

# 煤裂工場進料改善和觸媒性能提升之研究

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

本研究提高煤裂工場進料前處理工場的反應激烈度，順利地降低煤裂工場進料金屬含量至15ppm以下，協助平衡觸媒V含量維持在5000ppm以下，不僅提高平衡觸媒活性，並且改善氣體和焦炭選擇性，降低溼式氣體壓縮機和再生器負荷，增加工場效益。為了降低煤裂工場焦炭產率，本研究選用焦炭產率較佳的觸媒，此觸媒利用zeolite選擇性較matrix為佳的特性，其裂解反應在zeolite外表面和內表面酸基進行，在matrix並不進行裂解反應。此觸媒的大孔洞結構和小顆粒zeolite減少反應物和生成物在觸媒內或是zeolite內的滯留時間，使觸媒具有良好diffusion性質，焦炭產率因二次反應減少而降低。此觸媒的另一個優點為利用zeolite表面積增加、Na含量降低和metal trap添加來提高其抗金屬能力。煤裂工場更換新觸媒後，不僅平衡觸媒活性升高，並且選擇性和diffusion也改善，轉化率和汽油產率不會因進料變重而降低，焦炭產率也不因bottom cracking能力增強而提高。良好的diffusion性質也降低氫轉移反應，即使新觸媒未含ZSM-5，工場仍維持高的丙烯產率和高汽油RON。

Keywords: zeolite, matrix, diffusion, metal trap.

## 1 改善煤裂工場進料品質

本研究的煤裂工場進料來自兩座重油加氫脫硫工場的產品油(稱為低硫燃油)，其中一座的低硫燃油直接送進煤裂工場(稱為熱油)，另一座的低硫燃油先經油槽，再適時摻配至煤裂工場(稱為冷油)。提供熱油的加氫脫硫工場觸媒LHSV較低，操作反應激烈度較高，加氫脫硫效能佳，所以其低硫燃油品質較佳。加氫脫硫的操作週期對低硫燃油的金屬含量的影響很大(見圖一)，操作初期(start of run)的觸媒活性很強，低硫燃油的Ni和V含量很低，隨著操作時間觸媒活性降低，Ni和V含量上升，到操作末期(EOR) 觸媒脫V能力下降很多，V含量上升快速很快。另外原油的選擇是低硫燃油品質最重要的因素，選用較低金屬的高硫原油，可以降低

低加氫脫硫工場進料金屬含量，在加氫脫硫工場操作初期(SOR)，低硫燃油金屬含量非常低，即使在操作末期(EOR)，金屬含量仍不高。本研究利用以下方法來改善低硫燃油品質(1) 選用較低金屬的高硫原油，(2)調整熱油和冷油的摻煉比例，(3)適度安排兩座加氫脫硫工場操作週期，(4)提高加氫脫硫工場反應溫度，達到控制低硫燃油Ni+V含量低於15ppm的目標。低硫燃油金屬含量低不僅節省煤裂工場新鮮觸媒的使用量，降低操作成本，並且協助煤裂工場維持平衡觸媒活性，和改善氣體和焦炭選擇性，高觸媒活性提高煤裂工場轉化率，良好觸媒選擇性可以降低溼式氣體壓縮機、吸附塔和再生器負荷，提高煤裂工場煉量，以上的改善皆可以增加煤裂工場效益。

## 2 提升煤裂觸媒性能

### 2.1 新煤裂觸媒製造方法和反應機制

本研究所使用的煤裂觸媒是採用in-situ method製造而成，觸媒的孔洞結構稱為Distributed Matrix Structure(DMS)，此種matrix的作用為trapping and support，並沒有提供任何活性。利用少量binder先將zeolite precursor均勻分散在matrix support上，在matrix孔洞表面進行zeolite crystalization。in-situ method的zeolite大小約0.3 $\mu$ m較其他製造方法的zeolite(約1 $\mu$ m)為小。zeolite顆粒小可以提供足夠的zeolite external酸基，再加上DMS孔洞大，所以進料油分子很容易接觸到zeolite，利用zeolite external酸基進行bottom cracking，將進料大分子裂解成LCO和其他產物，LCO再進入zeolite internal酸基進行裂解，生成物主要為gasoline和LPG。

### 2.2 新煤裂觸媒活性特性

用其他製造方法的煤裂觸媒受限於zeolite attrition較弱，所以觸媒的zeolite比率無法太高，而in-situ method的情況相反，zeolite結晶長得愈大，其attrition愈好，本研究使用的新鮮觸媒表面積(320cm<sup>2</sup>/g)較其他觸媒高許多。在嚴苛的反應和再生條件下(高V、H<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>和溫度)，平衡觸媒(ECAT)的zeolite表面積(SA)會降低，提

高新鮮觸媒zeolite SA有助於保持足夠ECAT zeolite SA。

本研究的新觸媒抗金屬能力方法為：(1)使用special alumina來提高Ni passivation，其TPR數據顯示新觸媒Ni<sup>+2</sup>還原溫度較base catalyst為高。(2)新觸媒利用MgO和CaO來當vanadium trap，此vanadium trap是separate particle，屬於catalyst additive，會dilute觸媒活性，所以主觸媒初活性必須提高。提高主觸媒初活性的方法有二，第一個方法為增加觸媒的總表面積，另一方法為提高RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量。增加RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>不僅觸媒成本會增加，並且提高hydrogen transfer reaction，使得gasoline RON下降，所以RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量是有限制。新觸媒的zeolite表面積高且分佈在pore表面，以zeolite external酸性基的bottom cracking取代選擇性較差的matrix pre-cracking，所以coke yield降低。提高ECAT活性除了有足夠的觸媒初活性和良好抗金屬能力，高RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、低Na和低UCS可以增加煤裂觸媒的穩定性，在嚴苛的反應和再生條件下，仍可維持較高的ECAT zeolite SA retention。

### 2.3 新煤裂觸媒選擇特性

觸媒zeolite的焦碳選擇性較matrix為佳，本研究煤裂觸媒的matrix沒有活性，主要用zeolite external酸基來取代matrix的pre-cracking反應。此觸媒裂解反應全靠高表面積的zeolite，屬於生產汽油大量的觸媒，不適合增產LCO。此觸媒的特殊孔洞設計可容納進料帶來的雜質或是ECAT未燒完的coke，其diffusion性質仍較其他觸媒為佳。觸媒在實際工場應用，不僅進料大分子能進入活性基反應，維持適當轉化率，並且二次反應降低，產生較低的焦碳產率。煤裂工場的燃料氣產率過高的主要原因之一為ECAT活性過低，使得熱裂解反應比率提高。當ECAT活性低時，提高ECAT活性是降低燃料氣產率最明顯的改善方法，其次為降低再生器溫度和反應溫度。

新觸媒使用special alumina來提高Ni passivation，降低脫氫反應，減少溼式壓縮機的負荷。維持高ECAT活性，工場轉化率增加，汽油產率也隨之升高。本研究觸媒的zeolite顆粒大小(~0.3μm)較其他觸媒為小(1~2μm)，生成的汽油在zeolite內的滯留時間縮短，減少汽油烯烴轉化成汽油烷烴，汽油烯烴較烷烴更容易裂解成LPG，所以使用新觸媒不僅LPG和汽油產率增加，汽油RON也會上升，燃料氣、焦碳、LCO和CFB皆減少。相對地，其他觸媒的zeolite顆粒較大並且分佈在觸媒內部，油分子滯留於觸媒或zeolite時間較長，提高汽油烯烴轉化成烷烴的反應。為了達到汽油RON>92.5的要

求，其他觸媒必須含有1~2wt%的ZSM-5，增加低RON的汽油烯烴裂解為LPG的反應，ZSM-5雖會提高LPG產率和汽油RON，但降低汽油產率。新觸媒提供良好的diffusion特性，使得gasoline和LPG的olefinicity皆增加，gasoline RON維持高於93.0。

## 3 結果與討論

### 3.1 ECAT Ni+V、活性和選擇性

進料品質改善後，進料Ni+V含量大部份低於15wppm，ECAT V含量控制在5000wppm以下(見圖二)。由於新觸媒含有vanadium trap並且SA高，在相同ECAT V含量，ECAT活性提升，大部份在70wt%以上(見圖三)。圖四和圖五分別為ECAT在活性測試實驗所得的燃料氣產率和焦碳產率對base case的比值，比值愈低表示產率愈少。當ECAT Ni+V含量上升，觸媒裂解能力降低，熱裂解反應提高。新觸媒zeolite的燃料氣選擇性較原先觸媒matrix為佳，所以ECAT的燃料氣產率比值下降。影響觸媒焦碳選擇性的因素包括(1)觸媒的matrix焦碳選擇性較zeolite為差，(2)觸媒diffusion性質愈佳，焦碳選擇性愈好，(3)ECAT金屬含量愈高，脫氫反應愈多，焦碳產率愈高，(4)觸媒zeolite受金屬破壞愈嚴重，除了形成愈多焦碳選擇性較差的非結晶性酸基，也會造成孔洞堵塞，影響觸媒diffusion性質。使用原先觸媒期間，ECAT的焦碳產率比值隨Ni+V上升而增加，使用新觸媒期間ECAT的Ni+V含量降低，zeolite被破壞較不嚴重，再加上新觸媒matrix沒有活性，diffusion性質較佳，所以ECAT焦碳產率比值明顯下降。

### 3.2 煤裂工場轉化率

煤裂工場進料API低，表示直鏈較少，芳香烴較多，所以裂解較困難，轉化率較低。本研究更新觸媒前，煤裂工場轉化率隨進料API變化而改變，但更換新觸媒後，轉化率受進料API的影響減少，進料API低於21.0，轉化率仍可維持77wt%以上(見圖六)。主要原因為ECAT Ni+V含量下降，新觸媒zeolite被破壞少，維持高zeolite cracking能力和良好的diffusion性質。另外進料CCR和ECAT Ni+V皆低以及觸媒diffusion佳有助於降低焦碳產率，維持較低再生器溫度，反應激烈度因反應溫度和CAT/OIL RATIO上升而提高。使用新觸媒後可以看到即使進料API低，ROC工場也可維持高轉化率，表示新觸媒在ECAT V含量小於5000ppm的情況下，ECAT zeolite裂解能力很好，提供足夠的bottom cracking反應，再加上diffusion佳，所以工場CFB產率下降。

### 3.3 煤裂工場丙烯產率

丙烯是所有產品價格最高，許多煤裂工場增產丙烯來提升工場效益。原先觸媒含有約1wt% ZSM-5，所以當煤裂工場轉化率高時，進入ZSM-5進行裂解的汽油增加，丙烯產率很明顯隨著轉化率而變化(見圖六)。新觸媒不含有ZSM-5，丙烯和汽油皆靠zeolite裂解反應而來，當轉化率高時，雖然汽油產量提高，但是汽油氫轉移反應也可能增加，將部份汽油烯烴轉化成烷烴，汽油烷烴較烯烴不容易進行裂解，所以丙烯產率不一定隨轉化率下降而減少。ROC工場使用新觸媒後，丙烯產率為4.5~5.0wt%，只較原先觸媒低0.1~0.3wt%，主要原因為轉化率上升、新觸媒氫轉移反應適當以及diffusion佳。

### 3.4 煤裂工場汽油產率

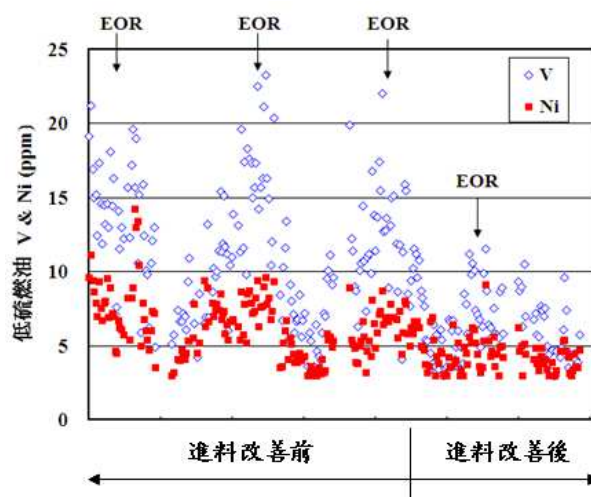
汽油是煤裂工場產率和產值最高的產品，汽油RON愈高，產值也愈高。新觸媒的裂解反應皆由zeolite提供，其zeolite含量多且顆粒小，所以zeolite內外表面積皆多，zeolite外表面活性基進行bottom crackiong，生成的LCO很快進入zeolite內部活性基，進一步裂解為汽油，所以新觸媒屬於多產汽油的煤裂觸媒。使用新觸媒後，汽油產率增加1.5~2.5wt%(相同轉化率，見圖七)。主要原因為ECAT Ni+V降低，ECAT活性上升，zeolite裂解能力增強，再加上DMS觸媒孔洞大和zeolite顆粒小，zeolite內外的diffusion皆好，大大地降低二次反應，燃料氣和焦炭產率降低，進料裂解為汽油和LPG的比率提高。

### 3.5 煤裂工場汽油RON

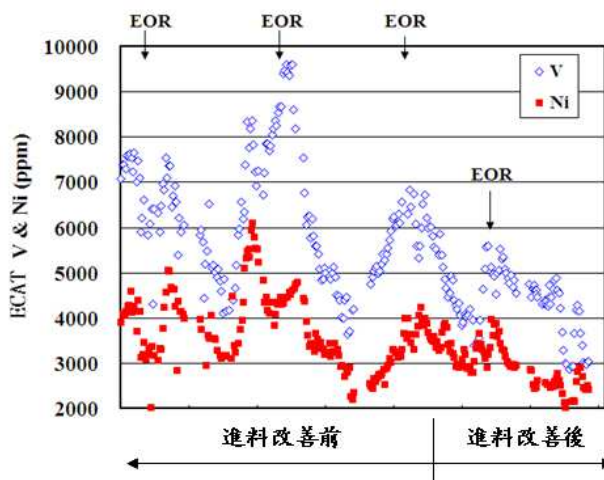
煤裂工場使用含1wt% ZSM-5的原先觸媒，煤裂工場保持高的汽油RON(92.5~94.0)。由於新觸媒未含ZSM-5，原本預期煤裂工場汽油會低於93.0，但是使用後汽油RON仍然可以維持大於93.0(見圖七)，煤裂工場使用新觸媒後為何汽油RON仍然高於93以上的主要原因可能為：(1)新觸媒zeolite的活性基密度和Na含量皆低，並且diffusion佳(DMS技術)，所以氫轉移反應降低，增加汽油olefin裂解為C3C4LPG的反應，減少汽油olefin飽和反應，低RON的直鏈汽油組成因而下降。(2)煤裂工場轉化率增加，使得isoparaffin和aromatics組成增加，此兩類物質RON較高。(3)煤裂工場提高反應器溫度會增加汽油aromaticity和olefinicity，但會減少branched hydrocarbon，所以提高反應器溫度不僅提高汽油RON，也提高汽油產率。(4)進料API下降，即aromaticity增加，RON也會提高。

### 3.6 煤裂工場燃料氣產率

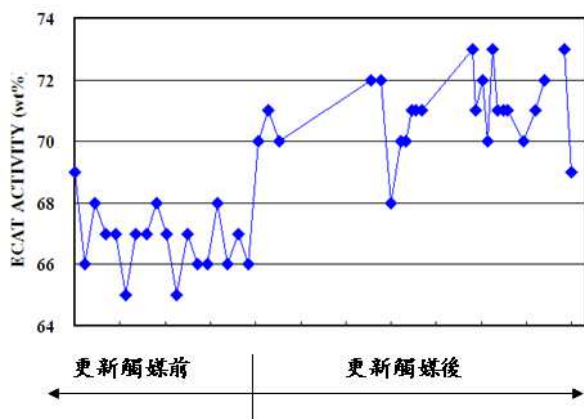
更換新觸媒後，燃料氣產率也明顯降低(見圖八)，由4.3wt%下降至4.1~3.9wt%。除了再生器溫度下降外，ECAT活性高低是影響煤裂工場燃料氣產率的主要因素之一。當ECAT活性上升，熱裂解反應比率減少，再加上新觸媒裂解反應來自zeolite，zeolite本身燃料氣產率的選擇性較matrix好，所以煤裂工場燃料氣產率明顯降低。此次歲修期間，煤裂工場更新吸附塔塔盤，提高吸附效率，燃料氣C3=濃度降低，吸附塔上端出口氣體流量大幅度下降，減少燃料氣產率，經改善吸附塔已經不再是煤裂工場操作瓶頸。



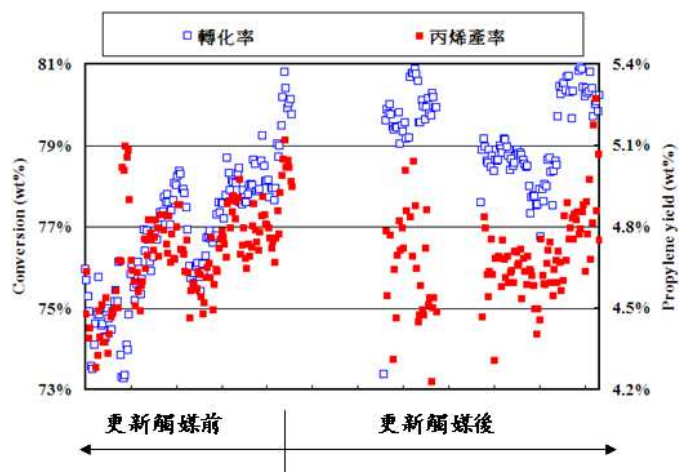
圖一: 改善前後低硫燃油 V & Ni 含量(ppm)



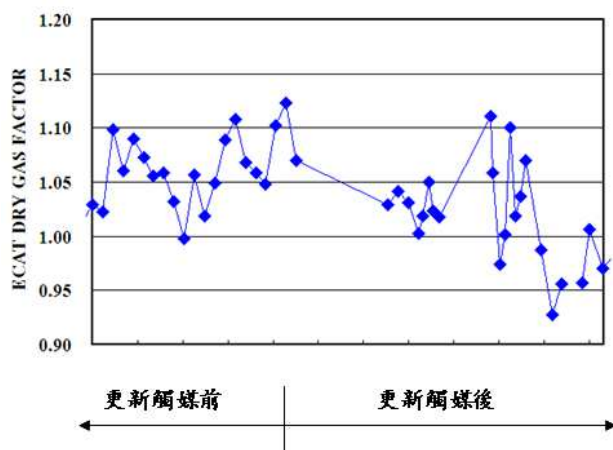
圖二: 改善前後 ECAT V & Ni 含量(ppm).



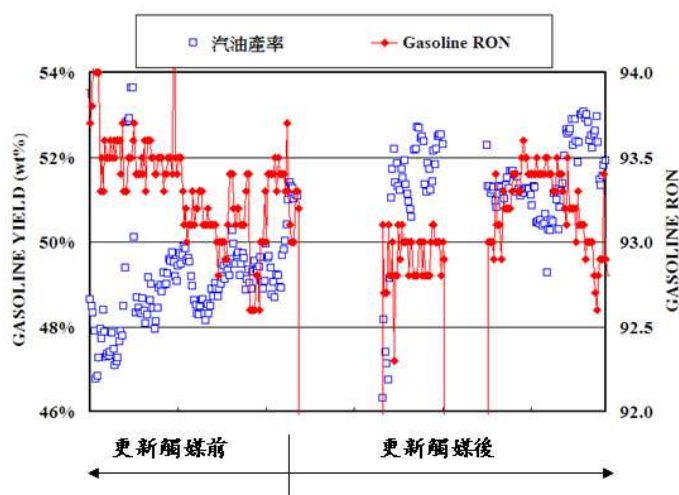
圖三: 更新觸媒前後 ECAT 微活性



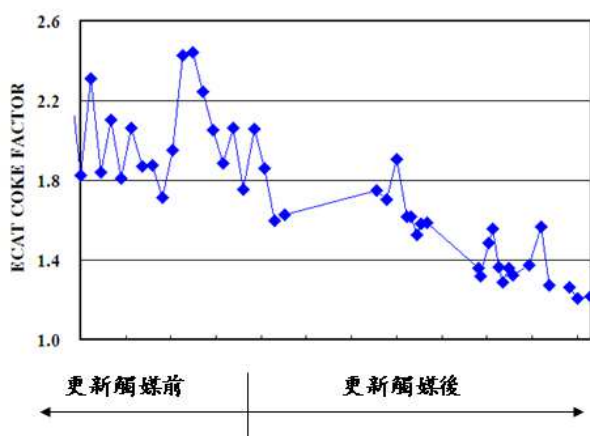
圖六: 更新觸媒前後工場轉化率和丙烯產率



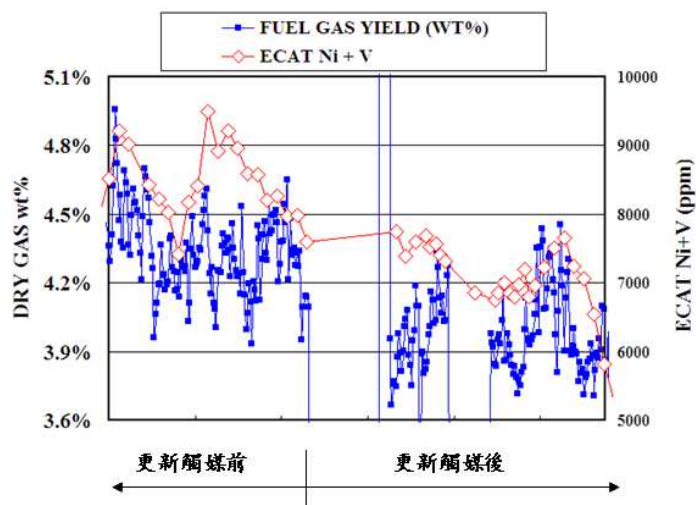
圖四: 更新觸媒前後 ECAT 氣體選擇性



圖七: 更新觸媒前後工場汽油產率和RON



圖五: 更新觸媒前後 ECAT 焦碳選擇性



圖八: 更新觸媒前後工場汽油產率和RON