

摘要

觸媒重組工場主要的功能是将低辛烷值之輕油轉化成高辛烷值汽油的重要程序，亦是其他煉油程序(如加氫脫硫、加氫飽和工場)氫氣的主要來源，環保法規限制汽油中苯及其他芳香烴的含量，如何控制好觸媒重組工場程序變數是為重要的課題。同時為了符合低硫燃油規範；加氫脫硫設備單元增加，造成氫氣消耗量增加，而觸媒重組工場產生大量副產品富氫氣可供應氫氣工場之不足，但其成份中含氯部份，必須有效地去除，才不致造成下游設備、管線之腐蝕、結垢、阻塞；或使其他型式的觸媒(如加氫脫硫、加氫飽和等觸媒)發生永久性中毒。

壹、 目的

本次出國洽公目的在於媒組製程及操作變數相關技術研討更新改善。

緊接著汽油嚴格地硫份限制之後，提升辛烷值的替代品亦遭到嚴峻的限制，汽油中提升辛烷值之添加劑四乙基鉛的禁用以及未來可能面臨甲基第三丁基醚(MTBE)的停止使用，加上汽油主要貢獻辛烷值成份芳香烴的含量管制，對現今的煉油廠來講著實是項嚴厲的挑戰。面對上述的原因，煉油廠必須採取有效的發展策略，包含增加烷化汽油、異構化汽油產量、流體化觸媒裂解反應器添加高反應選擇性的沸石(ZEOLITE)以及增加觸媒重組工場的反應激烈度等方法，以因應辛烷值短少的問題。

觸媒重組工場在一般的操作條件下，生產高辛烷值的重組汽油，將使觸媒之活性位置因焦炭(COKE)沉積而活性衰退，為維持重組汽油目標辛烷值，媒組反應器進口溫度必須逐步提高以補償辛烷值之不足，直到觸媒重組工場操作未能達到經濟效益，即進行觸媒燒碳再生。

媒組工場進料品質影響重組汽油辛烷值的高低、觸媒結炭的速率、富氫氣的產率及觸媒再生的頻率甚巨，維持其穩定性十分重要。觸媒再生的良窳攸關活性回復程度，良好的觸媒再生操作，可延長觸媒使用壽命，降低生產成本。

媒組工場產生大量排放氣(含氯的富氫氣), 易形成有機氯導致下游設備腐蝕及其他型式觸媒的中毒或形成綠油衍生膠質物造成管線阻塞、設備結垢, 所以必須有效的去除, 方能保護下游的設備、管線及觸媒。

貳、 計劃洽公工作及探討主題內容

洽談主題依其相關性計劃如下：

一、 IFP 製程公司

- 進料品質對觸媒重組程序的影響。
- 觸媒再生燒碳段氧含量及溫度的控制。
- 觸媒再生氯化段氧含量、溫度及氯化物注入量控制。

二、 SULZER 轉機設備工公司

- 往復式壓縮機之流體條件的一般考量。

三、 AKZO 觸媒製造公司

- 觸媒重組工場排放氣(含氯之富氫氣)以 Al_2O_3 為主體作吸附劑所衍生的問題。
- 觸媒重組工場排放氣(含氯之富氫氣)以 ZnO 為主體作吸附劑的優點。

參、 技術研討及公司參訪過程及心得

一、 IFP 製程公司部份

1) 進料品質對觸媒重組程序的影響：

(1) PONA 分析 不同種類的輕油進料之重組油產

率，主要是依其環烷烴及芳香烴而定，用 GC 分析以(N+2A)vol% 表示；而辛烷值主要視重組油中芳香烴的總濃度而定，雖然提高進料輕油 IBP 可以明顯地降低重組油內苯的濃度，但需要一相當量的重質芳香烴以維持辛烷值，即使將所有的 C₆ 環狀物從進料輕油中移除，依重組反應器操作激烈度而定，重質芳香烴發生脫烷化反應，亦會產生 1.0~1.5Wt% 進料比率的苯，就必須以苯飽和工場予以降低。

較高比率的環烷烴進料會產生較多的芳香烴及氫氣，以較純及穩定的輕油作進料可獲得較佳的產品及較長的觸媒再生循環週期。

(2) ASTM 蒸餾分析 IBP76 -EP177 輕油進料，會

使重組觸媒發生最大的活性衰退；當 IBP 提高，進料將變成更富輕油成份，反應器會以一較低的活性衰退於一較低之反應溫度下產生相同辛烷值的

重組油。當 EP 降低，輕油進料中導致較嚴重結炭先驅物之重質成份被移除掉，觸媒活性衰退亦會減低。氫氣的產率完全視輕油進料之氫含量而定，隨著較輕的輕油增加而增加，並隨著 EP 降低具較多直鏈烷烴而增加，較重的輕油具較少氫含量所以氫氣產率較低。

(3) 硫份 雙金屬觸媒對進料的硫份及水份含量十分敏感，輕油進料適當的加氫脫硫處理加上良好的水氯控制對雙金屬觸媒非常重要，如此可確保最適化的觸媒功能和活性及限制焦炭(COKE)的形成，每班應對循環氣硫化氫含量作抽測監視，如測出結果為高硫含量，觸媒就必須以熱氫氣汽提及吹驅數次直到 H_2S 5ppm。

(4) 金屬不純物 進料中之金屬不純物，通常在加氫脫硫前處理脫除掉並保留於加氫脫硫觸媒上，否則，一些金屬(如砷、鉛、銅等)，將造成重組觸媒永久性中毒。

(5) 水氯平衡 循環氫氣中水份目標含量為 10~20ppm(或以進料輕油計算約 3~6ppm 水含量)，假如循環氫氣中含較高的水含量，就必須注

入較多的氯化劑，如此產生較多的 HCL 影響除氯設備內分子篩的壽命並導致下游設備腐蝕 管線阻塞，觸媒最佳的氯含量應維持在 $1 \pm 0.2\text{wt}\%$ 。

2) 觸媒再生燒碳段氧含量及溫度的控制：

因為重組觸媒隨著操作時間累積，含碳的物質沉積於觸媒上，使其活性消退。基本上，當焦炭形成量達到觸媒重組單元無法維持適當的操作時，重組觸媒就必須在含少量氧氣的惰性環境下(不含碳氫化合物及氫氣狀況)，進行燒碳再生。

雙金屬觸媒在一稀釋空氣情形下進行燒碳再生，燒碳以下列兩個步驟逐步的進行：

(1) 於溫度 380~440 及 0.5vol% 氧氣環境下進行第一段燒碳。

(2) 於溫度 480~510 及 0.5~2vol% 氧氣環境下進行第二段燒碳。

燃燒循環氣體之氧氣濃度及溫度必須控制在避免觸媒溫度如脫韁野馬似的竄升至失控情形，因燃燒為放熱反應，溫升不可超過 60 。

3) 觸媒氯氧化段氧含量、溫度及氯化物注入量控制：

觸媒再生燒碳所產生的水會將觸媒上的氯汽提流

失掉，所以氯化物(二氯乙烷)注入不僅用來維持觸媒的氯含量，亦用來保持良好的白金分散性。

氯氧化步驟是白金重新分配的步驟，如同其他化學反應；其白金重新分配速率與氧氣濃度成正比，注入空氣流量增加，氧氣濃度就會增加(一般控制在 4~6vol%)，所以白金重新分配的時間就會縮短，溫度控制在 500~540 左右，氯化劑的補充量完全視再生後白觸媒的分析而定，可以下列式子估算：

所需氯化物的補充速率/觸媒再生的流動速率 = (T-A)/F

T: 白觸媒上氯含量的目標值，一般為 1.2wt%。

A: 分析白觸媒上實際的氯含量%。

F: 氯固定分率，一般為 70%。

良好的氧氣分壓 溫度及氯化劑注入量控制即可穩當地完成氯氧化步驟。

二、SULZER 轉動設備公司部份

1) 往復式壓縮機之流體條件的一般考量

(1) 流體的性質 氣流中任何可能滲入之固體或液體數量及組成必須加以確認，例如加氫脫硫循環壓縮機其主要製程氣為氫氣，含低碳數烷、硫化氫、氯離子、銨鹽及平衡水份，此種組成易造成腐蝕及進

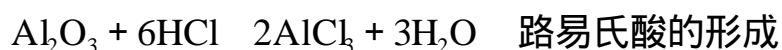
口濾網阻塞，操作上應保持分離塔溫壓穩定，使用高純度且不含氯離子之氫氣，水洗注入量控制穩當以去除銨鹽。少量的固形物(觸媒粉、鐵銹)是機件磨損的主因，所以壓縮機進口 Knock Out Drum 設計容量，去霧網需鄭正常。

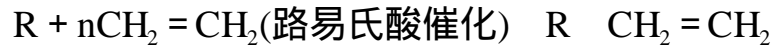
(2) 流體的腐蝕性 必須考量壓縮機機件的耐蝕性，例如再生塔氮氣循環壓縮機，其製程氣中含腐蝕性氯離子加上燒碳所產生的二氧化碳及水份，因此壓縮機上游水洗塔之鹼液注入量、水洗量及 pH 值應嚴格控管，方能延長機件使用壽命。

三、 AKZO 觸媒製造公司部份

1) 觸媒重組工場排放氣(含氯的富氫氣)以 Al_2O_3 為主體作吸附劑所衍生之問題：

(1) 以 Al_2O_3 為主體作吸附劑易形成有機氯化物，導致下游設備、管線腐蝕及其他型式的觸媒中毒，或形成綠油導致膠質物的衍生造成管線阻塞、設備結垢，上述的情形可以下列預估的反應敘述：





R 膠質聚合物的形成



氯化物的形成

(2) 造成設備及管線腐蝕、阻塞、結垢或其他型式的觸

媒中毒之位置、現象、原因一覽表：

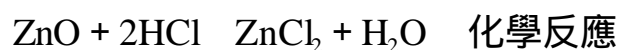
位置	現象	原因
氣體塔平	腐蝕	氯化物侵蝕
燃氣燃燒	阻塞	有機氯化物及聚合物
補充氣氣線	結垢	有機氯化物及聚合物
加氫脫硫觸媒	壽命縮短	有機氯化物中毒

2) 觸媒重組工場排放氣(含氯的富氫氣)以 ZnO 為主體作

吸附劑具下列幾項優點：

- (1) 對氯化物具有高的接收容量。
- (2) 能有效地去除有機氯化物。
- (3) 不會形成有機氯化物。
- (4) 不會形成膠質聚合物。

上述的情形可以下列預估的反應敘述：



肆、建議

觸媒重組進料通常以(N+A)或(N+2A)來定義其特性，N 及 A

分別代表輕油進料環烷烴及芳香烴的體積含量(vol%)，因環烷烴具高觸媒選擇率轉化成芳香烴；所以輕油進料含高含量的環烷烴較容易進行重組反應，而辛烷值幾乎與重組汽油中芳香烴濃度成正比，環烷烴類的輕油進料會以一良好之重組汽油產率生產高辛烷值汽油，芳香烴成份通常在重組反應器內不反應，除非於高反應激烈度情況發生支鏈的脫烷化反應，輕油進料中 N+2A 由購買的原油成份而定，而輕油進料之 IBP 及 EP 即可以汽油分離塔決定，煤組工場最佳的輕油進料之 IBP 及 EP 分別為 IBP：99 ~106 ，EP：160 ~164 ，如此可將觸媒活性衰退減弱，減少觸媒再生循環的頻率，降低生產的成本。

觸媒重組工場所產生的大量副產品(含氯的富氫氣)，應審慎地選擇除氯吸附劑，避免形成有機氯導致下游設備腐蝕及其他型式觸媒的中毒或形成綠油衍生膠質物造成管線阻塞、設備結垢，徒增設備、管線維修及更新觸媒的成本。

觸媒重組工場連續觸媒再生系統，燒碳段氧含量、溫度謹慎地控制，氯化段及鍛燒段氧氣濃度、氯化劑注入量、溫度嚴密的監控，還原段氫氣純度及溫度的小心操控，再再都是減少重組觸媒損耗的不二法門。

至於往復式壓縮機操作必須留意上游端流體溫度、壓力變化的情形，避免液體攜出進入壓縮機；對於具腐蝕性或會產生鹽類之流體，應做好酸鹼中和及水洗的工作，以防壓縮機機件腐蝕磨損，降低

壓縮機維修的頻率。