

# 研究煤裂工場再生器操作和污染金屬對觸媒性能的影響

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

煤裂工場再生器操作分成三大類，一段式完全燃燒、一段式部份燃燒和二段式燃燒(第一段為部份燃燒，第二段完全或部份燃燒)。本研究比較不同再生器操作的平衡觸媒性質，結果顯示一段式完全燃燒的平衡觸媒鈳酸比率高，平衡觸媒表面積和活性受V含量影響較大。平衡觸媒活性和zeolite retention數據顯示一段式完全燃燒再生器對觸媒的破壞較二段式或是一段式部份燃燒為嚴重。部份燃燒操作很容易造成平衡觸媒殘碳偏高，本研究探討平衡觸媒殘碳對觸媒活性及工場性能的影響。由於原油雜質隨原油愈重而上升，再加上煤裂工場進料前處理工場成本高並且煉量不足，煤裂工場部份進料來自未經前處理的重油，使得進料除了V和Ni提高外，Fe和Na含量也增加，本研究主要研究V、Ni、Fe和Na對平衡觸媒的毒化情形，以及對煤裂工場性能的影響。

Keywords: 鈳酸，再生器燃燒模式，平衡觸媒殘碳、Fe中毒

## 1 前言

煤裂工場再生器燒焦反應(coke burning)不僅恢復觸媒活性，並且提高再生觸媒溫度，來維持高反應溫度和提供裂解反應所需熱量。再生器操作不佳對工場的負面影響包括(1)平衡觸媒活性過低和選擇性差、(2)再生器溫度過高造成反應激烈度降低和熱裂解反應增加、(3)再生器溫度過低造成反應溫度過低，裂解轉化反應不足，另外再生器燒焦速率過低而引發後燃問題，煙道器溫度過高造成再生器後端設備受損。工場可能遭受的後果包括(1)產值下降，(2)產品品質不合規範，(3)煉量被迫降低，(4)設備損壞必須停爐。隨著煤裂工場進料品質愈來愈差，再生器操作對工場效益影響更大，再生器成為煤裂工場最關鍵的單元，本研究探討三座煤裂工場(A座、B座和C座)再生器設計和操作對平衡觸媒性能的影響。

近幾年來原油供給短缺，使得原油愈來愈重(芳香烴比例愈高)，其雜質也愈來愈多，造成重油加氫脫硫工場(RDS)的負荷加劇。不僅RDS工場產品油(低硫燃油)品質下降，煉量也受限制，使得煤裂工場進料來自RDS工場的比例愈來愈少。A座煤裂工場進料100%來自RDS工場，進料金屬主要為Ni和V，並且V含量較Ni為高。B座煤裂工場摻煉約30%未經RDS工場處理的ATB，不僅進料Ni和V含量皆較A座為高，長時間B座進料Ni和Fe含量很高，遇到特殊進料來源時，進料Ca和Na等金屬雜質含量很高。B座煤裂工場適時調整新鮮觸媒添加量來降低ECAT金屬含量，但有時ECAT金屬含量仍然過高，本研究探討污染金屬(尤其Fe)對煤裂工場ECAT性能的影響。

## 2 污染金屬對煤裂觸媒的破壞機制

煤裂工場有五種主要污染金屬(V、Ni、Fe、Na和Ca)，其中V、Na和Ca具有zeolite destruction的作用；Ni、V和Fe促進dehydrogenation reaction；Fe、Na和Ca則會破壞觸媒exterior surface和pore structure。當RDS工場在操作末期時，V脫除率下降，使得V是煤裂工場進料最主要的污染金屬。在再生器有水 and 氧氣存在下，焦炭的V進行以下反應

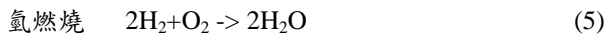
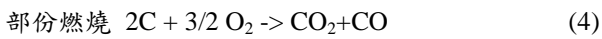
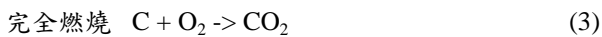


其中VO(OH)<sub>3</sub>不僅會破壞zeolite crystalline，並且此VO(OH)<sub>3</sub>具有流動特性，增加所有inventory觸媒遭受到zeolite destruction的機會。若以上兩個反應在同區域發生，V對觸媒的破壞力很大。Na中毒的機理為(1)Na<sup>+</sup>離子中和zeolite的酸性中心，降低zeolite酸性，(2)Na<sub>2</sub>O降低了觸媒的熔點，中毒部位熔化生成NaAlO<sub>2</sub>，破壞zeolite和matrix。Fe和Ca會沉積在觸媒的外表面，阻塞了觸媒孔道，同時覆蓋了觸媒外表面的活性中心，造成觸媒bottom cracking能力下降和diffusion性質變差。在實際工場經驗，ECAT ABD會受ECAT add Fe的影響，由於Fe熔點低，在某些情況下，觸媒表面形成一

層類似金沙巧克力表面凸起的小顆粒，此凸起小顆粒會增加ECAT顆粒之間的距離，造成ECAT ABD下降。若媒裂工場發生ECAT的Fe含量增加、轉化率下降、bottom增加以及ECAT ABD下降，表示ECAT因Fe而形成nodule。Fe會將ECAT孔洞蓋住，油分子較難接近活性基，塔底油增多，並且觸媒顆粒變粗糙、形狀改變或是黏在一起，造成觸媒循環不順，一般利用SEM影像來判定是否形成nodule。另外ECAT add Fe中毒會降低pore volume和surface area，pore volume受影響較明顯。

### 3 再生器設計與操作

再生器的燒焦反應為



在完全燃燒，足夠空氣使煙道氣中含有過剩的氧氣(2~3vol%)，在理想狀態下，煙道氣的CO完全燃燒成CO<sub>2</sub>。在部份燃燒，不足夠空氣使CO燃燒不完全，O<sub>2</sub>在密相完全消耗，CO/CO<sub>2</sub>比率隨再生器操作而改變。

本研究探討三座媒裂工場再生器設計和操作對觸媒性能的影響，A座媒裂工場再生器為Kellogg counter-current regenerator design，此設計改良一段式完全燃燒的含碳觸媒和空氣流態，減少反應(1)和(2)在同區域發生的機會，所以減輕V對觸媒的破壞。B座再生器為一段式部份燃燒操作，一段式部份燃燒氧氣不足，降低V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和VO(OH)<sub>3</sub>生成，但是當媒裂工場進料變化大，並且煉量調整彈性不佳、以及再生器空氣量和取熱量不足時，一段式部分燃燒再生器很容易發生再生觸媒焦碳過多的問題，再生觸媒活性不易恢復。C座再生器為二段式設計，第一段為部分燃燒，不足氧氣降低V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>生成，大部份焦碳上的氫在第一段再生器反應成水，所以在第二段再生器水蒸氣量和VO(OH)<sub>3</sub>很低，大大的減輕V對觸媒的破壞力。由於第二段為完全燃燒，確保再生觸媒焦碳量降至0.05wt%以下，所以平衡觸媒活性能夠回復。最近幾年媒裂工場進料愈來愈重並且變化大，ECAT V含量皆很高(5000~8000ppm)，大部份新媒裂工場採用二段式再生器設計，降低金屬對觸媒的破壞。

### 4 再生器設計及操作對觸媒性能的影響

#### 4.1 一段式再生器設計ECAT活性受V的影響

A座、B座和C座媒裂工場的進料皆為ATB重油，所以媒裂觸媒除了受水熱破壞外，ECAT V也是造成媒裂觸媒活性下降的主要因素之一。A座和B座使用相同類型的媒裂觸媒，並且觸媒配方相似，舊觸媒的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>低，此種觸媒主要靠matrix activity來進行bottom cracking，汽油生成則由zeolite反應提供。圖一為A座和B座工場ECAT活性和V含量分析值(量測B座ECAT活性前，B座ECAT上的碳必須先燃燒完全)，A座ECAT活性受ECAT V影響較B座ECAT為顯著，另外在相同ECAT V含量，B座ECAT活性較A座為高。

一年前A座和B座皆更換觸媒，採用相同觸媒配方，新觸媒的主要優點為良好的焦碳選擇性以及生產大量汽油。為了降低焦碳產率，新觸媒的bottom cracking反應由zeolite外表面活性基來取代matrix活性，所以觸媒的SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>提高。由於V主要產生zeolite destruction作用，所以高SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒受V的影響較低SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>觸媒為大。兩座媒裂工場更換高SAR觸媒後，即使A座工場ECAT V含量較B座工場ECAT為低，B座工場ECAT活性仍較A座工場為高(見圖二)。主要原因之一為A座工場再生器操作模式為完全燃燒，雖然A座工場為改良型counter-current regenerator，但再生器含有約2.0vol%以上的excess O<sub>2</sub>，仍有部分區域V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和VO(OH)<sub>3</sub>同時生成，使得A座工場ECAT V的氧化態比率較B座工場部份燃燒為高，V氧化物與水結合，形成釩酸，釩酸不僅具有破壞觸媒活性基，且會在觸媒顆粒間移動，造成年輕觸媒活性很快也被破壞。圖一和圖二顯示無論低SAR或是高SAR觸媒，B座工場(一段式部份燃燒操作)V對觸媒的破壞皆較A座工場為小(一段式完全燃燒)，此結果顯示A座和B座工場的觸媒活性受再生器設計的影響較觸媒本身特性為大。

#### 4.2 二段式再生器設計ECAT活性受V的影響

二段式再生器有利於維持高ECAT活性，因為第一段再生器為部份燃燒，再生器雖然有水存在，但是O<sub>2</sub>不足，所以釩酸比率低，再加上溫度較低(<680°C)，所以觸媒受V和水熱破壞較輕緩，第二段再生器為完全燃燒，由於水比率降低，所以觸媒較不受水熱和釩酸的破壞。表一列出C座媒裂工場ECAT特性，C座ECAT #1的V含量超過7000ppm，其zeolite retention (ECAT zeolite 比表面積/新鮮觸媒 zeolite比表面積)仍高達58%，C座ECAT #2和ECAT #3因觸媒滯留時間較長和再生器溫度較高，所以zeolite retention分別維持在50%和58%。A座工場再生器操作為一段式完全燃燒，ECAT

的鈳酸比率高，所以ECAT活性受V含量影響很大(見圖三)，ECAT V的變化範圍為3000~7000ppm，zeolite retention只有26%~44%。雖然不同觸媒的zeolite retention會有差異，但zeolite retention最好維持50%以上，A座工場ECAT zeolite retention過低，表示A座工場ECAT不容易維持較高的活性。以上結果顯示一段式完全燃燒再生器對觸媒的破壞較二段式或是一段式部份燃燒為嚴重。

當C座工場採用A座工場相同的觸媒時，觸媒抗金屬能力相當，即可比較再生器操作對觸媒性能的影響。使用相同觸媒期間，C座工場大多維持ECAT V含量在5000ppm~7000ppm之間，由於C座為二段式再生設計且再生器溫度維持在700°C上下，所以其ECAT活性很容易達到60 wt%以上。在相同ECAT V含量，C座活性較A座ECAT為高。圖四顯示A座工場ECAT V含量必須低於4500~5000ppm，ECAT活性才能達到60 wt%。使用相同觸媒期間，A座工場觸媒被破壞的程度較C座工場為嚴重，除了A座工場再生器溫度較高的因素外，一段式完全燃燒再生器對觸媒的破壞較二段式為嚴重。

#### 4.3 觸媒滯留時間對ECAT活性的影響

圖二可明顯看出B座工場ECAT V含量高時，ECAT活性未必低，所以除了ECAT V含量，新鮮觸媒特性、ECAT滯留時間和再生器操作皆影響ECAT活性。ECAT滯留時間約為觸媒藏量除以新鮮觸媒添加量，A座和B座工場觸媒藏量分別為300TON和400TON，由於B座工場進料金屬含量高並且煉量為A座工場的2倍，所以B座新鮮觸媒添加量較A座工場高，B座工場ECAT滯留時間較短，因此B座ECAT活性較高。

#### 4.4 ECAT殘碳對ECAT活性的影響

圖五顯示在B座工場的新鮮觸媒添加量高時，ECAT活性未必高，主要因為ECAT活性會隨再生器操作情況不同而改變。B座工場再生器操作為部份燃燒，即再生器氧氣不足，只有部份CO完全燃燒成CO<sub>2</sub>，而ECAT碳含量最好維持在0.05~0.2wt%，過高碳含量會覆蓋活性基，造成含碳量高的ECAT活性下降。圖六為B座工場ECAT含碳量和其燒完碳的活性，當ECAT含碳量超過0.5wt%以上，燒完碳的ECAT活性皆維持很高，當ECAT含碳量低時，燒完碳的ECAT活性則降低。ECAT含碳量高時表示B座再生器O<sub>2</sub>更不足，鈳酸比率隨ECAT V氧化物比率下降而減少，對ECAT活性的破壞變輕微；當ECAT含碳量低時，鈳酸比率升高，造成

ECAT活性下降。

#### 4.5 再生器溫度對ECAT活性的影響

當B座工場進料改變過大，煉量和再生器空氣量調整不適當時，再生器CO完全燃燒成CO<sub>2</sub>的比率增加，使得燃燒熱過量，再加上B座工場再生器沒有CATALYST COOLER的取熱設備，再生器溫度因燃燒熱過多而過高(見圖七)，ECAT活性因再生器溫度過高而遭到嚴重破壞。

### 5 污染金屬對觸媒性能的影響

#### 5.1 污染金屬對ECAT表面積的影響

B座工場和A座工場使用相同系列的觸媒。用於A座和B座工場後，ECAT的表面積差異很大。若只考慮V的因素，在V=5000ppm附近，A座ECAT的表面積較B座ECAT高約30~40m<sup>2</sup>/g(見圖八)。若將Na因素加入，則明顯看出A座和B座ECAT表面積隨V+Na變化是落在同一直線(見圖九)。每增加1000 ppm Na會降低約1.5~2.5wt%轉化率。一般皆認為zeolite結構主要是被V和Na所破壞，Ni主要是引起脫氫反應，B座ECAT的Ni過高也是造成表面積過低的原因之一。另外ECAT的coke也會影響ECAT表面積，B座工場再生器操作模式為部份燃燒，ECAT上的COKE變化很大，分析表面積前只有進行300°C抽真空前處理，並沒有去除ECAT內的coke，coke會阻塞ECAT孔洞和蓋住ECAT活性基，所以ECAT表面積因coke增加而減少。B座工場進料含部分未加氫處理油料，進料雜質過多，觸媒表面積不僅受到V和Ni影響，Na和Fe對觸媒表面積影響也很大。再加部份燃燒操作模式時常讓ECAT coke過量，所以B座ECAT表面積很容易被破壞，維持適當的ECAT活性很困難。

#### 5.2 ECAT Fe對煤裂工場性能的影響

當煤裂工場進料含有未加氫處理的重油，就可能發生ECAT Fe含量過多的問題，新鮮觸媒本身的Fe不會有問題，一般ECAT add Fe低於3000ppm，ECAT add Fe會產生脫氫反應和堵塞孔洞的負效果，若diffusion好的觸媒以及氫氣不過高的工場，其轉化率受ECAT add Fe影響小，但是ECAT add Fe對觸媒的影響程度並不是呈線性改變，有時ECAT add Fe超過一定值，工場塔底油產率明顯增加，一旦ECAT add Fe造成觸媒變形或是黏聚情形，最嚴重的情況是觸媒循環不順。當ECAT add Fe過高形成nodule，觸媒表面積、ABD和活性皆下降，工

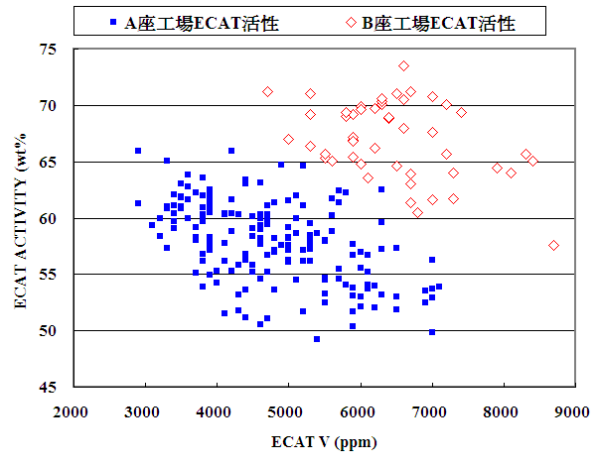
場塔底油產率增加和觸媒循環不順問題。ECAT add Fe 超過多少值，才會形成nodule，工場、觸媒、進料、以及Fe累積速率皆是影響此值的因素。一般經驗，當ECAT add Fe>3500ppm，必須進行ECAT SEM分析，若觀察到ECAT變形，並且工場塔底油產率增加，則必須採取行動來降低ECAT add Fe含量。若ECAT add Fe>5000ppm，發生nodule的機會很高，必須準備進行改善(調整進料、增加添加量或是flush)，預防nodule形成，一旦形成nodule，必須置換整個inventory觸媒，效益損失和改善成本皆很高。

### 5.3 煤裂工場Fe中毒實例

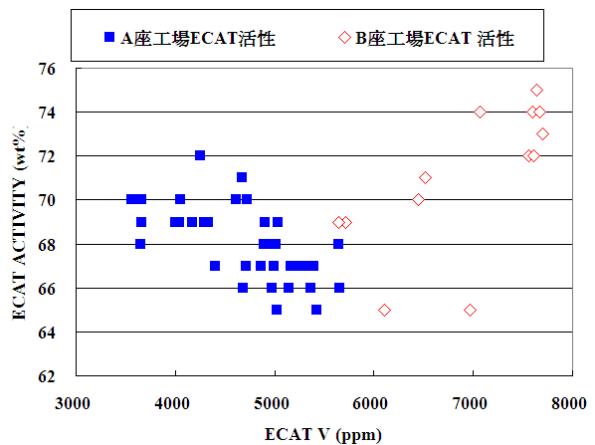
某一煤裂工場曾發生塔底產率增加1~2wt%，ECAT add Fe超過3500ppm，經SEM分析，發現觸媒已變形，立即進行FLUSH，之後塔底油產率降回原先預定值。目前此工場ECAT Fe含量為7000ppm，ECAT add Fe為3500ppm，CFB產率沒有增加並且SEM顯示觸媒形狀正常，此結果顯示進料Fe來源也是影響因素之一。此工場沒有採取任何改善措施，只需持續監控ECAT Fe含量。另一座煤裂工場新鮮觸媒的Fe含量約為0.2wt%，當其ECAT的Fe含量上升至0.8wt%，即加進去的Fe(add Fe)約為6000ppm，發生Fe中毒，塔底油產率明顯升高，工場使用FLUSH來解決Fe中毒問題。然而曾有一座煤裂工場的ECAT Fe高達1.8wt%，並沒有形成nodule。所以不同觸媒和不同工場，形成nodule的Fe含量不同。改善煤裂工場ECAT Fe中毒的方法為(1)管控進料Fe含量，避免高Fe含量進料，利用blending，降低ECAT add Fe上升速率，(2)增加新鮮觸媒添加量，或是用低金屬ECAT進行FLUSH。

表一、C座煤裂工場ECAT特性

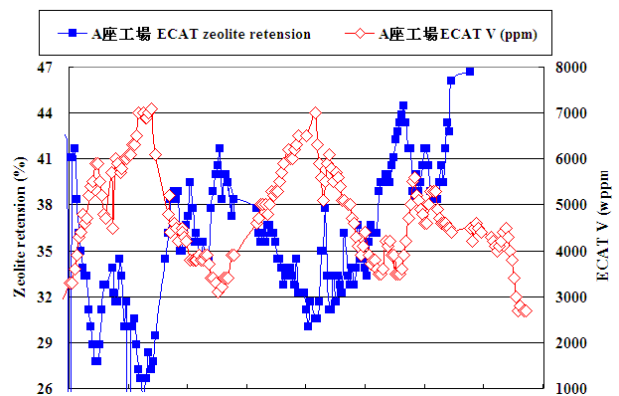
ECAT		ECAT1	ECAT2	ECAT3
Zeolite retention	%	58.3	50.0	58.0
Ni	(ppm)	4380	7510	7370
V	(ppm)	7720	3870	4570
Coke	(wt%)	0.02	0.01	0.01



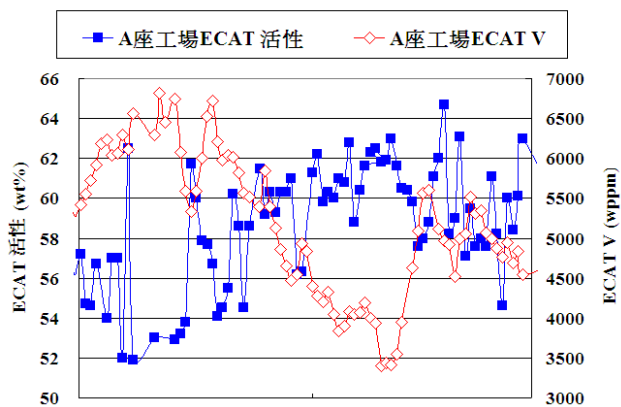
圖一: A座和B座工場ECAT活性和V含量(舊觸媒)



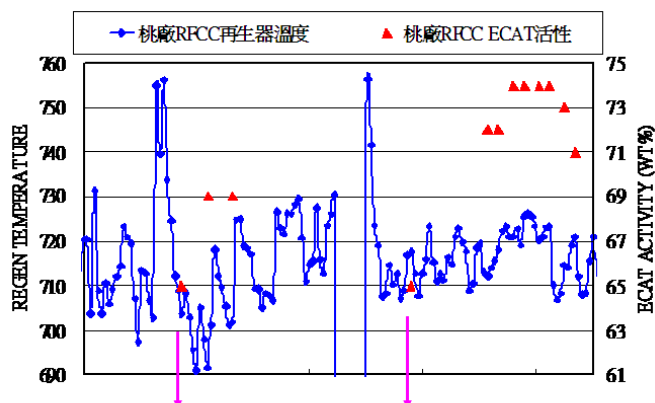
圖二: A座和B座工場ECAT活性和V含量(新觸媒)



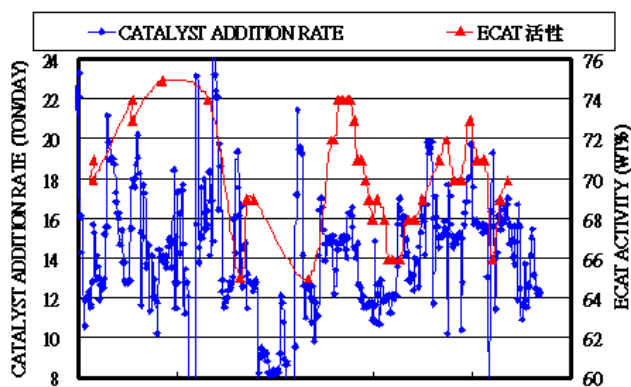
圖三: A座工場ECAT V和Zeolite S. A. retention



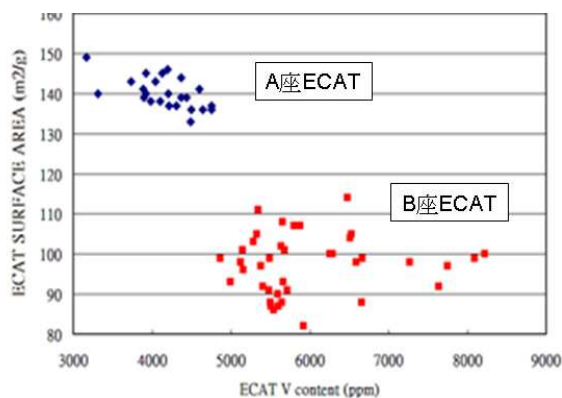
圖四：A座工場 ECAT 活性和 V 含量分佈圖



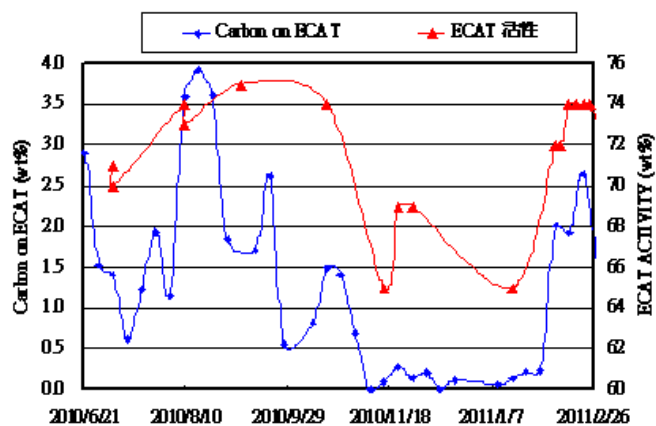
圖七：B座工場ECAT 活性和再生器溫度



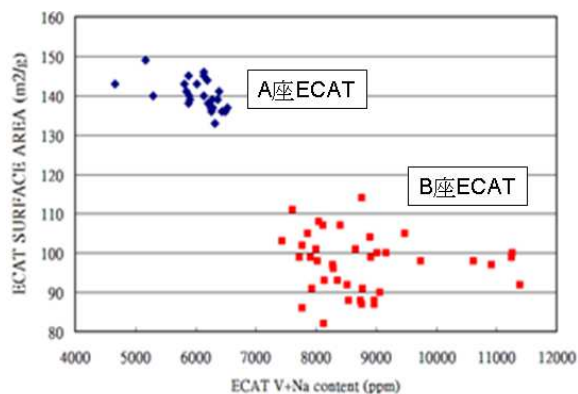
圖五：B座工場新鮮觸媒添加量(ton/day)和 ECAT 活性



圖八：A座和B座工場ECAT 表面積和V含量



圖六：B座工場 ECAT 活性和殘碳量



圖九：A座和B座工場ECAT 表面積和V+Na含量