

出國報告（出國類別：開會）

參加裂解汽油加氫脫硫製程技術研討
會（Prime-G+ Users' Conference）
出國報告書

服務機關：台灣中油桃園煉油廠

姓名職稱：周佳瑩/技術組 化學工程師

派赴國家：韓國

出國期間：101/10/16~101/10/19

報告日期：102/01/02

摘要

本廠裂解汽油加氫脫硫單元（以下簡稱本單元）隸屬於 RFCC 工場之 8000 區，為法國 Axens 公司之 Prime-G+製程，細部設計由康全工程股份有限公司負責，設計目的為降低 RFCC 所產裂解汽油（FCN）硫份至 10 wppm 以下並兼顧辛烷值損失，於 2009 年 2 月完成全煉量性能測試操作至今。

本次出國目的為參加 Axens 公司於南韓首爾所舉辦之第七屆裂解汽油加氫脫硫製程技術研討會（Prime-G+ Users' Conference），會中針對各授權操作中工場概況、影響操作因素、觸媒再生循環利用、新觸媒與吸附劑發展、反應器內件發展及增產柴油後 Prime-G+工場操作策略等議題進行研討並由各國 Prime-G+製程使用者進行經驗分享與交流，對於本製程有了更深入之了解與認識，期能對工場日常操作及 trouble shooting 工作有所助益並能了解裂解汽油加氫脫硫製程及觸媒之最新發展，評估應用於本廠之可行性。

參加裂解汽油加氫脫硫製程技術研討會 (Prime-G+ Users'
Conference) 出國報告書

目錄

摘要	1
目錄	2
壹、 目的	3
貳、 過程	3
參、 參加Axens Prime-G+ 7 th Users' Conference製程研討會心得	3
一、 操作中工場現況介紹	3
(1) 進料與成品硫份趨勢	4
(2) 烯烴含量之分析方法比較	4
(3) 各種進料之性質比較	5
二、 影響操作因素探討	5
(1) 砷	5
(2) CO _x	6
(3) SHU反應器差壓上升	8
三、 觸媒再生循環利用	9
四、 新觸媒與吸附劑發展	10
五、 反應器內件發展	12
六、 增產柴油後Prime-G+工場操作策略	12
七、 Prime-G+ Revamping Solutions	14
肆、 感想	15
伍、 建議	16

壹、目的

桃廠裂解汽油加氫脫硫單元（以下簡稱本單元）隸屬於 RFCC 工場之 8000 區，為法國 Axens 公司之 Prime-G+製程，設計目的為降低 RFCC 所產裂解汽油（FCN）硫份至 10 wppm 以下並兼顧辛烷值損失。本單元於 2009 年 2 月完成全煉量性能測試操作至今。因裂解汽油佔桃廠 gasoline pool 比例約 45%故本單元之操作對於桃廠汽油成品之規範達成甚為重要，又因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，為增進本廠 Prime-G+製程之操作順利與技術層次，赴南韓首爾參加專利製程廠商 Axens 公司所舉辦之使用者製程研討會，研討觸媒性能技術、交流操作經驗及觸媒使用心得，希望藉此研討會進行學習觀摩，汲取各 Prime-G+製程使用者之操作及維護經驗，提升工場操作之穩定度，此外亦可了解裂解汽油加氫脫硫製程及觸媒之最新發展，並評估應用於本廠之可行性。

貳、過程

- ◆ 101 年 10 月 16 日：桃園→韓國首爾 啟程
- ◆ 101 年 10 月 17 日至 101 年 10 月 18 日：參加 Axens 公司舉辦之 Prime-G+ 7th Users' Conference
- ◆ 101 年 10 月 19 日：韓國首爾→桃園 返程

參、參加 Axens Prime-G+ 7th Users' Conference 製程研討會心得

本次研討會共分兩日，首日為訓練課程，次日由 Axens 共針對不同主題發表 7 篇報告並邀請其製程/觸媒使用者 S-oil Ulsan Refinery（蔚山煉油廠）發表 1 篇報告，茲整理與本廠較為相關者概要及心得如下：

一、操作中工場現況介紹

Axens 之 Prime-G+製程截至 2012 年 9 月已有 206 個授權實績，以其身為製程授權者之制高點分析目前全球之裂解汽油加氫脫硫工場之操作現況茲分述如

下：

(1) 進料與成品硫份趨勢

目前世界超低硫份汽油規範分佈如下圖，其中值得注意的是美國除加州地區自 2008 年開始實施 CARB3 規範將汽油硫含量年平均上限定為 10 wppm 之外，亦計劃在 2016 年之前實施全面性之 TIER 3 10 wppm 規範（CAP 20~30 wppm，目前為 pre-proposal 階段）：

Axens 統計 2008 年與 2012 年各授權實績工場之成品規範如下圖，10 wppm 以下之比例由 35% 提升至 47%，顯見超低硫含量汽油之生產仍為世界趨勢。另比較 EuroV 規範及目前堪稱世界最嚴格之南韓汽油規範如下，南韓汽油之芳香烴、烯烴及苯含量規範均偏低，推測因其汽油之摻配是以裂解油為主故降低上述規範以形成外來油品進口之障礙，有助於鞏固國內油品市場。

各工場之 FCN 進料品質則分析統計如下圖，烯烴含量之平均值約在 35 % 之間，此外 MAV 數值亦與丙烯產量成正比關係：

(2) 烯烴含量之分析方法比較

此次研討會中 Axens 特別針對烯烴含量之分析提出其建議方法，各方法之比較如下：

會中 Mrs. Annick Pucci (Deputy Product Line Manager) 解釋 FIA 及 DHA (ASTM-D1319/D6730) 方法適用於摻配完成之汽油成品，針對裂解汽油建議使用 IFP-0104 方法(即 Operating Instructions 中所附錄之方法)，與 Bromine Number 之分析結果可得到相當準確之正相關平價圖 (Parity Diagram) 如下。

目前廠內裂解汽油分析烯烴方法為 ASTM-D6730，於本廠 Prime-G+ 單元進行性能試驗時即發現以 GC 進行 PONA 分析時容易因為重質成份之 olefin 分離困難導致低估 olefin 含量。Axens 解釋若僅作為趨勢之判斷則 FIA 及 DHA 之方法仍可作為有效之參考。此部份已提供資料請 品保課參考並將與 Axens 進一步討論。

(3) 各種進料之性質比較

Prime-G+工場可設計用來處理包括直餾汽油 (straight run naphtha)、輕裂汽油 (Heavy PyGas)、FCC 裂解汽油及石油焦汽油等來源之進料，各種不同進料之性質整理如下，其中砷被認為是主要的進料污染物，另外矽污染物的主要來源為消泡劑成份，本廠 Prime-G+主要用來處理 FCC 裂解汽油，已於上個操作週期發現有砷及矽污染的問題。

另針對不同HDS操作激烈度之需求，Prime-G+工場可有不同形式之流程配置如下圖，其中Prime-G+ 1st Step表示SHU+Splitter，目前Axens授權之專利工場中有 2 stage HDS設計者約佔 15%：

二、影響操作因素探討

研討會中Mr. Diamantis Asteris (Axens Hydroprocessing & Olefins Technology Manager) 針對砷、CO_x及SHU反應器差壓上升等影響工場操作之因素進行報告，茲摘錄重點如下：

(1) 砷

砷為 Prime-G+單元之進料主要污染物，對於加氫飽和及加氫脫硫觸媒而言皆為永久中毒劑，對於觸媒壽命影響甚大。通常以有機金屬化合物 (organometallic) 型式存在於某些種類的原油 (特別是奈及利亞或俄羅斯來源之原油) 且集中累積於 HCN 餾份中。Axens 解釋砷污染物可分為兩類，其中容易被分解者將沉積於 SHU 觸媒 (HR 845) 上，不易被分解者則會通過 SHU 媒床，Axens 認為砷污染物之累積對於 SHU 之活性並無明顯影響。但因砷污染物對於 SHU 觸媒 (HR 845) 僅為 partially trap 但於 HDS 觸媒 (HR 806) 則為 fully trap 故大部份砷會通過 SHU 觸媒並累積於加氫脫硫觸媒媒床，砷污染物於 SHU 及 HDS 媒床之分佈趨勢如下圖：

對於加氫脫硫觸媒而言，砷中毒會同步抑制HDS及HDO反應故Axens認為不影響觸媒之選擇性。另Axens亦提及於FCN中發現砷污染物時丙烯亦通常含有砷污染物且常以AsH₃型式存在。事實上本廠RFCC工場所產之丙烯前亦已證實含有微量砷並已裝設除砷吸附槽加以處理。

Axens 所建議之觸媒砷污染分析方法為 XRF (LOQ 約為 100 ppm)，液態樣品則建議使用 Atomic absorption 方法 (LOQ 約為 5 ppb)。本廠 Prime-G+ 單元於 101 年 2 月大修之後將所卸下之觸媒送 Axens 協助進行化驗，結果發現 R-8001 (SHU 反應器) 及 R-8002 (第一 HDS 反應器) 皆有明顯之砷污染現象，其中 R-8001 (SHU 反應器) 上層媒床約為 650~1,310 wppm；R-8002 (第一 HDS 反應器) 上媒床更高達 3,570~6,500 wppm，反推裂解汽油進料中砷含量約為 25 ppb，此外煉研所亦曾於 101 年 9 月份協助本廠進行 FCN 化驗，結果砷含量為 26 ppb 皆高於 Axens 所規範之 20 ppb 上限。

砷中毒後明顯可發現媒床溫差逐漸消失如下圖，且因累積之特性故由上媒床開始出現此現象：

Axens 另舉出某工場更換其他廠牌觸媒後因砷中毒而導致觸媒快速失活之實例如下圖，並強調 Axens 觸媒較競爭者能抵抗砷中毒，惟其媒床組合是加氫脫硫觸媒再加上除砷吸附劑故職認為難以佐證其說法：

因砷為永久中毒劑，即便於觸媒燒碳再生後活性亦無法恢復（如下圖）故 Axens 建議若煉廠有更換原油種類或 Prime-G+ 單元有摻煉石油焦汽油時應針對 Prime-G+ 進料進行砷含量之分析，此外亦可考慮於媒床頂部裝填除砷吸附劑。

(2) CO_x

CO_x指CO及CO₂，主要來源為補充氫氣，其中又以氫氣工場經PSA所產氫氣最具一氧化碳中毒風險。本廠所使用之三種觸媒（HR-845/806/841）於Axens所提供之contaminants summary table中列出補充氫氣中一氧化碳及二氧化碳之可容許最高濃度皆規範為 10 vppm，但相同濃度之下二氧化碳之抑制

能力約為一氧化碳之 30~40%。

一氧化碳對觸媒而言為暫時中毒(可逆反應)並導致觸媒選擇性及活性下降,意即其僅抑制加氫脫硫反應,對加氫飽和反應影響不大,故反應器溫差得以維持,但產品硫含量卻會大幅度上升。Axens估計循環氣中若存在 100 vppm之CO_x則反應器溫度需提高 10~15°C以維持脫硫成品硫含量,惟烯類加氫飽和亦會增加約 20~25%。

在本廠 Prime-G+單元過去操作經驗中,有數次因第二媒組歲修或故障停爐,補充氫氣來源轉為 PSA 來源氫氣,期間循環氣中 CO+CO₂ 濃度可高達 482 ppm,即便提升 R-8002 反應器進口溫度至 279°C亦難以維持 HCN 成品硫含量在 30 wppm 以下,是十分明顯的一氧化碳中毒現象。目前以調整氫氣工場操作(降低 Kd 值、降低 sweep gas 排放壓力、提高 CO converter 轉化率)及增配三氫氫氣專用管線因應已較少發生此現象,此外第二氫氣工場已使用二十餘年之 PSA 分子篩亦進行採購作業中。

CO_x測量時常因為甲烷(CH₄)存在而干擾分析結果,Axens建議若使用檢知管應加上Pretube(Drager Pretube CH 19701+Pretube CH 24101),另亦建議使用UOP 603(Gas Chromatography)方法或近紅外線光譜(Infrared Spectrometry)方法加以分析。

Axens 另提醒應避免使用天然氣或燃料氣補壓或注入循環壓縮機前提高循環氣體分子量。舉例某煉油廠以燃料氣進行補壓,其燃料氣中一氧化碳高達 0.33 vol%;二氧化碳則高達 0.29 vol%,估計循環氣中一氧化碳約為 80 vppm;二氧化碳則約為 10 vppm。因開爐以來觸媒無法達到預期 HDS 性能故 Axens 建議改由氫氣進行補壓,結果 HDS rate 由 76%大幅上升至 87%如下圖:

本廠進料緩衝槽 (D-8001) 原設計使用氮氣補壓，當 CCR 工場跳車時無法保持槽壓需由現場接臨時高壓軟管補壓甚為不便且易造成工安危害，故已由製程修改編號 98-83 另配管以燃料氣作為補壓來源，本管線規劃平時盲斷僅於 CCR 氮氣來源中斷時使用但仍有將一氧化碳導入系統中之風險故於使用時需特別留意。

(3) SHU 反應器差壓上升

Axens 將 SHU 反應器差壓不正常上升歸類為兩種主要原因：(1) 進料含固體顆粒 (2) 進料含溶氧而引發雙烯類聚合反應 (polymerization)。

進料中固體顆粒之可能來源包括：來自上游 FCC 工場之觸媒細粉、大修或設備氧化產生之銹屑 (FeS) 及未經氮氣保壓儲槽進料中所含之 FeO。據 Axens 統計各種進料中固體顆粒之含量如下圖：

針對固體顆粒部分 Axens 建議如下：(1) Prime-G+ 單元處理油槽進料時務必經過 Pall Filter (即本廠 FIL-8001A/B) 加以過濾 (2) 暫存進料之中間油槽必需以氮氣保壓並為 double seal 設計 (3) 處理進口進料或油槽進料時應儘可能先回上游蒸餾塔再次處理。

針對聚合反應而造成的差壓上升問題 Axens 則舉出某歐洲北部煉油廠實例，該工場進出口換熱器及媒床差壓在短期間內快速上升如下圖，且換熱器積垢情形相當嚴重：

Axens 協助分析其原因後認為是因頻繁處理未氮氣保壓之傳統儲槽進料導致氧氣引起雙烯類聚合反應，過去亦曾有其他工場於 100~160°C (恰為一般 SHU 操作溫度) 操作條件下發生類似狀況，反應器進口分配器 (distributor) 上有深褐色沉積物但 Top Grading 開孔並未被阻塞。但實際進入媒床則發現最上層媒床形成一層結塊的殼狀物，其下則為正常未結塊觸媒如下圖：

針對此現象 Axens 推論是因進料中含有溶氧，與具有反應性的碳氫化合物（反應性雙烯類>烯烴>石蠟烴）在硫化鐵的觸媒催化作用並於適當溫度條件下造成此聚合物之形成。

本廠 Prime-G+單元於上一操作週期各反應器皆未有明顯差壓上升問題惟 101 年初大修時曾於 R-8002 上層分配器上發現有堅硬塊狀沉積物存在如下圖：

當時 Axens 顧問 Mr. Casimiri 解釋因上一操作週期曾有一段時間處理較高 MAV 之進料故此為正常現象。本廠處理油槽回煉進料時已有設置 filter 且已配管可藉上游 RFCC 工場之 T-7325 與 T-7328 再次處理，降低溶氧造成之聚合風險，惟他廠經驗仍可作為借鏡。

三、觸媒再生循環利用

本廠 Prime-G+單元已於 101 年初大修期間將三個反應器之觸媒全數卸出裝桶，Axens 並協助本廠進行觸媒樣品之化驗並提出報告建議可再生之數量，目前不可再生部分已清運完成，可再生部分仍待發包中。

Axens 表示其廢觸媒分析通常包括三部份（1）CHONS：針對焦炭沉積物進行元素分析（2）以 XRF（X 光螢光分析儀）進行元素分析，針對觸媒污染物如砷或矽等可先進行半定量頻譜掃描後再進行定量分析（3）物性分析：包括 BCS、SCS 及比表面積等項目。

此次研討會中 Axens 亦特別強調其 PARC(Pool of Axens Regenerated Catalyst) 概念，其優點包括（1）能於短時間內提供可用之再生觸媒（2）可協助客戶將自身使用後觸媒納入此系統（3）降低觸媒購買成本。Axens 亦協助客戶進行再生觸媒與新觸媒之搭配裝填量及裝填組合方式（optimized loading diagram）以確保觸媒性能符合製程需求。

Axens 另舉出三個煉油廠觸媒再生利用的實例，茲簡述如下可供本廠日後參考：

案例一為 2001 年開始操作位於西歐之某煉油廠，懷疑觸媒遭到砷污染導致活性下降，其目標是（1）更換觸媒後操作週期必須達 2.5 年以上（2）盡量縮短停爐時程（3）儘可能使用再生觸媒以降低觸媒採購成本。觸媒由反應器頂部藉由真空抽取方式分層取出並由煉油廠自身實驗室同步進行砷之化驗分析，待樣品中砷濃度降至可再生水準後剩餘可再生觸媒即由底部卸出。Axens 隨即給予新觸媒及再生觸媒之裝填組合建議，又因此煉廠與 Axens 認可之合格再生廠家距離相近故可順利以其自身再生後觸媒進行裝填作業。

案例二為 2003 年開始操作位於北美之煉油廠，HDS 反應器共有三層媒床，觸媒整體性能尚可但有砷污染之現象，目標為延長觸媒操作週期至三年以上。針對第一媒床廢觸媒進行分析了解砷污染深度後 Axens 建議丟棄第一媒床觸媒並以第二媒床之再生觸媒回填第一媒床，第二媒床使用新鮮觸媒，最下層的第三媒床則保持不更動，更換觸媒後目前已連續操作超過三年半。

案例三為 2004 年開始操作位於西歐之某煉油廠，欲 100% 以新鮮觸媒更換其 HDS 觸媒並且不考慮使用再生觸媒，但十分願意將可再生之廢觸媒售回 Axens，Axens 針對卸下之廢觸媒進行分析後判斷可再生之部分，最終節省新觸媒採購費用約 10~15%。

四、新觸媒與吸附劑發展

近年來因各煉廠處理高硫原油、FCN 進料 EBP 之提高、CFHT（CAT Feed HydroTreater）旁路操作及 FCC 工場操作模式或觸媒之改變等原因，使裂解汽油加氫脫硫製程必須處理更嚴苛之進料，為因應此趨勢 Axens 亦致力於新觸媒之開發。目前本廠 Prime-G+ 製程共使用三種觸媒，Axens 均已開發出新型號，茲分述如下：

1. 選擇性加氫飽和（SHU）觸媒：目前使用的觸媒型號為 HR-845，已推出高活性之 HR-855 取代之。Pilot Test 結果顯示活性可增加約 20%，亦即反應器溫度可降低 10~12°C，對於未來處理高 MAV 進料應有所助益，預計於 2012 年

底開始進行商業化應用。

2. 選擇性加氫脫硫觸媒：目前本廠所使用之觸媒型號為 HR-806，2007 年新型號 HR-816 開始進行商業化測試，結果顯示其選擇性有改善但活性略有不足。2011 年推出 HR-846，Pilot Test 結果顯示 HR-846 與 HR-806 相較，於相同脫硫率可降低約 5°C 之反應溫度取代 HR-816 並於 2011 年底開始進行商業化應用，結果顯示 HR-846 之選擇性可與 HR-816 媲美且具有較高活性。

近來 Axens 再度推出較高選擇性且活性不變之 HR-856，Pilot Test 結果顯示 HR-856 與 HR-806 相較，因對 olefin 之加氫飽和可降低 50% 之辛烷值損失；活性方面亦有所提升，於相同脫硫率可降低約 5°C 之反應溫度，預計於 2013 年開始進行商業化測試。

3. 強化加氫脫硫觸媒：本廠目前所使用之觸媒型號為 HR-841，Axens 已推出新型號 HR-851。HR-851 單位體積之脫硫活性及選擇性皆與 HR-841 相當，Base Metal 含量則減少 60%，密度亦減少 15%，亦即在相同觸媒體積下可減少金屬 (Ni) 之使用量，故觸媒價格相對較低。

4. 除砷吸附劑 (Arsenic Trapping Mass)：砷為 Prime-G+ 單元之進料主要污染物，對於觸媒壽命影響甚大。除砷吸附劑之首要目標在於保護 HDS 觸媒，其研發挑戰在於除砷同時必須避免烯烴飽和反應、不影響辛烷值且最好能同時具有 HDS 活性。Axens 於 2006 年開始進行除砷吸附劑型號 ACT 979 之商業化應用，至今已有超過三十座工場之使用實績，能有效吸附砷及矽污染物，延長觸媒壽命且無烯烴飽和反應亦不影響辛烷值。目前 Axens 正進行新型態吸附劑之研發，初步結果顯示具有更高之砷/矽脫除能力且具有 HDS 活性，針對已有砷中毒現象且反應器體積已固定之既有工場可於觸媒更換時取代部分 HDS 觸媒，預定於 2013 年開始進行商業化應用。本廠於上一操作週期有發現砷中毒現象故 Axens 顧問 Mr. Casimiri 表示下次進行觸媒更換時可評估於第一 HDS 反應器頂部進行除砷吸附劑之部份裝填，但因既有反應器體積已固定，HDS 觸媒之裝填量將略為減少故屆時成品油規範、再生觸媒使用量及觸媒預定使

用週期等因素皆需一併加以考量。

5. CaTtraP Grading Material：反應器差壓上升之可能原因包括（1）系統中鐵銹之沉積（2）進料中烯烴/雙烯類含量較高（3）處理進口 naphtha。針對操作中有反應器差壓上升問題之工場，Axens 推出 CaTtrap Grading Material，其多孔性陶瓷結構如下圖，運用 Reticulation 技術可製造出許多曲折之小通道，有效降低差壓之累積上升。

五、反應器內件發展

反應器內部流體的均勻分布是觸媒良好性能表現的要素，對於活性、選擇性及穩定性都相當重要，如分佈不均勻可能導致成品不合格，甚至可能因媒床生成膠狀物或失活等原因形成反應器熱斑（Hot Spot）。Axens 利用 Gamma Ray Tomography（伽瑪射線穿透吸收技術）分析反應器內部媒床密度及流體分佈的情況。針對反應器進口分配器（Distributor）部分，最新開發之 EquiFlow™ 分配器設計與傳統之煙囪管設計比較可有效改善液/氣之流體分佈情況如下圖：

EquiFlow™ 產品系列針對 SHU 反應器（mixed phase）之分配器型號為 Hy-Mix，針對 HDS 反應器之 Liquid Quench Box 則有 Hy-Quench 型號可供選擇。

Hy-Mix Low ΔP 則是結合了 Particle Trapping 及 EquiFlow 分配器，可有效防止反應器差壓上升，目前已有 Prime-G+ 工場實際使用經驗如下圖

本廠 101 年初大修發現 R-8002 反應器 Quench Box 有損壞現象，可考慮於適當時間重新設計製作備品更換，亦可考慮 Hy-Quench 之新設計。

六、增產柴油後 Prime-G+ 工場操作策略

針對亞洲及中東地區之汽柴油油品生產方向，Mrs. Annick Pucci（Deputy Product Line Manager）認為汽油/柴油比例將持續下降，辛烷值規範之達成與烯烴含量上限規範皆是一大挑戰，此外半數之 FCC 工場操作於丙烯最大化模式也提高了汽油成品達成 aromatics 及 benzene 規範之難度。依照汽柴油生產比例變化之擴

大，Axens 提出五階段之操作/投資策略如下圖：

Investment 1 中 Cut Point Optimization 類似目前本廠已執行中之 V-601 再取出方案，將 150 ~220°C 之餾份分離後送往柴油加氫脫硫處理工場。

Investment 2 中 FCC 操作於增產 LCO 模式，方向包括降低操作激烈度、增加 HCO 回煉量、調整觸媒配方 (Z/M<2) 及調整 LCO cut point 等，但此方法恐將同時犧牲重油轉化率，不利本廠績效。

Investment 3 Axens 認為可將 LCN 作為醚化製程 (例如 TAME) 之進料，醚化製程之優點包括辛烷值之維持、輕質烯烴之轉化、芳香烴含量下降及 RVP 下降等，以 Prime-G+ (SHU/HDS) 加入 TAME 製程而言，辛烷值約可上升 1，烯烴含量則可下降約 10%。

除醚化製程之外，Axens 於本次研討會中亦簡短介紹了其聚合 (Oligomerisation) 製程：(1) OATS (Olefins Alkylation of Thiophenic Sulfur) 製程：針對 MCN 餾份 (C5~100°C) 硫份之脫除，其 sulfur shift 反應可將 thiophene 與 olefin 反應後生成重質之 alkylated thiophene；olefin shift 反應則因輕質 olefin 之結合而降低了 RVP，Axens 指出該製程使用 solid acid 作為觸媒，不需使用氫氣、操作條件溫和且投資成本低，惟從其提供之圖片看來至少有一高達三層樓之反應器及數個壓力容器。(2) Polynaphtha™ 製程：由 LPG 生成汽油、煤油或柴油 (可依操作激烈度調整)，使用 Axens 獨家 IP811 觸媒，不需使用氫氣，所產生之汽油號稱高辛烷值、低硫份且低 RVP，煤油成品則可符合 Jet A1 規範惟需再經過加氫脫硫處理。(3) PolyFuel™ 製程：將 C5 (或 C6 烯烴) 聚合後形成 C10 烯烴 (柴油)，約可將 10% 之裂解汽油轉化為柴油，與 Polynaphtha™ 製程使用相同之 Axens 獨家 IP811 觸媒，預計於 2012 年底開始商業化測試。因 C5/C6 烯烴之反應性較 LPG 烯烴差且污染物 (硫份/雙烯類/氮含量) 較高故仍需 SHU 反應器進行預處理，此外該製程亦應用 Axens FlexEne™ 之概念將汽油導回上游 FCC 反應器回煉以期將柴油及丙烯最大化。

完整之 Investment 3 流程如下圖，LCN 部份進行醚化製程成為 LLCN；MCN

部分進行 OATS 製程成為 HLCN 可摻入 Kerosene：

完整之 Investment 4/5 流程則如下圖，LCN 餾份作為 PolyFuel™ 製程進料，所產生之 polygasoline 則進行回煉，更進一步可增設 Mild Hydro Cracker (MHC) 以達到柴油最大化之目的。

七、Prime-G+ Revamping Solutions

Axens 針對不同階段之工場可提供不同的 Revamping 協助方案：

1. 尚未興建之 Prime-G+ 工場：可協助評估使用既有之閒置設備例如汽油分離塔或其他工場之 HDT (Hydrotreatment) 反應器，本廠之裂解汽油分離塔 T-7331 即為既有設備，建場之時亦由 Axens 協助評估。可考慮以 NHDT、DHDT、Isomerisation 及 Semi-reg reformer 等閒置工場進行修改。
2. 已操作中工場：
 - (1) 低資本支出 (Low CAPEX, Capital Expenditure) 方案：使用最新型號之觸媒、更換反應器內件、反應器內件重整 (rearrangement) 以提供更多觸媒裝填空間。
 - (2) 中高資本支出方案：汽油分離塔之設置、熱交換器網路之重新排列、增設新反應器、增設第二階段 Prime-G+ (second Prime-G+ stage) 等。

於此次研討會中 Axens 亦發表其 revamping 成功案例茲分述如下：

1. Case Study 1：該案例所進行之 Revamping 工作主要為 (1) 透過移除 Hydrogen Injection Internal 後再以 dense loading 方式增加 18 wt% 之觸媒裝填量 (2) 裝設 Hy-Mix Tray (3) 使用新型號觸媒。改善完成後 SHU reactor 經 Axens 評估活性增加 55%，其中 40% 之活性增加推估是因 Hy-Mix Tray 及 dense loading 改善了流體分佈 (Hydrodynamics)。

2. Case Study 2：該案例為非 Axens 授權製程之裂解汽油加氫脫硫工場，改善前流程為 Diene RX+HDS+Splitter+TAME（Tertiary Amyl Methyl Ether，第三戊甲基醚）如下圖，主要限制包括（1）汽油分離塔置於 HDS 反應器之後故改善前 RON 損失高（2）HDS 反應器屬 One-Bed 設計亦導致反應器溫差控制困難進而影響了觸媒選擇性與穩定性（3）有砷中毒跡象故為達到所需操作周期必需裝填除砷吸附劑及增加觸媒體積：

其改善共分兩階段：首先為生產符合 Euro IV 規範之汽油故於 Phase 1 先行轉換為 Axens 觸媒系統，成品油硫份可降至 100 wppm；後為因應 EuroV 新規範成品油硫份目標降為 20 wppm 故進行 Phase 2 之改善，但同時又希望能維持 Phase 1 之辛烷值損失水準（3.5~4.0），為降低投資成本故本案之改善盡量使用既有設備，改善後流程如下圖，除增加 SHU 及 HDS 反應器之外亦將汽油分離塔移至 HDS 反應器之前：

改善後除因操作激烈度增加故成品油之硫及硫醇含量可符合 EuroV 新規範，辛烷值損失亦控制在 Phase 1 之水準，此外因觸媒體積增加、HDS capacity 減輕（ H_2/HC 增加）故觸媒操作週期亦可延長。下游 TAME 製程因進料中雙烯類及硫醇類含量下降故 TAME 產量亦隨之提升。

肆、感想

參加類似研討會除了對方法工程師是一個很好的訓練機會外，對廠內相關有經驗的操作同仁亦是一個吸收設計及操作經驗絕佳的歷練，對工場操作助益極大。本次因經費拮据，雖有 Axens 提供兩位免報名費名額但僅有職一人有幸得以參會，甚為可惜。建議爾後有類似會議時仍能選派方法工程師與現場有經驗的操作同仁同時與會俾能達到最大效益。

此外，由研討會所分享的許多案例中皆可以了解到操作問題的發生絕非一夕之間而是有跡可循，故持續收集操作數據及化驗資料並與製程專利廠商保持良好聯繫以維持操作中工場 Follow-up 工作之順利進行也是相當重要的工作。

伍、建議

茲整理本廠 Prime-G+單元可參考改善之方向如下：

1. 下次更新觸媒可考量使用活性及選擇性較佳之新型號觸媒，希望能延長觸媒壽命至 4 年避免與大修時程衝突。
2. 下次進行觸媒更換時可評估於第一 HDS 反應器 (R-8002) 頂部進行除砷吸附劑之部份裝填。
3. 若本廠有更換特殊原油種類或 Prime-G+單元有摻煉特別進料如石油焦汽油時應針對 Prime-G+進料進行砷含量之分析。
4. 裂解汽油分析烯烴方法可進一步再與 Axens 討論。
5. 可考慮 Axens 之 PARC (Pool of Axens Regenerated Catalyst) 概念，將可再生之廢觸媒售回 Axens，節省新觸媒採購費用。
6. 101 年初大修發現第一 HDS 反應器 (R-8002) 之 Quench Box 有損壞情形，可考慮於適當時間重新設計製作備品更換，亦可考慮 Hy-Quench 之新設計。

備註：為遵守 Axens 公司對其智慧財產權保護之規定，本出國報告將於上傳時刪除 Axens 公司在研討會中所提供之所有圖表資料。