

# 藉由觸媒改善克服煤裂製程瓶頸以提昇操作效益

王淑麗 a, 邱虹梓, 施呈杰, 洪正宗  
季存厚 b, 許咨元, 王昭彬, 曾繁鑫

<sup>a</sup> 台灣中油股份有限公司煉製研究所

<sup>b</sup> 台灣中油股份有限公司桃園煉油廠

\*Email: [078239@cpc.com.tw](mailto:078239@cpc.com.tw)

## 摘要

煤裂製程進料的康式含碳量(MCR) 遠超過工場的原始設計操作範圍,造成觸媒上焦碳的生成量超過工場再生器的可處理範圍,平衡觸媒的活性點被焦碳所包圍,造成活性、轉化率下降是工場操作既有瓶頸。焦碳產生量遠遠超過工場再生器設計負荷,此瓶頸可藉由以下方法改善:

- (1) 提高工場再生空氣量---改善幅度有限。
- (2) 加裝觸媒冷卻器---增加資本支出和改變系統的壓力平衡。
- (3) 降低操作煉量---大幅影響產值獲利。
- (4) 操作、觸媒改善---針對再生器的焦碳的瓶頸,使用低焦碳產生率的觸媒可克服此瓶頸。

煤裂工場添加新的低焦碳產生率的觸媒,其焦碳產生率大幅降低,由操作可看出,使用低碳的觸媒有以下好處:

a)焦碳產生量下降---由於低碳觸媒改善孔洞結構及降低稀土(Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的含量,使焦碳產生量下降,得以解決煤裂工場再生器取熱不足的操作瓶頸,所以不用再考慮加裝觸媒冷卻器,並同時有降低CO 爐溫,降低操作風險的好處。

b)Gas factor 下降--可降低Wet gas壓縮機的負擔。

c)觸媒流化沒有問題(流化指標Fprop大於2.6)---沒有過去高 ABD的問題。

d)汽油產率增加---由使用之前觸媒的51.5vol% 汽油產率(進料MCR 4.8 wt%),添加新的低焦碳產生率的觸媒後提高到59.5 vol% 汽油產率(進料MCR 5.0 wt%),由於焦碳產生量的下降,使今年汽油產率提高8 vol%。

e) 煤裂汽油MAV 下降---有利裂解汽油加氫脫硫(Prime

G)製程的 SHU 反應器操作。

使用低碳的觸媒後,煤裂汽油的RON 由93.5降為92.5,如果由修改觸媒配方提高煤裂汽油RON,汽油中olefin 含量提高,於Prime G+中又飽和,會提高Prime G+ 的RON loss,對整體煤裂加上Prime G+的效益並不如預期中高。要摻配98汽油, RON主要來源應由CCR 工場提供,煤裂的汽油應是著重於提高量的部分,以提昇整體汽油池的產量和煤裂工場的產值。

整體而言低碳觸媒於煤裂系統中操作情況良好,經濟效益也有增加,今年的操作經驗顯示,稀土含量下降,只要觸媒添加適當的V trap,仍可以有好的抗金屬能力和低的焦碳產率。煤裂工場產值受進料、觸媒以及操作調整的影響,從使用低碳觸媒後,無論進料MCR如何改變,煤裂工場每個月的加工收入皆較使用之前觸媒時為高。

Keywords: 煤裂工場, 再生瓶頸, 低焦碳產生率觸媒

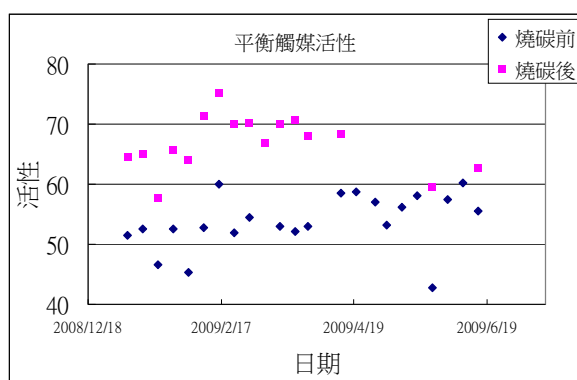
## 1 前言

工場操作既有瓶頸: 煤裂工場曾因進料 MCR 高達5.8 wt%(設計值5.0 wt%),造成平衡觸媒上焦碳含量高達1.08 wt%(一般應可低於0.5 wt%),工場將再生空氣量由195 km<sup>3</sup>/hr 提高到206 km<sup>3</sup>/hr,改善效果有限。進料的MCR 已遠遠超過工場的設計操作範圍,造成觸媒上焦碳的生成量超過再生器的可處理範圍,平衡觸媒的活性點被焦碳所包圍,造成活性下降,從工廠再生器取出再生後的平衡觸媒活性指標為51.6,但於實驗室將現場再生器所無法燒乾淨的焦碳再燒掉後,平衡觸媒活性指標可達68.8,表示實際的平衡觸媒活性還好,但觸媒活性點被焦碳所覆蓋,圖一是平衡觸媒實驗室燒碳前後的活性指標,所以於操作時的觸媒可利用活性只有51.6。

焦碳產生量遠遠超過工場再生器設計負荷，造成轉化率、(丙烯+汽油+LCO)低於要求，此情況困擾煤裂工場許久。

表一、工場的設計操作操作範圍

	設計值	BenchMark
API	> 21.6	
CCR	< 5 wt %	< 5 wt %
Ni + V	< 20 wppm	< 25 wppm
Na	< 5 wppm	
Fe	< 4.8 wppm	
硫含量	< 0.65 wt %	< 0.5 wt %



圖一、觸媒活性點被焦碳所覆蓋

## 2 克服既有瓶頸方法

焦碳產生量遠遠超過工場再生器設計負荷，此瓶頸可藉由以下方法改善：

(1) 提高工場再生空氣量---改善幅度有限。工場再生空氣量設計為212~221.8 kNm<sup>3</sup>/hr，如提高壓縮機的效率，包括進口擋板的正確開度及透平機的運轉效率，膨脹機若能正常作功，可再提高壓縮機的負載。至於再生器的格板也有檢查，依過去的檢查經驗，開孔被堵的機率不高。提高再生空氣量對將來面對高康式殘碳量進料操作時，可增加其操作彈性。

(2) 加裝觸媒冷卻器---RFCC 工場的操作瓶頸為再生器的取熱能力，如能安裝catalyst cooler，對轉化率的提升有很大的幫助。觸媒冷卻器的資料如下：觸媒於再生器的溫度如超過1350°F，則會破壞觸媒活性，所以為保持觸媒於再生器中的溫度需加裝觸媒冷卻器，而加裝觸媒冷卻器另一個好處是可提高觸媒/油料比，藉此改善產率。

(3)降低操作煉量---觸媒上焦碳的生成量超過再生器的可處理範圍時，Sinopec 建議降低操作煉量，使總體焦碳的生成量是在再生器的可處理範圍內，可是降低操作煉量，會影響產值獲利太大。

(4)操作、觸媒改善

針對再生器的焦碳的瓶頸，使用低焦碳產生率的觸媒可克服此瓶頸，RFCC工場今年初開始添加低碳觸媒，其焦碳產生率大幅降低，但RFCC初次開爐使用的是Engelhard觸媒，當時有ABD(average bulk density) 過高造成觸媒循環不良的問題，之後Engelhard併到BASF觸媒廠家，所以特別注意使用低碳觸媒是否會有觸媒循環的問題，經由操作改善和新鮮觸媒ABD 及流動指標的管控，目前低碳觸媒已使用7個月，流化沒有問題。

低碳觸媒廠家其觸媒特性為使用DMS((Distributed Matrix Structure) Technology製造，是用In-situ 方式生產，採用High Z/M range for maximum conversion at the lowest Delta Coke技術，觸媒廠家稱因是用In-situ 方式生產，孔洞較大所以ABD 較低以前觸媒低，可增加metals tolerance, coke selectivity，。

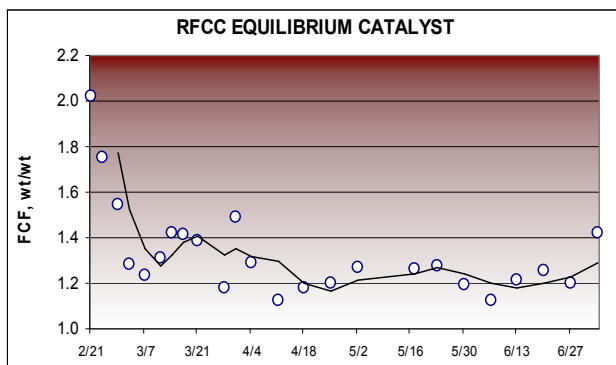
低碳觸媒稀土的含量為2.2 wt%，而之前的A觸媒稀土的含量為3.1 wt%，長期平衡觸媒稀土的含量為圖二。低碳觸媒雖然含較低的稀土的含量，根據我們以前的看法，稀土的含量低會使觸媒抗金屬能力變差，而工場的平衡觸媒的Ni+V 的沉積高達16000ppm，所以使用低稀土的含量的觸媒，抗金屬能力會差很多。

但由於低碳觸媒中加入Mg & Ca 當成Vanadium-Trap(於平衡觸媒中可看到Mg & Ca的含量上升)，且由工場操作數據可看出低碳觸媒於平衡觸媒中有15920ppm的金屬沉積時，平衡觸媒的微活性指標還有71，表示低碳觸媒其抗金屬能力很好。

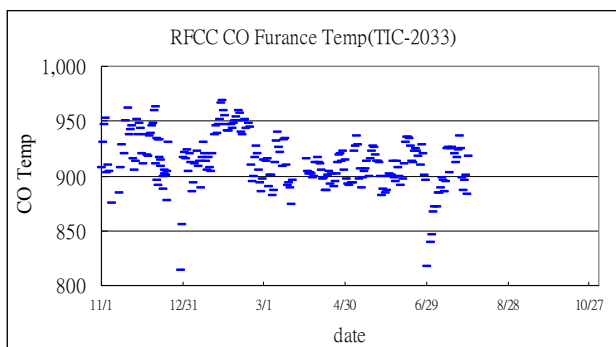
## 3 使用低碳產率觸媒的好處

使用低碳觸媒的好處：

1)焦碳產生量下降(coke factor由2.5 下降到1.2如圖二)---由於低碳觸媒改善孔洞結構及降低稀土的含量，使焦碳產生量下降，得以解決RFCC工場再生器取熱不足的操作瓶頸，所以不用再考慮加裝觸媒冷卻器，並同時可降低CO 爐溫(圖三)，降低操作風險的好處。

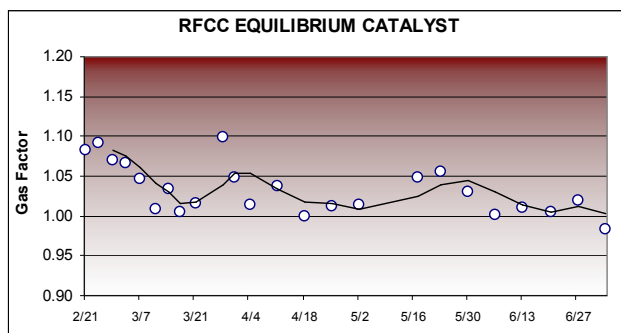


圖二、平衡觸媒積碳含量



圖三、有降低CO 爐溫，降低操作風險的好處

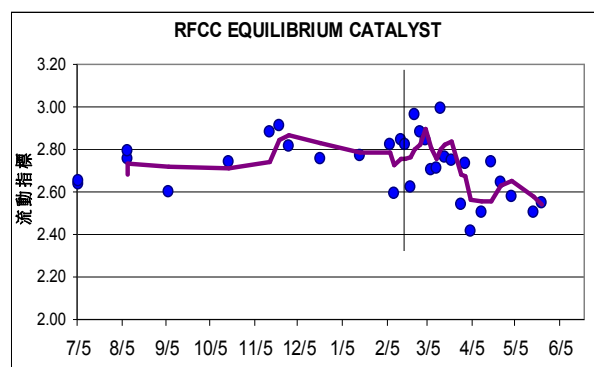
2) Gas factor 下降(Gas factor由1.15降到1.0)---可降低Wet gas壓縮機的負擔。Gas factor是H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mole 比，根據BASF 實驗室的化驗Gas factor由1.15降到1.0，gas factor如圖四，煉研實驗室的化驗Gas factor 對BASF 觸媒也是下降。現場數據也是下降。



圖四、Gas factor(BASF lab)

3)流化沒有問題(流化指標(Fprop)大於2.6)---從使用低碳觸媒到目前的操作都可以保持觸媒循環良好，7月1日停爐後再開爐也沒有流化問題，且再生器由完全燃燒轉部份燃燒時，再生器瞬間高溫的問題有趨緩。為確保觸媒循環順利，密切注意新鮮及平衡觸媒粒徑分佈，

3/21平衡觸媒ABD 為0.81 g/cc，0-40u的觸媒佔5%，與之前數值相近。流化指標(Fprop)是觸媒於系統中循環難易的指標，愈長的觸媒輸送管線需要愈高的流化指標，以煤裂工場而言流化指標大於2.6時，流化情況才會較好，流化指標與觸媒密度、平均粒徑、0~45um細粉含量有關，圖五是由A 觸媒換成低碳觸媒的流化指標。



圖五、A觸媒換成低碳觸媒的流化指標

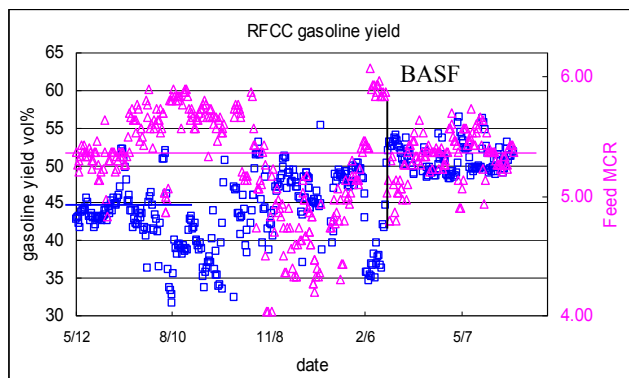
流化指標計算方法：

$$F_{\text{Prop}} = \frac{\text{Exp}(0.508 F_{45})}{dp^{0.568} (ABD)^{0.663}}$$

As calculated by Albemarle:

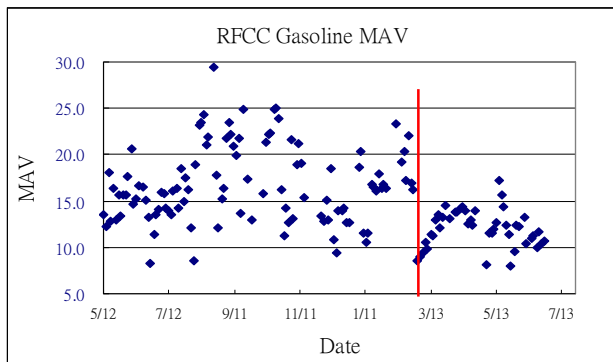
F<sub>45</sub> is wt fraction less than 45 microns (divide ecatsheet wt% by 100)  
dp is average particle size in meters (APS in ecatsheet / 1E6)  
ABD is apparent bulk density in kg/m<sup>3</sup> (ABD in ecatsheet \* 1000)

(4) 汽油產率增加---由使用A觸媒的51.5vol% 汽油產率(進料MCR 4.8 wt%)，提高到使用低碳觸媒提高的59.5 vol% 汽油產率(進料MCR 5.0 wt%)，提高8 vol%。



圖六、使用低碳觸媒後，當進料MCR 與之前使用A 觸媒相同時，低碳觸媒Gasoline 增加5-8 vol%

5) RFCC汽油MAV 下降---有利Prime G+ SHU 反應器的操作。因目前以catalytic reaction 為主而非thermal reaction，MAV由23降到13(圖七)。



圖七、Gasoline MAV

#### 4 結論

煤裂製程進料的康式含碳量(MCR)超過工場的設計操作範圍,造成觸媒上焦碳的生成量超過工場再生器的可處理範圍,平衡觸媒的活性點被焦碳所包圍,造成活性、轉化率下降是工場操作既有瓶頸。焦碳產生量遠遠超過工場再生器設計負荷,此瓶頸可藉由(1)提高工場再生空氣量(2)加裝觸媒冷卻器(3)降低操作煉量(4)操作、觸媒改善 等方法改善。

煤裂工場使用新的低焦碳產生率的觸媒,其焦碳產生率大幅降低,使用低碳的觸媒有(1)焦碳產生量下降。(2)Gas factor 下降(3) 觸媒流化沒有問題--流化指標Fprop大於2.6 (4) 汽油產率增加---添加新的低焦碳產生率的觸媒後提高到59.5 vol% 汽油產率,由於焦碳產生量的下降,使今年汽油產率提高5-8 vol%。(5) 煤裂汽油MAV 下降---有利裂解汽油加氫脫硫製程的 SHU 反應器操作...等好處。