

苯乙烯储罐聚合原因及应对措施

陈巧(中沙(天津)石化有限公司, 天津 300271)

摘要: 根据苯乙烯在生产反应中的聚合, 研究了聚合物形成的主要因素; 并根据国内相关企业避免苯乙烯储罐聚合的生产实践, 提供了防止苯乙烯储罐聚集的基本工艺与生产控制措施。苯乙烯储罐设备的长时期平稳运转, 离不开企业的精细化运行管理与控制。尤其是对苯乙烯储罐的防镀层改造, 对提高苯乙烯储罐的贮存速度和质量发挥了主导作用, 从而避免苯乙烯储罐在工作过程中聚合物沉积, 以及由催化剂所引起的苯乙烯爆聚, 带来了难以挽回的巨大经济损失。

关键词: 苯乙烯; 聚合; 阻聚剂; 氮封; 工艺操作

苯乙烯是石油化工的重要基础化工原料之一。也是一个不饱和的化学双键, 可以与其他物质相互聚合或共聚。苯乙烯的这种特性导致它有广泛应用, 也导致了苯乙烯储罐装置生产过程中的产品质量的汇聚问题。同时随着苯乙烯储罐装备制造的不断扩大, 对设备的可靠性质量也有了很大的要求。为了苯乙烯储罐装置的长久安全工作, 不能仔细考虑供料来源、生产过程、产品等方面。

1 苯乙烯储罐聚合概述

1.1 苯乙烯概念

苯乙烯化学性质活泼, 容易聚集。阻聚物需要加入到蒸馏、成品输送及贮藏流程中才能避免聚合。在储运过程中, 由于罐内的苯乙烯及其复合单体会气化, 填满罐的上层空隙, 而且会凝结在罐的顶部以及壁上。因为这些凝固物中基本缺乏阻聚剂, 因此往往集中于粗糙、腐蚀表面、内罐上部和沙井周边部位, 从而产生聚合, 对产品质量造成了很大影响。而各种阻聚剂也可用于防止其聚合, 通过真阻聚剂与缓聚剂的协同应用, 也能够有效防止苯乙烯的聚集。

1.2 苯乙烯聚合原理

苯乙烯也是一种热敏物质, 在生产和储存的环境中很容易聚集。而自由基聚集也是苯乙烯聚集的一种重要反应类型。反应中主要包含有三个步骤: 链的引起、链增长和链终止。自由基也能够在较高的温度下, 产生更多链引发体。在较高的温度下, 苯乙烯也能够形成高温聚合反应, 从而释放大量的反应热, 而一旦热源不能转移, 则可以提高聚合反应效率。而影响苯乙烯聚集的主要因子, 其中包括温度、体系内材料的停留时间、苯乙烯含量、元素组成等。

1.3 苯乙烯聚合工艺流程

乙烯装置将成分复杂的裂解汽油首先经过脱轻单

元将轻组分 C_5 , 馏分分离出来, 而相对较重的 C_6/C_9 , 再经过减压精馏, 将相对较轻的 C_6/C_7 , 馏分从塔顶分离出去, 而含有苯乙烯的 C_8/C_9 , 馏分从塔釜分离出来送入苯乙烯抽提装置。将 C_8/C_9 馏分的新鲜供料物送入预分馏塔 (C-101) 进行减压精馏, 将其中的 C_8 馏分从塔顶分离出来, 作为选择性加氢原料, 将塔釜分馏出的 C_9 馏分送出界外; C_8 馏分通过选择性加氢反应器 (R-201) 选择性地将苯炔类转变为苯乙烯; 加氢后产物在萃取精馏塔 (C-301) 内与萃取剂进行充分混合, 进行减压精馏, 从塔顶将轻组分及其 C_8 馏分分离出去, 塔釜则得到溶剂与苯乙烯的混合物; 将该混合物通过塔釜泵送入溶剂回收塔 (C-302) 进行供料后, 在溶剂回收塔内再进行减压精馏, 以回收苯乙烯和溶液。

2 苯乙烯的应用

2.1 苯乙烯多用性

目前, 像聚苯乙烯纳米粒子这样的塑料粒子引起了人们的关注, 它们由几乎无所不在的聚苯乙烯塑料分解产生, 可能对健康产生潜在的影响, 因此我们迫切需要对它们的细胞生物学效应有更详细的了解。工艺的基本设计方法, 是将根据苯乙烯单体与该工艺中的起始物、分散物、水、最后的发泡剂, 以及其他助剂等混在一起进入反应器中, 对发泡聚苯乙烯树脂而言, 通过进行改性可以使其的产品变得更加多种多样, 而一旦本工艺成功实现了成型, 就能够给产品多元化发展带来了机会。

2.2 苯乙烯提纯

本装置原料来自裂解汽油加氢装置, 原料组成及数量见表 1。

由于苯乙烯沸点为 145°C , 邻二甲苯沸点 144°C , 二者只差 1°C 。因此, 通过一般的蒸馏很难在 C_8 馏分

中有效的分离出苯乙烯。因此需要抽提蒸馏工艺。

表 1

原料 C ₈ ⁺ 馏分组成表	
组分	组成
氢气	
甲烷	
C ₈ 烷烃	0.2
C ₈ 烯烃	0.05
C ₉ 环烷烃	0.78
C ₁₀ 环烷烃	8.29
甲苯	0.13
乙苯	4.73
间二甲苯	9.25
对二甲苯	3.76
邻二甲苯	5.91
苯乙烯	15.93
苯乙炔	0.23
异丙苯	0.08
C ₉ 芳烃	14.53
C ₁₀ 芳烃	23.2
双环戊二烯	12.96

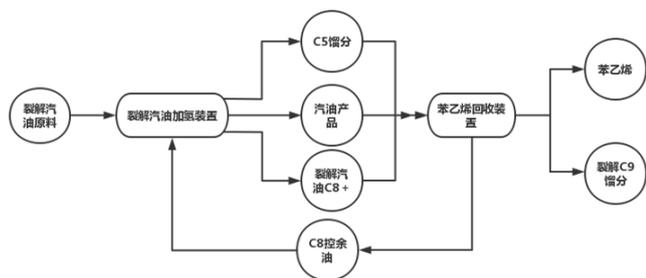


图 1 苯乙烯抽提工艺图

从原料 C₈ 馏分开始至成品苯乙烯，其中包括以下四部分：①原料预分部分；②苯乙炔选择性加氢部分；③抽取蒸馏部分；④苯乙烯脱色精制部分。

原料预分馏部分主要包括分馏塔一台，先进行分离，切割成 C₈ 和 C₉ 两个馏分，C₈ 馏分加氢去除苯乙炔杂质后，抽提-精制得到苯乙烯。

苯乙炔选择性加氢主要包括苯乙炔加氢反应器一台，加氢是苯乙炔选择性浅加氢，除去苯乙炔，避免其影响苯乙烯产品纯度，加氢选用高选择性催化剂，严格控制氢油比和加氢深度，做到去除苯乙炔而苯乙烯少损失或不损失。抽提蒸馏部分主要由三个塔系组成：抽提蒸馏塔、溶剂回收塔和溶剂再生塔组成。

2.3 苯乙烯的应用

由于苯乙烯的沸点高，会导致有机溶剂挥发产生大量有毒物质，而这种有害物质还会使得水体发生氧

化还原反应从而降低了空气质量。经过实验表明该工艺可有效地去除废水中的杂质及化学物质，改善污水处理效果。丙烷醇类化合物如丁基丙烯酸酯及其衍生产物如丁腈，聚丙烯醇等均属于活性污泥类合成原料，在工业生产过程中广泛应用于生产生活垃圾分类回收系统，以解决环境问题。

3 苯乙烯储罐防聚合原因与应对具体措施

3.1 氮封（氧含量）的影响

影响原因分析：苯乙烯生产的高分子为氧聚合，氧气的存在可以促进聚合物的充分发挥，而高氧气使苯乙烯中产生了过氧化物，而过氧化物可以在特定条件下转变为自由基和醛，所以过氧化物不但可以促使苯乙烯聚合，而且还可以提高产物中的醛成分。苯乙烯在遇水时也能增强自聚性，但是必须使用氮气保护以降低罐内的含氧量，以避免空气中的水分进入罐。

具体方法：选择气体充气膜，确保储罐上端液相室内空间温度低于开口闪点环境温度 30℃ 尤为重要，适用于储存周期短、冷却、冷却对策工艺；可塑性充气膜综合考虑气体补充，为准确测量气体浓度值，最好选择气体混合罐，即时测量氮、氧浓度值等，本设备使用氮气膜贮存，并配备了调节阀，手动调整、限制氮气流速，以确保罐内气相的压强保持在 300Pa 以下。

3.2 精馏系统

影响原因分析：裂解石油塔液相物料根据组分送至脱丁烷塔，碳四、粗裂解汽油在脱丁烷塔回收。切断脱甲烷塔至乙烯精馏塔进料，脱乙烷塔切断进料后，回流罐物料送至乙烯精馏塔，将前冷系统物料回收至燃料气系统，停碳三加氢反应器在脱乙烷塔釜物料停止采出之后。为保证塔的分馏精度，采用提高塔底温度、增加逆流的形式进行调节。塔底成分中聚合物成分的增加导致塔内部分地区、管道和机泵通道堵塞，塔釜聚集严重。

具体方法：首先了解材料特性，原材料特性和要求，并改善苯乙烯的精馏过程。它采用了先进的苯乙烯先进技术。对苯乙烯精馏段的低沸点灯塔进行了物料平衡，选择了塔架及其辅助设备，最后确定了设备，并绘制了相应的工艺流程图和设备布置图。苯乙烯精馏塔是乙烯产品分离的最终环节，在此装置中要发生大量的化学反应精馏过程十分复杂而精密，但同时又直接关系到产品产量的高低和产品质量的优劣，因此成为乙烯生成过程中最重要的设备之一。其主要任务

是分离裂解石油加氢反应器后的乙烯混合物。

3.3 温度

影响原因分析：苯乙烯在制造过程中遇到的聚合问题通常是苯乙烯在高温下产生的热聚合。苯乙烯单体在室温下的汇聚速率非常缓慢。随着温度的升高，汇聚速率呈指数倍增长。它必须在室温下反映几个月或几年，在 150℃ 时只需几个小时。聚合时会释放热量，所以一旦发生聚合反应，肯定会加速。对于汽态苯乙烯，聚合温度为 80–120℃，液体苯乙烯超过 65℃ 时会急剧发生聚合反应。

具体措施：苯乙烯产品进入产罐前，通过产品过冷器制冷至 8℃ 左右。苯乙炔与氢气在催化剂的作用下的反应为放热反应，从热力学角度分析，温度对反应有一定的影响，温度越低越有利于反应进行，温度越高阻碍反应进行。在多数加氢装置中，加氢反应器的操作温度也尽量要求低温，同时，至班产罐管道、班产罐及产品罐区苯乙烯罐本体进行冷却，确保苯乙烯产品温度控制在 13℃ 以内，避免聚集。

3.4 阻聚剂

影响原因分析：由于苯乙烯易于聚集的特点，在苯乙烯的生产和储存过程中，不可避免地必须添加阻聚剂来减缓或阻止苯乙烯的聚集。阻聚剂的支持降低了苯乙烯聚集的风险，促进了蒸馏过程的顺利进行，延长了苯乙烯产品的储存时间。阻聚剂的支持对产品质量提出了更明确的规定，因此必须对添加量做出适当的选择。操作其添加量不仅可以保证加工过程的顺利进行，还可以保证产品质量的标准。

具体措施：添加适当的阻聚剂，苯乙烯储存环境中的聚集机理包括电离机制和自由基机理，通过消除电离机理产生的聚集对容器内的离子催化剂进行有效抑制，自由基性聚合是由热直接激发反应所产生的。为降低在抽提蒸馏流程中对苯乙烯建筑单体的聚集风险、维护系统的使用和安全管理等，在抽提蒸馏流程中添加了 DNBP 阻聚剂。阻聚剂主要包括油性阻聚剂和水溶性元素阻聚剂，在溶剂中供料时加入了油性阻聚剂，最常见的是由 DNBP（4,6-二硝基邻仲丁基酚）所组成的复配作用阻聚剂。

3.5 停留时间

影响原因分析：在相同条件下，苯乙烯在设备或管道中的流通性越差，停留时间越长，聚集的发生率和深度就越高。因此，在某些设备或管道的死区（蒸馏塔釜、液位计和气压表的压力管）容易聚集。

具体措施：在设计过程中，如果反应时间延长，苯乙炔生成苯乙烯转化率效果并无太大的影响，而反应时间的增长，产物苯乙烯的收率确相应的减小，因此，若想得到高的苯乙烯收率必须所得反应时间，反应时间应控制在 30min 以内。通过定期维护储罐，尤其是在呼吸阀的尺口部位，根据改进工艺控制，避免气体聚集堵塞，保持罐内高液位仪，完成正常制冷，并适当提高周转时间，从而降低了苯乙烯蒸汽区或聚合物的存在。

3.6 日常操作水平

在正常运行中，应保证系统压力和温度的稳定，塔罐液位稳定，减少起伏；转换和清除含苯乙烯的篮式过滤器后，应保持倒空备用状态，主要在乙烯精馏塔中完成对于乙烯的精制，乙烯精馏塔的主要功能是将乙烯与甲烷等组分分离。乙烯精馏塔中的进料其中主要成分是碳二馏分，还含有少量甲烷等。

3.7 独特条件下的操作

长时间停放后，需清除所有含苯乙烯的管道，蒸馏系统塔清洗蒸汽，当系统断电或其他因素而停机时，粗苯乙烯和少部分卷烟烟气被输送到精苯乙烯塔，塔顶为苯乙烯产品，经降温后再输送到罐区，塔底则在生产过程中得到了由高沸物和聚合物组成的卷烟烟气和少部分苯乙烯，随后又从焦油或闪蒸过程罐提取少量苯乙烯。焦油闪蒸罐真空操作，通过气相管与精苯乙烯塔的内釜相连，用苯乙烯将焦油的温度较低部分闪蒸回精苯乙烯塔内，瓶底焦油送入蒸气管过热锅炉中作为能源。

4 结束语

根据对苯乙烯罐的防御改造方案，按规定加入了聚合物，并改进了氮气封存装置，严格控制了储运温度，优化了技术操作步骤，罐内室漆面效果良好，产品储运质量好。苯乙烯装置希望在激烈的市场竞争环境中保持中上水平，在市场竞争中，必须顺利进行详细的实际操作，改善操作条件，努力在日常工作中完成苯乙烯聚合、系统根源、过程、终端监督和实施，提前预测苯乙烯装置参数异常变化，确保苯乙烯装置长周期稳定运行。

参考文献：

- [1] 马殿涛. 导致苯乙烯装置物耗高的因素及解决途径 [J]. 石油化工, 1998, 27(9): 671-675.
- [2] 张玉光. 防止苯乙烯生产过程中发生聚堵的措施 [J]. 辽宁科技大学学报, 2009, 32(6): 605-608.