

出國報告(出國類別:開會)

參加中國石化 2016 年度國際觸  
媒研討會

服務機關:台灣中油公司 煉製研究所

姓名職稱:黃訓義 化學工程師

派赴國家:大陸

出國期間:105 年 9 月 20 日至 9 月 24 日

報告日期:105 年 9 月 30 日

## 摘要

在化學反應的過程中，觸媒一直是佔著重要地位，因其可降低活化能，加速反應的進行，提高工廠的產量，因此，各大公司積極投入觸媒的發展。台灣中油公司煉製研究所的主要工作，就是開發及引進新技術，以改善工廠的操作，增加設備的產能。而大陸的中國石化是大陸最大的央企公司，本身除了擁有煉油廠及石化廠外，更積極開發各種新製程及催化劑，而其開發的各種製程及催化劑，藉由自己公司的煉油廠及石化廠進行測試，使其自研發階段到量產沒有斷層，加快其製程商業化的速度。參加此次研討會，發現中國石化在觸媒的研發和製程技術的發善都有不同的進展，求新求變的過程也讓中國石化一直在進中。此次會議討論的議題眾多，分為大會邀請演講和專題會議二部分，而專題會議又分為化工催化劑和煉油催化劑，化工催化劑有 16 個議題，而煉油催化劑有 12 個議題。在芳香烴飽和生產環保溶劑方面，活性金屬可為白金、鈀和鎳，依已往在本公司的測試情形，硫含量確實會影響加氫飽和的能力，也曾想過加入氧化鋅，吸收加氫時產生的硫化氫，以降低其對活性金屬的影響。如今中國石化的 S Zorb 觸媒和我的想法相同，測試結果氧化鋅並沒有達到預期的功效，S Zorb 觸媒只能用於固定條件下吸收汽油中的硫化物並再生，無法在芳香烴飽和條件下，排除加氫飽和時硫化物的干擾，因此，油料中硫化物對白金、鈀和鎳的影響仍需再進行探討。

關鍵詞: 催化劑、芳香烴飽和、環保溶劑

# 目次

## 目錄

摘要.....	2
一.目的.....	4
二.過程.....	4
三.議程內容整理.....	9
四.結語、心得及建議.....	19
1.結語 .....	19
2.心得及建議.....	19

## 一.目的

台灣中油煉製研究所新製程研究團隊負責公司新製程的評估工作，對於芳香烴溶劑的加氫飽和已有初步的測試，希望經由參加會議了解觸媒方面的進展，會議中將蒐集相關領域專家新型觸媒資料，以及常見操作問題和解決方法，期望藉由吸收最新相關的新知，以增進開發能力。參加 Sinopec 2016 年度於大連市舉辦的國際觸媒研討會，蒐集與瞭解觸媒最新發展之應用相關資料。尤其在環保溶劑方面，芳香烴溶劑是石油煉製的副產品，已往常用於塗料、黏著劑、油墨等。若以飽和烴取代芳香烴作為環保溶劑，可降低芳香烴溶劑的使用，減少對人體的危害。因此，找尋合適的芳香烴加氫觸媒操作資料，作為發展環保溶劑的基礎。

## 二.過程

於 105 年 9 月 20 日從嘉義搭高鐵出發到桃園，接著搭機場接駁車到桃園國際機場，再搭飛機前往大連，參加中國石化 2016 年度的國際觸媒研討會。會議於大連的希爾頓飯店舉行，由 105 年 9 月 21 日到 105 年 9 月 23 日。105 年 9 月 24 日自大連周子水機場搭機返回台灣，共計 5 天行程如表一

表一.出國行程

預定起迄日期	天數	到達地點	地區等級	詳細工作內容
105.09.20	1	桃園-遼寧省 大連市	175	啟程(桃園→大連) 大會報到
105.09.21	1	大連市	175	Sinopec 2016 國際觸媒研討會
105.09.22	1	大連市	175	Sinopec 2016 國際觸媒研討會
105.09.23	1	大連市	175	Sinopec 2016 國際觸媒研討會
105.09.24	1	大連市-桃園	175	返程(大連→桃園)



此次會議參加人數約 400 人，討論的議題眾多，分為大會演講和專題會議二部分，而專題會議又分為化工催化劑和煉油催化劑，其代表公司、演講者和講題如下：

表二. 大會演講者與議程

代表單位	演講者	講題
中國石化催化劑有限公司	願松園	宣佈開幕
中國工程院	李大東	煉油行業新常態下的技術選擇
中國科學院	何鳴元	能源的可持續性
中國石化科技部	卞鳳鳴	中國可持續發展的煉油與化工技術
Lappinen 能源諮詢公司	Lappinen	美國石油供應、產品需求以及煉油前景的最新動態
IHS	Chang	通過綜合工藝經濟分析評價催化劑價值
湯森公司	黎博士	聚烯烴技術發展狀況和趨勢的前沿
中國石化催化劑有限公司	願松園	中國石化煉化技術和催化劑生產技術新進展
石科院	達志堅	提高丙烯選擇性的 FCC 催化劑設計
北化院	喬金樑	中國石化聚烯烴技術進展
撫研院	王剛	撫研院煉油可持續發展加氫技術進展
上海石化院	齊國禎	中國石化 MTO 技術
上海化工院	叶曉峰	上海化工院技術進展與未來發展

表三.專題會議:化工催化劑

代表單位	演講者	講題
北化院	苟清強	BRICI 用於淤漿聚合的 BCE 系列聚乙烯催化劑
伊朗 JPPC	Kiani	DQC 催化劑在 Spheripol 工藝上的運用
北化院	周寄龍	中國石化的氣相聚丙烯工藝用 BC 系列催化劑
伊朗 JPC	Ataei	BEC-H100 催化劑在 HDPE 工廠的試驗
荷蘭帝斯曼	Lin	可持續性是業務增長的引擎
泰國 TPE	Kitti	乙烯聚合齊格勒那塔催化劑中混合醇合物的影響
北化院	易水生	用於乙烯裝置的乙炔選擇加氫催化劑
石科院	宗保宁	己內酰胺綠色生產成套技術
國喬公司	陳裕昌	苯乙烯催化劑 GS-12 在高負荷生產應用
俄羅斯西布爾	Vasiliy Mashukov	西布爾公司研發中心的化學工藝技術
上海院	曹育才	單活性中心催化劑的內嵌結構和組成系統
上海石化院	鄭均林	二甲苯生產技術:上海石化院的芳烴催化劑和工藝
上海石化院	李靜霞	丙烯酸腈催化劑及其成套技術最新技術進展
上海石化院	吳文海	GS 系列苯乙烯催化劑與 ODE-100 丁二烯催化劑
上海石化院	王振東	上海石化院乙苯催化劑的開發與工業應用
北化院	林偉	YS 銀催化劑的研發及工業應用情況

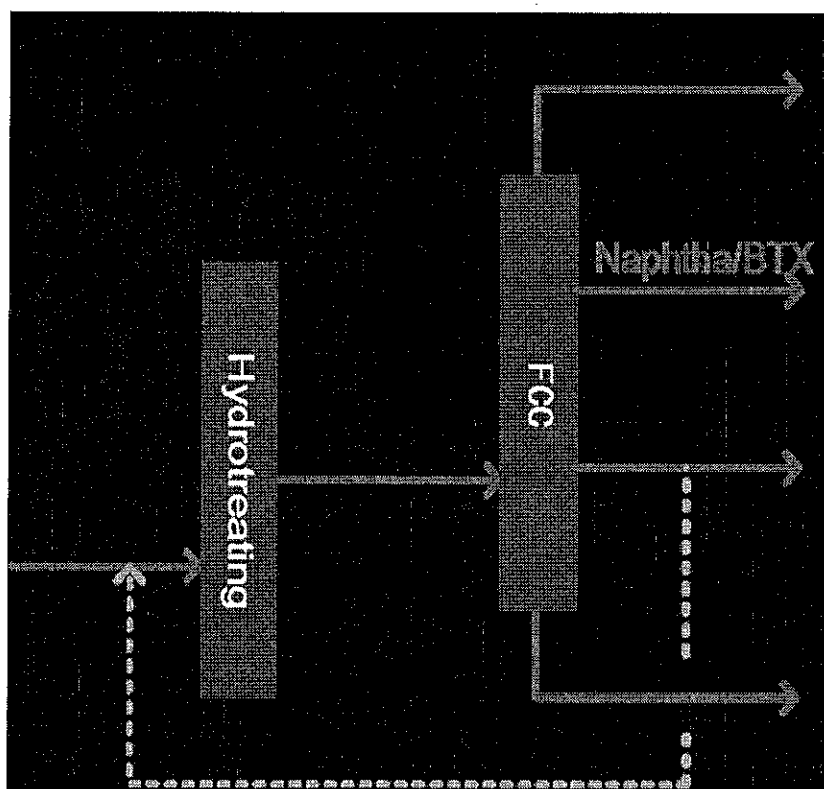
表四.專題會議:煉油催化劑

代表單位	演講者	講題
石科院	嚴加松	增產汽油催化裂化催化劑研究
泰國 IRPC 公司	Sunya 與 K.Wichai	IRPC 公司 DCC 單元面臨的挑戰
石科院	任飛	添加捕釩鉬分改善催化劑性能研究
石科院	王文壽	反應吸附脫硫工藝中 Ni 基吸附劑上環 烷烴及芳烴的反應研究
石科院	王春明	高堆比連續重整催化劑的研究發展
石科院	邵志才	高 Fe、Ca 渣油加氫裝置的長週期工業 運行
石科院	梁家林	RIPP 高活性蠟油加氫精製催化劑研究
石科院	黃衛國	潤滑油加氫催化劑的應用發展
石科院	李犇	中石化 PX 吸附劑研發和應用運行
撫研院	杜艷澤	輕循環油加氫裂解技術的發展與工業 應用
撫研院	劉建鋁	撫研院的沸騰床技術:從基本原理到操 作運用
撫研院	宋永一	FRIPP 加氫催化劑的國外應用



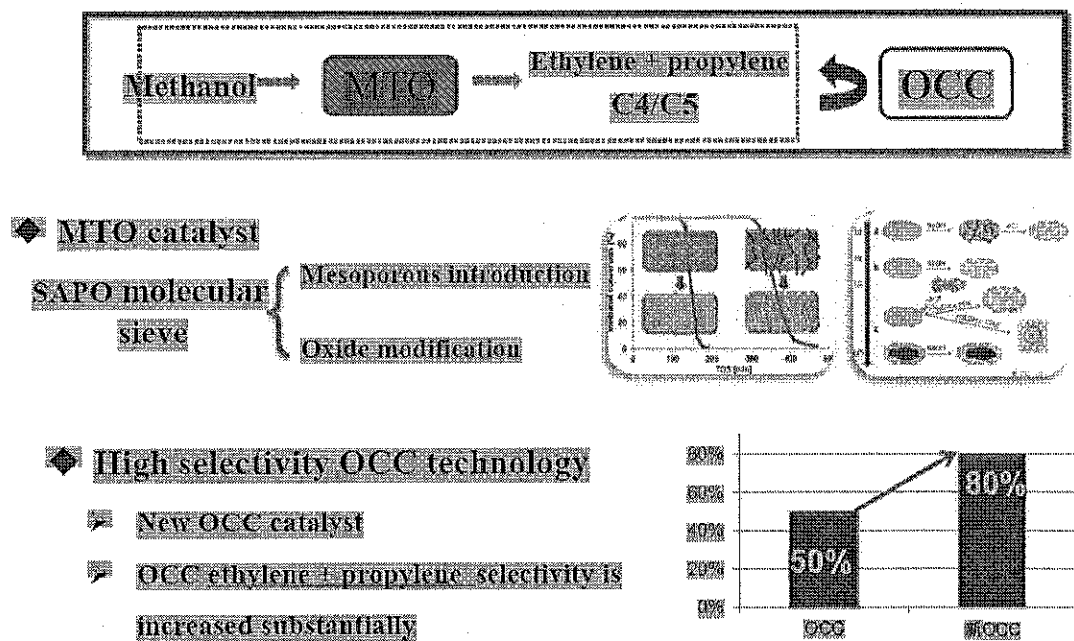
### 三.議程內容整理

1.中國石化在技術部分分二部分，一為觸媒的部分，另為製程的部分，其中以 FCC 的領域著墨較多，FCC 觸媒已有在本公司使用，今日中國石化在製程方面提出了以下的技術如圖一。在 FCC 製程中會產出 LCO 油料，一般會加入柴油加氫脫硫中慢慢去除存量，而圖一的製程則將 LCO 油料打回前面的加氫工場，經由加氫後，再進入 FCC 裝置，如此可降低加氫脫硫油料黏度，提高加氫的效果，而加氫後的油料進入 FCC 後，可增加輕質油料的產量，這是值得我們考慮採用的製程技術。



圖一.FCC 油料煉製改善(摘自顧松園簡報)

2.大陸在十三五中規劃石化產業的四大發展方向(1)石化產業升級:煉油、烯烴、芳烴和有機原料。(2)化工新能源:煤製天然氣和煤製油。(3)化工新材料:高端聚烯烴塑膠和電子化學品等。(4)傳統化工升級。其中煤製天然氣和煤製油的技術持續研發，由煤產製合成氣，再由合成氣製造甲醇，甲醇經由MTO(Methanol To Olefin)製程生產乙烯、丙烯及 C4/C5，乙烯和丙烯可直接作石化原料，而 C4/C5 再經由 OCC(Olefins Catalytic Cracking)製程生產乙烯和丙烯，取代單靠原油生產乙烯和丙烯的製程。其中 MTO 技術採用 SAPO 分子篩，利用中孔洞技術及氧化物的改造，以增加產能。由 C4/C5 經 OCC 製程生產乙烯和丙烯的製程，則開發了新觸媒，使選擇性增加了 30%，如圖二所示。



圖二.MTO 及 OCC 製程(摘自顧松園簡報)

MTO 製程觸媒的特性如下:

- (1)高孔洞密度.
- (2)大的比表面積
- (3)高的低碳 olefin 選擇率.
- (4)高熱穩定性.
- (5)好的抗磨性.
- (6)轉化率在 99.9wt%.
- (7)乙烯加丙烯選擇率大於 81%.

OCC 製程和觸媒的特性如下:

- (1)改良型的 ZSM-5 分子篩.
- (2)抑制氫轉移反應，提高乙烯和丙烯的選擇率。
- (3)乙烯加丙烯的產率過 75%.
- (4)觸媒使用超過 1 年.
- (5)採用 fixed bed.
- (6)WHSV=15-30.

3.在石化觸媒方面，中國石化開發了乙基苯脫氫技術，將乙基苯脫氫生產苯乙烯，目前主要的生產品牌及測試中的新觸媒如表五。乙基苯脫氫生產苯乙烯中的 GS 系列，已在中國 26 個工場商業化，佔約 70%的市場。而台灣的台塑也曾採用過，可說是發展成熟的觸媒。

□ Main brands and characteristics

Catalyst brand	Service life, month (≥100% load)	Characteristics
GS-11	24-36	High selectivity, good stability
GS-12	28-36	Compared with similar catalysts from other vendors, the space velocity of ethylbenzene is 5-10% higher; the reaction temperature is 2-5°C lower
GS-1A	24-36	If can run with the water/aromatics ratio at 1.019-1.3 (wt), catalyst shows good stability under low water/aromatics ratio.

□ The performance of new brands of catalyst in the industrial trial use

Catalyst brand	Industrial trial units	Characteristics
GS-LT	Guangzhou Petrochemical	Low-temperature catalyst
GS-DS	Qingdao Refining	Clover pattern, bed resistance reduced

表五.乙基苯脫氫觸媒系列(摘自顧松園簡報)

中國石化未來觸媒的發展方向如下:

- (1) 強化和工業、大學和研究機構合作，提高觸媒製造技術。
- (2) 升級觸媒應用技術的服務能力。
- (3) 建立一個科技生產、服務和綠色製造的觸媒公司。
- (4) 加強和國際伙伴的合作關係。
- (5) 以中國石化研究機構的技術支援，提供高品質觸媒和技術服務石化企業。

採用，其規格如表六：

表六. 第 4 級汽油和柴油的規格(摘自王剛簡報)

**Comparison of China V and Beijing VI Regulations**

Main indexes		automotive gasoline			automotive diesel		
		China V	Beijing VI	Beijing VI (internal control)	China V	Beijing VI	Beijing VI (internal control)
Olefin Content, v%	≤	24	15	13			
Aromatics Content, v%	≤	40	35	33			
Benzene Content, v%	≤	1	0.8	0.77			
50% boiling point, °C	≤	120	110	108			
Vapor pressure in winter, kPa		45-85	45-80	48-78			
Vapor pressure in summer, kPa		40-65	42-62	45-60			
Polyaromatics Content, v%	≤				11	8	7.5
Density of 0# Diesel, kg/m <sup>3</sup>					810-850	820-845	822-843

Blending component of gasoline pool will be obviously altered according to the new specifications. New units of alkylation, isomerization and separation of normal/iso-hydrocarbons are necessary.

解決這此未來規格的方法如下：

- (1) 許多團體繼續技術的改進。
- (2) 研究煉油廠的製程最適化，聚焦產品的調整。
- (3) 標準化技術服務，提供煉油廠支援。
- (4) 緊密工程和煉油廠的合作，達到技術創新和利潤成長。

5.汽油中硫化物的含量管制越來越嚴格，目前台灣汽油中的硫含量要小於 10ppm 才符合規定，而降低硫含量的方法一般採用加氫脫硫方式，加氫過程會飽和烯類化合物，導致汽油中辛烷值的下降。中國石化開發鎳吸附(S Zorb)的方法，去除油料中的硫化物，以符合汽油的規格。其原理如下圖所示。首先將鎳和噻吩混合，形成噻吩鎳，噻吩鎳經由加氫形成硫化鎳和丁烷，硫化鎳在氫氣和氧化鋅下進行還原，還原後的鎳可再進行硫的吸附。

## Research Background

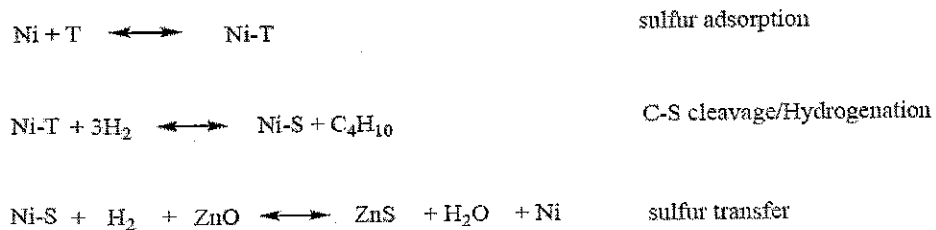


Fig1. Desulfurization scheme of Thiophene over S Zorb sorbent  
T:Thiophene

The active center of Ni is stable during the desulfurization process and this is helpful for the desulfurization activity of Ni based S Zorb sorbent.

中國石化開發鎳吸附的方法在使用前後油料的比較如表七，三個工廠的硫含量皆超過 100ppm，經由 S Zorb 處理過，硫含量降到 10ppm 以下，而 RON 的損失小於 1.4，氫氣用量也下降。RON 的損失原因為烯類的部分飽和，而氫氣用量下降則為少量加氫造成，如上述方程式中對噻吩的加氫和對硫化鎳化合物的還原。

表七. 鎳吸附的方法在使用前後油料的比較(摘自王文壽

簡報)

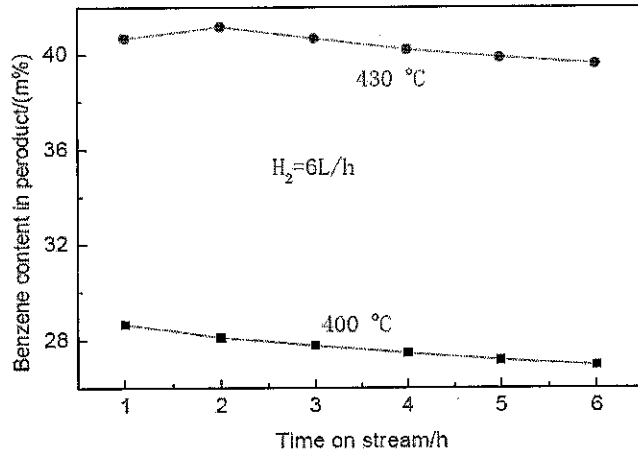
Units		Unit A	Unit B	Unit C
Mt/a		150	120	120
Feed	Sulfur content/( $\mu\text{g/g}$ )	213	184	743
	Olefin content/m%	23.3	26.2	34.5
	RON	94.2	93.2	88.2
Product	Sulfur content/( $\mu\text{g/g}$ )	6	2	9
	Olefin content/m%	19.2	24.8	29.9
	RON	93.7	93.1	86.8
RON Loss		0.5	0.1	1.4
Energy Consumption/(kgEO/t)		4.97	4.99	6.0
Gasoline Product Yield/%		99.39	99.36	99.21
Hydrogen Consumption/%(mass)		0.21	0.13	0.32

S Zorb 觸媒可以達到的標準如下:

- (1) 高脫硫活性:sulfur<10  $\mu\text{g/g}$ .
- (2) 辛烷值損失低:( $\Delta\text{RON}+\Delta\text{MON}$ )/2)<0. 7.
- (3) 低能耗:7. 73KgEO/t(150Mt/a)).
- (4) 氫氣消耗低:0. 1-0. 3%.

一般認為 S Zorb 觸媒在鎳吸附劑下不會發生脫氫反應,但重組汽油被使用當作開爐進料時,反應溫度會發生失控現象。經由用環己烷作進料,在 400°C 和 430°C 反應溫度下,分別產生 26%至 41%的苯,證明高溫下環烷烴會有脫氫反應如圖四,而系統有部分氫氣如圖五,有助於脫硫和脫氫反應,因此,系統的反應溫度和氫氣流量的控制十分重要。

### Dehydrogenation of Naphthene on Ni based S Zorb sorbent



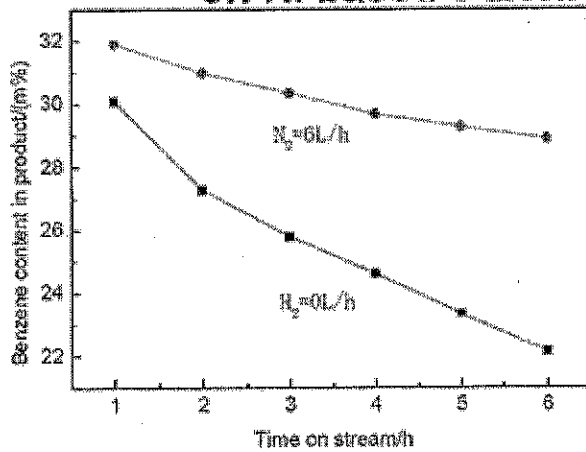
Feed :  
Cyclohexane,  
analytical reagent.

Product: Benzene  
content, 26~41%.

Higher preheating  
temperature led  
to higher benzene  
content in product.

圖四. 高溫下環烷烴的脫氫反應(摘自王文壽簡報)

### Dehydrogenation of Naphthene on Ni based S Zorb sorbent

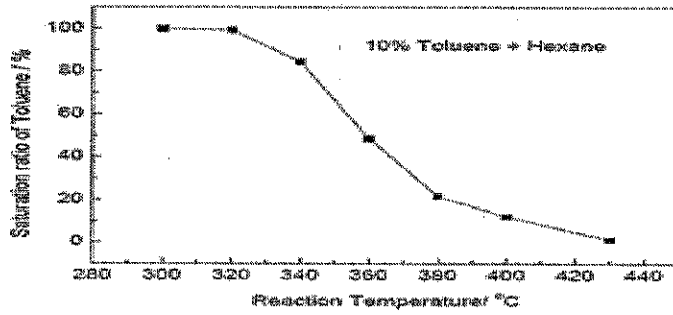


H<sub>2</sub> atmosphere is  
helpful for  
dehydrogenation  
reaction.

圖五. 氫氣對環烷烴脫氫反應的影響(摘自王文壽簡報)

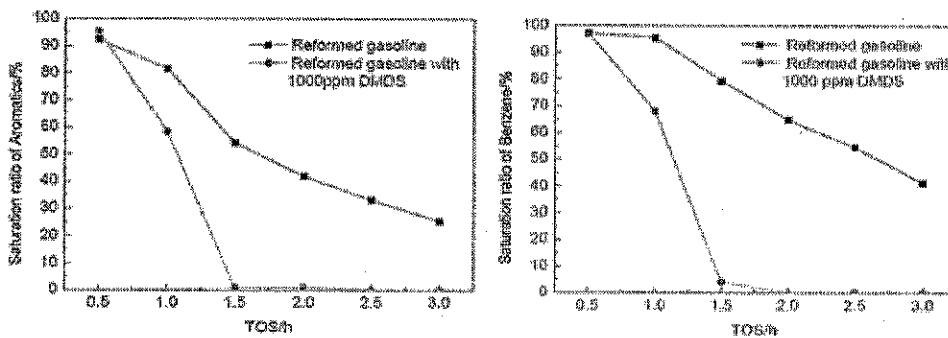
另外，苯環在 S Zorb 上也發生了加氫反應，生成了環己烷，圖六以 10% 甲苯在己烷下進行反應，反應溫度越高，甲苯的飽和能力反而下降，反應溫度小於 300°C，甲苯幾乎完全飽和，而反應溫度 430°C，甲苯只有 1.3% 飽和，因此，反應溫度為飽和的主要因素。而空間流速低和增加氫油比，都可增加甲苯的飽和。





圖六. 甲苯的加氫飽和反應(摘自王文壽簡報)

油料中的硫含量對於 S Zorb 的加氫能力影響很大，圖七為在重組汽油中加入 1000ppm DMDS 的芳香烴飽和測試，結果加入 1000ppm DMDS 的油料中，芳香烴及苯的飽和率皆在測試的 1.5 小時快速下降，表示硫化物對芳香烴和苯的飽和影響很大。在芳香烴飽和生產環保溶劑方面，活性金屬可為白金、鈀和鎳，依已往在本公司的測試情形，硫含量確實會影響加氫飽和的能力，也曾想過加入氧化鋅，吸收加氫時產生的硫化氫，以降低其對活性金屬的影響。如今中國石化的 S Zorb 觸媒和我的想法相同，測試結果氧化鋅並沒有達到預期的工效，其解釋的原因如圖八，認為最後的硫化鎳無法被還原為鎳，而使鎳的芳香烴飽和活性喪失。



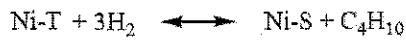
圖七. 加入 DMDS 的芳香烴和苯的飽和率測試

(摘自 王文壽簡報)

## Hydrogenation of Aromatics on Ni based S Zorb sorbent



sulfur adsorption



C-S cleavage/Hydrogenation



sulfur transfer

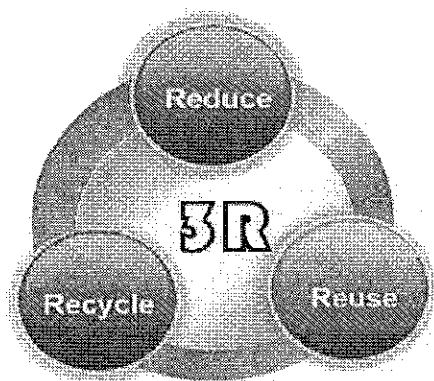
Sulfur transfer was blocked.

### 圖八. S Zorb 的加氫脫硫機制(摘自王文壽簡報)

6.在環保方面，中國石化開始進行了綠色的製造概念，主要有三個方向：

- (1)以高品質的觸媒支援煉油廠得到最適操作.
- (2)由高品質的觸媒支援工廠製造潔淨產品.
- (3)綠色製造技術實現潔淨觸媒的生產.

以最佳製程技術，降低原料的消耗和排放，廢物和廢熱的循環使用，增加產率，以達到圖九 3R 的目的：



圖九.3R 循環圖(摘自顧松園簡報)

## 四.結語、心得及建議

### 1.結語

中國石化是大陸最大的央企公司，目前約有一百萬員工，本身除了煉油及石化廠外，更積極開發各種製程及催化劑。早期中國石化的技術和觸媒問題很多，尤期其常接觸的觸媒產品，往往事先取得的樣品可適用於我們的製程，但是，大量量產交貨後，常會看到觸媒結塊，表示其生產的品管有問題，而最近中國石化在品管的作業已趨於穩定，基於其製造成本的低廉，在產品標售上，紛紛取得各國的銷售權，使得歐美各國的觸媒廠商將其列為重要競爭對手。而本身有自己工廠，對於製程上的開發更有測試的機會，使其自研發階段到量產沒有斷層，加快其製程商業化的速度。參加此次研討會，不論在觸媒的研發和製程技術的發展都有不同的技術在研發，求新求變的過程也讓中國石化一直在進步中，值得我們大家一同學習。

### 2.心得及建議

感謝公司給職出國機會，也十分榮幸能參加中國石化 2016 年度的國際觸媒研討會，由研討會中體會到中國石化公司在煉油和石化技術的突飛猛進，尤其在重質油料的加氫裂解部分，其開發的觸媒已銷售到國內外，對部分的製程也積極投入研發，以期達到各國汽油的油品規範。而我們一直困擾的輕循環油(LCO)油料，中國石化也有解決的方案，如經由加氫裂解生產高辛烷值的汽油，或是加入柴油加氫脫硫中，去化工廠 LCO 的存量。以中國石化在大陸的規模，在煉油和石化部分碰到問題一定和我們相同，只是中國石化擁有眾多人力和可供測試的工廠，使其技術的進步十分快速，已不輸世界一流的大廠。而在綠色環保永續能源部分，

也開始投入研發。煤化工部分則由生產合成氣，進而製造甲醇，經由 MTO 製程生產乙烯和丙烯，以補足由石油生產乙烯和丙烯的生產量，充分利用其大量的煤儲存量，擺脫對石油的依賴。

經由參加大型研討會是增廣見聞最好的機會，雖然中國石化 2016 年度的國際觸媒研討會主要是介紹其觸媒及製程技術，但仍邀請國內外專家進行演講，以及國外各廠家的煉製經驗分享，從此研討會學習很多，可以提升個人的專業知識，以幫助公司的發展。