

煉油與石化工廠脫水吸附劑問題案例研究

Wen-Long Hwang* (黃文龍)、Te-Chuan Ho (何德川)
Cheng-Tsung Hong (洪正宗)、Teh-Yung Huang (黃德湧)

Refining and Manufacturing Research Institute CPC Corporation

*Email: 077305@cpc.com.tw

摘 要

煉油與石化工業經常應用分子篩和活性氧化鋁當作乾燥劑，脫除進料氣體中和油料中微量(ppm 濃度)水份，精煉以提高產品品質與價值。倘若工廠操作不當，微量水份會造成產品不合格、冷箱結霜和堵塞、分子篩粉化、管現線塞、氣動閥損壞、甚至工廠停工…等問題。

煉研所吸附劑團隊進行商業化各種吸附劑資料與樣品收集，建立之『吸附劑性能評估技術』包括：吸附劑吸附性能測試、各項物理性能測試以及工場操作性能測試，解決生產工場各種吸附劑失效問題，提高精煉製程操作效益。解決生產工場吸附劑失效案例摘錄如下：

1. 空氣分離工場新換分子篩出現氣體產品露點不合格
案例：操作週期縮短、工場跳車、冷箱結霜和堵塞(5噸分子篩粉化不見了)…等問題，每半年就需要更換新分子篩，找遍國外設計公司和吸附劑專家都無法解決。發生原因：液態水進入、氣流分佈不均、媒床浮動、再生不完全…等。
2. 輕油裂解工場新換分子篩失效、裂解產品不合規範：
操作週期縮短、分子篩再生頻繁、浪費能源、冷箱結霜，嚴重影響本公司乙烯和丙烯石化原料之生產。發生原因：分子篩失效、再生不完全…等。
3. 儀器空氣供應工場出現粉末和露點不合格問題：造成管線阻塞、氣動閥損壞洩漏問題，嚴重影響下游工場操作。發生原因：氣流分佈不均、媒床浮動、再生不完全…等。
4. RFCC(重油轉化)工場新換活性氧化鋁乾燥劑露點不合格問題。發生原因：氣動閥損壞洩漏等。
5. 進行商業化吸附劑性能優劣比較，提供吸附劑規範訂定、性能驗收技術、使用壽命評估、急需吸附劑之調用或替代品評估…等技術服務，除打破專利製程之壟斷，每年可節省約數百萬元。

關鍵字(Keywords): 乾燥劑, 露點, 案例.

1. 前言

在煉油工業、化學及石化工業、天然氣工業和氣體等工業之精煉與分離製程中廣泛應用各種吸附劑(包括：分子篩、活性氧化鋁、活性碳、氧化鋅和各種金屬氧化物混合物…等)來脫除各種不同進料和產品之水份、硫化物、氯化物、砷化物…等微量雜質純化等，以符合工場操作效益和環保要求，石化工業每年花費數億元經費在吸附劑方面，其重要性並不亞於催化用之觸媒，所以如何選擇最適合吸附劑與建立吸附之性能評估技術，以利用精煉技術來提昇產品經濟效益，一直是我們追尋的目標。本研究將相關分子篩失效問題解決案例推廣給石化業伙伴經驗分享各廠處，避免相關問題再度發生。

2. 實驗部分

本研究所建立之『分子篩性能評估技術』包括：分子篩吸附性能測試(含水量、靜態吸附能力、動態吸附速率和再生時殘留水含量)、各項物理性能測試以及工場操作性能測試。

- (1). 吸附性能測試：本研究設計『脫附一吸附一脫附』之實驗組合方法，利用熱重量分析儀之流量控制器提供一定流量之乾燥氣體(如：空氣或氮氣)，將定溫下(25°C)之飽和水蒸氣均勻送入裝有固定量商業用分子篩之熱重量分析儀系統，於恆溫 25°C 下進行吸附性能之測試，或是於恆溫下以乾燥氣體進行脫附性能之測試。在一次實驗中就可獲得評估分子篩吸附性能優劣之三項重要資料，如：含水量、飽和平衡吸附量(簡稱吸附能力)、吸附速率和再生時殘留水含量(如圖 1 所示)。
- (2). 物理性能測試：包括：分子篩結晶度、表面積、顆粒大小、長度、硬度、裝填密度…等。
- (3). 工場性能測試：本研究應用工場進料雜質(例如：水份、二氧化碳…等)貫穿實驗以調整工場吸附與再生(脫附)操作步驟中加熱、冷卻、建壓和釋壓步驟之

時間與溫度，以得到工場最適合之操作條件，提昇工場之操作效益。

3. 結果與討論

一. 空分工場分子篩失效案例探討：

1. 問題說明：空氣分離工場是煉油廠生產氣體原料之總源頭¹。新換分子篩就出現氣體產品露點不合格、操作週期縮短、工場跳車、冷箱結霜和堵塞...等問題每2個月停工除霜，有5噸分子篩粉碎成粉塵。
2. 現場同仁認為：是分子篩性能不佳，找遍原設計L公司、觸媒U公司和I公司專家，多年來一直都沒解決，每半年都要更換新分子篩。
3. 煉研所研判：非分子篩問題，可能是工場設備與操作問題。粉塵是分子篩煤床浮動、摩擦造成。
4. 執行情形：(如表1所示)

(1). 失效分子篩性能分析與比較：新鮮的和失效的分子篩XRD光譜分析、表面積、硬度與長度等各項物性比較，結果顯示：失效的分子篩結晶度僅減少3%、失效的分子篩硬度與長度皆有嚴重的變化(硬度每年減少19.3%、長度每年減少9%)、吸附性能比較(失效的分子篩只減少1%之吸附能力)。

(2). 失效原因研判：非分子篩問題，是工場設備與操作問題。新換分子篩吸附性能依然良好，但因再生頻繁而物性變差。粉塵是分子篩煤床浮動、摩擦造成。失效原因：吸附槽氣體分散度不佳與再生不完全。

(3). 解決方案：

a. 治標方案：改善設備與操作條件以減少工場停工時數。

b. 治本方案：解決Channeling問題，進行工場性能測試，調整操作變數使工場正常操作。

- (4). 空分工場操作性能測試：本研究中將已粉化、失效且煤床下陷之分子篩卸除，重新裝填新的分子篩，針對造成空氣分離工場分子篩失效之原因，進行製程上缺點改善以及工場操作性能測試，以調整工場吸附與再生(脫附)操作條件中加熱、冷卻、建壓和釋壓步驟之時間與溫度，以得到工場最適合之操作條件。

- (5). 執行結果²：工場性能測試技術可找尋最佳操作條件和測試工場設備之問題所在，改善結果找出並解決工場設備之問題，操作週期可延長75%以上，並解決跳車、結霜、停工等問題。、提高工場製程效益、降低煉製成本，預估每年約有數千萬元以上之效益。

二. 輕油裂解工場新換分子篩失效問題案例：

1. 問題說明：98年時某輕油裂解工場新換裂解槽D-1301(B槽)分子篩啟用4個月後，發生粉末和壓縮機出口差壓上升堵塞問題，必須使用甲醇清洗且次數日漸增加，若不改善會造成工場停工。

2. 現場同仁認為：是大陸製造分子篩性能不佳問題，但是該工場已經使用大陸製造分子篩近20年，多年來一直都沒問題。

3. 執行情形：

(1). 新購分子篩性能檢驗：符合規範，性能沒問題。

(2). 分子篩性能試驗(工場貫穿性能試驗)：經操作週期與性能分析的重複性證實發現是B槽(舊分子篩)有問題。(如圖2所示)

(3). 解決方案：

a. 治標方案：改善設備與操作條件以減少工場停工時數。

b. 治本方案：更換D-1301A槽有問題分子篩。

(4). 卸下有問題分子篩性能分析：有問題分子篩吸附性能只有新鮮的分子篩50%~75%³。

三. 空氣中心新換吸附劑發生粉化和失效問題案例：

1. 問題說明：

(1). 空氣中心(動力工場)是提供空氣給石化廠觸媒再生、儀電工場啟動氣動閥之來源。

(2). 不同設計公司兩類型吸附槽分別使用13X分子篩和活性氧化鋁吸附劑，都出現粉末和露點不合格問題，造成管現線塞、壓縮機損壞、氣動閥損壞問題。

2. 執行情形：

(1). 進行脫水乾燥吸附劑性能分析與比較，研判其粉塵原因：吸附劑浮動摩擦造成，吸附性能和物性變差，是工場設備與操作上問題。

(2). 改善設備與操作條件減少停工時間，增加較細過濾網避免下游芳香煙工場分離氣體轉動閥故障問題。

(3). 解決吸附劑浮動問題，修改吸附槽底鋼網之網目，改變使用較大顆粒吸附劑，減少其浮動與摩擦產生粉末，解決露點不合格與粉末問題。

4. 結論

中油公司煉研所製程研究組吸附分離研究團隊建立分子篩吸附劑性能評估技術和資料庫，協助各廠處各種吸附劑方面技術服務，包括：分子篩性能評估、分子篩性能失效原因探討與解決、性能驗收技術、使

用壽命評估、工場操作問題之解決…等技術，也協助下游廠商相關問題技術服務。本研究提供案例研究，讓煉油與石化工業界伙伴經驗分享、避免重蹈覆轍。

參考文獻

- [1] "殘渣油氣化與空氣分離工場操作手冊",台灣中油高總廠研發叢書 6-76~79.
- [2]黃文龍,洪正宗."空氣分離工場分子篩性能評估研究",台灣中油煉製研究所研究報告.
- [3] "Water Adsorption Capacity Analytical Method" UCC Molecular Sieves Test Procedure LEM-306.
- [4]黃文龍,洪正宗,黃德湧,王秀芳."重油轉化工場丙烯產品水份不合格問題",台灣中油煉研所技術服務報告.
- [5]黃文龍,洪正宗,黃德湧."四輕DA-1301A分子篩失效問題——解決對策與執行",台灣中油煉研所技術服務報告.

表1 空分工場分子篩失效原因與解決辦法

異常現象	原因	解決辦法	結果
分子篩吸附性能失效	1.填充方式不佳或氣體分散度不佳造成煤床浮動…等因素造成 channeling 和 fluidization 2.分子篩再生不完全 3.雜質影響分子篩性能	1.建立分子篩填充技術 2.建立分子篩性能評估技術——探討失效原因 3.改善工場設備問題 * 改善除霧器效率 * 改善氣體分散度 * 去除管線殘流水 * 校正露點和二氧化碳偵測儀	1.分子篩不再有粉末和斷裂情形 2.操作週期提升75% (由 2→3.5hr) 可提升製程效率和減少再生次數 增長分子篩壽命 3.效益每年約2~3千萬元以上
煤床下陷	1.煤床浮動、分子篩磨損、斷裂	4.應用工場性能測試技術——找尋工場最佳操作條件 * 提升再生溫度 * 減緩建壓和釋壓速率 * 提高煤量之操作法 * 估算設備負荷度	
分子篩粉化	1.填充方式不佳 2.煤床浮動、分子篩磨損 3.再生次數頻繁物性變差		
分子篩碎裂	1.除霧器效率不佳 2.管線中殘留水 3.降壓速率太快(結冰)		

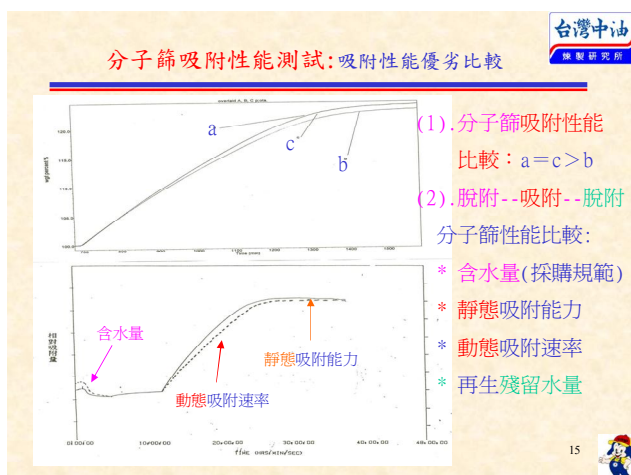


圖1 分子篩吸附性能評估技術

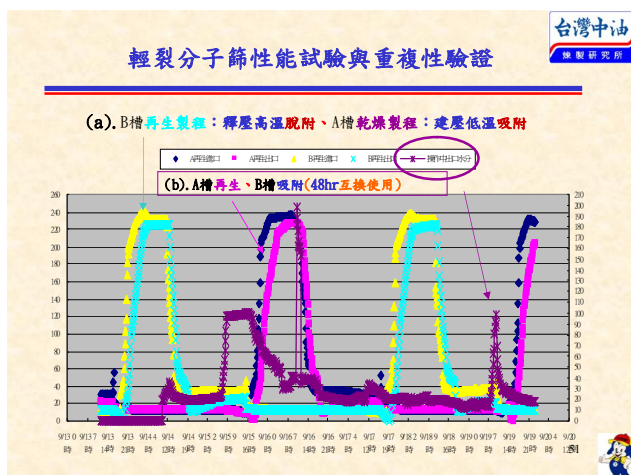


圖2 輕裂工場分子篩性能試驗