

輕石油腦油提昇辛烷值研究

Teh-Yung Huang* (黃德湧)、Wen-Long Hwang (黃文龍)
Te-Chuan Ho (何德川)、Tsung-Lin Tu (涂聰林)

Refining and Manufacturing Research Institute CPC Corporation

*Email: 076716@cpc.com.tw

摘 要

中油公司煉研所異構化研究團隊多年來進行輕油異構化反應的相關基礎研究，實際將研究理論與研究結果應用於生產工廠，研究與生產結合實質有效提昇煉油工場操作效能、降低操作成本、提高異構化工場輕質油產品辛烷值和產率…等績效，更應用觸媒和吸附劑性能評估技術評估其殘餘使用壽命以作為反應器內部替代檢查申請之依據。執行結果摘錄如下：

1. 進行輕油異構化反應基礎研究：探討白金/沸石觸媒異構化反應活性、雜質對異構化反應之影響、建立評估最適化的反應溫度與觸媒性能的原則與方法。應用於異構化生產工場操作效能提昇，以及觸媒和吸附劑性能評估研究。
2. 進行輕油異構化工場進料雜質改善與最佳進料選擇研究，將進料重質份 C_{7+} 由15%提昇到10%以下，主成份(C_5+C_6)由83%提昇到88%以上，有效提昇工場煉量，並減少裂解反應發生避免觸媒積碳問題。
3. 建議改變兩座反應器操作溫度模式，調整第一反應器維持較高溫度有利反應活性，第二反應器維持較低溫度有利反應平衡，並調整最適化的反應溫度，有效將觸媒活性提高， $i-C_5$ 由40%增加到50%。執行結果：產品 $i-C_5$ 提高6%和產品辛烷值增加1個RON。
4. 解決工場閥件洩漏問題，避免未反應正烷烴進入產品，造成辛烷值偏低問題。
5. 研究與生產相互配合可實質提昇生產工廠效益，如何與現場同仁相互信任、解決生產工廠問題與提昇工廠效益，是大家努力的目標。

關鍵字(Keywords): 石油腦，辛烷值，觸媒。

1. 前言

中油公司有三座輕油異構化工場採用沸石觸媒異構化製程，包括三專利製程之組合：Safecat 製程(脫

除輕石油腦進料之硫化物)、異構化製程(鉑/絲光沸石異構化觸媒將正烷烴轉化成異烷烴)、ISOSIV 分離製程(吸附分離技術使異烷烴和正烷烴分離)。

烷烴異構化反應主要是將正戊烷轉換成異戊烷，可將五碳和六碳烷烴輕石油腦(辛烷值 60~70)，提高 10~20 單位，而整個汽油油池辛烷值亦可提高 1~3 個單位。

煉製研究所異構化研究團隊與各廠處生產工場合作進行異構化製程效能提昇研究與改善方案(包含：去除雜質、選擇最佳進料、調整操作條件…等)、並解決工場操作問題(例如：觸媒中毒…等)，有效提昇輕油異構化工場操作效能，實質提高異構化工場有效煉量、產品辛烷值和產品產率…等績效。

2. 實驗部分

本研究探討白金/沸石觸媒異構化反應活性、雜質對異構化反應之影響…等基礎研究，建立評估最適化的反應溫度與觸媒性能的原則與方法，也將研究結果應用於生產工場操作改善。

1. 反應溫度探討：以不同進料(丁烷、戊烷、己烷、庚烷)和不同溫度探討異構化觸媒反應活性、選擇性，以及適當的反應溫度。
2. 進料組成對異構化產物影響探討：以不同比例之 C_5/C_6 組成當進料，觀察對異構化產物和辛烷值影響，探討最適化的反應溫度與觸媒性能。
3. 生產工場進料組成分析：將異構化工場可能進料進行組成分析，應用研究結果選擇品質穩定、有效增加異構化工場辛烷值者當進料油。
4. 異構化工場操作條件改善：調整生產工場溫度…等變數，將研究結果實際應用生產工場，實質提高異構化工場有效煉量、汽油辛烷值和汽油產量。

3.結果與討論

一.異構化反應基礎研究：

1.反應器溫度：

烷烴異構化是屬熱力學平衡反應，由鉑/絲光沸石觸媒催化烷烴異構化反應器的適當溫度：正戊烷(260~275℃)，正己烷(255~265℃)，正庚烷(210~230℃)。較小烷烴之異構化反應最佳溫度會稍為高些(即隨著碳鏈增加而降低)，而較大烷烴會部份產生裂解反應，因此最適當反應溫度應隨進料組成調整。

2.不同 C5/C6 進料組成對異構化產物之影響：

隨著進料中戊烷烴百分比增加，對異構化產物之辛烷值會增加，因此，異構化工場應選擇戊烷烴百分比多油料當進料，可生產較高辛烷值異戊烷烴產品。

3.進料組成分析：丁烷在異構化工場中可視為惰性氣體並不會進行異構化反應，。但會在異構化和 ISOSIV 分離製程中循環、累積，會降低分離製程效率與產品辛烷值。庚烷等較大烷烴在異構化工場中會進行裂解反應，造成煤床溫度上昇、產生 C4-等小分子、觸媒積碳而活性下降、壽命減短和液體產品產率降低以及溫度可能會 Run Away 等問題。

4.進料雜質分析：進料微量水氣和硫化物 會降低觸媒活性和分子篩吸附性能。

二.進料品質改善方案研究：

1.進料改善：

圖 1 為 T 廠異構化工場進料改善方案執行結果：改善方案可增加異構化反應主成份(C5+C6)成分由 74.6% 提高至 84.5% 以上，可提高工場有效煉量 10%。進料重成份庚烷由 15% 降低至 10% 可增加液體產率和辛烷值。

2.提高觸媒活性、增加辛烷值方案研究：

煉研所異構化研究團隊擬定 T 廠異構化工場提高觸媒活性改善方案：T 廠異構化觸媒最適當反應溫度可由異構化觸媒反應溫度和產品辛烷值相關圖得知。(如圖 2 所示)

煉研所異構化研究團隊將研究結果應用於生產工場操作改善，建議提高觸媒反應溫度由原來 259℃ → 264℃ → 266℃ → 268℃，執行結果顯示：提高觸媒活性，能有效增加異構化油 i-C5 成份比例(40% → 45% → 50% → 48%)和產品辛烷值。但因提溫至 268℃ 時，而工場進料煉量增加而影響提高 i-C5 成份比例結果。(如圖 3 所示)

3.執行結果：

圖 4 說明改善方案有效提高觸媒活性和異構化產品油辛烷值由原先 83.2 提高至 84.2，增加異構化產品油 1 個 RON，改善績效：3,041.3 萬元/年。其中 99 年 1 月份 C7 成份增加到 20%(如圖九所示)，顯示進料變的較差，對於產品辛烷值(比改善前少 0.5 個單位)和異構化油液體產量都有不良影響，會降低本案執行的績效與成果。

本案異構化工場因提高煉量，造成提昇異構化觸媒活性方案之結果不明顯(產品 RON 與改善前相近)，但是改善方案對於觸媒活性有增加，產品產量亦加，可由 RON*產量之作圖得到驗證。

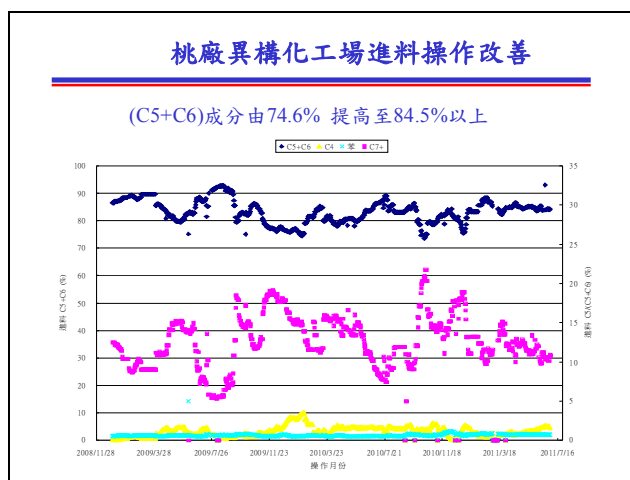


圖1 T廠異構化工場進料改善執行結果

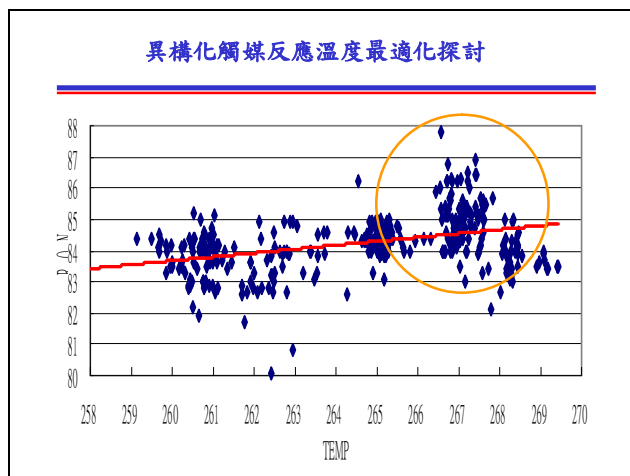


圖 2 T 廠異構化觸媒反應溫度和產品辛烷值關係圖

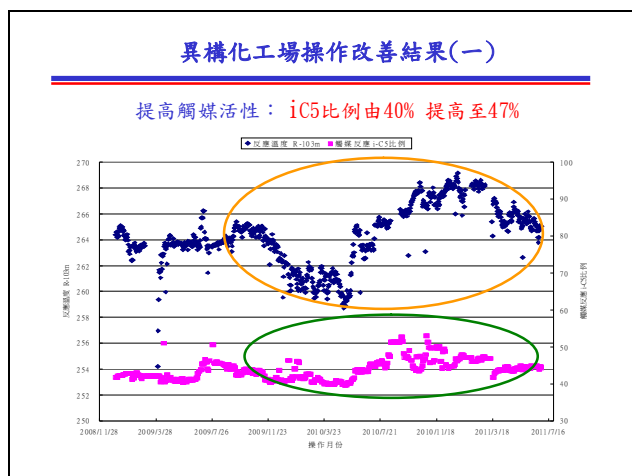


圖 3 T廠異構化工場提高觸媒活性改善執行結果

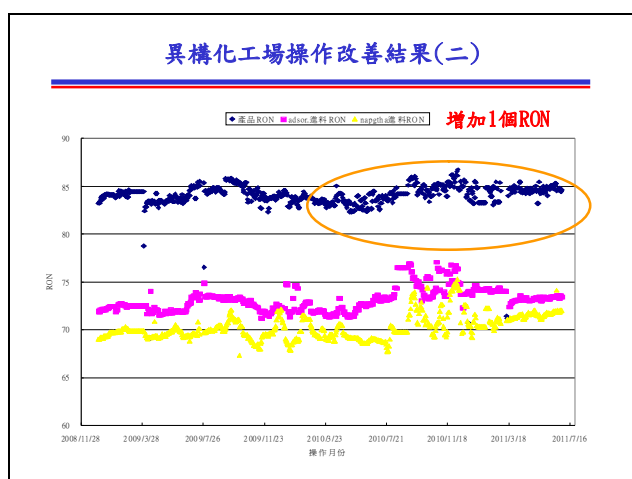


圖 4 T廠異構化工場提高觸媒活性增加辛烷值

參考文獻

- [1] "異構化工場操作手冊",台灣中油桃園煉油廠操作手冊.
- [2] 黃文龍,洪正宗,黃德湧,何德川." 桃廠異構化觸媒性能評估—建議再生恢復觸媒活性",台灣中油煉製研究所研究報告.
- [3] 黃文龍,洪正宗,黃德湧,何德川." 桃廠異構化工場操作改善—增加辛烷值與產量",台灣中油煉製研究所研究報告.
- [4] 黃文龍,洪正宗,黃德湧,何德川." 大林廠異構化工場操作改善—增加辛烷值與產量",台灣中油煉製研究所技術服務報告.