

生产过程中导致苯乙烯聚合的因素及措施分析

贾福善 (延安炼油厂技术质量部, 陕西 延安 727406)

寇延鹏 (延安炼油厂联合三车间, 陕西 延安 727406)

摘要: 针对延炼苯乙烯装置生产过程中出现的诸多苯乙烯聚合问题, 结合生产实际经验, 阐述了苯乙烯聚合对延炼苯乙烯装置设备管线影响的几种类型, 并分析了减少聚合的操作要点及关键点。

关键词: 苯乙烯; 聚合物; 措施

1 苯乙烯的聚合机理

苯乙烯自由基聚合机理。^[1] 系统中自由基链反应主要包括 3 个过程: 链引发、链增长和链终止。

自由基聚合反应活性中心是单体自由基。形成单体自由基的反应称为链引发反应。

单体自由基与更多的单体继续加成生成含有更多“结构单元”的“链自由基”的反应称为“链增长反应”。

2 苯乙烯装置出现的苯乙烯聚合问题

苯乙烯装置自 2011 年 11 月 6 日开车后, 生产运行中在乙苯脱氢反应系统和苯乙烯精馏系统发生过很多苯乙烯聚合问题, 有的比较严重影响装置停工, 有的不是很严重只是对操作带来了一定的影响。(见表 1)

由表 1 可见, 苯乙烯聚合问题在苯乙烯装置上是长期存在的, 要确保苯乙烯装置长周期运行, 就必须对苯乙烯的聚合问题进行有效地控制。

3 导致苯乙烯聚合的因素分析

3.1 苯乙烯单体浓度高和静置时间长

苯乙烯单体在所处环境中浓度越大越易聚合, 且停留静置时间越长越容易发生聚合。由上表可以看出, 14 次的聚合因单体浓度和静置时间长的有 3 次, 2012 年 12 月苯乙烯单元送污油至脱氢液管线聚合堵塞, 是因为开工初期经验欠缺, 管线伴热投用太大, 造成管线温度偏高, 苯乙烯聚合堵塞; 2015 年 2 月精苯乙烯塔塔顶仪表引压线根部阀门聚合堵塞; 2015 年 11 月精苯乙烯

塔塔顶仪表引压线根部阀门聚合堵塞; 2019 年 2 月精苯乙烯塔回流罐玻璃板引压线根部阀门聚合堵塞, 2020 年 06 月苯乙烯焦油去 F-1203 管线聚合堵塞。

3.2 温度过高

苯乙烯的聚合受温度的影响极大。苯乙烯单体在大生产中进行热引发聚合时, 温度增加, 其聚合速率呈指数关系的增加, 在室温下需数月或数年的反应, 在 150℃ 时只需几个小时。温度升高将促进苯乙烯的聚合速度和聚合程度, 使苯乙烯的粘度不断增大, 严重时无法流动影响装置正常运行, 由上表可以看出, 因温度高造成聚合的有 8 次。其中, 2012 年 3 月苯乙烯精馏单元脱水至 300[#] 管线聚合堵塞, 2012 年 12 月苯乙烯单元送污油至脱氢液管线聚合堵塞, 2012 年 12 月乙苯蒸发器底部排污至 V-1305 油水分离器管线堵塞, 2015 年 11 月精苯乙烯塔塔顶仪表引压线根部阀门聚合堵塞, 2020 年 06 月苯乙烯焦油去 F-1203 管线聚合堵塞。

3.3 杂质含量超高指标要求

杂质的存在使其成为苯乙烯聚合的附着体和聚合中心^[2], 促进苯乙烯的聚合。若乙苯原料中含有异丙苯, 发生脱氢反应后生成 α - 甲苯苯乙烯, 其聚合物速度是苯乙烯的几倍, 若引发剂二乙烯基苯存在, 将形成交链聚苯乙烯。装置长时间低负荷和高转化率操作, 苯乙烯含量高; 尾气压缩机停机, 系统正压操作等使聚合物加速形成。2014 年, 2017 年装置大修期间, 脱氢反应单

表 1 苯乙烯装置历年聚合情况

序号	时间	装置部位聚合情况	聚合原因
1	2012-03	苯乙烯精馏单元脱水至 300 [#] 管线聚合堵塞	温度高
2	2012-10	乙苯蒸发器底部排污线至 V-1305 管线聚合堵塞	温度高
3	2012-12	苯乙烯单元送污油至脱氢液管线聚合堵塞	浓度高, 温度高
4	2014-04	尾气压缩机出口分液罐乙苯浮筒根部阀聚合堵塞	压力高, 静置时间长
5	2014-04	尾气压缩机出口消音器、出口阀门聚合堵塞	压力高, 静置时间长
6	2015-02	苯乙烯焦油至苯塔底炉 F-1203 管线堵塞	浓度高, 温度高
7	2015-11	精苯乙烯塔塔顶仪表引压线根部阀门聚合堵塞	浓度高, 温度高
8	2016-04	粗苯乙烯塔底仪表液位计引压线根部阀聚合堵塞	静置时间长
9	2016-09	苯乙烯回收塔底玻璃板引压线根部阀聚合堵塞	温度高, 静置时间长
10	2016-11	脱氢反应尾气水封罐罐底排水阀聚合堵塞	压力高
11	2018-7	苯乙烯焦油至苯塔底炉 F-1203 管线聚合堵塞	温度高
12	2018-10	尾气压缩机出口分液罐乙苯浮筒根部阀聚合堵塞	压力高, 静置时间长
13	2019-02	精苯乙烯塔回流罐玻璃板引压线根部阀门聚合堵塞	浓度高, 温度高
14	2020-06	苯乙烯焦油去 F-1203 管线聚合堵塞	浓度高, 温度高
15	2020-06	苯乙烯回收塔及附属管线聚合	二乙烯基苯含量超高

元的三联换热器、水封罐、单向阀等采取各种特殊工具人工进行清理, 2020年开工因原来乙苯污染, 生产大量的二乙苯基苯, 造成苯乙烯精馏单元的苯乙烯回收塔及附属管线堵塞, 杂质异丙苯、二乙苯含量超标对装置影响是最严重的。

3.4 阻聚剂的加注中断或者加注量达不到要求

苯乙烯聚合的速率是随着浓度、温度、时间增加而加快, 而使用阻聚剂则可以降低聚合的速度, 防止苯乙烯聚合。在精馏塔系统中, 苯乙烯处于高温下, 对阻聚剂的主要要求是终止温度诱发苯乙烯的热聚合。车间所用的阻聚剂有分馏阻聚剂真阻、缓阻和产品阻聚剂TBC, 若真阻中断, 加注缓阻苯乙烯精馏可以正常运行, 若缓阻中断, 苯乙烯精馏单元系统撤热源退净物料, 2020年7月份, 出现过缓阻加注中断数小时, 庆幸的是未造成严重的后果; 若产品阻聚剂TBC中断, 精苯乙烯塔必须撤热源退净物料, 阻聚剂的加注中断造成苯乙烯聚合的影响比杂质含量超标造成的影响更严重。

3.5 压力高

苯乙烯的聚合同样受压力的影响。压力的升高将促进苯乙烯的聚合速度和聚合程度, 使苯乙烯的粘度不断增大, 因此苯乙烯单元采取负压, 压力越低对操作越有利。

4 预防苯乙烯聚合措施

4.1 严格阻聚剂的加注, 监控阻聚剂含量

针对阻聚剂的加注和含量监控, 我们采取三方面措施: ①外操每班对阻聚剂的加注用标定柱标定一次, 严格计算加入量; ②内操买2h记录一次阻聚剂储罐液位、温度, 监控液位下降情况, 温度控制情况, 发现异常及时汇报处理; ③每8h对粗苯乙烯塔底物料中缓阻聚剂、聚合物含量进行化验, 每24h对精苯乙烯出装置中TBC含量进行化验, 班组和技术员进行监控, 发现异常, 及时汇报处理。

4.2 控制乙苯中的异丙苯和二乙苯含量

乙苯进料化验分析由原来的根据需要进行8h一次, 对二乙苯、异丙苯的化验数量级由原来的0.01%改为0.0001%, 可以更准确的检测原料中异丙苯和二乙苯含量的变化, 班组人员和技术员及时查看监控, 发现异常及时汇报处理, 2020年8月27日, 技术员查看时发现乙苯进料中二乙苯含量高, 及时汇报对储罐进行化验分析, 确定储罐二乙苯含量高后立即切换原料罐, 减少了二乙苯再次对装置的影响,

增加了对脱氢液、苯乙烯精馏物料中的二乙苯基苯的化验分析及监控, 可以通过监控二乙苯基苯含量的变化判断原料乙苯中二乙苯的变化。

4.3 降低苯乙烯单体的浓度

对含有苯乙烯的正常运行管线采取乙苯冲洗连续降低苯乙烯浓度的方法, 比如E-1306气相管线, P-1302入口管线乙苯连续冲洗, 并控制流量100kg/h连续冲洗, 随物料进入油水分离器进行再分类。

对有苯乙烯介质流过且要停用的管线, 采取用乙苯进行一次冲洗, 控制冲洗量和冲洗时间, 尽量使管线内冲满乙苯以降低苯乙烯的浓度, 比如次品苯乙烯回炼线, 脱氢自罐区或者自300#单元管线, 400#退料线, 苯乙烯污油线, 操作的方法是管线停止使用后, 改流程投用乙苯冲洗线, 冲洗完毕后, 倒序关闭阀门, 确保管线尽量充满乙苯。

4.4 减少苯乙烯的停留时间

减少苯乙烯停留时间, 减少苯乙烯的静置时间, 减少苯乙烯的聚合, 为了减少苯乙烯的停留时间, 采取措施氮气吹扫的方式、低低压蒸汽吹扫两种方式, 定期切换备用。

4.4.1 氮气吹扫

脱氢反应器R-1301、R-1302顶部、底部采用低低压氮气和低低压氮气进行连续吹扫, 防止反应器顶部和底部催化剂死去苯乙烯长时间精制聚合, 氮气流量用限流孔板控制。

粗苯乙烯塔底、精苯乙烯塔每层填料、苯乙烯回收塔顶部和底部压力表引压线采取每周氮气吹扫一次, 减少苯乙烯在管线的停留时间。

4.4.2 低低压蒸汽吹扫

脱氢反应产物达到三联换热器时, 温度最低为100低低压蒸汽(420kPa)分别从三联换热器的底部和顶部吹入, 通过低低压蒸汽吹入扰动静置的苯乙烯, 减少苯乙烯在换热器底部和顶部静置时间, 减少苯乙烯在三联换热器内聚合。

4.4.3 定期切换备用泵

苯乙烯精馏单元每周或者每两周对含有苯乙烯浓度高的泵切换至备用泵, 关闭运行泵进出口, 通过密排排净泵体内的苯乙烯物料, 减少苯乙烯在泵体和管线内的停留时间, 减少聚合。

4.5 控制苯乙烯精馏单元的温度和压力

苯乙烯精馏过程中, 在满足设备要求、产品质量要求的前提下尽量采取低压低温操作, 比如精苯乙烯塔, 设计压力塔顶12kPa, 塔顶温度80℃, 在满足要求的前提下, 控制塔压7.5kPa, 塔顶温度71-72, 苯乙烯出装置温度严格控制在10℃以内。

5 结语

苯乙烯装置是一个负压绝热高温的生产装置, 在苯乙烯的生产过程中, 防止器苯乙烯聚合是最关键的操作。在防止苯乙烯聚合的措施中阻聚剂加注的操作、含量控制和原料中杂质含量的控制是最关键的, 最重要的, 要预防和减少苯乙烯在生产过程中聚合, 必须严格按照规程要求进行操作。

参考文献:

- [1] 杜鹏, 史军军, 葱雷, 等. 抽提蒸馏过程中苯乙烯聚合机理的研究[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(5): 11-15.
- [2] 焦书建, 王振龙, 王光耀. 苯乙烯装置聚合物生成原因分析[J]. 广州化工, 2013, 41(11): 223-224.