

苯乙烯储罐聚合原因分析及改造措施

闫玉强 (中海油东方石化有限责任公司, 海南 东方 572600)

摘要: 针对苯乙烯在生产储存过程中聚合物升高的原因, 结合苯乙烯化学性质, 防止苯乙烯聚合物升高应严格控制其温度、氧含量、阻聚剂含量等参数, 引起这些参数升高因素很多, 有地理环境、设计缺陷、设备故障、工艺操作中阻聚剂的含量、氮封的压力等工艺指标参数, 本文结合实际工作经验, 对生产中存在的问题逐一分析, 并给出相应的处理措施。

关键词: 苯乙烯; 聚合物; 聚合因素; 温度; 氮封

Abstract: in view of the reasons for the increase of polymer in the production and storage of styrene, combined with the chemical properties of styrene, the temperature, oxygen content, polymerization inhibitor content and other parameters should be strictly controlled to prevent the increase of polymer. There are many factors causing the increase of these parameters, such as geographical environment, design defects, equipment failure, polymerization inhibitor content in process operation, etc In this paper, combined with practical work experience, the problems in production are analyzed one by one, and the corresponding treatment measures are given.

Key words: styrene; polymer; Aggregation factor; temperature; nitrogen sealing

苯乙烯是一种有芳香气味、闪点低、易聚合、不溶于水易溶于乙醇、乙醚中的无色透明油状液体, 广泛用于制合成橡胶、聚苯乙烯、离子交换树脂等的基础化工原料。在加热或氧化物含量增高的情况下容易发生聚合, 同时释放热量引起爆炸。

1 苯乙烯储罐系统流程

苯乙烯自装置来收入 T7001 成品罐, 苯乙烯成品罐的储存温度应控制在 $11^{\circ}\text{C} \sim 15^{\circ}\text{C}$, 为保证苯乙烯的储存温度在操作范围内, 使用泵 P7001 进行循环冷却, 换热器壳程选用低温冷却水进行循环冷却, 罐顶通入氮气防止苯乙烯挥发及与过多氧气接触生成过多过氧化物而形成聚合。当码头苯乙烯装船线温度过高时, 防止管线物料因长时间静止, 随温度升高而聚合物含量上升的现象, 需不定时起泵循环。详细流程如图 1:

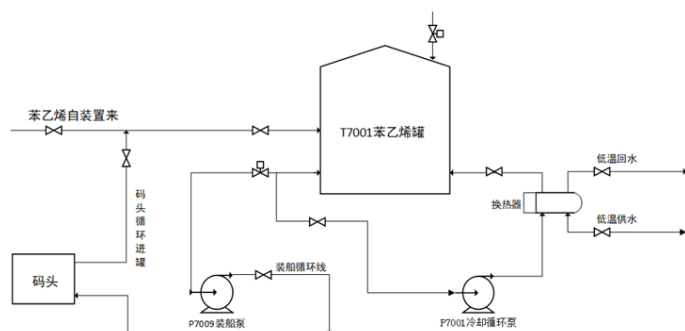


图 1 苯乙烯储运系统流程图

2 引起聚合的因素

引起苯乙烯聚合的因素很多, 主要有地理环境、设计缺陷、设备故障、工艺操作中阻聚剂的含量、氮封的压力等。储罐聚合物的升高, 内壁挂壁聚合会加大检修成本和清罐次数, 投入的人力物力也会增加, 产品质量

不能保证, 会给企业带来严重的经济损失。并且聚合物含量过高, 严重的时候会使储罐内发生“暴聚”, 造成无法估量的严重后果。

2.1 地理环境因素

我国南方及北方夏季环境温度普遍在 30°C 以上, 环境温度过高与苯乙烯产品储罐的热交换增快, 导致罐内苯乙烯物料温度升高。苯乙烯的聚合反应在正常情况下缓慢进行, 但温度升高会加速苯乙烯的聚合反应, 所以严格控制储存温度是防止苯乙烯聚合过程中最重要的, 温度升高阻聚剂的消耗明显加快, 聚合物的含量明显增加, 苯乙烯长时间储存在较高温度的储罐中, 极易发生聚合反应。

2.2 储罐设计因素

苯乙烯主要通过码头装船出厂, 装船管线过长, 在不装船的情况下, 根据码头管线温度不定时打循环, 以将管线内温度高的介质循环进罐冷却, 可在实际操作中, 循环会使罐内温度升高, 而泵的冷却能力不够, 导致罐体温度升高而发生聚合。

苯乙烯输送管线存在盲点, 比如泵出口压力表、管线低点甩头、采样器管线等流动性差而保温不到位的地方易发生聚合。

2.3 设备故障因素

①在日常冷却泵循环过程中, 因冷却泵循环时间过长, 设备自身缺陷等发生故障, 影响冷却效果, 使得罐内介质温度升高; ②冷却系统故障, 循环冷却水发生故障, 冷却水温度过高, 导致苯乙烯冷却系统效果差, 不能及时控制介质温度; ③储罐内部防护涂料脱落, 在储存过程中, 苯乙烯蒸汽是不含阻聚剂的, 所以在罐壁、呼吸阀、人孔、罐顶易发生聚合形成聚合物, 所以必须

喷涂阻聚的内喷涂料来防止聚合,而涂层过薄或脱落都会增加罐内聚合风险。

2.4 工艺操作因素

苯乙烯的化学性质较活泼,在日常储存及管道运输过程中易发生聚合反应,影响产品质量,因此在苯乙烯运输储存过程中必须加入阻聚剂,阻聚剂的添加量过高,会增加企业生产成本,也会对后续脱除阻聚剂增加难度,而阻聚剂添加量过低,会增加聚合风险,需在日常生产中根据环境,生产等因素合理添加阻聚剂,及时补充阻聚剂。苯乙烯储罐内氧气含量在规定的范围内有助于阻聚剂充分发挥效果,可氧气含量过高会使苯乙烯储罐内反应生成较多的过氧化物,过氧化物的升高会分解生成较多的自由基和醛类,过氧化物不仅会使罐内的醛类升高,改变罐内组分,还会加快苯乙烯的聚合,所以储罐的气相空间要通入氮气保护,控制罐内的氧气含量也是防止聚合的重要因素之一。

2.5 其他因素

因苯乙烯在生产过程中需快进快出,控制好苯乙烯储罐的库存,合理地安排出厂计划,尽可能的将储罐液位控制在低位运行,这样就减少了在储罐储存时间,同时降低了聚合的风险,在实际运营生产过程中,由于协调原因、天气原因、产品质量原因、船只不能按时到达等原因,造成储罐内苯乙烯储存周期过长,聚合物含量增高,增加了苯乙烯聚合的风险。

3 改造措施

3.1 控制温度

严格控制苯乙烯出装置温度,冷却循环水的温度,冷却水温度不得高于 8°C ,介质温度过高会使苯乙烯储罐储存温度快速增高,当环境温度过高时,储罐温度不能有效控制时,可增启备用循环泵,增加冷却循环量。

3.2 储罐附件和冷却设备进行改造

①储罐附件如紧急泄压阀、呼吸阀等裸露在外的部位,经长时间见阳光照射导致罐体部件周围发生聚合,所以根据合适位置进行保冷改造;②罐顶通入氮气的部位因改至易聚合的部位,如呼吸阀、压力表、液位计、紧急泄压阀等地方;③及时提出技改措施,更换流量小的换热器和冷却泵,增大循环的苯乙烯流量,将会缩短循环时间的同时,大大地降低了苯乙烯聚合的风险。

3.3 储罐内部防腐和管线保冷改造

将苯乙烯罐内部进行彻底置换、冲洗、强制通风晾干后开始人工内部清理。其流程涉及高压水清洗、喷砂处理、涂刷无机富锌漆、环氧聚氨酯漆,储罐内部涂阻聚涂层,还可以选择在防腐涂料中加进一定量的TBC,这样在增加罐体内部防腐的同时,也起到了一定程度的阻聚作用,同时,与苯乙烯储罐相连的管路应做好保冷,做到不留死角,尤其对于高温的地域,保冷材料的使用会有效地减少了太阳的暴晒对管线内介质的温度影响,

这也是一项行之有效的保冷措施。

3.4 储罐外部罐顶及罐壁的改造措施

目前苯乙烯储罐普遍采用的保冷方法就是在储罐外层粘贴泡沫板,外面包上铝板用以防护,但随着长时间的使用,罐壁与聚氨酯泡沫中间存在间隙,泡沫老化,隔热效果降低;由于外部铝板的密封性较差,环境中的水气进入其中遇罐壁冷凝后顺着间隙流出,降低了罐壁保温层的使用寿命,因外部罐壁长时间裸露在潮湿的环境中,会造成罐壁的腐蚀,降低使用寿命。保温效果差,从而用以制冷的能耗增加。所以上述保冷技术已不能满足保冷储存的需求。可选用聚氨酯泡沫喷涂工艺,使涂料附着在苯乙烯罐外壁上,加强保冷的作用。

3.5 合理加入阻聚剂

对不同规格的苯乙烯,在实际的生产中根据温度、含氧量合理加入阻聚剂,视情况予以调整,苯乙烯含量超过 40mg/kg 到 50mg/kg 可能使苯乙烯增加光泽,但也会使后续脱除阻聚剂增加难度。阻聚剂的含量一般不低于 10mg/kg ,当阻聚剂含量低于 5mg/kg ,会有暴聚和放热的风险,阻聚剂的含量会随着时间的延长而降低,随着温度升高阻聚剂的消耗也会越快。

3.6 严格控制工艺操作条件

①缩短采样分析间隔,采取5~6h分析苯乙烯装置产品的聚合物浓度、苯乙烯纯度、阻聚剂含量等,对中储罐区如乙苯储罐、脱氢液储罐等进行采样分析,严格监控原料储罐的组分;②合理设定氮封压力,罐内气相压力一般控制在 0.49kPa ~ 1.47kPa 之间的操作压力,在此压力区间内,苯乙烯储罐内阻聚剂的效果最佳,持续时间也最长;③加强巡检,准确及时监控好冷却机泵的运行温度和压力、流量,确保冷却机泵运行正常,发现设备故障及时抢修,确保冷却循环泵开备正常。

3.7 操作建议

为减少苯乙烯气相空间,苯乙烯储罐在日常运行中尽量装高液位,商务与生产做好协调,做到定产快销,缩短苯乙烯的储存周期,在运行期间应做到不留死角管路,防止苯乙烯在某死角管路长期储存而发生聚合,定期检查与苯乙烯管路相关的仪表、低点、甩头、机泵的聚合情况,定期检查罐顶附加及呼吸阀的聚合情况,及时维护处理。

4 结语

影响苯乙烯储存过程聚合物升高的原因很多,在实际工作中合理控制聚合的因素,对苯乙烯的产品质量有了明显的提升,基本达到了预期的效果。

参考文献:

- [1] 翟士刚. 储存苯乙烯聚合原因分析及防治措施[J]. 齐鲁石油化工, 2018, 46(2): 111-114.
- [2] 王刚. 苯乙烯储罐中聚合物升高的原因分析及改造措施[J]. 山东化工, 2016, 45(23): 100-102.