

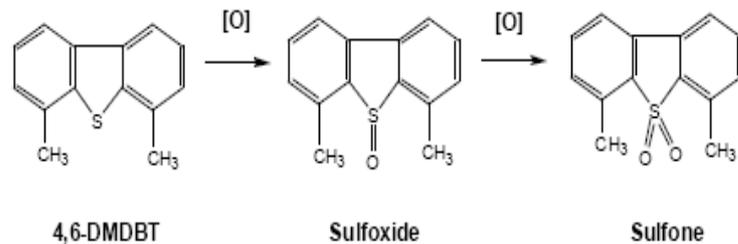
摘要：

台灣環保署緊跟著歐洲的法規，制定 2007 年台灣的柴油硫含量要低於 50ppm，本公司於 2004 年 9 月就開始供應 50ppm 以下的柴油。在傳統的加氫脫硫工場，要生產超低硫的柴油，必須降低液體空間流速，氣體回收系統裝置除胺設備以提高氫氣的純度，增加氫/油比，或是將觸媒作緊密的裝填。基於上述的限制，本所發展在無水單相的條件下，使用氧化劑將油品中的硫和氮化合物氧化，再經由萃取的方式，去除油品中硫化合物的方法，反應時不需要觸媒，在低溫及短時間內即可完成。實驗結果，應用簡單有效的氧化脫硫技術，可將硫含量 340ppm 的柴油降低到硫含量為 10ppm 以下。為使本研究能保有技術並擴大應用，除了申請各國專利外，還積極進行試驗工場的建立，以提供日後設廠的數據。於是，採購了氧化脫硫試驗工場，以取得測試數據。本次出國主要是檢視向美國 Unitel 公司購買的氧化試驗工場建造情形，以掌握氧化脫硫試驗工場的測試進度。目前已完成大部分的建造工作，軟體方面則完成各項設備的畫面製作，控制部分經由討論各項操作關連性後，也開始進行程式的撰寫，因此，交貨前可完成氧化試驗工場的建造。

關鍵詞：加氫脫硫(hydrodesulfurization,HDS)、液體空間流速(liquid hourly space velocity,LHSV)、氧化脫硫(oxidative desulfurization,OxyDS)

一、行程緣由及目的

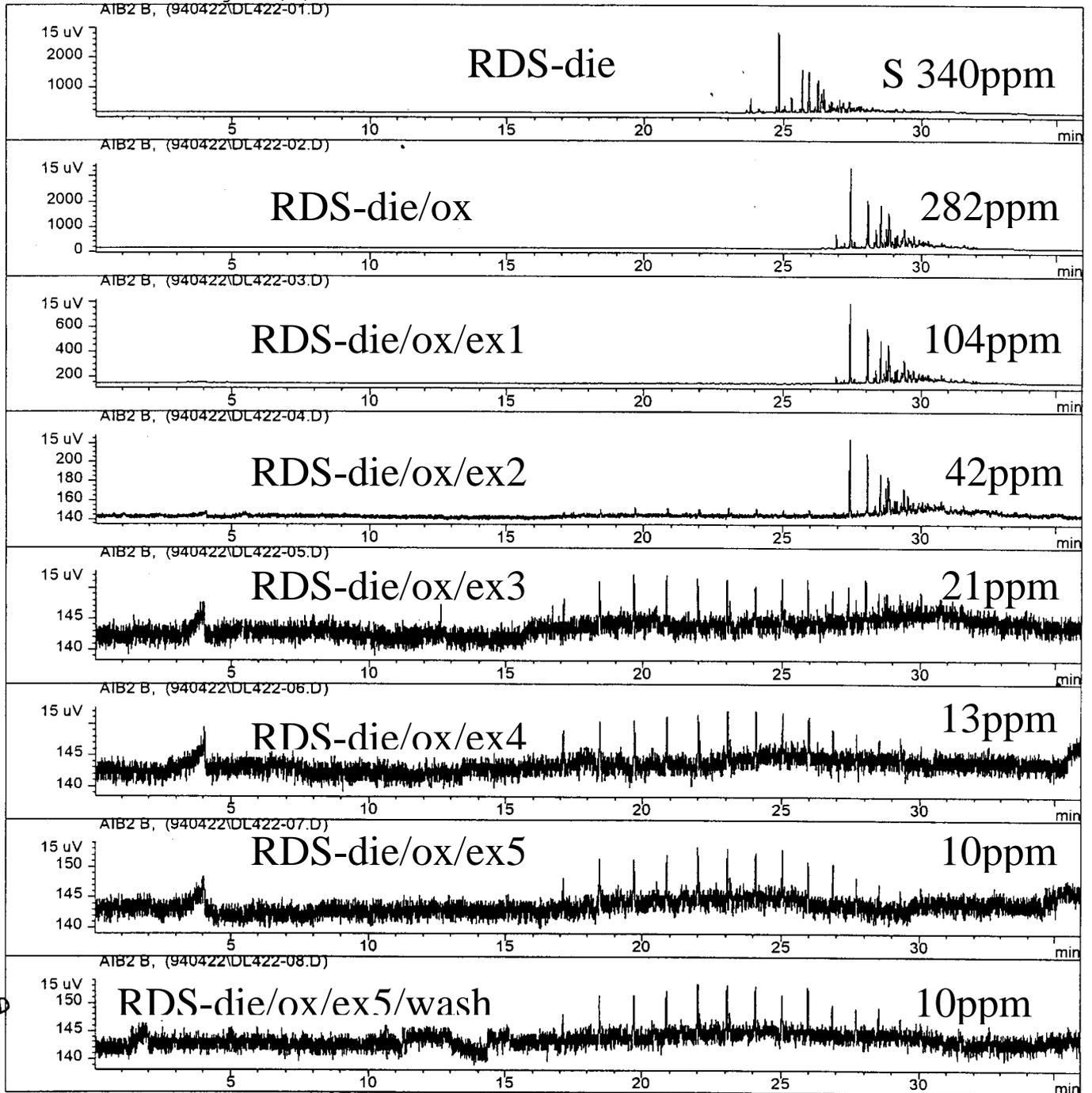
美國在 2006 年前，要將汽油中的硫含量降低 90%，由目前的 300ppm 降到 30ppm。大部分的工業國家則將要把柴油硫含量由 500ppm 降到 50ppm，未來甚至降到 0ppm。台灣環保署緊跟著歐洲的法規，制定 2007 年台灣的柴油硫含量要低於 50ppm，本所於 2004 年 9 月就開始供應 50ppm 以下的柴油。在傳統的加氫脫硫工場，要生產超低硫的柴油，必須降低液體空間流速，氣體回收系統裝置除胺設備以提高氫氣的純度，增加氫/油比，或是將觸媒作緊密的裝填。基於上述的限制，本所發展在無水單相的條件下，使用氧化劑將油品中的硫和氮化合物氧化，再經由萃取的方式，去除油品中硫化合物的方法，反應時不需要觸媒，在低溫及短時間內即可完成。氧化的反應機制如下：



氧化後的氧化劑(過氧醋酸)轉化為萃取溶劑(醋酸)，以移出硫氧化物和氮氧化物，因此，沒有廢酸形成的困擾。萃取的效率很高，不需要複雜的吸附步驟。實驗結果，應用簡單有效的氧化脫硫技術，可將硫含量 340ppm 的柴油(RDS-die)降低到硫含量為 10ppm 以下(如圖一所示)，RDS-die/ox 是 RDS-die 氧化後油料，RDS-die/ox/ex 是 RDS-die/ox 經萃取後的油料，RDS-die/ox/ex5/wash 是萃取後再水洗的油料。

為使本研究能保有技術並擴大應用，除了申請各國專利外，還積極進行試驗工場的建立，以提供日後設廠的數據。於是，採購了氧化脫硫試驗工場，以取得測試數據。本次出國主要是檢視向美國 Unitel 公司購買的氧化試驗工場建造情形，以掌握氧化脫硫試驗工場的測試進度。

Current Chromatogram (s)



圖一 .340ppm RDS 柴油氧化後的萃取的結果

二、行程

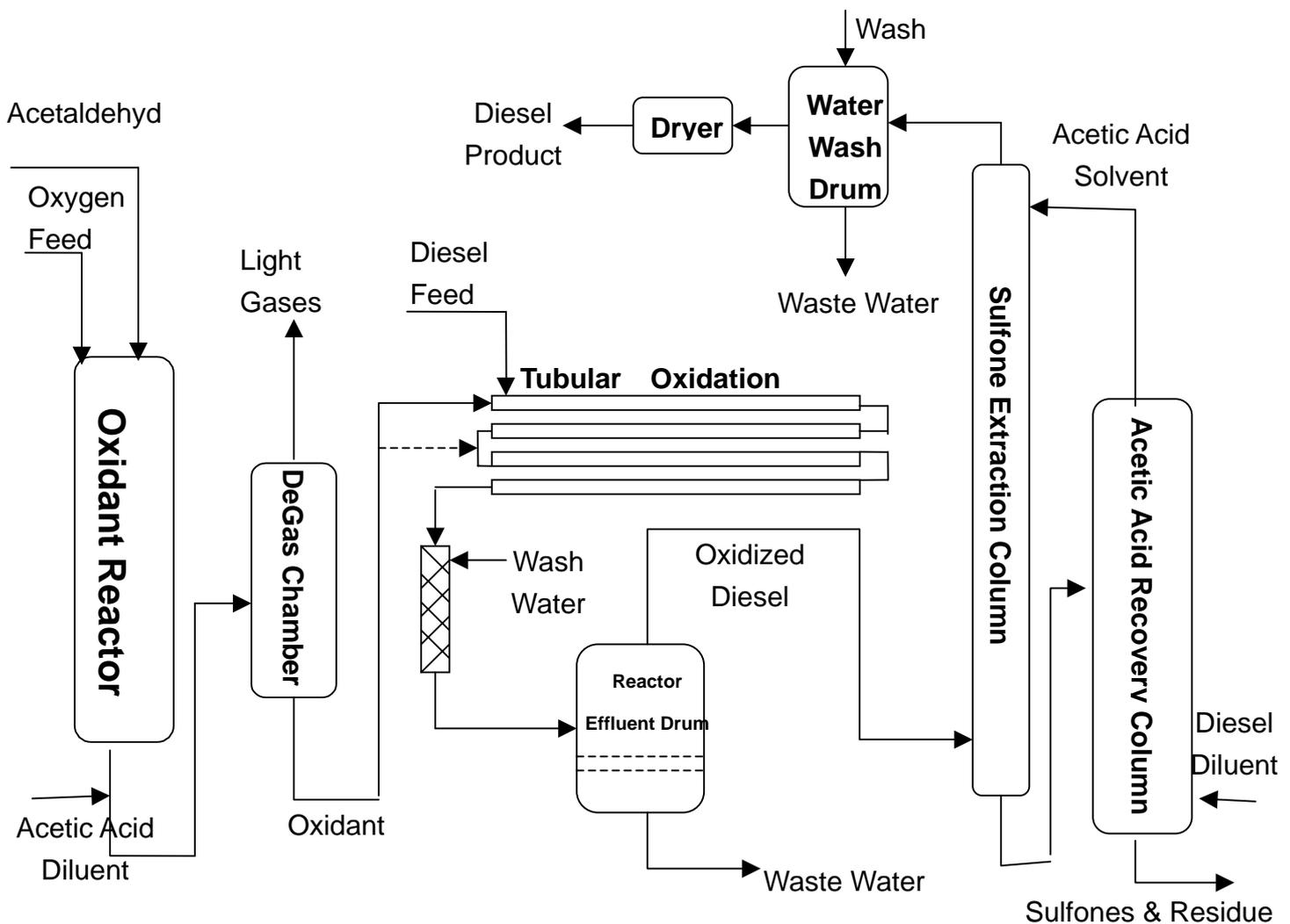
定起訖日期	天數	到達地點	詳細工作內容
95.10.09	1	台北 - 芝加哥	啟程
95.10.10 - 95.10.14	5	芝加哥	檢視氧化試驗工場並接受操作訓練
95.10.15 - 95.10.16	2	芝加哥 - 台北	返程
合計	8		

三、考察過程

氧化脫硫實驗經由測試結果，能將柴油中硫含量 340ppm 降到 10ppm 以下，為取得更多的實驗數據，計劃籌備試驗工場，於是先行劃出簡單的 PFD 圖，如圖二所示。再和試驗工場製作廠商討論，設計成實際的小型工場。此次本所採購的氧化脫硫試驗工場是由 Unitel 得標，Unitel 公司其實是個小公司，當時看到的員工只有 7 人，除老闆和一位櫃台小姐外，其餘都是很有經驗的工程師，每位工程師都有自己專精的範圍，從開發到設計密切配合。至於製造，則可委託下游工廠，畢竟養活一個建造工廠部門並不容易。因此，Unitel 是一個設計公司，他可以依客戶需求，建造試驗工場，滿足客戶需求。

本套氧化脫硫設備共分為九組設備，依其 P&ID 圖進行各部分的檢查及核對如下，在 P&ID 圖中，用紅色標示的是當時未完成的部分。在第一張 P&ID 圖 Acetone/acetyldehyde tank 的部分，這部分是提供氧化劑(過氧醋酸)製造的原料，有手動閥、開關球閥和過濾器未裝設。在第二張 P&ID 圖 PAA 反應器的部分，在這個反應器中，將氧化劑進料氧氣和乙醛氧化成為過氧醋酸，目前尚有進料氣體的預熱器和反應器的熱電偶未裝設。在第三張 P&ID 圖 Diesel/VGO/acetic tank 的部分，這是欲除硫的油料和萃取用醋酸的貯存區，目前皆已完成。在第四張 P&ID 圖的 Desulfurization reactor 部分，氧化劑和欲除硫的油料在這裡進行氧化反應，經由控制反應時間和溫度，使氧化反應完全，這部分皆已完成。第五至八張 P&ID 圖的 Acetone stripper、extractor column、solvent recovery column 和 solvent stripper 部分，Acetone stripper 是從油料和氧化劑氧化反應後的油料

中,蒸出丙酮重覆使用。extractor column 則是使用醋酸自蒸出丙酮的油料中,萃取出硫氧化物(sulfone),降低油料中的硫化物。solvent recovery column 則蒸餾回收萃取硫氧化物的醋酸層中的醋酸,使醋酸循環使用。而 solvent stripper 是蒸餾出萃取後油料中殘存的醋酸,油料再經過水洗後,即是所要的產品。這些設備由標示的情況可知道,蒸餾管和萃取管大部分未完成,因這些設備高為 25feet 和 18feet,若裝置好進行測試,運送時再拆下,會耽誤交貨時間,故只先裝設幾截 column、再沸器、pump 和 tank。第九張 P&ID 圖的溫控設備部分,尚未看到,這部分是一個模組,Unitel 已委託廠商製作,最後會和主要設備送到本所。



圖二.連續式氧化脫硫試驗工場 PFD 圖

在控制部分,已將各個 P&ID 圖畫面建置完成,每個 P&ID 圖佔據一頁的畫面,各畫面可互相切換,便於操作人員修改操作變數。另外,儀器控制的 interlock 方面,也進行討論,例如進料油和過氧醋酸在進行氧化反應時,反應器溫度過高,是否關閉製造過氧醋酸的反應器,停止過氧醋酸的製造。經由討論結果,基於安全考量,決定關閉過氧醋酸的製造,否則持續生產出的過氧醋酸可能會因過氧醋酸分解放熱,升高貯存器的溫度,如此除了使過氧醋酸喪失活性外,也有可能過氧醋酸快速分解而大量放熱,增加操作時的危險性,因此,關閉過氧醋酸的製造是安全的考量。

四、心得

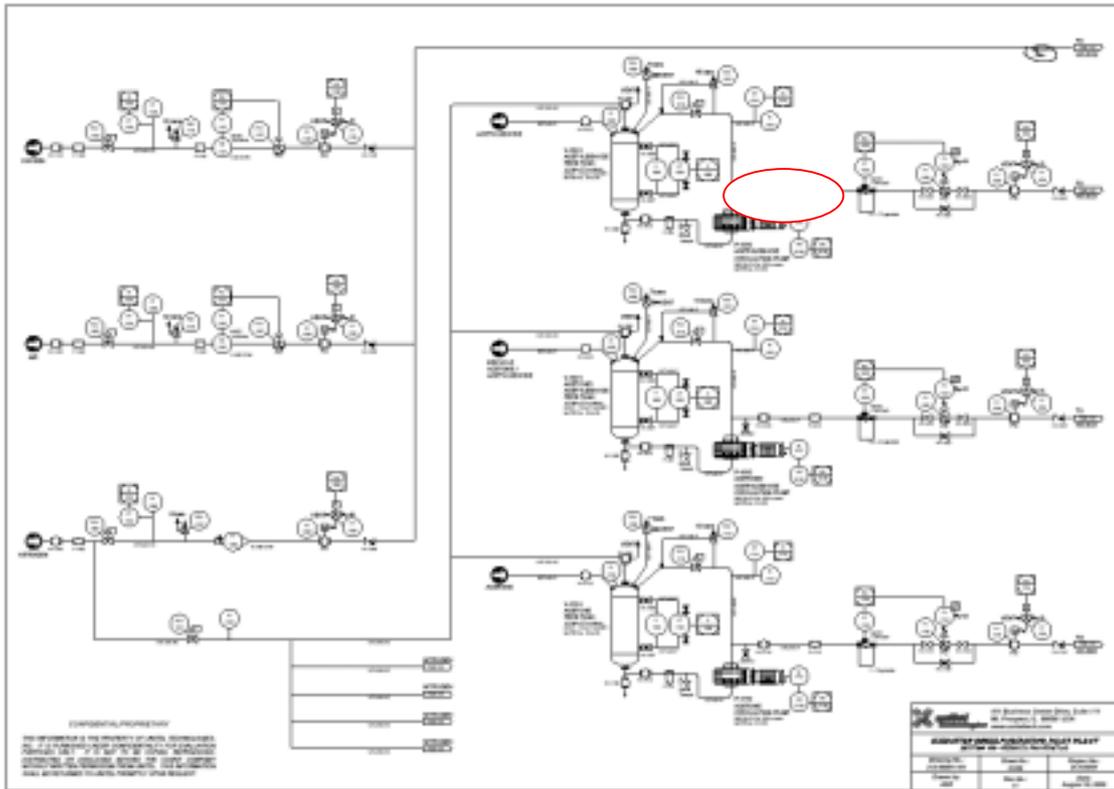
已往本所採購的觸媒加氫脫硫試驗工場是由廠商直接設計生產,因此,並不了解許多設備設計的用意。但是,此次的氧化脫硫試驗工場是我們和廠商共同討論設計出來的設備,所以,使我們更了解由實驗室轉向試驗工場的設計,對日後研究的放大十分有幫助。也由於對各設備的了解,可用此設備做其他的研究,以增加設備的使用率,如萃取塔和蒸餾塔。

氧化脫硫試驗工場自 95 年 5 月 23 日訂約後,廠商積極製造,在 6 個月內完成大致建造,剩下的工作是測試部分,這部分我們比較熟悉,因此,把這部分的工作重點擺在本所。設備預計 11 月 7 日運到美國港口,再由陽明海運公司運到高雄港,時間是 12 月 8 日,估計運到本所的時間是 12 月 15 日。因設備運至本所時,已接近美國聖誕節,裝機時間可能為 96 年年初。裝機時 Unitel 預計派四名技術人員到本所,因設備較複雜,包括氧化劑的生產、氧化反應、萃取和溶劑蒸餾流程,裝設及測試需花費不少時間,目前預估一至兩個月。

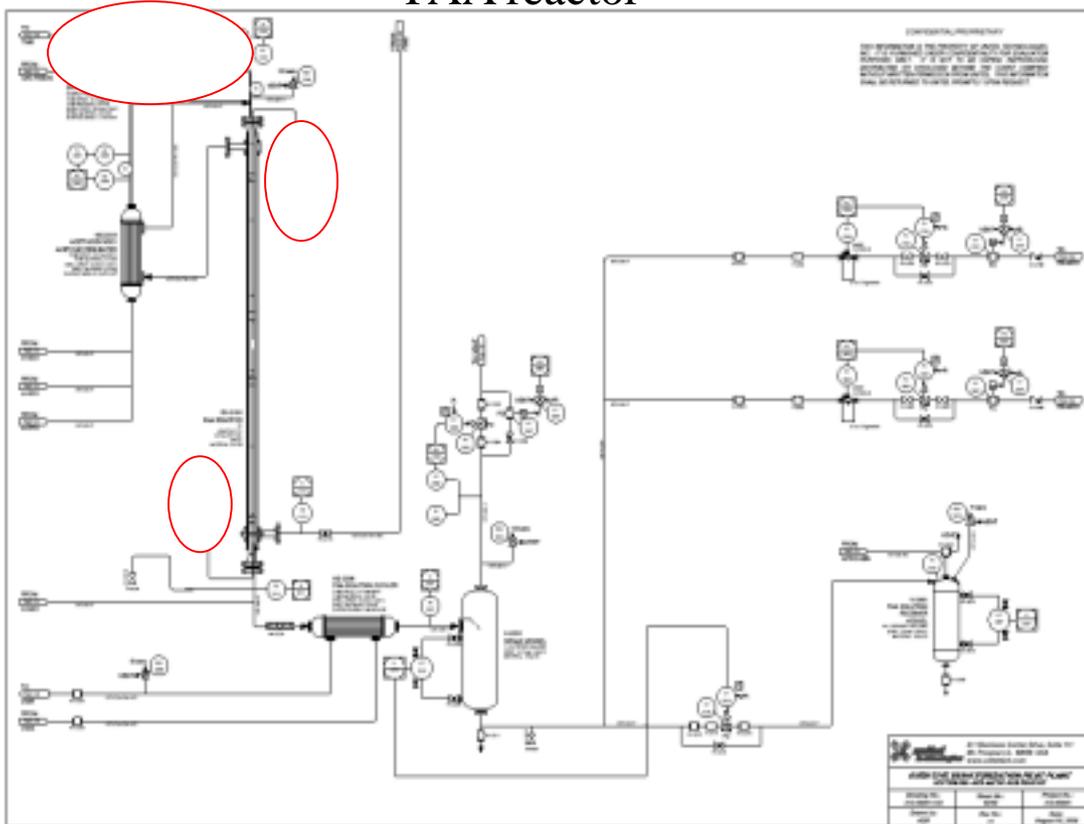
五、建議事項

1. 此次試驗工場的建造是經由本所和 Unitel 公司討論出來的結果,Unitel 對此次的合作十分感興趣,因為他們可以學到新的製程,而我們也經由討論了解試驗工場的建造過程。由圖一的 PFD 最初構想到最後的 P&ID 圖就可知道其中經過多少次的修改。因此,建議在保密的條件下,應多和廠商討論,以增加實驗的放大經驗。
2. 建議本所可仿造 Unitel 公司,尋找有名的製造廠商,日後若有實驗室設備要製作或放大,可直接委託其製造,減少自行製作時購料及組裝的時間,提升研究效率。
3. 此次採購的氧化脫硫試驗工場包含萃取和蒸餾的設備,日後這部分作可用於一般油料的研究,提高本設備的使用率。

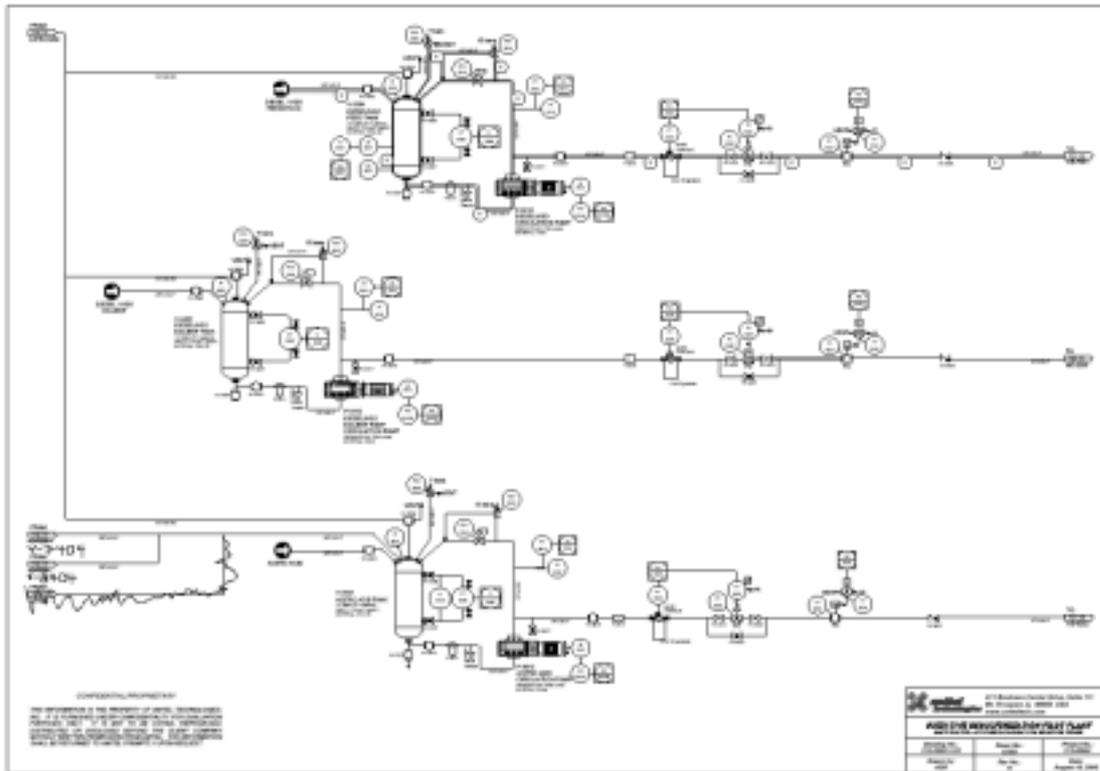
Acetone/acetyldehyde tank



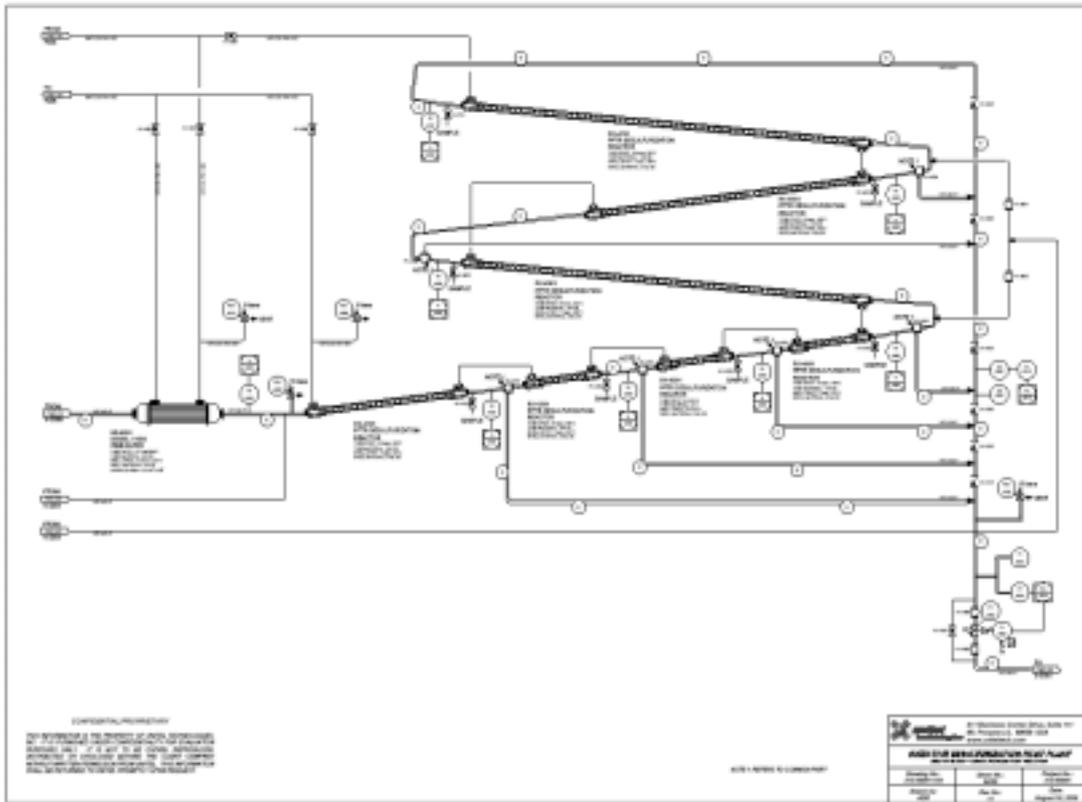
PAA reactor



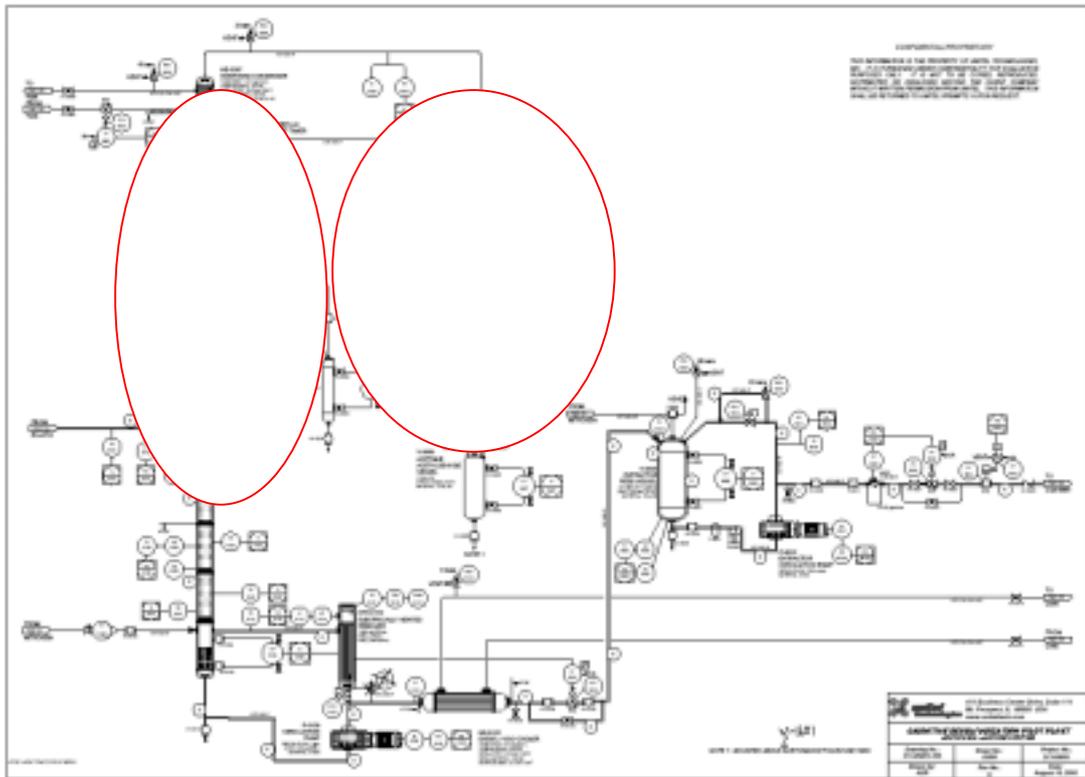
Diesel/VGO/acetic



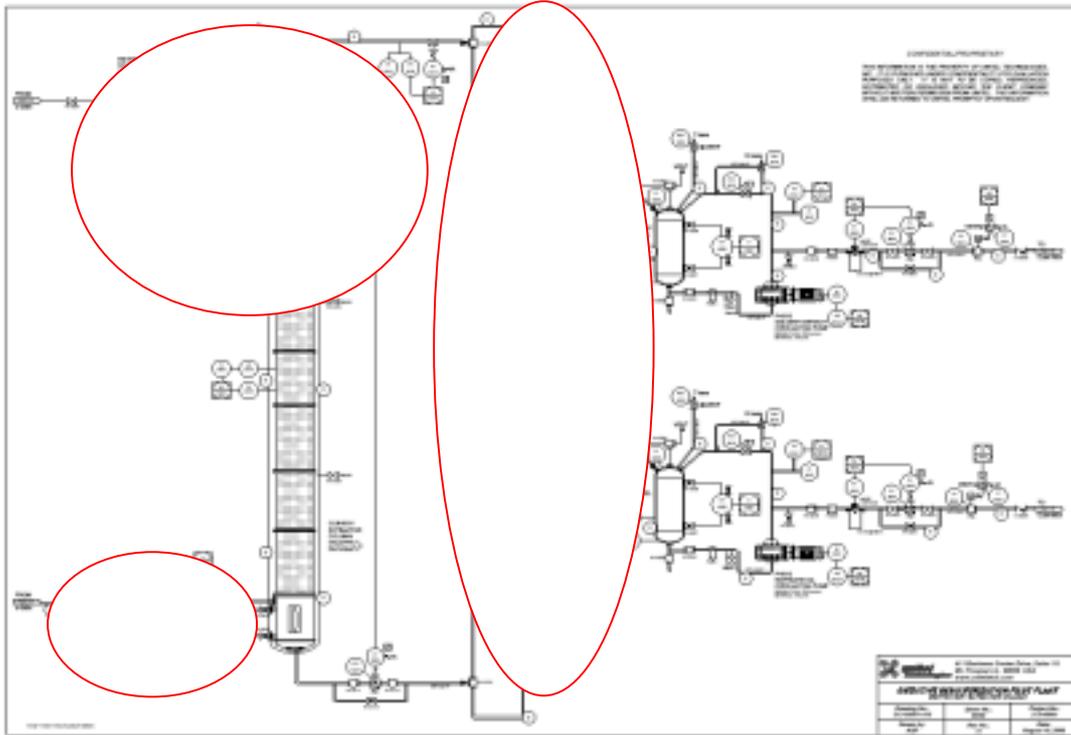
Desulfurization reactor



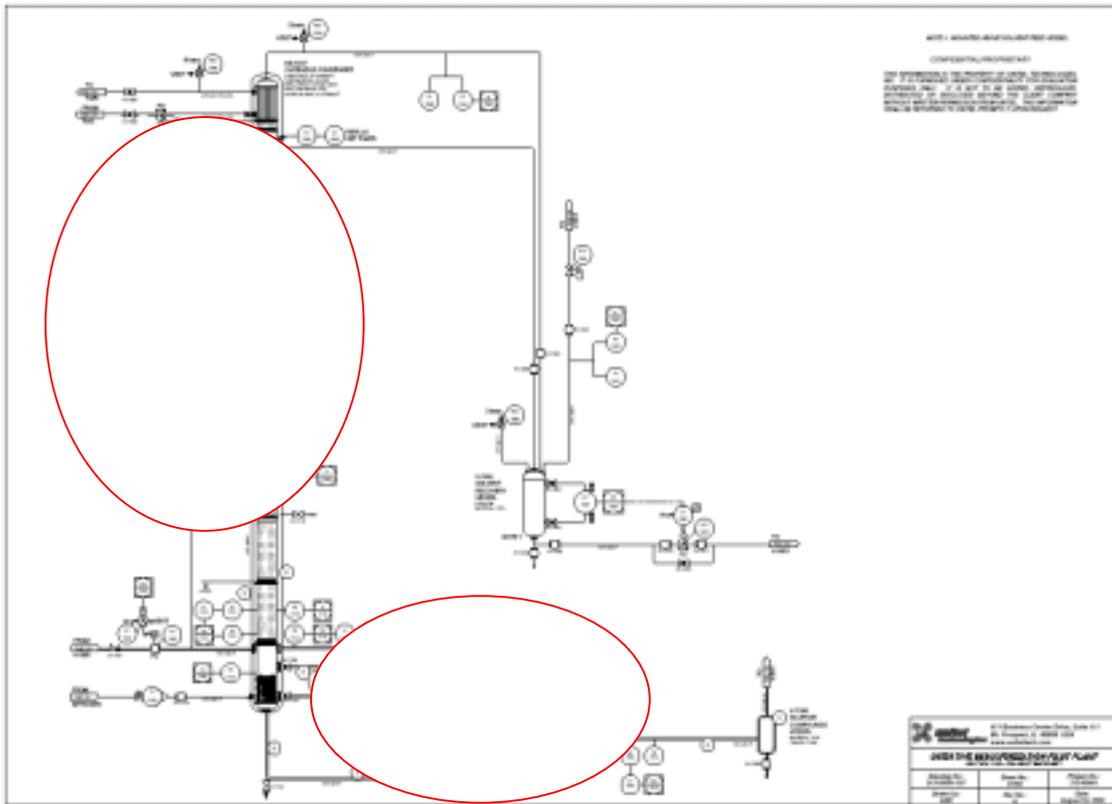
Acetone stripper



Extractor column



Solvent recovery column



Solvent stripper

