

SEBS 双效精馏长周期运行工艺优化与经济效果

王玉雪 (湖南石油化工职业技术学院, 湖南 岳阳 414012)

蔡保成 (中石化湖南石油化工有限公司橡胶部, 湖南 岳阳 414014)

摘要: 针对 SEBS 溶剂精制双效精馏第二效再沸器运行周期越来越短, 管程中结垢、堵塞严重的现象, 对其原因进行分析, 并从改变进料方式、优化再沸器污垢热阻选择、调整再沸器加热源温度几个方面提出了建议。实际运行表明: 通过调整并流进料为逆流进料、结合生产装置数据优化污垢系数避免换热面积过大、通过增设减压阀或调整调节阀压降低再沸器入口蒸汽压力, 可使第二效再沸器结垢堵塞情况大幅改善, 运行周期可维持在 3 年, 经过优化取得了良好的生产效益和经济效益。

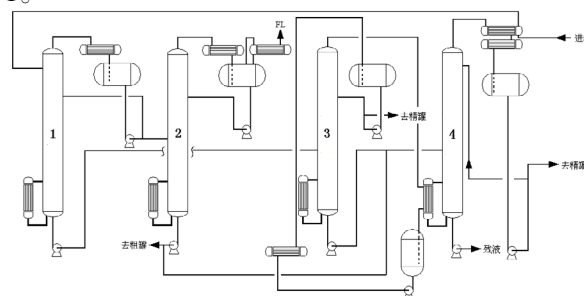
关键词: SEBS 双效精馏; 双环戊二烯; 工艺优化; 长周期运行; 经济效益

氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物 (以下简称 SEBS) 是丁二烯和苯乙烯嵌段共聚物 (以下简称 SBS) 的选择性加氢产物。在生产过程中, 聚合体系对溶剂中的水份、轻组分和重组分要求比较苛刻, 极微量杂质均可导致反应异常, 造成生产波动甚至装置崩溃^[1-3]。目前, SEBS 生产工艺中, 普遍采用茂系金属催化剂, 如双环戊二烯氯化钛, 而其在加氢反应过程中会发生分解生成环戊二烯, 环戊二烯进入溶剂体系并逐步累积, 若其含量过高, 会影响聚合反应产物分子量及其分布^[4]。国内生产工艺一般采用环己烷作为溶剂, 采用四塔流程脱水、脱重、脱轻工艺对体系循环溶剂进行精制分离, 在此过程中环戊二烯的脱除通过采用脱轻塔进行反应精馏形成环戊二烯二聚物, 进而作为重组分在脱重塔内进行脱除^[5,6]。对于大量使用溶剂的 SEBS 聚合生产工艺, 溶剂精制的质量直接影响聚合装置的正常生产运行。本文结合某石化企业生产装置运行情况, 对 SEBS 溶剂精制过程中出现的问题提出一些工艺优化措施, 实现设备的长周期运行, 节约生产成本。

1 SEBS 装置溶剂精制系统流程

某石化企业 SEBS 装置溶剂精制工艺采用包括脱水、脱轻、脱重三部分, 其中脱水塔、脱轻塔对溶剂中所含的水份、轻组份进行脱除, 考虑节能脱重塔采用双效精馏脱除重组分, 包括脱重一塔和脱重二塔, 其中脱重一塔再沸器采用蒸汽加热, 其塔顶气相作为脱重二塔再沸器的热源, 脱除的重组分经脱重二塔 (第二效) 塔釜排残回收。脱重一塔 (加压塔) 压力控制范围: 0.15~0.25MPa, 塔釜温度控制范围 110~130℃, 脱重二塔 (常压塔), 压力控制范围:

0~0.1MPa, 塔釜温度控制范围 80~90℃。具体流程见图 1。



1. 脱水塔; 2. 脱轻塔; 3. 脱重一塔; 4. 脱重二塔

图 1 SEBS 溶剂精制工艺流程

2 SEBS 双效精馏存在问题及原因分析

2.1 存在问题

SEBS 双效精馏塔在运行一段时间后, 加压塔、常压塔随运行周期各项参数变化情况见表 1。由表 1 可知, 随着运行周期延长, 加压塔压力、加压塔与常压塔塔顶产品分流比、加压塔蒸汽单耗, 随生产周期运行波动较大, 装置生产能力下降明显。

表 1 2017 年双效精馏塔运行数据统计

日期	加压塔压力 MPa	加压塔与常压塔 分流比	加压塔蒸汽单耗 t/t
1 月	0.181	1.1	7.01
2 月	0.211	1.2	7.31
3 月	0.237	1.24	7.66
4 月	0.267	1.27	7.86
5 月	0.292	1.29	8.21
6 月	0.31	1.33	8.40
7 月	0.32	1.39	8.64
8 月	0.33	1.45	8.85

当塔系运行到一定时间后, 脱重二塔 (常压塔) 二次热源换热效率降低, 加上塔釜重组分累积, 在管程内壁结垢, 堵塞再沸器。脱重二塔再沸器结垢情况见图 2。



图2 脱重二塔再沸器堵塞情况

由图2可知,脱重二塔再沸器①~④区域换热管堵塞严重,损失近1/3换热面积,其余列管管壁均有不同程度沉积堵塞物,而下封头列管基本无堵塞,内壁基本光滑。堵塞垢样经组分分析确定为富含环戊二烯二聚体重组分。脱重二塔再沸器结垢后换热效果变差,增大脱重一塔再沸器加热蒸汽用量调节效果有限。为满足生产需求,装置必须停车对脱重二塔再沸器进行检修清理,而随着清理次数的增加,再沸器使用效果会逐步变差。见表2,运行周期从初期的1年逐渐缩短至6个月,为降低因检修频次过高造成的效益损失,最后只能更换新再沸器。

表2 脱重二塔再沸器检修周期统计

时间	项目
2014年10月	再沸器清理
2015年9月	再沸器清理
2016年7月	再沸器清理
2017年3月	再沸器清理
2017年9月	再沸器更换

在生产运行过程中,脱重二塔再沸器结垢频繁,若清洗不及时,系统压力降过高则会影响到双效精馏脱重塔的正常运行。因此,如何减轻脱重二塔再沸器换热管堵塞结垢、提高脱重二塔再沸器在线率是保证SEBS溶剂精制稳定长周期运行的关键。

2.2 原因分析

2.2.1 双效精馏进料流程设计不合理

现有双效精馏流程加压塔在前,常压塔在后,即蒸汽与环己烷溶剂流向相同(简称并流加料双效流程),其缺点在于第二效即常压塔塔釜处于重组分排残位置,环戊二烯二聚体在常压塔塔釜内浓度增大,而沸点降低,使得二聚物的黏度增大,更易粘附在换热管壁内侧,从而加剧常压塔再沸器换热管内壁结垢速率,并堵塞换热管,大大降低传热系数及换热面积。为达到塔规定的温度指标不得不提高再沸器操作的苛刻度,导致多聚物聚合反应加深,产生恶性循环,超出常压塔再沸器设计裕量后,生产装置产能下降,最后再沸器必须停工清理。

2.2.2 再沸器换热面积裕量偏大

再沸器使用过程中其污垢系数一直处于动态变化过程,设计时,特别对于易结垢体系,一般会通过增大换热面积来弥补传热系数下降影响。但实际上换热面积不是越大越好,再沸器面积裕量过大,管内流速过低,流体中重组分更易粘附在管壁内侧,加快换热面结垢。

3 工艺优化方案

常压塔再沸器的管侧结垢主要受塔釜温度和管程流动速度的影响。为有效减缓常压塔再沸器结垢速率,进而确保双效精馏塔系运行稳定性,延长SEBS溶剂精制运行周期,有必要对双效精馏工艺技术进行优化改进。

3.1 优化双效流程进料流程

将现有流程加压塔与常压塔顺序进行调换,即蒸汽与环己烷溶剂流向相反(后简称逆流加料双效流程)。流程调整后双效精馏流程见图3。由图3可知,溶剂经脱重一塔(常压塔)分离重组分后,釜液进入脱重二塔(加压塔)进一步分离重组分,重组分在加压塔内累积并作为残液排出。生蒸汽从加压塔再沸器加入并提供热源,加压塔产生的二次蒸汽作为常压塔再沸器的热源。此时,脱重二塔塔釜重组分浓度大,但其塔釜温度高,二聚物黏度下降,且因是蒸汽提供热源,其传热温差大,推动力大,重组分不易粘附在换热器内壁上,同时与下游设备压差的存在,排残顺畅。

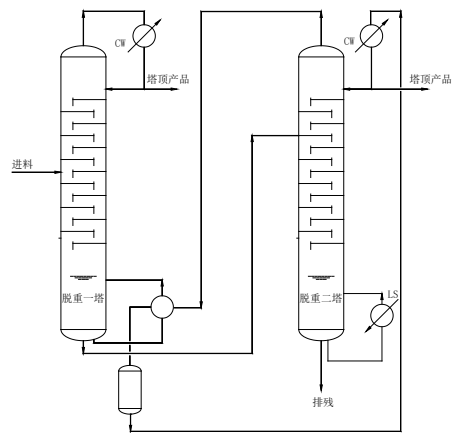


图3 逆流加料双效流程

3.2 优化再沸器污垢系数

再沸器污垢系数选取要充分考虑到结垢动态变化过程,在参考设计手册经验值的基础上,可结合生产装置不同运行阶段已有经验数据倒推传热系数,进一步校核换热面积对于运行初期、中期、后期不同的污

垢热阻是否合适, 确定最适宜的换热面积, 避免在工艺设计阶段因盲目增大换热面积而加速管内壁结垢速率。

3.3 选择更适宜的再沸器热源

脱重二塔再沸器热源原设计为 1.0MPa 蒸汽 (设计温度 270℃, 饱和温度 184℃), 冷热流体温度差增大, 其传热推动力增加, 但是蒸汽的温度并不是越高越好。蒸汽温度过高, 不仅会使再沸器管内沸腾状态进入膜状沸腾, 传热系数降低, 更有可能因为壁温过高促使多聚物进一步深度聚合, 使结垢恶化。在能够满足工艺要求的前提下, 可考虑将再沸器热源由 1.0MPa 蒸汽调整为 0.4 饱和 MPa (饱和温度 151℃)。采用 HTRI 6.0 换热器计算软件对不同热源下再沸器进行传热计算, 其结果见表 3。

表 3 不同压力蒸汽对再沸器流型的影响

饱和蒸汽压力 P/MPa	饱和蒸汽温度 t/℃	蒸汽消耗 kg/h	再沸器尺寸 D×L	对数平均温度差 Δt/℃	总传热系数 kW·m ⁻² ·℃ ⁻¹	有效换热面积 A/m ²	面积裕量	管程汽化流型
1.0	184	6110	Φ1000×3000	70	878	184	27.4	B-S-F
0.4	151	5698	Φ1000×3000	38	1167	185	19.8	B-S-A

由表 3 可知, 分别采用 1.0MPa 与 0.4MPa 的饱和蒸汽加热时, 后者因为传热系数较大, 蒸汽消耗量稍小。蒸汽压力降低, 使对数平均温度差降低 46%; 另外, 由于降低了温度差, 汽化流型由气泡流-活塞流-膜状流 (B-S-F) 转化为气泡流-活塞状流-环状流 (B-S-A), 没有出现膜状流, 使得传热系数提高 33%。可见, 采用不同压力的蒸汽加热时, 设计得到的再沸器尺寸参数一样, 但采用 0.4MPa 蒸汽作为热源, 再沸器传热面积裕量仅减少 7.6%。

4 优化经济效果

某石化企业 SEBS 装置改扩建原有装置时, 溶剂精制双效流程采用上述几点优化建议, 现已开车投用 3 年有余, 装置运行以来, 双效精馏塔塔压波动小、塔顶采出产品质量稳定、生产负荷正常, 脱重二塔再沸器结垢、堵塞状况明显改善, 降低了蒸汽消耗, 运行周期已达 3 年, 经济效果明显。

采用优化后溶剂精制双效精馏流程后, 通过将加压脱重塔与常压脱重塔互换位置, 结合实际工况重新核算脱重二塔再沸器换热系数, 选用适宜的换热面积, 并选择更合适的再沸器热源, 大大改善了二聚物等重组分在脱重二塔再沸器管程内壁上的粘附状况, 同时

提高了溶剂精制的运行稳定性。这在一定程度上提高了采出溶剂质量的稳定性, 为聚合岗位提供了质量更稳定的溶剂产品, 大幅提升 SEBS 产品质量, 降低副牌率, 从而创造可观的经济效益。

同时本装置经工艺优化后, 工况趋于稳定, 相较之前工艺随着塔系运行周期的延长再沸器换热逐渐恶化、换热效果逐渐变差、蒸汽消耗逐渐上升的工况, 得到了大幅改善, 在同样进料量的工况下, 加压脱重塔蒸汽消耗常年维持在 7t/t 产品的水平, 较之前的工艺最高消耗上升到 8.85t/t 产品下降明显, 经济效益非常明显。

另外, 采用优化后工艺, 运行周期延长到了三年以上, 相较之前工艺的不到一年甚至半年就需要停车进行再沸器清理检修, 既节省了检修费用, 又降低了装置因停车检修带来的安全风险, 同时还节约了时间, 将检修时间转换为生产时间, 实现装置长周期运行, 生产出更多产品, 从而带来更多经济效益。

5 结束语

SEBS 溶剂精制的稳定运行对于整个 SEBS 聚合产品质量稳定至关重要。本文针对脱重二塔再沸器由于富含双环戊二烯重组分存在引起的结垢堵塞、运行周期短的问题, 进行原因分析并提出了将并流进料双效流程改为逆流进料、再沸器污垢热阻选择优化、降低蒸汽加热源温度几点建议, 将对同行起到参考作用。

参考文献:

- [1] 张爱民, 梁红文, 等. 氯化苯乙烯热塑性弹性体发展展望 [J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 359-363.
- [2] 王德充. 苯乙烯类热塑性弹性体国外现状和发展趋势 [J]. 石化技术, 1998, 5(3): 173-181.
- [3] 贺小进, 李伟, 梁爱民, 等. 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的加氢反应及产品性能 [J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(1): 8-12.
- [4] 李伟, 贺小进, 陈建军等. 二氯二茂钛用于丁苯嵌段共聚物加氢的研究 [J]. 化工科技, 2001, 9(4): 1-8.
- [5] 梁爱民. 热塑性弹性体 SBS 的生产技术现状和发展趋势 [J]. 现代化工, 2003, 23(7): 10-14.
- [6] 康铮. 一种负离子聚合溶剂精制工艺: 中国, CN104888485B [P]. 2018-07-31.

作者简介:

王玉雪 (1989-), 女, 辽宁朝阳人, 硕士, 工程师, 主要从事石油化工集成设计、工艺技术优化、高职教育等方面工作。