

行政院暨所屬機關因公出國人員報告書
(出國類別：其他-國際會議)

赴丹麥哥本哈根市參加 Topsoe
Co.加氫處理製程試驗工場及
觸媒實驗室及加氫處理技術討
論會

服務機關：台灣中油公司煉製研究所

姓名職稱：顏炳文 化學工程師

派赴國家：丹麥

報告日期：100 年 10 月 17 日

出國期間：100 年 8 月 22 日至 8 月 28 日

目次

摘要.....	2
壹、 目的與行程.....	4
貳、 Topsoe 加氫處理研討過程.....	4
一、 分散盤改進.....	5
二、 Topsoe hydroprocessing overview.....	8
三、 加氫裂解.....	12
四、 加氫處理試驗工場測試.....	14
五、 生質柴油.....	17
六、 問題討論.....	19
參、 心得.....	19
肆、 結語與建議.....	21

摘要

此次赴丹麥 Topsoe 公司，瞭解到其分散盤的設計，雖然效率已經很好，但仍然投入很多人力及實驗空間，對分散盤進行研究，從其對本公司設計的單支型式，改進為整排的形式，降低 beam 所需的支撐力，因而使觸媒裝填量，可以增加 150mm 的觸媒裝填厚度。

自從柴油產品油含硫量規範為 10ppm 以下後，Topsoe 發展出所謂較佳的觸媒是指，(1)觸媒的活性金屬顆粒非常細為奈米級，(2)活性金屬含量高，(3)氫氣消耗量低，其優點(1)可以煉比較差，但便宜的油料，一般買較差的原油，會比較好煉的原油，每桶便宜 5 美元，Topsoe 活性最佳的新型 CoMo 觸媒為 TK- 578 Brim，其金屬(CoO + MoO₃)含量高達 29.1wt%，由於本公司是以最低價的廠商得標，因此，各廠商皆不願以活性最佳的觸媒來標，其實能採購到最佳的觸媒，雖然採購的價錢是增加一些，但可以降低操作溫度，減少加熱爐燃燒氣的成本，低溫操作，氫氣消耗量也會比較低，降低氫氣的消耗成本更多，也可以提高煉量，更重要的是低溫操作，工安危險性也會降低。

當觸媒因為積碳而活性降低，在燒碳再生後，一般可以得到 80~85%新鮮觸媒的活性，再生後仍較一般的輕油加氫觸媒為佳，此部份 Topsoe 亦在研究燒碳後，如何讓觸媒活性降低少一些，目前本公司將再生後的觸媒，使用於其他工場如輕油或煤油加氫工場，節省採購費用，在柴油深度加氫脫硫過程中，前三分之一的觸媒，主要是將柴油中，硫較易脫除的部份先行去除，後三分之二的觸媒，才是將 4,6-dimethyl- dibenzothiophene 不易脫硫的成份脫除至 10ppm 以下，因此，再生觸媒也可以重複使用於柴油深度脫硫反應器的上媒床；觸媒再生後，Topsoe 亦有技術，可以將因燒碳聚集的金屬大顆粒再分散，其活性可以恢復到新鮮的 97%以上，一般燒碳費用約 US 2/kg，活性金屬再分散，約 US 6/kg，價錢較貴。

柴油深度脫硫使用 CoMo 觸媒，比較會進行直接脫硫，高活性，高穩定性，低氫氣消耗量；但若使用 NiMo 觸媒，則比較傾向加氫飽和，再進行脫硫，因此需要比較高的操作壓力，脫氮效果也會比較好，氫氣消耗量也高；至於 NiMo 與

NiMoP 的區別，Topsoe 認為 NiMo 加 P，其脫氮能力會提高，但脫硫活性會降低，認為重柴以上的油料，才需要 NiMoP 觸媒，氣相反應，小孔洞觸媒比較不適合，大孔洞比較適合，至於脫 Si 觸媒，其重點是在擔體，需要高表面積；對煤裂汽油加氫的進料油，Topsoe 認為雜質應於煤裂工場時，已經沉積於煤裂觸媒上，因此雜質主要為有機砷，Topsoe 係使用 Ni 觸媒來去除砷。

Topsoe 試驗工場，一般新發展出的觸媒，先以最小的試驗工場測試，一個加熱爐內有十六支反應器，進行初步相同操作溫度，不同操作條件或不同觸媒的初步活性測試，較佳的觸媒，再經另一座試驗工場進行進一步測試，同一加熱爐有五支反應器，也就是五個樣品同時測試，最後再以一支反應器進行其他條件測試，Topsoe 也認為柴油硫含量 10ppm，必需要注意反應器長度需要 2m 以上，消除流態回流(backmixing)現象的影響，愈小的反應器，線性液體速度愈小，愈容易造成回流現象；至於產品油溶解的硫化氫，若接觸到空氣會與氧氣反應形成硫，因而影響到分析，需要線上以氫氣吹除硫化氫為佳。

為了減少 CO₂的排放量及減少對化石資源的依賴，一般採脂肪酸酯化反應成酯類，但因技術上的問題，柴油所含脂肪酸甲基酯含量受到限制，但生質柴油，若以碳氫化合物的狀態，則沒有限制摻配量，Topsoe 發展出以傳統的柴油加氫觸媒，生產的生質柴油，主要為正烷烴 n-C17，具有高十六烷值，低密度，與目前的柴油成份相匹配，不需再改善引擎，對於氣溫比較低的地區，Topsoe 考慮到生質柴油的流動性質，將正烷烴異構化，對於台灣地處亞熱帶無需異構化，反而可以摻配更多的 LCO。加氫處理生產生質柴油的挑戰，(1)為了脫氧需要消耗大量的氫氣，(2)與氫氣反應產生大量的熱，需要移除，(3)反應物中的不純物易形成積碳或膠體，因而使煤床差壓上升，(4)高酸的進料油，提高其銹蝕的風險，(5)循環氣中含有 CO、CO₂及 CH₄等問題，(6)油的流動性比較差。至於以生質油料加氫處理，生產航空燃油，凝固點(freezing point)皆超過航空燃油的規範-48°C，必需異構化後，讓凝固點下降，但高碳數仍不許可，因此 Topsoe 採用加氫裂解與異構化來進行處理。

壹、目的與行程

此行之目的係：(一) 因本公司各柴油加氫處理工場，所使用過的觸媒比較後，顯示 Topsoe 柴油深度加氫觸媒活性，優於其他觸媒甚多；高廠 No.7,8 及 No.1VGOHDS，桃廠二柴及 VGOHDS 等工場的 revamping 皆為 Topsoe 的分散盤技術，煤床同一平面溫差小於 2°C，顯示其柴油深度加氫脫硫技術非常先進。(二) 參訪其觸媒實驗室，討論觸媒物性及化性分析，觸媒測試工場，並參觀瞭解其研發利器電子顯微鏡技術。(三)對柴、煤油及煤裂汽油加氫觸媒與製程進行討論。(四)柴油觸媒再生的討論。(五)新油料(添加生質油)的加氫技術討論會-Topsøe technologies for production of transportation fuel based on renewable feedstocks。

出國行程表列於下表：

出國行程表

起迄日期	天數	到達地點	詳細工作內容
100.8.22	1	桃園-哥本哈根	桃園-新加坡-哥本哈根
100.8.23-100.8.26	4	哥本哈根	加氫技術討論
100.8.27-100.8.28	2	哥本哈根-桃園	哥本哈根-新加坡-桃園
合計	7		

貳、Topsoe 加氫處理研討過程

丹麥 Haldor Topsoe 公司成立於 1940 年，年營業額約六億歐元，其研究經費佔其營業額的 1/10，員工約 2100 人，其研究方面包括合成氣技術(如氨氣、氫氣、合成氣、甲醇、甲醛、二甲基醚、TREMP 及 TIGAS)，煉油技術(主要為加氫處理如超低硫柴油、coker 柴油加氫、輕油加氫、煤油加氫、芳香烴加氫飽和、FCC 前處理、生質柴油加氫處理、加氫裂解)，環境保護技術(如 DeNO_x、WSA:sulfur

removal、SNOX:Combined WSA/DeNO_x 及 CATOX/REGENOX:VOC removal)。

觸媒提供方面：觸媒自行研發，觸媒自行生產，主要生產基地在丹麥及美國德州休士頓，擔體氧化鋁也是自行研發與生產，原主要為加氫觸媒的研發，自從併購 Unocal 加氫反應器設計部門後，目前在柴油加氫脫硫新技術(觸媒及分散盤)居於世界領先的地位，同時，分散盤的開發研究也一直在改進中。

下列為課程的主要主題:

8/23 Tuesday

13:00 Visit to distributor pilot test

15:00 Discussion the problem about Topsoe catalyst on CPC

8/24 Wednesday

09:00 Company presentation

09:10 Important factors of testing hydrotreating catalysts-Mikkel Budtz Nielsen

10:00 Measuring sulfur and visit to analytical laboratories for oil-Ingeborg Vind Nielsen

11:15 Visit to microscopes

11:30 Important factors of testing hydrotreating catalysts.

13:00 Visit to pilot plants for oil pilot plant testing

14:00 Biofuels-Rasmus Egebjerg

15:00 General introduction to Topsoe hydroprocessing-MiKkel Budtz Nieslen

8/25 Thursday

10:00 Discussions on catalyst for VGO treatment and Biofuels-Per Zeuthen

11:30 Grading catalyst - Mikkel Budtz Nielsen

13:00 Diesel hydrotreating catalysts- Mikkel Budtz Nielsen

14:00 Topsoe Crack Gasoline catalysts-Kristina Pilt Jorgensen

15:45 Tour of the analytical laboratory- Mr. Stia Roen

8/26 Friday

10:00 Overview of Topsoe hydroprocessing technologies-JPR

10:15 Recent developments in ULSD technologies-JPR

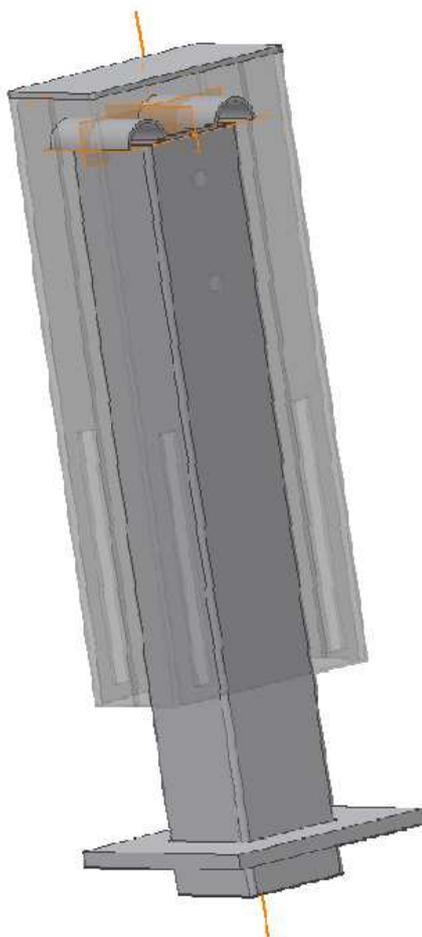
11:00 Topsoe technologies for production of transportation fuel based on renewable feedstocks-Lars Jorgensen

13:00 Topsoe hydrocracking technologies - ole AlKilde

14:00 Discussion

一、分散盤改進

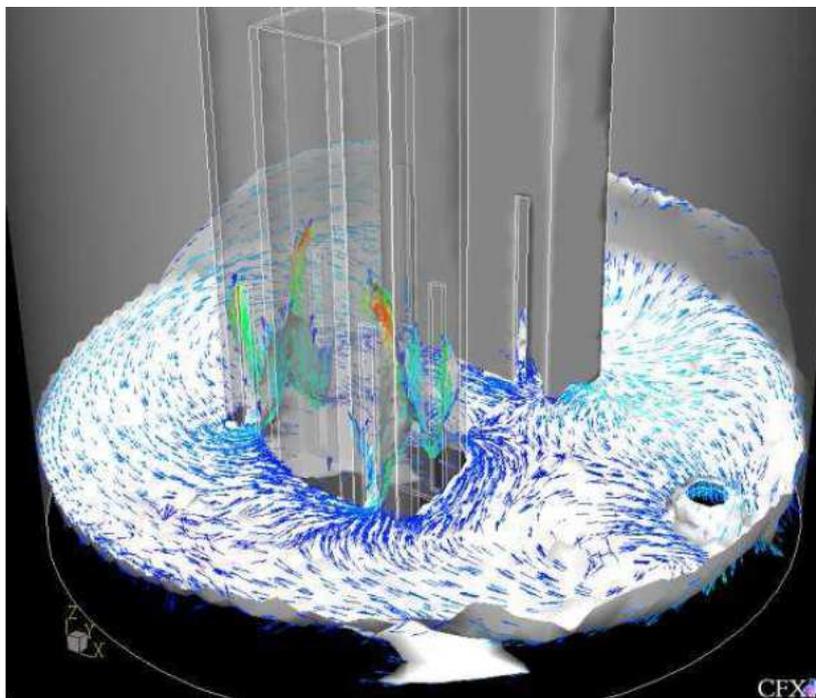
第一天 8/23 中午抵達 Topsoe 後，先參觀該公司的分散盤測試中心，由於不能照相，故說明如下，直徑約 3 尺的壓克力圓柱桶內，模擬一緩衝板，一分散盤，底部一收集盤，收集盤約九區即可，與本所設計小小的很多區，不易量測簡單，其亦使用壓縮空氣及水，由於僅是參觀，並沒有實作，對於剛開始打水與停止打水即將結束時，收集區所造成的誤差，不知 Topsoe 其如何解決，並未說明，本所是以類似鐵軌的方式，將剛開始打水與停止打水即將結束時的誤差消除，如圖(一)，其為本公司設計的原分散盤僅為每個單支，並不相連接，新設計如圖(二)，整排相連接，可以減少 beam 的受力，而且個數可以更多，圖(三)為其 CFD 模擬的結果，圖(四)顯示新型分散盤，觸媒裝填量可以再增加 150mm 厚度的量。



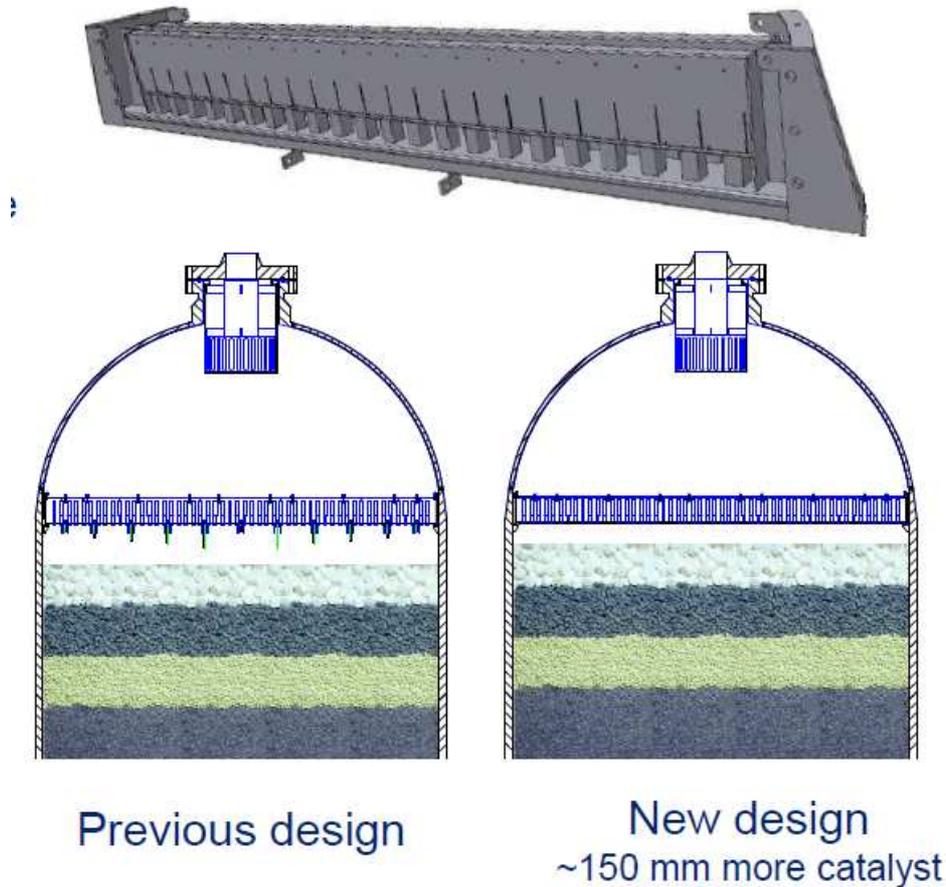
圖(一) Topsoe 於本公司裝設的分散盤個體模型



圖(二) Topsoe 新改進的分散盤為整排



圖(三) 為 Topsoe 分散盤 CFD 模擬



圖(四)Topsoe 新型分散盤 beam 的改善，觸媒裝填量增加 150mm

二、Topsoe hydroprocessing overview

自從柴油產品油含硫量規範為 10ppm 以下後，建議採用較佳的柴油深度脫硫觸媒，所謂較佳的觸媒是指，(1)觸媒的活性金屬顆粒非常細為奈米級，(2)活性金屬含量高，(3)氫氣消耗量低，其優點如下，(1)可以煉比較差，但便宜的油料，一般買較差的原油，會比較好煉的原油，每桶便宜 5 美元，對於如桃廠中壓的柴油加氫處理工場，活性最佳的新型 CoMo 觸媒為 TK- 578 Brim，如圖(五)所示，其金屬顆粒比目前桃廠使用的 TK-576 Brim 還細，而其金屬(CoO + MoO₃)含量為 29.1wt%，又比 TK-576 Brim 28%還高，比高廠 No.2 VGOHDS 工場使用的 TK-570 Brim 26.2wt%高出許多，若以柴油 CoMo 觸媒金屬含量為例，目前金屬含量最高的為 Criterion 宣稱的 32wt%，Nippon ketjen KF772H 的 29.2wt%，由於本公

司是以最低價的廠商得標，因此，各廠商皆不願以活性最佳的觸媒來標(金屬含量高)，其實能採購到最佳的觸媒，雖然採購價錢是增加一些，但可以降低操作溫度，減少加熱爐燃燒氣的成本，低溫操作，氫氣消耗量也會比較低，降低氫氣的消耗成本更多，也可以提高煉量，更重要的是低溫操作，工安危險性也會降低。

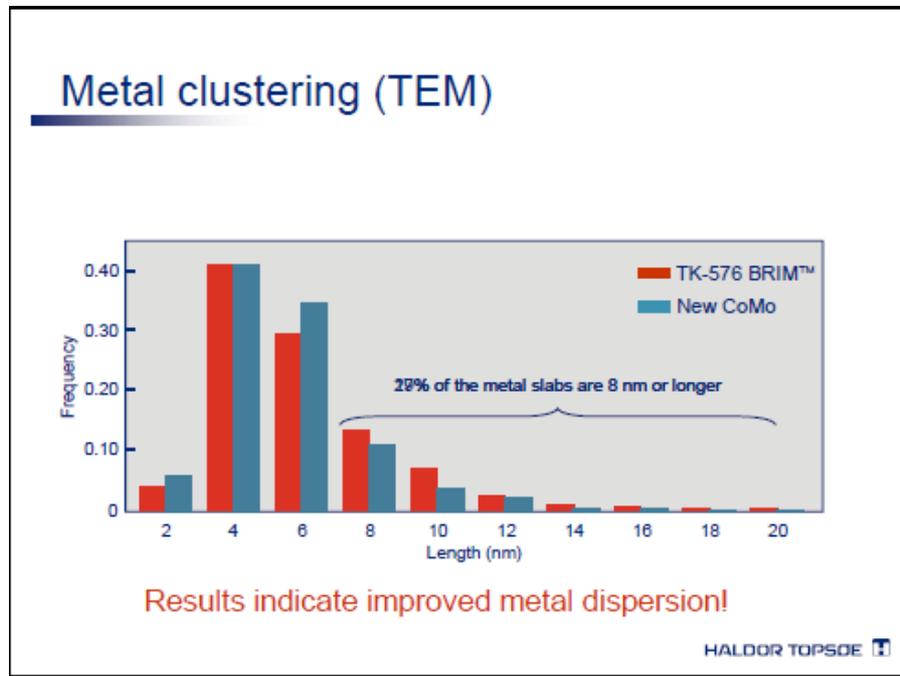
當觸媒因為積碳而活性降低，Topsoe Brim™ 在燒碳再生後，一般可以得到 80~85% 新鮮觸媒的活性，再生後仍較一般的輕油加氫觸媒為佳，此部份 Topsoe 亦在研究燒碳後，如何讓觸媒活性降低少一些，目前本公司將再生後的觸媒，使用於其他工場如輕油或煤油加氫工場，甚至五輕二級氫化工場，可以節省採購費用，如圖(六)所示，在柴油深度加氫脫硫過程中，前三分之一的觸媒，主要是將柴油中，硫較易脫除的部份先行去除，後三分之二的觸媒，才是將 4,6-dimethyl-dibenzothiophene 難脫除的成份硫脫除至 10ppm 以下，因此，再生後的觸媒也可以重複使用於柴油深度脫硫反應器的上媒床；另外，觸媒再生後，Topsoe 亦有技術可以將因燒碳聚集的金屬大顆粒再分散，其活性可以恢復到新鮮的 97% 以上，一般燒碳費用約 US 2/kg，活性金屬再分散，約 US 6/kg，價錢較貴。

依據圖(七)知，柴油深度脫硫使用 CoMo 觸媒，比較會進行直接脫硫，高活性，高穩定性，低氫氣消耗量；但若使用 NiMo 觸媒，則比較傾向加氫飽和，再進行脫硫，因此需要比較高的操作壓力，脫氮效果也會比較好，氫氣消耗量也比較多；至於 NiMo 與 NiMoP 的區別，Topsoe 認為 NiMo 加 P，其脫氮能力會提高，但脫流活性會降低，認為重柴以上的油料，才需要 NiMoP 觸媒，關於大林廠 No.9HDS 工場，主要為煉煤油，不需要 NiMoP 觸媒，目前使用的 TK555 即為小孔洞的 NiMoP 觸媒，而本公司常用的 NiMoP 觸媒為大孔洞的 NiMoP 觸媒，煤油加氫處理時，大部分為氣相反應，小孔洞觸媒比較不適合，大孔洞比較適合，至於脫 Si 觸媒，其重點是在擔體，需要高表面積，對煤裂汽油加氫的進料油，Topsoe 認為雜質應於煤裂工場時，已經沉積於煤裂觸媒上，因此雜質主要成份為有機砷，Topsoe 係使用 Ni 觸媒來去除砷。

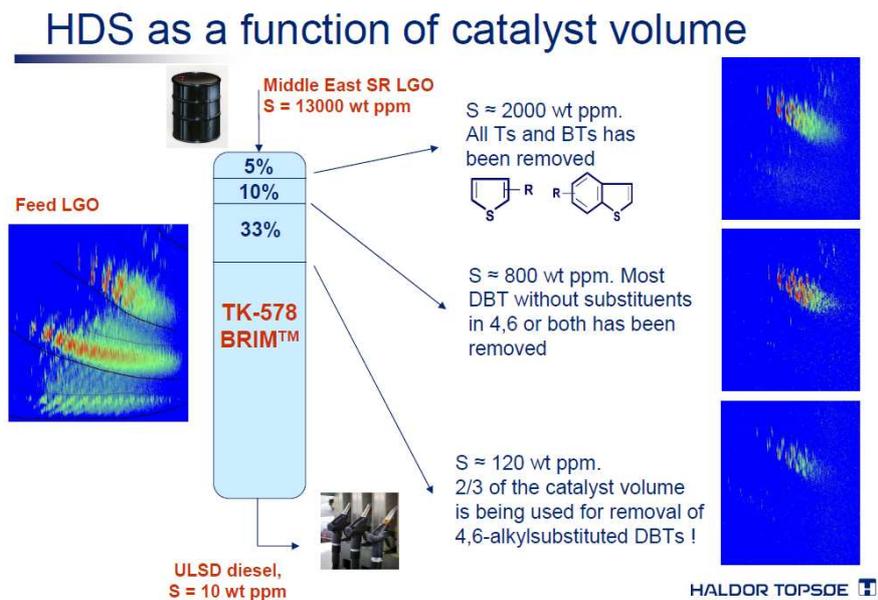
Topsoe 針對未來高規格的環保法規，超低芳香烴、高十六烷值及密度改進，

規劃出兩階段的加氫處理如圖(八)所示。

至於 FCC 進料加氫前處理，前本公司使用 Topsoe TK558 Brim，目前 Topsoe 已經改進為 TK562 Brim，由於本公司的 FCC 工場已停止操作，因此不再多談。



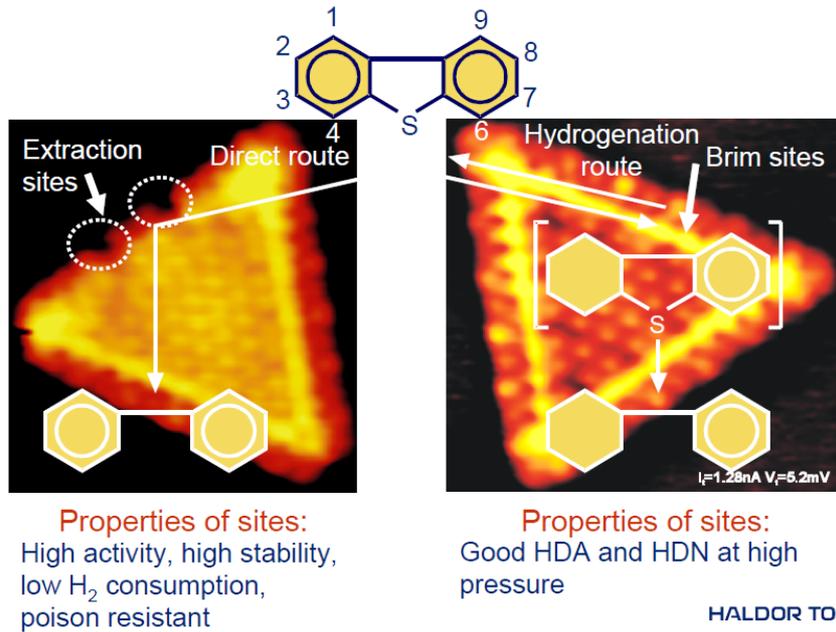
圖(五)Topsoe 新型觸媒金屬顆粒很細



圖(六) 觸媒量與加氫脫硫的反應

ULSD

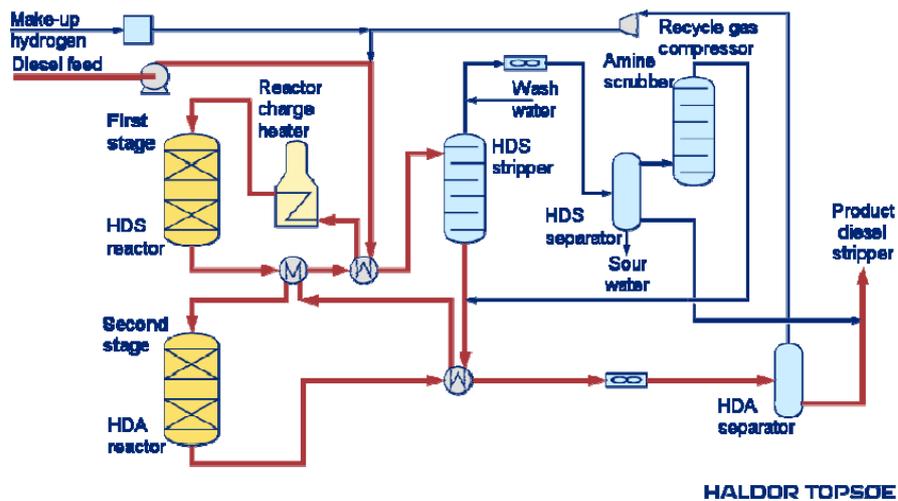
Recent atomic insight into reaction sites



圖(七)柴油深度脫硫的原子論

HydroTech™ – multiple process layouts

- Example: Topsøe integrated two-stage HDS/HDA process:
 - Ultra low aromatic diesel and/or high Cetane/density improvements



圖(八)超低芳香烴、高十六烷值及密度改善柴油新製程

三、加氫裂解

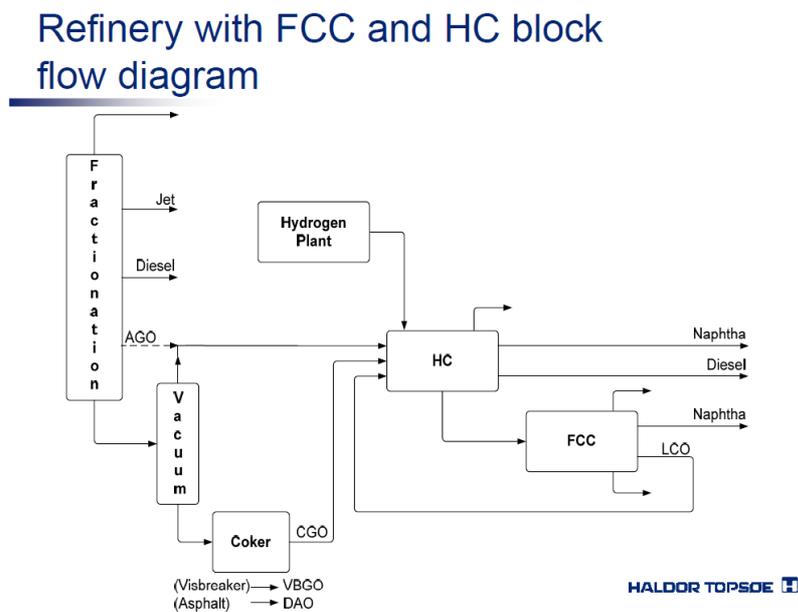
加氫裂解製程主要有 Topsoe、Unocal、UOP、Makfining 及 Exxon Mobil 等，目前經由 Topsoe 設計或 revamp 的有 54 座工場，加氫裂解製程，操作壓力很高，約於 200bar~700bar，其進料如圖(九)，主要為 370°C+ 重柴油或由延遲結焦工場產生的柴油，由於本公司並沒有加氫裂解工場，因此，桃廠的 AGO，僅能當油封油使用，使用後，再當重油加氫處理工場的進料，而後再當觸媒裂解工場的進料，進行裂解，高廠則是部份當高柴，部份當普柴，其實經由加氫裂解工場處理的產品油，其 H/C 值高，非常適合當 FCC 工場、潤滑油工場及輕裂工場的進料，圖(十)為典型的加氫裂解流程。

關於加氫裂解工場，由於其有非常高的芳香烴飽和，但也會有下列問題(一)沸點較高，(二)有些油料無法轉化，一直循環，含有積碳的前驅物，觸媒活性易衰退，(三)當溫度降低，產品油的溶解度降低如圖(十一)，(四)導致熱交換器積垢。

圖(十二)為 Topsoe 對 HPNA 的解決方案，將無法轉化的油料移除。

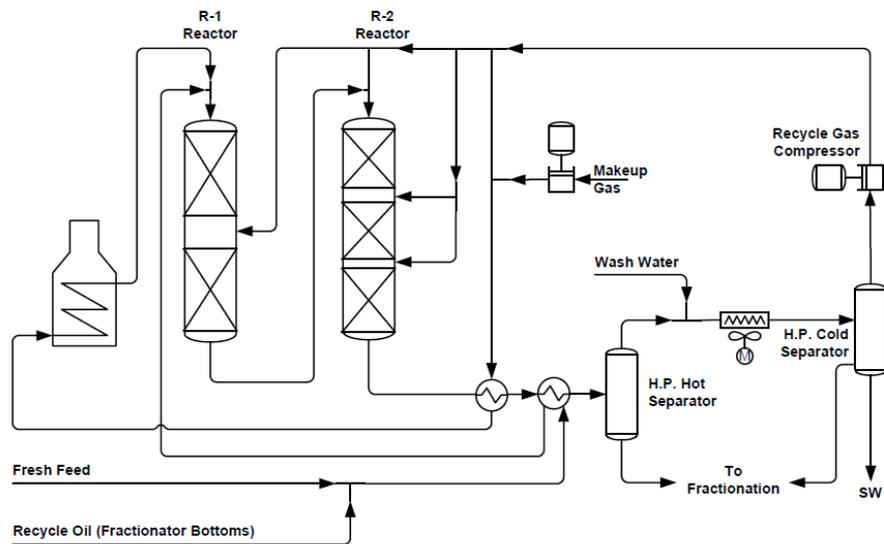
關於加氫裂解產生的航空燃油，個人提及其正烷烴類可能較多，Topsoe 認為其 Freezing point 會比較有問題。

至於高壓氫氣造成的氫攻擊，Topsoe 認為已有新的材質改善。



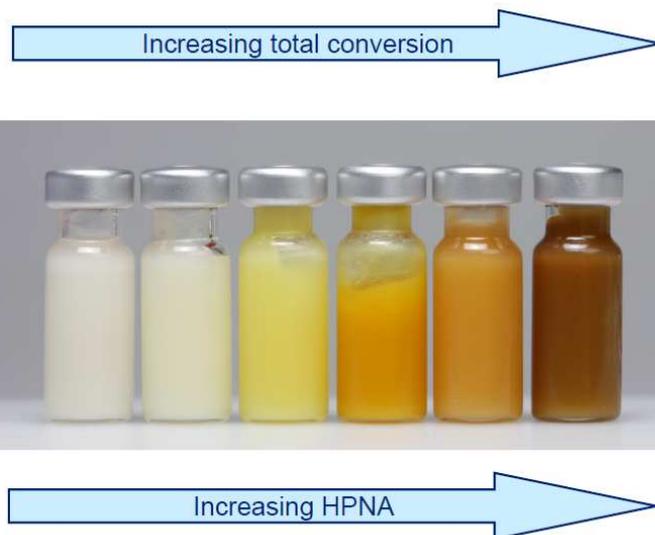
圖(九)重柴油加氫裂解流程

Typical single-stage hydrocracker process sketch



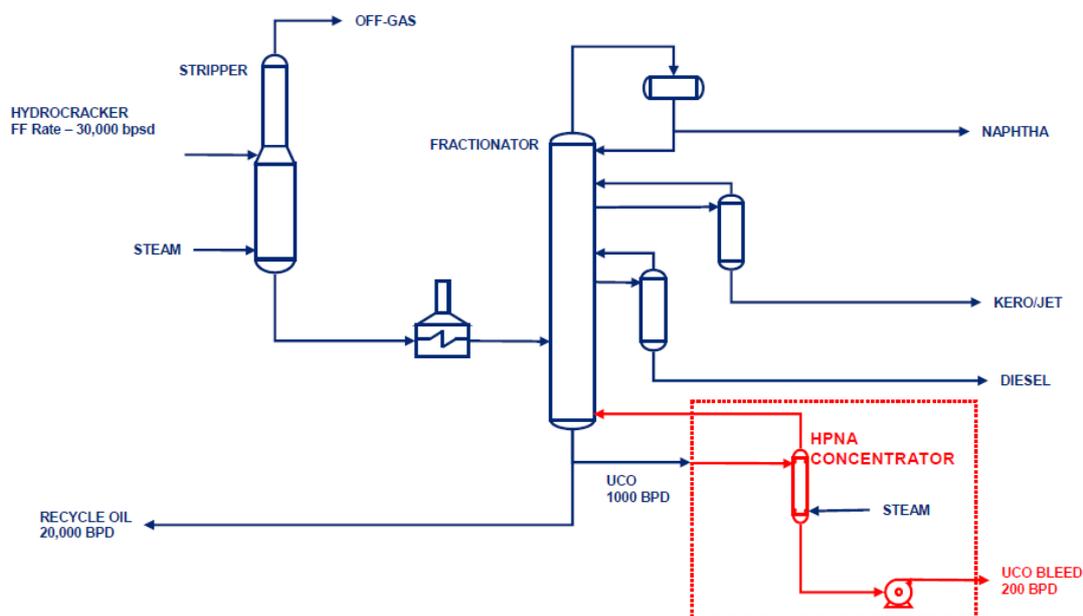
圖(十) 典型的加氫裂解流程

The Red Death



圖(十一)轉化率高，產品油愈容易凝固

Topsoe's HPNA solution (patent pending)



圖(十二)Topsoe's HPNA 處理方案

四、加氫處理試驗工場測試

試驗工場加氫處理前，觸媒需要先經過預硫化，由於柴油深度脫硫觸媒屬於高表面積及小孔洞的觸媒，如何確認試驗工場觸媒的使用量非常重要，以前會以量筒量觸煤體積須要量，誤差會很大，Topsoe 是採用 250°C 兩個小時乾燥，而後秤所需要的觸煤重量，準備約 40~50% 的 60mesh 金鋼砂當稀釋，金鋼砂的主要目的可以改善流體的均勻分佈，觸煤的體積換算，可以利用密度，密度由觸煤廠商提供或以 ASTM D4180 分析，再如試驗工場的反應器，若以 100ml (40ml 金鋼砂，60ml 觸煤) 為例，平均混合成 5 或 10 個燒杯，反應器底部先放置 0.5g 的玻璃棉於金屬網上，放置金鋼砂及觸煤，敲反應器直到煤床高度不變時，置入 3mm 大小的玻璃珠約 3 公分，要隨時保持反應器的垂直。

以 DMDS 摻入直餾柴油使其含硫量約 3%，Topsoe 要求柴油的 EP < 365°C，T90 < 345°C，SG < 0.85，但給本公司工場的資料要求是終沸點小於 370°C，依寒帶、溫帶氣候的地區，一般其柴油的終沸點規範會小於 370°C，然而台灣屬於亞熱帶區域，柴油終沸點有時會高至 390°C，因此，現場預硫化時，只能使用輕柴油，

不能加重柴油，油料的準備量，經常會不足，以致於開始時，加熱爐的四個 pass 流態，會有分佈不均勻的現象，經請教其專門負責預硫化人員討論結果，其認為可以輕重柴混合使用，尤其觸媒床在 180°C 以前，主要是在洗觸媒粉，沒有必要一定要使用輕柴油。

以氫氣吹除 30 分鐘後，改進氫氣並提壓至 $P_{test}+10\text{Bar}$ 並測漏，提溫至 150°C 保持 1 小時，停氫氣流量，進含 DMS 柴油潤濕，提壓至 $P_{test}+10\text{Bar}$ ，保持一小時，進油量 $LHSV=2.0\text{ h}^{-1}$ 及 $H_2/oil=500\text{ NL/L}$ ，以 15°C/h 升溫速率由 150°C 提升至 350°C 約 13 小時，維持 350°C 七小時，預硫化完成。

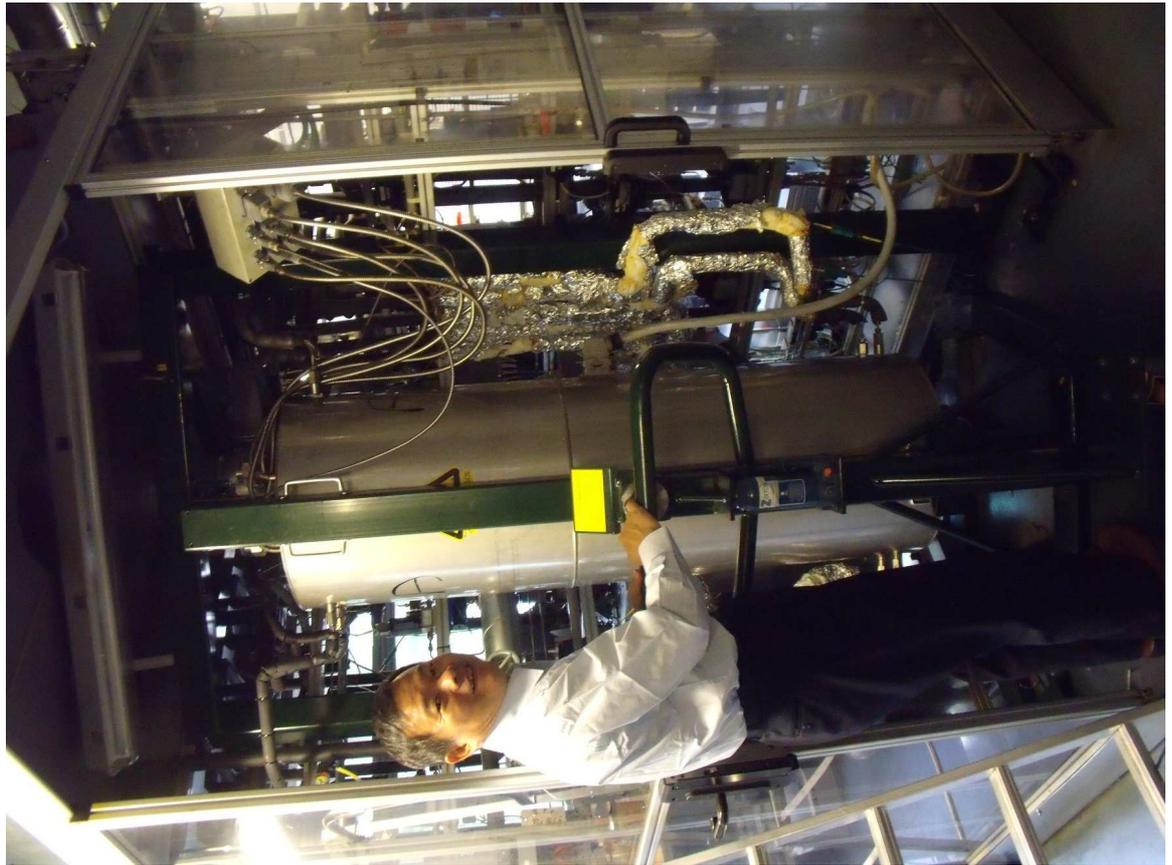
經參觀其試驗工場，一般其發展出的新觸媒，會先以最小的試驗工場測試，一個加熱爐內有十六支反應器，進行初步相同操作溫度，不同操作條件或不同觸媒的初步活性測試，然後再經另一座試驗工場進行進一步測試，同一加熱爐有五支反應器如圖(十三)，也就是五個觸媒樣品同時測試，五個觸媒測試溫度相同，Nippon ketjen 是同一加熱爐有四支反應器，也就是四個樣品同時測試，四個觸媒測試溫度相同，最後再以一支反應器進行其他條件測試，而本所為每一加熱爐僅為一支反應器，Topsoe 也認為柴油硫含量 10ppm，必需要注意反應器長度需要 2m 以上，消除流態回流(backmixing)現象的影響，如表一所示，愈小的反應器，線性液體速度愈小，愈容易造成回流現象。

至於試驗工場的設備，Topsoe 係向法國的 Vinci 公司採購的，由於本公司常需三家廠商，因此也推薦 Zeeton、荷蘭的 THE 公司供參考。

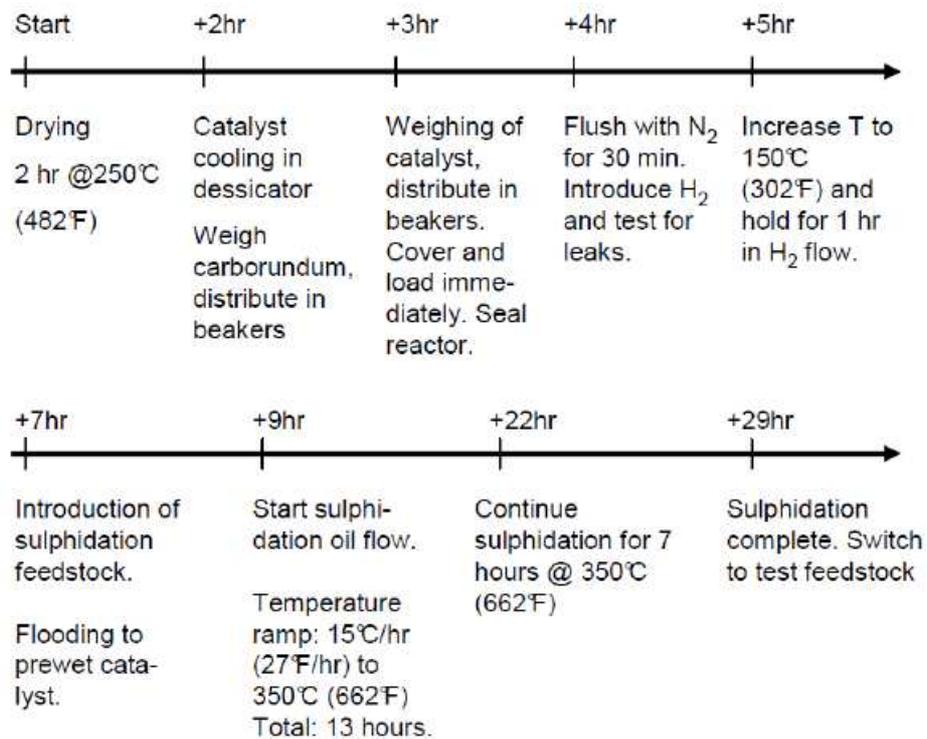
至於產品油溶解的硫化氫，若接觸到空氣會與氧氣反應形成硫，因而影響到分析，需要線上以氫氣吹除硫化氫為佳。

	Commercial	Large Pilot Plant	Bench-scale Pilot Plant	Micro Reactors
Catalyst volume, l	100,000	10	0.15	0.008
Diameter, cm	250	4	2	1
Length, cm	2,000	800	50	10
Linear liquid velocity at LHSV=1, cm/s	0.88	0.35	0.021	0.004

表一：不同大小反應器，其流速的比較



圖(十三)五支反應器加熱爐示意圖



圖(十四)加氫處理前，預硫化時間預估

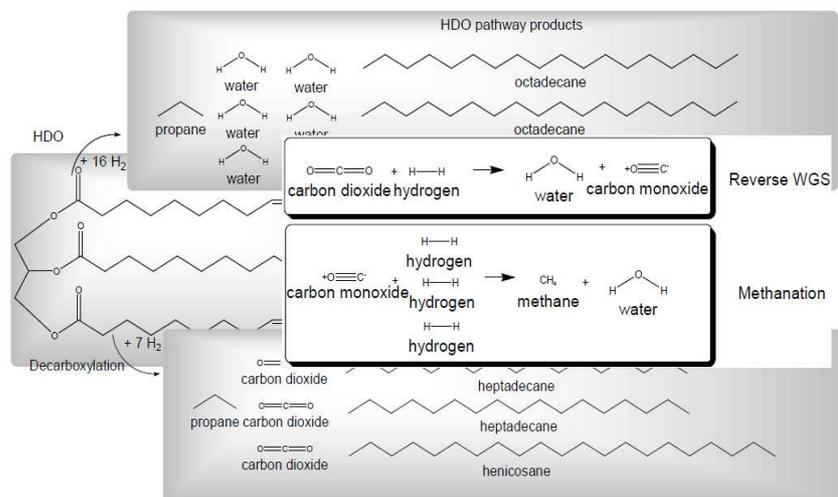
五、生質油料：

為了減少 CO₂ 的排放量及減少對化石資源的依賴，第一代的生質柴油技術會影響到蔬菜油的價格，未來原油價格的高漲，政府法規，會促使對生質柴油的研發，同時因為技術上的問題，柴油所含脂肪酸甲基酯(FAME)含量受到限制，但對生質柴油，若以碳氫化合物的狀態，則沒有限制摻配量，基於以上因素，Topsoe 發展出非酯化的生質柴油新製程，即如傳統的柴油加氫觸媒，其所生產的生質柴油如圖(十五)，具有沒有新分子(如酯類非原柴油成份)，因為主要為正烷烴 n-C17 如圖(十六)所示，其具有高十六烷值，低密度，與目前的柴油成份相匹配，不需要再改善引擎等問題，對於氣溫比較低的地區，Topsoe 也有考慮到生質柴油的流動性質，其將正烷烴異構化，對於台灣地處壓熱帶無需異構化，反而可以摻配更多的 LCO。

以加氫處理生產生質柴油的挑戰，(1)為了脫氧需要消耗大量的氫氣，如圖(十七)所示，(2)與氫氣反應產生大量的熱，需要移除，(3)反應物中的不純物易形成積碳或膠體，因而使煤床差壓上升，(4)高酸的進料油，提高其銹蝕的風險，(5)循環氣中含有 CO、CO₂ 及 CH₄ 等問題，(6)油的流動性比較差。

至於以生質油料加氫處理，生產航空燃油，如圖(十八)所示，生質油料加氫處理後，凝固點(freezing point)皆超過航空燃油的規範-48°C，必需異構化後，讓凝固點下降，但高碳數仍不許可，因此 Topsoe 採用加氫裂解與異構化來進行處理。

Hydrotreating of Triglycerides

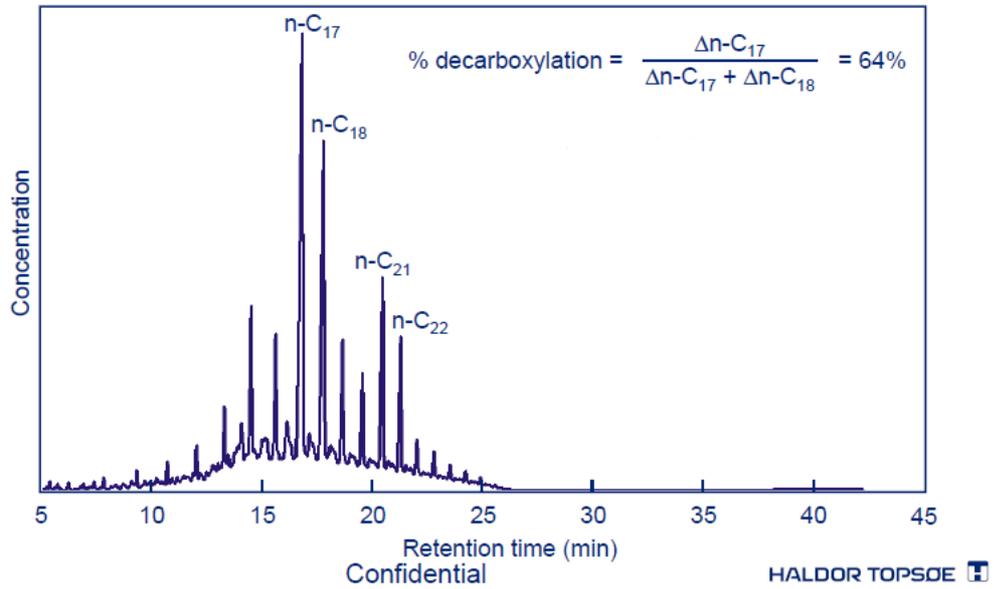


Confidential

HALDOR TOPSOE

圖(十五)生質油料的產品油

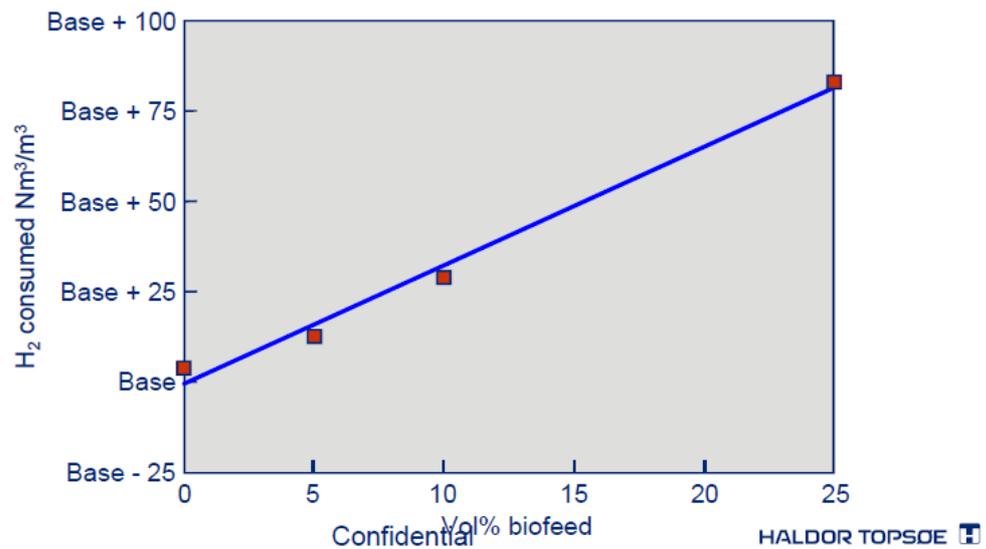
Co-processing pilot test



圖(十六)生質柴油主要為 n-C17

Higher hydrogen consumption

- Additional 3-4 Nm³/m³ pr % biofeed added



圖(十七)生質油料摻配量與氫氣消耗量之關係

六、問題討論

關於煤裂汽油加氫處理，為何易脫硫的 Thiophene 脫除率比較低，不易脫除的 Benzothiophene 反而脫除率比較高，曾請教 Axens 技師，其認為是其觸媒特性，今請教 Topsoe 人員，其亦認為有此現象，並未說明何以如此，請教其有無 Prime G+的觸媒，其僅有第二段的加氫脫硫觸媒，並無第一段的選擇性加氫處理觸媒，對於煤裂汽油試驗工場測試的進料油一般可置放多久?依 Topsoe 的經驗，氬封可以放置很久，但因台灣天氣炎熱，應該進行測試實驗。

對於煤油加氫處理產品油，當正烷烴工場的進料，目前上煤床使用 CoMo 觸媒，下煤床使用 NiMo 觸媒，目前脫氬並不容易達到產品油 0.1ppm 的氬含量，是否須上煤床改為 NiMoP 觸媒，Topsoe 認為 NiMo 即可，因為煤油中的氬分子並不大，若是真空製氣油加氫處理，才需要 NiMoP 觸媒。

對於觸媒上的金屬含量分析，以往觸媒廠商認為 ICP 的人為誤差比較大，建議採用 XRF，請教 Topsoe 不同的氧化鋁擔體，是否會影響 XRF 分析?其認為 XRF 分析雖然比 ICP 不會受到人為誤差的影響，但是標準品非常重要，由於各觸媒廠商的擔體特性不同，建議本所採用 ICP 分析。

為何大林廠的循環氣體中的甲烷濃度太高超過 10%，是否觸媒裂解嚴重？Topsoe 認為甲烷濃度太高，主要為煤組工場 make-up 的氬氣含甲烷高所致。

叁、心得

本次赴 Topsoe 加氫處理技術討論，對於煤裂汽油加氫的討論及煤裂進料油的討論，以丹麥為例，Topsoe 認為於氬封的情況下，可以放很久，因此可以一次準備較多的油料，但台灣氣溫較高，因此，已開始取樣進行分析。

瞭解到 Topsoe 分散盤設計，雖然效率已經很好，但仍投入很多人力及實驗空間，對分散盤進行研究，從其對本公司設計為單支型式，改進為整排的型式，

降低 beam 所需的支撐力，因而使觸媒裝填量可以增加 150mm 的裝填厚度。

自從柴油產品油含硫量規範 10ppm 以下後，Topsoe 發展所謂較佳的觸媒，觸媒的活性金屬顆粒細，含量高，氫氣消耗量低，其優點，可煉較差，但便宜的油料，Topsoe 活性最佳的新型 CoMo 觸媒為 TK- 578 Brim，其金屬(CoO+MoO₃) 含量高達 29.1wt%，由於本公司是以最低價的廠商得標，因此，各廠商皆不願以活性最佳的觸媒來標，其實能採購到最佳的觸媒，雖然採購價錢是增加一些，但可以降低操作溫度，減少加熱爐燃燒氣的成本，低溫操作，氫氣消耗量也會比較低，降低氫氣成本更多，也可以提高煉量，更重要的是低溫操作，工安危險性也會降低。

當觸媒因為積碳而活性降低，在燒碳再生後，一般可以得到 80~85%新鮮觸媒的活性，目前本公司將再生後的觸媒，使用於其他工場如輕油或煤油加氫工場，節省採購費用，在柴油深度加氫脫硫過程中，前三分之一的觸媒，主要是將柴油中，硫較易脫除的部份先行去除，後三分之二的觸媒，才是將 4,6-dimethyl-dibenzothiophene 的成份硫脫除至 10ppm 以下，因此，再生觸媒也可以重複使用於柴油深度脫硫反應器的上媒床；觸媒再生後，Topsoe 亦有技術可以將因燒碳聚集的金屬大顆粒再分散，其活性可以恢復到新鮮的 97%以上，一般燒碳費用約 US 2/kg，活性金屬再分散，約 US 6/kg，價錢較貴。

Topsoe 試驗工場，本所應可同一加熱爐有四支反應器，也就是四個樣品同時進行觸媒評估，Topsoe 也認為柴油硫含量 10ppm 以下時，必需要注意反應器長度需要 2m 以上，消除流態回流(backmixing)現象的影響，愈小的反應器，線性液體速度愈小，愈容易造成回流現象。至於產品油溶解的硫化氫，若接觸到空氣會與氧氣反應形成硫，因而影響到分析，需要線上以氫氣吹除硫化氫為佳。

因生質柴油，若以碳氫化合物的狀態，則沒有限制摻配量，本公司應以傳統的柴油加氫觸媒，生產的生質柴油，主要為正烷烴 n-C17，具有高十六烷值，低密度，與目前的柴油成份相匹配，不需再改善引擎，同時可以摻配更多的 LCO。加氫處理生產生質柴油的挑戰，(1)為了脫氧需要消耗大量的氫氣，(2)與氫氣反

應產生大量的熱，需要移除，(3)反應物中的不純物易形成積碳或膠體，因而使媒床差壓上升，(4)高酸的進料油，提高其銹蝕的風險，(5)循環氣中含有 CO、CO₂ 及 CH₄ 等問題，(6)油的流動性比較差。

肆、結語與建議

1.目前丹麥的柴油終沸點 370°C，密度於 0.82~0.845 之間，然而丹麥地處寒帶，日本國土狹長，有北海道的寒帶、溫帶及琉球的亞熱帶，因此，其柴油終沸點規範，會依地區而不同，個人認為台灣地處亞熱帶，柴油的終沸點可以比較高，相對的密度也可以比較高，與環境污染無關的，不應該規範皆以歐規為標準。

2.對於生質柴油，若由酯化反應產生，其熱值較低，吸水及穩定度較差，密度高，最大摻配量約 20%；然而以加氫處理所得到的柴油，主要為正烷烴，熱值較高，穩定度也高，可以 100%與石化柴油摻配。

3.未來柴油深度加氫脫硫的再生觸媒會很多，建議上媒床能使用再生觸媒回用，但採購技術上需再討論，此不僅節省觸媒採購費用，也能將廢棄物減量。