

2014全球石化工業技術發展

工研院 IEK 林國權

一、前言

2014 年全球石化產業持續關注的議題就是頁岩氣與煤化工，CTO、MTO、MTP 等技術持續發展，不過值得注意的是，中國大陸因空氣汙染嚴重問題，煤化工是否如期順利發展值得關注；而先進國家方面，歐美日仍然針對大環境趨勢議題下進行技術開發，包含節能、綠色化學、輕量化、環保新材料等項目，故本篇評析將針對全球 104 年相關之石化與材料技術發展進行彙整。

二、全球前三大近三年排名及變化分析

技術名稱	國家	公司/研發單位	成功階段
新型高分子材料聚酮	韓國	曉星集團	商品化
石墨烯應用於燃料電池	日本	東北大學	實驗室成果
焦化乾氣加氫製備乙烯裂解料	中國大陸	撫順石化	工業化測試
MTBE 脫硫技術	中國大陸	凱瑞化工	商品化
硬質新型發泡塑料航空測試	德國	Evonik	工業化測試
日本研發出新型複合隔熱材料	日本	產綜研、井上(INOAC)	實驗室成果
阻燃聚酯膜產品	日本	日本帝人杜邦薄膜公司	商品化
新型二氧化碳製備甲烷技術	日本、泰國	日立造船、大樹安宅工程、泰國 PTT	實驗室成果
液體聚丁二烯和聚異戊二烯	中國大陸	中科院長春應化所	實驗室成果
稻殼灰二氧化矽製備節能輪胎	美國	固特異	實驗室成果
液相法製備異戊二烯	中國大陸	萬華化學集團	實驗室成果
車用奈米黏土增強聚乳酸	歐盟	ECOplast	實驗室成果
二氧化碳製甲酸新方法	美國	普林斯頓大學	實驗室成果

資料來源：化工在線、化工訊息網、化工商情網等網站 2014 新聞摘錄

三、全球石化工業新技術介紹

(一) 新型高分子材料聚酮

韓國曉星成功將高分子材料聚酮(polyketone)商業化，聚酮是利用一氧化碳、乙二胺

(ethylene)、丙烯(propylene)等製成的環保型高分子材料，可用於汽車、電子、產業材料零配件；與尼龍相比，聚酮的抗衝擊力要強 3 倍，對化學物質的穩定性也要強 1.4~2.5 倍；硬度比現在市場上最硬的聚縮醛(polyacetal, POM)材料還要高出 14 倍以上。2011 年時，日本旭化成纖維公司發表使用聚酮 (Polyketone)樹脂製備的多孔膜，利用奈米技術使其纖維徑細達 100 奈米左右，且有 80%的高空隙率，甚至可製造出 20~150 微米範圍之均一厚度的薄膜；而賦予薄膜上的孔構造不只可自由設計成對稱或是非對稱，做成可拉伸的薄膜，未來計劃應用於機能性濾網、隔離膜材料、細胞培養基材、再生醫療母材等用途。

(二) 石墨烯應用於燃料電池

氫氣是公認最為乾淨的能源之一，有望成為天然氣之後的下一代主力能源，因此日本大力推動與發展氫燃料車，日本豐田汽車也於 2014 年底推出氫燃料汽車『未來』，成為全球第一家銷售氫燃料車的汽車，日本本田有預計於 2015 年推出一台約 700 萬日幣的氫燃料車，日產則預計於 2017 年上市。

燃料電池車是利用車上裝載的氫與空氣中的氧進行化學反應，進而產生的動力來驅動車輛。由於燃料電池車只排放少量的水，幾乎不排放其他污染物質，被認為是清潔的次世代汽車。然而燃料電池成本居高不下，乃因電池中需要使用鉑作為催化劑，因此全球科學家一直在研發尋找其他廉價材料替代鉑。為了降低氫燃料電池成本，日本東北大學成功利用特製的石墨烯材料替代鉑作為催化劑，來製造燃料電池車所需的氫燃料。研究更發現在石墨烯催化劑中再加入鎳，其製氫能力可以超越鉑催化劑，預計將此技術商業化後，可使燃料電池成本大幅下降。

(三) 焦化乾氣加氫製備乙烯裂解料

鎮海煉化建設的年產百萬噸乙烯項目自投產以來，一直面臨乙烯原料不足的問題，為了實現加工能力由 2,300 萬噸/年提高至 3,800 萬噸/年的目標，該公司設計新建了 220 萬噸/年的焦化裝置，而該裝置每年約可生產出 40 萬噸的焦化汽油，同時副產 20 萬噸液化氣。為了提高企業經濟效益，撫順石油化工研究院成功在實驗室研究成果的基礎上，採用撫順石油化工研究院自主開發的 LH-10A 加氫催化劑及製程技術，在中國石化鎮海煉化分公司 60 萬噸/年焦化液化氣和焦化汽油混合加氫裝置試驗成功並生產出合格之乙烯裂解料。工業試驗結果顯示，經過該技術加氫後，均達到預期的需求指標，可作為乙烯裝置的催化裂解進料。

(四) MTBE 脫硫技術

中國大陸逐漸重視環境污染問題，國 5 汽油標準中對硫含量要求為小於 10ppm，而 MTBE

作為汽油重要添加劑，硫含量也須小於 10ppm。如何降硫成為 MTBE 生產企業勢在必行以及現階段面臨的重要挑戰。凱瑞化工採用自主開發的具有高硫吸附選擇性和高硫吸附容量的複合液體作為吸附劑，利用吸附蒸餾塔和一套吸附劑再生系統，將 MTBE 吸附脫硫和吸附劑再生相結合，用複合液體吸附劑脫除 MTBE 中的硫化物，將 MTBE 中的硫含量降至小於 10ppm。吸附硫化物的吸附劑再通過脫附功能脫硫，繼續回收循環利用。該項新技術和市場現有技術相比，從創新性、安全性、穩定性、運行成本上皆具有優勢，不僅能降低裝置能耗，而且產品 MTBE 的回收率高達 99.5% 以上。

（五）硬質新型發泡塑料航空測試

Evonik 已開發出一款高性能聚甲基丙烯聚醯胺(PMI)發泡塑料，其商品名為 Rohacell Hero，可應用於飛機的外飾件，該材料能承受極度低溫，目前 Rohacell Hero 發泡塑料投入於著陸襟翼、小翼和整流罩等應用，但在方向舵或者起落架門等部件中的應用仍然有限。Evonik 希望能夠透過 Rohacell Hero 開啟航空領域這個新市場。根據其所述，這款新材料可以替代夾層結構中的蜂窩芯材，空中巴士已對這款材料進行了兩年的測試，預計 2015 年將會誕生首款由 Rohacell Hero 製成的系列部件。

（六）日本研發出新型複合隔熱材料

日本產業綜合研究所以及井上(INOAC)兩個機構合作，研發出了一種新型複合隔熱材料，該材料隔熱性能接近真空隔熱材料，容易切割和彎曲，可以在狹小且形狀複雜的空間內隔熱，耐振性也很出色，因此有望用於汽車、飛機、熱機等隔熱用途。

“真空”是最高性能的隔熱材料，但存在難以加工、性能持續性差以及不易製備曲面等問題。目前市場上已有密度極低的二氧化矽凝膠法之隔熱複合材料，透過二氧化矽氣凝膠與不織布及聚合物等複合而成，這種複合材料不需要保持真空、加工性出色，最近已開始使用。但是，這些隔熱材料存在二氧化矽脫落引起的“掉粉”問題，因此無法在市場上普及。本次開發之新型複合隔熱材料採用了井上開發的聚丙烯發泡體片材，在這種聚丙烯發泡體內部利用溶膠-凝膠法製備了低密度二氧化矽濕凝膠後，再利用二氧化碳進行超臨界乾燥，從而製備了二氧化矽氣凝膠。選擇乾燥條件，在不影響聚丙烯發泡體的前提下，去除凝膠內部的溶劑，製成了聚丙烯發泡體內部填有二氧化矽氣凝膠的複合隔熱材料；聚丙烯的化學穩定性出色，作為通用聚合物的耐熱性高，因此有望用於廣泛的用途。

（七）阻燃聚酯膜產品

帝人杜邦薄膜合資企業成功開發出了具有阻燃性的聚萘二甲酸乙二酯薄膜—TEONEX QF。TEONEX QF 薄膜的應用包括鋰離子電池、軟性印刷電路板基材、排線以及照明和建築行業建築材料。帝人公司表示，該產品業務預計至 2017 年 3 月年銷售收入可達 20 億日元（約合 1900 萬美元）。TEONEX QF 薄膜因為使用了帝人公司專有的阻燃填料，因而具有良好的強度和耐熱性。新研發的薄膜材料中未使用鹵化阻燃劑，從而消除了對環境和人類健康影響的疑慮。

（八）新型二氧化碳製備甲烷技術

由日立造船股份有限公司、大樹安宅工程有限公司和泰國 PTT 探索和生產公共有限公司合作的二氧化碳製備甲烷項目完成了第一階段的研究。該技術採用一種鎳基催化劑，並利用可再生能源電解水得到的氫氣作為原料。在 $1000\text{Nm}^3/\text{h}$ 的集成管式反應器中進行了多次測試，在 200°C 溫度下運行時，氫氣轉化率達到 99.3%，超出現有的高性能甲烷化催化劑轉化率（90%）。新型催化劑不含常規甲烷化催化劑中所使用的稀土類金屬。未來 3 年，公司計畫進行第二階段的放大研究。

（九）液體聚丁二烯和聚異戊二烯

中科院長春應化所以稀土催化體系製備出具有高順 1,4-結構含量(98%)、窄相對分子品質分佈指數的液體聚丁二烯和聚異戊二烯，聚合物的相對分子品質可根據需要加以調控。該類液體橡膠由於其高順 1,4-結構含量，其製品具有更為優異的彈性及耐寒性。液體橡膠作為合成橡膠的重要品種，主要應用於電噴塗料及橡膠、樹脂等改性劑，可直接製造密封膠和膠黏劑等產品，不需複雜加工設備，可連續生產降低成本。液體橡膠因其與天然橡膠、順丁橡膠有良好的相容性，可替代低分子油類作為這些橡膠的增塑劑或軟化劑，並在硫化過程中參與交聯反應，這種反應性增塑劑不會發生遷移、揮發，也不會被溶劑析出，從而使硫化膠獲得優良的物理機械性能和化學穩定性。目前二烯類液體橡膠主要採用自由基和陰離子聚合技術製備，但聚合物的立體結構規整性不能得到有效控制，難以合成具有高順 1,4-結構含量的聚合物。

（十）稻殼灰二氧化矽製備節能輪胎

固特異輪胎橡膠公司近日宣佈開發成功一項新技術，從因發電而焚燒的稻殼灰爐中提取二氧化矽，進而生產節油環保輪胎。根據聯合國食品農業組織的統計，全球每年收穫的稻穀超過 7 億噸，稻穀通常被焚燒用於發電。過去兩年中，固特異創新技術中心聚焦於從稻殼灰中提取二氧化矽的技術研究，極大減少運往垃圾掩埋場的廢棄物，從而對環境產生積極影響。將二氧化矽與橡膠混合製造輪胎胎面，可以提高橡膠的強度，有助於降低滾動阻力，提高燃油效率。二氧化矽還能提高輪胎的濕地抓地性能，讓駕駛者在享受卓越操控的同時多一份安全感。

（十一）液相法製備異戊二烯車用納米黏土增強 PLA

萬華化學集團股份有限公司開發出一種液相法製備異戊二烯的方法。由異丁烯和/或叔丁醇，與多聚甲醛和/或甲醛水溶液，在酸性催化劑作用下反應得到含中間產品 4，4-二甲基-1，3-二氧六環的反應溶液，然後將含該中間品的反應溶液經純化後和/或未經純化的情況下連續通入反應器進行熱裂解反應，同時從反應器頂部噴入水霧，控制反應器內壁溫度為 150℃～300℃，反應壓力則穩定在 0.5 MPa～2.0MPa。裂解生成的異戊二烯和部分溶劑會一起從反應器頂部蒸出，甲醛隨水霧和反應器壁液體從反應器底部流出，製得異戊二烯收率>80%。

（十二）車用奈米黏土增強聚乳酸二氧化碳制甲酸新方法

ECOplast 專案由歐盟委員會全額撥款，由西班牙、葡萄牙、德國、芬蘭及荷蘭多國科學家共同完成一種以聚乳酸（PLA）和奈米黏土為原料的生物基塑膠已問世，該塑膠專門用於汽車零部件。ECOplast 項目旨在為汽車行業研發出可再生的高性能塑膠，科學家對聚羥基丁酸酯（PHB）不同種類的混合材料進行研究，並融入各種自然纖維以增強其內在性能，在一次偶然的材料配備過程中，研究人員發現聚乳酸與奈米黏土的結合能夠製造出一種高性能複合塑膠。經過分析後，該種塑膠各項性能均符合當前汽車內飾對原料的需求。ECOplast 認為，這種生物塑膠是未來理想的車用塑膠。

（十三）二氧化碳製甲酸新方法

美國普林斯頓大學的研究人員利用陽光能將二氧化碳（CO₂）和水轉化為潛在替代燃料甲酸的有效方法。研究人員表示，這種方法利用二氧化碳和容易獲得的加工零件，提供了一種有前景的可再生燃料製備方法。為了抑制因大氣中溫室氣體如二氧化碳濃度增加引起的全球變暖，通常採用三個方法：開發替代能源，捕獲和存儲溫室氣體，以及再利用過量排放的溫室氣體，普林斯頓大學教授安德魯利用太陽光將二氧化碳轉化為潛在的替代燃料甲酸，由美國電力天然氣公共服務公司提供的商業太陽能電池板產生的能量可將二氧化碳和水轉換成甲酸，其原理類似光合作用反應，但是這一系列電化學反應則是發生在電池裡，為了使這一系列效率最大化，太陽能板產生的電量必須與電化學電池可以處理的電量匹配，這個優化過程稱為阻抗匹配。此外，由甲酸製成的甲酸鹽是飛機跑道除冰劑的首選，因為與氯鹽相比，它對飛機腐蝕低，對環境更安全。隨著可用性的增加，甲酸鹽可以廣泛取代更為有害鹽的使用。