

出國報告(出國類別：洽公)

(三芳、一轉更新案之設計細項討論
及第一屆 ZEOLYST AROMATICS 研討
會)

服務機關：台灣中油公司 石化事業部 林園石化廠

姓名職稱：李明禮/芳一組第四媒組工場長

黃青/芳二組轉烷化工場長

派赴國家：新加坡

出國期間：96.9.8. ~ 96.9.15.

報告日期：96.11.26

保存年限：3年

表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

內容摘要：

石油化學產品兩大主流之一的芳香烴製程，目前由兩大專利公司提供，一為美國環球油品公司 UOP A HoneyWell Company，另一為法國 IFP。製程發展均已達成熟的階段，經由設備改善及流程合理化來簡化生產控制，提高生產效率以及節約能源是近來各家努力的目標。

芳香烴生產過程中，另一主角為觸媒及吸附劑。近年來觸媒的發展快速，由煤組的白金觸媒至異構化/轉烷化的人造沸石 (zeolite) 觸媒，甚至是吸附分離之吸附劑，已呈現多元供應的情形，部份觸媒供應商亦突破製程專利公司的限制，直接更換替代使用，包括中國大陸。

此篇內容以人造沸石專業製造廠商 Zeolyst 的發展為主，包含其製造研發及使用實績的案例；針對異構化製程的差異及進料的成份不同，選擇適合的觸媒(重組型/脫烷基型)，以提高油品效益，是一個很好的實例，且台灣中油石化事業部亦有相同的應用。另外在利用觸媒的特性，來突破進料的限制，增加重質石油腦 (C10) 進料比例於觸媒重組工場及重芳香烴進料(A9/A10)於轉烷化工場，以提高二甲苯產量來增加油品價值，是一個值得思考應用的方向。另有其合作廠商有關芳香烴系列的資訊，及一些已使用其觸媒工廠的成功應用實績，來作為其產品品質的實證。

目錄：

1. 目的.....	4
2. 過程.....	4
3. 心得.....	8
4. 建議.....	18

1. 目的：

三芳、一轉工場即將進行工場設備更新、提高產能的工程，負責此工程設計的 UOP 公司正進行最後的製程細部設計工作。此次造訪 UOP 新加坡分公司藉以了解目前工作進度外，並討論有關設備設計、篩選的問題。

ZEOLYST AROMATICS 是世界上一家非常有名生產觸媒的公司，此次配合 Criterion 公司在新加坡舉辦芳香烴油料為主題的研討會。林園石化廠的第二轉烷化裝置及第三異構化裝置的觸媒都是使用 ZEOLYST AROMATICS 生產的觸媒。藉著參與此次研討會的機會了解其觸媒在世界各地使用的情況，以作為自行操作的參考，藉以提昇生產效率。並同時了解目前石化產品及製程的未來趨勢，對日後製程改善及更新有很大的幫助。

世界各國有部分的大型石化公司也派人與會，藉此機會與他們經驗交流，提昇彼此的操作能力。

2. 過程：

2.1. 96.09.08：由高雄啓程到新加坡。

2.2. 96.09.09：週日。

2.3. 96.09.10：至 UOP 研討三芳、一轉有關之設計問題。

2.3.1. 拜訪 UOP 駐新加坡辦公室，與代表楊翠翠小姐討論 UOP 芳香烴製程的發展及 U9501 三芳一轉去瓶頸更新案之相關事項。

2.3.2. UOP 芳香烴的製程已屬成熟的製程，無重大的變動。但於芳香烴萃取製程上，以萃取蒸餾（ED）塔取代萃取塔及汽提塔組合已為時代趨勢，不僅節省設備製造費用，且於操作性能方面，有較佳的芳香烴回收率及較低之能源耗損率。高效率板式換熱器為標準配置，已應用於多處反應進出料換熱器上，以達節約能源的目的，減少日常操作費用。

2.3.3. 對於 CCR 媒組觸媒的發展，商業化的 R-134/R-174 均有優越的性能，另有 R-234 觸媒可相對增產芳香烴 1%。對於較老舊的反應器設備，相對去瓶頸增產較困難的工場，亦開發有高密度 R-164/R-264 來取代舊有 CCR 觸媒 R-34，來避免增產時反應器內 pilling 問題的發生；使用高密度觸媒本身並無一般觸媒密實充填的效果，因觸媒白金總含量並未增加。

保存年限：3 年

表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

2.3.4.UOP 所生產的 CCR 觸媒，均以還原態呈現，可減少新觸媒裝填後進料生產的前置不合格產品量，此項均列為 CCR 工場觸媒採購的規範。

2.4. 96.09.11：至 UOP 研討三芳、一轉有關之設計問題。

2.4.1.有關 U9501 三芳一轉去瓶頸更新案的議題，因計劃案已完成，內容無法再配合重新計算修改。

2.4.2.對於第三芳香烴工場新增的煤組油分餾塔，其分餾能力可容納第四煤組的煤組油外，尚可接受 6,000BPD 第五/六煤組油。此增產能力，於未來三輕更新案完成後，足以應付四輕組的芳香烴油產品，但仍需配合調整操作變數，再來衡量各設備的性能是否符合需求。

2.4.3.第一轉烷化工場去瓶頸計劃中，原加熱爐負載符合新設計之需求，若有部份修改部份，UOP 可提供協助再重新計算性能。有關於節約能源所使用之反應器進出料板式換熱器，UOP 僅指定 PACKINOX 一家，乃因其實績已獲得懇定，對於其他廠家的同質性產品，尤其是中國製造，因 UOP 缺乏使用之實績，無法給予性能上的承諾；但 UOP 接受以同換熱面積的傳統殼管式換熱器來取代，僅需重新計算設備壓損。

2.4.4.外帶討論第一異構化工場觸媒 I-300 的問題，此新觸媒於 95 年 7 月開始進料生產，各相關性能未能符合採購規範；UOP 對於與此同一批之觸媒應用於其他工場的性能良好，已計劃重新製造一批觸媒來更換。

2.5. 96.09.12 ~ 96.09.14：參加 ZEOLYST AROMATICS 的研討會，主題及演講者如下：

First Zeolyst Aromatics Conference & Workshop		
Presented jointly by Zeolyst Aromatics and Partners		
12 - 14th September 2007		
Meritus Mandarin Hotel, Singapore		
 ZEOLYST AROMATICS <i>Your Performance Advantage</i>		
Day 1 – 12 th Sept 2007		
Time	Presentation Topics	Speaker
8:30	Registration	
9:00	Conference Opening	Mr. Gary Yepsen General Manager, Zeolyst International
9:15	Introduction	Mr. Loh Seng Yee Global Business Manager
9:45	Aromatics Market Overview	Mr. Vincent Rogers Business Manager, America
10:30	Tea Break	
10:45	Oparis and Oparis Plus	Dr. Dinyar Captain Lead Technical Consultant
11:45	TPX – Maximize efficiency with Oparis	Mr. Krisada Noiroj TPX Process Engineer
12:30	Lunch @ Triple 3	
13:30	Isomerisation and Tatoray Operation Optimisation	Mr. Paresh N. Trivedi Vice President – Reliance Patalganga
14:30	Zeolyst Powder and Zeolite Technology	Dr. Yung Chu Commercial Director, Zeolyst International
15:30	Tea Break	
16:00	When nano is too big and mega is too small	Dr. Laszlo Domokos Research Scientist
17:00	Zataris-10 Introduction	Dr. Laszlo Domokos
18:00	Q&A	
19:00	Dinner @ The Forbidden City, Indochine	

保存年限：3 年

表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

ZEOLYST AROMATICS

Your Performance Advantage

Day 2 – 13th Sept 2007

Time	Presentation Topics	Speaker
8:30	A decade of ATA Technology	Mr. Richard Mauer Technical Consultant
9:30	Differentiating the 2 XI technologies	Dr. Dinyar Captain Lead Technical Consultant
10:15	Tea Break	
10:30	Optimizing Aromatics Production in a CCR	Mr. Ton Van Den Brule V.P Technical Services, Criterion
11:30	ATA-11 experience in Reliance	Mr. Marathe Mr. Y Lohda GM, Reliance Industries Ltd
12:30	Lunch @ Top of the M	
13:30	Introduction to SK Energy, Ltd and ATA Licensing	Mr. Oh Joo Hyoung Manager, Technology Licensing Business
14:30	Record PX production with Oparis	Mr. Heru Supandriyo Refinery Manager, Pertamina Cilacap
15:15	Tea Break	
15:30	Pygas treating for maximising Aromatics Production	Ms. Annie XY Tan Kataluena Asia Pacific Sales Manager
16:30	Case Study: Heavy Pygas Upgrading to BTX	Mr. Richard Mauer Technical Consultant
17:00	SK Energy – ATA Experience in Ulsan	Mr. Choi Sehwan Process Engineer
18:00	Q&A	
19:00	Dinner	

ZEOLYST AROMATICS

Your Performance Advantage

Day 3 – 14th Sept 2007

Time	Presentation Topics	Speaker
8:30	Introduction to Porocel product and services	Mr. Sean Lim Sales Manager, Catalyst Recovery Singapore
9:30	Paramax Technology Portfolio	Mr. Jacques Rault Products Line Manager
10:30	Tea Break	
10:45	Advanced Pygas Upgrading Technology	Mr. Jacques Rault Products Line Manager
11:45	Feed flexibility with ATA catalyst	Mr. J Y Choi Technical Service Engineer
12:15	Lunch	
13:15	Q&A Breakout Sessions	
14:45	Conference Closing	Mr. Loh Seng Yee Global Business Manager

在三天的研討會中，針對不同主題安排專業人員報告，並做問題討論。

2.6. 96.09.15：返回高雄。

保存年限：3 年

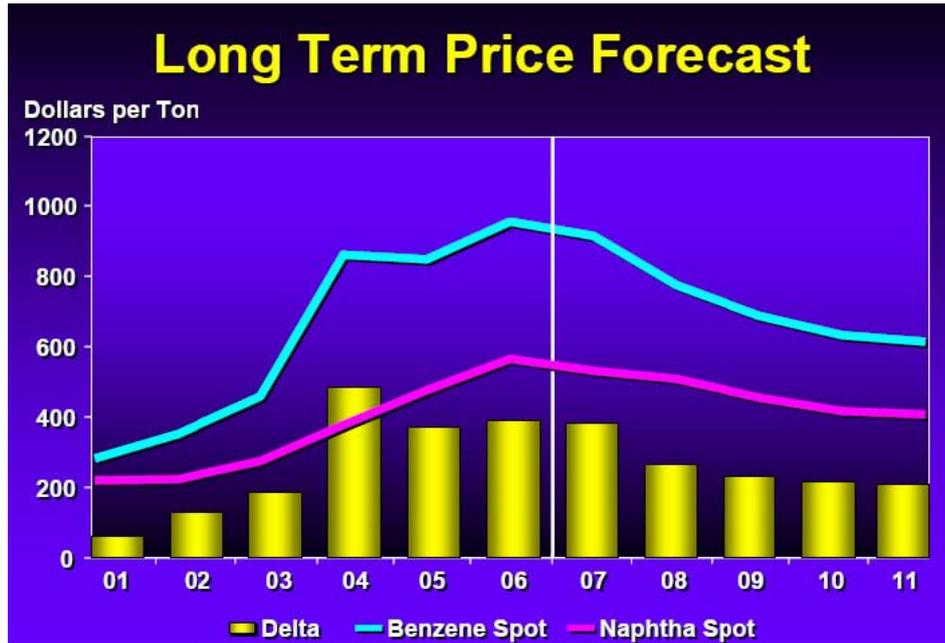
表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

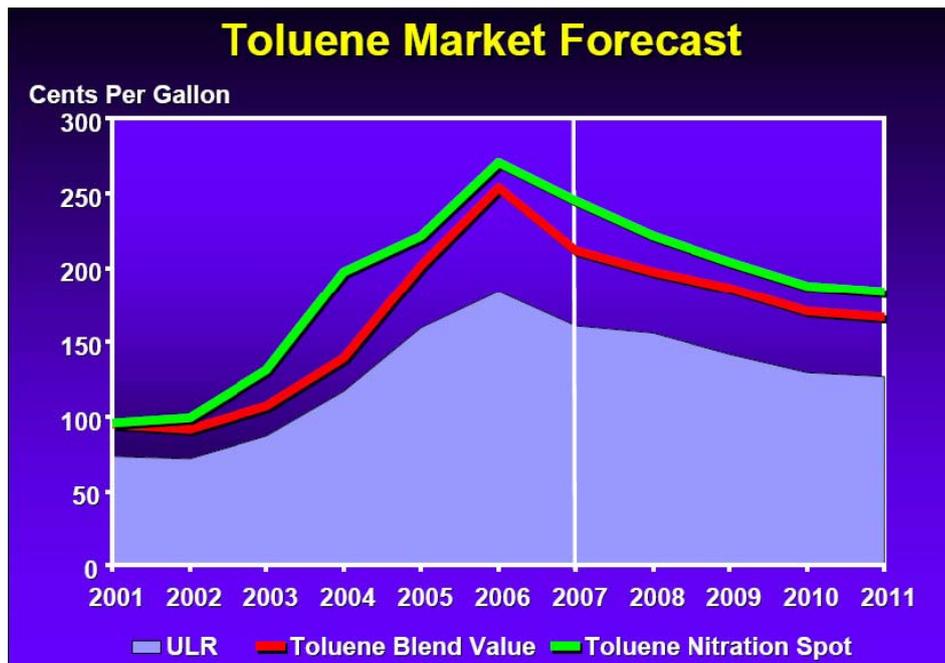
3. 心得：

3.1. 預估苯和石油腦的價格在 2007 年下半年價格會大幅拉回，如附件 1；
甲苯價格在 2006 年初達到高峰，預估至 2011 年以前會繼續探底，如
附件 2；對二甲苯的價格在 2007 年後也會緩步拉回，如附件 3。其中
影響這些油品價格波動的因素，主要在亞洲的供需消長，尤其是中國
大陸。

3.1.1. 附件 1：苯與石油腦價格預測趨勢圖



3.1.2. 附件 2：甲苯價格預測趨勢圖

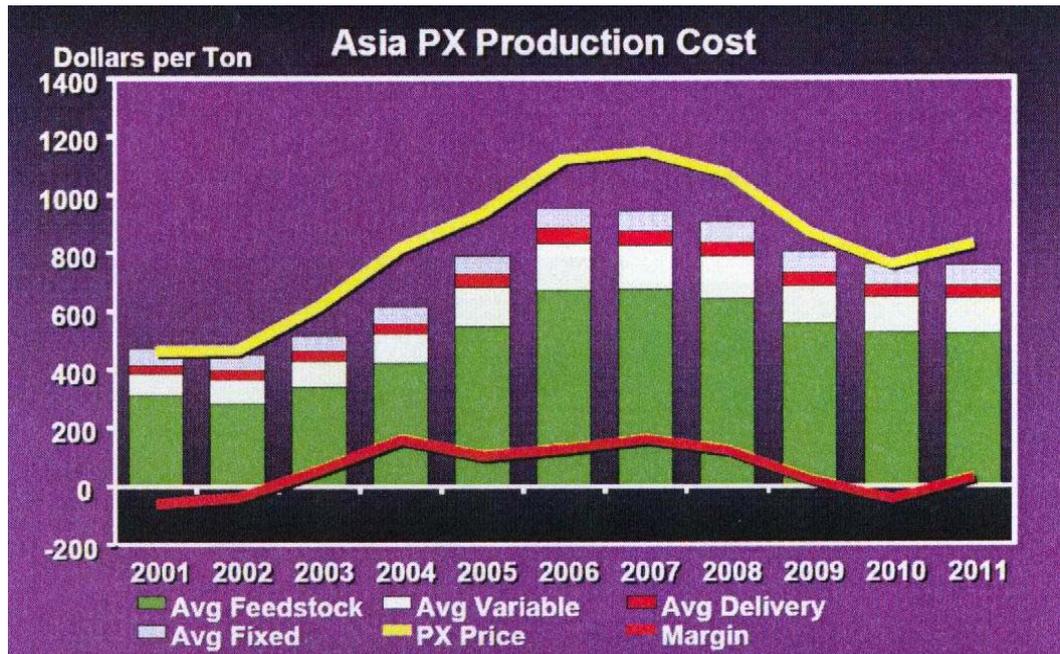


保存年限：3 年

表格核定日：96.06.06

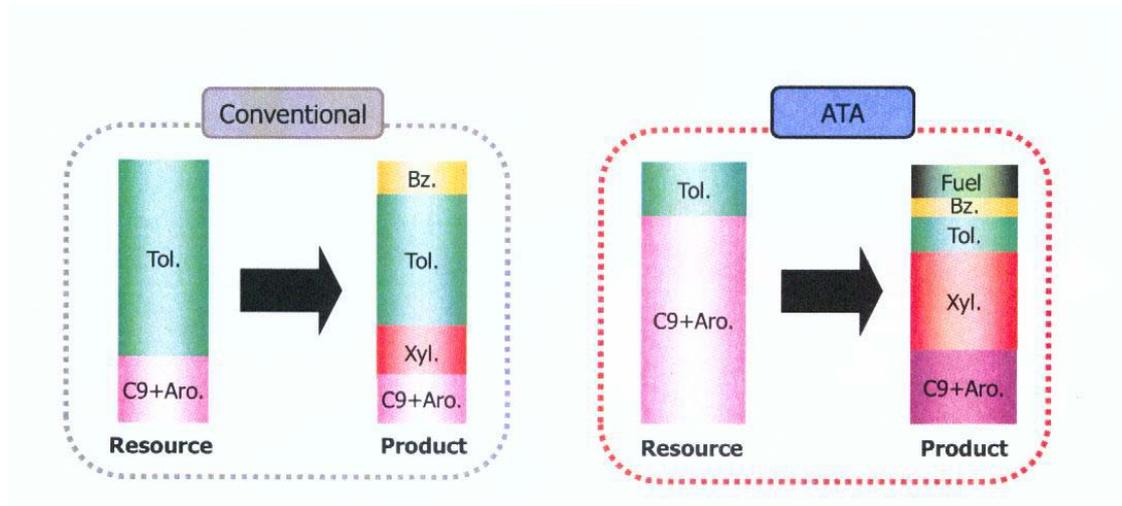
5B0-HRD-06-11

3.1.3.附件 3：對二甲苯價格及利潤預測圖



3.2. 芳三組第二轉烷化裝置之觸媒為 ZEOLYST AROMATICS 公司生產的 ATA-12，具有高的 A9 轉化率及高產率的二甲苯。而進料的選擇也可以由 100% 甲苯（沒有 A9+）至 100% A9+（沒有甲苯），非常具有操作彈性。ATA-12 觸媒性能具有以下的益處，非常符合目前公司生產的目標需求：

- 3.2.1. 二甲苯產率高，而且二甲苯中 EB 低於 2%，可以增進吸附分離裝置增產 PX。
- 3.2.2. 苯純度可以達 99.85% 以上。
- 3.2.3. A9+ 摻煉比率有很高的彈性，重組工場的進料可以配合選擇較高 end point 的 Naphtha。
- 3.2.4. 不合格的 Bz/Tol 也可以作為進料。
- 3.2.5. 穩定性很高，cycle length 可達 4~6 年。
- 3.2.6. 其進料、產品與傳統觸媒的比較如附件 4。
 - 1). 附件 4：ATA-12 進料、產品與傳統觸媒的比較：



3.3. 2007年，ZEOLYST AROMATICS 公司已經發展出新的轉烷化觸媒 ATA-21。而 ATA-21 的產品有較高的苯純度及產量；二甲苯產率較少但是品質比較好，EB 含量由 ~1.5% 下降至低於 1%。見附件 5、6。

3.3.1. 附件 5：ATA-12 與 ATA-21 的性能比較表

ATA variant: ATA-21

development of ATA variant

2006 2007

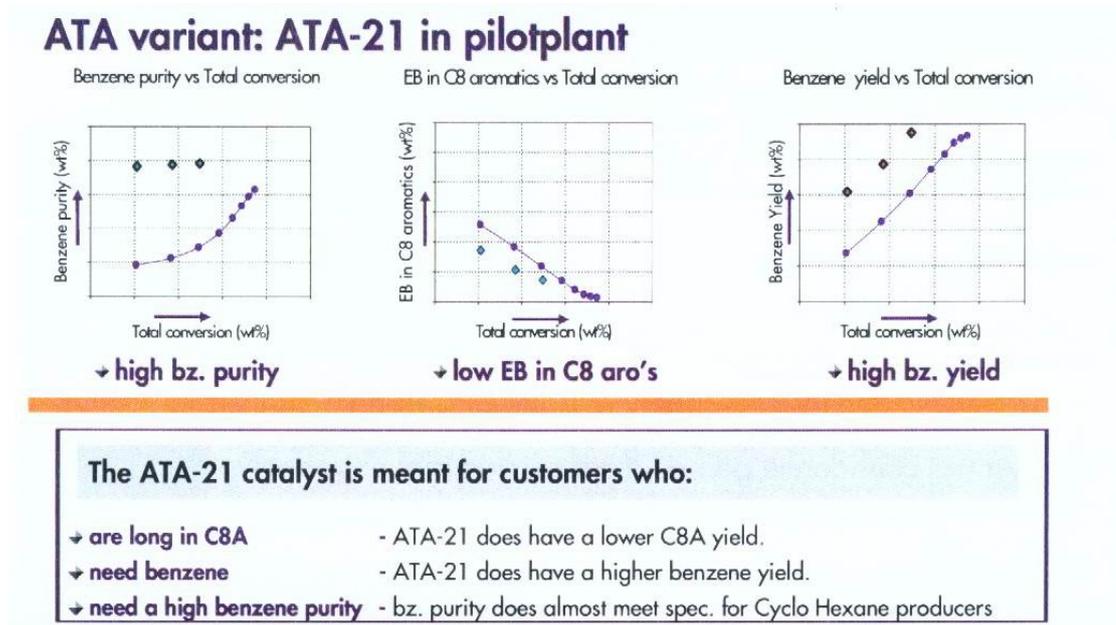
ATA-21

ATA-12

□ R&D program at SRTCA in close cooperation with TS support has led to an ATA variant....

	ATA-12	ATA-21
Bz yield (wt%)	Base	> Base
Bz purity (wt%)	99.85 wt%	~ 99.95 wt%
EB in C8A's (wt%)	~1.5	< 1
Efficiency	Base	> Base
Activity	Base	< Base

3.3.2.附件 6：ATA-12 與 ATA-21 在實驗工場測試性能比較圖



3.4. 二甲苯異構化觸媒分為脫烷基型及重組型 2 種，主要的不同在於脫烷基型將 EB 轉化成苯和乙烷；而重組型將 EB 轉化成二甲苯。在 ZEOLYST AROMATICS 公司的研究報告中，由於生產的重組型異構化觸媒的性能越來越優異，已經有越來越多的公司探討將脫烷基型的觸媒換為重組型觸媒。但這個狀況成熟與否取決於混合二甲苯與苯、混合二甲苯與對二甲苯之間的價差。當苯或對二甲苯價格下降、混合二甲苯價格上揚有利於重組型觸媒的生產模式。反之，若苯的價格上漲，或混合二甲苯價格下滑，則有利於脫烷基型觸媒。

3.5. ZEOLYST AROMATICS 公司目前已生產商業化脫烷基型異構化觸媒 XATARIS-10。具有以下優點：

- 3.5.1.High EB activity
- 3.5.2.Low xylene losses
- 3.5.3.High PX approach to equilibrium
- 3.5.4.Low byproduct formation
- 3.5.5.Benzene purity on spec.
- 3.5.6.low H2/HC

3.6. ZEOLYST AROMATICS 公司目前已有新的重組型異構化觸媒 Oparis Plus，它比目前使用的 Oparis 更具競爭力，相互比較具有以下優點：

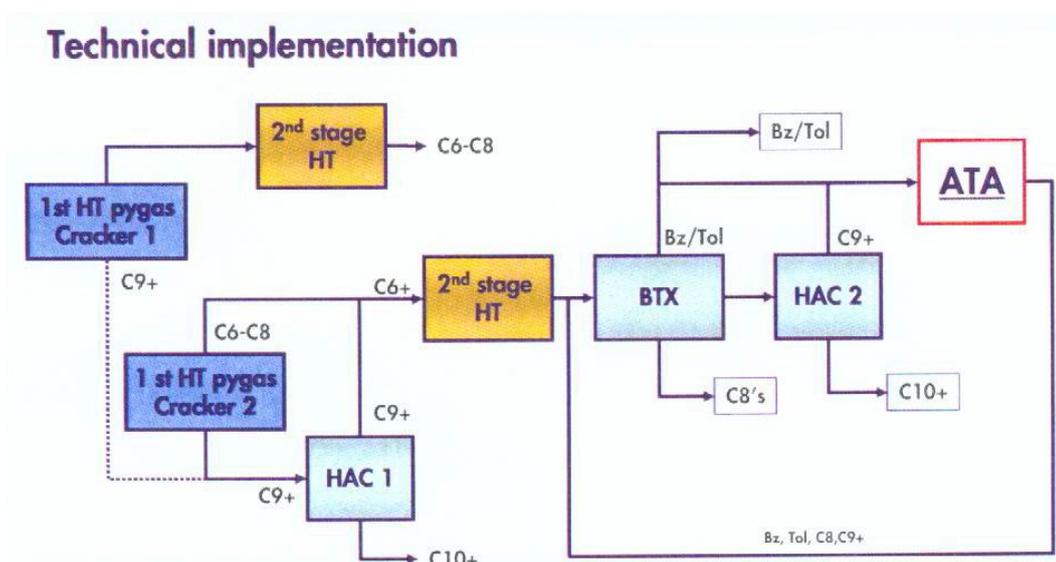
3.6.1. Lower aromatics losses

3.6.2. Low H₂ consumption

3.6.3. 每單位新鮮二甲苯進料可生產較多的 PX

3.7. 輕油裂解工場生產的PYGAS中的A₉+ 因為含有高濃度的diolefins、alkenyl aromatics、N、S、heavies，一直不能作為轉烷化觸媒的進料，轉烷化裝置A₉+的來源只有重組工場及異構化裝置。ZEOLYST AROMATICS公司發展了專供處理PYGAS的觸媒Kataleuna Catalyst，第一級反應觸媒為Pd or Ni Catalyst，第二級為NiMo or CoMo Catalyst，有效率的將PYGAS油料中的A₉+ 處理為適合ATA-12 進料的A₉+。而ATA-12 針對A₉+反應性非常好，對於增產二甲苯的貢獻很大。藉此可將低價PYGAS中的A₉+ 經由Kataleuna Catalyst與ATA-12 觸媒轉化為高價值的石化品原料苯及混合二甲苯。目前已經商業化的油料流程圖如附件 7。

3.7.1. 附件 7：觸媒 Kataleuna Catalyst 與 ATA-12 搭配之操作流程圖



保存年限：3 年

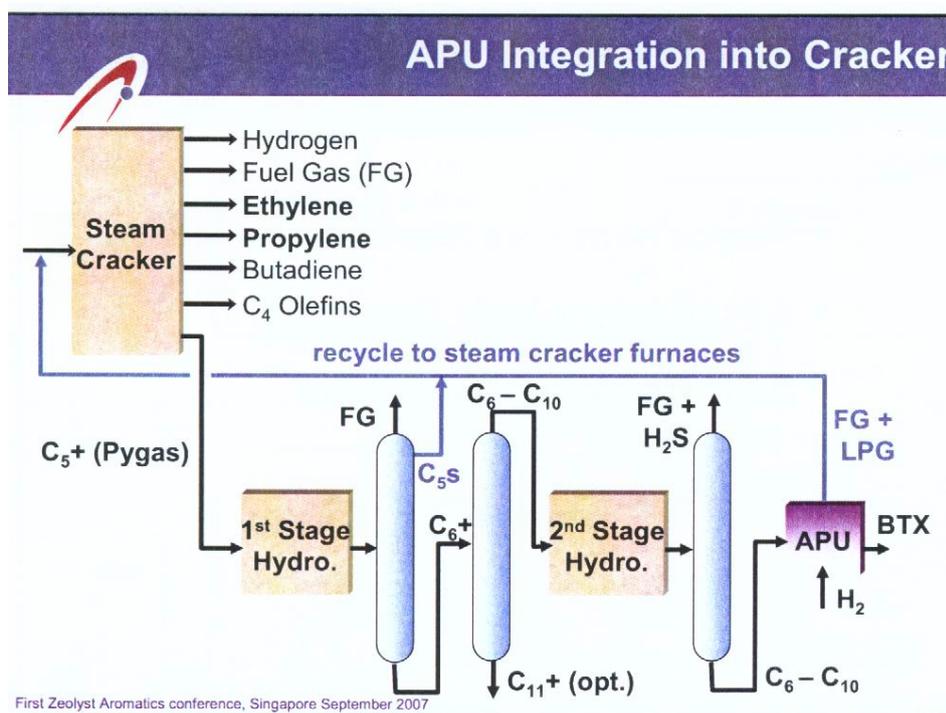
表格核定日：96.06.06

3.8. 韓國的 SK energy company, Ltd. 也參與這次的研討會，並於會中報告公司組織及發展。該公司除了在煉油、石化品、潤滑油的生產及研發外，並與其他公司合作開發研究新的製程，而且已經擁有多個製程專利。在於石化品生產方面包括：

3.8.1. ATA Catalyst：與 ZEOLYST AROMATICS 公司合作開發成功，並且已經商業化，在全球已經有超過 10 個客戶、70% 佔有率。主要將甲苯與九碳芳香烴反應生產苯與混合二甲苯，而且九碳芳香烴的摻煉量可以由 0% 至 100%。

3.8.2. APU Process：與 Axens (France) 共同研究開發的新製程。可以將輕裂工場中含 C9 的 PYGAS 轉化為燃料氣和 BTX 及 C9 (TMB)。該製程在整個輕油裂解流程中的角色如附件 8。而該製程可將含 C9 的 PYGAS 大部分直接轉換為燃料及 BTX，不同於一般製程上需要經過萃取的流程。經過該流程的油料改變及目前流程的比較圖如附件 9。

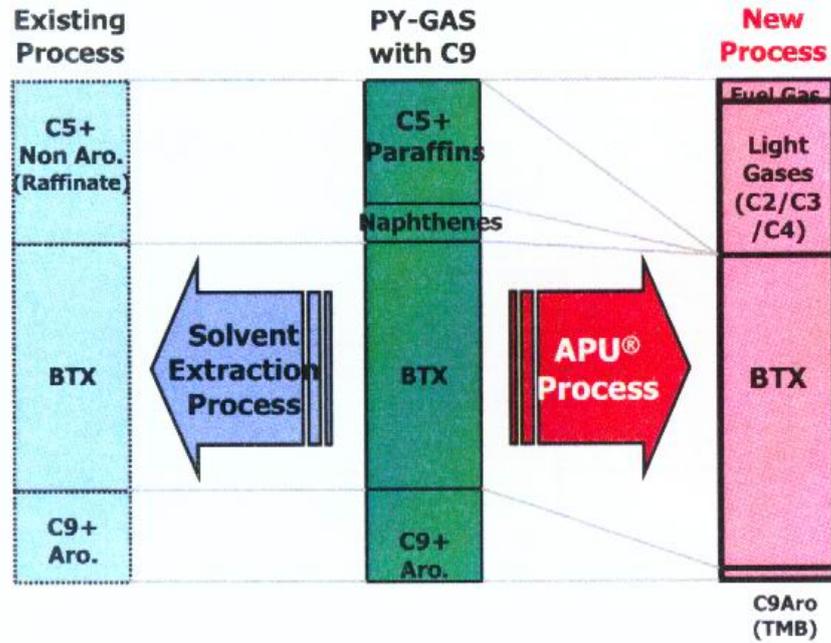
1). 附件 8：APU 製程在輕油裂解流程中的角色



保存年限：3 年

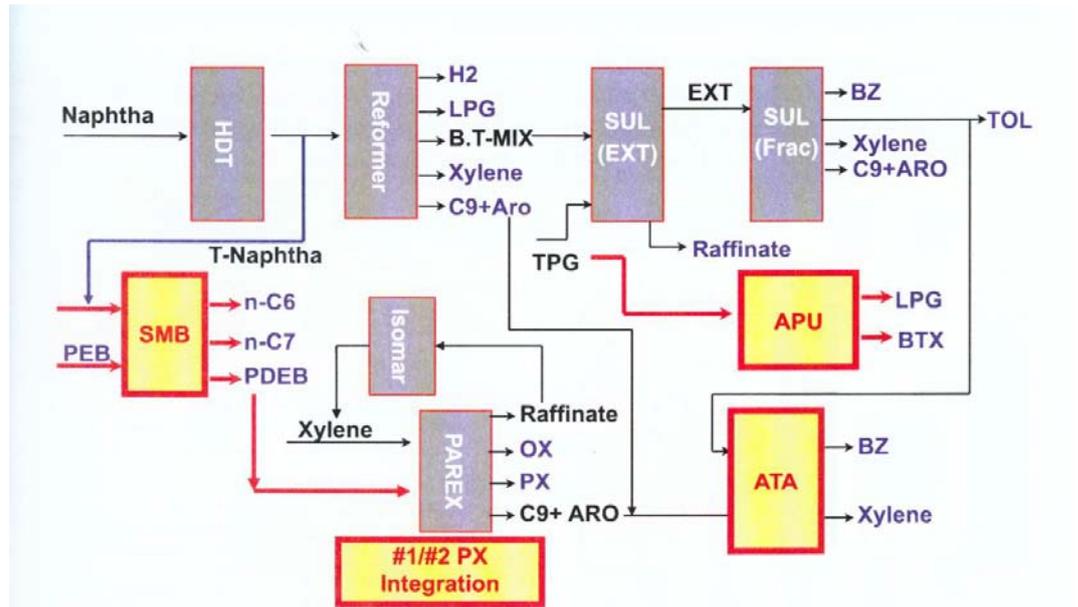
表格核定日：96.06.06

2). 附件 9：APU 製程之產物與目前製程之產物比較圖



3.8.3. SK energy company, Ltd. 的芳香烴油料整合非常具有效率，其整合流程如附件 10。

1). 附件 10：SK energy company 的芳香烴油料整合流程

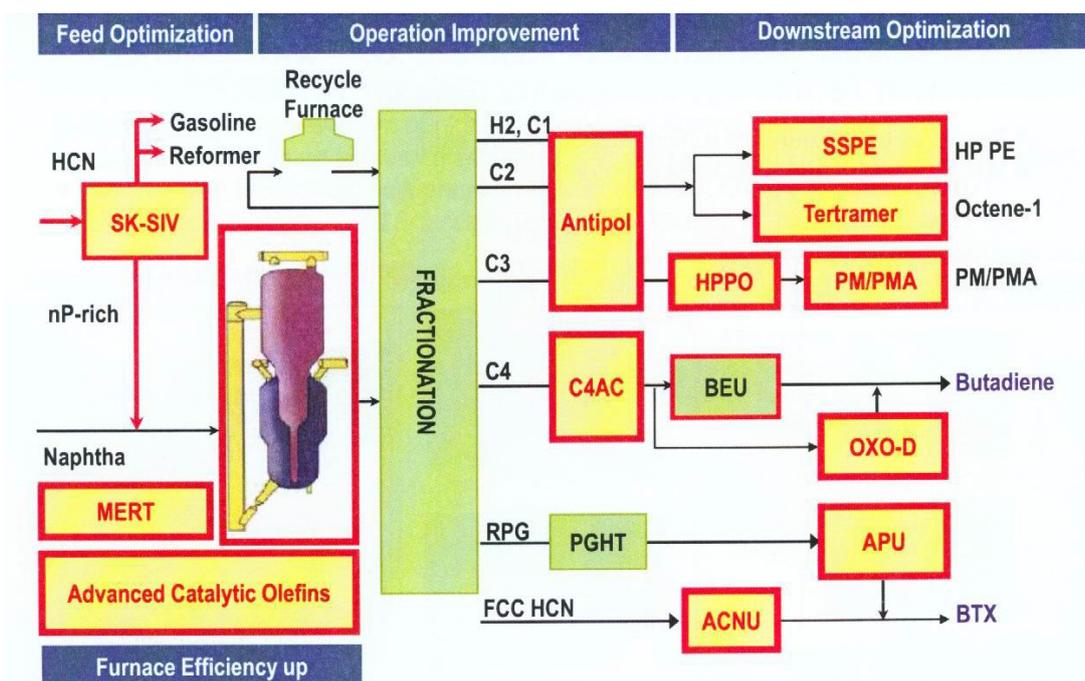


保存年限：3 年
表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

3.8.4.ACO Process：與 Kellogg Brown & Root (KBR) 公司合作開發。使用流動媒床取代傳統的熱分解裂解爐，將 Naphtha 反應成乙烯、丙烯，並且效率更好。可以降低能耗及建造成本 20%，已經在 SK Energy 商業化生產。ACO Process 製程與相關的製程連結的流程圖如附件 11。

1). 附件 11：ACO Process 製程與相關的製程連結的流程圖



3.9. 法國 Axens' 為一芳香烴製程專利設計廠商，已商業化 CCR 製程超過 60 組，台灣中油桃園煉油廠第二重組工場即為其一，於會中介紹其芳香烴製程 Aromatics Complexes 方案。由芳香烴源頭的 CCR Reforming 工場，Sulfolane 製程，到最終 ParamaX 芳香烴整合製程的說明。其中於 CCR Reforming，分離式反應器的配置（如下圖）為標準，具有容易維護的優點；雖需較多次的觸媒傳送（5 次），但在觸媒製造技術進步的現在，其磨損率已降低至良好範圍內；針對 CCR 觸媒的開發，除了強調其高穩定性及活性外，再配合進料石油腦的組成變化，提高重質油料（C₉/C₁₀）的進料比，以增產二甲苯原料；另外又開發了高密度

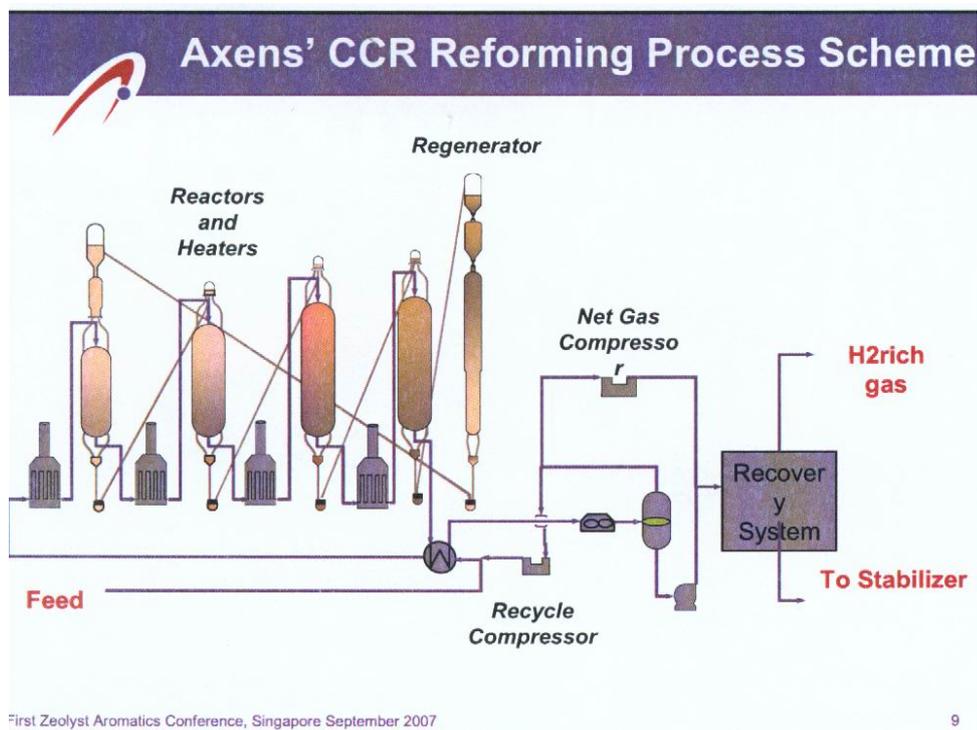
保存年限：3 年

表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

觸媒來解決舊設備增產的限制。其流程如附件 12。

3.9.1. 附件 12：Axens' CCR 流程圖：

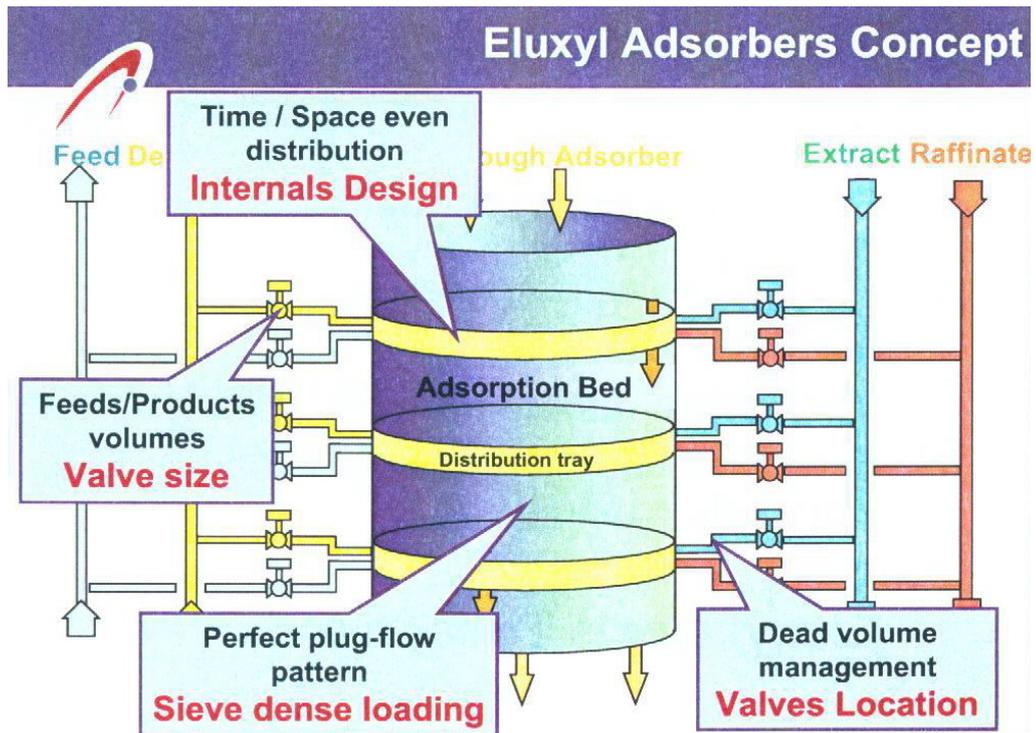


3.10. Eluxyl 對二甲苯吸附分離裝置(附件 13), 排除 UOP 的旋轉閥專利, 採用歐洲吸附分離裝置常用的控制閥組。此裝置已開發超過 30 年, 先前應用於氣體純化製程上具有高純度高效率的特性, 尤其是氫氣約化裝置 PSA, 可大量生產純度高達 99.99% 的氫氣。Eluxyl 對二甲苯吸附分離裝置, 目前已運作的工場有 5 座, 另興建中一座, 6 座規劃設計中。Axens' 收集其 Eluxyl 的優點, 可透過軟體監控, 於操中單獨維修一個控制閥, 僅降低產量而不影響其產品品質, 此為旋轉閥所無法取代的特點。

保存年限：3 年

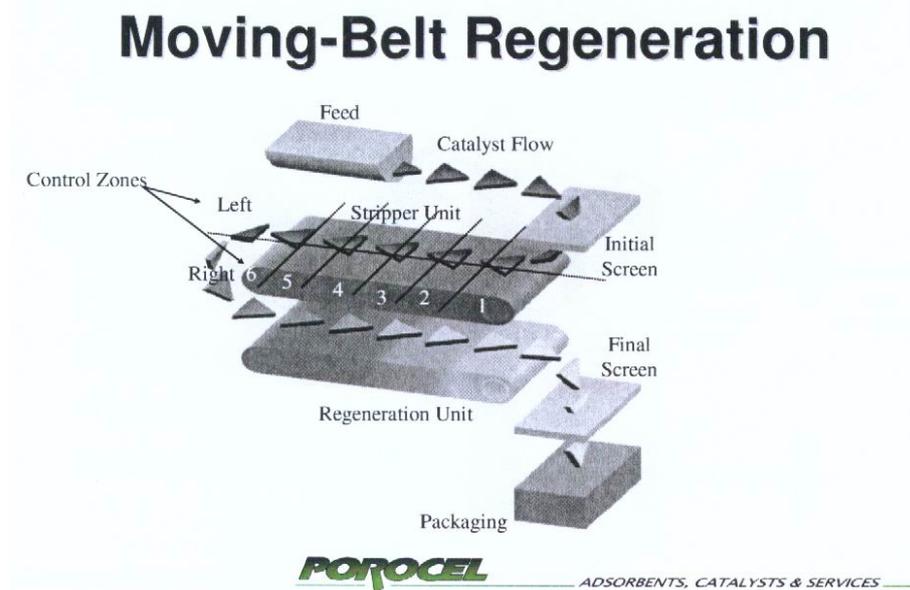
表格核定日：96.06.06

3.10.1. 附件 13：Eluxyl 吸附概念圖：



3.11. POROCEL 公司（位於 Singapore）具有將觸媒線外再生及預硫化的工程能力，配合取樣及分析，將觸媒再生及預硫化達到最完善。再生完全後的觸媒破損最小，而且可以得到最佳的活性及選擇性。其移動再生帶之流程如附件 14。

3.11.1. 附件 14：POROCEL 公司線外觸媒再生的流程圖：



保存年限：3 年
表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11

4. 建議：

- 4.1. 目前林園石化廠內有 2 套脫烷基型異構化觸媒、1 套重組型異構化觸媒。最近幾年苯的價格高漲，甚至大部分時間的售價比混合二甲苯及對二甲苯高，2 套脫烷基型異構化觸媒因而加受益不少，為公司賺了不少錢。原物料的行情隨著市場供需的消長變化很大，日後選購異構化觸媒時應參考油品價格的波動及預測未來走勢，精算出最符合經濟效益的異構化觸媒類型，以能為公司創造最大的利潤。
- 4.2. 轉烷化裝置的進料為C9+及甲苯。甲苯的價格很高，使用甲苯轉化為混合二甲苯及苯，要獲利是很難的。但是C9+的價格長時間都比苯、甲苯、二甲苯低很多，因而轉烷化裝置要獲利最好的途徑是多煉C9+。但第二轉烷化裝置長時間以來受困於低的C9+摻煉量，一直難有好獲利（轉撥計價）。第一轉烷化工場也即將更新為適合C9+高摻量比例的觸媒，到時候C9+不足的現象將更明顯。應該評估將輕油裂解工場生產的PYGAS經過處理來作為轉烷化裝置的進料。ZEOLYST AROMATICS公司的觸媒Kataleuna Catalyst或是APU製程的觸媒可因我們的需求來做選擇，而將三輕、四輕、六輕（新三輕）的C9+做整合處理，以求公司的最大利益。
- 4.3. POROCEL 公司提供了線外再生與預硫化的解決方案。如果工場反應器觸媒必須立即更換時，可以考慮在停止運作後，先將觸媒卸下運往POROCEL 公司處理，然後將另一批觸媒先進行裝填，可以節省觸媒再生及處理的時間。線外再生的觸媒處理完後，再視其檢驗性能報告作為後續使用的參考。
- 4.4. 韓國的SK energy company, Ltd.是個以煉油與石化品生產為主的公司。但是對研究發展與製程開發非常用心，目前擁有多個屬於自行開發而且已經商業化的製程。反觀我們CPC在這方面少有斬獲，一切製程新設及更新都必須倚賴外界。公司如果想要永續經營、日益強壯，應該多投入更多人力於研究發展工作。
- 4.5. 採購CCR觸媒時，應選購還原態的觸媒比較好，可減少新觸媒裝填後進料生產的前置不合格產品量，節省開爐產品合格時間。還原態可能價格較貴，但可以縮短開爐時間，效益會比較好。

保存年限：3 年

表格核定日：96.06.06

5B0-HRD-06-11