

苯乙烯工艺技术改进及应用

于美红, 丛林, 宋守刚, 郭东荣

(山东齐鲁石化工程有限公司, 山东淄博255400)

摘要: 山东齐鲁石化工程有限公司苯乙烯生产原工艺中存在粗苯乙烯脱水效果较差, 蒸汽过热炉能耗较高, 苯乙烯返回罐中冷、热苯乙烯的混合程度差, 罐区大多数储罐的放空气直接排入大气等问题。这些问题导致原工艺能耗、物耗高, 既影响生产装置的长期稳定运行, 又影响环境。经过技术改进后, 不仅解决了原工艺存在的技术问题, 而且降低了能耗、物耗。

关键词: 苯乙烯; 技术改进; 脱水; 节能; 应用

中图分类号: TQ241.21

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)10-0084-02

Technical improvement and implementation in styrene production

YU Mei-hong, CONG Lin, SONG Shou-gang, GUO Dong-rong

(Shandong Qilu Petrochemical Engineering Co., Ltd., Zibo 255400, China)

Abstract: There are some problems which exist in the styrene production process in Shandong Qilu Petrochemical Engineering Co. Ltd., which include poor dewatering effect of crude styrene, high energy consumption of steam superheater, poor mixing degree of cold styrene and hot styrene in the return tank, and the vent gas from most storage tanks directly discharges into atmosphere. Such problems cause a higher loss both in energy consumption and material consumption, it affects a long period of stable operation and environment. After the technical improvement, the problems which exist in the original process has been resolved, and both the energy consumption and material consumption have been reduced.

Key words: styrene process; technical improvement; dehydration; energy saving; application

苯乙烯单体是石油化工的主要基础产品和重要的有机化工原料。虽然我国苯乙烯产量年平均增长率高达15.7%, 但仍然远远无法满足下游装置生产的需求, 国内还需大量进口。面对上述状况, 我国的苯乙烯生产企业正通过现有装置的扩能和技术改造, 淘汰落后生产工艺和装置, 提高生产效率, 节能降耗, 改进产品质量。

山东齐鲁石化工程有限公司经过深入调研和分析, 根据国内市场的实际情况启动了苯乙烯工艺科研工作, 在研究和总结国内外同类装置运行情况的基础上, 通过对工艺流程的优化以及对关键设备的技术改进, 解决了原工艺中存在的一系列问题, 装置的物耗、能耗达到国内先进水平, 具有设备国产化程度高、投资省、污染物排放对环境影响小等特点。

1 粗苯乙烯(脱氢液)脱水工艺技术改进

1.1 工艺流程简介

粗苯乙烯(脱氢液)脱水工艺就是将乙苯脱氢后, 反应产物中的水经油水分离器分离后的含水量分数为0.11%的脱氢液再次分离, 使脱氢液含水量分数减少到 500×10^{-6} 以下。

反应产物从油水分离器进行油水分离后, 油相

从油相收集室抽出脱氢液, 原流程是在装置正常开车时, 脱氢液由脱氢液泵直接输送到苯乙烯精馏工段的粗苯乙烯塔进行分离; 增加浮动出油设施后要求必须先将脱氢液输送到中间罐区的脱氢液罐再次进行油水分离, 然后进入粗苯乙烯塔进行分离。

为了实现上述过程, 首先要保证物料在油水分离器中有足够的停留时间, 油水分离器必须有足够的容积。在尽量减少投资的前提下, 利用在苯乙烯装置生产配套的中间罐区中设置的容积为 $2\ 000\ \text{m}^3$ 的脱氢液罐作为第2次油水分离器。该脱氢液罐原主要的作用是开停车时作为脱氢液储存使用。目前为了脱除脱氢液中少量的水将该罐增加为浮动出油设施, 使从油水分离器中分离的脱氢液(油相)先送往罐区, 等物料在罐区停留一段时间后, 借助于密度的差异, 通过重力沉降作用, 将轻相(脱氢液)和重相(工艺凝水)分离。脱氢液从液面的最高处(油相层)出料减少了油相中的带水量, 使脱氢液带水质量分数减少到 500×10^{-6} 以下。

1.2 技术改进前

因进入粗苯乙烯塔的脱氢液含水量大, 进入粗苯乙烯塔后, 塔顶带水量增大, 回流后带水量越来越大, 导致塔压上升, 塔温降低, 塔底乙苯含量增加。

收稿日期: 2010-03-29; 修回日期: 2010-06-13

作者简介: 于美红(1963-), 女, 大学, 高级工程师, 主要从事石油化工工艺研究, 0533-7536151, Yumh-2005@yahoo.com.cn; 丛林(196-), 男, 硕士, 现任山东齐鲁石化工程有限公司副总工程师, 高级工程师, 主要从事石油化工工艺研究, 0533-7556269, Conglin2003@263.net。

为保证塔的稳定操作,1个工作班次必须经常切换粗塔回流罐水相,切换次数一般为7~8次。脱氢液中含水量大,回流后带水量越来越大,反复加热和冷凝,增加粗塔再沸器蒸汽的用量,同时相应增加粗塔冷凝器循环水用量。

1.3 技术改进后

使用浮动出油设施后,使进入粗苯乙烯塔脱氢液含水质量分数减少到 500×10^{-6} 以下,稳定精馏单元粗苯乙烯及乙苯回收塔的操作,减少了切换粗塔回流罐水相的频率。1个工作班次最多切换粗塔回流罐水相1次,且减少粗塔再沸器蒸汽用量约100 kg/h,相应减少粗塔冷凝器循环水用量约4.9 t/h。

1.4 技术改进经济效益分析

项目实施后,可节约蒸汽100 kg/h,节约循环水4.9 t/h。按年操作时间8 000 h,蒸汽价格185元/t,循环水价格0.25元/t计,可直接降低成本15.78万元/a。

此外,由于减少了切换粗塔回流罐水相的频率,使操作人员操作更为简便,减少了不合格苯乙烯产出的几率。

2 苯乙烯循环冷却技术改进

2.1 原工艺存在的问题

苯乙烯返回罐中的方式一般有2种:一是通过管口直接入罐,管口内部没有任何的辅助部件以助冷、热苯乙烯充分混合,这种方式明显存在冷、热苯乙烯的混合程度差,充分冷却的循环时间长,罐内介质温度不均匀,循环冷却存在“死区”和苯乙烯循环量大等缺点,不但消耗能耗高,且容易发生罐内苯乙烯聚合现象。二是在管口内部增设管式分布器,在分布器上部两侧开孔以增大冷、热苯乙烯介质的混合面积,这种方法使得冷、热苯乙烯混合程度低和各处温度不均匀现象明显改善,循环时间也相对缩短。但罐内循环冷却仍存在“死区”和苯乙烯循环量大的问题仍然突出,必然会存在罐内苯乙烯聚合隐患。

2.2 技术改进

该公司对原苯乙烯循环冷却技术进行了重大改进,利用特殊设计的管式分布器和特殊设计加工的喷嘴的巧妙组合,在一定的系统压力下,将被冷却的苯乙烯均匀地喷入储罐的液相中,使之与未被冷却的苯乙烯均匀混合并进行传热,实现储罐中苯乙烯介质的均匀冷却。从而大大提高了冷、热苯乙烯介质的混合程度,缩短了罐内苯乙烯充分冷却的循环

时间,确保罐内介质温度均匀、恒定,消除了罐内苯乙烯聚合隐患。而且因苯乙烯的循环量大大减少,还有效地降低了苯乙烯储存中的能耗。

3 蒸汽过热炉节能技术改进

由于蒸汽过热炉是苯乙烯装置的主要耗能装置,蒸汽过热炉的节能降耗工作潜力较大,目前常用的方式有增加对流段管束数,降低排烟温度;采用高效保温材料减少散热损失等。该公司在炉底燃烧器入口处增加空气预热器,利用装置低温工艺凝液预热助燃空气的节能技术,在国内苯乙烯装置蒸汽过热炉上还属首次应用。

3.1 工艺流程

自中压凝液总管引出的工艺凝液母管,经过流量测量装置计量后进入炉区,沿炉膛两侧分布,通过进、回水干管连接空气预热器;空气预热器主要通过“一对一”对接方式与蒸汽过热炉上的底部燃烧器连接,工艺凝液经过各个空气预热器换热后回到炉膛两侧各自的凝液回水干管,经干管汇集到母管后返回到装置内。

预热空气温度随环境温度和工艺凝液流量而变化,可以通过调节工艺凝液流量来控制预热空气温度,在每台预热器内部都设有专门的流量分配器,在不需对每台炉旁的干管作出任何调整的情况下保证各台预热器出口温度相差无几。

3.2 主要特点

在满足蒸汽过热炉生产要求的前提下,利用装置副产工艺凝液作为热源,加热增设在过热炉底部燃烧器上空气预热器的常温空气,使进入蒸汽过热炉底部燃烧器的冷空气获得热量,从而节省燃料,达到蒸汽过热炉节能降耗的目的。此外还可降低排烟温度,从而大幅度提高蒸汽过热炉热效率,可带来直接经济效益120万元/a,该技术不增加外界的能耗设备,也不需要自动控制,完全利用蒸汽过热炉自身的潜力以及装置余热,来推动该节能系统的正常运行。

4 罐区储罐放空系统技术改进

4.1 工艺流程简介

苯乙烯装置中间罐区的各储罐的排放气主要为氮气,并含有少量的有机物,如乙苯、甲苯、苯乙烯和苯等,将各储罐排放气汇集到排放总管,送入排放气冷却器,用冷冻水冷却,再将其中的有机物冷却冷凝,

(下转第87页)

通常,盛装压缩气体和液化气体的钢瓶压力大于3.6 MPa,处于高压下的气体,当钢瓶受热或强烈撞击、振动作用时,气体剧烈膨胀,瓶内压力急剧增大,当压力大于钢瓶的强度极限时,就会发生钢瓶的物理爆炸,其破坏力也相当大。第三是化学爆炸,是由于物质发生极其激烈的化学反应,产生高温、高压并释放出大量的热量而引起的爆炸。工业气体的化学性质很活泼,容易发生氧化、分解和聚合反应而引起爆炸。特别是具有氧化性的有毒气体,这些气体发生氧化反应引起爆炸时,也产生毒害性,其危害更严重。

2 工业气体爆炸事故原因分析

2.1 反应失控引起爆炸

多数工业气体高压下,发生氧化、卤化、聚合等放热反应。这些反应在容器内发生时,反应条件控制不当或搅拌机发生故障、停电、停水而造成反应热蓄积,反应体系的温度迅速增加,使反应容器内压力剧增而发生爆炸。例如1989年8月29日,辽宁省本溪市某化工厂生产聚氯乙烯树脂过程中发生爆炸事故,造成死亡12人,重伤2人,轻伤3人,直接经济损失22.048万元。事故的主要原因是当聚合釜中反应进行8 h,还处于聚合反应的中后期(该厂聚

(上接第85页)

送入为苯乙烯装置设置的环保设施密闭排放罐中(该排放罐放置于地槽内),冷凝液再返回到脱氢液储罐回收。

4.2 技术改进前后比较

在20世纪90年代初引进的苯乙烯装置中,仅对乙苯储罐的放空气进行了冷却冷凝,大多数储罐的放空气直接排入大气,罐区气味较大。为了最大限度地减少排放气中有机物对大气的污染,改善生产环境,针对原油流程存在的不足,将罐区各储罐的放空系统进行了改进。将直接排放至大气的不合格乙苯、脱氢液、甲苯、苯与乙苯储罐的放空管线汇合后一起送入冷却器,并调整各罐的排放压力,使其各罐排放管线压力匹配。另外原有放空系统的冷凝液返回到本储罐,为了使其凝液能够克服储罐的静压差返回到罐中,必须将冷却器布置在该储罐顶部以上,故需设置较高的框架以满足冷却器的安装要求,而改进后的放空系统冷却器的凝液排入装置地下的密闭排放罐内,由于该罐布置于地下,故冷却器布置于地面上即可满足工艺要求,因此改进后的放空冷

合反应一般为11 h左右),反应还处于较激烈的阶段时,此岗位操作工关闭冷却水阀门,导致大量反应热不能及时导出,聚合釜内超温、超压,过高压力将聚合釜人孔垫冲开,大量氯乙烯喷出来并产生静电火花,导致氯乙烯车间爆炸。

2.2 气体泄漏引起爆炸

易燃气体泄漏后,与空气混合达到一定浓度时,在点火源的作用下会发生爆炸。根据爆炸理论,易燃气体在空气中爆炸必须具备以下条件:一是易燃气体与空气形成的混合物浓度达到爆炸极限,形成爆炸性混合气。二是有能够点燃爆炸性混合气的点火源。例如2001年2月27日,江苏省盐城市某化肥厂合成车间管道突然破裂,引起氢气外泄爆炸事故,造成5人死亡,26人受伤。在这起事故中,管道破裂泄漏的氢气与空气形成爆炸性混合气体,氢气从管道大量泄漏喷出时,高速气体冲击和管道破裂部位急剧摩擦,产生的静电火花引起氢气和空气的混合物气体爆炸燃烧。

2.3 生产设备检修引起火灾爆炸

工业气体生产装置和设备复杂,设备和管道中残存易燃易爆、有毒有害、有腐蚀性的物质,检修作业频繁又离不开动火,稍有操作不慎或违反操作规程极易引起火灾爆炸事故。设备检修事故原因很多

却器的安装较改进前省去了安装框架,可节省土建投资。

4.3 技术改进后效果

(1)对各储罐的放空气进行冷却,有效降低排放气中的有机物含量,减少空气污染,收到良好的环保效益。

(2)各储罐排放气中的有机物得到充分回收和利用,从而减少了物料损耗。

(3)通过改变冷却器冷凝液的排放去向,将放空冷却器的安装高度由原来的14 m平台上移至地面,从而降低了冷却器的安装费用,节省了土建安装投资26万元。

5 技术应用及效果

苯乙烯工艺技术改进完成后先后应用于中石化齐鲁分公司、江苏利士德化工有限公司、大庆中蓝石化有限公司、辽宁华锦化工集团、天津大沽化工股份有限公司、中国化工山东华星化工公司和茂名石化公司的苯乙烯装置,项目投产后取得了良好的经济效益、环保效益和社会效益。■