

出國報告（出國類別：開會）

參加 BASF 公司於日本京都舉辦的
2013 FCC Technology Forum

服務機關：台灣中油公司 煉製研究所

姓名職稱：楊憲昌 化學工程師

派赴國家：日本

出國期間：102 年 11 月 13 號至 11 月 16 號

報告日期：103 年 02 月 10 號

摘要

流體化煤裂製程是煉油廠最重要製程之一，台灣中油公司有著桃園煉油廠一座 RFCC 工場，大林煉油廠一座 RFCC 工場和一座 ROC 工場，這三座煤裂工場影響公司積效甚鉅。製程組煤裂煤組研究團隊負責本公司桃園廠煤裂和煤組工場，和大林廠煤裂和煤組工場之製程改善、觸媒採購規範訂定及驗收等現場技術服務工作，期待藉由研討會可進修自己專業知能來強化解決問題能力。本次出國行程主要是前往日本京都參加 BASF 公司於日本京都舉辦的 2013 FCC Technology Forum，會中議程涵括 FCC Technology 方面的進展，會議中由相關領域專家就 Refining/FCC Market update、Evolution of Resid to Propylene Technologies、FCC Catalyst Selection and Laboratory Evaluation、Attrition and Gas Bypassing in FCC Units、Catalyst Losses-Troubleshooting and Mitigation Techniques、Latest Developments for Catalyst Fines Removal form FCC Flue Gas and FCC Slurry Oil、Antifoulant Chemical Treatment for FCCU、FCC Monitoring Best Practices 等議題進行專題報告。藉由此次會議蒐集與討論 BASF 等公司於 FCC Technology 方面的發展及應用等相關資料，了解 FCC 觸媒研發、實驗室評估、現場操作、設備設計及故障排除等最新技術，藉此來思考如何強化煉研所在觸媒評估水準及提供操作改善能力。

議題研討部分和 BASF 相關部門技術人員進行討論，希望藉此討論可充實煤裂製程觸媒及最新發展之應用相關資料，互相討論中了解最新市場資訊、觸媒性質和評估方法。

關鍵詞：重油裂解、流體化床、FCC 觸媒

目錄

	頁碼
摘要-----	2
一、 目的-----	4
二、 行程-----	4
三、 議程	
3-1 議程大綱-----	5
3-2 議程內容-----	6
四、 結語、心得及建議	
4-1 結語-----	24
4-2 心得-----	25
4-3 建議-----	25

一、目的

德商 BASF 為一家國際特用化學品公司，其主要是研發、生產、製造與供應全球特用化學品市場。經過多年努力，BASF 現今已成為特用化學品的設計和生產大廠，在市場上也擁有著多國專利技術。參加本會議之目的主要是透過各種不同的議程內容了解 FCC 技術發展趨勢、未來操作需求和最新觸媒分析技術等，藉此機會以擴展相關專業知識，同時藉由與相關技術人員的討論從中學習和吸取各種研發經驗，參與研討會可增進專業素養，強化對現場服務能力。

二、行程

於 102 年 11 月 13 日從嘉義出發，搭高鐵到桃園國際機場，到日本關西機場後搭 JR 到京都車站便走路到 Shin-Miyako Hotel。會議於 102 年 11 月 14-15 日在京都 Shin-Miyako Hotel 地下一樓舉辦。102 年 11 月 16 日從關西機場返回台灣，共計四天其行程如以下：

日期	地點	內容
102/11/13	嘉義-桃園-關西機場	啟程(桃園→大阪)
102/11/14	京都	2013 FCC Technology Forum
102/11/15	京都	2013 FCC Technology Forum
102/11/16	關西機場-桃園-嘉義	返程(大阪→桃園)

除了去程和回程，會議時間只有二天，102 年 11 月 14-15 日主要行程及議程如下表：

Thursday, 14 November	Registration 8:00am -9:00am Morning presentation session 9:00am -12:00pm Networking Lunch 12:00pm -1:00pm Afternoon presentation session 1:00pm - 5:00pm Event dinner 7:00pm
Friday, 15 November	Morning presentation session 9:00am - 12:00pm

	Networking Lunch 12:00pm - 1:30pm
--	-----------------------------------

三、議程

3-1 議程大綱

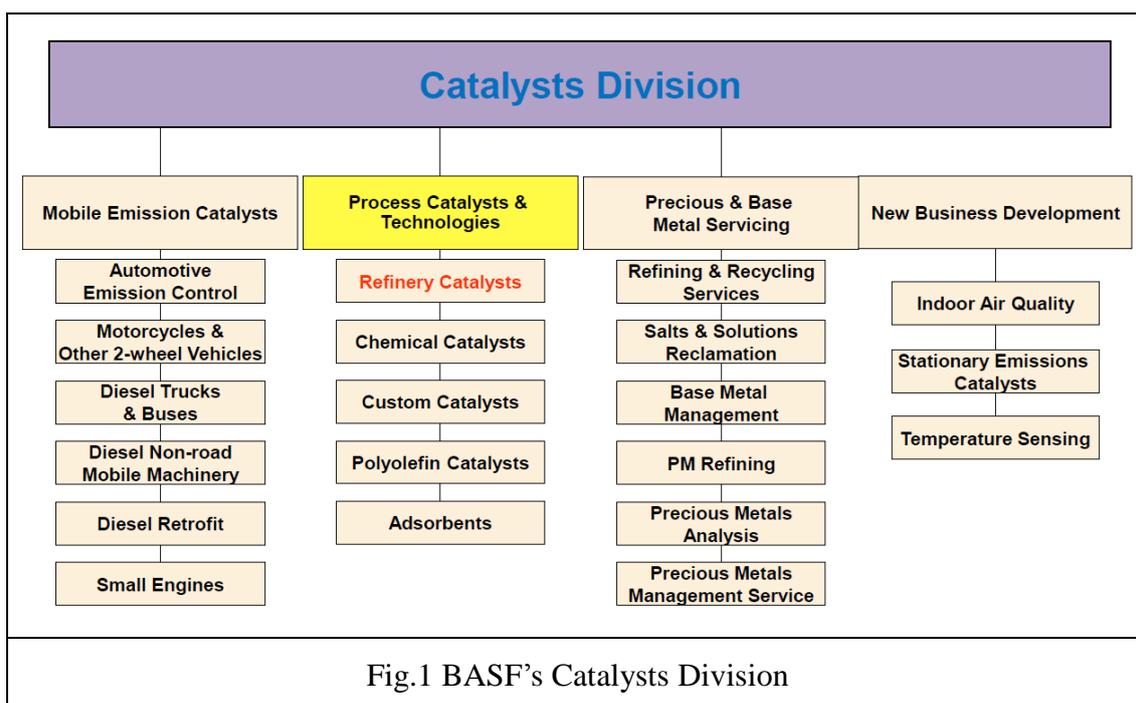
FCC 議題眾多，二天滿滿的議程，102 年 11 月 14-15 日演講者、代表公司及議題如下表：

代表公司	演講者	議題
BASF	C.H.Ong	BASF Overview
BASF	Fabian Florez	Refining/FCC Market update
BASF	Joe McLean	BASF New Technology Innovations
BASF	C.J. Farley	FCC Reliability
Axens	Marie-Amelie Baudry	Evolution of Resid to Propylene Technologies
BASF	Shaun Pan	FCC Catalyst Selection and Laboratory Evaluation
UOP	Matthew Wojtowicz	Catalyst Losses-Troubleshooting and Mitigation Techniques
RSRI	T.M. Knowlton	Attrition and Gas Bypassing in FCC Units
RSRI	T.M. Knowlton	Cyclone Erosion and Dipleg Tricle Valve/Flapper Valve Operation in FCC Unites
BASF	Stuart Foskett	FCC Catalyst Activity Modeling and Metals Management
PALL	Lindsay McRae	Latest Developments for Catalyst Fines Removal form FCC Flue Gas and FCC Slurry Oil

日本伯東 株式會社		Antifoulant Chemical Treatment for FCCU
BASF	Alexis Shackelford	FCC Monitoring Best Practices

3-2 議程內容

C.H.Ong 先生是 BASF 亞太區高階主管，第一場由 C.H.Ong 先生介紹公司概况。德商 BASF 公司是國際特用化學品製造大廠，公司有著 1170 篇相關專利。在 2012 年止有 113,262 名員工，營業額達 787 億歐元，是世界一流大廠。在觸媒產品有分成運輸工具用觸媒、程序技術用觸媒(內含煉油觸媒)、貴金屬觸媒和新型發展觸媒，BASF 觸媒部門研發分類如 Fig.1 所示。



2013 年全球 FCC 觸媒需求量為 665000 美噸(約 603155 公噸)。其中以 Grace 公司為最大供應商，佔市場比例 31%，而 BASF 公司為第二大廠，佔市場比例 22%，如 Fig. 2 所示。預估在 2015 年全球 FCC 會有每天 18.4 百萬桶的煉量，比起 2012 年增加 7.1% 的煉量，因此 FCC 觸媒需求量將每年漸漸增加。

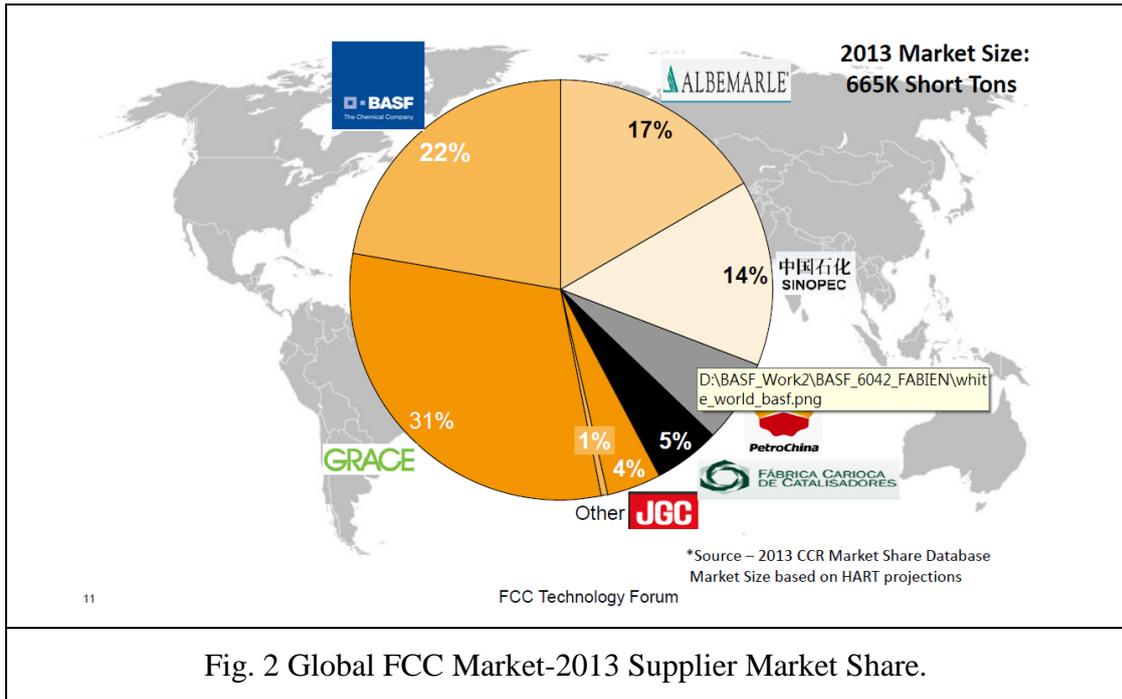


Fig. 2 Global FCC Market-2013 Supplier Market Share.

未來全球對柴油的需求逐漸增加，如 Fig. 3 所示。預計 2012 到 2035 年全球柴油需求量增加 13.72%，而汽油增加 4.1%，由此可見對 FCC 或 RFCC 的煉量需求將是與日俱增。因此 FCC 觸媒的價格波動性就不能太大，由於 FCC 觸媒內含稀土元素，全球對稀土的需求殷切，而稀土主要產地在中國，為避免 FCC 觸媒價格難以掌握， BASF 未來要發展非稀土型 FCC 觸媒。

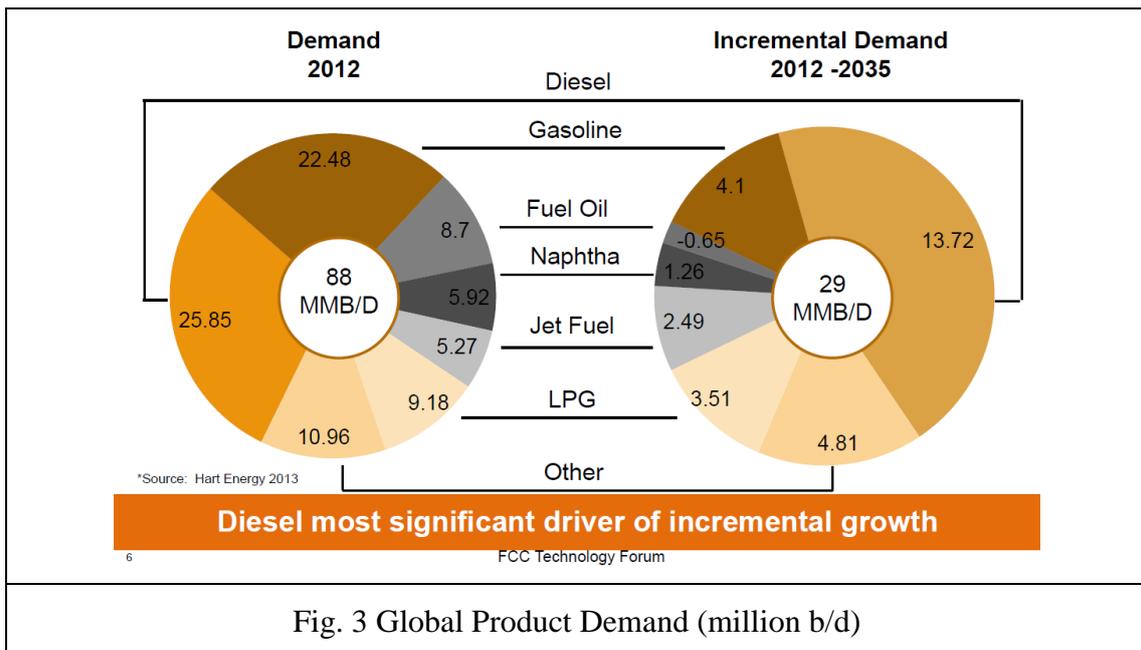
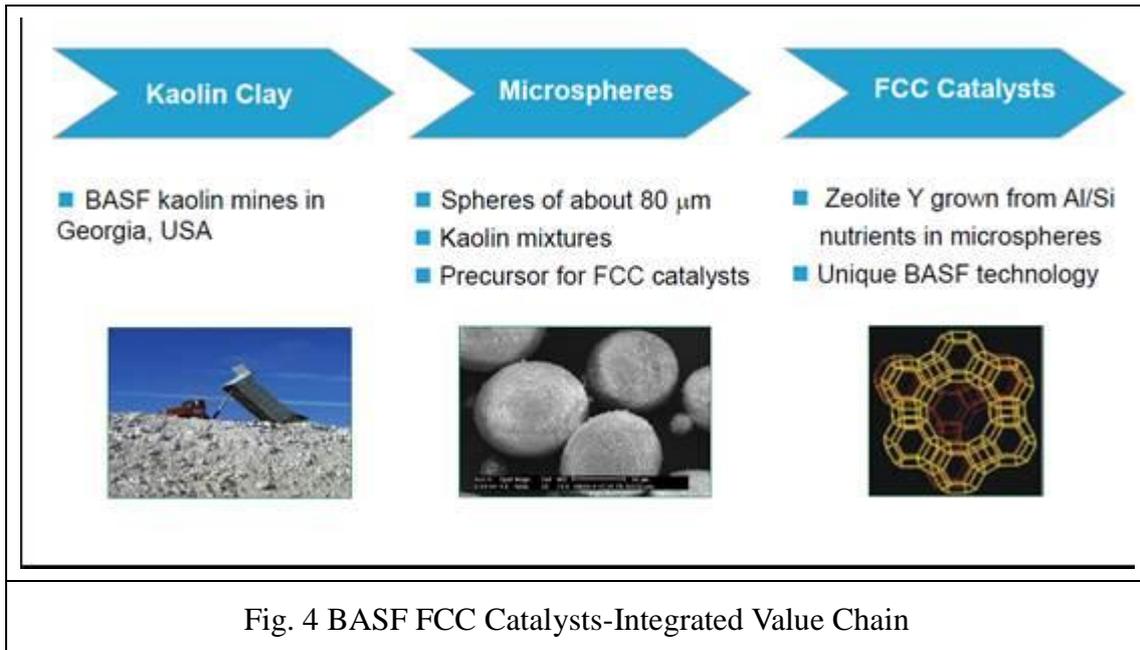


Fig. 3 Global Product Demand (million b/d)

FCC 觸媒是由主觸媒(matrix)和沸石所組成，Fig. 4 是 BASF 公司製造 FCC 觸媒的流程：

- (1)在美國喬治亞州採集高嶺土，以作為主觸媒。
- (2)選擇其中 80 μm 作為 FCC 觸媒先趨物。
- (3)最後將 Y 型沸石長晶於先趨物上，作為 FCC 觸媒。



為了因應未來全球 FCC 發展，在 FCC 觸媒設計上，BASF 公司將進行以下策略：

- (1)高轉化率；
- (2)稀土元素替代品；
- (3)高汽油和柴油產率；
- (4)高丙烯產率；
- (5)抗磨損能力提升。

Fig. 5 是 BASF 公司所發展 FCC 觸媒型式：

(1) 第一種類型是 Distributed Matrix Structure (DMS)，主要特色是高沸石活性、高水熱穩定性、高轉化率、高丙烯產率和已實蹟應用於 150 套 FCC 設備。

(2) 第二種類型是 Proximal Stable Matrix&Zeolite (Prox-SMZ), 主要特色是低氫轉移率、高 LCO 產率、高穩定性和低碳選擇率。

(3) 第三種類型是 Multi Stage Reaction Catalysts (MSRC), 主要特色是觸媒包含不同層級結構, 而不同結構可提供不同的反應。

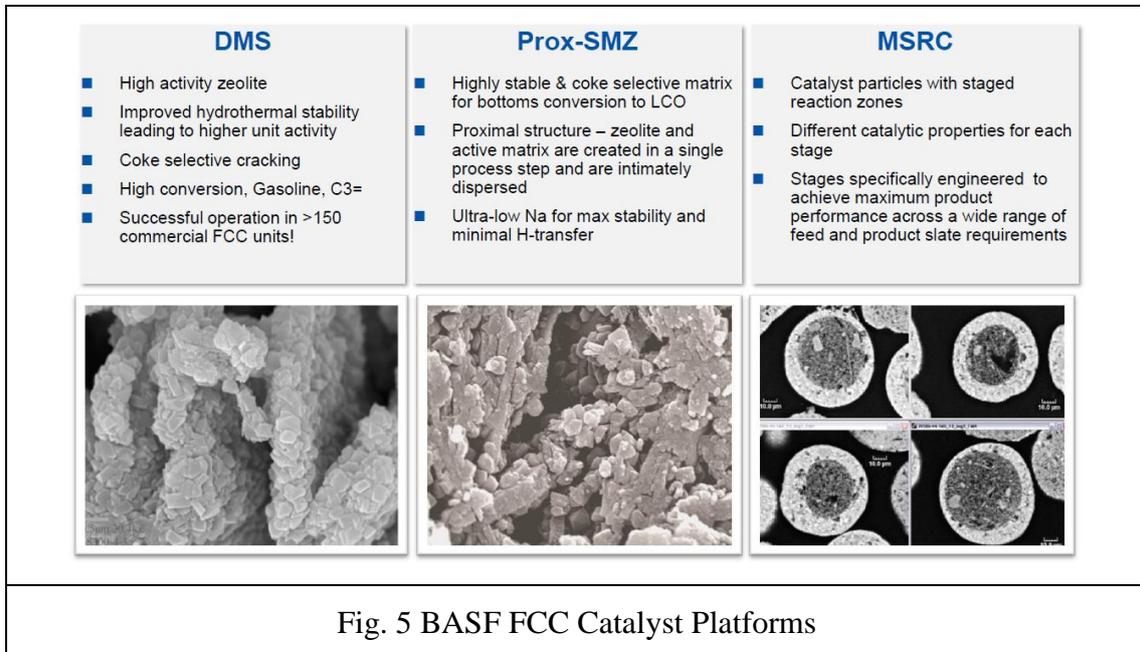
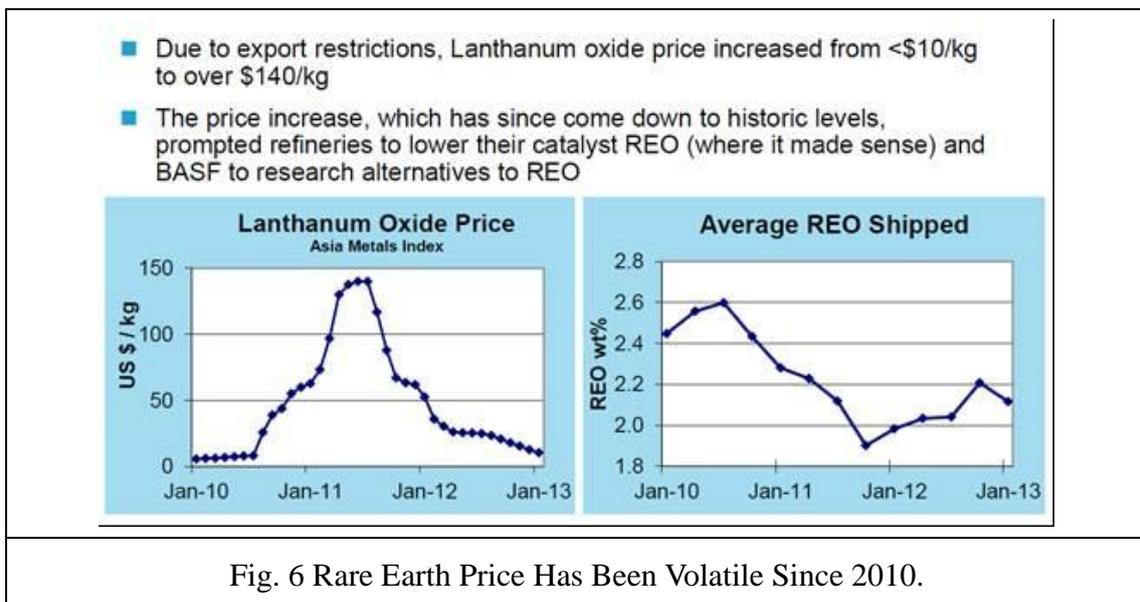


Fig. 6 顯示 2010 到 2013 年全球氧化釧價格, 在 2010 年時氧化釧價格只有每公斤 10 美金, 在 2011 年漲到每公斤 140 美金, 這可見稀土價格不穩定性。為了避免稀土價格不穩定而影響 FCC 觸媒價格, BASF 研究稀土元素的替代品。



為了替代稀土元素，BASF 公司利用各種元素來測試，發現利用 P2O5 可以促進 FCC 觸媒活性、增加氫轉移能力，可用來取代 FCC 觸媒中 REO，如 Fig. 7 所示。在實驗過程中發現 P2O5 會和沸石中的 Al 形成 Al-O-P 化學鍵結，可促進水熱穩定性，其作用和稀土元素相似，因此選用 P2O5 作為稀土元素替代品。

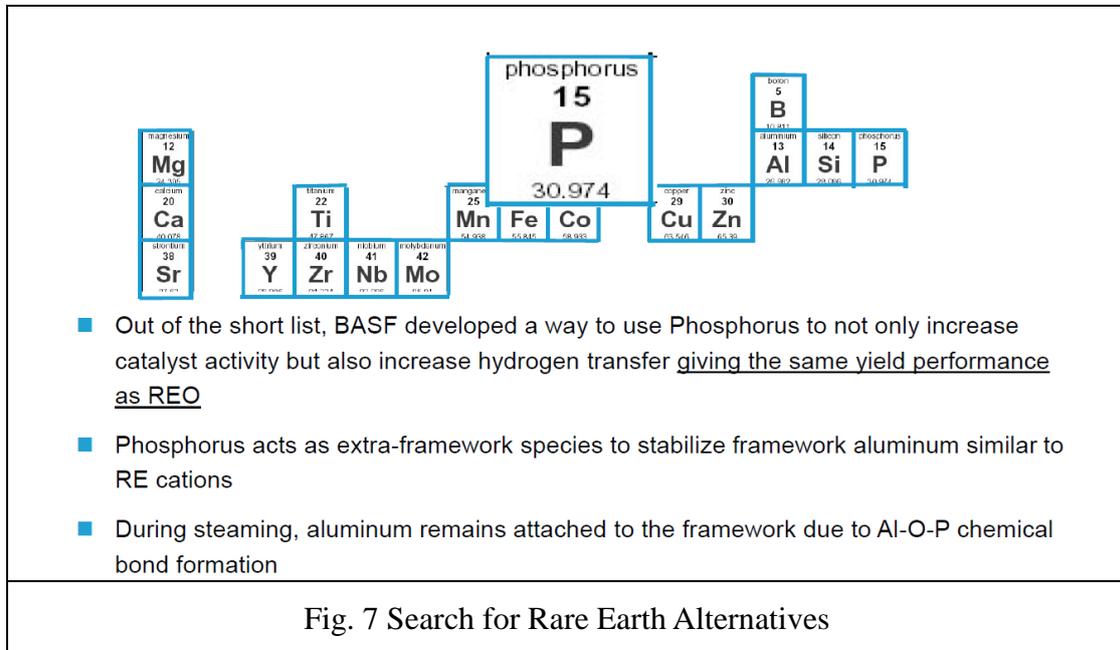


Fig. 8 整理在煉油廠中主要讓 FCC 工場停爐的原因，第一名是 rotation 設備失效，佔故障率 32%，而主要 rotation 的設備有近 50% 的 air blower 或相關設備，33% 的 expander，17% 的濕式壓縮機。由此可見，要使 FCC 工場 air blower 和 expander 要時常維護。

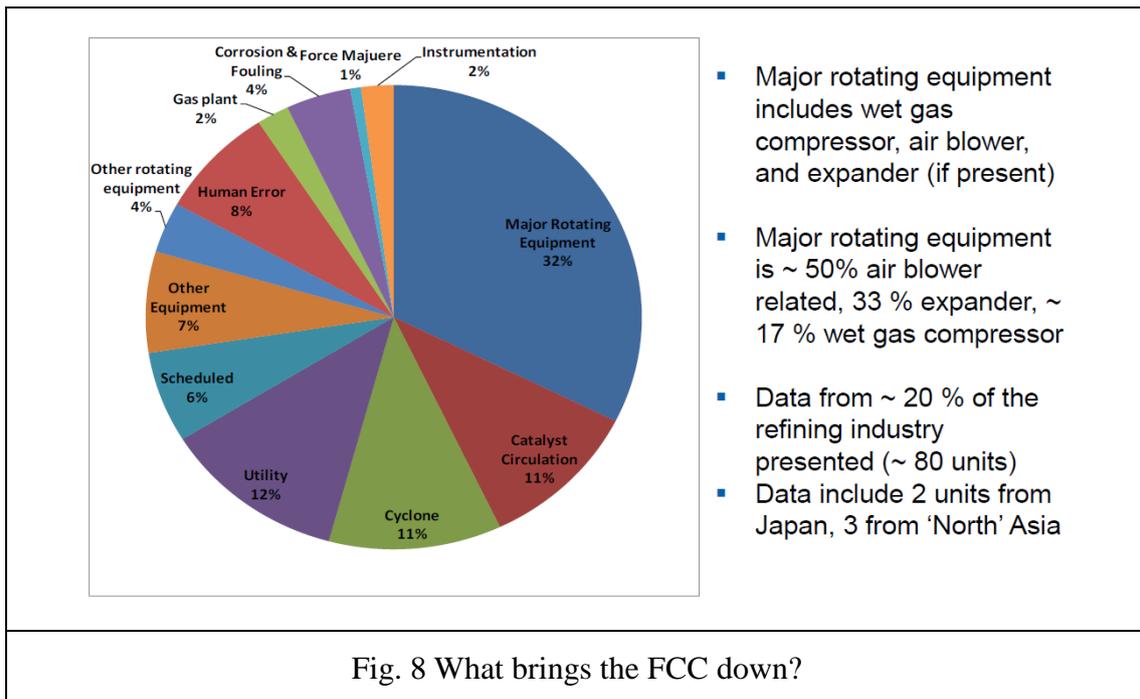


Fig. 8 What brings the FCC down?

R2P 指著就是 Resid to propylene，由於近年來國際丙烯價格高漲，因而帶動 FCC 工場高丙烯產率的操作。Axens 公司的 Marie-Amelie Baudry 女士就報告如何讓 FCC 工場產製高丙烯產率。Fig. 9 就是產製高丙烯的操作條件，如提高 ROT 溫度到 540~560°C、C/O 比例提高到 8，其基本上就是把反應激烈度提高，把大分子中能斷鍵的斷鍵而生成小分子。

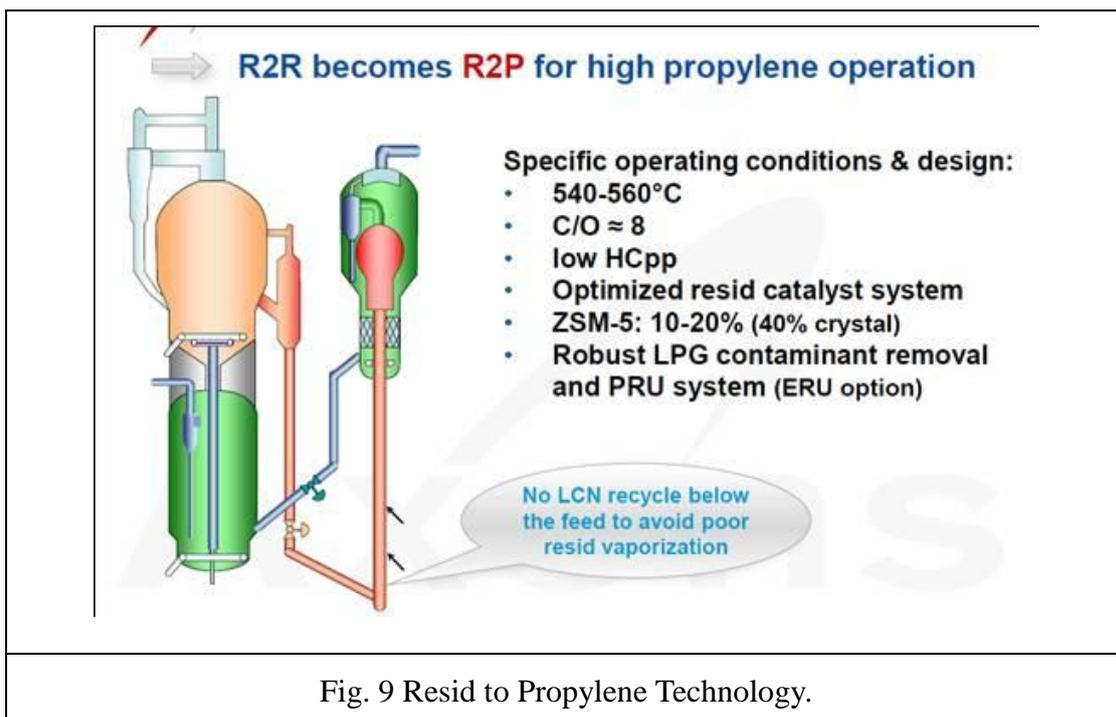


Fig. 9 Resid to Propylene Technology.

在會議中，Marie-Amelie Baudry 女士也介紹本公司大林廠 RFCC 工場就是世界第一套 R2P 設備，如 Fig. 10。此工場採 S&W 設計製程，在 2012 年 11 月啓用，適用於 API 18 的重油，可產製 10.69 wt% 的丙烯。



Chinese Petroleum Corp. – Taiwan

- Resid to Propylene (R2P)
- Start-up: November 2012
- Feedrate: 80,000 BPSD
- 18 API resid feed
- 6.4 CCR
- 11 wt% propylene
- 2 catalyst coolers

Fig. 10 World's First R2P

本公司為國營機構，觸媒採購必需為公開型式，如何挑到一個好觸媒來促進工場效益是非常重要的，因此如何進行觸媒評估對是重要課題。BASF 公司的 Shaun Pan 博士就觸媒評估相關研究進行報告。FCC 觸媒在作活性測試前會先進行老化，就是將新鮮觸媒前處理成像工場平衡觸媒一般，Fig. 11 所示就是三種常用的老化技術所佔比率。在實驗室評估中大多數使用水蒸汽老化法，比例為 40%；金屬含浸和裂解各佔 30%。

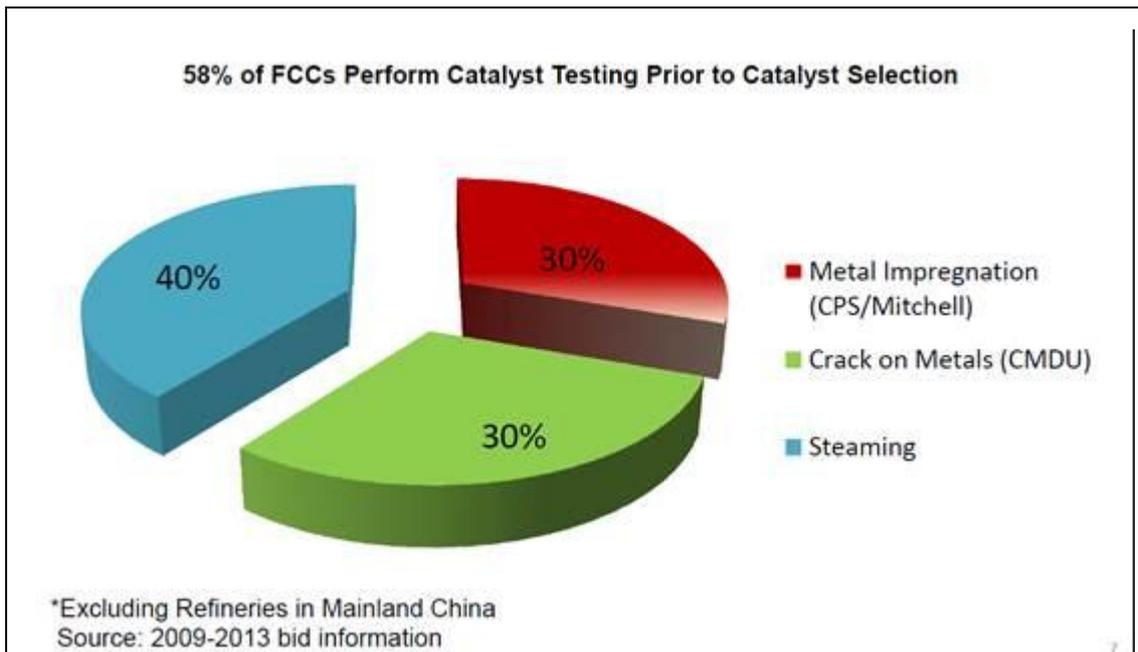


Fig. 11 FCC Catalyst Selection: Deactivation Method

Shaun Pan 博士利用 EPMA 來了解工場平衡觸媒金屬沈積位置，如 Fig. 12 左圖所示，發現金屬沈積大多在觸媒表面。利用裂解法(CMDU, cyclic metals deactivation unit)所老化的觸媒特性也和真實平衡觸媒特性相似，金屬沈積在觸媒表面，如 Fig. 12 右圖。因此，Shaun Pan 博士也主張利用此法進行觸媒老化。

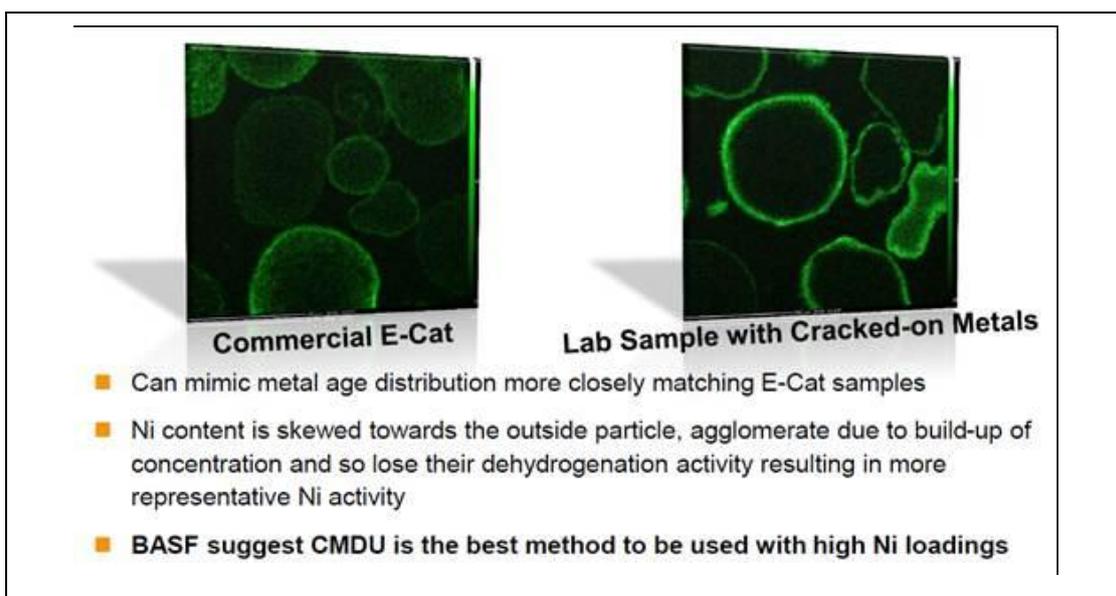


Fig. 12 Electron Probe Microanalysis (EPMA) of Cracked on Ni vs Commercial

E-Cat Ni

ACE(Advanced Catalyst Evaluation)是世界各廠均使用的活性測試設備，在2001年起逐漸取代MAT來作為活性測試，是美國KAYSER TECHNOLOGY, INC設計製造，此廠牌為各國均一致承認煤裂觸媒活性評估標準設備，屬美國專利NO. 6.069.012號。ACE使用流體化固定床反應器(Fixed Fluid Bed, FFB)，Fig. 13所示是ACE反應器結構。

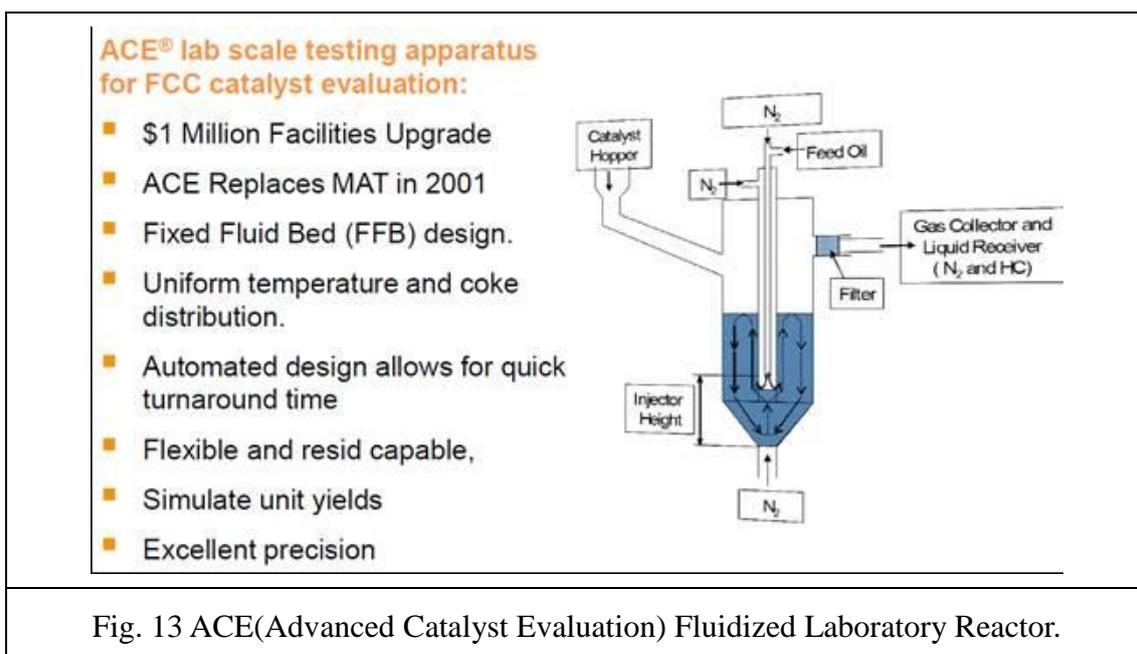


Fig. 14 是 ACE 設備正面圖，在設定上反應溫度要比工場 ROT 高上 10~15 °C，又因反應激烈度會比實際工場來的高，因而要作適度修正。

在觸媒評估的策略中，Shaun Pan 博士提出幾點作為參考：

- (1)利用 H₂ 和 Coke 產率作為平衡觸媒 match 條件，而非金屬含量。
- (2)CMDU 是最好老化的方法。
- (3)在磨耗損失測試中，air jet 是最好的測試方法。

- Set ACE temperature 10-15 °C higher than commercial riser outlet
- Select an injector height, which gives commercial conversion at +/-10% of C/O
- Run a series of cracks varying C/O, example 3, 5, 6, 7, 9
- Regress ACE yield data to commercial conversion



Fig. 14 ACE-Commercial Alignment.

在工場操作常會遇到許多狀況，UOP 公司的 Matthew Wojtowicz 先生就報告在現場常見的議題 Catalyst Losses-Troubleshooting and Mitigation Techniques。

一般來講，在反應器中每煉一桶油觸媒會跑損 0.02~0.04 lb，在再生器中每煉一桶油觸媒會跑損 0.04~0.06 lb。如果機械設備有破洞，觸媒會因而跑損造成產品不良及嚴重的污染。Fig. 15 和 16 就是常見在再生器中因磨損而形成的破洞。

Matthew Wojtowicz 先生最後總結觸媒跑損的主因：

- (1) Attrition，此點與觸媒性質有關。
- (2) Cyclone Damage，此點與設備機械性有關。
- (3) Dipleg Plugging，此點與設備機械性有關。
- (4) High Cyclone Loading，此點與操作有關。

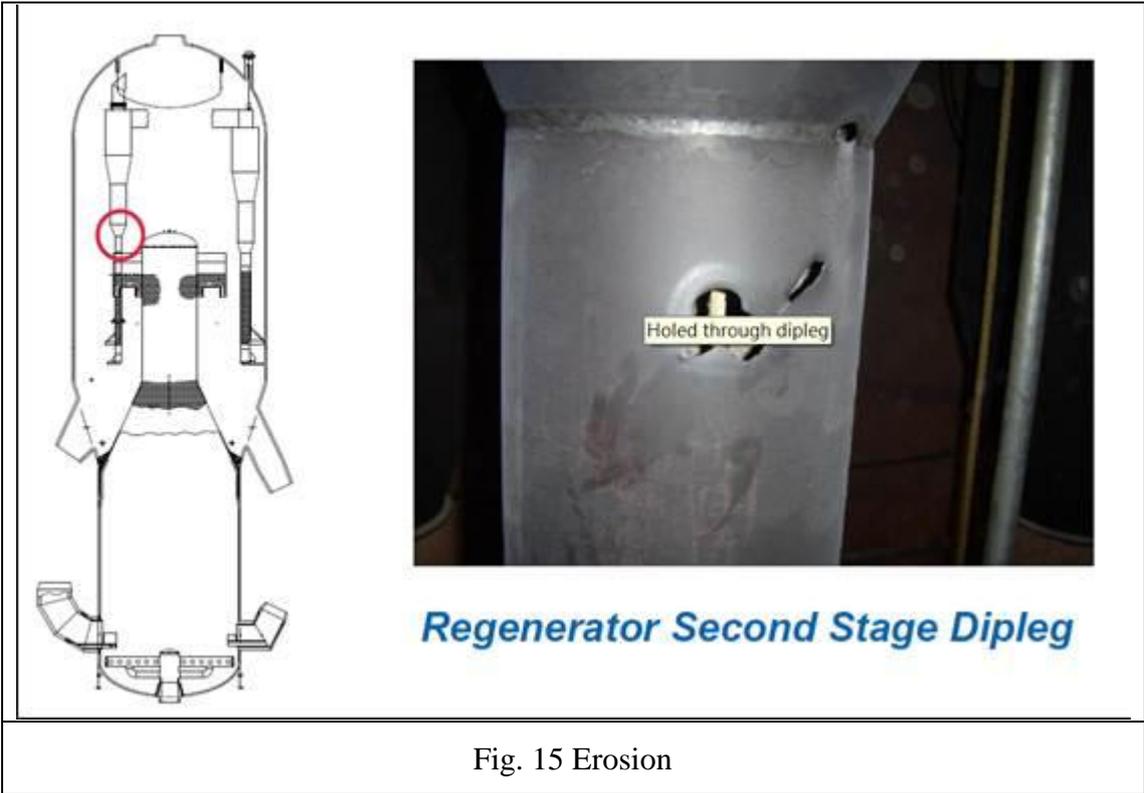


Fig. 15 Erosion

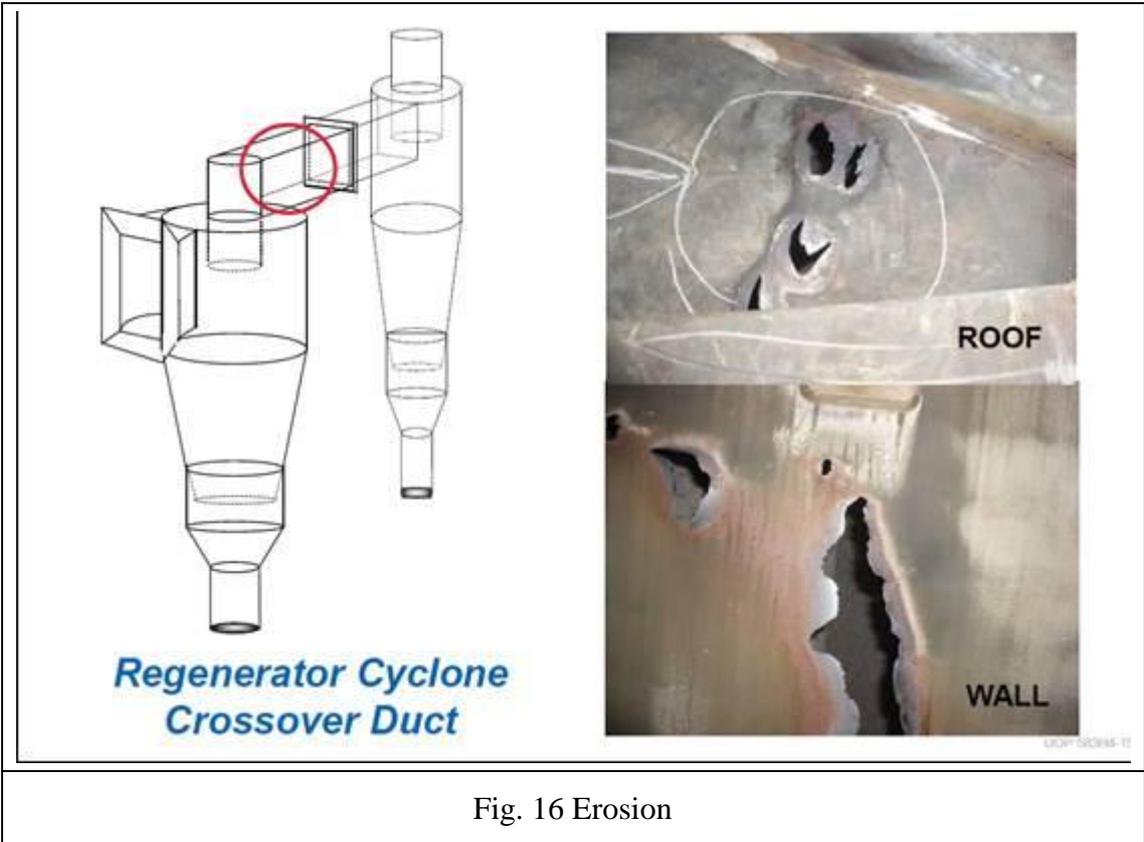
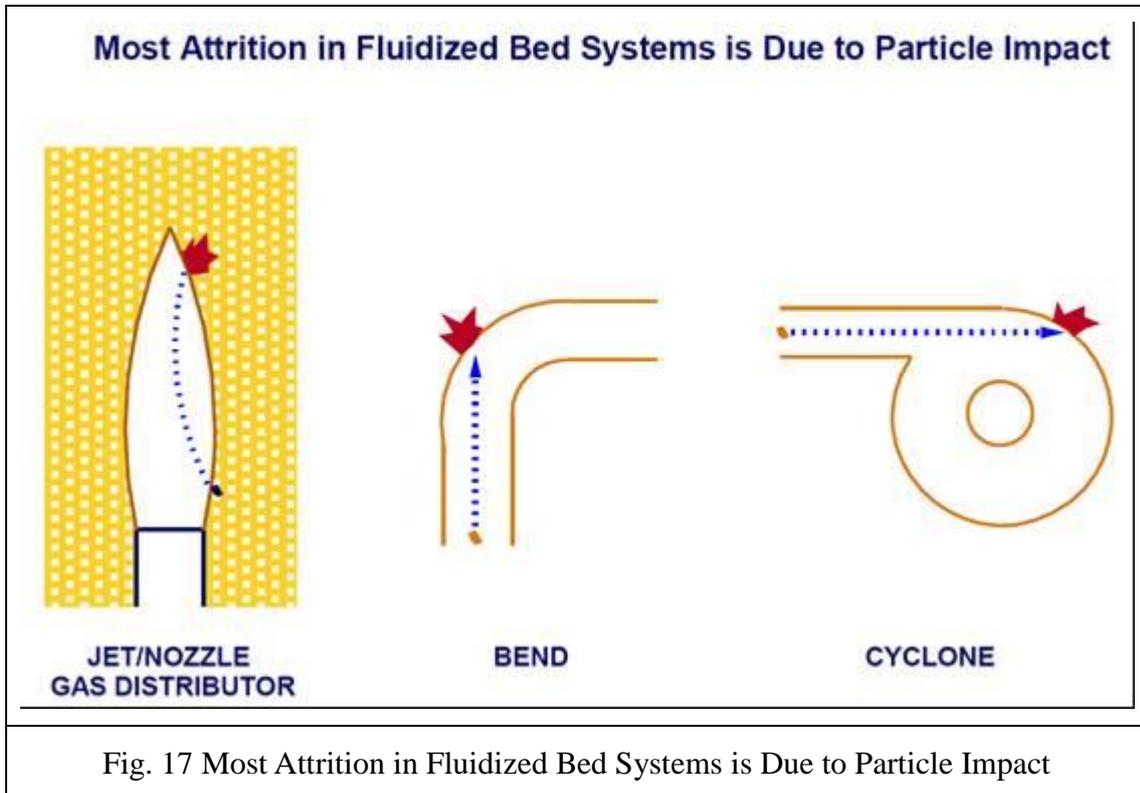


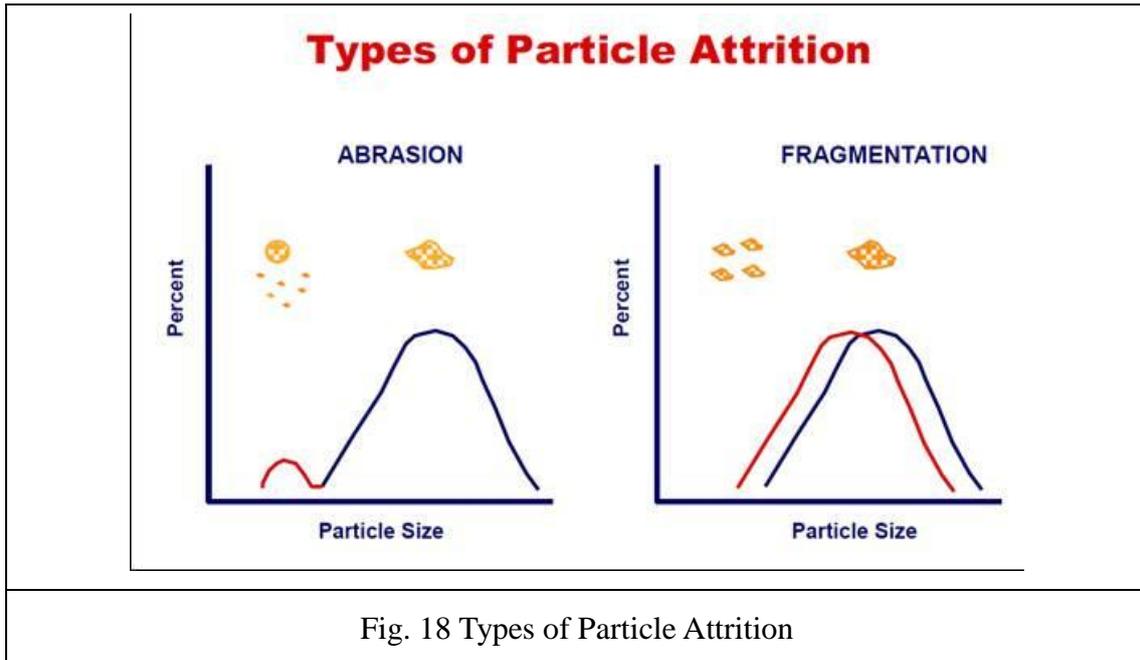
Fig. 16 Erosion

設備磨耗常會造成機械損害和觸媒跑損而致無預期的停工，PSRI (Particulate

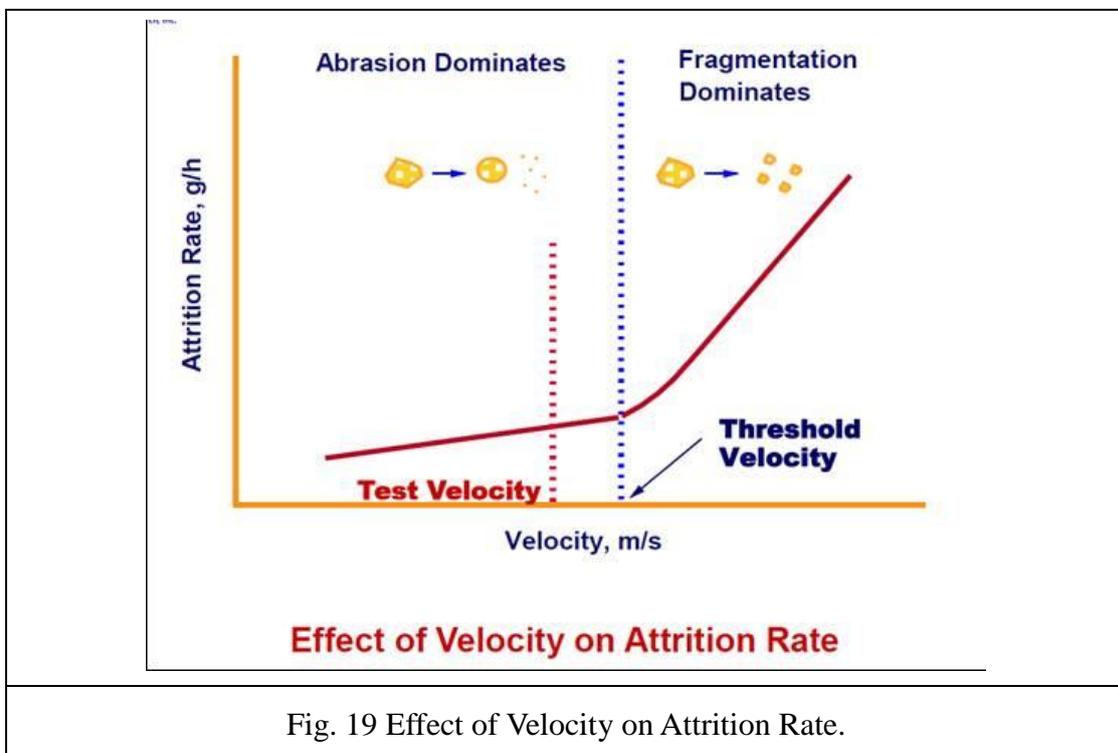
Solid Research Inc)公司的 T.M. Knowlton 先生就針對 Attrition and Gas Bypassing in FCC Units 和 Cyclone Erosion and Dipleg Trickle Valve/Flapper Valve Operation in FCC Unites 等議題進行報告。因觸媒粒子流動而造成設備磨損的位置有 Fig. 17 所示的三種，(1)在 jet 和 nozzle；(2)在 bend 和(3)在 cyclone。



觸媒粒子在磨損有二種機制，如 Fig. 18 所示。一者是粒子破裂成小顆粒，粒徑分析如 Fig. 18 左圖，在粒徑分析中會跑出一個小 peak。另一者就是粒子外表面被磨耗，粒徑分析如 Fig. 18 右圖，在粒徑分析中會往小粒徑方向偏移。



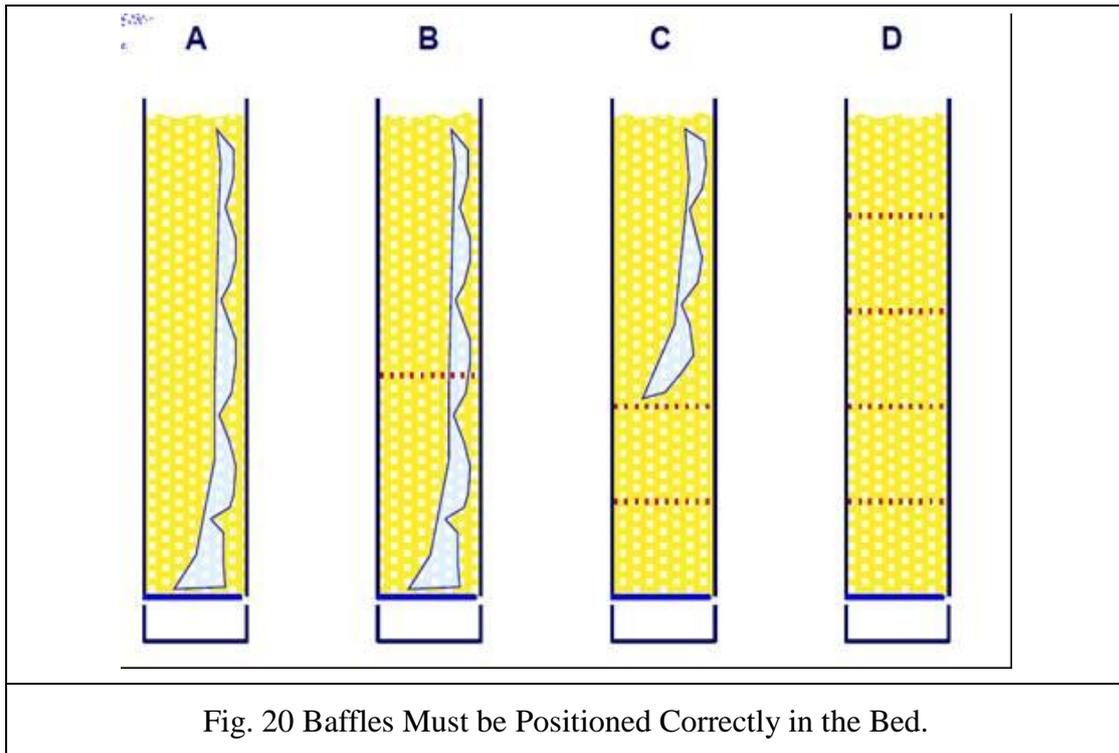
觸媒粒子的磨耗和流動速度有關，Fig. 19 就是在不同流動速度造成觸媒粉體不同磨損機制。在流速較低時觸媒會彼此碰撞而外表面磨擦變小，此為 Abrasion 區域；而在流速較高時觸媒動能較大，彼此碰撞力也大而觸媒破碎，此為 Fragmentation 區域。



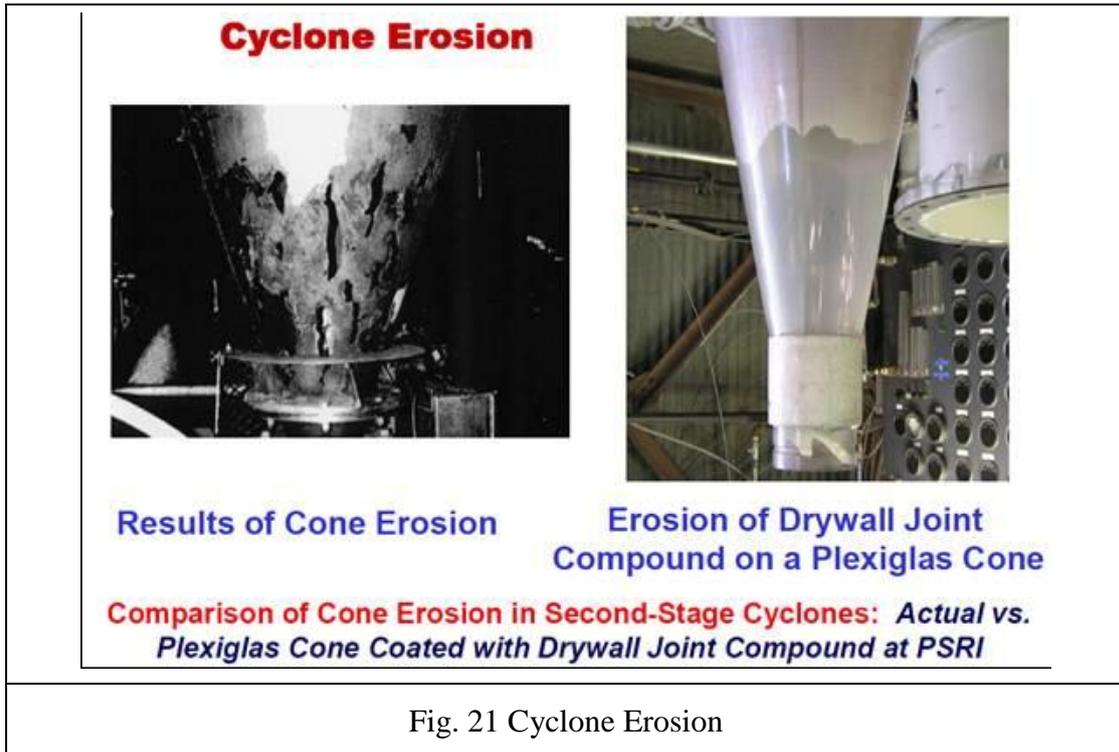
FCC 是流體化床觸媒裂解的簡稱，顧名思義就是觸媒要保持在流動態，如果觸媒粉體沒有保持在流動態，或是流動態不完整都會造成反應性差，甚而停爐。

流體化床如果發生逕流狀況可以利用 Baffles 來消除，RSRI 公司 T.M.

Knowlton 報告利用多層 Baffles 來消除 Gas Bypass，Fig. 20 所示，以讓流體化床保持最佳狀況。



旋風分離器(Cyclone)是用來進行固-氣分離的設備，如果旋風分離器發生破損就會讓觸媒粉體跟著產物跑出去，形成觸媒跑損問題。Fig. 21 就是 Cyclone 發生磨損破洞的圖片。



觸媒活性是指觸媒促進反應能力的指標。在 FCC 系統，我們利用 MAT 和 ACE 來量測進料油反應生成產物的重量百分比來表示，2001 年以後逐漸以 ACE 取代 MAT。在 BASF 給的資料裡，轉化率以 FACT(Fluid Activity Test)來表示。如下表所示：

Date Taken	Id#	Date Received	FACT wt%	FCF wt/wt	FGF v/v	0-10u %	0-20u %	0-30u %	0-40u %	0-45u %	0-50u %	0-60u %	0-80u %	0-100u %
18-Oct 13	580	22-Oct 13	73.8	1.52	1.04	0	0	0	1	4	9	21	48	69
15-Oct 13	579	17-Oct 13	73.8	1.63	1.05	0	0	0	3	8	15	31	59	78
11-Oct 13	578	14-Oct 13	76.1	1.58	0.98	0	0	0	2	5	10	23	51	72
08-Oct 13	577	10-Oct 13	73.6	1.47	1.07	0	0	0	1	4	9	23	52	74
04-Oct 13	576	09-Oct 13	74.0	1.61	1.07	0	0	0	1	4	9	23	52	73
17-Sep 13	575	19-Sep 13	74.2	1.49	1.04	0	0	0	1	4	8	21	49	71

FCC Technology Forum

由於反應是二級反應，活性與轉化率關係如下式：

$$\text{Activity} = \frac{\text{Conversion}}{100 - \text{Conversion}}$$

為了使 FCC 得到最大的經濟效益，我們需將觸媒放在適當的活性，太高或太低的活性影響整體效益。總常，平衡觸媒過高或過低活性都有著以下特徵：

高活性	低活性
觸媒裡有較低的金屬含量	少的新鮮觸媒添加率
高轉化率	低的再生器溫度

低的觸媒循環速率
低的汽油 Olefins

低的 wet gas 和 LPG 產率
較高的 LCO 產率

FCC 工場要操作在適當的轉化率才會有高效益，Fig. 22 是全球 FCC 操作轉化率的統計圖，為了最大經濟效率通常都操作在 74% 左右。一般來講，若是 VGO 進料其轉化率約在 75%；若是 Resid 進料則操作轉化率在 72%。

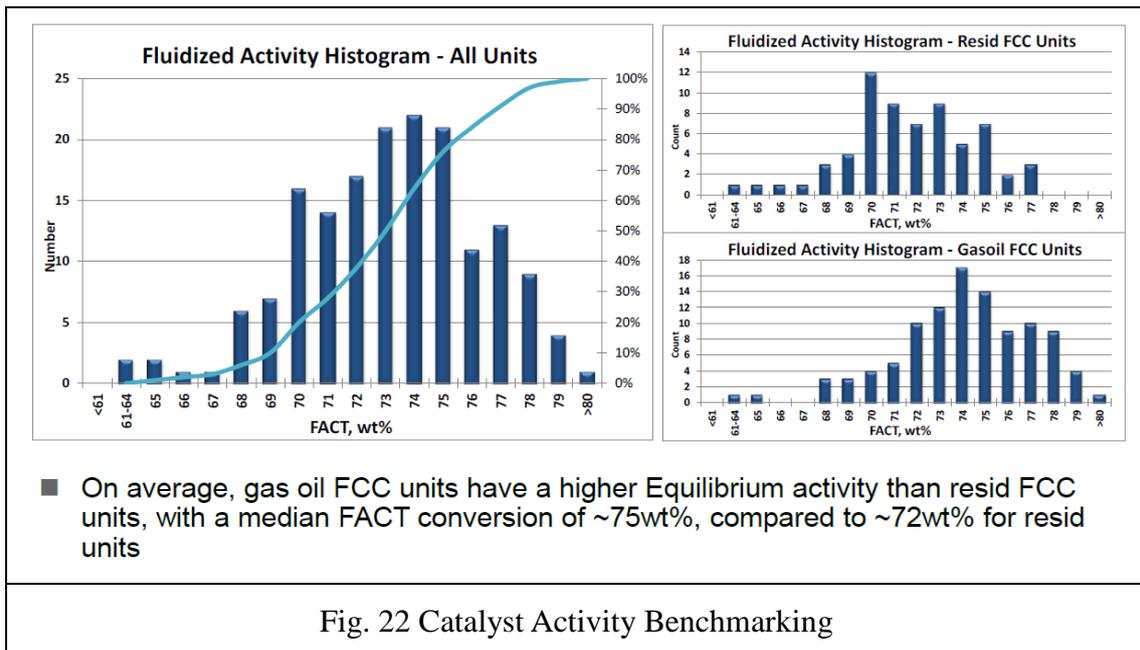


Fig. 22 Catalyst Activity Benchmarking

觸媒在使用一段時間會活性衰退，一般 FCC 觸媒失活的機制有：

1. 水熱致失活：主要是因為溫度過高和有水汽存在。
2. 金屬中毒：主要是觸媒裡鈉和鈦的含量過高。
3. 孔道阻塞：觸媒裡的鐵和鈣含量過高。
4. 磨損：觸媒與觸媒磨損成小顆粒，逸出反應器。

為可預測觸媒失活模式，BASF 的 Stuart Foskett 先生提出觸媒水熱失活的 model 可簡化為下式：

$$-\frac{da}{dt} = \theta a^d$$

其中 a 是平衡觸媒活性

t 是觸媒在反應器中時間, 天

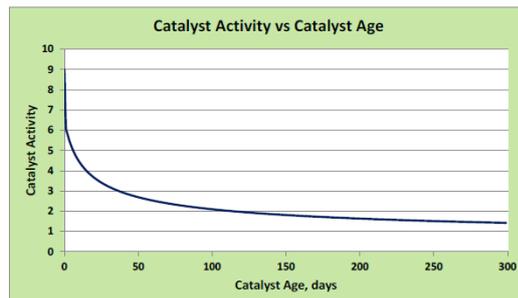
d 是失速級數, 一般用 3

θ 是速率常數, day-1

依上式可得 Fig. 23 的預測結果。依此結果, BASF 發展 FCC 觸媒失活模式, 此模式與實廠的觸媒表現相符。利用此模式可作為 FCC 觸媒金屬管理, 可成功控制平衡觸媒活性, 藉此也可觸媒成本管理依據(管理新鮮觸媒添加量)。

The decay function is shown on the chart. If we know the starting, or fresh, catalyst activity, we can calculate the activity of the catalyst (before considering metals effect) with the equation

$$a_{(t+1)} = a_{(t)} - \theta \cdot (a_t - a_s)^d$$



So what is the fresh activity? Fresh catalyst is too active to test in a MAT or ACE unit. Therefore, when fresh catalyst is reported, it typically refers to the activity of fresh catalyst after steaming, for example 1450°F for 5 hours.

To model deactivation, a conversion of approximately 90wt%, or an activity of around 9, should typically be used.

This is also important in FCC simulation models, such as FCC-Sim.

Fig. 23 Hydrothermal Deactivation Model

FCC 設備反應後的產物會夾著少量觸媒粉體, 這些觸媒粉體必需要利用過濾器來將觸媒粉體去除, PALL 公司是 FCC 工場過濾器主要供應製造商。在會議將近結束前, PALL 公司的 Lindsay McRae 先生報告 Latest Developments for Catalyst Fines Removal form FCC Flue Gas and FCC Slurry Oil。

FCC 工場常用的煙道氣過濾器如 Fig. 24 所示, 為多管狀, 其操作在 250-750 °C 作煙道氣去除觸媒粉體使用。

FCC Flue Gas Filtration Applications:

- 4th Stage Filter (UFF)
- 3rd Stage filter
- FCC Hopper vent filter (spent cat hopper, fresh cat hopper)



Fig. 24 FCC Flue Gas Filtration

工場常使用熱交換器，但熱交換器會有結垢等問題而使熱交換效率降低，日本伯東株式會社(Hakuto)專門研發熱交換抗結垢化學藥劑，在二天會議終結前報告 Antifoulant Chemical Treatment for FCCU。

日本伯東公司為了展現他們藥劑的功能，特別展現使用化學藥劑前後的結果。Fig. 25 左是在沒使用藥劑下操作一年，其結垢情形非常嚴重。Fig. 25 右是使用藥劑下操作二年，其結垢情形很輕微，由此可見抗垢能力卓越。

Without Hakuto program
(One year operation)



With Hakuto treatment
(Two years operation)



Fig. 25 Performance of the program.

為了量化防止結垢能力，日本伯東公司量測出口溫度來量化熱交換能力，如

Fig. 26 所示。綠色線是使用它們的藥劑，發現溫度保持穩定表示熱交換能力保持穩定；紅色線則是沒使用藥劑，其熱交換能力在操作二百多天則是急遽下降，可見結垢情形嚴重。

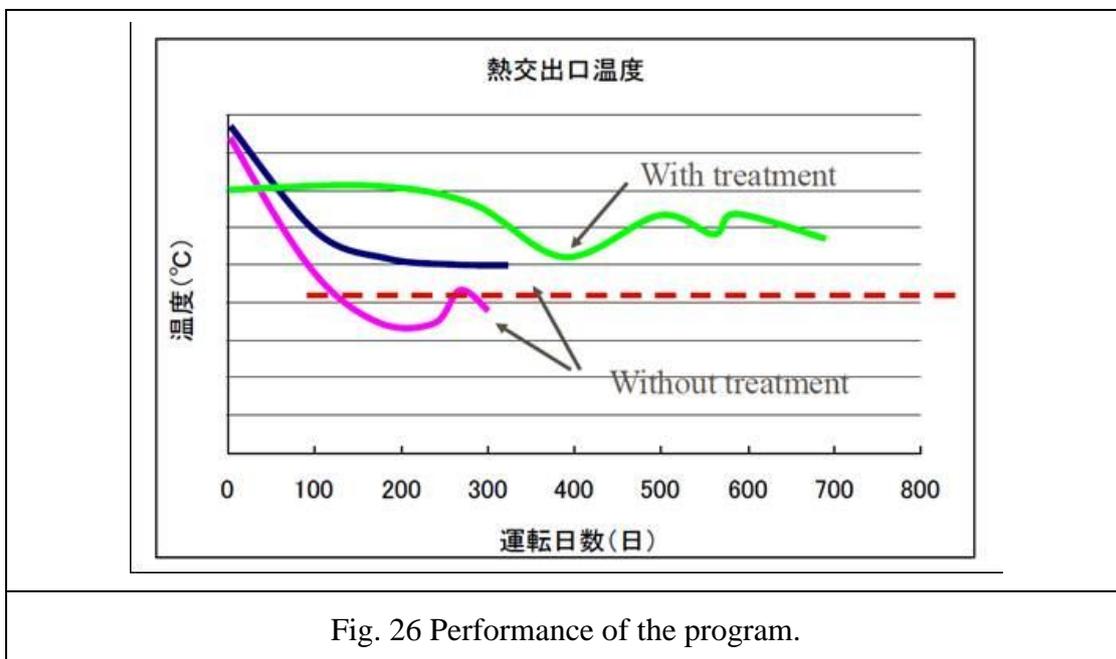


Fig. 26 Performance of the program.

四、結語、心得及建議

4-1 結語

FCC 工場在全球的煉油廠都是積效良好的金雞母，為了使工場能順利操作，世界各國的專家學者無不用盡心力，力求發展。在二天會議中很高興能與世界各國 FCC 專家共赴盛會，二天的時間實覺太短，總覺時間一下就過去。期待自己專業知識提高，能為公司付出一些心力。Fig. 27 就是後學(紅色箭頭)和與會專家學者合影圖片。



Fig. 27 BASF FCC Technology Forum Photo

4-2 心得

感謝公司給後學出國研習機會，從 100 年考入公司以後就加入煤裂和煤組專案，投入重油裂解和汽油重組的研究領域。因本身專長為觸媒，因此對於煤裂和煤組的觸媒特性可由之前所學的基礎可略知皮毛，尚有很大進步空間。由於在公司算資淺，很慶幸本次能有機會赴日本參與德商 BASF 公司所舉辦的 2013 FCC Technology Forum，實是從中獲益良多，特別是從不同的議程內容中學習到不同 FCC 技術和市場分析。透過與專業技術人員的相互討論不僅可以在研發領域獲得適當的建議，同時這些經驗也可以為日後在研發上注入一些不同的思考，未來也將持續透過研討會來自我進修，以提高專業素養。

4-3 建議

在日本參與會議中發現本公司現場人員(桃廠 RFCC 工場、大林廠 ROC 和 RFCC 工場)稀少人員參與，今後可鼓勵工場新進或資深工程師參與，藉以提升自我專業知能。