輕裂工廠換熱器積汙分析

徐偉智,李欣隆,蔡志勇,黄麟強,陳維彦,李聖德,高瑞富,

黄銘郁,林建琛

台灣中油股份有限公司煉製研究所 246719@cpc.com.tw

摘要

日本 Zeon 公司 GPB 製程技術,以二甲基甲醯胺(DMF)為萃取循環溶劑,將烯烴工場生產的四碳烴油氣,萃取蒸餾出高純度的丁二烯,由於丁二烯單體具有高反應性的共軛雙鍵,在萃取蒸餾及提純精餾的過程中,經常因熱、氧、二價鐵離子及其他雜質等因素的存在下,極易產生自由基(free radical)、過氧化物(peroxide)或經由金屬離子的催化作用,引發丁二烯自由基連鎖反應生成高分子聚合物。其聚合物型式大致可分為:膠狀聚合物、焦油聚合物及類似爆米花(popcorn)的聚合物。其中膠狀聚合物及焦油聚合物發生在工場的萃取蒸餾過程中,而 popcorn 聚合物則易發生在具有高純度丁二烯的位置,如第二萃取蒸餾塔塔頂冷凝器及迴流設備,以及提純精餾過程中產生。形成的聚合物在塔盤、換熱器沉積,降低塔槽分離效能及換熱器的換熱效率,嚴重時更將阻塞管線及設備,造成工安事故,迫使工場須非計畫性停爐維修,如此對丁二烯工場而言將是巨大損失。

為了減少丁二烯聚合反應對製程上的影響,採取的預防措施除了現場操作人員在工場設備維護檢修期間,必須將附著在設備上的聚合物積污確實清理乾淨,並以化學藥劑將設備金屬表面鈍化及除去殘餘的氧氣,且在製程操作中須避免氧氣進入系統中,保持系統中的氧氣處於低濃度之狀態。

本研究分析積汙 polymer 及 popcorn 進行聚合物成分分析;系統中不管如何控制,只要有死角位置或流速慢、高温、高濃度位置,仍會產生 popcorn 或 polymer,為了控制不使其到處擴散蔓延,必須了解其組成,若活性高物質表示未受抑制劑作用,屬高危險群,若已受控制則其活性大幅降低,不易成長。另外聚合物所含有機及無機成份比例,可由含 Fe 量多寡,判斷系統是否有腐蝕情形。

關鍵字:過氧化物、自由基、爆米花

Keywords: popcorn \, free radical \, peroxide