

出國報告（出國類別：開會）

到日本參訪 **IDEMITSU** 北海道煉油  
廠及參加第 **25** 屆 **JPI** 煉製研討會

服務機關：台灣中油股份有限公司煉製研究所

姓名職稱：楊英傑 / 工程師

派赴國家：日本

出國期間：99/10/24~99/19/29

報告日期：100/01/24

## 摘要

此次出國到日本參訪行程有六天，分別參訪日本 IDEMITSU 公司的北海道煉油廠及參加日本石油協會舉辦的第 25 屆日本煉製研討會。用於 RDS 工場固定床反應器前端的 OCR (On-stream Catalyst Replacement)反應器是美國 Chevron 公司的製程，現今在日本有三套，其中 IDEMITSU 煉油廠就有二套，其操作時間最久，經驗最豐富。在 RDS 工場固定床反應器前端加裝 OCR 反應器確實可提高工場操作煉量或延長操作週期，不過 OCR 反應器使用的時機少，目前問題仍多，若要加裝此反應器，需要幾年的操作經驗磨練，才能穩定操作；同時中油公司進料品質無法穩定的問題，會提高操作的困難度。由於 IDEMITSU 煉油廠的 RDS 工場固定床反應器沒有高壓差問題，同時他們整體的工作效率高，因此歲修停爐時間約比中油公司少 5-9 天，因此本公司的歲修停爐時間，還有進步空間。

爲了提高工場效益及因應原油品質越來越重問題，除了 Chevron 公司的 OCR 反應器可以因應更重進料外，Axens 公司也在此次研討會介紹該公司處理重油的相關製程經驗，同時 Chevron 公司也介紹他們持續改善 RDS 觸媒的成果，讓各煉油廠有更多、更好的選擇。

不論是 FCC 工場或是重組工場，以往的重點是提高汽柴油品質及產率爲操作目標，各大製程公司在本次研討會所發表的論文顯示目前及未來在上述製程已慢慢轉向能多生產石化原料爲導向，此趨勢值得注意並加以研究，讓中油公司能永續經營。

## 目錄

一、目的-----	3
二、過程-----	4
三、心得-----	5
(一) 參訪 IDEMITSU 北海道煉油廠及 Nipon ketjen 觸媒公司-----	7
(1) IDEMITSU 北海道煉油廠的煉製結構及各工場煉量-----	7
(2) OCR 反應器大小、內部結構及其操作條件-----	10
(3) RDS 工場進料及經 OCR 反應器與固定床反應器後的油料品質比較	13
(4) OCR 反應器的優缺點分析-----	14
(5) OCR 反應器控制閥測漏方法-----	17
(6) 固定床反應器歲修停爐步驟及所需時間-----	18
(7) 固定床反應器觸媒卸裝時間分析-----	19
(8) OCR 反應器觸媒卸裝時間分析-----	20
(9) RDS 工場固定床反應器開爐步驟及所需時間分析-----	21
(10) RDS 工場固定床反應器 quench 氫氣注入方式研究-----	22
(二) 第 25 屆日本煉製研討會-----	23
(1) 燃料油未來需求趨勢及塔底油轉化策略-----	23
(2) Hyvahl 和 H-Oil <sub>RC</sub> 製程介紹-----	25
(3) 案例介紹-----	27
(4) Chevron 公司的新一代 HDS 觸媒--高金屬含量忍受度-----	29
(5) Chevron 公司的新一代 HDS 觸媒--高 coking 忍受度-----	31
(6) UOP 的 FCC 操作技術—過去、現在與未來-----	33
(7) UOP 於提高 Propylene 產率的技術報導-----	34
(8) 提高 Para-Xylene 產率且能降低能源損耗-----	37
四、建議-----	39

## 一、 目的：

中油公司共有五座RDS工場，總煉量達13.5萬桶/天，產品油除供應國內低硫燃料油所需外，還供應給RFCC當進料，生產汽柴油，因此RDS工場居於關鍵角色。面對未來進料日益嚴苛及競爭日益激烈，大林廠#3 RDS工場計劃做去瓶頸以提昇煉量，因此Chevron公司的OCR(On-stream Catalyst Replacement)反應器及UFR(Upflow reactor)反應器一直是大家考慮採用的方案，但這兩種製程究竟有何優缺點，都只是聽廠商的介紹，無法聽到使用者的經驗，無法給中油公司高層一個很中肯的建議。同時目前世界上的OCR反應器一直停留在三套的數量，其原因為何，一直是大家心中存在的問題。

日本出光(IDEMITSU)煉油廠是全世界最早引進OCR反應器的煉油廠，該公司有二套OCR反應器，而且到現在還一直在運轉，因此若能實地參觀該公司煉油廠，直接面對面與該公司操作者做操作經驗交流，則能進一步評估OCR反應器的優缺點，提供給公司高層做客觀的考量。以上是此次參觀日本出光煉油廠的最主要目的。

日本石油協會主辦的煉製研討會(JPI Petroleum Refining Conference)已有25年歷史，每次都會邀請世界知名的相關公司及機構到會做演講，此次的研討會主題包含有煉製相關議題、CO<sub>2</sub>處理問題及太陽能應用等熱門議題。不論是在煉油廠或煉製研究單位，經由研討會接受新的煉製技術以提昇煉製水準以及了解煉油工業發展未來趨勢是每位員工的責任，這是此次參加煉製研討會的目的。

## 二、 過程：

預定起迄日期	天數	到達地點	詳細工作內容
99/10/24	1	台北-日本北海道	啓程前往日本北海道
99/10/25	1	日本北海道 IDEMITSU 煉油廠參訪,下午轉東京	當天參訪 IDEMITSU 位於占小牧市 (Tomakomai)之煉油廠，下午再轉往東京
99/10/26	1	日本東京	25th JPI Petroleum Refining Conference
99/10/27	1	日本東京	25th JPI Petroleum Refining Conference
99/10/28	1	日本東京	拜訪 Nippon Ketjen 公司
99/10/29	1	日本東京-台北	返回台北

研討會議程：

1. 10月26日

	10:00-10:10	Opening Address
1.	10:10-10:50	Keynotes Address
2.	10:50-11:40	The path to Pacesetter Reliability and Maintenance Performance
3.	13:00-13:50	Recent Developments in Gas-to-liquid (GTL) Technologies
4.	13:50-14:40	New Type Heat Exchanger Technologies in Refinery
5.	15:00-15:50	Status on CO2 Capture & Storage in Norway
6.	15:50-16:40	The Value of Solar Energy Technologies

2. 10月27日

7.	9:00-9:50	Bottom of the Barrel Conversion Strategy
8.	9:50-10:40	FCC New Technology Innovations
9.	10:40-11:30	New Technology Development for Bottom-of-the Barrel Upgrading
10.	13:00-13:50	Integrated Aromatics & Refining – Planning the Optimized Configuration
11.	13:50-14:40	KBR Catalytic Olefins Technologies Provide Refinery/Petrochemical Balance
12.	15:00-15:50	Advanced Extractive Distillation Technologies for Aromatics Recovery
13.	15:50-16:40	Overview of Brazilian Ethanol Industry

### 三、心得

由於此次出國的行程主要分為二大部份，分別是參訪 IDEMITSU 北海道煉油廠及參加日本石油協會舉辦的第 25 屆煉製研討會，也利用最後一天的時間在東京拜訪 Nippon Ketjen 觸媒公司，由於 IDEMITSU 公司有使用 Nippon Ketjen 公司的 RDS 觸媒，因此 Nippon Ketjen 公司也瞭解 IDEMITSU 公司的 OCR 反應器操作情形，藉由他們觸媒公司的角度看 OCR 反應器，以得到更客觀 OCR 反應器的優缺點，此部份的心得將包含在 IDEMITSU 公司的參訪心得內，因此出國心得內容就分兩大部份敘述。

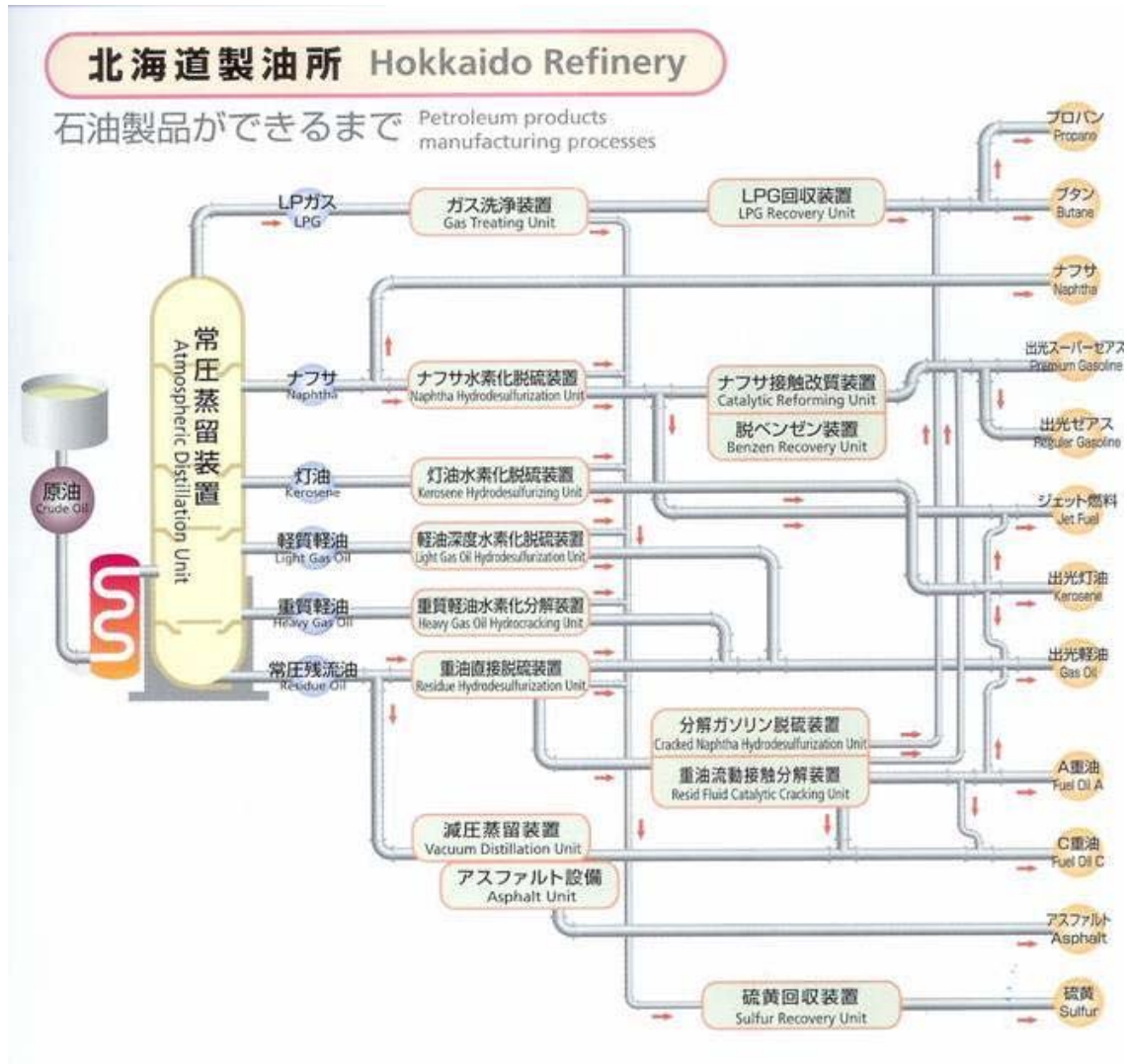
#### (一) 參訪 IDEMITSU 北海道煉油廠及 Nippon ketjen 觸媒公司

參訪日本北海道煉油廠主要是參觀他們的 RDS 工場內的 OCR 反應器，同時也藉此機會瞭解他們的 RDS 工場運作情形及他們歲修停開爐的時間，並與我們中油公司的 RDS 工場目前運作情形做比較，希望能夠吸取他們的優點，改善我們目前的缺點，以提高工場操作效益。

##### (1) IDEMITSU 北海道煉油廠的煉製結構及各工場煉量

IDEMITSU 北海道煉油廠的煉製結構及各工場煉量分別如圖一及表一所示，IDEMITSU 石油公司共有四處煉油廠，分別是在日本的德山(TOKUYAMA)、愛知(AICHI)、千葉(CHIBA)及北海道(HOKKAIDO)等處，北海道煉油廠成立於 1973 年，一開始的煉量是七萬桶/天，於 1984 年擴充到九萬桶/天，再於 1993 年擴充到十四萬桶/天，因此目前煉量是一開始的 2 倍。IDEMITSU 北海道煉油廠的煉製結構和本公司的煉油廠的煉製結構很像，Topping 出來的重油一部份到 RDS 工場做脫金屬及脫硫處理，再當 RFCC 進料，生產汽柴油；一部份則經真空蒸餾，其真空塔底油做柏油。他們的重油並不走加氫裂解的模式去生產汽柴油。其 RDS 工場及 RFCC 工場的煉量分別是 42,000 和 33,000 BPSD，目前所有 RDS 工場的產品油都進 RFCC 工場當進料，並沒有當燃料油。

由其煉製結構顯示，該煉油廠有 13 個煉製單元，其中加氫脫硫工場就佔有 5 個單元，這顯示目前為提供高品質汽柴油，所需的加氫處理工場之重要。



圖一、IDEMITSU 北海道煉油廠的煉製結構。



表一、IDEMITSU 北海道煉油廠各工場煉量分析表

No.	Major Eequipment	Capacities (BPSD)
1	Atmospheric Distillation Unit	140,000
2	Vacuum Distillation Unit	24,000
3	Naphtha HDS Unit	27,000
4	Reforming Unit	18,000
5	Benzene Recovery Unit	14,500
6	Kerosene HDS Unit	36,500
7	LGO Deep HDS Unit	25,000
8	HGO Hydrocracking Unit	16,500
9	RDS Unit	42,000
10	RFCC Unit	33,000
11	Cracked Naphtha HDS Unit	16,500
12	LPG Recovery Unit	600 tons/day
13	Sulfur Recovery Unit	395 tons/day

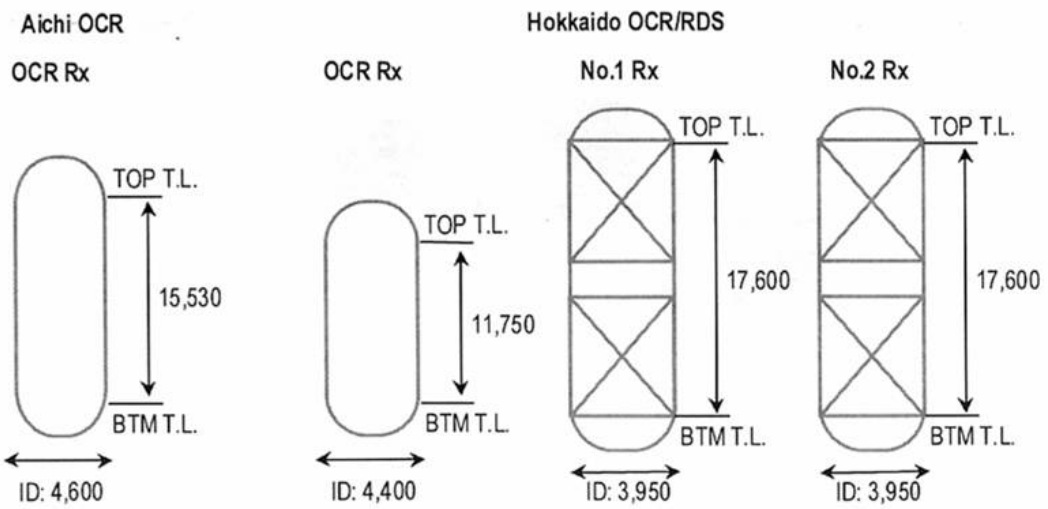
## (2) OCR 反應器大小、內部結構及其操作條件

OCR 反應器是安裝在固定床反應器的前面，其反應器大小是大家考量的重要因素，圖二是 IDEMITSU 北海道煉油廠及愛知煉油廠的 OCR 反應器實際大小，圖中並有固定床反應器大小可供做比較。其固定床反應器是分成上下二層，而本公司的 RDS 反應器都是只有一層，雖然分為二層，其總高度及內徑都幾乎和本公司的一層反應器大小很接近。

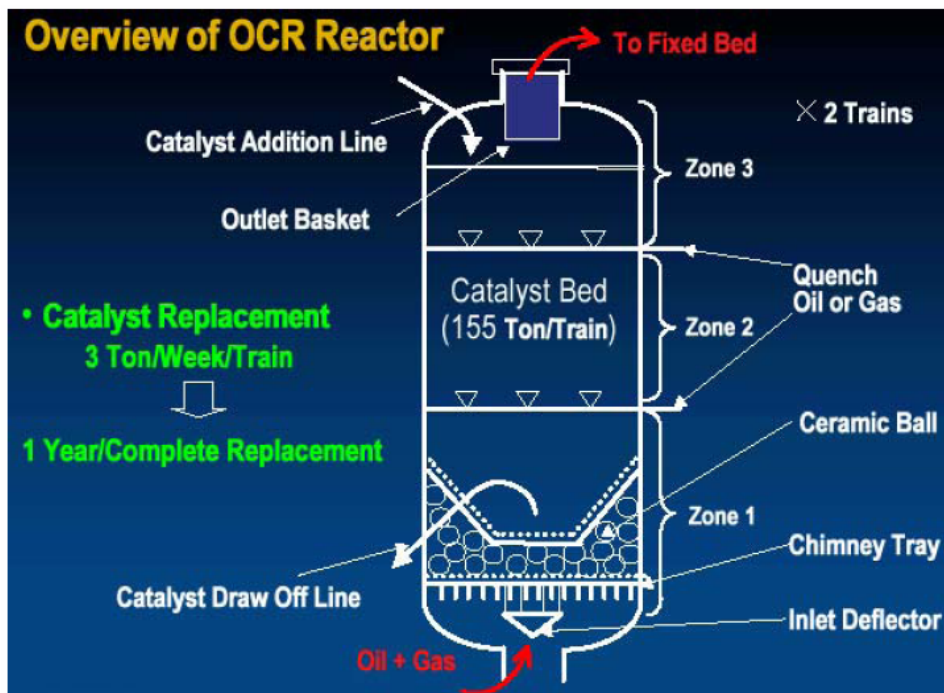
OCR 反應器的內部結構如圖三所示，有關 OCR 反應器的操作資料整理如下：

觸媒由上方做添加，下方卸出觸媒，

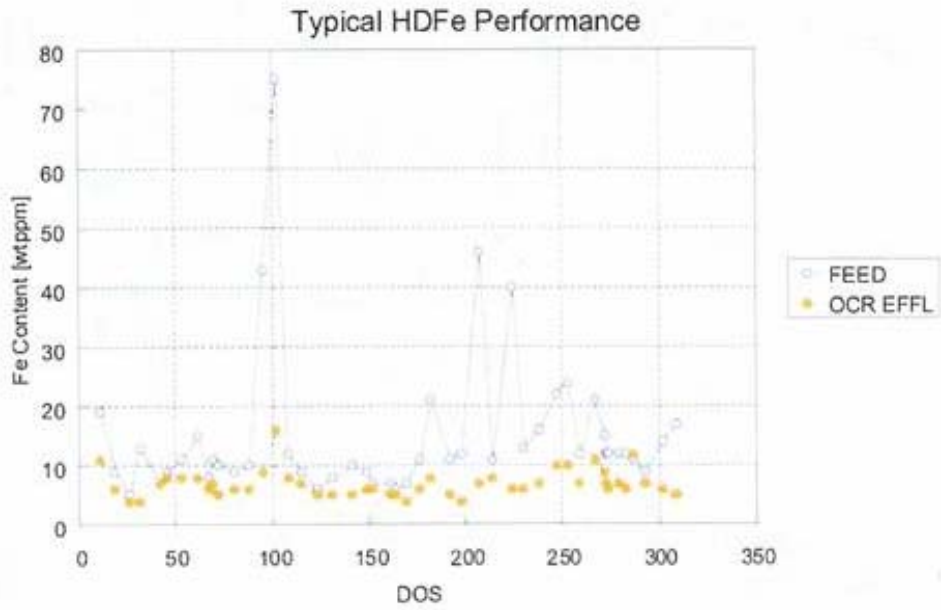
- (a) 油料由下方進入反應器，上方出去，
- (b) OCR 反應器內的觸媒同時具有 HDM 和 HDS 功能，其 HDM 和 HDS 的能力分別是 40 wt% 和 30 wt%，
- (c) OCR 反應器內的觸媒除了 HDM 和 HDS 功能外，還有脫鈉和鐵的功能，由圖四可以看到此功能，
- (d) OCR 反應器的觸媒平均是每週更換一次觸媒，以避免觸媒產生結焦或聚集，
- (e) 每次觸媒更換量約為 2.5-5.0 m<sup>3</sup>，有時候狀況較差一點，觸媒更換量會達 7.5 m<sup>3</sup>，
- (f) OCR 反應器操作的入口溫度約 375°C；出口溫度約 395°C，
- (g) 其入口壓力是 15.2-16.7 MPaG(約 2100-2300 psig)，氫油比是 288-316 Nm<sup>3</sup>/kL，
- (h) OCR 反應器內的觸媒並非在反應器上下循環，而是自上至下緩慢移動，新鮮觸媒的比重較輕，因此在上方，隨著吸附金屬及油料，比重慢慢提高，觸媒慢慢往下降，因此觸媒床內的平均 MOC(Metal on catalyst)會低於自反應器底部卸出觸媒的 MOC，如圖五所示。



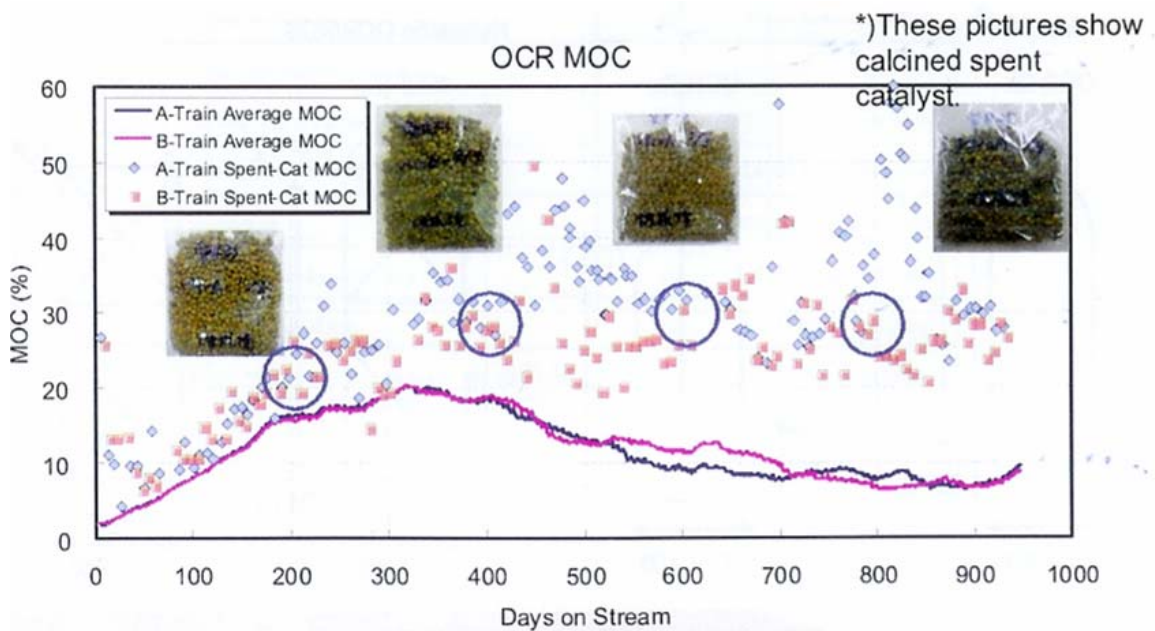
圖二、OCR 反應器和固定床反應器大小分析比較。



圖三、OCR 反應器內部結構分析。



圖四、OCR 反應器進出料鐵含量分析。



圖五、OCR 反應器平均的金屬沉積量 (MOC)和所取出的廢觸媒之金屬沉積量比較。

### (3) RDS 工場進料及經 OCR 反應器與固定床反應器後的油料品質比較

感謝 IDEMITSU 公司此次願意提供他們的 RDS 工場及經 OCR 反應器與固定床反應器後的油料品質分析給我們，讓我們能很客觀的瞭解到 OCR 反應器對於油料的處理能力，他們分別提供北海道及愛知煉油廠的案例讓我們參考，詳細資料如表二所示。由表二的資料可以有以下幾點心得：

- (a) 顯示進料經 OCR 反應器後的黏度降幅最大，達 75%；HDM 的轉化率是 45%；HDS 的轉化率是 40%。
- (b) 經過固定床後的總脫金屬轉化率只有 81%，脫硫轉化率則達 89%，脫硫轉化率和本公司 RDS 工場的數據相當；然而脫金屬轉化率則比我們低，脫 CCR 的轉化率 (56%)也低於我們的水準。

表二、RDS 工場進料及經 OCR 反應器與固定床反應器後的油料品質比較

Properties	Unit	Hokkaido			Aichi		
		Feed	OCR Effluent	DSAR	Feed	OCR Effluent	DSAR
Density	g/cm <sup>3</sup>	0.984	0.960	0.931	0.981	0.965	0.936
Sulfur	Wt%	4.11	2.46	0.450	3.75	2.55	0.280
Viscosity	cSt@50°C	1,004	255	185	880	338	260
Nitrogen	Wtppm	2,414	2,124	1,290	2,420	2,290	1,270
CCR	Wt%	12.2	9.2	5.4	10.7	8.72	4.9
Ni+V	wtpm	87.6	47.9	16.6	67	44	10.7

#### (4) OCR 反應器的優缺點分析

由於 RDS 工場進料經由 OCR 反應器後可以將進料的金屬及硫含量去除約 40% 以上，因此 OCR 反應器的優點有二：

- (a) 可以提高煉量，IDEMITSU 的愛知煉油廠的 RDS 工場在加裝 OCR 反應器後，煉量由 50,000 BPSD 提高到 60,000 BPSD，詳細如表三所示，
- (b) 可以提高進料的嚴苛度，在表三中可以明顯看到加裝 OCR 反應器後的進料嚴苛度提高，不只進料金屬含量提高，進料硫含量及 CCR 含量都提高，
- (c) 可以延長固定床觸媒的操作週期，若不提高煉量，另一選擇就是延長觸媒操作週期，減少工場停爐歲修的次數。

而經由此次的交流，OCR 反應器也有諸多的缺點：

- (a) 觸媒的來源完全掌握在 CLG 公司的手中，觸媒價格完全受到控制，固定床反應器的觸媒也受到影響，因為若固定床觸媒未使用 CLG 的觸媒，則其 OCR 反應器觸媒的價格就大幅提高，對使用者的彈性受到影響。
- (b) OCR 反應器的 maldistribution 問題，在前面有提到 OCR 反應器的觸媒不是在反應器內上下流動，是逐漸由上往下流動，同時反應器中間又有氫氣 quench 的點，這兩點是造成反應器 maldistribution 的最大原因。
- (c) Coke 的形成，過去 IDEMITSU 煉油廠操作 OCR 反應器就經常因為在反應器內產生 coke，而使得 OCR 反應器的操作效率大幅降低，
- (d) 圖六是過去 IDEMITSU 煉油廠對於 OCR 反應器所做的各種修改，由其內容可見 OCR 反應器還有許多的問題待改善，在 IDEMITSU 公司和 CLG 公司的合作下，目前 OCR 反應器可以連續操作 3 年再歲修。
- (e) 操作技術層次高，表四是過去全世界的 RDS 工場加裝 OCR 和 UFR 反應器的資料，至今全世界 RDS 工場加裝 OCR 反應器的煉油廠只有三家，IDEMITSU 公司就佔兩家，另一家是日本的 JX Energy 公司，為何 OCR 反應器的推廣不順利，可能最大的問題是需要較高的操作技術，否則不穩定操作只會增加工場的困擾。

表三、IDEMITSU 公司在加裝 OCR 反應器前後進料及煉量改變情形

Feedrate		Unit	Without OCR	With OCR
		BPSD	50,000	60,000
Feed	Sulfur	Wt%	3.00	3.75
	CCR	Wt%	10.0	10.7
	Ni+V	wtppm	52	67
DSAR	Sulfur	Wt%	0.30	0.28
	CCR	Wt%	4.6	4.9
	Ni+V	wtppm	10.0	10.7

表四、全世界各煉油廠之 RDS 工場加裝 OCR 或 UFR 反應器的情形

Company	Location	Type	Sevrvice in		Remarks
Chevron U.S.A.	Richmond, California, USA	DAO/HT	1966		30,000BD
<b>JX Energy</b>	A Refinery, Mizushima, Japan (Former Mitsubishi Oil)	<b>RDS/OCR</b>	1974	1995	45,000BD Install OCR in 1995
<b>Idemitsu Kosan</b>	Aichi, Japan	<b>RDS/OCR</b>	1975	1992	50,000BD Install OCR in 1992
<b>SINOPEC</b>	Qilu, China	<b>VRDS/UFR</b>	1992	2001	16,200BD Install UFR in 2001
CPC Corp., Taiwan	Talin, Kaohsiung, Taiwan (KOR No.3 RDS)	RDS	1993		30,000BD
<b>Idemitsu Kosan</b>	Hokkaido, Japan	<b>OCR/RDS</b>	1994		35,000BD
<b>Valero Refining</b>	Corpus Christi, Texas, USA	<b>OCR/RDS</b>	1996		70,000BD
Formosa Petrochemical Corp.	Mailiao, Taiwan	RDS	2000	2005	Capacity Increase 70,000BD to 91,000BD OCR space is reserved
Formosa Petrochemical Corp.	Mailiao, Taiwan	RDS	2001	2005	Capacity Increase 70,000BD to 91,000BD OCR space is reserved
<b>KNPC</b>	Mina Abdullah (MAB), Train 1 and 2	<b>RDS/OCR</b>	1987	2005	66,000BD, Unocal Licensed Install OCR in 2005 and Increased capacity to 84,000BD
<b>KNPC</b>	New Refinery	<b>UFR/RDS</b>		2010 (?)	330,000BD UFR has been selected

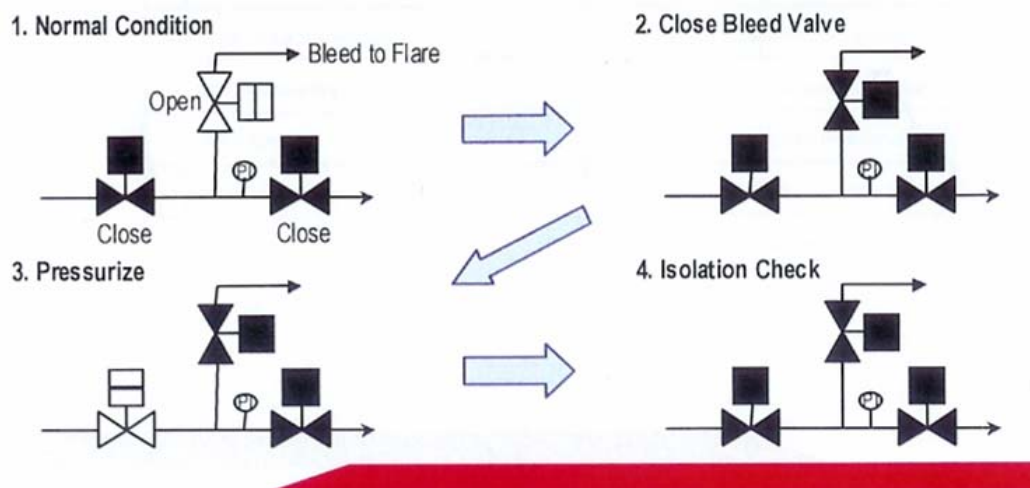




## (5) OCR 反應器控制閥測漏方法

OCR 反應器屬於高壓高溫系統，依公司同仁的經驗，高壓高溫系統的控制閥很怕經常開與關，很容易有洩漏問題產生，而 OCR 反應器必須每週添加一次觸媒，其控制閥是否有上述問題產生？

感謝 IDEMITSU 公司提供他們的操作經驗，他們用圖七的方法測試系統是否有洩漏問題，不過依他們十幾年的經驗，這些控制閥並無失常的案例發生。



圖七、OCR 反應器控制閥系統測漏試驗流程。

## (6) RDS 工場固定床反應器歲修停爐步驟及所需時間

此次參訪 IDEMITSU 公司,除了參觀 OCR 反應器外,也與他們討論 RDS 工場固定床歲修停爐步驟及所需時間,希望能瞭解國外公司的水準,並與目前中油公司的現況做比較。

表五是 IDEMITSU 公司的 RDS 工場歲修停爐每段步驟所需時間,從停止重油進料到可以卸下反應器上方彎頭共需 7 天時間,此停爐時間和本公司 RDS 工場的時間相當。

值得探討的是 IDEMITSU 公司的 RDS 工場在停爐時並未用鈍化劑或 soda 中和反應器和高壓分離系統內的硫化氫,此部份至少可節省 1-2 天時間。

表五、IDEMITSU 公司的 RDS 工場歲修停爐每段步驟所需時間分析

No.	Procedure	Temperature (C) OCR/FB	Duration (hr)	Total (hr)	Remarks
1	Replace AR with HGO	360/360	---	0	Operating pressure: 15 MPaG
2	Stop reactor charge pump	125/125	32	32	
3	Extinguish feed furnace	125/125	1	33	
4	Stop make-up gas compressor and depressurize		3	36	Operating pressure: 10 MPaG
5	Cool and drain each catalyst bed	50/50	37	73	
6	Stop recycle gas compressor	50/50	0	73	
7	Depressurize to 0 MPaG		8	81	
8	Replace with N <sub>2</sub> (up & down x 3) or evacuation		36	117	Explosive gas<20 LEL%
9	Steam purge and seal with N <sub>2</sub> for separator section		39	156	
10	Remove top elbow		12	168	

## (7) RDS 工場固定床反應器觸媒卸裝時間分析

IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器觸媒卸裝所需時間分析如表六所示，總共花 13 天時間。其中卸觸媒需 4 天時間，裝觸只花 3 天時間，這兩個步驟是 24 小時作業；反應器清洗及檢查只花 24 小時時間。

他們的反應器是分上下二層，在卸觸媒作業上有其困難，所需時間也提高，若扣除這部份的拆裝，則可節省至少 1 天時間。

本公司 RDS 工場觸媒卸裝作業至少需要 20 天時間，若反應器有壓差問題，則時間還需再延長。中油公司在此部份比 IDEMITSU 公司多出至少 7 天以上的時間，要縮短這部份時間，必須：(a) 24 小時作業，(b) 提高作業人力，(c) 提高作業人員素質及經驗，(d) 反應器不能有壓差，否則作業時間一定會增加。

表六、IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器觸媒卸裝所需時間分析

No.	Procedure	Duration (hr)	Total (hr)	Remarks
1	<b>Unloading</b>	96	96	24-hour operation
2	Remove reactor internals	12	108	24-hour operation
3	<b>Cleaning &amp; inspection</b>	24	132	24-hour operation
4	Install reactor internals	24	156	24-hour operation
5	Loading	72	228	24-hour operation
6	Install reactor internals	12	240	12-hour operation
7	Install top elbow	12	252	12-hour operation
8	Cleaning (remove burnable material, etc.)	12	264	12-hour operation

## (8) OCR 反應器觸媒卸裝時間分析

IDEMITSU 公司的 RDS 工場 OCR 反應器開爐步驟及所需時間分析如表七所示，雖然 OCR 反應器只有一座，但所需時間卻與固定床反應器相同，這也顯示 OCR 反應器內部結構的複雜，在未來的採用上，宜加多考慮及評估。

表七、IDEMITSU 公司的 RDS 工場 OCR 反應器觸媒卸裝所需時間分析

No.	Procedure	Duration (hr)	Total (hr)	Remarks
1	Unload catalyst	120	120	24-hour operation
2	Unload ceramic ball	36	156	24-hour operation
3	Remove reactor internals	12	168	24-hour operation
4	Cleaning & inspection	48	216	24-hour operation
5	Install reactor internal	12	228	24-hour operation
6	Load ceramic ball	12	240	24-hour operation
7	Load catalyst	60	300	24-hour operation
8	Install top elbow	12	312	12-hour operation

## (9) 固定床反應器開爐步驟及所需時間分析

IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器開爐步驟及所需時間分析如表八所示，從壓縮機開始運轉到預硫化結束進重油，共需 6 天時間。開爐所需時間最長的是等待反應器表面溫度到達升壓壓力所需溫度，由表六顯示 IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器沒有這方面的問題，推斷他們也是用柴油提溫，否則開爐時間無法在 6 天內完成。中油公司開爐所面臨最大的問題是經常會遇到設備洩漏而耽誤開爐時間，若沒有此方面問題，開爐所需時間與 IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器相當。

表八、IDEMITSU 公司的 RDS 工場固定床反應器開爐步驟及所需時間分析

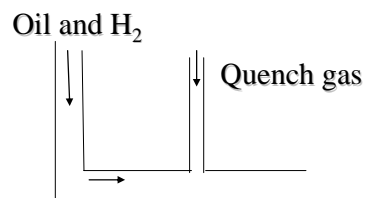
No.	Procedure	Temperature (C) OCR/FB	Duration (hr)	Total (hr)	Remarks
1	Start recycle compressor		---	0	
2	Ignite feed furnace		4	4	
3	Temperature up (catalyst drying temp.)	110/110	2	6	
4	Pressurize to 4 MPaG		11	17	For 1st leak check
5	Temperature up to soak temp.	175/160	12	29	
6	Pressurize to 10 MPaG		10	39	For 2nd leak check
7	Pressurize to 15 MPaG		14	53	For 3rd leak check
8	LGO in	175/160	15	68	LGO: 8±2deg.C/hr
9	Temperature up to presulfing temp.	205/190	22	90	
10	Start sulfiding again injection	205/190	5	95	DMDS
11	H2S breakthrough	240/225	11	106	
12	HGO in	260/245	11	117	HGO: 4±1deg.C/hr
13	Sulfiding completed	290/275	15	132	
14	AR in	310/295	9	141	

## (10) 固定床反應器 quench 氫氣注入方式研究

中油公司 RDS 工場反應器的 quench 氫氣注入方式如圖八所示，由於此注入方式是最簡單的設計，在 quench 氫氣和主管線交界有冷熱不均勻的現象，會造成材質劣化現象，大林廠#1 RDS 工場及以往的 IDEMITSU 公司的 RDS 工場都有發生過此問題，此次請教他們，根據他們的經驗，已將此交界點做如圖九的修改，可以給現場做改善的參考。



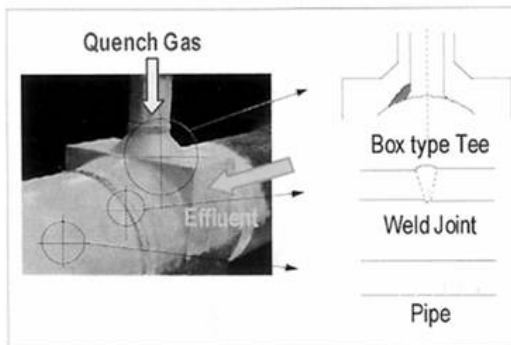
反應器的 quench 氫氣注入方式。



圖八、中油公司 RDS 工場

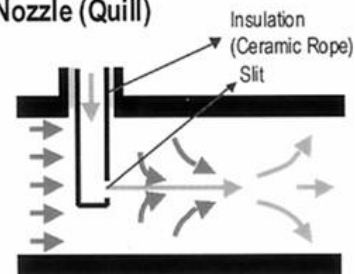
(a)

• Thermal Fatigue



(b)

• Inner Nozzle (Quill)



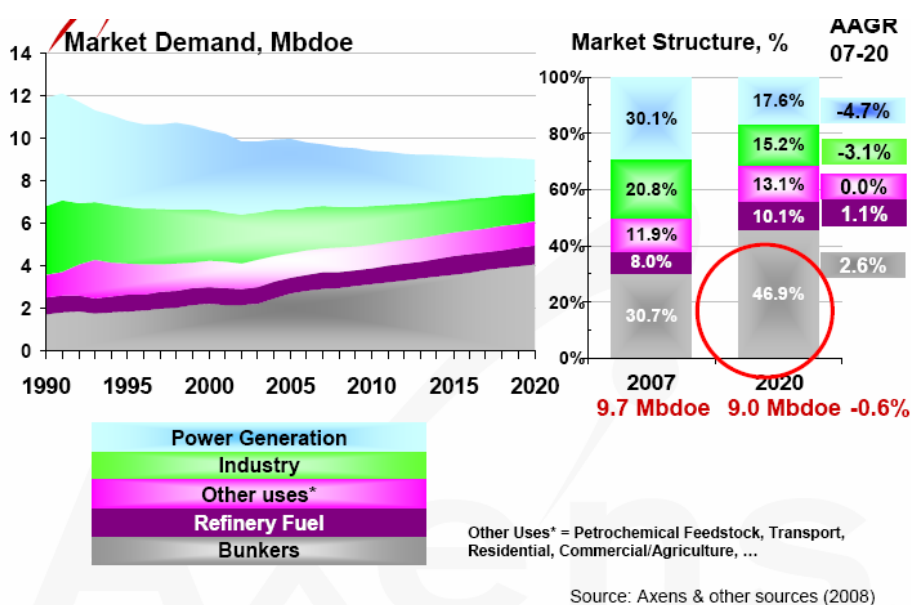
No Cyclic Temperature Fluctuation Was Observed in Some Quenching Areas By This Improvement.

## (二) 第 25 屆日本煉製研討會

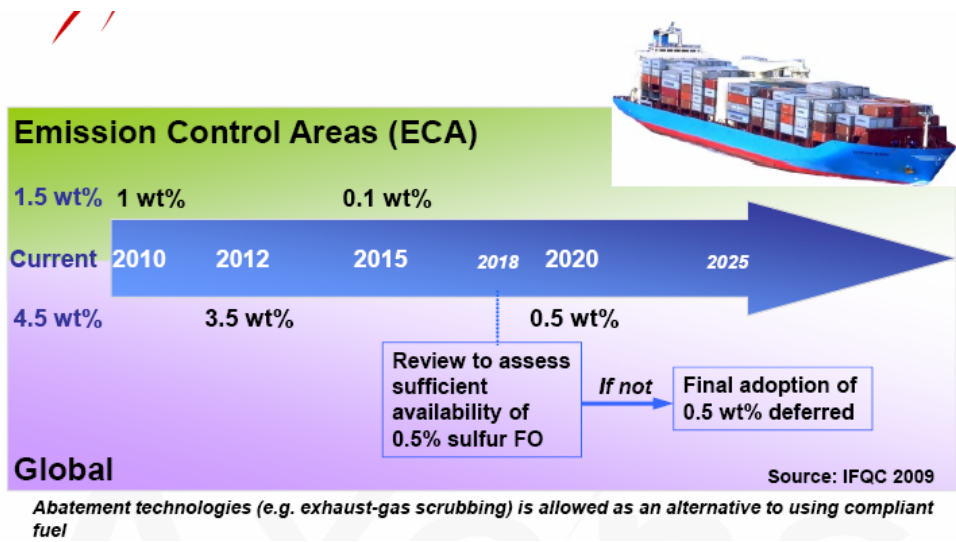
第 25 屆日本煉製研討會內容將介紹三個部份，第一部份是介紹 Axens 的重油處理製程，此部份與 Chevron 的 OCR 或 UFR 反應器是相同目的，不同方式選擇；第二部份是介紹 Chevron 公司的最新觸媒發展；第三部份則介紹最新製程發展趨勢。

### (1) 燃料油未來需求趨勢及塔底油轉化策略

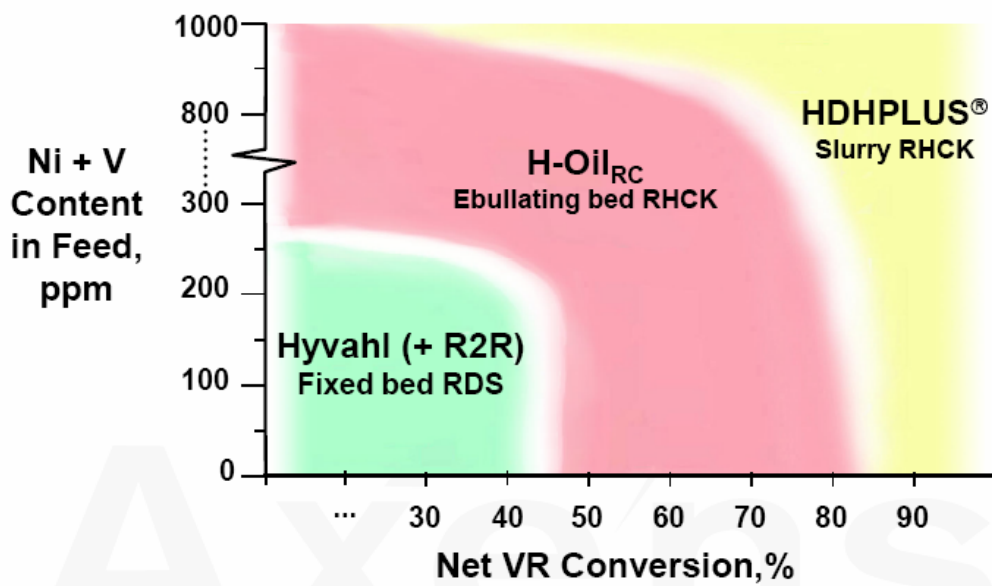
未來燃料油的市場需求變化如圖十所示，發電及工業用油的需求會下降；而 Bunker 油的需求提高，對於硫含量的要求也提高(如圖十一所示)，同時原油的挖掘越來越深，使得進料品質越來越重。除此之外，爲了提高煉油廠操作效益，各煉油廠都希望能提高煉量。在上述各項客觀因素及需求下，Axens 提供兩種製程：分別是 Fixed bed 的 Hyvahl 和 Ebullation bed 的 H-Oil，其適用的條件如圖十二所示。



圖十、未來燃料油的市場需求變化



圖十一、燃料油硫含量要求變化趨勢。



圖十二、不同進料金屬含量與所需製程對照圖。

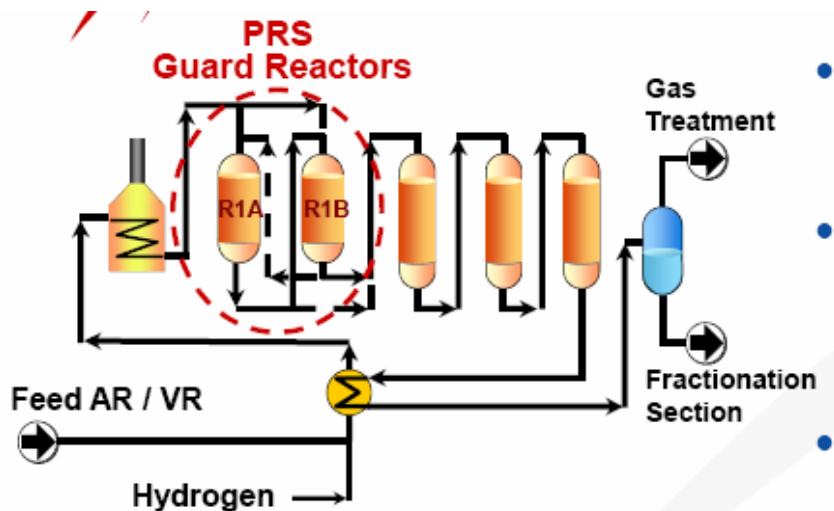


## (2) Hyvahl 和 H-Oil<sub>RC</sub> 製程介紹

圖十三是 Hyvahl 製程，R1A 和 R1B 都是固定床的 Guard reactor，在某一個反應器達飽和，就切換到另一反應器操作，而該飽和的反應器就進行觸媒更換及預硫化作業，作下次切換準備。

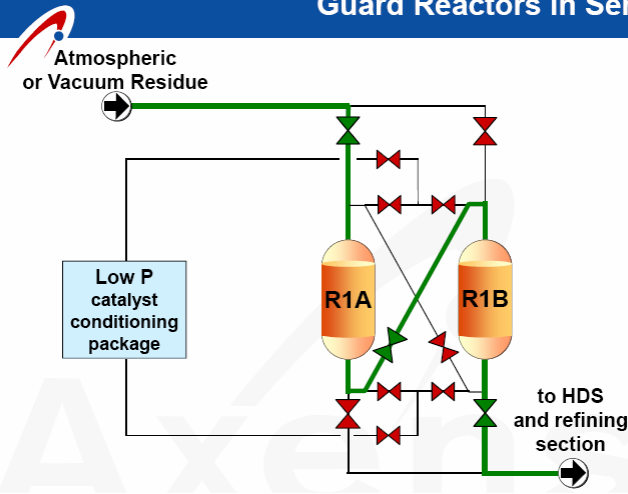
本公司 RDS 操作者對此設備最沒有把握的是切換的閥門，認為經常切換會有洩漏的危險，但由 IDEMITSU 公司的經驗顯示，只要高壓閥門經常有作動，反而不會有問題，而且此設計對中油公司而言，其接受可行性會高於 OCR 和 UFR 反應器，因為操作簡便，沒有 OCR 和 UFR 反應器的技術困擾，而且觸媒來源不會受到限制。

圖十四 是Ebullated bed (H-Oil<sub>RC</sub>)製程，此製程和Chevron公司的OCR反應器很類似，可提高的進料品質更重；可提高的煉量幅度更大，不過操作的技術更高。OCR反應器的後面是接固定床反應器，但H-Oil<sub>RC</sub>製程是單獨一個反應器，後面不再接固定床反應器，因此此製程的操作模式與中油公司的RDS工場完全不同。

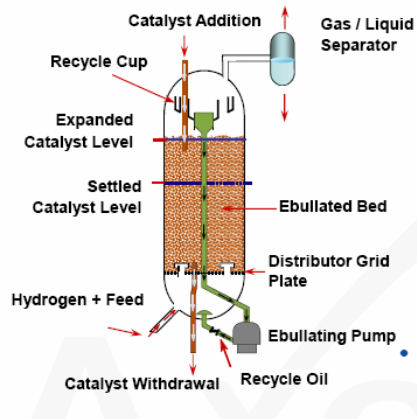


圖十三、Hyvahl 製程

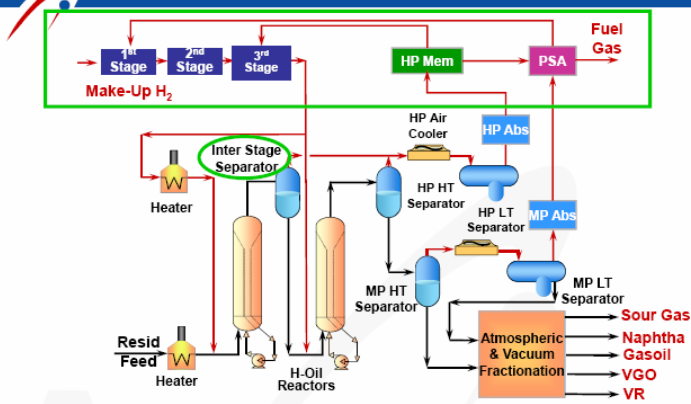
## Guard Reactors in Series



圖十三、Hyvahl 製程(R1A 和 R1B 反應器設計)



## H-Oil<sub>RC</sub> Improvements



圖十四、Ebullated bed (H-Oil<sub>RC</sub>)製程

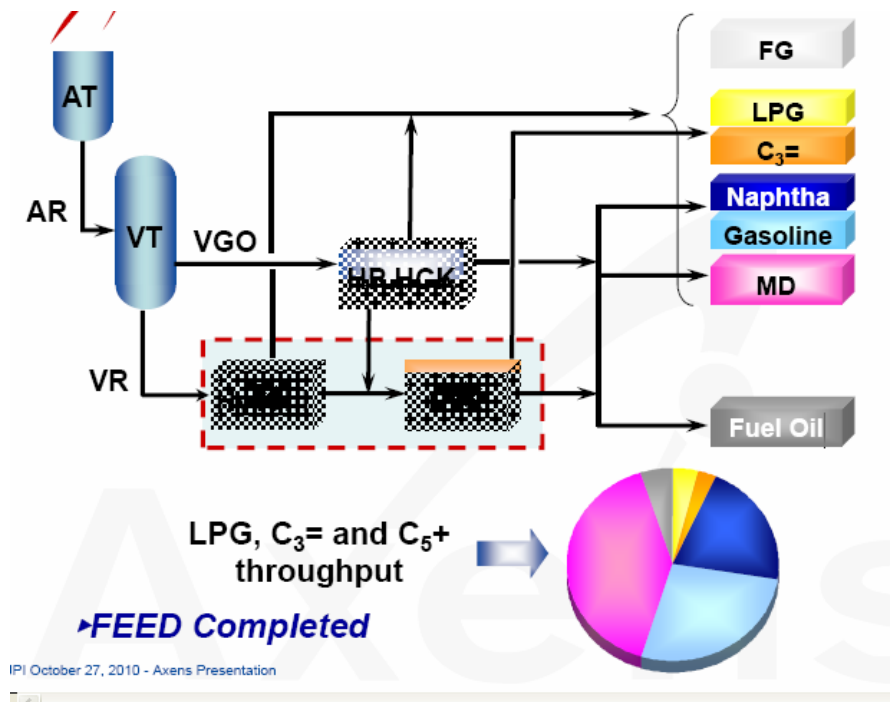
### (3) 案例介紹

#### 案例一、Hyvahl 製程實例

此案例是在 Middle East, Coastal, 原油是 Al Shaheen, 以 VR 當進料, Capacity 是 51,000 BPSD, 進料物性如下:

VR feed quality	
° API	6.4
S, wt%	5.5
Ni+V, wtppm	160
<b>C<sub>7</sub> Asph., wt%</b>	<b>11.0</b>

其商業製程如下:



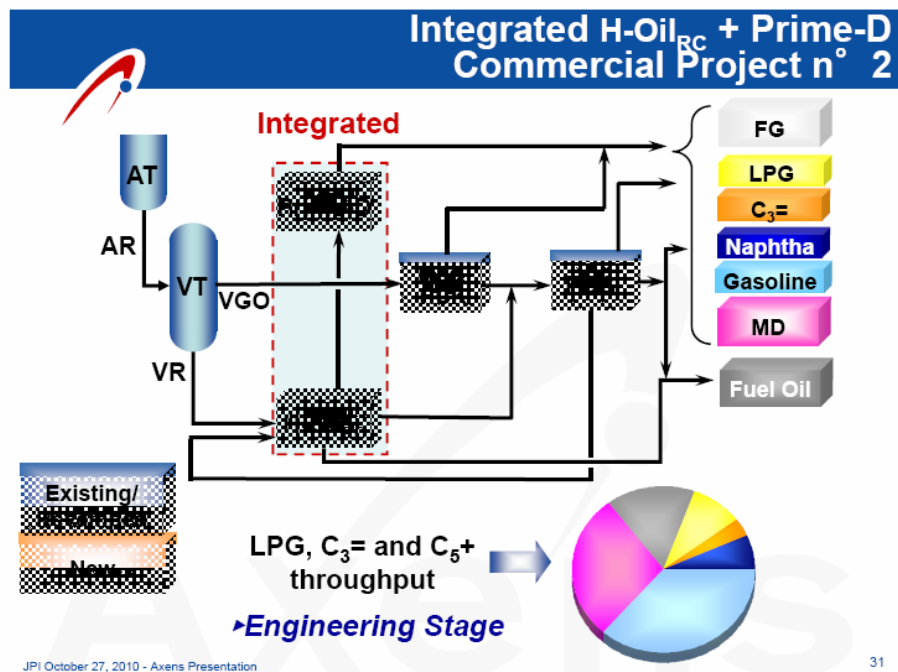
圖十五、Hyvahl 製程實例

案例二、H-OilRC+Prime-D 製程

此案例位置於 Eastern Europe Inland，進料是 Ural 的 VR 油料，煉量是 60,000 BPSD，進料品質如下，進料金屬含量高達 214 ppm：

VR feed quality	
°API	11.0
S, wt%	2.7
Ni+V, wtpm	214

其商業製程如下：



圖十六、H-OilRC+Prime-D 製程

#### (4) Chevron 公司的新一代 HDS 觸媒--高金屬含量忍受度

Chevron 公司的 RDS 觸媒系統如圖十七所示，Chevron 公司根據客戶的需求發展新一代的 HDS，主要是希望能提高金屬忍受度、降低 coking 對觸媒壽命的影響及提高 HDCCR 的能力等三方面做努力，詳細如圖十八所示。

首先介紹 ICR-186 觸媒。ICR-186 觸媒是放在 HDM and transition 之後的觸媒，此觸媒的特點是高脫硫能力，但有較高的金屬忍受度；同時他又提供高 HDN 和 aromatic 飽和能力，此觸媒在 2009 年正式商業化生產。

Large pore HDM catalysts	ICR 161 ICR 151 ICR 132
Transition catalysts with dual demetallation and desulphurization capabilities - provide HDS activity in a high metals environment	ICR 167 ICR 137 ICR 170
Small pore HDS high activity catalysts for deep desulphurization, MCR removal and denitrogenation	ICR 131 ICR 186 ICR 181 ICR 153 ICR 130 ICR 171

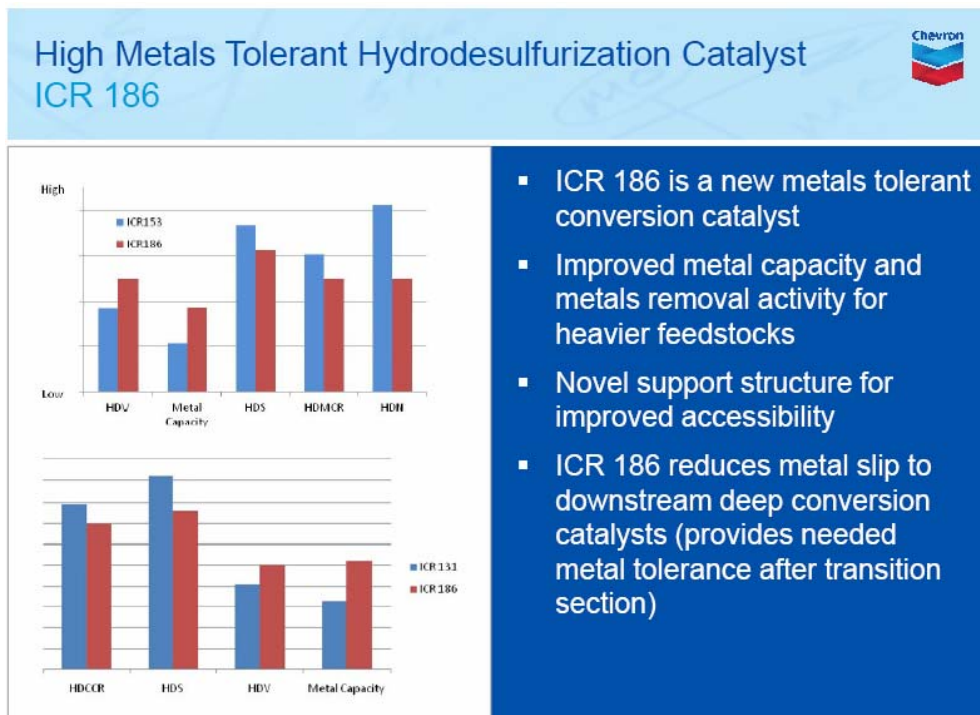
Recent additions to ART's catalyst portfolio allow precise tailoring of system

圖十七、Chevron 公司的 RDS 觸媒系統

Recently Developed ART Catalysts	R&D Projects to Meet Demand
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ High Metals Tolerant HDS Catalyst (2009) → ICR 186</li> <li>▪ High Metals Tolerant HDS Catalyst (2007) → ICR 181</li> <li>▪ Very High Activity HDS Catalyst (2004) → ICR 171</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ New HDM catalyst</li> <li>▪ New High Metals Tolerant Deep HDS catalyst</li> <li>▪ New Deep HDMCR catalyst</li> </ul>

圖十八、Chevron 公司發展的三支新 HDS 觸媒

圖十九是 ICR-186 觸媒與 ICR-153 和 ICR-131 觸媒的比較，ICR-153 和 ICR-131 都是 Chevron 公司的 HDS 觸媒，由於 Chevron 公司對於 ICR-186 是強調高金屬忍受度，相對上其脫金屬能力高於 ICR-153 和 ICR-131 觸媒；但是 HDS 和 HDCCR 能力則比上述兩支 HDS 觸媒弱。因此此觸媒只能當做 transition 觸媒，不能當 HDS 主觸媒，否則其 HDS 的能力會下降。

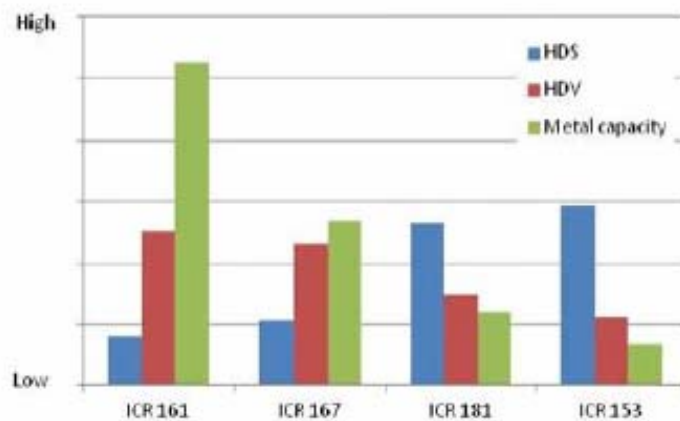


圖十九、ICR-186 觸媒與 ICR-153 和 ICR-131 觸媒的比較

## (5) Chevron 公司的新一代 HDS 觸媒--高 coking 忍受度

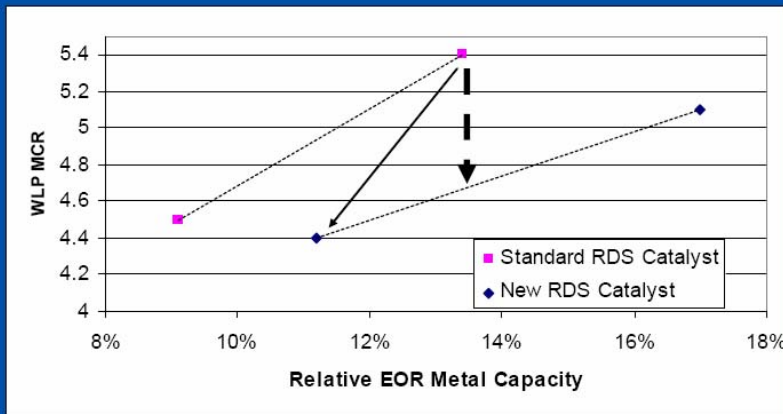
Chevron 公司的 ICR-181 觸媒是具有低 coking 的 HDS 觸媒，於 2007 年完成壽命測試，於壽命測試時發現具有較高的金屬沉積量 (Metal capacity)，及 HDV 的活性，由於具有較低的 coking potential，因此在高嚴苛度的操作條件下，有較長的觸媒壽命。圖二十是 ICR-181 和 ICR-161、ICR-167 及 ICR-153 的比較，ICR-153 也是 HDS 觸媒，雖然 ICR-181 的 Metal capacity 高於 ICR-153 觸媒，不過其 HDS 能力較低。圖二十一 是 Metal capacity 和產品 MCR 含量比較，新觸媒的 Metal capacity 是提高，不過其產品的 MCR 含量提高，這顯示新一代的觸媒雖然是低 coking 的特性，但也會降低觸媒脫 MCR 的能力，若將反應溫度提高到產品的 MCR 含量相同時，其 Metal capacity 和舊觸媒的差異就會減少許多。

圖二十二是新觸媒系統與標準觸媒系統的實際壽命與活性測試結果，在 High severity 的測試條件下，使用新觸媒系統時，觸媒的壽命 (Metal capacity)可 提高 20%。



圖二十、ICR-181 和 ICR-161、ICR-167 及 ICR-153 的比較

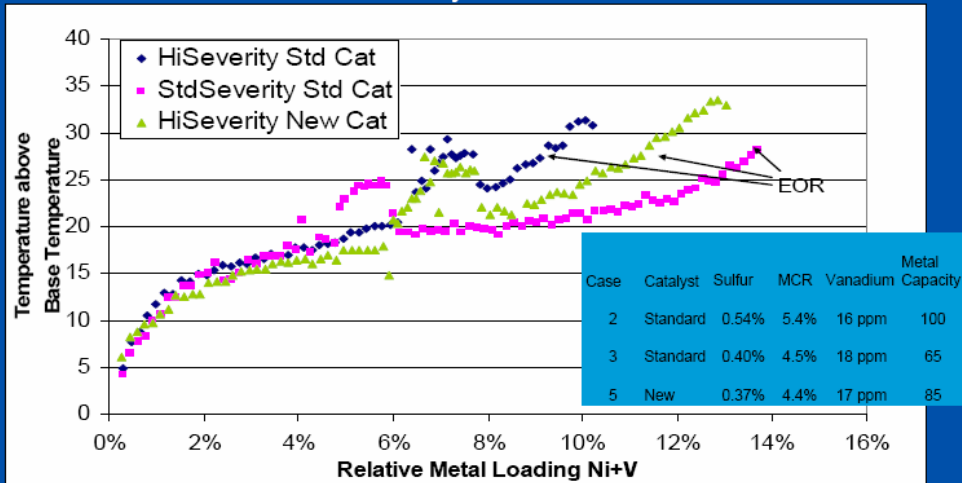
MCR Product Quality/Metal Capacity Tradeoff  
Effect of Conversion Catalyst



ICR 181 run at intermediate severity could improve product MCR by 20% without sacrificing any metal capacity

圖二十一、新觸媒與標準觸媒的 Metal capacity 和產品 MCR 含量比較

HDS Activity Run Plot



ICR 181 delivers improved product quality at high severity with a smaller sacrifice to metal capacity

圖二十二、新觸媒系統與標準觸媒系統的觸媒壽命比較




## (6) UOP 的 FCC 操作技術—過去、現在與未來

UOP 長久以來一直著力於 FCC 的技術研究，也因此不斷有新的技術問世，在 FCC 的技術發展隨著技術的不斷進步及時代的需求不同，因此不同階段有不同的需求，詳細的資料如圖二十三所示。1991-2005 年之間，對於 FCC 製程是希望能提高產率及 Coke selectivity，2005-Present 是著重於 Hydrotreating (Emissions, Fuel quality)，而未來則是著眼於 Petrochemical (Propylene, Aromatics)。由於未來各煉油廠的汽柴油的競爭日益激烈，相對上利潤也大受影響，因此未來的產品將轉移到 Petrochemical 方面，以下將介紹 UOP 製程於提高 Petrochemical 產品的技術發展。

- **Past: Improvements to Yield and Coke Selectivity**
  - Vortex Separation™ (1991/1995)
  - Optimix™ (1994)
  - AF™ (1998/2006)
- **Present: Hydrotreating (Emissions, Fuel Quality)**
  - RxCat™ Technology (2005)
- **Future: Petrochemicals (Propylene, Aromatics)**
  - PetroFCC™ Technology (2008)
  - RxPro™ Technology (2010)

***UOP's Continuous Improvement is Responsive to Market Needs***



圖二十三、UOP 的 FCC 於過去、現在與未來的製程技術發展

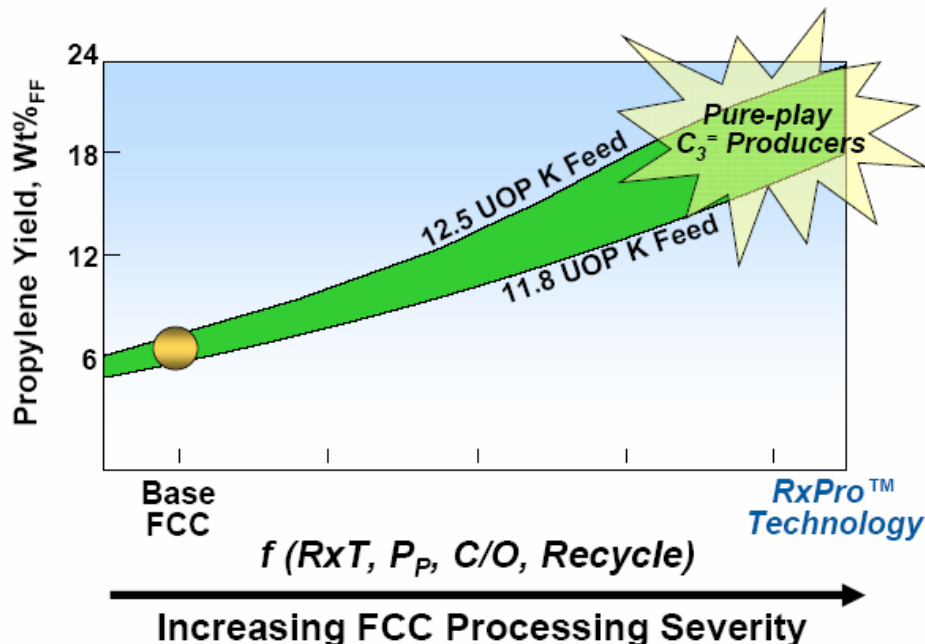
## (7) UOP 於提高 Propylene 產率的技術報導

圖二十四和圖二十五均顯示要提高 Propylene 產率必須提高 FCC 製程的 Severity，因此都必須提高操本，或者改為 recycle (圖二十六)，recycle 可分為 Single-stage recycle 和 Two-stage recycle，Two-stage recycle 可以提高 Propylene 的產率及降低操作成本，但會降低 Paraffin buildup，因此提高 Product recovery cost。

UOP 的製程宣稱可以降低 Paraffin 的 dilution、降低 30% recycle，因此降低 9% 的 cost (圖二十七)，表九是 UOP 的 Rxpro 製程與其他公司製程的比較，在相同的 Propylene 產率下，UOP 製程的 steam 和 coke+ Dry gas 的量都較低，也因此其操作成本會較低。

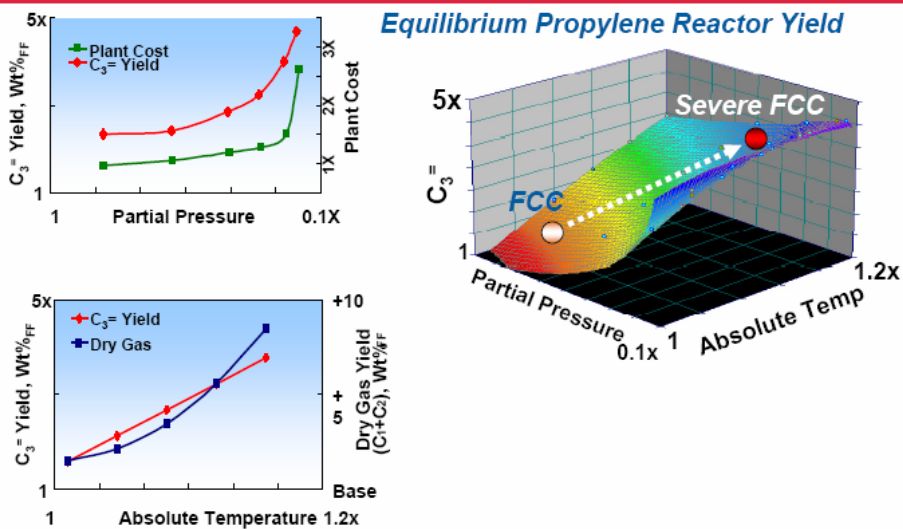
### Propylene Yield Highly Dependent on Feed Quality & Reactor Severity

**Uop**  
A Honeywell Company



圖二十四、 Propylene 產率和進料品質與反應嚴苛度關係

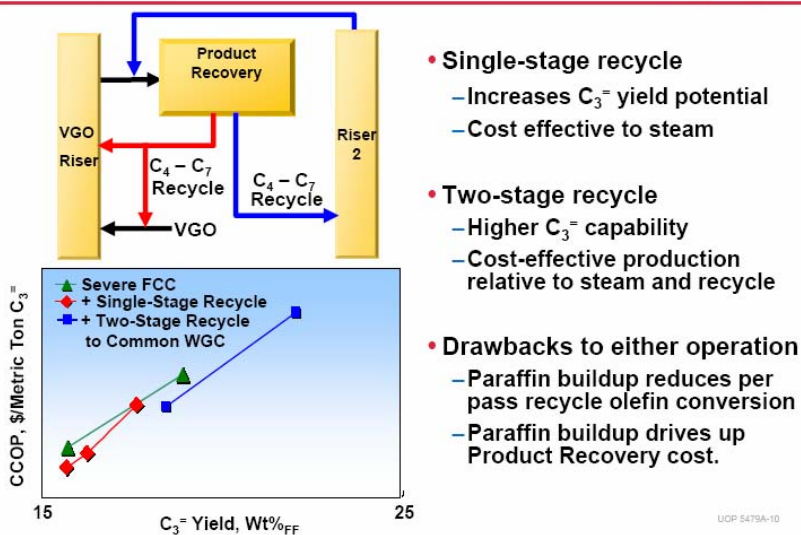
# FCC Propylene Influenced by Reactor Process Conditions



High  $C_3=$  Yield Has a Price

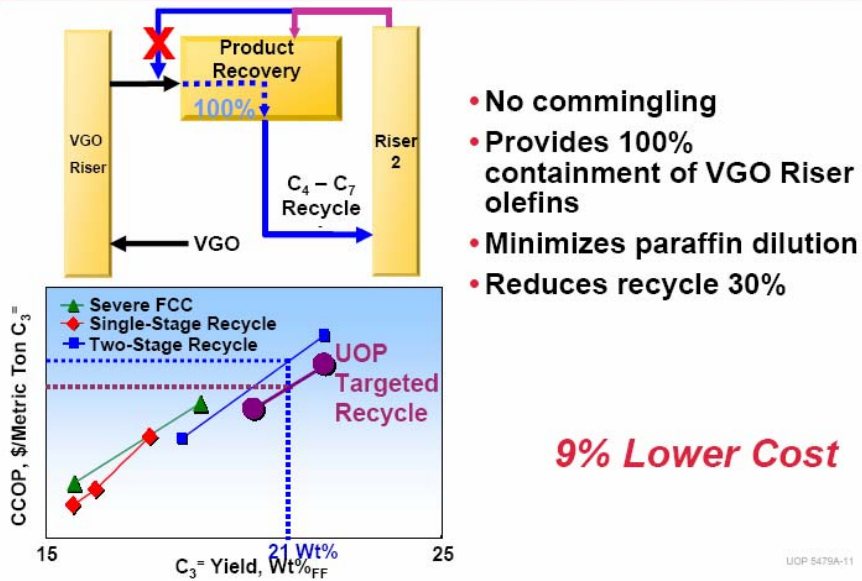
圖二十五、FCC 反應變數與 Propylene 產率關係

# Recycling Increases Maximum $C_3=$



圖二十六、C4-C7 recycle 與 Propylene 產率關係

## Targeted Olefin Recycle Lowers Cost



圖二十七、UOP 的 FCC 製程特點

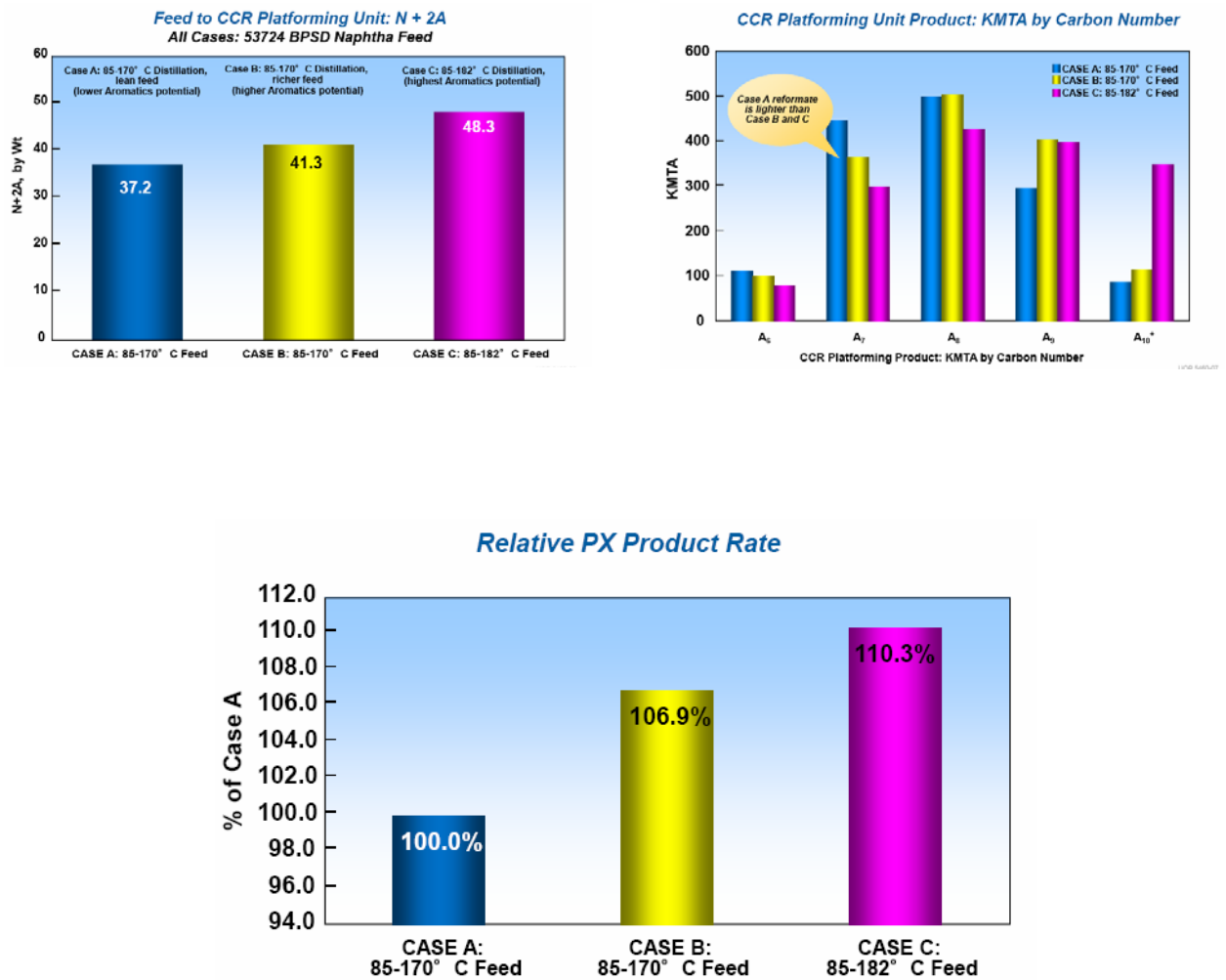
表九、UOP 的 Rxpro 製程與其他公司製程操作結果比較

Parameter	Other Max $C_3 =$ FCC	UOP RxPro
Feed H-Content, Wt% <sub>FF</sub>	> 13.2	12.4
$C_3$ , Wt% <sub>FF</sub>	> 20	> 20
Coke + Dry Gas, Wt% <sub>FF</sub>	21.9	12.9
Steam, Wt% <sub>FF</sub>	20 - 30	10 - 15

UOP 5479A-12

## (8) 提高 Para-Xylene 產率且能降低能源損耗

Reforming Unit 有兩種產物模式，分別是汽柴油模式及石化模式，由此次的會議中顯示，未來會越來越重視石化模式，圖二十八是三種 case 進料對 Para-Xylene (簡稱為 PX) 產率的影響，由數據顯示，較重的進料及較高 N+2A 進料會有較多的 PX 產物。

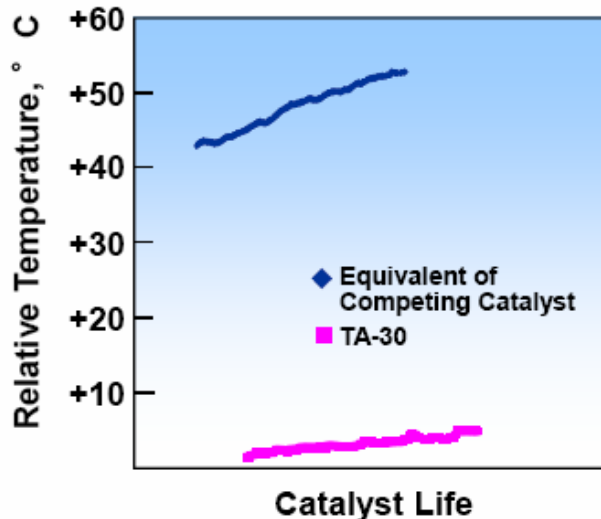


圖二十八、三種 case 進料對 Para-Xylene 產率的影響

使用 TA-30™ 觸媒，比TA-20HP™觸媒提高 5 倍的觸媒穩定性，提高穩定性可以: (1) 在較重的進料下，提高 PX 產率，(2) 在較低的壓力及 H<sub>2</sub>/HC 比例下操作，(3) 可以降低能源的消耗，(4) 延長操作週期。除了提高觸媒穩定性外，又可提高產品的選擇率，進而降低進料成本及降低氫氣消耗量。表十是 TA-30™ 觸媒與其他公司觸媒的比較，由表十顯示TA-30™ 觸媒有相當優異的表現，圖二十九則顯示TA-30™ 觸媒的活性遠高於其他公司的觸媒。

表十、TA-30™ 觸媒與其他公司觸媒的性能比較分析

	<i>Competitor</i>	<i>TA-30</i>
WHSV	Base	2 x Base
H <sub>2</sub> :HC	Base	50% of Base
Pressure	Base	50-150% of Base
Conversion	Base	Base + 4 wt%
Activity	Base	2x Base
Deactivation Rate	Base	20% of Base



圖二十九、TA-30™ 觸媒與其他公司觸媒的活性比較分析

## 四、 建議

對於此次出國參訪 IDEMITSU 北海道煉油廠及參加日本石油協會舉辦的第 25 屆煉製研討會的收穫良多，也有下列幾點建議：

1. 日本 IDEMITSU 公司有多座 RDS 工場，他們不只是有幾十年的操作經驗，同時他們對於工作效率的要求非常高，尤其是工場歲修及操作煉量方面，而這兩點都是目前本公司最大的問題，建議未來可以藉由舉辦 RDS 工場研討會的方式邀請他們的現場人員到中油公司來做交流討論，或者下次由現場人員到他們煉油廠參觀訪問，藉由彼此的交流來提昇本公司的技術水準及改進工作效率。
2. 未來大林廠#3 RDS 工場要做去瓶頸工作，要採用 OCR 反應器或 UFR 反應器，或者是採用 Axens 的 Hyvahl 製程，建議能做通盤的考量，否則選用錯誤是無法再做更改。也可請 Chevron 公司人員及 Axens 公司人員到公司再做一次介紹，以做進一步的瞭解與選擇。
3. Chevron 公司的 RDS 工場觸媒一直是世界上居於領導的地位，他們的觸媒價格也一直高於日本公司的觸媒，由於中油公司採公開招標方式採購，他們就一直無法進中油公司市場。經由此次研討會，發現他們一直在做觸媒的研發改良，建議公司未來能邀請他們送觸媒到煉研所做 Pilot plant 測試，以瞭解他們與其他公司觸媒的差異，若他們的觸媒性能確實遠優於其他公司觸媒，且他們的觸媒價格能與大陸的 SINOPEC 公司觸媒競爭，則桃廠#2 RDS 工場就有機會使用他們的觸媒。