

苯乙烯储存聚合原因分析及控制措施

曹学义

(中国石化齐鲁分公司储运厂, 山东淄博, 255411)

摘要 针对苯乙烯储存过程中聚合物超标影响产品储存质量的问题, 阐述了苯乙烯聚合的机理和聚合危害, 分析了储存温度、阻聚剂含量、氧含量、储存设施等因素对苯乙烯聚合的影响。并结合生产实际, 从储存温度控制、储罐内防、阻聚剂含量、优化氮封和工艺操作等方面, 提出了抑制苯乙烯聚合的控制措施。

关键词 苯乙烯 储存 聚合 分析 措施

中图分类号: TQ241.2 文献标识码: B 文章编号: 1009-9859(2010)02-0111-04

苯乙烯是一种用途广泛的聚合单体, 化学性质活泼, 易聚合, 储存过程中极易受储存温度、氧含量、阻聚剂含量、储存设施等影响引起质量变化。中国石化齐鲁分公司储运厂(简称储运厂)液体化工罐区苯乙烯储存系统由4台储罐(容积 $6\,000\text{ m}^3$)、3台制冷机组组成。1990年建成投用, 2004年改扩建, 年周转量400 kt。在储存过程中, 储罐中苯乙烯会汽化挥发, 充满储罐的上部空间, 由于所加阻聚剂不挥发, 气相苯乙烯在罐顶、罐壁上部凝结、聚合, 形成类似钟乳石形状、厚度不一的聚合物, 时常堵塞罐顶通光孔、呼吸阀、阻火器等附件, 影响液位计、报警器等检测仪表的正常使用; 气相单体聚合, 不仅造成储罐中苯乙烯单体的损失, 而且当液相单体与聚合物接触时, 聚合物会溶于液相中, 污染苯乙烯产品, 造成产品质量降低或不合格。其中, 聚合物含量受储存条件的影响最为敏感, 为此, 苯乙烯储存过程中阻聚技术研究已成为生产和使用企业普遍关注的焦点问题之一。

1 苯乙烯聚合机理及危害

1.1 聚合机理

苯乙烯储存过程中的聚合包括通过离子机理和自由基机理发生的两种聚合反应。离子机理引起的聚合反应可以通过消除储存容器中的离子催化剂得到有效控制; 自由基机理引起的聚合反应是直接由热激发的反应, 不需要催化剂或引发剂, 主要包括链引发、链增长和终止3个反应过程, 尤

其在链引发过程中, 较高的温度或金属催化都会促使自由基的生成, 从而促使链引发。苯乙烯产品的特点是可以自身引发热聚合反应, 不需要其他任何形式的诱导剂, 且反应仅与温度和停留时间有关, 同时该聚合过程是一个放热反应(反应放热为 74.76 J/mol), 如果储存过程中物料温度不能得以有效控制, 反应速率将随温度升高而加快, 温度升高到 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时反应急剧进行, 形成“爆聚”。

1.2 聚合危害

(1)影响苯乙烯产品质量, 造成经济损失。根据GB3915—1998工业用苯乙烯质量指标(见表1)要求, 聚合物含量是产品主要质量指标, 优级品的聚合物含量应不大于 10 mg/kg , 合格品的聚合物含量要不大于 50 mg/kg 。当苯乙烯产品中聚合物含量超过规定值时, 其色度和透明度会受到影响, 进而影响苯乙烯产品的销售和下游产品的质量, 造成经济损失。

(2)影响储存设施安全。苯乙烯聚合是一个放热反应, 如果储罐内因聚合导致的温升得不到控制, 会加快苯乙烯聚合的速率, 进而放出大量的反应热。一旦温度超过苯乙烯的沸点 $145.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, 沸腾的苯乙烯蒸汽会通过储罐的呼吸阀喷出, 若呼吸阀出口由于聚合物堵塞活动不灵活, 会引起

收稿日期: 2010-02-25 修回日期: 2010-04-12。

作者简介: 曹学义, 男, 工程师, 2005年毕业于山东理工大学化工工艺专业, 现在中国石化齐鲁分公司储运厂液体车间从事技术管理工作。电话: 0533-7523584。

罐内压力不断升高,将导致储罐破裂。另外,当苯乙烯因聚合而变得粘稠时,液体中的气泡不能及时排出,导致体积增大,会形成罐顶跑料或破裂事故。

表 1 工业用苯乙烯质量指标 (GB3915—1998)

项目	指标		
	优等品	一等品	合格品
外观	清晰透明,无机械杂质和游离水		
纯度 (w), %	≥ 99.7	≥ 99.5	≥ 99.3
聚合物 /mg • kg ⁻¹	≤ 10	≤ 10	≤ 50
色度 /号	≤ 10	≤ 15	≤ 30
阻聚剂 (TBC)* /mg • kg ⁻¹	10~30		

* : 阻聚剂执行指标: 每年 10 月 1 日至第二年 4 月 30 日为 10~20 mg/kg 5 月 1 日至 9 月 30 日为 20~30 mg/kg

2 影响聚合的因素

2.1 储存温度

温度是影响聚合的关键因素,储存温度升高会加速苯乙烯聚合的速率。温度越高聚合速率越快,储存温度直接影响着其储存周期和质量,因而应根据环境温度和苯乙烯储存要求严格控制苯乙烯的储存温度, GB3915—1998 中建议苯乙烯储存温度控制在 25℃ 以下。

为掌握温度变化对苯乙烯聚合物的影响,通过取样试验,分别在 0、20、30、40、50℃ 储存条件下考察了苯乙烯聚合物的变化情况 [见图 1,样品中阻聚剂叔丁基邻苯二酚 (TBC) 含量为 16 mg/kg 左右,下同]。

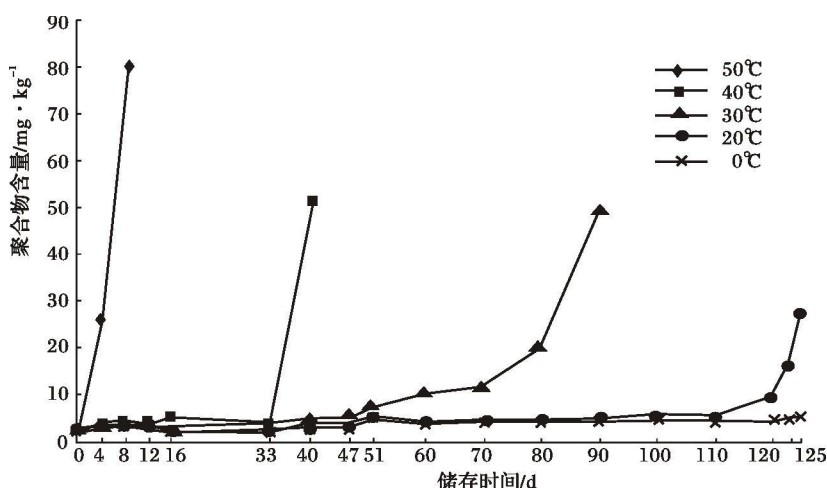


图 1 不同储存温度下聚合物含量随时间的变化

从图 1 可以看出,苯乙烯中阻聚剂 TBC 属于低温消耗型阻聚剂,温度越低,储存时间越长,温度升高储存时间明显缩短,在 20℃ 以下储存,可达到 120 d 以上。一旦开始聚合,聚合物的生成速率加快,极易造成产品不合格。

2.2 阻聚剂 TBC 含量

在苯乙烯储存过程中,所产生的苯乙烯自由基离子会与苯乙烯分子碰撞生成苯乙烯聚合物。加入 TBC 后,苯乙烯自由基离子会很快与 TBC 分子反应,夺取一个氢离子形成半醌型化合物,从而起到阻聚作用。由于苯乙烯的浓度比 TBC 浓度高的多,因此苯乙烯自由基离子仍然会与苯乙烯分子碰撞缓慢生成苯乙烯聚合物^[1]。TBC 常温下为固体,不升华,难挥发。苯乙烯单体通过热激发的聚合反应生成活性自由基,如果苯乙烯中含

有适当浓度的阻聚剂,活性自由基就会与之反应生成无活性自由基,进而发生耦合或歧化反应,从而终止聚合反应的进行,起到阻聚作用。

为考察 TBC 阻聚剂性能随时间、温度的变化,及时把握阻聚剂的使用周期,通过实验得出苯乙烯中阻聚剂含量随温度和时间变化情况,详见表 2。

由表 2 可见,阻聚剂含量随温度升高、时间延长而下降。

2.3 氧含量

TBC 是需氧型阻聚剂,当有氧存在时,苯乙烯自由基离子会先与氧反应生成氧化苯乙烯自由基,再迅速和 TBC 发生反应,生成比较稳定的半醌型和醌型化合物,从而使整个反应终止,起到更明显地阻聚作用。当氧浓度降低时,反应速率减

慢,随着苯乙烯中氧含量的逐渐消耗,聚合物开始出现^[1]。

表 2 阻聚剂含量随温度和时间变化统计

时间 /d	温度 /℃			
	0	20	30	40
1	16.11	16.11	16.11	16.11
10	16.10	15.66	14.13	9.48
15	16.09	15.32	10.47	8.13
20	16.05	15.18	11.19	6.32
30	15.92	13.74	8.91	4.39
40	15.67	11.19	8.69	2.48
50	14.49	10.99	5.95	0.92
60	14.72	4.42	3.20	

苯乙烯中溶解氧多是进储罐前与空气接触获得,进入储罐后能否得到补充则是进行储罐覆盖气膜设计的关键。目前,实际生产中通常采用的覆盖气膜有空气气膜和惰性气膜两种,采用空气气膜,虽然操作和安装维护方便,但是,由于 TBC 不挥发,储罐上部空间中高浓度的氧加速了流挂在罐壁和气相苯乙烯的聚合、氧化,增加了火灾危险性;采用惰性气膜时,降低了储罐的火灾危险性和苯乙烯的氧化、聚合,但是,随着苯乙烯液相中的氧气不断消耗,将影响苯乙烯的储存周期。据测试,当苯乙烯液相中氧浓度降至 10 mg/L 以下时,TBC 的活性将受到明显抑制,采用氮气气膜,21℃条件下,25 mg/L 的氧浓度最多能保证苯乙烯 7 天不变质^[2]。可见,TBC 只有在苯乙烯中有一定浓度的氧存在时,才能发挥阻聚作用。

为考察极低氧条件下阻聚剂、聚合物含量随时间变化情况,进行取样试验。试验时,用氮气置换模拟储罐上部空间气体,尽量降低氧含量,直至检测储罐气相中氧含量小于 5 mg/kg(色谱法),结果见表 3。

表 3 极低氧含量条件下阻聚剂、聚合物含量随时间变化统计

加热时间 /h	加热温度 /℃	阻聚剂含量 / mg·kg ⁻¹	聚合物含量 / mg·kg ⁻¹
起始		17.13	6.06
6	40	13.88	16.34
10	40	13.80	16.95
16	40	13.60	26.56
22	40	12.84	105.6
28	40	13.32	1 222.2

试验表明,苯乙烯在极低氧条件下,当阻聚剂

含量达 13 mg/kg 40℃条件下苯乙烯储存 28 h 其中聚合物浓度已经超过 1 220 mg/kg 而从图 1 可以看出,在 40℃、有氧条件下可储存一个月。

2.4 储存设施

储存设施对苯乙烯聚合的影响主要有 3 个方面:一是储罐罐顶突出部件过多,罐内壁锈蚀粗糙、不平滑,容易造成气相苯乙烯在罐顶、罐壁上部凝结、聚合,收料过程中液位上升,聚合物会溶于液相中,污染苯乙烯产品;二是工艺流程不合理,管线局部存有长期不能循环、置换的物料,长期静置造成自聚,引起聚合物超标污染产品;三是储存设施不能有效地解决周围环境带来的物料温度上升,如储罐、管线保冷效果差,夏季制冷效率低等因素,导致苯乙烯储存温度升高。

3 储存控制措施

为防止苯乙烯储存过程中聚合物超标,尤其是减少气相苯乙烯在储罐顶部、罐壁上部的凝结、聚合的问题,综合考虑苯乙烯的储存温度、氮封效果、检修清罐等诸多影响因素,储运厂实施了制冷机组更新、储罐和工艺管线保冷、氮封改造、储罐内防等控制措施。

3.1 采取保冷、制冷措施,严格控制储存温度

为降低环境温度对苯乙烯储存温度的影响,需对苯乙烯储罐和管线外加保冷层。2004 年,针对储罐内壁聚合物分布自上而下逐渐减少,南部聚合物明显厚于北部的情况,对投用时间长、保冷效果差的 140[#]、141[#]储罐更换为保冷效果好的聚氨脂泡沫保冷材料,并在储罐顶部采用双层保冷层,提高对太阳辐射的防护效果;高温季节,优化生产工艺,合理控制储罐温度,夏季对苯乙烯制冷实行动态控制,当储存温度大于 15℃时,开启制冷机组制冷,保证苯乙烯储存温度始终控制在工艺指标之内。

3.2 储罐内壁涂阻聚涂层,防止罐部内壁出现苯乙烯聚合物

储罐内壁涂阻聚涂层,主要作用是提高储罐顶部、罐壁的表面光滑度,减少凝液滞留和聚合物积累。2007 年、2009 年采用中国石化齐鲁分公司研究院开发的“苯乙烯储存技术”,分别对苯乙烯 141[#]、142[#]罐内喷涂含有阻聚剂的环氧漆。该技术实施后不影响苯乙烯产品质量,储罐顶部无挂壁聚合物产生,阻聚效果显著,且漆膜完好,无起

皮、脱落现象,较好解决了苯乙烯在罐顶部、罐壁上部的凝结、聚合问题,消除安全隐患,延长储罐清洗周期。

3.3 优化气膜覆盖工艺,控制氧含量,确保阻聚剂 TBC 活性

适宜的气膜覆盖工艺,能有效地减缓储罐上部气相空间苯乙烯的氧化、聚合,降低苯乙烯蒸汽浓度。采用空气气膜,要保证储罐上部气相空间温度低于闪点温度 30℃至关重要,它适用于储存周期短、有制冷、降温措施的工艺状况;采用惰性气膜应充分考虑氧气的补充,及时检测罐内氧气含量,建议配置气体混合罐,在线检测氮气、氧气含量。储运厂采用氮气膜储存,设有微压自力式调节阀,自动调节、控制氮气流量,保证储罐内部气相空间压力稳定在 490~1470 Pa 并定期进行工艺循环,通过实践检验是安全可靠的。

3.4 控制阻聚剂 TBC 用量

苯乙烯产品中阻聚剂 TBC 的含量没有严格的规定,生产中可根据实际情况加以调节。首先可根据用户对产品质量要求和运输过程中的情况,协商适当加大添加量;其次是要根据季节不同改变添加量,夏季高温时可根据协商或实际情况,适当增加至 20~30 mg/kg 而冬季低温时可降低添加量,一般控制在 10~20 mg/kg 三是要根据储存温度,每周对阻聚剂的含量定期分析、检测 2~

3 次,并根据检测结果适量补充阻聚剂。

3.5 优化工艺操作,避免管线内部聚合物超标和堵线

苯乙烯储存应力求工艺简单、流程短、实现全流程循环置换,避免死流程及“盲肠”的存在。一是对储罐上开孔部位,特别是呼吸阀、检尺孔部位要定期检查,防止因聚合造成堵塞;二是优化工艺操作,尽量保持罐内收料在高液位状态,付料时液位要满足正常制冷需要,并适当加快周转频次,以减少苯乙烯蒸汽空间的存在或聚合物的生成;三是按规定对管线内物料进行循环,避免管线内物料温度升高而聚合。

4 结语

影响苯乙烯储存质量的因素多。就聚合物含量而言,除外界条件、工艺、设备等方面的影响因素外,还受“人”的因素和储存过程中各个环节的影响,需从设计、施工、工艺操作等方面进行深入研究,不断改进和完善,保证苯乙烯安全储存。

参考文献

- 1 蔡 丰. 氧在防止苯乙烯单体自聚中的作用. 广东化工, 1999(6): 30~32
- 2 王相海. 苯乙烯储存过程中聚合原因分析及对策. 齐鲁石油化工, 2003, 31(2): 110~112

ANALYSIS AND COUNTERMEASURE FOR POLYMERIZATION REASON OF STYRENE IN STORAGE

Cao Xueyi

(Storage & Transportation Complex of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo, Shandong 255411)

Abstract Aiming at the problem of overproof polymer influencing product quality during styrene storage, styrene polymerization mechanism and damage were elucidated and the effect of factors involving storage temperature, content of polymerization inhibitor, oxygen content and storage facility on polymerization of styrene were also analyzed. Moreover, combining with practical production, countermeasures for retarding polymerization of styrene were raised from the following aspects: control of storage temperature, internal surface treatment of storage, content of polymerization inhibitor, optimum of nitrogen seal and process operation.

Key words styrene, storage, polymerization, analysis, countermeasure