

行政院及所屬各機關出國報告
(出國類別：研究)

提昇重組工場操作效益-參加 NPRA Q&A 討論

1. 訪問 Chevron 討論重油加氫處理
2. 參加 Merichem 技術討論 討論鹼液處理油品技術
3. 參觀 Dow Chemical polyolefins R&D 了解石化下游的研究
4. NPRA(美國石油煉製協會) Q&A(問題與回答) 討論

服務機關：中油公司煉製研究所

出 國 人 職 稱：製程研究組組長

姓 名：李政誠

出國地點：美國 舊金山 休士頓 紐奧良

出國期間：92 年 09 月 29 日－92 年 10 月 12 日

報告日期：92 年 12 月 10 日

IS/c09202921

系統識別號: C09203921

公 務 出 國 報 告 提 要

頁數: 14 含附件: 否

報告名稱:

提昇重組工場操作效益

主辦機關:

中國石油股份有限公司

聯絡人/電話:

葉宇容/87258422

出國人員:

李政誠 中國石油股份有限公司 煉製研究所 化學工程師

出國類別: 研究

出國地區: 美國

出國期間: 民國 92 年 09 月 29 日 - 民國 92 年 10 月 12 日

報告日期: 民國 92 年 12 月 12 日

分類號/目: I5/化學與環境科學 /

關鍵詞: 鹼液處理, NPRA, 烷化反應

內容摘要: Chevron與Gulf公司合併之後, 經歷8年的資產整理, 現今再與Texaco合併, 例如在Houston附近的煉油廠即將整廠出售, 但是公司感覺在市場上競爭力似有增強些, 短期帳面資產增加, 人員減少, 易於取得股東們的信賴, 也是油公司合併風潮之原因。CRTC 以大陸齊魯採用OCR, VGO hydrocracker加上VRDS的組合來說明CRTC製程的優點, 並說明大批設計及操作人員至美國的學習及共同工作是整個project順利之主因。Merichem在處理LPG, Naphtha及kerosene都是相同的原理, 以新的fiber設計來增進鹼液與油料的接觸, 另外以重力加上溶劑來增強分離效果, 對於煤裂汽油處理降低硫含量, 對於85℃時油料硫醇僅能除去約54%, 所以輕質汽油要鹼液處理, EP的控制將很重要。在加氫處理需要更低硫含量產品時, 為免RON損失太大, 加氫處理也不必提到太高的反應激烈度, 加氫產品再以鹼液處理也是可行方式之一。NPRA Q&A是美國煉油的重要會議, 討論事項包括範圍很廣, 可獲取不少經驗及資訊。晚間更有機會與人交往, 也取回烷化操作概要, 並摘要重點為心得報告。

本文電子檔已上傳至出國報告資訊網

92年出國計畫(計畫編號3)提昇重組工場操作效益出國心得報告

一、行程說明

09/29--09/30 起程搭機至美國舊金山 赴 ChevronTexaco CRTC 討論重油加氫處理等議題後轉赴德州休士頓(Houston TX)

10/01--10/03 參加 Merichem 公司技術討論: LPG 及 Light Naphtha 除臭及脫硫處理技術(THIOLEX, EXOMER, 鹼洗)介紹及討論; 主要想了解 caustic extraction 可以將 LSR 及 FCC LCN 產品硫份可以降至多低, 投資及操作費用各將是多少

10/04--10/06 周末假日及至 Dow Chemical 公司的 polyolefins R&D 了解石化下游公司的一般研究概況

10/07--10/10 參加 NPRA Q&A 研討

10/11--10/12 返程

二、會談討論紀要

(1) ChevronTexaco CRTC: Chevron於10年前與Gulf公司合併之時, 兩公司的員工名額分別各約5萬人, 而經歷8年的資產整理(例如整座煉油廠的出售及相臨近加油站的關閉), Chevron公司只留下3萬5仟員工; 現今再與Texaco(約有5萬員工)合併, 還是在做資產整理, 例如在Houston附近的煉油廠即將整廠出售, 可見在油公司合併風潮之後, 工作重整將有許多人選擇離開公司(被合併公司員工離職通常也有較優惠的補償條件), 對公司的短期帳面上資產增加了, 人員減少了, 較易於取得股東們的信賴, 至於再拋售資產或許是因為公司文化差異, 市場上與既有的重疊降低了競爭力, 在煉油廠整廠出售原因我們局外人難以確實了解, 但是公司感覺在市場上競爭力似有曾強些。 CRTC位於舊金山灣區Richmond煉油廠

旁，一直都是該公司的技術中心，有試驗工場級的觸媒製造設備及試驗工場反應測試設備，亦經過相當的改組，目前對重油處理process licensing觸媒發展測試與觸媒銷售(已與Davison合作為ART)都分屬不同部門來運作; OCR (Onstream Catalyst Replacement)為推銷重點之一，目前已售出有3座工場，分別在義大利，印尼及大陸山東齊魯煉油廠，齊魯煉油廠使用油料並非含金屬量特別高(印尼依其大部份，原油亦應只含少量金屬)，但據言可以增加煉量(應是減少因第一座反應器的差壓升高來降煉量，其實近來的進料過慮以及使用較大顆粒觸媒的Grading都可以改善，此類巨額投資增建OCR是否有經濟價值仍值懷疑，但如是處理如中南美洲Maya含金屬>200ppm油料，則考慮脫金屬活性的需求免除前兩座反應器的HDM觸媒因快速的金屬累積則是較合理的考量); 大陸齊魯工場採用的OCR是Upper flow方式，據稱 ΔP 非常小，以大陸許多油料的paraffin或wax含量較高，或許OCR的觸媒是比較像是deMCR能力較強，所以油料粘度降低之後，後頭數座反應器處理將較方便，Chevron對此點不願告知; 依據Chevron公司所提供書面資料(Qi Lu Heavy Oil Hydroprocessing Project)其重點摘錄如下:

此工廠的設計油料主要是勝利(Shengli)混合油料，含中等硫份，有時摻煉較高硫份的Gudao油料; 勝利VGO油料原來用於裂解生產乙烯，但是產率不高且積碳嚴重，因此極需改善生產結構來多生產輕值油料並保持良好乙烯生產; 由石油部及SINOPEC先討論各項可能性: 如coking, asphalt treatment, residue catalytic cracking等，最後選擇加氫脫硫處理，Chevron認為他們的觸媒系統因為具有好的脫氫效果，且能夠處理此含高量鈣及鈉的油料，因而獲選; 而在ARDS或VGO hydrocracker加上VRDS兩種處理方式的選擇上最終選了後者; 其進料及產品產率分如表一所示; Chevron在試驗工場測試了觸媒系統活性，觸媒衰退速率及產品產率，SINOPEC亦至Chevron設計的下列工場參觀: Pascagoula, Richmond, NPRC in Muroran, Idemitsu Kosan in Alohi. 最後在勝利廠與Chevron, Lummus等一起訂定基本設計條件(design basis); SSOT(single stage once through) Isocracker及VRDS hydrotreater 在設計上盡量相近，如操作壓力，補充氫氣壓縮機，高壓amine pump及薄膜氫氣回收純化系統; SINOPEC Design Liaison Group(DLG)由18位工程師組成與Chevron一

同工作來確定 process 設計工作的完成，並且至Lummus 公司 (Bloomfield NJ)一同參與公用系統及procurement，並至Pascagoula兩星期實際觀看加氫脫硫工場的操作，DLG最後與SINOPEC Authority Team共同至加州review Front End Design Package; 另外一組人員再由Chevron陪同與各設備製造商(反應器，壓縮機，pump等)討論以完成設備選擇; 操作員及工程師並在Pascagoula受訓兩個月(操作，工安，維護，檢修及分析等); 建廠完成之後最後在Chevron工作小組(D Brossard及F Antezana等)協助下於1991/1992完成開爐。在了解大陸齊魯的process架構選擇後再回想中油的狀況，本公司設計油料有許多是接近於50%KW50%AH，是比較重的油料(而真正使用的平均油料也許是比設計油料輕，但大多仍是來自中東地區)，如果在相同狀況下需要再規劃重質油料的處理方案以提高競爭性，選擇上應可考慮SSOT VGO hydrocracker及Coker的組合(VRDS對於較高硫的A類油料可能相當不易)，如果能有專為含paraffin較高C油設計的常態處理方式，也許可以考慮此種組合。

此外Chevron略介紹 Isocracking Isodewaxing 製程來生產 Group II，Group III 潤滑油，進料可以包括VGO，slack wax，raffinates等; 產品則自 40N至BS(Bright Stock); Chevron自1993年起都不斷地在改善Isodewaxing 觸媒的性質，近年來尤其專注增加 Light Neutral(LN)產量及黏度指數且至少保持HN，BS產率，例如ICR418比ICR408有相當的產率增加，總計商業化製程已有10座Isodewaxing 總煉量超過100MBPD; 另外在柴油的生產 CRTC 也宣稱有數座工場也採用此技術; 而FCC前處理VGO HDS 也有改成MHC的案例，Isocracked VGO (未轉化)是FCC的良好進料，裂解之後LCO產率不高。

Table 1 SINOPEC Qi Lu Heavy Oil Project Yields

<u>Process Options</u>	<u>ARDS</u>	<u>SSOT & VRDS</u>	
Feedstocks			
Boiling Range,C	350+	350-500	500+
Gravity, API	15.3	20.2	10.7
Sulfur,wt%	2.4	1.2	3.1
Nitrogen,wt%	0.6	0.2	0.8
Product Yields,wt% based on 350C+			
Naphtha	3.2		4.3
Jet	0		10.5
Diesel	18.2		13.4
FCC Feed	48.8		22.9
Ethylene Plant Feed	0		18.6
Fuel Oil	26.9		26.9
Total Liquid	97.1		96.6

(2)參加 Merichem 技術討論會心得:

Merichem處理油品的基礎主要是以氫氧化鈉為油品做良好接觸後，油品中的二氧化碳，硫化氫，硫醇及COS會反應，形成硫化鈉等產物，然後在觸媒及氧氣的狀態下還原再回成氫氧化鈉及反二硫化物或硫化硫酸鈉等。

第一階段的反應可以為單一或兩個連續的應槽，設計上要讓鹼及油有良好的接觸(如圖一所示為兩座反應槽 據說fiber contactor部份會讓鹼液與油料有相當好的接觸)而第二階段的還原反應是以簡單的bubble column即可，但是形成二硫化物後的分離要有相當大的分離槽方可，原本設計以重力分離奇如圖二，此分離也可以使用溶劑來增強(如圖三)或是重力再加上溶劑(如圖四)，DSO則可在除鈉之後，予以加氫處理或是送硫磺工場，以及至摻配工場(未來低硫化油品，此路則不可行)。有些Kerosene含有酸(Naphthenic Acid)亦可用鹼來處理，但要注意的是由steam stripper來的kerosene亦含有水份，會稀釋鹼的濃度，同樣地亦可

將處理Kerosene後鹼以空氣來氧化還原，通常建議至少20%以的過量空氣，Sweetening效率可較佳，油品顏色也會更好，進料溫度提高亦有利於顏色的改善如圖五及圖六所示是代表一般的趨勢(演講者特別提醒不要認定此圖的scale為絕對值)，產品Kerosene有時會含有反應產生的RCOONa及多餘的NaOH可以使用水洗予以除去大部份，因此使最後的白土塔的操作壽命可以增長，因此Kerosene處理整體流程(如圖七)亦如一般LPG處理。

對於LPG以及煤裂輕汽油的鹼洗處理常以Thiolex稱之，對於煤裂汽油經如Exxon的SCANINING後的再處理時則以Mericat II 稱之，煤裂汽油處理方案主要是處理LCN即可得到低硫汽油，如圖八所列可見油料多數是C5及C6，鹼洗除去81%硫份，對於生產50ppm硫份汽油尚可，但要成10ppm摻配油料還是不行，圖九是light coker naphtha 處理前後品質表，對於可處理的mercaptans都可以降低不少，但是還有許多未能處理的硫份(可能亦應包括sulfide disulfide thiophene)。另一Case study處理煤裂汽油進料RSH設計數據顯示C₂SH約70%，C₃SH則為25%(數據如圖十)，實際進料則未詳加分析而僅以總硫醇量表之，但常高於40ppm，由圖十一時可看出硫的去除效率約80%。在另一報導時則以汽油EP為主軸(圖十二)，在70°C時，約可除83%，在75°C，則僅為71%，到85°C時則僅降至54%，Thiophene的沸點為84°C，而在70°C時，亦僅含少量的C₄SH，可見與鹼液主要的反應分子是小於4個碳的Mercaptan，鹼洗處理汽油流程簡示如圖十三。重汽油在加氫處理後，更高激烈度一定會造成RON更大的損失，因為激烈度的增高以及H₂S的平衡關係亦，會有H₂S與Olefin的再結合，雖然這些RSH大多不易被鹼洗，但是經此Sweetening後產品可較通過doctor規範要求，如依所提供的數據看來，在進料約20ppm，產品則可低至10ppm以下，即有50%以上的去除率。

在美國Merichem公司也有專門的廢鹼處理工場，多數處理RSH後的廢鹼稱為Sulfidic，處理重汽油及含Phenol的廢鹼則為Cresylic，處理後生產Merisol用於Resins等，而處理過Naphthenic acid的廢鹼單獨於Alabama處理，生產Naphthenic acid供當其他工業的添加劑，在廢鹼的用詞上，Merichem也盡量不再使用Spent字眼，因為在環保及律師的眼中，這相等於waste，因此就漸採用Effluent Caustic來稱之。在我們的煉油觸媒中，

如重組等含貴重金屬Pt, RDS/HDS加氫脫硫觸媒則含Ni, Mo等, 都應該加以回收, 卻因名稱為廢觸媒, 所以環保署加諸許多申報等法令規章, 只有增加回收作業的困擾, 因此在以前與安環處會議時曾建議將可回收的觸媒應稱為舊觸媒, 再與環保單位討論這些觸媒的處理方式, 是否可以加速及免除不必要的過量文件處理。

在重汽油後處理方面, 與Exxon合作後, 亦稱之為Exomer, 預計在2004年底於羅馬尼亞及日本各有一廠, 其依據主要是在深度脫硫時(<40ppm), RON的損失急速增加(如圖十四), 因此最終處理時(40ppm→10ppm)以鹼洗, 所以加氫部份反應器, 應可較小, 觸媒量較少, 反應溫度/壓力等都可以不必太多, 所以資本投資及操作費用都較結省。

(3) 拜訪 Dow Chemical polyolefins R&D:

本公司目前在石化業上僅止於上游原料的生產與供應, 未來可能垂直整合往中、下游發展。Dow公司在Polyolefins上一直都是很強, 因此趁至Houston時至其R&D 略為了解其活動。

Dow公司於40年初於休士頓南方墨西哥灣置地 800acres, 主要是因為有天燃氣, 海水等而開始進行煉鋁的事業, 爾後一直擴充至今達5000 acres及其他的石化生產事業, 在Dow的技術中心有400人以上的研究人力, 在Freeport的一系列生產工廠的產值佔Dow Chemical在全世界銷售的約25%, 主要有乙烯氣衍生物、鋁、苯乙烯塑膠、溶劑、接著劑、Glycol、鈉等。

聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯工程塑膠等為Dow的主力產品, 近來又進入polyethylene terephthalate (PET), 依其內部的預估乙烯-苯乙烯聚合未來每年有可能銷售達5 billion。

Dow於1953年先以 ICI 製程開始生產聚乙烯, 加以改善之後於1970年發展出線性低密度聚乙烯, 是以乙烯及辛烯為單體。

Dow認為不能只有依過去的光榮傳統而讓公司成長, 因此在前瞻思考及研發上放置相當人力及物力。在1990年代發展所謂的constrained-geometry catalyst (CGC) 利用分子的位置來讓適當的反應物能接近, 反應活性比起傳統的 Ziegler-Natta 觸媒更佳, Dow認為此種觸媒對於未來10~15年的聚合反應都會有相當的貢獻及成長, 所以

Polyolefins R&D 改善了反應控制縮短製造時間，相同技術亦用於發展乙烯-苯乙烯聚合物，除了自己公司應用外，亦可licensing或與人合作生產。除了觸媒發展，並有Polymer設計及特性分析研究，一方面以實驗來獲取數據，並以polymer性質數據與polymer結構的關係等來建立整體模式，用於設計聚合反應以便得到合乎需求性質的最終產品。

了解最終顧客對產品應用的特別需求，再依對聚合反應的控制與聚合物性質的知識，借實驗探討聚合物的特性如軟化流動，承受應力等，最後才能對顧客做最大的服務。如果未來中油要往下游整合，而要採此方面的服務必需要有相當的擴充，以目前對國營事業人力的限制，似乎將不易達成，新興事業研發及技術服務人力的擴充。

(4) 參加 NAPR Q&A

NAPRA Q&A會議於紐奧良舉行，日間為Q&A會議，夜間則由各公司分別設置Hospitality房間，供大家社交認識的機會。因此除了會議之外也至 Akzo, Sud Chemie, Criterion, UOP, Engelhard 及 STRACO 做禮貌性拜訪，尤其就STRACO製程也取回烷化製程 unit monitoring概要一篇

1. Q&A 會議：主要有加氫處理FCC蒸餾等議題，僅摘要一些：

在已有的反應器內加裝支撐盤的方式：Shell公司盡量不要使用焊接，可以使用如佔立式的支撐架或使用活動式的架子來支撐分配盤，並有圖顯示支撐架至反應器底部，惟有疑慮為固定床觸媒本身也會逐漸沉澱下陷，內部熱電偶導管有時都會彎曲，如此支架是否能保持完整？分配盤又怎能保持水平？Shell僅答覆良好的設計就不會有問題。

觸媒卸下時面對NiCO₄的問題：生成NiCO₄的三大條件是金屬鎳，有高於30ppm的CO以及溫度低於300F，因此最易的是防止方案是保持CO<30ppm，即如懷疑氫氣來源會含CO時，就改用N₂來降溫至350F以下，防止金屬鎳的生成方式則為在350F氫氣狀態下應含一些H₂S來防止觸媒中硫化鎳的還原。

近乎零ppm的柴油要如何煉製：現今設計已達10ppm，預估要降至5ppm，需要觸媒活性增加20%，但至2ppm需要增加70%，但是低於5ppm的分析準確度倒是問題。

砷的問題：砷在某些油種，如美國西岸SJV，加拿大頁岩，一些墨西哥及南美原油都可見到微量的存在，可以使用氧化鉛球來吸收，新近的研發產品Arsenix比起一般傳統的加氫觸媒可以吸收多3倍的砷，並且仍保持相當的HDS及HDN的反應活性，HT TK-4S，Akzo KG-6亦有相同功能，KF-647更稱可同時除去SiO₂，NiO及V₂O₅等雜質。

氫氣消耗量：在500psi的操作壓力時，柴油產品硫含量如自500ppm降至15ppm時，LHSV需降2.5倍，而再900psi的反應壓力時，觸媒體機要增加2倍，前者氫氣消耗量增加的15~20%，而後者增加約40~60%，即是再低壓時主要是增加反應時間的效果，再高壓時加氫飽和的影響性增強。

如不經大的Revamping是否可以生產ULSD：大部份工場需要增加觸媒量，降低柴油進料EP，但亦有些工場有使用部分配盤及新觸媒，可以將柴油自500ppm降低至10ppm，此時觸媒壽命自4年降至1年。

柴油產品在經由 steam stripping 後會有含水的問題（1500-3000ppm），在70F時必須除去至50-70ppm，真空乾燥設計上易達到此需求，而且非常可靠，但是投資較大，操作耗能源，如使用Coalescer或Salt塔觸理則是較低投資，但操作費用高（尤其是Salt費用），且易有腐蝕，Shell則是在Salt塔之前加裝Coalescer先去除free water可降低Salt塔負荷，但新的設備則多是使用真空乾燥。

FCC進料加氫處理問題：芳香烴及烷烴較多的進油料，先經過加氫處理則在裂解時分別可增加約8%及4%的轉化率，每年操作效益因此有極大的差異，但僅有一些日本及德國廠加氫處理程度很高使產品硫降至500ppm以下，如此HDS觸媒壽命僅約3年，FCC裂解汽油則含硫可降至35ppm(免除汽油後處理)，HDS使用NiMo觸媒，氫氣分壓約1500 lbs，而煤裂汽油EP則控制為400F，預計在2004年後，有些廠可能會將HDS前處理目標訂至200ppm的硫份，相對FCC汽油含硫量則將近僅有15ppm。

重油加氫處理工場(RDS)在美國現有8座，已有3座轉成VGO Cracker，處理後的油料經至FCC，煤裂汽油可不必再後處理（30ppm）。

使用液體或氣體來降溫：使用氣體最大的好處是可直接由循環壓縮機來，而使用產品液體則需要一組加壓泵，但液體有高的熱值，降溫較快，且壓差較小，但循環壓縮機通常較可穩定操作，Shell公司約有15座

工場採用液體降溫。

裂解油是在預硫化之後即可摻入或需要再等數天？大部份的公司會等著觸媒預化後的反應性能再來決定，有時會等1個星期，有些公司則因進料的不足，即刻加入裂解油料，由PP的經驗得知，還是建議暫等及逐漸加入，在另一實際的經驗發現反應性有10%的降低，只好先怪罪於裂解油的即刻摻入。

原油加熱爐在Shell的操作通常是4~6年，而且顯少有除焦設備（設計良好不會結焦），真空加熱爐爐管則4年才除焦，出口溫度為815F，特別注意的是全區段流態的變化，film boiling處最易結焦，2-phase區域流動不穩定，所以設計上爐管需要有擴管(要在適當的位置)以使流態穩定。在熱交換器方面則使用1"或更大的管子，有些則為Twisted tube或Helical，使用2~4 pass，保持流速在5~6 fps，在進入前加入2~3%的水，並且定期以GO沖入，在tube side於開爐前以Amine浸泡，另外使用HYSIS計算熱交換效能，在較變溫及H₂S較多處則以Alloy來使用。

蒸餾塔頂端腐蝕控制：設置線上H₂O露點分析儀，操作上保持20~30F安全margin或是使用鈦合金（Monel可忍受H₂O，但無法擋住salt腐蝕），水的PH控制以NH₃（或Amine）添加，整體要有好的水洗系統。要減少reflux中含水份，需要OVHD receiver的設備良好，例如有孔板（perforated plate）讓油水分離，進口地方有velocity breaker等，在Revamping增加煉量時亦不能忘記OVHD的Sizing分析，短期的操作改善可以讓HC液位較多，如此滯油時間較長。

煤裂汽油加氫後處理，少於兩年的操作周期，溫度差高，反應溫度通常在700-725F，所以觸媒失活快，如同coke naphtha處理一樣，要注意solid trap及進料的Bromine#，另外防止氧氣的進入。雙烯部份在FCC尚未加以處理，在coker naphtha則以300F處理。

Semi-regen重組防止再生時熱交換器的腐蝕：中和液體量要足夠，在接觸熱的酸氣後，即使揮發後，仍應至少有一半的液體，而且液體的鹼度要正確以免flashing後產生泡沫使接觸效果降低，另外進料噴嘴要使液體有較好霧化效果，此時流量是2-phase，因此要保持annual flow才能使熱交換器管子表面都受到液體的保護。要持續追蹤PH及檢查鹼度（由滴定測得），而PH則在8~7.5小範圍變動（設計應是buffered溶液），NaOH

在0.5~2wt%間，為了使鹼液與熱酸氣的混合更好，UOP通常採用injection位置至少要在Condenser前30ft，有些公司在此injection管採用垂直管，通常較水平管好一些，另外亦有人將部份熱交換器管塞住，如此可以增加流速，以免有停滯區。

重組工場排放氣Cl的含量如何來處理至合乎MACT II的要求：可使用移動式設備來處理，良好的設計時使用NaOH或Soda可以有93%的去除率。

重組工場熱交換器使用twisted tube的經驗：重組進料與產品熱交換器是屬於較少積污的，使用twisted tube甚至可達五年不必清洗，在shell及tube都以水沖洗(hydroblasting)即可，即使是較易積污的原油熱交換器，hydroblasting也通常即可，又因殼及管側都有渦流(swirl flow)，可考慮線上清洗方法(clean in place)。

重組sulfur guard：對於液相硫保護裝置，Shell使用較高Ni含量或CuO/EnO的吸附劑，另外在亦建議在進料／產品熱交換器至加熱爐的氣體管線加設Mn觸媒來除硫。在Sulfur guard前正常取樣監控，如果進料硫增加，則增加分析次數，此分析資料要用於計算有多少硫已被吸收，同理，在氣體管線亦取樣來計算何時將會是穿透(breakthrough)，而且循環氫氣中如見到H₂S即表穿透的發生，依計算的數據至少可以大約知道何時該更換Sulfur guard觸媒。UOP ADS-11可以吸收約8%硫，硫分析採用ASTM D-4045。有些公司採用兩個吸附床，當第一座有穿透時，仍可繼續使用。直到進出料的硫含量都一樣時的飽合狀態才能更換，更換之後即當成第二座來串聯使用，即lead與lag兩塔互換。

FCCU開爐時，反應區與主塔隔離問題：有些公司亦不使用blind，但是壓力的控制要非常重要，因為再生區含氧，分離區為HC，反應區的steam要當成隔離，據報導，用此種方法可以節省約8~24hr的開爐時間。亦有人使用valve但是要注意閥區的保溫，而且這也不便宜。

2. STRACO 烷化製程：

桃廠RFCC的C4處理有設置烷化工場，Straco在此次NPRA Q&A亦設置Hospitality Suit，在與Straco人員見面時，他們提及桃廠的設置仍有相當可以擴展的空間，增設一座反應器約有2,000 BPSD，其他設備大多依

原設計應至少有15~20%的空間可不必再更換。在詢問如何去追蹤此工場的操作，他們給了一份59頁的參考文件，茲將其中主要點說明如下：

I、Introduction：依據基本的長期追蹤才能增進烷化工場的操作。

II、Alkylation unit feed streams：烷化工場基本系統流程如圖十五所示，Olefin feed主要包含丁烯，異丁烷，丙烯及異戊烯，為節省起見平時可以以不完整的GC，只分析C3，C4及C5，但是每個月至少亦應做完整GC分析，尤其是不純物（丙烷等太多會影響反應），（氫及乙烷等輕質碳氫化合物會影響冷凝系統壓力控制，即丙烷塔頂部需要排放才易操作），其他如水，含氧油料及雙烯物等通稱為不純物，雖是微量但都會增加酸的消耗（如圖十六表列27種，酸的消耗 [表列數值*廢酸強度wt%] [9.8][新鮮酸 廢酸wt%]）。此外Make up異丁烷要注意H₂S。

III、Alkylation unit product streams：烷化油每日應測D86蒸餾，RON及Rvp，產品EP<400°F是很好的結果，反應區攪拌器壓差約為7~11 psi，操作最好保持約50/50酸油比，而異丁烷/丁烯比例約7:1至10:1，反應溫度則應控制在42~55°F之間。

如果產品RON較低時可能是進料戊烷的原因，而Rvp較高時則需檢視去丁烷塔底部溫度是否足夠將異丁烷完全吹除，最好以Excel來統計繪圖包括烷化油的 EP，RON及Rvp。丙烷產品Stream應不含超過2%的異丁烷，丁烷產品應不超過5%異丁烷，異丁烷回流則含約13%丁烷，如有超出，則需改善DIB操作或降低makeup異丁烷。

IV、Internal alkylation recycle streams：DIB預部的異丁烷純度高時，可使反應區的烯/烷比例增高，有利烷化反應，在此以線上分析儀分析成份有助操作，DIB water boot取出的水量要加以紀錄，PH應在6~7之間。

V、Acid Streams：新鮮補充硫酸在98~99.5 wt%為最佳，酸的流程如圖十七所示，通常流至下一反應器的酸稱為intermediate acid，只有在最後一座取出的才稱為廢酸(spent acid)。中間settler取出的硫酸則約93~96 wt%，而最後一座反應器取出的廢酸在89~90%。如果操作時廢酸濃度太低則不利反應，此時以增加首座反應器補充酸為最適當，但也可以暫時在最後反應器加入新鮮硫酸，STRACO建議這只

是緊急權宜之計，不能當成常態來做，原因是在新鮮硫酸與廢酸接觸時，副反應會產生 SO_2 ，最終積存於冷卻區，而需以鹼洗予以去除。廢酸的準確流量非常重要，流孔板及磁力流量計雖都有人在使用，但是Coriolis流量計更為準確，STRACO已將此列為標準配備。廢酸的濃度應是每日三班都取樣，由實驗室以滴定方式來確認，但線上監測廢酸濃度讓操作人員可以針對廢酸強度的降低時迅速予以做操作上新鮮硫酸的補充，才能防止所謂的Acid Runaway的發生；廢酸中所含的水／碳氫化合物比例會影響酸強度與密度的關係圖，如圖十八所示，因為HC的比重較輕，因此如果廢酸的不純物含較多的HC時（如67%），則在密度為1.80時，依此圖可以讀出酸強度為93%，但水的比重較HC大，所以如果廢酸都不含有HC則需要在較多量不純物時（即13%水，酸強度87%），廢酸密度才降至1.80（由圖十八所示）；此外，溫度也會影響密度，大略如線性關係（如圖十九），此斜率約為 $-0.0006/^{\circ}\text{F}$ 。

VI、線上酸度的監控

Coriolis流量計因為採用流體動量的振動方式來求得，因此亦取得的流體的密度資料，由前段所述，即可得到酸強度資料，因此STRACO目前採用此流量計為標準線上監控設備。

VII、反應區：丁烯易於溶於酸中，但是異丁烷僅微溶於酸中，因此需要很好的攪拌才能使異丁烷與丁烯有好的接觸來反應形成烷化油，在反應器中約要有45～60%的酸，保持酸為連續相（continuous phase）而讓碳氫化合物成小霧滴可以得到更佳的反應，反應器旁側玻璃導管（管線配置如圖二十所示）每日都應予以檢視記錄，要確保界面液位約在中間；操作人員也要確定依步驟開關閥（最要不要使用球閥），如果長久這些閥未加以作動，則易阻塞。側視玻璃來觀測液位高低，或檢視攪拌器電流紀錄及取樣系統的Coriolis流量計讀取密度（新設計系統管線及設備配置如圖廿一）等資料也都可以依據來判讀反應器中的酸含量。反應溫度的控制宜在 $42\sim 50^{\circ}\text{F}$ 間，這可由控制至冷卻區丙烷流量來調整，而反應壓力則通常保持在 $50\sim 60\text{psi}$ 。

VIII、Acid Settler：廢酸流出後至沉降槽讓酸與碳氫化合物分離，利用多層的小玻璃側管，通常在最底2～3層應只見酸的存在，無乳化層現

象(如圖廿二見到約5層側管可見酸的存在即表示乳化現象較嚴重)，同理在上端數層亦應只見到碳氫化合物，這才是良好的沉降槽操作，每一至二周即應清洗這群檢視管以保持乾淨未受污染。因為反應器／沉降槽都是在串聯式操作，每一段的流量改變影響到乳化層的變低，也影響列下一段反應器的液位控制，因此要避免做大幅度的流量調整。

IX、Refrigeration System：Suction端的壓力變化可以用於反應器的溫度控制，經驗上而言，1 psi的壓力變動將導致3°F的溫度變化，最好使用丙烷流量來控制壓力，避免使用真空系統以免除氧（空氣）的進入系統。變速馬達（或turbine）來控制壓縮機的轉速或是定速壓縮機而使用調壓閥都是可行。依去丙烷塔的進料（或循環冷卻）的成份來調整進料量，保持去丙烷塔的進料中丙烷在10~15 wt%。

X、Effluent Treating：烷化油產品stream仍含有反應中間產物（磺化碳氫化合物）及少量的酸，先經過鹼洗及水洗之後再進入去異丁烷塔（DIB），此塔頂端的排放水PH值應加注意不得小於6.0，而由水洗槽帶太多量水時亦易見列塩的沈積使塔盤塞住造成flooding，鹼洗及水洗槽溫度不要太高，在50°C附近才能將磺化碳氫化合物順利分解，液位控制則約在25%為適宜，鹼液強度不宜高至15%。靜電極板應是高壓（~25,000V）及低電流（<8mA），即表示乳化層並不嚴重。

3. 與UOP人員討論重組及汽油脫硫製程:

UOP在生產低硫汽油程方面有兩個製程，一為ISAL，其主要功能為將FCC汽油中的烯烴都飽合，然後再經過異構化反應及一些裂解反應，可以回復大部份RON（其報導ISAL產品與傳統加氫脫硫不同點如圖廿三，由產品 Paraffin含量及RON數據可見），這也與Axens ExxonMobil的選擇性加氫脫硫不同，選擇性加氫脫硫要減少olefin的飽合，也因此才能保持RON值；據稱目前有三座商業化工場，其中兩座是由一般傳統加氫工場更新(Revamping)而來。另一製程則是利用萃取概念而來(如圖廿四所示)，由圖廿五媒裂汽油處理整體流程，LCN由鹼液處理(與Merichem鹼洗製程一樣，UOP自己的製程稱為Merox，前者現今特別強調fiber

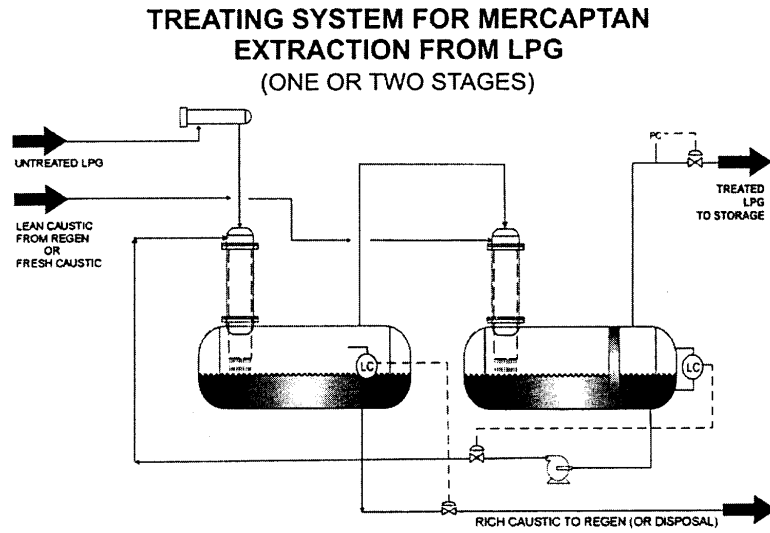
contactor可使鹼液與油料接觸更好，且鹼液與二硫化物的分離效果經重力與溶劑洗滌可以更好)，ICN則經過此萃取製程，萃取液含芳香烴及大部份的硫，可以加至HCN一起加氫處理，此股油料因為含有較少的olefin，所以預期RON的損失較少（相似的概念就如Davison S Brane，油料經過薄膜之後，可以分成含硫較低油料即當汽油摻配，而含硫較高油料則加入HCN重汽油一起加氫脫硫，這股油料因為含olefin量低，預期RON損失及反應放熱都較低，較有可能脫硫至更低的硫，而且比起全部媒裂汽油量為少，因此加氫脫硫的投資則較低，但由圖廿六讀來經過薄膜的低硫需要佔總油料的20%才能達到硫40Ppm，要達到更低將是不易，但此圖是以單一stage的結果，Davison已稱試驗工場測試完成，將向Davison詢問更多資訊，並保持注意汽油脫硫製程的發展情形）；再詢問是否何處已有此商業化工場，UOP人員僅答覆，此與現今sulfolane萃取工場完全一樣，是已經證實的可行技術，如依UOP數據(如圖廿七) 萃取量僅佔10%，但含硫2860ppm，而萃餘油含硫17ppm則佔90%總量，可見萃取效果相當好，可惜並無更進一步的PONA分析資料等，此外投資金額不低，加上最後加氫處理的投資，大概不易與單一設置選舉性加氫競爭，但如果工場已有idle的萃取工場可使用，或許也是值得探討的一種方法；與UOP討論少不了會談及重組的觸媒更換，據稱有些公司就以重組油產率增加的價值來決定更新觸媒，如圖廿八般的評估，不待觸媒表面積降低或僅使用3~4年而已即更新。

三、心得

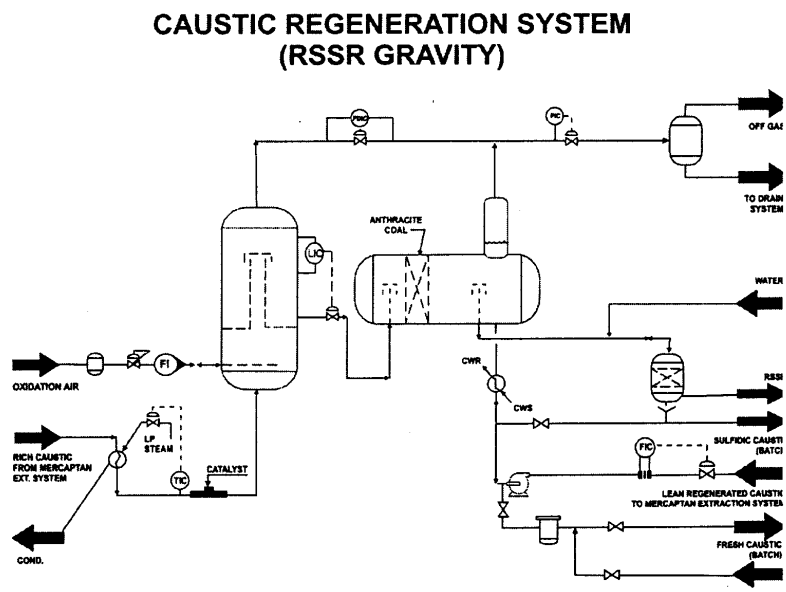
NPRA Q&A是美國煉油的重要會議，討論事項包括範圍很廣，可獲取不少經驗及資訊，唯因有現場的增加討論，所以事先準備的資料並不以光碟分發，未來NPRA另行出售，但此書面版本已含許多可參考資訊，因此已在煉研所圖書館保留乙份，並再分送煉製事業部企劃室及三廠技術組；除了會議之外，各公司提供的Hospitality時段是與人交往及另外獲取資訊的好機會，諸如此類的重要會議，本公司宜有整合，確認煉製事業部或煉研所及公司至少有人參加，此可由企研處在公司出國總案確定後，召集各部門列出各重要會議由那一單位執行，如此可避免某重要會議的缺席而其他會議又有多人參加。

- 圖一 Caustic(鹼液) 洗滌 Mercaptan(硫醇)反應器
- 圖二 鹼液再生產生 RSSR(以重力分離油料及鹼液)
- 圖三 鹼液再生以溶劑吸收來改善油料與鹼液分離
- 圖四 鹼液再生以重力與溶劑吸收來改善油料與鹼液分離
- 圖五 增加空氣量有利 sweetening 效率及改善顏色
- 圖六 提高進料溫度有利 sweetening 效率及改善顏色
- 圖七 Merichem 處理 kerosene 整體流程示意圖
- 圖八 鹼液處理 FCC LCN 進料性質及產品品質表
- 圖九 鹼液處理 Light Coker Naphtha 進料性質及產品品質表
- 圖十 CASE STUDY 設計進料硫醇分佈
- 圖十一 進料與產品 Mercaptans 顯示除硫率 80%以上
- 圖十二 FCC 汽油 EP 與可用鹼移除硫含量關係圖
- 圖十三 FCC 汽油處理方案
- 圖十四 FCC 汽油 RON 損失與加氫產品硫的關係圖
- 圖十五 烷化工場基本系統流程
- 圖十六 烷化不純物對酸的消耗量有影響
- 圖十七 串聯式硫酸法製程 僅是最後一座反應器排放的才稱廢酸
- 圖十八 (廢)硫酸強度與密度的關係是隨不純物中水及 HC 含量而變
- 圖十九 (廢)硫酸強度與密度的關係亦是隨溫度而變
- 圖二十 反應器側液位量測設備 (要注意管線 5%斜率以免
回流及液位讀取保持在 50%附近)
- 圖廿一 新設計系統亦包括 Coriolis 量測密度
- 圖廿二 酸沉降槽由多層監測管來確認是否乳化嚴重
- 圖廿三 UOP 報導 ISAL 與傳統加氫對 C7 FCC 油料處理結果
- 圖廿四 UOP 使用萃取方式將油料中的硫分子(及芳香烴)萃取
- 圖廿五 UOP 建議 FCC 汽油後處理包括萃取及加氫
- 圖廿六 Davison S Brane 利用薄膜分離汽油中硫份
- 圖廿七 UOP 萃取硫製程的一些資料
- 圖廿八 UOP 在做重組觸媒更換建議時常用經濟效益分析案例

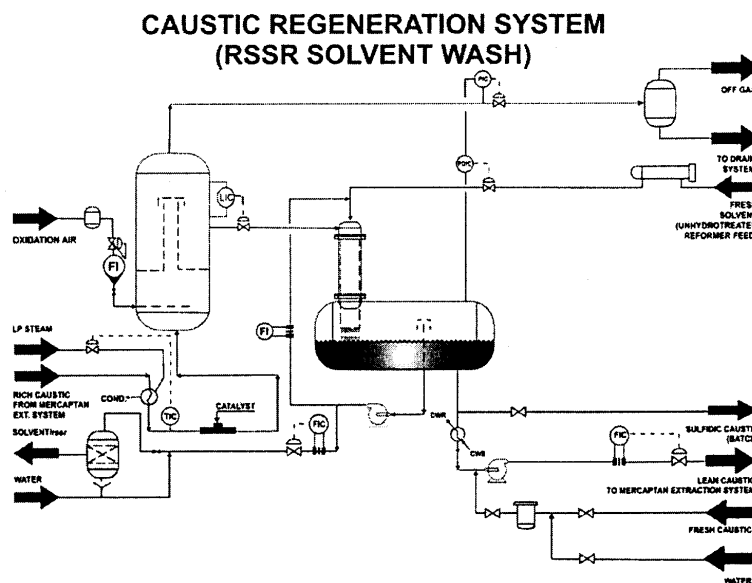
圖一 Caustic(鹼液) 洗滌 Mercaptan(硫醇)反應器



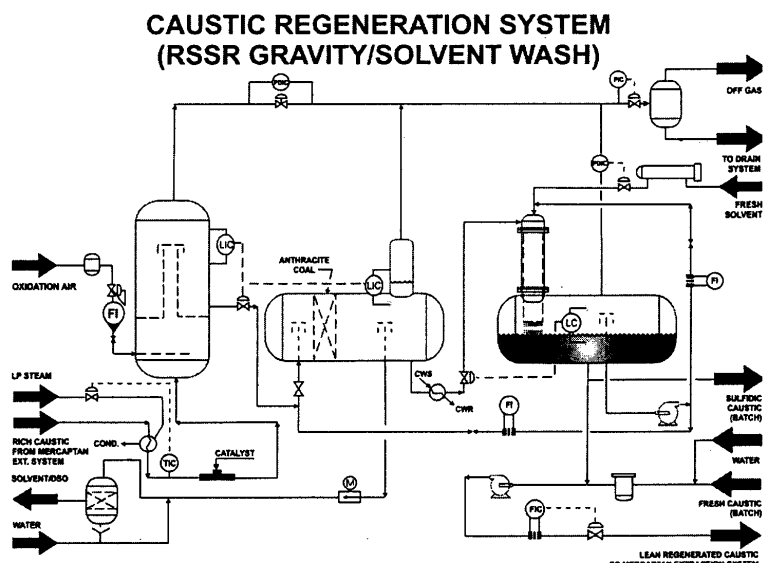
圖二 鹼液再生產生 RSSR(以重力分離油料及鹼液)



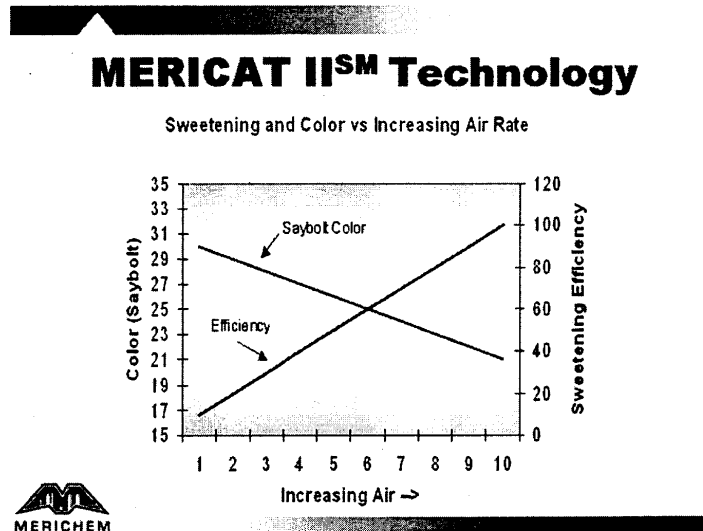
圖三 鹼液再生以溶劑吸收來改善油料與鹼液分離



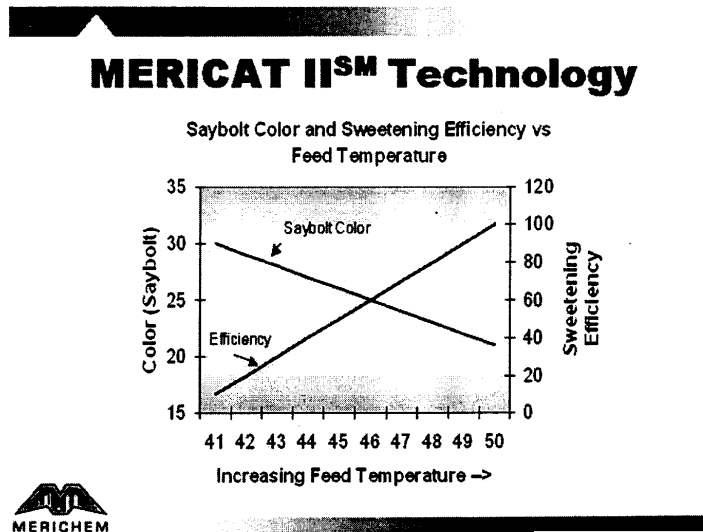
圖四 鹼液再生以重力與溶劑吸收來改善油料與鹼液分離



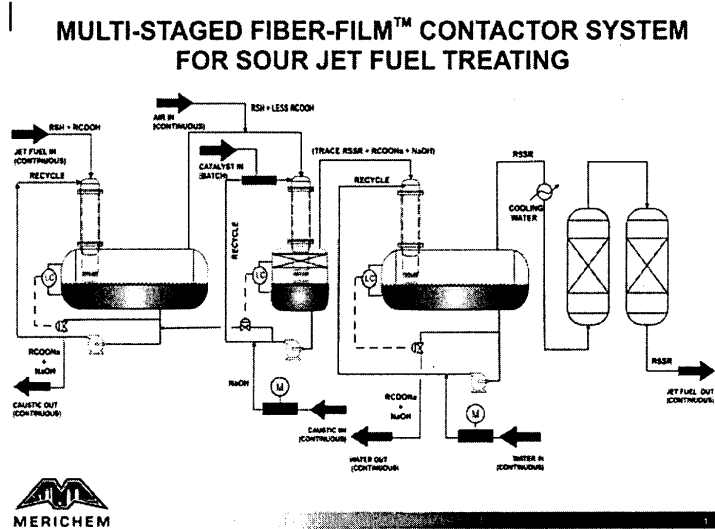
圖五 增加空氣量有利 sweetening 效率及改善顏色



圖六 提高進料溫度有利 sweetening 效率及改善顏色



圖七 Merichem 處理 kerosene 整體流程示意圖



圖八 鹼液處理 FCC LCN 進料性質及產品品質表

<i>Hydrocarbon Type</i>	<i>Light FCC Gasoline</i>
Flow Rate, BPSD	
Design	15,700
Normal	15,700
Minimum	7,850
End Point, °F	156
Specific Gravity, 60°F	0.65
Composition; Component, wt. %	
C ₃ /C ₃ E	0.8
IC ₄ /C ₄ /C ₄ E	10.7
IC ₅ /C ₅ /C ₅ E	51.5
C ₆ +	37.0
Total	100.00
Inlet Impurities, ppm (wt.)	
Hydrogen Sulfide	0
Mixed Mercaptan Sulfur, as S	236
Caustic Unextractable Sulfur	
Compounds, as S	42
Total Sulfur, as S	278
Treating Reagents	
Sodium Hydroxide, wt. %	14.33
Oxidation Air, psig	85
Catalyst Type	Organo Metallic
Product Specifications, ppm (wt.)	
Total Sulfur, as S	51
Mercaptan Sulfur, as S	4 Max.
Caustic Unextractable Sulfur	
Compounds, as S	42
Disulfides, as S	5
Sodium Content, as Na+	5 Max.
Sodium content as Na+ of the disulfide oil, ppm wt.	0.5 Max.

Table 2. Design Basis.

圖九 鹼液處理 Light Coker Naphtha 進料性質及產品品質表

<i>Chargestock</i>	<i>Light Coker Naphtha</i>
<i>Description</i>	
Design Flow Rate, BPSD	2,000
Specific Gravity @ 60 °F	0.69
IBP – EP, °F	86 - 212
Inlet Impurities, ppm (wt.)	
H ₂ S	20
Mercaptan Sulfur, as S	3,000
Unextractable other Sulfur	
Compounds, as S	1,000
Total Sulfur, as S	4,020
Treated Product Specifications	
Sodium Hydroxide, as Na ⁺ , ppm (wt)	5
Mercaptan Sulfur, as S, ppm (wt)	15
Doctor Test	Negative
Total Sulfur, ppm (wt)	1,300
Hydrogen Sulfide, ppm (wt)	Nil

Table 9. Light coker naphtha feed.

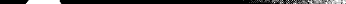
圖十 CASE STUDY 設計進料硫醇分佈

Design Basis, Mercaptans

Mercaptan Distribution, as S, wt%

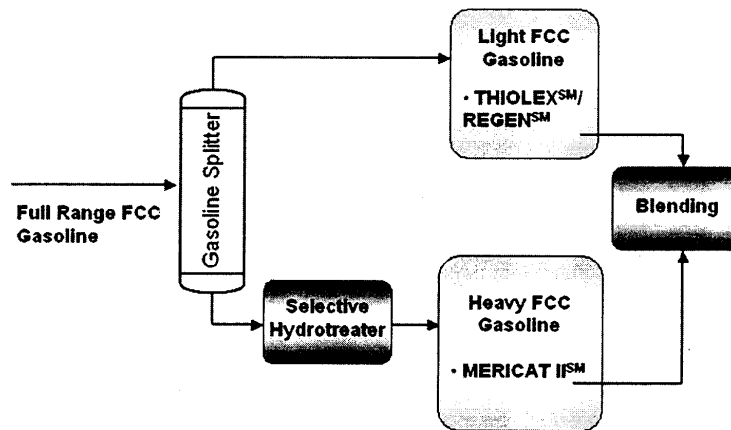
	<u>Case 1</u>	<u>Case 2</u>
Methyl Mercaptan	3.2	2.5
Ethyl Mercaptan	76.1	58.7
Propyl Mercaptan	20.6	38.2
Butyl Mercaptan	0.1	0.6





圖十三 FCC 汽油處理方案

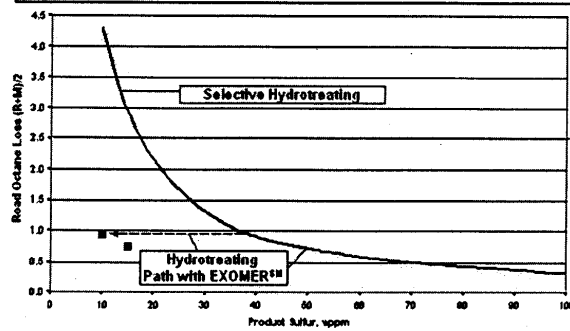
Splitter Overhead and Splitter Bottoms Treating Configuration



圖十四 FCC 汽油 RON 損失與加氫產品硫的關係圖

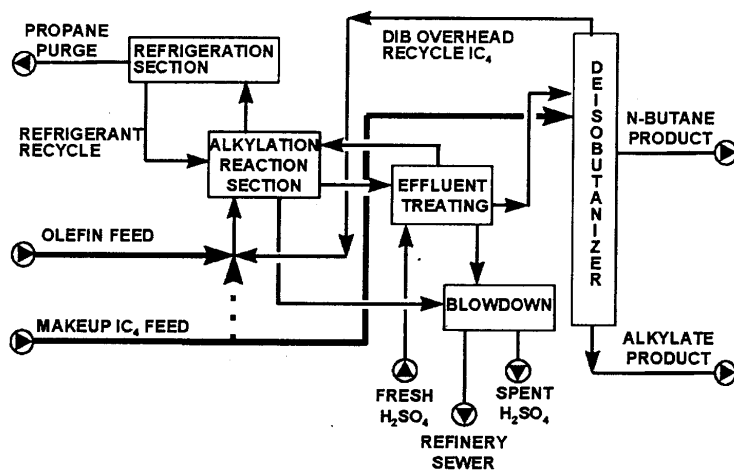
Road Octane Loss vs Product Sulfur

1000 wppm S Full Range FCC Naphtha
Moderate Olefin Content



圖十五 烷化工場基本系統流程

Figure 1
Typical Alkylation Unit Feed Streams



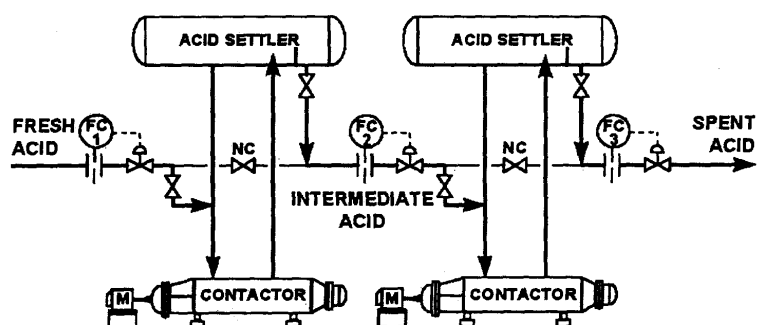
圖十六 烷化不純物對酸的消耗量有影響

Table 1
Sulfuric Acid Dilution Factors

<u>Contaminant</u>	<u># Acid/# Contaminant*</u>
Water	9.8
Ethyl Mercaptan	15.7
Ethyl Disulfide	11.8
Hydrogen Sulfide	~29.3
Methanol	26.1
Ethanol	19.4
t-Butyl Alcohol	9.8
Diethanolamine	24.0
Dimethyl Ether	12.5
Diethyl Ether	10.5
MTBE	9.2
ETBE	15.0
TAME	12.8
1,3-Butadiene	8.3
3-Methyl-1,2-Butadiene	12.6
2-Methyl-1,3-Butadiene (isoprene)	11.4
1,3-Pentadiene (piperylene)	12.4
1,4-Pentadiene	8.1
Cyclopentadiene	~18.5
Ethylene	28.2
Acetylene	11.1
1-Butyne (Ethyl Acetylene)	12.9
1-Pentyne	17.4
Cyclopentene	3-5
Acetonitrile	12.5
Formaldehyde	16.8
Acetaldehyde	10.0

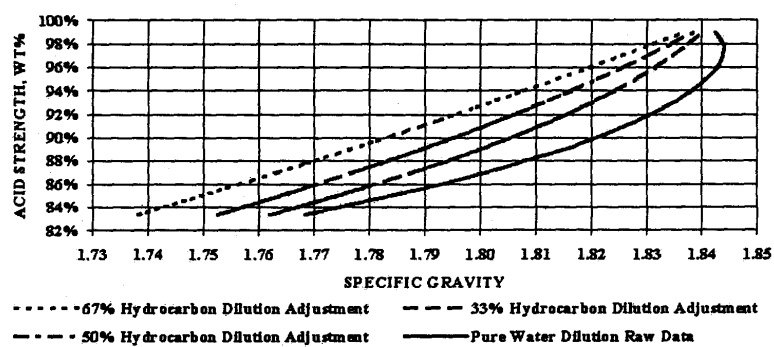
圖十七 串聯式硫酸法製程 僅是最後一座反應器排放的才稱廢酸

Figure 4
Series Acid Flows



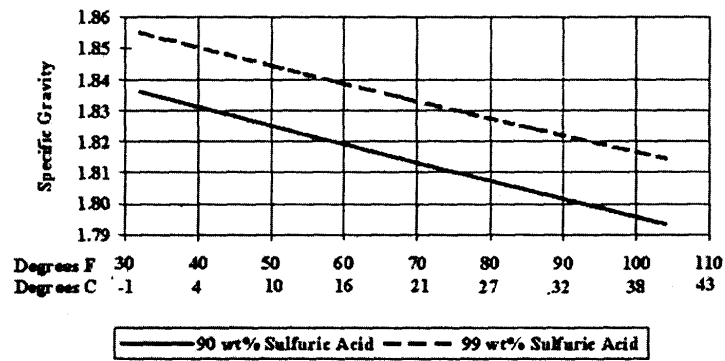
圖十八 (廢)硫酸強度與密度的關係是隨不純物中水及 HC 含量而變

Figure 7
"Red-Oil" Adjusted Sulfuric Acid Strength vs. Density



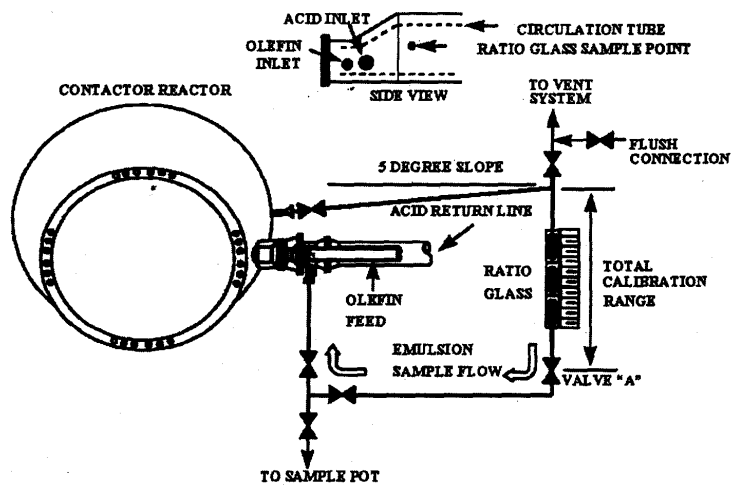
圖十九 (廢)硫酸強度與密度的關係亦是隨溫度而變

Figure 8
Sulfuric Acid Density vs. Temperature

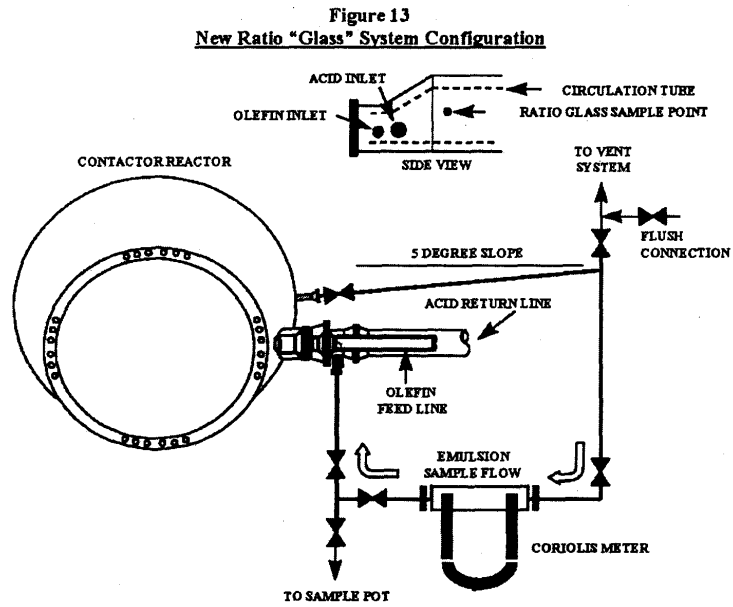


圖二十 反應器側液位量測設備 (要注意管線5%斜率以免回流及液位讀取保持在50%附近)

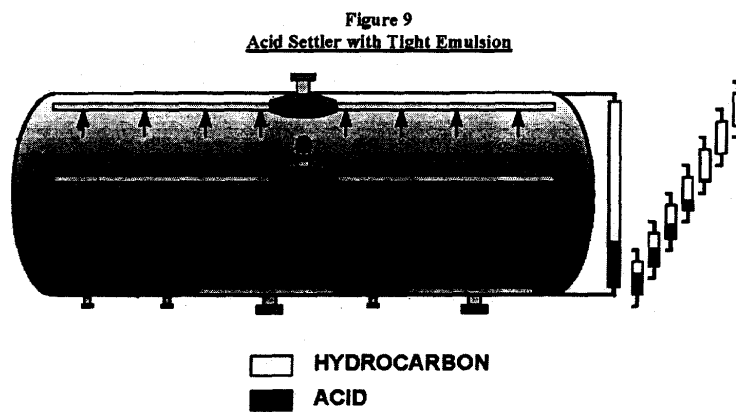
Figure 12
Typical Contactor Reactor Ratio Glass Configuration



圖廿一 新設計系統亦包括 Coriolis 量測密度



圖廿二 酸沉降槽由多層監測管來確認是否乳化嚴重



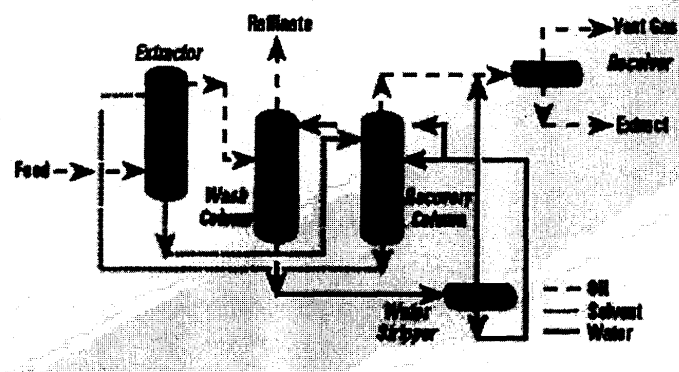
圖廿三 UOP 報導 ISAL 與傳統加氫對 C7 FCC 油料處理結果

Table 2. Comparison of Conventional Hydrotreating and ISAL

	C ₇ FCC Naphtha Feed	Conventional Hydrotreater	ISAL Catalyst System	
			Original	New
C ₅ Yield, vol-%	—	100.5	96.3	99.7
API	43.5	44.3	45.1	44.9
Sulfur, wppm	1450	10	10	10
Road Octane, (R+M)/2	82.8	76.3	81.2	81.2
PONA, wt-%				
Paraffins	17.7	36.3	34.5	37.2
Olefins	19.6	1.0	1.3	0.1
Naphthenes	16.1	19.3	18.4	16.8
Aromatics	46.6	43.4	45.8	45.9
Average MW of Paraffins	114	—	102	97
Average MW of Aromatics	122	—	118	119
Iso/normal Paraffin Ratio, wt-%	3.0	3.0	3.2	3.4

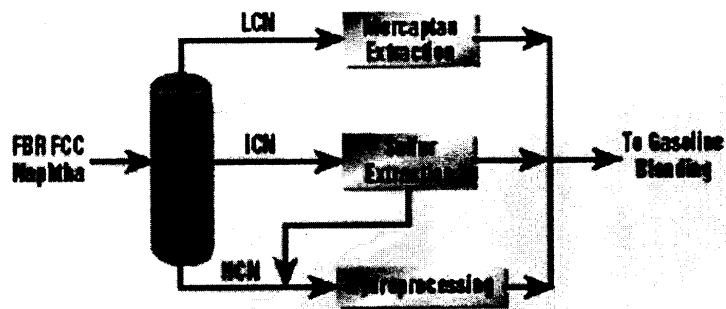
圖廿四 UOP 使用萃取方式將油料中的硫分子(及芳香煙)萃取

Figure 1
Sulfur-X Process



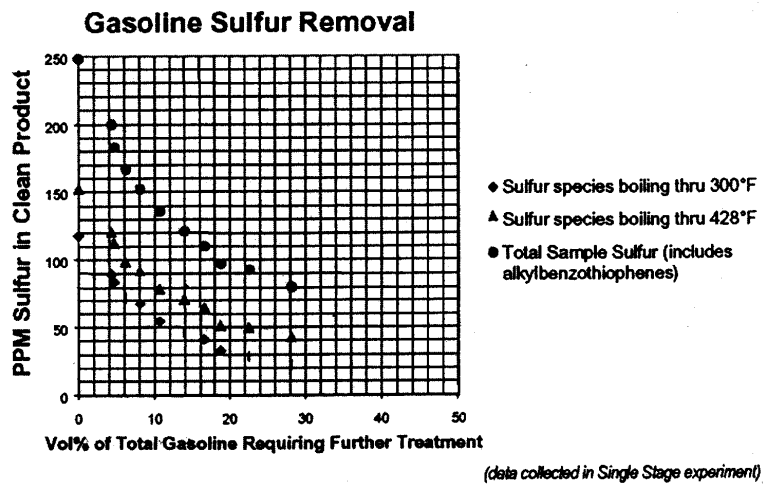
圖廿五 UOP 建議 FCC 汽油後處理包括萃取及加氫

Figure 2
Integrated FCC Naphtha Treating



圖廿六 Davison S Brane 利用薄膜分離汽油中硫份

S-Brane - Membrane Performance



圖廿七 UOP 萃取硫製程的一些資料

Raffinate, lv-% of feed	90
Raffinate sulfur, ppm	17
Raffinate olefins, wt-%	45
Extract, lv-% of feed	10
Extract sulfur, ppm	2860

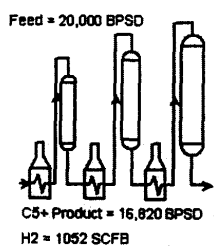
ECONOMICS

Feed Rate, BPSD	20,000
Power, kW	280
MP steam, 1000 lb/hr	54
LP steam, 1000 lb/hr	30
Cooling water, gal/min	600
Solvent make-up, \$/day	50
U.S. Gulf Coast, ISBL capital cost (millions)*	\$13.8

*2nd quarter 2002

圖廿八 UOP 在做重組觸媒更換建議時常用經濟效益分析案例

Reload Economic Analysis

 Feed = 20,000 BPSD C5+ Product = 16,820 BPSD H2 = 1052 SCFB	Catalyst	R-86	R-56
	C5+ Yield, LV%	84.1	83.1
	H ₂ , SCFB	1052	1014
	Annual Profit Increase from Yield	\$1,969,500	Base
	Platinum Required, \$	\$2,734,921	\$3,467,825
	Annual Platinum Lease Cost, \$	\$273,432	\$346,783
	Annual Savings from Pt lease, \$	\$73,351	Base
	Rhenium Required, \$	\$375,861	\$476,678
	Savings from Rhenium, \$	\$100,817	Base

Simple catalyst reload with R-86 leads to
\$2.14 MM/year profit increase

CONFIDENTIAL