

裂解汽油一級氫化製程模式之應用

蘇維彬^{*a}、張哲魁^a、洪正宗^a、康旭宗^b、賴文煌^b

^a 台灣中油公司煉製研究所

^b 台灣中油公司石化事業部林園廠

*Email: 078221@cpc.com.tw

摘要

本文以三個案例說明前期研究建立之裂解汽油一級氫化製程模式[1]之應用。首先是由程序模擬探討製程條件之影響性，如進料組成變動、進油量變化及反應器入口溫度等，模擬結果與理論分析及操作經驗一致，並歸納得操作指引。第二個是關於觸媒活性評估，製程模式中的參數或速率常數可利用不同操作期的工場數據各自估算而得，速率常數的變化可視為觸媒老化，並與觸媒重量均溫做比較，結果由模式參數法推演之觸媒殘餘壽命比媒床均溫法更具合理性。最後，當生產策略改變時，此一在商用軟體建置之製程模式也能評估製程可操作性，不只反應器，也能同時涵蓋熱交換器與控制邏輯等。

關鍵字：一級氫化製程模式、觸媒活性、觸媒重量均溫、製程可操作性

Abstract

In this article, three cases are given to demonstrate the applications of the pygas selective hydrogenation process model that was formulated in our previous work. First, the influences of process conditions, such as feed composition, feed rate and reactor inlet temperature, were explored via process modeling. The simulated results are consistent with theoretical analysis and operation experiences, and then summarized as guidelines for operation. Second case is related to catalyst activity evaluation. The model parameters or rate constants in this model were estimated for several periods with respect to individual operation data. The variation of the obtained constants, considered to be catalyst aging, was compared with the weighted average bed temperature. The residue catalyst life derived from model parameter method is much more reasonable than WABT method. Finally, this model built on a commercial

software can also be utilized to evaluate process operability if production strategy was altered, not only reactor but also exchanger, related control logics, etc.

Keyword: selective hydrogenation process model, catalyst activity, weighted average bed temperature, process operability

1 前言

裂解汽油氫化區欲處理的三股油料，分別來自輕裂廠汽油汽提塔與去丁烷塔的底部油料，及廠區匯集的回煉油，詳圖1，圖中的一級反應器相當於裂解汽油選擇性氫化工場(詳前期研究圖1[1])。汽油汽提塔底部油料大多是六與七碳數組成，五碳數組成含量約5 wt%以下；去丁烷塔底部油料大多是五與六碳數組成，較特別的是十碳數組成含量達10 wt%，其原因是裂解氣在壓縮、冷凍、分離過程中，五碳數組成的共軛雙烯同步雙聚為二聚物，即所謂的Diels-Alder反應[2]，如環戊二烯雙聚為雙環戊二烯，因此雙環戊二烯含量特別高；回煉油是石化廠匯集之油料，組成較不穩定，不過大多是芳香烴，而且雙烯含量偏低。

圖1的設計與操作流程是將三股匯聚的油料經過前去戊烷塔蒸出五碳烴，前去辛烷塔蒸出六至八碳烴，合併送汽油一級氫化反應器把雙烯選擇性氫化反應為單烯；之後，後去戊烷塔蒸出五碳烴，即為裂解汽油成品油，後去辛烷塔蒸出六至八碳烴，再送汽油二級氫化反應器、芳香烴分離工場，得到苯、甲苯、混合二甲苯。

本研究利用已建立的裂解汽油一級氫化製程的程序模式[1]，就下述工場實際案例進行應用研究與分析，1) 日常操作中圖1三股油料互有變動，模擬一級氫化反應器的操作應變與結果之關係，作為擬定操作原則之依據；2) 利用模式參數速率常數表現觸媒活性的變化趨勢，及探討適當的觸媒殘餘壽命估算法；3) 因應石化高值化規劃案，前去戊烷塔五碳餾份不再送一級反應器，評

估該反應器僅處理六至八碳餾份之可行性。

2 工場操作

操作人員最常面臨的困惑是煤床溫度梯度比前一刻還低，觸媒是否在一天之內失去活性？需要提高反應溫度嗎？或是煤床溫差突然放大許多，甚至特定溫度點與入口溫度的差值遠高於一般狀況下煤床進出口溫差，該降溫嗎？事實上這些問題與進料油特性、新鮮進油量、入口反應溫度等操作參數息息相關，短期間差異要如何解釋？以下操作參數的影響與分析是以四輕組一級反應器在100年10月26日的操作數據為基準。

表1是操作條件(液體進料29,865 kg/hr、氣體進料990.4 kg/hr、冷稀釋油30,012 kg/hr、驟冷油24,935 kg/hr、入口溫度50°C、冷回流溫度33°C)下的操作與模擬之結果，雙烯轉化率達99%，模擬值接近結果，氫化飽和率與分子結構有關，模擬值差約5-15%，反應器進出油料熱平衡下熱側溫度模擬值113.4°C，記錄值110.7°C。圖2是煤床溫度計錄值與模擬值，上煤床溫度梯度偏離較大，呈現流態不均現象，上煤床端溫95.1°C，記錄值91.9°C；下煤床初溫79.0°C，記錄值92.8°C，模擬結果顯示起始溫度偏低，下煤床端溫122.6°C，記錄值121.6°C。

2.1 油料特性

一級反應器進料油的特性是組成集中在五至八碳烴，且反應物如五碳二烯或苯乙烯，在相同碳數組成的佔比達40-50%，然六與七碳數的反應物佔比則相對偏低，此因鈍化物-苯及甲苯的含量高所造成。另一方面，與五及八碳烴的特性相同，四及九碳烴的二烯或乙基基芳香烴佔比也是偏高。

此一油料特性隱含著，一級反應器上游的操作單元之操作會影響氫化反應及煤床升溫，例如前去戊烷塔與前去辛烷塔的相對餾出量增加時，表示一級反應器進料油的四與五碳烴的組成增加，反應物二烯含量也會增加，在加乘效應下，反應與升溫將較激烈；或者，前去辛烷塔將九碳烴從塔頂蒸出，則乙基基芳香烴含量增加，一級反應器也會得到相似的煤床升溫結果。反之，前去辛烷塔的相對餾出量增加，或是回煉油增加，所含鈍化物苯與甲苯將會抑制一級反應器的煤床升溫。

2.2 進油量變化

一級反應器的進油量時有變動，原因如下：1) 輕裂廠並非整年都是滿載運轉；2) 裂解爐進料除石油腦外，也搭配乙烷、製汽油，副產物裂解汽油產率受此影響；

3) 整廠匯集的不定量回煉油。一級反應器為控制煤床升溫，液體總量除新鮮進料油外，尚有冷稀釋油與上下煤床間的驟冷油，因此當進油量不足時，可以增加冷稀釋油量以達到觸媒濕潤之效果[1]，因為足夠的氣液進料量，才能在煤床得到適度的擾動與氣液固三相充分接觸，觸媒始能完全濕潤與利用。根據滴流床反應器模式計算結果及經驗，四輕一級反應器上煤床液體總量達60 ton/hr時，觸媒濕潤效率 f_w 約1.1，考量觸媒濕潤效率關聯式有±10%的不準度[3]，因此後續模擬計算的上煤床最低液體總量設為60 ton/hr。

2.3 入口溫度

調整反應溫度是操作人員控制催化反應效果的工具之一，當觸媒活性下降，雙烯轉化率變差時，調高反應溫度是最直接的方法，反之，雙烯轉化率可以符合成品油品質要求時，就不需要操作在相對高溫，此時可以調降反應溫度。問題是增減反應溫度下，最先知道的是煤床溫差變化，而油料化驗報告是在一天之後才出現，如何克服時間差以判斷調溫效果常是操作人員的個人經驗。

2.4 操作變數的影響

表2及圖3是改變單項操作變數的模擬結果，變數調整包括：1)新鮮進料組成變動，四與五碳烴濃度增加15%，或六碳以上組成濃度增加5%；2)新鮮進油量各增減5 ton/hr，上煤床液體總量60 ton/hr不變；3)入口反應溫度各增減5°C。

結果顯示：1)進料組成變化時，轉化率/飽和率受濃度變化影響不明顯，但是C4/C5增加，雙烯反應物增加，進出料溫差較大，約增加8°C，而C6+增加，雙烯反應物減少，進出料溫差較小，約減少8.6°C。2)新鮮進油量變化時，轉化率/飽和率受進油量些微影響，進油量增加，雙烯反應物增加，進出料溫差放大，約增加14.5°C，進油量減少，雙烯反應物減少，進出料溫差縮小，約降低13°C。3)入口溫度效應，在相對高活性下，轉化率不受入口反應溫度±5°C影響，但飽和率增減約3%，進出料溫差不受影響。

如果觀察上下煤床個別溫差，進料組成變動及進油量變化下，進出料溫差與上下煤床個別溫差有一致性的變化，如表2所示；但是入口反應溫度恰好相反，當溫度提高時，進出料溫差不變，上煤床溫差增加，而下煤床溫差反而減小，這是溫度提高後，較多反應物在上煤床反應，下煤床能產生的反應量反而減少，反之亦然。

操作建議：日常煤床溫差變動是受新鮮進油量及其組成

的影響，觸媒不會在一天之內即失去活性，不必急於調整入口反應溫度，溫差變化可參考表2數據協助判斷。高進油量時，反應量增加，溫差放大，可再相對提高冷稀釋油量以減緩媒床溫度梯度，不必局限於上媒床液體總量60 ton/hr之條件。當時的觸媒活性，可嘗試調降溫度1-2℃，減緩觸媒積碳與老化，並可延緩差壓上升。

3 觸媒活性

商用級雙烯選擇性氫化觸媒保證壽命3年以上，但是期間會歷經多次的再生與還原，配合操作週期特性，汽油一級氫化製程設計都會配置二座反應器以供切換操作，所以一批觸媒裝在反應器內的時間長達6年，掌握觸媒每一週期的活性變化一直是操作人員的一大課題。

3.1 觸媒重量均溫法

通常操作人員會憑藉過去幾天的經驗值調控反應溫度，當觸媒劣化，產品品質下降時，隨即提高反應溫度以補償觸媒活性；進階者以觸媒重量均溫(weighted average bed temperature, WABT)法追蹤觸媒活性的變化趨勢[4]，如式(1)所示。

$$WABT = \sum w_i T_i \quad (1)$$

其中 w_i 是媒床位置的觸媒重量分率， T_i 是媒床位置的溫度。

圖4是四輕一級反應器某批觸媒的歷史操作數據。數據不連續處是短暫停爐之故，但觸媒一直在正常操作程序之狀態，如停俾時氫氣循環、非線上時氫氣封存，或啟用時鈍化油循環；但是從第一週期至第二週期，觸媒在氫氣封存前，曾以蒸氣/空氣法燒除積碳，及以氫氣將觸媒還原為金屬態。WABT與雙烯值的關係顯示，除操作初期(60天以前)較不穩定外，大致上，媒床均溫是隨著時間增加而升高，符合觸媒老化的現象。

操作初期不穩定的原因是觸媒剛啟用，活性高，積碳快，不易調控反應溫度，所以成品油雙烯值變化也較大，但第一週期仍保持在規範值1以下，第二週期操作結果較差，明顯是WABT偏低所致(如圖4)。第一週期WABT總升溫僅12.5℃，但設計值可達60℃，看似觸媒仍有不少的殘餘活性。當第一週期與第二週期的成品油雙烯值穩定後，二者的WABT相差不大，顯示觸媒經過再生與還原程序，仍能恢復得相當之活性。

但是式(1) WABT無法反映出反應物濃度變化及煉量改變等對結果之影響，為此，常規化觸媒重量均溫

(normalized WABT, $WABT_n$)是考量操作當時的空間流速(LHSV)、反應物的進出濃度，將WABT修正至常規下期望的煉量及轉化率的媒床均溫[5]。但是 $WABT_n$ 法仍存在一些缺陷性的假設與問題，1) 擬均相反應，完全不考慮氣液固三相的接觸效果，煉量變化對觸媒的濕潤效果及充分利用與否之問題，仍無法顯現出來；2) 若無法排除低線性流速的外質傳阻力、管壁效應、觸媒濕潤，及逆向混合等，這在關聯試驗級 $WABT_n$ 與工場 $WABT_n$ 時是比較冒進的作法[6]；3) 僅追蹤 $WABT_n$ 的變化趨勢，無法同步觀察到媒床流態偏離及溫度梯度之狀況。

3.2 模式參數法

本研究使用的裂解汽油一級氫化製程模式，是計入觸媒濕潤效率、外質傳阻力與擬一階反應速率式的滴流床反應器[1]，其中流力參數與物性數據隨媒床位置的溫度、濃度等同步計算，以消除媒床升溫對物性數據之干擾。在收集操作數據及取得進出油料化驗值後，利用該製程模式以試誤法將反應物相對濃度模擬值與化驗值的誤差最小化，試誤的參數即為速率常數，因反應活化能為定值，所以得到的參數值相當於常數因子A，或觸媒與反應物的碰撞頻率。

依據觸媒老化現象，每一操作週期從初期、中期到末期，觸媒活性或常數因子應該依序遞減，如以第一週期的初期常數因子為 A^0 ，觸媒活性的老化因子以 f_a 表示，初期 $f_a = 0$ ，愈大表示老化愈嚴重，則操作中的速率常數 k 可表示為式(2)。

$$k = (1 - f_a) A^0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

圖5是圖4同批觸媒以模式參數法得到的5組常數因子，約略能看出觸媒活性的變化情形，可分為操作初期(1點)、中期(2點)、末期(2點)，雖然數據點有限，但是結果比WABT法更能解釋工場操作結果，表3是這5組模式參數得到的模擬值與操作數據的比較表。

圖5顯示操作初期觸媒活性特別高，相對速率常數比中、末期高約60%以上，而且是依序遞減；觸媒初期快速積碳老化，中、末期進入穩定期且老化速率相當；圖5也顯示末期活性似乎比中期高，這是時間點恰好在短暫停爐之後，觸媒活性受停俾時氫氣循環及啟用時鈍化油循環而得到些為改善之結果；圖4指出長達280天的操作，WABT未明顯升溫，觸媒活性幾乎未衰退，這與圖5模式參數法的結果相牴觸，事實不然，WABT未升溫

是因圖5中新鮮進油量明顯減少所致，從初期至末期煉量約減少20%，因成品油雙烯值仍符合要求，所以無須升溫補償觸媒活性，這也是WABT法缺陷之所在。

那模式參數法得到的觸媒活性衰退有多大？老化因子增為0.39對操作人員沒有直接意義，實用上應轉換為媒床溫度始能與操作相連結。藉用WABT_n法的觀點，如果設定圖5中第1點(初期)的操作條件與結果為常規條件，則當時觸媒活性得到戊二烯及苯乙烯的轉化率各為99.7%、99.0%，模擬值是99.7%、98.9%；以圖5第2點(中期)的觸媒活性代入初期的條件進行模擬計算，轉化率模擬值降為95.1%、91.3%；然後再同步升高反應器入口溫度及驟冷油溫度21℃，轉化率模擬值提高為99.6%、97.2%。這表示老化因子增為0.39時，媒床均溫需升高21℃以補償觸媒活性，始能達到相同的戊二烯轉化率，如果是相同的苯乙烯轉化率，溫度還要更高，圖6是以上模擬計算時得到的媒床溫度梯度。顯然觸媒活性衰退不是WABT法升溫的12.5℃，而是模式參數法的21℃。

4 設計變更

石化事業部為提升石化原料產值，規劃102年起，將從輕裂五碳餾份(圖1前去戊烷塔塔頂餾出)中取出五碳二烯做為石化品或特定化學品用途，原有輕裂汽油煉製程序的進油量及其組成將因此而大幅變動，一級反應器的進料僅剩前去辛烷塔塔頂餾出的六至八碳烴，2.1節油料特性指出，煉量將減少20-25 wt%，反應物濃度也會大幅降低。

此舉對一級反應器的影響如下，1) 進油量不足，為達成分散盤與媒床流態對液體總量之最低要求，可以加大冷稀釋油量的方式克服；2) 進料組成較重，其反應性較差[1]，因此需較高的反應溫度以達到期望的轉化率；3) 反應物濃度低，反應放熱量是否能達到反應器進出料熱平衡，以滿足氫化反應的入口溫度，否則須增加進料預熱器。這些影響與應對方案又互相干擾，如增加冷稀釋油會降低反應物濃度，當提高反應溫度克服時，又加速觸媒老化，縮短操作週期。

因應方案之一是林園廠二座輕裂工場的油料共煉，進油量初估可達60.4 ton/hr，已達觸媒濕潤效率1.1的進料要求(詳2.2節進油量變化)。為確保下游汽油二級氫化製程能正常操作，製程授權商提出一級氫化反應後苯乙烯含量不得高於0.3 wt%，而設計值是0.05 wt%。顯然苯乙烯的進料濃度與反應的轉化率，以及進出料的熱平衡能

否滿足入口反應溫度是設計變更時最重要的評估項目，煉量是其次問題。

4.1 製程模式解構與重建及其結果

前期研究圖1 [1]的製程模式解構與重建說明如後：直接設定R-1入口反應溫度及試誤D-2驟餾溫度；E-1根據冷側所需的入口反應溫度，另外計算熱交換並得到熱側合併後的溫度，此值重新輸入做為D-2驟餾溫度，程式再次計算直到驟餾溫度收斂。

此一試誤過程利用裂解汽油一級氫化製程模式進行，進料組成引用新輕裂場前去辛烷塔六至八碳烴組成，因共煉時其佔比最大。模式計算結果顯示苯乙烯出口濃度仍可低於上限值0.3 wt%，例如入口反應溫度提高至95℃時，苯乙烯濃度可降至0.072 wt%，接近設計值0.05 wt%，但是溫度比操作初期設計值60℃高出許多，且末期設計溫度是120℃時，短期應急操作可以，但操作週期將相當短，研判不足以處理共煉之方案。

然以上結果受六至八碳餾份流量與組成濃度等變數高度影響，而且僅提供步進變化的穩態計算結果，無動態模擬，因此待新輕裂場啟用後，有必要重新檢視，以貼近真正的情況。

5 結論

本研究嘗試以滴流床反應器模式發展而成的裂解汽油一級氫化製程之程序模式，就工場實際案例進行模擬計算，將一些已知或未知的操作經驗與可能問題，提出量化的數據作為日常操作或解決問題之依循，包括操作原則之擬訂、觸媒活性追蹤，及設計變更之可行性評估等，結論如下。

進料油特性、新鮮進油量、入口反應溫度等，單項操作參數對媒床溫度梯度的影響，以進油量30±5 ton/hr影響最明顯，上下媒床溫差各增加10.5℃、6.7℃，但仍可增加冷稀釋油量進行控溫；各項操作參數的變化對操作結果的影響與日常經驗具一致性，裂解汽油一級氫化製程模式的模擬結果足以作為操作指引。

觸媒活性追蹤結果顯示，應用裂解汽油一級氫化製程模式的模式參數法，比WABT法更能解釋觸媒活性衰退現象，能克服反應物濃度變化及煉量改變之干擾，且能協助觀察媒床流態偏離及溫度梯度之狀況，提供觸媒完全濕潤之最低液體總量要求。

工場面臨設計變更時，本研究所發展的裂解汽油一級氫化製程模式也能依據製程變更條件進行預先模擬，不僅

氫化反應器本身，也包括相關的熱交換與塔槽等設備，就操作的可行性進行研判。

誌謝

本研究得以順利進行，承蒙林園廠同仁的協助與討論，以及煉研所油品分析人員之幫忙，特此誌謝。

參考文獻

- [1] 蘇維彬、洪正宗、賴文煌、康旭宗，以反應器模式參數估算操作中選擇性氫化觸媒活性，第30屆台灣區觸媒與反應工程研討會論文，2012，審稿中。
- [2] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, Inc., 1973.
- [3] M. H. Al-Dahhan, M. P. Duduković, “Catalyst Wetting Efficiency in Trickle-Bed Reactors at High Pressure”, *Chem. Eng. Sci.*, **50** (15), pp. 2377-2389, 1995.
- [4] G. D. Stefanidis, G. D. Bellos, N. G. Papayannakos, “An Improved Weighted Average Reactor Temperature Estimation for Simulation of Adiabatic Industrial Hydrotreaters”, *Fuel Proc. Technol.*, **86**, 1761-1775, 2005.
- [5] 蘇維彬、顏炳文、張仁瑞，重質油加氫脫硫之製程改善，台灣中油公司煉製研究所，八十二年度研究報告。
- [6] F. S. Mederos, J. Ancheyta, J. Chen, “Review on Criteria to Ensure Ideal Behaviors in Trickle-bed Reactors”, *Appl. Catal. A*, **355**, pp. 1-19, 2009.

表 1: 基準值：操作與模擬結果

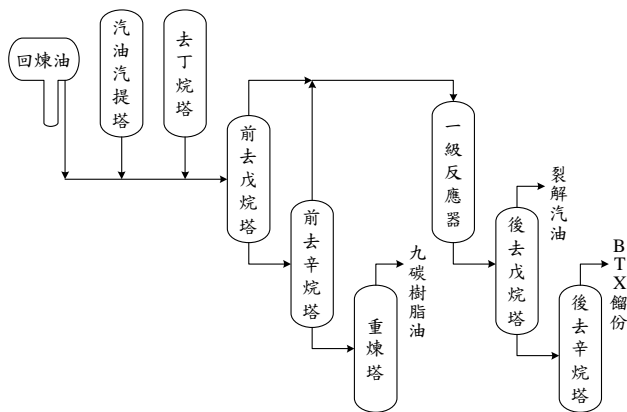
	新鮮油料		出口油料		轉化率/飽和率	
	化驗值	化驗值	模擬值	操作值	模擬值	模擬值
NC5	3.829	5.996	5.666	69.43%	55.92%	
NC5=	1.154	1.149	1.708			
NC5D	3.1	0.004	0.013	99.85%	99.54%	
IC5	2.97	3.493	3.306	18.95%	11.96%	
IC5=	1.58	3.84	4.357			
IC5D	3.846	0.004	0.01	99.88%	99.72%	
CYC5	0.379	6.151	5.442	88.85%	83.19%	
CYC5=	0.731	0.726	1.03			
CYC5D	6.051	0.008	0.034	99.86%	99.38%	
EB	1.141	5.343	4.332			
Styrene	3.582	0.018	0.05	99.56%	98.5%	

表 2: 各操作變數及程序模擬結果

	基準	進料組成		進油量		反應溫度	
C4/C5, wt%	21.95	25.24	18.05	---	---	---	---
C6+, wt%	78.05	74.76	81.95	---	---	---	---
進油量, kg/hr	29,865	---	---	34,865	24,865	---	---
稀釋油, kg/hr	30,012	---	---	25,012	35,012	---	---
入口溫度, °C	50	---	---	---	---	55	45
C5D轉化率%	99.55	99.73	99.25	99.58	99.15	99.77	99.27
C5飽和率%	50.36	52.92	47.5	48.91	48.62	53.28	47.66
苯乙烯轉化率%	98.5	98.8	98.11	98.87	98.15	98.89	98.07
T _{out} -T _{in} , °C	93.0	81.0	64.4	87.5	60.0	72.8	73.2
ΔT _{top} , °C	45.5	50.7	40.4	56.0	36.8	50	42.1
ΔT _{btm} , °C	43.6	47.7	38.9	50.3	37.1	41.3	45.3

表 3: 反應器溫度與出料組成分析值

day	56 th		173 th		252 th	
	操作值	模擬值	操作值	模擬值	操作值	模擬值
T ₇ , °C	84.5	76.3	95.1	92.7	90.5	91.0
T _{out} , °C	121.5	120.3	125.6	128.9	117.4	123.7
100×x _i						
NC5	4.75	4.95	4.28	4.68	5.27	5.48
NC5=	1.38	1.51	2.38	2.68	2.44	2.54
NC5D	0.008	0.009	0.014	0.016	0.007	0.008
IC5	2.69	2.79	2.91	3.23	3.22	3.57
IC5=	3.61	3.91	4.11	4.64	4.63	4.90
IC5D	0.007	0.006	0.012	0.012	0.005	0.006
CYC5	5.39	4.94	4.59	4.55	5.78	5.43
CYC5=	0.8	0.83	1.97	2.01	1.70	1.60
CYC5D	0.017	0.021	0.037	0.034	0.01	0.011
EB	5.39	4.65	5.71	5.10	4.52	3.97
Styrene	0.042	0.041	0.127	0.127	0.036	0.034



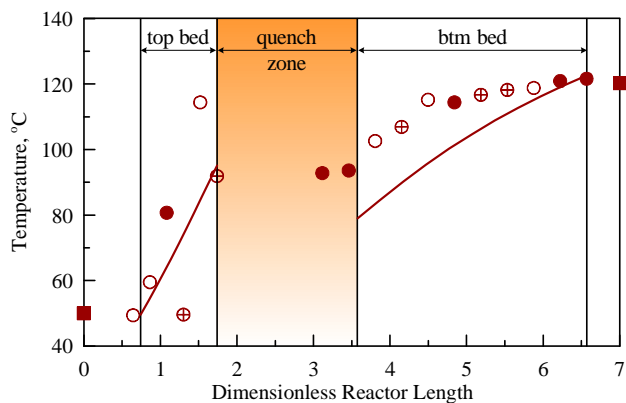


圖 2: 一級反應器煤床溫度梯度

○ A side , ⊕ B side , ● C side , — Model ,
■ $R_{in} - R_{out}$

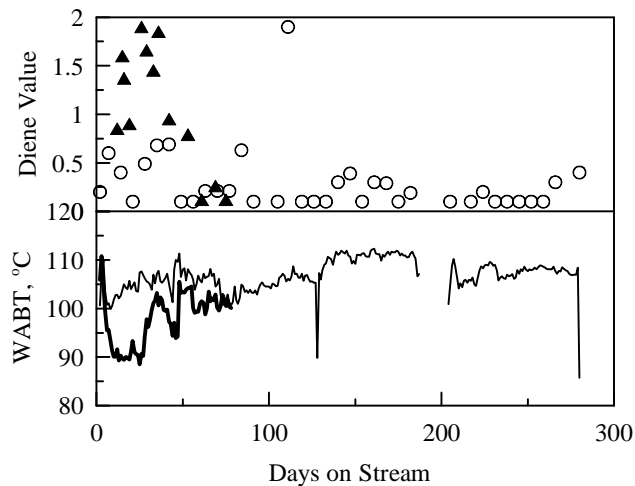


圖 4: 一級反應器煤床溫度梯度

— cycle1, — cycle2, ○ cycle1, ▲ cycle2

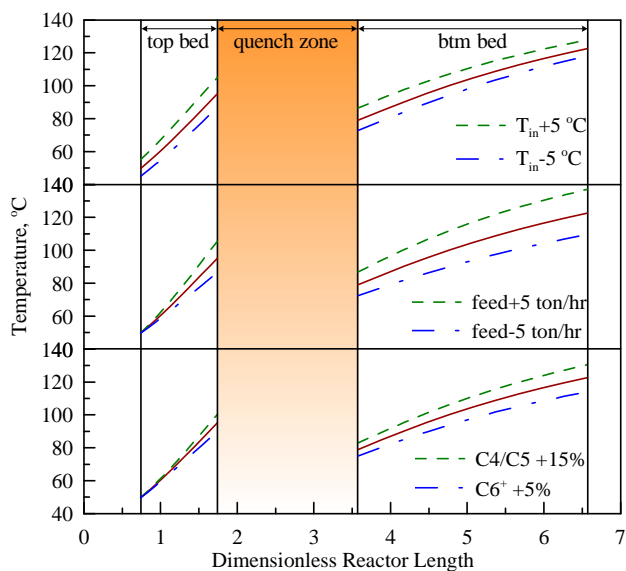


圖 3: 各操作變數下得到的煤床升溫曲線

— base case

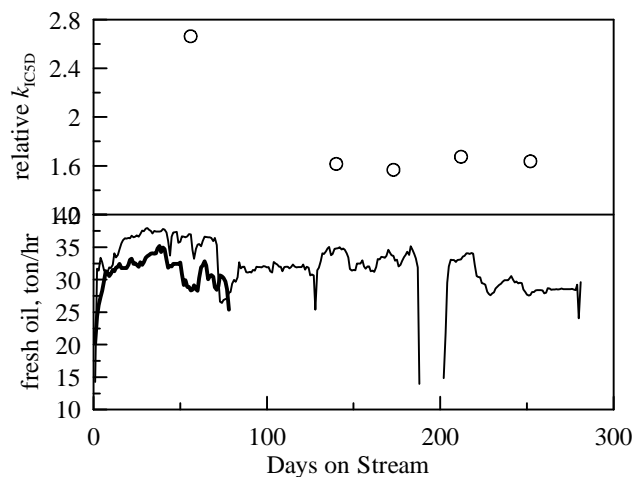


圖 5: 各操作期的觸媒活性與煉量

— cycle1, — cycle2, ○ cycle1, ▲ cycle2

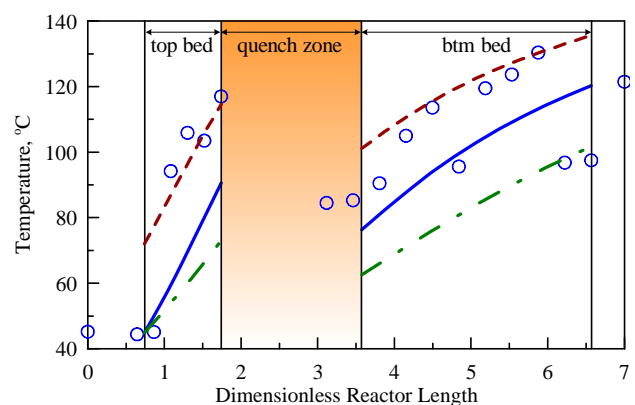


圖 6: 一級反應器煤床溫度梯度

○ plant data, — k_{SOR} , - - k_{MOR} , - - $k_{MOR} + T \uparrow 21^{\circ}C$