

出國報告（出國類別：開會）

赴法國參加 Axens 公司 CCR 製程研討
會及拜訪 Pall 公司心得報告

服務機關：台灣中油桃園煉油廠

姓名職稱：傅左籐/煉一組 化學工程師

周佳瑩/技術組 化學工程師

派赴國家：法國

出國期間：98/10/09~98/10/18

報告日期：99/01/11

摘要

本廠第二媒組工場是採用法國 IFP (Institut Francais Du Petrole) 之 CCR (Catalyst Circulation and Regeneration) 製程。基本設計由 IFP 負責，細部設計委由法國 Foster Wheeler 公司，並於 84 年 8 月試爐完成操作至今。2001 年 IFP 之 technology licensing 部門獨立與 Procatalyse Catalyst & Absprbents 成為 Axens 公司。

本次出國主要參加 Axens 公司所舉辦之 CCR Reforming 製程首次 user's seminar，會中針對氯化物控制最適化、CCR 反應器及內件、觸媒操作條件之最適化及新觸媒發展等議題進行研討並由各國 Axens/IFP CCR 製程使用者進行經驗分享與交流，對於 Axens 之重組製程有了更深入之了解與認識，期能對工場日常操作及 trouble shooting 工作有所助益並能了解目前最新製程發展趨勢及觸媒資訊。

針對本廠第二媒組工場觸媒再生系統增設小觸媒吹除裝置 (Elutriation System) 之 revamping 工作亦與 Axens 設計部門及設備廠商 Pall 進行開會討論及問題澄清，可作為本廠未來增設此系統之參考。

赴法國參加 Axens 公司 CCR 製程研討會及拜訪 Pall 公司出國報告書

目錄

| | |
|--------------------------------|----|
| 摘要 | 1 |
| 目錄 | 2 |
| 壹、 目的 | 3 |
| 貳、 過程 | 3 |
| 參、 參加 Axens CCR 製程研討會心得 | 3 |
| 一、 Axens CCR 製程發展沿革 | 3 |
| 二、 氯化物控制最適化 | 4 |
| (1) 再生環路中的腐蝕問題 | 4 |
| (2) 氯化物之來源與管控 | 6 |
| (3) 最新再生環路 (Regen D) 設計 | 8 |
| 三、 CCR 反應器及內件部份 | 9 |
| (1) CCR 反應器內件設計 | 9 |
| (2) 反應器外籃之劣化 | 10 |
| (3) 金屬塵化 (Metal Dusting) | 12 |
| 四、 觸媒操作條件之最適化 | 14 |
| (1) 觸媒更換與白金回收 | 14 |
| (2) 重組進料污染物 | 15 |
| (3) 操作條件最適化 | 18 |
| 五、 新觸媒發展 | 20 |
| 肆、 拜訪 Pall 公司進行小觸媒吹除系統討論 | 22 |
| 伍、 感想 | 23 |
| 陸、 建議 | 24 |

壹、目的

為增進本廠 CCR 之操作順利與技術層次，赴法國巴黎參加專利製程廠商 Axens 公司所舉辦之 CCR 製程研討會，研討觸媒性能技術、交流操作經驗及使用 Axens CCR 觸媒心得，以提供本廠媒組工場操作之參考。另為再生區域 revamping 需求，至 Pall 公司討論 CCR 工場小觸媒吹除裝置之過濾器修改內容與效能。

貳、過程

九十八年十月九日 桃園→法國巴黎 啟程

九十八年十月十日 至九十八年十月十一日 法國巴黎，當地假日

九十八年十月十二日 至九十八年十月十三日 參加 Axens 公司舉辦之 CCR 製程研討會

九十八年十月十四日 至九十八年十月十六日 拜訪 Pall 公司進行小觸媒吹除系統討論

九十八年十月十七日 至九十八年十月十八日 法國巴黎→桃園 返程

參、參加 Axens CCR 製程研討會心得

本次研討會 Axens 共針對不同主題發表 13 篇報告並邀請其製程/觸媒使用者發表共 4 篇報告，茲依不同主題整理概要及心得如下：

一、Axens CCR 製程發展沿革

在 CCR 之前重組為 semi-regenerative 製程，當時觸媒為單金屬(monometallic)形式且白金含量高，有 RON 低、cycle length 短等問題。IFP 自 1970 年開始發展雙金屬(Bimetallic)之 Pt/Ir 觸媒，cycle length 約為 15 天(5% coke)，此外觸媒必需以高純度氫氣還原，進入反應器前亦必需硫化。1986 年觸媒演進為 Pt/Sn 成分，擁有選擇性提高、不需硫化、積碳率降低等優點，使操作壓力可大幅降低，與此同時 IFP 推出 Dualforming 製程將既有的固定床製程加入一個 CCR 反應器以提高成品 RON，至今世界各地仍有 5 個工場進行操作中。1988 年 IFP 首次將 CCR

(Continuous Catalyst Regeneration) 重組製程商業化，此時再生系統為 Regen A¹ 設計，主要特點為 (1) 兩段式燒碳：降低以往一段式燒碳對觸媒所造成之高溫衝擊 (2) 藉由再生環路中 cold loop 之設計使經過燒碳後水分下降，觸媒壽命得以延長。其後為改善 Regen A 在操作時經常發生 cold loop 中氯腐蝕之現象，於再生環路加入乾燥器之設計而演進為 Reg B 形式，主要目的為 (1) 降低燒碳時氯脫除 (chlorine leaching) 現象 (2) 保護觸媒中 alumina 成分不致於高溫燒碳過程中因水分過多而燒結。

二、氯化物控制最適化

(1) 再生環路中的腐蝕問題

CCR 再生環路簡圖如下：

Hot section 之化學反應包括：

- Coke burning $2CH + 5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O$
- Chlorine elution $Al-Cl + H_2O \Leftrightarrow Al-OH + HCl$

Cold section 之化學反應包括：

- HCl neutralization $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$
- CO₂ neutralization $CO_2 + 2NaOH \Leftrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$
 $Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \Leftrightarrow 2NaHCO_3$

由下圖可知為同時避開鹼性腐蝕與酸性腐蝕，最佳 pH 值控制範圍在 7.5~8.5 之間。

歸納再生環路中可能出現的腐蝕現象如下：

- 高溫氧化：起因為氧氣與 iron base 材料如碳鋼或合金鋼在高溫環境 (>540°C) 下反應並使金屬生成氧化物，可導致結垢生成與材料減薄，腐蝕發生與金屬 Cr 含量、高溫程度及曝露時間有關。潛在

¹本廠 CCR 於 Axens 之紀錄中為 Regen A 設計，但與製程工程師討論後認為其設計應介於 Regen A 及 Regen B 之間。

發生區域包括再生塔 (V-301)、F-301、F-302、E-301、E-302 及相關管線，但依 Axens 經驗甚少發生於 CCR 製程。腐蝕防範對策 (1) 使用 SS 321(H) 或 SS 316Ti 材料，腐蝕機制發生於 820°C 以上 (2) 避免材料曝露高溫環境。

- 氯化物腐蝕 (chloride corrosion)：腐蝕型態包括 (1) 均勻腐蝕：氯離子 (Cl^-) 與氫離子 (H^+) 形成 HCl，針對所有材料造成酸蝕，pH 值與溫度為其嚴重程度之因素。(2) 點蝕 (pitting)：氯離子濃度影響材料點蝕程度。(3) 氯離子應力腐蝕裂紋 (Cl^- stress corrosion cracking)：300 系列不銹鋼及鎳基合金在含有氯離子、張應力及 60°C 以上環境容易誘發表面樹枝狀裂紋。潛在發生區域為鹼洗槽內件及 trim cooler (E-303)。腐蝕防範對策 (1) 使用高分子或樹脂材料如 FRP (Fiberglass Reinforced Plastic) 進行內部 coating (2) 加強鹼液中和操作。
- CO_2 腐蝕：針對碳鋼及低合金鋼材料， CO_2 溶解於水中形成 H_2CO_3 ，高溫時所形成的 FeCO_3 薄膜對於材料有保護作用，然降溫後在水分存在的環境下此保護膜溶解，鐵離子自材料表面溶出產生均勻腐蝕如下圖。潛在發生區域為再生循環氣離開鹼洗槽後進入壓縮機前之管線。腐蝕防範對策 (1) 使用 SS 304 取代碳鋼 (2) 此段管線加裝 electrical tracing 避免水分凝結。
- 鹽類沉積腐蝕：因鹽類濃度過高形成結晶而造成，鹽類沉積位置形成酸性環境使材料遭受均勻或局部腐蝕現象。潛在發生區域為 static mixer (M-306-1/-2)、trim cooler (E-303) 及相關管線。預防措施為嚴格控制鹽類含量 $< 3 \text{ wt}\%$ ，mixer 局部水洗 (查本廠設計已有預留 water injection nozzle) 並維持足夠的流速。
- 鹼性應力腐蝕裂紋：碳鋼、低合金鋼及 300 系列不銹鋼在鹼性環境下位於焊道及熱影響區等可能殘留應力區域，在高溫狀態形成表面

誘發之裂紋。潛在發生區域為鹼洗槽之鹼液循環/補充管線上但依 Axens 經驗並不常發生。預防措施為碳鋼材料進行焊後熱處理並避免高濃度鹼液與高溫金屬接觸。

一般而言為維持觸媒氯含量，觸媒使用越久需要注入的氯化物量也越多。以製程觀點而言，dry gas loop 之設計可減少觸媒上氯溶出 (Cl elution) 的機會，另 Axens 最新的再生環路設計藉著氯氧化段流出物循環亦可減少氯化物之注入需求。

Axens 歸納其材質建議如下圖，鹼液注入之後建議採用鎳基合金，鹼洗槽(D-305)則建議使用 FRP(Fiber Glass Reinforced Plastic)進行內部 coating，包括 injection water sparger、gas inlet nozzle 及 bubble cap tray support 等處。

(2) 氯化物之來源與管控

CCR 工場的氯化物來源：重組進料之氯含量限制為 0.5 wppm，另為維持觸媒酸性機能會添加氯化劑，一般而言再生後觸媒氯含量為 0.9~1.1 wt%，積碳觸媒(再生前)則為 0.8~1 wt%，意即反應過程中損失約 0.1 wt%，以 25,000 BPSD 煉量，625 kg/hr 觸媒循環量之 CCR 工場為例，估計成品中有將近 5 wppm 氯成分存在，必須加以去除。

CCR 製程中反應形成的氯化物包括：

1. 氯化氫 (HCl)：若存在於 rich gas 中將會污染氫氣 header 並進一步影響下游工場觸媒活性；存在於燃料氣中將可能對 burner 造成腐蝕；存在於 LPG 或重組油中若同時有水分存在則會造成下游工場腐蝕問題。
2. 氯化銨鹽 (NH₄Cl)：形成機制如下圖，有機氮化合物形成之 NH₃ 與觸媒上氯發生反應，除降低了觸媒之酸性作用 (破壞觸媒 OH⁻/Cl⁻平衡) 之外更形成了氯化銨，此化合物於反應器操作條件中為氣態，揮發後將導致氯的喪失。

氯化銨鹽之凝固溫度與 NH₃ 及 HCl 之分壓有關，以壓力 10 bar、NH₃ 0.01 vppm 及 HCl 1 vppm 計算則 NH₄Cl 將於 <75°C 時之冷區域生成。潛在發

生區域如下圖，包含循環壓縮機 (C-201)、媒組氫氣壓縮機 (C-202)、重組緩衝槽 (D-201)、穩定塔 (V-201) 頂部與 air cooler (E-210) 等，氯鹽的生成將會造成塔槽阻塞、壓縮機跳車甚至損壞等影響。

3. 綠油 (Green Oil)：綠油是黏稠高分子量 ($MW > 300$) 聚合物，由烯類 (olefin) 在重組反應中生成。CCR 觸媒擔體 Al_2O_3 表面呈酸性，HCl 濃度增加更促進其酸性程度故烯類於擔體表面聚合而生成綠油，造成設備積垢、阻塞等問題。

氯化物之檢測方式：Axens 建議針對液相部分採用 ASTM D4929 為分析方法，氣相部份則建議為檢知管。正常操作參考值循環氣中濃度 1-2 vppm，媒組氫氣則以 5 vppm 為上限。

針對重組製程中氯化物之移除，Axens 建議如下：

- 控制 Cl input：可由進料控制及觸媒 elution 著手
- 避免氯化鹽類之生成：調整 NHT (100 區) 之操作，控制重組進料氯含量為 0.5 wppm max。
- 操作中及停爐檢修時進行水洗。
- 除氯罐 (chloride guards)：建議於媒組氫氣成品及穩定塔進料前加裝除氯罐，位置如下圖。本廠 CCR 分別於 87 年於媒組氫氣加裝 D-208；94 年於 LPG 成品加裝 D-215 除氯罐。

目前市場上除氯劑型式包括：

- 分子篩 (molecular sieve)
- 活性氧化鋁 (activated alumina)：利用氧化鋁表面之極性位置吸附 HCl，表面積需求高。
- 化學吸附劑 (chemical absorbents)：由鈉、鋅及氧化鋁等成分組成，氯吸附能力 (HCl pick up) 高。
- 高效率氧化鋁 (promoted alumina)：同時具有活性氧化鋁之物理吸附與金屬氧化物之化學吸附功能。例如 Axens 除氯劑型號 SAS

857-858 即屬之。

(3) 最新再生環路 (Regen D) 設計

新設計目的：

1. 減少氯化物及鹼液消耗量，同時降低其腐蝕顧慮。
2. 提高再生操作彈性，特別是觸媒低積碳量時之操作。
3. 降低觸媒再生時金屬燒結之情況。

Axens 一開始著眼於氯化物用量控制之觀點認為若能將氯氧化段出口氣體進行 internal bed recirculation 將可減少 1/2 氯化物注入量，同時減輕鹼洗系統之負荷。後續結合其 semi-regeneration 設計經驗故將此循環進一步擴及第二燒碳段，希望藉此促進燃燒時氯化物與觸媒金屬之再接觸以降低金屬燒結現象，並因金屬燒結現象之降低而能加強金屬在氯氧化段之再分佈。概念圖如下：

因氯氧化段氧氣含量較高之故，其再循環效果經由 Axens 之計算預估可使氯氧化段氧氣濃度由 3 vol% 提高至 12 vol%，氯化物注入量可由 5 kg/hr 降低為 2.9 kg/hr。修改前後之氧氣分布之概念圖如下：

此新式再生區域設計方式已納入 Axens 之 CCR 工場設計，針對現有 Regen A 設計之工場可以下列方式進行 upgrade：

1. 需於 CCR 歲修停爐時進行小幅度管線 tie-in。
2. 增設 recirculation 設備，主要包含一 blower (轉速約 1000 rpm)，所需空間約 2m×2m。
3. 增設氯氧化段電熱器。
4. 增設氯氧化段水注入設備。

Regen B 及 Regen C2 設計工場則僅需於歲修停爐時進行小幅度管線 tie-in 進行管線並增設 recirculation 設備。

三、CCR 反應器及內件部份

(1) CCR 反應器內件設計

CCR 反應器為徑向流 (radial flow) 設計，故反應物流穿媒床時之氣體分佈最適化是最關鍵也最困難的部份。

以 Axens 之設計觀點而言，傳統外籃與扇貝管 (scallop) 之差別在於 (比較圖如下)：

1. 傳統之外籃 (outer basket) 設計

- 因為外籃與內網為均勻的同心圓結構，媒床厚度之調整與反應器直徑之調整較無相關
- 媒床差壓與氣體穿透觸媒床速度 (annular velocity) 不互相影響

2. Scallop 設計

- 可能會因為 scallop 形式之限制影響媒床厚度之調整，意即媒床厚度與反應器直徑之調整將受限於 scallop 尺寸。
- 以設計觀點而言彈性較小。

對反應器氣體側而言，設計重點在於氣體穿透觸媒床速度及媒床差壓。當氣體流量需求增加時，外籃設計因為均勻的同心圓結構故環狀截面積之增加容易，scallop 設計則在增加環狀截面積時無可避免會改變媒床幾何形狀，造成較大的 annular velocity、局部媒床擾動等不良影響。

對觸媒床而言，徑向流反應器通常高度/直徑比 (H/D) 高，外籃設計因可調整環狀截面積故於設計時較容易避免 pinning effect (又稱 hang-up 現象，氣體以水平方向流經觸媒床時造成觸媒顆粒之間的摩擦力大於觸媒重力，使得觸媒依附在篩網上無法自由向下流動，導致觸媒床部分空洞存在與反應效率降低)，scallop 設計則較傾向降低 H/D 比值，較不易避免 pinning effect。

以上討論係針對反應器新設計而言，若舊反應器欲更換內件時，外籃優點是較容易滿足製程條件，缺點則為安裝較為費時。Scallop 設計則因已模組化故於現場拆裝容易，但環狀截面縮減 (見下圖) 之結果造成 annular velocity

提高，媒床厚度提高則使觸媒需求量提高，pinning effect 之風險亦隨之提升。

Axens 認為目前 scallop 設計的瓶頸在於製造商無法提供完全符合製程需求之尺寸設計，並向目前可提供反應器內件之專利設備廠商進行疑點澄清，茲整理其內容並比較如下表：

| Vendor | Johnson Screen | Euroslot | Nagaoka |
|---------------|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Trade Mark | Optimizer | SSRflow | Thicker Punched Plate Scallops |
| 製程設計彈性(與外籃相較) | 因市場較大故製造尺寸配合度較高，但製程考量因素仍未消除 | 較佳，設計目的在於外籃之幾何設計不受限於反應器直徑 | 基本上仍為扇貝管形式，製程考量因素仍未消除 |
| 安裝暨維修困難度 | ok | 宣稱可模組化，但仍缺少工業化實證 | ok |
| 長期操作可靠度 | 機械強度增加，但長期操作後仍不排除可能有觸媒洩漏狀況 | 宣稱因組裝方式之改進故與外籃相去不遠，唯仍缺少工業化實證 | 目前仍缺少商業實績 |

Axens 認為目前市場上的 CCR 反應器內件仍存在有相當的改善空間，故目前正致力於發展自有內件之設計。

(2) 反應器外籃之劣化

一般而言造成外籃劣化的因素可包括長期操作(超過 10~15 年)、反應器直徑較大與經常性的緊急停爐等，一旦外籃發生變形破裂通常導致觸媒高溫積塊、反應器差壓上升等嚴重影響操作問題，必需耗時費力停爐檢修故為 CCR 工場設備之重要議題。由材料觀點而言潛在發生的劣化現象包括滲碳(carburization)、高溫潛變(creep due to high temperature)及 sigma 相脆裂

(intermetallic phase formation)。

CCR 反應器外籃的材料通常為 SS 321，製造過程是以冷抽線方式 (cold drawing) 先製成三角柱狀的 wire，再經自動連續化焊接至 support rods 上形成 grid，最後再進行 grid rolling 藉由縱向及周向焊接 (longitudinal and circular welding) 將其組裝為外籃 (basket) 如下圖：

Axens 針對受損外籃 grid 進行元素分析發現其成分與正常 SS 321 比較並無明顯的差別，故排除滲碳現象之可能性。另對熱影響區 (HAZ) 進行硬度分析亦無明顯差異，以光學顯微鏡 (optical microscope) 觀察試片並無微小孔洞 (micro cavity) 產生故判斷亦非潛變，然發現有介金屬相 (intermetallic sigma phase) 之存在。進一步以 SEM (scanning electronic microscope) 觀察發現確有過量金屬晶格介面 sigma 相之生成。Sigma phase 可發生於肥粒鐵 (Fe-Cr)、麻田散鐵 (Fe-Cr)、奧斯田鐵 (Fe-Cr-Ni) 及雙向不銹鋼材質，形成溫度在 538 °C ~ 954 °C 之間²，脆化現象係因材料降溫導致，常見於 FCC 內件及加熱爐管等處。

以 sigma phase precipitation kinetics diagram 來看，CCR 反應器之操作溫度遠低於 sigma phase 形成之溫度，推測可能因外籃製造過程中係以冷抽線方式加工，截面積縮減之結果造成局部差排³ (local dislocation) 而於 500 °C 形成肥粒鐵 (ferrite) 組織，加速了金屬晶格介面之沉積。

承上，Axens 建議預防措施如下：

1. 熱處理：Axens 之資料顯示 SS321 wire 於 cold drawing 時經過熱處理後幾乎不形成 sigma phase，另彈性 (elasticity) 及延展性 (ductility) 亦明顯提升。Axens 自 1998 年起將 wire 之最大硬度明訂規範為 260±40HV。
2. 材料選擇：現行外籃材料大多以 SS321 或 SS347 等 Ti/Nb 奧斯田鐵系不

² API RP 571 1ST edition, 2003

³ 金屬材料的線缺陷一般通稱為「差排」(dislocation)。差排的產生主要與金屬在機械加工時的塑性變形有關；亦即金屬塑性變形量愈大，差排也就愈多。

銹鋼為主，另有 Alloy 800H/800HT (Incoloy FeNi30-35Cr19-23) 對於 sigma phase 之敏感性較低，唯價格昂貴。目前 Axens 正對低鎳 (<5 wt%) 高錳含量之不銹鋼進行研究，結果顯示其 sigma phase 敏感度較 Alloy 800H/800HT 更低。

3. 操作時應注意避免造成 mechanical stress：特別是循環氣壓縮機（本廠 C-201）shutdown 時，因此時設備將在沒有氣體循環的情況下進行降溫，觸媒和外籃之金屬熱膨脹係數差異很大 (alumina vs. SS321)。故 Axens 建議為延長反應器內件之壽命，於緊急停爐發生之時首要之務應盡可能維持觸媒之循環並建議可以下列兩種方式進行：

- 以氮氣循環壓縮機 (nitrogen lift gas compressor, 本廠 C-303) 維持觸媒循環，區內若設計有 nitrogen storage drum 者可利用開爐管線將氮氣送往 3 個氮氣升舉罐 (第二/第三/第四) 並利用正常管線送至氮氣升舉罐 (第一/第五)，但必需逆走部分管線。
- 無 nitrogen storage drum 設計之工場於反應器降溫同時應將觸媒由第四反應器出口取出，Axens 建議可加裝一收集槽並於第五底部漏斗 (本廠 D-324) 至第五升舉罐 (本廠 D-334) 之間管線稍作修改設計如下圖，每次停爐完成後此觸媒收集槽務必記得清空。

因本廠 CCR 並無 nitrogen storage drum 之設計，故緊急停爐後僅能保持系統壓力並依照既有程序盡力維持觸媒循環。

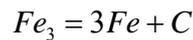
(3) 金屬塵化 (Metal Dusting)

塵化為一種特殊的碳化現象，因金屬消失形成塵粒造成局部坑洞及材料損失，主要發生在溫度 480~800°C 且具有高碳勢 (carbon activity, 亦即高含碳量) 之環境中。塵化現象的發生往往會導致材料無預警的損壞，是最近十年來才為工業界所認知且重視的高溫腐蝕現象。

Axens 根據經驗判斷 CCR 單元有多處可能有金屬塵化的情形，造成加

熱爐爐管破裂、反應器內壁與扇貝管（scallop）之間形成 metallic coke 等現象。

塵化的發生是由於鐵基及鎳基合金在吸收碳元素後碳濃度達到臨界溶解度生成介穩狀態的碳化物或介穩狀態的固溶體，隨後因碳勢不平衡而發生分解產生顆粒狀金屬粉末及碳粒混合物，因此種產物與基材的附著性不佳而隨流動氣體剝落，造成類似孔蝕狀的侵蝕現象。鐵及鐵基合金之塵化機制示意圖⁴如下所示，首先新鮮金屬表面與環境接觸（a），碳的吸附造成了 Fe₃C 的形成（b、c），隨著 Fe₃C 層度增加阻礙了碳的擴散而降低基材對於碳的吸收及內部 Fe₃C 的形成，導致石墨在表面處開始沉積（d）。因石墨層與 Fe₃C 層介面碳勢之不平衡而傾向以下列式子分解



所分解出來的新鮮金屬顆粒將催化碳沉積導致 Fe₃C 的分解作用造成連續塵化。

目前已知可影響塵化現象的主要因素如下：

- 溫度：高溫會加速塵化現象。
- 流體組成：碳勢（carbon activity）與流體的組成相關，故循環氣中 HC 成分會影響塵化之速率。
- 材料：鉻與鎳可減緩塵化速率。

承上，Axens 建議預防措施如下：

- 硫份鈍化（Sulfur Passivation）：機制如下圖，硫可於材料表面形成保護性鈍化膜，此鈍化膜的存在可以阻礙碳的吸附，有效地延緩塵化的發生。

實驗室數據顯示於進料中添加 0.3 wppm 之硫份可明顯降低塵化速率，Axens 建議應於進料中添加硫份 0.2~0.3 wppm。於 Axens CCR

⁴張家豪。2003。碩士論文。成功大學材料科學及工程學系研究所。

製程使用者經驗分享時，位於希臘的 Hellenic Petroleum Refinery 表示該廠加熱爐爐管曾發生嚴重破裂並經研判為塵化現象，故於進料中刻意添加 DMDS，後因其氣味不佳故改用 SulfrZol(專利化學品)。

- 溫度控制: Axens 針對不同 CCR 工場進行加熱爐調查研究後發現加熱爐 burner duty 超過 1 Gcal/burner 者即可能發生 P22 或 P5 材質爐管之劣化。另亦建議爐管材質應至少為 P9 等級，burner 設計時應盡量避免熱斑形成的風險。
- 操作時定期以紅外線測溫儀 (infrared thermography) 檢查加熱爐管並監控爐管 skin temperature。
- 注意不正常的觸媒循環，若發現部分觸媒腳是空的表示觸媒有阻塞現象 (如下圖)，可能已有 metallic coke 存在。
- 觸媒分析：分析再生前觸媒上硫含量與再生後觸媒之鐵含量作為參考。
- 停爐歲修時以超音波或放射線對爐管厚度進行檢測。

四、觸媒操作條件之最適化

(1) 觸媒更換與白金回收

觸媒更換時機不外乎是因為觸媒性能衰退不堪使用、觸媒中毒 (operation driven) 或是因為市場上有新觸媒可大幅提高產率 (economic incentive)。由觸媒比表面積衰退曲線如下圖可知一般而言操作五年後 wet burn loop (指 Regen A 設計) 之比表面積將由 200 m²/g 降至 130 m²/g；dry burn loop (指包含 Regen B 之後的設計) 則大約降至 160 m²/g。

觸媒比表面積下降會導致氯離子附著率、白金分散度及觸媒機械強度之下降。其中氯離子附著率下降的原因 Axens 解釋由分子結構的觀點來看，觸媒表面氯化反應大約需要 1.4 -OH group/nm² 之空間做為 landing site，故比表面積之下降使 landing site 密度連帶下降進而影響氯離子附著率。通常氯離子

附著率下降會以提高氯化物注入量來進行補償，但此舉也提高了後續再生時 cold section 腐蝕問題發生的機率。機械強度的下降如下圖所示，比表面積低於 $120\text{m}^2/\text{g}$ 即表示大部分為 alpha form。

除於歲修停爐時更換外，Axens 也提供 on-the-fly 方式可於線上操作時更換觸媒，back mixing 約 3~4%。另因目前 1 公斤 CCR 觸媒約含價值 120 USD 之白金，故白金之回收一向是各 CCR 使用者關心的議題。目前回收方法主要為化學法，係將擔體溶解並將白金以 liquid-solid separation 方式分離，但對於觸媒上積碳量有其限制，一般而言回收純度介於 99.95~99.99% 之間。化學回收法中 alpha form alumina 因溶解度增加會影響回收率故目前另有冶金法 (metallurgical method) 針對 alpha form 多時可供選擇。

(2) 重組進料污染物

常見重組觸媒抑制劑與永久性中毒毒化物分類如下圖：

- 硫：為金屬性機能之抑制劑，機制如下圖，其抑制能力與觸媒狀態有關。

硫份抑制觸媒活性時可明顯看出反應器溫差消失、hydrocracking 現象增加導致多產輕質 LPG，積碳率也會上升。硫份來源可歸咎於輕油加氫脫硫單元之操作，包括進料總硫及 EBP 過高、加氫脫硫反應器氫氣分壓、反應溫度、觸媒活性、換熱器洩漏等均屬可能原因。Axens 建議在硫份污染原因未澄清之前應先降低重組反應器進口溫度，待循環氣 H_2S 濃度 < 1 vppm 後再行提溫。

- 氮 (有機氮)：為酸性機能之抑制劑，於進料中上限為 0.5 wppm，進料為 cracked naphtha 或腐蝕抑制劑中 amine 成分均為可能來源。機制如下圖：

有機氮化合物分解後以 NH_3 形式對觸媒進行抑制，使氮離子附著率降低，所形成的氯化銨鹽亦可能在後續低溫操作區域進行沉積導致塔槽、壓縮

機等設備之腐蝕問題。進料中氮含量可以 ASTM D4629 方法進行化驗，至於循環氣中氮含量通常因氯化銨鹽提前生成故不易檢測但 Axens 仍建議應以檢知管進行化驗。

氮來源主要因加氫脫硫單元處理 cracked naphtha 進料，另輕油加氫脫硫單元之操作如反應器氫氣分壓、反應溫度、觸媒活性、氣提塔頂部溫度控制不良導致腐蝕抑制劑分解產生 amine 等均屬可能原因。有機氮化合物抑制觸媒活性時反應器溫差下降，同時重組油中芳香烴含量亦隨之下降，Axens 建議氮污染發生時勿提高重組反應器進口溫度，應藉操作調整使輕油加氫脫硫單元氣提塔出口氮含量降至 0.5 wppm 以下，為補償觸媒上氮離子之損失可暫時性提高氯化物注入量。

■ 金屬：

造成永久性中毒，影響金屬性機能者包括鐵、汞、矽與鉛；影響酸性機能者則包括鹼金屬如鈉等，整理列表如下。本次報告偏重於鐵與汞之影響。金屬中毒通常造成第一反應器溫差下降，第二反應器則因環烷烴脫氮反應轉移而突然高溫差，此外亦造成成品油 RON 快速下降、氫氣產量降低等影響。

| 金屬種類 | 可能來源 | 進料限制量 | 發生頻率 |
|------|--|--------|----------------------------|
| 鐵 | Feed , metal dusting, corrosion problems | 5 wppb | Most often |
| 汞 | Naphtha condensates | 1 wppb | Seldom |
| 矽 | Anti-foaming agent, cracked naphtha | 5 wppb | Seldom |
| 鉛 | Recycled slops | 5 wppb | Seldom but dramatic effect |
| 鈉 | Crude | 5 wppb | Not very often |

Axens 建議使用原子吸收光譜儀 (atomic absorption) 對進料金屬含量進

行定期追蹤化驗，另因感應耦合電漿質譜分析儀 (ICP-mass) 靈敏度更高 (~ 1 wppb) 故 Axens 亦可協助利用此儀器判別之。針對觸媒上金屬含量部份則建議使用 X 射線螢光分析儀 (XRF, X-Ray Fluorescence) 檢測之。

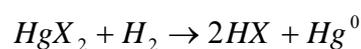
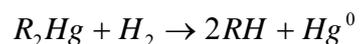
另 Axens 亦運用電子探針技術 (electronic microprobe) 發展 local Fe content 分析方式，結果發現在氯離子存在的乾燥環境下有 iron migration 現象產生，亦即鐵有穿透粒徑 2mm 觸媒的傾向，如下圖。

對此現象 Axens 提出解釋表示乾燥環境下的過度氯化會促使 iron migration 現象發生：氫氣環境下氯的存在促使氯化亞鐵 (FeCl₂) 形成 (氫氣先還原氧化鐵成為金屬鐵，再與 HCl 反應產生 FeCl₂)，此化合物在乾燥狀態下具有很高的移動性，換言之適當水分的存在可抑制此 iron transfer 現象。針對鐵污染之預防措施包括腐蝕控制、觸媒上氯離子含量控制 < 1.3 wt% 並保持循環氣中微量水分存在。

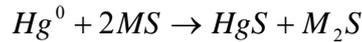
此外值得一提的是以電子顯微鏡觀察受到鐵污染中毒的觸媒可觀察到白金燒結 (Pt sintering) 的情況發生，有許多 15-40 nm 大小的白金微粒形成，如下圖：

以往重組觸媒汞中毒的現象並不常被提及，於進料中規範上限為 1 wppb 較其他金屬敏感許多。在輕油加氫脫硫觸媒床中並無法吸附汞金屬，有可能穿透媒床進入重組進料故 Axens 建議於輕油加氫處理後加裝一 guard bed (Axens 吸附劑型號 CMG 273，主成分為以氧化鋁為擔體之金屬硫化物)，汞吸附劑之反應機制如下：

加氫反應器中有機汞或汞金屬鹽類先行被加氫分解 (hydrogenolysis)



汞金屬進一步被吸附



(3) 操作條件最適化

反應區操作條件討論：

- WAIT 與 WHSV：為達到成品油進料油辛烷值目標，反應器進口溫度與空間速度是最常調整的操作變數。一般通則 WHSV 增加 0.1，WAIT 必須提高 1.5°C 以達到相同成品規範。傳統操作策略會先依照 RON 需求或氫氣產量需求設定所需 WHSV 並調整 WAIT 以符合操作需求，循環氫氣壓縮機轉速則維持一定
- 操作壓力：理論上重組反應系統壓力越低，重組油產率和氫氣純度越高，但同時也促進了焦碳形成。降壓操作需考慮循環壓縮機之設計、再生器燒碳能力等。本廠正常操作時依進料規範控制在 2.8~3.0 kg/cm²G，開停爐階段為減少觸媒積碳率略升至 3.2 kg/cm²G 左右。
- H₂/HC 比值：以往此操作變數並不常被討論，調高 H₂/HC 比值可減少觸媒積碳故一般維持在定值之上（本廠維持在 2.0，不可低於 1.8），此值可藉調整循環壓縮機流量加以調整。Axens 於 pilot test 結果發現降低 H₂/HC 比值（調降循環壓縮機流量）使氫氣分壓降低，觸媒積碳速率增加的結果提高了再生區域的效率，反而有助於氫氣及 C5+ 產量（如下圖），另外也可避免反應器之 pinning effect 同時降低操作成本。唯須同時考慮壓縮機之 surge limit、Packinox (E-201) 之流速及反應器內氣體分布需求。

Axens 舉例某廠逐步調低 H₂/HC (2→1.6) 後增加芳香烴產量約 2.5 wt %如下圖：

再生區操作條件討論：

再生區域的操作目標是：

1. 進入氣氧化段/煅燒段前，觸媒上積碳務必燒乾淨否則殘碳在氣氧化段燃

燒會有溫度失控高溫現象發生，產生 alpha form 觸媒，損壞觸媒及設備。

2. 觸媒在燒碳段與煅燒段內再生操作時溫度必須控制在設計值以內。
3. 觸媒上白金的良好再分佈。
4. 觸媒上氯含量達到適當水準。

事實上觸媒再生循環系統操作條件的調整應視觸媒積碳率和觸媒循環量而定，觸媒積碳率則受到煉量、操作溫度和進料品質之影響而有變動，一般正常操作之觸媒積碳率介於 4~6 wt%（本廠再生區域之觸媒積碳率設計值為 6%，以觸媒循環量 950 kg/hr 為基準）。

近年來 Axens 發現許多 CCR 工場在低激烈度操作下進行連續再生（本廠再生區域之實際操作值為觸媒積碳率 4.5~6%，觸媒循環量 500 kg/hr），由於低激烈度操作時積碳率下降，於再生塔操作時燒碳段可放出的熱量減少，有可能造成燒碳不完全並使殘碳進入氯氧化段燃燒，局部高溫容易生成 alpha alumina 並損壞設備。此外氯氧化段溫度及氧氣亦隨之降低，造成白金分散度不佳。再生區域正常操作與低積碳操作之氧氣含量分布（oxygen pathway）如下圖：

Axens 以製程觀點建議當積碳率下降時可考慮之操作方式：

1. 提高反應激烈度：降低 H_2/HC 比值，降低反應區操作壓力。
2. 調整再生塔操作：
 - 降低第二燒碳段出口的氧氣含量：調降第二燒碳段補充空氣量，目的在於迫使燒碳於第一燒碳段完成並盡量減少第二燒碳段的操作，補充空氣經由煅燒段/氯氧化段進入第一燒碳段。
 - 降低煅燒段與氯氧化段氣體流量：補充空氣量不改變之前提下，降低再生循環氣體流量可提高氯氧化段氧氣含量（濃縮效應）。但必須注意有可能造成再生循環氣電熱爐低低流量跳車或氣體分佈不佳的情形，故最低應保持 75~80% 之設計流量。
 - Axens 以模擬軟體所得之結果如下：

3. 間歇性再生：

- 於觸媒循環時，刻意不補充空氣並調降再生器溫度使積碳逐步累積於觸媒上。
- 觸媒上積碳達 4% 再開始再生操作。

歸納 Axens 所建議之操作原則如下：

1. 反應區

- 維持觸媒積碳率 3~6 wt%。
- 在再生器燒碳能力範圍內降低操作壓力。
- 在再生器負荷範圍內降低 H₂/HC 比值。
- 循環氣中保持 15~25 vppm 水分存在。
- 依照產率需求調整 WAIT。

2. 燒碳段：為使燒碳段順利操作並維持觸媒表面積

- 氧氣含量 0.8 vol% max.
- 進口溫度控制在 460~480°C 之間。

3. 氯氧化段：氯氧化段中白金之在分散受到溫度、氧氣含量、水分及氯化物注入量之影響，為達到最適宜的白金分散度：

- 氧氣含量須 > 4 vol%。
- 進口溫度控制在 510°C。
- 適當水份之存在。

五、新觸媒發展

目前 CCR 觸媒仍以 Pt/Sn 成分為主流，然無論是氫氣產量或是芳香烴產量市場均追求更高的產率。新型金屬促進劑 (promoter) 的發展無非是希望能提高：

1. H₂ 及 C5+ 產率：減少加氫裂解反應及環烷烴如 alkylcyclopentane 之開環反應。
2. 觸媒穩定性：減少觸媒上積碳，使操作能於較低 recycle gas ratio 進行以便提

升產率並降低操作成本。

茲整理 Axens 針對 CCR 觸媒最新推出的觸媒型號列表如下：

| Cat. No. | | Service | Pt, wt% |
|----------|--------|--|----------------|
| CR617 | | Gasoline/ Low density | 0.27 |
| CR601 | CR607 | Gasoline/ High density Mild severity | 0.25 |
| AR 701 | AR 707 | Aromatics/ High severity | 0.3 |
| 3 | 6 | 12 | Pressure, barg |

CR-601 與上一代 CR-401 相較白金含量下降 (0.25 vs 0.3)，比較其性能如下

表：

| | CR601 vs. CR401(Base) | CR 607 vs. CR405 (Base) |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Platinum, wt% | 0.25 (0.30) | 0.25 (0.30) |
| Yields, wt% | | |
| Hydrogen | Base+0.1 | Base+0.2 |
| C5+ | Base+0.7 | Base+1.0 |
| Coke | Base-20% | Base-25% |

在穩定性方面，經過試驗 (20 vol% water, 650°C, 2 days) 後，400 系列比表面積由 205 m²/g 降為 150 m²/g，600 系列則由 188 m²/g 降為 166 m²/g，降幅分別為 26.8% 及 11.7%。另 Axens 亦宣稱在觸媒製造 (bead manufacturing) 上技術已較為進步故可進一步減少觸媒細粉生成。

肆、拜訪 Pall 公司進行小觸媒吹除系統討論

參與討論之 Pall 與 Axens 人員名單如下：

| | |
|-----------------|-----------------------------------|
| Thierry Darde | General Manager, Pall |
| Ludmila Dufour | Key Account Manager, Pall |
| Fabrice Daire | Technical Support Manager, Pall |
| Philippe Mege | Technical Services Manager, Axens |
| Jacques Chilese | Process Design Engineer, Axens |

反應器差壓上升問題長久以來為 CCR 之操作困擾，於 97 年 5 月初曾發現 R-202 差壓異常升高達 1.5 kg/cm²，同時 R-203/R-204 的差壓也有上升的趨勢，懷疑 R-202 外籃可能有破裂或變形，或是 R-201 中心管受損或其底部密封條脫落使觸媒經由 R-201 中心管洩漏到 R-202 外籃累積。經由 Johnson Screen 及 Axens 顧問協助判斷問題原因後認為高 alpha form 觸媒是造成反應器壓差升高進而停爐的主因，故 Axens 建議本廠加裝小觸媒吹除系統 (Elutriation System) 取代既有 E-310/M-303 過濾系統並提供基本設計。本次討論首先由 Axens 製程設計工程師 Mr. Chilese 介紹其小觸媒吹除裝置基本設計概念 (P&ID 詳如附件)，後由 Axens、Pall 及中油三方進行討論及問題澄清，茲將內容整理列表如後：

| Question | Answer |
|------------------------|----------------------------|
| 此系統是否包含有專利設備？ | 否。 |
| 此系統是否需要額外氮氣？ | 否。 |
| 可否視觸媒狀況採 batch 式操作本系統？ | 建議連續式操作以維持觸媒品質。 |
| 是否可於操作狀態進行本案設備安裝？ | D-310 部份因涉及內部構造改裝故必須於歲修進行。 |

| | |
|---------------------------|---|
| 小觸媒吹除系統之操作是否有可能造成觸媒循環之擾動？ | 僅於過濾器 blowback 時造成微小干擾。 |
| Plot area 需求。 | 與過濾器內件之選擇有關，以 PALL 目前之評估本案若選用 2m 長之內件則過濾器直徑約 0.6 m；若選用 0.7 m 長之內件則過濾器直徑約 1m，將配合轄區需求調整之，可置放二樓平台上或地面上。目前之初步規劃本案之過濾器中共分 4 個 sector，故過濾/blowback 可於不同 sector 中同時進行。 |
| Blower rate 設計之理念？ | Blower flowrate 之設計必須能吹除 1.6 mm 以下之觸媒顆粒，另根據 Axens 經驗加上 10% 良好狀態之觸媒作為 margin 以完全移除 1.6 mm 以下之觸媒顆粒為目標。欲吹除觸媒顆粒之大小可由 blower 之 speed control 進行調整，另考慮 D-310 溫度受到觸媒循環量等因素影響故根據 Axens 經驗放入適當 safety factor 作為設計基準。 |

因台塑化 Aroma3 設計有此裝置，故亦將前往參訪其使用經驗。

伍、感想

本次赴巴黎參加 Axens 公司所舉辦 CCR Reforming 製程之首度 user's seminar，對於 Axens 之重組製程有了更深入之了解與認識，除可作為未來 trouble shooting 工作之參考外，相信對於現場操作工作亦有相當之助益。另外許多主題都與材料腐蝕有關，腐蝕原因來自於製程而作用於現場設備，故今後亦當加強與材料工程師之交流、討論及經驗分享。

在與 Axens 人員交流的過程中，即便是自學校畢業後甫進入公司之新進工程

師亦能對本身專業領域侃侃而談，遇到困難時能隨時以電話或網路向資深同事請教並獲得即時回應，令人印象深刻。此外行前素聞法國人不喜以英語溝通但此次發現其普遍英語能力實際較之我國要優秀許多，且因應全球化趨勢多數年輕族群已很樂意以英文做為溝通工具。

另外值得一提的是與其他 Axens CCR 製程使用者的交流，與本廠 CCR 製程設計年份相近者如泰國 IRPC 及南韓 S-Oil 均已進行許多 revamping 工作，可作為本廠未來進行相關工作前的諮詢對象。

參加類似研討會除了對方法工程師是一個很好的訓練機會外，對廠內相關有經驗的操作同仁亦是一個吸收設計及操作經驗絕佳的歷練，對工場操作助益極大，建議爾後有類似會議時仍能選派方法工程師與現場有經驗的操作同仁同時與會俾能達到最大效益。

陸、建議

茲整理 CCR 工場可參考改進之方向如下：

1. 可於 R-204 反應物進入 Packinox 之前增設過濾器，避免 bundle 之阻塞與結垢。
2. R-202~R-204 頂部之 balancing drum 可增設一套以便切換使用。
3. 升舉管盲法蘭尺寸若小於管線則形同流孔板會造成觸媒磨損產生碎片，本次歲修停爐已列為加強檢查重點。
4. 循環氣壓縮機 (C-201) shutdown 時，為避免觸媒和外籃之金屬熱膨脹差異過大而縮短反應器內件壽命，可考慮 Axens 之建議利用氮氣循環壓縮機維持觸媒循環或將觸媒由第四反應器出口取出。
5. 本次歲修 D-305 (鹼洗槽) 內部腐蝕較為嚴重 (如下圖，設檢課提供) 可考慮加強鹼液中和操作及氯化物管控。