

苯乙烯装置工艺凝液质量控制研究

史刚*

(中海油东方石化有限责任公司,海南 东方 572600)

摘要:通过对某苯乙烯生产装置工艺凝液中杂质进行 EDS 元素分析及傅里叶红外光谱分析,确定了杂质的组成系苯乙烯聚合形成的混合物,分析研究了杂质的形成原因并通过采用降低油水分离器介质温度、采用乙苯多级萃取及降低汽提塔操作温度等综合措施,缓解了苯乙烯在汽提塔的聚合问题,确保了工艺凝液质量稳定并产生了较好的经济及社会效益。

关键词:苯乙烯;工艺凝液;质量控制

中图分类号:TQ241.21;TQ028.31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0130-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.033

Quality control of process condensate produced by styrene plant

SHI Gang*

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

Abstract: The composition of impurities in the process condensate of styrene plant is analyzed by EDS elemental analysis and FTIR. Polystyrene compounds are found to be the main component of the impurities. The reasons for the impurity formation are discussed. To reduce the polymerization of styrene in the stripping tower, various measures have been undertaken, including decreasing the media temperature of oil-water separator, using multistage extraction technique with ethylbenzene as extracting agent, reducing the operation temperature of stripping tower, and so on. These measures ensure the stable condensate quality and produce good economic and social benefits.

Key words: styrene; steam condensate; quality control

苯乙烯是生产合成橡胶与塑料的重要原料,是仅次于 PE、PVC 和 EO 的第四大乙烯衍生产品^[1]。目前苯乙烯生产工艺主要为 ABB Lummus/UOP 工艺与 Fina/Badger 工艺^[2],这 2 种工艺在脱氢单元都需要大量蒸汽为反应器提供热量,消除反应生成的积碳,降低氢气分压提高转化率等,蒸汽在冷凝系统冷凝后,经油水分离器分离,水相进入汽提塔,经水蒸汽汽提,塔釜凝液(简称“工艺凝液”)部分供苯乙烯装置内汽包产汽,部分外送并入厂内凝结水系统,因此为避免造成厂内凝结水系统污染,需严格控制工艺凝液质量。

工艺凝液的质量问题一直是困扰国内苯乙烯装置平稳生产的问题之一。部分苯乙烯装置经常出现汽提塔汽提效果变差,凝液质量不合格,塔釜凝液泵堵塞等现象,针对这类问题,有研究^[3-5]建议苯乙烯装置的汽包供水应改为蒸汽凝液,“工艺凝液”并入污水系统或外送进行再处理。上述的处理措施有效规避了“工艺凝液”质量问题可能产生的次生灾害,但会产生环保问题亦或是导致产品成本上升。

1 杂质来源可能性分析

2015 年 4 月份某苯乙烯生产装置频繁出现塔

釜凝液泵堵塞,工艺凝液质量不合格,汽提塔压差上升,工艺凝液 TOC(总有机碳含量)在线分析频繁出现失灵等现象。清理釜凝液泵发现图 1 所示固体杂质。

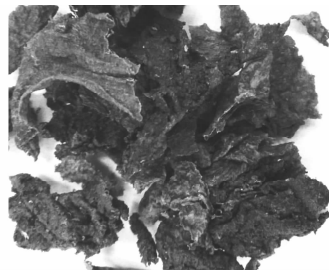


图 1 杂质样品图

苯乙烯由于双键上的电子云受苯环共轭效应影响容易极化, π 键断裂生成自由基,是一种易被引发聚合的单体。生成苯乙烯的反应过程中副产的 α -甲基苯乙烯、二乙烯基苯等杂质化学结构中的双键电子云受官能团电子效应的影响,发生极化断裂的可能性甚至高于苯乙烯,更容易引发聚合,生成相应聚合物^[3-4]。对该装置杂质来源的可能性进行排查中,发现油水分离器内组分复杂,苯乙烯装置设计之初考虑减少环境污染,油水分离器需接受乙苯装置的含油废水。综合上述因素影响,杂质的

来源无法明确判断,因此需对其进行结构分析以推断其来源。

2 固体杂质结构解析

为明确杂质的组成及结构,分别采用溶解性实验、元素分析、红外光谱分析等方式对其进行结构分析。

2.1 溶解性实验

分别用去离子水、质量分数 10% 的盐酸溶液、甲苯和二氯甲烷等溶剂检测杂质样品的溶解性,发现杂质样品在甲苯和二氯甲烷中溶胀并变软;在盐酸中有痕量溶解,且溶液变成浅绿色;样品在水中几乎没有变化,玻璃瓶内壁出现细小气泡,说明杂质主要为有机物,含有金属离子铁。

2.2 元素分析

采用 EDS 对杂质元素组成进行分析,分析结果见表 1。

表 1 元素分析结果

元素	C	O	Fe	其他
质量分数	46	35	16	3

结果显示,样品大部分是有机物,另含部分含铁无机物和一些其他杂质。除了碳、氧和铁元素,样品还检测出有少量的硫、钠和极少量的硅,这些质量分数在 3% 左右。含铁无机物来源可能是乙苯脱氢催化剂高铁酸钾中铁元素流失或者系统中的铁锈。

2.3 红外光谱分析

对杂质样品进行红外分析,如图 2 所示。结合 EDS 元素分析结果,通过排除法对其进行结构解析。据图 2 示该杂质在 $3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处未发现羟基官能团的特征吸收峰,说明该杂质不属醇类、羧酸类、酚等化合物。在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处未发现羰基官能团的特征吸收峰,说明该杂质不属含醛酮类、酯类等化合物,因此该杂质组成中仅可能包含烃类或醚类物质。 $1\ 380$ 、 $2\ 962$ 、 $2\ 872\ \text{cm}^{-1}$ 处未发现甲基形成的特征吸收峰,说明该杂质不包含 α -甲基苯乙烯的聚合物。 $1\ 600$ 、 $1\ 582$ 、 $1\ 492$ 、 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于苯环。指纹区 752 、 $694\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于苯环单取代结构,据此可判断该杂质不包含二乙烯基苯聚合的产物。 $3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 以上 4 组特征吸收峰归属于不饱和碳原子(可能是苯环上的不饱和碳原子)。 $2\ 918.73$ 、 $2\ 848.1\ \text{cm}^{-1}$ 处特征吸收峰归属于亚甲基 C—H 伸缩振动吸收峰。 $1\ 027\ \text{cm}^{-1}$ 处特征吸收峰归属于不饱和碳原子的碳氢面外摇摆振动亦

或是醚类结构中 C—O—C 结构不对称伸缩振动^[6]。

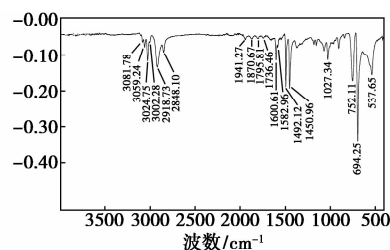


图 2 杂质样品红外分析图

2.4 分析结论

FTIR 分析结果显示,该杂质组成化合物结构中含单取代基的苯环、亚甲基官能团,不含甲基,尚不能确定是否含有醚类结构。结合 EDS 元素分析结果,可得 O 元素与 Fe 元素的摩尔比高达 7.66:1,表明除高铁酸钾或者铁锈之外,杂质组成中某些结构中含有氧元素,初步判定杂质中含有醚类结构。综上所述,并结合乙苯-苯乙烯联合装置所涉及的材料推断该杂质是苯乙烯聚合形成的混合物。该混合物中醚类结构的形成可能是苯乙烯自由基在链增长阶段与系统中的微量氧气结合生成过氧自由基,过氧自由基分解形成烷氧自由基后与苯乙烯自由基发生偶合终止反应形成的^[7-9]。

3 聚合物形成原因研究

该苯乙烯装置汽提塔为筛板塔,在筛板塔盘的入口堰及溢流堰等位置容易出现流动死区,汽提塔水相进料中含有的苯乙烯在此处停留聚集,汽提塔操作温度 73(塔顶温度)~82(塔釜温度)℃,具备引发苯乙烯热聚合的条件,产生聚合物吸附在塔盘上。聚合物不断累积阻碍了流体流动,促进了苯乙烯的聚集,聚合反应速度加快。聚合物数量增多,影响汽提塔分离效果,汽提塔压差增大,工艺凝液质量不合格,聚合物脱落堵塞了泵入口过滤器。

4 抑制聚合物形成措施研究

通过分析聚合物形成原因,可知减缓汽提塔聚合物形成速率的关键是降低水相进料中的苯乙烯含量。考虑到温度对物系互溶度的影响,该装置首先调整了脱氢冷凝系统循环水量,降低了油水分离器介质温度,提高了油水分离效果。其次该装置采用萃取的方式在汽提塔水相进料泵(工艺凝液泵)入口注入萃取剂对水相苯乙烯进行萃取。

4.1 注入萃取剂

采用乙苯作为萃取剂的优势在于选择性系数 β

大,且萃取剂乙苯不会使脱氢液引入新组分,增加分离难度。将经过聚结器分离的油相部分返回至工艺凝液泵入口,采用多级萃取的方式既减少了萃取剂用量,又提高了萃取效果。根据乙苯在水相中的溶解度曲线结合装置负荷计算出乙苯注入的最小流量约 10 kg/h,并在此基础上逐渐增加注入量,并对萃取相苯乙烯含量取样参考 GB 11890—1989 定量分析,结果如图 3。

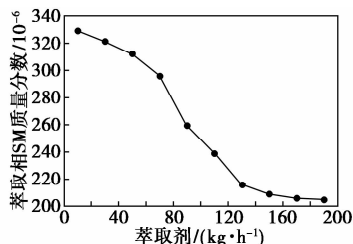


图3 萃取剂用量与萃取相苯乙烯含量图

萃取剂量较小时,受停留时间等因素影响,混合相在聚结器中不易分离,较难建立油相液位,萃取效果较差。逐渐增加萃取剂量,同时提高返回至工艺凝液泵入口的二次萃取剂流量,萃取效果变化明显。当萃取剂流量增加至 130 kg/h 时继续提高萃取剂量,水相苯乙烯含量减少趋势变缓,因此将萃取剂流量控制在 130 kg/h 较为合理。

4.2 调整汽提塔操作温度

水相进料中苯乙烯含量的下降降低了汽提塔气相中苯乙烯分压,提高了水相苯乙烯的气化率,大幅降低了工艺凝液 TOC 质量分数,因此在新工况下可以对汽提塔操作进行优化,降低汽提塔操作温度,减缓苯乙烯在汽提塔盘热聚合反应速率。保持泡点进料温度不变,参考工艺凝液 TOC 在线监测数据,逐步降低汽提蒸汽用量,直至工艺凝液中 TOC 质量分数达到 1.0×10^{-6} 左右(控制指标小于 1.5×10^{-6}),保证工艺凝液质量合格,结果如表 2。

表2 优化操作后部分参数变化表

	汽提蒸汽用量/ (t·h ⁻¹)	塔顶温度/ ℃	凝液 TOC 质量 分数/10 ⁻⁶
原工况	3.2	73	1.0
调整后工况	2.9	70	1.0

调整后汽提塔操作温度下降 3℃,苯乙烯聚合反应的动力学相关研究^[10-11]表明,温度降低能够显著降低聚合反应速率。调整后年节省蒸汽 2 400 余吨,产生经济效益约 40 余万元,有效降低了装置能耗。

5 结语

对工艺凝液中杂质进行定性分析,推断出聚合物的组分及结构,通过采用降低介质温度、注入萃取剂进行多级萃取及降低汽提塔操作温度等综合措施不仅有效缓解了汽提塔苯乙烯聚合问题,还产生了一定的经济效益,促进了装置的节能降耗。采用上述措施调整后的汽提塔压差平稳,工艺凝液质量稳定,解决了工艺凝液排放问题,产生了一定的社会效益。

参考文献

- [1] 印会鸣,林宏,王继龙,等. 乙苯脱氢催化剂大的发展现状[J]. 工业催化,2012,20(1):13-18.
- [2] 玄浩,焦书建. 苯乙烯生产技术研究进展[J]. 炼化世界,2006,(6):18-21.
- [3] 张玉光. 防止苯乙烯生产过程中发生聚堵的措施[J]. 辽宁科技大学学报,2009,32(6):605-608.
- [4] 佟以超. 苯乙烯生产过程中发生聚堵的原因分析及预防措施[J]. 辽宁化工,2006,35(10):586-589.
- [5] 赵志强. 苯乙烯生产过程中生成聚合物的原因分析及对策[J]. 石化技术,2002,9(4):224-227.
- [6] 张华,彭勤纪,李亚明,等. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005:259-329.
- [7] Husain A, Hamielec A E. Thermal polymerization of styrene[J]. Journal of Applied Polymer Science,1978,22:1207-1223.
- [8] Russell K E, Tobolsky A V. Thermal initiation of styrene polymerization[J]. J Am Chem Soc,75(20):5052-5054.
- [9] Kunio Arai, Hiromi Yamaguchi, Shozaburo Saito. A kinetic study of thermal polymerization of styrene[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan,1986,19(5):413-419.
- [10] 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.
- [11] 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. ■