

苯乙烯装置薄膜蒸发器 气相线聚合现象研究

张 振*

(中海油东方石化有限责任公司,海南 东方 572600)

摘要:对苯乙烯装置聚合物出现前后的工艺运行情况、设备状况进行对比以及聚合物结构进行解析,分析聚合的种类为二乙烯基苯类聚合物;研究了生成二乙烯基苯类聚合物的聚合机理,并通过对聚合物样品进行红外、气相色谱、质谱、热重分析等验证了上述结论。提出通过建立脱氢液(DM)的二乙烯基苯(DVB)含量分析方法,并彻底排查原料、持续跟踪以及在催化剂末期调整脱氢反应器工艺条件等措施,解决了二乙烯基苯聚合的难题。

关键词:苯乙烯;二乙烯基苯;聚合

中图分类号:TQ241.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0190-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.044

Research on DVB polymerization problem in styrene plant

ZHANG Zhen*

(CNOOC Dongfang Petrochemical Co., Ltd., Dongfang 572600, China)

Abstract: The process operation performances and equipment conditions before and after the emergence of polymers in styrene plant are compared and the structure of polymers is analyzed. It is found that the polymers are polymerized from divinyl benzene (DVB). The polymerization mechanism to generate DVB polymers is studied. The polymers samples are analyzed and verified by means of IR, gas chromatography-mass spectrometry, thermogravimetric analysis etc. It is proposed that the problem of DVB polymerization can be solved by establishing a DVB content analysis method for dehydrogenation liquid DM and taking measures such as thoroughly checking EB feed, continuously tracking conditions of dehydrogenation reactor and adjusting at the end of catalyst the technological conditions of dehydrogenation reactor.

Key words: styrene; divinyl benzene; polymerization

苯乙烯(styrene monomer)是重要的化工基本有机原料之一,主要用于制造 ABS、SBS、EPS、SBR 等。目前国内共有 43 家公司 45 套苯乙烯生产装置运行,产能约 880 万 t/a。未来 2~3 年内还有 6~8 套装置投产,产能将达到 1 000 万 t/a,成为世界第一大苯乙烯生产国。通过自主开发,我国已全面掌握乙苯绝热脱氢制苯乙烯生产技术,并已完全掌握脱氢催化剂工业应用,各系列催化剂都已在国内多套装置成功应用。

1 工艺简介

乙苯脱氢制苯乙烯工艺原理为利用催化剂,在水蒸汽存在下,乙苯发生催化脱氢反应,生成质量分数 55%~65% 苯乙烯的脱氢液。脱氢液在阻聚剂存在下经过精馏分离得到合格的苯乙烯,薄膜蒸发器作用为进一步回收精苯乙烯塔塔釜焦油中苯乙烯。

2 聚合现象介绍

苯乙烯生产中预防聚合问题是装置平稳运行重点工作之一,国内苯乙烯装置也碰到类似聚合问题。某装置 2016 年 11—12 月间,发生了 3 次薄膜蒸发器气相线的聚合现象。薄膜蒸发器气相线出现频繁聚合现象在国内同类装置却不多见,薄膜蒸发器气相线中主要输送气相苯乙烯,通常较难产生聚合。

由图 1 和图 2 可以看出,聚合物呈淡黄色,酥松



图 1 塔侧管道聚合物

收稿日期:2017-12-21;修回日期:2018-05-03

作者简介:张振(1976-),男,本科,工程师,主要从事生产技术管理工作,通讯联系人,0898-25588305, zhangzhen10@cnooc.com.cn。



图2 气相管道聚合物

状态,与通常纯苯乙烯聚合物差别较大。薄膜蒸发器的气相线、内壁及底部焦油泵处均发现粉末状聚合物,聚合严重时常导致薄膜蒸发器停运。

3 聚合诱因的排查

苯乙烯单体上的双键与苯环上的双键产生共轭反应,双键上的电子云易流动极化, π 键断裂,所以苯乙烯单体活泼,是一种极易聚合的有机化合物^[1]。针对苯乙烯的上述特性,分别对工艺运行情况、设备状况以及对聚合物结构解析等多方面进行分析,查找引发薄膜蒸发器气相线出现聚合现象的原因。

3.1 工艺运行情况分析

对精苯乙烯塔与薄膜蒸发器系统的压力、温度、系统密闭性进行检查未发现异常。其中仅在薄膜蒸发器底部泵过滤器发现较多粉末状聚合物后,薄膜蒸发器气相线温度有先升后降过程,薄膜蒸发器系统压力也有明显升高,气相线出现堵塞憋压。

对聚合问题出现时间内原料各股乙苯、脱氢液及精苯乙烯塔进料的组分进行排查,未见明显异常。但反应产物脱氢液中组分较多,微量未知杂质,行业内常规分析也不做分析要求,未能做百分百报告。

3.2 设备状况分析

气相线管线聚合问题的形成存在2种可能性,首先气相苯乙烯发生相变,形成液相后,在气相线中流通受阻,产生的聚合物累积,不过此种情形不会短时间出现多次聚合现象。不过针对这种可能性还重点检查管线的保温以及施工坡度情况^[2],未发现异常,均符合设计要求。其次,设备筒体和刮片未见异常。

3.3 聚合物的结构解析

在工艺与设备的排查中未发现明显异常情况下,对聚合物外委分析,结构解析,判断系统中是否引入其他痕量杂质导致气相线的聚合。

3.3.1 FTIR 分析

为验证对此聚合物种类及结构的推断,将取样采用傅里叶变换红外光谱仪对其扫描进行官能团鉴别、物质结构定性分析如下。

图3为原样红外匹配图谱,对该红外图谱的解析结果显示,体现聚苯乙烯信息(1601、1493、1454、757、696 cm^{-1} 等特征出峰)。

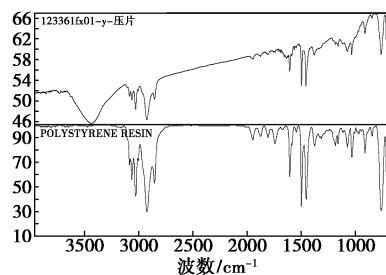


图3 原样聚合物红外匹配图谱

图4为样品氯仿不溶物红外匹配图谱,体现为聚苯乙烯,样品绝大部分不溶解于氯仿,普通线性聚苯乙烯可溶解于氯仿中,故判断样品中含大量的交联聚苯乙烯(网状结构)。

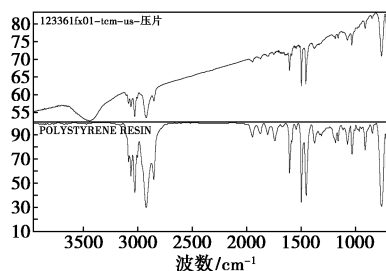


图4 样品氯仿不溶聚合物红外匹配图谱

3.3.2 TGA 分析

为辅助对聚合物原样进行定性定量,聚合物原样进行热重分析。

对该热重图谱的解析结果显示,图5为原样TGA测试曲线,250℃之前为小分子苯类物质失重,250℃后主要为交联聚苯乙烯失重。

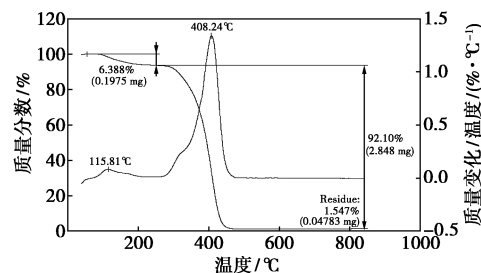


图5 原样聚合物 TGA 测试曲线

3.3.3 HS-GC-MS 分析

对氯仿可溶物进一步进行定量分析,将采用顶

空气气相色谱质谱联用仪和气相色谱质谱联用仪对聚合物中小分子进行分析,如图 6 所示。

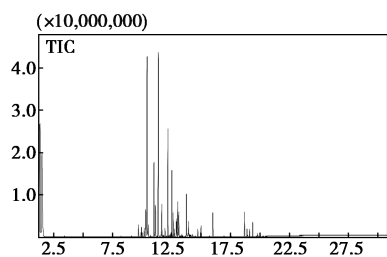


图 6 原样聚合物 HS-GC-MS 图谱

对图 6 中主要物质进行解析,结果如表 1。

表 1 原样 HS-GCMS 图谱信息

序号	时间/min	物质
1	10.407	苯乙烯
2	11.013	二乙苯
3	11.370	α-甲基苯乙烯
4	12.540	乙基苯乙烯
5	13.760	二乙烯基苯
6	14.730	苯乙酮

3.3.4 PY-GC-MS 分析

为验证不溶氯仿的交联聚合物组分,将不溶氯仿的聚合物用热裂解气相色谱质谱联用仪对聚合物进行单体定量定性分析。图 7 为氯仿不溶物 Py-GCMS 图谱,对该热裂解气相色谱质谱的解析结果如表 2。

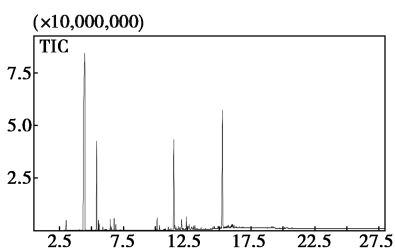


图 7 氯仿不溶物 Py-GCMS 图谱

表 2 Py-GCMS 图谱解析信息

序号	时间/min	物质
1	4.360	苯乙烯
2	5.385	α-甲基苯乙烯
3	5.540	3-甲基苯乙烯
4	6.457	4-乙基苯乙烯
5	6.570	二乙烯基苯

3.3.5 元素分析

对气象线的聚合物取样进行 XRF 分析,结果如

表 3。

表 3 XRF 解析结果

序号	1	2	3	4	5	6
组分	C	Al	Si	Mg	Na	Ca
含量/%	99.8749	0.0332	0.0323	0.0263	0.0193	0.014

元素分析结果未发现氧元素,说明薄膜蒸发器气相线的聚合现象不是由于系统“漏氧”诱发的。

3.3.6 解析结果

通过综合分析手段,对聚合物进行定性与定量分析的结论为:该气相线聚合物的主要组分为交联聚苯乙烯和低分子苯类化合物。其中交联的聚苯乙烯质量分数 92%~94%,低分子苯类化合物质量分数 5.5%~6.5%。对该交联聚合物的单体进行分析,其中主要为苯乙烯、α-甲基苯乙烯与二乙烯基苯。

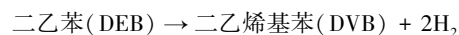
4 聚合原因分析

4.1 聚合的诱因分析

α-甲基苯乙烯(AMS)为脱氢反应副产物,由于甲基的供电子诱导效应存在,AMS 的聚合活性强于苯乙烯单体,比苯乙烯分子更容易发生电子云极化,发生聚合反应,但弱于二乙烯基苯单体。α-甲基苯乙烯组分在脱氢液中的含量处于正常控制范围内,未超出工艺设计指标。

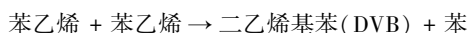
二乙烯基苯(DVB)单体也为脱氢反应副产物,活性强于苯乙烯单体,分子结构中 2 个不饱和乙烯基均可参与反应,在热引发下会快速聚合,为典型的交联剂,会与含双键的苯乙烯和 AMS 形成交联聚合物^[3],在系统内沉积堵塞。DVB 在脱氢液中的含量变化主要受原料乙苯中二乙苯含量变化的影响,此外脱氢反应温度提高和催化剂类型也会对 DVB 生成有一定影响。脱氢液中 DVB 的含量在工艺设计中未给出明确的参考值,行业内缺乏控制标准。国内仅少数装置对脱氢液中 DVB 含量不定期分析,对比显示,脱氢液中 DVB 含量偏高。从聚合反应 DVB 单体活性和脱氢液中后期建立 DVB 分析数据看,DVB 是导致聚合的主要诱因。

4.2 二乙烯基苯(DVB)产生机理



二乙基苯在金属氧化物催化剂存在下,于 600℃下脱氢,生成以间位为主的二乙烯基苯。在乙苯脱氢反应中,如果乙苯中含有大量的二乙苯会导

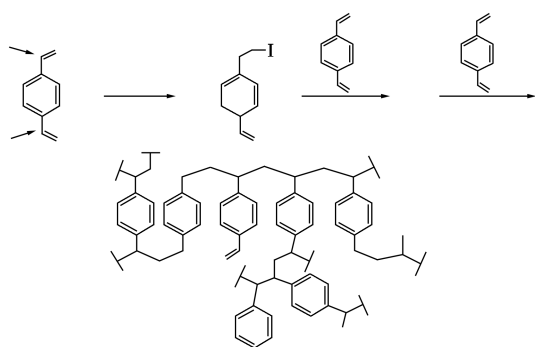
致脱氢液中二乙烯基苯(DVB)含量增加。



苯乙烯在高温条件下,自身发生歧化反应,生成二乙烯基苯,不同催化剂有些差异。随着脱氢催化剂运行时间延长,需要不断提高脱氢反应器入口温度,副反应增加,脱氢液中DVB含量也会有升高趋势。

4.3 二乙烯基苯(DVB)聚合过程

二乙烯基苯单体在热引发下,生成单体自由基,该自由基又会与单体继续反应,生成长链聚合物自由基^[4]。



DVB 因其较高的反应活性,在热引发下快速聚合,也会与含双键的苯乙烯和 AMS 形成交联聚合物^[3],在系统内沉积堵塞。

4.4 聚合的过程分析

苯乙烯精馏过程中采用的缓聚剂 DNBP 与二乙烯基苯等活性单体的自由基发生的阻聚反应属于可逆反应。二乙烯基苯自由基可消耗 2 倍于自身数量的 DNBP 分子,当脱氢液中二乙烯基苯含量增加时,将会快速消耗系统中的缓聚剂。研究表明,苯乙烯、二乙烯基苯等单体在 100℃ 左右时,随着温度的上升,苯乙烯等单体聚合反应速率呈现出指数形式的增长趋势。薄膜蒸发器是苯乙烯精馏单元温度最高的部位,温度在 100℃ 以上,大量的苯二乙烯基苯自由基在此产生,如上聚合机理所示,会加剧阻聚剂的消耗速度。根据可逆化学反应的平衡移动原理,系统阻聚剂量的降低会导致已经与 DNBP 反应的二

乙烯基苯自由基单体发生可逆化学反应,重新生成二乙烯基苯自由基,在气相线入口处与苯乙烯单体发生聚合反应,逐步导致薄膜蒸发器气相线的堵塞。

5 结论

针对苯乙烯行业薄膜蒸发器气相线聚合这一不多见的现象,进行了排查与分析,借助多种定性分析与定量的分析方法,对聚合的结构进行了解析,根据解析结果对乙苯脱氢反应原料乙苯进行彻底排查,结果表明,乙苯混合总进料中二乙苯质量分数高达 200×10^{-6} ,最终确定导致聚合现象的根源是系统中原料罐区的乙苯中混入二乙苯,进而造成脱氢反应产物中二乙烯基苯含量的增加所导致。目前乙苯总进料中二乙苯无检出量,薄膜蒸发器系统已稳定运行近半年,乙苯脱氢催化进入反应末期,脱氢反应产物中二乙烯基苯质量分数稳定在 $50 \times 10^{-6} \sim 70 \times 10^{-6}$ 。

因此建议建立原料乙苯总进料、脱氢反应和精馏单元物料中 DVB 持续分析跟踪,当 DVB 在系统中的含量出现持续上涨趋势时,需要彻底排查原料乙苯,控制二乙苯质量分数低于 10×10^{-6} 。调整脱氢反应器的操作温度,控制催化剂末期乙苯转化率,实现脱氢反应物中 DVB 质量分数均小于 80×10^{-6} ,以有效维持苯乙烯装置精馏单元的操作稳定。

参考文献

- [1] 王凯. 苯乙烯精制条件下热聚合动力学行为研究[D]. 杭州: 浙江大学材化学院, 2006.
- [2] 葛春方, 洪纯芬, 吴德荣. 苯乙烯精馏系统工程阻聚计算[J]. 化学工程, 2009, 37(2): 4-7.
- [3] 王建莉, 周晓楠, 袁梦旗, 等. 浓乳液聚合法制聚(苯乙烯-二乙烯基苯)微球研究[J]. 河南科学, 2015, 33(1): 32-34.
- [4] 娄红梅. 二乙苯脱氢反应网络及动力学模型[D]. 大连: 大连理工大学, 1995. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。