

出國報告(出國類別:開 會)

參加科萊恩(CLARIANT)公司 Defining the Future 8 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: 中國大陸

出國期間: 107 年 04 月 09 日至 107 年 04 月 13 日

報告日期: 107 年 04 月 23 日

摘要

本次出國期間自 107 年 4 月 9 日開始至 107 年 4 月 13 日止共計 5 天，參加 2018 年科萊恩 (CLARIANT) 化學公司於中國大陸杭州舉辦之” Defining the Future 8” 研討會。

此次科萊恩公司所舉辦之 Defining the future 8 研討會主要探討石化製程開發、觸媒應用及市場趨勢，內容包含石化相關製程新觸媒之研發、石化工業原料煉產的應用新趨勢及石化產品及衍生物生產相關製程技術等。

此研討會主要涵蓋內容包括：

- 專產烯烴生產
- 煤化工
- 應對合成氣運營領域面臨的眾多挑戰
- 環境解決方案與控制
- 石化產品生產領域的最新進展
- 催化氧化與催化加氫的創新成果

科萊恩公司為本公司輕裂工場相關製程觸媒之供應廠商，目前四輕甲烷化、MAPD 選擇性氫化及新三輕乙炔選擇性氫化、裂解汽油選擇性氫化等反應器使用該公司產品。此次研討會除了解科萊恩公司與各製程公司之研發進展及相關製程技術外，亦可了解該公司新型觸媒之開發時程及特性，並藉由吸收製程技術的新知及觸媒發展之趨勢，作為改善現場操作及觸媒規範擬定之參考。

除了瞭解石化製程最新觸媒發展及製程研發現況外，還有機會與各公司操作人員互相交換現場實務經驗，例如台塑化公司之烯烴一、二、三廠均派員參加，台塑化公司有與中油公司相同輕裂製程及乙炔氫化反應器，因此能就此原有觸媒操作情形及新觸媒評估考量交換意見，並針對輕裂工場所遭遇的難題及解決策略進行討論。此外與韓國 KPI 公司操作主管舉行小型會議討論有關該工場使用新型觸媒之經驗，該公司亦歡迎中油公司人員前往 KPI 工場參觀討論。因此參加此國際研討會亦可如同拜訪多家石化廠商，也能趁此交換經驗心得並建立連絡管道。對本人而言，不論是了解觸媒發展及製程研發新知或是實務經驗方面均獲益良多，建議公司未來能鼓勵並支持研究同仁多多參與各項國際技術研討會。

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、 主辦單位科萊恩(Clariant)公司簡介.....	4
二、 議程介紹	5
三、 研討心得摘要	9
肆、 心得與建議事項	28

壹、出國目的說明

近年來石化產業除了屢在環保議題上遭遇抗爭外，也因原料來源結構的改變而面臨前所未有的衝擊，尤其是頁岩油氣開發技術的發展，使得石化原料價格、需求及市場等產生重大變化，再加上乙烯市場因中東地區大量使用天然氣作為原料以及近幾年新興國家乙烯裂解廠的建立，更使石化原料市場競爭更為險峻。

在面臨全球乙烯工場原料的轉變，以及石化原料自由市場的競爭之下，石化上游原料廠之存活正面臨考驗，除了須藉由製程改善降低能耗、降低進料成本、增加產品產值、及開發新製程以提升生產競爭力之外，必須考慮利用非輕裂的方法來增產乙烯、丙烯、丁烯及丁二烯等原料，即所謂專製(On-purpose)石化原料增產製程，例如乙烷氧化脫氫、丙烷脫氫、甲醇製烯烴、丁烷或丁烯製丁二烯等方面之研究。

職擔任本公司輕裂工場各反應器操作評估及觸媒採購規範訂定及驗收等現場技術服務工作。科萊恩 Clariant 觸媒公司為本公司輕裂工場相關製程觸媒之供應廠商，目前四輕甲烷化、MAPD 選擇性氫化及新三輕乙炔氫化等反應器使用該公司產品。此行目的在於了解石化製程開發及觸媒的進展，以及該公司新型觸媒之開發時程及特性，期望藉由吸收製程技術的新知及觸媒發展之趨勢，作為改善現場操作及觸媒規範擬定之參考。

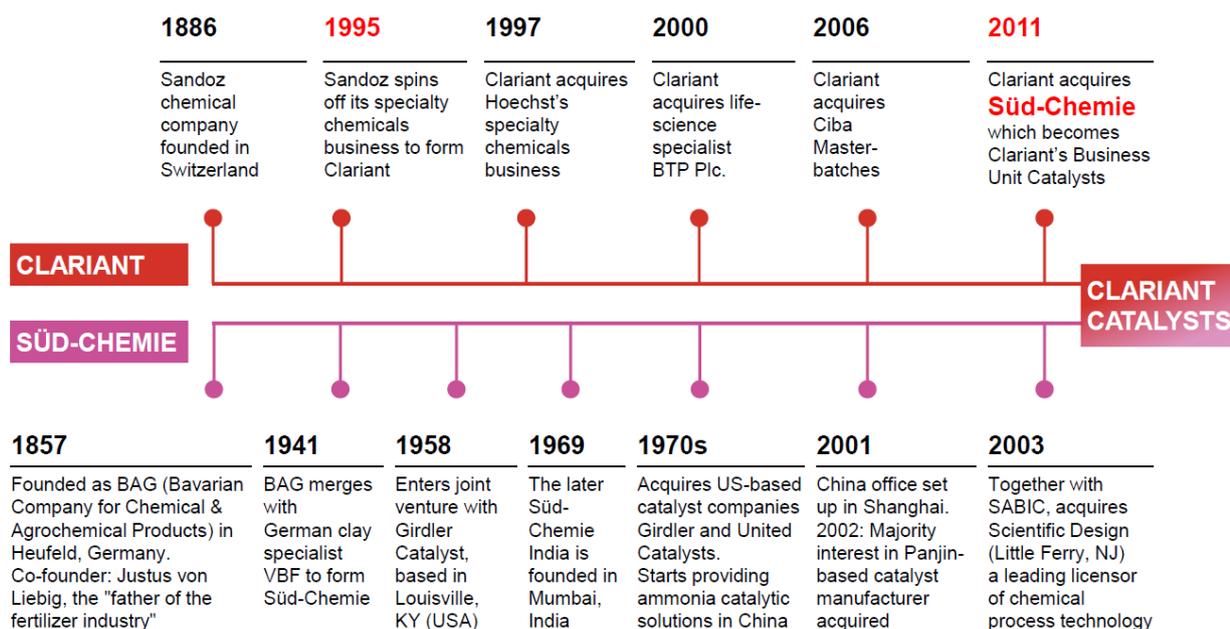
貳、出國行程

預定起迄日期	天數	到達地點	詳細工作內容
107.04.09	1	桃園-杭州	啟程(桃園→杭州)
107.04.10~107.04.12	3	杭州	參加科萊恩 (CLARIANT)公司之 Defining the Future 8 研討會。
107.04.13	1	杭州-桃園	參加科萊恩 (CLARIANT)公司之 Defining the Future 8 研討會 返程(杭州→桃園)

參、過程-研討會內容

一、主辦單位科萊恩(Clariant)公司簡介

科萊恩公司為開發並銷售特用化學品及觸媒之跨國公司，員工約有 18,000 人，分為四事業群(Care chemicals、Catalysis、Natural resources 及 Plastics & coatings)，分布於 53 個國家中。科萊恩公司創立於 1886 年，於 2011 年合併 SUD CHEMIE 公司而成為現今規模。兩家公司發展時程如下圖



本公司與科萊恩公司業務往來主要為觸媒採購方面，特別是輕裂製程相關之氫化觸媒，科萊恩公司的觸媒業務範圍包括化學品、石化產品、煉製/燃料及汙染排放控制等，涵蓋如下

CHEMICALS

- Ammonia
- Methanol
- Sour Gas Shift
- Synthetic natural gas
- GTL/Fischer-Tropsch
- Fuel cell
- Oxidation
- Hydrogenation
- Bio-based feedstock
- Fine Chemicals

PETROCHEMICALS

- **Olefin Production**
- Ethylene derivatives
- Styrene & BTX
- On-purpose Propylene
- Polypropylene

REFINERY / FUELS

- Gasoline Isomerization
- Gasoline from Olefins
- Hydrogen plants
- Diesel from Olefins
- Diesel Dewaxing
- Fuels upgrading
- Fuels from alternative feedstocks

EMISSION CONTROL

- Industrial off-gas treatment
- Exhaust gas treatment for stationary engines
- Zeolite powders for diesel exhaust applications

目前本公司使用科萊恩公司之產品包括甲烷化觸媒、乙炔選擇性氫化觸媒、甲基乙炔/丙二烯氫化觸媒及裂解汽油一、二級氫化觸媒等。

二、議程介紹

科萊恩公司定義未來(Defining the Future)研討會今年是第八次舉辦，上次兩年前於舊金山舉辦。此次於中國杭州舉辦，凸顯對中國市場及經濟發展的重視，在開幕時亦邀請中國石油和化學工業聯合會李壽生會長及石油和中國化學工業規劃院白頤副院長針對中國石化業未來發展規劃及挑戰進行大會演講，針對中國石化園區及化工企業發展規劃，石化、化工及新材料和新能源等領域的產品技術發展動態、市場需求及供求結構變化等方面提出詳細剖析。

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：

- 專產烯烴生產
- 煤化工
- 應對合成氣運營領域面臨的眾多挑戰
- 環境解決方案與控制
- 石化產品生產領域的最新進展
- 催化氧化與催化加氫的創新成果

論文研討共分配在四場演講廳發表，所發表之論文及作者整理如下：

第一日大會主廳發表論文

CONFERENCE WELCOME AND KEYNOTES			
TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
08:30-08:40	Welcome Remarks	Stefan Heuser	Clariant
08:40-09:00	Conference Opening	tba	Clariant
09:00-09:45	Opening Keynote	tba	tba
09:45-10:10	Coffee Break		
10:10-10:20	Introduction of Speakers and Panel Discussion	Yvonne Zhang	Clariant
		Shousheng Li	CPCIF
10:20-12:00	Keynotes & Panel Discussion	Yi Bai	China Chemical Industry
		Paul Pang	IHS Markit

第一日下午所發表論文分為三類，在不同講廳發表

- (1). STYRENE / BTX / AROMATICS
- (2). ENVIRONMENTAL
- (3). FUEL UPGRADING & REFINING

SESSION BLOCK 1 – STYRENE / BTX / AROMATICS

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
13:40-14:20	Pyrolysis Gasoline Value Upgrade Options	Joe Gentry	GTC
14:25-15:05	Advances in Low SHR Styrene Technologies	Robert Trubac	Lummus
15:10-15:50	Medium to Large EBSM Solutions for the Chinese Market	Zhigang Xu	Ruihua
15:50-16:20	Coffee Break		
16:20-17:00	Styrene Catalysts Line Up of Clariant	Kazuhiko Shinyama	Clariant
17:05-17:45	tba	Steven Han	Clariant

SESSION BLOCK 2 – ENVIRONMENTAL

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
13:40-14:20	Emission Control Regulation in China today and in Future: What is the Impact on the Chemical Industry?	Miao Ning	Chinese Academy for Environmental Planning
14:25-15:05	Analysis of Chinese latest Environmental protection standards for petrochemical industry and the application of catalysis oxidation technology in treating VOC	Xiaoping Zhao	SDEEC
15:10-15:50	New Solutions for Industrial Emission Control in China (PTA, PA)	Siyuan Liu	Clariant
15:50-16:20	Coffee Break		
16:20-17:00	Experience with Clariant's new Nitric Acid Abatement Catalyst: How to Operate a Nitric Acid Plant with Improved OPEX and Minimized N ₂ O Emissions	Lihui Sun	Huayangdier
17:05-17:45	Platform Catalyze User Eco System	Rong Xu	Umored Consulting

SESSION BLOCK 3 – FUEL UPGRADING & REFINING

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
13:40-14:20	tba	Hou Shuandi	Sinopec Ripp
14:25-15:05	Dewaxing Solutions	Loic Mace	Axens
15:10-15:50	tba	Koji Yamamoto HyunJoong Kim	Taiyo Oil Clariant

SESSION BLOCK 3 – BIO-BASED TOPICS

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
16:20-17:00	Clariant bringing the best solution for commercial cellulosic ethanol production to China	Markus Rarbach	Clariant
17:05-17:45	Gevo's Catalytic Technology Platform to Renewable Chemicals and Fuels from C ₂ -C ₅ Bio-Based Alcohols at Competitive Economics	Patrick Gruber Jonathan Smith	Gevo Gevo

第二日所發表論文分為四類

(1). ON PURPOSE OLEFINS

(2). AMMONIA

(3). DEVELOPMENTS IN HYDROGENATION & OXIDATION CATALYSTS

(4). ACADEMIC SESSION

SESSION BLOCK 1 – ON PURPOSE OLEFINS

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
09:00-09:40	Oxidative Dehydrogenation of Ethane – Development of an attractive alternative for ethylene production	Martin Schubert Andreas Meiswinkel Andreas Reitzmann	Linde Engineering Linde Engineering Clariant
09:45-10:25	The next Generation of Polypropylene Catalysts	tba C.P. Cheng	tba Clariant
10:25-10:55	Coffee Break		
10:55-11:35	Small-Size Methanol-to-Propylene (MTP) Solutions	Thomas Wurzel	Air Liquide
11:40-12:20	The new Benchmark for PDH Success	Robert Trubac Chul-Jin Kim	Lummus SK Advanced
12:25-13:10	Value Creation from Innovation: Heat Generating Material Applications in Dehydrogenation	Cai Zeng	Clariant

SESSION BLOCK 2 – AMMONIA

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
09:00-09:40	Commissioning of a World-Scale Ammonia Plant with Clariant Catalysts	Venkat Pattabathula	Dyno Nobel
09:45-10:25	New Front-End plant Start-Up: Trouble-Shooting Experiences	Zhu Jian Li	Petrochina Ningxia
10:25-10:55	Coffee Break		
10:55-11:35	Clariant's Presence in the China Ammonia Market	Robert Marx	Clariant
11:40-12:20	KBR Ammonia Syngas Technology	Annie Jing	KBR
12:25-13:10	The Synthesis Loop Design for Large-Size Ammonia Plants	Ermanno Filippi	Casale

SESSION BLOCK 3 – DEVELOPMENTS IN HYDROGENATION & OXIDATION CATALYSTS

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
09:00-09:40	HPPO	tba	tba
09:45-10:25	New Catalysts Addressing China-Specific Feedstocks	Jacky Chen	Clariant
10:25-10:55	Coffee Break		
10:55-11:35	Efficient Conversion of Maleic Anhydride plants from Benzene to n-Butane Feedstock and the Resulting Economics	Ashok Padia Eric Pudimott	Scientific Design Scientific Design
11:40-12:20	Formaldehyde Technology Status and Prospect in China	Xiaoli Liu	Xiyuan Engineering
12:25-13:10	Custom Catalyst – an Innovative Concept to Generate Value	Xaver Karsunke	Clariant

SESSION BLOCK 4 – ACADEMIC SESSION

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
09:00-09:40	Latest Research on Methanol-to-Olefins (MTO)	Liu Zhongmin	DICP
09:45-10:25	Clariant Catalyst Innovation for China	Jason Zhao	Clariant
10:25-10:55	Coffee Break		
10:55-11:35	MEG	Ma Xingbin	Tianjin University
11:40-12:20	Syngas to Lower Olefins	Ye Wang	Xiamen University
12:25-13:10	Disruptive Technologies in Catalysis	Marvin Estenfelder	Clariant

第三日所發表論文分為三類

- (1). METHANOL
- (2). BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES
- (3). OLEFIN DERIVATIVES

SESSION BLOCK 1 – METHANOL

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
08:30-09:00	First MegaMax 800 in China	Yao Qiang	Shenhua Ningmei
09:05-09:35	New Technology to Improve Methanol Output	Martin Gorny	Air Liquide
09:40-10:10	German Technology, China Production	Kevin Chan	Clariant
10:10-10:55	Coffee Break		
10:55-11:25	VESTA: New SNG Technology	Wanfu Gong	Wison
11:30-12:00	Novel Syngas Clean-up, Conditioning and Converting Technologies	Raghubir Gupta	Susteon
12:05-12:35	Waste to Methanol	Timothy Cesarek	Enerkem
12:45-13:00	Closing Remarks	Stefan Heuser	Clariant

SESSION BLOCK 2 – BREAKTHROUGH TECHNOLOGIES

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
08:30-09:00	Efficient Hydrogen Logistic Concepts using LOHC Technology for Hydrogen Release Stations in China	Caspar Paetz	Hydrogenious Technologies
09:05-09:35	Disrupting the Energy Value Chain – Distributed Scale Olefins	Robert Trout Erik Scher	Siluria Siluria
09:40-10:10	Boosting the Limits of Mature Processes by Applied Science: Increase Efficiency and Economics in Syngas-to-Chemicals	Andreas Ochs	Air Liquide

SESSION BLOCK 2 - TECHNOLOGY AND ENGINEERING SERVICES

10:55-11:25	High-Throughput Technologies	Tony Volpe	Clariant
11:30-12:00	Proper Loading Techniques for Optimum Plant Operating Conditions	Willi Brandstaedter	Clariant
12:05-12:35	Case Study: Maximizing Plant Performance through Clariant's Technical Support	Henry Huang	Clariant
12:45-13:00	Closing Remarks	Stefan Heuser	Clariant

SESSION BLOCK 3 – OLEFIN DERIVATIVES

TIME	TITLE	SPEAKER	COMPANY
08:30-09:00	Superior Performance in C2 Tail End with OleMax 207 Catalyst	Felicitas Cokoja	Clariant
09:05-09:35	TechnipFMC Metathesis Technology combined with Clariant Catalyst	Veronique Reich	TechnipFMC
09:40-10:10	Improved Value Proposition for Pyrolysis Gasoline 1 st Stage via OleMax ® 602 / 603	Tomohiro Maeda	Clariant
10:55-11:25	Value Creation via FCC off gas recovery	Weijun Gu Michael Chen	Sinopec Zhenhai Clariant
11:30-12:00	Breaking Barriers in C2 Front End Catalyst	Denise Cooper	Clariant
12:05-12:35	Advances in Ethylene Oxide Catalyst Performance	Ashok Padia Mike Bruscinio	Scientific Design Scientific Design
12:45-13:00	Closing Remarks	Stefan Heuser	Clariant

二、研討心得摘要

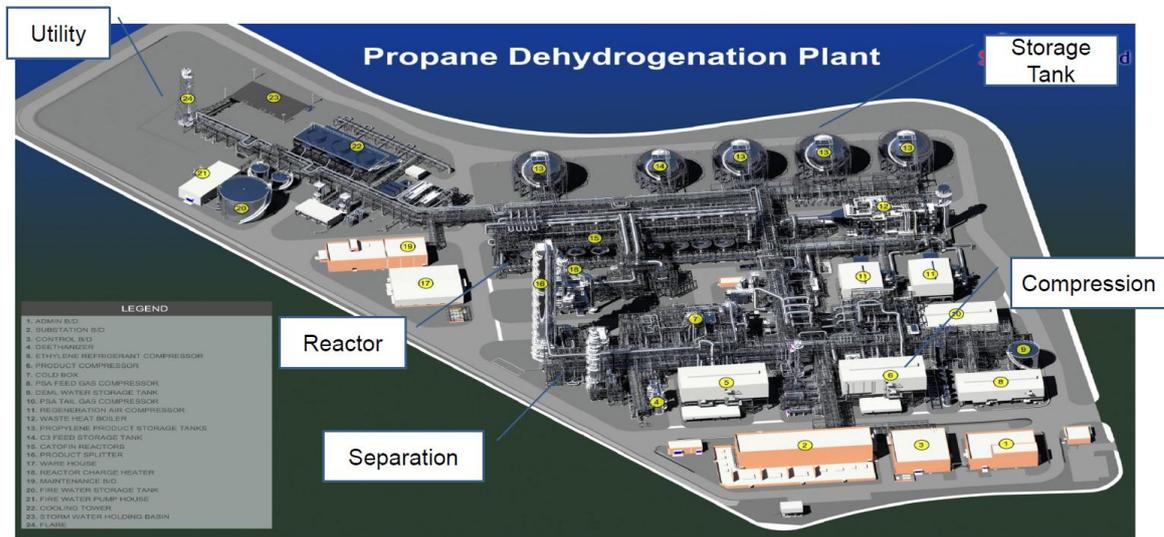
此次研討會內容中與職本身較為相關的部分為烯烴生產製程及輕裂製程相關氫化觸媒之開發，就其中彙整個人覺得較重要及衝擊性較高之部分如下

(一) The New Benchmark for PDH Success

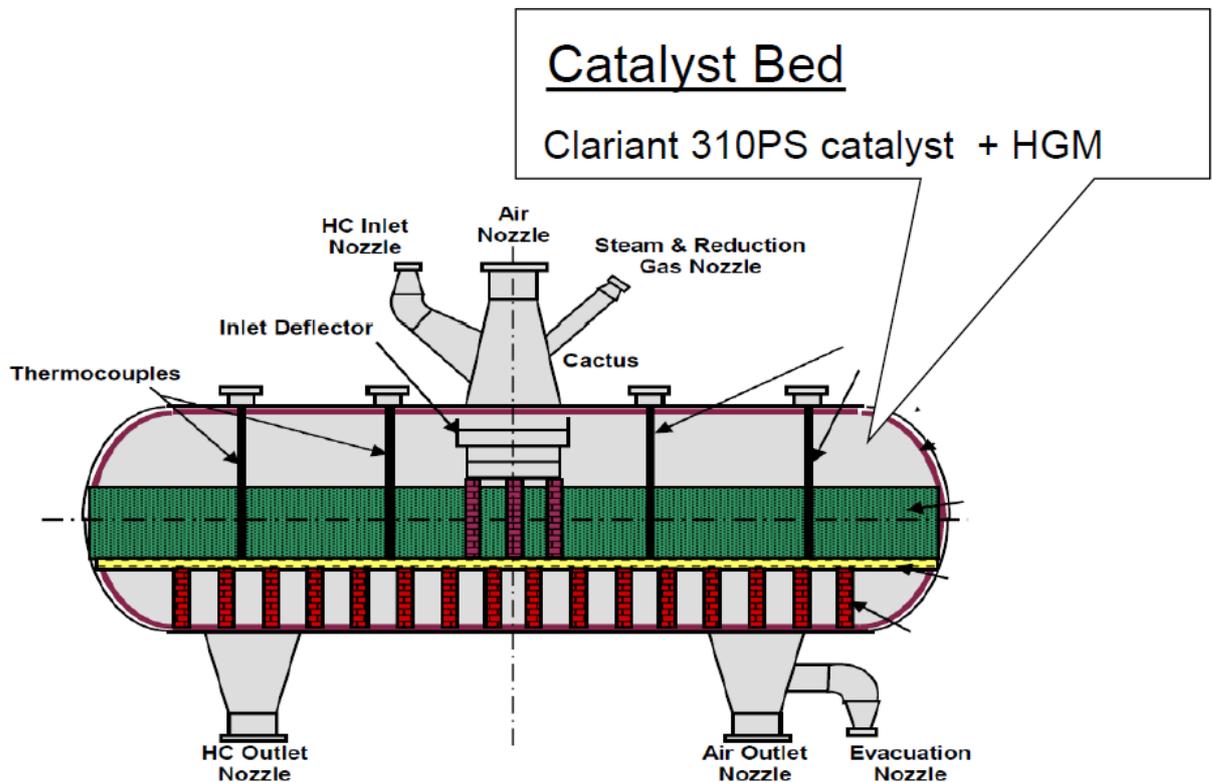
此篇簡報主要探討 CB&I 公司所開發的丙烷脫氫製丙烯(PDH)製程，也就是 CATOFIN 製程，由於丙烯是重要石化上游原料，可用以生產聚丙烯、丙烯醛、丙烯酸、甘油、異丙醇、聚丙烯腈、丁辛醇等化工產品。近年來，隨著新興市場經濟的發展，丙烯下游產品的供應需求增加，使得丙烯的需求量也隨之增加，因此傳統的

蒸氣裂解製程已無法滿足日益增長的丙烯需求，尋求新的丙烯生產技術已成為石化業的主要發展趨勢。丙烷脫氫制丙烯便成為增加丙烯來源的重要途徑之一。

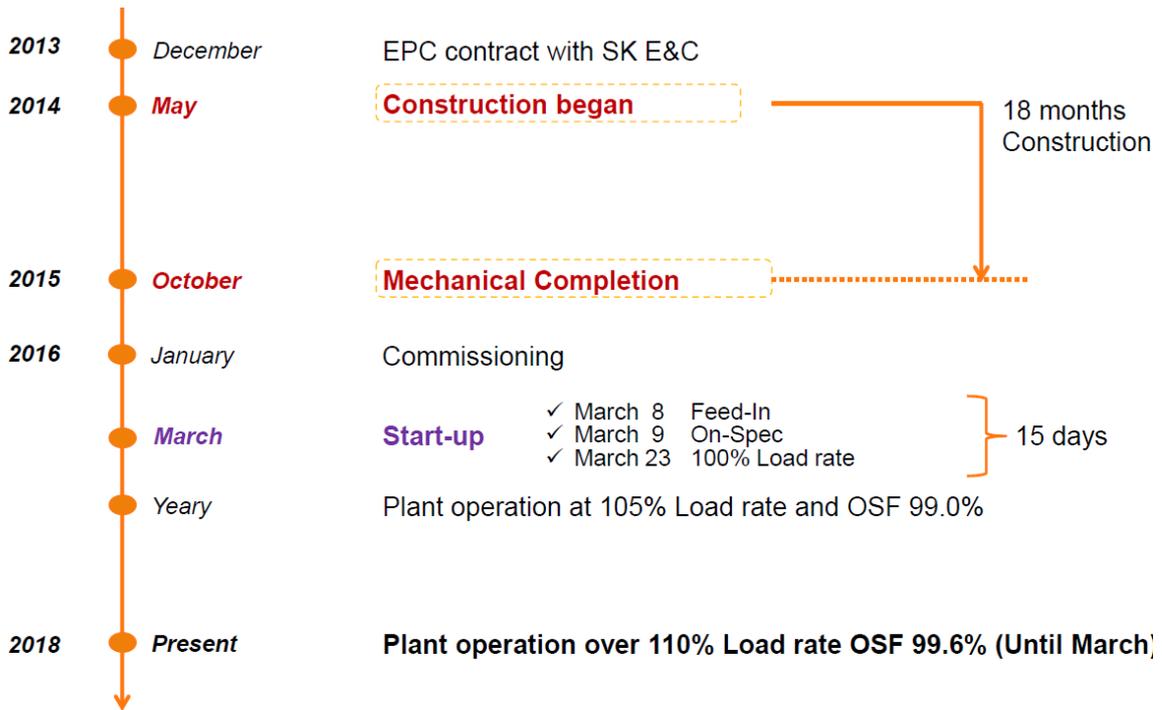
此報告以韓國 SK 公司所使用 CATOFIN 製程操作數據做為案例介紹，此工場位於韓國蔚山，年生產 60 萬噸丙烯，2016 年 4 月開始商業運轉。



反應器使用科萊恩公司 310PS 觸媒，反應器型態如下：



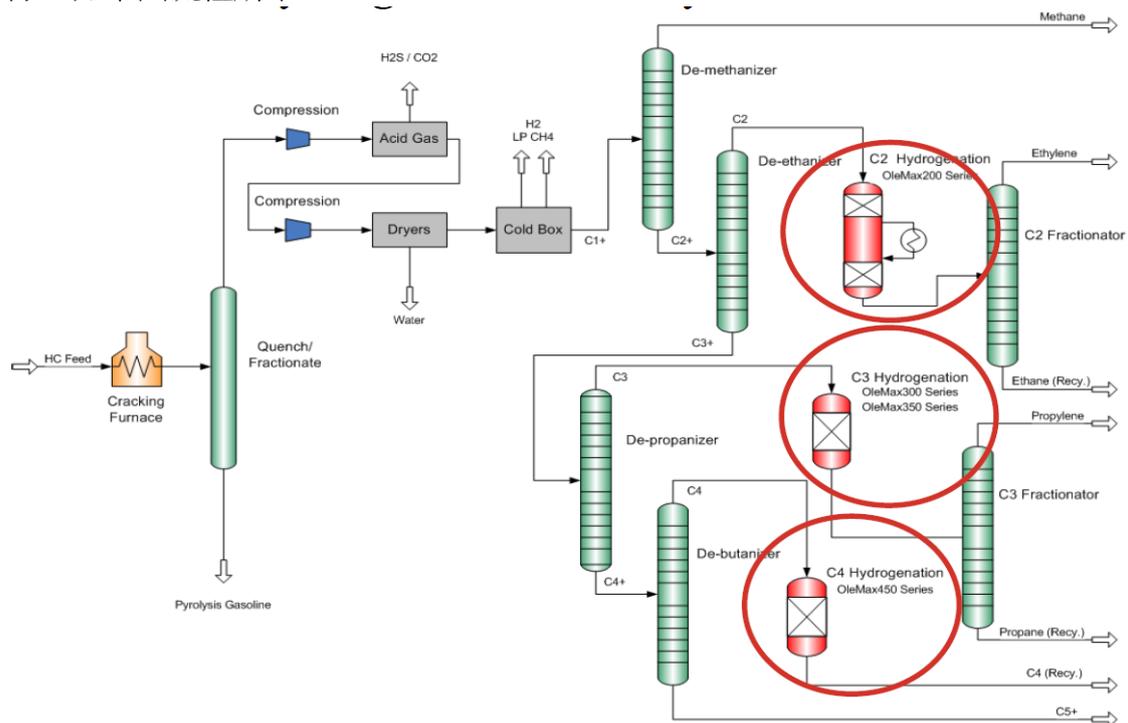
SK 公司於 2013 年與 Lummus 簽訂 EPC 合約，2015 年 10 月機械竣工，2016 年 1 月 3 月試車，目前維持 110% 設計煉量操作。



(二) Challenging the Status Quo in C2 Acetylene Hydrogenation Catalysis

這篇報告主要介紹科萊恩公司在乙炔選擇性氫化觸媒(針對 Tail-end 部分)的發展，目前本公司新三輕乙炔氫化反應器使用科萊恩公司產品 OleMax-201，現今科萊恩公司已開發出新一代 OleMax-207 觸媒，而新三輕亦考慮於近期內更換，因此需了解新舊觸媒性能差異及其他工場實際操作情形。

在輕裂製程上，為了得到高純度之乙烯、丙烯及丁二烯等產物，通常需要將其中難以藉由蒸餾分離之不純物(如乙炔、甲基乙炔及丙二烯等)進行選擇性氫化而移除，如下圖流程所示。



其中乙炔氫化反應器進料為去乙烷塔淨頂部流體，包含了 1.3-1.5mol%的乙炔，由於規範上聚合級乙烯產品中乙炔濃度不得超過 5ppm，因此必須藉由氫化反應將乙炔反應成乙烯。乙炔轉化由兩個競爭反應進行：乙炔轉化成乙烯及乙烯轉化成乙烷，其中轉化成乙烯的反應是製程設計希望進行的反應。

主要反應為乙炔與氫氣反應成乙烯及乙烯與氫氣反應成乙烷，乙烯為主要成品，反應由操作溫度、CO 濃度、反應器進料之氫氣對乙炔的比例，三個操作變數所影響。高反應溫度可增加觸媒活性，但減少選擇性。因此，反應器大多操作於低溫。第二個影響觸媒選擇性變數為反應流體內一氧化碳(CO)的濃度。少量的一氧化碳出現會降低觸媒活性，但提高觸媒選擇性。第三個影響觸媒選擇性因素是在反應器進料中氫氣對乙炔的比例。太多額外的氫氣將導致乙烯變成乙烷的反應增加，此反應不僅不利於乙炔變成乙烯的主要反應，而且導致反應熱的增加，隨後將縮短觸媒操作週期和加速下一反應生成。在反應器流出物內，過剩氫氣也影響乙烯產品純度。

乙炔氫化反應器依位置不同分為 Front-end 及 Tail-end，中油公司為 Tail-end 製程，科萊恩公司目前在 Tail-end 製程所開發最新的觸媒為 OleMax-207。

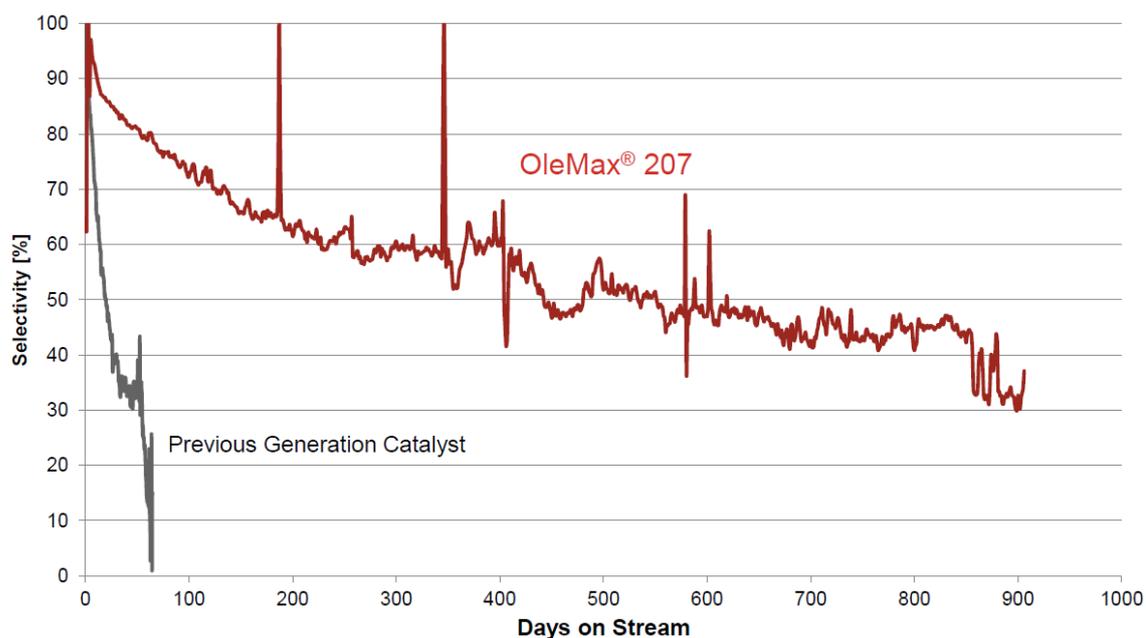
Ever increasing demand from the industry

	Tail-End Acetylene Hydrogenation 	Front-End Acetylene Hydrogenation 
Generation Zero	none	Ni-based (1950's)
1 st Generation	<u>Pd on carrier</u> ; non promoted (1960's)	<u>Pd on carrier</u> ; non promoted (1970's)
2 nd Generation	Pd on carrier; <u>promoted</u> (1990's) OleMax® 201	Pd on carrier; <u>promoted</u> (1990's)
3 rd Generation	Pd on carrier; promoted & <u>stabilized</u> (2006) OleMax® 207	Pd on carrier; promoted & <u>stabilized</u> (2006) OleMax® 254
4 th Generation	On going R&D	Game Changer OleMax® 260

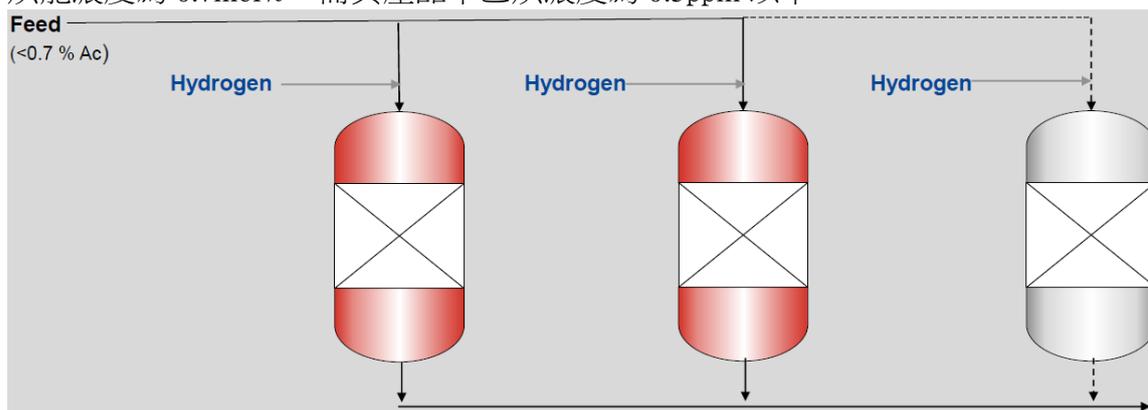
對於乙炔氫化觸媒的要求是希望其選擇率高、操作週期長且容易操作(不需另加 CO)

Customer Needs	Priority	Requirements
(1) High Ethylene Selectivity	High	<ul style="list-style-type: none"> Very high conversion of acetylene to ethylene Minimize over conversion to ethane Increased overall unit profitability
(2) Cycle Length	High	<ul style="list-style-type: none"> Minimize regeneration costs Reduce risk of off-spec product and catalyst damage
(3) No CO Injection	Medium	<ul style="list-style-type: none"> CO injection facilities can be difficult to control IH standards now prohibit bottled CO use

科萊恩公司 OleMax-207 即宣稱可以比原有 OleMax-201 有更高選擇率、更長之週期且不需添加 CO 以控制選擇率，OleMax-207 與舊型觸媒操作週期及選擇率比較如下圖。

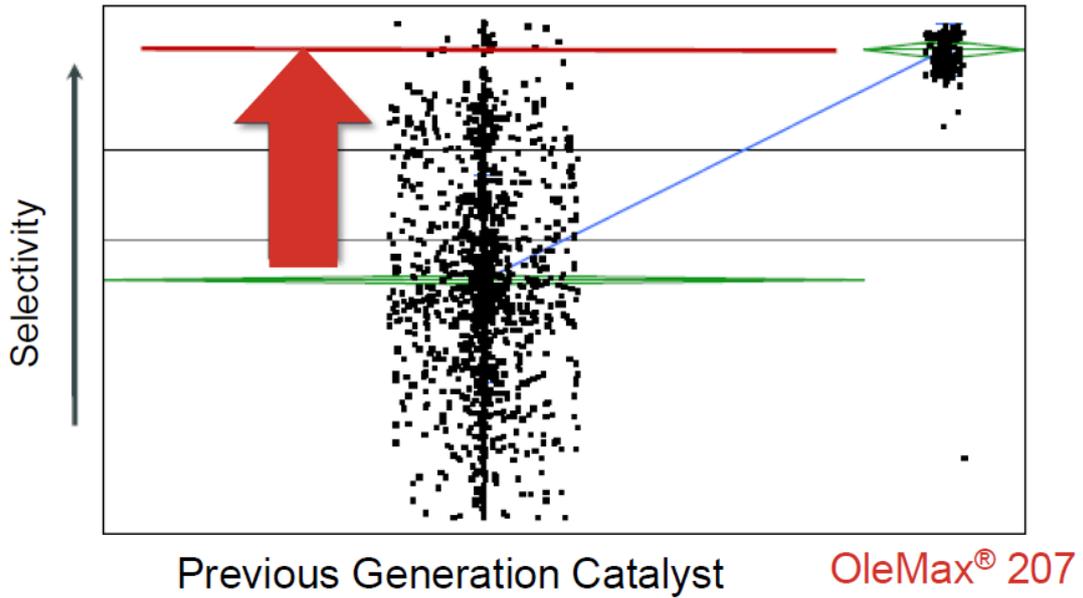


在此報告中，以 DOW CHEMICAL 公司之操作數據做為案例介紹，DOW CHEMICAL 公司的乙炔氫化反應器為兩座反應器串聯操作，另一座備用，其進料乙炔濃度為 0.7mol%，而其產品中乙炔濃度為 0.5ppm 以下。

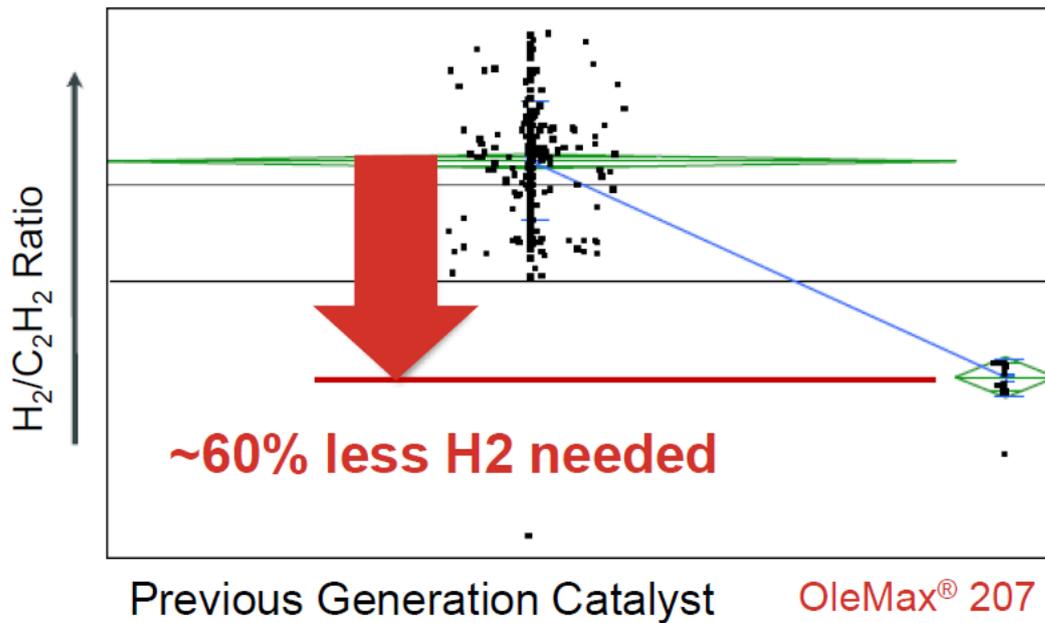


DOW CHEMICAL 公司已操作 OleMax-207 十年以上，操作中不需添加 CO，而選擇率比舊型觸媒提升 50%以上。

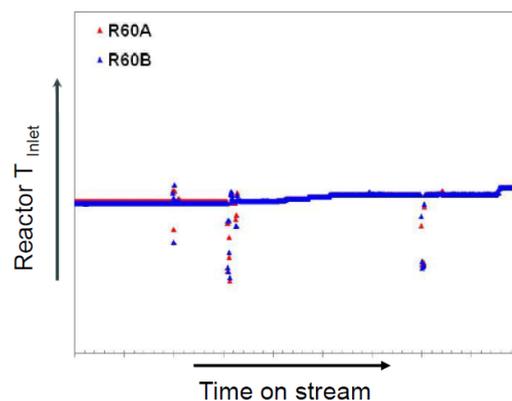
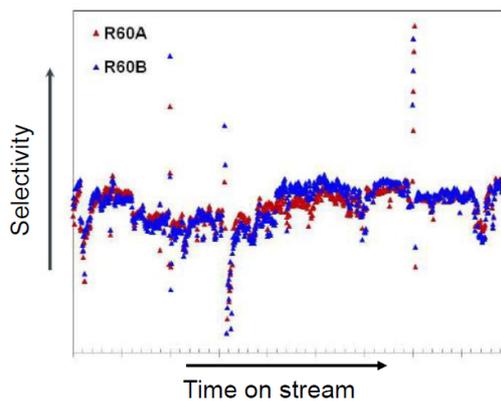
Selectivity Increase >50%



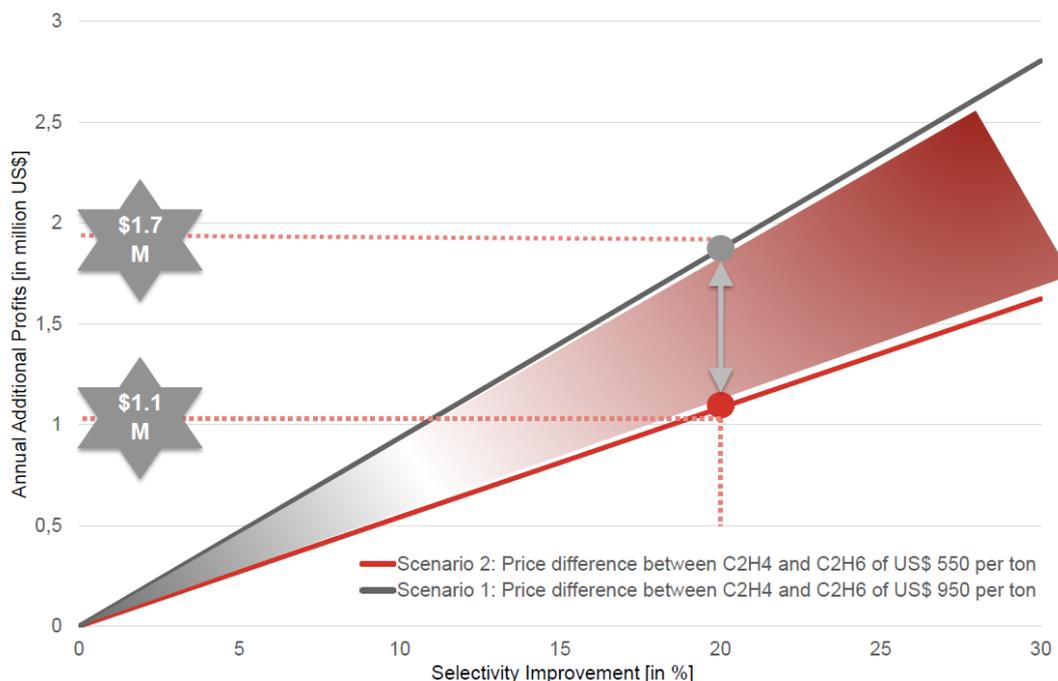
而由於所需之 H_2/Ac 較低，一則較無過氫化之疑慮，氫氣用量也較低，從操作數據看來，可減少 60% 氫氣使用量。



實際操作週期可達 3 年，期間溫升僅有 2°C。



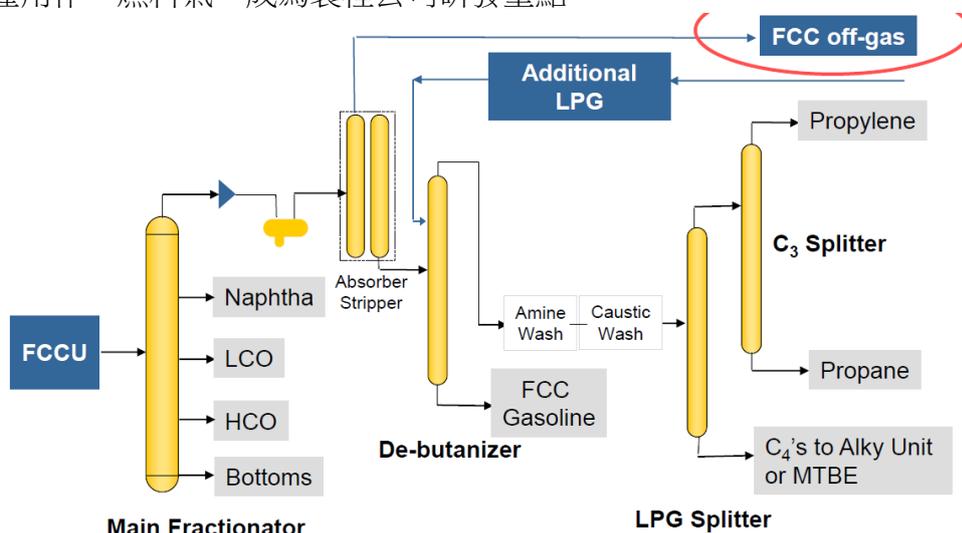
因此若以 70 萬噸乙烯廠為例，乙烯和乙烷價差 550US\$/Ton 計算，若能提升 20% 選擇率，每年約可增加 170 萬 US\$(約為 5 千萬新台幣)效益。



目前新三輕所使用之 OleMax201 觸媒選擇率降低，考慮下次歲修更換，目前操作週期約在 8 ~12 個月，但本公司之進料中乙炔濃度較高(約 1.5mol%)，因此操作週期可能不會如 DOW CHEMICAL 長達 3 年，但對中油而言，當選擇率下降時，一方面乙烯產率下降，直接影響經濟效益，多產之乙烷又須循環回乙烷裂解爐，僅為內循環，又增加能耗，損失的要比乙烯和乙烷價差還多。

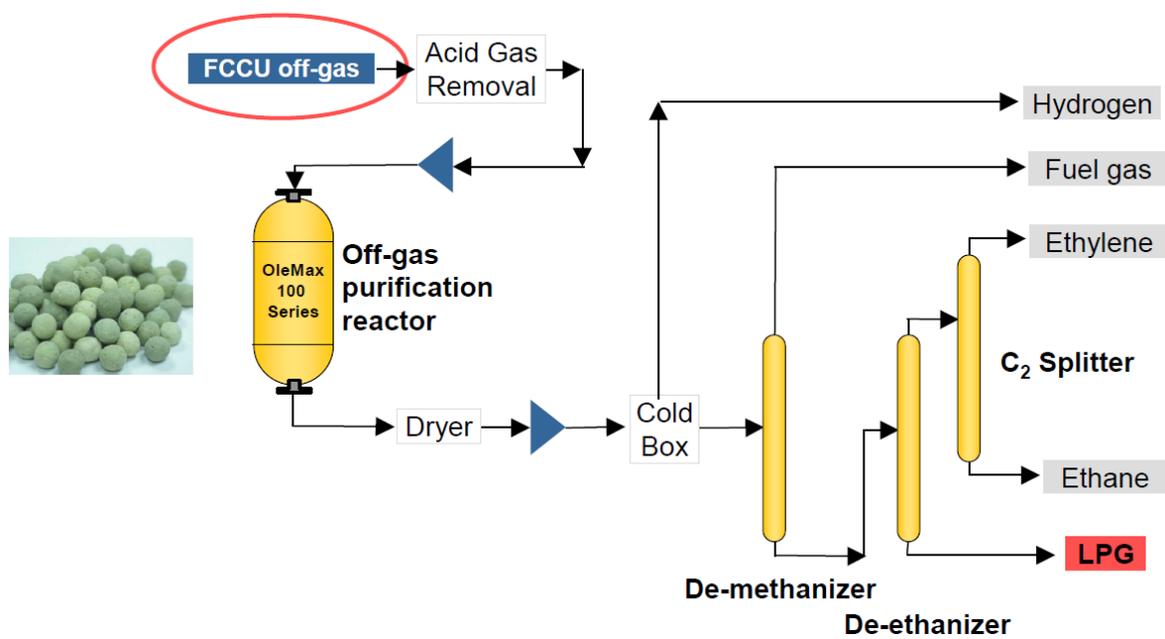
(三) Value Creation via FCC off gas recovery

催化裂化尾氣中含有大量乙烯、丙烯、氫氣等高價值成份。通常為 5-15% 乙烯，5-10% 丙烯，5-20% 氫氣。同時含有二烯烴，氮氧化物，水，一氧化碳，二氧化碳，砷，磷，重金屬等其他雜質。常被用作燃料氣。如何從煉油尾氣中回收高價值成分，而不是讓其僅僅用作“燃料氣”成為製程公司研發重點。



煉油尾氣回收製成主要通過催化選擇性加氫等反應脫除雜質，從而達到以下關鍵目標：

1. 安全性：除去 NO_x、O₂ 等雜質，防止其在冷箱處聚集從而對裝置造成安全隱患。
2. 符合產品規範：脫除乙炔及二烯烴，以滿足產品乙烯/丙烯中的雜質要求。
3. 經濟效益：避免烯烴過量加氫，以最大限度地回收烯烴及氫氣。



目前科萊恩公司開發 OleMax100 系列觸媒從煉油尾氣中回收乙烯、丙烯，特點在於完全脫除乙炔，脫除大部分丁二烯及 MAPD，同時保持高選擇性，並脫除易在冷箱處聚集的 NO_x 和 O₂，吸附脫除煉油尾氣中常見的砷、磷、銻、汞等會對下游貴金屬催化劑造成永久損害的雜質。報告中以中國石油化工股份有限公司(Sinappec)鎮海煉化分公司之 RFCC 工場操作為案例，該工場尾氣成分如下：

Components 组分	mol %
Hydrogen 氫氣	32.16
Carbon Monoxide 一氧化碳	1.19
Carbon Dioxide 二氧化碳	0.01
Methane 甲烷	24.67
Ethylene 乙烯	11.54
Ethane 乙烷	12.35
Propylene 丙烯	2.04
Propane 丙烷	0.66
Butylenes 丁烯	0.1
Butanes 丁烷	0.52
C5 Hydrocarbons 碳 ^⑤	0.38
Steam/Water 蒸汽/水	0.45
Nitrogen 氮氣	13.36

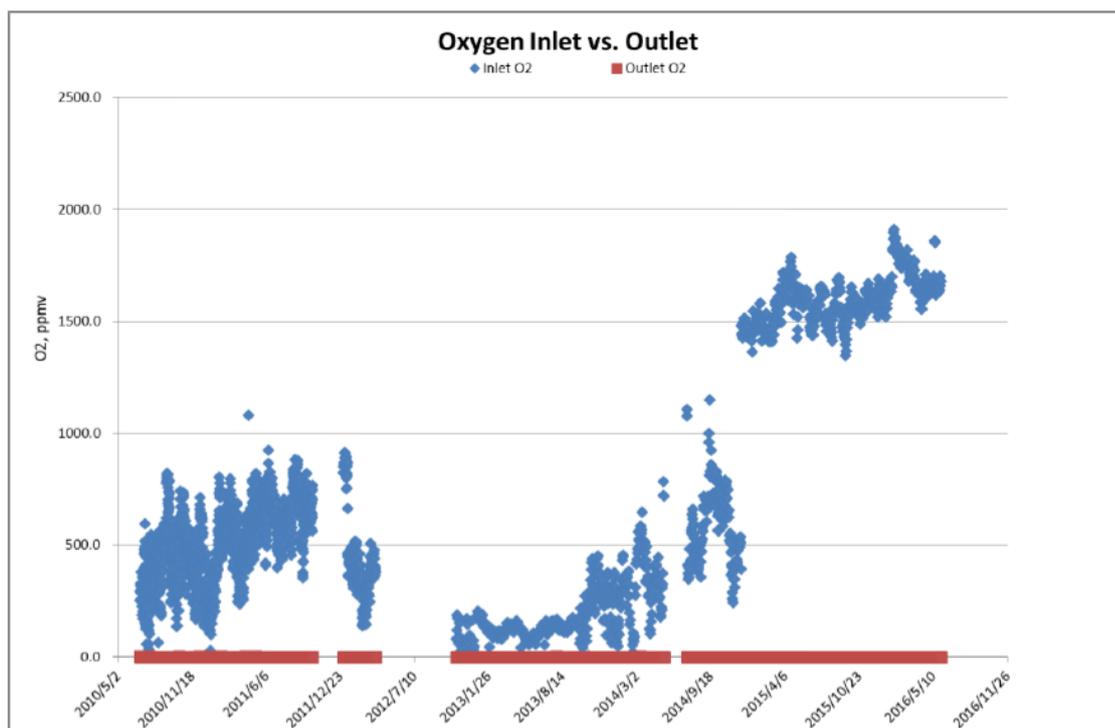
其雜質最高濃度如下：

Oxygen 氧氣	3100 ppmw
H ₂ S 硫化氫	5 - 50 ppmw
CO ₂ 二氧化碳	1 ppmw
Ammonia 氨氣	10 ppmw
Nitriles 腈類	10 ppmw
COS 羰基硫	10 ppmw
CS ₂ 二硫化碳	1 ppmw
NO _x 氮氧化物	2 ppmw
Mercaptans 硫醇	50 ppmw
Acetylene 乙炔	50 ppmw
Butadiene 丁二烯	300 ppmw
C ₃ & C ₄ Acetylenes 碳三、碳四炔烴	5 ppmw
Mercury 汞	100 ppbw
Arsine 砷	350 ppbw
Phosphine 磷化氫	1000 ppbw

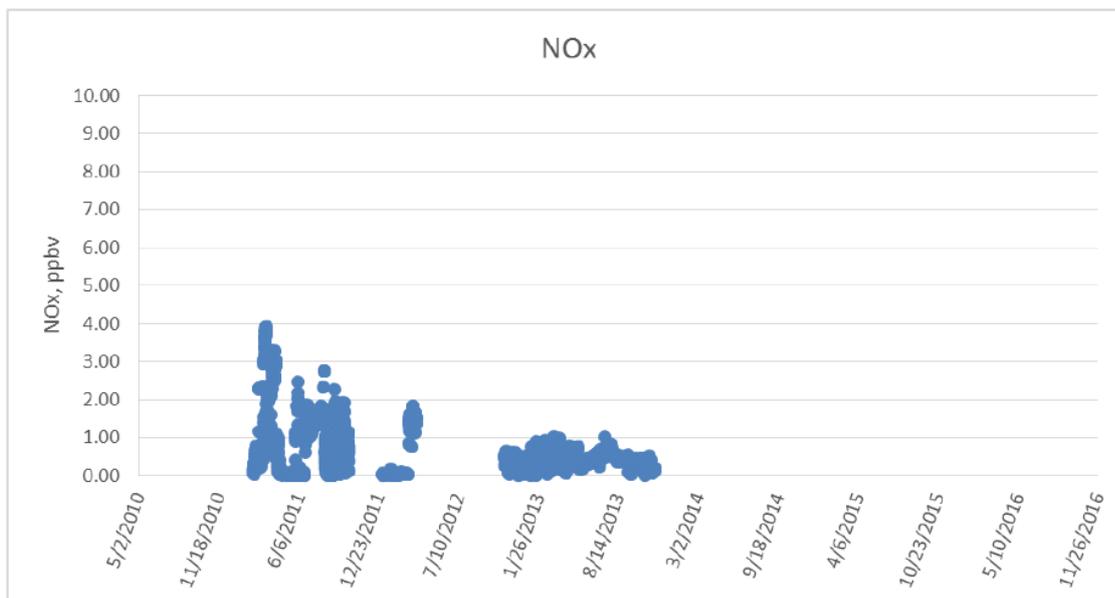
其處理目標為

Oxygen 氧氣	< 1 ppmv
Acetylene 乙炔	< 1 ppmv
NO _x 氮氧化物	< 10 ppmbv
Arsenic 砷	< 1 ppbw
PH ₃ 磷化氫	< 1 ppbw
Ethylene Loss 乙烯損耗	< 0.5 % mol

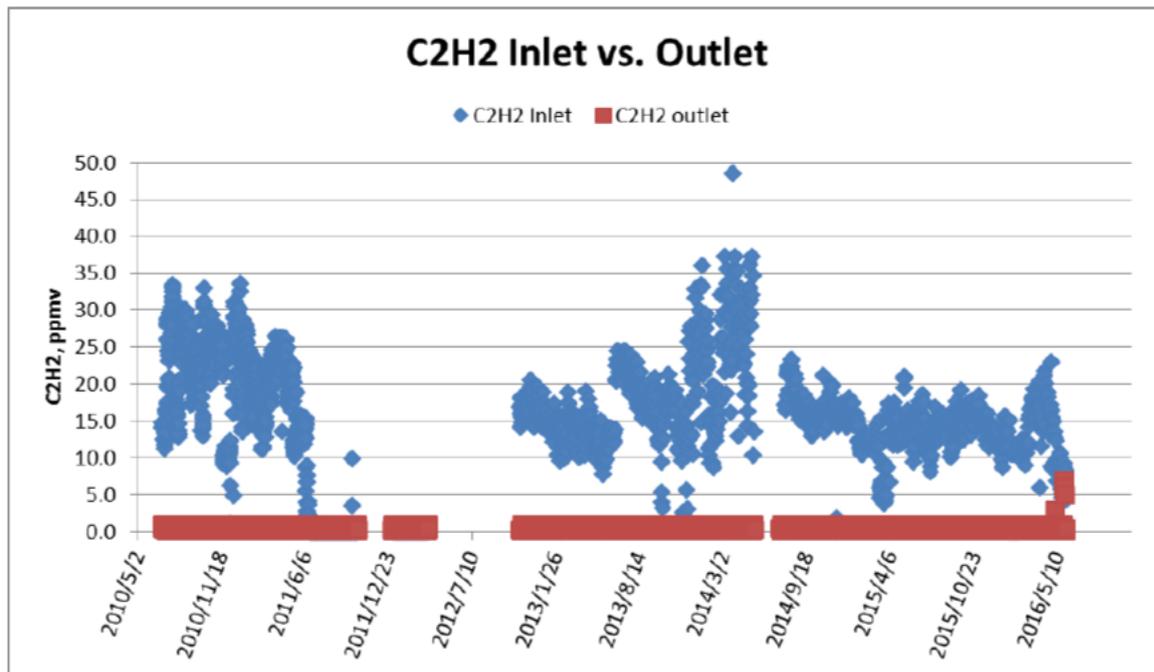
處理後其進出口氧氣含量對比如下(ppmv)



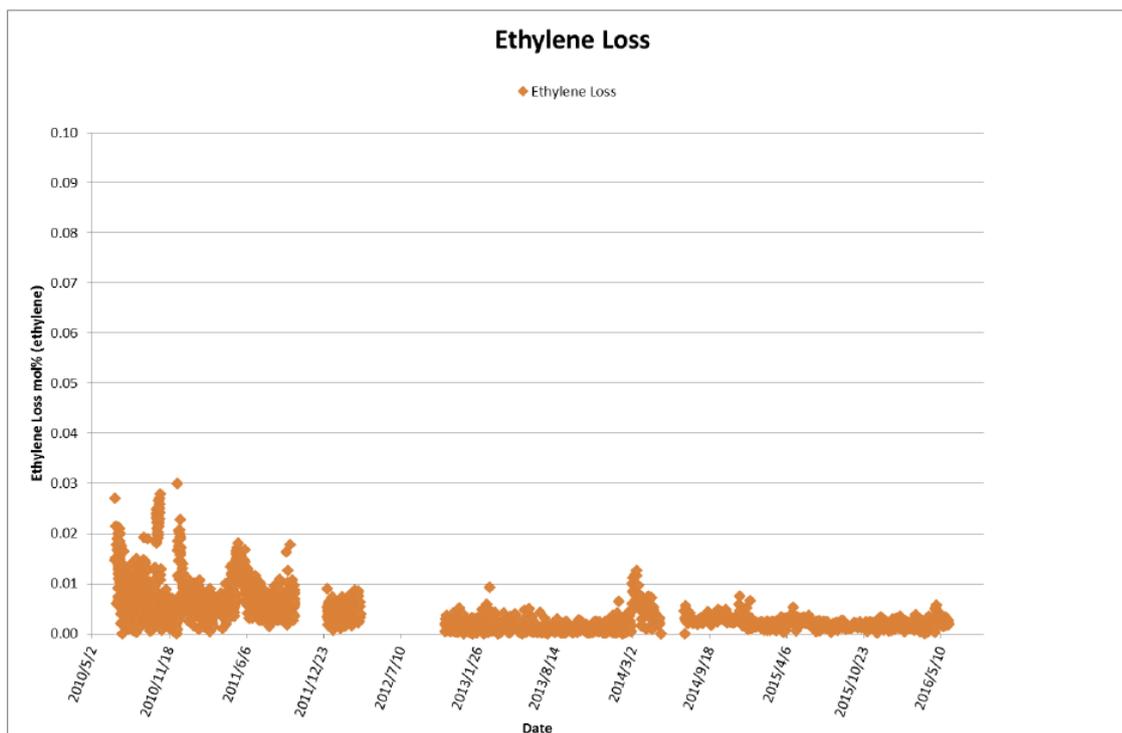
其處理後氮氧化物(NO_x)濃度如下圖



其反應器進出口乙炔變化如下圖



其操作後乙炔損失如下圖



此觸媒最長操最週期達 33 個月，整體壽命達 6 年。每年可回收 27,000 噸乙炔及 7,000 噸丙炔，年經濟效益達 3 千 5 百萬美元。

(四)Improved Value Proposition for Pyrolysis Gasoline 1st Stage via OleMax® 602 / 603

此篇主要介紹科萊恩公司裂解汽油一級氫化之新型觸媒 OleMax® 602 / 603 之特性與性能，並與前一代一級氫化觸媒 OleMax® 600 / 601 進行比較，目前本公司新三輕裂解汽

油一、二級氫化觸媒亦使用科萊恩公司產品，由本篇報告可初步了解其觸媒開發方向及新觸媒在其他公司之使用情形。

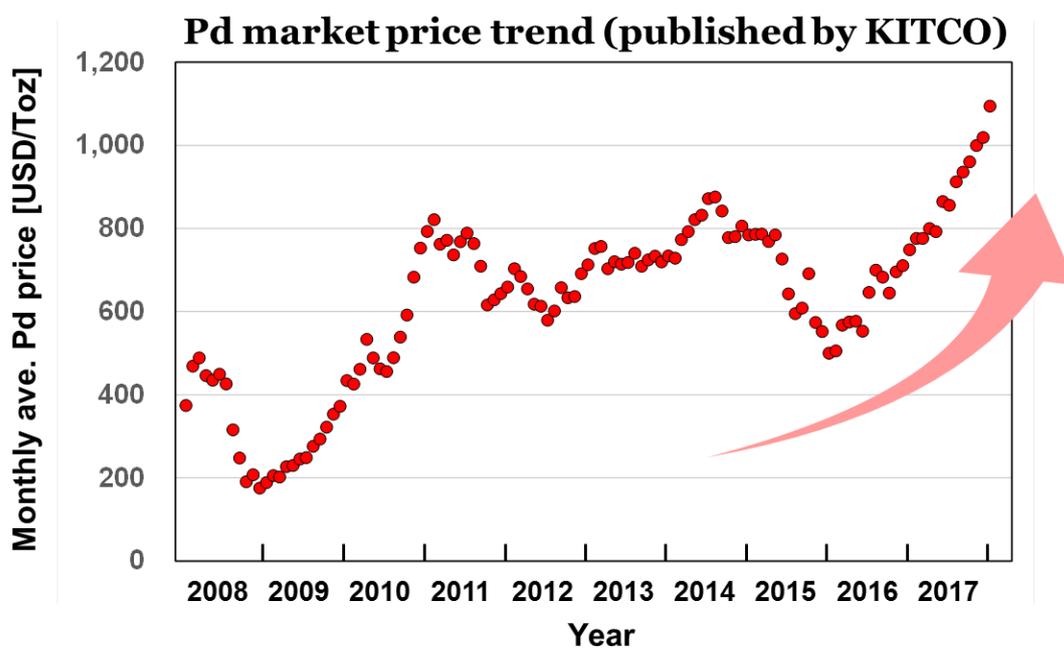
輕裂工場裂解主要產物除乙烯、丙烯及丁二烯外，亦有組成在 C5-200°C 餾份之裂解汽油，由於裂解汽油中含二烯類、苯乙烯及萘，這些化合物與氧反應形成過氧化物和自由基。這些過氧化物和自由基容易與其它二烯類、苯乙烯和萘結合，在連鎖增殖反應下形成膠質。此外由於裂解汽油中含有硫分，也需要靠氫化觸媒移除。

	wt.%
Paraffins	8-12
Aromatics	58-62
Olefins	8-10
Diolenfins	18-22
Total Sulfur	50-300 ppm

傳統裂解汽油成分

設計上裂解汽油一級氫化反應器目的在去除二烯類、苯乙烯和萘等化合物，避免二級氫化觸媒結焦，為液相反應，科萊恩公司使用其 OleMax600 系列觸媒，為含 Pd/Al₂O₃ 之觸媒，二級氫化反應器目的在去除硫份及將烯類飽和，為氣相反應，科萊恩公司使用其 OleMax806/807 系列觸媒，為含 Co/Mo 及 Ni/Mo 金屬觸媒。

目前科萊恩公司開發新型一級氫化之新型觸媒 OleMax® 602 / 603，特點在於其 Pd 含量低於原有之 OleMax® 600 / 601，但宣稱性能表現不低於原有觸媒，尤其 Pd 價格近來逐年上升，觸媒 Pd 含量減少可使成本降低。



日本 Pd 金屬價格變化

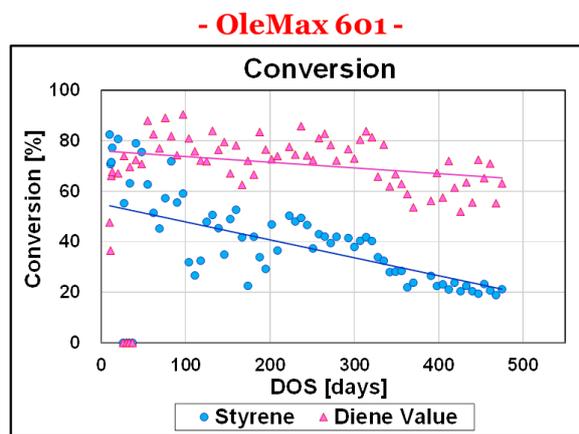
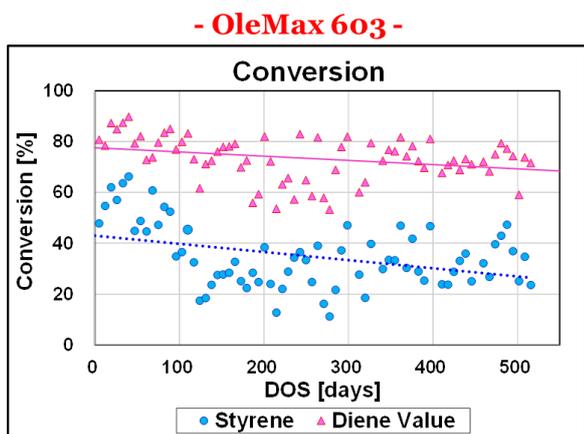
OleMax® 602 / 603 觸媒之所以能有較低 Pd 含量，卻能具有相近的性能表現，主要來自其載體物性條件優化之結果，以實驗室測試資料相比，擁有相近起始活性之 OleMax602/603 與 OleMax600/601 之 Pd 含量及效率相比如下

	- For Standard Severity -		- For High Severity -	
	OleMax 600	OleMax 602	OleMax 601	OleMax 603
Relative initial activity	1.0	1.0	1.3	1.5
Relative stability	1.0	0.9	1.1	1.3
Relative Pd amount *1)	1.0	0.6	1.3	1.1
Relative Pd efficiency *2)	1.0	1.4	0.9	1.2

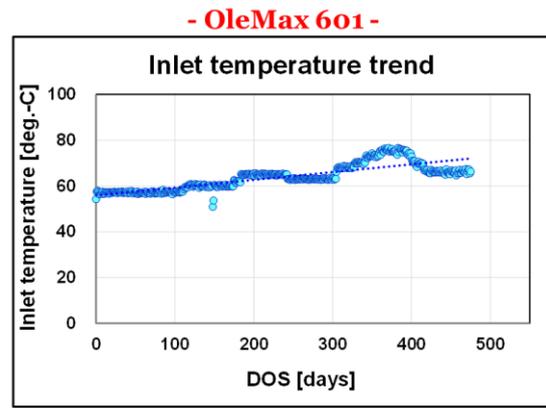
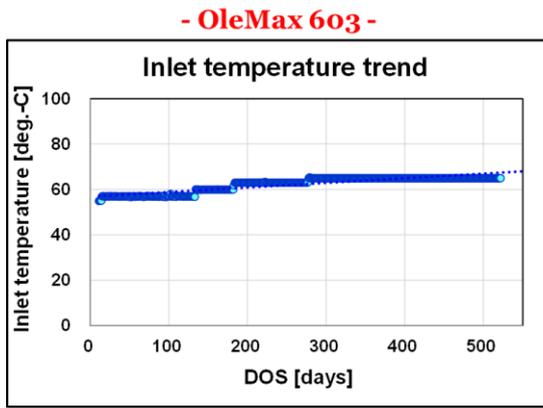
*1) Pd amount per catalyst volume
*2) Relative Pd efficiency = "Relative stability" / "Relative Pd amount"

目前 OleMax® 602 / 603 觸媒商業使用實績有下列各廠，其中研討會中介紹韓國 Yeochun NCC 廠之操作表現

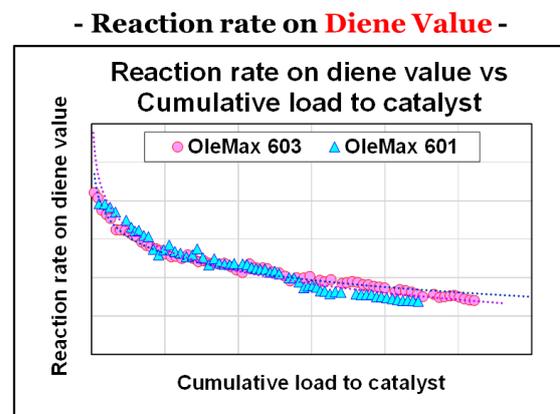
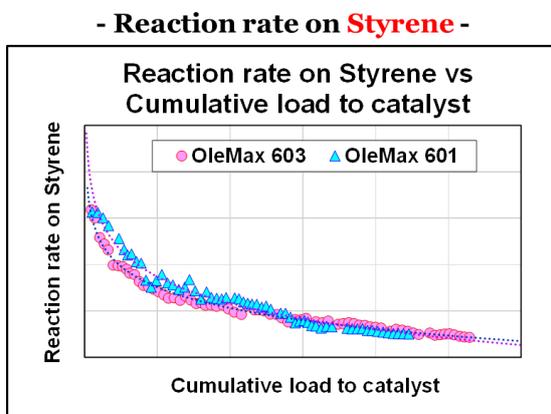
- | | |
|---------------------------------|-------------|
| 1. Yeochun NCC (Korea) | OleMax® 603 |
| 2. Slovnaft (Slovakia) | OleMax® 603 |
| 3. Korea Petrochemical (Korea) | OleMax® 603 |
| 4. Confidential Customer (APAC) | OleMax® 603 |
| 5. BP Gelsenkirchen (Germany) | OleMax® 602 |
| 6. SIBUR (Russia) | OleMax® 602 |



以去除二烯類、苯乙烯之轉化率而言，操作 500 天後，OleMax® 603 觸媒老化速率略優於 OleMax® 601。



OleMax® 603 在工場操作入口溫度上升速率也比 OleMax® 601 觸媒較緩，代表觸媒老化速率較慢。



對苯乙烯及二烯類之反應速率而言，OleMax® 603 與 OleMax® 601 觸媒表現相當接近。

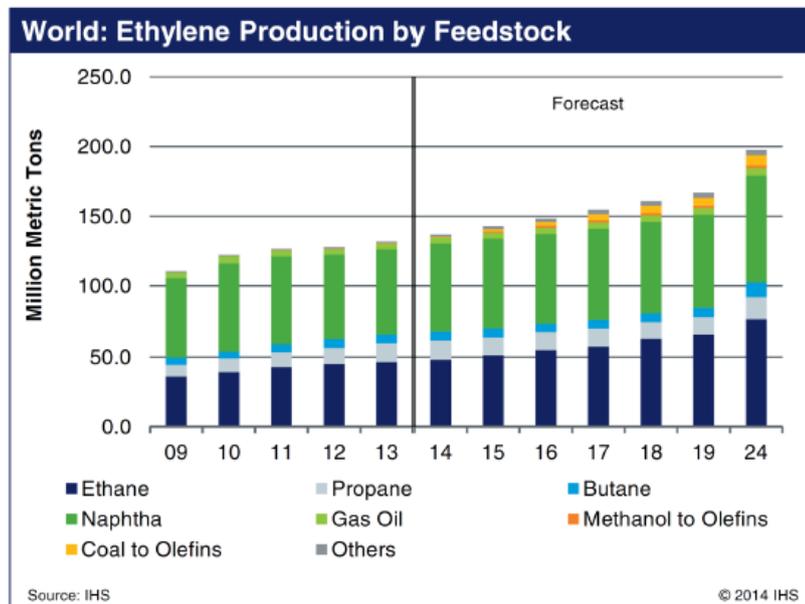
(五) Oxidative Dehydrogenation of Ethane - Development of an Attractive Alternative for Ethylene Production

這篇報告主要介紹林德工程公司(Linde Engineering)和科萊恩公司所共同開發之乙烷氧化脫氫製程，林德工程公司負責製程開發及試驗工場測試，科萊恩公司則負責觸媒開發。

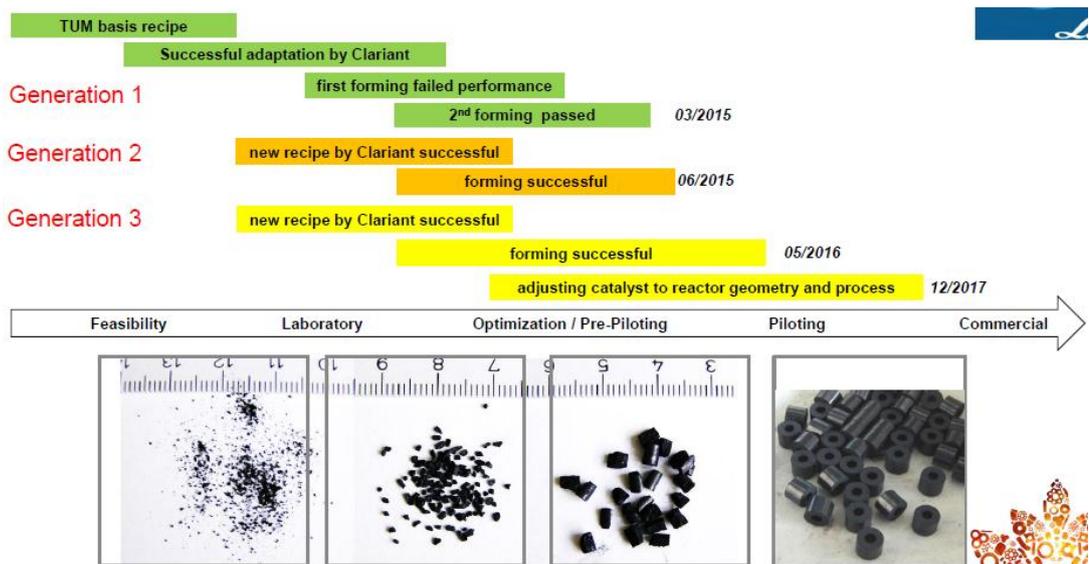
目前生產乙烯製程除傳統由蒸汽裂解產生外，許多公司亦努力開發專製烯烴製程(On purpose olefins processes)，在丙烯方面，目前已有丙烷脫氫(PDH)製程商業化成功，對於乙烷脫氫而言，由於是大量吸熱反應，為了得到較佳選擇率，反應溫度通常需要在 800°C 以上，但高溫反應又容易產生乙炔或甚至結焦等反應。UOP 公司在 80 年代曾經開發低碳烷烴催化脫氫製程 Oleflex，可用於乙烷脫氫，乙烷轉化率 25%時，乙烯選擇率可達 98%，但其操作條件嚴苛，能耗高，受到熱力學平衡限制，難以提高產率。因此近年研究多以乙烷氧化脫氫為目標，氧化脫氫是藉由在反應中加入氧化劑，使反應成為具有較低 Gibbs 自由能的放熱反應，從而在較低的溫度下獲得較高的平衡轉化率，以氧氣做氧化劑為例，由於氫氣氧化反應是強放熱反應，

與脫氫反應結合後總反應在 400°C 時該反應的放熱量為 192KJ/mol。使得乙烷的平衡轉化率遠較單純脫氫反應為高。

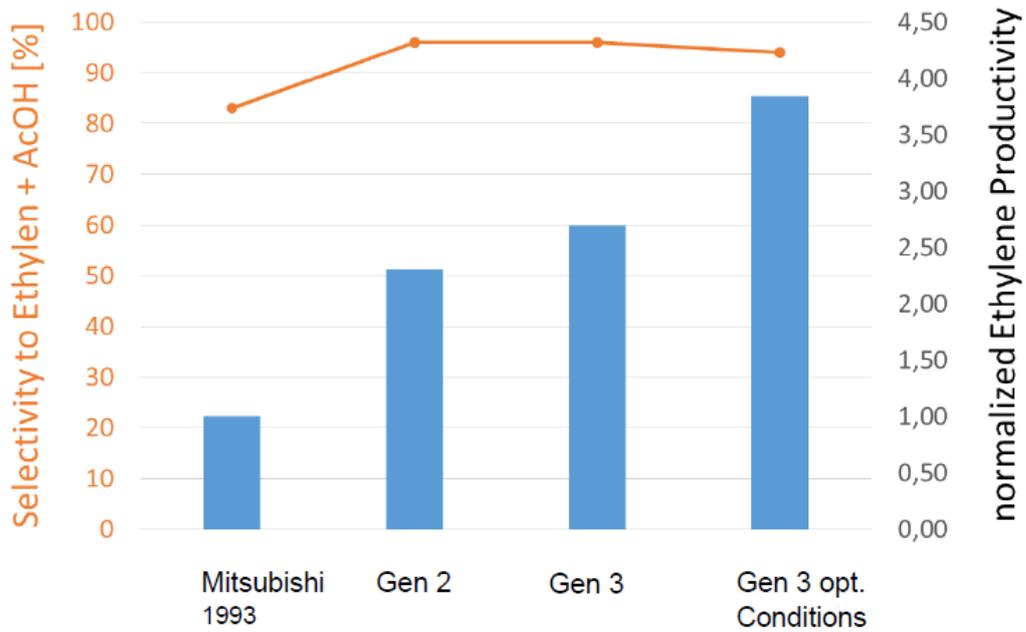
根據 IHS 資料，乙烯及丙烯需求仍在成長中，蒸氣裂解製程仍是乙烯生產的主要來源，若探討進料種類，未來由乙烷及煤化工所生產之乙烯會逐步增加。



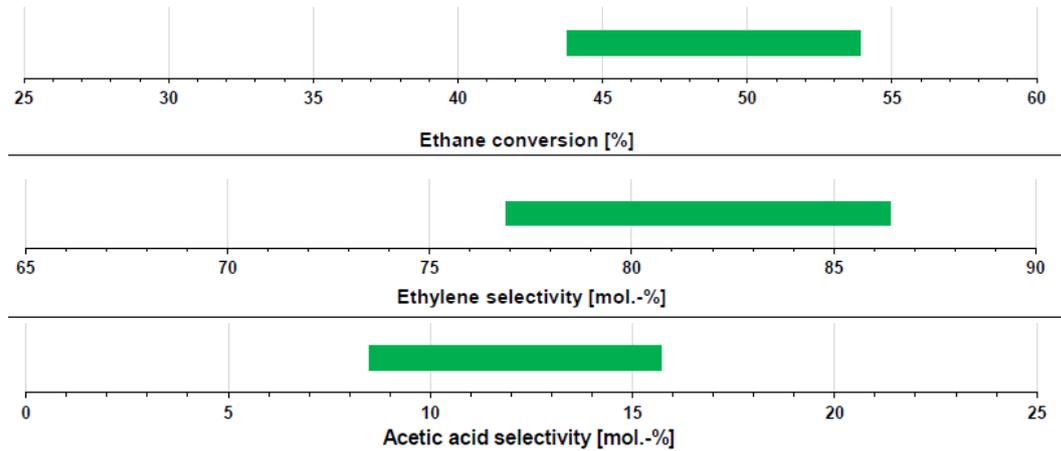
林德工程公司和科萊恩公司所共同開發之乙烷氧化脫氫製程目標希望能達到 50%轉化率，90%選擇率，而且能在低壓及 450°C 下操作，目前所開發的觸媒為 MoVTaNb-氧化物組合。它不僅是材料的化學成分，而且是高轉換率下高選擇性至關重要的特定晶體排列。這是林德工程和科萊恩最近將觸媒和製程開發正在一起的聯合開發專案的起點。根據其所公布的時程，目前觸媒已完成第三代的開發，並且已進入試驗工場測試。



初步測試之乙烯+醋酸之選擇率也在 80%以上。



而在試驗工場測試結果也得到相當高之選擇率，證實實驗室測試結果。



目前在試驗工場測試已超過一年，林德工程公司和科萊恩公司預計在 2019 年進行商業化。

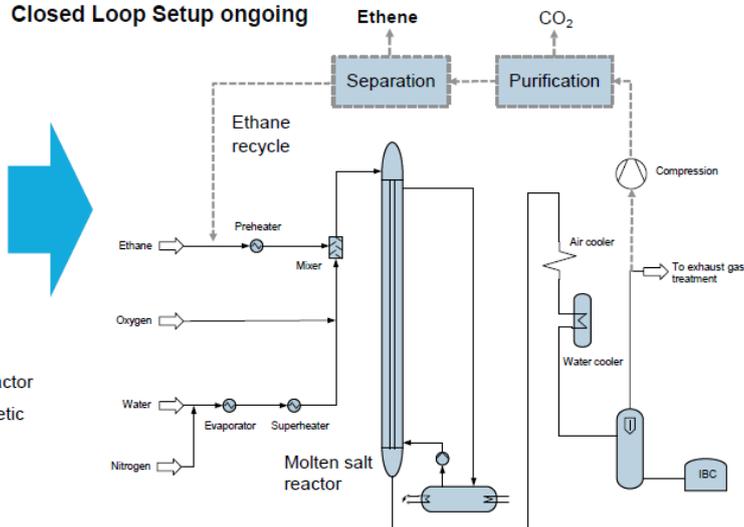
Successful pilot reactor start-up in 02/2017

Closed Loop Setup ongoing



Lab Plant

- Thermo-oil cooled reactor
- Catalyst testing & kinetic studies

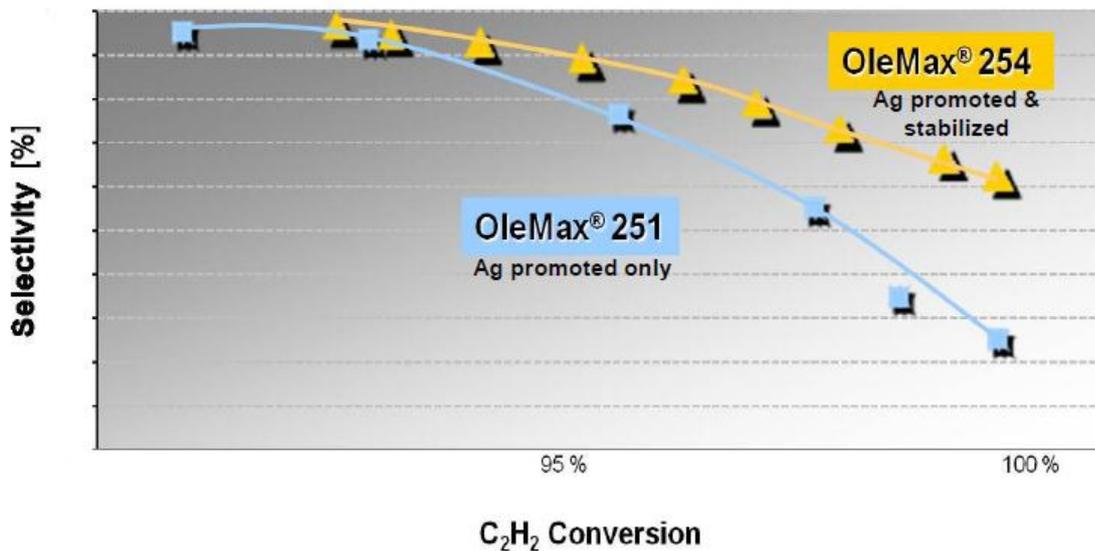


(六) Delivering Performance in Front End Acetylene Selective Hydrogenation

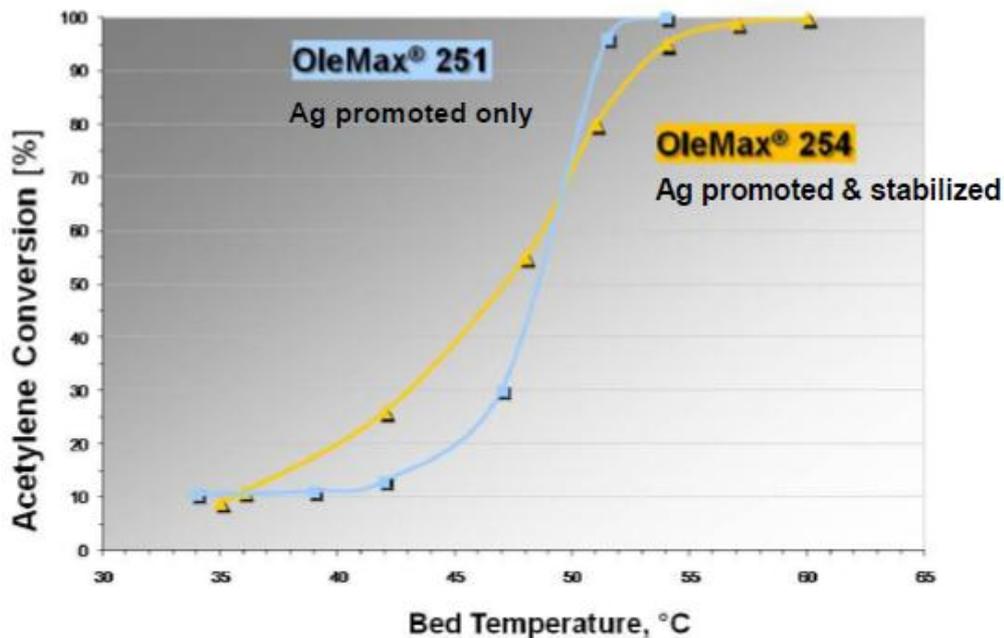
此篇報告主要介紹乙炔選擇性氫化 Front End 製程之新觸媒特性，此型觸媒自 60 年代發展至今已開發至第三代。



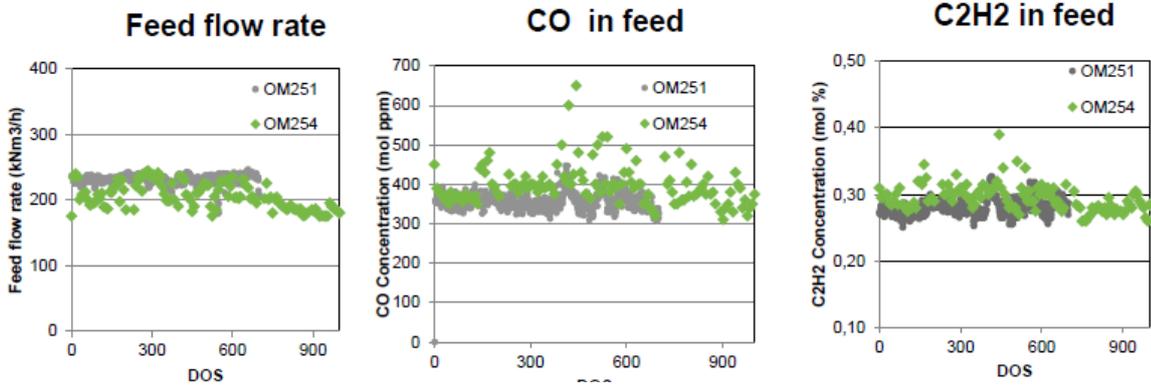
其新一代 OleMax254 選擇率相對上一代 OleMax251 觸媒提升 20% 以上。



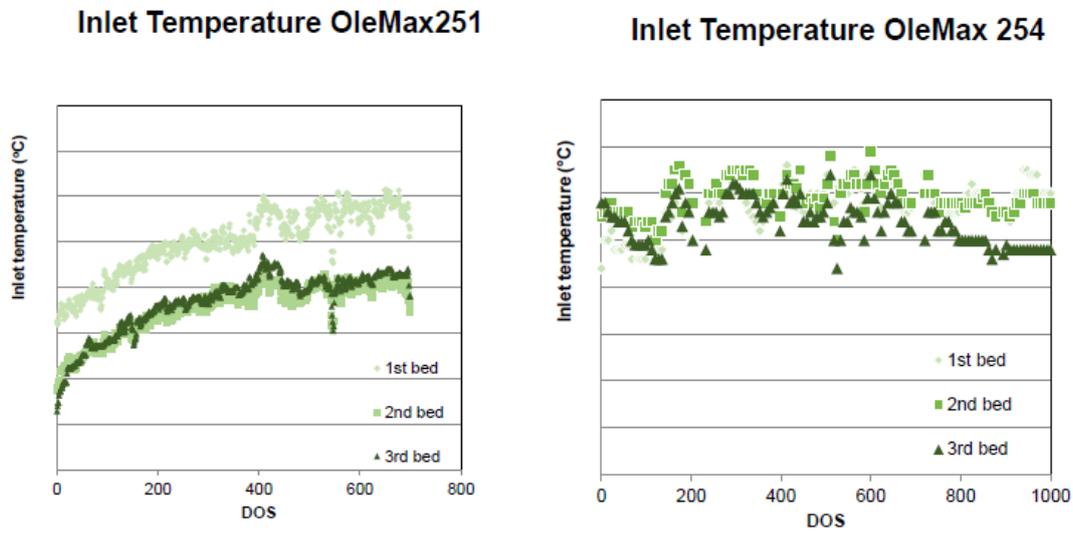
觸媒活性及穩定性都有明顯提升，其操作週期可達 4 年。



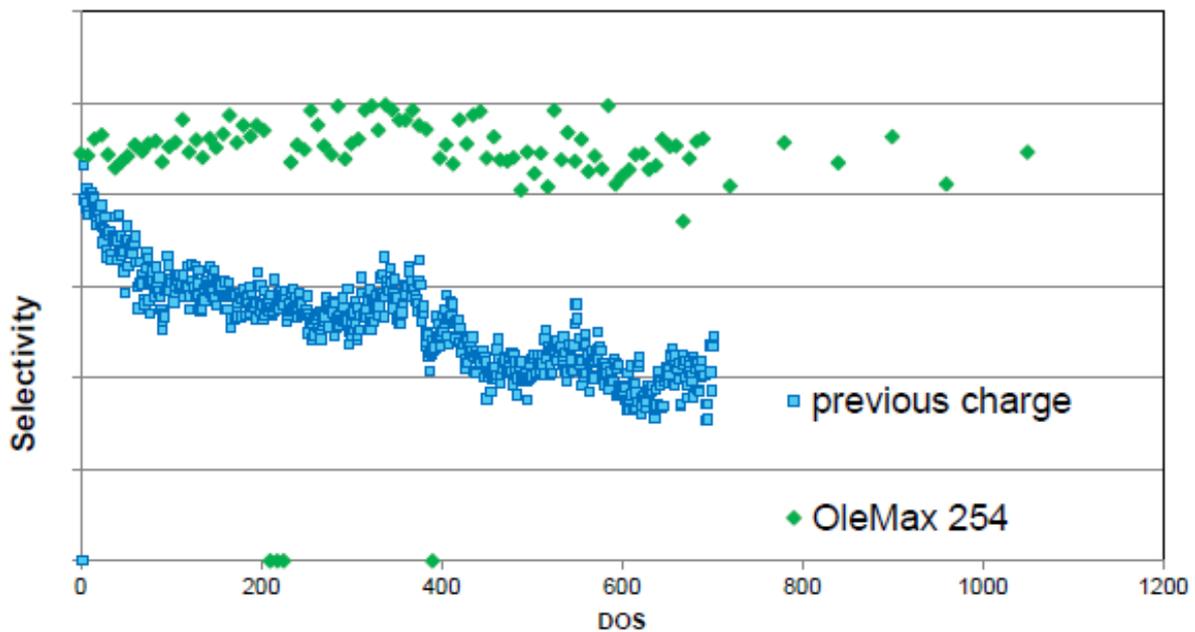
報告中以未具名客戶之操作資料說明 OleMax254 操作性能，在相同操作條件下(進料量、CO 比例及乙炔進料濃度)比較新舊觸媒性能表現。



OleMax254 操作過程升溫速率相當低，顯示其活性相當穩定。



尤其選擇率表現 OleMax254 遠優於 OleMax251。



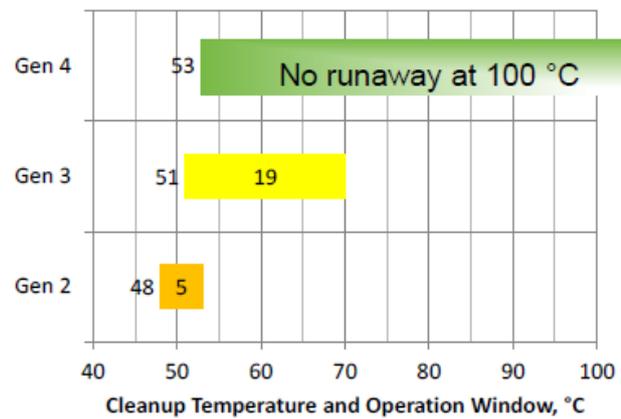
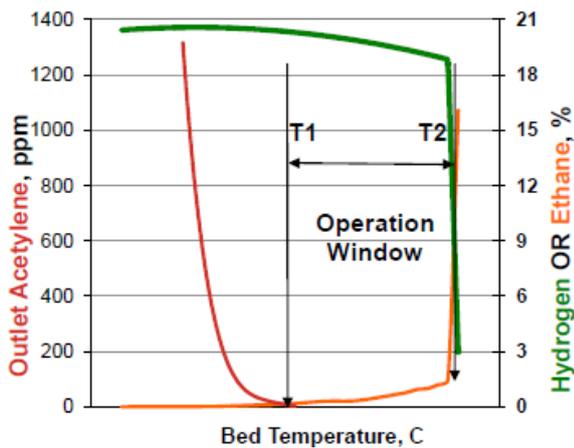
目前科萊恩公司也開始開發其第四代觸媒，希望能操作更穩定，選擇率更高，也不易造成溫度失控情形。

Summary 4th Gen R&D Work

- 4th Generation Prototype shows remarkably wide OW & ultra-high selectivity
- Aging tests confirm long time stability over several months
- Strong resistance to runaways
- To be confirmed in commercial operation



OleMax®100 Generation 0	OleMax®250 Generation 1	OleMax®251 Generation 2	OleMax®254 Generation 3	OleMax®252 Generation 3	Generation 4
<ul style="list-style-type: none"> • 1960s • Ni based • Today still used in FCC off gas 	<ul style="list-style-type: none"> • 1970s • Pd based • Non promoted 	<ul style="list-style-type: none"> • 1990s • Pd based • Ag promoted 	<ul style="list-style-type: none"> • 2000s • Pd based • Ag promoted • Stabilized 	<ul style="list-style-type: none"> • Low bulk density 	<ul style="list-style-type: none"> • Further development ongoing. • Commercial demonstration soon



肆、心得與建議事項

感謝公司及上級長官的支持，能有此機會參加此次科萊恩 (CLARIANT)公司於中國杭州舉辦之” Defining the Future 8” 研討會，得以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，並與觸媒廠商及其他使用者就觸媒性質、反應器操作或再生等方面意見交流，並了解該公司新型觸媒之開發時程及特性，

此次研討會台灣廠商共有李長榮化工、長春大連化工、台塑化集團及中油公司參加，在會中有機會與國內公司及其他國家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，也同時可以了解各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。另外在科萊恩公司人員安排下，與韓國 KBI 公司操作主管討論其氫化反應器操作經驗，了解其使用新型 OlexMax 207 操作情形及性能表現，作為目前新三輕採購新觸媒之參考。

建議事項如下：

1. 石化事業部林園廠新三輕乙炔氫化反應器觸媒從 2013 年 10 月開爐至今已操作 4 年多，目前已操作至第六周期，乙烯選擇率已明顯下降，影響乙烯產率，降低經濟效益。也由於乙烷增多，一方面需循環回乙烷裂解爐，增加能耗，另一方面亦增加乙烷裂解爐負荷，應考慮更換新型選擇率較高之觸媒，以新三輕乙炔氫化反應器 100Ton/hr 煉量估算，若能增加 0.5% 乙烯產率，每小時可增產 0.5 噸乙烯，一年可增產 4300 噸，若以乙烯價格 1,000US\$/Ton 計算，每年可增加約一億三千萬新台幣效益，尚不計乙烷裂解爐所節省之能耗，因此韓國工廠亦每三年即更換觸媒，而不進行觸媒再生，目的在於追求高乙烯選擇率，因為從乙烯產值所得到之經濟效益高於更換觸媒之費用。
2. 石化產業市場競爭激烈，近年為追求降低生產成本及增加進料種類及彈性，各國際大廠紛紛投入烷烴脫氫、寡聚、烯烴轉換等製程之開發，中油公司一方面為配合國家石化高值化政策，另一方面亦需視市場需求彈性生產各項石化原料，也應積極投入此方面之研發。從研討會論文可發現，為了加速開發時程，許多公司會進行策略合作，截長補短，共同開發新製程，建議公司亦可尋求與國際合作開發新製程機會，不但可藉此提升本身研發能力，降低開發成本，也可加速時程。
3. 此次研討會除了瞭解石化製程最新觸媒發展及製程研發現況外，還有機會與各公司操作人員互相交換現場實務經驗，例如台塑化公司之烯烴一、二、三廠均派員參加，由於台塑化明年亦有意更換乙炔氫化反應器觸媒，因此能就此原有觸媒操作情形及新觸媒評估考量交換意見，並針對輕裂工場所遭遇的難題及解決策略進行討論。此外與韓國 KPI 公司操作主管舉行小型會議討論有關該工場使用新型觸媒之經驗，該公司亦歡迎中油公司人員前往 KPI 工場參觀討論。因此參加此國際研討會亦可如同拜訪多家石化廠商，也能趁此交換經驗心得並建立連絡管道。對本人而言，不論是了解觸媒發展及製程研發新知或是實務經驗方面均獲益良多，建議公司未來能鼓勵並支持研究同仁多多參與各項國際技術研討會。