

行政院所屬各機關因公出國人員出國報告書
(出國類別：會議)

參加美國 2001NPRA 年會出國報告

服務機關：中油公司煉製研究所

出 國 人 職 稱：副所長

姓 名：沈宏俊

出國地點：美國 紐奧良

出國期間：90年03月16日 - 90年03月23日

報告日期：90年05月15日

參加美國 2001NPRA 年會出國報告

摘 要

2000 年 12 月 21 日美國環保署(EPA)發表使用在路上柴油(on-road diesel) 超低硫的規範，大幅降低柴油含硫量。規定要求所有煉油廠及進口商，在 2006 年 6 月 1 日路上車輛使用的柴油含硫量要低於 15ppm。至於汽油硫含量，美國 EPA Tier2 要求在 2006 年平均 30ppm(最高 80ppm)，歐聯，2005 年最高 50ppm。預計對此項承諾，煉油業者將會有困難，且需投入相當大的資本，可能會導致供應短缺，且油價相對提高，部份煉油業者可能退出某些產品市場，甚至於退出石油業。新規定對每個油公司的衝擊並不相同，每個油公司需要決定自己的因應策略。

本次美國 NPRA 年會中針對汽柴油品質尤其硫含量的問題提出多篇的討論，各技術公司亦提供包括製程、操作、觸媒、設備等的改善方法，以達到生產符合未來環保要求的油品，值得本公司借鏡。雖然國內未來的油品規範尚未訂定，仍宜早日未雨綢繆。

目 次

一、目的	2
二、過程	2
三、心得	2
(一) 柴油	4
(二) 汽油	7
(三) 製程改善	10
四、結語	13
五、建議	14
六、附件	15

論文題目

參加美國 2001NPRA 年會

一、目的

因應未來的環保需求，車輛用油的品質規範趨向嚴格，因此對煉油廠造成生產技術及生產成本的雙重壓力，參加美國 NPRA (National Petrochemical & Refiners Association)年會技術研討會，可了解各油公司因應的策略及未來燃料品質及生產技術的走向，及早未雨籌繆。

二、過程

90,.03.16	高雄	紐奧良
03.17 21	參加 NPRA 年會	
03.22 23	紐奧良	高雄

三、心得

為了控制柴油引擎排氣污染，許多國家的環保單位將會比照汽油，更嚴格規範柴油品質。降低柴油的硫含量將是第一步，將來可能對芳香烴及十六烷值進一步要求改善，美國及歐洲對柴油中硫含量的降低趨勢已明朗，但要降低到那種程度及實施的時程乃有相當多的討論。在美國，環保署(EPA)在 2000 年 12 月 21 日已經宣佈路上柴油 (on-road diesel)的規範。同時，德州也宣佈在其 3 個都會區，(non-attainment zones),2002 年柴油含芳香烴最多 10%。十六烷值最少 48，

且在 2006 年初，柴油生產者及進口者之柴油硫含量最多 15ppm。因此，在美國，柴油硫含量，將由 2000 年的 500ppm，降至 2006 年的 15ppm，提供含硫量 15ppm(或較低)ULSD，有下列的時程。

2006 年 6 月 1 日 煉油廠生產

2006 年 7 月 15 日 在油庫供油

2006 年 9 月 1 日 零售站或量販店

使用的時機仍需視 2006 年 9 月出產的 2007 年型新柴油車配合。而歐洲柴油硫含量，則由 2000 年的 350ppm，降至 2005 年的 50ppm。(在歐聯某些國家如英國，其柴油硫含量已談判在 50ppm 的程度，瑞典的城市柴油規範為 10ppm，德國亦考慮限制在 10ppm，歐洲燃料委員會建議 2007 年，10%柴油市場的硫含量為 10ppm，2011 年提昇為 25%。

新的規範將會對美國煉油業者有多方面的影響，即使那些不生產路上柴油的業者，這些影響對財務上的衝擊有負面亦有正面，進料及產品的價格將會改變，煉油廠的生產、摻配、輸儲等操作將會更加嚴格控制，實際上已無錯誤的空間，對大多數的煉油廠其煉製程序必需改變。由於每個煉油廠不同，每一煉油業者需要針對自己對中、長期硫含量的需求加以解決。

至於汽油硫含量，美國 EPA Tier2 要求在 2004 年平均 120ppm(最

高 300 ppm) , 在 2006 年平均 30ppm(最高 80ppm) , 而加洲在 1996 年平均 30ppm(最高 80ppm) , 而 2002 年平均 15ppm(最高 30ppm) , 歐聯 2000 年最高 150ppm , 2005 年最高 50ppm。

本次美國 NPRA 年會中針對汽柴油品質尤其硫含量的問題指出多篇的討論並各技術公司亦提供包括操作、觸媒、設備等的改善方法來達到生產未來符合環保要求的油品。

(一) 柴油(AM09,22,28,29,32,67)

解決現有的柴油加氫脫硫(HDS)工場生產超低硫的柴油的問題有許多方案，包括：

1. 選擇不同的原油或降低進料的 EP(end point) , 檢視摻配成柴油的各油料及評估其所含硫的活性(SH-DBT, Sterically Hindered Dibenzothiophenes,含量) , LCO , D86(EP)<600°F 其活性與直餾油料類似 , 再看看油料的來源決定是否可有改善的空間。
2. 降低空間流速 , 此舉將損失產量。
3. 提高反應激烈度(溫度) , 觸媒的壽命將會降低。
4. 改善或改造 HDS 工場。

目前在國外 , 典型的柴油加氫脫硫(HDS)工場其操作壓力約在 600-650psi , 進料含 65% 直餾柴油 , 25% LCO 及 10% LCGO。

改造現有的 HDS 工場包括：

(1)更換觸媒 - 生產超低硫柴油的觸媒，需具有深度脫硫的功能，尤其是處理含 di-(tri)alkyldibenzothiophene (DMDBT)及氮的油料，需視其含量的多寡及可用氫氣量及壓力，選用 CoMo，NiMo 或 NiCoMo 觸媒，目前各觸媒公司亦積極配合環保政策，不斷改善觸媒的功能，有多種選擇，AKZO Nobel Catalyst 及 Nippon Ketjen 在 3 年前使用 STARS 技術，利用 KF-757(CoMo 觸媒)生產 50 - 350ppm 的柴油，KF848(NiMo 觸媒)對含 SH-DBT 的油料之脫硫能力比 KF757 佳。最近又推出新一代的觸媒，利用 NEBULA 技術，推出脫硫更佳的觸媒，預計在 2001 年第二季商業化使用。其他如 Criterion 的 DC 2118，DN 3110，IFP 的 HR448，HR468 等。

(2) 提昇蒸餾塔操作分離效率 - 可減少 DMDBT 的含量，亦是改善的重點。如果現有的設備無法將油料分離乾淨，可增加新增的分餾設備，如果油料能分離好，其 D86 EP 高達 650°F 時，硫份的反應性仍與直餾油類似。

(3)降低循環氫氣的 H₂S 含量 - 去除循環氣的 H₂S 含量，可提昇氫氣分壓及增加觸媒活性。一般而言，增加胺液吸收塔，前後的操作溫度有 5 之差。

(4)提昇補充氫氣的純度，增加氫氣的循環速率。

(5)修改反應器的內件 - 改善反應器內氣、液分配，及中間驟冷

的混合均勻度，使觸媒的利用率達 100% (AM47)。

(6)增加反應器的體積 - 同一反應器多裝填觸媒，或增加一反應器。

(7)評估使用第二階段加氫反應器 - 處理最不具反應性的硫份或芳香烴。

LCO 因其品質不佳，因此在歐洲其在柴油的摻配量限制在 5 - 10%，LCO 如要能摻配到柴油，則必須進一步加氫處理(加氫脫硫及芳香烴飽和，二段處理如 Englehard 的 Redar Process,AM23)，如果不處理，則可摻配至燃料油。是否要處理就視處理成本及柴油與燃料油的差價而定，如果差價高於處理成本(約 3 - 4 US\$/bbl)，且市場足夠，則可考慮增設工場來加以處理。

(8) 探討利用 FCC 預處理工場處理或生產柴油。

FCC-PT(pretreatment)工場扮演相當重要的角色。

- 加氫處理 FCC 工場進料，降低 LCO 的產量。
- 移除 LCO 的硫份。
- 處理含 SH-DBTs 的較重餾份。
- 可以溫和氫裂方式，生產低硫柴油，以補充 undercutting 柴油的不足量。

新設 FCC-PT 工場或將舊有的工場改造，以生產低硫汽油，或是

利用後處理的技術來移除汽油中的硫而維持烯烴的含量，主要的著眼點是儘量減少投資費用。但如果要符合生產低硫汽油及低硫柴油一併考量，設 FCC-PT 或改造就變成較吸引人。

(9)利用新的製程 - 目前有 SulphCo 公司開發的 SULPHCO 製程 (AM55)及 Unipuro 公司開發的 ASR-2 製程(AM10)均利用氧化及萃取的方法來降低柴油的硫含量，目前僅在 pilot plant 的階段，數據顯示，兩者均可生產含硫量低於 15 ppm 的柴油。

如果上述的方法均無法達到要求，尤其是未來除了低硫化外，更要求降低芳香烴含量、密度及提高十六烷值，增設較高壓力的 HDS 工場，或是加氫裂解(HDC)工場，將是最後的選擇。

生產 ULSD 雖然投資及成本均會增加，但其好處是油品的密度會降低，體積產率會增加，柴油的十六烷值提昇，產值會增加。

(二)汽油

汽油中硫份主要的來源是煤裂工場(FCCU or RFCCU)生產的汽油除硫的方式有:

1.FCCU 進料前處理的方案

FCCU 進料前處理工場改造或擴充產能 - 投資額將會僅為建新工場的一半，其投資效益將可從 FCCU 增產的汽油來顯現。最近觸媒技術的改進及反應器內件的改良，更有助於降低擴充成本及操

作費用。本公司煉油事業部高廠第 2 VGO HDS 正是扮演第二媒裂工場進料處理的角色，其操作壓力超過 1000 psi，值得加以改善擴充產能，提昇媒裂汽油的產量，降低其硫含量。Criterion 公司(AM29)宣稱最近開發的 CENTINEL 系統觸媒 DN-3110(Ni/Mo)可改善 FCCU 進料油 HDN 及除芳香烴的能力，增進 FCC 工場的效益，即增加 C3，C4 及汽油產率，減少 LCO 產率。其以 -60,000BPD FCC 工場為例，每年的效益在 3-4 百萬美元。DC-2118(CoMo)可提昇 HDS 能力，使 FCC 汽油中硫含量降低且增加 FCC 觸媒的壽命 Akzo Nobel 公司(AM08)亦有類似的觸媒推出，包括 NiMo 系列的 KF757 KF859 及系列的 KF901，KF902 等。

2. FCC 汽油後處理的方案

FCC 汽油後處理亦可降低硫汽油，為了符合未來的需求及操作彈性，結合前處理與後處理將會是未來的主流。

後處理的方法可歸納為下列 5 種方法。

(1)非選擇性的加氫處理(Non-Selective Hydrotreating)

利用傳統的加氫處理方法，將會使汽油辛烷值損失。

(2)非選擇性的加氫處理，再經辛烷值回昇操作

如 ExxonMobil 公司的 OCTGAIN，正烷烴可再被異構化，但部分汽油會轉化成 LPG。

(3)選擇性的加氫處理

如 ExxonMobil 公司的 SCANFining，減少烯烴飽和，降低辛烷值損失及氫氣消耗量。

(4)催化蒸餾 - CD Hydro 及 CD HDS 已有運轉的經驗

加拿大 Irving 油公司(AM39)Saint John 煉油廠於 2000 年 11 月 11 日啟用 CD Hydro/CD HDS 工場處理 FCC 及 RFCC 工場生產的煤裂石油腦(FRCN)，進料與 H₂ 先進入含 Ni 觸媒的 CD Hydro Column，頂部的輕質石油腦(LCN)所含的硫醇與二烯幾乎完全反應成高沸點的硫化物，與中、重質石油腦(MCN，HCN)由塔底流出，再經加熱送至含 CoMo 觸媒的 CD HDS column，除去硫份。

該工場的設計煉量為 58,047BPD，硫含量 1000ppm，烯烴含量 37wt%。初步性能顯示進料量為設計值 85%，平均 HDS 轉化率約 80%，平均辛烷值(R+M/2)損失約 1。

美國 Motiva 企業(AM11)的 Port Arthur 煉油廠亦於 2000 年 3 月完成一座 CD HDS 工場處理煤裂汽油的 HCN 餾份，硫含量 0.52wt%，5 月 14 日以 50%設計值進料再提昇到 80%，啟用 CD HDS 塔與一般蒸餾塔類似，唯須在建立塔迴流完成後才將反應所需的 H₂ 加入，HDS 轉化率約 90 - 85%，平均辛烷值(R+M/2)損失約在 1。

(5)特殊的製程

1998 年 Phillips 公司(AM43)開發(Sulfur Removal Technology), 可移除 FCC 汽油中的硫份, 並使辛烷值損失最少。美國德州 Borger, Phillips 煉油廠建了一座 6000BPD 的工場, 預計 2001 年 3 月完成, S Zorb 製程是使用流體化床反應器及低氯化活性的吸附劑, 吸附劑可經空氣再生使用, 其效果為將汽油硫含量由 775ppm 降至 10ppm, 辛烷值降低少於 1。該公司亦將相同的技術應用在柴油脫硫, 目前尚在 pilot plant 測試階段, 數據顯示, 效果不錯(AM14)。

(6) 煤裂觸媒添加劑

Akzo Nobel 公司(AM08)宣稱使用 RESOLVE 觸媒添加劑可降低煤裂汽油中的硫含量約 15-30%。

(三) 製程改善

1. 重組工場改善

工場的操作目標主要是降低操作成本, 獲取最大產率及增加煉量, UOP(AM48)針對提昇重組 CCR 工場效益, 提出製程觸媒及機械設備改進三方面的解決方案。

(1) 在製程方面

氯的管理 - 重組工場需要加氯, 維持觸媒的活性, 但氯亦會從觸媒逸出留在氣體及液體中, 因此需將氣體及液體中氯脫除, 以防腐蝕及堵塞。UOP 新的吸附劑 MOLSIV PCL-100 可移除液體中的無機及有機

氯，Chlorsorb™可移除氣體中的氯，且將氯化物送回製程，降低氯的添加量。Sud-Chemic 公司(AM32)亦新開發以 ZnO 為基礎的吸氯劑 JCL 系列，目前最新的產品為 JCL-3，可提昇處理量。

(2)觸媒方面

開發新的觸媒提昇 C₅⁺產率、煉量、氫氣產量、芳香烴產量及延長操作週期，包括 R-86(固定床)，R-274(CCR)，CCR 觸媒由 R34，R134，R234 及最新的 R274。目前本公司第 5，6 媒組採用 R134，而第四媒組仍採用 R34，尚有改善的空間。

(3)在改造方面

主要的重點在於改造成本低且時間短，UOP 舉一例說明，其情況可供本公司參考，即北美一煉油廠欲將其 5,500BPD 的固定床的媒組工場改做 FCC 汽油脫硫工場，而將 12,000BPD 的 CCR 媒組工場的煉量提昇到 17,500BPD，且維持在 100 RONC 的操作激烈度。

UOP 經過詳細的評估後，採用下列三階段來改造。

第一階段 - 更換低碳觸媒 R-234。

第二階段 - 除去燒碳的瓶頸，利用陶瓷被覆的爐管及耐火泥，改進加熱爐的效率，約 10 天可完成。

第二階段實施後，煉量可提昇至 15,000BPD(125%)。

第三階段則需進一步的對反應器，循環氣及分餾系統做改進。如果本

公司高廠第三媒組(固定床，12,000BPD)及大林廠#5/#6 媒組(CCR，30,000BPD×2)要做類似的改變，估計只要做第一、二階段的改善應可達成。

Phillips 石油公司(AM18)開發的 MaxCat CRT(Coke Reduction Technology)可降低半再生式(Semiregen)媒組工場的觸媒上碳的產率，延長操作週期，提高辛烷值降低操作壓力或 H₂/HC 比。

(2)媒裂工場改善

Stone & Webster 公司(AM65)提供媒裂的最新改進技術資料，包括：

進料噴嘴 - 新噴嘴可提昇煉量，汽油產率，降低反應器溫度及乾氣的產率。

舉昇管部份 - 旋風分離器的改善(Close-coupled system)，氣體驟冷(vapor & quench)可降低乾氣產量。

汽提部份(stripper) - 以規則填充床設計取代傳統的盤式設計(disc & donut)，提昇汽提效率，有助於降低觸媒上碳的氫含量，增加產品回收率，降低再生器的溫度，觸媒夾帶以及再生器的排放量。

再生器部份 - 增設欲再生觸媒(spent catalyst)的分配器，改善烯相溫度不均現象，減少後燃(afterburn)。

其他如觸媒冷卻器，再生器排氣的洗滌設備(多段式 EDV)，鹼液可再

生利用，降低成本。本公司南部廠兩套煤裂工場可進行類似的改造工作，提昇效益。

丙烯是僅次於乙烯為石化原料的來源，其供應主要是由輕裂工場，約佔全世界用量的 66%，而其餘約 30% 是由煤裂工場(FCC U)提供，在美國約有一半的丙烯是由煤裂工場產生，由於丙烯的需求量成長速率比乙烯快，且輕裂工場的丙烯產量又受到限制，因此，尋求其他丙烯的來源就顯得重要，包括增加煤裂工場的丙烯產量。

一般煤裂工場生產的丙烯約在 6wt% 以下，在 1998 年 Kellogg 及 Mobil 公司(AM61)共同開發 MAXOFIN™ FCC 製程，可生產 20wt% 以上的丙烯。KBR 公司亦根據 Arco 化學公司的技術，開發 SOUPERFLEXSM 製程，丙烯的產率高達 40%。

現有的 FCC 工場可結合 MAXOFIN™ FCC 技術加以改造，包括增加第二個舉昇管系統及修改氣體回收系統等。

四、結語

煉油業未來面對的問題可歸納如下：

- (1) 如何履行環保的承諾 - 在歐美，汽柴油的硫含量已規定在幾年內分別降到 50ppm 及 15ppm，甚至於會更低；苯、芳香烴、多環化合物的降低；柴油密度降低、十六烷值進一步提高；含氧油料的取代，等等。

(2) 如何生產符合市場需求的產品 - 殘渣油需求減少，蒸餾油需求增多，殘渣油如何轉化成合乎規範的蒸餾油？

(3) 在煉油成本日增的情況下，如何獲取更佳的利潤？

本公司可能在不久的將來亦會面對上述的問題，加上國營事業決策過程沉長，宜早規劃進行，避免油品市場淪為進口油品的天下。

五、建議

1. 未來國內汽柴油的規範勢必會跟隨歐美規範趨向嚴格，雖時程尚不得知，但本公司仍須未雨綢繆，以歐美的規範做目標，檢討煉製能力的不足之處，規劃因應的策略，且早日執行。
2. 本公司煉油廠現有的煉製結構，很難應付未來市場的需求，在以最低的投資，最高的回收的原則考量，可研究將部份工場進行改造，或調整部份工場的角色，以符合未來市場趨勢。
3. 原油的選擇及各餾份的取出乾淨與否對工場的生產影響相當大，應該重視蒸餾工場所扮演的角色，蒸餾工場操作好，可減少後段工場的操作負擔，並發揮應有的功能。
4. 各加氫處理的工場將扮演更重要的角色，對其能力應加標定，並進行有效的改造，配合新觸媒的選用，提昇其效能。
5. 未來汽柴油中硫份降低，氫氣的用量勢必增加，低價格高品質氫氣

的生產及管理就相當重要，包括相關工場如氫氣工場、重組工場，殘渣油氣化工場等的操作改善，工廠的氫氣平衡，以及氫氣回收等。

6. 未來汽柴油中硫份降低，硫磺工場的處理量就會相對的增加，因此硫磺工場的管理，使其穩定運轉，減少停車時間，亦是一重要課題。

六、附件

論文題目