

苯乙烯装置尾气压缩机系统 长周期运行研究及对策

张 振*

(中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600)

摘要:介绍了尾气压缩机系统运行中出现的问题,研究了系统聚合堵塞原因并分析了聚合机理,提出了创新性的技术对策和系统解决办法,确保装置长周期运行。

关键词:苯乙烯;聚合物;研究;对策

中图分类号:TQ241.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)05-0194-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.05.043

Study and measures for long term run of tail gas compressor system in styrene plant

ZHANG Zhen*

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

Abstract: This paper introduces the problems happened in the operation of the tail gas compressor system, explores the causes of blocking in the system polymerization, analyzes the polymerization mechanism, and puts forward an innovative technical countermeasures and system solutions, which can ensure the long cycle operation of the plant.

Key words: styrene; polymer; study; measures

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。中海油东方石化有限责任公司(下称东方石化)120 kt/a 苯乙烯装置采用中石化乙苯负压绝热脱氢制苯乙烯工艺。该装置在 2015 年 3 月原始开工后,2016 年尾气压缩机系统 2 次因管道及设备堵塞造成非计划停工,临时清理系统聚合物,带来较大生产安全隐患。下文主要对尾气压缩机系统聚合堵塞原因进行深入分析,为尾气压缩机系统长周期运行提供解决思路。

1 工艺简介

某公司苯乙烯装置乙苯脱氢单元采用中石化乙苯负压绝热脱氢工艺。尾气压缩机系统简易流程图如图 1 所示。脱氢反应未被冷却的脱氢尾气经尾气压缩机 C-3001 压缩后,进入出口集液包分离,分液后气相进入尾气冷却器 E-3010,液相进入 D-3005。脱氢尾气经 E-3010 冷却后,气相进入压缩机排出分离罐 D-3010,液相进入 DM 罐 D-3005;D-3010 中气相进入尾气吸收塔 T-3002 进行芳烃回收,液相进入 D-3005;脱完芳烃的脱氢尾气经尾气增压机

C-3002 增压后,送入到下游的变压吸附 PSA 装置进行氢气回收。

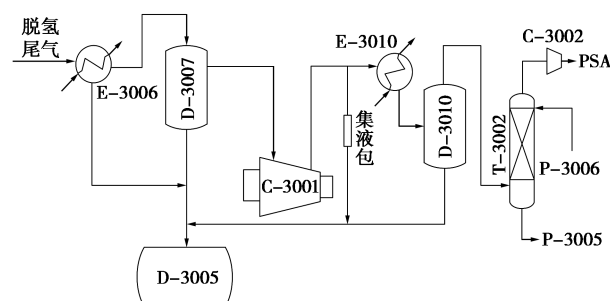


图 1 尾气压缩机系统简易流程图

2 生产中问题

苯乙烯装置脱氢单元 2015 年 3 月原始开工后,在 2016 年 6 月和 8 月夏季高温高负荷下,尾气压缩机系统 2 次因管道及设备堵塞造成非计划停工,临时清理系统聚合物,问题主要表现在如下几方面。

2.1 E-3010 管程堵塞严重

生产运行过程中尾气压缩机出口压力时常波动,并逐渐升高,从 2016 年 2 月至 2016 年 6 月,压缩机出口压力 158 kPa(绝压,下同)逐渐升高至

180 kPa, 并且压力跳动更频繁, 还有上涨趋势, 不能满足生产要求。6月6日停工检查发现 E-3010 管程入口及管程聚合物累积堵塞严重, 见图 2, 清理后 C-3001 出口压力恢复正常。8月29日, 装置因外部条件非计划停工, 再开工过程中, 在氮气循环升温



图 2 冷却器聚合物(一)



图 3 冷却器聚合物(二)

转速提至 4 000 r/min 时, 压缩机出口压力就升高至 180 kPa, 脱氢反应器氮气循环升温完成进入蒸汽升温后, 打开 E-3010 检查发现, E-3010 管程被脱氢尾气从压缩机出口夹带的聚合物堵塞明显, 见图 3。

2.2 压缩机出口集液包堵塞

在 E-3010 堵塞前期, 压缩机在 80℃ 左右操作时, 压缩机出口集液包至 D-3005 的排液线不畅, 频繁清理, 最终导致排液线完全堵塞, 另配新线, 并增设过滤网。6月6日停工检修时, 压缩机出口高压运行时, 出口集液包排出大量聚合物, 见图 4。



图 4 压缩机集液包聚合物

2.3 压缩机出口管线聚合物累积

6月6日清理完聚合物后, 压缩机运行虽有好转, 但出口温度仍偏高, 在压缩机出口管线也有聚合

(上接第 193 页)

尾气携带的热量, 同时增加了冷凝冷却的次数, 进而也增加了冷剂的消耗。改进工艺的倒序流程相比顺序流程, 前者的节能效果更加显著, 对水解尾气携带热量的利用率更高。这是因为, 倒序流程中少了甲醇的二次蒸发和冷凝的过程, 而尾气中甲醇的含量是甲缩醛含量的 5.3 倍, 同时甲醇的气化潜热又是甲缩醛的近 3 倍, 倒序流程可以更充分地利用尾气中甲醇的热量, 因而节能更多。

除了能耗方面的比较, 值得补充说明的是: ①改进工艺中, 气相进精馏塔, 精馏塔的直径要比液相进料(同规模同条件)下的大, 且新增了碱洗塔和尾气鼓风机; 因此, 改进工艺的设备投资要比传统工艺的多。②改进工艺中, 甲缩醛精馏塔的冷凝器温度低, 需要用低温水或冷冻水作冷剂。

5 结论

(1) 亚磷酸二甲酯法生产草甘膦过程中产生的

水解尾气, 可不经冷凝直接中和后精馏分离, 改进后的工艺可降低能耗, 为生产企业带来可观的经济效益。

(2) 改进工艺的顺序流程可降低约 10% 的能耗, 倒序流程可降低 30%~50% 的能耗。相比之下, 先脱重后脱轻的倒序流程更充分地利用了尾气携带的热量, 为类似节能工艺流程的开发提供了指导和借鉴。

参考文献

- [1] 胡志鹏. 草甘膦生产工艺路线比较[J]. 化学工业, 2008, 26(2): 31-35.
- [2] 刘根夫. 草甘膦的清洁生产[J]. 农药, 2005, 44(12): 559-564.
- [3] 陈晓祥, 韩一梅, 任不凡. 烷基酯法生产草甘膦的技术进展[J]. 现代化工, 1998, (2): 17-19.
- [4] 翁路平. 草甘膦副产氯甲烷回收工艺的开发[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [5] 邱祖民, 骆赞椿, 胡英. 甲醇-水、甲缩醛-甲醇和甲缩醛-水系统的汽液平衡[J]. 高校化学工程学报, 1994, 8(2): 106-110. ■

物生成,但可能未影响压缩机出口压力,但在 8 月 29 日,装置因外部条件非计划停工,再开工过程中,检查 E-3010 管程时,发现 E-3010 管程入口被聚合物堵塞明显,从聚合物形态看,都是在出口管道累积生成的聚合物,在压缩机氮气循环升温时,被氮气夹带到冷却器管程所致。

3 原因分析

3.1 聚合原因

尾气压缩机压缩的气体是来自乙苯催化脱氢反应生成的不凝性气体,主要含有甲烷、氢气、水蒸汽、乙苯和苯乙烯。其中苯乙烯的含量可以从百分之十几到百分之几十,含量高低主要取决于脱氢反应主冷器和后冷器的冷却效率,东方石化所在的海南东方市属热带季风海洋性气候,一年中长时间高温,夏季循环冷却水供水温度时常也高于 33℃ 的设计值,主冷器出口经常高于 55℃ 的设计值,后冷器出口也就是压缩机入口温度都经常超过 37.8℃ 设计值,导致脱氢尾气中苯乙烯的含量偏高。

苯乙烯有一个不饱和双键,是易聚合的化工产品,在很多环境状态易产生自聚,轻微时在压缩机内部及压缩机下游系统形成聚合物^[1],严重时造成堵塞管道和螺杆转子咬死,只能被迫停车处理。苯乙烯聚合属于自由基聚合,对于苯乙烯,产生聚合主要有以下几方面原因^[2-3]:①在液态下,温度高于 70℃ 会产生明显聚合。②在静止状态下,苯乙烯与氧气接触易产生聚合。

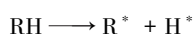
3.2 苯乙烯聚合机理

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,性质活泼,机理上属于自由基聚合。

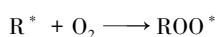
自由基聚合机理^[4]如下。

系统中自由基链反应主要包括 3 个过程:链引发、链增长和链终止。

链引发反应,在链引发阶段,较高的温度或接触金属会催化生成初级自由基:



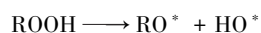
链增长反应,当有氧存在时,自由基会快速与氧反应,生成过氧化自由基:



过氧化自由基进一步自氧化反应生成新的自由基:



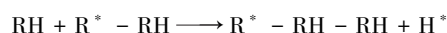
在受热和金属催化作用下,会生成新的自由基:



这种新生成的自由基又会和单体进一步反应:



即使无氧存在时,苯乙烯也会与自由基单体作用生成新的长链聚合物自由基:



这种反应是持续发生的。

苯乙烯可以自引发热聚合反应,而不需要诱导剂,这种聚合反应只与温度和停留时间有关。最主要的影响链增长反应速度和苯乙烯聚合物在体系的生成量的因素为:温度、停留时间和苯乙烯的浓度。

4 解决措施

根据苯乙烯的物性特点,结合本装置前期运行经验,在装置不能停工的情况下提出了短期处理措施,保证尾气压缩机系统在 2016 年 9 月至 2017 年 4 月系统稳定运行,也为下步长期技术改造提供依据。根据系统临时处理防聚合堵塞措施的良好运行实践效果,从本质安全角度出发,提出了长期解决聚合堵塞问题技术措施,解决了困扰行业中高温地区苯乙烯装置尾气压缩机系统频繁出现聚合堵塞的问题。

4.1 短期处理措施

(1) 压缩机入口管线临时增加伴冷线

脱氢尾气后冷器出口至压缩机入口管线外表面增加临时冷冻水伴冷线,并做保冷处理,这样脱氢尾气进压缩机前温度可以由约 40℃ 降至约 28℃,有效地降低脱氢尾气进入压缩机夹带的苯乙烯含量,在夏季高温时能将压缩机出口温度控制在 70℃ 左右。

(2) 增设临时阻聚剂注入系统

在压缩机入口增加一套临时撬装注剂系统,在尾气压缩机入口与冲洗乙苯一同注入适量阻聚剂,压缩机阻聚剂是油溶性自由基阻聚剂,这种产品与压缩机进出口的乙苯洗油混合进入,阻聚剂分散良好,阻聚效果明显。

(3) 优化压缩机出口压力

通过降低压缩机下系统控制压力,将压缩机出口压力从 58 kPa 降至 43 kPa,这样,也进一步降低

尾气压缩机出口温度,即使在夏季高温高负荷下,也能继续降低排气端温度,防止苯乙烯在排气端因温度较高而聚合。

(4) 保证自动盘车和乙苯冲洗正常

在压缩机停车状态下,压缩腔内残留的苯乙烯在静止状态下会逐渐形成聚合物,并堆积在转子表面和腔体内壁,为防止此类问题发生,压缩机停机后,启动自动盘车系统,转子继续保持 20 r/min 低速运转 30 min,若自动盘车不能工作时,要保持人工持续盘车,同时在盘车期间,继续保持压缩机入口乙苯冲洗,从而防止苯乙烯在转子表面产生聚合。

4.2 技术改造在根本解决聚合物堵塞问题

(1) 设置入口深冷器

在压缩机运行过程中,高温和苯乙烯浓度是苯乙烯介质产生聚合的关键因素,因此控制压缩机介质温度和苯乙烯含量是防止苯乙烯聚合堵塞的有效本质性措施。通过在压缩机入口管线增加临时伴冷线的良好运行效果看,打破以往思维,压缩机系统出现聚合堵塞问题时都是被动地在下游应对,本次创新性提出通过技术改造在尾气后冷器后再设置 1 台深冷器,拆除原临时的压缩机外部伴冷线,将进入压缩机的尾气温度由实际运行约 40℃(设计 37.8℃)降至 20℃,尾气中苯乙烯在压缩机入口冷却相变,降低了进入压缩机尾气的苯乙烯含量。

这样即使在夏季高温高负荷下,也能确保压缩机出口温度在 70℃ 以下,防止苯乙烯因排气端温度较高而聚合。

(2) 压缩机集液包改造

压缩机出口集液包原设计直径为 DN400,与出口管道管径等同,改造为 DN1200 集液分离罐,能起到旋风分离的效果,减少气流夹带聚合物到下游冷却器。

(3) 增加永久阻聚剂注入系统

为保证尾气压缩机系统能满足 3 年检修周期稳定运行,在压缩机出入口增加 1 套永久的注剂系统(移除原临时的注剂系统),尾气压缩机出入口与冲洗乙苯一同注入适量阻聚剂,夏季高温时段适当增加注入量,压缩机阻聚剂是油溶性自由基阻聚剂,这种产品与压缩机进出口的乙苯洗油混合进入,阻聚剂分散良好,阻聚效果明显。

通过 2017 年 4 月大修防苯乙烯聚合技术改造措施实施后,压缩机系统压差稳定,日常压缩机出口

集液包没发现聚合物,系统没再发生因聚合物堵塞造成装置非计划停工,并经受住 2017 年和 2018 年夏季高温高负荷运行考验,2018 年 9 月临时停工时打开系统的图片见图 5、图 6,系统基本洁净,运行良好。

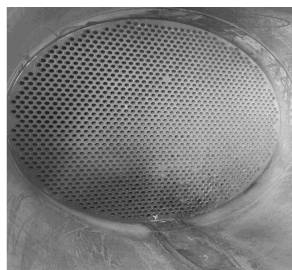


图 5 冷却器

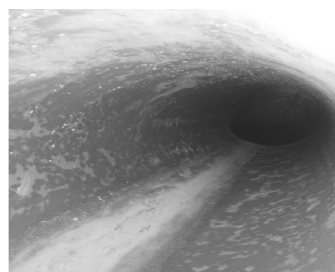


图 6 出口管道

5 结语

针对苯乙烯装置尾气压缩机系统出现聚合堵塞问题,分析了聚合原因和聚合机理,创新性提出在压缩机入口增设 1 台深冷器,从本质手段入手,大幅降低脱氢尾气中夹带的苯乙烯含量和压缩机出口温度,再辅助其他系统技术措施,从源头上解决了夏季高温高负荷下尾气压缩机系统聚合物堵塞问题,提高了设备运行的可靠性和安全性,同时提升尾气压缩机负荷 20%,保证苯乙烯装置核心设备安、稳、长、满、优运行。

参考文献

- [1] 张伟斌. 苯乙烯装置脱氢尾气处理系统堵塞原因的分析[J]. 炼油技术与工程, 2017, 47(8): 41-43.
- [2] 陈东平. 乙苯脱氢生产中结胶聚合原因分析[J]. 石油化工, 2001, 30(S1): 793-795.
- [3] 王相海, 范伟建, 石永军, 等. 苯乙烯存储过程中聚合原因分析及对策[J]. 齐鲁石油化工, 2003, 31(2): 110-112.
- [4] 焦书建, 王振龙, 王光耀. 苯乙烯装置聚合物生成原因分析[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 223-224 ■