

二甲苯異構化觸媒效益評估

蔡銘璋*、陳萬容、柯經緯、洪正宗

台灣中油股份有限公司煉製研究所
嘉義市民生南路 217 號

*Email: 078484@cpc.com.tw

摘要

二甲苯異構化反應的目的為增產對二甲苯，觸媒主要可區分為重組型(reforming type)及脫烷基型(dealkylation type)兩類。脫烷基型觸媒八碳芳香烴的損耗率(A8 ring loss)及PAREX進料非芳香烴(non-aromatics)含量皆比重組型觸媒低，且不需另行分餾去庚烷塔頂部油料。然而脫烷基型觸媒反應之一乃將乙基苯轉化為苯，因此，當石化品價格低迷時，其煉製效益是否仍高於重組型觸媒即為吾人所關注。本研究之目的為建立林園石化廠第三分離工場二甲苯煉製模式，並分別模擬異構化裝置使用重組型觸媒及脫烷基型觸媒之煉製效益。研究結果顯示維持現有新鮮二甲苯進料量，異構化裝置改換脫烷基型觸媒之二甲苯回流量將由2,447噸/天降至2,112噸/天，同時PAREX進料量可由3,231噸/天降至2,907噸/天，對二甲苯減產228噸/月，但可節能7.3 Mkal/hr；若新鮮二甲苯缺口可由進口量補足以維持現有PAREX進料量，則異構化裝置改換脫烷基型觸媒可增產對二甲苯1,925噸/月。改換脫烷基型觸媒每噸對二甲苯可減少18~27美元之產值損失及14~17美元之能耗，以年產24萬噸對二甲苯為例，年效益約台幣2.3~3.2億元。

Keywords: 二甲苯異構化、重組型觸媒、脫烷基型觸媒

1 前言

台灣中油公司林園石化廠第一分離工場(一分)異構化觸媒為I-350脫烷基型，第二分離工場(二分)異構化觸媒為AMHAI脫烷基型，第三分離工場(三分)異構化觸媒為OPARIS重組型。三套分離工場之性能不同，因此，對於不同來源二甲苯進料之處理能力亦有所差異。依據現場操作經驗，脫烷基型觸媒與重組型觸媒的比較如下：

	脫烷基型觸媒	重組型觸媒
八碳芳香烴的損耗率	0.9~1.5 wt%	4.5~5.0 wt%
PAREX進料NA含量	0.5~1.0 wt%	5.0~6.0 wt%
去庚烷塔頂部油料處理		需進一步分餾

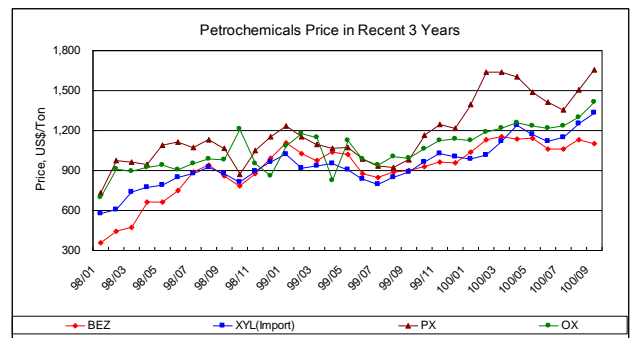


圖1: 最近三年(98年至100年)石化品價格。

雖然上述分析顯示異構化裝置使用脫烷基型觸媒有許多好處，然而其反應之一乃將乙基苯(EB)轉化為苯，因此，當石化品價格低迷時，如圖1所示98年1月苯356美元/噸(混合二甲苯577美元/噸，對二甲苯(PX) 731美元/噸，鄰二甲苯(OX) 697美元/噸)，其煉製效益是否仍高於重組型觸媒即為吾人所關注。本研究由林園廠技術組、芳三組及煉研所共同合作，建立芳三組第三分離工場二甲苯煉製模式，並分別模擬異構化裝置使用OPARIS重組型觸媒及I-350脫烷基型觸媒之煉製效益。本研究之結果可提供第三分離工場是否更換不同型式異構化觸媒之參考依據。

2 第三分離工場煉製模式建立

2.1 二甲苯進料

三分二甲苯進料分別來自第三芳香烴萃取工場、第六芳香烴萃取工場、第二轉烷化工場及進口等來源，組成及進料量如表1所列。

表 1: 三分不同來源二甲苯組成與進料量。

wt%	BTX3	BTX6	XYLT	Import	Sum
Non Aromatics	3.32	2.15	0.03	0.77	1.20
Benzene	0.06	0.28	0.02	0.02	0.13
Toluene	0.02	1.02	0.01	0.11	0.44
Ethyl Benzene	11.34	11.69	1.68	14.23	8.04
Para-Xylene	14.11	14.59	18.09	18.46	16.46
Meta-Xylene	31.24	31.94	39.73	40.29	36.09
Ortho-Xylene	19.34	18.89	16.82	23.01	18.64
I.P.B.	0.87	0.00	0.00	0.34	0.10
C9 Aromatics	19.69	19.43	19.63	2.78	17.33
C10+ Aromatics	0.00	0.00	4.00	0.00	1.59
Feed Rate, KL/D	86	595	573	191	1,445
Feed Rate, Ton/D	75	518	499	166	1,259

2.2 異構化反應參數

表 2: 不同型式異構化觸媒反應參數。

	Opaxis		I-350	
Reactor Temp. [C]	385		374	
ATE's	4 isomer basis		3 isomer basis	
EB eq [%]	7.29	7.32		
EB ate [%]	56.00			
PX eq [%]	22.45	22.52	24.27	24.41
PX ate [%]	97.00		97.00	
MX eq [%]	48.82	48.97	52.96	53.26
MX ate [%]	102.00		92.00	
OX eq [%]	21.43	21.50	22.77	22.90
OX ate [%]	20.00		154.00	
A8 Ring Loss [%]	4.70		1.50	
EB Conversion [%]			77.00	
H2 [ton/ton of EB]			0.0527	-1.7794
H2 [ton/ton of Feed]	0.005			
EB to NA			0.22	
EB to BN			0.68	
EB to TL			0.10	
A8 to A9	0.23		0.85	
A8 to NA	0.68		0.10	
A8 to BN	0.03			
A8 to TL	0.06		0.05	

上表中 I-350 觸媒在異構化反應所需之氫氣補充量與 EB 個別成分的進料量有關。關係式如圖 2 為 $y = 0.0527x - 1.7794$ ，其中 y 與 x 分別代表氫氣補充量(噸)及 EB 進料量(噸)。至於 OPARIS 觸媒所需之氫氣補充量則與異構化裝置進料量有關。

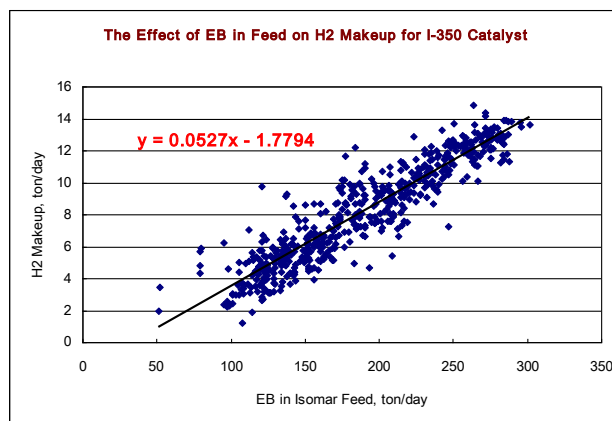


圖2: I-350異構化觸媒EB進料量對氫氣補充量的影響。

2.3 其他分離程序參數

吸附分離單元(PAREX)之對二甲苯回收率設定為 97 wt%。二甲苯分餾塔(V-6307/V-6308)、去庚烷塔(V-6401)、鄰二甲苯塔(V-6309)等分離參數依工場操作數據及模擬結果訂定。

3 重組型及脫烷基型異構化觸媒之煉製效益

3.1 質量平衡

三分二甲苯進料分別為三芳 86 公秉/天、六芳 595 公秉/天、二轉 573 公秉/天及進口 191 公秉/天等，合計 1,445 公秉/天(或 1,259 噸/天)。圖 3 為模擬三分異構化裝置使用 OPARIS 重組型觸媒之質量平衡，其中 PAREX 單元進料量 3,231 噸/天 (NA 含量 5.05 wt%)，PX 產量 675 噸/天，OX 產量 207 噸/天。將 PAREX 單元進料量固定在 3,231 噸/天(設備利用率約 81%)，模擬三分異構化裝置改用 I-350 脫烷基型觸媒在 A8 ring loss = 0.9 wt% 下之質量平衡，結果如圖 4。改用脫烷基型觸媒，使得 V-6401 塔底回流的二甲苯循環量降低，為了更公平客觀比較，管控 PAREX 單元進料量與重組型觸媒相同，二甲苯缺口假設由進口量補足，增煉之二甲苯為 138 公秉/天(或 120 噸/天)。若脫烷基型觸媒的 A8 ring loss 提高至 1.5 wt%，模擬結果如圖 5，增煉之二甲苯提高為 156 公秉/天(或 135 噸/天)。

本研究各方案說明如下：

(1).Base Case：現況，異構化裝置使用重組型觸媒，新鮮二甲苯進料量為 1,445 公秉/天(或 1,259 噸/天)。PAREX 進料量 3,231 噸/天，二甲苯循環量 2,447 噸/天，PX 及 OX 產量分別為 20,050 及 6,163 噸/月。

(2).Case 1：異構化裝置改用脫烷基型觸媒，A8 ring loss

=0.9 wt%，PAREX 進料量同 Base Case，二甲苯循環量 2,344 噸/天(減少 103 噸/天)，增煉之進口二甲苯為 138 公秉/天(或 120 噸/天) PX 及 OX 分別增產 1,925 及 638 噸/月。若有足夠二甲苯來源，異構化裝置改換脫烷基型觸媒的好處之一在於增產 PX。

(3).Case 2：異構化裝置改用脫烷基型觸媒，A8 ring loss = 1.5 wt%，PAREX 進料量同 Base Case，二甲苯循環量 2,341 噸/天(減少 107 噸/天)，增煉之進口二甲苯為 156 公秉/天(或 135 噸/天) PX 及 OX 分別增產 1,830 及 608 噸/月。

(4).Case 3：異構化裝置改用脫烷基型觸媒，A8 ring loss = 0.9 wt%，新鮮二甲苯進料量同 Base Case，PX 及 OX 分別減產 228 及 53 噸/月，但 PAREX 進料量減少 324 噸/天，二甲苯循環量減少 336 噸/天。

(5).Case 4：異構化裝置改用脫烷基型觸媒，A8 ring loss = 1.5 wt%，新鮮二甲苯進料量同 Base Case，PX 及 OX 分別減產 502 及 140 噸/月，但 PAREX 進料量減少 362 噸/天，二甲苯循環量減少 366 噸/天。

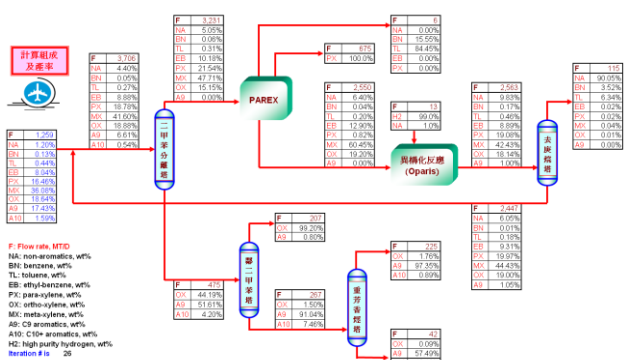


圖 3: 模擬三分異構化裝置使用 Oparis 重組型觸媒之質量平衡

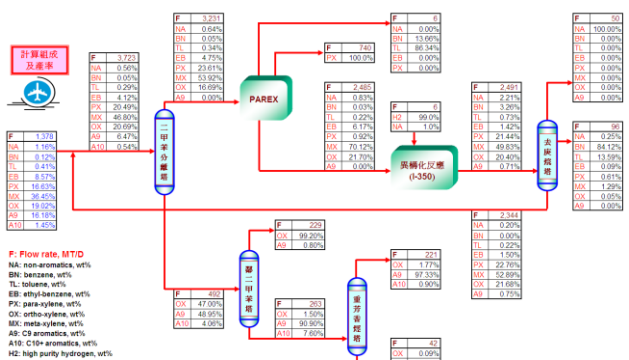


圖 4: 模擬三分異構化裝置使用 I-350 脫烷基型觸媒之質量平衡(A8 ring loss = 0.9 wt%)

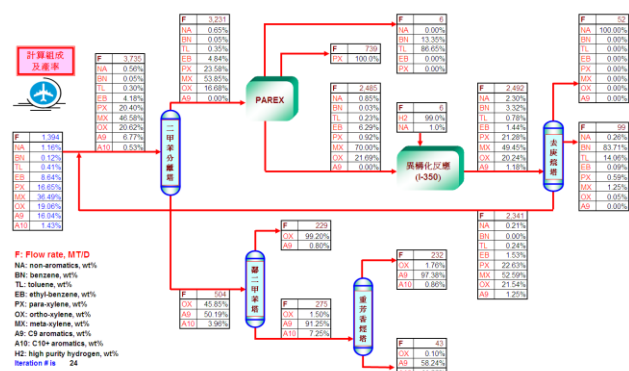


圖 5: 模擬三分異構化裝置使用 I-350 脫烷基型觸媒之質量平衡(A8 ring loss = 1.5 wt%)

3.2 粗毛利計算

分別以 98 年 99 年及 100 年(1~9 月)等最近三年之石化品轉撥價格代入計算上述各方案之粗毛利(gross margin，生產收入減進料成本)，並比較脫烷基型與重組型觸媒之效益，另由於 98 年 1 月石化品價格低迷，苯的價格僅 356 美元/噸，故亦增列作為比較。

表 3: 各方案之粗毛利比較。

Scenarios	Base Case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Isomar Catalyst	Oparis	I-350	I-350	I-350	I-350
A8 Ring Loss	4.7 wt%	0.9 wt%	1.5 wt%	0.9 wt%	1.5 wt%
Feed, Ton/M					
Hydrogen	382	189	194	154	154
Xylene (BTX3)	2,256	2,256	2,256	2,256	2,256
Xylene (BTX6)	15,553	15,553	15,553	15,553	15,553
Xylene (XYLT)	14,966	14,966	14,966	14,966	14,966
Xylene (Import)	4,980	8,573	9,044	4,980	4,980
Product, Ton/M					
Fuel Gas	274	1,488	1,545	1,310	1,345
Light Aromatics	2,056	0	0	0	0
LPG	1,097	0	0	0	0
Crude Toluene	175	188	192	176	179
Crude Benzene	0	2,863	2,918	2,466	2,480
Para-Xylene	20,050	21,975	21,880	19,821	19,548
Ortho-Xylene	6,163	6,800	6,770	6,110	6,022
Heavy Aromatics	6,683	6,559	6,885	6,416	6,694
Light Cycle Oil	1,257	1,244	1,280	1,228	1,259
V-6401 Bottom Reflux Xylene, Ton/D					
	2,447	2,344	2,341	2,112	2,081
PAREX Feed, Ton/D					
	3,231	3,231	3,231	2,907	2,869
Gross Margin, KNT\$/Month					
98年1月價格	61,308	78,873	76,096	72,950	69,787
98年平均價格	78,412	100,390	96,219	91,485	86,735
99年平均價格	60,633	81,873	77,884	75,834	71,580
100年平均價格	142,424	171,234	165,105	156,254	149,053
Delta Gross Margin, KNT\$/Month					
98年1月價格	0	17,566	14,788	11,642	8,479
98年平均價格	0	21,978	17,807	13,073	8,323
99年平均價格	0	21,240	17,252	15,202	10,947
100年平均價格	0	28,810	22,681	13,830	6,629

表 3 結果顯示：

(1).相同 PAREX 進料量：Case 1 脫烷基型觸媒每月的粗毛利較 Base Case 重組型觸媒高 1 千 8 百萬元至 2 千 9 百萬元。若 A8 ring loss 增加，如 Case 2，會降低脫烷基型觸媒的粗毛利，但每月仍比重組型觸媒高 1 千 5 百萬元至 2 千 3 百萬元。

(2).相同新鮮二甲苯進料量：Case 3 脫烷基型觸媒每月的粗毛利較 Base Case 重組型觸媒高 1 千 2 百萬元至 1 千 5 百萬元，若 A8 ring loss 增加，如 Case 4，脫烷基型觸媒的粗毛利每月比重組型觸媒高 7 百萬元至 1 千 1 百萬元。

3.3 對二甲苯損益平衡分析

各方案之能耗比較整理如表 4，異構化裝置的反應器加熱爐(R-6401)以三分目前的操作狀況(Delta T)模擬，V-6402 輕異構物循環塔底部的熱源 5.642×10^6 btu/hr (或 1.42 Mkal/hr)，V-6403 輕餾份穩定塔的中壓蒸氣耗用量 34.08 噸/天(或 0.71 Mkal/hr)。蒸氣及燃料價格如表 5 所列。

表 4: 各方案之能耗比較。

MKcal/hr	Base Case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
R-6401 Delta H	1.60	1.36	1.36	1.21	1.22
V-6402	1.42	0	0	0	0
V-6403	0.71	0	0	0	0
V-6307/V-6308	47.59	47.59	47.59	42.82	42.26
SUM	51.32	48.95	48.95	44.03	43.49

表 5: 蒸氣及燃料價格。

油品名稱	單位	98年均價	99年均價	100年均價
中壓蒸氣	MT	1,226	1,378	1,553
燃料氣	KS	7,192	7,452	7,854
燃料油	KL	12,812	15,332	18,399
天然氣	KS	12,756	13,693	17,025

PX 損益平衡價格(break-even price, US\$/Ton of PX) = xylene cost (US\$/Ton) + conversion loss (US\$/Ton of PX) + energy cost (US\$/Ton of PX)

表 6 計算不同方案之 PX 損益平衡價格，結果顯示芳三組異構化裝置改換脫烷基型觸媒每噸 PX 可減少 18~27 美元之 conversion loss，14~17 美元之能耗，合計 32~44 美元。以年產 24 萬噸 PX 為例，年效益約台幣 2.3~3.2 億元。

表 6: 對二甲苯損益平衡價格。

Item	Unit	Base Case	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
		98年1月價格				
xylene cost	US\$/Ton	577	577	577	577	577
conversion loss	US\$/Ton of PX	51	34	38	31	34
energy cost		107	93	94	93	93
break-even price		736	705	709	701	705
		98年平均價格				
xylene cost	US\$/Ton	807	807	807	807	807
conversion loss	US\$/Ton of PX	77	55	61	53	59
energy cost		97	84	85	84	84
break-even price		980	946	952	944	950
		99年平均價格				
xylene cost	US\$/Ton	925	925	925	925	925
conversion loss	US\$/Ton of PX	64	41	47	38	43
energy cost		104	90	91	90	90
break-even price		1,093	1,056	1,063	1,053	1,058
		100年平均價格				
xylene cost	US\$/Ton	1,154	1,154	1,154	1,154	1,154
conversion loss	US\$/Ton of PX	131	108	117	105	114
energy cost		129	112	113	112	112
break-even price		1,414	1,375	1,384	1,371	1,380

4 結論

本研究建立林園石化廠第三分離工場二甲苯煉製模式，並分別模擬異構化裝置使用重組型觸媒及脫烷基型觸媒之煉製效益。結論如下：

1.維持現有新鮮二甲苯進料量，異構化裝置改換脫烷基型觸媒之二甲苯回流量將由2,447噸/天降至2,112噸/天，同時PAREX進料量可由3,231噸/天降至2,907噸/天，對二甲苯減產228噸/月，但可節能7.3 Mkal/hr。

2.若新鮮二甲苯缺口可由進口量補足以維持現有 PAREX 進料量，則異構化裝置改換脫烷基型觸媒可增產對二甲苯1,925噸/月。在足夠二甲苯來源下，改換脫烷基型觸媒最大好處在於增產對二甲苯。

3.改換脫烷基型觸媒每噸對二甲苯可減少18~27美元之產值損失及14~17美元之能耗，以年產24萬噸對二甲苯為例，年效益約台幣2.3~3.2億元。

致謝

感謝台灣中油公司石化事業部及林園石化廠各級長官對本研究的協助與指導，謹此致謝。

參考資料

- [1] 李家璋等人，”二甲苯分離工場操作手冊”，1982。
- [2] 蔡銘璋等人，”林園廠芳三組異構化裝置改換脫烷基型觸媒效益評估”，中油研究報告，2012。