

重油轉化丙烯之微量砷問題探討

Wen-Long Hwang* (黃文龍)、Te-Chuan Ho (何德川)
Cheng-Tsung Hong (洪正宗)、Sheng-Sin Zhang (張聲信)

Refining and Manufacturing Research Institute CPC Corporation

*Email: 077305@cpc.com.tw

摘 要

中油公司有數座重油轉化工場其進料與產品油中含有微量雜質(砷化物、硫化物…等)，造成下游工場和下游客戶廠商丙烯聚合觸媒活性降低問題，不僅影響生產操作效能、甚至造成下游工場停工嚴重問題。煉研所吸附分離研究團隊建立各種微量雜質脫除技術，應用吸附劑組合解決上述微量有毒物質問題，執行情形摘錄如下：

1. 中油公司不計成本提高丙烯純度仍無法解決下游客戶廠商丙烯聚合觸媒中毒、活性降低問題。探討造成聚合觸媒中毒、活性降低之原因：微量砷化物、COS…等雜質。
2. 探討吸附劑脫除微量砷化物、COS…等雜質問題：應用小型吸附罐數種吸附劑組合，實際引入媒裂丙烯進行微量雜質脫除試驗，並進行丙烯聚合之重合試驗。
3. 實際將微量雜質脫除技術落實在桃園廠 RFCC 工場和大林廠 ROC 工場，有效降低媒裂丙烯中 AsH₃ 和 COS(符合下游客戶要求)，建立微量砷和硫脫除技術可純化媒裂丙烯為聚合級丙烯，滿足客戶需求並解決客訴案件。
4. 煉研所協助媒裂工場脫砷劑性能追蹤，至今已使用第五批脫砷劑，充分供應符合下游丙烯聚合業者需求之聚合級丙烯。

關鍵字(Keywords): 丙烯, 砷化物, 聚合, 吸附劑。

1.前言

台灣中油公司提供化學級和聚合級丙烯給聚合石化業者當原料生產高價聚合產品，民國 92 年底 T 公司

聚丙烯事業部向本公司林園石化事業部提出媒裂(ROC)丙烯無法符合其聚丙烯進料要求(觸媒活性下降問題)之客訴。98 年 L 公司向本公司林園石化事業部抱怨使用桃園廠 RFCC 丙烯當進料會造成其丙烯聚合觸媒活性下降問題。但經分析比對結果，本公司所提供聚合級丙烯皆符合下游客戶之原料規範(甚至純度更高)，為滿足客戶需求並解決丙烯聚合業者客戶的問題，中油公司吸附分離研究團隊與石化事業部、煉製事業部等同仁共同合作、群策群力探討丙烯聚合業者觸媒活性下降之問題與 ROC 和 RFCC 丙烯品質改善方案。

2.實驗部分

1. 重油處理工場不計成本提高丙烯純度供給下游客戶廠商，探討解決丙烯聚合觸媒中毒、活性降低問題可行性。
2. 探討造成丙烯聚合觸媒中毒、活性降低之可能原因。
3. 分析重油處理工場丙烯中微量雜質成份和含量。
4. 在重油處理工場裝設小型純化丙烯吸附罐裝置，進行微量雜質脫除可行性試驗。
5. 實際將微量雜質脫除技術落實在桃園廠 RFCC 工場和大林廠 ROC 工場，探討應用吸附劑脫除微量雜質可行性研究。

3.結果與討論

1. 提高聚合級丙烯純度無法解決客戶觸媒失活問題：
T 廠重油處理工場聚合級丙烯純度相當穩定分析

結果：99.61%~99.98%（年平均值為 99.84%），皆符合下游廠商需求規範 99.6%）。中油公司曾不計成本將丙烯純度提高至 99.9%以上，仍無法解決下游業者丙烯聚合觸媒活性不佳問題。結果顯示：非丙烯純度，可能是微量雜質造成丙烯聚合觸媒中毒、活性降低問題。

2. 聚合級丙烯微量雜質分析：

重油轉化聚合級丙烯微量雜質分析比對結果：發現皆符合聚合級丙烯之原料規範：甲烷、乙烷、丙烷(<5ppm)、丙二烯(<5ppm)、丙炔(<5ppm)、水份(<5ppm)、總硫份(<1ppm)、氧氣(<10ppm)和 CO(<10ppm)…等。經由文獻查詢了解造成 T 公司丙烯聚合觸媒活性下降可能是極微量(數十~數百 ppb 級)的 COS、砷化物等雜質所造成。

3. 小型吸附劑實驗設備應用於重油處理工場：

煉研所吸附劑研究團隊進行丙烯中各種極微量(ppb 級)雜質分析鑑定、參考各種商業化吸附劑與純化製程…等資料，小型吸附劑實驗設備應用於生產現場，有效脫除水份、COS 和砷化物…等微量雜質，業經下游聚丙烯業者重合試驗驗證符合該公司聚丙烯觸媒活性與產品收率之規範。

4. 實際應用吸附分離純化技術在重油處理生產工場：

93 年 5 月應用數種吸附劑組合和二輕閒置吸附塔設備，實際應用吸附分離純化技術在生產現場，有效脫除水份、COS 和砷化物…等微量雜質，業經台塑林園聚丙烯事業部進行重合試驗驗證符合該公司聚丙烯觸媒活性與產品收率之規範。

5. 脫砷劑性能追蹤與相關技術服務：

煉研所吸附劑研究團隊協助重油煤裂工場脫砷劑性能追蹤，至今已使用第五批脫砷劑，充分供應符合下游丙烯聚合業者需求之聚合級丙烯。

4. 結論

1. 丙烯中極微量(ppm 級)之雜質(例如：COS、砷化物及水份)會造成丙烯聚合觸媒活性下降問題，也影響其聚合產品品質與回收率。
2. 本研究應用吸附劑組合的純化技術可效降低丙烯中 COS、砷化物等雜質，可符合下游廠商丙烯聚合反應需求，也解決本公司客訴與客戶問題。下游丙烯聚合業者需求之聚合級丙烯。相關技術服務
3. 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。

表1 小型吸附裝置脫砷處理之結果比較

小型吸附裝置脫砷處理測試結果：			
丙烯來源	脫砷前	脫砷後	比對組
甲烷 (ppm)	0	0	0
乙烷 (ppm)	2	2	3
丙烷 (%)	99.63	99.65	99.59
丙烷 (ppm)	3606	3439	4105
氧氣 (ppm)	1	1	2
水份 (ppm)	4	1	2
COS (ppb)	305.4	14.9	-
AsH3 (ppb)	36	0	-
總硫 (ppm)	0.29	0.08	-
活性 (g/g)	12413	15633	15778
收率 (%)	99.60	99.65	99.66
活性衰退 %	21%	1%	0%

重油轉化工場脫砷劑性能試驗成功				
樣品日期	2009/8/3	2009/8/4	2009/8/5	2009/8/6
脫砷前				
甲烷, mol%	0	0	0	0
乙烷, mol%	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
丙烷, mol%	0	0	0	0
丙烷, mol%	0.0817	0.0635	0.0621	0.0597
丙烷, mol%	99.91	99.93	99.93	99.94
C4+, mol%	0	0	0	0
砷, ppb	200	235	221	181
COS, ppm	0	0	0	0
水份, vol ppm	0.05	0.05	0.04	0.04
脫砷後				
組成	同脫砷前	同脫砷前	同脫砷前	同脫砷前
砷, ppb	0	0	0	0
COS, ppm	0	0	0	0
水份, vol ppm	0.03	0.02	0.02	0.03

圖 1 純化技術對丙烯雜質之脫除比較

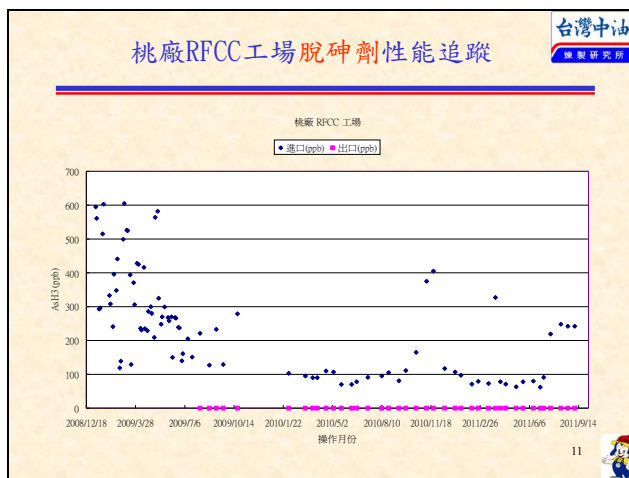


圖 2 重油轉化工場脫砷劑性能追蹤

參考文獻

- [1] R. E. Palmer, S. Nijhawan & D. Andrzejewski, “A Financial Analysis For The Recovery Of High Purity Propylene From Refinery LPG,” NPRA AM-98-62.
- [2] S. Watson, R. Kimmitt & R. B. Rhinesmith, “Study compares COS-removal processes,” OGJ Sept. 22. 2003.
- [3] J. A. Upchurch, “Big Texas C₃ splitter unites feedstock suppliers with users,” OGJ Mar. 30.1992.
- [4] 黃文龍, 洪正宗, 黃德湧, 王秀芳. “ROC 丙烯純化改善研究”, 台灣中油公司煉研所技術服務報告.
- [5] 黃文龍, 何德川, 洪正宗, 黃德湧. “應用脫砷劑 RFCC 丙烯效益評估”, 台灣中油公司煉研所技術服務報告.