減少了設備場地的投資費用、降低操作的能耗與成本約 15%~80%。例如加氫反應有以下的優點：

- (I) 較低的氫氣設備費用-因為不需要氫氣循環壓縮機。
- (II) 較低的換熱器設備費用-因為熱整合後，減少換熱器

的數量。

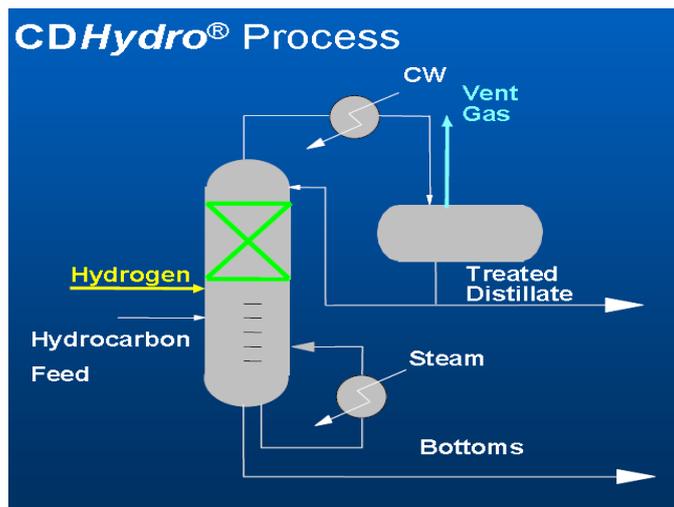


圖 13 加氫催化蒸餾技術製程圖

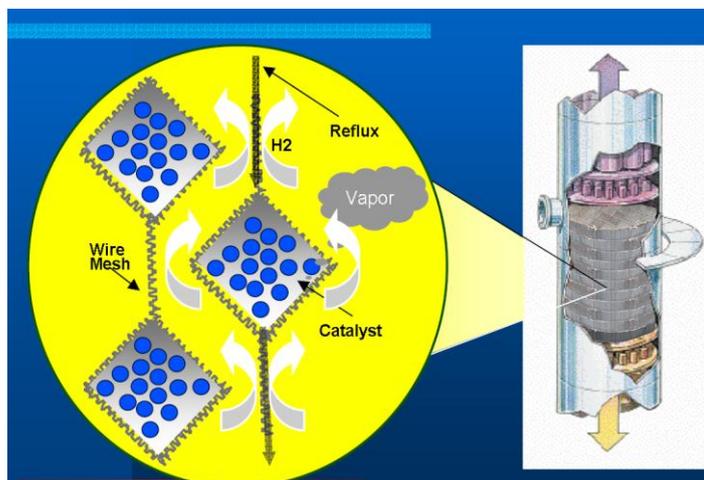


圖 14 催化蒸餾塔盤觸媒圖

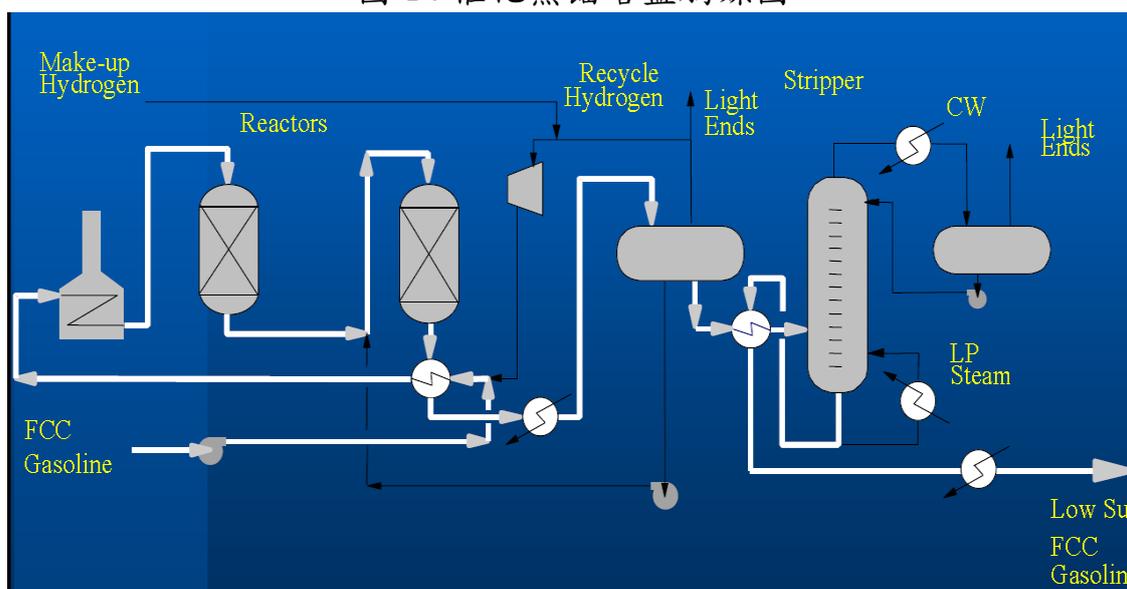
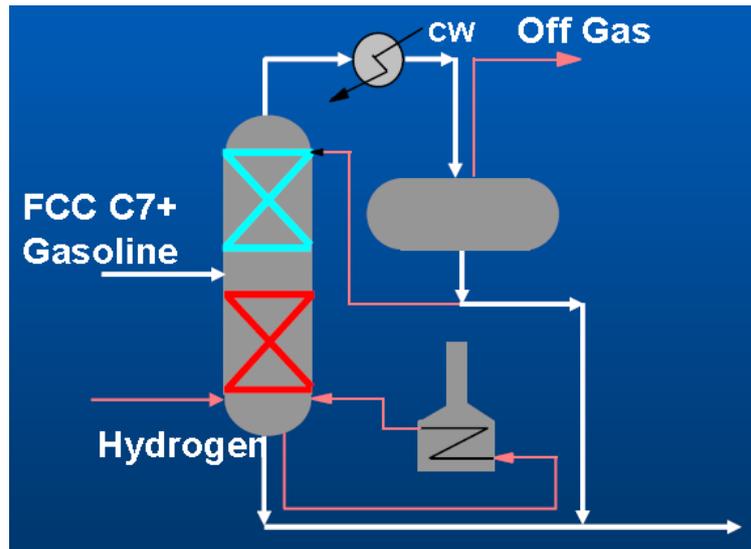


圖 15 傳統加氫脫硫製程



CDHydro

Lowest sulfur and diolefins in LCN

Eliminates separate mercaptan and diolefin removal units

CDHDS

Lowest FCC cycle olefin loss via HDS

No cracking yield loss

No diene pretreatment required

No regeneration/feed storage required

CDHydro/CDHDS

Lowest overall octane loss

Commercially proven

Most cost effective HDS in FR FCC CN

Long catalyst life via catalytic distillation

Low capital cost

圖 16 應用催化蒸餾技術之加氫脫硫製程及其優點

(III) 較低的管線與設備費用-因為氫氣的操作壓力降低，管線與設備材料的耐壓程度降低，相對設備費用也減少。

(IV) 較低的進料成本-因為產品在較低的操作溫度有較高的選擇性。

(V) 較長的觸媒操作週期-因為乾淨的迴流與聚合物生成時會進入塔底非反應區。

II. 環境(Planet)

減少了設備的數目與連接管線，同時降低氣體的逸散：節省單位操作能耗，即產生二氧化碳的數量也會降低。

III. 社會的接受程度(People)

由於催化蒸餾技術將反應時產生的熱量，轉變成蒸餾

塔加熱生成物所使用，反應產生的熱量越高，蒸發的速度越快，反應區的溫度變化很小，如此一來，大大地減少傳統反應器操作時容易發生溫度過高的脫韉情況(runaway)。代表催化蒸餾技術的操作安全比傳統製程高，安全性高，較容易被社會接受。

(3)現有應用催化蒸餾技術之商業化製程

根據文獻的內容記錄，在 2006 年 CDTECH 公司商業化的催化蒸餾技術已有 146 個製程，包含醚化、氫化、加氫脫硫等製程，仍陸續增加中，見表 2 與表 3。Katapak 公司商業化的催化蒸餾技術見表 4。

CDTECH reactive distillations

CDHydro [®]	Selective hydrogenation using catalytic distillation: <ul style="list-style-type: none"> • MAPD reduction in mixed C₃s • C₄ diolefins reduction in mixed C₄s (hydroisomerisation option) <ul style="list-style-type: none"> • C₄ acetylenes reduction in mixed C₄s • C₅ diolefins reduction in mixed C₅s (hydroisomerisation option) <ul style="list-style-type: none"> • C₆ diolefins reduction in mixed C₆s • Benzene reduction in LSR and reformat streams • Mercaptan reduction in C₄/C₅/C₆ olefinic streams • Hydrogenation of benzene to produce cyclohexane
CDHDS [®] and CDHDS+ [®]	Desulfurisation using catalytic distillation: <ul style="list-style-type: none"> • FCC gasoline • Jet fuel/kerosene
HDSelect [®]	Selective desulfurisation of mid catalytic naphtha
CDSelect SM	Low cost desulfurisation of low sulfur catalytic naphtha
CDAlky SM	Sulfuric acid alkylation of olefins
CDMtbe [®]	MTBE production from mixed C ₄ s and methanol
CDEtbe [®]	ETBE production from mixed C ₄ s and ethanol
CDTame [®]	TAME production from mixed C ₅ s and methanol
CDTae [®]	TAAE production from mixed C ₅ s and ethanol
CDEthers [®]	Co-production of ethers from mixed C ₄ -C ₇ s and methanol
CDEtherol [®]	Selective hydrogenation of diolefins within ether processes above
ISOMPLUS [®]	Isomerisation of <i>n</i> -olefins to iso-olefins
Dimer ₈ SM	Dimerisation of iso-olefins in C ₄ streams
CDCumene [®]	Alkylation of benzene with propylene
CDIB [®]	Decomposition of MTBE to high-purity isobutylene
CDTECH EB [®]	Alkylation of benzene with ethylene
BASF SELOP	Selective hydrogenation of C ₄ s and C ₅ s for diolefin reduction
CDAcrylamide SM	Hydration of acrylonitrile to acrylamide
Sulzer Butene-1	Superfractionation of mixed C ₄ s to produce high-purity butene-1

表 2 CDTECH 公司催化蒸餾技術種類

Catalytic distillation in commercial operation in 2006, licensed from CDTECH [1]

Process	Number
Ethers: MTBE, TAME, ETBE	69
Hydrogenation of aromatics and light sulfur	50
Hydrodesulfurisation	21
Isobutylene production from C ₄ stream	3
Ethyl benzene production	3
Total	146

表 3 CDTECH 公司已商業化的催化蒸餾技術製程

commercial reactive distillation applications with Katapak licensed from Sulzer Chemtech [4]

Process	Industrial column location
Acetate	
Synthesis of ethyl, butyl and methyl acetate	Europe
Hydrolysis of methyl acetate	Europe and Asia
Acetalisation	
Synthesis of methylal	Europe and Asia
Removal of methanol from formaldehyde	Europe
Fatty acid esters	Asia

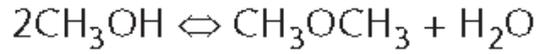
表 4 Katapak 公司已商業化的催化蒸餾技術製程

(4) 催化蒸餾技術製程之實例研究

I. 二甲基醚(Dimethyl Ether)的生產

(I) 背景說明：在甲醇轉化成汽油或烯烴的過程中，二甲基醚是重要的中間產品，其物理性質與液化石油氣接近，單位重量熱值比甲醇高，氣態體積熱值比甲烷高，辛烷值介於50~60，較一般柴油成份高且不含硫份，非常適合當作引擎的燃料或燃料添加劑。近年來，被當作醋酸與其醚類的原料、燃料電池的氫氣來源、冷媒及化妝品的噴霧劑等。

(II) 反應動力式：基本上為甲醇轉化成二甲基醚，反應式如下；



反應速率式：

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_s C_M^2}{\frac{K_W}{K_M} C_W + C_M}$$

$$\frac{K_W}{K_M} = \exp\left(-25.75 + \frac{11138}{T}\right)$$

$$k_s = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

Arrhenius 圖線性表示式(見圖17)所示， k_0 數值為4.72 $\text{m}^3/\text{kgcat}\cdot\text{s}$ ， E_a 數值為51.7 kJ/mol 。

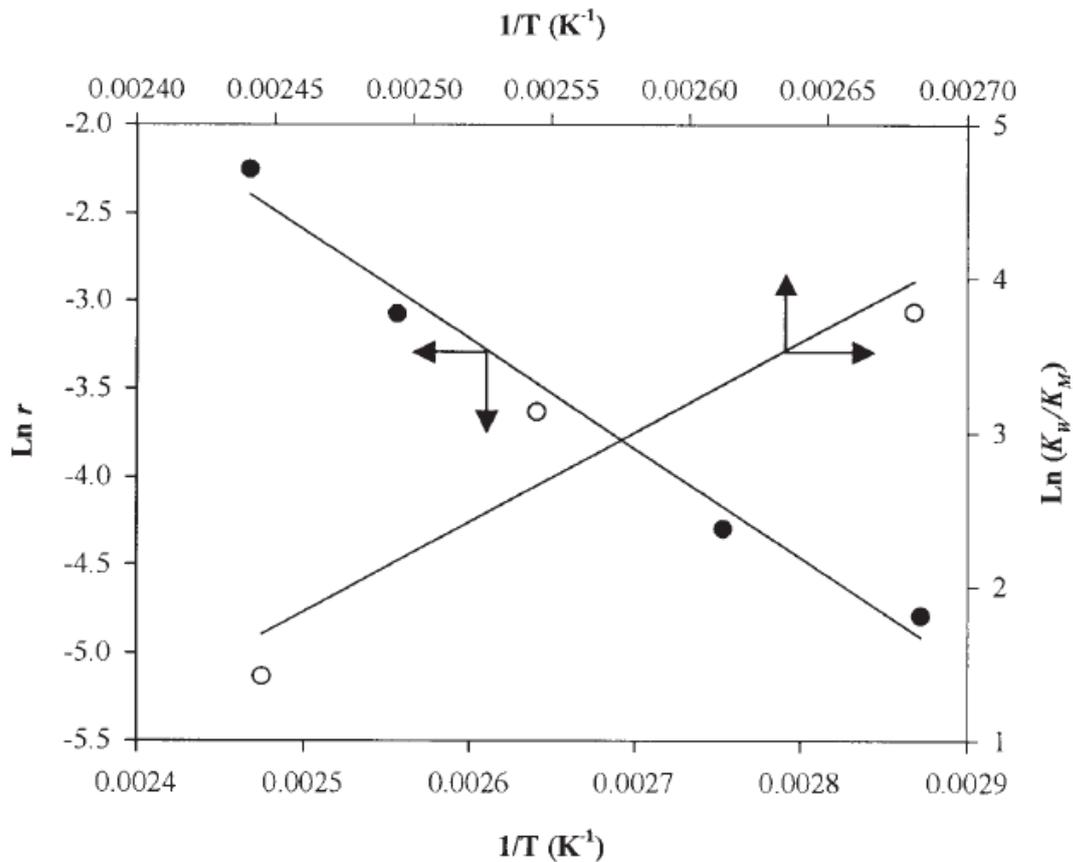


圖 17 水與甲醇吸附平衡常數比值及 Arrhenius 圖溫度關圖

觸媒是採用酸性氧化觸媒或是酸性離子樹脂，如Amberlyst 35，其觸媒的特性與其他觸媒比較如下表5和表6。

Table 1. Physiochemical properties of Amberlyst 35.

Ionic form	Hydrogen
Concentration of acid sites	↳ 5.2 eq/kg
Surface area	45,000 m ² /kg
Average pore diameter	25 × μm
Maximum operating temperature	413 K
Particle size	0.700 – 0.950 mm

表5 Amberlyst 35 觸媒特性

Table 3. Comparison of patented CD conditions with this study.

	This Study	Nemphos and Hearn, 1997
Catalyst	Amberlyst 35	Zeolite
Catalyst Zone Temperature (K)	399–411	623–673
Column Pressure (MPa)	0.82	4.1

表6 Amberlyst 35 觸媒特性與其他觸媒比較

Table 2. Optimum input parameters for Aspen Plus simulation of catalytic distillation of methanol to DME, low catalyst loading.

Feed Stream	CD Column		
Temperature:	298 K	Total stages:	30
Pressure:	0.9 MPa	Rectification stages:	1–7
Flow rate:	2.5 mol/s	Reaction stages:	8–20
Feed composition:		Stripping stages:	21–30
Methanol:	100 mol%	Feed stage:	8
DME:	0	Catalyst loading:	9.23 kg/stage
Water:	0	Column pressure:	0.9 MPa
		Reflux ratio:	9 (mol)
		Distillate to feed ratio	0.5

表7 Aspen Plus催化蒸餾塔模擬條件

(III) 催化蒸餾模式：以Aspen Plus模擬軟體建立催化蒸餾塔如圖18，詳細模擬條件見表7。

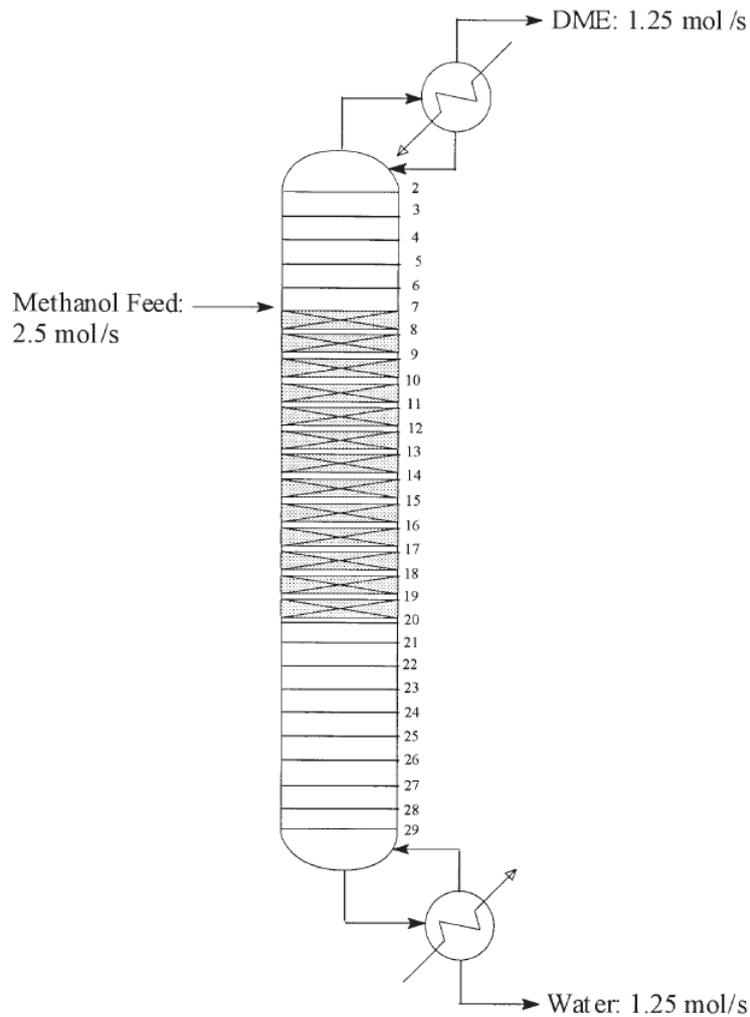


圖 18 甲醇轉化二甲基醚催化蒸餾塔圖

(IV) 結果：以Aspen Plus模擬軟體所得到結果，如催化蒸餾塔中二甲基醚的濃度、甲醇進料位置與二甲基醚的濃度、催化蒸餾塔溫度及壓力之相關、二甲基醚產品濃度與塔壓、二甲基醚產品濃度與回流比之相關圖、塔中液或氣體組成與溫度圖，見圖19~25，其中圖24與25顯示二甲基醚在塔頂的成分接近1，而水則反之，頂部

溫度約為320K，塔底約為450K。

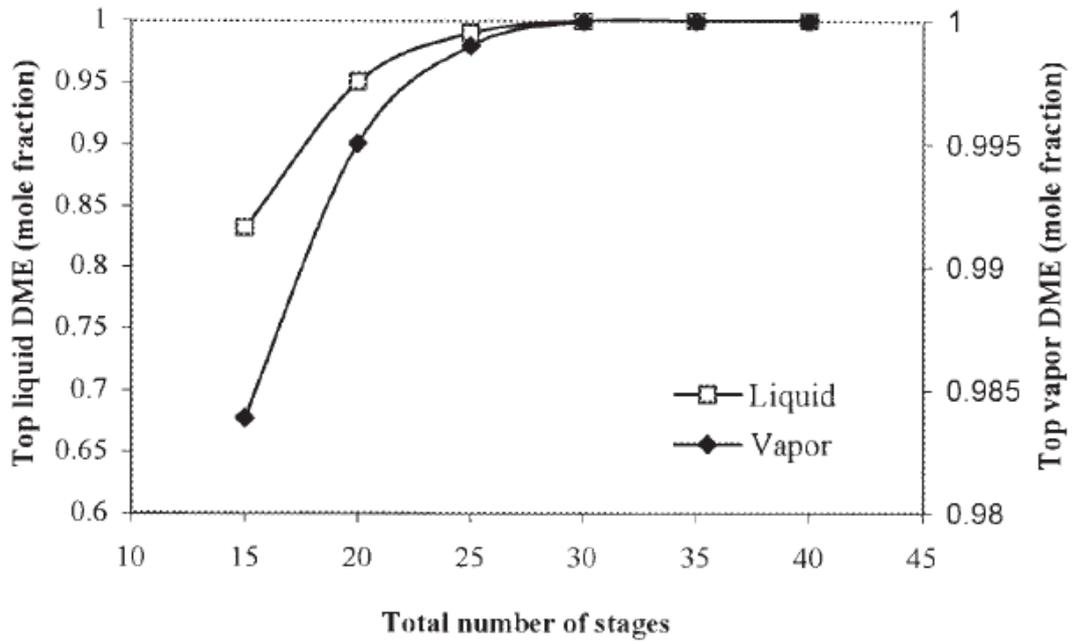


圖 19 催化蒸餾塔中二甲基醚的濃度與總板數圖

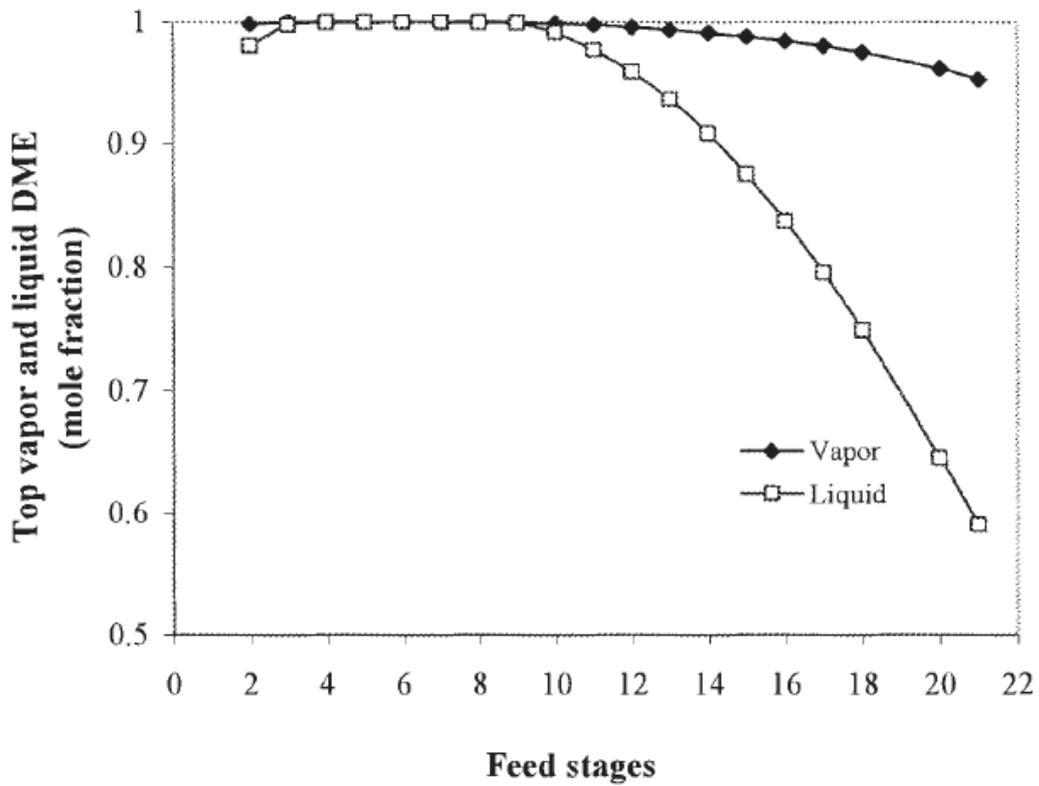


圖 20 甲醇進料位置與二甲基醚的濃度相關圖

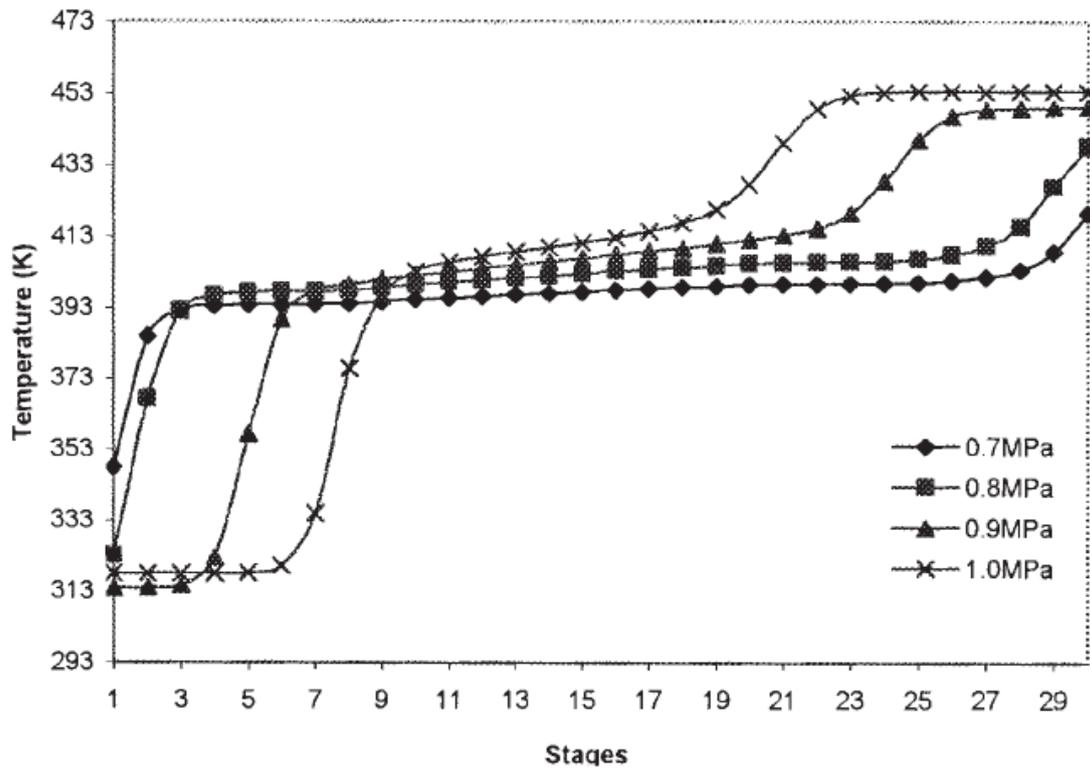


圖 21 催化蒸餾塔溫度及壓力之相關圖

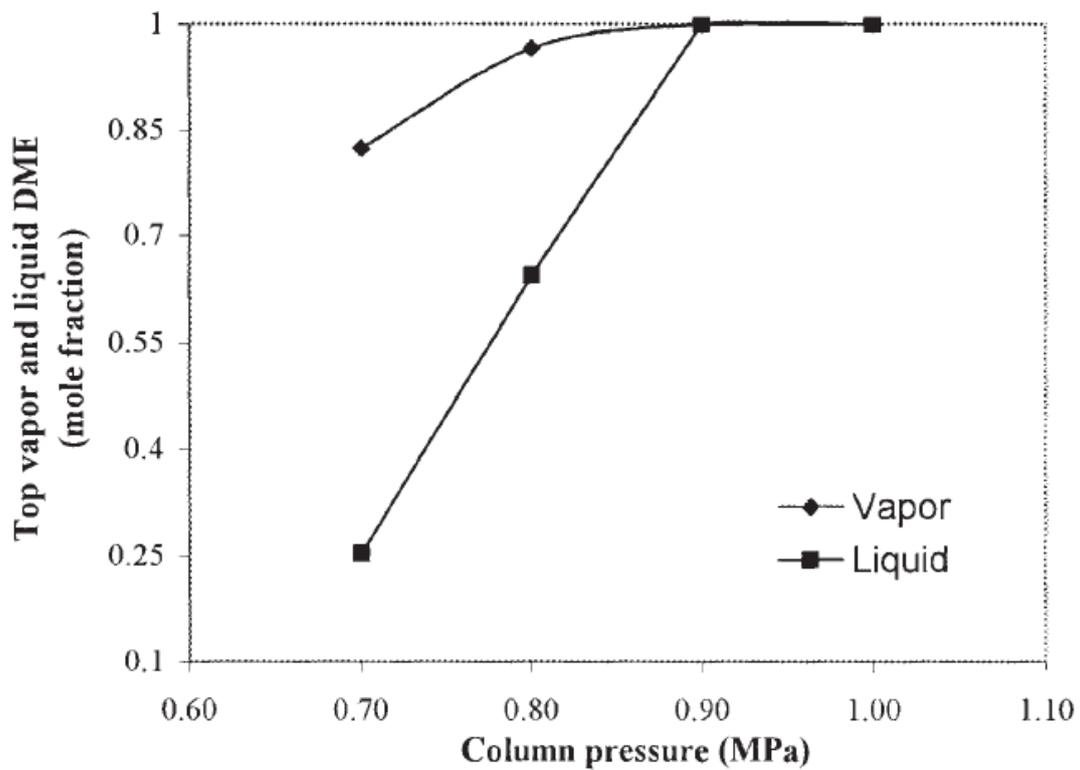


圖 22 二甲基醚產品濃度與塔壓之相關圖

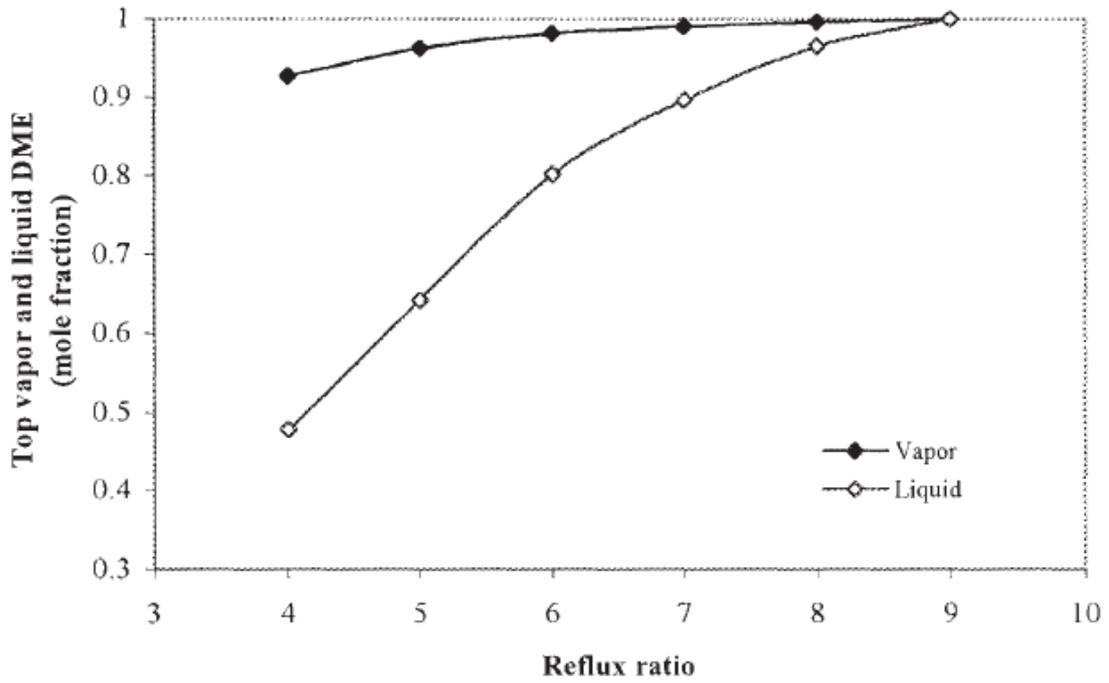


圖 23 二甲基醚產品濃度與回流比之相關圖

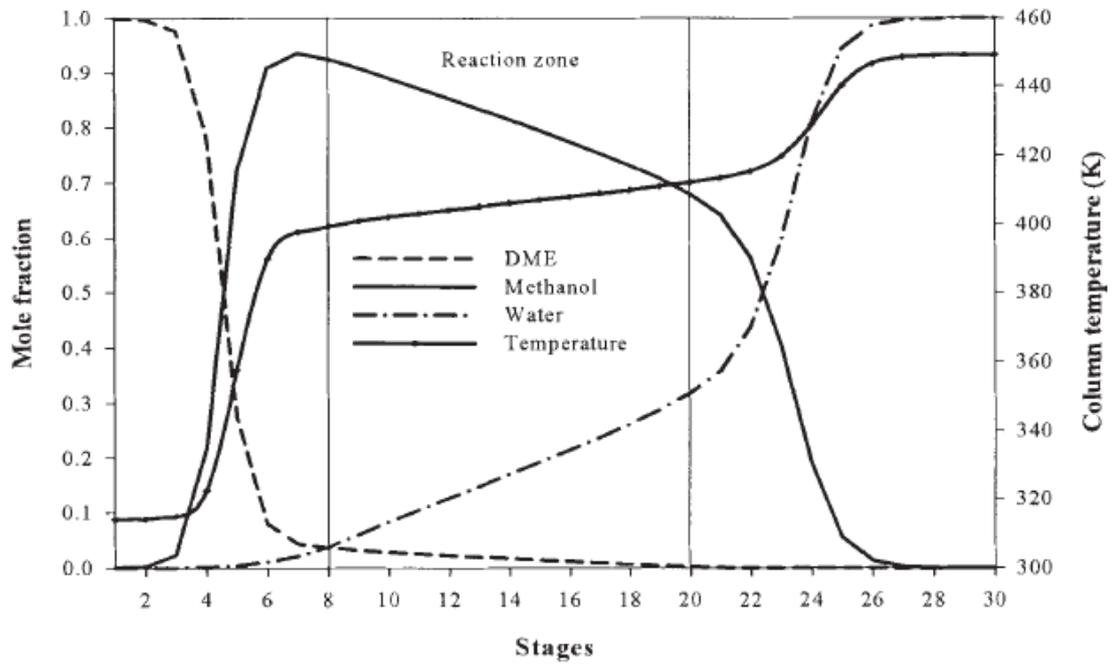


圖 24 塔中液體組成與溫度圖

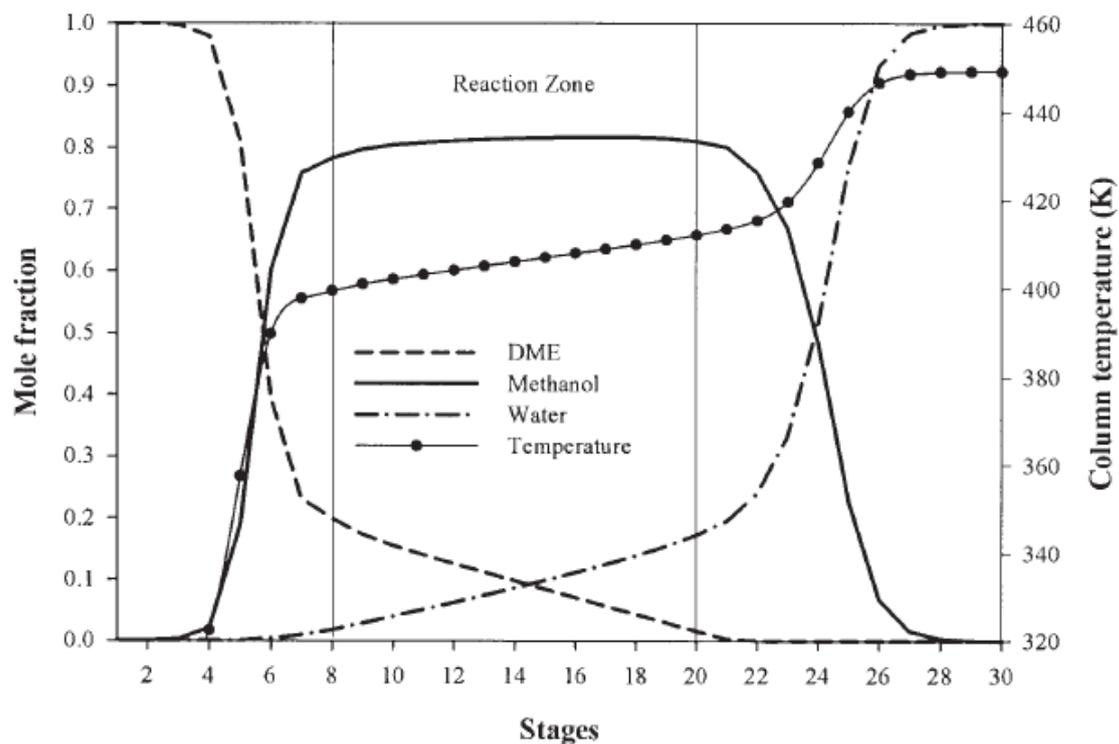


圖 25 塔中氣體組成與溫度圖

II. 轉酯化反應(Transesterification)

(I)原理：所謂轉酯化反應是指油脂(RCOOR'')與醇類

($\text{R}'\text{OH}$) 在某一比例下混合、反應，產製出另外一種酯類(RCOOR') 之過程(圖26)。以產製生質柴油之油脂原料為例，其最主要之成份為三酸甘油酯，當三酸甘油酯與高純度之甲醇進行轉酯化反應後，即生成脂肪酸甲酯(Fatty Acid Methyl Esters; FAME)，也就是所謂之生質柴油(Biodiesel)，還有甘油(副產物)。如圖27所示。

轉酯化反應為一可逆過程(Reversible process) (Freedman et al., 1986; Schwab et al., 1987)，過程中，三酸甘油酯(TG)先與甲醇反應生成二酸甘油酯與第一個脂肪酸甲酯(FAME)，接著二酸甘油酯(DG)再與甲醇反應生成單酸甘油酯(MG)與第二個脂肪酸甲酯，最後，單酸甘油酯再與甲醇反應生成最後一個脂肪酸甲酯與副產品甘油(圖28)，即1 莫耳(Moles)之三酸甘油酯與3 莫耳之甲醇反應會產生3 莫耳之脂肪酸甲

酯與甘油。然而在實務上為了使反應得以完成，加入之甲醇量往往得超過理論值。

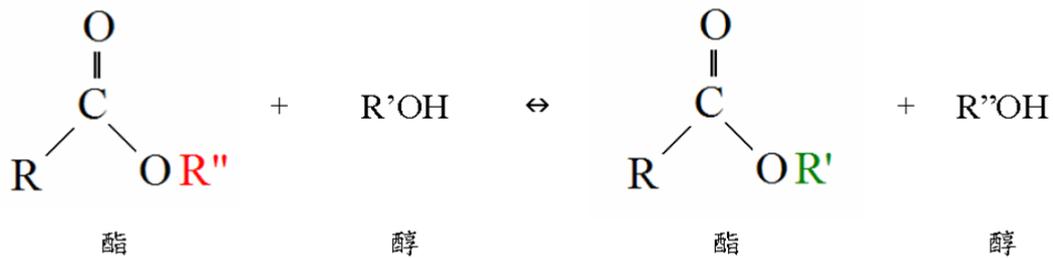


圖 26 轉酯化反應

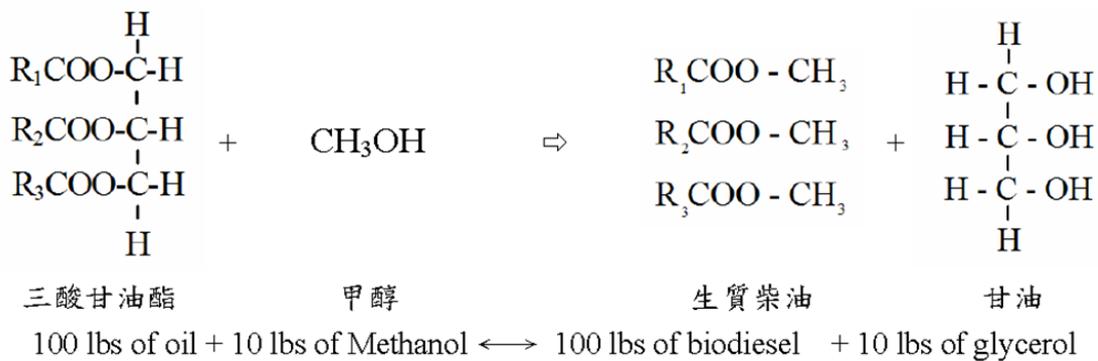


圖 27 三酸甘油酯與甲醇反應之轉酯化反應

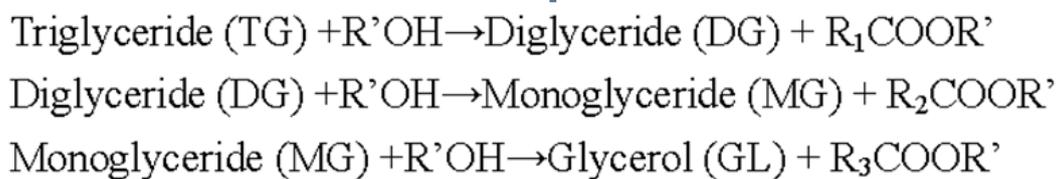
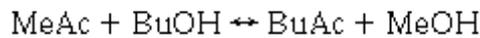


圖 28 三酸甘油酯與醇轉酯化反應生成脂肪酸甲酯與甘油之過程 (Freedman, 1986)

- (II) 利用萃取催化蒸餾技術製造丁基酯(Butyl Acetate)
- i 背景說明：聚乙烯醇(Poly vinyl alcohol, PVA)是一個水溶性的樹脂，廣泛的應用在黏著劑，市場上需求在1992年到1998年之間每年都有

接近2%的成長，且市場的前景看好。而聚乙烯醇的製造是利用醋酸乙烯酯來進行聚合反應或是由聚醋酸乙烯酯(poly vinyl acetate)水解生成，水解反應時會有副產品甲基酯(methyl acetate, MeAc)產生，產生的量為每噸聚乙烯醇產品約有1.68噸的甲基酯，通常甲基酯是溶在甲醇中，如MM20溶液是30 wt % 甲基酯。在過去此類溶液可當溶劑販售，但是因為法律對有機物質的限制，使得市場逐漸萎縮，故而須找到適當的去化方式。使用水或乙二醇(ethylene glycol)當溶劑，利用共沸蒸餾塔將MM20溶液成為MM80(80 wt % MeAc)，再通過離子交換樹脂萃取催化蒸餾塔(reactive and extractive distillation, RED)，在將MM80與正丁醇(n- butanol, Bu-OH)反應成丁基酯(BUAC)與甲醇，丁基酯在商業上的用途已逐漸增加，而甲醇在聚乙烯醇製造中可被再次利用。

- ii 反應動力式：基本上為甲基酯加正丁醇轉化成丁基酯加甲醇，反應式如下；



$$r = 2.018 \times 10^8 \exp(71\,960/RT) c_{\text{MeAc}} c_{\text{BuOH}} - 2.839 \times 10^8 \exp(72\,670/RT) c_{\text{BuAc}} c_{\text{MeOH}}$$

- iii 萃取催化蒸餾模式：圖29是說明典型的萃取催化蒸餾塔，生產丁基酯的製程組圖如圖30，其中T-100是共沸蒸餾塔，利用水與甲醇的共沸特性，移去MM20進料中部分的甲醇，提高甲基酯的濃度成為MM80；T-200是萃取催化蒸餾塔，兼具反應蒸餾與萃取蒸餾的功能，萃取的溶劑是鄰位-二甲苯(o-xylene)；T-300為溶劑回收塔；T-400是丁基酯的提純塔。各塔操作模擬條件見表8與表9。

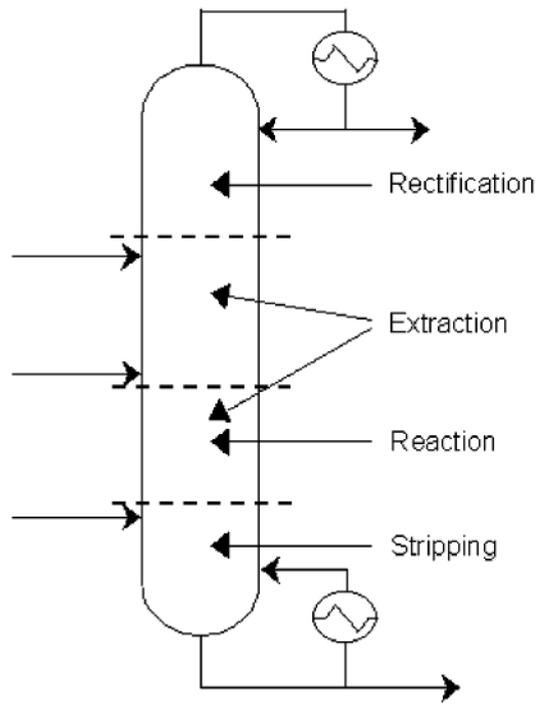


圖 29 典型的萃取催化蒸餾塔圖

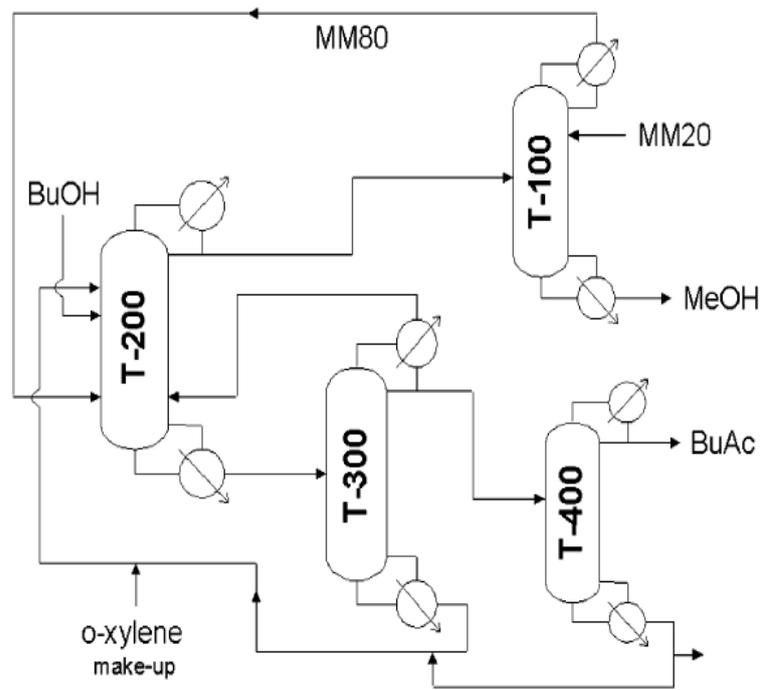


圖 30 生產丁基酯的製程

Table 1. Operating Conditions Used for the Simulation of the Reactive and Extractive Distillation Column (T200)

parameter	base case	range evaluated
reflux ratio	3.0	1.5–3.5
diameter (m)	0.55	unchanged
<i>F</i> factor (%)	50	80
pressure (kPa)	101	101–250
no of reactive stages	6	4–11
no of stripping stages	5	4–10
rectifying stages	30	20–33
entrainer feed stage	23	20–26
MM80 feed stage	36	33–39
BuOH feed stage	28	25–31
entrainer/MeAc ratio (mol %)	1.98	1.8–2.2
BuOH/MeAc ratio (mol %)	0.988	0.98–1.02
WHSV ($g_{\text{feed}} \cdot h^{-1} \cdot g_{\text{cat}}^{-1}$)	26	20–40
reboiler load ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)	149.6	unchanged
condenser load ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)	137.5	unchanged

表8 Aspen Plus萃取催化蒸餾塔模擬條件

Table 2. Operating Conditions for the Distillation Columns in the MeOH Purification (T100) and the Solvent Recovery System (T300 and T400)

parameter	T100	T300	T400
reflux ratio	2.0	7.0	5.2
diameter (m)	0.40	0.40	0.40
pressure (kPa)	101	101	101
no. of stages	30	30	40
feed stage	10, 10	20	28, 30
reboiler load ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)	97.4	126	88.6
condenser load ($\text{kJ} \cdot \text{s}^{-1}$)	66.0 ^a	122 ^a	92.4

^a Partial condenser.

表9 Aspen Plus T100/T300/T400塔模擬條件

iv 結果：以Aspen Plus模擬軟體所得到結果，如萃取催化蒸餾塔T-200中丁基醇與甲基酯轉酯化的濃度、萃取催化蒸餾塔中產品濃度與回流比、提純塔的進料位置與再沸器熱負荷、溶劑回收塔的回收率再沸器熱負荷之關係、T-400提純塔的BuAc回流與再沸器熱負荷之關係，見圖31~36。

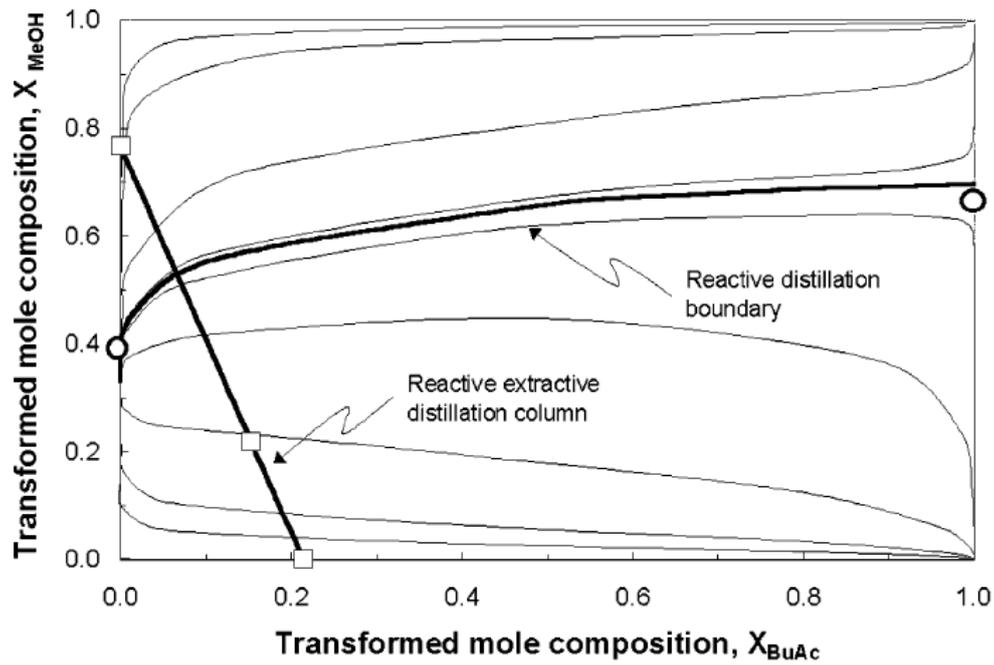


圖 31 萃取催化蒸餾塔 T-200 中丁基醇與甲基酯轉酯化的濃度圖
(塔壓為 101.3kPa)

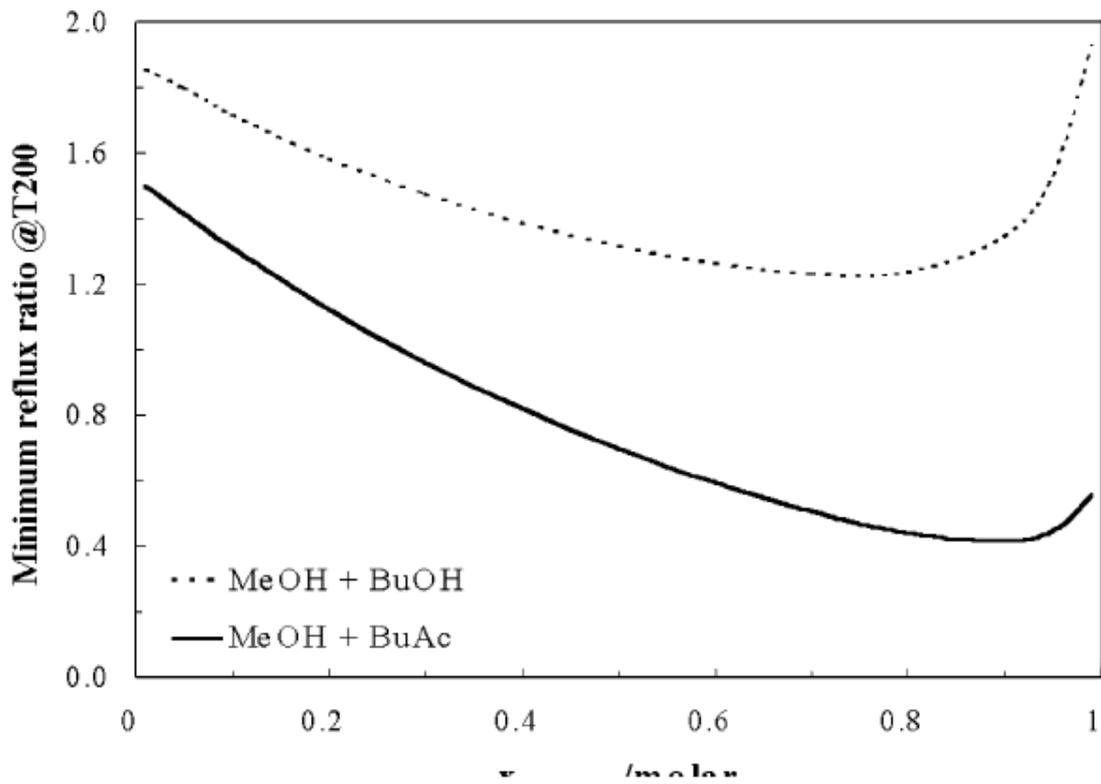


圖 32 萃取催化蒸餾塔中產品濃度與回流比之相關圖

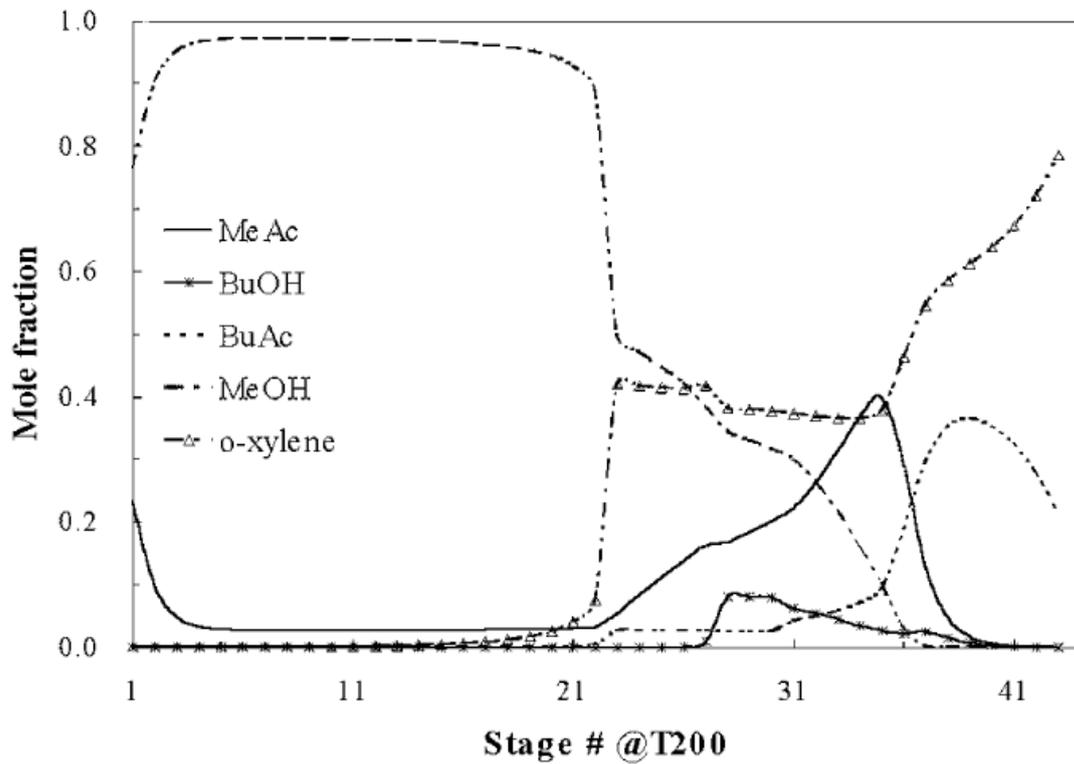


圖 33 萃取催化蒸餾塔中各成分的濃度圖

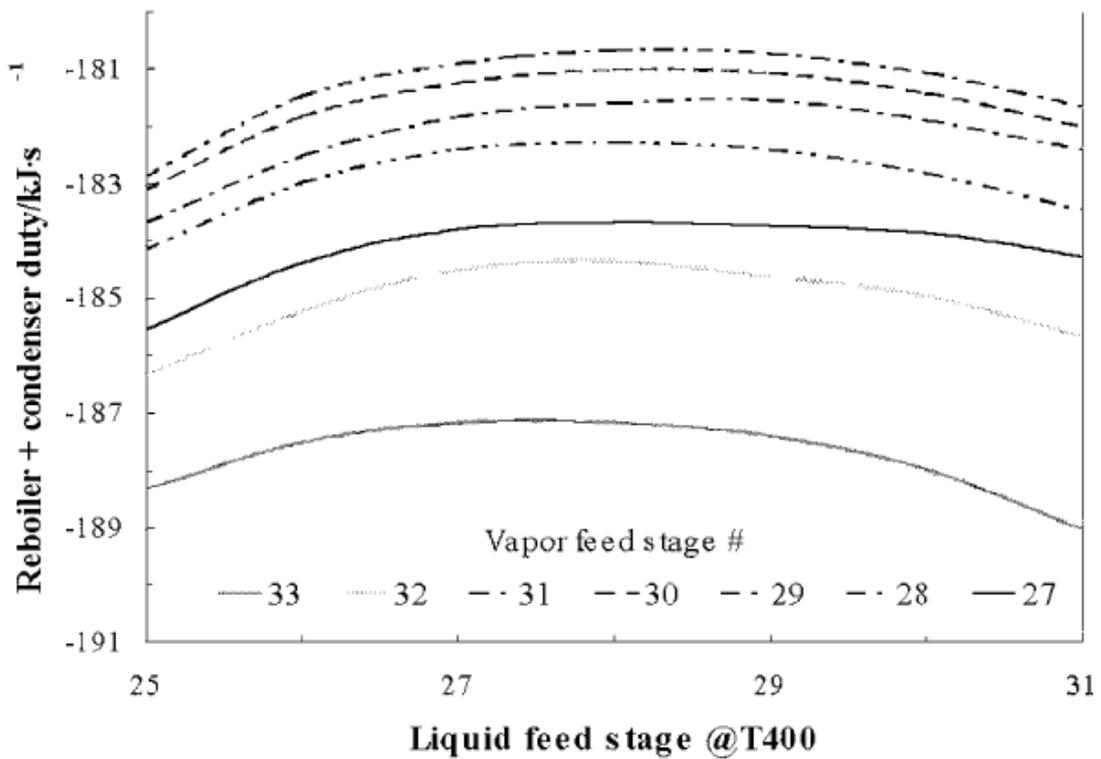


圖 34 T-400 提純塔的進料位置與再沸器加冷凝器熱負荷相關圖

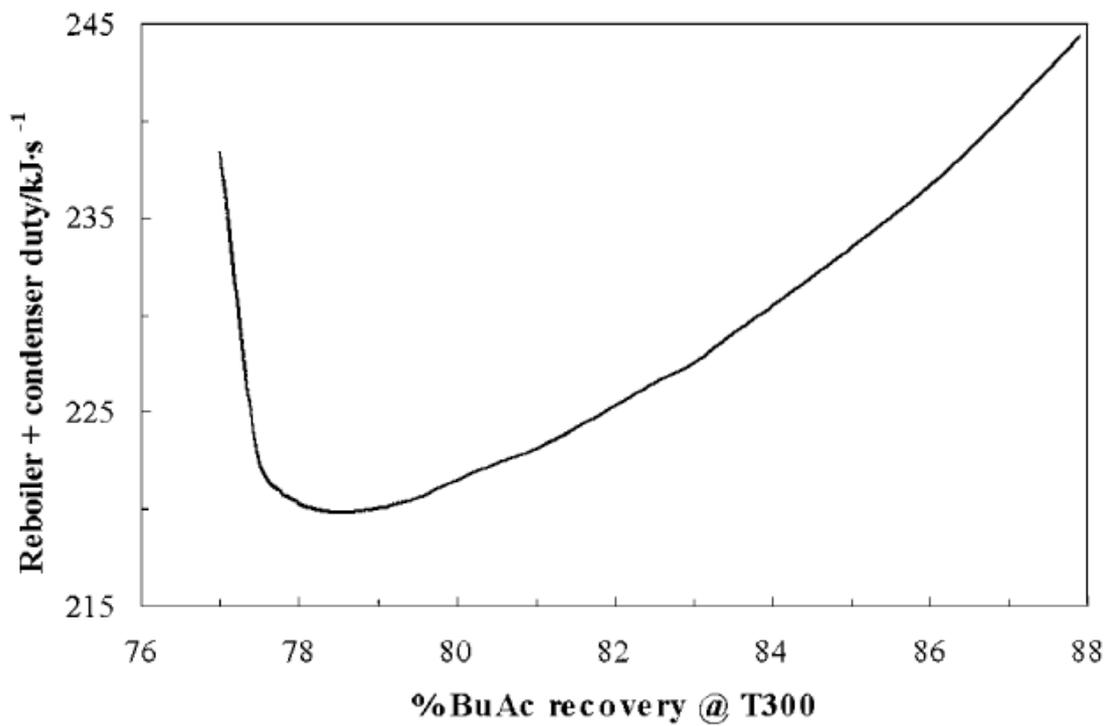


圖 35 T-300 溶劑回收塔的回收率與再沸器加冷凝器熱負荷相關圖

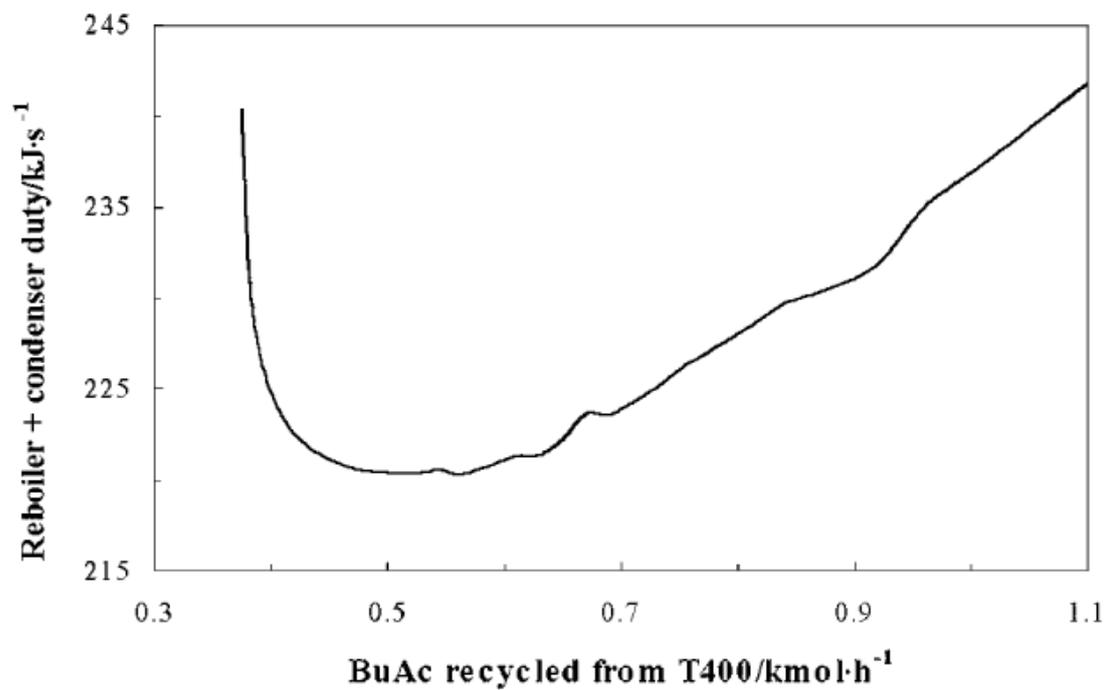


圖 36 由 T-400 提純塔的 BuAc 回流與再沸器加冷凝器熱負荷相關圖

四、 建議

1. 一個完整製程技術的開發過程，須耗費數年的時間，投注許多資金與人力，而藉由此次的訓練與研習，可以清楚的了解新製程技術的開發過程的核心步驟，包括對製程技術原理的了解、現有製程缺陷的改進策略、舊有製程修改的評估與設計、新適用成分與分離技術的選擇、新建工場製程設計等階段。最後再結合現場操作經驗，配合製程修改施工的安全與正確性，順利進行實際試車生產，針對試車的瓶頸或問題再予以修正，藉以讓製程技術更臻完整。
2. 固然對於缺少石油蘊藏的台灣而言，原油的購置成本是最關鍵的因素，石油公司要獲利，必須將原油的煉製成本降低，再由中下游石油衍生產品獲利。萃取蒸餾與催化蒸餾技術是節能的設計，應用於工場操作可節約可觀的操作成本，發展相關節能技術，對公司的獲利亦是十分重要。

五、 備註

- 註 1 陳維德，李明禮，C10003660_1_三輕更新投資計畫 GTC
BTX 出國報告書，100 年 11 月 4 日