

出國報告(出國類別:開 會)

(報 告 書 名 稱)

參加 2013 年 CLARIANT 公司
Defining the Future VI 研討會

服務機關: 台灣中油煉製研究所

姓名職稱: 張仁耀(化學工程師)

派赴國家: 德國

出國期間: 102 年 10 月 20 日至 102 年 10 月 26 日

報告日期: 102 年 12 月 23 日

(摘要：篇幅限於 1 頁以內)

本次出國計劃自 102 年 10 月 20 日開始至 102 年 10 月 26 日止共計 7 天。主要參加 2013 年科萊恩 (CLARIANT) 化學公司於德國慕尼黑舉辦之”Defining the Future VI” 研討會。

科萊恩 (CLARIANT) 化學公司前身為 Süd-Chemie Group 公司，其生產的觸媒在全球氫化觸媒中佔有相當高比例，本公司現有四、五輕及新三輕工場在乙炔氫化單元的觸媒乃採用該公司生產的觸媒。Süd-Chemie 公司創立於 1857 年，它在 1974 年併入所有在美國、德國和日本之 Chemetron 旗下之 Girdler 觸媒部門，並於 2012 年併入科萊恩化學公司而成為目前員工超過 5000 人之國際知名之觸媒及添加劑公司。

此研討會主要探討新製程開發、觸媒應用及市場趨勢等，內容包括：

- (1) On- Purpose Olefins Production
- (2) Coal and Biomass Conversion Processes
- (3) Fuels of the Future
- (4) Challenges in Syngas Operations
- (5) New Developments in Oxidation and Hydrogenation Catalysis。

本人及煉研所製程研究組之烯烴相關製程研究團隊負責本公司輕裂工場、烷化工場及硫磺工場之製程改善、觸媒採購規範訂定及驗收等現場技術服務工作。此行目的在於了解石化製程開發及觸媒的進展，期望藉由吸收製程技術的新知，以增進解決現場問題之能力。

(目錄)

目 錄

壹、 出國目的說明.....	3
貳、 出國行程	3
參、 過程-研討會內容.....	4
一、 議程介紹	4
二、 研討心得摘要	8
肆、 心得與建議事項	27

(本文：應包含「目的」、「過程」、「心得」、「建議」及其他相關事項)

壹、出國目的說明

石化產業一向是我國經濟發展之重要支柱，提供重要原料來源以支援紡織、材料、面板及電子等產業的蓬勃發展。本公司作為石化烯烴原料主要之生產單位，對於下游石化市場最大的服務便在於提供優良的品質及價格競爭力。近幾年來由於全球石化市場和生產結構的轉變，使得石化產業競爭愈來愈激烈，再加上新興國家崛起後之新環境以及國內環保抗爭的問題，使得公司面臨前所未有的挑戰。

石化烯烴原料之市場競爭力在於降低生產成本及提昇品質，由於傳統上丙烯、丁烯及丁二烯等石化原料的生產主要來自輕油裂解工場，本公司因五輕停產可能造成的供料不足，必須另想辦法解決。近年來外國公司在烷烴脫氫、寡聚、烯烴轉換等方面之技術已有大幅進步，可視市場需求彈性生產上述石化原料。這正是目前我們刻不容緩應投入研究的課題。

為配合國家石化高值化政策，對於由丙烯、丁烯及丁二烯為起始原料作成石化中間原料之應用已成為研發的重點，然而對相關製程瞭解仍然有限，故需蒐集相關商業製程等資料或與相關領域專家交流，以提升自我研發能力。因此有必要參加國際上石化高值化及提昇石化烯烴產品競爭力相關技術會議。此外，也希望藉由此研討會，瞭解石化製程最新觸媒發展。例如在觸媒方面，乙炔、丙二烯/甲基乙炔、丁二烯、汽油加氫等選擇性氫化新觸媒之研發現況，可作為將來本公司輕裂廠及煉油廠更換觸媒的參考，期能使各操作工場操作彈性增加，並增加各產品(乙烯丙烯等)的產量，及延長各反應器的操作時間減少再生次數降低生產成本。

貳、出國行程

預定起迄日期	天數	到達地點	詳細工作內容
102.10.20	1	台北-慕尼黑	啟程(台北→慕尼黑)
102.10.21~102.10.24	4	慕尼黑	參加 2013 年科萊恩 (CLARIANT) 化學公司之觸媒及市場應用研討會。
102.10.25	2	慕尼黑-台北	返程(慕尼黑→台北)

參、過程-研討會內容

一、議程介紹

Defining the Future 研討會今年是第六次舉辦，之前主辦單位為 SUD CHEMIE Group 公司，日前 SUD CHEMIE Group 公司已被瑞士 CLARIANT 公司併購，因此今年主辦單位改為 CLARIANT 公司。此次研討會主要探討新製程開發、觸媒應用及市場趨勢等，內容包括：

- (1) On- Purpose Olefins Production
- (2) Coal and Biomass Conversion Processes
- (3) Fuels of the Future
- (4) Challenges in Syngas Operations
- (5) New Developments in Oxidation and Hydrogenation Catalysis。

論文研討會期自 10 月 22 日至 10 月 24 日共計三天，共分配在四場演講廳發表，所發表之論文及作者整理如下：

10 月 22 日大會主廳發表論文

KEYNOTE SESSIONS

TUESDAY 22 OCTOBER - BALLROOM A/B/C Chairman: Stefan Heuser

Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:10	Conference Welcome	Stefan Heuser Head, BU Catalysts	Clariant
9:10 - 9:45	Performance - Growth - Innovation: This is precious to us!	Christian Kohlpaintner Executive Committee Member	Clariant
9:45 - 10:30	Future Trends & Perspectives for the Global Chemical Industry	Tony Potter Vice President, Chemicals Practice	IHS Consulting
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:45	Feedstocks: Opportunity and Challenge to the Chemical Technology	Ernesto Occhiello Executive Vice President, Technology & Innovation	SABIC
11:45 - 12:30	Shale Plays Catalyzing a Petrochemical Revolution	Daniel McCarthy Executive Vice President & Group President, Technology	CB&I

10 月 22 日下午所發表論文分為四類，在四場不同講廳發表

- (1). On- Purpose Olefins Production
- (2). AMMONIA AND METHANOL
- (3). DEVELOPMENTS IN OXIDATION CATALYSIS
- (4). FUEL PROCESS OPTIMIZATION

TUESDAY 22 OCTOBER

BALLROOM A ON-PURPOSE OLEFIN PRODUCTION Chairman: Stefan Brejc			
Time	Title	Speaker	Company
14:00 - 14:30	On-Purpose Olefins – Mind the Gap	Theo Jan Simons	McKinsey
14:30 - 15:00	Report on a Successful Commercialization of Methanol-to-Propylene	Thomas Wurzel	Lurgi
15:00 - 15:30	Improvements in CATOFIN® Dehydrogenation Technology	Lorena Oviol	Clariant
15:30 - 16:00	Coffee Break		
16:00 - 16:30	CATADIENE® Process Developments	Ron Venner	CB&I
16:30 - 17:00	Capturing Gas Chemical Opportunity	Chul-Jin Kim	SK Gas
17:00 - 17:30	PDH CATOFIN® Off-Gas Emissions	Greg Cullen	Clariant

BALLROOM B AMMONIA AND METHANOL Chairman: Taylor Archer			
Time	Title	Speaker	Company
14:00 - 14:30	The Next Big Thing – Methanol Synthesis and Beyond	Norbert Ringer	Clariant
14:30 - 15:00	MegaMethanol – your winning solution for shale gas and coal valorisation	Joerg Ott	Lurgi
15:00 - 15:30	Experience Operating MegaMethanol Plant Utilizing Clariant Methanol Synthesis Catalyst	Noor Fitri	Petronas
15:30 - 16:00	Coffee Break		
16:00 - 16:30	Changing Technologies for Syngas Production	Giacomo Colmegna	Casale
16:30 - 17:00	POX-Methanol Plant: Experience with MegaMax® 800	Winfried Bauer	TOTAL
17:00 - 17:30	Results of Catalyst Reactivity Tests at MTI	Jeffrey Myers	Midrex

BALLROOM C DEVELOPMENTS IN OXIDATION CATALYSIS Chairman: Tony Volpe			
Time	Title	Speaker	Company
14:00 - 14:30	Recent Step-Out Developments in Oxidation Catalysis	Gerhard Mestl	Clariant
14:30 - 15:00	Clariant's Oxidation Catalysts – Improving VAM Economics	Peter Scheck	Clariant
15:00 - 15:30	FAMAX® Catalysts for Formaldehyde Synthesis	Uwe Duerr	Clariant
15:30 - 16:00	Coffee Break		
16:00 - 16:30	Phthalic Anhydride – Market trends, value creation and customer experience	Lisa Krumpolz Jaka Lelana	Clariant PT Petrowidada
16:30 - 17:00	Maleic Anhydride – Market Trends and Catalyst Operation	Lisa Krumpolz Thomas Cotter	Clariant
17:00 - 17:30	VOC Oxidation from Chemical Off-Gas and other Industrial Applications	Martin Morrill	Clariant

SALON RUMFORD FUEL PROCESS OPTIMIZATION Chairman: Gene Mueller			
Time	Title	Speaker	Company
14:00 - 14:30	Cold Flow Improvement with HYDEX®-G Dewaxing Catalyst	Rainer Rakoczy	Clariant
14:30 - 15:00	S Zorb – One Step Sulfur Removal Technology for FCC Naphtha with Maximum Octane Retention	Yang Ling	Sinopec
15:00 - 15:30	Optimization of Integrated Aromatic Complexes – Novel Purification Catalysts	Axel Dueker	Clariant
15:30 - 16:00	Coffee Break		
16:00 - 16:30	Chloride Removal from Reforming Process Streams – Benefits and Technology	Hans-Christoph Schwarzer	Clariant
16:30 - 17:00	A Novel Approach to Revamping HydroProcessing Units Using IsoTherming® Technology	Andrew Tyas	DuPont
17:00 - 17:30	Fuels Refinery Flexibility through SPA Catalysis	Andile Mzinyati	Sasol

10月23日所發表論文分為四類

- (1). OLEFINS PROCESSING
- (2). COAL AND BIOMASS CONVERSION TECHNOLOGIES
- (3). CATALYSTS FOR SPECIALTY CHEMICALS
- (4). STYRENE AND BTX AROMATICS

WEDNESDAY 23 OCTOBER

BALLROOM A OLEFINS PROCESSING Chairman: Christian Gueckel			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Will US Shale Gas be the End of European Olefins?	Michael D. Smith	IHS Consulting
9:30 - 10:00	Valorisation of Refinery Off-Gas	Veronique Reich	Technip
10:00 - 10:30	Catalytic Olefins Technology Enhances Olefin Producers' Flexibility and Economics	Michael J. Tallman	KBR
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Extracting the Maximum Value from Pyrolysis Gasoline	Charlie Chou	GTC
11:30 - 12:00	Redefining the Role of Polypropylene	Godofredo Follmer	Lummus Novolen
12:00 - 12:30	Polypropylene Catalyst in Operation	Toni Angelov	Lukoil

BALLROOM B COAL AND BIOMASS CONVERSION TECHNOLOGIES Chairman: Uwe Flessner			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Coal Conversion in China: Opportunities and Challenges	Lei Xia	AsiaChem
9:30 - 10:00	Sour Gas Shift - News and Application at Shanghai Coking (Huayi)	Robert Marx	Clariant
10:00 - 10:30	Substitute Natural Gas (SNG): a valuable option for countries where coal resources are prevalent	Luigi Bressan	FosterWheeler
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Biomass as Raw Materials for Renewable Fuels and Chemicals	Ronald Cascone	Nexant
11:30 - 12:00	Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass to Conventional Liquid Fuels and Chemicals	Randy Cortright	Virent
12:00 - 12:30	Sunliquid* - Sustainable and Competitive Cellulosic Ethanol from Agricultural Residues	Andre Koltermann	Clariant

BALLROOM C CATALYSTS FOR SPECIALTY CHEMICALS Chairman: Ingo Stender			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	VOC Emissions and Carbon Cap and Trade	Ronald Cascone	Nexant
9:30 - 10:00	Catalytic vs Thermal Oxidation of VOC and CO Emissions	Martin Morrill	Clariant
10:00 - 10:30	N ₂ O Reduction from Chemicals Production	Roderik Althoff	Clariant
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Custom Capabilities - Your Process Partner	Chris Mancinelli	Clariant
11:30 - 12:00	AcryloMax* - Clariant's New Catalyst for the Manufacture of Acrylonitrile	Maximilian Dochnahl	Clariant
12:00 - 12:30	A Robust Catalyst Platform for Service in Aqueous Environments	Helge Toufar	Clariant

SALON RUMFORD STYRENE AND BTX AROMATICS Chairman: Guenter Hausinger			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Styrene Production Processes	Ajay Gami	CB&I
9:30 - 10:00	Commercial Plant Performance of the Next Generation Catalyst	Ono Reiji Guenter Hausinger	Taiyo Clariant
10:00 - 10:30	Styrene Monomer Technology and DMAX* Catalyst Performance	Adrie Overdulve	Styron
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Direct Heating Unit Technology in Styrene Production	Douglas Hubbell	Badger
11:30 - 12:00	Global Aromatics: The Pressure is Mounting	Michael D. Smith	IHS Consulting
12:00 - 12:30	PX 101: The Petrochemistry of Para-Xylene	Joseph Gentry	GTC

10月24日所發表論文分為四類

- (1). ETHYLENE AND DERIVATIVES
- (2). FUELS OF THE FUTURE
- (3). NEW DEVELOPMENTS IN GAS PROCESSING
- (4). NEW FRONTIERS IN CATALYST RESEARCH

THURSDAY 24 OCTOBER

BALLROOM A ETHYLENE AND DERIVATIVES Chairman: Wolf Spaether			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	The Effect of Oxygenate Impurities in the Conversion of Alcohols to Olefins	Davy Nieskens	Dow
9:30 - 10:00	Reduction of the Energy Consumption in the Manufacturing Process of PVC and Commercial Experience with OxyMax® V and OxyMax® 100	Peter Kammerhofer	Vinnolit
10:00 - 10:30	High Performance Catalyst Creates Value to China VCM Plant	Wei Cui	Shanghai Huayi Chloride
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Optimized MEG Plant Designs for Changing Global Conditions	Michael Bruscano	Scientific Design
11:30 - 12:00	Advancements in Ethylene Oxide Catalysts Resulting in Superior Operating Economics	Ming Zhang	Scientific Design
12:00 - 12:30	Enhanced Operation Stability and Profitability with a New Generation of Acetylene Front End Hydrogenation Catalysts	Ling Xu	Clariant

BALLROOM B FUELS OF THE FUTURE Chairman: Jeff Braden			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Designing XTL Plants under Carbon Constraints	Claus-Peter Haelsig	Fluor
9:30 - 10:00	Velosys Fischer-Tropsch Synthesis Technology – Advancing State-of-the-Art	Heinz Robota	Velocys
10:00 - 10:30	Fuel Processing for Highly Efficient Solid Oxide Fuel Cell Generators	Karl Foeger	Ceramic Fuel Cells
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Power-to-Gas: Smart Energy Conversion and Sustainable Long-Range Mobility with e-Gas	Herman Pengg-Buehrlen Roland Doll Karl Maria Gruenauer	Audi Etogas Etogas
11:30 - 12:00	Methanol to Gasoline Technology: An Alternative for Transportation Fuel	Mitch Hindman	ExxonMobil
12:00 - 12:30	Latest Trends in Hydrogen and Syngas Production	Hy Poh	Air Liquide

BALLROOM C NEW DEVELOPMENTS IN GAS PROCESSING Chairman: Bruce Kleppe			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Europe Shale Gas Challenges	Heinrich Herm Stapelberg	ExxonMobil Europe
9:30 - 10:00	Novel Integrated Process and Catalyst Technologies for Future Fuels Production	Raghubir Gupta	Research Triangle Institute
10:00 - 10:30	New Products for Gas Processing	Bruce Kleppe	Clariant
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Mercury Removal in Natural Gas Processing	Abai Mahpuzah	Petronas
11:30 - 12:00	New Improvements in Catalyst Handling for Primary Reformer Converters	Peter Richter	Richter Rohrer
12:00 - 12:30	GT-SPOC: A New Approach to Claus	Cole Nelson	GTC

SALON RUMFORD NEW FRONTIERS IN CATALYST RESEARCH Chairman: Marvin Estenfelder			
Time	Title	Speaker	Company
9:00 - 9:30	Shaping the Future in Catalyst R&D: Strategic Research and Development	Andreas Geisbauer	Clariant
9:30 - 10:00	Materials for the 21 st Century: Can Carbon come from CO ₂ ?	Bernhard Rieger	Technical University Munich
10:00 - 10:30	High Throughput Catalyst Research and Development at Clariant: Approach, Capabilities and Applications	Tony Volpe	Clariant
10:30 - 11:00	Coffee Break		
11:00 - 11:30	Selectivity and Sustainability Issues Meet in Modern Oxidation Catalysis	Fabrizio Cavani	University of Bologna
11:30 - 12:00	Custom Catalysts – From Lab to Production	Jason Zhao	Clariant
12:00 - 12:30	Future Developments in Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis	Thomas Turek	Clausthal University of Technology

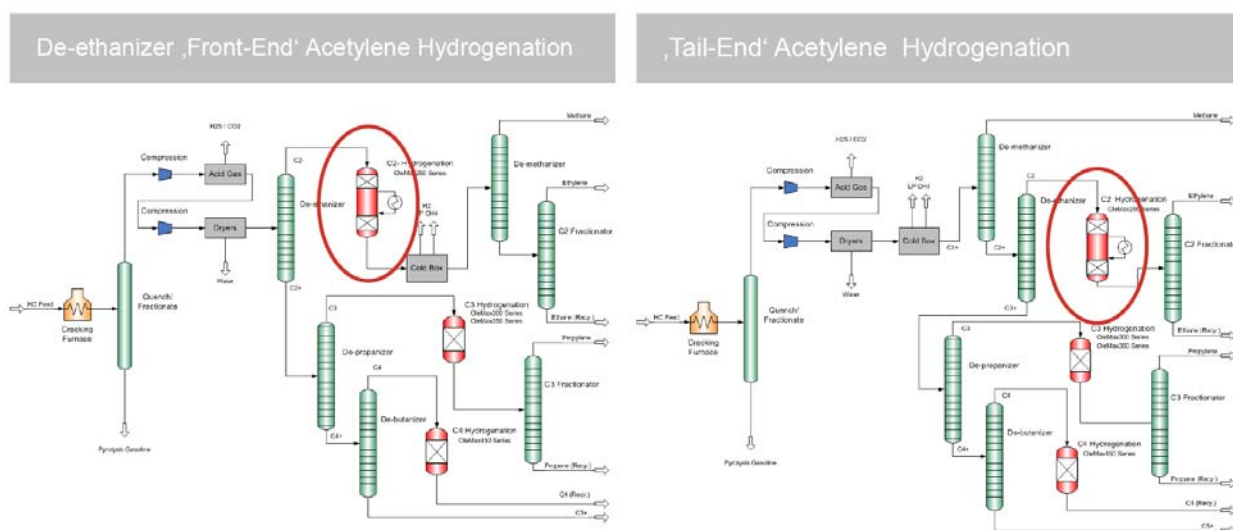
二、研討心得摘要

茲謹擇重要內容說明如下

(一) Enhanced Operation Stability and Profitability with a New Generation of Acetylene Front End Hydrogenation Catalysts

這篇報告主要介紹 Clariant 公司乙炔選擇性氫化觸媒的性能及目前發展進度及未來開發方向，由於中油新三輕及現有五輕乙炔氫化反應器目前均使用 Clariant 公司觸媒，而且近年來新觸媒採購案上，Clariant 公司均積極投標，因此對於了解該公司觸媒發展及開發方向相當重要。

乙炔選擇性氫化觸媒主要目的是將輕裂產品中的乙炔氫化反應成乙烯，因為乙炔和乙烯在蒸餾塔中難以分離，一則以萃取方法產生乙炔，另外就是利用選擇性氫化成為乙烯。在流程上可分為兩種，Front-end 氫化反應器及 Tail-end 氫化反應器，其差異如下



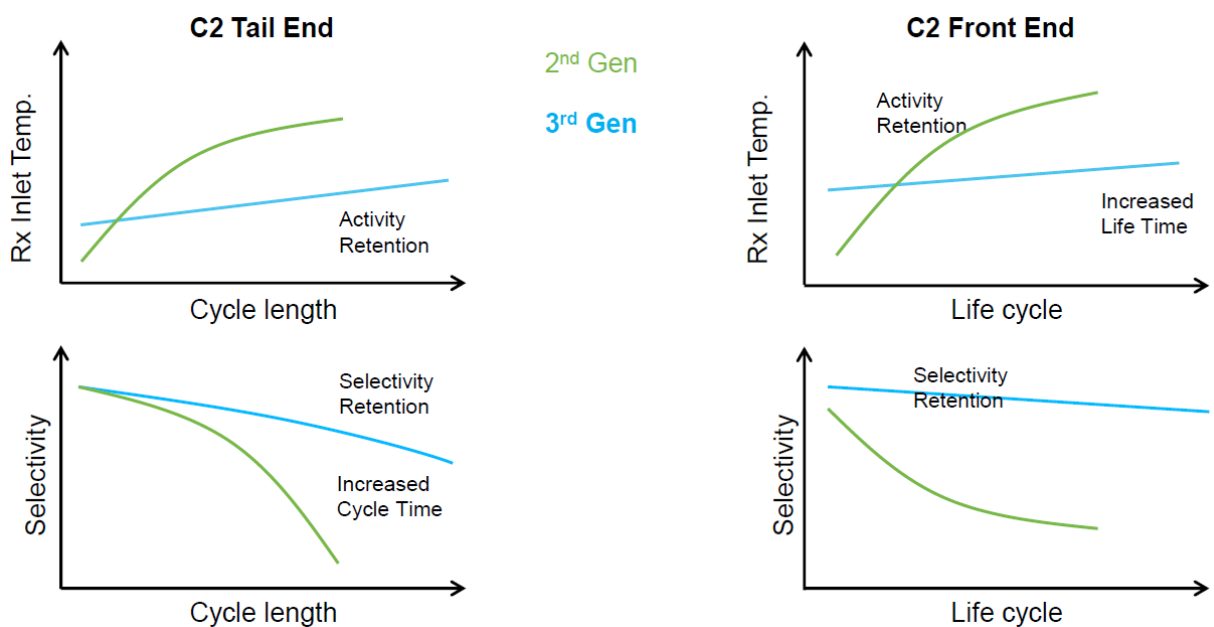
目前現有製程 Tail-end 氫化反應器仍佔大部分，中油輕裂工場均屬於此類，但 Front-end 氫化反應器也逐漸受到重視，主要是成本因素，其優劣比較如下

	Tail-End Acetylene Hydrogenation	Front-End Acetylene Hydrogenation
Feed	C ₂ cut only	C ₂ ⁻ , C ₃ ⁻ , Raw Gas (includes light end)
Position	After light end removal	Before light end removal
Hydrogen	Injected in stoichiometric amounts	Excess hydrogen
CO	Optionally added, trace amounts	100~1000ppm, fluctuating
Process control Parameter	Temperature Hydrogen injection CO injection	Temperature
Regeneration	In-situ	No regeneration

Clariant 公司乙炔選擇性氫化觸媒目前發展到第三代，主要在 Promoted 金屬上改進來增加其穩定性。

	Tail-End Acetylene Hydrogenation	Front-End Acetylene Hydrogenation
Generation Zero	none	Ni-based (1950's)
1st Generation	Pd on carrier ; non promoted (1960's)	Pd on carrier ; non promoted (1970's)
2nd Generation	Pd on carrier; promoted (1990's)	Pd on carrier; promoted (1990's)
3rd Generation	Pd on carrier; promoted & stabilized (2006)	Pd on carrier; promoted & stabilized (2006)

第二代與第三代觸媒性能上的比較



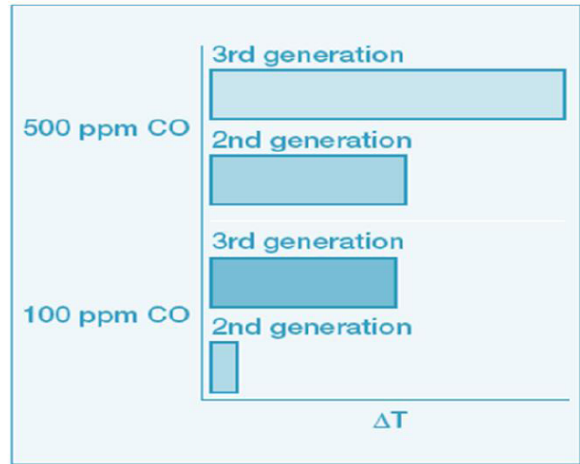
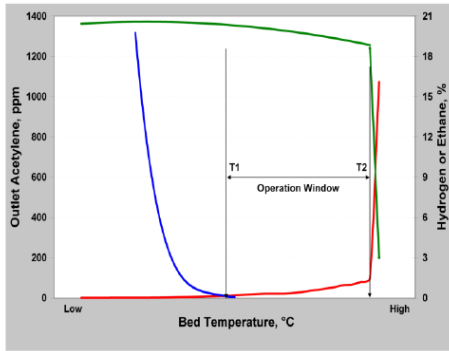
乙炔選擇性氫化觸媒發展的目標為

- 1).高選擇性，儘量轉化成乙烯而非乙烷。
- 2).長操作週期。
- 3).低 CO 濃度操作(甚至無須 CO)
- 4).乙炔濃度能減少至低於 1vol ppm。
- 5).氫化反應過程中形成綠油的量非常少，避免下游設備結垢。
- 6).穩定性高，即使 CO 濃度波動，亦不會造成反應溫度 Runaway。
- 7).開爐步驟簡單易操作

下圖是第二代與第三代乙炔氫化觸媒對於 CO 濃度波動的忍受度。



Operating Window:


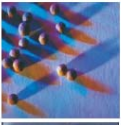
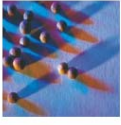


A key indicator of catalyst stability



	CO 900 ppmv Selectivity [%]	→	CO 300 ppmv
2 nd Gen	high		Runaway
3 rd Gen	high		No Runaway
	CO 250 ppmv Selectivity [%]	→	CO 60 ppmv
2 nd Gen	medium		Runaway
3 rd Gen	high		No Runaway

目前 Clarinat 公司 Front-end 及 Tail-end 乙炔選擇性氫化觸媒第二代與第三代觸媒商業編號、外觀及特點如下

C2 Tail End		C2 Front End		
	OleMax® 201 Industry benchmark in C2TE Spherical shape		OleMax® 251 High durability tablet Widely established in market	2 nd Gen
2 nd Generation				

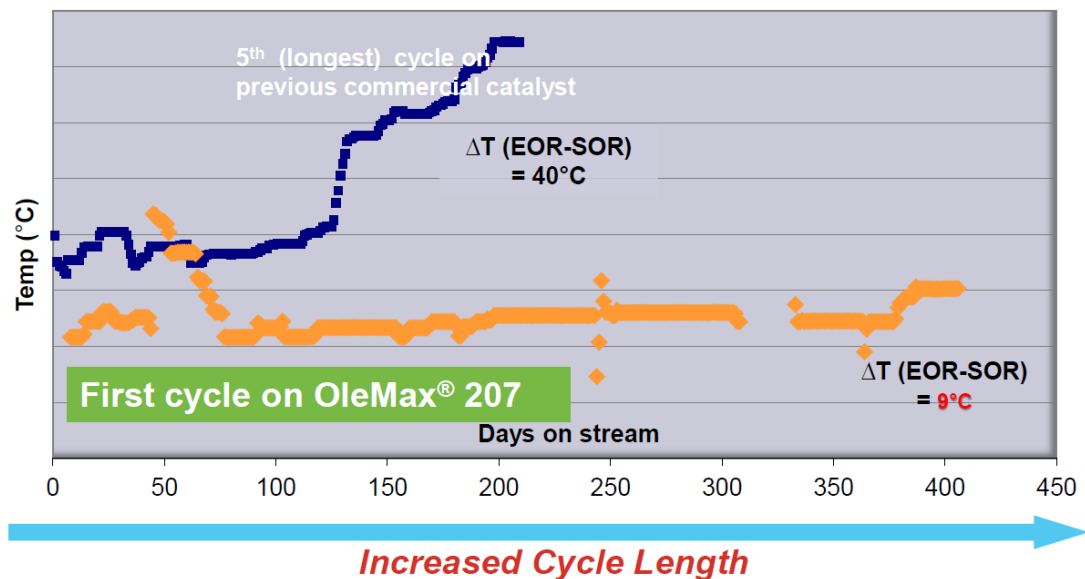
3 rd Generation				
	OleMax® 207 Up to 36 months cycle length		OleMax® 252 Spherical, low bulk density	3 rd Gen
	OleMax® 208 Higher activity		OleMax® 253 Tri-hole, low density	
			OleMax® 254 High durability tablet	

其中新三輕目前所用的就是其第二代的 OleMax 201。而第三代 Tail-end 乙炔選擇性氫化觸媒編號為 OleMax 207

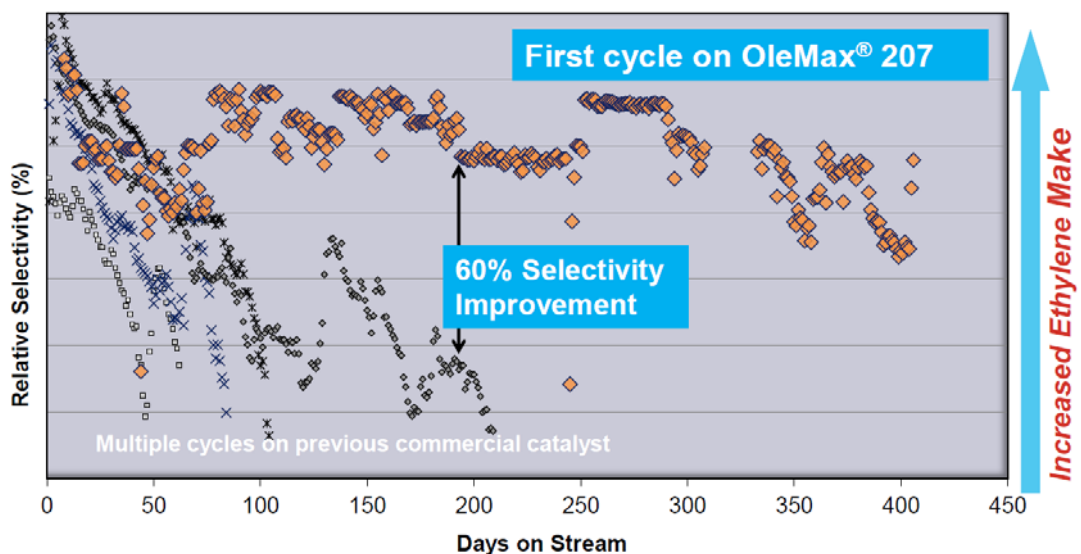
OleMax 207 的特點在於

1. 從實際工場操作數據證實，在整個操作週期中，選擇率均優於 OleMax 201 20%以上。
2. 在整個操作週期中可保持更佳之穩定性。
3. 操作週期可超過 30 個月。
4. 無須加入 CO。
5. 氫化反應過程中形成綠油的量較少。

下圖是 OleMax 201 與 OleMax 207 穩定性的比較



下圖是 OleMax 201 與 OleMax 201 選擇率的比較



以一座 70 萬噸乙烯裂解廠為例，假設裂解產物中含 1.2wt% 乙炔，假設乙烯選擇率能提升 20wt%，若乙烯與乙烷價差 US\$ 0.3/lb，則一年效益超過 4 千萬新台幣。

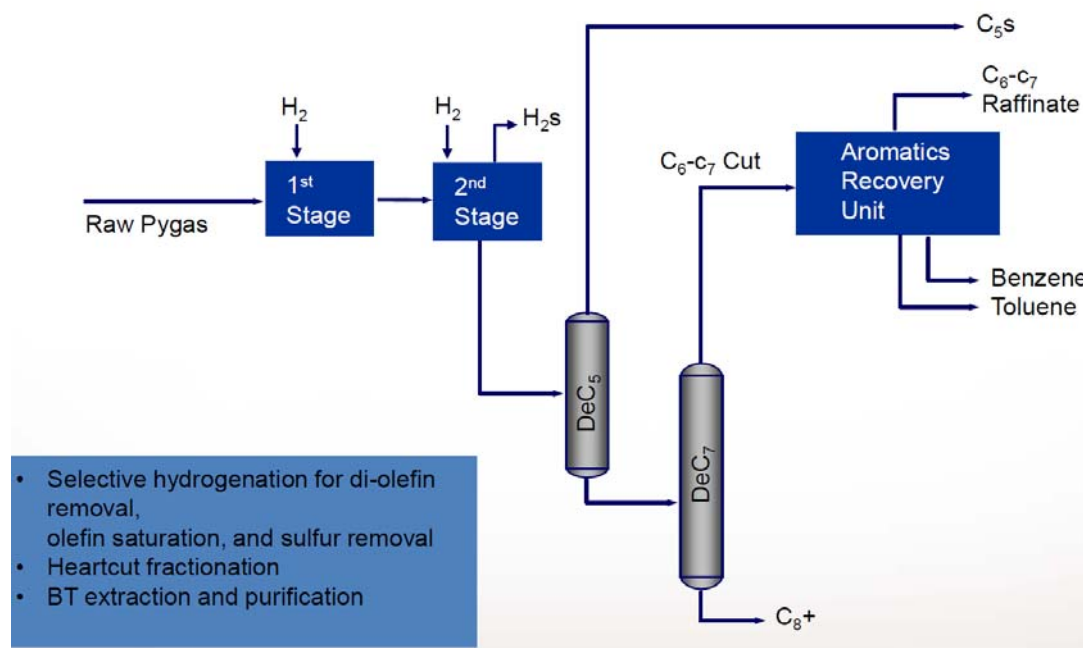
(二) Extracting the Maximum Value from Pyrolysis Gasoline

此篇報告由 GTC 公司所提出，主要在提升乙烯裂解工場 Pygas 的經濟價值，乙烯裂解工場依進料不同，產物概略分布如下：

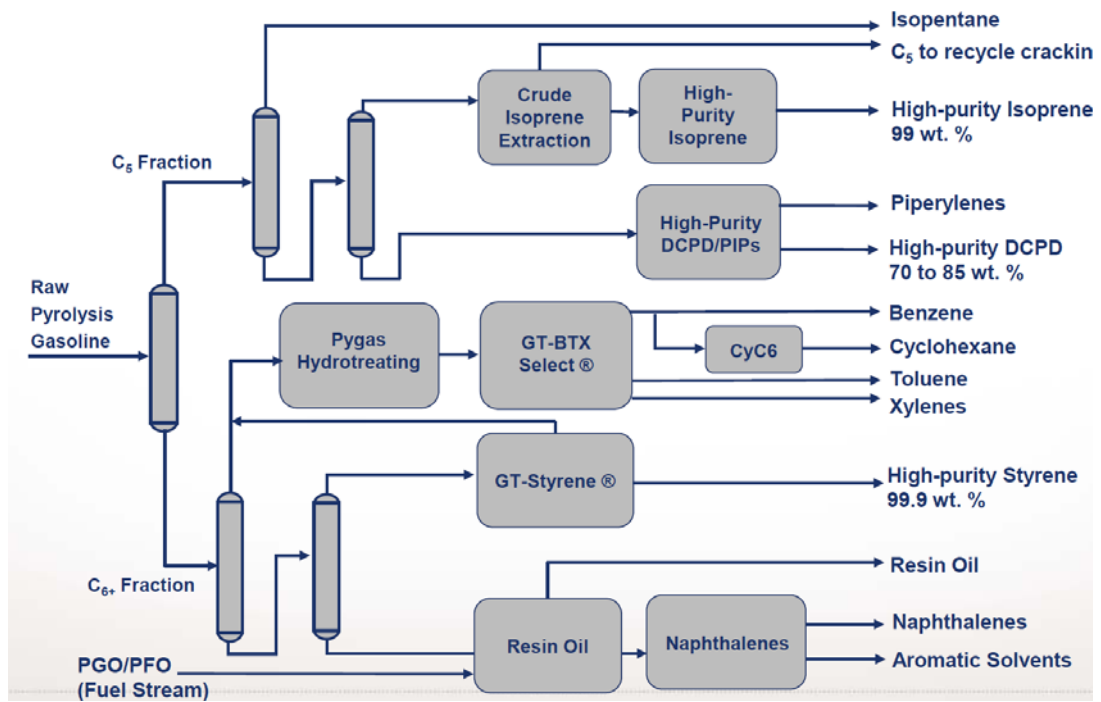
Product	Feedstock					
	Ethane	Propane	Butane	Naphtha	Atmospheric Gas Oil	Vacuum Gas Oil
Hydrogen 95% Purity	9	2	2	2	1	1
Methane	6	28	22	17	11	9
Ethylene	78	42	40	34	26	21
Propylene	3	17	17	16	16	14
Butadiene	2	3	4	5	5	5
Pyrolysis Gas of which . . .	2	7	7	19	18	19
Benzene	2	3	3	7	6	4
Toluene	0	1	1	3	3	3
Fuel Oil	0	1	2	5	18	25

* Values obtained at high severity and with recycling unconverted E/P Stream Chauvel & Lefebvre 1989

傳統 Pygas 處理流程如下



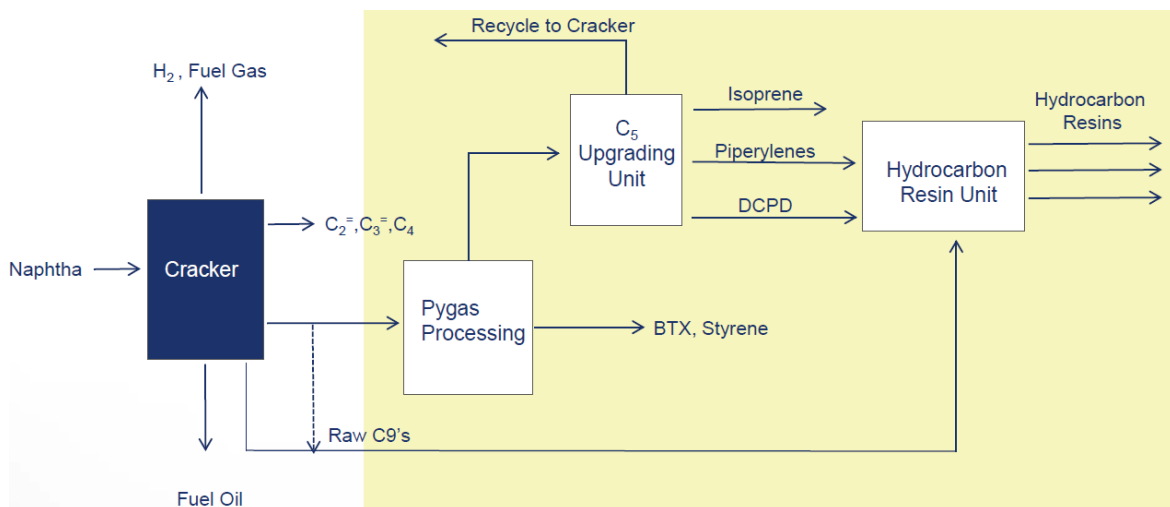
而 GTC 主要以萃取蒸餾(Extractive Distillation, 簡稱 ED)的方法將其中 C5s、C6~C8 BTX 及 C8 中的 Styrene 分離出高純度產品，以提高經濟價值。其規劃相關製程如下：



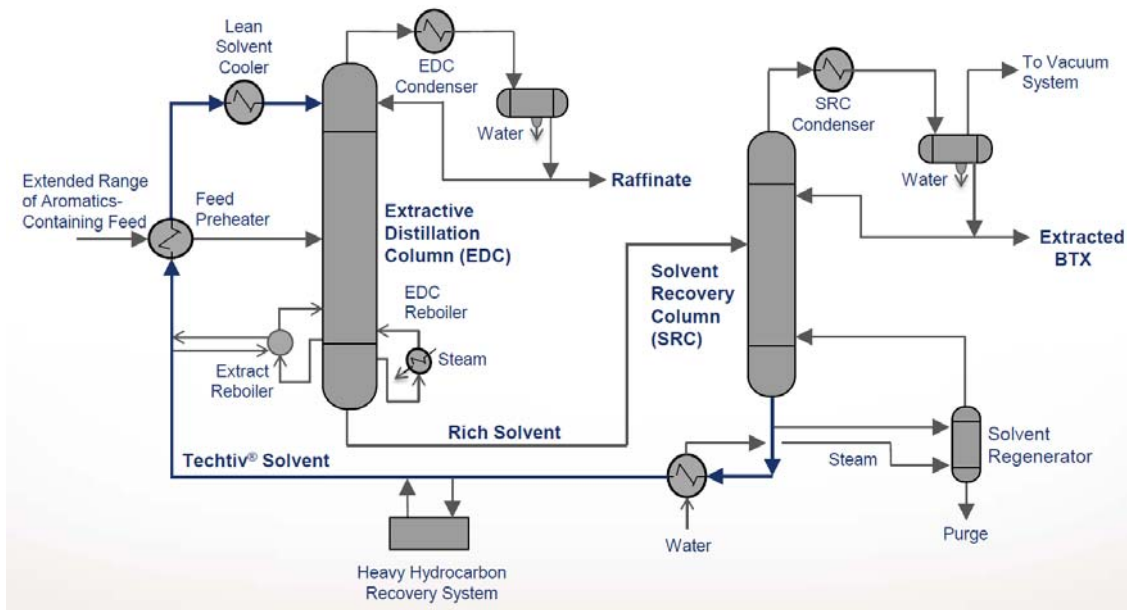
以 C5s 為例，以 Naphtha 進料的裂解工場，每生產一噸乙烯，約產 0.13~0.18 噸 C5s，組成約為

- 15% isoprene
- 16% CPD & DCPD
- 11% Pips
- 8% n-pentene
- 11% isopentene
- 4% cyclopentane & cyclopentene
- 33% pentanes
- 2% acetylenes

藉由萃取蒸餾將 Isoprene、Piperylene 及 DCPD 分離以得到高價值產品。



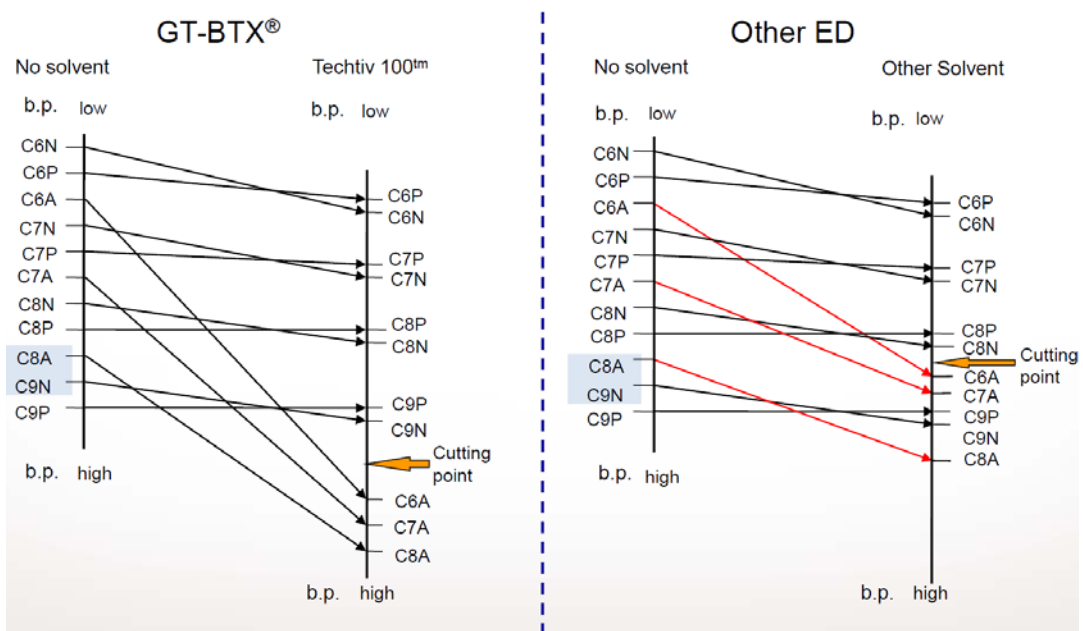
而 BTX 萃取製程目前新三輕正在使用中，流程如下：



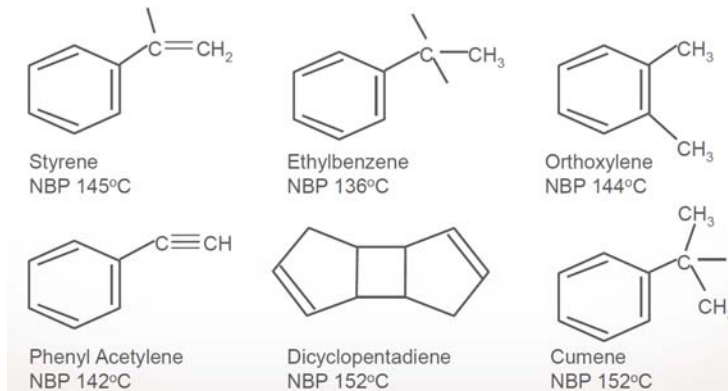
GTX 宣稱其萃取蒸餾技術優於其他廠家之特點在於其專利溶劑之相對揮發度較高，因此整體操作成本較低，操作彈性較高。

Solvent	α NC7/Benzene
Techtiv-100 tm	2.44
Sulfolane	2.00
N-methyl Pyrolidone	1.95
N-formyl Morpholine	1.89
Glycol blends	1.35
None	0.57

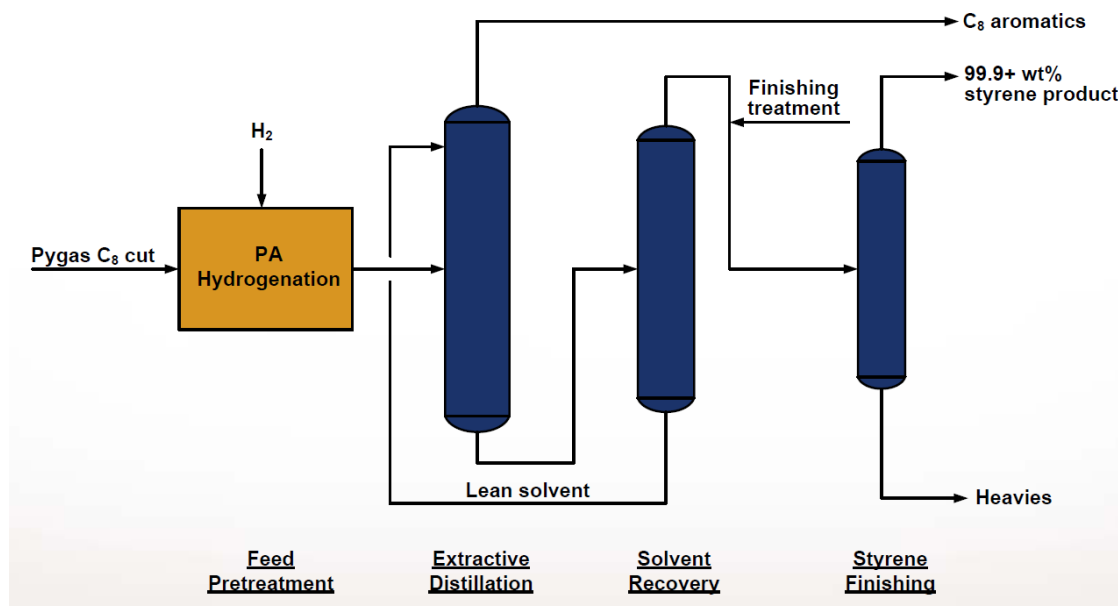
Proprietary solvent of
GTC's GT-BTX[®] Technology



由於目前 Styrene 國際價格相當高，因此分離 C8 中 Styrene 的 GT-Styrene 製程格外吸引，由於 C8 中部分成分與 Styrene 沸點相近，無法利用傳統蒸餾分離，因此亦使用萃取蒸餾技術。

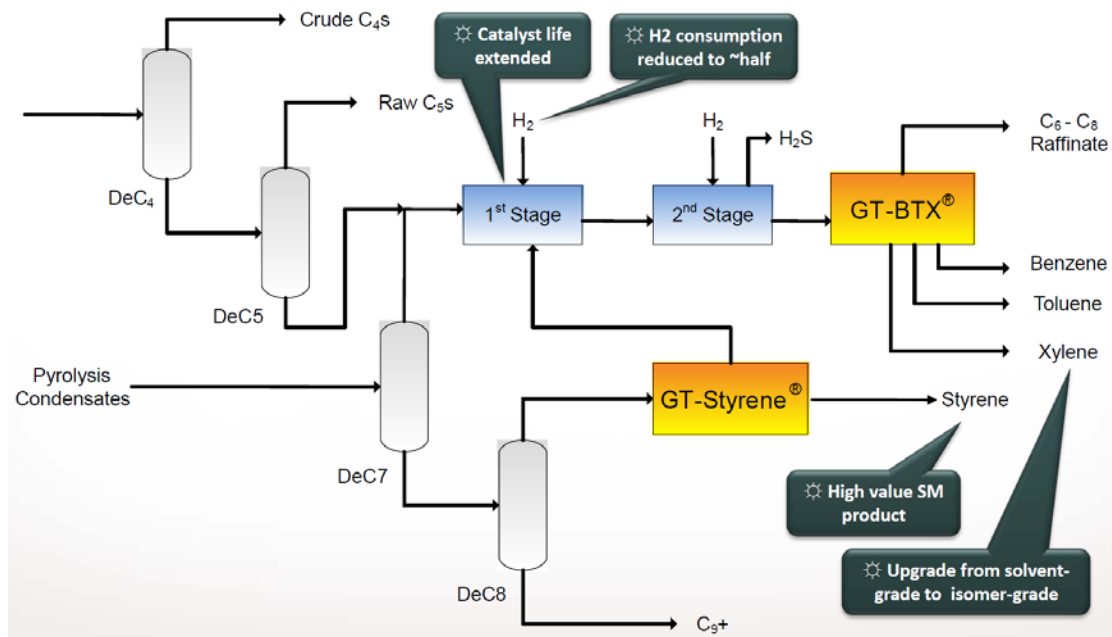


此製程在 100 萬 ton/y 乙烯產量之輕裂製程才有經濟效益，工場規模為 25,000MT/y 之 styrene，可生產 99.7wt% 以上之產品。此製程在進入 ED 之前，進料先進入一小反應器(PA Hydrogenation)，把 Phenyl acetylene 氫化，在 ED 之後需加以脫色劑進行脫色，PA 氫化觸媒、ED 溶劑 Tectiv-200 及脫色劑均為 GTC 專利。



2. GT-Styrene 製程宣稱之優點主要有 4 項：

- (1) 因為先行分離 C8+ 不進入一級氫化反應器，因此可延長反應器觸媒壽命。
- (2) 降低反應器氫氣用量。
- (3) 降低混合二甲苯中 EB 含量，提高混合二甲苯價值。
- (4) 生產 99.9wt% 高純度 Styrene。



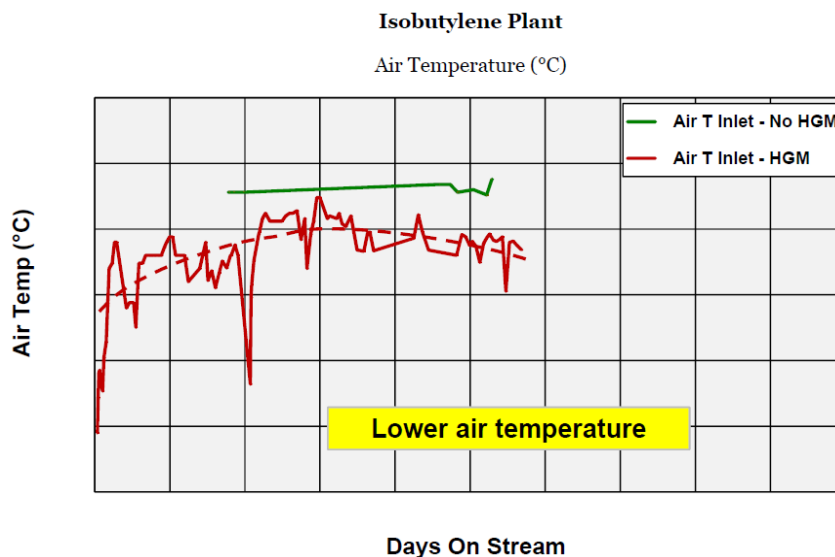
GTC 宣稱投資報酬率相當高，但林園不易建造新製程，僅能藉由現有不用之設備進行 Revamping，而四芳已確定停工，目前可用設備為部份芳二組吸附分離製程之塔槽，另外由於 Styrene 並非公司營業項目，除非提出變更，否則只能找其他公司合作。

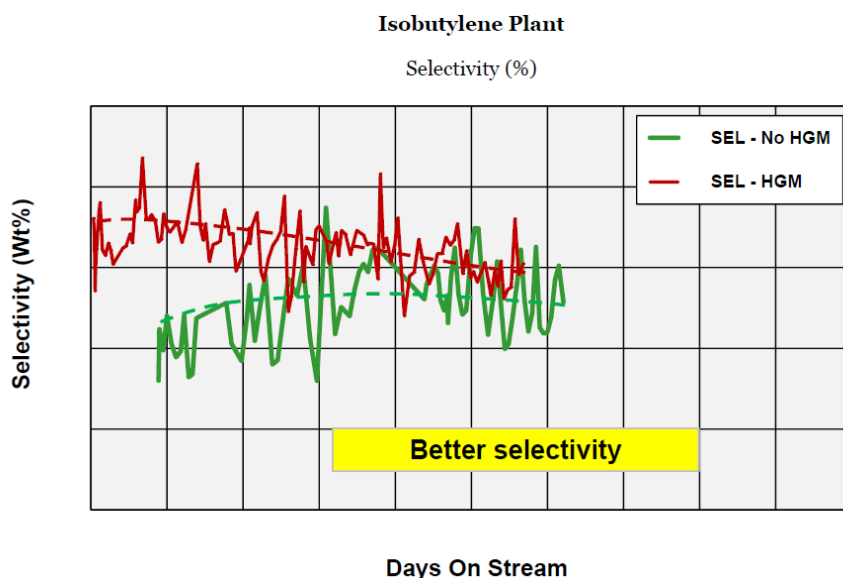
(三) Improvements in CATOFIN® Dehydrogenation Technology

此篇報告主要介紹 CATOFIN 製程技術的發展，CATOFIN 製程目前專利廠家為 CB&I 公司，觸媒由 Clarinat 公司提供。主要利用丙烷脫氫技術來增產丙烯，亦可用於將 Isobutane 轉換成 Isobutylene，目前共有 28 座 CATOFIN 工廠投入生產，最新的發展有

(1) Heat Generating Material(HGM)技術的開發

CB&I 公司利用 8 年時間開發出其 Heat Generating Material(HGM)技術，可在煤床內提供額外的熱源，第一座採用 HGM 技術的工場在 2013 年 3 月開始運轉，其優點在於提高 2-3% 選擇率及更低的進口空氣溫度。





(2) 高煉量 CATOFIN 工場的設計

CB&I 公司目前已經可以設計出 75 萬噸/年之 propylene 工場及 100 萬噸/年之 Isobutylene 工場，近期目標設計 85 萬噸/年之 single train propylene 工場。

(3) 能耗的降低

低能耗的工場設計可降低投資成本及操作成本，CB&I 公司宣稱此設計可減少投資回收年限 1.5 年。

Economics of “Low Energy Scheme”

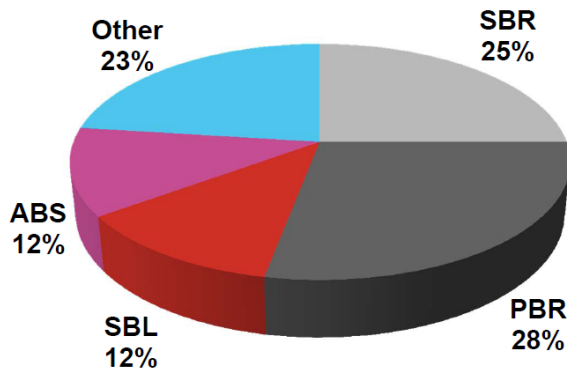
	Units	Standard Scheme	Low-Energy Scheme
Primary Energy Requirement	GJ/h	Base	Base x 0.74
Capital Investment (650 kta capacity)	MMUSD	Base	Base + 21
Energy Savings Fuel = 6.5 US\$ per MMBTU Electric power = 7 cents per KWh	MM US\$ per year	Base	Base - 15

Payback can be less than 1.5 years!!!!

(四) Catadiene and Catofin Solutions: C4 Pathways

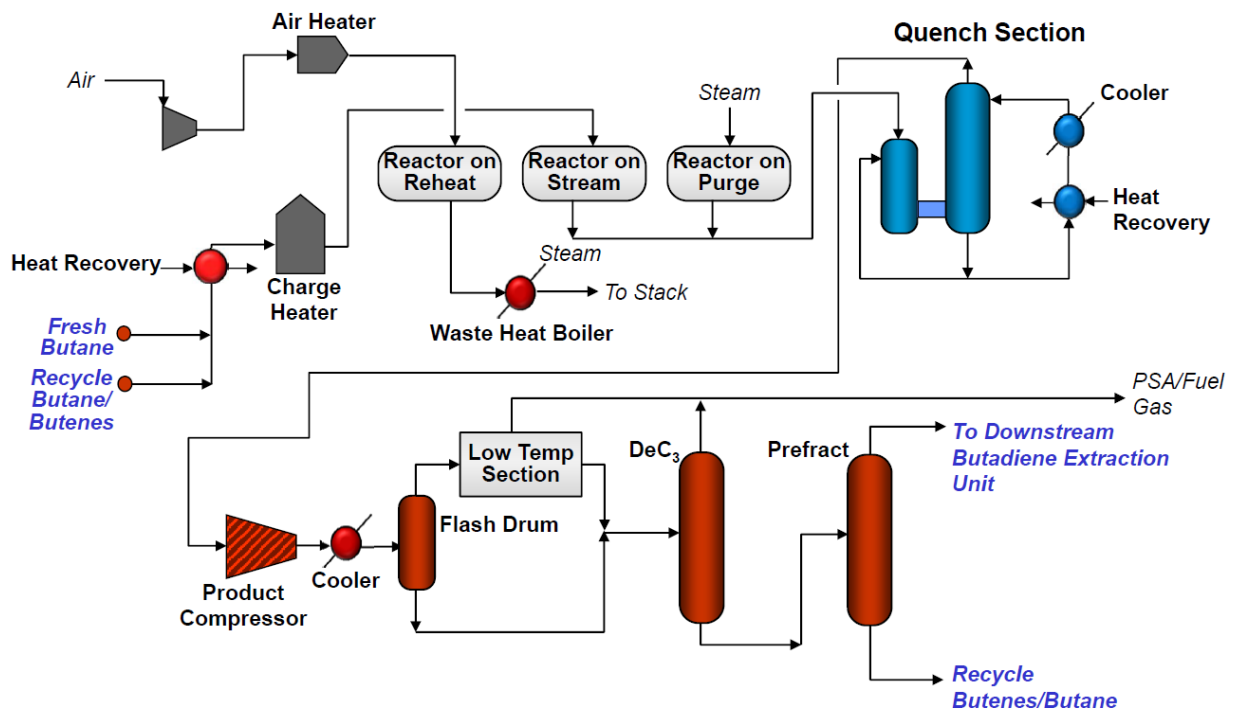
此篇文章主要介紹另一 CB&I 公司 Catofin 系列製程 Catadiene 製程，它主要將 N-Butanes / n-butenes 反應成 Butadiene，主要是因應世界 Butadiene 之需求成長，目前 Butadiene 用途分布如下：

- 12.0 million mta worldwide butadiene production
 - ~4% growth per year
- Main butadiene end uses
 - Styrene butadiene rubber (SBR)
 - Polybutadiene rubber (PBR)
 - Styrene butadiene latex (SBL)
 - Acrylonitrile butadiene styrene copolymer (ABS)



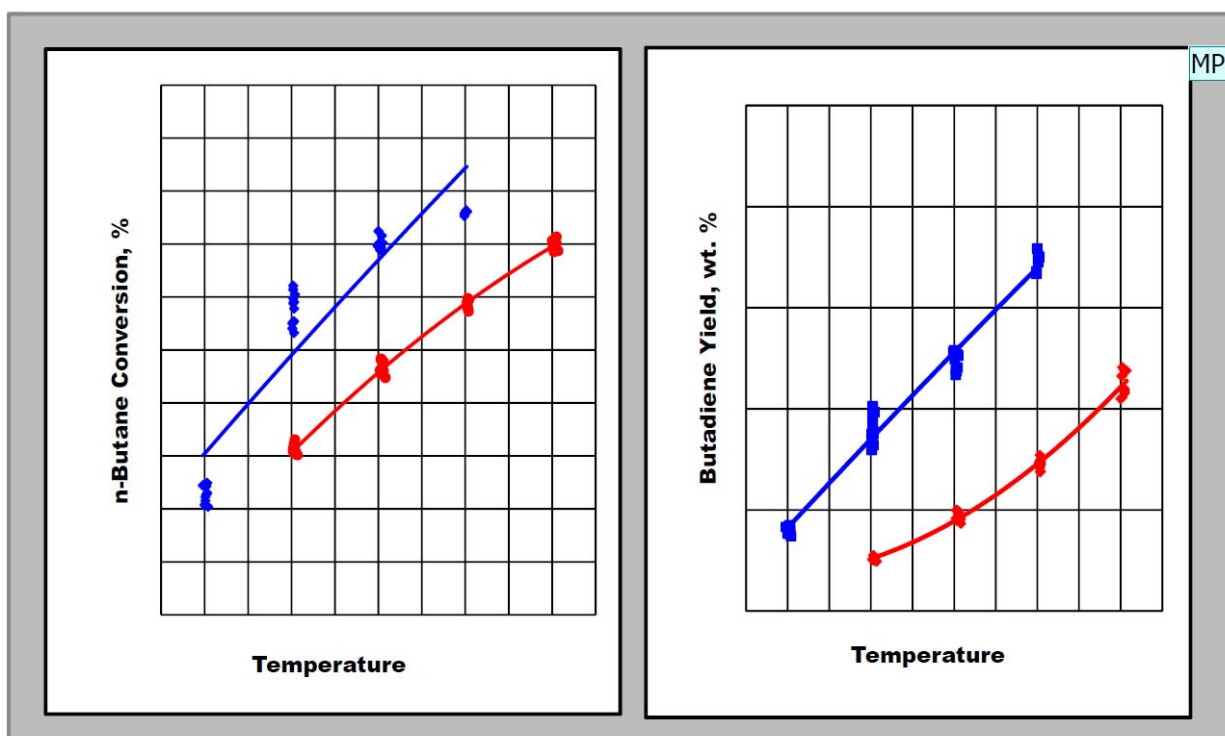
資料來源：ICIS Chemical Business

第一座 Catadiene 製程建立於於 1944 年，1950 年到 1980 年間共建造 19 座，最後一座建於 1988 年，其流程如下：



近年來由於丁二烯價格成長而成為焦點，CB&I 公司近年來的改進包括產能的提升、觸媒改進及能耗的降低。

觸媒轉化率及選擇率的提升如下圖：



新設計與原有設計之比較

Improved CATADIENE Technology Advantages

	Previous Generation Design	Improved CATADIENE Technology
Capacity	Base	Base + 40%
Catalyst and Process Yield Improvements	Base	Base + 4%
Plot Savings	Base	0.90 x Base
Energy Savings	Base	0.85 x Base

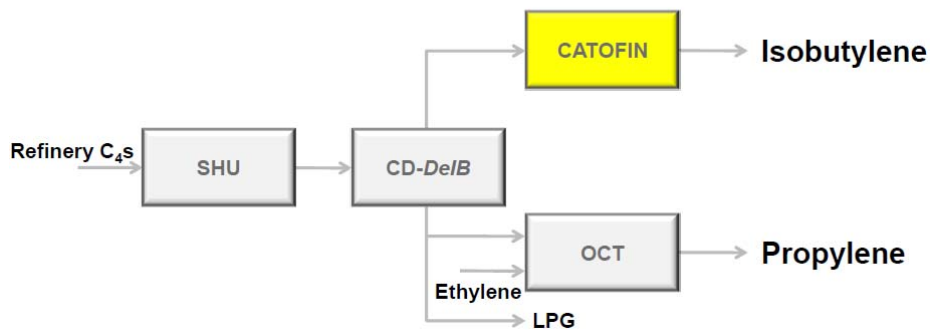
Investment Requirements	Base	Base - 8%
-------------------------	------	-----------

由於新 Catadiene 採用低溫回收技術，整體而言，主要改進為

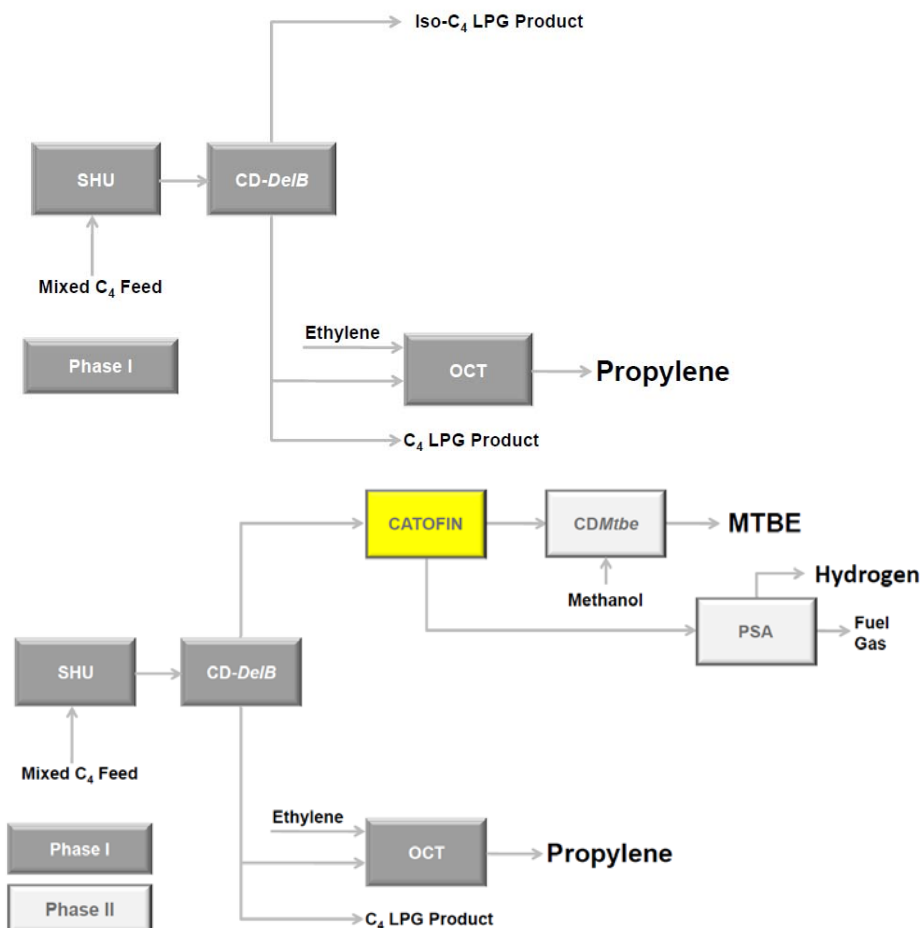
1. C4 損耗降低
2. 流程更簡單
3. 降低能耗
4. 降低投資成本
5. 去除 Absorption oil system

Catadiene 製程功能在於作為 C4 去處的選項，例如在中國已商業化的 C4 製程中，他作為取代 OCT 製程的另一途徑。

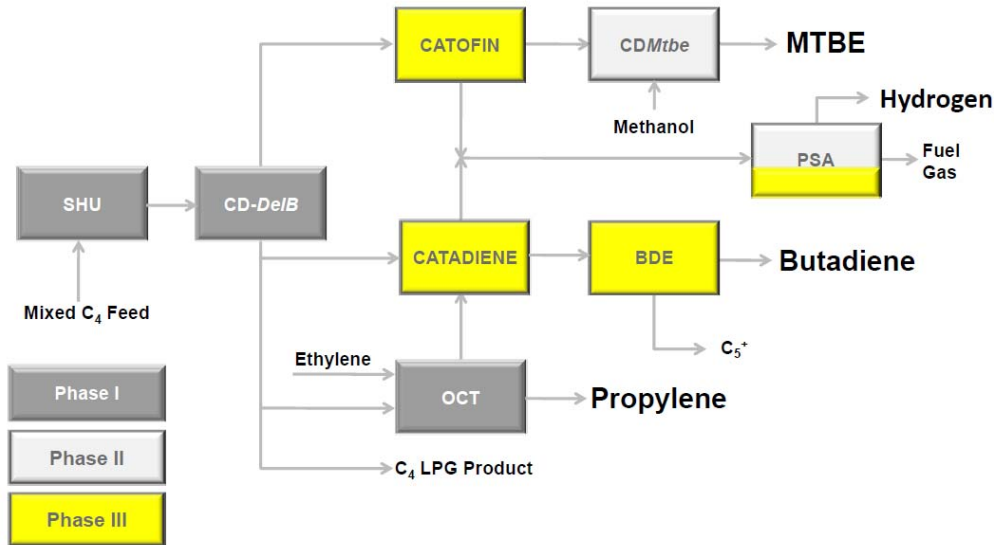
China 1



China 2: Three phase project strategy



China 2: Three phase project strategy



(五) VOC Oxidation from Chemical Off-Gas and other Industrial Application

這篇報告主要介紹 Clariant 公司在清淨空氣領域方面的發展，特別是將工廠所排放之 VOC 加以氧化之觸媒及相關設備之發展。

Clariant - Air Purification



Industrial

- VOC Oxidation
- DeNO_x / DeN₂O / NO_x Removal
- Nuclear Industry Applications
- Gas Purification
- Semiconductor Off-Gas
- Biomass Combustion

Stationary Engines & Gas Turbines

- Stationary Engines and Gas Turbines

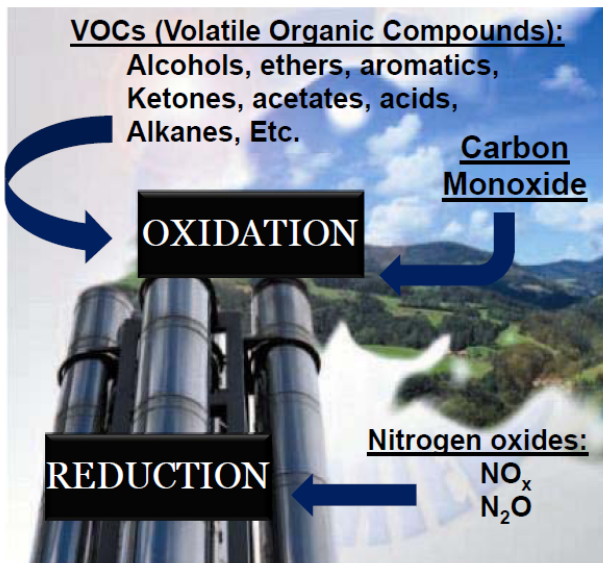
Mobile Engines

- Mobile Engines Retrofit
- Mobile Engines OEM

Performance Materials

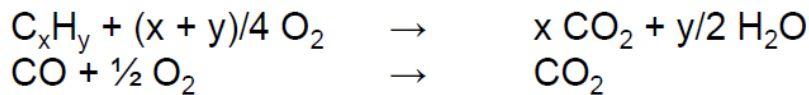
- Zeolite Materials for Catalysts
- Zeolite Materials for Other Application
- Other Raw Materials

Chemical Off-Gas Application



- Acrylic Acid (AA)
- Polyethylene Terephthalate (PET)
- Phthalic Anhydride (PA)
- Acrylonitrile (AN)
- Phenol/Acetone
- Maleic Anhydride (MA)
- Nitric Acid
- Methyl Methacrylate (MMA)
- Formaldehyde (FA)
- Urea Production (H₂ removal in CO₂)
- Purified Terephthalic Acid (PTA)
- CO₂ Purification
- PO/SM – Propylene oxide/Styrene monomer
- Cyclohexanone

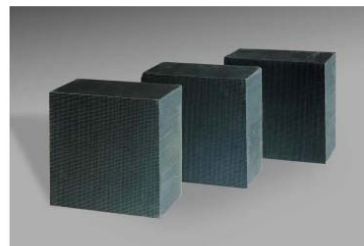
氧化觸媒主要功能將排放氣體中之碳氫化合物及一氧化碳氧化成二氧化碳



文中以 PTA(Purified Terephthalic Acid)工廠排放氣體之改善作為實例

- The major air pollutants (off-gas) from PTA production are :
- CO > 3000 ppm
- Methyl-bromide > 10 ppm
- Methyl-acetate > 200 ppm
- Benzene, Toluene and Xylene > 10 ppm
- Methanol and Acetic acid > 100 ppm

EnviCat © 2040 Series



PTA Off-Gas Oxidation

Desired Reactions

- $\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$
- $\text{H}_x\text{C}_x\text{O}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HBr}$
 - (HBr easily removed by caustic scrubber)



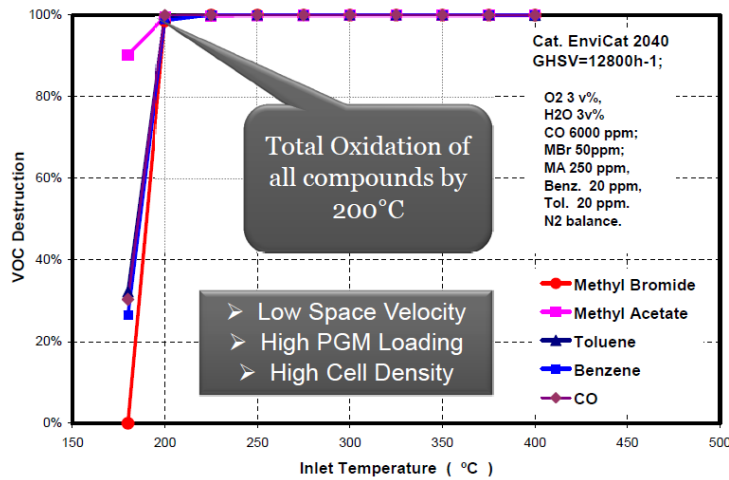
Un-Desired Reactions

- $\text{CH}_3\text{Br} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ (poisonous gas)
- Avoid poly-bromo-benzene compounds formation

Clariant 公司應用於此 PTA 工廠之 VOC 氧化觸媒性能如下

EnviCat® 2040 Catalyst (400 cpsi)

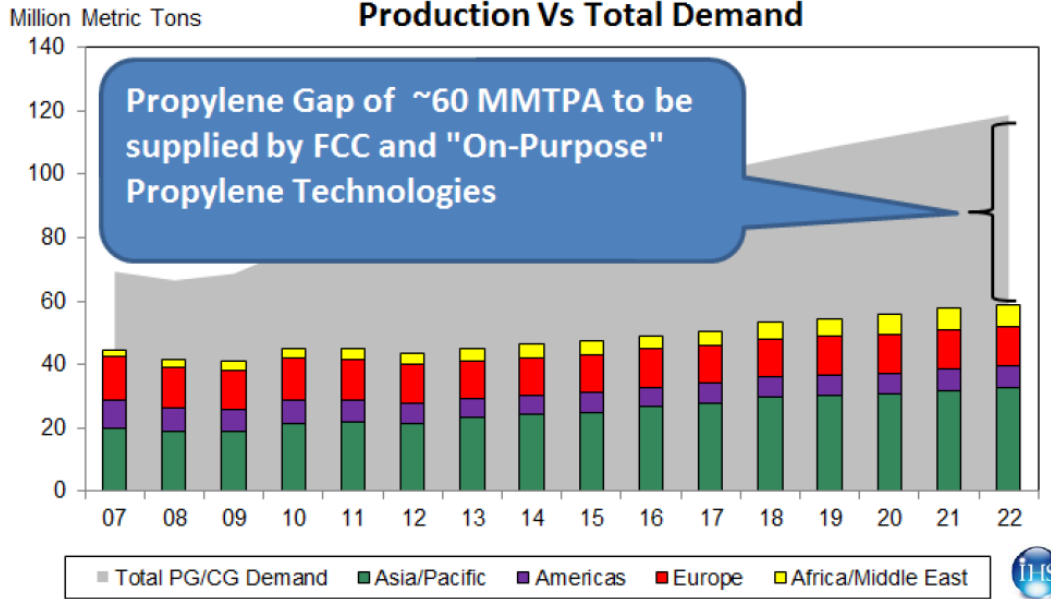
PTA off-gas destruction performance at $\text{SV} = 12800 \text{ h}^{-1}$



(六) Catalytic Olefins Technology Enhances Olefin Producers' Flexibility and Economics

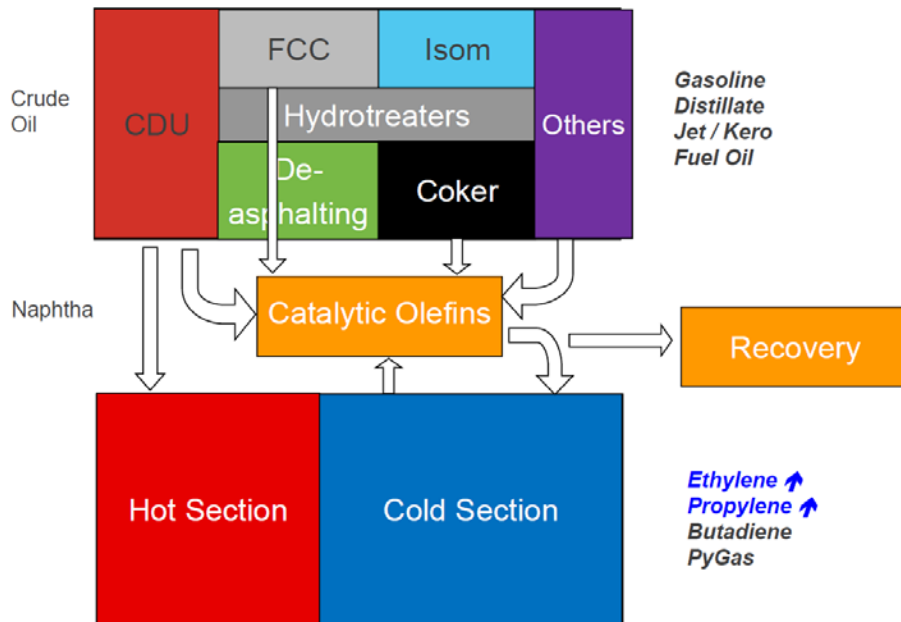
這篇報告主要介紹 KBR 公司利用 Catalytic Olefins Technology 來提升 Olefins 的產量，特別是丙烯，引用 HIS 公司資料，認為未來丙烯仍有供應不足之虞。

Regional Steam Cracker PG/CG Propylene Production Vs Total Demand

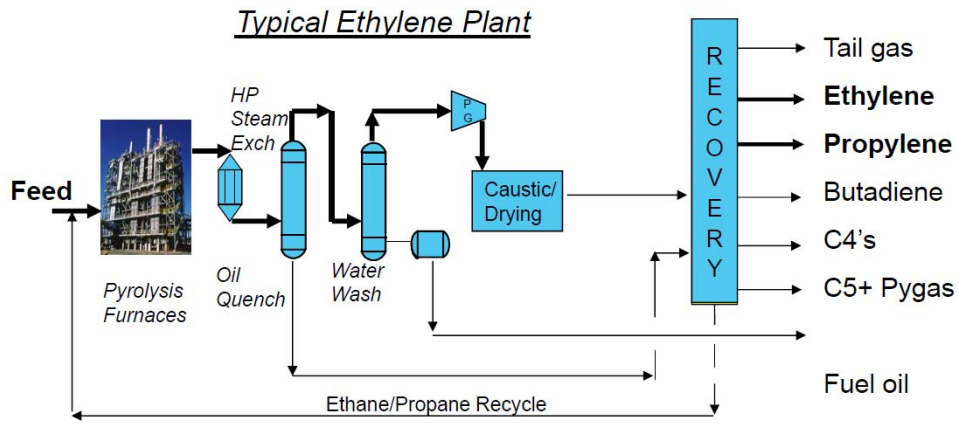


KBR 公司主要利用 ZSM-5 觸媒加上在 FCC 製程上的經驗，在傳統輕裂製程上加上 Catalytic Olefins 反應及回收系統

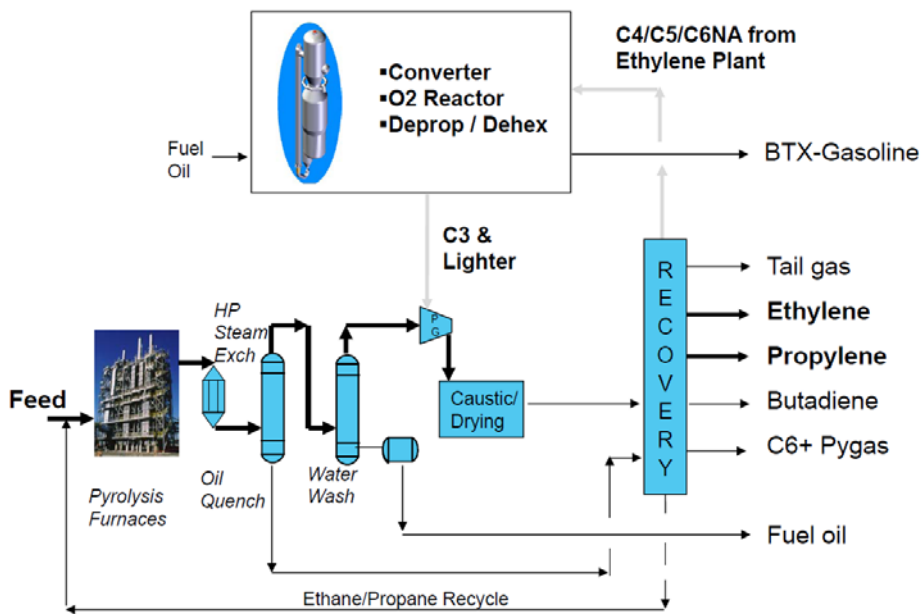
Typical Refinery and Steam Cracker



傳統輕裂製程如下

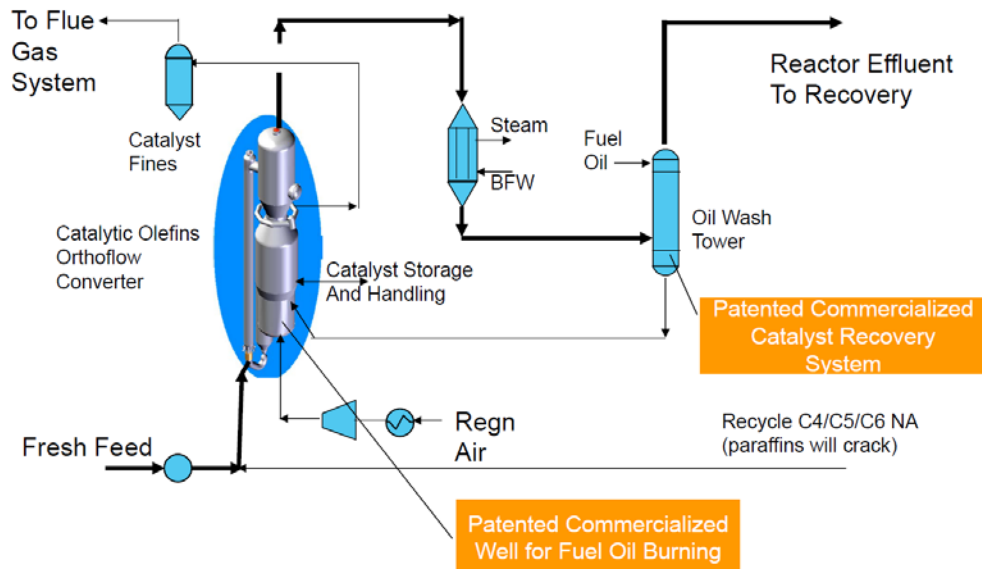


加上 KGB 之 Catalytic Olefins 反應系統後如下



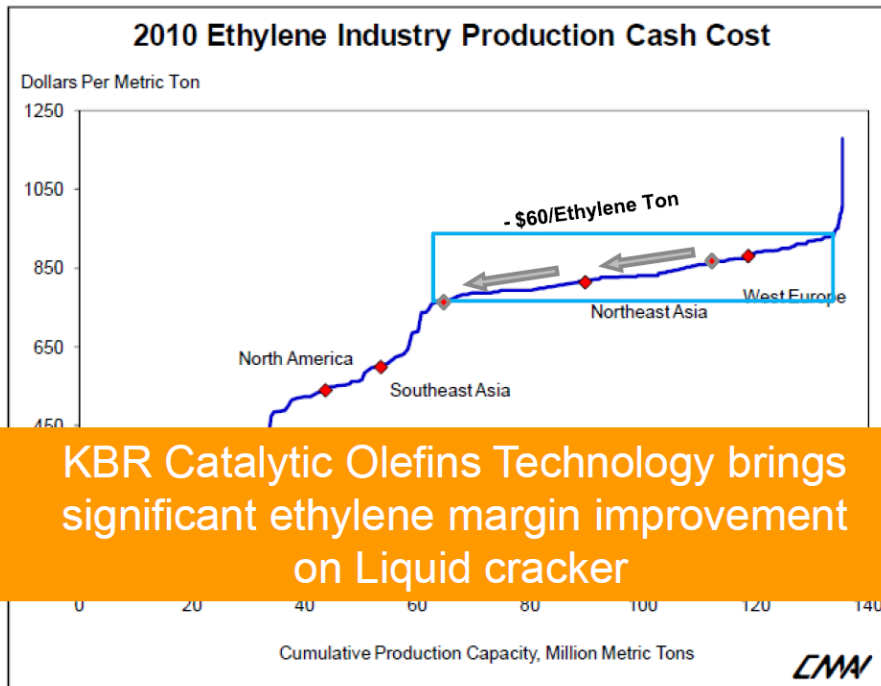
其製程設備流程如下：

Catalytic Olefins - Reaction Section

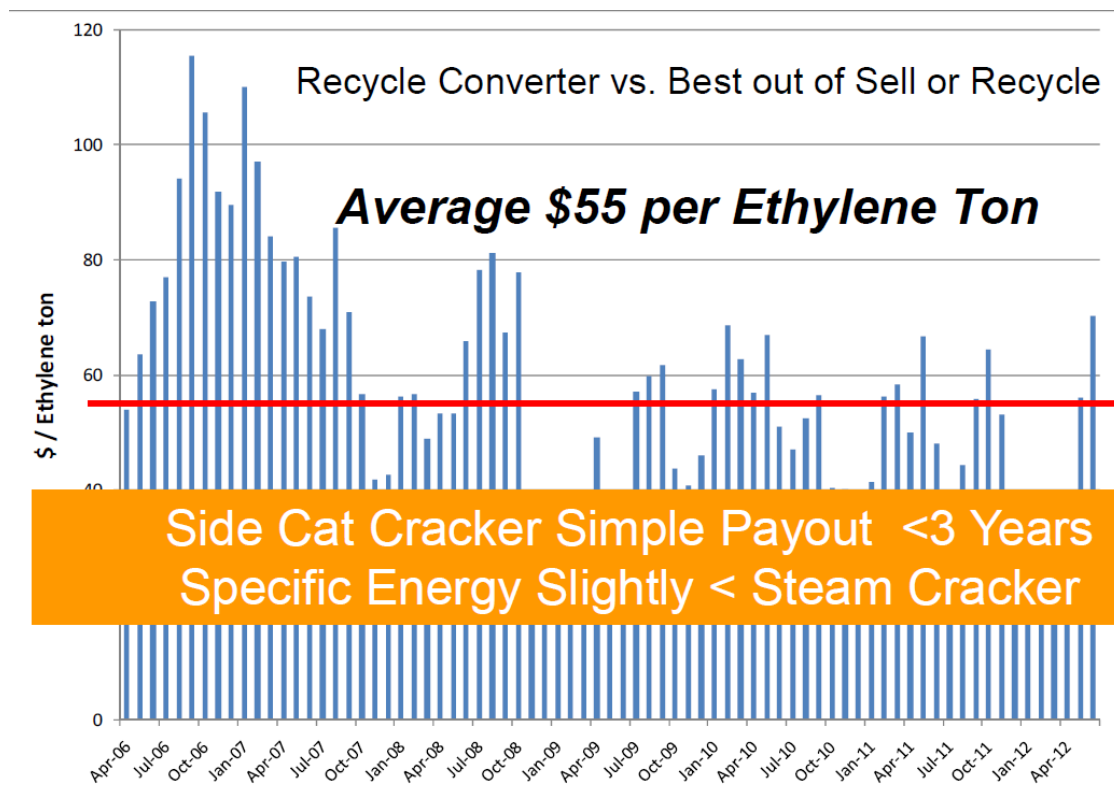


其製程宣稱優點在於提升現有乙烯工場之經濟效益，可以提高丙烯/乙烯比為 1，甚至對於 Olefins-rich 的進料可以到丙烯/乙烯為 2。而目前已有商業化工廠運轉。

2010 Ethylene Industry Production Cash Cost



KBR Catalytic Olefins Technology brings significant ethylene margin improvement on Liquid cracker



限於篇幅限制，其他報告不再贅述。

肆、心得與建議事項

這次能有此機會參加參加 2013 年科萊恩 (CLARIANT) 化學公司於德國慕尼黑舉辦之” Defining the Future VI” 研討會，要感謝公司及上級長官的支持，烯烴相關製程研究負責本公司輕裂工場、烷化工場及硫磺工場之製程改善、觸媒採購規範訂定及驗收等現場技術服務工作。此行目的在於了解石化製程開發及觸媒的進展，期望藉由吸收製程技術的新知，以增進解決現場問題之能力。

科萊恩 (CLARIANT) 化學公司前身為 Süd-Chemie Group 公司，其生產的觸媒在全球氫化觸媒中佔有相當高比例，本公司現有四、五輕及新三輕工場在乙炔氫化單元的觸媒乃採用該公司生產的觸媒。Süd-Chemie 公司創立於 1857 年，它在 1974 年併入所有在美國、德國和日本之 Chemetron 旗下之 Girdler 觸媒部門，並於 2012 年併入科萊恩化學公司而成為目前員工超過 5000 人之國際知名之觸媒及添加劑公司。在此次研討會中有機會與該公司及其他石化公司技術人員接觸討論，不但可以獲知科萊恩化學公司觸媒發展之進度與方向，也同時可以了解其公司技術發展目標及策略，並蒐集石化相關製程及觸媒開發方面的發展及應用等相關資料獲益良多，建議公司未來能多鼓勵並支持研究同仁多多參與國際技術研討會。在技術建議方面如下：

1. 石化事業部三輕更新計畫如期於今年完工並完成性能試驗，所有反應器觸媒包括甲烷化、乙炔氫化、丙二烯氫化、丁二烯/丁烯氫化、烯烴轉化(OCT)、CD Tech.去異丁烯及一、二級汽油氫化觸媒等也於陸續測試完畢。但觸媒發展日新月異。以乙炔選擇性氫化觸媒為例，現今採用 CLARIANT 公司 Olex-201 觸媒，但 CLARIANT 公司目前已開發新一代 Olex-207 觸媒，研究單位需建立客觀正確觸媒性能評估系統，不單靠物性區隔觸媒優劣，才能協助現場篩選出最適合之觸媒。
2. 石化工業已進入微利時代，不只要求降低生產成本及提昇品質，製程的彈性操作也相當重要，因此在 On- Purpose Olefins Production 方面應該多加評估其可行性及經濟價值。
3. 石化高值化是公司既定政策，也是提升石化工業競爭力的重點，類似 GTC 公司所提出提升乙烯裂解工場 Pygas 的經濟價值的觀念，不論是在生產 C5 或分離 C8 中的 Styrene，不但可以降低原操作成本，也可提升產品經濟價值，這也是研究單位應該努力建立的技術和方向。