

經濟部暨所屬機關因公出國人員報告書

出國報告（出國類別：洽公）

## 參加低硫環保油生產及製程研討會議報告

服務機關：台灣中油	煉製事業部高雄煉油廠
姓名：余信德 /	蔡坤忠
職稱：化學工程師/	第二真空製氣油工場長
派赴國家：休士頓 美國	
出國期間：2010/10/24 ~	2010/10/31
報告日期：2010/12/22	

## 摘要

此次赴美主要是參加 Axens 公司所舉辦的 Prime-G+ 製程研討會，Axens 公司將研討會區分為許多製程問題來做討論，由於目前全世界都是以生產環保型汽柴油，汽油產品含硫量以低於 10 ppm 為目標，所以製程參數的掌控對汽油產品的影響非常重大，而控制參數的變化由分析化驗的數據決定，所以化驗數據的精確性與正確性相當重要，而進料的品質也同時會影響製程穩定與產品品質，所以要得到最佳的產品，生產過程的每個環節都是佔有舉足輕重的地位；所以此次研討會除了介紹全球趨勢與目前 Axens Prime-G+ 製程的改善與觸媒開發時程，也就製程中可能出現問題，與各使用廠家做深入的討論與解釋。

在休士頓的 Topsoe 辦公室參訪，除了討論未來柴油加氫脫硫觸媒的開發趨勢，也實際到觸媒生產線觀摩 SCR 觸媒/brim 觸媒全自動化的生產流程，從原料到組裝、觸媒浸滯與烘乾，成品檢驗與出貨，配合機械手臂的操作，以最少的人員操作，來得到最穩定一致的產品品質與最佳的品質再現性。

# 目次

摘要 .....	2
本文 .....	4
一、目的.....	4
二、過程.....	4
1. 參訪行程 .....	4
2. Axens Prime-G+製程簡介.....	5
3. Prime-G+ WORKSHOP 研討會.....	6
4. Prime-G+ 6 <sup>th</sup> users' conference .....	9
5. Topsoe 休士頓分部參訪.....	13
三、心得及建議.....	14
附錄 .....	15

# 本文

## 一. 目的

因應環保署即將實施汽柴油硫份 10wt-ppm 上限新規範，高廠第一、二 VGO 加氫脫硫工場將生產超低硫份柴油，超低硫份加氫脫硫工場與傳統之加氫脫硫工場在觸媒、設計及操作上均有相當大的差異，值得派員出國學習觀摩，藉以提昇相關工場之操作績效。汽油加氫脫硫工場考察重點將包含降低脫硫反應對汽油 RON 損失之衝擊、觸媒對不純物容忍力、觸媒線上再生技術等，在提昇汽油品質降低硫含量同時減少經濟價值的損失。柴油加氫脫硫工場考察重點將包含摻煉 LCO 之可行性，提昇柴油之加工價值。

此次出訪主要是到休士頓參加 Axens 公司在 10/26 舉辦的 Prime-G+ workshop 與 10/27~10/28 的 Prime-G+ 6th User's conference，並於 10/29 赴 Topsoe 休士頓辦公室參訪。

## 二、過程

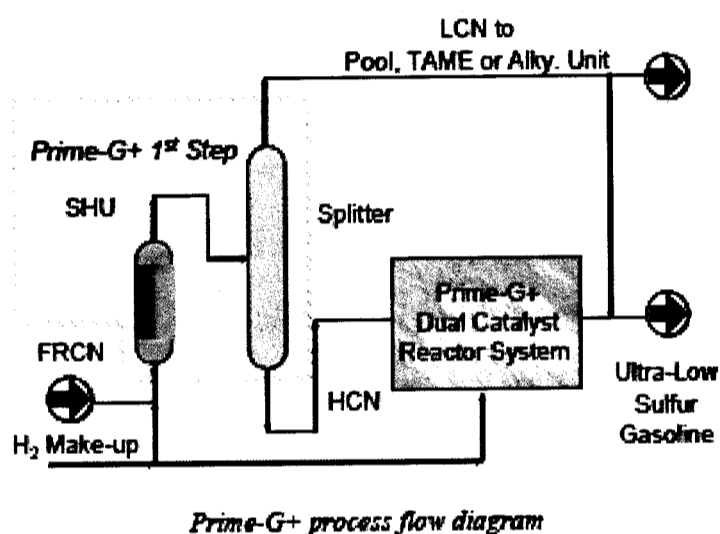
### 1. 參訪行程

預定起迄日期	到達地點	詳細工作內容
99.10.24 至 99.10.25	台北—休士頓	往程(洛杉磯轉機)。
99.10.26 至 99.10.28	休士頓	參加 Axens 公司主辦之「裂解汽油加氫脫硫製程技術研討會」暨「技術工作坊」
99.10.29	休士頓	拜訪 Topsoe 美國分公司討論柴油脫硫技術。
99.10.30 至 99.10.31	休士頓—台北	返程(洛杉磯轉機)。

## 2. Axens Prime-G+製程簡介

典型煉油廠的汽油主要由輕直餾汽油、石油焦汽油、烷基化油、重組油、FCC 汽油和 MTBE 組成。汽油總組成中，含硫最高的物流是觸媒裂解（FCC）汽油，它佔美國汽油總組成的 36%、西歐汽油總組成的 40%。降低 FCC 裝置汽油的硫含量是降低汽油總組成含硫量的關鍵之一。另外，石油焦汽油脫硫費用最高，因其高含硫量和含烯烴，導致加氫處理時高氫耗和辛烷值損失大。大多將其送往石油焦石油腦加氫處理裝置，產品分餾成 C<sub>5</sub> 和觸媒重組進料。

Axens Prime-G+汽油加氫脫硫製程示意圖：



法國石油研究院（IFP）Axens 公司開發的 Prime-G+製程是採用雙觸媒對 FCC 重汽油（HCN）進行選擇性加氫脫硫。製程條件緩和，烯烴加氫活性很低，不發生芳烴飽和及裂解反應，產品回收率達 100%，脫硫率大於 98%，辛烷值損失少，氫氣耗用低，可滿足汽油總含硫量 10 $\mu$ g/g（10 wppm）要求。

使用進料為全餾程的（40~220 $^{\circ}$ C）FCC 汽油，含硫 2000~100  $\mu$ g/g（2000~100 wppm），RON 和 MON 分別為 91 和 79，（RON+MON）/2 為 85。分餾出重汽油進入 Prime-G+裝置，Prime-G+產品含硫 10 $\mu$ g/g（用於汽油摻配，可使汽油總組成含硫小於 10 ppm），RON 和 MON 各為 88.2 和 78.2，（R+M）/2 為 83.5，辛烷值的損失為 1.5 個單位，HDS 率為 97.5%。

Prime-G+製程加快技術轉移與普及：印度 Hindustan 石化公司 (HPCL) Visakh 煉油廠將建設 FCC 汽油脫硫 52 萬噸/年的 Prime-G+裝置。白俄羅斯 Mozyr 煉油廠採用法國 Axens 公司 Prime-G+汽油脫硫技術，以 110 萬噸/年的 Prime-G+汽油脫硫裝置生產超低硫 FCC 汽油。加拿大 Consumer 聯合煉製公司 (CCRC) 採用 Prime-G+技術建設 60 萬噸/年裝置，使 FCC 汽油脫硫至 $<15\mu\text{g/g}$ ，以滿足加拿大超低硫汽油規格。土耳其石油煉廠公司 (Tupras) 也選用 Prime-G+技術使汽油改質，Axens 公司提供 Prime-G+技術和 Benfree 技術，生產符合歐洲汽油對硫含量和苯的要求。另有兩套 43 萬噸/年 Prime-G+裝置設置於 Tupras 公司 Izmit 煉廠和 Izmir 煉廠，用來生產超低硫汽油。另外在 Izmit 煉廠設置 102 萬噸/年 Benfree 裝置使汽油降苯。三套裝置於 2006 年第 4 季度投產。截至 2008 年，Prime-G+汽油脫硫技術，已技術轉移並於全球設置 140 多套。

法國 Axens 公司於 2009 年 2 月中旬宣佈向烏克蘭 Ukratnafta 公司最大的 Kremenchug 煉油廠轉讓汽油改質技術，該改質項目將使該煉油廠於 2011 年生產符合歐 V 規格的汽油。該項目涉及增設 Prime-G+、石腦油加氫處理和 DIH 異構化裝置。來自觸媒裂解的石腦油餾分將進入 61 萬噸/年 Prime-G+裝置，產品含硫量被降至 20 ppm。直餾和觸媒裂解重組在 38 萬噸/年產量的加氫處理裝置中被加工，然後在脫異己烷塔型的異構化裝置中被異構化，生成研究法辛烷值 (RON) 為 88 的輕汽油餾分。

目前台灣中油已有桃園煉油廠與大林煉油廠採用 Axens Prime-G+汽油加氫脫硫製程，高雄煉油廠則是因為遷廠問題，並未引入此製程技術。

### 3. Prime-G+ WORKSHOP 研討會

10/26 workshop 研討會主要針對 "Technology & process schemes overview"、"process & chemistry"、"operating variables"、"troubleshooting"、"catalyst loading & unloading"、"start-up procedure guidelines"、"shutdown, Emergency procedure & Safety guidelines"、"Normal Sampling & unit monitoring for Performance"等議題進行簡報與討論。

在 "Technology & process schemes overview" 主題中提到，Prime-G + process 成功的一些重點：因為具有 octane retention 和 catalytic system stability 的優良表現，具有 single source supplier 包含 R & D、process design、catalyst、start-up、services，Reliability 包含 hydrotreater

with fixed bed reactor(對操作人員相當友善)、no stranded investment, Continued R&D & Unit follow-up 包含 catalyst improvement 及 operating feedback included in new designs。

在”process & chemistry”單元中提出在製程中 HDS selectivity 的影響問題, HDS selectivity 選擇性高時會得到低烯烴(olefin)含量的飽和、較佳的辛烷值保留(octane retention)、較低的氫耗, 而當 HDS selectivity 選擇性低時會得到高烯烴(olefin)含量的飽和、較差的辛烷值保留(octane retention)、較高的氫耗, 所以高的 HDS 選擇性會得到較佳的利潤。要如何增加選擇性? 反應器的脫硫反應溫度要適切的調整到符合產品脫硫目標的溫度(不要超出預期需要的脫硫溫度、適時由 quench 調整反應器煤床的 WABT), 並保持  $H_2/HC$  氫油比在最大的設計值, 分離槽的操作壓力要操作在設計值。

在”operating variables”單元中, HDS 操作變數改變的影響: 當 HDS 反應器進料組成中的硫含量減少時, 在相同的 WABT 下, 產品的硫含量會降低, 烯烴的飽和幾乎維持一樣; 當 WABT 降低時, 降低 HDS 的進料以符合產品硫含量的規格, 減少烯烴的飽和以提升辛烷值和降低氫氣耗用。當 HDS 反應器進料組成中的烯烴含量減少時, 會降低氫氣耗用與反應器的放熱, 減少因加氫脫硫造成的辛烷值損失, 但需要增加進料與反應器進料溫度以維持 WABT。分離槽的操作壓力要固定, 低的壓力會降低 HDS 的活性但會增加選擇性(HDS 對應烯烴飽和的比例), 高的壓力會增加 HDS 的活性但會降低選擇性。循環氣內的  $H_2S$  會妨礙 HDS 反應但不會影響烯烴的飽和, 所以在 amine 吸收操作要維持循環氣內的  $H_2S$  含量低於 50 vppm(循環氣內的  $H_2S$  含量高, 會有要提高反應溫度與增加辛烷值損失的趨勢)。當進料中的硫含量增加, 需適時提高 HDS 反應器溫度, 若需要可降低 LCN 產量以符合 LCN 硫含量規格, 以同時維持產品硫含量的規範。當進料中的烯烴含量增加時, 需要降低 HDS 反應器的入口溫度以維持 WABT。當進料量增加時, 要增加符合規格的 LCN 產量並維持 LCN/進料的比值, 並提高 HDS 反應器溫度以符合規範。若循環氫氣的純度降低, 則要檢查分離槽的操作壓力, 必要時調整 HDS 反應器溫度或排放部份 HDS 氫氣循環迴路的氣體來提高氫氣濃度。

在”troubleshooting”中提到, 當產品辛烷值出現重大損失時, 可能是由於精餾塔(splitter)頂部取出溫度太低(可增加 LCN 產量以提高硫含量, 但需確保產品摻混後硫含量能符合規範), 或在 HDS 反應器內有過多的烯烴氫化反應(可藉由降低反應激烈度(溫度)或增加氫油比來控制調整)。當化學氫氣耗用量增加時, 補充氫氣至 SHU 反應器, 氫氣耗用增加可能是由於有過多的烯烴飽合反應發生或是進料中有過多的雙烯烴組成, 需定時監控 SHU 反應器出

口的 MAV；補充氫氣至 HDS 反應器時，化學氫氣耗用量增加可能是因為進料中烯烴含量過多及 HDS 有過多的烯烴飽合反應，氫氣耗用量的減少可藉由降低反應激烈度來控制。

在”catalyst loading & unloading”中提到裝填觸媒過程注意事項：觸媒需小心裝填並降低觸媒自由落下的高度，最大的合理觸媒自由落下高度是 1 公尺，要確認沒有遺留任何外物在反應器內（例如手套、樓梯等），若遇下雨需立即停止觸媒的裝填並將反應器頂部加蓋，安全考量（在觸媒出現超過 20°C 的放熱現象時），需立即停止觸媒的裝填，確認工作人員已離開反應器內部，在確認反應器內無工作人員後由底部注入氫氣，將反應器以氫氣吹驅，確認沒有空氣進入反應器，若發現有空氣進入反應器則需隔離反應器，當放熱沒有持續發生，則觸媒裝填可繼續進行。在觸媒卸出時，觸媒的孔洞內會有殘留碳氫化合物，為避免發生危險在卸觸媒前要確認碳氫化合物的含量要低於 0.5 vol %，在卸觸媒過程要維持氮封。

在”start-up procedure guidelines”單元中提到，在進料過程中要隨時留意反應器煤床的溫度，當煤床溫度升高因放熱而過快時，可藉由降低進口溫度處理，若是反應器溫度在進料時沒有上升，可適當的提高進料溫度（2~3 °C/hr）。而 amine 系統，當 H<sub>2</sub>S 在循環氣裏的濃度達到 100 mol ppm 時，要慢慢啟動 amine 循環到 amine 吸收塔內（約 30% 的設計流量），並由循環氣中的 H<sub>2</sub>S 濃度來得到 amine 吸收塔較佳的控制。在進料過程中要持續以每小時 5% 的設計流量來增加進料量，並使系統穩定，檢視穩定塔底部和 LCN 含硫量，並調整 splitter 的取出溫度和反應溫度以使產品達到預期的含硫量。

在”shutdown, Emergency procedure & Safety guidelines”單元中，當系統 shutdown 後要重新開啟時，SHU 系統重新啟動步驟要依照啟動的程序，以 turndown flow 來啟動 SHU 的進料 pump，在控制氫油比的狀況下開始引氫氣入 SHU，並提高 SHU 的進料量超過 turndown flow，重新啟動 SHU 的側取流，並旁路 HDS 反應區，將 LCN 和 HCN 混合後送至進料槽，以 20°C/h 的升溫速度提溫，謹慎控制 SHU 反應器的溫度狀況，並適時調整氫氣流量與反應器入口溫度。HDS 系統重新啟動程序，準備 amine 吸收塔，將循環氣引入吸收塔，並開始 amine 溶液循環，由 SHU 系統開始進料到 splitter，並回復正常的取出溫度，在 splitter 的取出溫度未調整好前先旁路 HDS 反應區，然後再將 HCN 引入 HDS 反應區，初期產品會不合格，將未合格產品引至不合格產品槽或回到進料緩衝槽重煉。

在”Normal Sampling & unit monitoring for Performance”單元中，說明例行的化驗分析是為了系統操作狀況是否正常，而在系統調整或啟動時，需要更多的分析化驗來了解操作狀態，



為了系統操作的最佳化，一個正確且有規律性的化驗分析計劃是必需的。

#### 4. Prime-G+ 6<sup>th</sup> users' conference

在 10/27~10/28 的 users' conference 中針對多項議題報告與討論，在"Prime-G+ technology configurations & commercial update"提及目前全世界的挑戰，都是要生產含硫量超低的環保油品，目前世界各國汽油含硫量的規範變化，歐洲在 2005 年的汽油含硫量規範是 50 ppm，在 2009 年的汽油含硫量規範則是降低到 10 ppm，而美國/加拿大的 tier2(2004~2006)規範為 30 ppm，而 CARB 3 規範(California)則是降到 10 ppm，而 2010+ CARB 4 (CA)規範會降至 5 ppm，而日本在 2007 年已施行規範為 10 ppm；由此可知世界各國將來的趨勢都是 10 ppm 的環保汽油。

在"Prime-G+ operational outline"強調 Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程在業界的實績，Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程符合保證的性能，在產品硫含量、辛烷值的保留與產品產率，都能符合甚至比預期效能更佳。Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程的性能表現會取決於進料特性與產品含硫量的要求，在 revamp case 中則會受到現有設備的影響，也會受到特定的不純物雜質影響性能表現。而製程能力可生產產品含硫量為 10~100 ppm，可符合產品與摻配的需求。

在"GS Caltex project & operation"中由韓國 GS Caltex 煉油廠作 Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程使用報告，GS Caltex 煉油廠煉量為 76,000 BPSD，原油來源包含中東、澳洲與俄羅斯等地（平均一年有 50 不同種原油摻煉），FCC 的煉量為 94,000 BPSD，而 Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程煉量為 46,000 BPSD，氫氣來源為 CCR reformer，Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程使用成果是顯示在 SHU 和 HDS 觸媒有極佳的穩定性，在 SHU 反應器操作 5 年後仍維持 SOR 時的操作溫度，在 HDS 反應器的觸媒也沒有出現活性減退的現象，擁有極佳的產品硫含量控制，在 HDS 高進料量的條件下，汽油辛烷值的損失仍低，在 HDS 區差壓不會增大，在 Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程 1st 階段，可得到含硫量極低的 LCN C5 產品。

在"operation safety issues"中，SHU 的 emergency shut down 程序，當 feed pump 異常時，需立即停止氫氣進入反應器(避免繼續反應)，讓反應器自身冷卻降溫，若發現有大量的放熱現象造成溫度異常升高，可開反應器出口閥來釋壓；若當失去 FCC 進料時，需立即將系統全循環，以冷卻 SHU 反應器，暫時引入 inert 進料，及 feed pump 異常時，需立即停止氫氣進入反應器(避免繼續反應)，讓反應器自身冷卻降溫，若發現有大量的放熱現象造成溫度異常

升高，可開反應器出口閥來釋壓。SHU 的正常 shut down 程序，將煉量與氫氣以相同速度比例降低，同時降低反應器溫度以維持產品規格，將系統慢慢調整為封閉循環迴路並減少新鮮進料，至少使系統保持全循環 2 小時，並保留氫氣和溫度以確定系統內沒有烯烴也不會放熱，將溫度降到 100°C 以下，然後關閉 SHU 預熱器和氫氣，2 小時後再切斷石油腦的循環。在觸媒裝填時，觸媒裝填一旦開始就儘量不要停止，除非發現煤床有異常的溫度上升（大於 20°C）現象，反應器的內部元件要儘可能在觸媒裝填前就裝置妥當，在觸媒裝填完閉後，反應器要以氫氣吹驅 purge，並要確認氫氣中的 O<sub>2</sub> 含量低於 0.5%，觸媒裝填宜在大氣溫度較低時進行，在高溫條件下溫差會增加。

在“TOP 5 contamination issues”課程中，As 砷是 FCC 汽油選擇性 HDS 觸媒最大的中毒原因，砷主要是在重 FCC 汽油分餾時濃縮，會部份被 SHU 觸媒補集，最後會全部累積在 HDS 觸媒上，所以進料中的砷含量化驗是必要的，也可在 HDS 反應器上增加一些吸收砷，來保護觸媒活性的裝填物質。而 CO<sub>x</sub> (CO & CO<sub>2</sub>) 也是另一項中毒來源，主要會降低 HDS 觸媒活性和選擇性，其影響是不可逆的，CO<sub>2</sub> 的影響約是 CO 的 30~40%，當循環氣內有 100 ppmV 的 CO<sub>x</sub> 時，會增加反應器溫度約 10~15°C，烯烴的飽和會增加 20~25%，CO<sub>x</sub> 很難監測，因為 CH<sub>4</sub> 會干擾量測結果，可使用 Drager pretube 67 33051 + pretube CH 24101，或 UOP 603(GAS chromatography)等方法量測，要避免使用 N.G.或 F.G.建壓，避免使用 N.G.或 F.G.來增加循環壓縮機的分分子量。Free water 的污染，會對處在前段的 SHU 反應器產生巨大衝擊，會使觸媒的鋁載體產生水合反應，可能產生細微粉粒，減少觸媒的 void fraction，並造成反應器的壓差增加。Axens Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程並不建議使用購買的 FCC 汽油作為進料，因為外購的進料油內可能含有 aliphatic 和 asphaltic hydrocarbon，會累積在反應器的內部元件上，造成壓降增加。而氯的污染，會造成 SHU 和 HDS 觸媒暫時中毒(觸媒可以再生)，也有證據顯示含氯的酸性觸媒會增加焦炭的產生，而且進料中的含氯量並不易分析(可由酸水中化驗分析反推)，當觸媒活性出現明顯衰退時也有可能是因為氯污染所造成，當懷疑有氯存在時，就必需持續水洗來去除。

在“Axens catalyst cycle management”中，觸媒的 life event 包含製造與提供、裝填與活化、操作、卸出、再生或棄置等步驟，axens 有提供完整評估與服務。

在“Antek-Sulfur analyzer model 6200S”中則由 PAC 公司介紹其 6200NS 分析儀。

在“Refiner presentation-Alon project and operation”中，ALON USA 煉油廠作 Prime-G+ 汽

油加氫脫硫製程使用報告，煉油廠煉量為 68,000 ~ 70,000 BPSD，原油來源為西德州酸性油，FCC 的煉量為 24,000 BPSD，而 Prime-G+ 汽油加氫脫硫製程煉量為 13,800 ~ 14,820 BPSD，氫氣來源為 Semi-Regenerative Reformer。

在”pressure drop issues understanding & control”課程中提到，造成壓差的原因，有物理性的原因(鐵銹、particles 等)、化學性的原因 (gums、O<sub>2</sub> 會助長聚合反應等)、操作的不適當，在工程上的解決指導方針，可裝設進料過濾器，將進料中的空氣和不穩定物質減至最低，或觸媒床的配置調整。在操作的指導方針，避免操作上會改變流體動力學的改變，並依循正確的 start-up/shut-down 程序步驟進行，儘量避免再次使用儲存的進料。如此，以減少可能造成壓差上升的原因與操作。

在”operation issues case studies”探討，當反應產物與進料換熱器發生洩漏時，在 HDS 反應區會出現 HDS 活性明顯降低，選擇性降低，產品中出現 benzothiophene (通常在 HDS 反應中應該已將 benzothiophene 完全去除) 而沒有 H<sub>2</sub>S 成份，以及較低的 RSH/S 的成份含在產品中的現象。當穩定塔 stabilizer F/B 換熱器發生洩漏時，會造成 HDS 活性和選擇性的損失，產品中出現 H<sub>2</sub>S 成份，RVP 會增加。而在 Amine absorber 因故無法操作期間，有幾個操作選擇，1 是關閉 Prime-G+ 系統，2 是維持部份 HDS 操作並接受較高的辛烷值損失，3 是調整產品硫含量規範以維持產品辛烷值，操作決擇取決於煉油廠的經濟考量，選項 1 是較不切實際的操作模式。在 Quench zone 的改善方面，在 quench box 不良的混合效果會造成，1 是不正常的溫度分佈趨勢，2 是在”hotter” zones 會損失烯烴，3 是脫硫反應不完全與在”colder” zones 產生較多的 RSH，當改善溫度分佈後，會增加選擇性與活性，並增加操作週期與辛烷值的保持。在 Quench zone 的改善目標，主要目標是在 liquid quench 要完全氣化，在 quench zone 下方能有均勻的輻射狀溫度分佈，改善 quench 系統以符合現有的反應器設備；主要改善方針為改善加入點的分散與分佈，液滴尺寸的最適化調整，在 quench zone 的混合效果最適化調整。

在”Technology and catalysts development”單元，Axens 目前針對 PG+ SHU 觸媒開發新一代產品，由目前 HR-845 開發具有更高活性的 HR-855，HR-855 與 HR-845 具有相近的穩定性，而 HR-855 的高活性 (約較 HR-845 高 20%) 會增加雙烯烴的氫化反應，增加 light RSH 的轉化率，並可延長 SHU 與 HDS 的操作壽命，HR-855 即將在 2011 年推出供業界使用。在 PG+ main HDS 觸媒則由 HR-806 演變至 HR-816 再演變至最新有高選擇性的 HR-826，HR-816 在

2007 年推出，結果顯示有改善選擇性但有輕微的活性損失，而 HR-826 有明顯的選擇性改善且維持相近的活性（HR-826 的辛烷值損失較 HR-806 低 30%，並可降低氫氣耗用），HR-826 也即將在 2011 年推出供業界使用。在 PG+ polishing 觸媒則由 HR-841 演進至 HR-851，HR-851 較 HR-841 有較高的活性，有相似的選擇性，較低的密度，較低的 base metal 組成，故可降低觸媒的花費。在觸媒的毒化物砷（砷會造成 HDS 觸媒中毒，並會縮短觸媒壽命）的捕集上，目前是開發出 ACT-979 來保護觸媒，未來將再開發更有效率的產品使用，需同時兼顧具有能高速吸收砷和矽，可提高 HDS 活性但不能增加烯烴的飽合，由於要吸收砷，所以會犧牲部份觸媒的裝填空間，所以要再開發更有效率的捕集觸媒。AXENS 在製程技術方面，朝向 Equiflow Hy-Mix（取代現有 chimney tray 來得到更佳的分散效果）和 Low delta P 的技術發展。

在”APC contribution to Prime-G+ energy efficiency”單元，介紹了 Axens 目前開發的 advanced process control 系統，應用在 SHU 部份進行雙烯烴的氫化反應控制，在 Splitter 部份則用做產品取出溫度的最佳化與內部循環量的控制，在 HDS 部份則用來進行產品汽油辛烷值的維持控制與降低能源耗用的運用。

在”Option to produce ULSG”單元中，目前各國汽油產品與進料的規範整理，

Typical	Feed S , ppm	Product S , ppm
North America	500 – 2000	30 – 50
California	100 - 300	10 - 20
South America	500 - 2000	30 - 100
Western Europe	200 - 1000	10 - 20
Japan / Korea	50 - 2000	10

初期的 Prime-G+ 製程設計都是為生產含硫量 30 – 80 wppm 的汽油產品，目前設計是要符合含硫量 10 wppm 的汽油生產製程，所以若已舊製程設計要降低產品含硫量，會遭遇提高 HDS 反應造成辛烷值更多的損失（解決方法：使用更高選擇性的觸媒），觸媒的使用週期會縮短（解決方法：使用更高活性與穩定性的觸媒）。當要對舊製程進行 revamping 時，可以：1 增設 FCCN splitter（減少烯烴和 HDS 的進料），2 在操作週期受限時可再增設 SHU 或 HDS 反應器，3 將 MCN 導入 NHT / Reforming（如此汽油的辛烷值會增加，但產率會降低），4 增設 2 級的 HDS 反應器（降低辛烷值損失，並延長操作週期）。在世界的未來趨勢皆是生產含硫量 10 wppm 的汽油，以單獨調整 FCC 進料也可生產 ULSG，但操作不具彈性，所以需要

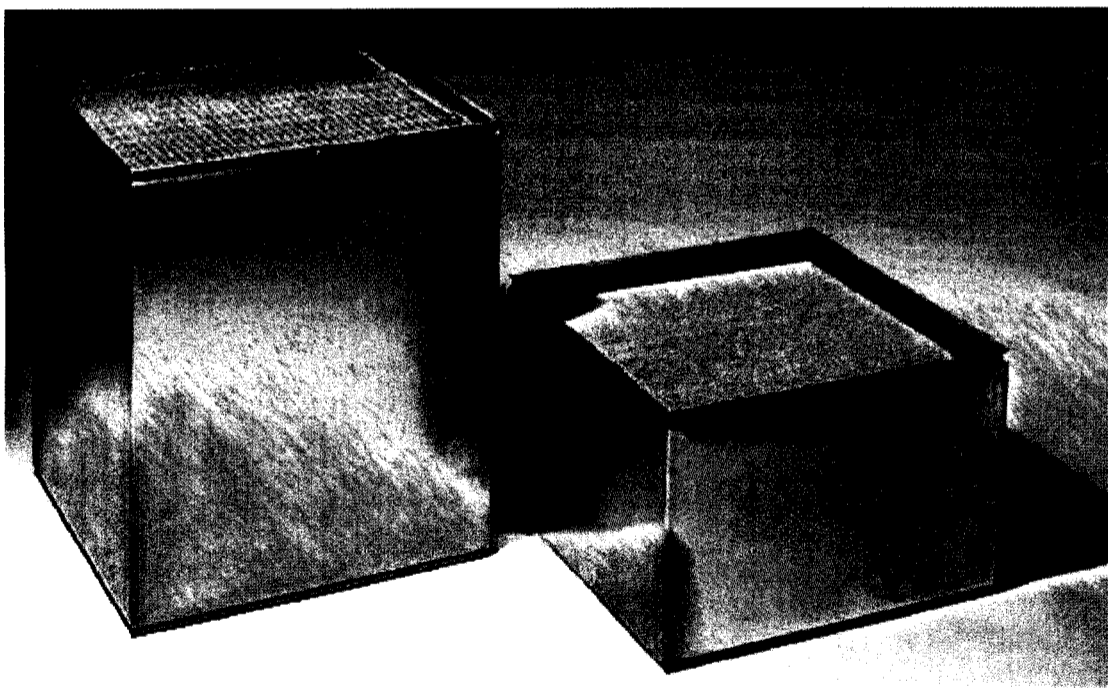
revamping 原 Prime-G+製程以生產 ULSG，若結合預處理和後處理，可得到操作的最大彈性與可信賴度。

在”Prime-G+ licensees’ website”則針對 Axens 的網站做一簡單說明。

在此次為期 2 天半的研討會期間的空檔，Axens 公司也安排了休士頓博物館的參觀與導覽，並導覽休士頓市區的主要景點，而研討會提供的教材內容則因為著作權問題，並無法提供。

### 5. Topsoe 休士頓分部參訪

在 10 月 29 日前往 Topsoe 休士頓分部，由 catalyst & technology 的 VP Henrik W. Rasmussen 接待，前往休士頓 pasadena 的觸媒製造工廠參訪，由製造部門 VP Raymond V. Yellig 介紹 Topsoe 的 SCR 觸媒全自動化的生產流程，從原料到組裝、觸媒浸滯與烘乾，成品檢驗與出貨，配合機械手臂的操作，以最少的人員操作，來得到最穩定一致的產品品質；而 BRIM 觸媒的生產，看到觸媒製作先從載體擠出成型，經過滾動烘乾後，再進行觸媒浸滯與烘乾。在此次現場實地參觀中，除了實地看到觸媒生產程序過程，在 Topsoe 休士頓辦公室也由 VP Henrik W. Rasmussen 介紹目前 Topsoe 的 BRIM 觸媒發展現況與新觸媒開發趨勢(簡報內容請參照附件 1)。會後對柴油加氫脫硫製程與觸媒做一簡單討論與交流。



而在 Topsoe 與周台生博士討論在反應器內的觸媒（已硫化完成），在開停爐或異常狀況的處置方式或注意事項，當在只有熱氫氣循環而沒有硫化氫或進料油的操作情形下，會使硫化的金屬觸媒還原成金屬而失去活性，故依照 Topsoe 的經驗與建議，在不同的溫度條件下，已硫化觸媒與熱氫氣的緩衝時間整理如下表：

Highest temperature, °C (°F)	200 (390)	250 (480)	300 (570)
Time frame, hours (sulfided catalyst)	48	12	2

依其經驗要避免觸媒還原，溫度最好低於 400 degree F (or 204 degree C)。

而當新觸媒甫完成預硫化的程序後，若無法繼續進料，觸媒暴露的建議溫度與時間整理如下表：

Highest temperature, °C (°F)	200 (390)	250 (480)	300 (570)
Time frame, hours (oxidic catalyst)	24	6	1

### 三、心得及建議

#### 心得：

此次奉派參與 Axens 的 Prime-G+ 製程研討會，收穫良多，除了在研討會上聽到各國對 Prime-G+ 製程使用心得與問題討論，目前全球的趨勢都是朝向生產清潔燃料，所以持續參與此類研討會除了可以獲得新知外，也可全球各煉廠交流，因為在研討會過程中，各煉廠對相同的操作狀況都提出類似的問題；由於職對 Axens Prime-G+ 製程不是那麼的了解，且無操作經驗，故在研討會期間並無法很有效的吸收資訊，但在整理出國報告時，再重新研讀開會資料後，對於出國開會期間的印象與體會更為深刻。而在 Topsoe 的參訪，SCR 觸媒全自動化的生產流程，從原料到組裝、觸媒浸滯與烘乾，成品檢驗與出貨，配合機械手臂的操作，以最少的人員操作，來得到最穩定一致的產品品質；而 BRIM 觸媒的生產，看到觸媒製作先從載體擠出成型，經過滾動烘乾後，再進行觸媒浸滯與烘乾，都讓我們直接看到與了解觸媒的生產製造流程。

### **建議：**

參與此次 Prime-G+ 製程研討會後，體認到由於未來的汽/柴油都是生產含硫量 10 ppm 以下的目標，所以在製程上、觸媒都有更嚴格的考驗，而進料的影響也是相當重要，所以需要更完善的進料管控以維品質。

## **附錄**

附件 1 Topsoe 簡報







Chinese Petroleum Company  
Technical Review  
October 29, 2010

RESEARCH | TECHNOLOGY | CATALYSTS

Henrik Rasmussen

HALDOR TOPSOE 

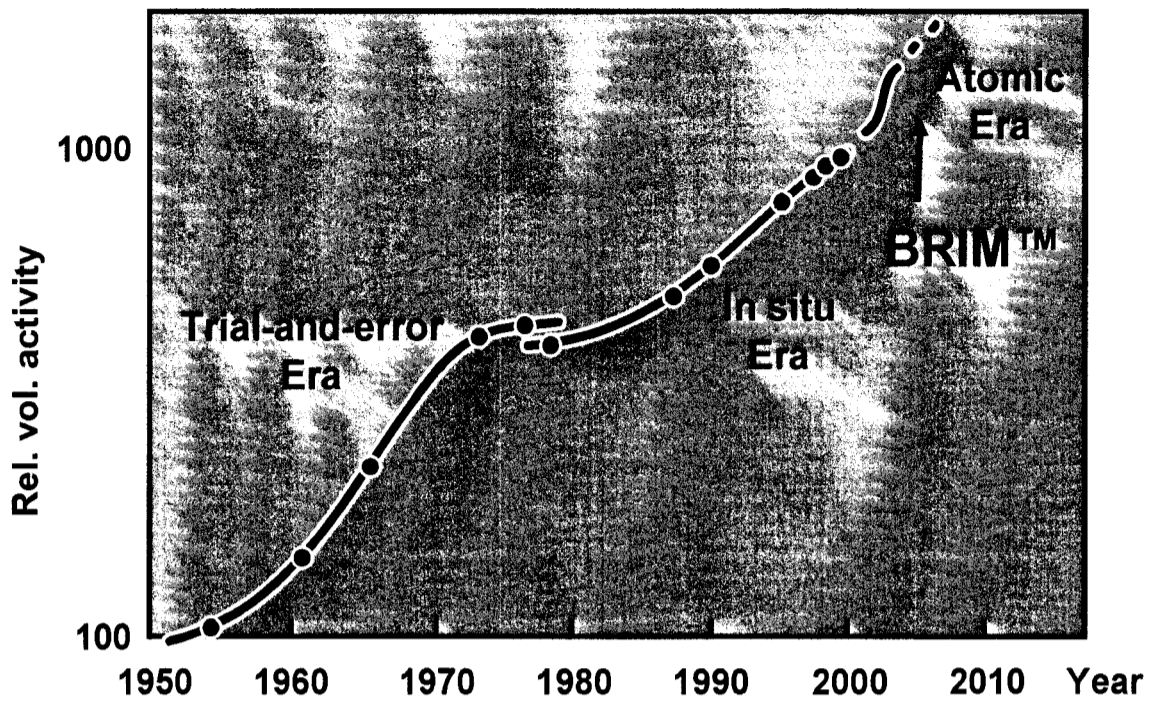


BRIM™ Catalyst Technology

RESEARCH | TECHNOLOGY | CATALYSTS

HALDOR TOPSOE 

# Topsøe R&D in Hydrotreating

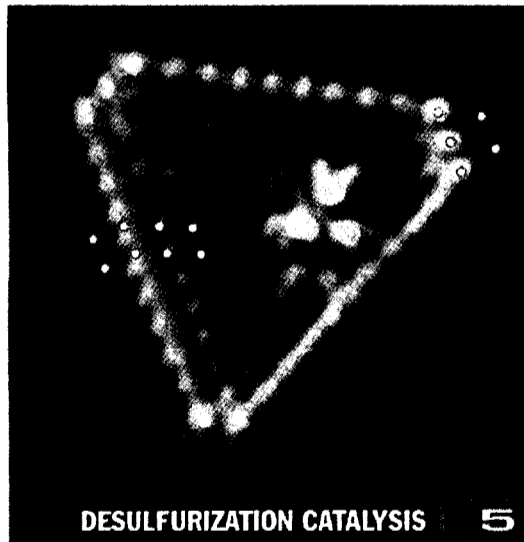


Many Perspectives for Further Catalyst Developments

HALDOR TOPSØE

## BRIM™ Technology

- advances in catalyst preparation



### CHEMICAL & ENGINEERING NEWS

The newsmagazine of the chemical world

#### NEWS OF THE WEEK

##### Desulfurization Catalysis

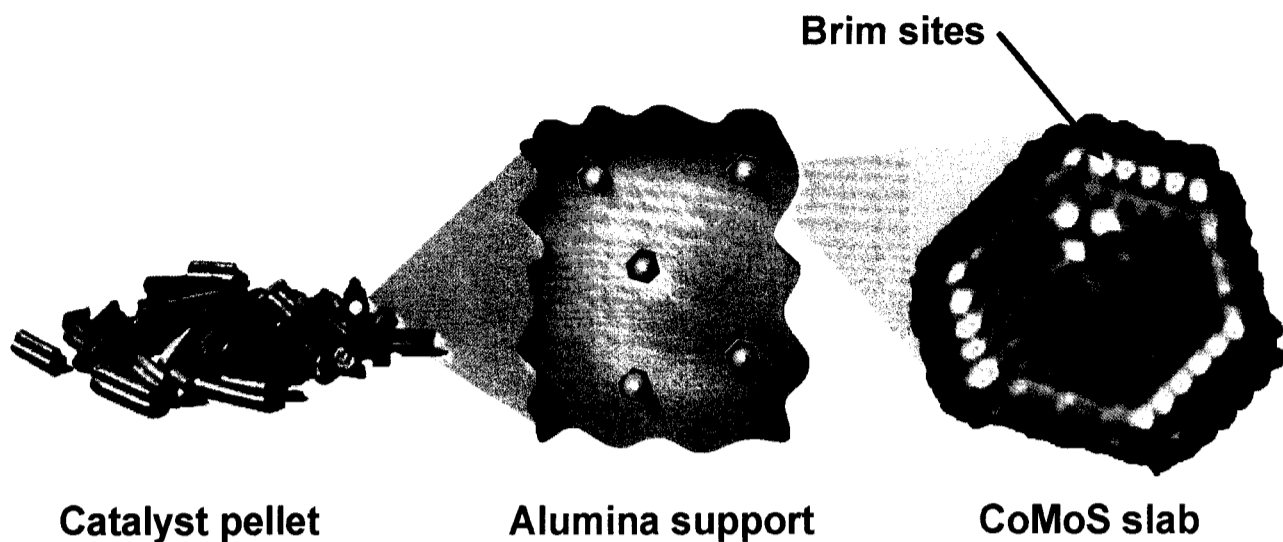
STM reveals atomic structure, function of active but elusive catalyst phase.

C & EN 2 (2001)

Topsøe researchers with Besenbacher's group (2001)

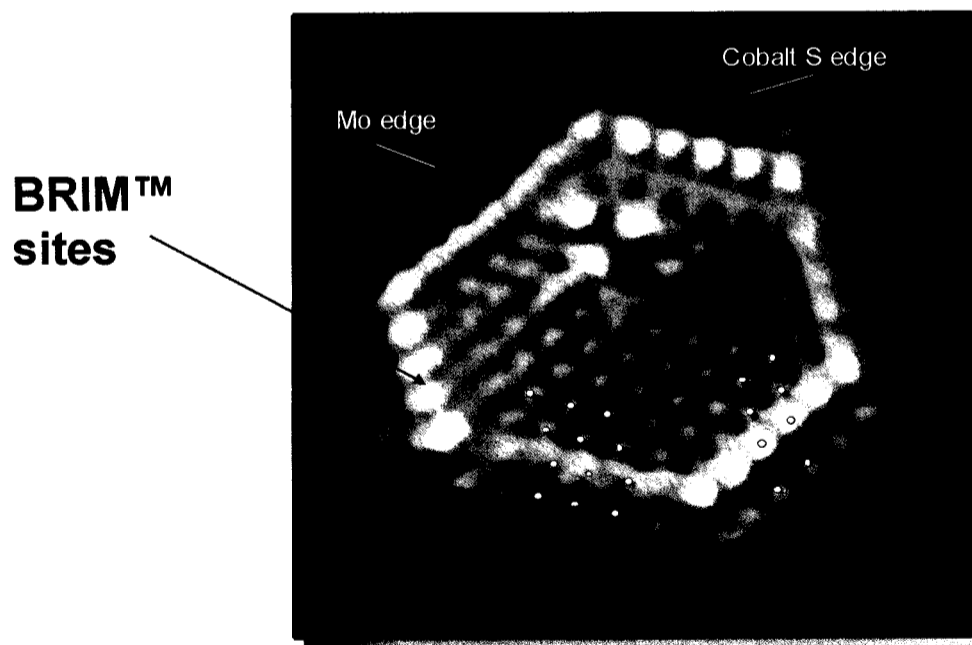
HALDOR TOPSØE

# The Heart of the Hydroprocessing Catalyst:



HALDOR TOPSØE 

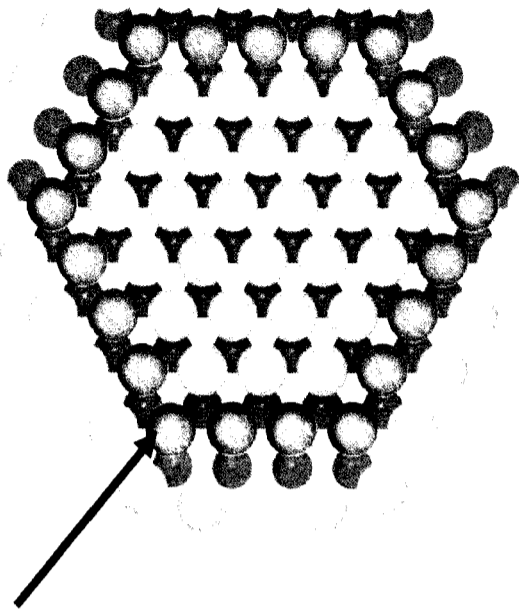
## Edge Terminations of CoMoS



The near metallic BRIM™ sites of high electron density are located close to the edge of the CoMoS

HALDOR TOPSØE 

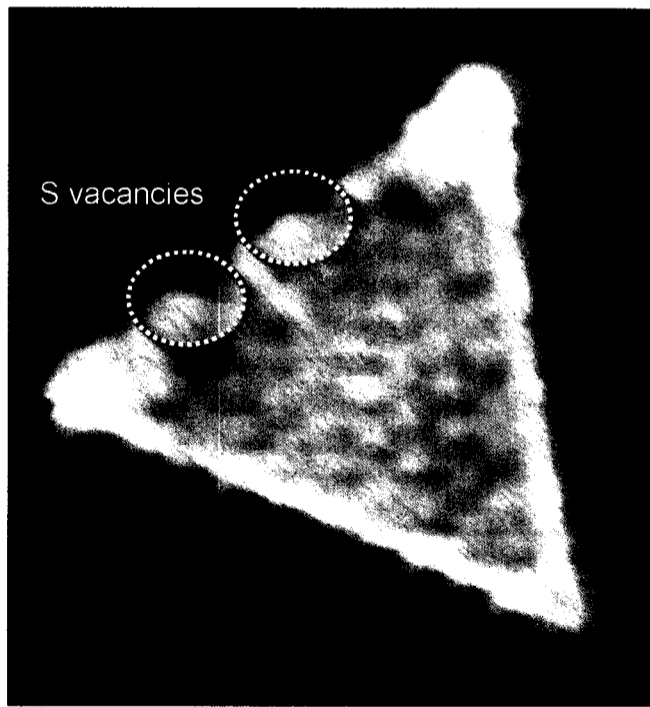
# CoMoS Model



Reaction sites for hydrogenation (brim sites)

HALDOR TOPSØE 

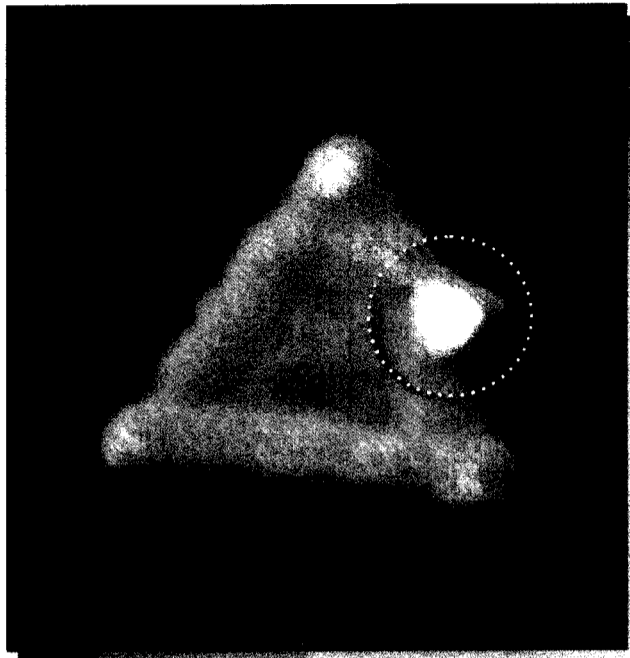
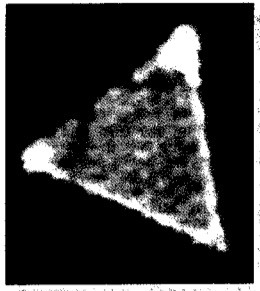
## The Direct Route in ULSD Occurs at Edge Vacancies



Topsøe researchers with Besenbacher's group (2001)

HALDOR TOPSØE 

# Interaction of Sulfur Containing Molecule with Edge Vacancy

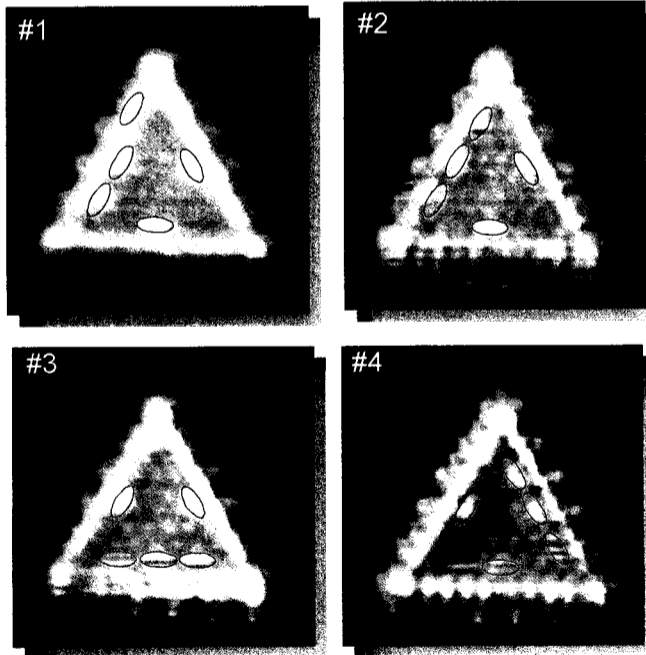


STM image after quenching to 250K

Topsøe researchers with Besenbacher's group (2004)


HALDOR TOPSØE 

## Mobility of Thiolate Species on One-dimensional Metallic Brim States

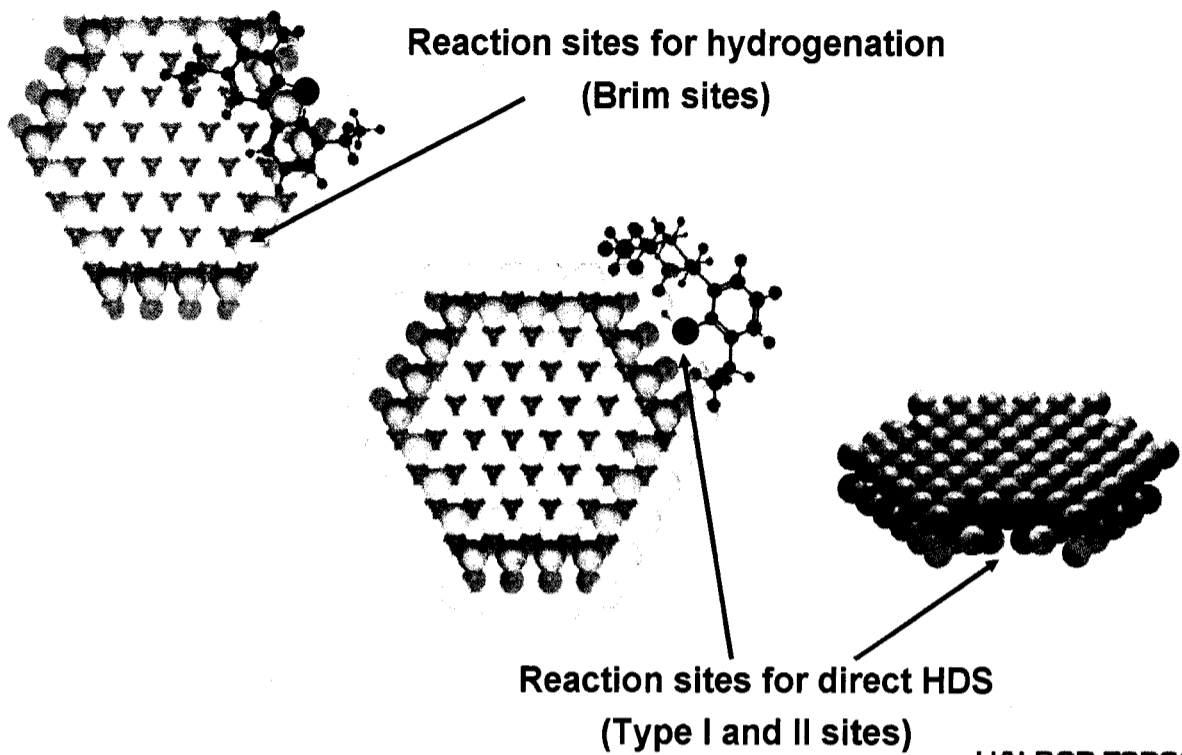


Time-lapse STM images

J.V. Lauritsen *et al.* *Nanotechnology* 14, 385 (2003); *J. Catal.* 224(2004)94

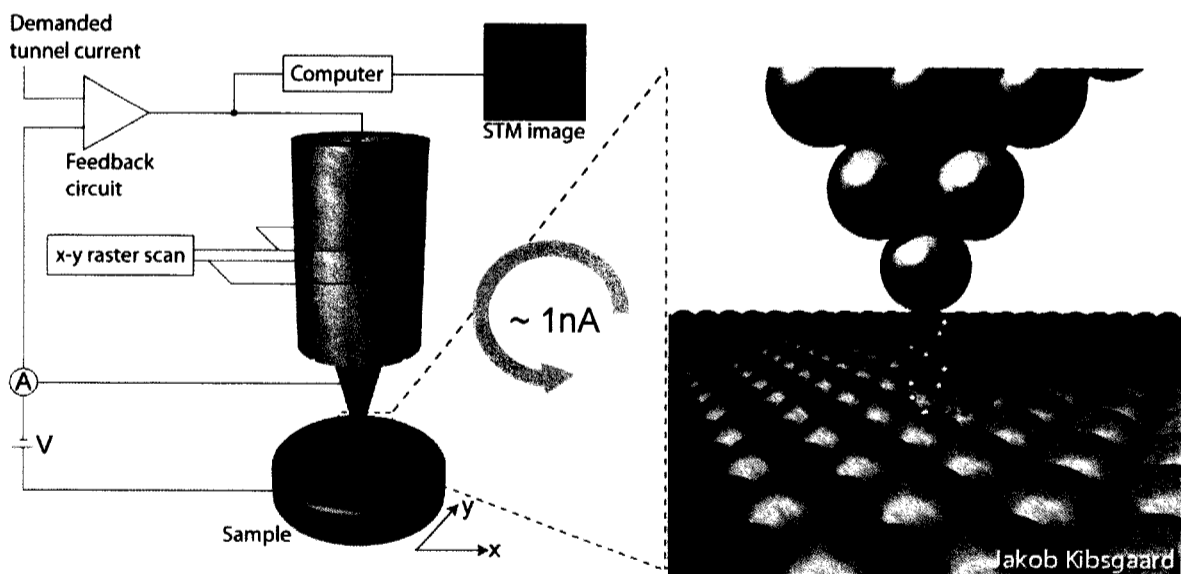
HALDOR TOPSØE 

# Reaction sites on Co-Mo-S



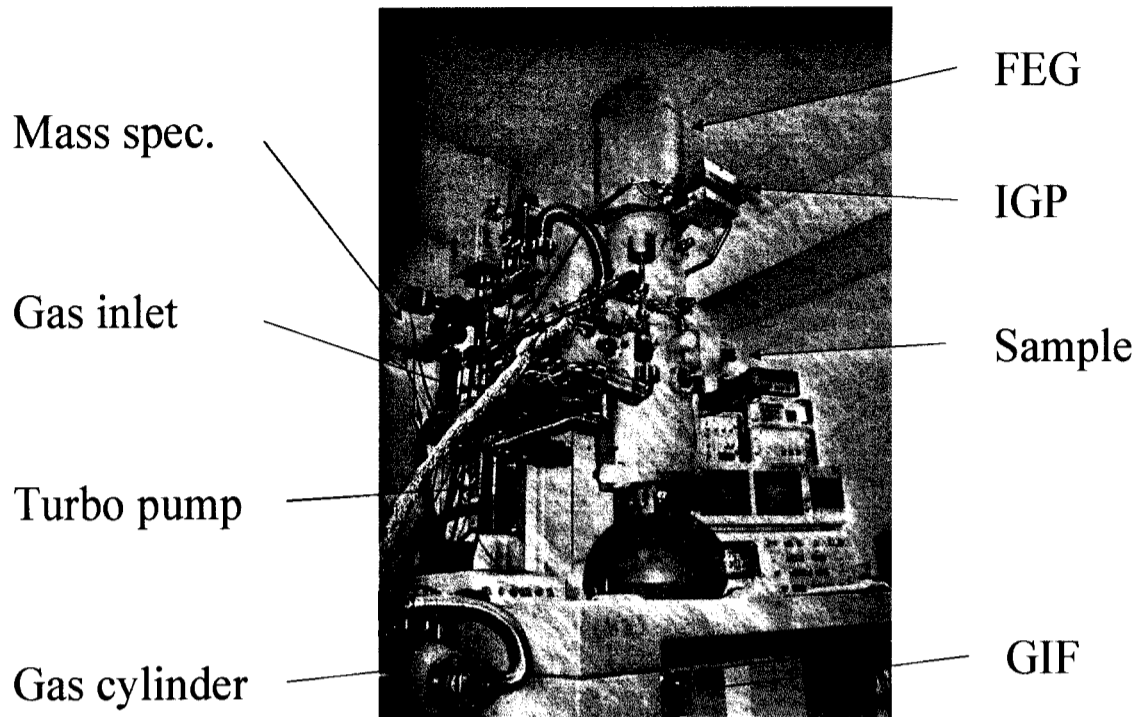
HALDOR TOPSOE 

# Transmission Electron Microscopy



HALDOR TOPSOE 


# A new *in situ* FEG TEM for catalyst characterization



Tietz Fastscan 114 camera 

**Next Generation BRIM™ Catalyst**

RESEARCH | TECHNOLOGY | CATALYSTS



HALDOR TOPSOE 

# Commercial Status for Topsøe's New Generation of BRIM™ Catalysts

- Total sold volume: >15 MMlbs
- > 75 References
- >5 MMlbs TK-578 BRIM™ sold to 14 units



Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSØE 

## Goals for the next generation:

- Higher activity
- Unmatched stability
- Improved cost effectiveness

The above criteria are met if the utilisation of the active metals on the catalyst is improved. This can be achieved through preparation of catalysts having:

- Improved metal dispersion
- Increased number of reaction sites

Confidential Information – For Internal Use Only

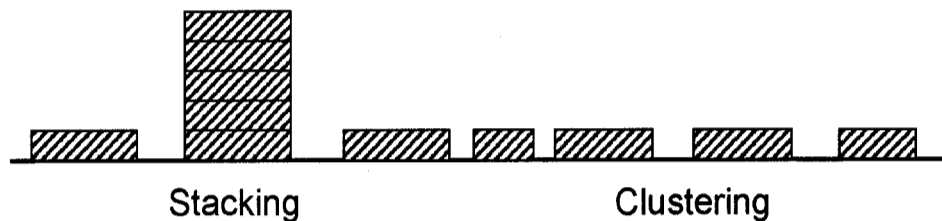
HALDOR TOPSØE 



# In-situ characterisation of the new catalysts

- Improved metal dispersion is achieved through:
  - Less stacking and clustering of metal slabs

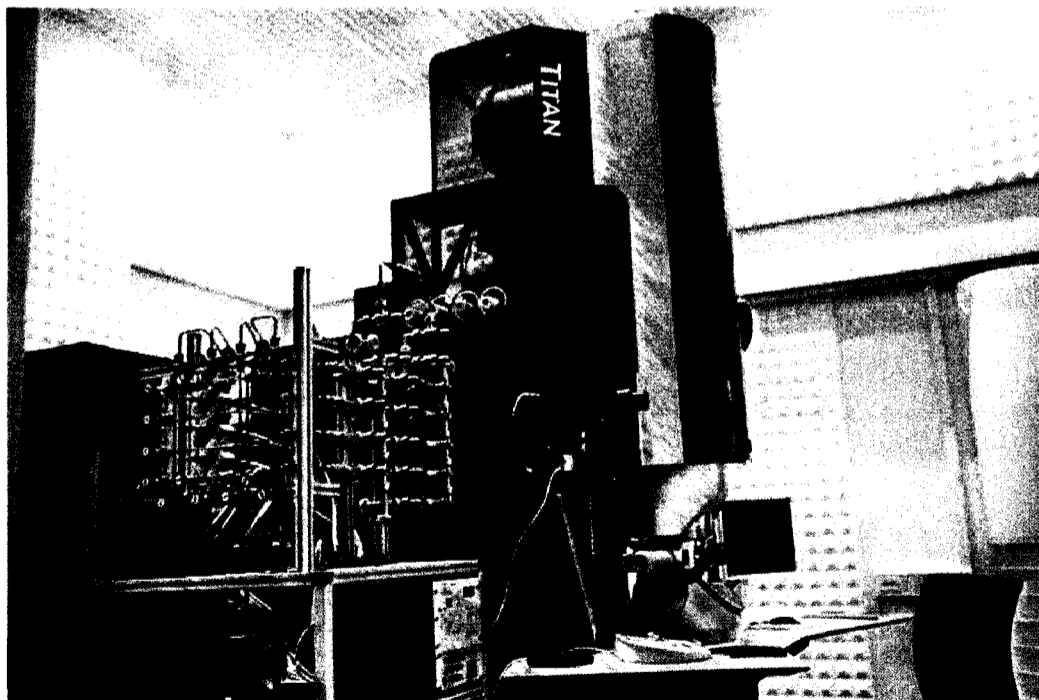
Metal slabs can stack or cluster, which will reduce the number of active sites



Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

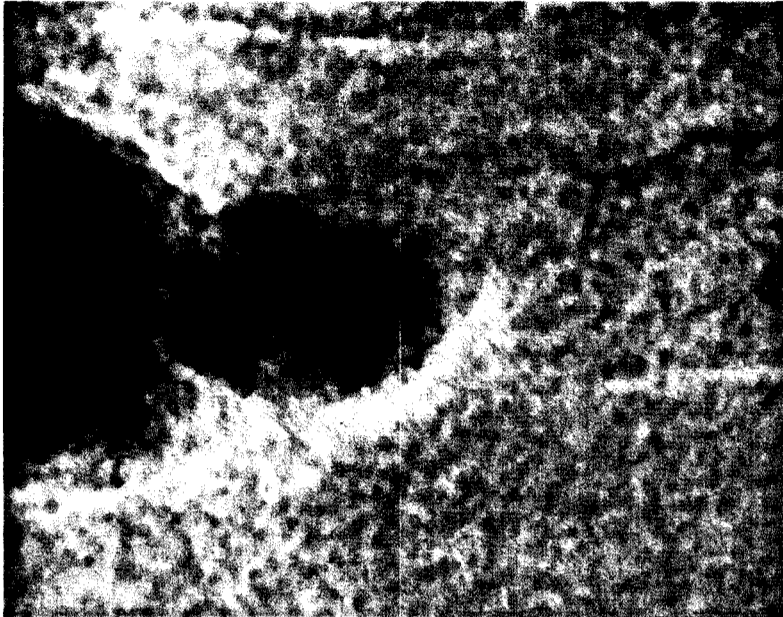
## Titan ETEM



Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

# Carbon Laydown



CH4: H2 = 1.1, 2.1  
mbar, 997 °F

10 frames per  
second

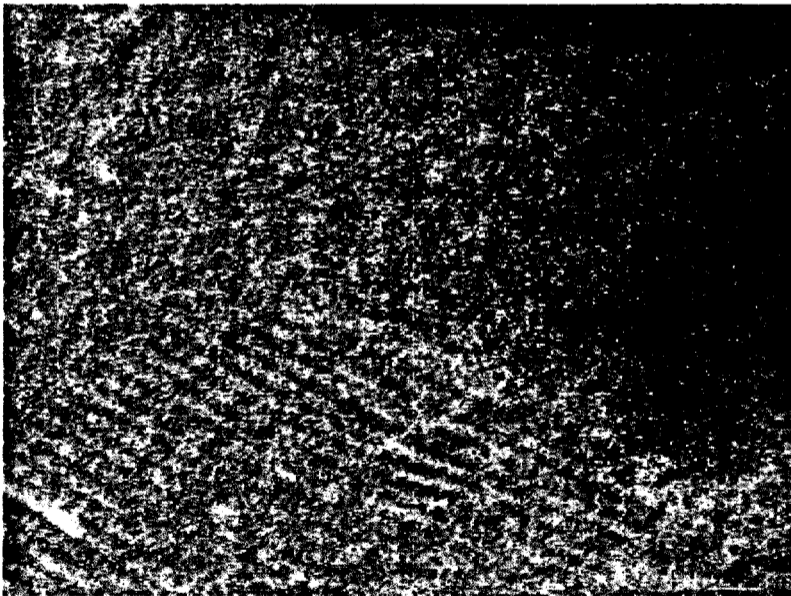
Growth Rate = ~1  
nm/sec

5 nm Resolution

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSØE 

# Carbon Laydown



CH4: H2 = 1.1, 2.1  
mbar, 997 °F

10 frames per  
second

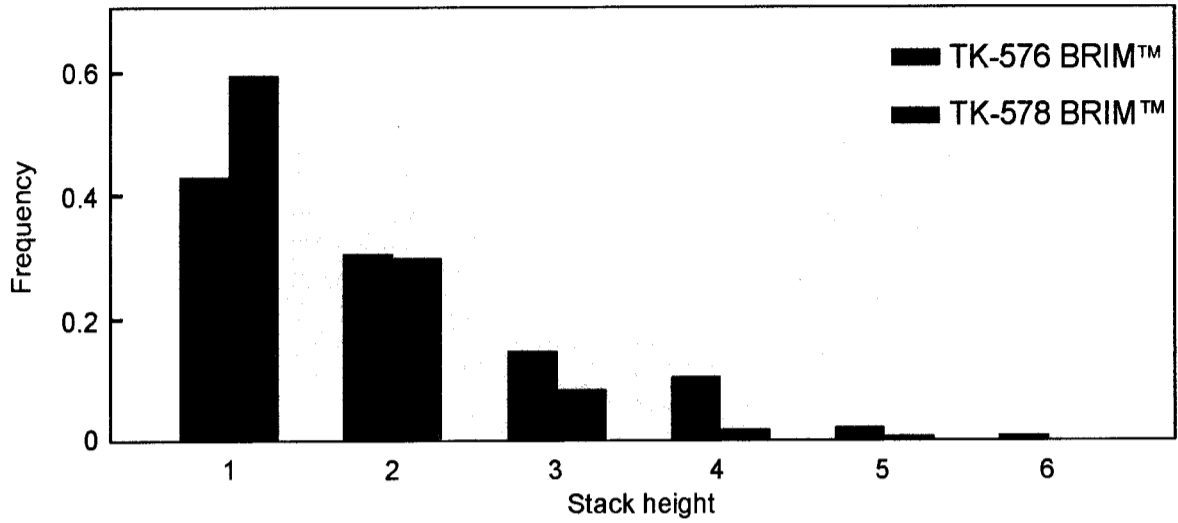
Growth Rate = ~1  
nm/sec

1 nm resolution

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSØE 

# Metal stacking (TEM)

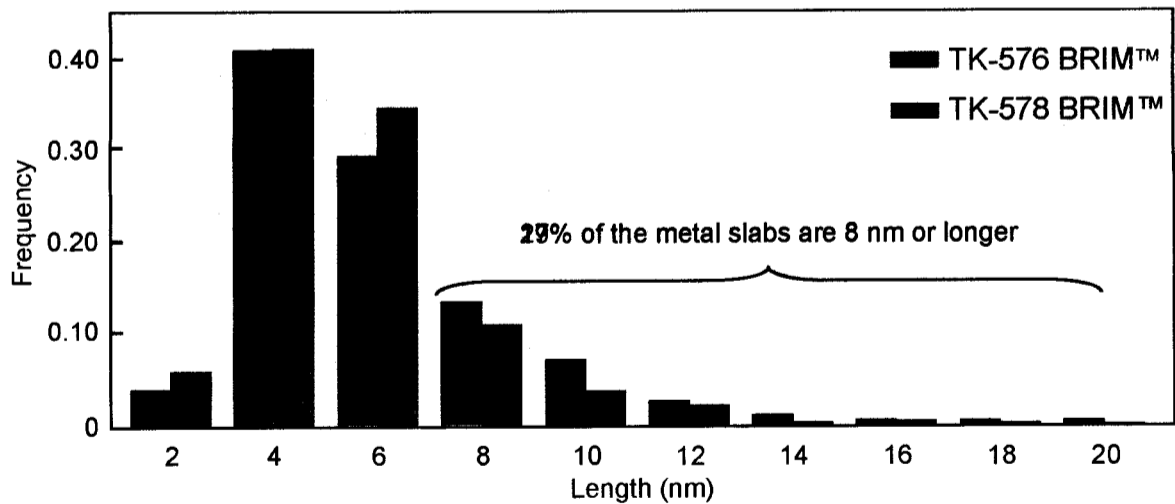


Results indicate improved metal dispersion!

Confidential Information - For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

# Metal clustering (TEM)



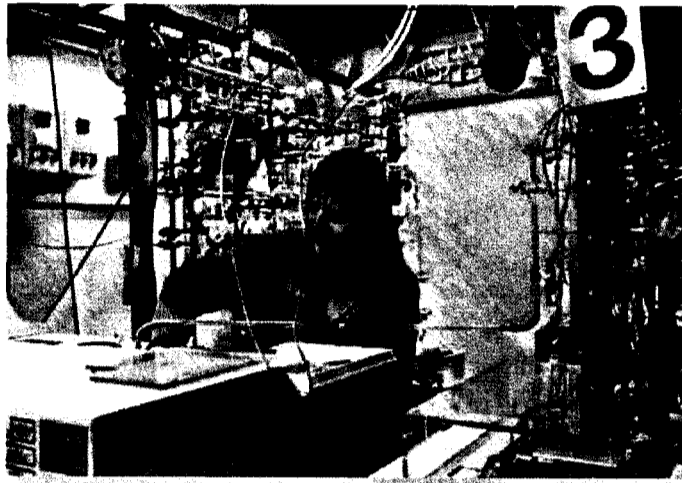
Results indicate improved metal dispersion!

Confidential Information - For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

# Active sites

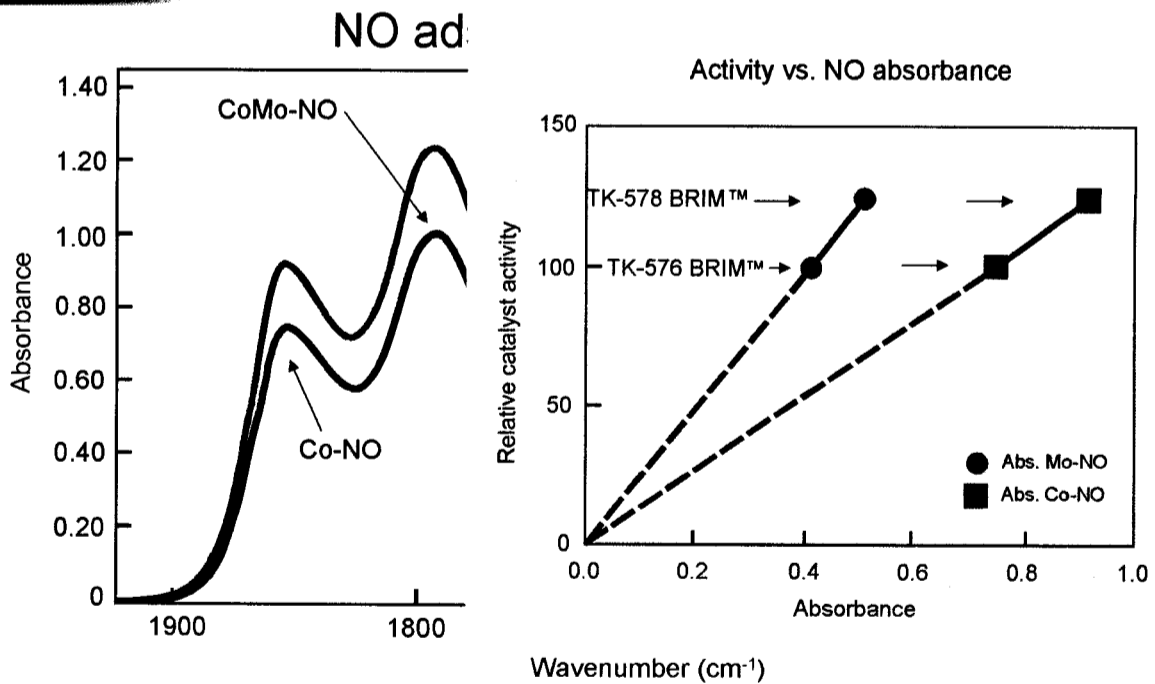
Can be measured by Infrared Spectroscopy (IR) of adsorbed NO



Confidential Information - For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

## NO adsorption on HDT catalysts



Results indicate increased number of reaction sites!

Confidential Information - For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

# Features of the BRIM™ products

- Highest activity catalysts
- All new BRIM™ products are delivered in oxidic state
- No use of chelating agents
- Easy loading at ambient conditions
- No special requirements during start-up/activation
- Can be regenerated using conventional regeneration technologies
- Good physical integrity
- Minimal loss during unloading and regeneration

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

## Naphtha - Activity and Density


Service	Catalyst	Activity	Density
Naphtha	TK-559 BRIM™	Base	Base
	TK-561 BRIM™	Base + 20%	Base – 9%

HALDOR TOPSOE 

## New Products for FCC P/T and HC P/T Activity and Density

Service	Catalyst	Activity	Density
FCC pretreatment	TK-558 BRIM™	Base	Base
	TK-562 BRIM™	Base + 10%	Base – 6%
	TK-560 BRIM™	Base	Base – 11%
FCC pretreatment	TK-559 BRIM™	Base	Base
	TK-561 BRIM™	Base	Base – 9%
HC pretreatment	TK-605 BRIM™	Base	Base
	TK-607 BRIM™	Base + 10%	Base – 9%

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

## The New ULSD Products Activity and Density

Service	Catalyst	Activity	Density
ULSD	TK-576 BRIM™	Base	Base
	TK-568 BRIM™	Base - 15%	Base – 14%
	TK-570 BRIM™	Base	Base – 9%
	TK-578 BRIM™	Base + 20%	Base – 5%
ULSD	TK-575 BRIM™	Base	Base
	TK-607 BRIM™	Base + 10%	Base – 9%

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

# TK-578 BRIM™ references

<u>Customer</u>	<u>Unit</u>	<u>Feedstock</u>	<u>Capacity, BPSD</u>
BP, Toledo, OH, USA <sup>1)</sup>	A-DHT	SRGO/LCO/Coker Dist.	20,000
Chevron, Salt Lake City, UT, USA <sup>1/2)</sup>	CHDN	Coker Distillates	7,000
ConocoPhillips, Roxana, IL, USA <sup>1)</sup>	DHT	SR LGO/LCO	55,000
PEMEX, Salamanca, Mexico <sup>3)</sup>	U-14	SRGO/LCO/SRKE	25,000
PEMEX, Tula Refinery, Mexico <sup>3)</sup>	U-800 II	SRGO/LCO	25,000
PEMEX, Tula Refinery, Mexico <sup>3)</sup>	U-700 II	SRGO/LCO	25,000
PEMEX, Tula Refinery, Mexico <sup>3)</sup>	HDD-5	SRGO/LCO	25,000
Tesoro Refining, Mandan, ND, USA <sup>3)</sup>	DDU	SRGO/LCO/Kero	16,000
Undisclosed Refiner, Europe <sup>1)</sup>	-	Coker Distillate	18,000
Undisclosed Refiner, LA, USA <sup>1/2)</sup>	-	SR Diesel/Cracked stock	30,000
Undisclosed Refiner, TX, USA <sup>1)</sup>	-	LGO/LCO/FCC Naphtha	54,000

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

## Summary

- BRIM™ catalysts have been in the market for six years and are widely used in the industry
- The next generation BRIM™ catalysts offer:
  - Improved activity or same activity at lower fill cost
  - Unmatched stability
- All the new Generation BRIM™ catalysts for Naphtha, HC pretreatment, FCC pretreatment and ULSD installed in many commercial units
- We currently have more than 75 references for our new Generation BRIM Catalysts

Confidential Information – For Internal Use Only

HALDOR TOPSOE 

