

# 提高苯乙烯出厂优等品率的 解决方案与对策

焦书建,王光耀,王振龙

(中国石油大连石化分公司,辽宁 大连 116031)

**摘要:**针对罐区苯乙烯产品聚合物含量高达不到优等品标准,严重影响装置效益的现状,分析了装置生产及存储系统产生聚合物的影响因素,找出相应的解决办法,减少聚合物生成量,使苯乙烯出厂的优等品率由 28.7% 提高到 80.6%。

**关键词:**苯乙烯;储存;聚合物;对策;优等品

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0115-03

## Solutions and countermeasures of improving rate of high-class styrene

JIAO Shu-jian, WANG Guang-yao, WANG Zhen-long

(PetroChina Dalian Petrochemical Company, Dalian 116031, China)

**Abstract:** Due to the high content of polymer in styrene products in tank farm, the styrene product can not meet the standard of high class styrene and seriously affect the device efficiency. The influencing factors for generation of polymer in the styrene production and storage systems are analyzed. The corresponding solutions can reduce the production of polymer and the rate of high-class styrene is increased from 28.7% to 80.6%.

**Key words:** styrene; storage; polymer; countermeasures; high-class product

苯乙烯是芳烃的一种,简称 SM,是石化行业的重要基础原料。苯乙烯主要用于生产苯乙烯系列树脂及丁苯橡胶,也是生产离子交换树脂及医药品的原料之一,此外,苯乙烯还可用于制药、染料、农药以及选矿等行业。可以说苯乙烯是化学工业中最重要的单体之一。

### 1 装置现状

苯乙烯是不饱和芳烃,在常温下就能发生缓慢热激发的聚合反应,此聚合过程是放热反应,如果物料温度不能控制,聚合反应速度将加快,生成更多的聚合物,苯乙烯的这些负面反应将会影响苯乙烯的存储和运输安全。

苯乙烯的聚合还会影响产品的质量。按照工业用苯乙烯标准(GB/T 3915—2011)对苯乙烯质量的要求(见表1),聚合物质量含量是产品主要质量指标,优等品的聚合物质量含量应 < 10  $\mu\text{g/g}$ ,合格品的聚合物质量含量应 < 50  $\mu\text{g/g}$ ,当聚合物质量含量超过 15  $\mu\text{g/g}$  时,将对苯乙烯的色度和透明度产生不利影响,并且由聚合物质量含量高的苯乙烯单体作原料,经其他形式聚合反应生产的聚合产品其韧性会降低,直接冲击下游产品质量<sup>[1]</sup>。

表1 苯乙烯产品主要质量指标(GB/T 3915—2011)

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
外观	清晰透明,无机机械杂质和游离水		
质量分数/%	≥99.8	≥99.6	≥99.3
聚合物/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	≤10	≤10	≤50
过氧化物(以过氧化氢计)/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	≤50	≤100	≤100
总醛(以苯甲醛计)/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	≤100	≤100	≤200
色度(铂-钴色号)/号	≤10	≤15	≤30
乙苯质量分数/%	≤0.08	报告	—
阻聚剂(TBC)/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	10~15(或按需)		

注:如遇特殊情况,可按供需双方协议执行。

此外,在装置正常生产过程中,由于某种原因苯乙烯产品也会产生聚合物,从而影响苯乙烯产品的质量。

2012年某石化公司苯乙烯装置苯乙烯出厂优等品率是 28.7%,主要因为聚合物质量含量达不到优等品标准(见表2),严重影响装置的经济效益(优等品与合格品差价 100~150 元/t)。因此,苯乙烯聚合物对于安全生产及从经济角度来说有着重大的

意义。针对这种情况,有必要对生产装置及存储系统产生聚合物的影响因素进行分析,找出相应的解决办法,减少聚合物生成量,提高苯乙烯出厂的优等品率。

表 2 2012 年苯乙烯出厂质量情况

项目	月份					
	1	2	3	4	5	6
质量分数/%	99.69	99.75	99.72	99.66	—	99.76
聚合物/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	23.0	14.3	14.0	14.7	—	4.0
项目	月份					
	7	8	9	10	11	12
质量分数/%	99.72	99.69	99.71	99.68	99.73	99.74
聚合物/( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	4.8	14.0	11.0	7.1	9.3	21.5

## 2 聚合物产生的原因

### 2.1 阻聚剂(TBC)的影响

对贮存苯乙烯来说,由于其自聚的特性,必须添加阻聚剂来防止和控制自聚反应的发生。目前采用公认有效的阻聚剂对叔丁基邻苯二酚(TBC),它的优点是会使苯乙烯因适量加入 TBC 而增加色泽。以往 TBC 常温下为固态,需放置水浴槽内加热融化后再加入 TBC 溶解罐内与苯乙烯混合搅拌均匀,目前国内装置大多使用的为塑料桶装液态 TBC(冬季或低温下易结晶或变黏稠),可直接加入苯乙烯的浓溶液中,充分搅匀后用计量泵注入苯乙烯馏出口管线内。

由于桶装 TBC 溶液属热敏性阻聚剂,在正常贮存温度下是阻聚剂,但在夏季高温下或加热时分解,变成无效,因此阳光暴晒下的桶装 TBC 溶液或冬季配置 TBC 溶液时的加热等都会导致起不到阻聚作用,而夏季长时间使用的 TBC 溶解槽内的溶液也会因高温生成聚合物,从而造成苯乙烯馏出口有较高含量的聚合物。

### 2.2 贮存温度的影响

虽然加入了阻聚剂(TBC),控制了苯乙烯自聚的发生,但是随时间的增加 TBC 逐渐消耗,含量会逐渐降低,且存放的温度越高,TBC 含量降低得越快,如图 1 所示<sup>[2]</sup>。因此贮存温度越高,苯乙烯自聚的速度越快,聚合物生成量越多。

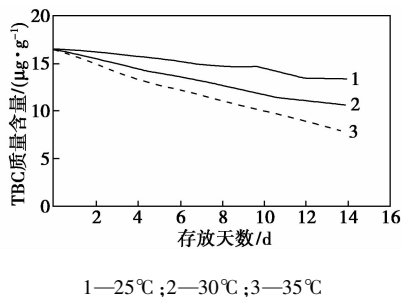


图 1 TBC 含量随存放时间的变化情况

### 2.3 空气中氧气的影响

苯乙烯单体在氧气或空气存在下会形成一种较强引发活性的过氧化物,这些过氧化物在一定条件下分解成自由基和醛类,能在较低温度下短时间内引发聚合并放出热量,同时苯乙烯受热自身也会发生聚合,过氧化物不仅可以促进苯乙烯聚合,还可以使产品中的醛含量增加。但由于苯乙烯所用的阻聚剂是需氧型阻聚剂,如果苯乙烯中完全没有溶解氧气,TBC 就会失去阻聚作用,因此苯乙烯生产、贮存及配制 TBC 溶液时一定要避免大量空气进入。

### 2.4 设备的影响

#### 2.4.1 苯乙烯贮罐结构

苯乙烯贮罐内壁焊缝处理不平滑、罐壁锈蚀粗糙、罐顶开孔过多、管线及内凸出附件过多,都会造成苯乙烯蒸气冷凝物积存后聚合成钟乳石状聚合物,收料液位上升时溶解进入物料,造成产品污染。

#### 2.4.2 TBC 计量泵

TBC 计量泵故障会造成 TBC 溶液打不进苯乙烯馏出口管线,从而导致苯乙烯中 TBC 含量达不到要求的指标,聚合物含量上升。

(上接第 114 页)

[9] Elemans P H M, Bos H L, Janssen J M H, et al. Transient phenomena in dispersive mixing[J]. Chem Eng Sci, 1993, 48(2): 267 - 276.

[10] Praserthdam P, Phatanasri S, Meksikarin J. Activation of acetylene selective hydrogenation catalysts using oxygen containing compounds[J]. Catal Today, 2000, 63(2/3/4): 209 - 213.

[11] 南军. 重整汽油选择性加氢 Pd 基催化剂的制备、表征与加氢性能[D]. 北京, 中国石油大学, 2007.

[12] 赵汝, 刘静. 裂解汽油加氢一段催化剂失活原因分析[J]. 乙烯

工业, 2006, 18(4): 56 - 58.

[13] 贾建业, 谢先德, 吴大清, 等. 常见硫化物表面的 XPS 研究[J]. 高校地质学报, 2000, 6(02): 255 - 259.

[14] 谢福中, 胡华荣, 乔明华, 等. 噻吩在猝冷骨架 Ni 上吸附脱硫的 XPS 研究[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(09): 1729 - 1732.

[15] 王蓉, 黄晓茜. 负载型 Ni-B/SiO<sub>2</sub> 催化剂硫中毒显微结构及表面结构的研究[J]. 电子显微学报, 2000, 19(1): 419 - 420.

[16] 苏晓云, 李学宽, 杜明仙, 等. 裂解汽油一段加氢用 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CS<sub>2</sub> 中毒研究[J]. 工业催化, 2010, 18(1): 42 - 46. ■

### 2.4.3 苯乙烯循环冷却器

苯乙烯循环冷却器泄漏不仅会影响贮罐内苯乙烯的循环冷却,夏季还会因温度高使苯乙烯易产生聚合物,而且会造成冷冻水与苯乙烯互串,影响苯乙烯产品质量。冷冻水中串入苯乙烯后后果非常严重,不仅会造成整个冷冻水系统污染,须全部更换,而且会导致冷冻水管线、冷却器等堵塞,冷冻水罐内的苯乙烯聚合物无法清理干净也须更换。

### 2.4.4 冷冻机

冷冻机是为苯乙烯提供冷量的关键设备,因此保证冷冻机的正常运转非常重要,尤其是在炎热的夏季。若冷冻机频繁故障会造成冷冻水温度冷不下来,从而导致装置苯乙烯馏出口及罐区苯乙烯贮存温度上升,使得聚合物含量上升,同时带来精苯乙烯塔操作困难,苯乙烯质量分数下降。

### 2.4.5 苯乙烯管线

一般苯乙烯罐区都设有1个或几个苯乙烯中间罐和几个成品罐,贮罐间相连的管线、装船(车)线及苯乙烯循环线等因长时间没有苯乙烯流动,管道内苯乙烯的温度会逐渐升高发生聚合反应而影响流动性及产品质量。

## 3 方案与对策

### 3.1 合理储存及配制 TBC

夏季塑料桶装 TBC 应放置在阴凉通风干燥处,冬季最好存放在有暖气的室内,温度在 40℃ 以下。因 TBC 溶解槽一般露天设置,与环境温度一致,因此配制 TBC 溶液时,最好将 TBC 浓度配制得低一些,一是可缩短溶解槽内 TBC 溶液的停留时间,降低聚合物生成的机会,二是便于调节苯乙烯贮罐中 TBC 的含量。

### 3.2 控制好贮存温度

苯乙烯贮存的适宜温度是 18℃ 以下,为了满足该条件,贮罐要有冷冻和保冷措施。当保存温度较高时,则要相应提高 TBC 含量。

### 3.3 增加氮封

苯乙烯贮罐一般为常压拱顶罐,罐顶设置呼吸阀。氮气经自立式调节阀减压后从罐顶引入,同时设置氮气流量自动控制,保证罐内氮封流量、压力均控制在指标范围内。苯乙烯储罐采用氮气保护,不仅保证了苯乙烯质量,还能防止苯乙烯冷凝聚合物对呼吸阀积聚造成堵塞,同时减少了苯乙烯蒸气挥发污染环境。

### 3.4 设备改进及维护

(1) 苯乙烯贮罐内壁光滑,罐内顶部没有任何支撑设施及凸起,贮罐的顶部采用拱型顶便于施加衬里,也能使不含阻聚剂的苯乙烯蒸气迅速回落至苯乙烯中,可减少聚合沉积的积聚。对立式贮罐来说,物料的进、出罐口应接近罐底,但二者相距要远。每年必须对各苯乙烯贮罐进行刷罐,保持贮罐内壁及罐顶、底无聚合物。

(2) 设置 2 台 TBC 计量泵,做到 1 开 1 备,同时做好 TBC 计量泵的维护保养,发现泵不打量的情况及时查找原因,如泵入口管线或过滤器堵塞、液面计指示不准、流量表或泵故障等,并及时联系有关人员进行处理。

(3) 加强苯乙烯循环冷却器的管理,抓好查漏工作,每天检查 1 次泄漏情况,每月采样化验 1 次冷冻水水质,时刻关注冷冻水罐液面变化情况,做到早发现早处理。有条件的话对循环冷却器的材质进行升级。

(4) 平时要加强冷冻机的巡回检查,按大机特护要求进行管理,保证设备的正常运转。关注氨罐液面变化,及时补充液氨。

(5) 夏季每天用新鲜低温苯乙烯置换苯乙烯贮罐间相连的管线,成品罐每天经过装船(车)线、循环线及循环冷却器进行循环,确保成品罐及系统管线内的苯乙烯储存温度满足要求。此外,合理设置各苯乙烯中间罐、成品罐之间的管线流程也非常重要,减少不必要的管线,消灭苯乙烯管线死端,避免苯乙烯在管线内长时间停滞产生聚合物。

## 4 措施及效果

在 2013 年 5 月份利用装置停工检修机会更换了冷冻水及水罐,对冷冻水系统管线进行化学清洗,更换苯乙烯循环冷却器,苯乙烯贮罐刷罐,检查维修阻聚剂 TBC 泵,调整苯乙烯贮罐氮封流量等。经过以上措施的实施,苯乙烯产品聚合物质量含量大大降低,最高为 6.8 μg/g,大部分在 2 μg/g 以下,苯乙烯出厂优等品率达到 80.6%,经济效益十分显著。

### 参考文献

- [1] 张明亮. 刍议苯乙烯储运采用的措施[J]. 中国新技术新产品, 2009, (16): 135-136.
- [2] 高国生, 朱红星, 曹引梅, 等. 苯乙烯安全贮存技术[J]. 化工安全与环境, 2004, 17(48): 7-8. ■