

苯乙烯装置聚合物生成原因分析及对策

张 振*

(中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600)

摘要:针对苯乙烯在生产过程中出现的聚合现象,分析了聚合物生成的原因;并结合国内同类装置预防苯乙烯聚合的经验,提出防止苯乙烯聚合的技术和生产管理措施。

关键词:苯乙烯;聚合物;原因分析;对策

中图分类号:TQ241.21

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)S-0342-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.S.072

Cause analysis and precaution of polymer formation in styrene plant

ZHANG Zhen*

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

Abstract:In the light of unwanted styrene polymerization in styrene production, the reasons for the formation of polymer are analyzed. Combining with the experiences of China's similar styrene plants in preventing styrene from polymerization, the technological and production management measures for blocking the unwanted styrene polymerization are put forward.

Key words:styrene; polymer; cause analysis; precaution

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。截止 2020 年底国内苯乙烯产能约 1 112 万 t/a, 当年新增产能 257 万 t/a。近几年国内对苯乙烯需求旺盛,企业盈利情况良好。2021 年苯乙烯计划新增产能 450 万 t/a, 并且装置呈现大型化趋势, 中国已成为世界第一大苯乙烯生产国。

苯乙烯有一个不饱和双键,易发生聚合或与其他物质发生共聚反应。苯乙烯的此种性质决定了其具有广泛用途,也造成苯乙烯在生产过程中易发生聚合问题。

1 工艺流程

某苯乙烯装置采用上海石油化工研究院、华东理工大学和中石化上海工程公司联合开发的乙苯负压脱氢制苯乙烯技术,产能为 12 万 t/a。

原料乙苯进入乙苯蒸发器与蒸汽混合共沸进入乙苯过热器,与反应器脱氢产物换热,在进入反应器床层前与经过蒸汽过热炉的过热蒸汽在反应器入口前混合器混合,在水蒸气存在下,乙苯发生负压催化脱氢反应。脱氢反应产物进入下游的三联换热器、

急冷器、主冷器、后冷器、油水分离罐,脱氢液(DM)经精馏单元粗苯乙烯塔和精苯乙烯塔分离,得到苯乙烯产品,油水分离罐分离的工艺凝液送至汽提塔处理后送至外界区处理回收,未被冷凝的脱氢尾气经压缩机压缩后至吸收塔回收芳烃,然后经增压机增压送至下游 PSA 装置。苯乙烯生产工艺流程见图 1。

2 聚合部位及聚合现象

该苯乙烯装置自 2015 年 3 月开工以来整体运行稳定。6 年来该装置经历了两个运行周期,第一个运行周期曾经多次出现苯乙烯聚合堵塞问题;第二个运行周期则连续稳定运行了 4 年,创下同类装置行业记录。2021 年大修时打开系统发现装置各关键部位保护良好,没有出现系统性聚合物累积情况。

该装置在第一个运行周期的聚合堵塞问题主要表现在如下几个方面:

(1)尾气压缩机出口管道处聚合。脱氢尾气经尾气压缩机压缩升温后,生成苯乙烯聚合物,压缩机出口温度越高,聚合物生成量越多,集液包过滤器需频繁清理。

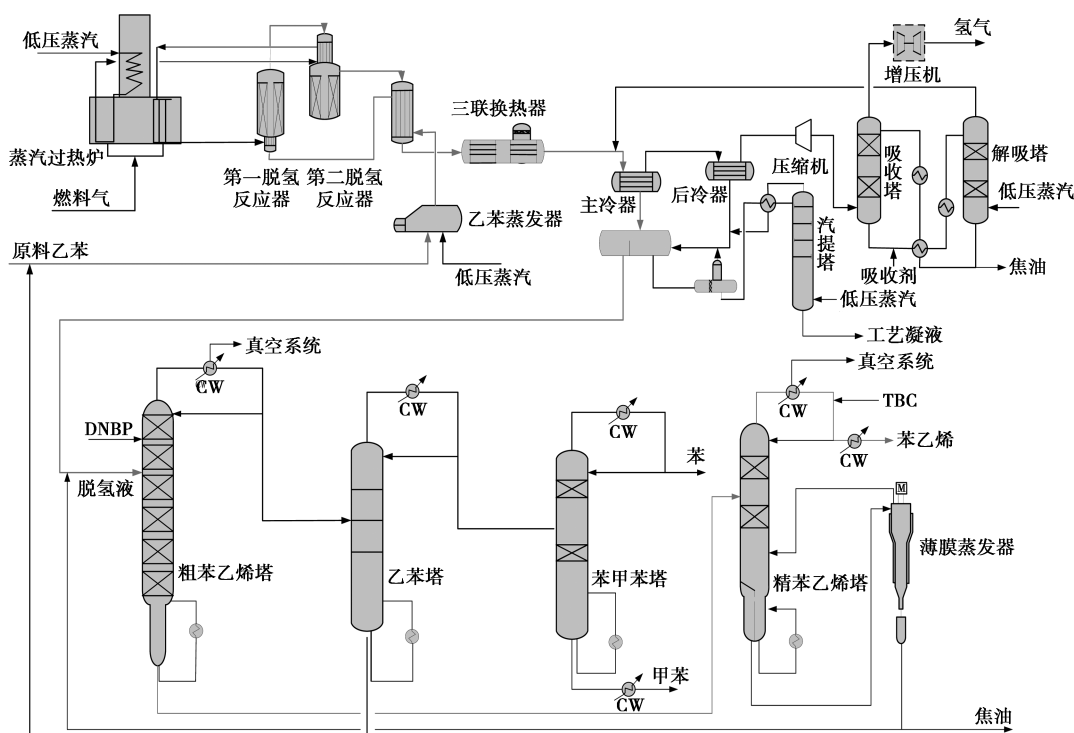


图 1 苯乙烯工艺流程简图

(2) 尾气压缩机出口尾气冷却器处聚合。在冷却器管程入口有高温脱氢尾气夹带苯乙烯在此逐渐聚合累积,同时压缩机出口生成的聚合物少量被脱氢尾气夹带到管程入口,也加剧了聚合物生成。如图 2 所示。

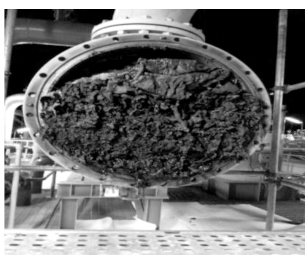


图 2 尾气冷却器聚合物

(3) 三联换热器管束及进出口处聚合。脱氢催化剂运行中不可避免会造成催化剂流失,其在脱氢反应下游流速相对较慢的地方形成深绿色聚苯乙烯铁盐聚合物,附着在底部和管壁处。最易形成聚合物的地方是在三联换热器级间和每级换热器底部,催化剂粉尘聚集累积,压差增大,脱氢反应物流速降低,苯乙烯在铁盐上挂壁,逐渐形成铁盐与苯乙烯的聚合物,随着生产波动,正压生产过程中特别是催化剂使用末期聚合物明显增多。如图 3 所示。

(4) 粗苯乙烯塔釜处聚合。不同装置因具体工艺条件不同,大都在塔釜腔体内表面气孔和人孔处



图 3 废热锅炉聚合物

有钟乳石状聚合物生成。另外停工处理时,由于塔釜的特殊结构,再沸器内物料没有单独退料降温处理,停留时间长会造成塔釜再沸器内的聚合。如图 4 所示。



图 4 粗苯乙烯塔釜聚合物

(5) 精苯乙烯塔、薄膜蒸发器处聚合。原料夹带杂质,如二乙苯,在脱氢反应生成二乙烯基苯,二乙烯基苯作为典型的交联剂与苯乙烯和 α -甲基苯乙烯聚合物累积聚合在精苯乙烯塔提馏段和薄膜蒸

发器气相线聚合生成疏松淡黄色聚合物;此外精苯乙烯塔精馏段或薄膜蒸发器气相回路由于没有阻聚剂存在,一旦有空气漏入,会造成苯乙烯氧化聚合,生成坚硬苯乙烯聚合物。如图 5 所示。



图 5 薄膜蒸发器气相线聚合物

(6) DM 罐处聚合。检修打开清理时能在 DM 罐底部清理出较多碎末状聚合物,使用空冷冷却的装置聚合物会更多。

(7) 汽提塔聚合。DM 罐油水分离不佳时,过量苯乙烯随工艺凝液夹带到汽提塔,在塔进料分布器、塔顶气相冷却器和塔内都会形成聚合物,造成汽提塔性能下降。

除以上出现聚合的部位外,苯乙烯装置日常运行中,也有些局部小的聚合问题,如压力表引压管、液位计、平衡线、吹扫线、冲洗线、地管及局部管线等,若预防聚合措施管理不到位就会影响到装置长期运行。

3 原因分析

3.1 聚合原因

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。苯乙烯单体活性较高,在空气中、受热或光照的条件下均会引发自由基聚合反应。

苯乙烯单体在 15℃ 以下流动状态聚合速率较慢,随温度升高,在停滞或缺少阻聚剂的情况下,聚合速率就迅速加快;同时苯乙烯聚合为放热反应,一旦发生聚合反应,反应速率会迅速加快,直至失控飞温。苯乙烯聚合主要发生在苯乙烯精馏塔、尾气压缩机、废热锅炉、工艺凝液汽提系统等。

(1) 温度、停留时间、苯乙烯浓度的影响

苯乙烯聚合受温度、压力影响极大^[1]。苯乙烯在生产中受热引发聚合,在温度高于 120℃ 后苯乙烯处于停滞情形,随温度增加,聚合速率与温度呈指数关系。例如苯乙烯在温度 29℃ 环境中,转化率

达到 50% 时需要 400 d;当温度达到 127℃ 时,转化率到 50% 时只需要 235 min^[2]。温度、压力的升高将促进苯乙烯聚合速率和聚合度的进一步升高,随着苯乙烯大量聚合放出热量,苯乙烯会发生爆聚,苯乙烯在高温停留时间越长反应深度越深,苯乙烯聚合黏度越大。2016 年 6 月,该装置尾气压缩机出口温度在 80~85℃ 下运行,随着负荷和气温升高,压缩机出口和下游冷凝器因高温脱氢尾气夹带苯乙烯形成的聚合物累积,压缩机出口压力也升高,造成恶性循环,最终只能临时停工清理聚合物。

(2) 苯乙烯浓度的影响

苯乙烯在没有阻聚剂时,只要满足温度条件就会聚合,浓度越大越易聚合。研究表明,苯乙烯热聚合速率与单体浓度的 2.5 次方成正比^[2]。国内多套苯乙烯装置在装置开停工时,乙苯蒸发器都因循环乙苯夹带过量苯乙烯造成乙苯蒸发器中苯乙烯浓度过高,在 90℃ 左右迅速聚合,形成的苯乙烯低聚物漂浮在乙苯和水的液面上,不及时调整操作就会造成严重后果。

(3) 杂质的影响

原料乙苯中若二乙苯超标,则经脱氢反应生成的二乙基苯容易通过自由基反应迅速聚合,与苯乙烯和 α -甲基苯乙烯形成交联聚合物,堵塞薄膜蒸发器气相线、精苯乙烯塔提馏段填料下部及脱氢单元主冷器。乙苯中若异丙苯超标,则经脱氢反应生成过量 α -甲基苯乙烯,在粗苯乙烯塔进料分布器处也易形成聚合物。

(4) 阻聚剂的影响

苯乙烯聚合速率随着温度、浓度、停留时间增加而加快,使用阻聚剂能降低聚合速率,防止聚合。苯乙烯精馏单元塔釜温度高、苯乙烯浓度高,若阻聚剂中断、量不足或阻聚效果差都会造成苯乙烯聚合。此类情形造成的苯乙烯聚合在国内装置上也多有发生。

(5) 脱氢催化剂铁流失的影响

催化剂在升温 and 降温过程中不可避免会造成铁流失,在脱氢反应下游反应物流速较慢处形成聚苯乙烯铁盐聚合物,主要在乙苯过热器末端至急冷器之间,尤以废热锅炉底部最为严重,随着时间延长,死区内各吹扫蒸汽失效,聚合堵塞会加快。

3.2 聚合机理

按机理来分^[3],苯乙烯聚合属于热量引发的链式聚合,即可在没有引发剂的情况下通过热量引发

单体产生自由基,以活性自由基为中心,完成链引发、链增长和链终止的聚合过程。

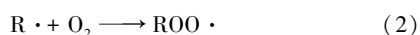
(1) 链引发反应

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:



(2) 链增长反应

当有氧存在时,自由基会快速地与氧反应,生成过氧化自由基:



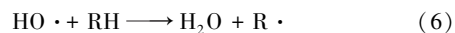
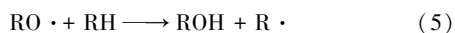
过氧化自由基进一步自氧化生成新的自由基:



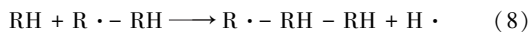
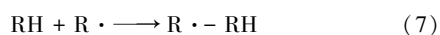
在受热和金属催化作用下,又会生成新的自由基:



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:



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。影响链增长反应速度和苯乙烯聚合物生成量的最主要因素为:温度、停留时间、苯乙烯和二乙烯基苯的浓度。

4 预防措施

为防止苯乙烯聚合,在设计工艺包时已经充分考虑了预防聚合的技术手段,如在精馏系统中负压操作、精馏增加在线分析、采用高效阻聚剂、采用低压降填料、减少苯乙烯加热次数、减少苯乙烯停留时间、提高脱氢催化剂的强度、严控乙苯中杂质含量等,所有这些措施都是从降低温度、减少停留时间、提高阻聚效果等角度考虑的。根据该苯乙烯装置这几年的运行情况,形成了一套预防苯乙烯聚合的有效手段。

(1) 精馏系统高负压操作

粗苯乙烯塔塔顶压力由 24 kPa 逐渐优化至 18 kPa,塔釜温度由设计的 105℃ 降至 97℃,精苯乙烯塔塔顶压力由 12 kPa 逐渐优化至 8.0 kPa,塔釜温度由设计的 85℃ 降至 80℃,减少聚合物生成量,降低应急情况下聚合风险。另外,负压提高也会提高

乙苯对苯乙烯的相对挥发度,减少粗苯乙烯塔顶苯乙烯的夹带,降低塔填料和下游乙苯蒸发器聚合物的生成。

(2) 塔釜液位计改造

粗苯乙烯塔和精苯乙烯塔塔釜液位计设计类型为浮筒液位计,该类型液位计在开停工和正常运行中常出现液位显示不准确,特别是开停工时,时常造成液位爆满爆空,给操作员操作造成极大困扰,处理不当易发生聚合问题。将浮筒液位计改造成双法兰液位计可很好地解决两个苯乙烯塔釜液位显示问题,运行稳定,不再出现显示失真情形。

(3) 粗苯乙烯塔在线分析持续投用

近几年粗苯乙烯塔设计上都增加了在线分析苯乙烯,但很多苯乙烯装置都没投用或长期处于故障状态。持续保持该在线色谱良好运行,特别是在开工时,及时投用在线分析,监控塔回流中苯乙烯含量,控制回流中苯乙烯含量在 1.5% 以下。

(4) 定期开展防聚工作

把苯乙烯防聚工作,如阻聚剂泵和苯乙烯泵切换、苯乙烯过滤器切换、苯乙烯控制阀副线切换、各吹扫冲洗点检查、地管冲洗、苯乙烯泵入口滤网清理等列出表单分成 4 类,每一周完成其中一类工作,以月为单位,并把定期工作利用数据库自动生成每周定期工作表格,班组按表格内容完成防聚定期工作,并确保落实执行。

(5) 尾气压缩机系统技术改造

①脱氢尾气压缩机入口增加深冷器,降低压缩机入口温度,把苯乙烯尽可能在压缩机前冷却下来,保证压缩机在高负荷下出口温度安全可控,做到本质安全;②尾气压缩机出口集液包扩径改造^[4],由 DN400 改造为 DN600,减少聚合物生成累积,同时增加清理手孔;③海南天气高温时间长,装置在高负荷下运行,增设一套阻聚剂注入系统,分别在尾气压缩机入口和压缩机下游冷却器入口注入适量阻聚剂,确保压缩机系统运行良好。

(6) 三联换热器吹扫孔板改造

原设计中三联换热器各级采用二级 40 kPaG 蒸汽孔板,压降大,特别是脱氢系统正压生产后,脱落的薄层聚合物很容易堵塞吹扫口。二级孔板改造为普通孔板,降低 40 kPa 压降,改善吹扫效果,避免聚合物累积。

(7) 优化工艺流程

将汽包上水、三联换热器上水、急冷器用水改为除盐水,很好地解决了供水阀堵塞和汽包给水泵电流高的问题,工艺凝液送回水处理系统除油除铁后再回收利用。

(8) 加强原料乙苯杂质监控

定期采集脱氢反应器进料样,监控乙苯进料中二乙苯和异丙苯浓度,建立二乙基苯定期分析制度,分析脱氢液及粗苯乙烯塔釜样品中二乙基苯含量,持续跟踪关键点二乙基苯浓度,优化操作。

(9) 优化监控和操作方式

根据苯乙烯装置运行实际情况,修正和增加相关参数报警值,提升操作员对参数报警敏感度。操作员加强对阻聚剂罐的液位、阻聚剂泵电流和阻聚剂流量等关键参数监控,关键趋势组每 4 h 从 DCS 后台自动弹出画面并红色报警,提醒操作员逐一查看确认趋势,方可逐一消掉报警,提高本质安全水平。

(上接第 341 页)

3.2.2 设备清洗

由于壳侧进料有结垢的倾向,需要经常进行清洗。单浮头式换热器可以抽芯,可对管壳程进行清洗;折流杆式是固定管板结构,管板和壳体进行了焊接,管束不能抽出,不能进行壳程清洗,只能进行化学清洗,相比来说运行和操作费用较高。

4 结论

综上所述,环氧乙烷进料/产品换热器适宜采用单浮头式结构,管壳侧物料近似纯逆流形式换热,与折流杆式相比,传热系数更高、管束重量更轻,其传热效果更优,经济效益更好;并且单浮头式换热器可以进行管壳程的清洗,同时浮头的结构也可以

5 结语

预防苯乙烯聚合是苯乙烯生产中必须考虑的技术问题,持续进行工艺优化、加强技术和生产管理,提出了多项防止苯乙烯聚合的原创措施和工艺管理手段,基本解决了苯乙烯聚合制约生产的问题,在第二运行周期装置平稳运行了 4 年,大修系统检查良好,保证了苯乙烯装置安、稳、长、满、优运行。

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, 2006.
- [2] 李钦. 苯乙烯精馏过程中的聚合的控制和处理[C]. 第六届苯乙烯行业年会文集, 青岛: 中石化上海石油化工研究院乙苯/苯乙烯协作组, 2017: 30-34.
- [3] 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, 40(11): 223-225.
- [4] 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. ■

解决温差应力对于设备的影响。单浮头式换热器同样适用于石油化工装置中其他类似进出料换热器的选型。

参考文献

- [1] 钱嘉兴. 关于环氧乙烷/乙二醇主要工艺生产特点浅析[J]. 医药工程设计, 2008, 29(5): 14-18.
- [2] 宋铁新. EO/EG 装置 SHELL 和 SD 技术对比[J]. 广州化工, 2014, 41(20): 107-108.
- [3] 李天文, 杨帆, 张玉玲, 等. 环氧乙烷的技术进展及产品装置分析[J]. 天津化工, 2007, 21(2): 13-14.
- [4] 张旭之, 王松汉. 乙烯衍生物工学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [5] 王子宗. 石油化工设计手册(第三卷)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.xdhg.com.cn>