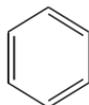
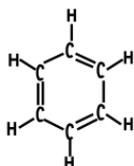
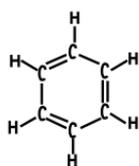


芳香烴工廠原料來源開發

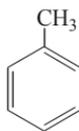
台化公司化工一部

一、前言

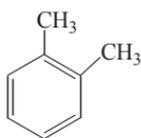
芳香烴 (aromatics) 指含有苯環結構的碳氫化合物，包括單環芳香烴如：苯、甲苯、二甲苯等，以及多環芳香烴如：萘、蒽、菲等。各種芳香烴的分子結構如下：



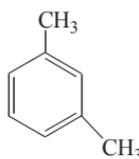
苯的四種表示法



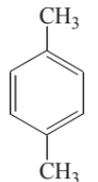
甲苯



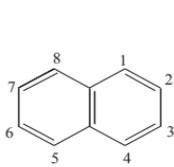
鄰二甲苯



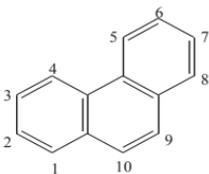
間二甲苯



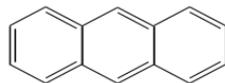
對二甲苯



萘

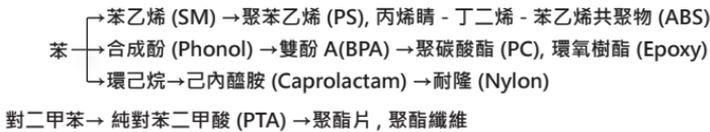


菲



蒽

各種芳香烴化合物中苯的衍生物可應用於製造五大泛用塑膠之聚苯乙烯 (PS) 與丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯共聚物 (ABS)，同時也應用於生產環氧樹脂 (Epoxy)、聚碳酸酯 (PC) 與耐隆 (Nylon) 等，應用領域最廣；對二甲苯主要用於生產純對苯二甲酸 (PTA)，並可進一步聚合成聚酯片與聚酯纖維，需求量最大，苯與對二甲苯衍生物關聯圖請參考圖一。



▲圖一：苯與對二甲苯衍生物關聯圖

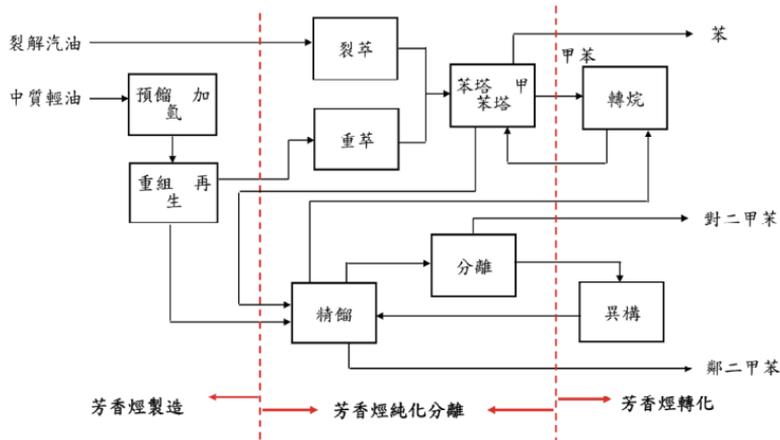
隨著亞洲地區經濟快速起飛，塑膠與化纖等需求高度成長，各主要國家最近均大規模擴建芳香烴及下游相關工廠，可是大家面臨的共同問題確是：芳香烴廠的原料來源—原油中的碳六 (C6)~ 碳九 (C9) 餾份供應不足，於是各投資業者為確保料源，有的進一步規劃投資煉油廠，有的則與煉油廠策略聯盟，不過可以確定的是：碳六 (C6)~ 碳九 (C9) 餾份增產的幅度跟不上芳香烴衍生物成長的需求。

有鑑於此，UOP 與其他製程開發公司已持續開發數種不同的芳香烴廠原料及生產製程，包括輕質成份如碳三 (C3)~ 碳五 (C5) 之聚合環化產製芳香烴，及重質成份如輕質多環油 (LCO, Light Cycle Oil) 加氫裂解產製芳香烴，期能紓解芳香烴廠原料不足的窘境，以下將介紹常見的芳香烴生產原料與製程，也將彙總幾種不同的芳香烴生產原料及其製程。

二、常見的芳香烴生產原料與製程

因為芳香烴化合物的特殊分子結構，所以其原料來源有其限制，傳統上有三個主要來源：其一為原油經蒸餾所分離出來的中質輕油(主要成份為碳六~碳九)，其二為輕油裂解工廠的副產品—裂解汽油，其三為煉鋼廠煉焦副產品—粗輕油與煤焦油。前兩者可用以產製各種單環芳香烴，後者則可產製苯與多環芳香烴如萘。

中質輕油本身含苯、甲苯與二甲苯濃度只有約 12%，需經過加氫、重組製程加以轉化藉以提升芳香烴濃度，其後再經萃取、轉烷、精餾、異構與分離等製程加以精製與純化，才能產出高純度的苯及對二甲苯。裂解汽油含苯、甲苯與二甲苯達 80%，可以先經萃取製程處理，所萃取出來的高濃度芳香烴油則可併入前述中質輕油流程，產出苯與對二甲苯。近期設計的芳香烴工廠一般可同時接受中質輕油與裂解汽油兩種進料，其流程圖如圖二。



▲圖二：芳香烴工廠原料、產品與製程關聯圖

煉鋼廠煉焦副產品一粗輕油，其主成份為苯，可以經加氫與萃取將其分離純化，另一副產品一煤焦油，則可經由蒸餾產製雙環芳香烴一萘。

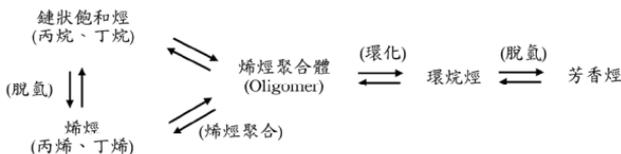
三、不同的芳香烴生產原料與製程

1. 利用液化石油氣 (LPG) 產製芳香烴製程：(註 1)

- 原料：丙烷與丁烷混合物
- 來源：液化石油氣
- 產品：苯、甲苯與對二甲苯
- 製程：英國 BP 與美國 UOP 公司共同開發之 BP-UOP Cyclar 製程
- 反應條件：溫度 425~475°C；壓力 3.5~7.0kg/cm²g
- 芳香烴產率：61~66%
- 商轉實績：沙烏地阿拉伯已建一廠，1999 年開車，苯產能 35 萬噸，對二甲苯產能 38.5 萬噸

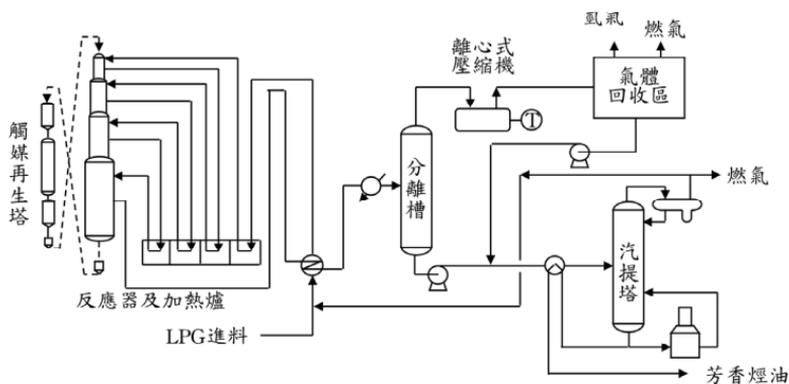
石化煉製過程中會產出許多低分子量尾氣，其中甲烷與乙烷常被回收直接作為燃料，丙烷與丁烷經液化後又稱為液化石油氣，是煉油廠的重要副產品，但是因為主要作為燃料用途，其價格偏低。

英國 BP 公司最先投入液化石油氣產製高價化學品的研究，其開發的觸媒，可以將丙烷及丁烷，經過脫氫、烯烴聚合、環化與脫氫等反應，轉化成芳香烴混合物，其反應原理彙總如圖三。



▲圖三：鏈狀飽和烴轉化成芳香烴反應原理

但是 BP 開發的觸媒積碳速度快，需要頻繁進行再生操作，因此尋求與美國 UOP 合作，將 BP 的觸媒結合 UOP 的觸媒連續再生 (CCR) 技術後，BP-UOP 的 Cyclar 製程於是誕生。Cyclar 製程與 UOP 重組製程非常類似，主要分為三大部份，包括反應器與加熱爐區、觸媒連續再生區與產物分離區，請參考圖四。

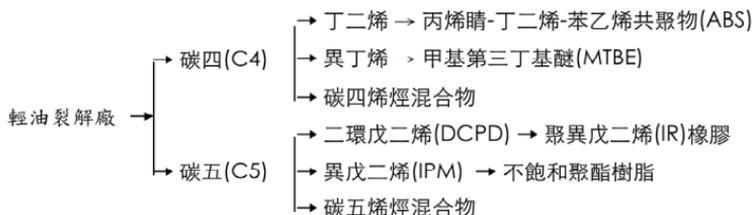


▲ 圖四：Cyclar 製程流程圖

2. 利用四碳與五碳烯烴產製芳香烴：(註 2)

- 原料：碳四～碳五 (C4~C5) 烯烴與烷烴混合物
- 來源：輕油裂解廠丁二烯萃取單元的萃餘物
- 產品：苯、甲苯與混合二甲苯
- 製程：日本 Asahi Kasei Petrochemicals 公司開發之 SPC/Asahi Alpha 製程
- 反應條件：溫度 500~550°C；壓力 3.0~7.0kg/cm²g
- 芳香烴產率：50~65%
- 商轉實績：日本已興建一廠，1993 年開車，進料量 3,500 桶 / 日

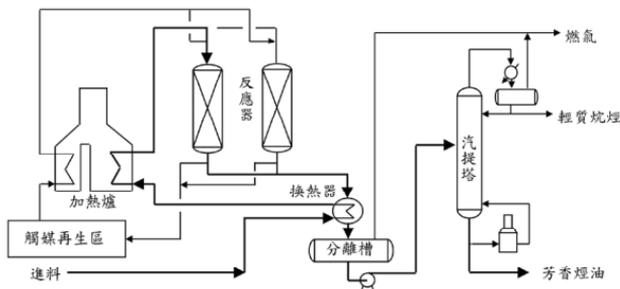
輕油裂解廠的中間產物—碳四混合物，一般先經萃取處理，將丁二烯分離純化作為 ABS 塑料，其萃餘油可再進一步萃取異丁烯作為甲基第三丁基醚 (MTBE) 原料，經兩段萃取後之碳四烯烴萃餘物用途少且價格低。輕裂廠另一中間產物—碳五混合物，除可分離二環戊二烯 (DCPD) 與異戊二烯 (IPM) 外，其餘碳五烯烴物用途有限。



▲ 圖五：輕油裂解廠碳四與碳五衍生物關聯圖

日本 Asahi Kasei 公司最先投入碳四與碳五產製高價化學品的研究，其開發的觸媒，可以將碳四與碳五烯烴與烷烴混合物，經過加氫 / 脫氫、烯烴聚合、環化與脫氫等反應，轉化成芳香烴混合物，他們將此技術命名為 Alpha 製程，其反應原理與上述 Cyclar 製程非常類似，其觸媒經過數天操作即需進行再生，共設計有兩座反應器輪流操作。

Alpha 製程主要分為三大部份，包括反應器與加熱爐區、觸媒再生區與產物分離區，請參考圖六。



▲ 圖六：Alpha 製程流程圖

3. 利用輕質多環油裂解產製單環芳香烴：(註3)

- 原料：輕質多環油 (LCO, Light Cycle Oil)
- 來源：煉油廠流體化觸媒裂解 (FCC 或 RFCC) 的副產品
- 產品：苯與混合二甲苯
- 製程：美國 UOP 公司開發之 UOP LCO-X 製程
- 單環芳香烴產率：~25%
- 商轉實績：日本某石化廠興建中，2014 年開車，進料量 10,000 桶 / 日

煉油廠之流體化觸媒裂解 (FCC) 或殘渣油流體化觸媒裂解 (RFCC) 製程的副產品—輕質多環油 (LCO)，其組成份與物性如下表：

項目	範圍
芳香烴(含單環、雙環與三環芳香烴)	75~85%
雙環芳香烴	>70%
比重	0.92~0.99
十六烷值(Cetane Number, CN)	15~25
硫含量	0.2~1.5wt%
氮含量	100~750 wtppm
沸點範圍	T(95%)=360°C

▲ 表一：輕質多環油 (LCO) 組成份與物性彙總

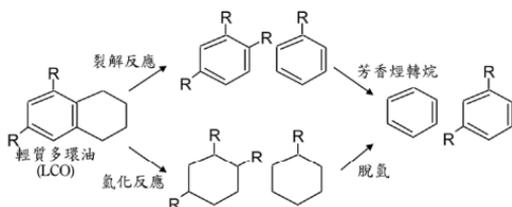
LCO 除可應用於摻配柴油或燃油外，亦可經由加氫及裂解處理產製柴油、汽油或裂解輕油，其加工處理與用途有四，說明如下：

項目	加工處理方法	用途
1	無	直接摻配柴油或燃油
2	LCO加氫脫硫	LCO經脫硫後，摻配柴油或燃油
3	LCO加氫裂解	LCO經裂解後，產出裂解輕油
4	UOP LCO Unicracking製程	LCO經UOP觸媒加氫處理，產出超低硫柴油及辛烷值90~95汽油

▲ 表二：輕質多環油 (LCO) 的加工處理與用途

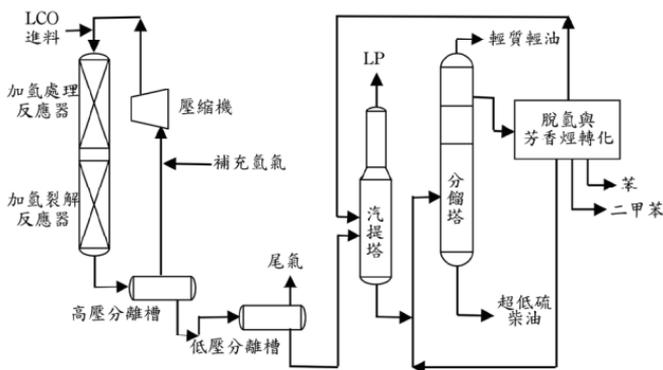
雖然 LCO 沸點範圍可適合直接摻配柴油,但是因為硫含量高且十六烷值低,對於最新的柴油規格(硫含量 <50wtppm,十六烷值:48~50)而言,LCO 並不適合直接摻配柴油,煉油廠需考慮將其摻配到低價的燃油,或者投資相關單元以去化。

為提升 LCO 的價值以及開發芳香烴原料來源,美國 UOP 公司開發 LCO-X 製程,其製程反應原理主要包括:LCO 經加氫或裂解反應產出單環芳香烴以及芳香烴轉氫產出苯及混合二甲苯兩部份,彙總如圖七。



▲ 圖七：UOP LCO-X 製程原理

UOP LCO-X 製程主要分為三大部份,包括加氫處理與裂解區、汽提分餾區與芳香烴轉化與脫氫區,請參考圖八。



▲ 圖八：UOP LCO-X 製程流程圖

四、結語

芳香烴廠的生產原料主要為中質輕油與裂解汽油，由於芳香烴衍生物需求大量成長，中質輕油供應日漸吃緊，另外頁岩氣與頁岩油開採成功後，天然氣價格驟降，越來越多的輕油裂解廠將改用天然氣做為進料，直接促成裂解汽油減產，對於芳香烴廠原料供應更是雪上加霜，展望未來，芳香烴廠唯有與煉油廠形成緊密結合，才能確保料源。

UOP 等製程開發公司已開發從輕質 (碳三 ~ 碳五) 成份或重質 (輕質多環油) 成份轉製芳香烴的製程技術，並已商轉運轉，雖然目前總產能有限，但是仍然值得肯定，因為對於芳香烴同業而言，未來能夠掌握料源與擴大料源者才是贏家。

參考文獻

註 1：美國 UOP 公司型錄 "Cyclar Process"

註 2：日本 Asahi Kaesel 公司簡介資料。

註 3：美國 UOP 公司 2007 發表文獻，"Unlocking High Value Xylenes from Light"Cycle Oil"