

煉油廠中的 仙女棒

從油田開採的原油，經過繁複的裂解、重組、脫硫脫氮手續，最後以各式各樣不同面貌的油品與我們見面，層層步驟之間都有賴觸媒的協助，方得以產製各種油品。

■ 陳陵援 林修正

當工業生產牽扯到化學反應時，往往需要用到觸媒，能源工業也不例外。能源工業範圍很廣，從化石燃料煤和石油的探勘、開採，到石油的煉製；從煤、油、天然氣的燃燒，到燃燒後產生動力、熱源以及發電和輸配電；其中應用觸媒最多的應屬石油煉製。

觸媒與煉油工業

煉油工業在一九四〇年代以前是以蒸餾為主，將原油蒸餾後，在不同的溫度下凝結出輕油、汽油、柴油、燃料油等油品，供不同的用途使用。後來因汽車和噴射機等交通工具需要大量的汽油等輕質油品，單靠蒸餾將原油中原有的輕質餾分分出，已不足供應市場的需求。二次大戰末期，煉油工業開始將分子量大的重油經裂解反應，轉化成分子量小的輕質油品。一九五〇年代以後，不斷開發出新



中國石油公司石化事業部提供

的裂解觸媒，使觸媒裂解成爲煉油技術的重要部分。

中油廠區景觀

煉油工業另一重要部分是重組反應，其目的在提高汽油的品質。汽油用於內燃機時，有時會在油氣壓縮後未經點火即自行爆發，使引擎運轉不順，車行不平穩且費油，這種現象稱爲起爆。

起爆現象與汽油化學成分有關，早期發現辛烷最不易起爆，所以就用辛烷值來表示汽油的起爆性質，性質和辛烷相同者其辛烷值就定爲100，辛烷值愈高油品愈佳，愈不容易起爆。後來發現環型烴和芳香烴更好，如甲苯的辛烷值是120。重組反應就是將油品中的烷烴和烯烴，轉換成環



中油公司煉油廠區景觀

中油廠區景觀

型烴或芳香烴，以提高其辛烷值，降低起爆現象並節省油料。

另外，脫去油品中的硫和氮，以降低燃燒後產生的硫氧化物和氮氧化物，減少空氣污染，也是煉油工業中重要的觸媒反應。除裂解反應、重組反應和脫硫脫氮反應外，煉油工業中尚有脫氫、氫化、烷化、異構化、脫臘、加氫裂解等反應，以調整油品的化學成分。因篇幅有限，本文僅就裂解和重組二種反應所使用的觸媒加以介紹。

基於操作上的方便，煉油工業都是將油品加熱至氣相，再用固相的觸媒予以催化，例如油品的裂解反應是用固體酸觸媒。這類固體酸的表面具有很強的酸（ H^+ ），當較大的烴類分子與此類酸作用時，會先生成一中間物——正一價烴離子，此烴離子會進行自身的分裂，而產生較小的烴類分子。煉油工業中所用的固體酸觸媒，早期是矽鋁氧，它是二氧化矽和氧化鋁的複合型化合物，近年則以沸石為主。

固體酸觸媒——沸石

沸石是由矽酸鹽和鋁酸鹽組成的結晶性複鹽，自然界有沸石礦存在於河床谷地，一九六〇年代聯合凱拜（Union Carbide）公司發明人工合成的製法。沸石晶體的基本結構，是以一個矽原子或鋁原子為中心，與四個氧原子組成的四面體，這基本結構就像一個甲烷分子。透過四面體間共用氧原子，使這些基本結構的四面體，由不同方向相連，形成一多孔性的籠狀晶體結構，四面體連接的方向和方式不同，會形成各種不同籠狀結構的沸石。

在晶體中因每一氧原子是兩個四面體共用，所以每一矽原子或鋁原子實際和兩個氧原子化合。因鋁的原子價是三價，所以以鋁為中

心的四面體會帶一負電荷，這一負電荷需要一金屬陽離子中和其電性，整個晶體才能穩定存在。自然存在的沸石，在其結晶孔洞之中含有鈉離子，鈉離子可以經由離子交換變成其他高價的金屬離子。

當有結晶水存在時，高價金屬離子浮動在水中，接近數個鋁四面體以平衡其電性。加熱或用其他方法將結晶水趕出，高價金屬離子會固定在一位置，就會造成晶體內電場的不平均分布，而解離了殘餘的結晶水，使氫原子連接在晶體內的氧原子上成為固體酸。研究顯示，交換不同的金屬離子會改變固體酸的強度，不同的沸石結晶型態其酸性強度也不同。



中油公司煉製研究所提供

流體化催化裂解觸媒

用沸石為觸媒，可以選擇不同結晶構造，或植入不同金屬離子以改變其固體酸的強度，因而可調節觸媒裂解的活性。沸石觸媒的另一特點，是沸石對反應分子的大小及形狀具有選擇性。沸石的結構是一籠狀多孔性晶體結構，其孔洞的直徑因結晶構造不同而異，大致在4埃（1埃= 10^{-10} 公尺）至13埃之間，很多分子的直徑也在這長度範圍之內。分子直徑如大於沸石孔洞直徑，

流體化催化裂解觸媒。

該分子即不易進入晶體構造的內部，沸石對此分子的觸媒活性就很小。

以沸石為重油裂解觸媒，可選擇孔洞大小適當的類型，使裂解後的生成物中汽油的成分，即五個碳到八個碳的烴類分子，比例提高。目前煉油工業是用ReY型沸石為觸媒的主要成分，結晶形狀屬Y型，其中交換植入的金屬離子是鑷系稀土金屬離子。

觸媒為細粉狀，隨重油油氣進入反應器，反應溫度約攝氏500度。反應數秒之內觸媒顆粒就會因表面積碳而失去活性，失去活性的觸媒

含硫3%到6%，含氮近1%，含以鎳和鈮為主的重金屬數百ppm（百萬分之一含量）。塔底油裂解是希望降低其中硫、重金屬和多元芳香烴的含量，以加氫裂解的方式增加其氫碳比，降低其分子量，產生輕質的油品。

由於塔底油含雜質多，而且成分變動大，其裂解觸媒要依進料的特性做適當的選擇。通常要分成幾個階段進行，先要用低鉬含量的鉬觸媒，進行加氫脫金屬反應，這一階段鎳和鈮會分解出來聚集在觸媒表面。再以鎳鉬（NiMo）觸媒或鈷鉬（CoMo）觸媒進行加氫脫硫反應，

中油公司煉製研究所提供



同形狀不同尺寸的重油加氫處理商業觸媒。截面直徑（由左至右）： $1/18$ 、 $1/14$ 、 $1/10$ 、 $1/6$ 及 $1/4$ 英寸。

先以水蒸氣洗滌，去除其內的油分後，導入觸媒再生器中，通入空氣將表面積碳燒掉，再流入反應器中重複使用。觸媒再生器中燃燒所生的熱量，就用來維持反應溫度。由於觸媒細粉呈懸浮狀隨油氣或空氣流動，因此這種裂解程序稱為流體化催化裂解，這種反應器系統是由美國美孚（Mobil）公司設計發明的，為全球煉油廠普遍採用。

塔底油裂解觸媒

原油蒸餾後留在蒸餾塔底的未蒸發部分叫做塔底油，這一部分油料的利用價值低。近年來發展出催化裂解塔底油的製程，將其轉化為輕質的燃料油、汽油和噴射機油，提高其商品價值。塔底油以多元芳香烴為主要成分，這些烴類均屬雜環化合物，氫碳比低、流動性差，

鎳鉬觸媒或鈷鉬觸媒通常用氧化鋁做擔體，是一般常用的加氫脫硫觸媒。但有時也用固體酸為擔體，可在加氫脫硫的同時也進行加氫裂解的反應。塔底油裂解的技術，包含了加氫脫金屬，加氫脫硫和加氫裂解三種反應，是一項先進的化工技術。

重組觸媒

前段已說明重組反應的目的，在於將低辛烷值的烷烴和烯烴，轉化成高辛烷值的環型烴和芳香烴。此一轉化過程包含脫氫反應及異構化反應。

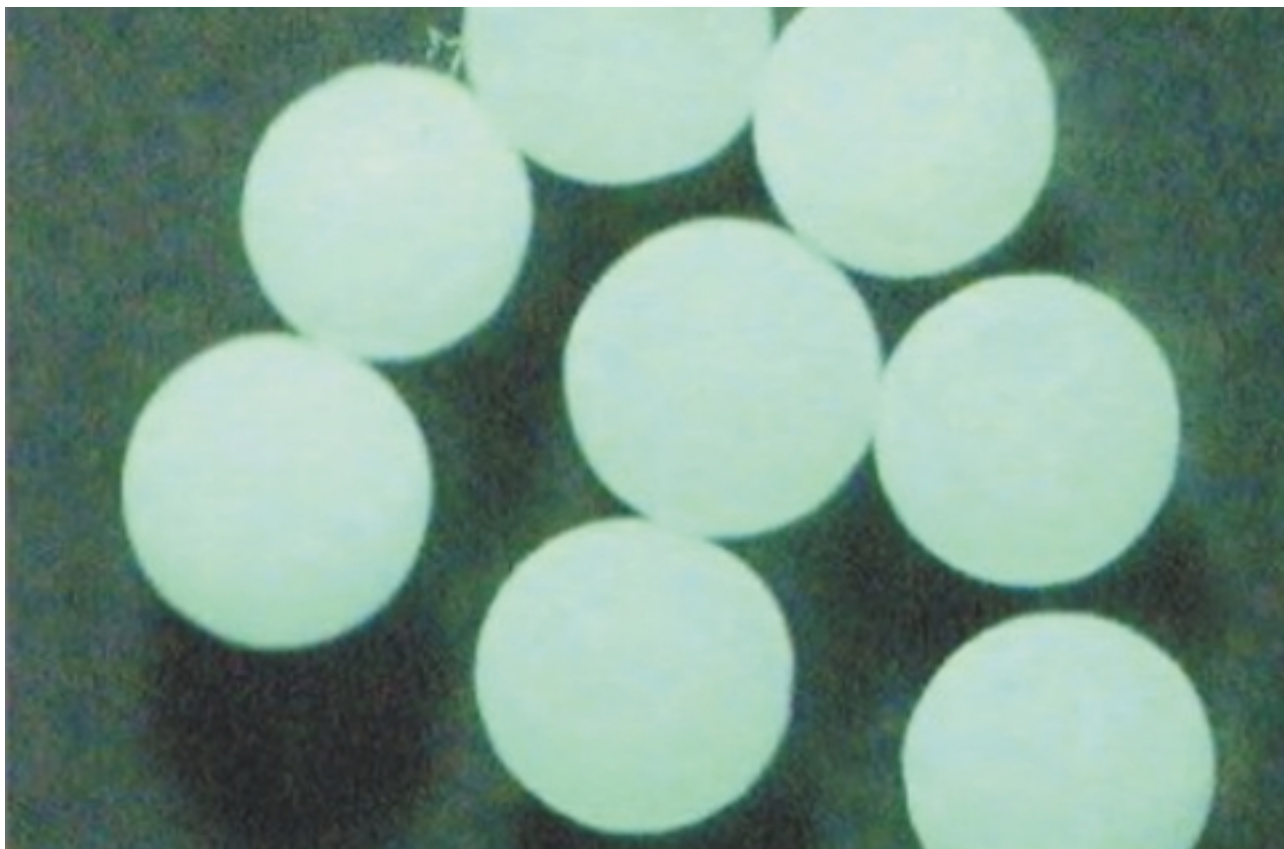
烴類分子中的氫碳比，依烷烴、烯烴、環型烴、芳香烴的次序遞減。所以，欲將前者轉化為後者，脫氫是必須進行的步驟。在烴分子的碳鏈上去掉氫原子，以貴金屬的觸媒活性最

好，通常以鎳、鉑、鈀為主。觸媒的活性必須適中，強度太高以至於過度脫氫，會產生多元芳香烴，偏離了重組反應的目的。

將烷烴和烯烴轉化為環型烴和芳香烴，需要分子中碳鏈重組，牽扯到碳與碳原子間的化學鍵打開和再連接，稱為異構化反應。這種反應需要有裂解活性的固體酸觸媒，不過反應活性不能太強，以免將分子全部裂解成含兩三個碳的小分子。傳統的裂解觸媒如沸石和矽鋁氧都不適合，重組觸媒的固體酸部分以鋁氧（氧化鋁）為主。

代，發明了以鋁氧為擔體的鉑觸媒及其相關製程。鉑提供脫氫活性，而鋁氧提供異構化活性，二者反應活性配合的相當好，觸媒中含鉑0.2%至0.3%。優歐匹公司持續改進觸媒的性質，在一九六〇年代末期，又發明鉑和鈦的合金觸媒，並加入一些添加物改善鋁氧擔體的固體酸強度。由於該公司不斷發展出新一代的觸媒，使得該公司至今仍主導煉油工業中的重組製程技術。

觸媒在能源工業中扮演重要的角色。能源技術今後欲有突破性的進步，新觸媒的發明是



中油公司煉製研究所提供

移動床重組觸媒。

重組觸媒因具有脫氫和異構化兩種活性，被稱為雙作用觸媒，其技術關鍵在脫氫和異構化的兩種活性，要強弱適中相互配合。觸媒科學尚未發展成熟，重組觸媒的設計不能從理論出發，仍須由不同化學組成的觸媒做篩選實驗，找出最佳的配方。

美國優歐匹（UOP）公司於一九五〇年

一個重要關鍵。將奈米技術和生物技術用於觸媒的研發，應是未來值得努力的方向。 □

陳陵援
工業技術研究院

林修正
長庚大學化工與材料系