

行政院暨所屬機關因公出國人員報告書
出國報告（出國類別：其他-國際會議）

赴日本 Nippon Ketjen 公司柴油加氫處
理技術討論

服務機關：台灣中油公司煉製研究所

姓名職稱：張志成 化學工程師

張龍繼 化學工程師

派赴國家：日本

出國期間：101 年 6 月 25 日至 101 年 6 月 29 日

報告日期：101 年 9 月 21 日

目次

摘要.....	2
壹、目的與行程.....	3
貳、Nippon Ketjen 加氫處理觸媒研討過程.....	3
一、觸媒生產工廠參觀與觸媒性能討論.....	5
二、試驗工場參觀與觸媒評估討論.....	7
三、觸媒再生工廠參觀與觸媒再利用討論.....	12
參、心得與建議.....	14

摘要

此次赴日本 Nippon Ketjen 公司與其技術人員進行柴油加氫處理技術討論，主要的內容有觸媒生產工廠參觀與觸媒性能討論、試驗工場參觀與觸媒評估討論、觸媒再生工廠參觀與觸媒再利用討論等三大主題。

由於柴油硫含量降低至 10ppm 的要求，傳統以含浸與煅燒製造柴油加氫脫硫觸媒的方法已不符合需求，多家廠商均投入資源研發新方法來製造高活性觸媒，Nippon Ketjen 是其中成功的一家。其以 STARS 技術製造的 KF757H 與 KF772 觸媒活性相當良好，很多工廠使用。

參觀試驗工場，裝置有分成初期篩選測試、篩選測試與老化測試等三種，分別進行不同時期的觸媒研發與評估。討論觸媒裝填、觸媒預硫化、成品油硫化氫吹除與觸媒活性衰退等相關技術，有助於未來進行觸媒評估工作。

若能將工廠使用過的加氫處理觸媒予以再生重新使用，可以節省購買觸媒費用，降低工廠操作成本。Nippon Ketjen 研發觸媒再活化技術，可保有新鮮觸媒 95% 的活性，大量應用於柴油加氫脫硫工廠。

壹、目的與行程

本所多年來於試驗工場進行柴油深度脫硫觸媒評估，協助現場採購觸媒，已有相當成效。目前柴油硫含量規範已由 50ppm 降至 10ppm，對於此類柴油深度脫硫觸媒的評估，不管在測試的技術或產品的分析，均與以往有所差異，值得與相關觸媒廠商討論交流。

本次出國任務為赴 Nippon Ketjen 公司觸媒工廠：(1).討論柴油深度脫硫技術，包括觸媒評估技術、高活性觸媒的發展，並參觀觸媒生產工廠與試驗工場。(2).討論觸媒再生技術與應用與參觀觸媒再生工廠。

出國預定行程表如下：

預定起迄日期	到達地點	詳細工作內容
101.6.25	四國愛媛縣 新居濱市	啟程 桃園-關西機場-大阪-岡山-新居濱市
101.6.26 至 101.6.28	四國愛媛縣 新居濱市 大阪	1. 拜訪 Nippon Ketjen 公司，討論柴油深度脫硫技術、觸媒評估技術與觸媒再生技術 2. 返程 6.28 新居濱市-岡山-大阪
101.6.29	桃園	返程 大阪-關西機場-桃園

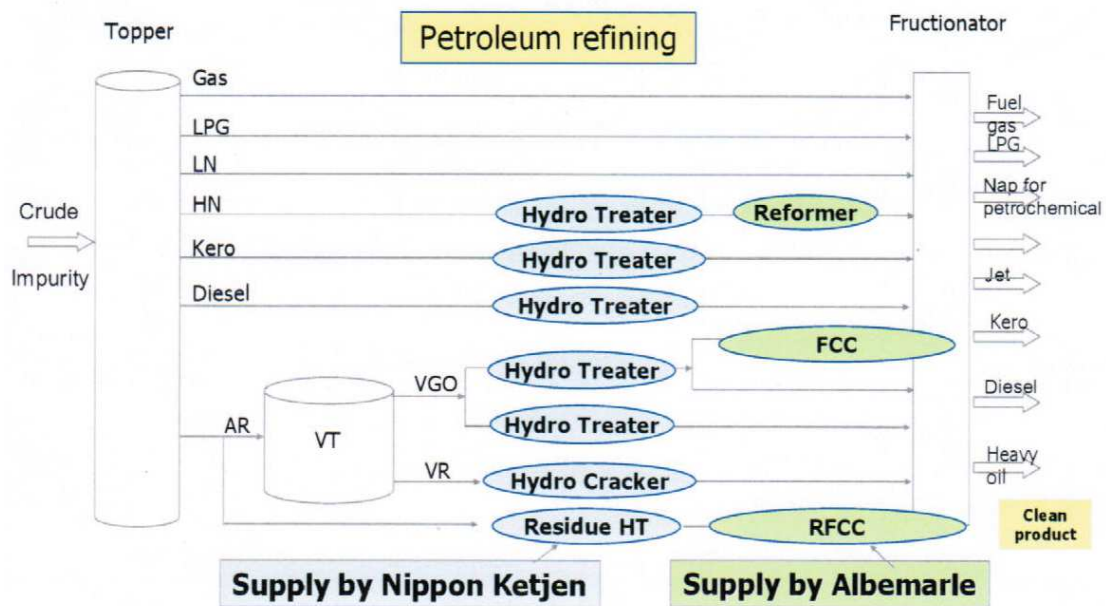
貳、Nippon Ketjen 加氫處理觸媒研討過程

Nippon Ketjen 公司於 1970 由 Sumitomo Metal Mining 公司與 Akzo Chemicals 公司合資成立，專門生產與販售加氫處理觸媒，2004 年由 Albemarle 公司繼承 Akzo

Nobel 的股權。目前 Nippon Ketjen 公司由 Sumitomo Metal Mining 公司與 Albemarle 公司各持股 50%。

Nippon Ketjen 公司全公司員工約 190 人，總公司位於日本東京，有 30 人，工廠則位於四國愛媛縣新居濱市，包括研究所與工廠共有 160 人，是一家小而美的公司。該公司主要的業務為加氫處理觸媒的製造、販售與再生，加氫處理觸媒包括重石油腦、煤油、柴油、真空製氣油(Vacuum gas oil, VGO)與常壓殘渣油等油料的加氫處理，主要是要除去油料中的硫、氮與金屬等成分。由於 Albemarle 公司的加入，Nippon Ketjen 公司目前加氫處理觸媒工廠除日本四國新居濱工廠外，在美國德州與荷蘭阿姆斯特丹也各有一個工廠，共三個加氫處理觸媒工廠。

Albemarle 公司是觸媒裂解(Fluid Catalytic Cracking, FCC)製程觸媒的生產廠商，可與 Nippon Ketjen 公司的加氫處理觸媒互補，擴大公司的業務，如圖一所示。



Copyright © 2012 Nippon Ketjen Co., Ltd., All Rights Reserved

Nippon Ketjen

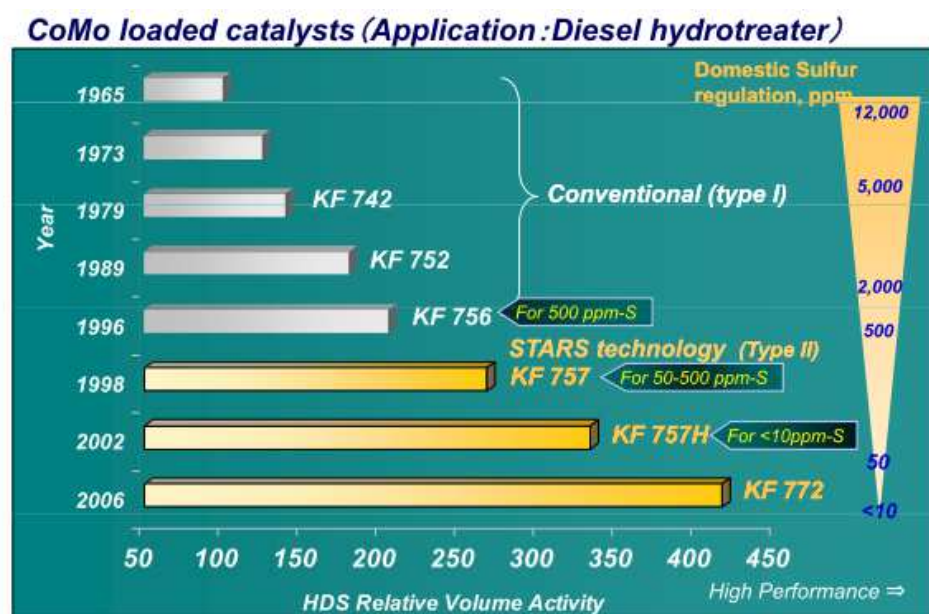
圖一、Nippon Ketjen 公司業務

一、觸媒生產工廠參觀與觸媒性能討論

Nippon Ketjen 公司的觸媒生產工廠主要生產加氫處理觸媒，一般加氫處理觸媒的生產方式與傳統方法大同小異。根據其製造課長說明，期中最重要的關鍵在於氧化鋁的選擇與活性金屬含浸條件的控制。由於本公司觸媒採購對於觸媒的含水量非常重視，同時也注意其觸媒產品的包裝過程，若依其正常操作程序，觸媒的含水量應該很低。

由於以上傳統的含浸與煅燒方式生產的觸媒，其活性金屬含量有一定的限制，若金屬含量太高，反而會聚集在一起，而降低觸媒活性。但由於柴油硫含量降低至 10ppm 的要求，傳統製造柴油加氫脫硫觸媒的方法已不符合需求，各個觸媒廠商均積極開發新方法來製造高活性的觸媒，Nippon Ketjen 便是其中一家。由於此製造方法為其機密，僅就其產品性能做討論。

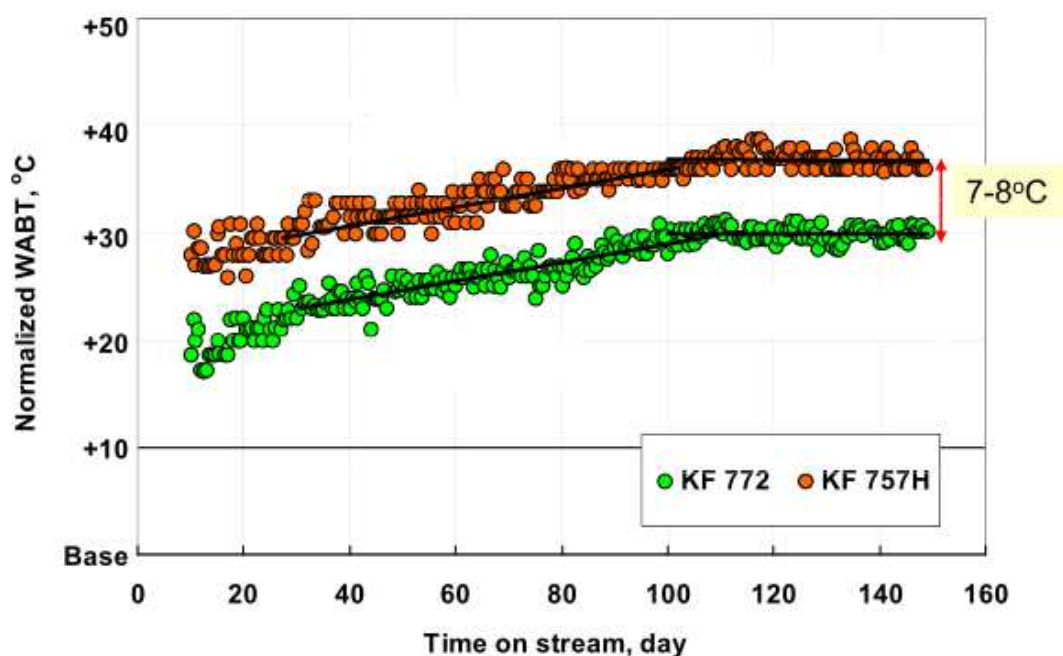
Nippon Ketjen 公司的觸媒發展以 CoMo 加氫脫硫觸媒為例，如圖二所示，1996 年以前為傳統含浸與煅燒方式生產的觸媒，1998 年以後發展新型高活性觸媒，該公司稱為 STARS technology，STRAS 是 Super Type-II Active Reaction Sites 的縮寫，表示以此方法製造的觸媒有完全硫化的活性金屬，其與氧化鋁基材之間的作



圖二、Nippon Ketjen CoMo 觸媒發展

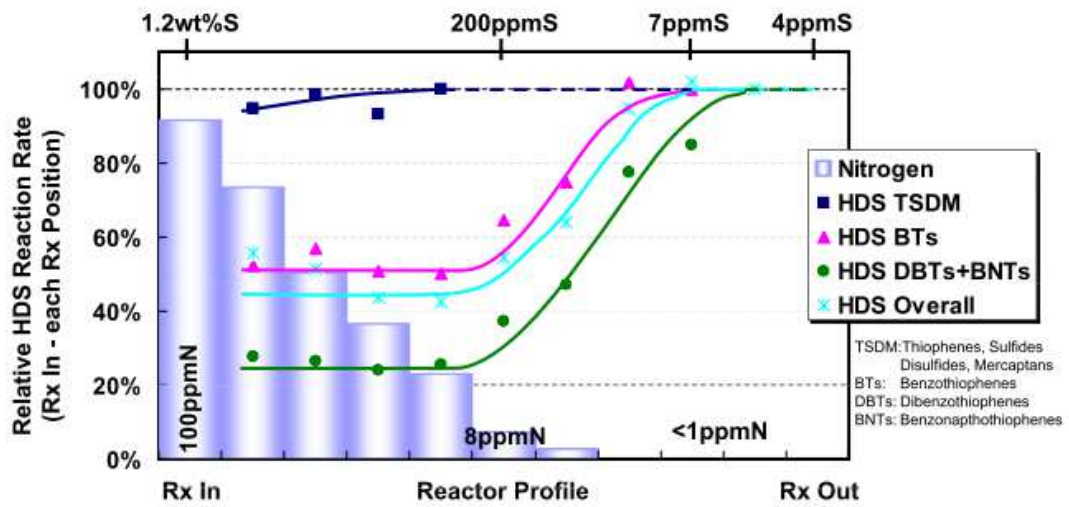
用力較小，致使其每個活性金屬位置有較高的活性。該公司 STARS 技術生產的觸媒有 KF757、KF757H 與 KF772，其中以 KF772 的活性最高。以 KF772 與上一代的 KF756 比較，其活性高出約一倍。目前本公司使用的柴油加氫脫硫觸媒為 KF757H，也計劃引進 KF772 來使用，以增加工場操作效益。

比較 KF757H 與 KF772 的活性，如圖三所示，在相同條件下，KF772 的反應溫度較 KF757H 低 7-8°C。這意謂著，藉由 KF772 的使用，柴油加氫脫硫工廠可以增加煉量或延長操作週期。此外，若工場有輕循環油(Light Cycle Oil,LCO)摻煉的需求的話，可增加其摻煉量，對於工廠的操作效益有顯著的提昇。



圖三、KF757H 與 KF772 活性比較

此外，由柴油加氫脫硫的反應機構，如圖四所示，在反應器前半段，只有比較容易脫硫的 Thiophenes、Mercaptans 等化合物被脫除，比較難脫硫的 benzothiophenes、dibenzothiophenes 等化合物甚至只有少數被脫除，這都是因為油料中氮化物尚未完全脫除，與硫化物競爭金屬活性基導致。在反應器後半段，油料中氮化物已脫除至 8ppm，甚至 1ppm 以下，此時，benzothiophenes、dibenzothiophenes 等化合物濃度便快速降低。



圖四、反應器硫化物與氮化物濃度變化

基於此種原因，Nippon Ketjen 提出混合觸媒的觀念，反應器前半段使用活性較低的 KF757H，反應器後半段使用活性較高的 KF772，專門對付較難脫硫的硫化物，如 4,6-Dibenzothiophenes 等物質。雖然只使用一半的 KF772，其卻有 95% KF772 的活性，可以節省觸媒費用。

二、試驗工場參觀與觸媒評估討論

Nippon Ketjen 公司試驗工場的照片與配置圖如圖五與圖六所示，首先看到他們的技術人員在觸媒裝填室中進行示範觸媒裝填的工作，詳細裝填方式如圖七所示，根據工場長描述，此位技術人員專門負責裝填觸媒及在反應系統上裝卸反應管，已經擁有 15 年的經驗。裝填觸媒的方式是先將一定量的觸媒與一定量的 46mesh SiC 分別均勻的裝在兩個細長的長方形盒子，然後將裝有觸媒的盒子之觸媒倒在輸送皮帶上，再將 46mesh SiC 均勻的倒在觸媒上，然後經由輸送帶以定速的方式裝入反應管中。此種裝填方式與我們在試驗工場裝填的方式不同，我們是將觸媒與 220mesh SiC 各分成 10 等份，再以一份觸媒、一份 SiC 交叉加入震動的反響管中。

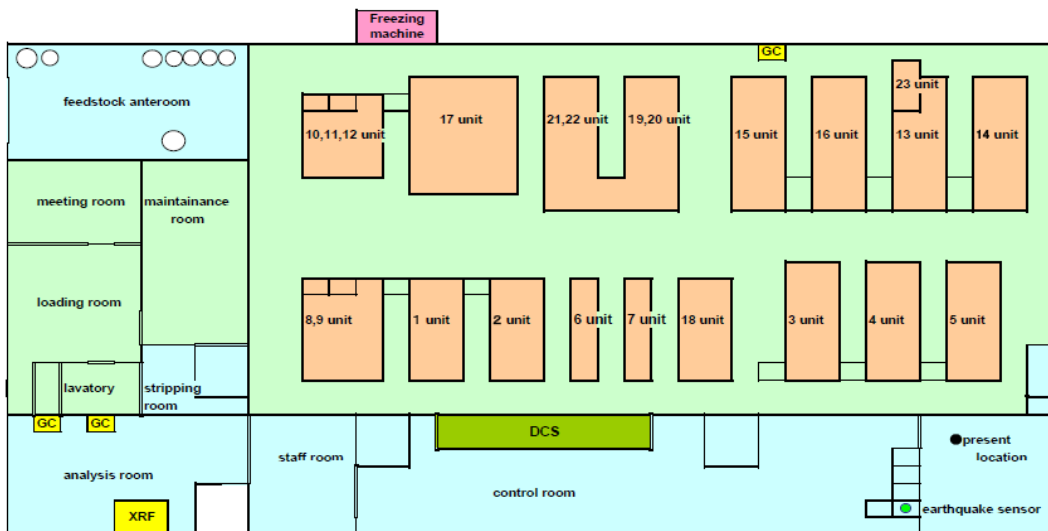
Facilities of activity test



Nippon Ketjen

圖五、試驗工場照片

Application Research Laboratory layout



Nippon Ketjen

圖六、試驗工場配置

Work flow for Catalyst Evaluation 1



圖七、觸媒詳細裝填方式

接下來參觀 Nippon Ketjen 公司的試驗工場，Nippon Ketjen 公司主要業務是生產加氫處理觸媒，所以我們看到試驗工場的每個 UNIT 都是在進行加氫處理，因此工場的反應管、加熱爐、管線、儀器等都大同小異，在採購、維修、保養方面都可以簡單化。

Nippon Ketjen 一共擁有 23 套加氫處理 Pilot unit，其中 unit 6、8、9、10、11、12 等 6 套 Pilot unit 是用來進行柴油（LGO、VGO）加氫處理，其餘的進行重油（Resid、VGO）加氫處理，詳細如圖八所示。這些 Pilot unit 因為測試目的的不同共分成三種，如圖九所示，第一種是 UNIT6、7、15、18 用來初期篩選觸媒 (Prescreening test)，此種方式只是要瞭解觸媒的初活性，所以測試時間較短。第二種是 UNIT1、2、10、11、12 用來篩選觸媒(Screening test)，此種方式除了要瞭解觸媒的初活性之外尚要看觸媒的穩定性等所以測試時間大約在 3、4 個月左右。第三種是 UNIT3、4、5、8、9、13、14、16、17、19、20、21 用來測試觸媒的壽命 (Aging test)，時間可長達在 1 年以上。

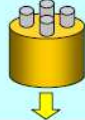
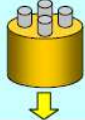



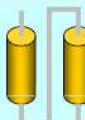
Activity testing unit specification

Unit	Type	Line number	Oil flow	Maximum catalyst volume (ml)	Maximum press (Mpa)	Maximum oil flow rate (ml/hr)	Maximum hydrogen flow rate (NI/hr)	Application
Unit 1	3 reactors in parallel	3	Up-flow	200	18.0	300	150	Resid
Unit 2		3	Down-flow					
Unit 3	3 reactors in series	1	Down-flow	700	19.0	800	400	Resid
Unit 4								
Unit 5								
Unit 6	4 reactors in parallel	4	Down-flow	40	14.0	100	50	LGO
Unit 7		4	Down-flow	40	14.0	100	25	VGO
Unit 8	2 reactors in series	1	Down-flow	400	19.0	500	400	LGO,VGO
Unit 9								
Unit 10-12	2 reactors in series 3 reactors in parallel	3	Up-flow Down-flow	400	15.5	1000	500	LGO,VGO
Unit 13	5 reactors in series	1	Down-flow	1000	21.0	1000	400	Resid
Unit 14								
Unit 15	4 reactors in parallel	4	Down-flow	40	21.0	100	50	Resid
Unit 16	4 reactors in series	1	Down-flow	800	21.0	1000	500	Resid,VR
Unit 17	2 reactors in series	1	Down-flow	400	21.0	1000	400	VGO(HC)
Unit 18	10 reactors in parallel	10	Down-flow	10	12.0	1000	25	VGO
Unit 19,20	5 reactors in series	1(2)	Down-flow	1000	21.0	1000	400	Resid
Unit 21,22								
Unit 23	1 reactors in parallel	8	Up-flow	360	20.0	1000	900	VGO,Resid

Nippon Ketjen

圖八、試驗工場 UNIT 規範

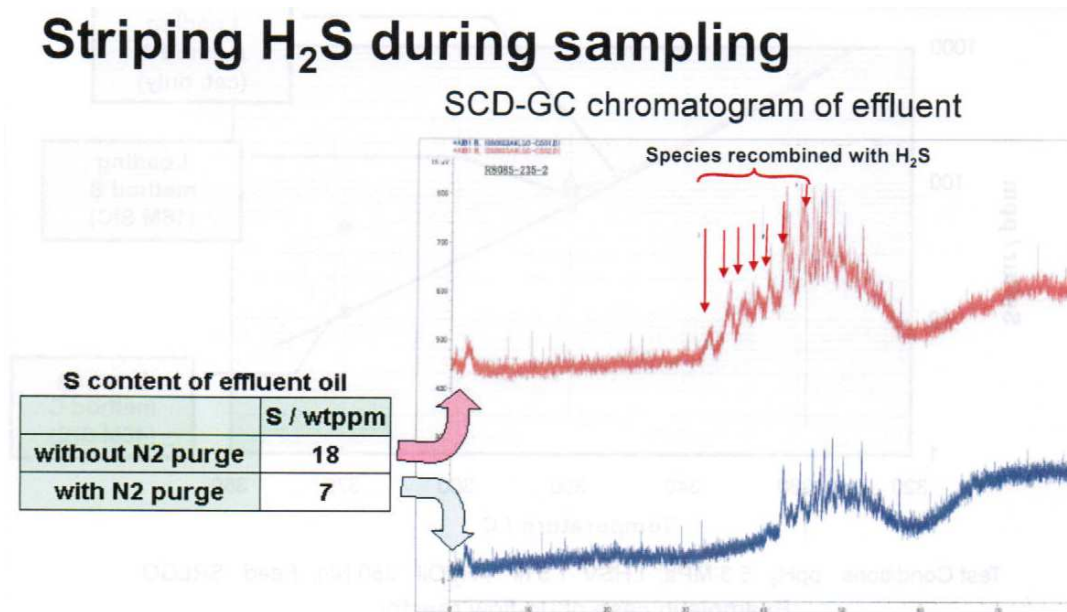
Type and purpose of testing unit

	LGO, VGO	Resid
Prescreening test UNIT 6, 7, 15, 18	4 reactors in 1 furnace 	4 reactors in 1 furnace 
Screening test UNIT 1, 2, 10-12	3 reactors in 1 furnace 	3 reactors in 1 furnace 
Aging test UNIT 3-5, 8, 9, 13, 14, 16, 17,19-21	2 reactors in series 	3~5 reactors in series 

Nippon Ketjen

圖九、試驗工場測試的目的與種類

因為我們在測試柴油加氫脫硫觸媒活性時，成品油中的硫含量是我們測試觸媒活性的指標，所以成品油中硫含量的多寡即影響到脫硫的效率，以前在硫含量較高（50ppm 或更高）的年代，微量的硫化氫與硫醇類溶入油中與油中的硫化物再結合，是可以被接受的，但是現在政府要求柴油中的硫含量要小於 10ppm，所以即使是微量的硫化氫與硫醇類都要被吹除掉，以避免影響產品硫含量的準確性。此次參訪的一項工作就是要瞭解 Nippon Ketjen 的試驗工場是如何將微量的硫化氫與硫醇類去除掉。Nippon Ketjen 是在收集成品油時，先以氮氣吹除，再將收集的成品油直接加熱並再以氮氣去吹除硫化氫，最後以硫化氫偵測器，測量器氣體中硫化氫的含量，以確認吹除效果。氮氣吹除的效果如圖十所示，若無氮氣吹除，產品中會有許多油料與硫化氫的化合物，致使產品中的硫含量高達 18ppm，比實際 7ppm 高出甚多，影響評估結果。



圖十、硫化氫吹除效果

對於觸媒預硫化步驟，Nippon Ketjen 認為他們的柴油加氫脫硫觸媒不必經過 150°C 的乾燥步驟，可直接升溫進行預硫化。此外，他們認為預硫化完成後，要將溫度調為反應溫度時，需以 2°C/小時的速度慢慢調整，以避免溫度突然上升太

快，造成觸媒損害。但實際上，我們進行昇溫時，控制系統有利用 Ramp 的功能，自行調整溫度設定點，故昇溫快，並不會造成觸媒損害。

此外，由於觸媒剛開始使用的初活性會較高，且初期的活性衰退較快，經過一段時間後，觸媒活性會趨於穩定，慢慢衰退。Nippon Ketjen 建議對於柴油加氫脫硫觸媒評估，可進行 100 天以上的測試，以了解觸媒整體的活性變化，對觸媒活性可更精確掌握。

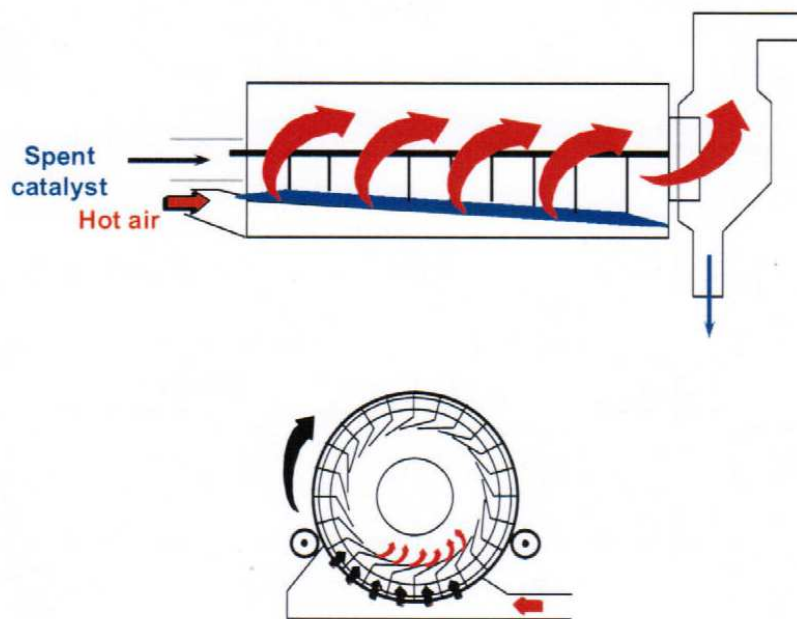
三、觸媒再生工廠參觀與與觸媒再利用討論

由於近年來原物料的價格高漲，作為觸媒主要原料的金屬價格也就跟著上漲，觸媒價格自然跟著上漲。若能將工廠使用過的加氫處理觸媒予以再生重新使用，可以節省購買觸媒費用，降低工廠操作成本。由於柴油硫含量降低至 10ppm 的要求，柴油加氫處理觸媒的金屬含量高，使用壽命短，是最值得進行再生的觸媒。

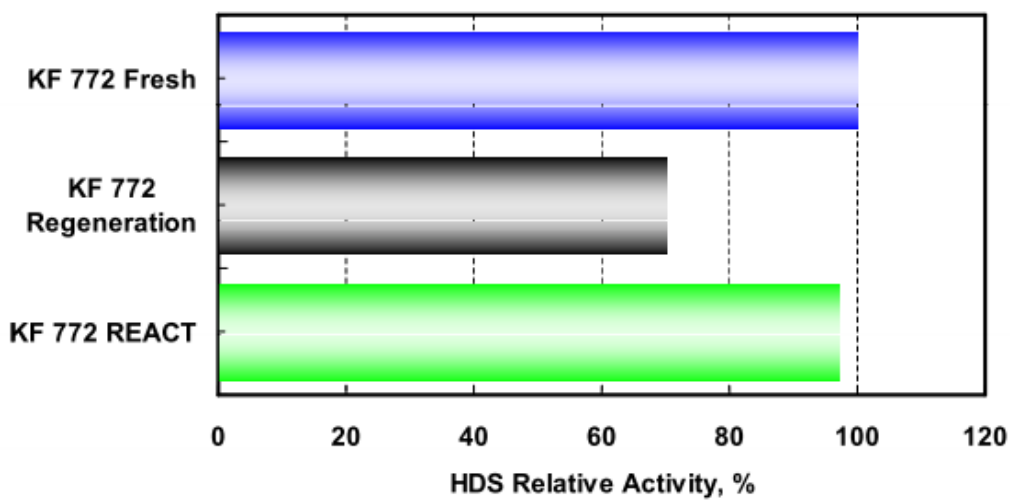
觸媒再生主要是要將使用過觸媒(Spent Catalyst)上面的焦炭、硫份與碳氫化合物除去，且要維持觸媒活性。一般來講，對於一個工廠反應器中的觸媒，位於上方的觸媒，由於進料中的雜質會堆積在觸媒上，是無法進行再生的，中下方的觸媒才值得進行再生。由於在觸媒的卸下過程與再生時都會有磨損，實際再生後觸媒的數量，需考慮以上因素。Nippon Ketjen 公司在進行觸媒再生前會先對使用過的觸媒進行分析，以判斷該觸媒是否值得進行再生，並可依此設定再生的條件。

Nippon Ketjen 公司的觸媒再生裝置主要是一巨大的旋轉爐，如圖十一所示，使用過的觸媒與空氣由旋轉爐左邊進入，以螺旋的方式旋轉前進，期間控制好溫度，將觸媒上的雜質除去，最後觸媒進入旋風分離器(cyclone)將粉塵去除。假使有較少量觸媒再生的需求，則有一小型的加熱爐進行再生。

一般的觸媒再生後，即可使用。但對於柴油加氫脫硫觸媒，如前所述，它是利用特殊技術製造出來的，經過再生(Regeneration)後，活性只有原來的 70%左右，如圖十二所示，並無法再利用。需進一步進行再活化(Rejuvenation, Nippon Ketjen 稱為 REACT)程序，將觸媒活性恢復到 95%以上。再活化主要的目的是將觸媒上的金屬重新分佈並產生如新鮮觸媒般的 Type-II 活性位置。



圖十一、觸媒再生旋轉爐



圖十二、觸媒再生與再活化活性比較

由於實際因為工廠歲修時間的限制，觸媒再生/再活化後無法立即回到原工廠使用，必須等到下次歲修才能使用，或給另一個工廠使用，故有時會產生庫存

空間的問題，Nippon Ketjen 公司在這方面提供再生觸媒最長可放置於該公司一年的服務，此外若不想利用此批觸媒，Nippon Ketjen 公司也提供再銷售(Resale)的業務，幫客戶賣觸媒，如此客戶也可以節省觸媒採購費用。

Nippon Ketjen 的 REACT 技術於 2003 年問世，至 2011 年日本國內的柴油加氫脫硫觸媒約有一半使用新鮮觸媒，一半使用再活化觸媒。根據日本的使用經驗，如此約可省下 35% 觸媒費用，確可保有 95% 的觸媒活性。若使用過的柴油加氫脫硫觸媒不想或無法再次使用於柴油加氫脫硫工廠，可將其只做再生，然後使用於石油腦或煤油柴油加氫脫硫工廠。由於觸媒經過再生/再活化後，觸媒長度會變小，會使得反應器的差壓升高，故最多只能再生/再活化兩次。目前本公司已有進行將柴油加氫脫硫觸媒再生，然後使用於石油腦或煤油柴油加氫脫硫工廠，對公司採購觸媒費用降低，有相當的幫助。

叁、心得與建議

1. Nippon Ketjen 公司員工只有 190 人，是一間很小的公司，但專注於加氫脫硫觸媒研究發展、生產與再生，在這方面擁有領先同業的技術。
2. 本公司目前柴油加氫脫硫工廠均未使用各廠商最高活性觸媒，如 KF772，若經過評估，可以增加煉量、延長操作週期或增加輕循環油摻煉量，對於工廠的操作效益有顯著提昇的話，應可加以引進。此外，混和高低活性觸媒方式，也可考慮加以應用。
3. 根據上面所描述的我們可以看出 Nippon Ketjen 的試驗工場主要是進行中質與重質油料的加氫處理，來做各種不同觸媒（包括自己生產的）與不同油料的評估，而我們的試驗工場除了要評估中質與重質油料的加氫處理觸媒之外，尚要接受其他各種不同製程觸媒與油料的評估，因此在試驗工場的管理與調度上有所不同。
4. 在參訪的過程中我們看到 Nippon Ketjen 的試驗工場除了有 Pilot Unit 之外，尚包括了分析實驗室，實驗室裡面包括了觸媒物化性的分析與油料品質的物化性分析，能夠即時掌握測試的結果。如果我們要做長期測試，需即時掌握柴油加氫脫硫測試結果，來調整操作變數，可以考慮在試驗工場增加一台硫含

量分析儀器。

5. 由於金屬價格高漲，帶動觸媒價格上漲，觸媒再生/再活化費用與新鮮觸媒相比，非常值得進行舊觸媒再生/再活化利用，以節省購買觸媒費用，降低工場操作成本。但實際應用時，需考慮再活化觸媒的儲存問題。此外，若一半使用再活化觸媒，另一半買新鮮觸媒，新鮮觸媒若不能指定同一家廠商，不同廠商之間的觸媒性能如何保證，須想辦法解決。