

# 低溫甲烷化觸媒更新及效能追蹤

陳朝鈺\*, 黃毅峰, 張仁耀, 許世雄, 賴宗成, 洪正宗

台灣中油煉製研究所

\*Email: 078611@cpc.com.tw

## 摘要

輕油裂解過程中，除生產乙烯和丙烯外，亦伴隨氫氣的產生，此粗氫氣組成包含90%-96%氫氣、4%-9%甲烷、0.1%-1%CO及CO<sub>2</sub>等氣體。由於CO的存在會造成加氫觸媒中毒失活，因此必需先脫除粗氫氣中的一氧化碳。輕裂工場常用甲烷化法去除CO雜質，即在甲烷化反應器中，利用CO與H<sub>2</sub>反應，轉化成甲烷與水。常見甲烷化觸媒包含鎳基或貴金屬觸媒，由於貴金屬昂貴，工業上仍以鎳基觸媒為主。目前大多數工場仍使用高溫鎳基觸媒，而高溫鎳基觸媒存在反應條件要求高、能耗大及安全性低等缺點，為改善使用高溫鎳基觸媒的缺點，近年來，低溫鎳基觸媒已有商業化商品。基於節能與安全操作考量，台灣中油公司已更換低溫型鎳基觸媒。本文主要就更換後的低溫鎳基觸媒、使用狀況及效益估算等議題進行說明。

經更換低溫觸媒後，反應溫度可由260°C-270°C（觸媒更換前）降至205°C-210°C，而出口端CO濃度可降至10ppm以下，觸媒迄今仍穩定使用中。此外，經效益估算，以本公司第四輕油裂解工場為例，每年可減少約1900噸高壓蒸汽，相當於節省約350萬元。

關鍵字：輕油裂解、一氧化碳、低溫甲烷化觸媒

## 1 前言

輕油裂解過程中，除生產乙烯和丙烯外，亦伴隨氫氣的產生，此粗氫氣組成包含90%-96%氫氣、4%-9%甲烷、0.1%-1%CO及CO<sub>2</sub>等氣體。由於CO的存在會造成加氫觸媒中毒失活，因此必需先脫除粗氫氣中的一氧化碳。輕裂工場常用甲烷化法去除CO雜質，即在甲烷化反應器中，利用CO與H<sub>2</sub>反應，轉化成甲烷與水。常見甲烷化觸媒包含鎳基、鐵基或貴金屬觸媒，由於貴金屬昂

貴，不具工業應用價值。鐵基觸媒價格便宜，容易製備，但鐵基觸媒活性低，需在高溫高壓下操作，並且選擇性差，易積碳，因此被其他觸媒取代。鎳基觸媒活性較高，選擇性好，工業上仍以鎳基觸媒為主，但鎳基觸媒對硫、砷十分敏感，即使少量的硫、砷，也會造成觸媒中毒失活。使用鎳基觸媒時，觸媒床升溫階段，從室溫至200°C，升溫速度要快（一般升溫速率100-150°C/hr），以避免劇毒的羰基鎳（Ni(CO)<sub>4</sub>）生成，並減輕鎳的損失。此外，於升溫階段，最好使用氮氣，當溫度達到200°C以上後，再切換成富氫氣體，以50°C/hr升溫速率，使反應器溫度提高至反應溫度（280-300°C）。當從反應器卸除觸媒時，需先將觸媒氧化，待溫度降至常溫後，才能將觸媒卸出。在卸除觸媒時，應避免環境中存在CO氣體，以免羰基鎳生成[1-3]。目前大多數工場仍使用高溫鎳基觸媒，而高溫鎳基觸媒存在反應條件要求高、能耗大及安全性低等缺點，為改善使用高溫鎳基觸媒的缺點，近年來，低溫鎳基觸媒已有商業化商品。基於節能與安全操作考量，台灣中油公司已更換低溫型鎳基觸媒。本文主要就更換後的低溫鎳基觸媒、使用狀況及效益估算等議題進行說明。

## 2 製程描述及觸媒測試

圖 2.1 為本公司第四輕油裂解工場甲烷化反應器流程圖。裂解氣體經過冷箱分離後的氫氣中含有 CO，而 CO 會降低乙炔氫化觸媒（Pd 觸媒）的活性，因此需將 CO 濃度降低至 10ppm 以下；自冷箱出來的氫氣需先和甲烷化出口熱交換器（E-1）換熱後，再和甲烷化進料熱交換器（E-2）換熱，以提高進料溫度（288°C）。由於是放熱反應，甲烷化反應器出口溫度是 323°C。

為節省操作成本，本公司於觸媒採購規範中，以觸媒物性測試為主，觸媒性能測試則在現場進行。物性測試項目包含：活性金屬組成分析、觸媒形狀及大小、裝填密度、BET 表面積及破裂強度等。活性金屬組成分析以

完全硝化後的觸媒溶液，利用 ICP 分析。觸媒破裂強度分析則以本組所建立的觸媒破壞強度測試設備進行，本設備為 MA. TEC. Materials Technologies 所生產的 Crush-BK 500PC。可滿足 ASTM D4179 和 ASTM D6175（單顆量測標準）及 ASTM D7084（多顆量測標準）等標準的量測程序，最大測試力量為 500 kg，設備外觀如圖 2.2 所示。

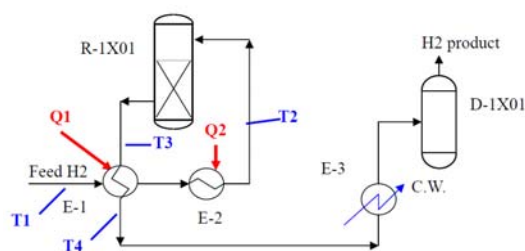


圖2.1 四輕組甲烷化反應器流程圖



圖2.2 Crush-BK 500PC觸媒破壞強度測試設備

### 3 開、停爐流程

低溫甲烷化觸媒之開爐及停爐流程分別為：

#### (一) 開爐流程

1. 常壓下進行觸媒填充作業，並利用高純度氮氣沖洗觸媒床，在室溫下可直接通入乾燥氮氣進行系統建壓。
2. 通入所有反應氣體並進行觸媒床升溫程序，升溫速度約 100-150°C/h，並且盡可能縮短 200°C 以下的加熱時間，以避免含 0.3-1.0 %CO 的富氮氣體在低於 200°C 時造成羰基鎳毒性物生成。
3. 加熱觸媒床至 270-280°C 且持溫約 3 小時以活化觸

媒，並確認是否仍有水份生成。

4. 一旦水停止生成後，將觸媒床降溫至需要的操作溫度並確認出口碳氧化物組成。

#### (二) 停爐流程

對低溫甲烷化觸媒而言，使用中的低溫甲烷化觸媒處於還原態且具著火性，因此在卸除使用過低溫甲烷化觸媒時需特別小心，以下為低溫甲烷化觸媒卸除時的處理程序。

##### A. 短時間停爐

在常壓下仍可持續通入反應氣體，但需維持觸媒床溫度不可低於 200°C，因溫度若低於 200°C，還原態的鎳會與 CO 反應生成羰基鎳毒性物，造成鎳自載體上移除而使觸媒性能降低。

##### B. 長時間停爐

1. 停止通入反應氣體並降低反應器壓力，但仍需維持正壓狀態以避免外界空氣與還原態觸媒接觸。
2. 為排除殘存的反應氣體，利用高純度氮氣沖洗反應器。
3. 關閉反應器進、出口閥，維持反應器壓力仍處於正壓狀態並降溫，以避免外界空氣與還原態觸媒接觸。

##### C. 緊急停爐

1. 利用自動化操作中止反應氣體進料，並將排氣端切入旁路。
2. 降低反應器壓力並利用高純度氮氣沖洗反應器。
3. 利用高純度氮氣冷卻反應器至設計進料溫度，並在氮氣氛圍下關閉反應器進、出口開關。

##### D. 卸除觸媒的停爐

- 若要卸除觸媒，可依循下列程序進行：
  1. 停止通入反應氣體並通入蒸氣。
  2. 利用蒸氣盡可能降低觸媒床溫度至蒸氣溫度。
  3. 停止通入蒸氣，開始利用氮氣沖洗。
  4. 開啟觸媒床底端出口並卸除觸媒，卸除觸媒的同時用水噴灑，並使卸除後的觸媒維持在潮濕狀態以令觸媒在常壓下可緩慢氧化。
- 若需氧化觸媒，則可依循下列程序進行：

1. 停止進料、降壓及利用惰性氣體或蒸氣排除反應器內殘存氫氣。
2. 利用蒸氣或氮氣將反應器溫度降低至 200℃ 以下。
3. 調整蒸氣進料空間流速，並引入足夠空氣使氧氣濃度降低。
4. 控制最大溫升至 30-50℃，一旦溫升超過 50℃，中斷空氣進料並利用蒸氣將反應器溫度降低至 200℃。
5. 若溫升低於 50℃，增加進料溫度至 260℃；假若溫升仍未超過 50℃，先提高進料溫度至 300℃。
6. 分析出口端 O<sub>2</sub> 及 CO<sub>2</sub> 濃度，若出口端的氧氣濃度與進料端相同，且未偵測到 CO<sub>2</sub> 時，表示此時已完成氧化/再生程序。
7. 利用蒸氣冷卻觸媒使其溫度降至 100℃ 或以下，此時即可開啟反應器並卸除觸媒。

#### 4 效能追蹤

表4.1為甲烷化觸媒物性測試結果，由鎳含量可知，低溫觸媒鎳含量較高，由此可知，增加活性基數目可提高觸媒的反應性，進而降低使用溫度。圖4.1為四輕組甲烷化反應器流程圖，圖中TI2、TI3及TI4分別表示R-1X01甲烷化反應器之上、中和下床等處的溫度量測點。圖4.2為觸媒更換前的溫度記錄，更換前使用高溫型鎳基觸媒，由圖中可知反應器入口端溫度為263℃，反應器觸媒床溫度約272℃，屬於高溫型觸媒。圖4.3為使用低溫型鎳基觸媒時的溫度記錄，由圖中可知，入口溫度維持在205℃，而觸媒床溫度分別約215℃。表4.1為R-1X01出口端CO濃度分析結果，由取樣分析結果可知，觸媒床出口端CO濃度低於0.1ppm，由上述結果可知，低溫型鎳基觸媒之效能迄今仍可滿足規範要求。

表 4.1 甲烷化觸媒物性

	高溫型觸媒	低溫型觸媒
Ni, wt%	30-35	40-50
Crush Strength, kgf	5-8	3-6

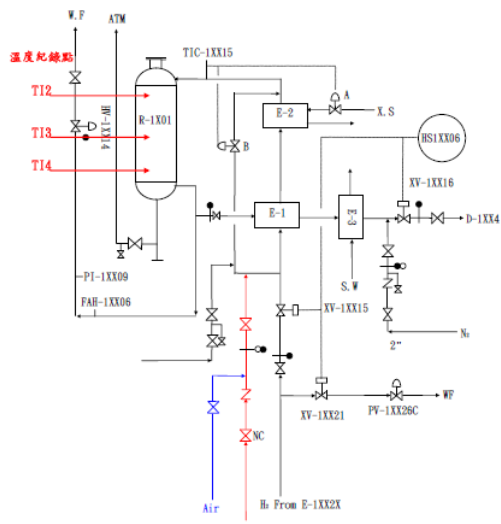


圖4.1 四輕組甲烷化反應器流程圖

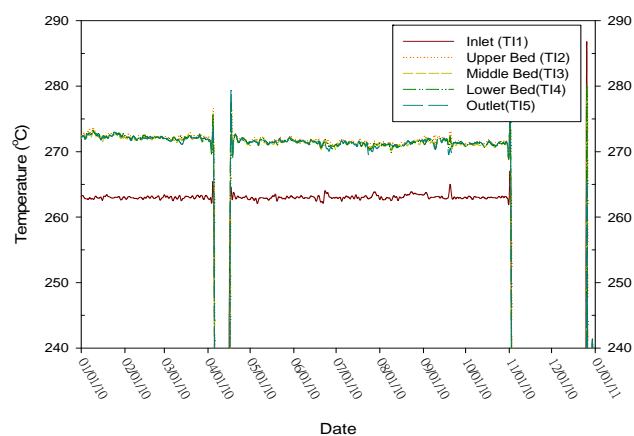


圖4.2 四輕組甲烷化反應觸媒更換前溫度記錄

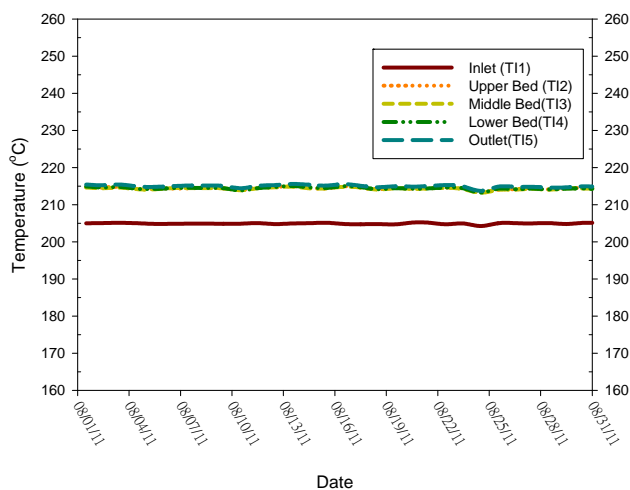


圖4.3 更換低溫型鎳基觸媒單月份溫度記錄

表4.2 R-1X01出口端CO濃度取樣分析結果

取樣時間	CO 濃度 (ppm)	取樣時間	CO 濃度 (ppm)
1228(16:00)	0.2	0113(09:00)	0.1
1231(19:30)	0.1	0113(13:00)	0.1
0101(08:00)	<0.1	0209(08:00)	0.1
0102(08:00)	0.1	0310(13:00)	<0.1
0104(13:00)	0.17	0411(08:00)	<0.1
0104(16:00)	0.1	0505(11:00)	<0.1
0111(09:00)	0.3	0511(08:00)	<0.1
0111(14:00)	0.1	0610(08:00)	<0.1
0112(10:00)	0.1	0719(08:00)	<0.1
0112(13:00)	0.1	0811(08:00)	<0.1

## 5 效益估算

由圖 2.1 所示，並依據能量平衡可得到式(1)及式(2)。

$$Q1 + Q2 = M \times Cp \times (T2 - T1) \quad (1)$$

$$Q1 = M \times Cp \times (T3 - T4) \quad (2)$$

其中

Q1：R-1X01 出口端流體提供之熱量

Q2：高壓蒸汽提供之熱量

(一) 更換觸媒前之能量平衡

$$2050 \times 2.72 \times (271 - 77) + Q2 = 2050 \times 2.72 \times (263 - T1) \quad (3)$$

(二) 更換觸媒後之能量平衡

$$2050 \times 2.72 \times (216 - 60) + Q2' = 2050 \times 2.72 \times (205 - T1) \quad (4)$$

將式(3)-式(4)後，可得到來自高壓蒸汽所提供熱量的降低量 ( $Q2 - Q2'$ )。

$$Q2 - Q2' = 111,520(kcal / hr) \quad (5)$$

(三) 假設減少之高壓蒸汽使用量為 X (kg/hr)，並依據高壓蒸汽之溫差和潛熱，可得到式(6)結果。

$$X \times 0.58 \times (466 - 297) + 341 \times X = 111,520(kcal / hr) \quad (6)$$

由式(6)可求出減少之高壓蒸汽使用量 (X) 為 254.02 kg/hr (6.07 ton/day)，假設高壓蒸汽價格為 1,750 元/ton，則可節省成本近 10,623 元/day，若以每年 330 天操作計算，每年可節省成本 3,505,590 元。

## 6 結論

本公司已順利完成低溫甲烷化觸媒之更換，甲烷化反應器R-1X01入口端溫度由263℃(觸媒更換前)降低至205℃，而出口端CO濃度低於0.1 ppm，並且迄今觸媒仍穩定使用。更換低溫甲烷化觸媒後，除可降低入口端溫度，提高操作安全性外，經由效益估算，每天可減少高壓蒸汽使用量6.07 ton，相當於節省每天成本近10,623元，若以每年330天操作計算，每年可節省成本3,505,590元。

## 參考文獻

- [1] 李作政, 冷寅正. 乙烯生產與管理, 中國石化出版社, 1991.
- [2] 王松漢, 何細藕. 乙烯工藝與技術, 中國石化出版社, 2000.
- [3] 張成. “CO與CO<sub>2</sub>甲烷化反應研究進展”, 化工進展, 26(9), 1269-1273, 2000.