

出國報告(出國類別:開 會)

(報 告 書 名 稱)

參訪新三輕觸媒製造廠商 Süd-Chemie 公司

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)

黃志豪(化學工程師)

派赴國家: 日本

出國期間: 99 年 12 月 07 日至 99 年 12 月 11 日

報告日期: 100 年 02 月 16 日

(摘要：篇幅限於 1 頁以內)

本次出國計劃自 99 年 12 月 07 日開始至 99 年 12 月 11 日止共計 5 天。主要參訪新三輕觸媒製造廠商 Süd-Chemie 公司。

中油為增加石化原料產能，提升產業競爭力，並創造高雄地區就業機會，投資新台幣 469 億元進行林園石化廠三輕更新投資計畫，預定將於 101 年完工。102 年正式生產。目前三輕更新計劃已完成發包並已開始興建，目前煉研所也進行各項觸媒規範擬定。而觸媒製造廠商 Süd-Chemie 公司為以往供應三、四、五輕氫化觸媒之主要製造商之一，亦為新三輕乙炔氫化及汽油氫化觸媒之製造商。因此希望經由討論並參觀觸媒工廠瞭解其產品特性，並預先瞭解其觸媒開爐各項步驟及配合事項，有助於日後對其觸媒性能的掌握及協助進行試爐工作。

藉由此參觀訪問及技術交流，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，期能使各操作工廠參作彈性增加，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。同時由於煉研所目前正與其他學術單位共同開發新製程與新觸媒，也藉此機會與 Süd-Chemie 公司洽談委託生產試驗工場所需觸媒的可行性並參觀其觸媒生產流程及性能試驗設備。

(目錄)

目 錄

壹、 出國目的說明.....	4
貳、 出國行程.....	4
參、 新三輕觸媒介紹.....	5
肆、 Süd-Chemie 公司參訪說明.....	23
伍、 心得與建議事項.....	25

(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

中油為增加石化原料產能，提升產業競爭力，並創造高雄地區就業機會，投資新台幣 469 億元進行林園石化廠三輕更新投資計畫，預定將於 101 年完工。102 年正式生產。目前三輕更新計畫已完成發包並已開始興建，目前煉研所也進行各項觸媒規範擬定。而觸媒製造廠商 Süd- Chemie 公司為以往供應三、四、五輕氫化觸媒之主要製造商之一，亦為新三輕乙炔氫化及汽油氫化觸媒之製造商。因此希望經由討論並參觀觸媒工廠瞭解其產品特性，並預先瞭解其觸媒開爐各項步驟及配合事項，有助於日後對其觸媒性能的掌握及協助進行試爐工作。

此外，也希望藉由此參觀訪問及技術交流，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，期能使各操作工廠參作彈性增加，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。同時由於煉研所目前正與其他學術單位共同開發新製程與新觸媒，也藉此機會與 Süd-Chemie 公司洽談委託生產試驗工場所需觸媒的可行性並參觀其觸媒生產流程及性能試驗設備。

貳、出國行程

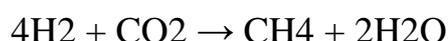
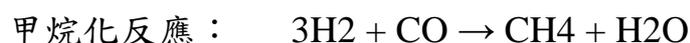
預定起迄日期	詳細工作內容
99.12.07	啟程
99.12.08	拜訪觸媒製造廠商 Süd-Chemie 公司，討論觸媒規範與製造。
99.12.09	拜訪觸媒製造廠商 Süd-Chemie 公司，討論觸媒規範與製造。
99.12.10	參觀觸媒製造工廠。
99.12.11	返程

參、 新三輕觸媒介紹

新三輕未來所使用的觸媒包括甲烷化反應觸媒、乙炔氫化觸媒、PD/MA 氫化觸媒、粗丁烯氫化觸媒、丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU1 和 SHU2) 及汽油加氫一級和二級氫化觸媒，以下簡介其功能。

1. 甲烷化反應觸媒

裂解氣體經過冷箱分離出來的氫氣中含有 CO，CO 會使觸媒中毒，甲烷化反應目的在於將 CO 和 CO₂ 與少量之氫氣反應成 CH₄ 及水。



Süd-Chemie 公司的甲烷化反應觸媒分為傳統型(反應溫度 260°C ~ 280°C)及低溫型(反應溫度 210°C ~ 220°C)，目前 Süd-Chemie 有下列幾種甲烷化觸媒。

編號	METH 134(C13-4)	METH 150(C13-LT)	NiSAT31RS
溫度	260~280°C	170~190 °C	210~220°C
活性金屬	NiO 20~25wt%	Ru 0.3wt%	Ni(NiO)50wt%
備註	傳統舊型	低溫型	預定今年四輕使用

新三輕未來所採用的甲烷化反應觸媒(Nikki 公司生產)屬於低溫型，反應溫度 210°C ~ 220°C，甲烷化反應觸媒主要含有金屬鎳(Ni)，鎳在 200°C 以下容易與 CO 產生反應形成四羰基鎳 Ni(CO)₄，Ni(CO)₄ 一方面具有毒性，另一方面也會降低觸媒的反應活性。另外使用低溫鎳觸媒之風險除了氣體四羰基鎳會被人體吸入之高毒性危險外，鎳金屬於操作進行中會有部份流失，而流失之鎳金屬沉積於部分設備表面。

四羰基鎳之物性

熔點：- 23 °C

沸點： 42.3 °C (liquid @room temp.)

溶解度：溶於 benzene, ether, ethanol，不溶於水、稀酸、稀鹼

危險性：高燃燒性，及高毒性，曝露於 30 ppm 濃度中可致死

新三輕未來所採用的甲烷化反應觸媒物性規範如下：

物理性質：

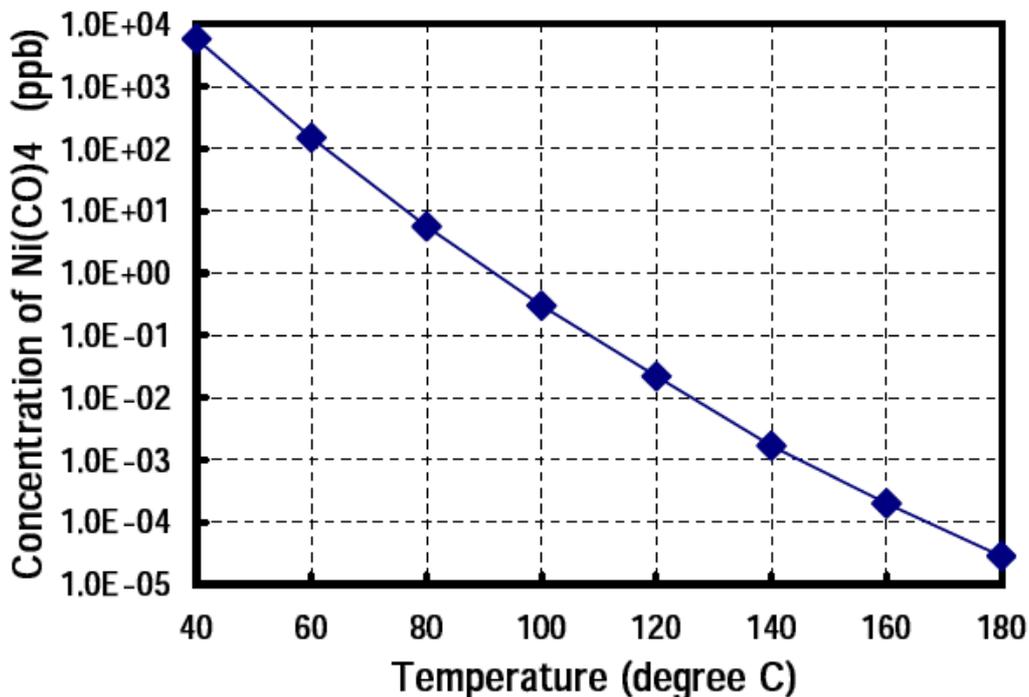
1. 鎳金屬, wt % : ≥ 45 (乾重基礎：550°C 乾燥 1 小時之重量)
2. 形狀及大小 : 錠狀(直徑 2~6mm, 高度 < 8mm), 或
(符合右列形狀及 擠出長條狀(直徑 1.5~4mm, 長度 < 20mm)
尺寸至少 90%)
3. 裝填密度, Kg/L : ≤ 1.05
4. 表面積 m^2/g : ≥ 120
5. 破裂強度, Kgf : 錠狀 ≥ 15 , 或 擠出長條狀 ≥ 5

四羰基鎳含量與溫度之平衡曲線

Chemical equilibrium regarding the formation of nickel carbonyl

Formula: $Ni + 4CO \rightarrow Ni(CO)_4$

Composition: CO 2200ppm in H_2



四羰基鎳形成與分解反應式

1. Formation and Decomposition of Nickel Carbonyl

- Formation (< 100 deg. C)



* Activated Ni metal easily reacts with carbon monoxide to form nickel carbonyl at the temperature lower than 100 deg. C, especially at around 60 deg. C.

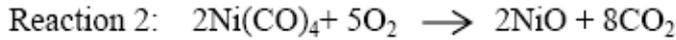
(We have never observed the formation of nickel carbonyl at the temperature higher than 100 deg. C in our laboratory.)

* Liquid nickel carbonyl is formed on some parts of equipment at around room temperature.

- Decomposition



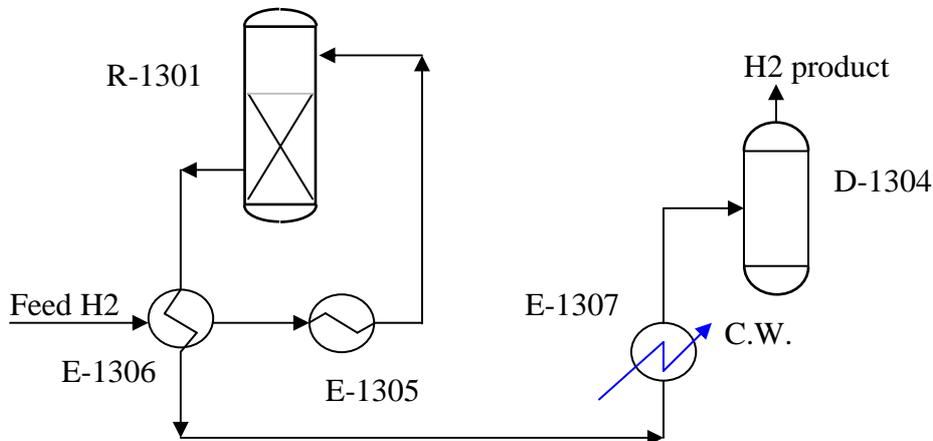
* Ni metal deposition may occur at some spots of equipment at the temperature higher than 100 deg. C by decomposition of $\text{Ni}(\text{CO})_4$.



* Nickel carbonyl is decomposed by air, oxygen or ultra violet rays at room temperature.

四輕甲烷化反應觸媒開爐討論

四輕預定今年底更換甲烷化反應觸媒，採用 Süd-Chemie 公司之 NiSAT31RS 觸媒，因此也藉此機會與 Süd-Chemie 公司討論開爐步驟及應注意事項。四輕甲烷化反應器流程如下：



操作條件如下：

R1301 Design operation condition			
Description		Inlet	Outlet
1	H2(mol %)	95.66	95.12
2	CO(mol %)	0.49	<5 ppm vol
3	CH4(mol %)	3.85	4.39
4	C2H4(mol %)		0.49
	Flow rate(Kg-mol/hr)	782.98	775.34
	M.W.	2.68	2.71
	Flow rate (Kg/hr)	2132	2132
	Temp(°C)	288	324
	Pressure (kg/cm2)	30.77	30.28

R1301 Normal operation condition			
Description		Inlet	Outlet
1	H2(mol %)	95.6~98.1	95.6~98.1
2	CO + CO2(mol %)	0.15~0.40	<0.00001
3	CH4(mol %)	1.5~4.0	1.9~4.4
4	C2H4(mol %)	0~0.05	0~0.05
5	C2H6(mol %)	0~0.03	0~0.03
	Flow rate (Kg/hr)	1700~2132	1700~2132
	Temp(°C)	260~264	268~274
	Pressure (kg/cm2)	30.2~31.4	29.7~30.9

H2 specification

H2	95.8 mol%
CO & CO2	10 ppm vol
CH4	4.2 mol%
S	1 ppm vol

由於 NiSAT31RS 觸媒在安裝前是部份氧化，因此在進料前需進行還原以恢

復 Ni 活性。還原步驟確認如下：

1. After loading under normal atmosphere carefully purge the reactor free of oxygen using nitrogen.

The hydrogen gas can be directly fed to the reactor at ambient temperature. Pressurize the system with the hydrogen gas to the design pressure. The hydrogen gas should be dry.

2. Heat up the catalyst bed at approx.100 'c per hour using the total gas stream. The heating up period should be kept as short as possible until the catalyst temperature is above 200 'C. Care

has to be taken not to bring any person In contact with the hot effluent gas during this time. No nickel carbonyls are formed at temperatures above 200 'c with the typical carbon monoxide content of 0.3 - 1 vol % in the hydrogen gas..

3. To fully activate the nickel catalyst it is recommended to heat-up the catalyst bed to 270'c and hold this temperature for 1 - 2 hours, which is generally sufficient to obtain full activity. Check the water release from the reduction of the small amount of NiO which was produced after the full reduction for easy transportation and handling.

4. As soon as the water formation stopped, cool down the catalyst bed to the design operating temperature and check the effluent on the residual carbon oxide traces.

2. C2 氫化觸媒介紹

Front End 型觸媒介紹

從裂解爐裂解出的流出物含有乙炔，因為乙炔與乙烯的沸點相近，故無法靠傳統的蒸餾將其分離，要將乙炔去除有二法：(1).用 DMF 萃取出，(2).將乙炔加氫，而後者已成為未來趨勢。而乙炔加氫分成”Front End”及”Tail End”兩類型，Süd-Chemie 均有生產。Süd-Chemie 所生產的觸媒相當廣泛，其生產下列三大類型觸媒(1).OleMax Series—高效能氫化觸媒(C2/C3/C4)，(2).PolyMax—生產高純度具乙烯及丙烯單體觸媒，(3).Actisorb Series—吸附不純物觸媒。Süd-Chemie 為讓顧客易於分辨他們的觸媒，所以將用於 Olefin 的氫化觸媒重新命名為 OleMax，並將 C2/C3/C4 的氫化觸媒分別命名為 OleMax2xx/OleMax3xx / OleMax4xx，如下表所述：

Application	New Name	Old Name
C2 Front End	OleMax250	G-83A
	OleMax251	G-83C
	OleMax252	<NEW
C2 Tail End	OleMax201	G-58C
	OleMax202(custom cat.)	G-58C
	OleMax203	G-58D
	OleMax204	G-58E
	OleMax205(custom cat.)	G-58E
C3 Vapor Phase	OleMax300	G-55A
	OleMax301	G31-1-01
	OleMax302	G-55B
C3 Liquid Phase	OleMax350	G-68HX
	OleMax353	<NEW
C4/C5 Selective Total Hydrogenation	OleMax450	<NEW
	OleMax452	T-2464B
	OleMax453	T-2464DX

C2 Front End 觸媒從 1960 年代開始即有乙炔氫化觸媒，觸媒上面的金屬是 Ni，但因為以 Ni 觸媒的乙烯 lost 較大，從 1970 開始即研發以 Pd 的觸媒，但此種乙炔觸媒必須加入一定量的 CO 來增加乙烯的選擇性(一般加入 CO 是為了增加選擇性，防止乙烯過度氫化成乙烷)，從 1990 開始在以 Pd 為主的觸媒上作為修飾金屬，根據實驗數據，加入 Ag 的觸媒可降低 CO 加入量甚至不用加入。目前 Süd-Chemie 最新的 C2 Front End 觸媒為 OleMax254，但 OleMax254 在全球尚未有商業運轉成功記錄，而 OleMax254 是以 OleMax251 為基礎來進行改良，根據實驗室觸媒性能測試，相較於 OleMax251 而言 OleMax254 有下列優點：

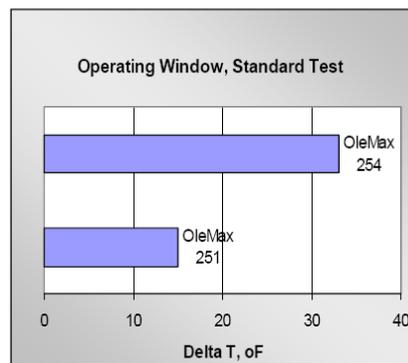
- (1).較優的穩定度---有較寬廣的溫度操作範圍
- (2).在較低的 CO 下仍然有高選擇性如下表所示
- (3).較低的操作溫度

(4).較長的操作週期

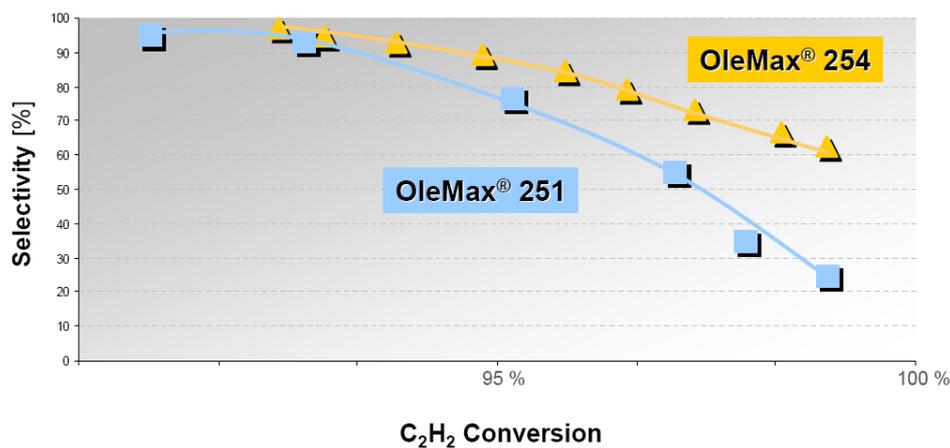
觸媒類型	CO 900ppm Selectivity	CO 250ppm Selectivity
OleMax251	74	28
OleMax254	75	74

OleMax™ 254 (optimized G-83C)

- OleMax™ 254 is a high performance cat.
- catalyst based on the well proven OleMax™ 251 technology – with tab. carrier
- New production method greatly expands operating window >100%
- No runaway in severe lab tests of low CO capability, CO swing tolerance
- Ethylene selectivity increased ca. 20% relative to OleMax™ 251



Selectivity improvement > 20 % relative compared to benchmark



Süd-Chemie 公司從 2009 至 2010 年要研發比 OleMax254 更新的 Front End 觸媒，現積極的進行中。這些觸媒之物性如下：

	OleMax™ 250 (G-83 A)	OleMax™ 251 (G-83 C)	OleMax™ 254
Nominal Content [wt.%]			
Active Metal	Pd	Pd	Pd
Promoter	-	Ag	Ag
Al ₂ O ₃	Balance	Balance	Balance
Shape	Tablets	Tablets	Tablets
Size [mm]	4 x 4	4 x 4	4 x 4

Tail End 型觸媒介紹

Süd-Chemie 從 1960 年代開始生產以 Pd 為 Base 的 G-58B 觸媒，直到 1980 年才生產出 G-58C(現為 OleMax201/202)，G-58C 觸媒也是以 Pd 為 Base，但有加入 Ag 當作是修飾(Modifier)，使得乙炔氫化反應器加入的 CO 量降低而仍然維持相同的選擇性。以下是 Tail End 觸媒的發展過程

觸媒名稱	推出時間	形狀	修飾金屬
G-58B	1960's	Sphere	-
OleMax201/202 (G-58C)	1980	Sphere	Ag
OleMax203 (G-58D)	1987	Tab	Ag
OleMax204 (G-58E)	1989	Sphere	Ag
G-58H	1994	Extrusion	Ag
G-58I	1996	Extrusion	Ag
G-58C TH	2002	Tri-hole tab	Ag
OleMax207	2006	Sphere	Ag

目前 Süd-Chemie 最新觸媒為 OleMAX207 比 OleMax201 有下列優點

(1)更穩定的媒床操作溫度：

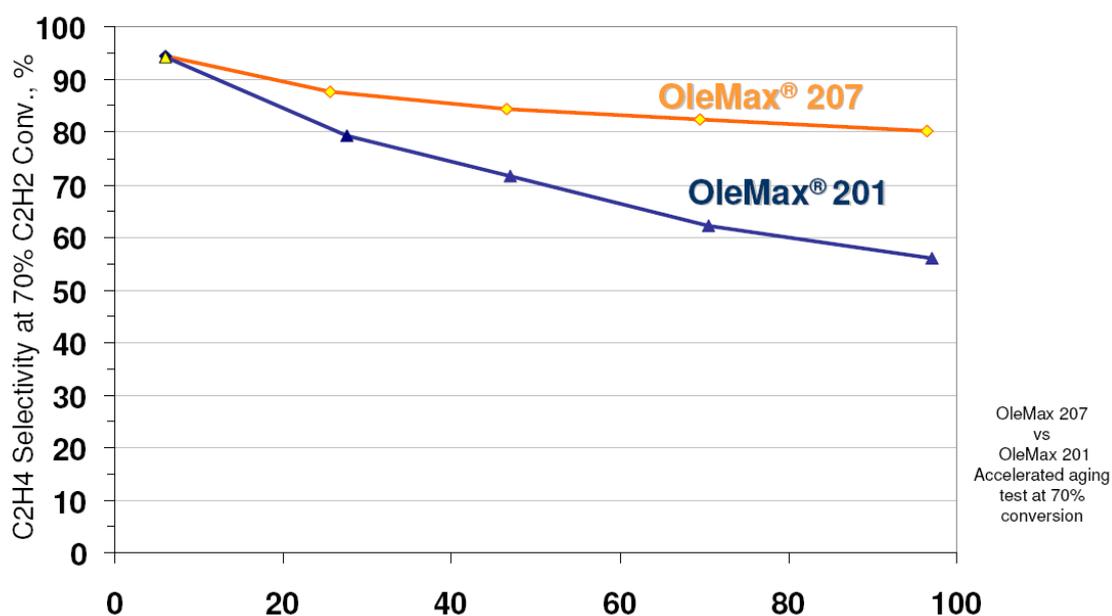
媒床溫度 操作天數	OleMax201	OleMax207
初期	35°C	45°C
30 天後	40°C	47°C

60 天後	55°C	49°C
90 天後	68°C	51°C

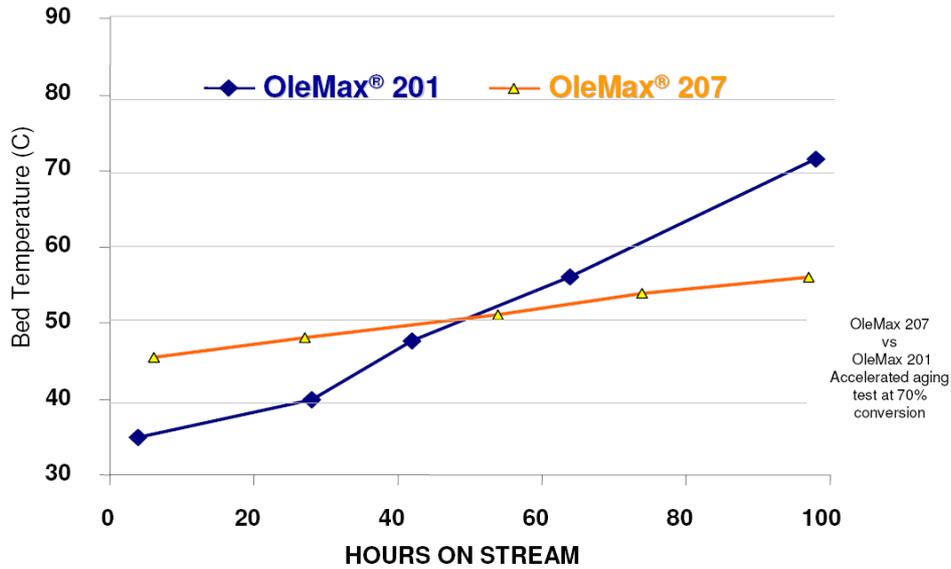
(2)更高及衰退較慢選擇性：

選擇性 操作天數	OleMax201	OleMax207
初期	95 %	95 %
30 天後	80 %	90 %
60 天後	65 %	85 %
90 天後	55 %	80 %

Süd-Chemie's Lab Testing : Increased Selectivity



Süd-Chemie's Lab Testing : Stable Activity



根據 Süd-Chemie 的商業運轉經驗，由 OleMax201 更換為 OleMax207 花費約為 60 萬~120 萬美元(隨反應器大小而不同)，以乙烯工廠一年的平均操作天數及選擇性保守提高 10% 估算，一年的效益約為 70 萬美元，大約 1~2 年可回收。

對於新三輕乙炔氫化反應器的操作條件如下：

Design Data of R-1360A/B (for reference only)			
Compositions(mol %)		Inlet (Stream 1)	Outlet (Stream 2)
1	Hydrogen	0.00 ~ 0.00	0.02 ~ 0.02
2	Carbon Monoxide	4 ppm	4 ppm
3	Methane	0.02 ~ 0.02	0.16 ~ 0.22
4	ACETYLENE	1.83 ~ 2.50	< 2 mol ppm
5	ETHYLENE	84.65 ~ 86.65	85.48 ~ 87.72
6	ETHANE	13.44 ~ 10.77	14.27 ~ 11.98
7	PROPYLENE	0.07 ~ 0.06	0.07 ~ 0.06
Flow rate & conditions			
	Mass Flow, Kg/hr	113,622 ~ 107,994	113,934 ~ 108,406
	Molar Flow, Kg-mol/hr	4,015.62 ~ 3,826.04	4,022.19 ~ 3,834.40
	Molar Flow, m ³ /h @ T & P	4,389.0 ~ 4,186.0	4,996.0 ~ 4,833.0
	Molar Flow, Nm ³ /h @ 0°C, 1 atm.	90,006 ~ 85,757	90,153 ~ 85,944
	Molecular Weight, Kg/Kgmol	28.30 ~ 28.23	28.33 ~ 28.27
	Temperature, °C	43.0	51.0 ~ 54.3
	Pressure, Kg/cm ² g	20.75	19.03

新三輕未來所採用的乙炔氫化反應觸媒物性規範如下：

物理性質：

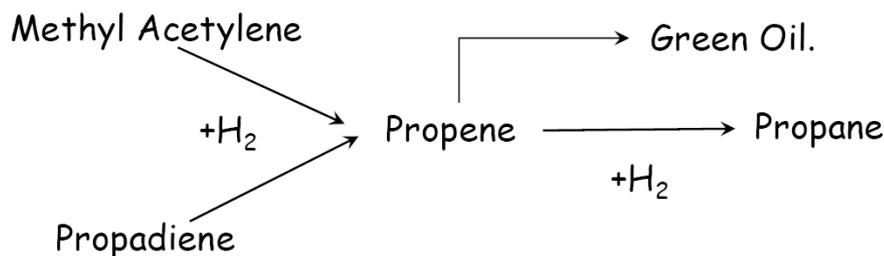
1. 鈀金屬*, wt % : $0.020 \leq \text{Pd} < 0.040$
2. 形狀及大小 : 球狀 (直徑 2~4 mm)
(符合右列形狀及尺寸至少 90%) 或, 柱狀 (直徑 2~4 mm, 高 3~6 mm),
或, 擠出長條狀(直 1.5~3.5 mm, 長 3~8 mm)
3. 裝填密度, Kg/L : < 0.75
4. 表面積, m^2/g : > 20
5. 破裂強度, Kgf : > 3

對於觸媒規範要求其反應器出口產物之乙炔濃度需小於 2 ppm mol 。

3. C3 氫化觸媒介紹

C3 氫化觸媒主要是將丙烯油料中的甲基乙炔(Methyl acetylene)和丙二烯(Propadiene)選擇性的加氫處理。

C3 化學反應如下：



Süd-Chemie 發展的 PD/MA 液相觸媒最早是 G-68H，然後進展至 G-68I，再發展出 OleMax350，現最新為 OleMax353(二代觸媒)。Süd-Chemie 公司從 OleMax350 開始即從 Pd 在載體 Al₂O₃ 表面的大小及分佈下很大的功夫研究，務使二者達最佳化，因為影響觸媒性能的因素有下列五項：(1)Pd 分散性(顆粒大小)、(2)Pd 分佈、(3)載體(如 Al₂O₃)的性質、(4)Pd 含量、(5)促進劑 Promoter(如修飾金屬 Ag)。下表是 G-68H、G-68I、OleMax350 觸媒性質比較

觸媒名稱	G-68H	G-68I	OleMax350
Pd(wt%)	0.2	0.2	0.3
粗體密度(Bulk Density)	1.0	1.0	0.48
Pd(g/L)	2.00	2.00	1.44
Ag 促進劑	-	0.1	不用加

形狀	Ext.(壓製成型)	Ext.	Ext.
大小(mm)	2.5	2.5	1.5
BET 表面積	Low	Low	High
Pd 分散性	Medium	Medium	Low 密度

Süd-Chemie 最新觸媒為 OleMax353 (三輕目前 L105 觸媒為 OleMax350)，下表是 OleMax353 與 OleMax350 的比較

觸媒名稱	OleMax350	OleMax353
Pd(wt%)	0.3	0.22
粗體密度(Bulk Density)	0.48	0.55
選擇性(Conversion50%時)	75%	85%
C6 產生量	240 ppm	180 ppm

由上表可看出二代觸媒 OleMax353 比 OleMax350 的 Pd 用量較低但選擇性提高，綠油(C6)也較少。

新三輕 C3 氫化反應流程如下：

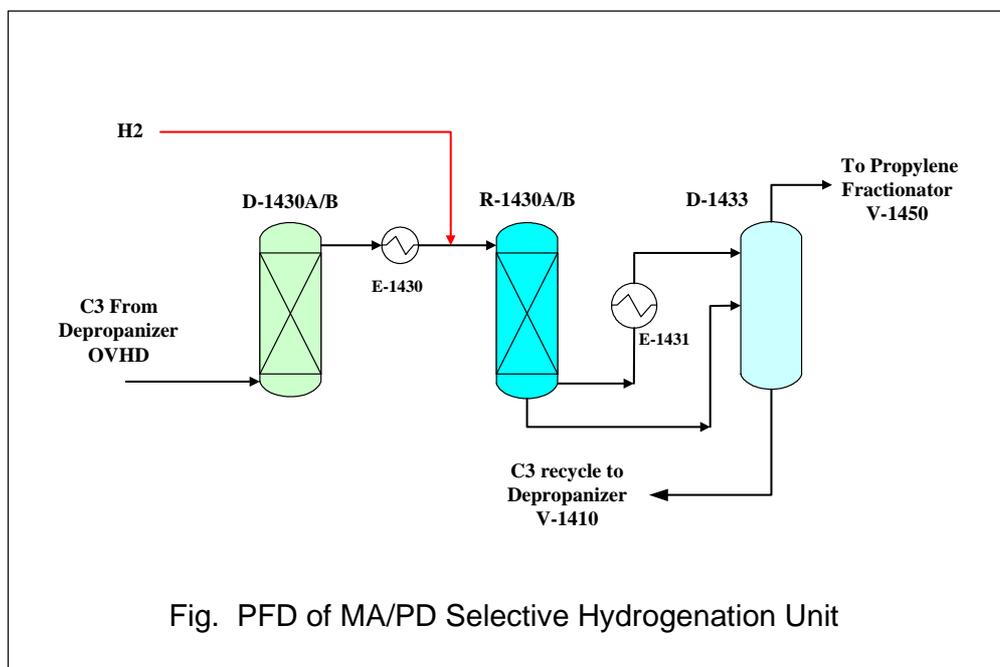


Fig. PFD of MA/PD Selective Hydrogenation Unit

新三輕 C3 氫化反應器的操作條件如下：

Design Data of R-1430A/B (for reference only)			
Compositions (wt %)		Reactor inlet with H ₂	Reactor outlet
1	HYDROGEN	0.164 ~ 0.162	0.016 ~ 0.016
2	METHANE	0.085 ~ 0.094	0.085 ~ 0.094
3	ETHANE	0.002 ~ 0.002	0.002 ~ 0.002
4	PROPADIENE/METHYLACT	1.978 ~ 1.958	0.024 ~ 0.050
5	PROPYLENE	94.011 ~ 92.894	95.037 ~ 93.883
6	PROPANE	3.721 ~ 4.888	4.796 ~ 5.952
7	BUTADIENE/C4ACETYLEN	0.012 ~ 0.001	0.000 ~ 0.000
8	BUTYLENES	0.027 ~ 0.002	0.040 ~ 0.003
Flow rate & conditions			
	Mass Flow, Kg/hr	108,982 ~ 124,643	108,982 ~ 124,643
	Molar Flow, Kg-mol/hr	2,675.61 ~ 3,058.21	
	Molecular Weight, Kg/Kgmol	40.73 ~ 40.76	
	Temperature, °C	36.8 ~ 36.6	
	Pressure, Kg/cm ² g	25.89 ~ 25.89	

新三輕未來所採用的 C3 氫化反應觸媒物性規範如下：

物理性質：

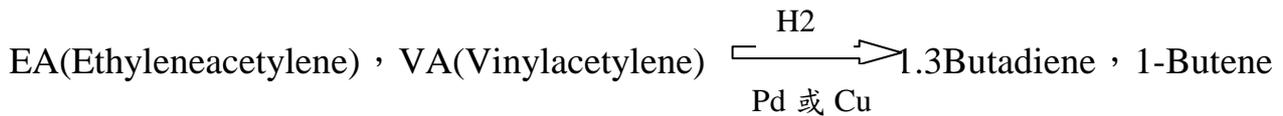
1. 鈀金屬, wt % : $0.20 \leq \text{鈀} < 0.32$
2. 形狀及大小 : 球狀(直徑 2~5 mm),
(符合右列形狀及 或, 柱狀(直徑 2~4 mm, 高 3~6 mm)
尺寸至少 90%) 或, 擠出長條狀(直徑 1.5~3.5 mm, 長 3~8 mm)
3. 裝填密度, Kg/L : < 0.90
4. 表面積 m²/g : ≥ 60
5. 破裂強度, Kgf : ≥ 3 (30 顆粒平均值)

對於觸媒規範要求其反應器出口產物之甲基乙炔及丙炔總濃度需小於 500 ppm mol。

4. C4 氫化觸媒介紹

EA/VA 氫化觸媒介紹

EA(乙基乙炔)/VA(乙烯乙炔)一般於含於 CrudeC4 中，EA/VA 氫化觸媒一般是以 Cu 或 Pd 為 base 的觸媒，主要是將 EA/VA 氫化成 1,3 丁二烯其反應是如下所示



以 Pd 為 base 的觸媒有操作週期長但選擇性低的缺點；而以 Cu 為 base 的觸媒有選擇性高但操作週期短的缺點。本次 Süd-Chemie 介紹此種氫化觸媒編號為 G-68 及 G-68I 此兩種觸媒均以 Pd 金屬為 base 並加以改良，使其達到高選擇性(低的 1.3 丁二烯 lost)及高穩定度的特性。

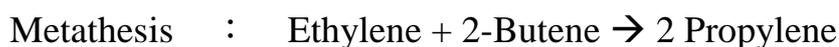
5. 丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU1 和 SHU2) 介紹

新三輕與中油以往輕裂工場不同之一在於新三輕增加了 OCT(Olefin Conversion Technology)製程，OCT 製程為 Lummas 獨有的製程，此製程乃利用正丁烯與乙烯產生高價值丙烯，對輕裂工場而言，丙烯/乙烯(P/E 比)可由 0.5 提昇最高至 1.1。目前建造完成且商業運轉的 OCT 製程計 10 座，建廠或設計中 15 座，台塑麥寮產能為 250KTA，中油新三輕設計產能為 63KTA。

新三輕 OCT 製程包括：

- C4s 選擇性氫化系統(SHU Selective Hydrogenation Unit)
- 催化蒸餾系統(CD DeIB Catalytic Distillation Deisobutanizer)
- 烯烴轉換系統(OCU Olefin Conversion Technology unit)

OCT 的主要反應有



丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU)除了降低 C4 進料中丁二烯的含量外，並將 2-Butene/1-Butene(B2/B1)從原來 0.6~1.0 提高至 3~9 之間，2-Butene/1-Butene 愈高對 OCT 製程操作愈有利，而 SHU1 製程僅用於丁二烯萃取製程不操作時。

新三輕丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU1)流程如下：

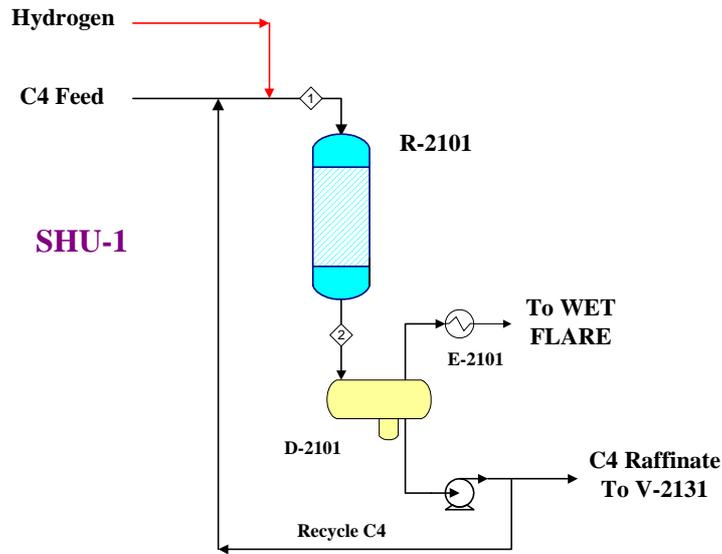


Fig. Flow Diagram of Butadiene Selective Hydrogenation Unit

新三輕丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU1)的操作條件如下：

Design Data of R-2101 (for reference only)			
Compositions (wt %)		Inlet with H2	Outlet
		Stream 1	Stream 2
1	Hydrogen	0.151~0.145	0.016~0.014
2	Methane	0.687~0.551	0.687~0.551
3	MAPD	0.004~0.006	0.000~0.000
4	Propylene	0.080~0.090	0.080~0.090
5	Propane	0.000~0.002	0.000~0.003
6	i-Butane	1.031~1.042	1.031~1.042
7	i-Butene	19.424~19.458	19.424~19.458
8	1-Butene	33.540~33.582	34.940~34.982
9	Butadiene	3.942~3.907	0.496~0.456
10	t-2-Butene	8.449~8.473	8.800~8.827
11	c-2-Butene	27.002~27.045	28.686~28.726
12	n-Butane	5.319~5.327	5.469~5.479
13	Pentanes	0.371~0.372	0.371~0.372
Flow rate & conditions			
	Mass Flow, Kg/hr	450,640~452,640	450,640~452,640
	Molar Flow, Kg-mol/hr	8,503~8,464	8,202~8,202
	Molecular Weight, Kg/Kgmol	53.12~53.36	54.87~55.07
	Temperature, °C	50.30	78.69
	Pressure, Kg/cm ² g	19.36	18.55

新三輕丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU2)流程如下：

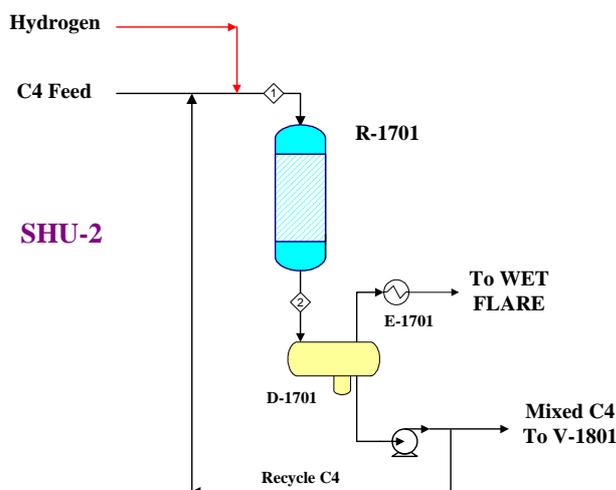
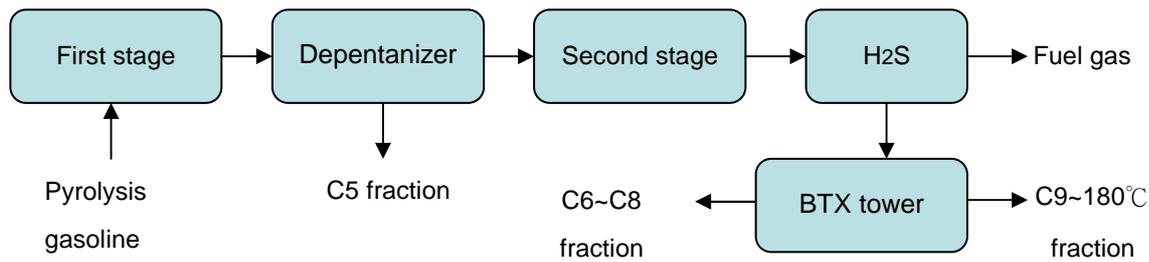


Fig. Flow Diagram of C4's Selective Hydrogenation Unit

新三輕丁二烯選擇性氫化觸媒(SHU2)的操作條件如下：

Design Data of R-1701 (for reference only)			
Compositions (wt %)		Inlet with H2	Outlet
Design Case		Stream 1	Stream 2
1	Hydrogen	0.024~0.020	0.001~0.001
2	Methane	0.022~0.021	0.022~0.021
3	MAPD	0.117~0.123	0.117~0.123
4	Propylene	0.000~0.001	0.000~0.001
5	Propane	0.000~0.003	0.000~0.003
6	i-Butane	2.402~1.588	2.402~1.588
7	i-Butene	41.145~45.462	41.145~45.462
8	1-Butene	19.061~18.507	11.797~11.726
9	Butadiene	0.083~0.090	0.005~0.006
10	t-2-Butene	18.359~18.616	23.629~23.501
11	c-2-Butene	10.323~10.351	11.816~11.752
12	n-Butane	8.241~4.940	8.843~5.540
13	Pentenes	0.223~0.278	0.223~0.278
Flow rate & conditions			
	Mass Flow, Kg/hr	37,673~5,789	37,673~5,789
	Molar Flow, Kg-mol/hr	674~104	669~103
	Molecular Weight, Kg/Kgmol	55.93~55.70	56.28~56.21
	Temperature, °C	50.3	61.5
	Pressure, Kg/cm ² g	19.36	6.72

6. 裂解汽油氫化觸媒介紹



裂解汽油加氫處理單元的主要目的是將油料中具有高活性的雙烯類透過加氫的手段使其飽和並提高油料的穩定性。由於雙烯類的反應活性很高且進料中約占 18%，若一次就將其完全氫化會造成大量的放熱造成反應器內的溫度很難控制。因此在製程設計上分成二個階段來完成氫化。新三輕的裂解汽油輕化流程如上圖所示，裂解汽油先經過第一階段氫化(一級氫化)後利用 depentanizer 取出 C5 的餾份可做為有用石化原料，餾份較重 C6+ 的油料則進入第二階段氫化反應(二級氫化)後再送入芳香煙工場進行後續的分離處理。

新三輕的一級氫化操作條件如下表：

Reactor temperature, °C	Inlet	Outlet
Start of Run (S.O.R.)	58	94.8
End of Run (E.O.R.)	163.7	190
Reactor pressure, kgG/cm ²		30
LHSV, hr ⁻¹		3.35
Max. feedstock flow rate, kg/hr		70,488
Max. top diluent oil flow rate, kg/hr		281,95
		1
Max. makeup hydrogen flow rate, kg/hr		923
Purity of normal operation, mol %		94.95

觸媒的要求規範為：Alumina-supported palladium catalyst

1. Pd content: 0.3 dry wt% min.
2. Size & Shape: 2-4 mm in sphere, or equivalent.
3. Bulk density: 0.63 g/cc min.
4. BET surface area: 85 m²/g min.
5. Thermal weight loss: 5.0% max. (in stagnant air at 540 °C for 1 hr)

處理後的裂解汽油進入 depentanizer 化驗以下兩項指標做為是否符合性能規範：

Styrene, wt% max. 0.5

C₄ and lighter, wt% max. 2

Süd-Chemie 公司所生產的裂解汽油一級氫化觸媒為 OleMax600 系列氫化觸媒內含的金屬是 Pd，含量 0.3 ± 0.040 wt% (dry base)，LOI @ 540 °C max. 5.0%，Bulk density 068 ± 0.05 g/cc，Surface Area 105 ± 15 m²/g。以上皆可滿足新三輕一級氫化工場規範。原先 Süd-Chemie 要求更改鋁墊球的裝填排列方式與裝填高度，討論時我們表達反應器裝填設計為原廠 Lummas 所設計非煉研所或中油公司單方面能更動，對方也接受我們的看法，不再堅持要求。

新三輕二級氫化觸媒的物理性質規範如下：

- | | |
|----------|-----------------------------------|
| 1. 觸媒 | 預硫化觸媒 |
| 2. 破碎強度 | ≥ 2.5 lb/mm (ASTM D4179-88a) |
| 3. 投標商提供 | 金屬組成含量、大小、形狀、表面積和裝填密度 |

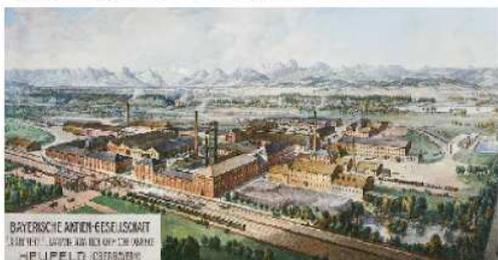
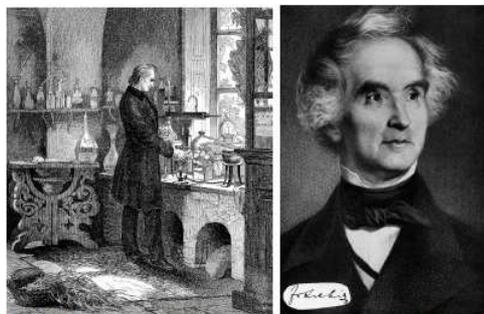
另外在性能規範上保證觸媒壽命至少 3 年，操作週期至少 1 年。由於 Süd-Chemie 公司本身不提供預硫化觸媒，若此批觸媒定為預硫化觸媒則 Süd-Chemie 公司必須將其生產出來的 Co-Mo 和 Ni-Mo 觸媒送至其他公司進行預硫化，如此會增加觸媒的費用。經與林園廠技術組討論後不堅持使用預硫化的觸媒，改以一般未硫化處理的觸媒即可。

Süd-Chemie 公司所生產的裂解汽油二級氫化觸媒為 OleMax800 系列包含兩個牌號觸媒：OleMax806 和 OleMax807，其中 OleMax806 觸媒內含的金屬是 Mo 和 Co，其 MoO 的含量 20 ± 1.0 wt%，CoO 的含量 5.0 ± 1.0 wt%，LOI @ 540 °C max. 5.0%，Average Crush Strength min. 36 N，Bulk density 060 ± 0.08 g/cc。另一款 OleMax807 觸媒內含的金屬是 Ni 和 Mo，其 MoO 的含量 17.5 ± 1.0 wt%，NiO 的含量 3.8 ± 0.5 wt%，LOI @ 540 °C max. 5.0%，Average Crush Strength min. 36 N，Bulk density 060 ± 0.08 g/cc。

本公司現有的三、四、五輕的汽油氫化反應器為了應付反應時高放熱的情況，其反應器設計都包含冷卻(quench)裝置，然而新三輕的氫化製程原廠設計的反应器則無。針對這個情形，參與討論的 Süd-Chemie 技術人員認為 Lumma 是透過製程與觸媒技術來控制氫化過程高放熱的問題。

肆、Süd-Chemie 公司參訪介紹

Süd-Chemie Group 公司生產的觸媒在全球氫化觸媒中佔有相當高比例，本公司未來興建的新三輕工場在乙炔氫化單元的觸媒將採用該公司生產的觸媒。Süd-Chemie 公司創立於 1857 年，至今已有 150 年的歷史，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(原為 1962 年由日本 Nissan Chemical Industries 公司與美國 Chemetron Corporation 合組之 Nissan Chemetron Catalyst CO.LTD.)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。

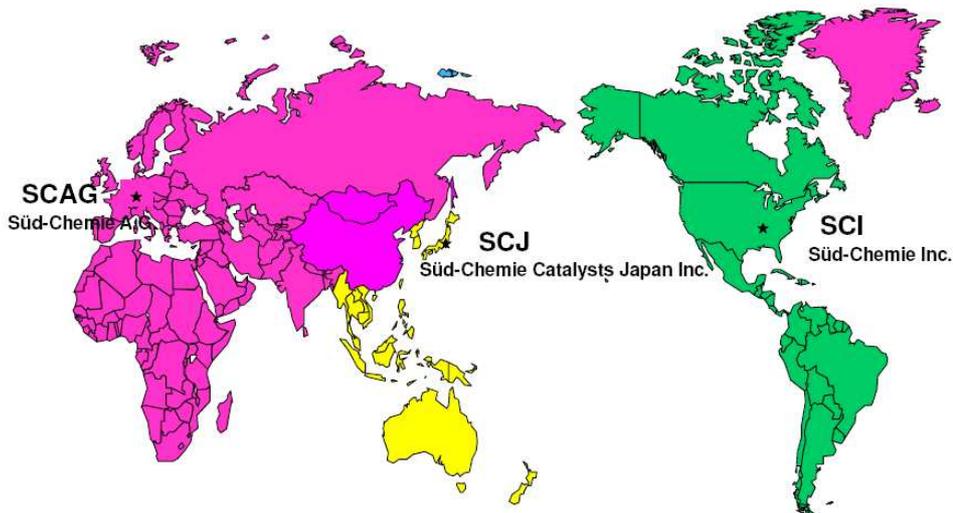


Founded in 1857, producing fertilizer and inorganic chemicals.



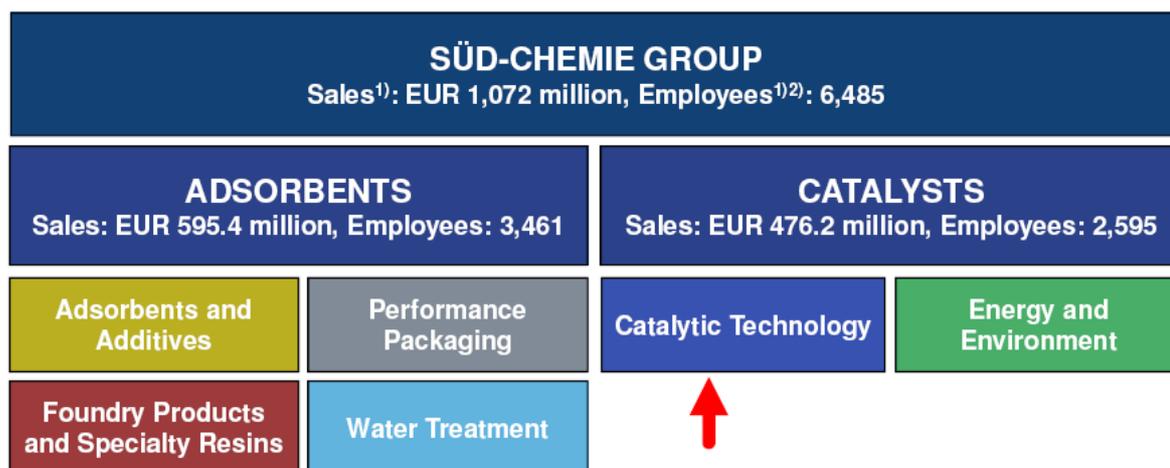
Headquartered in Munich. Two plants and a laboratory locate close to Munich.

Süd-Chemie Group 依照業務地區，設立三家子公司，分別為 Süd-Chemie A.G. (SCAG)、Süd-Chemie Catalysts Japan Inc.(SCJ) 及 Süd-Chemie Inc.(SCI)，負責歐洲地區、亞洲地區及美洲地區的業務。



Süd-Chemie 依產品種類分為兩大事業體，Absorbent(吸附劑)和 Catalyst(觸媒)，Absorbent 下包括 Adsorbents and Additives、Foundry Products and Specialty Resins、Performance Packaging 和 Water Treatment，Catalyst(觸媒) 下包括 Catalytic Technology(含 Chemicals、Petrochemicals、Refinery 及 Olefin Polymerization) 和 Energy and Environment(含 Air Purification、Fuel-Cell Technology 及 Battery Materials)

Group Structure 2010



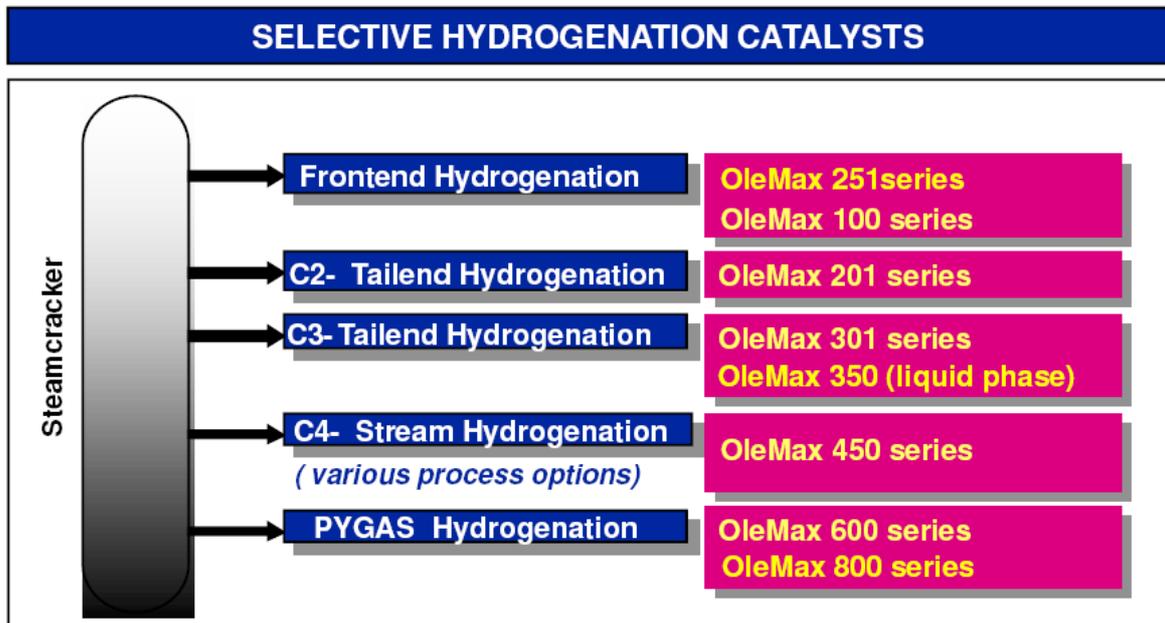
Divisions: Adsorbents



Divisions: Catalysts

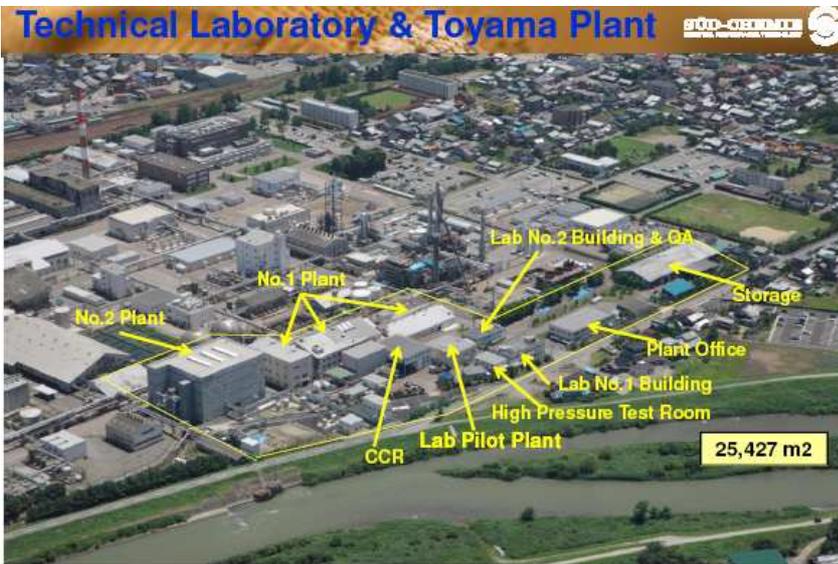


Süd-Chemie 公司生產有關輕裂製程中所使用的觸媒及編號如下圖所示：



富山觸媒工廠參訪介紹

Süd-Chemie Catalysts Japan Inc.公司觸媒工場位於富山，距離東京約 600 KM。該觸媒工場除了進行 Süd-Chemie 公司所指定的觸媒款式的生產之外，也從事研發及技術支援的工作，許多的研究人員和設備也集中於此。富山工場的實驗室在技術方面的任務與工作有：(1)新的觸媒產品研究與開發，包括新製程新觸媒的研發，高性能觸媒取代現有觸媒之研發與客戶共同開發新觸媒；(2)改善現有觸媒產品，如活性與選擇性的改良或物理性質的改進；(3)技術服務如支援工場模擬，工場卸下之觸媒的物化性分析與性能測試；(4)生產支援如生產成本降低與生產製程的最適化；(5)品管工作，如觸媒性能測試確保生產的觸媒品質無虞。



Süd-Chemie 富山觸媒工場內其觸媒試驗工場設備如下：

Pilot Plant



Precipitation tanks



Coating room for honeycomb catalyst



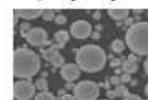
Tablet Machine



Extruder

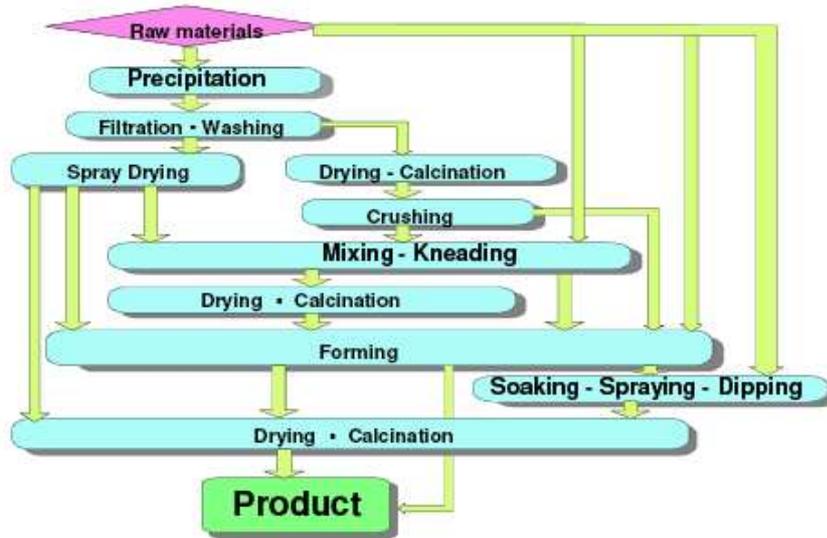


Spray Dryer



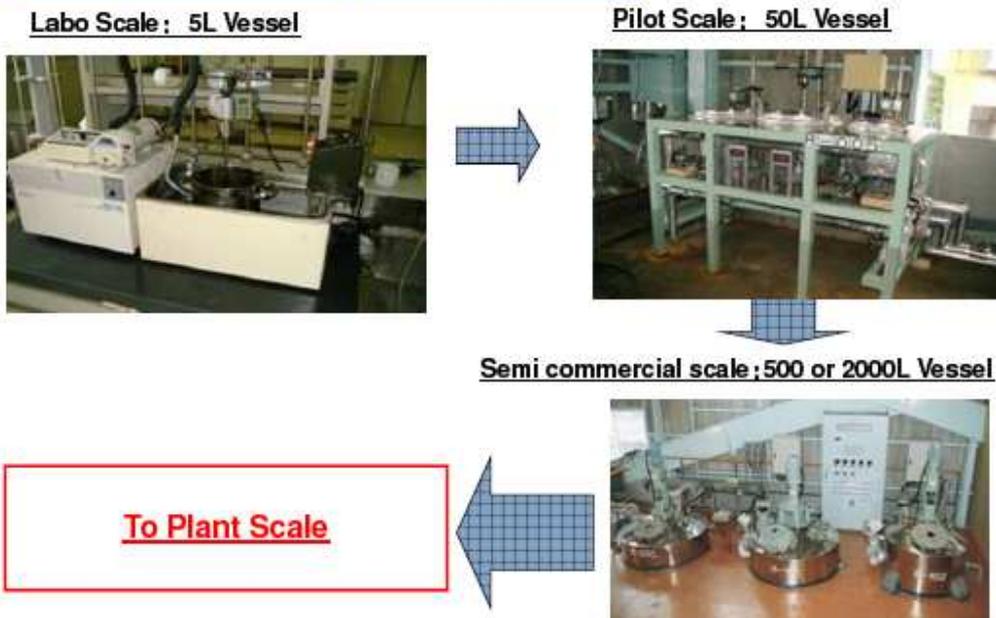
Süd-Chemie 對於客製化的觸媒開發模式提供兩個方案可供選擇：第一個方案是由觸媒使用客戶提出新的觸媒應用之需求，在 Süd-Chemie 日本公司與客戶共同開發所需的新觸媒。第二個方案則是客戶已經完成實驗室的觸媒測試並獲致優良的性能結果，憑藉 Süd-Chemie 公司豐富的觸媒研究與生產經驗協助客戶進行從 Lab 到工場 plant 的觸媒生產放大工作。觸媒製備流程以下圖表示

Catalyst Preparation Method



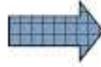
對於煉研所希望委託生產之小型試驗工場所需觸媒，Süd-Chemie Catalysts Japan Inc. 公司表示也表示興趣，其規劃生產流程如下：

Scale up Technology: Precipitation



Scale up Technology: Kneading

Labo Scale: 1L



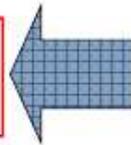
Pilot Scale: 10L



Semi commercial scale: 80L



To Plant Scale



未來雙方可先簽訂保密協定後再洽談後續的相關工作。

伍、心得與建議事項

此次的觸媒廠商討論與參觀行程要感謝公司及上級長官的支持，才能有此機會參訪新三輕觸媒廠商 Süd-Chemie Catalysts Japan Inc.公司並能面對面技術研討觸媒性能相關問題，且有機會親自到觸媒生產工場參觀各項的製造設備。特別是參訪觸媒生產工場後才知道原來任何一種商業化觸媒如同化學品的生產流程開發一樣，也是必須經過一系列的實驗室測試、試驗工場實驗，示範級工場測試後才能到達最後的商業化生產。而在製程放大(scale up)的過程中所生產的觸媒，其可能會偏離原先預期的性能，因此必須去調整生產過程的某些操作參數。此情形如同製程放大過程中，每一個階段會遭遇不同的製程問題，只有將這些問題一一克服才能進入下一階段，也才有機會獲得最後商業化製程。

觸媒的研究發展是漫長而艱辛，但卻是製程核心技術，不論是開發新製程或進行製程評估，均需要對觸媒原理及最新技術發展有所瞭解。多年前中油尚有自行開發觸媒的計劃，隨著人員異動而中止，原先國內主要進行觸媒開發研究的中計社觸媒中心也已解散，使得目前佔觸媒用量前三名之中油必須完全仰賴國外廠商的提供，反觀中國大陸中石化公司幾十年來持續不斷進行觸媒開發，目前不僅可供自己工廠使用，還可銷售獲利。而中油的觸媒採購則受制於國外廠家，如遇供應廠家有限，價格易操縱於賣方，如果中油本身具備生產觸媒能力，或許短期內不易與國際大廠競爭，但在議價及性能評

估上會更具優勢。此外，在此次參訪中發現，儘管過去兩年爆發金融危機，但 Süd-Chemi 公司仍持續加強研發設備及人力的投資，以提昇競爭力。見賢思齊，希望下列幾項建議能提昇公司觸媒研究發展能力及空間：

1. 增加觸媒測試設備投資及人力。
2. 建立自有觸媒開發技術，規劃小型觸媒生產及專責測試設備，提昇觸媒測試及評估人力。
3. 多與觸媒、製程廠家及國內外具觸媒開發能力的學術單位交流，舉辦研討會或進行共同開發之合作計劃。
4. 成立專責單位，統一觸媒測試流程、規範格式及性能試驗。

觸媒在煉油石化的生產中扮演一個相當重要的角色，而中油公司過去無論在公司內部如煉研所或是委託公司以外的研究機構如大專院校進行過許多的觸媒研究案，雖然後續可能因生產規模等經濟效益的因素沒有邁向商業化的階段，但突顯出觸媒的重要性。而這次有幸能參訪 Süd-Chemi 公司位於日本富山的觸媒生產工場實屬一個千載難逢的好機會，對觸媒更加的瞭解與認識。建議公司可多增加與中油公司業務相關公司的參訪與研討的機會，可提升員工對與公司相關產業的認知，進而對自己的工作業務有更大的助益。期望這次的行程能協助未來新三輕試爐及各項設備性能測試順利完成。