

煤裂工場最適化新鮮觸媒添加模式

邱虹梓*, 楊憲昌, 康文成, 王淑麗, 施呈杰

台灣中油公司 煉製研究所

*Email: 078441@cpc.com.tw

摘要

增加煤裂工場平衡觸媒活性是提高煤裂工場效益的最關鍵方法之一。平衡觸媒活性受許多因素影響,包括進料金屬含量、觸媒本身特性、新鮮觸媒添加量、觸媒滯留時間、觸媒跑損、操作條件(例如再生器溫度以及水蒸氣)等。最適化的平衡觸媒活性範圍也因製程設計、進料性質、觸媒特性、工場操作以及產率要求而不同。一般煤裂工場新鮮觸媒添加量僅依據進料和平衡觸媒的金屬含量來估算,本研究建立的新鮮觸媒添加量模式除了另外考量進料Ni/V比率、再生器操作、觸媒特性、觸媒滯留時間、觸媒跑損情形和工場新舊觸媒處理限制,並且依據產率變化(丙烯和塔底油產率)和產品性質(燃料氣的氫氣/甲烷比和塔底油密度),來即時調整新鮮觸媒添加量,協助煤裂工場維持最適化的平衡觸媒活性,進而提高煤裂工場操作效益。

Keywords: 煤裂工場,新鮮觸媒添加量,觸媒跑損

1 前言

增加煤裂工場平衡觸媒(ECAT)活性是提高煤裂工場效益的重要因素。一般依據ECAT金屬含量(尤其V)、觸媒循環次數和再生器溫度和水蒸氣量,來研判煤裂工場ECAT受破壞的程度。ECAT金屬含量過高使得ECAT活性降低和ECAT選擇性變差,衍生問題包括轉化率下降、再生器溫度升高、溼式壓縮機轉速過快、燃料氣吸附塔壓差大和carryover、觸媒跑損增加以及膨脹機(expander)受損等操作問題,所以調整煤裂工場新鮮觸媒添加量,來維持適當ECAT的金屬含量是煤裂工場重要的操作項目之一。

2 穩態新鮮觸媒添加量計算

一般煤裂工場依據進料和ECAT金屬含量,來計算煤裂工場新鮮觸媒添加量。假設在穩態條件下,新鮮觸媒添加量可由以下式子簡單估算而得

$$Q_{\text{feed}} * \text{FEED}_{\text{metal}} = \text{FCA} * \text{ECAT}_{\text{metal}} * C_{\text{catalyst loss}} \quad \text{EQ(1)}$$

其中 Q_{feed} 為煤裂工量煉量(ton/day); $\text{FEED}_{\text{metal}}$ 為進料金屬含量(ppm); $C_{\text{catalyst loss}}$ 為新鮮觸媒跑損比率; FCA為新鮮觸媒添加量(ton/day); $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ 為平衡觸媒金屬含量(ppm)。當煉量為3700ton/day、進料Ni=6ppm、進料V=9ppm以及 $\text{ECAT}_{\text{metal}}=7000\text{ppm}$, $\text{FCA}=7.97\text{ton/day}$,此估算值與設計值相符合。圖一為在不同新鮮觸媒添加量下,ECAT Ni+V隨進料Ni+V變化情形。

3 影響新鮮觸媒添加量因素

影響ECAT活性的因素不只ECAT金屬含量,若僅用EQ(1)來估算新鮮觸媒添加量,無法維持最適當的ECAT活性。本研究考量以下的影響因素,建立一套最適化的新鮮觸媒添加模式。

3.1 進料V/Ni比率

煤裂工場的進料來自加氫脫硫工場(RDS)的產品油(低硫燃料油),低硫燃料油的金屬含量和比率受其高硫進料油特性和工場操作激烈度而改變。一般在RDS工場操作初期,觸媒脫硫與脫金屬的能力強,低硫燃料油的Ni和V含量很容易低於煤裂工場的設計值,但低硫燃料油Ni和V含量隨著操作天數增加而增加,到RDS工場操作末期,低硫燃料油的金屬含量常常是煤裂工場進料設計值的2倍。RDS工場的low sulfur fuel oil的金屬最多為V,其次為Ni。V對ECAT活性的破壞力最強,Ni則脫氫能力較強。煤裂工場進料的V含量變化幅度較Ni含量為大,表示進料的V/Ni並非固定,本研究利用煤裂工場實際進料Ni和V的分佈值,計算V/Ni比率,再利用此V/Ni比率可預估不同Ni+V的Ni和V含量(見圖二),由圖二顯示此預估值很接近煤裂工場的實際分析值。

3.2 再生器操作和觸媒特性

本研究的煤裂工場再生器為一段完全燃燒操作,再生器含有約2.0vol%以上的excess O₂,使得ECAT V的氧化態比率高。再加上含碳觸媒STRIPPING效果不是很

好，焦碳含氫量高，使得再生器水含量較高。V氧化物易與水結合，形成釩酸，釩酸不僅具有破壞觸媒活性基，且會在觸媒顆粒間移動，造成年輕觸媒活性很快也被破壞。由於此煤裂工場取熱量不足，再加上進料愈來愈重，使得再生器溫度隨焦碳產率增加而提高。若煤裂工場的再生器操作溫和，即V對ECAT破壞力小，ECAT V含量可以維持在7000ppm以下，本研究的煤裂工場再生器溫度高、excess O₂高以及H₂O高，V對觸媒的破壞力較嚴重，圖三顯示ECAT V含量高於5000ppm，較多ECAT活性低於58wt% (ECAT活性適當範圍為60wt%~63wt%)。所以本研究的目標是控制ECAT V含量低於5000ppm。此限制(max ECAT V含量)可隨觸媒的抗金屬能力提升而升高。

3.3 觸媒滯留時間

當煤裂工場進料金屬含量低時，可減少新鮮觸媒添加量，但由於ECAT的活性有一半以上來自新鮮觸媒的貢獻，即使ECAT的金屬含量低，過低的新鮮觸媒比例也使得ECAT活性不高，而且觸媒跑損中新鮮觸媒佔的比率高，所以煤裂工場應該設定最少新鮮觸媒添加量。由於煤裂工場進料Ni+V含量變化大，若想要維持相同ECAT_{metal}，則新鮮觸媒添加量也會變化太大，不易實行。由於ECAT活性隨ECAT Ni+V上升而下降，隨新鮮觸媒添加量增加而上升，再加上高進料Ni+V的新觸媒添加量較高，所以若要維持相同ECAT活性，ECAT的Ni+V隨進料Ni+V升高而增加。本研究以維持相近的ECAT活性，來估算新鮮觸媒添加量，ECAT_{metal}隨進料Ni+V增加而升高。

3.4 觸媒跑損

觸媒跑損不僅增加平衡觸媒金屬含量和觸媒滯留時間，也降低新鮮觸媒實際留在系統內的比率，使得平衡觸媒活性較預期低。在高觸媒跑損操作期間，煤裂工場的新鮮觸媒添加量必須較設計值高，才能減少觸媒滯留時間與降低ECAT金屬含量，並且保持一定比率的高活性新鮮觸媒。一般煤裂工場的觸媒跑損量約為5%~20% (由煙囪和塔底油跑損量/新鮮觸媒添加量100%)，本研究煤裂工場的觸媒跑損量很高(30%~40%)，所以本研究模式加入C_{catalyst retention}為參數來考量觸媒跑損的影響。在高觸媒跑損操作下，C_{catalyst loss}值下降，使用以下動態模式可約略估算C_{catalyst loss}

$$\begin{aligned} & Q_{\text{feed}} * 24 * \text{FEED}_{\text{metal}} \\ & = \text{FCA} * \text{ECAT}_{\text{metal}} * C_{\text{catalyst loss}} \end{aligned}$$

$$+ \text{INV}_{\text{catalyst}} * (\text{ECAT}_{\text{metal}} - \text{ECAT}_{\text{previous metal}}) \quad \text{EQ}(2)$$

其中INV_{catalyst}為煤裂工場觸媒藏量；ECAT_{previous metal}為前一天ECAT的金屬含量。煤裂工場觸媒藏量約300 ton，以一天為計算單位，圖四為由上式所得ECAT_{metal}預測值和實際量測的ECAT金屬含量，由圖四可看出C_{catalyst loss}=0.75所得的ECAT_{metal}較靠近量測值。

3.5 最高新鮮觸媒添加量的限制

一般情況下新鮮觸媒添加量隨著進料金屬含量上升而增加，但過高新鮮觸媒添加量會產生以下操作問題(1)若CYCLONE分離效率低，添加新鮮觸媒會增加觸媒跑損，使得煙囪OPACITY不合格，並且造成環境問題；(2)新鮮觸媒活性高，焦碳產量增加，再生器若無CATALYST COOLER取熱設備，燃燒熱過高使得再生器溫度升高，不僅增加THERMAL CRACKING，且觸媒循環量被迫降低，以維持固定反應溫度。Cat/oil下降以及熱裂解的提高，使得反應選擇性變差，影響產值。另外煤裂工場受到新鮮觸媒採購量以及廢觸媒處理量的限制，再加上過高新鮮觸媒添加量衍生的問題，所以本研究模式設定最大新鮮觸媒添加量。

3.6 產率變化(丙烯和塔底油產率)

一般煤裂工場每週分析ECAT一次，分析結果僅能作為ECAT一週平均變化的參考，無法提供每天的變化狀況。煤裂工場每天ECAT變化情形可從進料特性、操作條件和產率分佈和品質反推估計出來，所以工場數據可用來協助現場立即判斷觸媒活性。煤裂工場的產品包括液相產品為丙烯、C3C4LPG、汽油、LCO和塔底油，氣相產品為燃料氣，而固相產品為焦碳產率。總液相產率愈高，煤裂工場效益愈大。相同進料和焦碳產率，較低的塔底油產率提供較高液相產率，所以有些煤裂工場將塔底油產率訂為Benchmark項目之一。觸媒的bottom cracking能力和diffusion特性是降低塔底油的重要因素。在使用相同的煤裂觸媒配方，維持足夠ECAT活性才能確保ECAT bottom cracking能力，一旦觸媒受較嚴重的破壞，ECAT活性不足，塔底油產率會立即上升。

近幾年煉油廠利用煤裂工場來增產丙烯，提高煤裂工場效益，本研究煤裂工場為生產汽油的製程，採用的觸媒的裂解反應全由zeolite提供，並且不含有ZSM-5，氫轉移反應減少汽油烯烴組成，限制丙烯生成。由煤裂工場數據顯示丙烯產率要達到4.5wt%以上，ECAT必須保持高活性和良好的diffusion性質。高活性ECAT才能

提供良好ECAT bottom cracking，汽油產率高，汽油烯烴量也相對增加，良好ECAT diffusion性質降低二次反應發生，減少汽油烯烴反應成烷烴，增加汽油烯烴裂解成丙烯。煤裂工場數據顯示丙烯產率隨ECAT活性下降而減少，所以丙烯產率也可以用來判斷ECAT活性是否足夠的指標。

3.7 產品性質(燃料氣的氫氣/甲烷比和塔底油密度)

煤裂工場燃料氣的氫氣來自脫氫反應，ECAT沈積的金屬是脫氫反應的催化劑，Ni當量($=\text{Ni}+\text{V}/4+\text{Fe}/10$)常被用來作為脫氫反應的指標。煤裂工場利用antimony (Sb)來鈍化金屬的脫氫反應，在相同鈍化劑濃度，氫氣/甲烷隨ECAT Ni當量增加而升高，氫氣/甲烷可以作為ECAT的金屬是否過高的指標，若氫氣/甲烷超過1.25，工場必須提高新鮮觸媒添加量來控制ECAT金屬含量。

塔底油產率除了受操作激烈度和ECAT bottom cracking影響外，進料組成也改變塔底油產率範圍。當進料的芳香烴含量較高，進料無法裂解的組成增加，塔底油產率會增加，但是塔底油的密度可能不會降低。當塔底油API低時，表示ECAT活性足夠，即使塔底油產率較高，也不需要增加新鮮觸媒添加量。若塔底油API高時，可以再提高反應激烈度或是ECAT活性來增加bottom cracking反應。

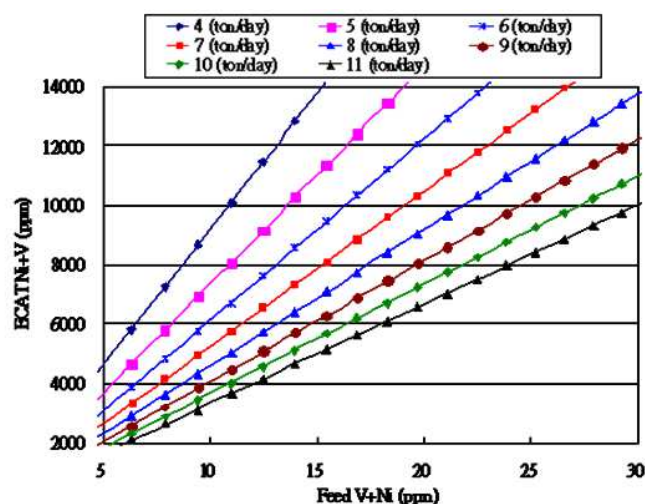
4 最適化新鮮觸媒添加量模式

本研究依據以上的影響因素，建立一套煤裂工場最適化的新鮮觸媒添加模式：

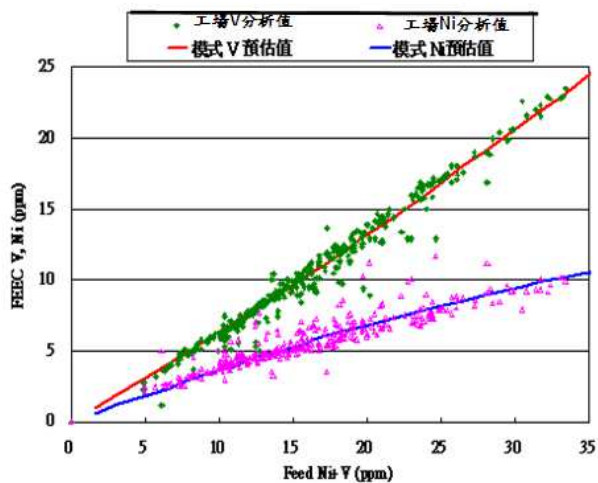
- (1) 假設穩態，使用EQ(1)估算新鮮觸媒添加量或 $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ 。
- (2) 考量觸媒跑損，設定 $C_{\text{catalyst loss}}$ 。
- (3) 依據煤裂工場V/Ni比率，得到Ni和V預估值(見圖一)。
- (4) 新鮮觸媒添加量最少為5 ton/day，由EQ(1)估算 $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ 。
- (5) 新鮮觸媒添加量最多為10 ton/day，由EQ(1)估算 $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ 。
- (6) 當新鮮觸媒添加量介於 5 ton/day和 10 ton/day之間，設定進料Ni+V=15時的 $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}=8000$ ，進料Ni+V=35時的 $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}=12000$ ，利用線性關係先求得 $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ ，再利用EQ(1)求得新鮮觸媒添加量。

- (7) 依據產率變化和產品性質適度調整新鮮觸媒添加量，基準點為塔底油API=-1.0、氫氣/甲烷=1.25、丙烯產率=4.5wt%和塔底油產率=8.5wt%，若實際值高於基準點，建議提高新鮮觸媒添加量。

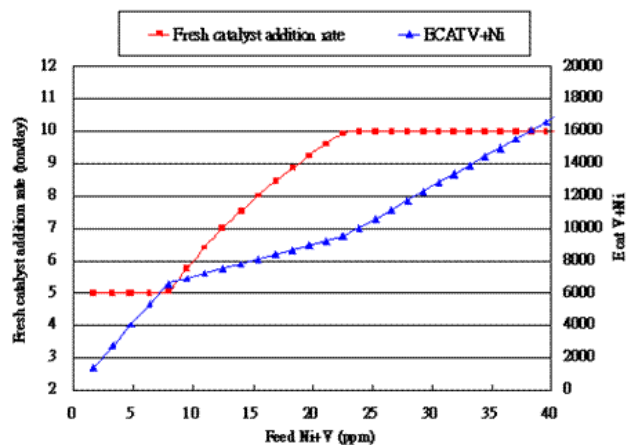
隨著進料金屬含量改變，最適化的新鮮觸媒添加量和 $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}$ 可依據此模式預估出來(見圖五)。圖六為進料和 ECAT 的 Ni 和 V 含量。當 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}$ 為 22.5 時， $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}$ 預測值為 9500 ppm， ECAT_{V} 預測值為 6115 ppm，新鮮觸媒添加量(Fresh Catalyst Addition)已達最大值 10ton/day。 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}} > 22.5$ 以後，FCA 仍維持 10ton/day， $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}$ 上升幅度較 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}} < 22.5$ 為大。 $\text{ECAT}_{\text{metal}}$ 值雖提高，但由於觸媒添加量高，ECAT 活性仍可保持在適當的範圍。 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}$ 小於 7.92 時，仍維持最小的 FCA=5ton/day。 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}$ 介於 7.92 和 22.5， $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}$ 和 FCA 皆隨 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}$ 增加而升高。由此模式可預測當 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}=15$ 時，建議現場添加 8ton/day 的新鮮觸媒， $\text{ECAT}_{\text{Ni+V}}$ 維持在 8000ppm 附近。此模式是依據本研究煤裂工場的實際操作情形而建立，可以協助現場維持最適化的 ECAT 特性。圖七為煤裂工場每月新鮮觸媒添加量、 $\text{FEED}_{\text{Ni+V}}$ 和 ECAT_{V} 平均值，本研究的模式協助現場調整新鮮觸媒添加量，維持適當的 ECAT 金屬含量，確保 ECAT 的活性和選擇性。



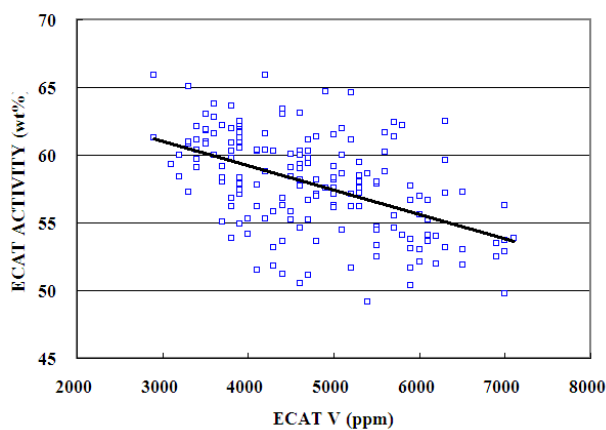
圖一：在不同新鮮觸媒添加量下，ECAT Ni+V 對進料 Ni+V 的作圖



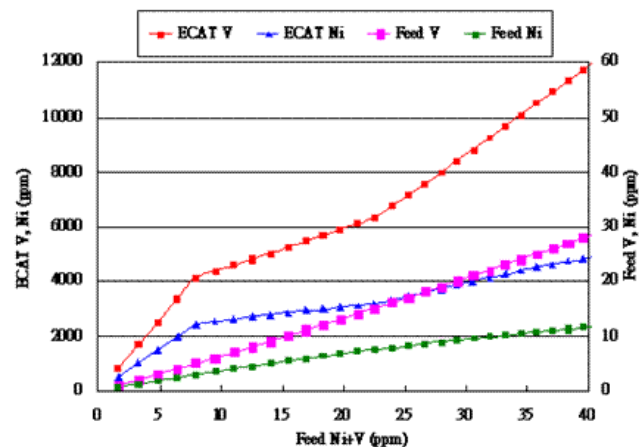
圖二: 煤裂工場進料 Ni 和 V 分析值和預估值



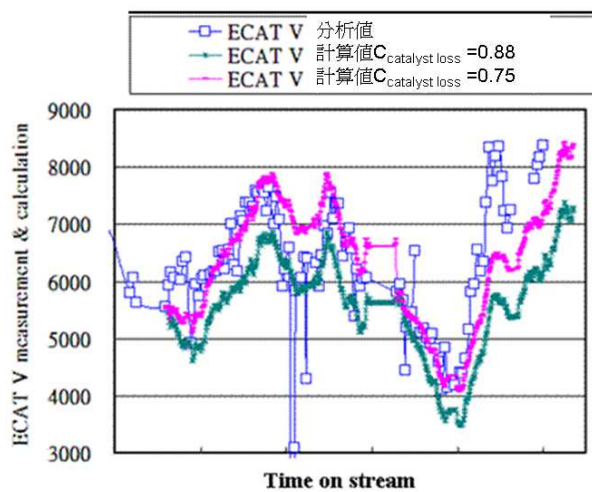
圖五: 新鮮觸媒添加量和 ECAT Ni+V 預測值



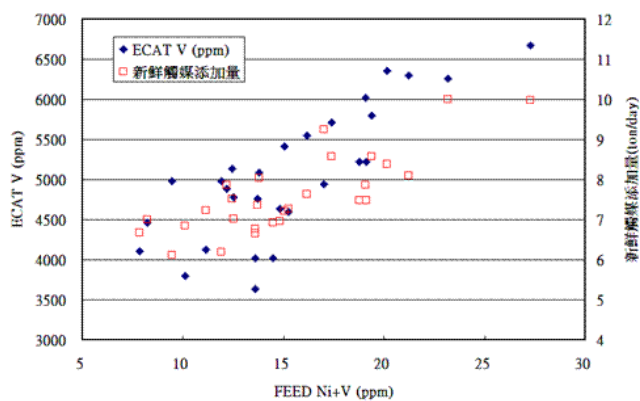
圖三: ECAT 活性和 V 含量關係圖.



圖六: ECAT V 和 ECAT Ni 預測值



圖四: ECAT V 量測值和預測值的比較



圖七: 煤裂工場新鮮觸媒添加量和 ECAT V 含量