

# 裂解汽油氫化反應器差壓升高原因探討

陳萬容\*、蔡銘璋、柯經緯、洪正宗

台灣中油股份有限公司煉製研究所

\*Email: 048917@cpc.com.tw

## 摘要

裂解汽油氫化反應之目的乃藉由鈀觸媒選擇性地將共軛(conjugated)的二烯烴與烯基芳香烴飽和。本研究模擬工場操作條件，分別製備鈀及氧化鐵/鈀等兩種觸媒，並於實驗室進行連續3個月的氫化反應實驗。分別以 XRF (X-ray fluorescence)、ICP-AES (Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) 及 TPR (Temperature programmed reduction) 對上述製備觸媒和由工場取回之廢觸媒進行分析，結果顯示造成氫化反應器差壓升高的原因確定為三氧化二鐵。反應器煤床上層裝填大孔洞隙觸媒可以在不損及觸媒反應活性下，延長氫化反應的操作週期，並獲得應有轉化率及減緩煤床差壓。

Keywords: 裂解汽油、選擇性氫化反應、煤床差壓

## 1 前言

輕油裂解製程產物中，裂解汽油的主要成份為五碳烴至240℃，表1為裂解汽油的物性和組成，由於油中含有高活性的雙烯烴成份(dienes)，如異戊二烯(isoprene)、順-1,3-戊二烯(cis-1,3-pentadiene)、反-1,3-戊二烯(trans-1,3-pentadiene)、環戊二烯(cyclopentadiene)、苯乙烯(styrene)等物質。這些物質因穩定性不佳，因此裂解汽油需經過選擇性氫化反應，將雙烯值(diene value)控制在1以下，經分餾取出C5汽油摻配至汽油池和另送到加氫及脫硫工場取出BTX產品，作為石化產品原料。

表1：裂解汽油的物性和組成

Specific gravity	0.83
Composition, wt%	
C4 Saturates	0.5
Pentanes	0.25

Isoprene	2.9
Cyclopentane	0.05
Cyclopentenes	0.4
Cyclopentadienes	4.2
Other pentadiene	2.0
Benzene	26.3
Toluene	19.9
Xylene & ethylbenzene	12.0
Styrene	3.3
C9+	16.3
C6 Saturates	0.9
C6 Olefins	0.9
C6 Diolefins	3.6
C7 Saturates	0.5
C7 Olefins	0.5
C7 Diolefins	1.9
C8 Saturates	0.3
C8 Olefins	0.3
C8 Diolefins	1.1
Distillation temperature °C	
IBP	40
10%	70
30%	88
50%	100
70%	118
90%	158
EP	192
Diene value	21~23
Bromine No.	64
Total sulfur, ppm	360
Existing gums, mg/100ml	4~10

裂解汽油氫化反應器設計為上、下煤床，煤床中間需注入驟冷油(quench oil)以控制油料的反應溫度，並控制觸媒鈀金屬氫化選擇率。為確保產品品質能符合規範，對氫化觸媒具有相當高之要求，包括高選擇率、高活性和操作週期長。氫化反應操作條件和產品油規範如表2。

表 2：裂解汽油氫化操作條件和產品油規範

操作條件		
反應溫度, °C	進口	出口
初溫度(SOR)	60	140
終溫度(EOR)	120	180
反應壓力, kg/cm <sup>2</sup>	30	
LHSV, hr <sup>-1</sup>	3.5	
氫氣分壓, kg/cm <sup>2</sup>		
SOR	23	
EOR	18.4	
H <sub>2</sub> /C <sub>4</sub> +最少 mole 比		
SOR	0.2	
EOR	0.23	
最少液體回收量, wt%		
SOR	95.5	
EOR	88.5	
產品規範：C5 產品		
膠(gum), mg/100ml	4 max.	
雙烯值(Diene value)	3 max.	
產品規範：C9-204°C 產品		
膠(gum), mg/100ml	4 max.	
雙烯值(Diene value)	1 max	

雖然固定媒床反應器比移動媒床容易設計和操作，而且觸媒壽命也較長，但不代表固定媒床反應器在操作中就不容易發生問題。固定媒床反應器操作中發生觸媒活性劣化之原因有結焦、燒結、中毒、固體污染物、孔洞堵塞、擔體相變化及金屬遷移等，一般來說觸媒活性劣化是慢慢累積而成的，在經過長時間的操作後，工場必須停車再生更換觸媒。其中焦碳、粹裂、固體污染物等則是造成反應媒床差壓升高之主要原因，特別是當媒床空隙度(void fraction)降低至某一程度時，媒床差壓升高會加速進行，至此我們已瞭解造成裂解汽油氫化反應器差壓昇高原因是焦碳、固體污染物，然而，是何成份造成污染源為本文所要揭開之謎和探討。

## 2 反應器差壓升高原因探討

### 2.1 焦碳、固體污染物成份和來源

依據文獻報告，鐵屑是煉油廠固體污染源物的主要來源，其形成原因是原油本身中含有氯化物、硫化物、環烷酸(naphthenic acid)等物質，這些物質在煉製過程中對儲槽、設備和管線產生腐蝕作用，並隨著物流流竄至每一設備元件，既然在原油中的煉製過程中有許多鐵屑來源，鐵屑將會堵塞媒床降低空隙度，促使裂解汽油氫化

反應器媒床差壓上升。

在操作氫化反應過程中，整個反應器頂層觸媒曾被焦碳所覆蓋，同時觸媒也與沉積物凝結聚集在一起而形成塊狀，使裂解汽油氫化反應器差壓升高，為了瞭解是何污染物造成，逐於利用工場歲修更換觸媒時，對氫化反應器依不同位置分別取樣，上媒床部份有四個取樣點，下媒床部份有六個取樣，圖 1 是廢觸媒取樣位置示意圖。取完樣後分別以 CHN(S)元素分析儀分析廢觸媒上的焦碳組成，及利用微量元素分析儀(簡稱 ICP)分析金屬元素。

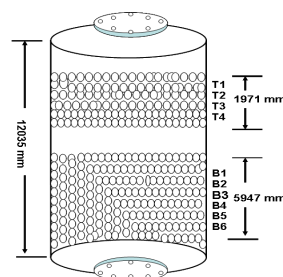


圖 1：廢觸媒取樣位置示意圖

表 3 為各層廢觸媒的金屬元素分析結果，結果顯示廢觸媒累積有相當多的鐵屑，且依上媒床依次遞減，上媒床廢觸媒鐵屑呈現相當平均，不因媒床位置而異。

表 3：裂解汽油氫化反應器廢觸媒地金屬含量表

位置	Pd, ppm	Fe, ppm	位置	Pd, ppm	Fe, ppm
T1	3,056	1,654	B1	3,154	1,070
T2	3,958	1,365	B2	3,057	880
T3	3,095	1,220	B3	3,086	710
T4	3,108	1,125	B4	3,065	680
			B5	3,084	660
			B6	3,109	690

### 2.2 鐵沉積物分析鑑定

廢觸媒上鐵沉積可能來自氯化鐵、硫化鐵、或環烷酸鐵，而裂解汽油選擇性氫化觸媒為鈰觸媒，氫化反應操作週期長，操作中不易判斷在觸媒上含鐵化合物之形態是氯化鐵、硫化鐵、或氧化鐵。利用 X 射線螢光分析儀(X-ray fluoresce, XRF)定性分析廢觸媒上之元素，結果如表 4 所列，包括氯、磷、硫、鐵、鈣等多種元素；圖 2 是 XRF 分析圖譜上氯、硫、鐵等元素訊號強度，顯然鐵元素的訊號強度比氯、硫元素訊號強度高出許多，特別是媒床頂層的廢觸媒，大多為鐵元素，而氯、硫只是微量，鐵元素為氧化態存在，因此鐵沉積是以何種氧化態物存在，需進一步研究探討。

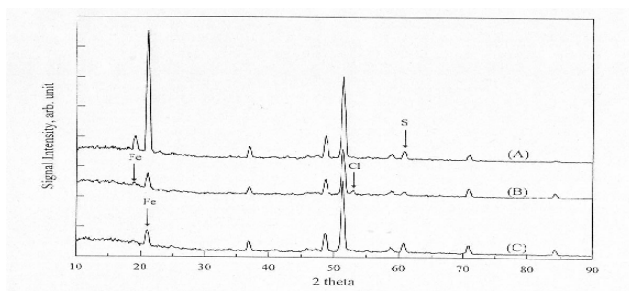


圖 2：廢觸媒 XRF 分析圖譜氯、硫、鐵等元素訊號強度，(A)媒床頂層，(B)上媒床 T1，(C)下媒床 B1

表 4：廢觸媒 XRF 分析結果

元素	上媒床第一層(T1)	下媒床第六層(B6)
Al	有	有
Fe	有	有
Zn	有	有
Cr	有	有
Mn	無	無
Ni	無	無
Cu	無	有
Pb	有	無
Ca	有	有
K	有	有
Cl	有	有
S	有	有
Si	有	有
P	有	有

### 2.3 觸媒製備和測試

一般氧化態的鐵多以三氧化二鐵( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )或四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )的形態存在，為瞭解廢觸媒鐵沉積物是以何種形態存在，我們分別取了三氧化二鐵、四氧化三鐵、鉑觸媒和廢觸媒樣品來分別各作程溫還原(TPR)特性分析。圖 3 是氧化鐵的 TPR 特性分析結果，三氧化二鐵或四氧化三鐵的氫氣還原溫度分別約為  $470^\circ\text{C}$  及  $380^\circ\text{C}$ 。圖 4 為裂解汽油氫化反應後廢觸媒的 TPR 圖譜，在此圖中第二波峰位置與圖 6 相比較，工場廢觸媒鐵沉積的氫氣還原溫度為  $470^\circ\text{C}$ ，顯示鐵沉積為三氧化二鐵；圖 5 為氧化鉑觸媒的 TPR 圖譜，氧化鉑觸媒在  $90^\circ\text{C}$  下就可被還原為鉑觸媒。綜合圖 3~6 氧化鐵、氧化鉑及裂解汽油氫化反應後廢觸媒的 TPR 圖譜，觸媒上氧化鐵及氧化鉑的還原溫度並沒有顯著改變。另一重要訊息是鐵沉積在鉑觸媒的氫化反應過程及再生還原步驟中，沉積的鐵

與活性鉑金屬之間並不會產生雙金屬交互作用，也就是兩者沒有形成合金之跡象，否則的話氧化鉑還原溫度將會改變。

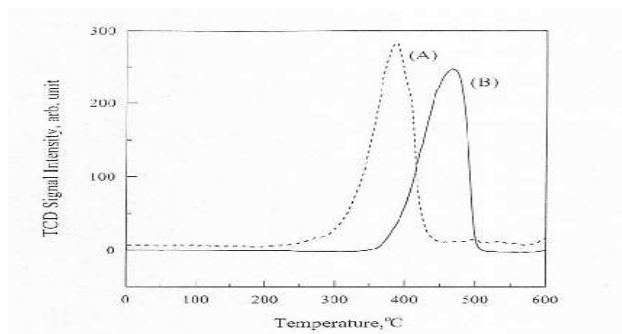


圖 3：氧化鐵的 TPR 圖譜，(A)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (B)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

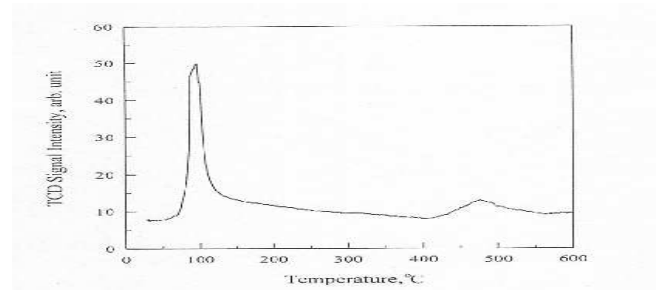


圖 4：廢觸媒的 TPR 圖譜

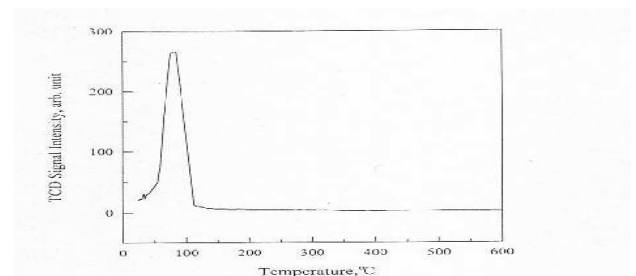


圖 5：鉑觸媒的 TPR 圖譜

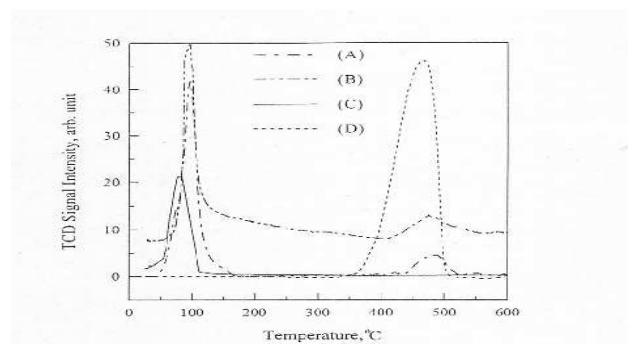


圖 6：各成份 TPR 圖譜，(A)自製觸媒  $\text{PdO-Fe}_2\text{O}_3$ ；(B)工場廢觸媒(C)  $\text{PdO}$  (D)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

裂解汽油氫化反應器差壓升高原因是因由結焦、鐵沉積物，而鐵沉積物是以三氧化二鐵形態存在，為探討氧化鐵在氫化反應中與結焦是否有相關聯，現自製觸媒和氧

化鐵/鈀觸媒用來模擬現場操作。

2.4 觸媒製備

本研究製備鈀觸媒和氧化鐵/鈀觸媒後，進行觸媒特性分析並於實驗室仿照現場操作條件測試。圖 7 是製備觸媒的流程，製備方法如下：

實驗用  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  是購自 Osaka Yogyo 公司之  $\text{A}_2\text{U}$  氧化鋁球(原為  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，直徑 2 mm、表面積  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ )，將此  $\text{A}_2\text{U}$  氧化鋁球置於鍛燒爐，由室溫以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  的升溫速率加熱至  $1,000^\circ\text{C}$ ，保持此一溫度 6 小時，爾後慢慢降溫至常溫，所得到的  $\text{A}_2\text{U}$  氧化鋁球即為  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

氧化鈀觸媒活性基之先驅物為醋酸鈀  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ ，醇度為 47%。首先稱取定量之醋酸鈀粉末，將其完全溶解在甲苯溶劑中，稱其適量的  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  擔體，並倒入上述甲苯溶液中；緊接著放置於振盪機使之均勻搖晃至甲苯溶液澄清為止，爾後以真空過濾方式濾去甲苯，將觸媒靜置乾燥，乾燥後之觸媒放置於鍛燒爐中，以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  升溫速率加熱到  $350^\circ\text{C}$ ，並持續恆溫 6 小時，再降溫至常溫此觸媒即是氧化鈀觸媒( $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )。

為探討鐵沉積對鈀觸媒選擇性氫化反應之影響，由先驅物無水醋酸鐵(anhydrous iron acetate  $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ，純度為 97%)自製氧化鐵/鈀觸媒。首先稱取定量之醋酸鐵粉末，將其完全溶解在甲苯溶劑中，稱其適量的氧化鈀觸媒( $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )，並倒入上述甲苯溶液中；緊接著放置於振盪機使之均勻搖晃至甲苯溶液澄清為止，爾後以真空過濾方式濾去甲苯，將觸媒靜置乾燥，乾燥後之觸媒放置於鍛燒爐中，以每分鐘  $10^\circ\text{C}$  升溫速率加熱到  $350^\circ\text{C}$ ，並持續恆溫 6 小時，再降溫至常溫此觸媒即是氧化鐵/氧化鈀觸媒( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ )。自行製備觸媒、商用觸媒及廢觸媒之物性分析比較如表 5。

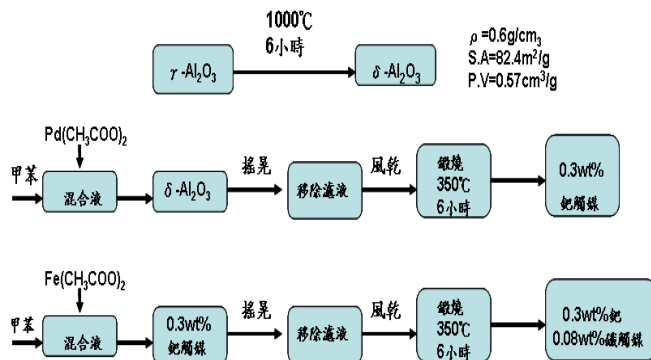


圖 7：製備觸媒的流程

表 5：自製和商用觸媒及廢觸媒的物性分析。

	實驗室			氫化工場觸媒	
	A	B	C	新鮮觸媒	廢觸媒
Surface area, $\text{m}^2$	82.4	79.6	79.8	80.1	68.9
Pore size, $\text{\AA}$	94.0	95.8	93.0		88.6
Pore volume, $\text{cc/g}$	0.57	0.44	0.41	0.53	0.43
Bulk density, $\text{g/cc}$	0.78	0.84	0.87	0.82	0.865
Pd, wt%		0.31	0.308	0.306	0.305
Fe, wt%			0.08		0.165
Support type	$\delta$ -form	$\delta$ -form	$\delta$ -form	$\delta$ -form	$\delta$ -form

A :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ; B :  $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ; C :  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

2.5 觸媒老化測試實驗

分別取上述自製觸媒各取 1.5 克，將此觸媒分三等份各與 50 mesh 海砂(Merck)依體積比 1:10 之比例充分混合。為油料預熱和防止流體產生渠化現象(channeling effect)發生，觸媒裝填方式依序為 4~6 mm 惰性玻璃珠 8 ml、1.6 mm 惰性玻璃珠 8 ml、0.4~0.6 mm 海砂 4 ml、觸媒與海砂混合物(此為熱電偶端點偵測溫度位置)、0.4~0.6 mm 海砂 4 ml、1.6 mm 惰性玻璃珠 10 ml、4~6 mm 惰性玻璃珠 10 ml。

依上述裝填方式分別裝填鈀觸媒、氧化鐵/氧化鈀觸媒，兩支反應管各以裂解汽油和甲苯的混合液(重量比 1:1)，在實驗室進行加速結焦速率。操作條件為壓力 420 psig，重量空間流速  $18 \text{ hr}^{-1}$ 、油質莫耳比 2.3 條件下進行反應，進料溫度由  $40^\circ\text{C}$  (26 天)、 $60^\circ\text{C}$  (24 天)、 $80^\circ\text{C}$  (20 天)、 $95^\circ\text{C}$  (20 天)逐漸升溫以進行觸媒老化實驗共 3 個月，每次升溫速率設定為  $10^\circ\text{C}/\text{小時}$ ，氫化反應實驗設備測試流程如圖 8。

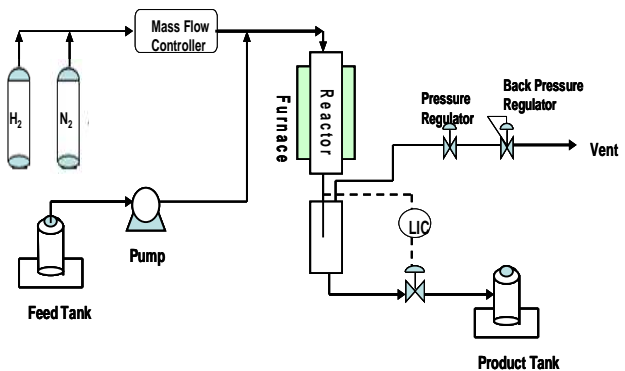


圖 8：實驗室氫化反應設備示意圖

上述實驗步驟持續進行 3 個月後，將反應管操作溫度降至常溫取出鈀觸媒、氧化鐵/鈀觸媒兩種廢觸媒，再進行物性分析。

2.6 廢觸媒分析

以程溫氧化(TPO)實驗及熱重分析儀來探討廢觸媒上

之積碳形態。觸媒上的積碳一般可分為軟焦炭(soft coke)及硬焦炭(hard coke)，各碳氫化合物的完全燃燒來看，低碳數每個單位碳所需之氧，比燃燒高碳數所需之氧來得多，已知燃燒氣中氧濃度降低，TCD 訊號往上移動，一氧化碳、二氧化碳濃度增加則 TCD 訊號往下移動。所以燃燒軟焦炭時耗氧量較快，TCD 訊號會往上移動，燃燒硬焦炭時產生一氧化碳、二氧化碳濃度增加則 TCD 訊號往下移動。

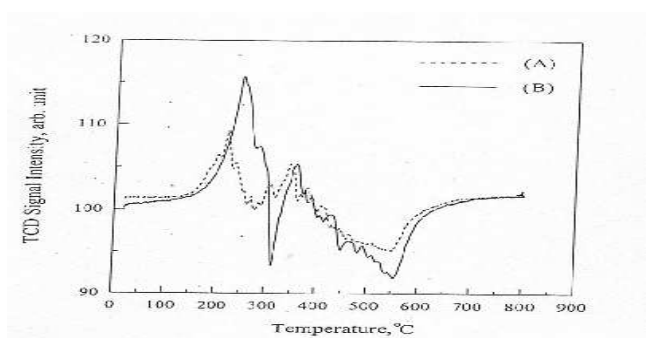


圖 9：老化後(A)鈀觸媒；(B)氧化鐵/鈀觸媒的 TPO 圖譜

圖 9 是老化後鈀觸媒、氧化鐵/鈀觸媒的 TPO 圖譜，由圖形可以明顯看出，老化鈀觸媒含有大量積碳，同時由氣體訊號的強度及燃燒溫度的高低可以判定何著的積碳較多、碳數較多，很明顯可看出氧化鐵/鈀觸媒所形成硬焦炭比鈀觸媒來得多，積碳量也較高。此結果可與圖熱重分析儀(圖 10)所得老化觸媒的重量損失與溫度之關係互相印證。

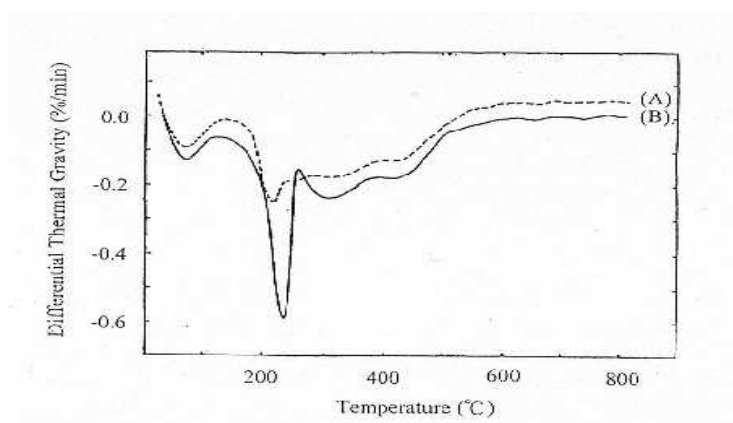


圖 10：老化後觸媒的熱重損失與溫度關係，(A)鈀觸媒；(B)氧化鐵/鈀觸媒

### 3 結論

為探討觸媒上鐵沉積的效應，本研究首先藉由觸媒特性分析及追蹤觸媒使用過程以鑑定工場廢觸媒的狀態。結

果顯示工場廢觸媒除了積碳、鐵元素外，尚有氯、硫等元素，證實鐵屑是腐蝕作用所產生的。觸媒於再生還原步驟後，這些鐵屑應該是三氧化二鐵，由程溫還原來加以確認，程溫還原圖譜得知另一重要訊息，在觸媒上的鐵沉積並不會與鈀金屬產生雙金屬的交互作用。

為探討鐵沉積對結焦速率之影響，自行製備鈀觸媒、氧化鐵/氧化鈀觸媒並於實驗室進行 3 個月實驗，由程溫氧化和熱重分析儀結果顯示，氧化鐵/鈀觸媒的積碳量確實比鈀觸媒來得多，硬焦炭也比較多，在排除自由基反應所造成的結焦之後，可能的成因只有酸氧物質或金屬催化結焦。既然鈀觸媒與氧化鐵/鈀觸媒的氧化鋁為  $\delta$  結晶相，也有相同鈀金屬含量，而且氧化鐵/鈀觸媒並沒有雙金屬的交互作用的現象，觸媒上的氧化鐵應該是透過本身催化作用來加速觸媒的結焦。

實驗結果顯示造成氫化反應器差壓升高的原因確定為三氧化二鐵之沉積。在進料管線中加裝濾網過濾鐵雜質，或在反應器媒床上層裝填大孔隙觸媒，可在不損及觸媒活性下，延長氫化反應的操作週期，並獲得應有轉化率及減緩媒床差壓。

### 參考文獻

- [1] Demon, B. and Froment, G. F., *Studies in Surface Science and Catalysis, Catalyst Deactivation*, Elsevier Amsterdam, 1980.
- [2] Hughes, R., *"Deactivation of Catalysis"*, Academic Press, Orlando, Florida, 1984, Chap. 2.
- [3] Buyanov, R. A., *"Mechanism of Deactivation of Heterogeneous Catalyst"*, *Kinet. & Catal.*, 1987, 28(1), 138.
- [4] 林棕斌、蘇維彬，"歷年改善媒床差壓之成果報告"煉研所階段性報告，1998, 12.
- [5] 臺灣中油高雄煉油總廠研究發展叢書"第四輕油裂解工場汽油氫化操作手冊"，1984。