

出國報告(出國類別：洽公)

參加 ” Defining The Future III ” 研討會，
及發表論文一篇。

服務機關：中國石油股份有限公司

姓名職稱：陳正文（石化事業部企劃室策略組 經理）
賴宗成(煉製研究所工程師)

派赴國家：德國

出國期間：96年 09月 22日至年 09月 29日

報告日期：96年 11月 06日

目 次

目 次.....	2
壹、 出國計畫緣起	3
貳、 出國行程與活動日程	4
參、 研討內容摘要	5
一、 議程介紹.....	5
二、 石化類議程及研討心得	5
肆、 結論與建議.....	27
伍、 附件 - 本公司發表論文	28

壹、 出國計畫緣起

國際知名的觸媒製造廠Sud Chemie今年在德國慕尼黑舉辦的 ” Defining The Future III ” 研討會，包括煉油、化學、石化、及能源與環保四大議題，其中石化議題之內容包括石化原料市場新資訊、石化新製程開發、石化煉產整合新趨勢、最新觸媒研發及應用現況、製程改善實戰經驗、及烯烴原料最適化生產等。本公司為能永續發展，目前在生產工場正朝節能精煉並重、資源有效整合、上下垂直整合方向規劃，期望未來能在煉製結構改善方面有一番重整之作爲，使公司獲得最大利益，因此除了在研討會發表論文之外，值得參加此一國際性之石化研討會，觀摩之內容包含：

- (一)、石化工業原料煉產的新趨勢。
- (二)、大型輕裂裂解爐與低溫區在操作上之彈性。
- (三)、石化相關製程新觸媒之研發及應用。
- (四)、石化產品彈性生產相關製程技術。
- (五)、石化衍生物現代化生產技術。

貳、 出國行程與活動日程

行程	工作內容
96.09.22-23	啓程(高雄→法蘭克福→慕尼黑)
96.09.24~27	參加 Define the Future 研討會
96.09.28-29	返程(慕尼黑→法蘭克福→高雄)

參、 研討內容摘要

一、 議程介紹

研討會議程分為煉油、化學、石化、及能源與環保四組，石化組議程分列如下(各組因分開研討，故全程參加職掌相關以及參與發表的第三組石化類議程)：

- 01 Issues Facing Light Olefins & BTX Markets_T Potter
- 02 Improvement in Front End Hydrogenation Catalysts_S Chudzinski
- 03 Mega Ethylene Manufacture_C Bowen
- 04 Final Liquid Phase C3 Hydrogenation_L Everaert
- 05 OleMax 207_D Cooper
- 06 Advances in CATOFIN Dehydrogenation Technology_B Muldoon
- 07 Computational Fluid Dynamics in Process Design_Y Simon
- 08 World Champion Catalysts - Styromax Family_G Hausinger
- 09 Renewing OleMax 350 Catalyst to Maximize Propylene_CC Lai_CW Chen
- 10 Advances in Ethylene Oxide Catalysts_H Dialer
- 11 Zeolites for Petrochemical Applications_E Köhler
- 12 Mega Cracker Optimization and Challenges_R Kemper
- 13 OCT_B Muldoon
- 14 Süd-Chemie CMAX Catalysts_CP Cheng
- 15 Polypropylene_I M Widjanta
- 16 Catalytic Routes to Olefins_M Tallman
- 18 Ethanol to MEG Technology_M Brusino
- 19 Advanced Technologies for PyGas Hydrogenation_Y Satoh

二、 石化類議程及研討心得

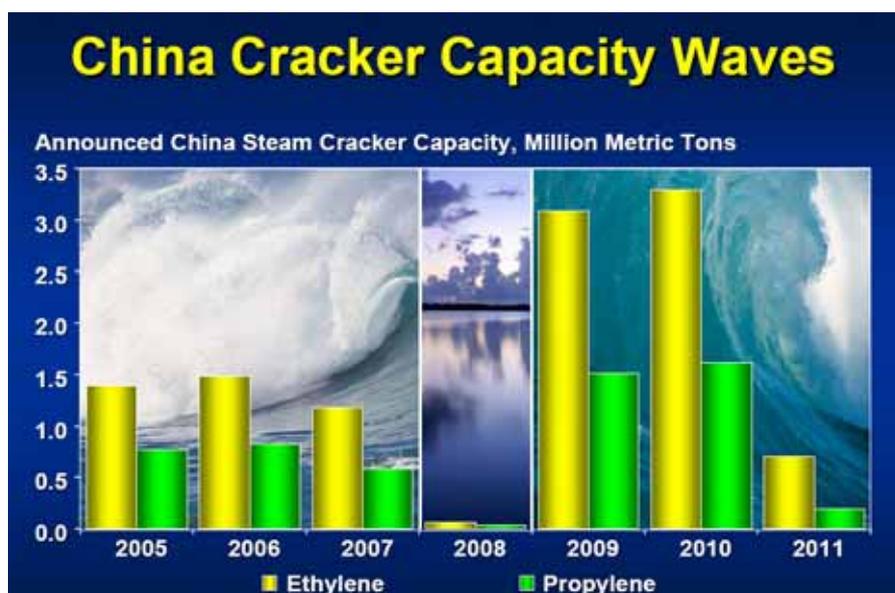
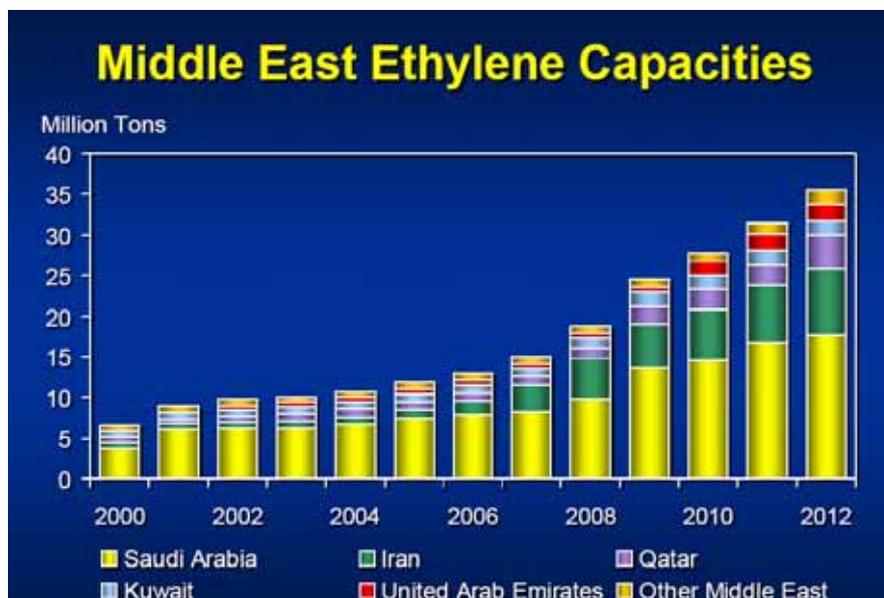
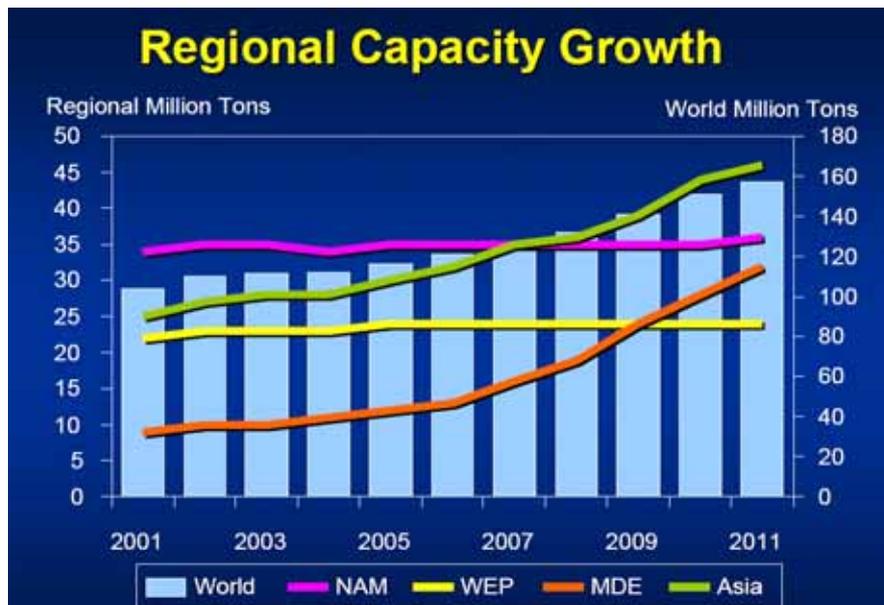
茲謹擇重要內容說明如下。

1. 輕質烯烴與 BTX 石化原料市場趨勢 (Issues Facing Light Olefins and BTX Markets-CMAI-Tony Potter)

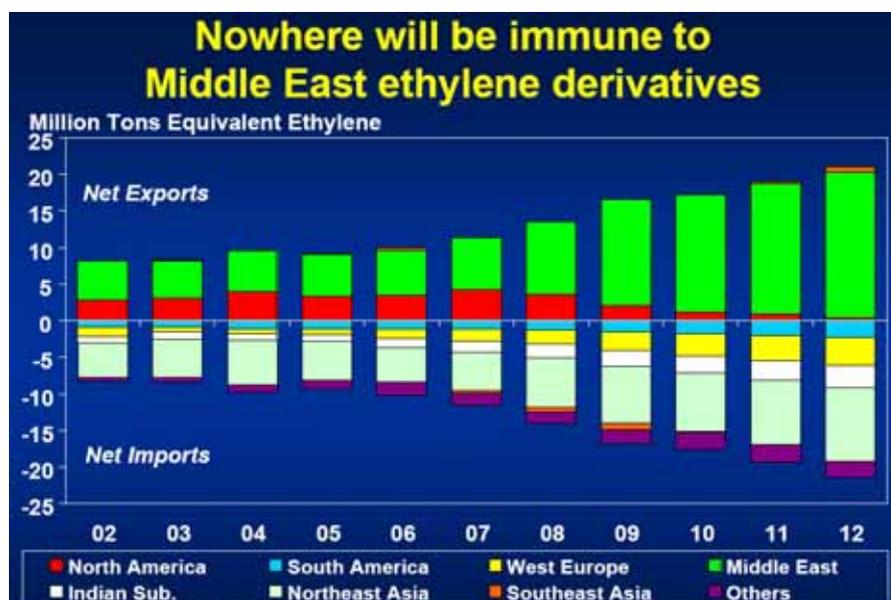
本報告為對於乙烯、丙烯、苯、及對二甲苯截至今年之市場趨勢。

A. 乙烯：

2006 年全球乙烯工場合計總產量約 110.2 百萬公噸，進料有石油腦 54%，製氣油 5%，乙烷 28%，丙烷 7%，丁烷 4%，其他 2%。乙烯流向依用途為聚乙烯(PE)59%，EO 14%，EDC 12%，EBZ 7%，其他 8%。在 2001 至 2011 年間以 PE 及 EO 對乙烯的需求最大。在 2001 至 2011 年間，乙烯產能方面以亞洲及中東地區成長最多，主要以沙烏地阿拉伯、伊朗、及卡達擴充最為快速，北美及西歐產能則非常穩定。

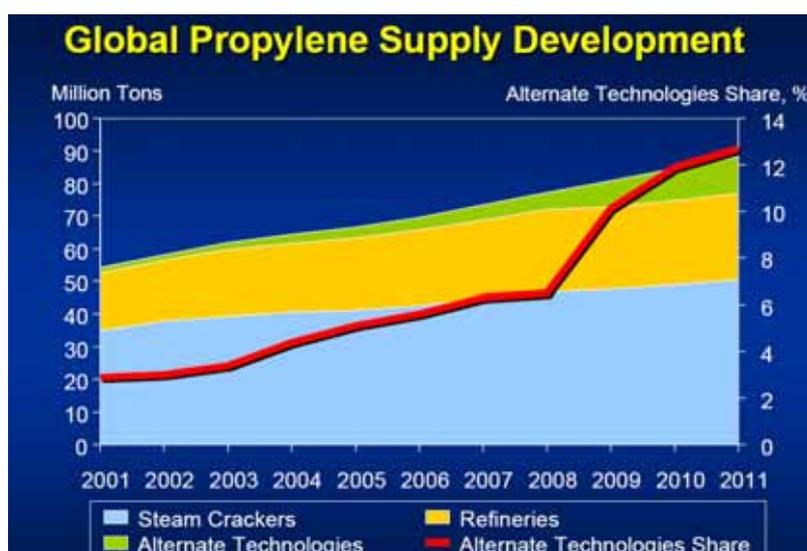


由於中東地區產能不斷的擴充，到 2012 年該地區將成為全球乙烯及其衍生物最大的輸出國，輸入國則遍佈全球。

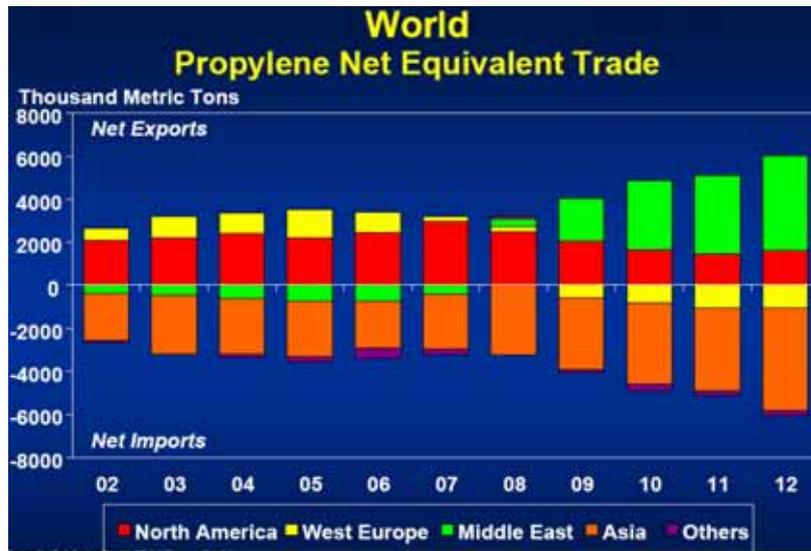


B. 丙烯：

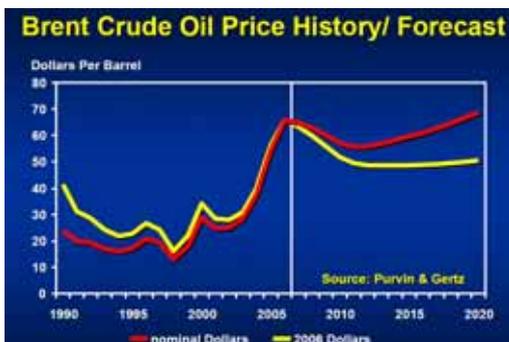
丙烯主要由乙烯工場伴隨乙烯而產生，產量大約為乙烯之一半，其中由 Steam cracker 生產者約佔 60%，由煉油廠生產者約佔 30%，其他佔 10%。預計由煉油廠及其他方法供應的丙烯將逐年增加。其中以 HS FCC、丙烷脫氫(Dehydro)、烯烴轉換(Metathesis)等製程方法成長甚為快速。



由於中東地區的乙烯產能擴充極大，連帶丙烯產能亦急速增加，因此預估 2009 年之後丙烯將供過於求。未來中東地區將逐漸取代北美成爲全球最大的輸出國，而亞洲地區仍然爲最大的輸入區域。

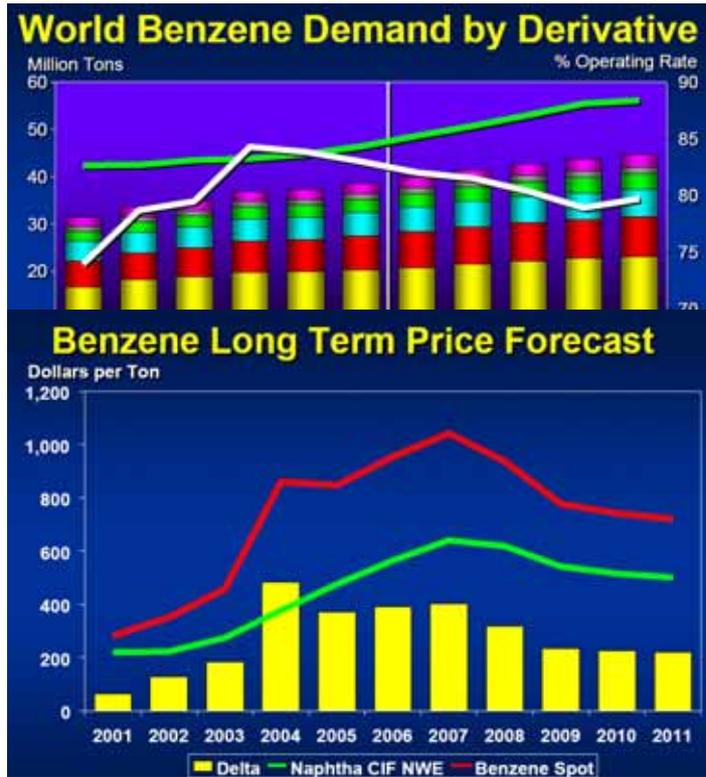


由於國際原油價格不斷的攀升，輕質烯烴的價格攀升的趨勢與原油攀升的趨勢是一致的。



C. 苯：

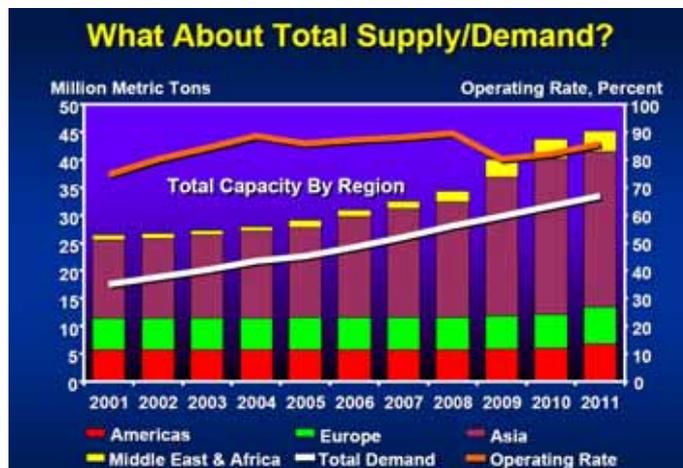
苯在 2007 年全球總生產量爲 39.9 百萬公噸，其中需求量以苯乙烯(EB)的 52%最大，其次爲異丙苯(Cumene)的 19%，環己烷(Cyclohexane)的 13%，硝基苯(NB)的 7%，烷基苯(Alkylbenzene)的 3%，MA 的 2%，氯苯的 2%，及其他 2%。苯在 2006 及 2007 年價格上漲的原因爲 2001 至 2005 年間產能大幅減少之故，由於價格上揚促使苯的產能在 2006 年開始擴展，擴充的產能主要來自亞洲，但擴充的產能太大，在 2009 年以後會面臨供過於求的窘境。預計 2007 年以後，苯價格將會下滑，且工場開工率將下降，以因應過剩的產能。

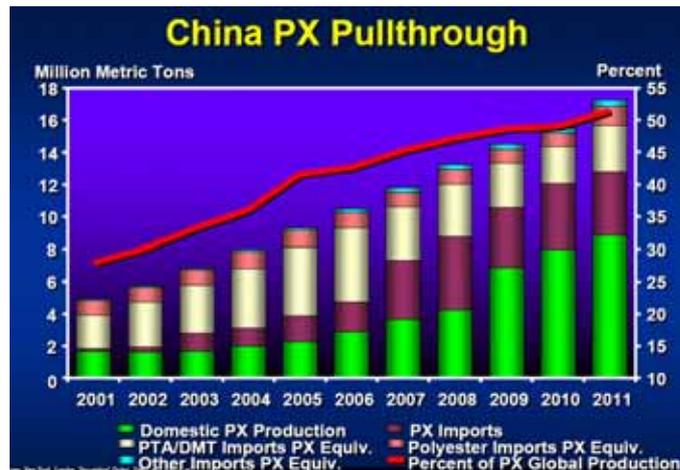


D. 對二甲苯：

對二甲苯(PX)在2006年全球總生產量為24.2 百萬公噸，其中需求量以聚酯纖維(Fiber) 63%為最大，PET的30%居次，薄膜材料4%，其他3%。預期到2011年間每年有6.7%(1.85 百萬公噸)的平均成長，其中仍然以聚酯纖維的需求量最大。

2006 年全球 PX 的需求量以中國大陸 20%居冠，美洲 16%居次，歐洲則為 14%，剩下的 50%則全部歸中國境外的亞洲地區所需。估計到 2011 年中國對 PX 的需求將達到全球的 38%，而中國除外的亞洲地區將佔 35%。下圖顯示未來 5 年 PX 供需重心仍在亞洲。





2. 乙炔工場前端氫化觸媒之改進(Improvement in Front End Hydrogenation Catalysts_ S. Chudzinski)

全球乙炔的成長率約為 7%，乙炔工場前端氫化逐漸為業界重視，主要原因為百萬噸級 (MEGA) 產能乙炔廠陸續出現，製程上前端氫化的安排可省下可觀投資費用。

乙炔工場前端氫化的目的主要去除乙炔中的乙炔，最好使乙炔氫化反應成為乙炔，而不要變成乙烷，甚至綠油。因此在觸媒的設計上必須具備下列特點：

- 高低 CO 含量的適應性：新裂解爐產生的裂解氣中 CO 含量大幅降低，氫化觸媒必須能適應高低濃度的 CO 含量，而不致影響其反應性。
- 乙炔生成乙炔的選擇性：選擇性的提高意味著乙炔產率增加，而乙烷及綠油增加量有限。
- 較低的反應器差壓：可降低操作成本，尤其 MEGA 級的反應器甚大，至少在相同的差壓下，可增加反應器流量。
- 較佳的觸媒反應性：在相同流量及操作週期下，觸媒的使用量可以減少，意即反應器的 Size 可以減小，節省設備投資。
- 較長的反應週期：兩個大修之間有較長的操作週期。

Sud-Chemie 公司對於乙炔前端氫化觸媒的改進不遺餘力，不僅將上述觸媒特性作為改進目標，改善舊有的觸媒 OleMax250, OleMax251，並在實驗室方面擴充測試能量，採用自行設計的 Dual Tube FE Unit 用來測試新的觸媒。現在已經成功的研發出下列觸媒：

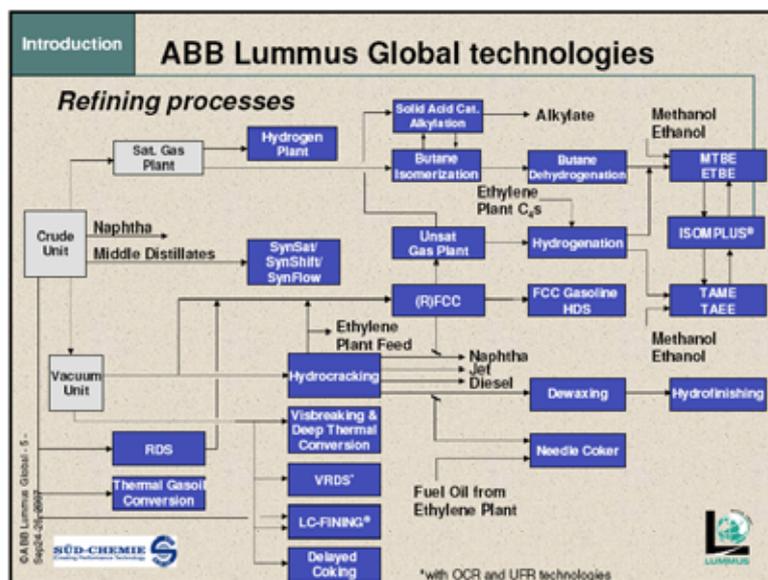
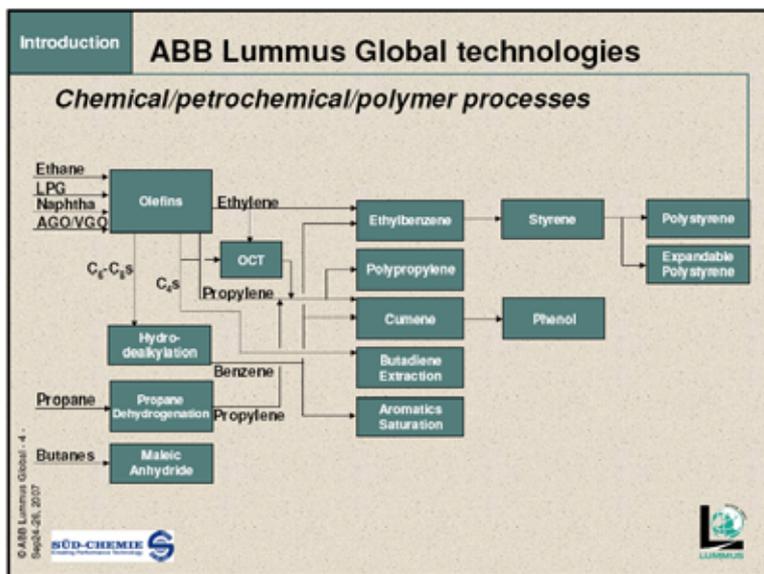
OleMax 252TM：密度減少，可減少觸媒安裝重量。

OleMax 253TM：大幅降低反應器差壓，可增加反應器空間流速。

OleMax 254TM：相對於 OleMax 251TM 乙炔選擇性增加 20%，可忍受 CO 含量降低至 50 ppmv，不致 Runaway。

3. CATOFIN 丙烷脫氫技術發展現況(Advanced in CATOFIN Dehydrogenation Technology_ Brian S. Muldoon)

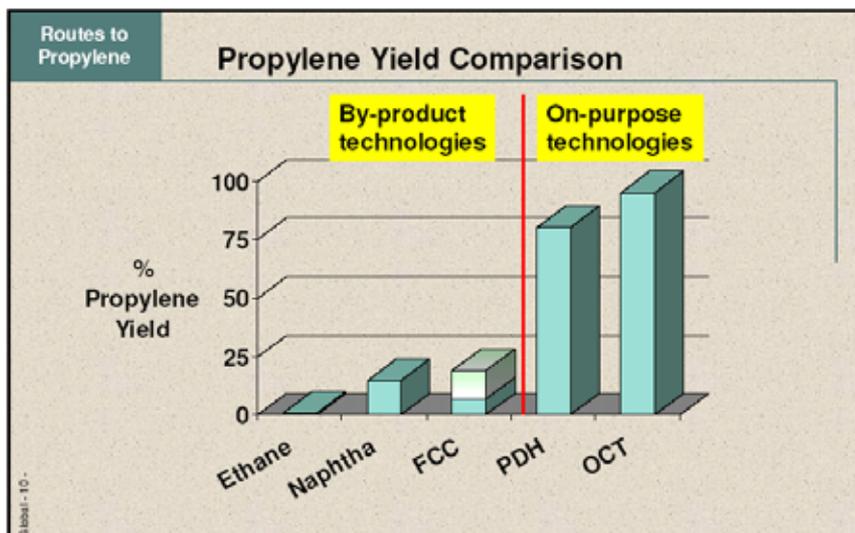
ABB Lummus 公司在石化及煉油方面擁有的製程技術如下二圖：其中丙烷脫氫技術(CATOFIN)可用來增產丙烯。



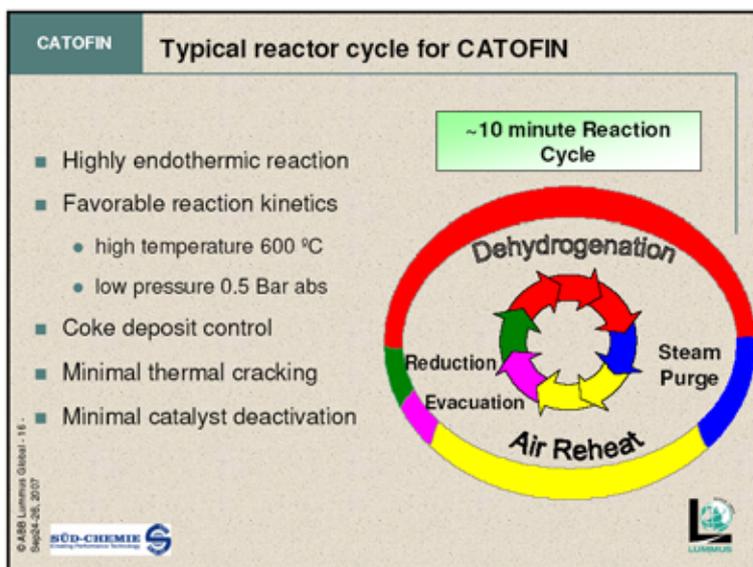
丙烯主要作為生產聚丙烯、聚丙烯晴之原料，近年來其需求逐漸擴大，成長率有超越乙烯及汽油的趨勢。丙烯生產來源有 65%來自輕裂工場，有 29%來自煤裂工場(FCC)，皆受到輕裂與煤裂進料的限制而無法大量增產。

近來丙烷/丙烯原料的價差每噸高達 350~570 美元，因此利用丙烷脫氫來增產丙烯的製程可以列為另一種選擇。目前全球由 Lummus 公司設計建造的有 4 座丙烷脫氫工場上線操作，丙烯產量合計有 150 萬噸/年，而設計中的有六座，其丙烯產量合計有 226 萬噸/年，預計建場數目將會持續增加。

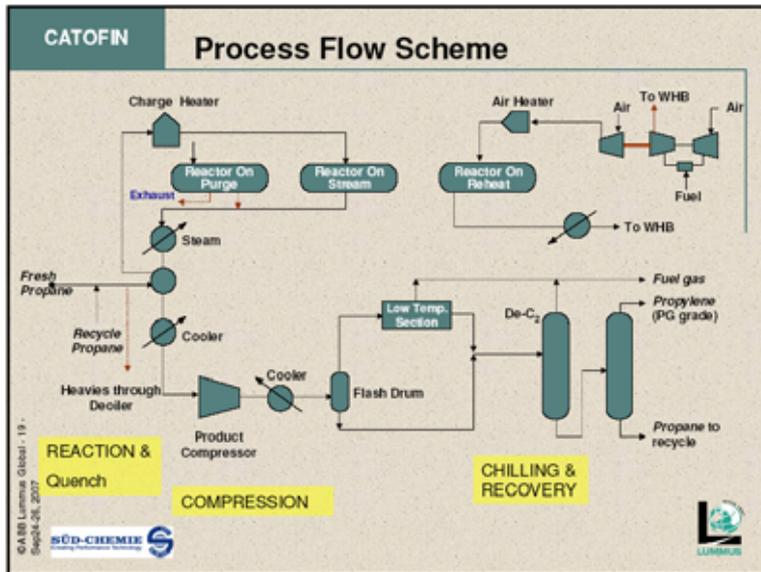
下圖為各種製程由進料生產丙烯的選擇率，由圖顯示丙烯產率在乙烷爐、輕油裂解爐、煤裂製程最大分別為 2%、16%、19%，而由丙烷裂解或由烯烴置換產生的丙烯產率皆超過 75%。



CATOFIN 丙烷脫氫製程專利權由 ABB Lummus 所擁有，並與 Sud-Chemie 公司成為緊密的伙伴關係。目前與此製程有關的計畫有 35 個在進行，而正式使用 Lummus 設計的 CATOFIN 丙烷脫氫工場有 4 個正在操作運轉。該製程的優點為：可信度高、製程全自動化、one-through 丙烷轉化率高、丙烯選擇性高、投資成本相對較低。CATOFIN 丙烷脫氫觸媒由 Sud-Chemie 製造，穩定性甚佳，觸媒壽命可達兩年以上。下圖為觸媒反應器之運轉週期示意圖：



下圖為 CATOFIN 丙烷脫氫製程簡單 PFD 圖，包括(1)反應與驟冷區，(2)氣體壓縮區，(3)冷卻與產物回收區等三區。



CATOFIN 丙烷脫氫製程最近的重大改進項目如下列：

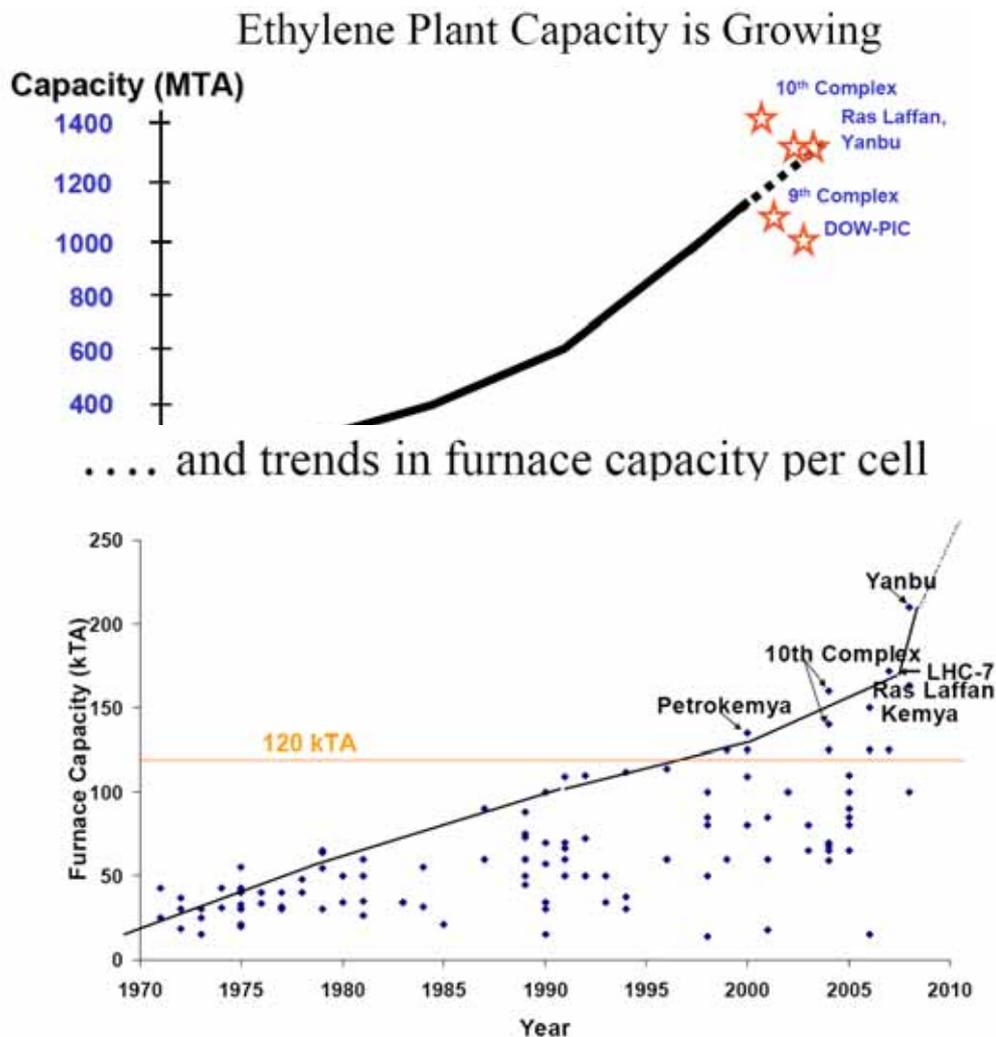
- 觸媒壽命：新型號 CATOFIN PS 觸媒由 2 年壽命延長至 3 年，且穩定性甚佳，由 Sud-Chemie 提供。
- 公用資源節約：增強反應器保溫材料，減少廢熱損失，改進加熱爐 burner 效率，減少能耗及控制 CO/NO_x 的產生量。
- 低能耗製程的研發：Lummus 已針對該研發出低能耗的 Process，已能有意義的降低生產單元的能耗及伴隨而生的溫室氣體產量。
- 大型 CATOFIN 工場：繼沙烏地阿拉伯 APPC 公司 2007 年投產的年產量 45.5 萬噸工場之後，Lummus 與 Sud-Chemie 合作已完成年產 65 萬噸丙烯的大型 CATOFIN 工場的設計，預計此工場將於 2010 年投產。

Commercial Experience		CATOFIN- Propylene Units	
		On Stream Date	
■	Borealis, Kallo, Belgium (250 KMTA)	1992	
■	Pemex, Mexico (350 KMTA)	1995	
■	SPC, Saudi Arabia (455 KMTA)	2004	
■	APPC, Saudi Arabia (455 KMTA)	2007	
■	Confidential, USA (500 KMTA)	2010	
■	Confidential, Africa (250 KMTA)	2011	
Total Propylene production capacity		2,260 KMTA	

4.流體流態電腦軟體 CFD 在製程設計的應用(Computational Fluid Dynamics in Process Design_Yvon Simon_Technip)

百萬噸級輕裂工場的各項單元皆非常巨大，從事設計工作時不能只仰賴以往傳統的經驗，最好有能力準確模擬且可靠性佳的軟體加以輔助，這樣才能設計良好的反應器、裂解爐、分餾塔槽、離心收集器、及壓縮機進料管等等，不僅影響操作安全，也與操作效率、環保及節約能源有關。

自 1990 年以後，乙烯工場的設計規模愈來愈大，目前具有競爭力的規模至少 100 萬噸，2010 年將有年產乙烯 145 萬噸的工場出現(如下圖)。而單爐產能至少 10 萬噸，最大已可設計到 22 萬噸(如下圖)。



但是百萬噸級乙烯工場在設計上會遭遇什麼問題？Technip 公司根據他們的經驗提出下列問題：

- a.設備尺寸皆非常巨大。
- b.設計範圍超出傳統經驗值。

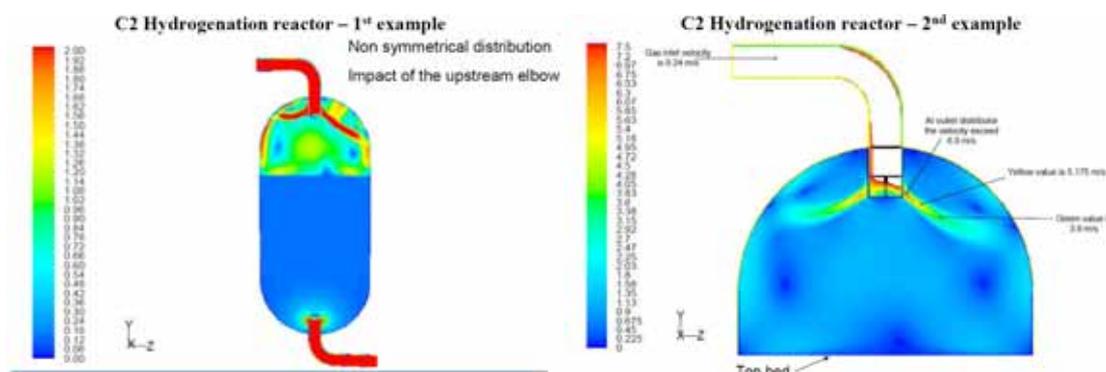
- c.設備設計上化工機械計算結果的確認。
- d.現代電腦軟體的使用：那些特定單元需要進一步使用更細部、更複雜的模式來加以確認？ Technip 公司介紹他們使用的 CFD 及應用實例：

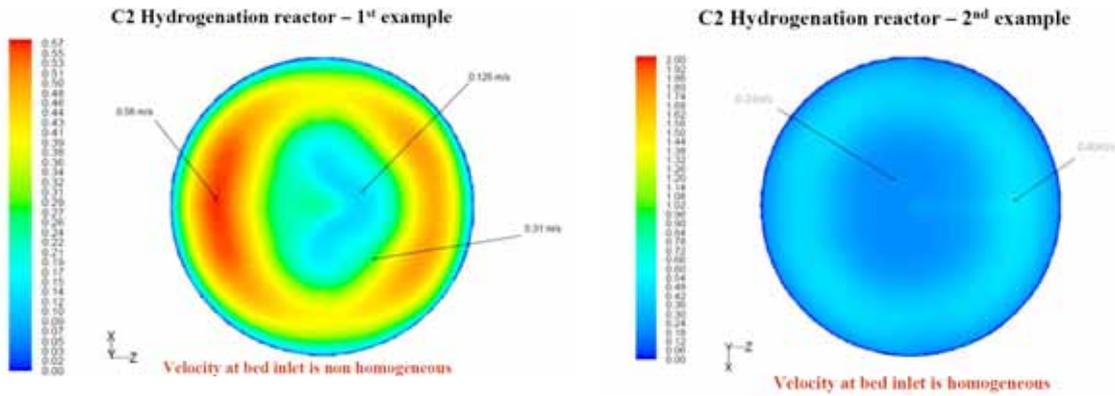
Computational Fluid Dynamics

- **CFD Used by TECHNIP: FLUENT**
 - Computational Fluid Dynamics
 - **CFD = TOOL** Based on Physical Laws:
 - Conservation of Mass (Navier-Stokes)
 - Conservation of Momentum
 - Energy Conservation
 - Geometry (2D or 3D) Divided into Small Elements (finite elements)
 - Boundary Limits
 - Method Adapted to the Problem to Be Solved
 - Tool Solves the Equations in these Small Elements
 - In case of combustion, relative simple combustion kinetics but sufficient to get realistic temperature and velocity distribution

在 Technip 的報告中，CFD 的應用實例有下列：

- a. Drum：可模擬進出料的流速，及其對內壁的影響。
- b. 乙炔氫化反應器：可模擬氣體分散器流態是否分布均勻，流速是否會對流態造成影響。由計算結果可修正 Distributor 設計，可決定進料口與上煤床之最短距離，決定反應器最小的 H/D 等。下圖左側為原始設計，右側為使用 CFD 矯正後之設計。





c.大型裂解爐：產生的問題包括，在臨界區域的流態分布、大流量噴嘴引起 Jet-effect、低 Nox 排放量時的 Burner 易造成不穩定火燄。

Technip 公司應用 CFD 來模擬燃料氣在爐內分布的情形，找出分配不均導致不穩定火燄的原因，然後在設計上予以改善。

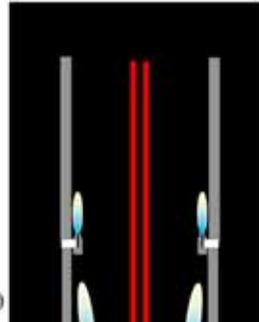
d. 低 Nox Burner 之改良：

DESIGN OF LOW NO_x REFORMERS

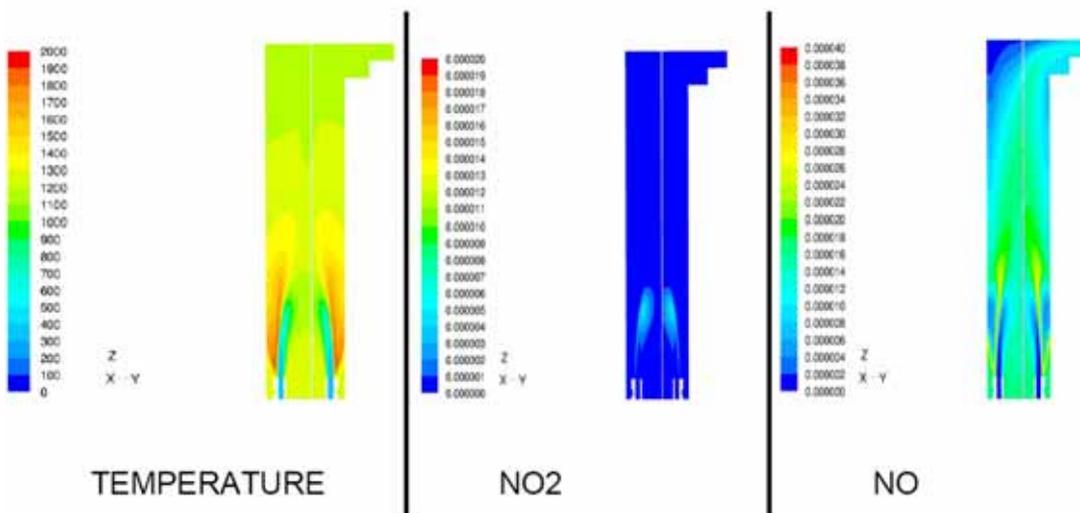
- COMBUSTION AND NO_x KINETICS

- STEP 1:CFD (simple combustion) + SPYRO[®] to establish flow profile

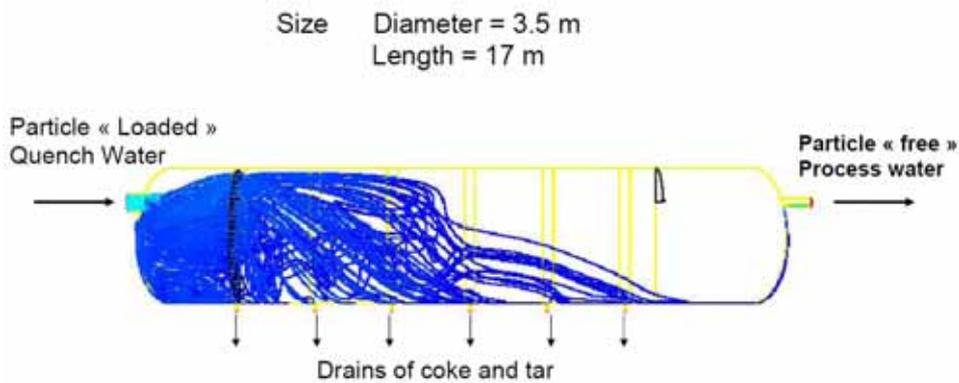
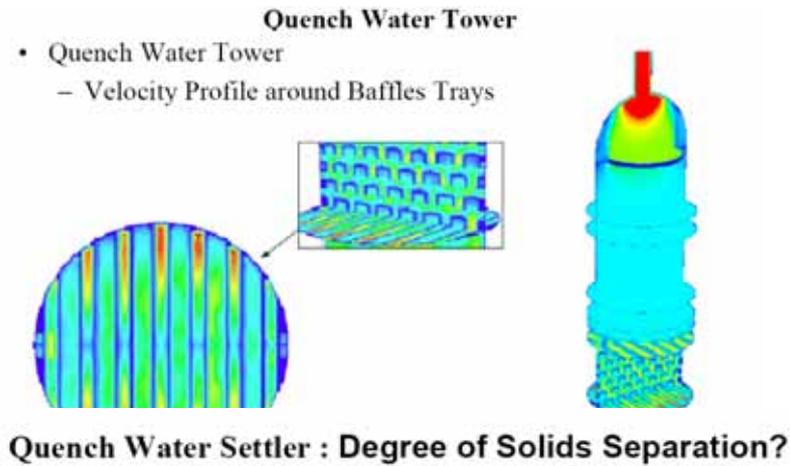
- STEP2: NO_x-SIMULATOR (NO_x-POSTPROCESSOR)



CFD + NO_x SIMULATION OF A COMMERCIAL AVAILABLE ULTRA LOW NO_x BURNER

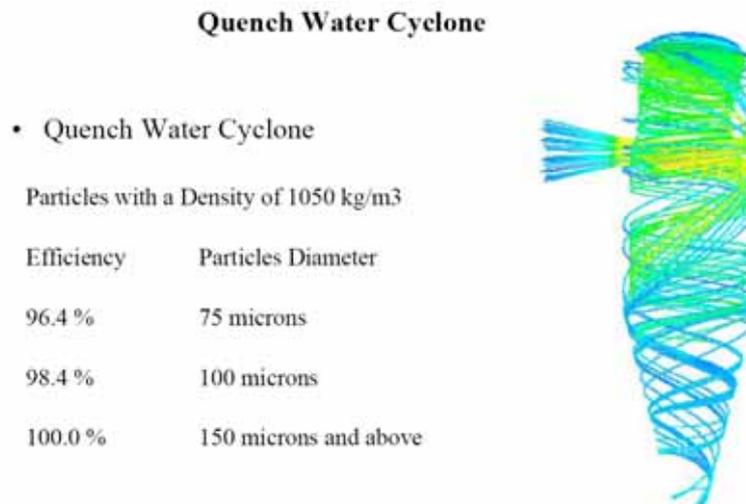


e. 驟冷塔設計：主要檢查每一層塔板流體流速與流態是否均勻。另外則是決定不會被搬動的流速及固體顆粒大小，可用來作為修正塔板之用。

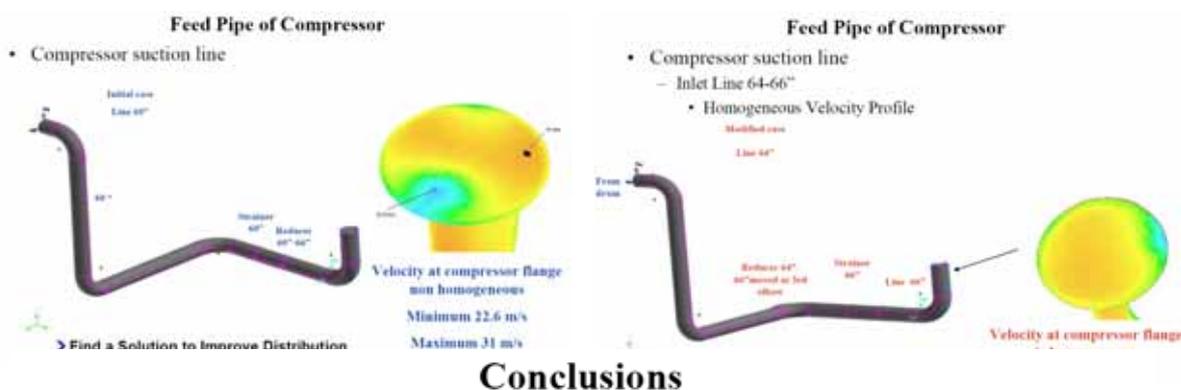


Particles Heavier than 1050 kg/m^3 and/or Bigger than $75 \mu\text{m}$ Do Not Leave With Process Water.

f. 驟冷水塔 Cyclone 設計：利用 CFD 計算來提供 Cyclone 之分離效率與顆粒大小之關係、速度分布、壓降、及比對供應商之數據等。



g. 壓縮機之進料管模擬：目的為改善在進料盤面上的速率分布，減少壓縮機運轉上的不穩定因素。



- TECHNIP Have an Extensive Library of CFD-Calculated Process Equipment and Piping
- CFD Is Now Fully Part of the Set of Design Tools Used for Design of Large and Smaller Plants
- CFD Can Be Applied to a Wide Range of Configurations
- CFD Allows to Validate Designs Mainly in Terms of:
 - Reactors design
 - Cracking furnaces design (Firebox Combustion Patterns, Firebox Combustion Emission levels)
 - Equipment design
 - Piping Pressure Losses & Hydraulics

5. 更換丙二烯氫化觸媒以增產丙烯(Renewing OleMax 350 Catalyst to Maximize Propylene)

由本公司賴宗成及陳正文共同發表，內容如 伍、附件。

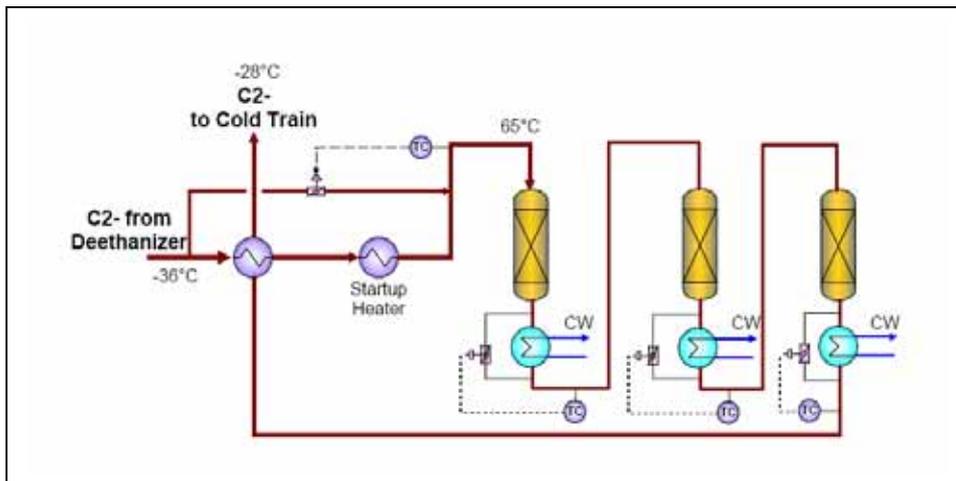
6. 大型輕裂廠的加氫製程(Mega Cracker - Optimization and Challenges Designing Hydrogen Units)

輕油裂解產物在純化分離前需經各種氫化反應，使不穩定的雙/三烯烴化合物選擇性氫化成為較穩定的烯烴類，本報告即為探討乙炔氫化反應的流程設計方式。乙炔氫化流程分為前端或後端乙炔氫化反應器兩種，本公司各輕裂工場均屬後端反應製程，前端乙炔氫化反應器為近年來採用的新製程。

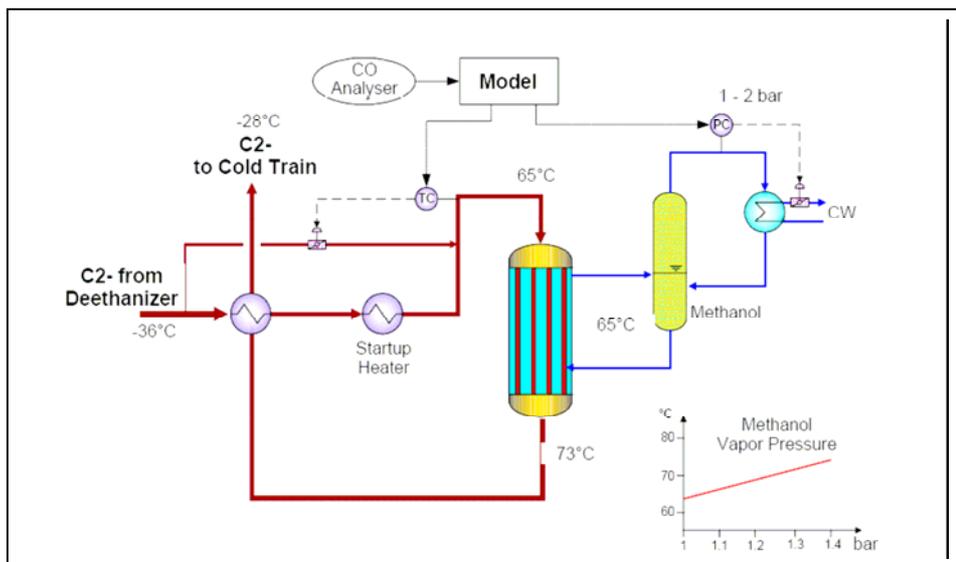
後端乙炔氫化反應器進料點在低溫區分餾製程的後段，亦即裂解氣經各別分離後才進反應器，例如二碳輕的去乙烷塔或三碳輕的去丙烷塔，而氫氣、甲烷、一氧化碳及較二碳輕輕的成份均已在前面分開，故進反應器的成份較為單純且二碳或三碳輕含量較高，因反應濃度較高，氫化反應放熱量高，以注入氫氣、一氧化碳方式來主導反應，控制較困難。

前段反應則因反應物伴隨有氫氣、一氧化碳及各碳輕成份，使反應激烈度緩和，反應性能佳。因為進料量的差異，兩種反應器的大小相差很多，其設備重量可以相差五倍以上(前段反應器較大)。乙炔前端反應流程大致可分成以下兩種：

a. 前端絕熱乙炔氫化反應



b. 前端恒溫乙炔氫化反應

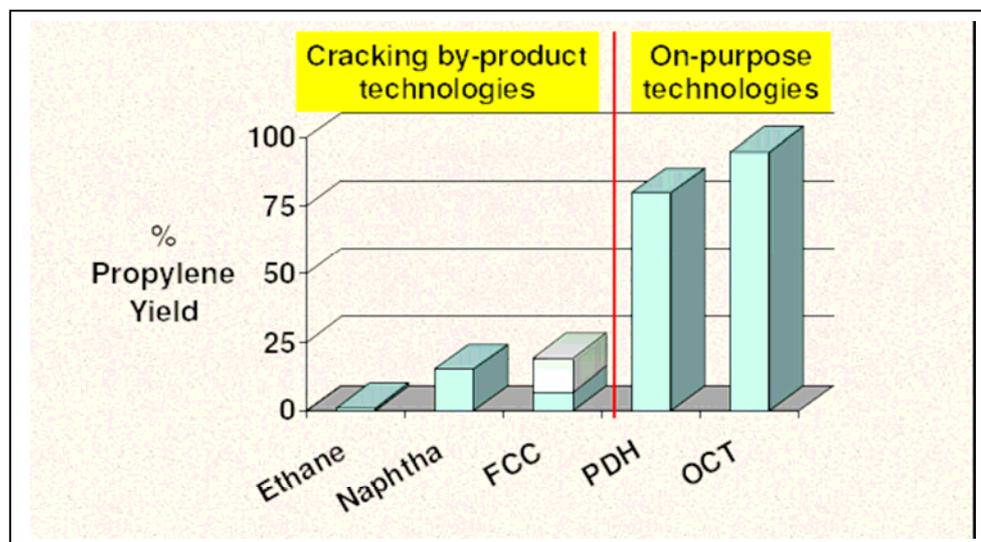


六輕製程設計上仍沿用後段丙二烯氫化製程，原因為六輕採液體進料(Naphtha)及減少反應器大小，但觸媒則採用大陸 Sinopec 製造，因為建廠設計需保證性能，屆時需要求

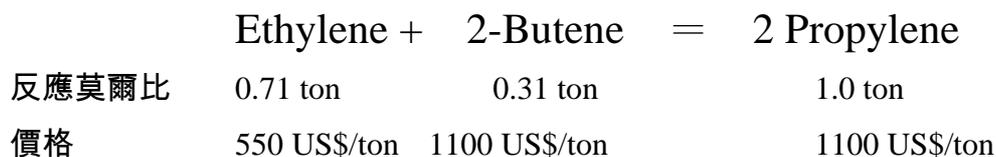
Lummus 提供完整的觸媒資料以及要求提供替代觸媒供參考。

7. 烯烴轉化技術(Olefin Conversion)

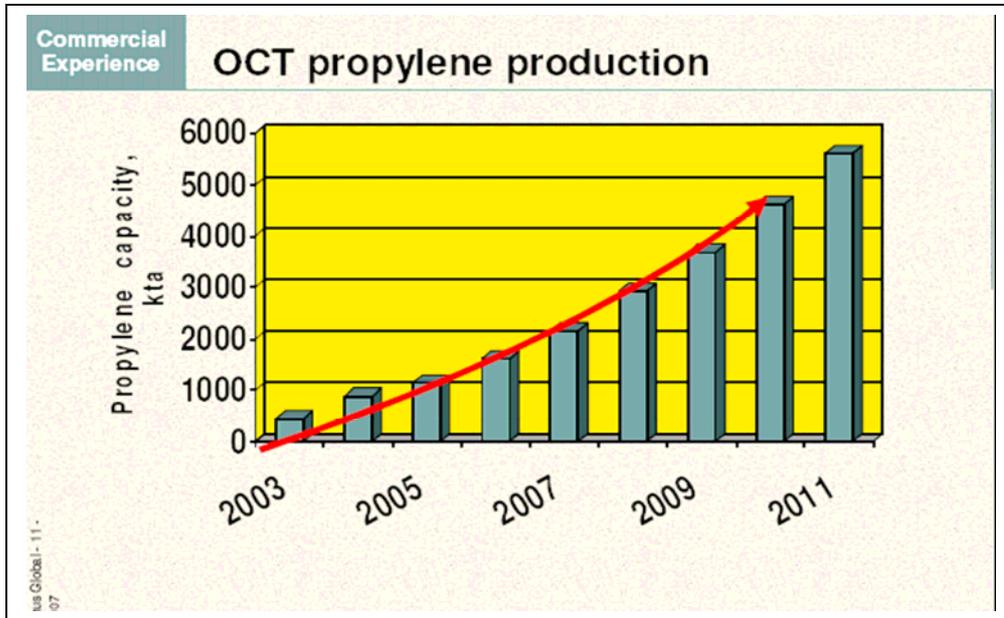
由於亞洲地區對丙烯的需求持續增加，且成長率大於乙烯，由輕油裂解或觸媒裂解的方式生產的丙烯較少(丙烯僅是副產品)，故發展出像烯烴轉化技術(OCU)、或丙烷脫氫技術(Propane Dehydro)等技術專門生產丙烯。各製程丙烯產率比較如下：



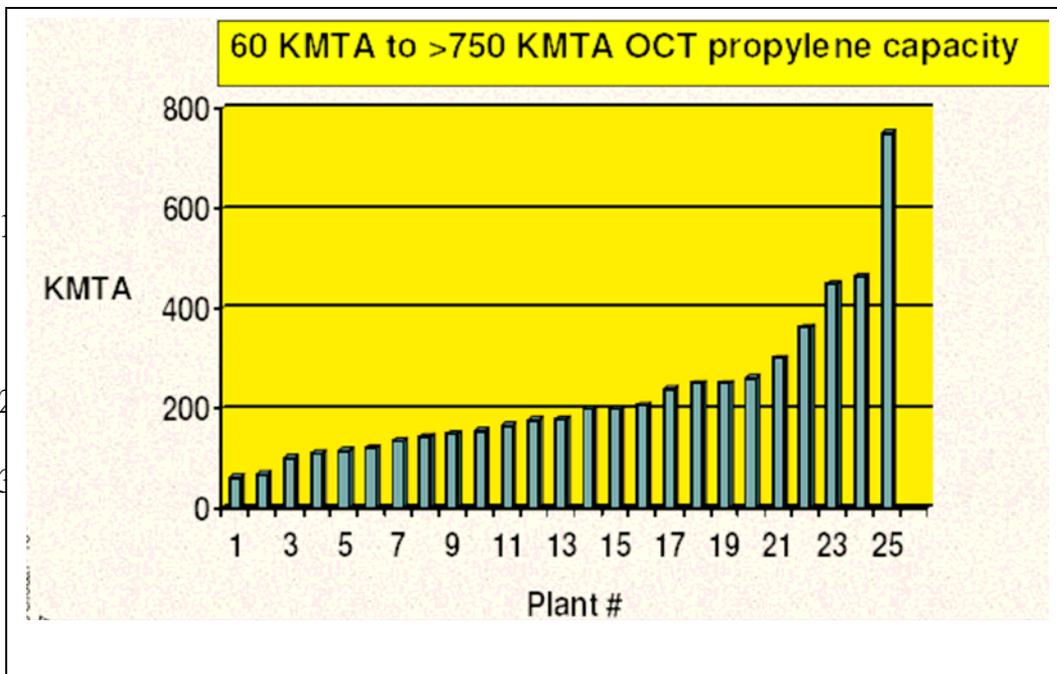
烯烴轉化技術是在觸媒作用下，烯烴之間可進行轉換反應，例如乙烯/丁烯轉換為丙烯，或丁烯轉換為乙烯/丙烯等，其中乙烯/丁烯轉換為丙烯之反應式如下：



OCT 已商業化成功，由烯烴轉化技術生產的丙烯總產能也逐年提昇。



單廠產能規模也愈來愈大。



8. Sud-Chemie CMAX 觸媒(Sud-Chemie CMAX Catalysts)

Sud-Chemie 公司生產各式聚丙烯觸媒，丙烯聚合技術主有兩大類：

1.塊狀(液相)聚合技術及對應的觸媒：

a.Basell 公司的 spheripol 製程技術 - Sud-Chemie C-Max 120。

b.Mitsui 的 Hypol 製程技術 - Sud-Chemie C-Max 220。

2.氣相聚合技術：

a. Dow 的 Unipol 製程技術 - Sud-Chemie C-Max 320。

b. NTH 的 Novolen 製程技術 - Sud-Chemie C-Max 320。

c. Ineos 的 Innovene 製程技術 - Sud-Chemie C-Max 320。

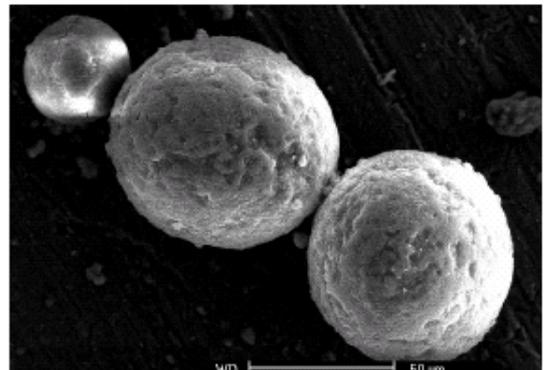
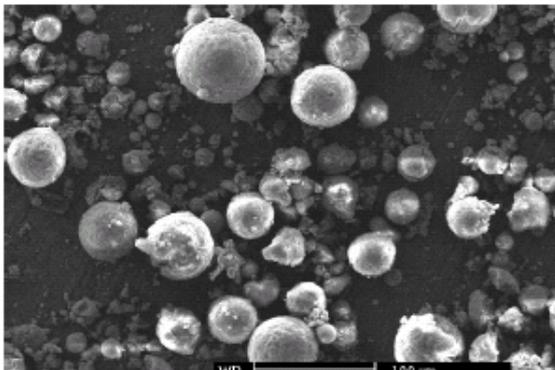
Sud-Chemie 聚丙烯觸媒特性為：

a. 高反應性，每克觸媒可生產 30-40 公斤聚丙烯。

b. 產品立體結構控制良好。

c. 產品結晶度控制良好。

Catalyst Morphology



9. 聚丙烯技術(Polypropylene)

Ziegler-Natta 觸媒仍是目前聚丙烯生產技術的主流，該觸媒 $-TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ 可以生產具規則立體排列的聚合物，聚丙烯是由丙烯直接聚合，觸媒則是直接噴入反應器，並隨反應產物流出，觸媒為消耗用料，成為製造成本的一環。故觸媒經改善的結果，添加量也逐步降低，其改善趨勢如下：

Catalyst	Activity		Isotactic Index (%)
	Kg PP/g Cat	Kg PP/g Ti	
1 st generation (a)	0.8 – 1.2	3 – 5	88-91
2 nd generation (a)	3 – 5	12 – 20	95
3 rd generation (a)	5	300	92
4 th generation (a)	15	600	98
4 th generation (b)	50	1,500	98

a) *Batch polymerization in hexane, 70 °C, 7 bar, 4 hours*
b) *Bulk polytest 70 °C, 2 hours*

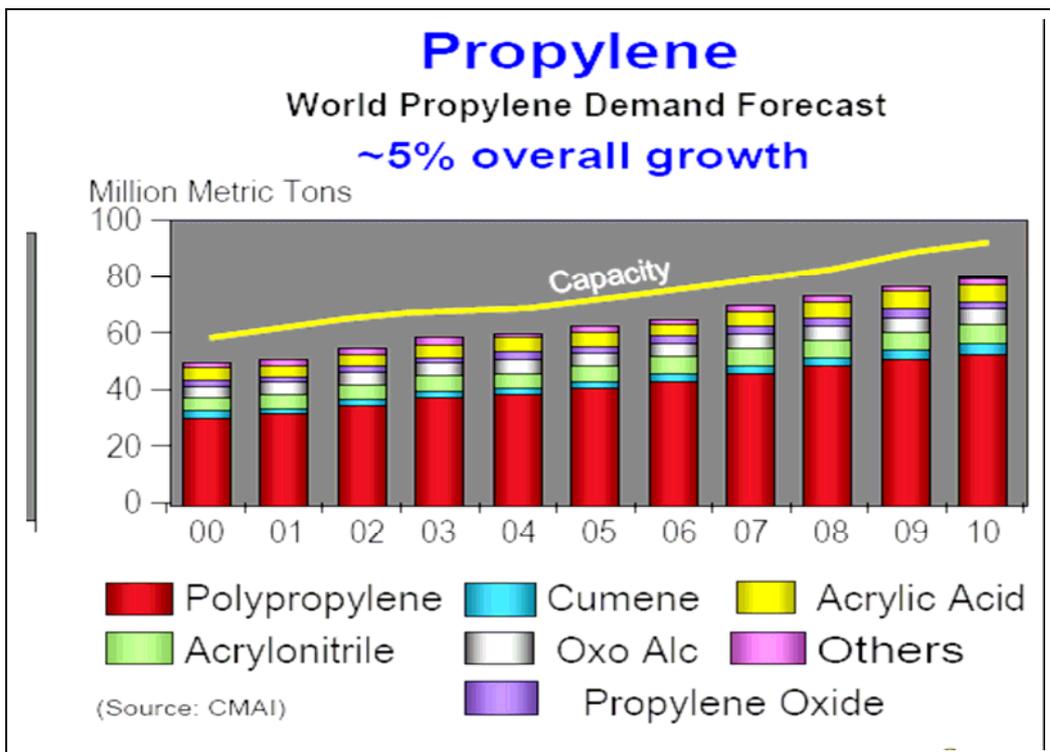
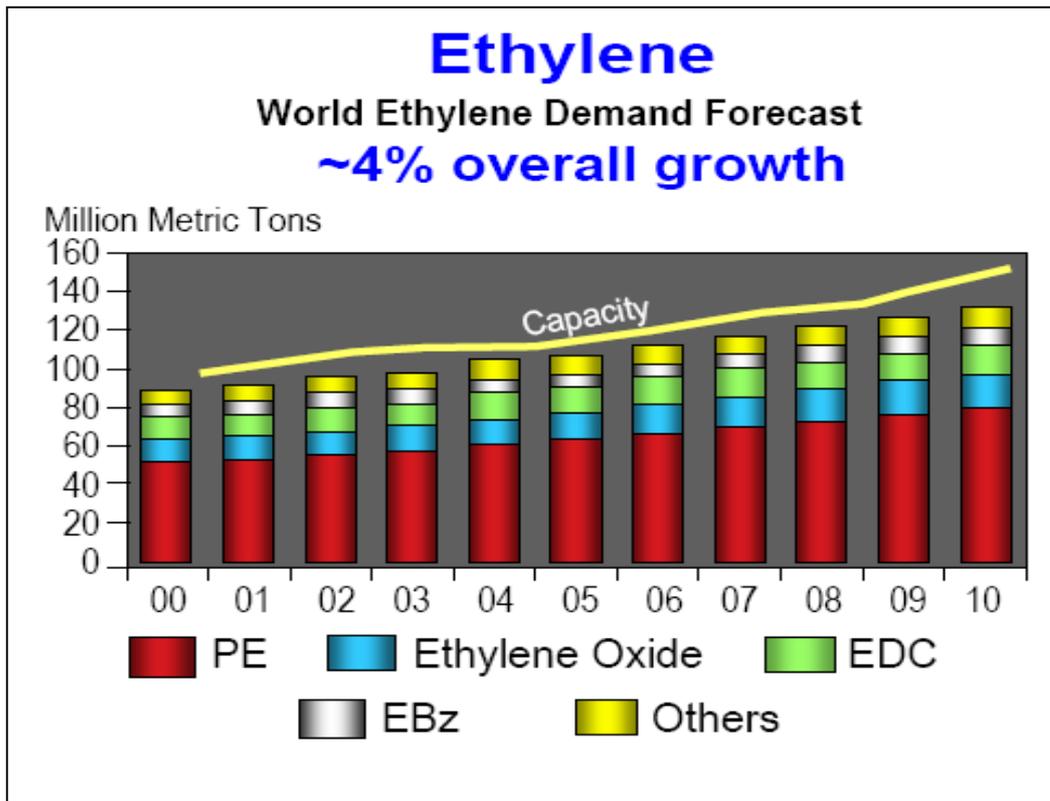
商業運轉的聚丙烯製程主要有液相及氣相反應兩種：

a. 液相反應：主要有 Basell Spheripol 製程、Mitsui Hypol Process 製程、Borealis Borstar 製程等三種。

b. 氣相反應：主要有 Union Carbide(UCC) 製程、BP-Amoco 製程、BASF-Novolene 製程等三種。聚丙烯製程的發展方向為：提昇聚合反應轉化率，降低能耗以及建廠費用。

10. 觸媒反應生產烯烴的技術(Catalytic Routes to Olefins_M Tallman)

由於全球丙烯需求成長率(5%)大於乙烯(4%)，其個別成長率如下：



一般而言，以石油腦為原料的裂解而中東地區的裂解廠丙烯產量僅為乙烯的 50~60%。而中東地區以乙烷當進料的裂解廠則更低，將使其競爭力不足。故提高丙烯產率為當下之急。

KBR 發展分別以 C4~C10 的副產品(製程名稱 SUPERFLEX, 經裂解後丙烯產率高 P/E 可

達 1.8~3.0)、Naphtha 裂解(製程名稱 ACO, Advanced Catalytic Olefins, 經裂解後丙烯產率高 P/E 可達 0.7~1.1)、柴油及殘渣油做為進料(製程名稱 MAXOFIN, 經裂解後丙烯產率高 P/E 可達 3.0~4.0), 均即將商業化成功, 商業化經驗如下:

a.大陸金華輕油裂解廠, 丙烯產能每年 20 萬公噸, 為全球最大廠, 2009 年完工運轉, 進料為 NC C4 萃餘油、FCC C4 萃餘油、FCC 混合 C4 油、DCC 混合 C4 油、FCC 混合 C5 油、FCC Naphtha 等, 經裂解後丙烯產率高(P/E 可達 1.8~3.0)。本製程可建造在傳統輕油裂解廠、FCC 或 DCC 工廠區做為附屬工廠。

b.KBR 與 SK 合作開發 ACO(Advanced Catalytic Olefins)製程, 以石油腦為進料, 經裂解後丙烯產率高(P/E 可達 0.7~1.1), 預定 2010 年完工。

c.KBR 發展的 MAXOFIN 製程, 以柴油或處理過的殘渣油為進料, 經裂解丙烯產率高(P/E 可達 3.0~4.0)。

11. 先進汽油加氫技術(Advanced Technologies for PyGas Hydrogenation)

裂解汽油加氫共分兩級式反應, 一級加氫是將雙烯類化合物與氫氣反應成為單烯類化合物, 二級加氫則將其進一步飽合及脫除硫份, 二級反應器通常設計成上、下媒牀, 並各有不同的觸媒(上媒牀為烯烴飽合反應, 下媒牀為脫硫反應)。

a. 一級加氫反應

一級加氫觸媒可將雙烯化合物、苯乙烯、indene 等經選擇性加氫將其中一個烯類氫化, 並保留其中一個烯類, 但因非芳香族烯烴化合物並在一級加氫反應無法轉化, 故尚需經二級加氫反應器的進一步處理。其反應特性如下:

Purpose

➤ **Saturate diene, styrene and indenenes**

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	→	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$	→	$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

 + H ₂	→	
 -CH=CH ₂ + H ₂	→	 -CH ₂ -CH ₃

Typical Product Specifications

➤ Diene Value	(gl/100g)	: 0.1-1.0
➤ Bromine Number	(gBr/100g)	: 4-30
➤ Styrene	(wt %)	: 0.1-0.5

影響一級加氫反應的因素主要有

- (i)DCPD：反應成聚合物，堵塞觸媒孔洞，影響觸媒活性。
- (ii)雜質：鹵化物、硫化物及重金屬，造成觸媒暫時或永久性中毒，使觸媒活性大幅降低。
- (iii)氫氣中的 CO 含量：使觸媒活性大幅降低。

Olmex 600 系列觸媒為汽油一級氫化觸媒，蛋殼形觸媒顆粒內含有貴重金屬 Pd，含量為 0.3~0.4wt%，Pd 分佈於觸媒顆粒的外層，反應油料的分子以擴散控制的方式達成反應速率的控制。

b. 二級加氫反應:

一級加氫觸媒可將非芳香類烯烴化合物氫化及飽合，並完成脫硫作用，其反應特性如下:

Purpose

- **Olefin Hydrogenation and Desulfurization**
 $R-CH_2=CH-CH_2-CH_3 + H_2 \rightarrow R-CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
 $R-CH_2-SH + H_2 \rightarrow R-CH_3 + H_2S$
 $Thiophene (C_4H_4S) + 4 H_2 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2S$

Typical Product Specifications

- **Organic Sulfur (wt%)** : less than 1 ppm wt
- **Bromine Number (g Br / 100 g)** : 0.1-0.5

影響二級加氫反應的因素主要有

- (i)DCPD：反應成聚合物，堵塞觸媒孔洞，影響觸媒活性。
- (ii)膠質：堵塞觸媒孔洞，影響觸媒活性。
- (iii)雜質：鹵化物、硫化物及重金屬:造成觸媒暫時或永久性中毒，使觸媒活性大幅降低。
- (iv)氫氣中的 CO 含量：使觸媒活性大幅降低。

Olmex 806/807 系列觸媒為汽油二級氫化觸媒，Olmex 806 為鈷鉬觸媒，作用為加氫飽合，Olmex 807 為鎳鉬觸媒，作用為加氫脫硫。

肆、 結論與建議

1. 每兩年舉辦一次的 Sud-Chemie ” Defining The Future ” 研討會，內容甚為廣汎，涵蓋煉油、化學、石化、及能源與環保四大議題。其中煉油與石化議題之內容包括原料產品市場新資訊、新製程開發、煉產整合新趨勢、最新觸媒研發及應用現況、製程改善實戰經驗、及製程最適化生產等。本公司為能永續發展，目前在生產工場正朝節能精煉並重、資源有效整合、上下垂直整合方向規劃，期望未來能在煉製結構改善方面有一番重整之作爲，使公司獲得最大利益，因此值得參加此一國際性之研討會。
2. 對於三碳烴，六輕製程設計上仍沿用後段丙二烯選擇率氫化製程，原因爲六輕採液體進料(Naphtha)及減少反應器大小，但觸媒則採用大陸 Sinopec 製造，因爲建廠設計需保證性能，屆時須要求 Lummus 提供完整的觸媒資料以及要求提供替代觸媒供參考。
3. 對於四碳烴，六輕製程設計上採用烴烴轉化製程(OCT)，該技術是在觸媒作用下，烴烴之間可進行轉換反應，例如乙烯/丁烯轉換爲丙烯，或丁烯轉換爲乙烯/丙烯等。由於該製程所用之觸媒本公司首次使用，因此建議研究單位早日建立該觸媒之評估設備及技術。
4. 因爲現代的輕裂工場規模愈來愈大，因此輕裂工場的設計工作及去瓶頸工作，不能只仰賴以往傳統的經驗，必須借重具有模擬準確且可靠性佳的軟體(譬如 CFD)加以輔助，這樣才能設計良好的反應器、裂解爐、分餾塔槽、離心收集器、及壓縮機進料管等，不僅可增加操作安全，也與操作效率、環保及節約能源有關。因此建議研究單位亦能有關於流態方面的研究。

伍、 附件 - 本公司發表論文

題目：Renewing OleMax 350 Catalyst to Maximize Propylene Production after Revamping MAPD (Selective Hydrogenation Process)

發表人：賴宗成、陳正文

內容：如以下簡報。

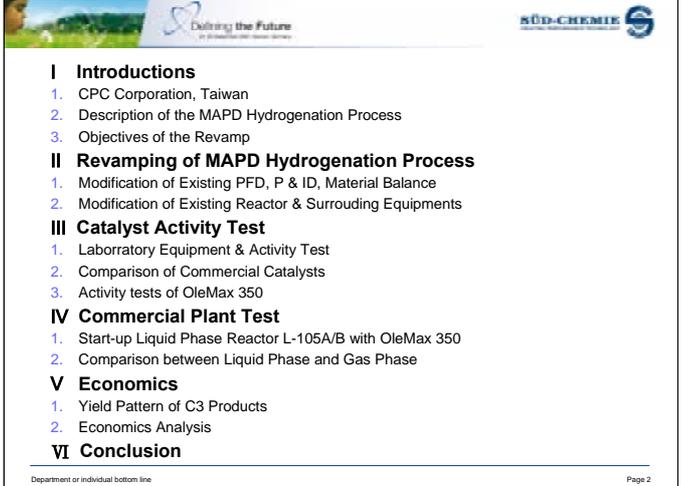


Renewing OleMax 350 Catalyst to Maximize Propylene Production after Revamping MAPD Selective Hydrogenation Process

CHUNG-CHEN LAI, CHENG-WEN CHEN
CPC Corporation, Taiwan
25th September 2007

Defining the Future
24-26 September 2007, Munich, Germany

SÜD-CHEMIE
LUBRICANTS PERFORMANCE TECHNOLOGY



I Introductions

1. CPC Corporation, Taiwan
2. Description of the MAPD Hydrogenation Process
3. Objectives of the Revamp

II Revamping of MAPD Hydrogenation Process

1. Modification of Existing PFD, P & ID, Material Balance
2. Modification of Existing Reactor & Surrounding Equipments

III Catalyst Activity Test

1. Laboratory Equipment & Activity Test
2. Comparison of Commercial Catalysts
3. Activity tests of OleMax 350

IV Commercial Plant Test

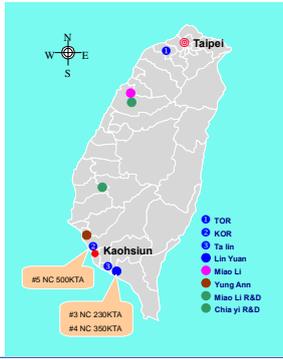
1. Start-up Liquid Phase Reactor L-105A/B with OleMax 350
2. Comparison between Liquid Phase and Gas Phase

V Economics

1. Yield Pattern of C3 Products
2. Economics Analysis

VI Conclusion

Department or individual bottom line Page 2



I. Introductions

1. Number and Capacity of Ethylene Plants in CPC Corporation, TAIWAN

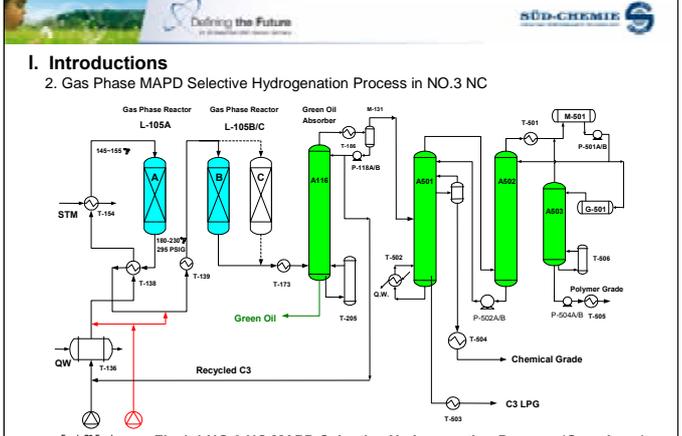
Legend:

- TOR
- KOR
- Ta lin
- Lin Yuan
- Miao Li
- Yang Aien
- Miao Li R&D
- Chia yi R&D

Map locations:

- #5 NC 500KTA
- #3 NC 230KTA
- #4 NC 350KTA

Department or individual bottom line Page 3



I. Introductions

2. Gas Phase MAPD Selective Hydrogenation Process in NO.3 NC

Process components and flow:

- Gas Phase Reactor L-105A
- Gas Phase Reactor L-105B/C
- Green Oil Absorber A116
- Distillation columns: A501, A502, A503
- Compressors: P-502A/B, P-504A/B, P-501A/B
- Heat exchangers: T-154, T-138, T-139, T-173, T-208, T-206, T-504, T-505, T-506
- Other units: M-131, QW, Q

Outputs: Recycled C3, Green Oil, Chemical Grade, C3 LPG, Polymer Grade

Input: Fresh C3 Feed from P-124A/B

Fig 1-1 NO.3 NC MAPD Selective Hydrogenation Process (Gas phase)

Department or individual bottom line Page 4

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

Reaction of MAPD Hydrogenation

$\text{PD/MA} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Propylene} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{Propane \& G.O.}$
 4~7 wt%

Selectivity : Design		60%	40%
(Overall) Real		50%	50%
Goal		Maximum	Minimum

Department or individual bottom line Page 5

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

I. Introductions

3. Objectives of the Revamp

- By modifying gas phase reactors to liquid phase reactors.
- By replacing G-55B to OleMax 350 catalyst.

- Increase Propylene Yield
- Decrease Green Oil Production
- Decrease Operating Cost

Department or individual bottom line Page 6

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

II Revamping of MAPD Hydrogenation Process

1. Modification of Existing PFD, P & ID, Material Balance

Fig. 2-1 NO.3 NC MAPD Selective Hydrogenation Process (Liquid Phase)

Department or individual bottom line Page 7

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

II Revamping of MAPD Hydrogenation Process

2. Modification of Existing Reactor & Surrounding Equipments

New design and modification all done by CPC:

- Existing Reactor:**
Diffusor, G/L distributor, recycle drum, pumps, Valves...
- Existing Dryer:**
Piping, Loading new 3A molecular sieve.

Department or individual bottom line Page 8

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

II Revamping of MAPD Hydrogenation Process

2. Modification of Existing Reactor & Surrounding Equipments

Diffusor

Department or individual bottom line Page 9

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

Distributor

Department or individual bottom line Page 10

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

EPC & Catalyst Loading L-105A/B/C

Department or individual bottom line Page 11

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

III Catalyst Activity Test

3.1 Laboratory Equipment for Catalyst Activity Test

Fig. 3-1 Lab. equipment for testing MA/PD hydrogenation catalysts

Department or individual bottom line Page 12

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

III Catalyst Activity Test

3.2 Catalyst Activity Test in Laboratory (Bench)

- **SYSTEM** : Adiabatic fixed-bed reactor
- **FEED** : NO 3 Naphtha Cracker C₃ Cut
- **Dynamics** : L/D, LHSV....., etc
- **Reaction Conditions** :

FEED TEMP. °F (°C)	95 (35)
LHSV(hr ⁻¹)	15~75
H ₂ /MAPD(mol/mol)	0.5~1.1

Department or individual bottom line Page 13

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

III Catalyst Activity Test

3.2 Comparison of Commercial Catalysts- Propylene Yield

H ₂ /MAPD ratio (mol/mol)	OleMax 350 (%)	A (%)	B (%)	C (%)
0.6	60	58	55	52
0.7	68	65	62	58
0.8	75	72	68	65
0.9	82	78	75	72
1.0	88	85	82	78

Fig.3-2 MAPD Conversion vs. H₂/MAPD ratio based on 3.4% MAPD in feed, LHSV=25

Department or individual bottom line Page 14

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

III Catalyst Activity Test

3.2 Comparison of Commercial Catalysts- Propylene Selectivity

H ₂ /MAPD ratio (mol/mol)	OleMax 350 (%)	A (%)	B (%)	C (%)
0.6	90	85	78	75
0.7	88	82	76	73
0.8	85	80	74	71
0.9	82	77	71	68
1.0	78	74	68	65

Fig.3-3 Propylene selectivity vs. H₂/MAPD ratio based on 3.4% MAPD in feed, LHSV=25

Department or individual bottom line Page 15

Defining the Future
SÜD-CHEMIE

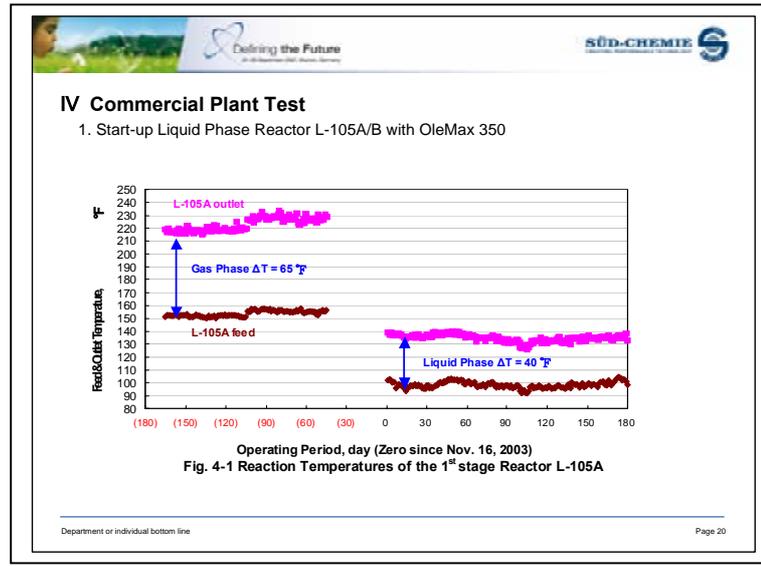
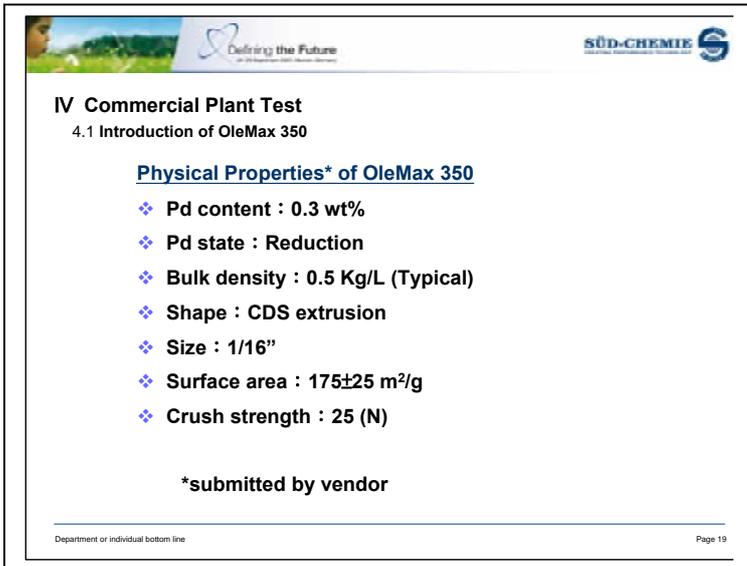
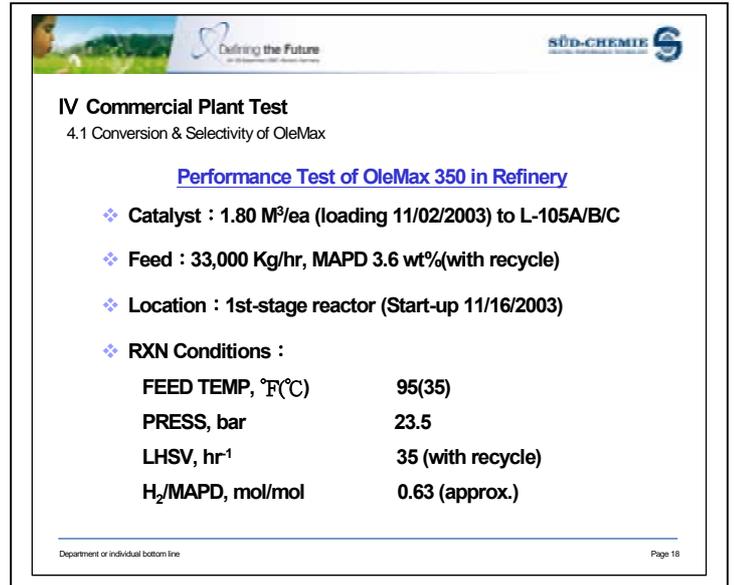
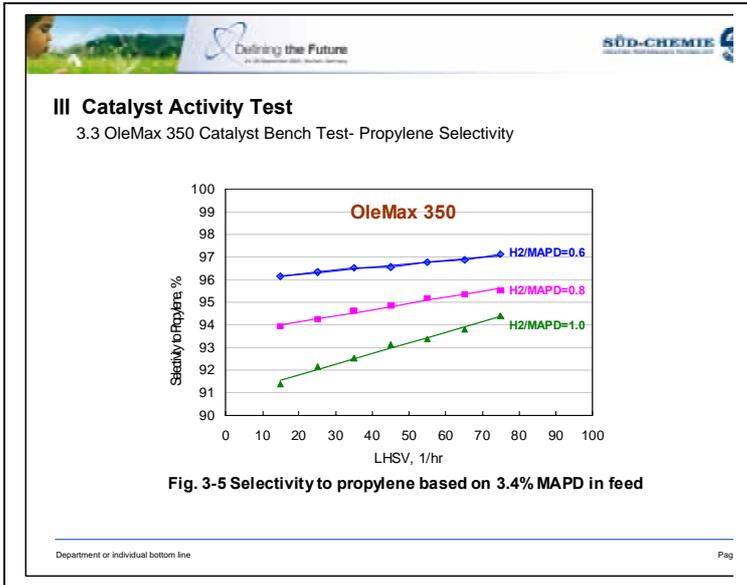
III Catalyst Activity Test

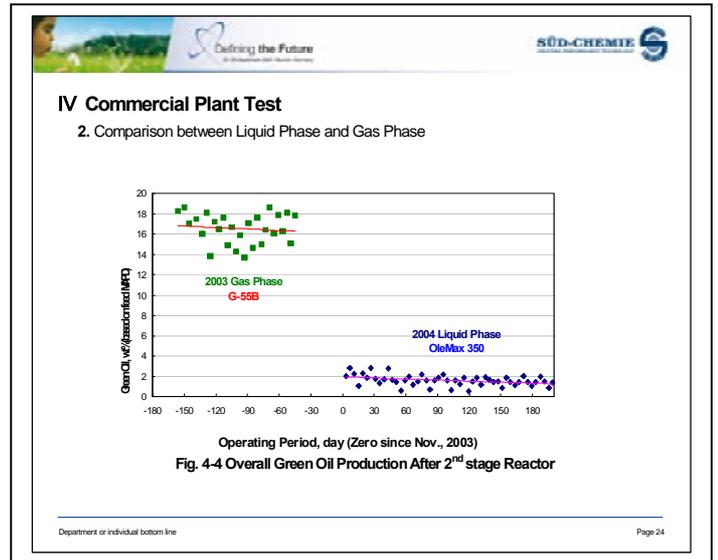
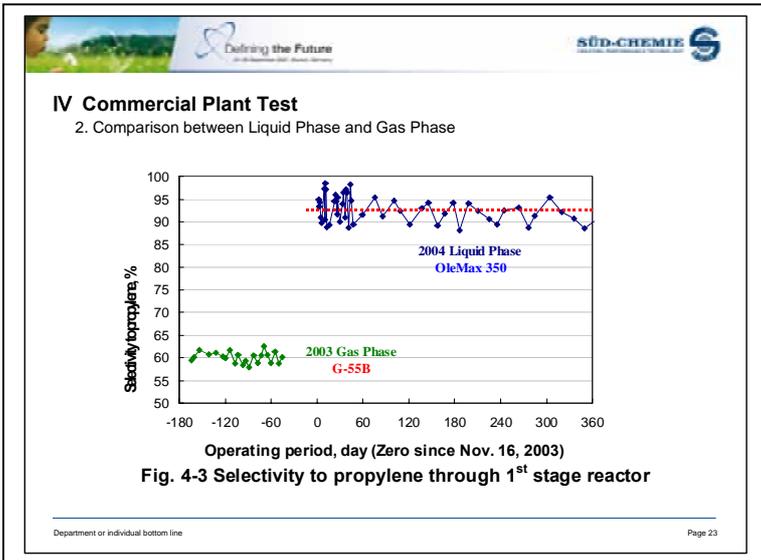
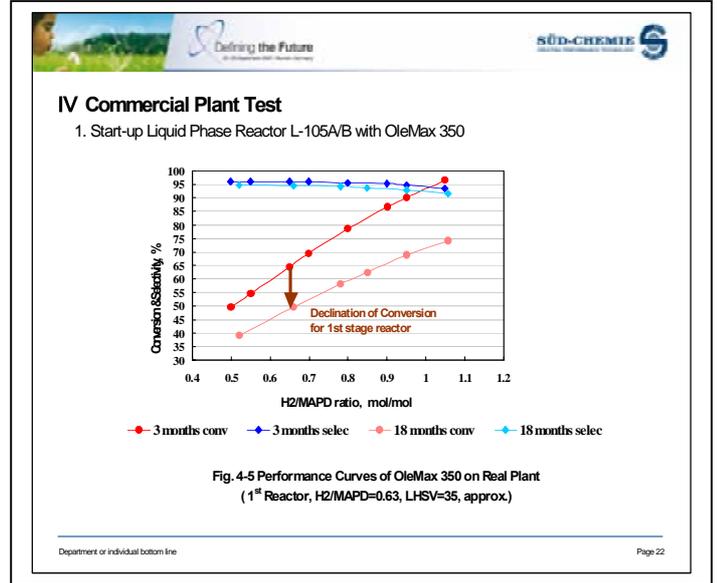
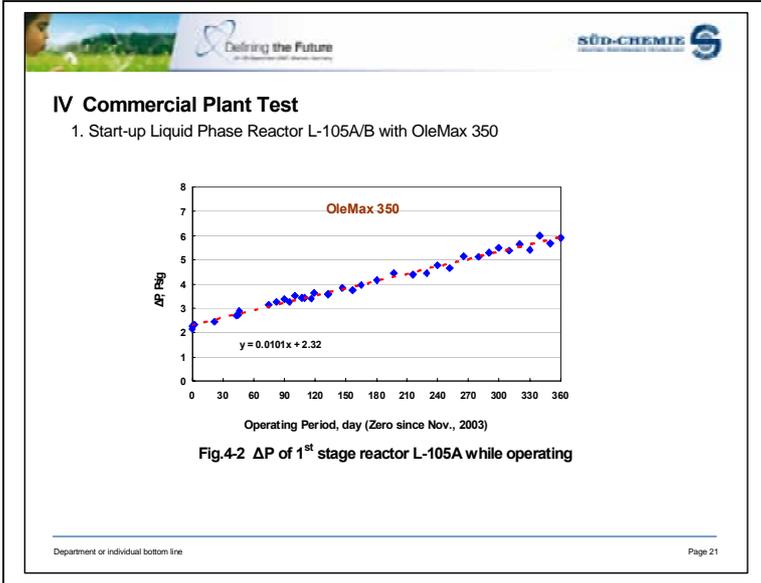
3.3 OleMax 350 Catalyst Bench Test- MAPD Conversion

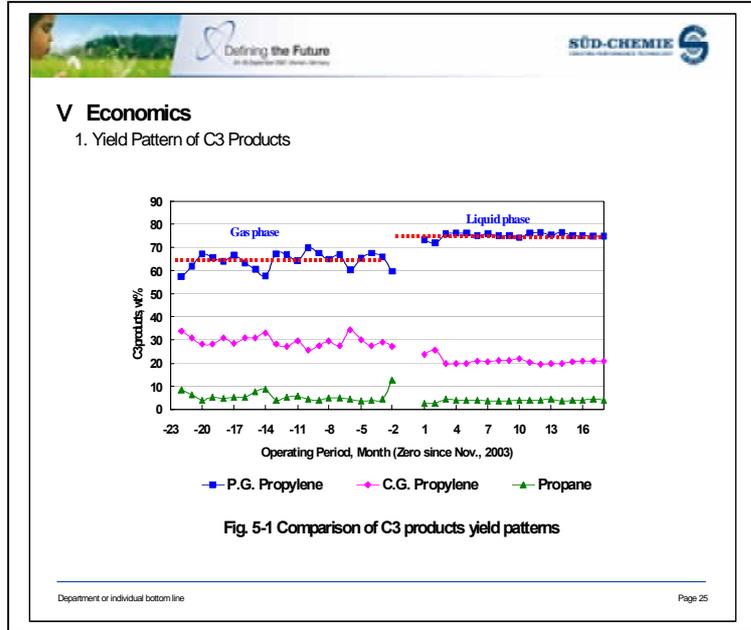
LHSV (1/hr)	H ₂ /MAPD=1.0 (%)	H ₂ /MAPD=0.8 (%)	H ₂ /MAPD=0.6 (%)
15	85	72	55
25	85	72	55
35	85	72	55
45	85	72	55
55	85	72	55
65	85	72	55
75	85	72	55

Fig. 3-4 Conversion of MAPD based on 3.4% MAPD in feed

Department or individual bottom line Page 16







Defining the Future
AN IRIDIUM-BASED CATALYST SYSTEM

SÜD-CHEMIE

V Economics

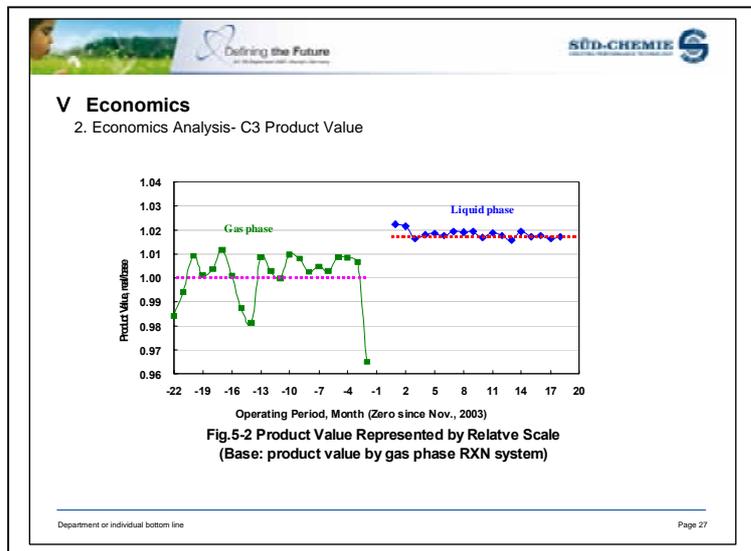
1. Yield Pattern of C3 Products

Product Distribution

C ₃ Products, wt%	Gas Phase	liquid Phase
Polymer Grade	64.23	75.14
Chemical Grade	29.36	20.75
C3 LPG	5.58	3.82
Green Oil	0.88	0.09
Total	100.00	100.00

(Base: 16,500 Kg feed/hr, MAPD 5~7.5 wt%)

Department or individual bottom line Page 26



Defining the Future
AN IRIDIUM-BASED CATALYST SYSTEM

SÜD-CHEMIE

V Economics

2. Economics Analysis- Profit by Effective Catalyst OleMax 350

Polymer Grade Propylene :	+ 11.0 wt%
Chemical Grade Propylene :	- 8.4 wt%
C3 LPG (propane) :	- 1.8 wt%
Green Oil :	- 0.8 wt%
Energy Consumption :	- 10 %
Product Value :	+ 1.8 wt%

Department or individual bottom line Page 28



VI Conclusion

- **Liquid phase process is more effective and profitable for the MAPD selective hydrogenation than gas phase.**
- **OleMax 350 take ranking on the top among several commercial catalysts by a bench activity test. OleMax 350 also showed outstanding selectivity and reactivity on the commercial plant test.**
- **Because of catalyst over-loading in L-105A/B reactors , the first operation cycle is more than 2 years. For a suitable reactor design, the cycle length of OleMax 350 is estimated to exceed 12 months.**
- **The C₃ product pattern can be up-graded by OleMax 350 , which are represented in terms of higher product value.**