

苯乙烯精馏塔存在的问题及应对措施

熊宇峰 (中国石化海南炼油化工有限公司, 海南 洋浦 578101)

摘要: 本文简述了苯乙烯精馏塔以及苯乙烯回收流程, 分析了苯乙烯精馏塔在生产过程中出现了再沸器凝水罐液位过低、苯乙烯焦油产率过大、阻聚剂用量翻倍等问题, 其原因主要为不锈钢导热系数较碳钢低、粗苯乙烯塔进料中聚合物含量高、脱氢反应副产物含量高等。提出了通过适当增加真阻聚剂和绿阻聚剂的加入量, 增大精苯乙烯塔底采出、外甩塔底重组分和间断开启塔底虹吸式再沸器强制循环等措施。采取措施后, 苯乙烯精馏塔底再沸器凝水罐液位基本上控制稳定, 焦油产率稳定在10kg/tSM以下。对同类装置处理类似问题具有一定的借鉴意义。

关键词: 苯乙烯; 精馏; 焦油; 聚合

苯乙烯是重要的化工原料, 应用非常广泛, 常用来生产EPS、ABS及丁苯胶乳等化工产品。苯乙烯有一个不饱和双键, 因此易发生聚合反应或与其他物质共聚, 从而造成苯乙烯装置在生产过程中出现聚堵现象。目前, 苯乙烯的生产工艺主要采用乙苯脱氢法, 经过苯乙烯精馏得到苯乙烯纯品。海南炼化80kt/a苯乙烯装置就是采用乙苯脱氢法的工艺来制取苯乙烯。装置在2017年大修后的运行过程中, 苯乙烯精馏塔逐步出现虹吸式再沸器凝液罐液位低、吨苯乙烯焦油产量大的问题, 不仅使苯乙烯的损耗加大, 也大大增加了装置的单位产品综合能耗。

1 苯乙烯精馏塔工艺流程简介

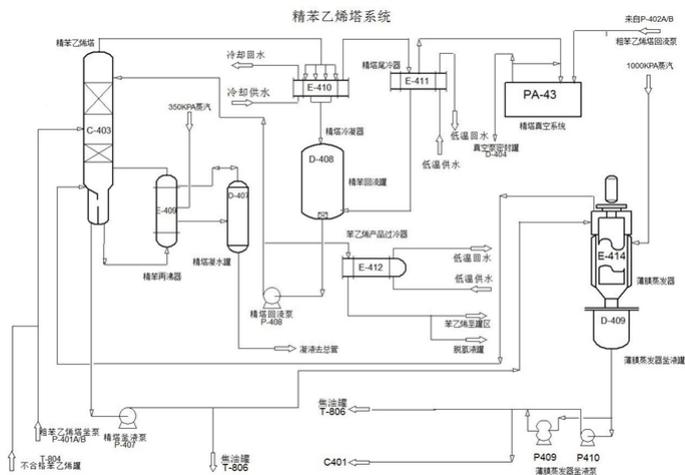


图1 苯乙烯精馏塔工艺流程图

来自粗苯乙烯塔C-401的塔釜液进入精苯乙烯塔C-403的中部, 精苯乙烯塔C-403塔顶气经过精塔冷凝器E-410和精塔尾冷器E-411冷凝, 不凝的气体去精塔真空系统PA-43, 然后经过真空泵密封罐D-404送往火炬, 冷凝下来的液体进入精塔回流罐D-408, 再由精塔回流泵P-408输送一部分回流到了精苯乙烯塔C-403顶部, 另一部分作为苯乙烯产品经过苯乙烯产品冷却器E-412冷却后, 合格的产品送去苯乙烯班产罐(D-801/D-802/D-803), 经分析合格后再送到苯乙烯储罐(T-801/T-802/T-803)储存。精苯乙烯塔C-403塔釜通过精塔再沸器E-409采用0.35MPa蒸汽加热, 精苯乙烯塔

C-403塔釜液经过精塔釜液泵P-407输送进入薄膜蒸发器E-414, E-414采用1.0MPa蒸汽加热, 气体返回精苯乙烯塔C-403, 液体作为苯乙烯焦油进入D-409, 由P-409或P-410输送到T-806储存。

2 苯乙烯精馏塔大修后的运行中存在的问题

2.1 再沸器凝液罐液位过低

苯乙烯装置利用2017年装置大修的机会对装置塔底再沸器进行材质更换, 由原来的碳钢更换为316不锈钢, 其他未做变更。装置自2018年一月份开工后, 苯乙烯精馏塔就逐步出现虹吸式再沸器凝液罐D-407液位缓慢降低, 到6月份出现了低于10%的情况。图2为精苯乙烯塔虹吸式再沸器凝液罐D-407从2018年1月开工后的液位变化趋势图。可以看出, 从2020年4月份开始, 精苯乙烯塔虹吸式再沸器凝液罐D-407液位出现了明显下降。



图2 D-407罐液位变化趋势图 (单位: %)

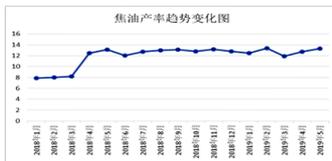


图3 焦油产率趋势变化图 (单位: kg/tSM)

2.2 焦油产率持续增加



图4 真阻聚剂SY-2329用量趋势图 (单位: kg/h)



图5 缓聚剂SY-QMPS用量趋势图 (单位: kg/h)

苯乙烯装置苯乙烯精馏系统自2018年开工后一直使用SY-2329和SY-QMPS阻聚剂, 同年3、4月份由于苯乙烯精馏系统内聚合物较多, 精馏系统处于冲洗置换阶段, 同时薄膜蒸发器出口金属软管泄漏, 空气串入精馏系统, 造成精馏系统聚合物增加, 吨苯乙烯焦油产量由原来的8kg/t SM上升至12kg/t SM, 上升幅度达到50%, 大量苯乙烯被携带到焦油中, 造成苯乙烯产品损

失,不利于苯乙烯产品的收率。图3为焦油产率从2018年1月开工后的变化趋势图。

2.3 阻聚剂用量增加

图4和图5为2018年1月开工以来苯乙烯装置苯乙烯精馏系统阻聚剂的用量情况。

3 原因分析

3.1 不锈钢导热系数较碳钢低

苯乙烯装置苯乙烯精馏塔再沸器长期运行以来,先后出现多次内漏的情况,装置在2017年大检修时对再沸器进行材质更换,由原来的碳钢更换为316不锈钢,其他未做变更,装置在开工后,随着苯乙烯精馏负荷的增加,精馏塔再沸器逐步出现凝水罐液位降低的情况,分析其原因,主要为不锈钢导热系数在同等操作条件下比碳钢低,再沸器只有增大有效换热面积来保障苯乙烯精馏塔的热负荷,这样使得凝水罐液位降低。通过查阅资料得出:碳钢的导热系数为 $45.3\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$,不锈钢为 $17\text{W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$,相差2倍之多。通过精馏塔热负荷计算,再沸器凝水罐液位大约需要降至53%之多,才能保证在满负荷时再沸器的热负荷要求。

3.2 粗苯乙烯塔C-401进料聚合物偏高

苯乙烯装置自停工检修开工以来,2、3、4月份,苯乙烯精馏系统C-401进料聚合物稳定在30ppm左右。2月中旬,为进一步建设绿色环保型化工装置,降低装置焦油产率,装置开始使用江阴盛源科技有限公司生产的环保型真阻聚剂SY-2329与环保型缓聚剂SY-QMPS,通过4个月的使用数据对比,效果良好,达到技术要求。但从6月份起,C-401进料聚合物波动较大,时常超过100ppm,导致阻聚剂使用量和苯乙烯焦油产率上升。随着进料聚合物的升高,精苯乙烯塔C-403底重组分明增加,精苯乙烯塔虹吸式再沸器E-409热虹吸效果变差,精苯乙烯塔塔釜加热蒸汽不能正常加入,为增大有效换热面积,操作中只有不断增大凝水罐外排阀位,从而导致虹吸式再沸器凝液罐D-407液位持续下降。5月份开始,海南进入高温天气,环境温度持续升高,脱氢液罐T-805储存温度也随之上升,使得T-805罐脱氢液挥发,在罐顶(如呼吸阀)处聚集聚合,在重力作用下脱落至脱氢液中溶解,造成脱氢液中的聚合物升高。D-602、D-805为苯乙烯装置废料收集罐,日常生产中两个罐的收集废料中均有苯乙烯,而且储存时间较长,大大增加了苯乙烯聚合的可能性。当含高浓度聚合物的废料送至T-805必然造成C-401进料聚合物升高。

3.3 脱氢反应副产物增加

2013年为了节能降耗,该苯乙烯装置把乙苯单元乙苯精馏塔顶的热乙苯直接改至乙苯蒸发器进料线上,由于乙苯装置生产波动、操作调整不及时等原因,这一股热乙苯中常常会携带少量的丙苯,其中的异丙苯在脱氢反应中直接会生产 α -甲基苯乙烯。

脱氢反应器从2019年1月份开始明显系统压降明显增加,而乙苯脱氢反应为分子数增加的反应,增加压

力不利于平衡向脱氢方向移动。

脱氢系统采用的是低水比催化剂使用的末期,为保证苯乙烯反应收率,必将提高反应温度,从而加剧了副反应的发生,导致副产物大幅上升。

综上三点导致脱氢系统副产物居高不下。



图6 脱氢反应产物组成变化趋势图 (单位: ppm)



图7 吨苯乙烯焦油趋势图 (单位: kg/tSM)

4 应对措施

①适当在苯乙烯精馏系统增加真阻聚剂和缓聚剂的加入量,通过提高阻聚剂中含有的自由基捕获剂含量来降低苯乙烯自由基含量,以避免精苯乙烯塔内阻聚剂不足,出现塔内聚合现象;②在生产中,增大精苯乙烯塔底采出,从而外甩塔底重组分,同时间断地开启精苯乙烯塔釜泵P-407出口到塔底虹吸式再沸器E-409强制冲洗管线的阀门,增加再沸器热虹吸动力达到强制循环的目的,避免苯乙烯精馏重组分在再沸器入口管线集聚形成聚合物堵塞虹吸式再沸器E-409管程,使虹吸式再沸器凝液罐D-407液位回升;③利用装置小修更换乙苯脱氢催化剂。同时将脱氢液罐增设防晒设施,使得脱氢液长期存在低温下运行,有效降低聚合物的生成。

5 实施效果分析

通过采取上述几项措施,精苯乙烯塔运行基本平稳,目前由于苯乙烯精馏系统运行负荷较大,为17.5T/h,使得苯乙烯精馏塔的加热蒸汽量一直处于高位,导致再沸器的凝水罐液位一直在25%左右运行,但蒸汽流量和其他参数已恢复正常水平;同时对比从精苯乙烯塔釜泵P-407过滤网清理出来的聚合物数量较之前对比,降低了90%以上,基本上解决了系统内聚合物较多的问题,从图7近两年的数据可以看出,吨苯乙烯焦油逐步回到正常水平。

6 结论

通过对再沸器凝水罐低和焦油量大的分析,单纯通过增加阻聚剂流量来控制系统聚合物不是解决问题的有效途径,造成凝水罐液位低的根本原因是系统聚合物偏高,使得有效换热面积降低,导致产生焦油量大,通过短期增大塔釜甩出重组分、间断性开启备用机泵等措施来置换系统中已经存在的聚合物,同时为脱氢液储罐增设防晒设备可以从源头解决聚合物高的问题。为以后同类装置遇到类似问题提供一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] 胡岗. 苯乙烯精馏塔再沸器泄露原因分析[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(04): 64-66.
- [2] 王乃志. 新型阻聚剂在苯乙烯装置上的应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013, 22(11): 31.