

出國報告(出國類別：其他)

五丁七芳試爐工作計劃及問題探討

服務機關：台灣中油股份有限公司

姓名職稱：李明禮 萃取工場工場長

派赴國家：美國

出國期間：101年06月18日~06月24日

報告日期：101年09月24日

摘要

本出國案計劃編號為 126(資本支出 U9401)，任務為前往美國 CBI Lummus 公司，與 Lummus Harry R. Asplund, Robert J. Brummer, Thomas Dwyer, Maria M. Rodrigo 及 GTC Cole Nelson 針對五丁七芳的試爐工作計劃與操作手冊內容仍有不甚明瞭部份，及有關未來進油生產操作與性能試驗之相關問題，當面作一討論與澄清，期望使裝建驗收及未來的試爐進油生產工作能順利進行。

出國行程安排如下表：

日期	工作概況	備註
6/18 (星期一)	搭機赴美-紐約甘乃迪機場	
6/19 (星期二)	Lummus 公司七芳試爐工作計劃及問題討論	
6/20 (星期三)	Lummus 公司七芳試爐工作計劃及問題討論	
6/21 (星期四)	Lummus 公司五丁試爐工作計劃及問題討論	
6/22 (星期五)	Lummus 公司五丁試爐工作計劃及問題討論	
6/23 (星期六)	搭機返台	
6/24 (星期日)	抵達高雄	

目 錄

壹、	出國計劃說明	4
貳、	CBI Lummus 參訪討論記要	4
	1. GTC BTX 芳香烴萃取製程試俾開爐計劃	4
	2. GTC BTX 芳香烴萃取製程問題探討	5
	3. BASF NMP 丁二烯萃取製程試俾開爐計劃	6
	4. BASF NMP 丁二烯萃取製程問題探討	7
參、	心得及建議	10

壹、出國計劃說明

依 101 年六輕出國計劃，安排參訪六輕製程廠商美國紐澤西州 CBI Lummus 公司。由 Lummus 安排負責設計中油六輕製程中之 GTC BTX 芳香烴及 BASF NMP 丁二烯兩萃取製程之技術人員，進行細部之試俾開爐計劃探討；另整理有關試俾過程及未來操作之問題，當面作一討論澄清。期望經由充份了解本製程後，於未來進油試爐階段，除訓練試爐工程師及操作員外，並擔負起試爐進油生產計劃之執行與監督的工作。

貳、CBI Lummus 參訪討論記要

1. GTC BTX 芳香烴萃取製程試俾開爐計劃

GTC 由技術之總指揮 Cole Nelson 參與本次之 BTX 芳香烴萃取製程試俾開爐計劃及後續問題之討論。

開爐計劃於白土、化學添加劑裝填完成備用，及各公用系統完備後開始進行，共分四階段如下：

a. 水/溶劑循環

水由冷凝水槽開始補入製程水緩衝槽，再依序泵至萃取蒸餾塔回流槽及蒸汽產生器，回到製程水緩衝槽成一循環。

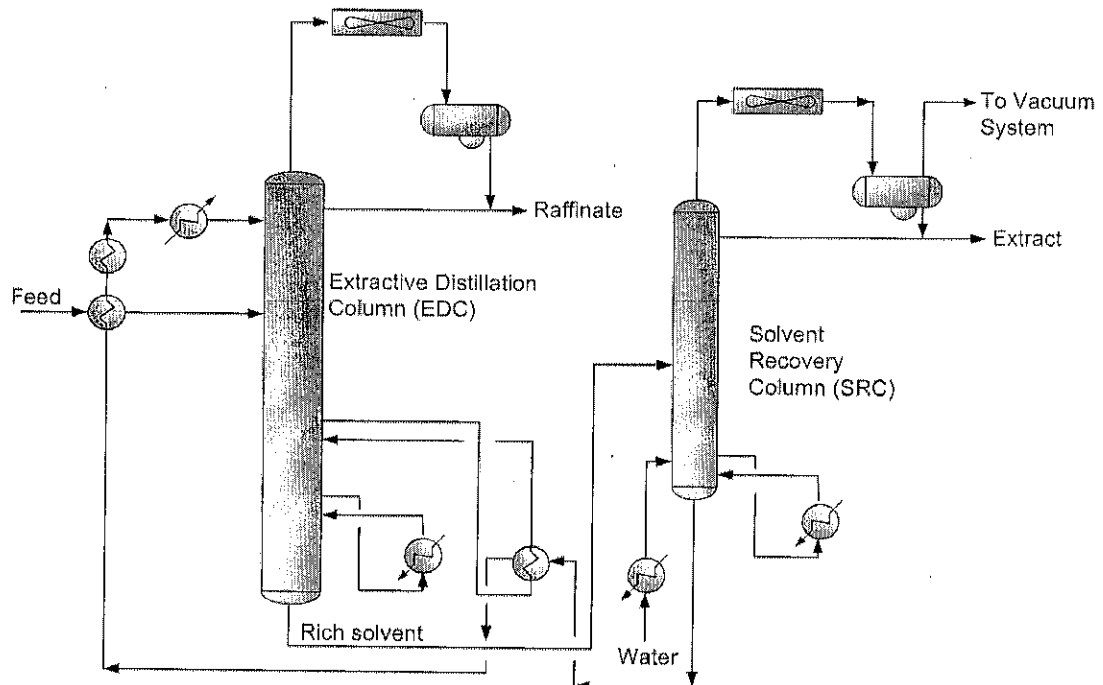
溶劑系統依序由溶劑槽先泵入萃取蒸餾塔，再泵至回收塔，後泵回萃取蒸餾塔成一循環。

啟用回收塔之抽真空系統，啟用萃取蒸餾塔及回收塔再沸器，使系統水可汽提至回收塔回流槽，完成溶劑及水之熱循環。

GTC 特別提醒，於系統進行溶劑循環前，先依溶劑路徑進行一次水循環，以先期發現洩漏及阻礙處，並清洗設備及管線。

b. 萃取蒸餾系統進油循環及產品合格送出

萃取蒸餾系統簡圖如下，進料初期之不合格產品循環回進料緩衝槽；系統調整使穩定，待產品分析合格後，即可將萃取油產品送往萃取油中間槽，萃餘油送儲運組儲槽，此時進料自動由區外儲槽補入，完成萃取蒸餾系統之開爐工作。



GTC 特別提醒，進料及貧溶劑的溫度控制很重要，此將使系統快速趨於穩定，加速使產品合格。

- c. 溶劑再生系統啟用
貧溶劑的再生流量由 FIC-70026 控制，設定在貧溶劑總循環量的 0.5-1.5%。
- d. 分餾系統進油循環及產品合格送出
萃取油由中間油槽經白土塔至苯塔再至甲苯塔，再回至中間槽成一冷循環；開啟蒸汽加熱，苯塔側取及甲苯塔頂部之不合格產品同樣循環回中間槽；整各塔槽之操作變數使穩定，待產品分析合格即可送出至成品槽，完成分餾系統之進油生產工作。

2. GTC BTX 芳香煙萃取製程問題探討

針對 GTC BTX 芳香煙萃取製程了解整理之問題及答覆如下列：

- a. We have found the solvent ratio used in BTX7 is higher than traditional L-L extraction system.
BTX7 : 4.08 ; L-L extraction on BTX3/4/6 in LYCPC : 2.1~3.1
Would you please explain the advantage or any negative effect for higher ratio?
較高的溶劑比，有助於提高芳香煙的回收率；缺點是能源耗用較大。
GTC 設計上會採較高的溶劑比，保持較大的彈性以適用於各種進料狀況及未來之去瓶頸增產用途。實際進油操作時，將依進料品質、產品純度及芳香煙回收率來調整使最適化。
- b. In CPC existing BTX3/4/6 the solvent flow rate must be adjusted by feed rate. Should No.7 BTX unit's solvent flow rate be kept at constant or change with feed rate as CPC existing unit?
第七芳香煙工場之溶劑流量，與進料仍維持一定比率，即一般之溶劑比。但當進料小於 50% 時，為萃取蒸餾系統有足夠之液體流量，將維持較大之溶劑比。
- c. Regarding LIC-70014 override cascade FIC-70005 control logic, if disconnect the cascade loop, the solvent flow rate will be fixed at 408 m³/hr (solvent ratio) as BEP design?
Please confirm the above flow rate can or can't be change with feed rate.
貧溶劑流量 FIC-70005 正常自動控制；但當回收塔 V-7002 的塔底液位 LIC-70014，超出正常操作範圍時，將由其液位直接接管調整貧溶劑流量，使液位回歸正常；於液位回歸正常後，此閥之控制將轉移回貧溶劑流量控制 FIC-70005，而其設定值將回復為原始之溶劑比，而非設計之貧溶劑流量 408m³/h。
- d. For BTX unit major EDC and SRC, what are their constrains when operated at turn down ratio?
If trun down ratio lower than 70% , What we need to do?
Above case is existing when NC4 naphtha cracker shutdown.
七芳工場之萃取蒸餾系統，萃取蒸餾塔(EDC)及溶劑回收塔(SRC)，設計之最低進油操作量為設計之 50%；再低即需開啟部份循環操作或停止進料之全循環操作。
當降低進料量時，相關之溶劑流量及蒸汽加熱耗熱量等，亦需依一定比率調整。
- e. SRC air cooler TIC-E7009 control logic is not clear. Please clarify.

溶劑回收塔頂部空氣冷凝器之溫度控制，採單點直接控制所有之變頻風扇，不必為求取平均分佈而作各風扇之單獨調整控制。

- f. When is the suitable date for GTC's specialist to execute the plant inspection of No.7 BTX unit? (No.7 BTX unit mechanical completion date 2012.08.10)

七芳工場機械完工時間已確定，GTC 技師至現場檢查時間，以機械完工前一個月為佳；並提早兩週前通知，以人員及工作之安排。

- g. No.7 BTX unit's tower internals (especially structure packing on V-7002) vendor are designated by BEP.

How to verify each tower performance and make sure they can comply with the original design value?

各塔槽之性能評估一般不單獨評估。若為採購案之性能驗收問題，可涵蓋於整體工場之性能評估是否滿足來評斷。

- h. Please explain why the BTX7 have higher MP steam consumption than CPC existing sulfolane unit BTX4?

BTX7 MP steam : 0.83 MT/KL (Design)

BTX4 MP steam : 0.78 ~ 0.82 MT/KL 90% capacity : 630~660 Kkcal/KL

七芳設計之中壓蒸汽單位進料耗用量較高，此應與溶劑比較高有關；實際操作時，會再依狀況調整使最適化，節約能源。

- i. How much reformat may we feed into the extractive distillation system, if EDC operated at lower feed rate(<70%)?

Any operation variables adjustment are required if EDC operated at lower feed rate(<70%).

依所提供之大林廠煤組工場所產之煤組油品質為參考，摻煉 30%不成問題，摻煉量需依實際摻煉比例調整相關控制參數，如溶劑比及迴流比等。

七芳工場之萃取蒸餾系統設計，可適用於不同之芳香煙進料。主要參考仍以進料品質而決定，如重質之非芳香煙 C_9^+ ，因無法萃取乾淨而會累積於萃取油或貧溶劑中，可能使產品不合格；另需細部分析是否有其他特定物質，如煤組油因製程設計會含有微量氮，容易造成溶劑之酸化及裂化，除降低溶劑品質外，尚增加廢溶劑之產生量。

3. BASF NMP 丁二烯萃取製程試俾開爐計劃

Lummus 由 Harry R. Asplund, Robert J. Brummer, Thomas Dwyer, Maria M. Rodrigo 參與本次之 BD 丁二烯萃取製程試俾開爐計劃及後續問題之討論。丁二烯進油開爐程序條列如下：

- a. 萃取蒸餾系統酸洗/鈍化

- 全廠酸洗除鐵銹。

鐵銹是丁二烯聚合反應的起始劑，並會增加抑制劑的使用量；因此進油生產前，工場內主要的鐵銹必須先以機械的方法去除，然後再以化學藥劑（檸檬酸）做底的清洗。

- 萃取蒸餾系統（五大系統）鈍化。

1, 3-丁二烯萃取工場目前的操作問題是膠狀（橡膠）和/或爆米花型態（popcorn）之聚合物的形成。為了避免或減少這些問題，工場於設備開放檢修後，於封回啟用前，必須進行鈍化的步驟。使用 NaNO_2 作為還原劑，以消除在滯留區的氧氣；並於碳鋼設備管線上，生成氧化鐵鈍化層。

b. 萃取蒸餾系統

丁二烯工場萃取蒸餾開爐步驟類似芳香煙工場之開爐，條列如下：

- 萃取蒸餾系統溶劑冷循環。
- 炔類洗滌塔補水循環，調整使溶劑/水比例為 8.3%。
- 加入 NaOH(aq)調整溶劑/水之酸鹼度，使 pH > 10，水解溶劑以去除殘餘的 butyrolactone。
- 萃取蒸餾系統溶劑/水熱循環。
- 丁二烯循環氣體壓縮機 C-5231 啟用。
- 開始粗丁二烯進料循環，不合格產品回流至 D-5001；其中 V-5232 四碳炔產品，為防止積局部累積造成危害，於丙烯冷凍系統啟用前，逕排 Flare 不循環。Lummus 特別提醒，對脫氣塔側取點的溫度監控的重要，因此處代表炔類取出是否足，是否會污染丁二烯產品。
- 線上分析儀器啟用測試。Lummus 特別提醒，線上分析儀器對丁二烯工場的重要性，尤其是開爐初期，對製程的調整是一非常有效且立即的參考指標。
- D-5124 粗丁二烯產品合格送產品分餾。
- 廢水汽提系統啟用。

c. 產品分餾系統

- D-5124 粗丁二烯產品合格，開始丙炔塔進料。
- D-5121 萃餘油產品送出。
- V-5341 進料，再沸器啟用，全迴流循環操作；不冷凝之丙炔，以流量控制送 Flare。
- 線上分析儀器啟用。
- V-5345 進料，再沸器啟用，迴流 80 M³/h；不合格丁二烯產品循環回進料蒸發罐。此時萃餘油產品視情形同時循環回 D-5110。
- 丁二烯沖洗管線啟用 (PSV: 0.5 M³/h, 冷卻器: 5.5 M³/h)，減少丁二烯的聚合發生。同時聚合抑制劑 TBC 開始泵入。
- V-5345 底部油料經 D-5561 再泵回 D-5110。
- 待丁二烯產品合格送成品槽；相關萃餘油/LPG 產品改出。

d. 溶劑再生

- 啟用溶劑再生之抽真空系統啟用 (0.01 kg/cm²g)。
- 4 選 1 溫度安全儀控納入操作連鎖控制，以確保溶劑再生之操作安全。
- NMP 溶劑再生操作量約為貧溶劑總循環量的 0.2%。

4. BASF NMP 丁二烯萃取製程問題探討

- a. Based on Lummus experience, Will it be necessary to inject anti-foaming agent to main washer V-5121 continuously?
Please confirm.

依 Lummus 之經驗，抗泡劑的添加是有其必要性。此為避免因不可預期的進料品質變化，造成主洗滌塔起泡無法萃取分離的狀況發生，進而短暫停爐循環。此抗泡劑並不影響溶劑的性能，因其將於溶劑再生操作時，隨廢溶劑一併被排出。

- b. PID-52005B notes 15/BEP 12.B.4

The control logic for recycle gas compressor inlet pressure is not clear.

What are the PIC-52015 and PIC-52016 functions? (two single loop or split control?)

丁二烯循環氣體壓縮機 C-5231 的進口壓力控制 PIC-52015 與 PIC-52016，為兩單獨之控制閥，一大一小，正常操作時應由小閥 PIC-52016 來控制，以避免壓縮機進口壓力調整變化太大，相對影響循環丁二烯氣體至精餾塔之流量不穩定。由於 C-5231 的設計，全載操作時即有約 10~15% 的迴流量；但當粗丁二烯進料量調節降低時，丁二烯循環氣體壓縮機 C-5231 的迴流量將因丁二烯減少而跟隨增加，此時將超出小閥 PIC-52016 的控制範圍，而需由大閥 PIC-52015 來控制，伴隨著系統不穩定。因此操作上可將大閥 PIC-52015 之設定微降低並減緩其變化速率，或隨粗丁二烯之進料量減少而採手動控制之方式，使 C-5231 的進口壓力控制由 PIC-52016 來控制。

- c. PID-52005G C4 acetylenes to LPG storage
This stream sent to LPG storage which contains 11.8 mole% 1,3-BD will contaminate LPG pool,(LPG pool spec<0.5 mole%).

Can we route this stream to No.6 Naphtha Cracker as one of recycle feedstock?

四碳炔類送至 LPG 儲槽，有丁二烯含量偏高出 LPG 管制規範之虞慮，若有足量其他 LPG 的來源稀釋，則可避免此問題，否則需尋求其他處理方式來解決。為確保 LPG 產品合格，四碳炔類送至六輕裂解爐重煉，不失為一處理方式；或可研究其他之解決方案。

- d. PID-52005G
C4 acetylene condenser, E-5238 couldn't put on-line before propylene compressor started.

For long term operation consideration, any substitutive cooling medium system can Lummus suggest?

四碳炔類冷凝器使用丙烯冷媒當冷劑，此必需為六輕之丙烯冷凍壓縮機啟用才可供應。當六輕丙烯冷媒無法供應期間，排放至燃燒塔是有其必要性；若提供低溫之冰水系統或其他冷媒來替代使用，雖可解決排放的損失，但需考慮冷媒相互污染的問題或丙烯冷媒帶水結冰的問題。

- e. FT-LT-E-076 Pickling of the Plant by Citric Acid (EPC company Fu-Tai's mail)
Can Lummus define clearly the pickling area during BD unit pre-commissioning?
Do we need to do the same thing to sub systems' drums and piping, which will be recycled to feed system during startup or intermittent operation line?

丁二烯製程的酸洗目的去除丁二烯聚合的催化劑-鐵鏽。因此酸洗的範圍應涵蓋所有與製程丁二烯接觸之管線，最好連同進出料之輸儲管線，使丁二烯聚合的機率降至最低。

- f. For BD unit major packing towers, what are their constrains when operated at turn down ratio?

If trun down ratio lower than 70%, What we need to do? (SOM 6.1 & 6.2)

五丁工場之萃取蒸餾系統多採用填充塔盤設計，設計之最低進油操作量為設計之 50%。

當降低進料量時，相關之溶劑流量及蒸汽加熱耗熱量等，亦需依一定比率調整。

- g. FT-LT-E-079 PSV Case Confirmation (EPC company Fu-Tai's mail)
From CPC existing naphtha cracker No.4 & No.5 experiences, the Rectifier (First Extraction Distillation Column) bottom reboiler process side PSV inlet piping may cause accumulation of popcorn if inlet piping has a horizontal run. Finally, bursting of this portion piping happens.

For safety reason, we have installed the rupture discs in the upstream of PSV-51120A/B/C (Rectifier bottom reboiler process side PSV) inlet piping. Also we have modified PSV-52127A/B and PSV-52134A/B inlet piping to alleviate horizontal run to match the requirement of minimizing the piping dead zone. Please re-confirm.

由於中油操作中之丁二烯工場有發生丁二烯聚合物 popcorn 於精餾塔底部再沸器的安全閥進口管線上累積的情形發生，因此處為丁二烯氣體聚集滯留的區域，並進而造成管線破裂丁二烯氣體洩漏的事故。

因此中油決定於本製程相同功能之設備安全閥 PSV-51120A/B/C 加裝破裂板，而其他有疑慮之設備安全閥 PSV-52127A/B、PSV-52134A/B 修改其進口管線使最短且無水平管，以減少因滯留而使丁二烯聚合物 popcorn 產生之可能機率。

Lummus 同意中油之作法。對於精餾塔底部再沸器的安全閥進口管線之丁二烯聚合物 popcorn 生成之問題，Lummus 於設計上已採取了有效之預防措施，加裝破裂板則多了一道保護。

h. Design note 16.9.

Since butadiene can polymerize particularly when it remains stagnant, all piping should be design to minimize dead legs. In particular, piping in >95wt% butadiene service should not have dead legs.

Should we apply this philosophy to all PSV inlet piping even butadiene content less than 95wt%?

Lummus 設計上僅針對丁二烯含量超過 95%之管線；低於此標準，目前尚未列入標準。

i. When is the suitable date for Lummus's specialist to execute the plant inspection of No.5 BD unit? (No.5 BD unit mechanical completion date 2012.08.10)

五丁工場機械完工時間已確定，Lummus 技師至現場檢查時間，以機械完工前一個月為佳；並提早兩週前通知，以人員及工作之安排。

j. No.5 BD unit's packing tower internals vendor are designated by BEP.

How to verify each tower performance and make sure they can comply with the original design value?

各塔槽之性能評估一般不單獨評估。若為採購案之性能驗收問題，可涵蓋於整體工場之性能評估是否滿足來評斷。

k. In the future, CPC would like to inject DEHA chemical to the points as follows. Please confirm this chemical is compatible with NMP.

DEHA : diethylhydroxide

Injection point : raffinate reflux, afterwasher/propyne column/butadiene column overhead

Lummus 確認有其他商業化之丁二烯聚合抑制劑可使用，且相容於 NMP 溶劑，DEHA 亦是其中之一種。

本製程有連續操作 8 年不停爐的商業運轉實績，因此 BASF 並未評估其他添加劑的使用，無相關之經驗可分享。

參、心得與建議

1. 第七芳香煙工場之萃取蒸餾設計，適用於較廣的進料範圍；於四輕停爐進料不足或增產需求時，可摻配大林廠煤組油，增加產銷調度的彈性。
2. 五丁之 BASF NMP 製程，為中油第一次採用，相關操作控制雖類似於舊有之丁二烯工場，但仍有一些不同處，需於進油操作生產時，再逐步來修正調整工作之步驟及方法。
3. 提出的問題，Lummus 及 GTC 均逐一說明及充份討論，即使有部份需時間再經程式模擬才可確認，也都迅速地再經由電子郵件回覆，澄清了許多 PID/PFD/SOM Review 所產生之疑慮，獲益良多。
4. 目前於三/四輕 BD 工場已增加使用抗聚合抑制劑 DEHA，能有效地抑制 popcorn 的產生，Lummus 確認可相容於 NMP 溶劑；未來可再與煉研所合作，評估是否添加使用。