

醋酸廠一氧化碳製程以 50% 裂解燃油摻配 50% 輕油為進料原料改善案 介紹

台灣醋酸公司 吳宗弦

一、前言

醋酸廠一氧化碳製程是採用德國 Linde 公司的技術，以輕油為原料，在部分氧化反應器 (POx reactor) 預熱至 1,350 °C 後，將輕油、氧氣及蒸汽送至反應器內進行不完全氧化燃燒產生合成氣 (Syngas)。離開反應器的合成氣經降溫後，透過一系列的不純物去除設備將灰份、二氧化碳、水、甲烷及硫化氫等不純物去除，最後利用純化設備將主產品一氧化碳及副產品氫氣純化至 99.99 mole%。主產品一氧化碳，除了供應本廠醋酸製程區使用外，也外送至塑化一氧化碳集管供它廠使用；副產品氫氣則是送至塑化氫氣集管供它廠使用。

一氧化碳製程區自 95 年初開始投入生產，因國際原油上揚，輕油價格也跟著水漲船高，輕油平均價格自 95 年的 577 美元/噸，攀升至 99 年的 724 美元/噸，甚至於 97 年 5 月至 8 月間，輕油價格更創歷史新高來至 1,120 美元/噸，導

致一氧化碳製造成本提高，醋酸的獲利空間相對壓縮。

對長期而言，原物料是看漲的趨勢，為降低成本，提升競爭力，醋酸廠一直積極尋求一氧化碳製程進料原料（輕油）的代替品，經與原技術廠商 Linde 公司深入研討評估後，認為裂解燃油價格遠低於輕油，如改以裂解燃油（PFO）摻配輕油為進料原料，將可大幅降低一氧化碳的製造成本，進而降低醋酸的製造成本。

二、PFO 改善案製程簡介

1. 裂解油的選用

在一氧化碳製程中，輕油原料成本佔製造總成本的比例相當大，而且價格居高不下，因此醋酸廠積極尋找進料原料代替品，經評估後選用裂解燃油來摻配輕油進料原料，其原因為裂解燃油與輕油物性相近，若摻配為進料原料後，對設備的衝擊較小；且裂解燃油價格較輕油便宜，當裂解燃油摻配輕油為進料原料時，能大幅降低原料成本。以 95 年至 99 年為例，裂解燃油與輕油平均價格比例為 0.51~0.67 間，如表一：

表一、95 年至 99 年輕油與裂解燃油平均價格表

單位：美元/噸

項次	年份	裂解燃油平均價格	輕油平均價格	裂解燃油/輕油價格比
1	95	297	580	0.51
2	96	377	684	0.55
3	97	520	851	0.61
4	98	333	546	0.61
5	99	483	722	0.67

為確保裂解燃油與輕油摻配後對設備衝擊較小，醋酸廠於實驗室進行裂解燃油與輕油不同比例的摻配試驗，實驗中

發現裂解燃油與輕油於常溫混合時，會使原存在裂解燃油中的瀝青懸浮物 (Asphaltene) 析出，形成黏性高的固體沉澱物，造成設備 (如熱交換器、泵浦等) 阻塞，經研討採取以下四個改善對策：

- (1) 當輕油對裂解燃油的比例越低時，能避免固體 (沉積物) 產生，但輕油量不可太低否則會造成灰份回收系統回收灰份的效率降低，經檢討輕油對裂解燃油混合比例為 1:1。
- (2) 當輕油與裂解燃油混合比例未達 1:1 時，可添加穩定劑，使混合油內的穩定劑濃度在 500 ppm，可避免固體物 (沉積物) 產生，當混合比例達 1:1 時，即可停止穩定劑的添加。
- (3) 實驗證明，當灰份在進料原料內的濃度達 3wt%，且溫度保持在 120°C 時亦能降低固體之產生。
- (4) 當設備阻塞時，需可切換備台進行清洗。

根據上述四個改善對策的需求，進行設備的新增及修改，其說明如下：

- (1) 為避免輕油與裂解燃油溫度低於 120°C 容易產生固體沉積物，於 PFO 儲槽系統中增加加熱器，將裂解燃油預熱後再送至進料區的混合器與輕油作混合，混合後再經過另一組加熱器，使混合後的原料加熱至 120°C，避免產生固體沉積物。
- (2) 進料區的操作溫度會提升至 120°C，在進料緩衝槽內混合油中的輕油容易揮發，造成混合油混合比例偏移，故新增氮氣增壓系統，將廠用的氮氣壓力提升來氮封進料緩衝槽。
- (3) 因進料區原料的操作溫度及黏度都提升，故進料區泵浦

需進行修改或更新。

- (4) 為預防進料區的設備被固體沉積物阻塞，在進料區的設備都新增設置備台，以利切換備台後進行清洗。而清洗時會以 C10 類 (如芳香烴族) 的化學品來清洗設備內的固體物，故新增化學品清洗系統。

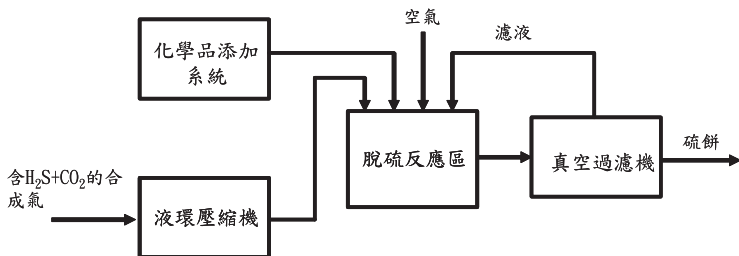
2. 合成氣中二氧化碳的去除

因入料原物料改變，使得合成氣中二氧化碳的含量較改善案前增加 30%，故需於甲基二乙醇胺 (MDEA) 系統中新增設備來提升去除二氧化碳的能力，說明如下：

- (1) 於甲基二乙醇胺 (MDEA) 系統中更換較大負載的再沸器，增加甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶液脫附二氧化碳的能力。
- (2) 因甲基二乙醇胺 (MDEA) 脫附 CO₂ 之操作溫度提升後，甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶液易形成甲酸，甲酸又易與胺結合為熱穩態鹽，該鹽類易導致甲基二乙醇胺 (MDEA) 溶液吸附能力降低，因此須增設離子交換樹脂系統來吸附這些鹽類，以確保吸附效率。
- (3) 當離子交換樹脂系統吸附一段時間後，須以氫氧化鈉溶液再生離子樹脂，因此增加氫氧化鈉供應系統。

3. 合成氣中硫份的去除

因裂解燃油中所含的硫含量較高，使得原料於部分氧化反應器燃燒後，所產生的硫化氫含量較改善前增加 50%，以目前本廠所使用的脫硫設備 (氧化鋅吸附槽) 處理能力不足，會使吸附槽內氧化鋅吸附劑的更換頻率提升，而增加操作成本的費用，經評估後選擇吸附效率佳且操作費用較廉價



圖二、Merichem 脫硫系統製程流程圖

氫與 Fe^{+3} 觸媒溶液反應，形成硫顆粒而沉澱下來。在反應器內中心製作一個中心隔板，空氣經由噴嘴在中心隔板內產生氣泡，因酸氣與氧氣速度不同產生密度上也有所不同，使得吸附后的 Fe^{+2} 由底部進入中心隔板內，與氧氣做再生反應形成 Fe^{+3} ，再生完成的 Fe^{+3} 在由中心隔板頂部出去而形成一個吸附/再生的循環迴路。另外，為避免進入反應器內的酸氣溫度低於反應器內的溶液溫度，造成酸氣內的碳氫化合物及過剩水冷凝，無法均勻分佈在觸媒溶液內，影響吸附硫化氫的效率，因此有增加循環加熱系統。

- (3) **真空過濾機**：經反應器吸收而沉澱下來的硫顆粒經泵浦輸送至真空過濾機進行過濾，其原理將硫泥漿灑在濾帶上，經由真空泵浦抽真空，將濾液去除形成硫餅，而濾液部分，因濾液內仍含有一些觸媒，需將濾液回收至反應器。
- (4) **化學品添加系統**：反應器經過操作一段時間後，會使反應溶液吸附能力下降，須添加化學藥劑使反應器內溶液呈現最好的吸附狀況，此系統包含了介面活性劑、 Fe^{+3} 觸媒、螯合物 (Chelate)、殺菌劑、45% 氫氧化鉀、及消泡

劑，各化學品添加目的說明如下：

- (4.1)被吸附後的硫顆粒，表面可能會有氣泡或碳氫化合物附著，造成硫顆粒懸浮於反應器內溶液的表面，故需添加介面活性劑，使硫顆粒較容易沉澱下來。
- (4.2)Fe⁺³ 觸媒會在硫漿過濾時損失，因此需補充 Fe⁺³，使反應器內的 Fe⁺³ 濃度維持在管制值內。
- (4.3)Fe⁺³ 觸媒需與螯合物形成鐵離子螯合物，才能吸附硫化氫，但螯合物會在硫漿過濾時損失，故需補充螯合物，使反應器內的螯合物濃度維持在管制值內。
- (4.4)反應器操作一段時間後，可能會有細菌產生，造成這些細菌會消耗螯合 (Chelate)，故需添加殺菌劑殺菌。
- (4.5)硫化氫進入反應器反應後，會漸漸變成酸性，使得鐵離子螯合物對硫化氫的吸附效果變差，故需添加鹼性的氫氧化鉀，使反應器內的 pH 維持在 8~8.5。
- (4.6)反應器操作一段時間後會有起泡現象，造成硫顆粒容易浮在泡沫表面及反應器液位的失真，必須添加消泡劑來消泡。

四、結論

由於裂解燃油的引入使用，可給醋酸廠帶來巨大的成本節省，預估年效益可達 213,955 仟元。本案已經呈准，目前由醋酸廠全力推動中，預定在 101 年 3 月定檢期間可完成各項 Tie in 工作後，4 月份可進行試車及正式運轉。

在正式投入運轉及各項製程條件穩定後，本廠計畫再逐步提升原料中裂解燃油所佔比例，以獲取更大利益。