

出國報告(出國類別：開會)

(BASF 丁二烯研討會)

服務機關：台灣中油股份有限公司

姓名職稱：褚候順 芳一組萃取工場 場長

葉崇孝 芳一組 工程師

派赴國家：馬來西亞

出國期間：107年09月17日~09月21日

報告日期：107年10月21日

摘要

- 一、 本出國案計劃編號為 063，任務為前往馬來西亞吉隆坡，參加 BASF 17th Global Butadiene Extraction Experience Exchange Meeting。
- 二、 專利製程廠商 BASH/ Air Liquide/ McDermott 分享目前為止最新製程技術。
- 三、 藉由分享本廠丁二烯工場操作經驗與世界其餘丁二烯操作工場交流操作經驗，使台灣中油所屬第三/第五丁二烯工場操作順利。

目 錄

壹、	目的.....	4
貳、	過程.....	4
壹、	BASF 17 th Global Butadiene Extraction Experience Exchange Meeting.....	4
1.	Air Liquide:Butene-1 based ON-Purpose Butadiene Route.....	4
2.	McDermott:Introduction to McDermott /Raffinate-1 Options from Lummus Technology.....	4
3.	BASF R&D : New Configuration BASF Butadiene Extraction Technology.....	4
4.	中油：第五丁二烯工場建廠及試俾操作經驗分享.....	7
5.	其他丁二烯工場經驗分享.....	7
肆、	心得及建議.....	9

壹、目的

依 107 年芳一組出國計劃，參加 BASF 17th Global Butadiene Extraction Experience Exchange Meeting，藉由 BASF 製程專利廠商之分享及各丁二烯工場之經驗交流，使台灣中油所屬第三/第五丁二烯工場操作順利。

貳、過程

出國行程安排如下表：

日期	工作概況	備註
09/17 (星期一)	啟程搭機/抵達馬來西亞吉隆坡	
09/18 (星期二)	BASF 17th Global Butadiene Extraction Experience Exchange Meeting	
09/19 (星期三)		
09/20 (星期四)		
09/21 (星期五)	搭機返台/抵達高雄	

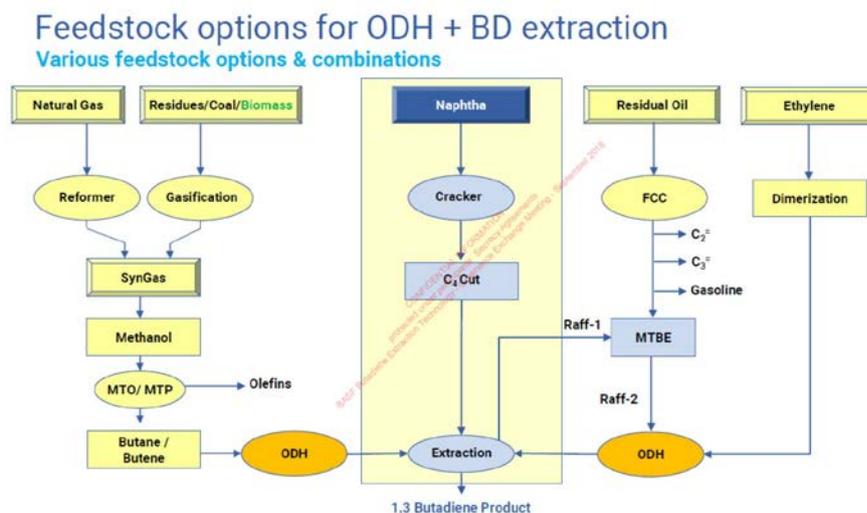
參、BASF 17th Global Butadiene Extraction Experience Exchange Meeting

BASF 舉辦之第 17 次丁二烯研討會共計 3 天，共有來自全球各地使用 BASF 丁二烯萃取蒸餾技術之工場共 22 個公司 50 多人參與。會議中有製程公司之新技術發展，控制系統之說明及改進，及其他工場(含中油第五丁二烯工場)之經驗分享。

1. Air Liquide: Butene-1 based ON-Purpose Butadiene Route

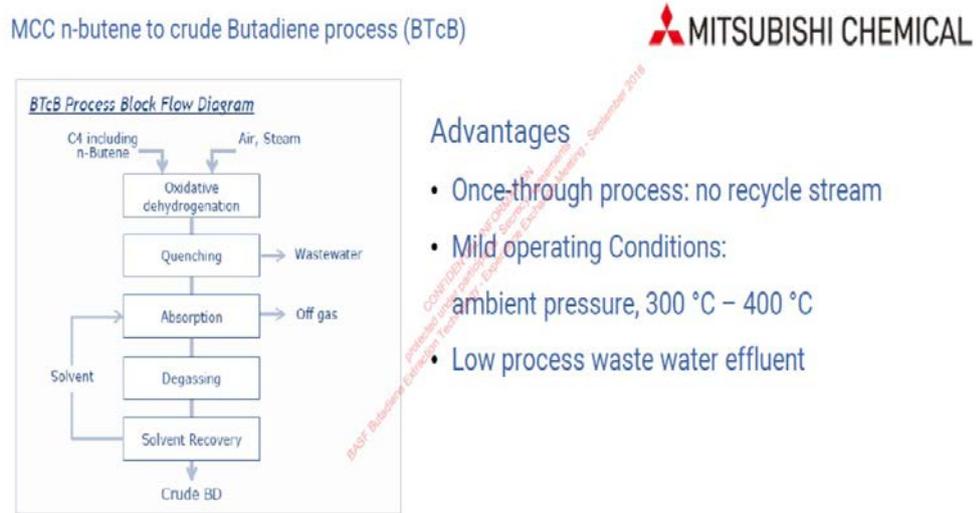
Air Liquide 發表以下技術來增產 1,3BD:

1.1 利用"ODH" PROCESS 概念來增產 1,3BD 產量(圖一.)，其概念利用各工廠丁烯/炔&丁二烯工場萃餘油脫氫製程(BTcB PROCESS)跟乙烯聚合來達成目的。



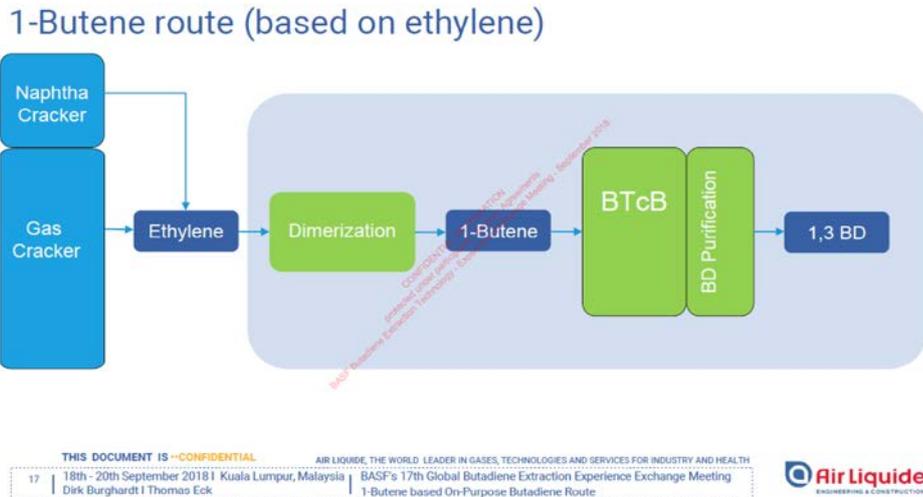
圖一. ODH" PROCESS. (by Air Liquide)

1.2 日本三菱”BTcB” PROCESS(脫氫技術) 利用 RAFF.產 1,3BD 其製程簡述如(圖二.)，主要利用工場四碳烯氧化脫氫得到粗丁二烯，進而純化得到 1,3 丁二烯。



圖二. BTcB” PROCESS (by Air Liquide)

1.3 乙烯→(聚合)BUTENE→(BTcB)→(純化)1,3BD(圖三.)。主要利用工場多餘的乙烯聚合後配合 BTcB 氧化脫氫進而增產 1,3 丁二烯。



圖三. 乙烯聚合增產丁二烯製程 (by Air Liquide)

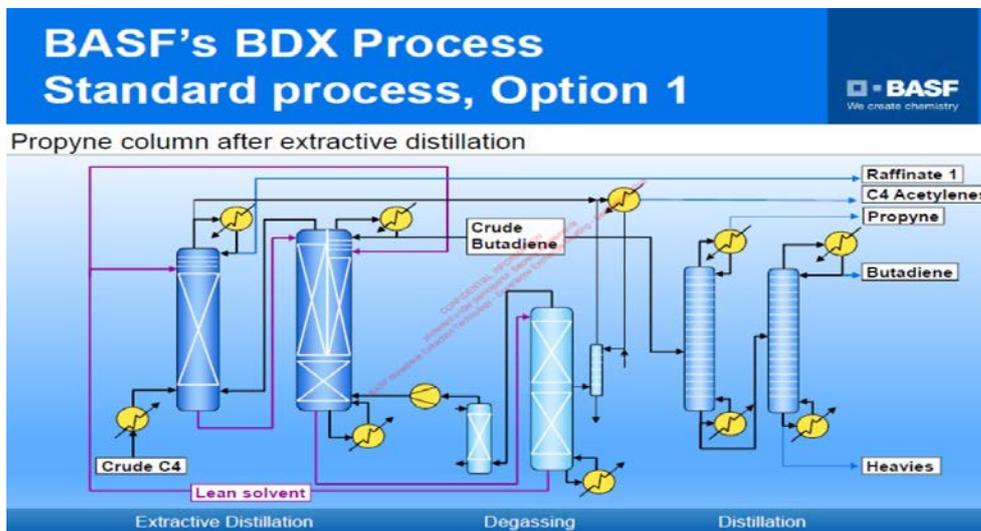
所以有非常多的選擇可以增產丁二烯，這完全取決於目前進料市場機制而定，但乙烯聚合製程目前只有北美市場有優勢。

2. McDermott:Introduction to McDermott /Raffinate-1 Options from Lummus Technology
 McDermott 於 2017 與 CB&I(Lummus) “為本廠第五丁二烯工場(新三輕計劃)之製程設計公司” 合併，此次介紹丁二烯工場萃餘油之後端製程，以利整體丁二烯工場產能調配進而發揮產品更大價值。

3. BASF R&D : New Configuration BASF Butadiene Extraction Technology

BASF 為本場丁二烯製程專利廠商，此次發表丁二烯製程最新結果如下:

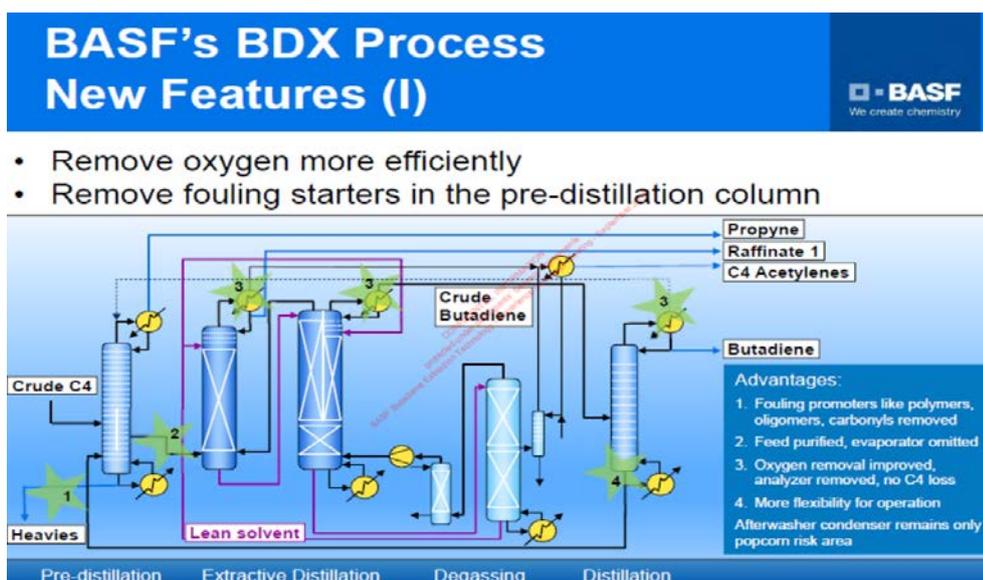
3.1 後洗提塔與精餾塔合併(圖四.)。



圖四. 後洗提塔與精餾塔合併配置(by BASF)

3.2 丙炔塔 放置最前面-優點如下(圖五.):

- 丙炔塔底部 可直接移除重成分。
- 直接當進料緩衝槽(省一個設備)。
- 頂部可移除氧氣，且可控制不會損耗四碳煙。
- 最終理想設計為-將合併後的精餾/後洗提塔上半部再度新增高效率分餾塔盤並移除壓縮機，直接可產 99.7 % 1,3 丁二烯 ((脫氣塔底部溫度 190°C & 只要除水即可)。(圖六.)

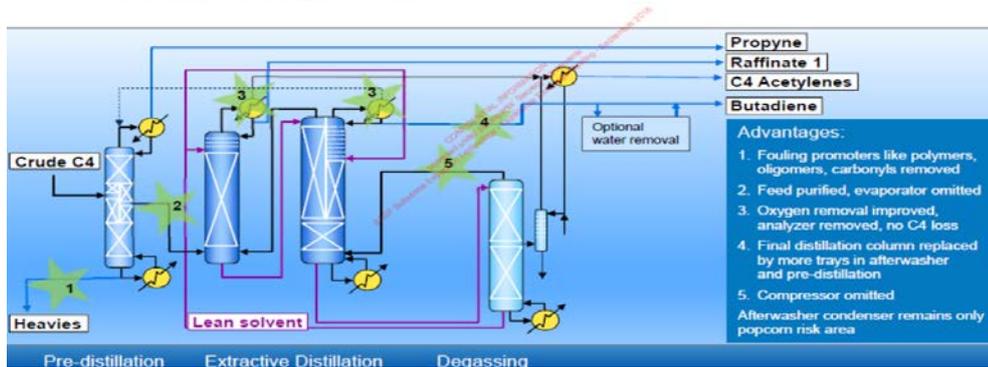


圖五. 丙炔塔放置最前配置(by BASF)

BASF's BDX Process New Features (III)



- Remove the compressor



圖六.最終理想配置(by BASF)

4. 台灣中油：第五丁二烯工場建廠及試俾操作經驗分享

台灣中油先介紹石化事業部林園廠各製程之規模與專利公司及建廠歷史；並說明運轉至今之操作結果。

另外由建廠、試俾、及生產運作中，選取下列二大問題與解決方式與大家分享。

a. 聚合物管理。

丁二烯工場聚合物管理一直是重要議題之一。中油第五丁二烯工場在先前已實行的聚合物抑制劑添加劑化學品的管理，目前已經達3年沒發生 popcorn 現象引發停俾造成財損或重大工安事件。唯在2016年歲修時發現進料蒸發罐第一/二加熱器底部有大量橡膠型態聚合物，分析後發現為加熱器底部排放管 EBP 設計時不為最低點而造成，已提 MOC 修改管線並檢視相關設備一併提修改計畫持續觀察。

b. 脫氣塔水平衡系統討論。

原始設計中炔類洗堤塔底部之水與溶劑回收至脫氣塔，但因此流體較髒且因有聚合物形成可能性會造成管線或脫氣塔填充塔盤阻塞發生而造成停俾之後果。在 BASF 技術服務中建議將此管線改入冷卻塔塔底泵進口。然而本場改換後馬上發現單位丁二烯能耗高於5%，雖進行諸多調整仍無法降低。然暫時改回原設計後能耗立即恢復，本場分析後認為跟系統水平衡有極大關係，故在此會議中提出相關數據與其他國家&BASF 討論之。目前炔類洗堤塔底部建議操作方式也採取 50/50 脫氣塔&冷卻塔塔底泵進口。

5. 其他丁二烯工場經驗分享

其他丁二烯工場經驗整理如下：

a. 近期亞洲各國皆有新工廠開始試車例如：泰國/馬來西亞…等

b. 多數丁二烯工場之配置，除丁二烯工場外，多數再配置萃餘油再利用裝置產生 MTBE/LPG/烷化汽油/或丙烯的 OCU，使四碳烴之產能調控發揮至最大。

- c. 丁二烯聚合物一直是困擾丁二烯工場之議題，針對丁二烯聚合物的管理，經分析除 popcorn 外，尚有多數是因其他化學藥品如抗泡劑注入太多所引起；各工場均於此發展出不同之解決方案，並朝建立添加標準為目標，中油第五丁二烯工場亦同。
- i. Brasken Triunfo 為將丙炔塔放置於第一支塔槽設計製程其整體因整體發生嚴重聚合物現象而其對抗聚合物的方式如下：
- i.1 丙炔塔使用 TBC+DEHA(初期有聚合物)。
- i.2 精餾塔使用人孔吹驅環/溶劑循環管線增加過濾器(初期產生薄膜型態聚合物)。
- i.3 脫氣塔使用 PDA&RAMDON PACKING CHANGED(塔底有小聚合物/第一/二人孔有薄膜型態聚合物)
- i.4 丁二烯塔使用 TBC+DEHA(初期使用 TBC+SFR 底部會產生鹽類聚合物)。
- ii. Total Gonfreville 認為操作時會造成聚合物的原因有七種：
高溫/氧氣/高濃度丁二烯/無抑制劑/鐵鏽/死角/聚合物起始劑，並認為死角滯留區(DEAD END)為最常造成聚合原因。如主管線直徑=L，不流動管線直徑=D，當 $L > 4D$ 時須特別小心。
- iii. BASF Antwerpen & PTTGC & Lotte Chemical Titan 分享幾項關於容易產生聚合物的原因：
- iii.1 直立式冷卻器因有壓差所以容易造成聚合，且容易發生於冷卻上方與回流槽正下方。
- iii.2 大的阻閘(常發生在 PSV 前的阻閘)容易在閘本體造成聚合，建議安裝不銹鋼管的沖洗管線。
- iii.3 因炔類洗提塔容易產生橡膠型態聚合，發現脫氣塔長期操作條件在側取溫度 134°C /進料溫度 110°C 下不只 HC. 含量可穩定控制在 350PPM 脫氣塔也能降低聚合現象。
- iii.4 建議溶劑 SILICON 含量需控制 500PPM 以下。
- iii.1 高濃度 TBC 區會造成腐蝕促使鈍化區失效引發聚合物形成。
- iv. AKPC & PBI 皆針對預防丙炔塔聚合作防範：
- iv.1 將丙炔塔操作壓力由 6BAR 降低為 4.5BAR，並修正其進料人孔的斜度(因進料人孔最易滯留產生聚合)。
- iv.2 人孔定期車修並增加人孔氮氣吹驅環裝置。
- v. MOL 公司操作中發現精餾塔大量產生聚合物現象。
- v.1 首先發現溶劑/溶劑熱交換器效率開始變差，進行清理持續無改善後，發現精餾塔第一隔間產生大量聚合物 POPCORN，進而精餾塔第一隔間出口泵往溶劑/溶劑熱交換器之間再增設一濾網作為改善措施

- v.2 進行上述改善後發現溶劑/溶劑熱交換器開始有橡膠型態聚合物產生並同時在精餾塔第二層發現大量聚合物 POPCORN，該公司懷疑溶劑再生不確實影響，於是將再生頻率加大並同時進行下列改善措施:換矽油品牌/更換拉西環/針對精餾塔第四層溫度作管控。
 - v.3 目前工場持續操作中，精餾塔產生聚合物現象驟減，未來持續觀察中。
- d. 其餘議題如矽油管理/冷卻水腐蝕議題/...
- i. Versalise 公司因為把炔類洗滌塔尾氣當燃氣使用，發現不同品牌的矽油造成結垢的情況會有所不同，而 MOL 也認為矽油品牌直接影響溶劑品質，這同時也呼應 BASF 建議溶劑含 SILICON 務必控制<500PPM。
 - ii. KKPC 因長期發現丙炔塔冷凝器的冷卻水有腐蝕現象，故將其冷卻水進出口管線材質更換成 SS-304，並全面檢視相關類似問題並更換。
 - iii. 雖然大部分丁二烯中的壓縮機大部分使用螺旋式，但還是有少部分使用離心式例如:Evonik Antwerpen。雖不同形式但還是一樣有震動問題待解，目前該公司使用 "I-CARE" PROBE 來做監測與改變進出口管線盡量達靜力平衡。依此次會議中發現使用 KOBELCO 螺旋式壓縮機(與本場同)皆有震動大問題，目前依然無適當解決方案，只能在操作中持續觀察並盡量修改進出口管線達靜力平衡避免因壓縮機停機造成停爐而損失。Evonik Marl 也發現進料的不純物增加會造成進料緩槽蒸發罐加熱器&壓縮機 FOULING，並建議壓縮機回流溫度與本體溫度越接近越不容易發生，同時利用計算 K-VALVE 來預測所有熱交換器的效率(此方式可藉為本場參考之依據)。
 - iv. PCS 原設計煉量 131KTA，但自從試車後皆因為溶劑/溶劑熱交換器 FOULING 嚴重無法達到原始的設計值，經多次測試後將換熱器管束改為 TWISTED TUBE (表面扭曲內壁平整)，可提升整體換熱效率達 38%，而解決此問題，但目前其進料蒸發罐加熱器依然有 FOULING 現象且連續清理後無效，且壓縮機回流閥長期控制於全關導致進精餾塔之汽提量無法穩定控制之兩大問題須持續解決。

肆、心得與建議

1. 丁二烯工場中如何建立良好的化學品添加制度是非常重要的，本場雖已落實相關制度且已約 3 年無造成 POPCORN 而造成停車損失，但還是將持續檢視系統有無任何死角滯留區及日常操作中避免氧氣進入，最終希望建立化學藥品最適化添加量可供操作員依循。
2. 目前本場炔類洗滌塔底部水/溶劑出處將研究其他新建工廠作法，討論將其導入精餾塔第一隔間出口泵進口是否可行(需新增泵浦)，以利減少脫氣塔本體聚合問題(目前本場尚未發生脫氣塔聚合問題)。
3. 主洗滌塔頂部壓力控制穩定為丁二烯工場產品品質穩定相當重要之關鍵，本場依然需朝穩定塔槽壓力，進而可利用塔底溫度串級粗丁二烯取出為目標。