輕循環油摻配低硫柴油進行深度加氫脫硫反應研究

顏炳文*, 張志成, 洪正宗

台灣中油公司 煉製研究所

*Email: 077585@cpc.com.tw

摘要

環保法規日益嚴苛,目前柴油成品油的含硫量已降低至10ppm 以下，成品油中的硫，僅剩下有立體障礙的 4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物，然重油經加氫處理後，進行流體化床的觸媒裂解,生產汽油的同時,也會產生約 14%不穩定、低十六烷值、高芳香烴、高硫含量的輕循環油,為了提升輕循環油的品質,需摻配於直餾柴油中,進行深度加氫脫硫反應,本研究以現場輕循環油摻配於低硫的直餾柴油,進行深度加氫處理反應的操作結果進行討論,結果顯示低硫的直餾柴油反應級數趨近於1，其活化能約 11.1 kcal/mole，分別進行不同比例輕循環油的摻配，發現隨著摻配比例的增加(至 16%)，其反應級數略為提高至約 1.05，其活化能也增加到約14~21.7 kcal/mole，與一般柴油加氫脫硫的活化能，約於 14 ~ 41 Kcal/mole 比較，屬於偏低的區域，此乃因直餾柴油為低硫直餾柴油所致。

Keywords: 加氫脫硫，輕循環油，活化能，反應級數.

1 前言

柴油一般可分為公路用柴油如大客車、貨車等，需考慮十六烷值，及非公路用如潛水艇、農業設備等使用，柴油引擎雖然比汽油引擎效率高，但其燃燒後,易產生的 SOx 及 NOx 會危害人體的健康，硫來自於原油，其燃燒後會產生油煙，為重要的汙染來源，因此，很多國家的環保單位致力於降低柴油成品油硫含量，就以台灣為例，柴油成品油硫含量規範已降為 10ppm 已下，為全世界柴油成品油硫含量最低，雖然北歐、日本、韓國的柴油成品油也是 10ppm 以下，但因其地處較寒冷的地區，柴油終沸點需要比較低，而台灣地處亞熱帶，柴油終沸點可以比較高，要將柴油脫硫至 10ppm 含硫量以下，確實會比較困難。

為了增產汽油，各煉油業者利用觸媒將燃料油裂解，生產汽油及丙烯，但產生汽油的同時，也會產出約14%的輕循環油，其雖屬於柴油的餾份，但十六烷值很低約26~30、硫含量高、氮含量也很高(若媒裂進料油，未經加氫處理，有些低硫原油會使輕循環油的氮含量達1800ppm，一般直餾柴油約120ppm以下)及芳香烴含量也非常高約80%，而其去化不易，因此常摻配於直餾柴油，更增加了柴油深度脫硫的困難度，由於柴油加氫處理的過程，十六烷值提升不多，約3~5，因此，輕循環油的摻配量受到限制，柴油的另一個重要來源為重油，經過延遲結焦工場裂解產出的製焦柴油，製焦柴油與輕循環油一樣，經過深度加氫脫硫時，需要消耗大量的氫氣，同時製焦柴油的氮含量也很高。

柴油中的硫成份，主要為硫醇(RSH)、硫化物(RSR ，RSSR)、噻吩(Thiophene)、苯噻吩(benzothiophene)、二苯噻吩(dibenzothiophene)及烷基二苯噻吩(alkyl- dibenzo －thiophene)等，在柴油深度加氫脫硫的過程中，前三分之一的新型觸媒，已可以將柴油中，較易脫除的硫成份先行去除，後三分之二的觸媒，才是將有立體障礙的4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物的成份硫脫除至10ppm以下。

自從柴油產品油硫含量規範10ppm以下後，柴油深度加氫的觸媒已發展到原子時代,除了擔體的孔洞大小追求均一化外，觸媒的活性金屬顆粒也達奈米級，非常細約2 nm，活性金屬的含量也大為提高，活性金屬可以直接接觸到硫原子，直接將硫脫除，不一定要先將芳香烴飽和，再將硫脫除的路徑，因而氫氣消耗量也可以降低，若為提高十六烷值以及降低柴油的密度，則需採用芳香烴飽合能力較高的觸媒，氫氣消耗量才會比較高。

2. 柴油加氫反應級數回顧

為了生產10ppm以下的柴油含硫量，操作溫度必須提高，觸媒的衰退速率也會加速，觸媒的壽命縮短很多，為了預測觸媒的壽命，必須對柴油加氫處理的反應

級數進行瞭解，一般文獻認為1.4~1.7級[1-3]，但其並非柴油深度脫硫的研究， Bacaud etal[4]對於以CoMo觸媒進行直餾柴油產品油脫硫至300ppm研究時，反應級數為1.61級，有些研究者分別討論在直餾柴油中，不同硫化合物的脫硫反應級數進行研究，如烷基苯噻吩(e.g. C3-BTs;C4-BTs) 和烷基二苯噻吩(e.g.C1-DBTs;C2-DBTs;$C3^{+}$-DBTs)，發現$C3^{+}$ -二苯噻吩的反應級數為1.57，其他的硫化合物為1.2級，Andari et al.[5]利用商業化的CoMo觸媒於操作溫度300~380℃，操作壓力2-6 MPa，LHSV 2-6h^{-1}固定床的操作下，研究二苯噻吩、3-二苯噻吩、2,7-二甲基二苯噻吩、2,4,6-三甲基二苯噻吩以及有立體障礙的4,6-二甲基二苯噻吩、1,4,6-三甲基二苯噻吩，發現其脫硫反應均為一級反應，但是若以製焦柴油(CGO)摻配於直餾柴油，Al-Barood and Stanislaus[6] 研究發現其為1.5級 ，同時Ancheyta[1,2]發現反應級數，會隨著進料油中的硫含量增加與進料油的 分子量增加而提高，可能提高至1.7，甚至2.0，但也會隨著產品油要求超低硫含量，以致於其脫硫主要在於有立體障礙的4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物，一般經過前1/3的觸媒，已能將大部分的硫成份脫除，硫成份僅剩下4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物，後2/3的觸媒僅針對4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物脫硫，因而反應級數會趨近於一級反應。Ho[7]的研究結論(1)柴油加氫脫硫的反應級數高於進料油中單獨硫成份的反應級數，(2)高活性觸媒的反應級數低於低活性觸媒，(3)難脫硫的反應級數高於易脫硫的反應級數，(4)提高操作溫度，反應級數也會降低。

隨著進料油來源的不同、觸媒的形態、和反應級數的不同，文獻中[2]報導有關柴油加氫脫硫的活化能，約於14 ~ 41 Kcal/mole，輕循環油摻配於直餾柴油的活化能會比單獨的直餾柴油為低[1]，然而Al-Barood and Stanislaus[6] 研究發現石油焦柴油的活化能(30 kcal/ mole)比直餾柴油(24kcal/mole)的活化能為高 ，本研究希望以工場實際的操作數據，來瞭解摻配不同比例的輕循環油，對反應級數及活化能的影響。

3 結果與討論

若為n級反應，經由反應速率方程式積分後，方程式可以轉換為$(n-1)k= LHSV(1/S_p^{(n-1)}- 1/S_f^{(n-1)})$，$k=k_0 e^{(-E/RT)}$，LHSV為每小時的觸媒體積空間速度，$S_p$為柴油產品油硫含量，$S_f$為柴油進料油硫含量，E為活化能，T為操作溫度，若以本研究進料油使用低硫的直餾柴油(硫含量低於0.5 %)，操作壓力為55 kg/cm2，操作溫度340~360 ℃，LHSV約為0.6~0.88 hr^{-1} ，氫油比為(250NM^3/KL)的條件下，使用CoMo觸媒，其反應級數如表1.所示，於柴油產品油硫含量低於10ppm以下時的柴油深度脫硫反應，低硫的直餾柴油，除脫硫有立體障礙4,6二甲基二苯噻吩及其衍生物外，因操作溫度比較高，大部分的硫成份在最上層的觸媒，即已完全脫除，因此，本反應可視為單一化合物的加氫脫硫，反應級數趨近於1.0級，與Andari etal[5]的結果一致，活化能大約為11.1 kcal/mole；但是若輕循環油的摻配量達平均5.5% (工場實際4.0%~6.77%)時，如表2.所示，反應級數增加至約1.01~1.001，但是活化能提高到約21.7 kcal/mole，有一點偏高，至於R^2 (R^2為數據與方程式的相關係數，若為1，則數據全於方程式上，越小相關性越差)僅約0.7，乃是因工場直餾低硫原油進料油，油源不同，變化較大所致，尤其氮含量也會隨原油種類的不同而不同，其也會影響反應級數；若輕循環油的摻配量達平均8%(7.09%~8.99%)時，如表3.所示，反應級數增加至約1.03~1.05間，但活化能約為17.8 kcal/ mole，與輕循環油摻配量 5.5%時比較，稍微降低，但其R^2提高至約0.88，顯示輕循環油摻配量提高後，原直餾低硫柴油對進料油的影響，漸次減小，至於輕循環油，由於是媒裂工場，產生的柴油，因此，油料的特性，變化較少，其多環芳香烴含量也高，不易脫除的硫也比較多，因而反應級數，漸次變高，與Ho[7]的研究結果相一致；表4.所示為輕循環油的摻配量達平均12% (11.03% ~ 12.8%)時，反應級數增加至約1.05，而活化能約為14.1 kcal/mole，與輕循環油摻配量8%時比較，又稍微降低，其R^2約0.887，與8%相近；表5.所示為輕循環油的摻配量平均達16%(15.01%~16.92%)時，反應級數也是約1.05，變化不大，活化能約為15.8 kcal/mole，與輕循環油摻配量12%時比較，變化不大，其R^2約0.975，應是輕循環油變為決定脫硫的主要物質所致。

圖一為輕循環油摻配於低硫直餾柴油，不同摻配量對反應級數的影響，由圖一顯示摻配量增加而增加，然而摻配量增加至約10%以上時，反應級數增加值變小，顯示輕循環油的摻配量增加後，反應級數漸由輕循環油所主導，圖二為輕循環油摻配於低硫直餾柴油，不同摻配量對活化能的影響：由圖二顯示摻配輕循環油後，活化能增加，但輕循環油的摻配量增加後，活化能變化也不大，約14~21 kcal/mole與文獻中[2]報導有關柴油加氫脫硫的活化能，約於14 ~ 41 Kcal/mole比較，顯示其屬於文獻中範圍偏低的區域，此乃因直餾柴油為低硫直餾柴油所致。

表 1: 低硫直餾柴油反應級數比較表

反應級數	1.1	1.01	1.001	1.0001
E(活化能)(kcal/mole)	7.2	10.8	11.1	11.4
R^2	0.58	0.76	0.77	0.77

.

表 2: 低硫直餾柴油摻配5.5%輕循環油反應級數比較表

反應級數	1.1	1.01	1.001	1.0001
E(活化能)(kcal/mole)	19	21.4	21.7	21.7
R^2	0.61	0.68	0.69	0.69

表 3: 低硫直餾柴油摻配8%輕循環油反應級數比較表

反應級數	1.1	1.05	1.03	1.01
E(活化能)(kcal/mole)	16.4	17.4	17.8	18.1
R^2	0.86	0.87	0.88	0.88

表 4: 低硫直餾柴油摻配12%輕循環油反應級數比較表

反應級數	1.13	1.1	1.05	1.03
E(活化能)(kcal/mole)	12.4	13	14.1	14.7
R^2	0.877	0.881	0.887	0.888

表 5: 低硫直餾柴油摻配16%輕循環油反應級數比較表

反應級數	1.13	1.1	1.05	1.03
E(活化能)(kcal/mole)	14.4	14.9	15.8	16.2
R^2	0.947	0.959	0.975	0.979

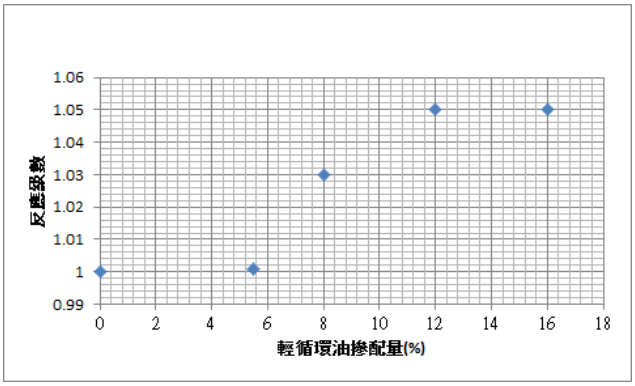

圖 1: 輕循環油摻配量對反應級數的影響.

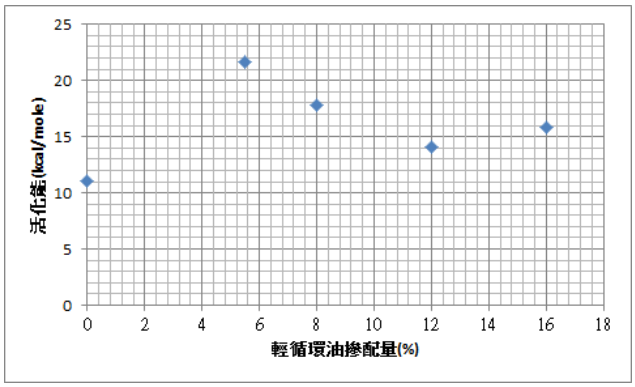

圖 2: 輕循環油摻配量對活化能的影響

4 結論

1.對於低硫直餾柴油的深度加氫處理(產品油硫含量小於 10ppm 時)，低硫的直餾柴油，除脫硫有立體障礙的 4,6 二甲基二苯噻吩及其衍生物外，因操作溫度比較高，大部分的硫成份在最上層的觸媒，即已被完全脫除，因此，本反應可視為單一化合物的加氫脫硫，反應級數趨近於 1.0 級。

2.輕循環油摻配於低硫直餾柴油的加氫處理，其反應級數隨著摻配量的增加而提高，然而摻配量增加至約 10%以上時，反應級數增加值變小，顯示輕循環油的摻配量增加後，反應級數漸由輕循環油所主導；摻配輕循環油後，其活化能也相對提高，但變化不大，約 14~21 kcal/mole 與一般柴油加氫脫硫的活化能，約於 14 ~ 41 Kcal/mole 比較，其屬於文獻中範圍偏低的區域，此乃因直餾柴油為低硫直餾柴油所致。

致謝

本文承蒙桃廠李蕙珍小姐及林右晨小姐提供資料及協助，僅此致謝。

References

[1]J. Ancheyta, E. Aguilar, D.Salazar, G.Bentancourt, M. Levita, “Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends”, *Appl. Catal. A:Gen*, 180, pp. 195–205, 1999.

[2]J. Ancheyta, M. J. Angles, M. Macias, G. Marroquin, R. Morales. “Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks”, *Energy Fuel*, 16, pp. 189–193, 2002.

[3]S. K. Bej, A.K. Dalai, I. Adjaye. “Kinetics of hydrodesulfurization of heavy gas oil derived from oil-sands”, *TPetrol. Sci. Technol*, 20, pp. 867–877, 2002.

[4]R. Bacaud, V.L. Cebolla, M. Memrado, M. Matt, S. Pessayre, E. Galvez. “Evolution of sulfur compounds and hydrocarbons classes in diesel fuel during hydrodesulfurization”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, pp. 6005–6014, 2002.

[5]M. Andari, F. Abuseedo, A. Stanislaus, H. Qabazard. “Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil”, *Fuel*, **75**, pp. 1664–1670, 1996.

[6]A. Al-Barood,A. Stanislaus. “Ultra-deep desulfurization of coker and straight run gas oils: effect of lowering feedstock 95% boiling point”, *Fuel Process Technol.*, **volume**, pp. 110–120, 2000.

[7]T. C. Ho. “Hydroprocessing kinetics for oil fractions”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **127**, pp. 179–186, 1999.