

出國報告(出國類別:實習)

**L u m m u s   C B & I**  
**乙 烯 裂 解 爐 課 程**

服務機關:台灣中油公司石化事業部  
姓名職稱:謝星祿(石化事業部新三輕組 工程師)  
派赴國家:美國  
出國期間:104.10.05~104.10.11  
報告日期:104.11.11

(摘要：篇幅限於1頁以內)

Lummus 所舉辦裂解爐設計與操作的相關課程，課程內容包含裂解爐基本相關的動力學及設計理念、除焦及焦炭抑制、燃燒器、緊急事故處理等。這些裂解爐的知識，可幫助我們更了解裂解爐的設計原理及操作需注意之細節，吸收新的、正確的設計與操作原理，建立正確之裂解爐維修與操作方法，更進一步帶動操作技術的提昇。

(目錄)

一、	出國目的 .....	4
二、	任務過程 .....	4
(一)、	行程概況 .....	4
(二)、	公司簡介 .....	4
1.	公司沿革 .....	4
2.	公司業務 .....	5
(三)、	課程表 .....	6
(四)、	課程內容概述 .....	7
1.	裂解爐各部份簡介示意圖 .....	7
2.	裂解技術原理概述 .....	8
3.	製程變數 .....	9
4.	爐管 .....	11
5.	結焦因素與進料成分 .....	13
6.	抑制結焦 .....	15
7.	連鎖系統 .....	17
8.	氮氧化物排放與減量 .....	19
三、	心得建議	21

(本文：應包含「目的」、「過程」、「心得」、「建議」及其他相關事項)

## 一、 出國目的

Lummus 是新三輕的基本製程設計廠商，此行是參加 Lummus 所舉辦裂解爐設計與操作的相關課程，課程內容包含裂解爐基本相關的動力學及設計理念、除焦及焦炭抑制、燃燒器、緊急事故處理等。這些裂解爐的知識，幫助我們更了解裂解爐的設計原理及操作需注意之細節，吸收新的、正確的設計與操作原理，建立正確之裂解爐維修與操作方法，更進一步帶動操作技術的提昇，這些資訊對於目前新三輕操作時，會有很大的助益，可將這些所得的資訊，作為當前操作之參考。

## 二、 任務過程

### (一)、 行程概況：

日期	工作概況
104.10.05	啟程
104.10.06	參加 Lummus 培訓課程
104.10.07	參加 Lummus 培訓課程
104.10.08	參加 Lummus 培訓課程
104.10.09	參加 Lummus 培訓課程，返程
104.10.11	返抵高雄

### (二)、 公司簡介

#### 1. 公司沿革

- (1). Lummus 公司為 Walter E. Lummus 先生於 1907 年創立於美國波士頓。
- (2). 1966 年 Lummus 被 Combustion Engineering 公司 (C-E) 收購，因而改名為 C-E Lummus。

- (3). 1967 年總部遷移到 Bloomfield, New Jersey 現址迄今。
- (4). 1984 年 C-E 收購 Crest Engineering，公司名稱改為 C-E Lummus Crest。
- (5). 1990 年 ABB 收購 C-E 及其子公司，公司改名為 ABB Lummus Crest。
- (6). 1995 年 ABB 將旗下的 Global Engineering 與 Lummus 合併，公司改名為 ABB Lummus Global INC. (LGI)。
- (7). 2007 年 ABB 將 LGI 整個賣給 CB&I 公司 (Chicago Bridge & Iron Company)，公司又改名為 CB&I Lummus Global INC.。

## 2. 公司業務

Lummus 是一家國際性公司，業務焦點在油氣、煉油以及石化等產業，總部設於美國紐澤西州之 Bloomfield，服務項目包括：

規劃及可行性研究

技術授權

製程設計

工程設計

加熱爐換熱器設計製造

專案管理

估價及施工排程

財務規劃

採購及工程建造

開爐準備及試車

教育訓練及技術服務

在石化產業方面，Lummus 公司擁有烯烴類、苯乙烯、聚烯、酚類、輕質烴以及特殊化學品等 50 項以上之專利製程技術，其中乙烯生產技術之計劃個案已超過 175 件，約佔全球乙烯產能之 40~45%。

(三)、課程表

Oct. 06. 2015 09:00~16:00

1. Introduction
2. Terminology
3. Kinetics/Process Variables
4. Radiant Coil System
5. Coil Coking/Feed Contaminants

Oct. 06. 2015 09:00~16:00

6. TLE Design and Fouling
7. Coke Inhibition
8. Decoking
9. Burners

Oct. 08. 2015 09:00~16:00

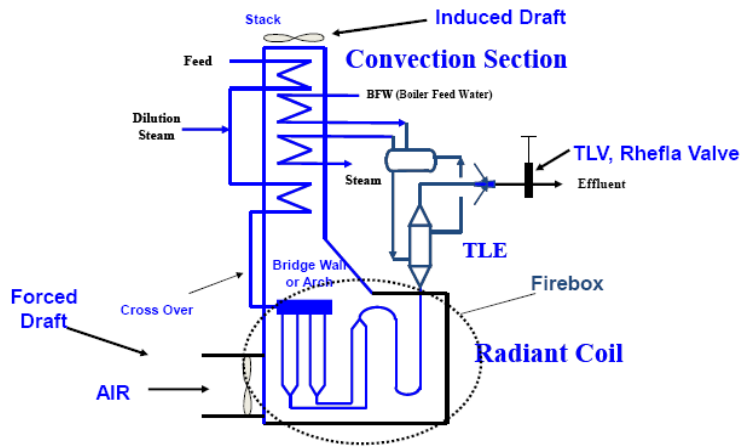
10. Convection Section
11. Start up and Shutdown
12. Control and Instrumentation
13. Trips, Interlocks & Emergency Operations

Oct. 09. 2015 09:00~1600

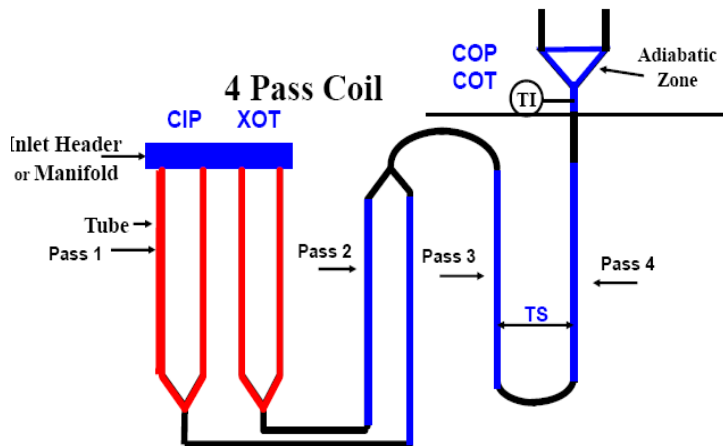
14. Furnance Modeling
15. Revamps
16. NOX Emissions
17. Troubleshooting

(四)、 課程內容概述

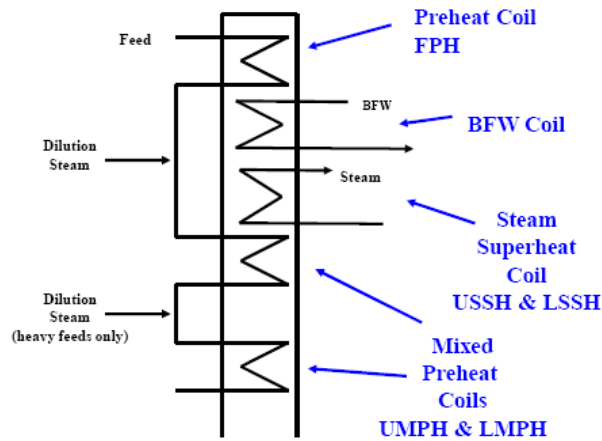
1. 裂解爐簡介示意圖



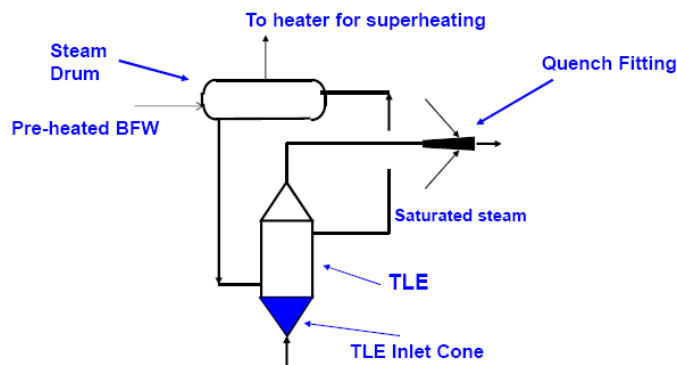
輻射區



對流區



## TLE



2. 裂解技術原理概述 烴類和蒸汽混合物在裂解爐中進行熱裂解，形成富含乙烯和其它烯烴的複雜混合物，也生產出粗裂解汽油和燃料油。其它副產品包括丙烯和混合四碳烴等。乙烯、丙烯和丁烯含一個或一個以上的雙鍵，在化學上分類為烯烴。其它產品包括氫氣和甲烷。裝置內的加氫反應器中要消耗氫氣，甲烷作為燃料氣。裂解餾出物也包含少量的乙炔（三鍵烴），為了使乙烯和丙烯的最終產品合乎規格，要在下游去除乙炔。裝置內生產的乙烷循環返回裂解爐，在單獨的循環乙烷裂解爐中裂解，去除乙烷以增加乙烯產率。

裂解反應可劃分為兩大類：一次反應和二次反應。一次反應包括大分子分解成自由基（不穩定基團），自由基然後重新化合形成新的分子，包括烯烴（乙烯、丙烯和丁二烯）。二次反應接著一次反應發生，在二次反應中烯烴化合成大分子和氫氣。因此將裂解餾出物迅速冷卻，避免不希望的二次反應發生是很重要的。迅速將裂解氣冷卻到反應速率很低的溫度能使乙烯產率達到最大。典型的裂解爐餾出物在爐管內的反應時間是 0.15 到 0.20 秒。裂解餾出物迅速冷卻是從離開反應區 0.01 秒內開始。

高溫和低HC分壓有利於一次反應。低HC分壓尤其利於獲得高乙烯產率，這是在裂解過程中使用稀釋蒸汽的一個原因。儘管通入稀釋蒸汽能將結焦反應降到最低，裂解過程仍然會結焦，裂解爐和換熱器必須定期離線除焦。這是利用通過蒸汽/空氣混合物來進行除焦程序。

在相同的裂解條件下，使用不同的進料可得到不同的乙烯產率。一



般情況下用較輕的（比重）和沸點較低的進料乙烯產率較高。

進料注入稀釋蒸汽以降低 HC 分壓，可將焦的沉積減到最少。HC 分壓越低，所希望的產品產率越高，裂解爐和下游輸送管線換熱器中結焦速度越緩慢。

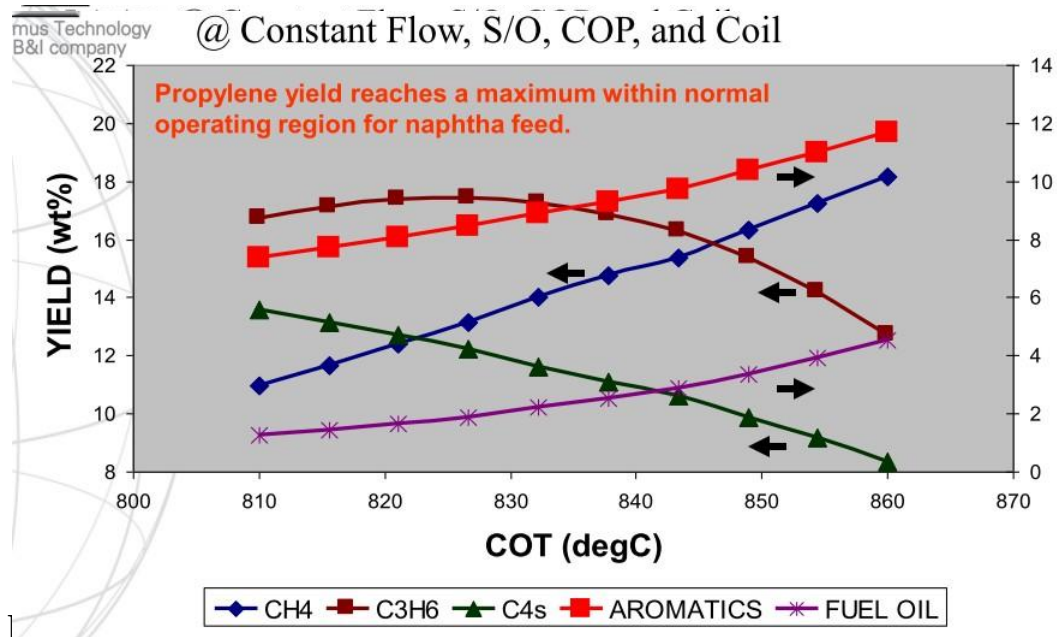
稀釋蒸汽的最適量取決於進料的類型和它的性能。一般來說，較輕的原料需要較少的稀釋蒸汽。不建議不加選擇地增加稀釋蒸汽流量，原因如下：

- 導致較高的爐管壓力，將部分抵消較高的 steam/oil ratio 所產生的低HC 分壓。
- 較高的流速將造成出口裂解爐管鑄造組跨接頭的沖蝕。
- 稀釋蒸汽增加到一定值後，增加稀釋蒸汽比，乙烯產率不會再提高。

### 3. 製程變數

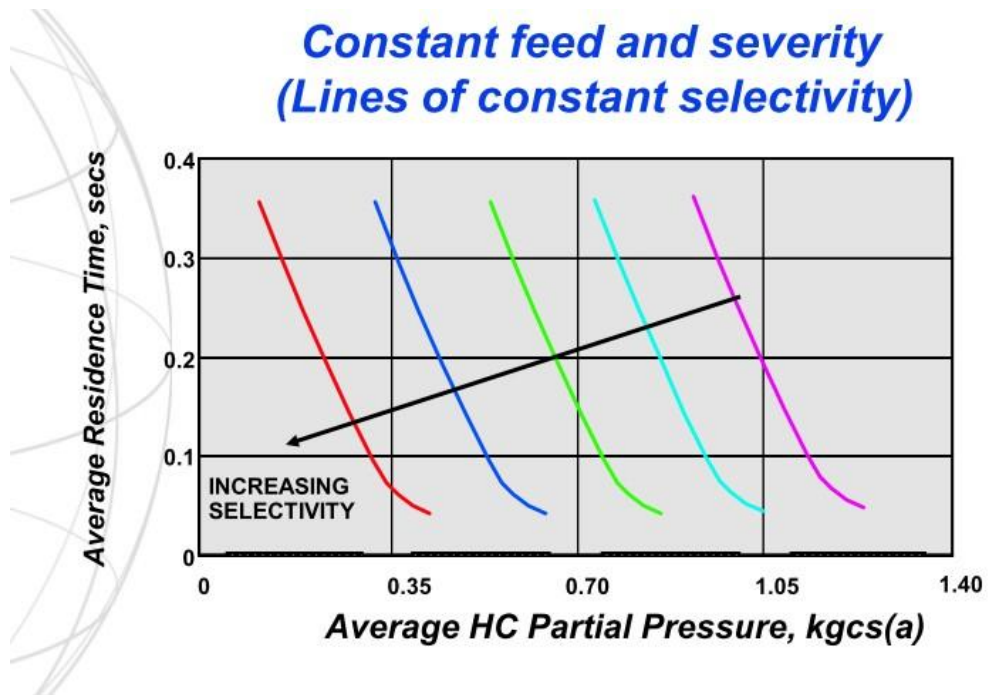
#### (1). COT 的影響：

當在固定的流量、Steam / oil Ratio、COP 和爐管下，當 COT 越高，乙烯、甲烷、芳香烴和燃料油產率越高，C4s 則是相對產率降低，丙烯產率則是隨 COT 增加高到一定程度後，反而下降。



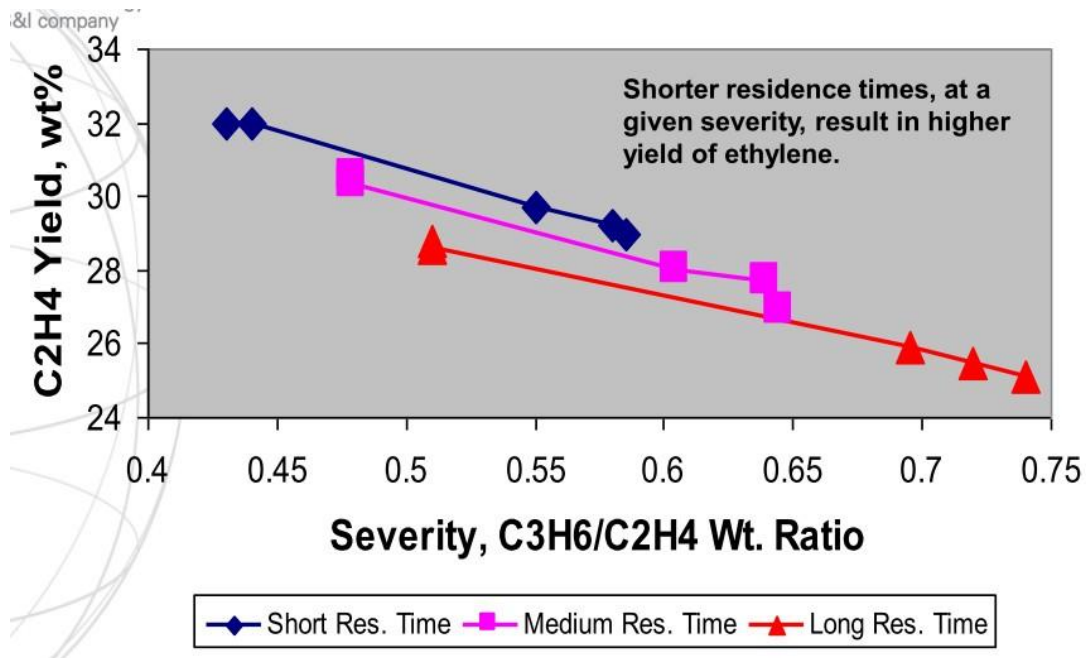
(2). HC 分壓的影響：

在相同的滯留時間下，HC 分壓越低裂解的選擇性越高



(3). 滯留時間的影響

在相同的 Severity 下，滯留時間越短，乙烯的產率越高



(4). Steam / Oil Ratio 的影響

固定Severity，相同乙烯產率下S/HC ratio 由0.5 增加到0.6 將可減少 1.1%進料

#### (5). COP 對的影響.

在固定Severity，相同乙烯產率下，COP 增加0.3kg/cm<sup>2</sup> 將增加 1.9%進料。

#### 4. 爐管

從裂解技術原理上，高溫、短停留時間和低分壓的條件有利於乙 烯、丙烯等產品的生成，要獲取這些條件關鍵是採用合適的爐管。裂解 反應是在高溫下進行的化學反應，為提高能量傳遞的效率，一般利用提 高管壁溫度或提高傳熱係數兩種途徑來解決。

針對這些問題，許多公司針對爐管的金屬材料、爐管形狀以及在爐管加入內件進行開發和研究。首先是提高爐管金屬材料的耐溫等級，進而可以提高爐管承受的最高溫度，但目前常用爐管的最高耐溫約為 1125 °C，進一步提高難度很大，因此絕大部分研究集中在爐管結構方面。

根據普蘭德邊界層理論，當流體沿固體壁面流動時，靠近壁面有一層極薄的流體，附著在爐管壁面且不滑脫，這樣在爐管壁面形成了一個流動邊界層，它雖然很薄，但其傳熱阻力很大，在管內中心區，熱量通過對流傳熱的方式傳到中心。因此，爐管傳熱的最大阻力在於爐管內壁的邊界層，如果能夠減小邊界層的傳熱阻力，將大大強化爐管的傳熱效率。LUMMUS、KELLOGG、EXXON 公司均利用改變爐管內流體的流動形態技術，強迫流體從原來的層流變為亂流，流體的切向流速大大增加，這將對管壁形成強烈的沖刷作用，破壞爐管換熱熱阻的最大區域

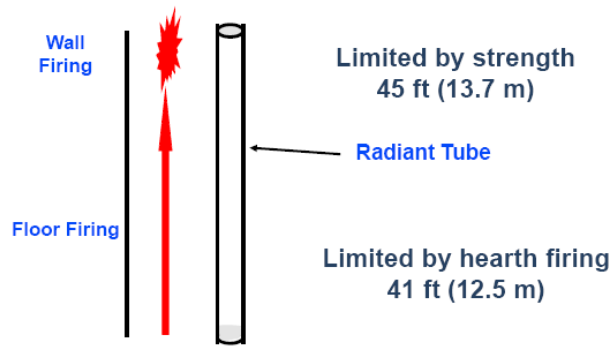
(靠近壁面流體速度近似為零的低速區)，使熱阻大的邊界層厚度大大減薄，增大爐管的總傳熱係數，從而降低爐管管壁的溫度，這樣爐管管壁上的結焦層厚度也隨著管壁溫度的下降而變薄，這也將進一步提高爐管的總傳熱係數，從而達到強化傳熱、延長裂解爐運轉週期的目的。其原理是能夠增加有效的傳熱面積，同時可以改善爐管的物料對流傳熱，缺點是管壁較厚，爐管造價提高，製造難度增加。

如何選擇適合的爐管可以從以下幾點來思考：

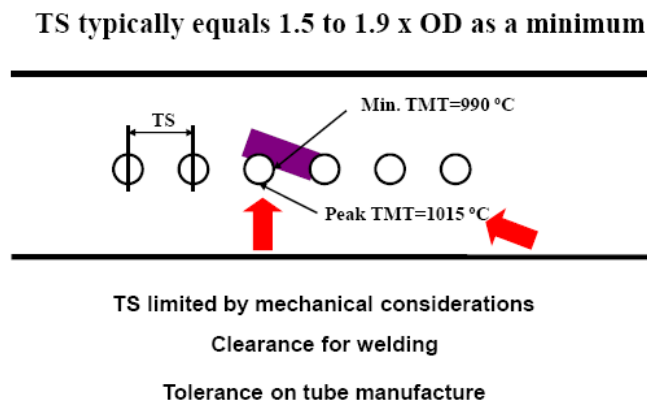
##### 4-1. 爐管的金屬特性：

爐管主要為鐵、鎳、碳、鉻、矽、鉬、鎢等金屬以不同比例所組成的合金，另外會添加少許的鈮、鈦、鋯、釩來調整或改善爐管的抗潛變強度、抗碳化能力、抗氧化能力，並增加延展性與可焊性

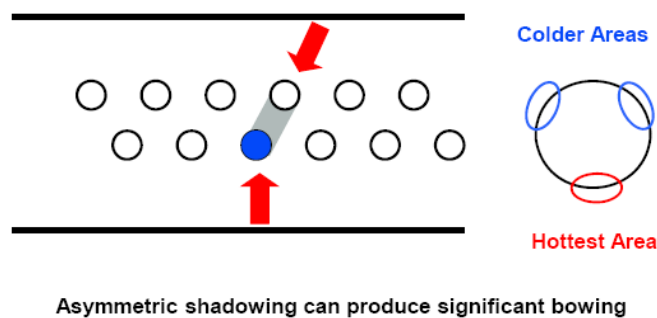
##### 4-2. 爐管長度：目前對流區的爐管受金屬強度限制為 45 呎(13.7 米)



4-3. 爐管與爐管間の間隙(TS):TS 的最小間距通常為爐管外徑的 1.5 至 1.9 倍，考量的因素為機械性質的顧慮、焊接的空間與爐管製造的能力。另外 TS 也會造成爐管整體受熱之不同，由下圖可發現同一根爐管會因為受熱面的不同造成 1015°C 與 990°C 的差異

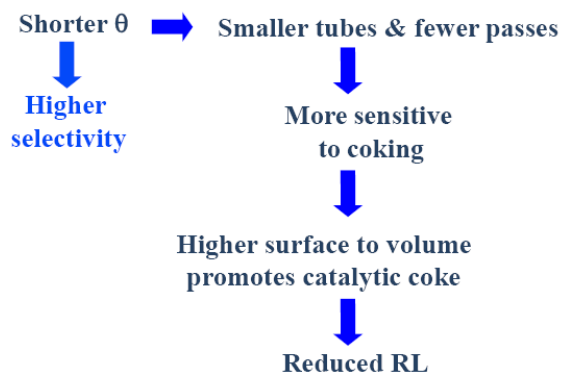


上述因受熱面所造成的非對稱性溫度差異將會使爐管產生明顯的彎曲

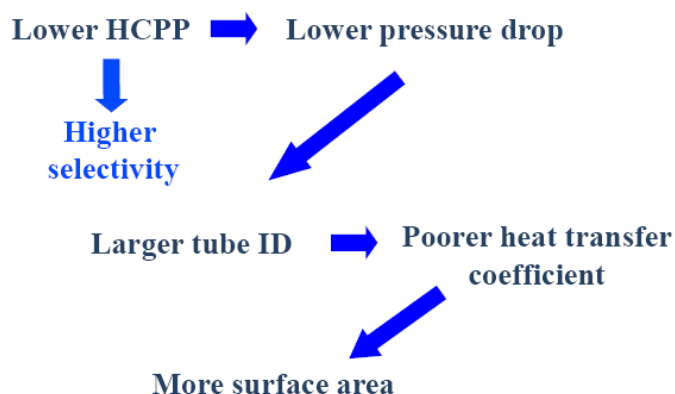


4-4. 爐管的大小與配置方式:爐管的大小與配置方式將會決定產率，換個方式來說就是會影響進料的滯留時間與 HC 分壓，進而影響產品選擇性，高產品選擇性代表必須要有低的滯留時間與低的 HC 分壓

#### 4-4.1 短滯留時間的影響



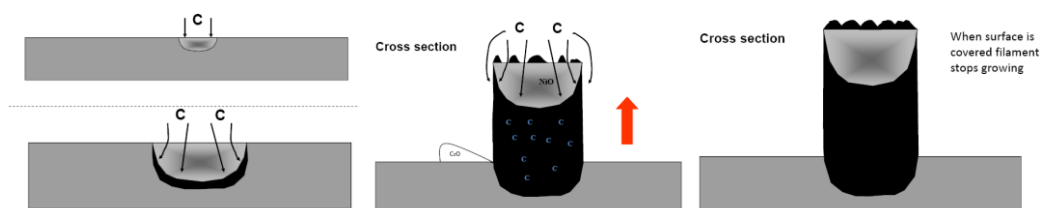
#### 4-4.2 低 HC 分壓的影響



#### 5. 結焦因素與進料成分

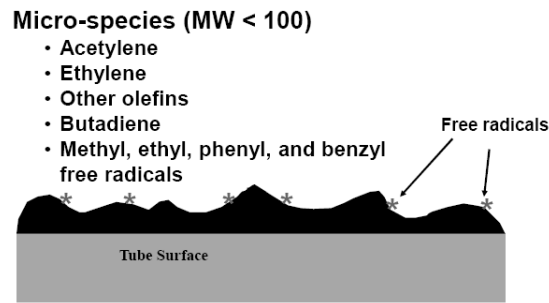
5-1 結焦機制：裂解爐運轉過程中結焦有三種機制：催化結焦、自由基引發結焦、沉積結焦。

5-1-1. 催化結焦往往發生在爐管運行初始階段，主要是輻射段爐管中的金屬如 Ni、Fe 的催化形成，結焦特性由管壁表面的纖維結構、絕熱特性以及活性中心的多寡決定。

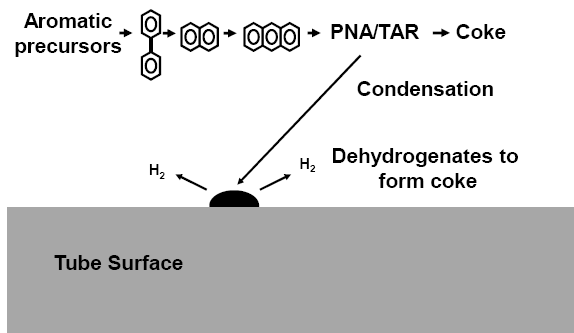


5-1-2. 分子量小於 100 的乙炔、乙烯、丁二烯、甲基、己基、酚基自由基易引發新的自由基，不飽和基團也易引發自由基結焦，使爐管表面

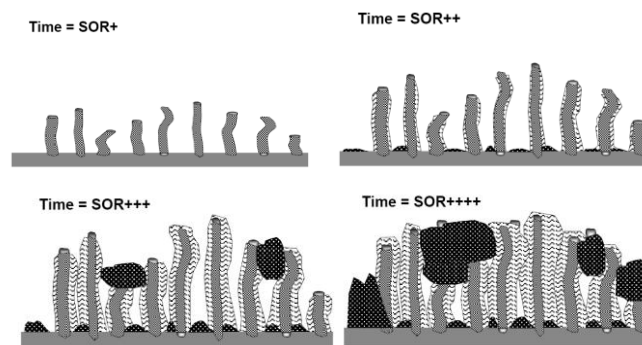
的結焦不斷增加。自由基的活性取決於氣體組成、溫度、壓力和流量。



5-1-3. 芳香烴在高溫下反應生成大分子的焦油，進一步沉積形成固體結焦，芳香烴縮聚結焦由原料中芳香烴含量影響。



分析結焦過程，初始結焦主要以催化結焦為主，結焦快速沉積下來，同時增加了自由基結焦的表面積，表面的凹凸不平增加了沉積結焦的機會和速率。當金屬微粒下面形成碳纖維後，金屬微粒隆起，使更多的碳沉積在上面，碳纖維繼續增長。自由基結焦包圍在碳纖維外表，凝聚結焦沉積在碳纖維之間，逐漸形成固定的焦碳，引起爐管表面的結焦。



催化結焦、自由基結焦與沉積結焦都扮演了很重要的角色，但催化結焦是最關鍵的一個步驟，在 NAPHTHA 中不同成分也會影響結焦的速率，芳香烴

最容易造成結焦，高的 EBP 更易產生沉積結焦，並造成爐管結焦與 TLE 結垢。

The relative rates of coking are:

Feeds	Relative Coking Rate
Paraffins	0.8
Naphthenes	1.2
Aromatics	1.15

Note – Xylene is considered to have a coking rate of 1.0

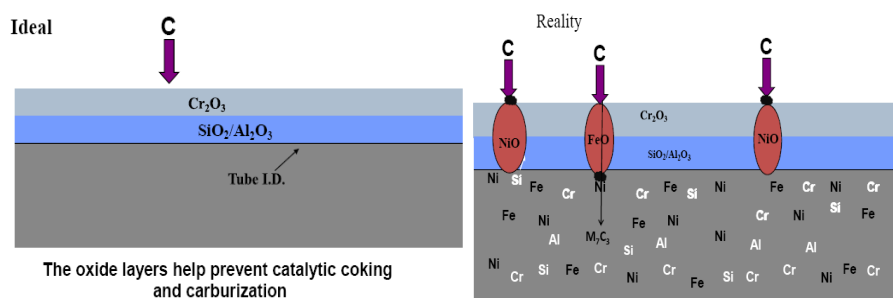
- High EBP will favor condensation coking
  - Added coil coking and TLE fouling

在氣體裂解的情況下(乙烷)，催化結焦會更為重要，高的氫氣含量將可以抑制自由基與沉積結焦，而在 TLE 不會發現太多的結垢，表示沉積結焦與前兩者相比並不是那麼的重要，裂解乙烷所產生的焦炭比裂解石油腦來的硬(需要花更多的時間在除焦程序上)。進料中的不純物也會加速焦炭的形成，如鐵/氧化鐵會存在於進料與爐管中，並扮演催化結焦的角色；或是釩會形成酸性物質而攻擊爐管的表面，造成更多的表面積來促進結焦。

## 6. 結焦抑制

在業界主要用來抑制結焦的方法有三種:惰性層(氧化層)、化學反應與機械設備。

6-1. 惰性氧化層:當爐管暴露在氧化環境如除焦過程或是 DRY-OUT 時的預先氧化過程中表面會產生一層穩定的氧化層來預防催化結焦與進一步的碳化，氧化矽、氧化鉻、氧化鋁及氧化錳等是常用的氧化層，藉由在製造爐管時摻在合金中，當然爐管中本身含有的鐵及鎳形成的氧化物則會促進形成結焦。

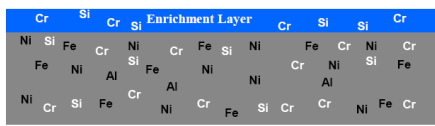




除了自然形成的金屬氧化層外，還可以利用塗佈方式來形成，可分為傳統塗佈及觸媒塗佈，前者是在爐管表面利用不同材料製造一層氧化層如氧化鋁、氧化矽來減少表面會形成催化結焦的活性面積，此塗層也必須具備機械強度與熱穩定性；後者為當塗佈後可以在當焦炭初產生時就將其氣化，並也可以減少可造成催化結焦的活性面積。

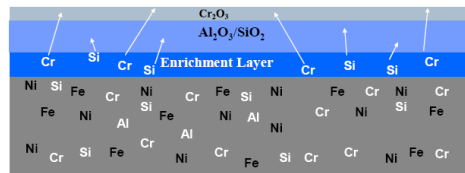
Oxide layer by coating

Coatings cover the coil with a layer rich in Cr, Si, and other beneficial compounds



Oxide layer by coating

The protective oxide layer is formed from material in the enrichment layer



6-2 化學反應:在進行裂解反應時有兩種化學反應可以利用來抑制結焦，1. 硫化反應，可減少焦炭形成；2. 氣化反應，利用前述的觸媒塗佈來使得已形成的焦炭氣化，但氣化過程中會產生許多的CO及CO2，這點需多加注意。

6-3 機械構造:藉由在爐管內部的表面放置如鰭片或其他可增加亂流的構造，利用亂流來減少管中的停滯層，並使得溫度分佈得以均衡。

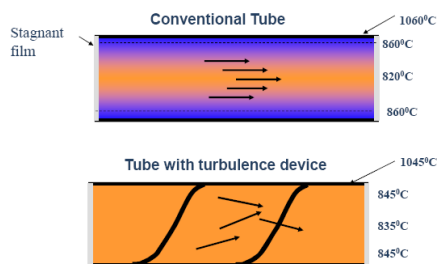
Spiral Bead Element



Conventional Mixing element



New slit mixing element to reduce pressure drop



Fins

Fins inside the coil increase the surface area and therefore improve the heat transfer.

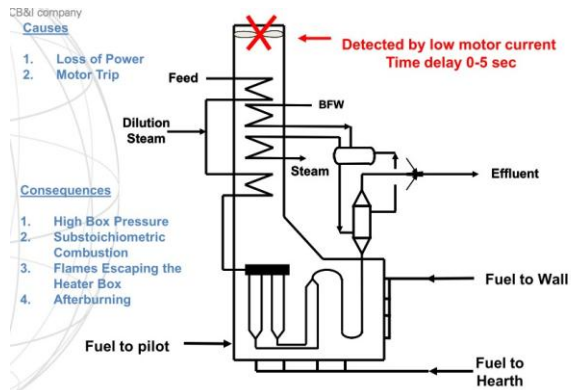
Improved heat transfer results in lower metal temperatures which favors less coking. It also reduces start of run tube metal temperatures resulting in longer run lengths.



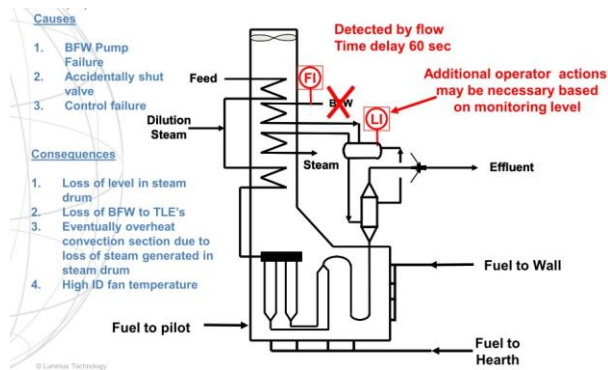


## 7. 連鎖系統

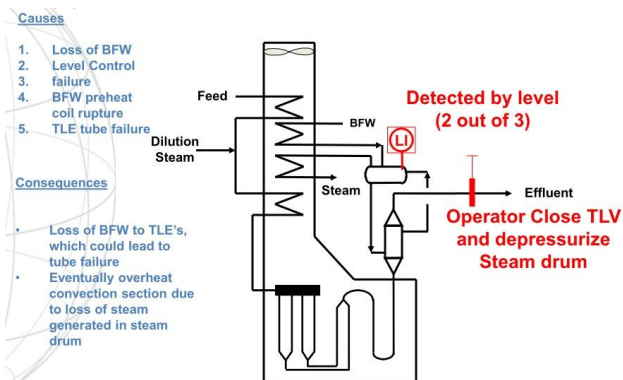
ID Fan 停止運轉：



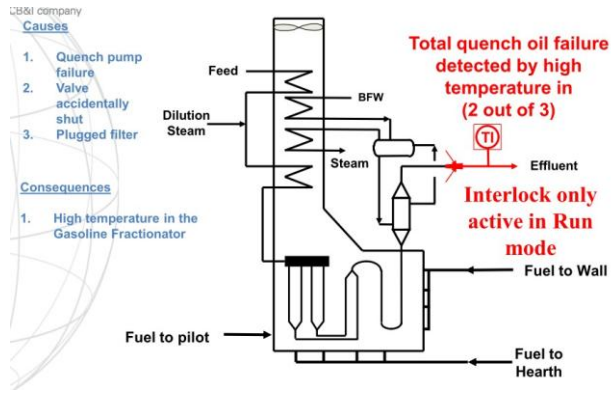
BFW 中斷：



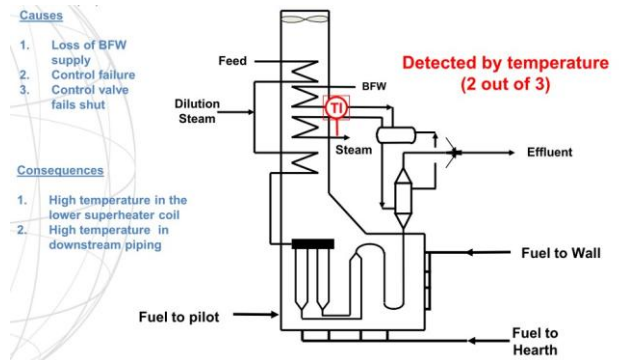
蒸汽鼓低液位：



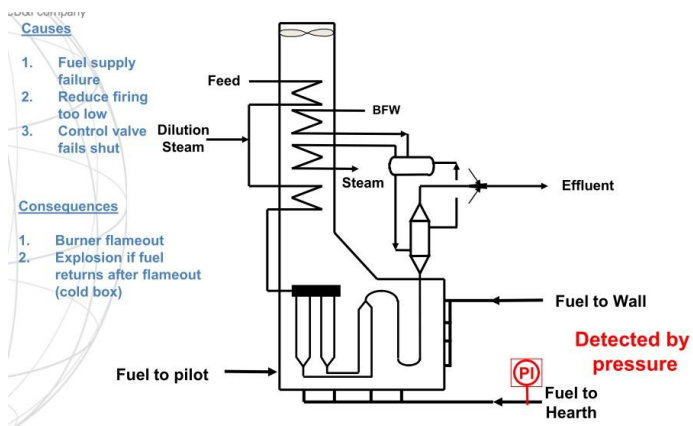
## Quench Fitting 溫度高：



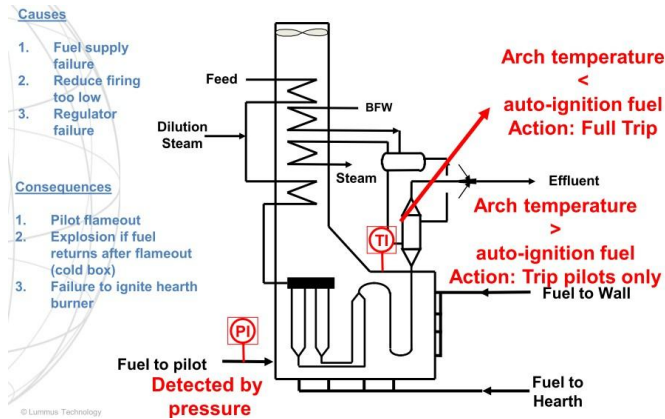
## 過熱蒸汽溫度高：



## Hearth Burner 燃料中斷：

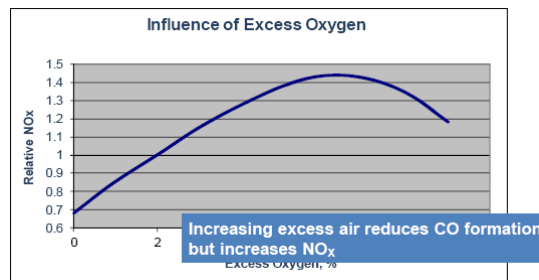


## Pilot 燃料中斷：



8. 氮氧化物排放與減量:目前法規對溫室氣體排放都有很嚴格的規定，特別是 NOX，幾個特別會影響 NOX 形成的變數分別為:過剩空氣、燃料組成、爐內溫度、空氣預熱溫度，燃燒混合及濕度

8.1 過剩空氣:過剩空氣越多，可以減少 CO 產生，但會增加 NOX



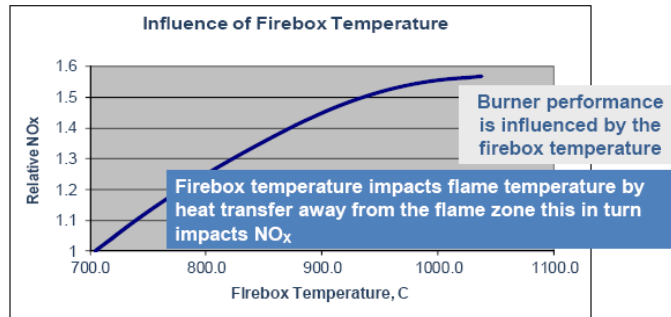
8.2 燃料組成:燃料的組成會直接影響火焰的溫度，火焰溫度越高越易使 NOX 產生

- Fuel composition directly impacts flame temperature
- Higher flame temperatures favor NO<sub>x</sub> formation

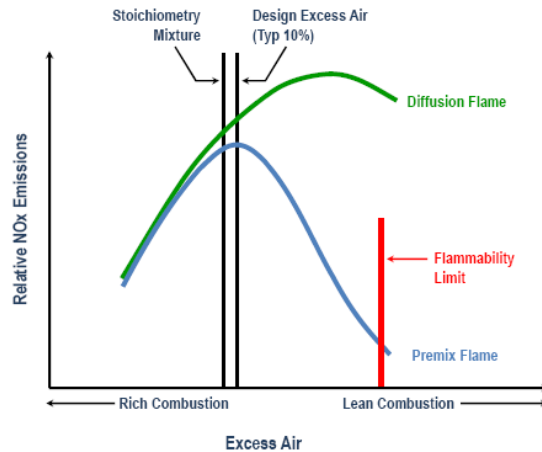
Component	Adiabatic Flame Temperature (Ambient Air)	
	°C	°F
H <sub>2</sub>	2011	3652
CH <sub>4</sub>	1834	3334
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1952	3546
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1855	3371
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	1916	3481
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1858	3377

Actual firebox temperatures are lower because heat is transferred away from the flame zone, as the fuel combusts.

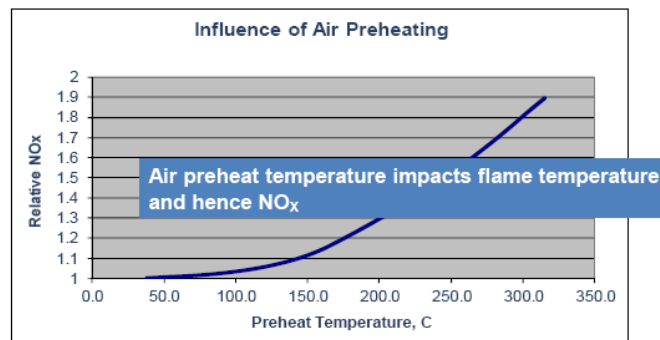
8.3 爐內溫度



## 8.4 燃燒混合



## 8.5 空氣預熱



在瞭解影響 NOx 生成因素後，目前降低 NOx 排放量的方式主要分為兩種

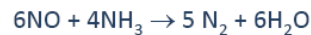
### 1. 調整燃燒模式

- 1.1 更新製程:提升熱效率
- 1.2 降低過剩空氣
- 1.3 將煙道氣強制循環
- 1.4 注入蒸氣
- 1.5 更換低 NOx BURNER

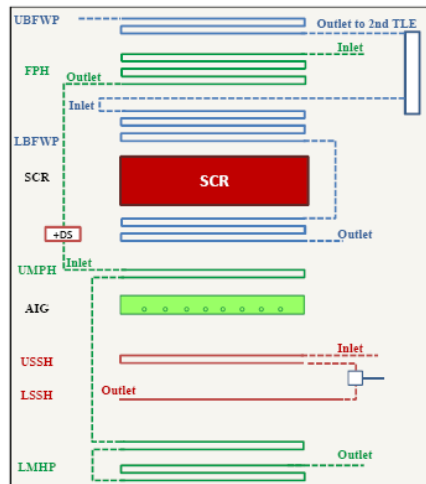
### 2. 燃燒後處理模式

## 2.1 非觸媒式減量:於對流區注入氨來與 NOX 進行反應，降低 NOX 排放料

### Chemistry



## 2.2 觸媒式減量:除了注入氨外，更在對流區安裝觸媒層，促進反應性



- New convection designed with SCR catalyst bed located at optimal temperature window
- Ammonia injection grid (AIG) designed for uniform  $\text{NH}_3$  mixing
- Firebox decoking considered
- Chrome poisoning considered
- Ammonia flow control unit (AFCU)
- Over 90% NOx removal

### 三、心得建議

非常高興這次能奉派到 LUMMUS CB&I 參與裂解爐課程，內容包含裂解爐基本相關的動力學及設計理念、除焦及焦炭抑制、燃燒器、緊急事故處理等。感受到外國人上課時那種既隨性又認真的態度，有問題立即提出，不同的思維邏輯，不同的切入點，有時常讓講師也無法回答，但他們也會提出自己實際操作時的情形來與大家分享，真的是獲益良多。

由於能源之短缺、價昂，新近工場較諸老舊工場，特別著重於能源節約之設計：如對流區熱回收設計改善，空氣預熱器之設置，裂解爐管進口溫度之提高(COT)，輻射區熱效率之最適化，及絕緣材料之改善等，使得裂解爐熱效率大幅提高，相對的單位乙烯之能源耗用顯著減少。石化事業部應積極推動將高溫耐火陶瓷塗料應用於裂解爐、加熱爐等，除可有效降低能耗外，亦可解決高溫與腐蝕問題所引起的停爐損失。

另外，環保也是一個全球石化業都必須面對的問題，不僅僅是台灣，在歐美國家所面臨的法規更是有過之而無不及，除了透由操作來改善廢氣排放外，其實還有許多新的技術是可以應用在工場，如 SCR 製程來降低 NOX 排放，LOW NOX BURNER 等。