炼厂溶剂再生装置运行中存在的问题及思考

李治明*,荣 荣,范成兵,田旺博
(中国石化海南炼油化工有限公司,海南 洋浦 578101)

摘要:介绍了某炼厂溶剂再生装置的工艺流程、再生机理,探讨了溶剂再生装置运行中存在闪蒸罐温度难以控制、B系列富液夹带杂质等问题。建议采用增加贫富液换热二级换热器的方式,提高闪蒸温度及可控性,进一步脱除富胺液中的溶解烃。加氢裂化装置送来的富胺液中夹带杂质,可通过增加过滤器的方式进行消除,确保胺液再生系统平稳生产。采用Aspen Plus软件建立溶剂再生装置模型,对闪蒸温度进行模拟分析,发现A、B富胺液闪蒸温度控制在60~65℃有利于脱除富胺液中的烃类,烃类闪蒸率均超70%。对A、B系列溶剂再生塔塔顶压力与塔顶回流量进行优化,进一步降低蒸汽能耗,为装置高质量运行提供理论支撑。

关键词:溶剂再生;工艺优化;流程模拟;烃类;闪蒸率;能耗
中图分类号:TE64 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)11-0230-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.043

Existing problems and considerations during operation of solvent regeneration unit in refinery

*LI Zhi-ming**, *RONG Rong*, *FAN Cheng-bing*, *TIAN Wang-bo*
(Sinopec Hainan Refining & Chemical Co., Ltd., Yangpu 578101, China)

Abstract: The process flow and regeneration mechanism of the solvent regeneration unit in a refinery are introduced. The existing problems during the operation of the unit are analyzed, such as the difficulty in controlling the temperature of the flash tank and the entrainment of impurities in the B series rich liquid. It is proposed to add a secondary heat exchanger for heat exchange between lean and rich liquid in order to increase the flashing temperature and its controllability, and further remove the dissolved hydrocarbons in the rich amine liquid. The entrained impurities in the rich amine solution sent from the hydrocracking unit can be eliminated by adding a filter to ensure the stable production of amine solution regeneration system. Aspen Plus software is utilized to build a model for the solvent regeneration unit. It is shown through a simulation analysis on flashing temperature that the flashing temperature of A and B rich amine liquids should be controlled at 60-65℃, which is beneficial to the removal of hydrocarbons in the rich amine liquid, and causes the flashing rate of hydrocarbons to exceed 70%. The pressure and reflux at the top of the A series and B series solvent regeneration towers are respectively optimized to further reduce steam energy consumption and provide a theoretical support for the high-quality operation of the unit.

Key words: solvent regeneration; process optimization; process simulation; hydrocarbons; flash rate; energy consumption

溶剂再生装置是石油化工企业重要的环保装置,用于集中处理全厂富胺液,工艺基本采用“溶剂闪蒸+溶剂再生”的模式,目的是脱除富胺液中溶解的酸性气及烃类,得到再生贫胺液,使胺液循环使用,酸性气送至硫回收装置进行集中处理[1]。流程模拟是过程系统工程中一门重要的技术,已经成为设计研究部门和生产部门强有力的辅助工具,在炼油、化工领域装置优化中得到广泛应用,并取得了显著的成效[2]。基于低碳经济、炼油过程节能减排需要,对炼油化工装置进行节能降耗技术改造具有重要的节能和环保意义,确保企业能够取得社会效益和经济效益的双赢[3]。本文中以某炼厂溶剂再生装置为研究对象,对运行中出现的问题进行探讨,并采用Aspen Plus流程模拟软件进行分析,为装置高质量运行夯实理论基础。

1 工艺流程及再生机理

1.1 工艺流程

某炼厂溶剂再生装置设计规模为680 t/h,实际操作规模为490 t/h富胺液,表1为溶剂再生装置

收稿日期:2021-12-09;**修回日期**:2022-08-19
作者简介:李治明(1993-),男,硕士,助理工程师,主要从事炼油化工工作,通讯联系人,lizhm2799.hnlh@sinopec.com。

(A/B 系列)主要控制指标和主要操作参数条件。工艺流程如图 1 所示,分别由 A、B 系列 2 套溶剂再生装置组成,工艺流程基本一致,当 2 套溶剂再生部分中任何一套出现事故或因其他原因无法操作时,另外一套可以处理全厂溶剂负荷的 70%。A 系列处理由脱硫脱硫醇装置、柴油加氢装置送来的富胺液,B 系列处理由催化原料预处理装置、加氢裂化装置送来的富胺液。富胺液先进入闪蒸罐进行低压闪蒸,脱除富胺液中携带的烃类,再通过贫富液换热器换热升温后进入再生塔上部,沿再生塔向下与上升的气相逆流接触,大部分酸性气解吸出来,胺液在塔底通过重沸器进一步加热解吸,胺液得到充分再生成为贫胺液,自再生塔底抽出,经换热冷却后再送至上游各装置吸收塔循环使用,再生塔顶解吸出的酸性气体经冷凝分出液态水后,送至硫回收装置作为原料。

表 1　溶剂再生装置(A/B 系列)主要控制指标

控制项目	A 系列		B 系列	
	指标	主要操作参数	指标	主要操作参数
闪蒸罐压力/MPa	≤0.1	0.01	≤0.1	0.01
再生塔液位/%	30~70	56.97	30~70	54.49
再生塔底出口温度/℃	117~123	117.59	117~123	118.24
再生塔顶温度/℃	102~112	106.77	85~105	96.76
再生塔回流罐压力/MPa	≤0.09	0.06	≤0.09	0.06
贫液出装置温度/℃	≤45	42.21	≤60	55

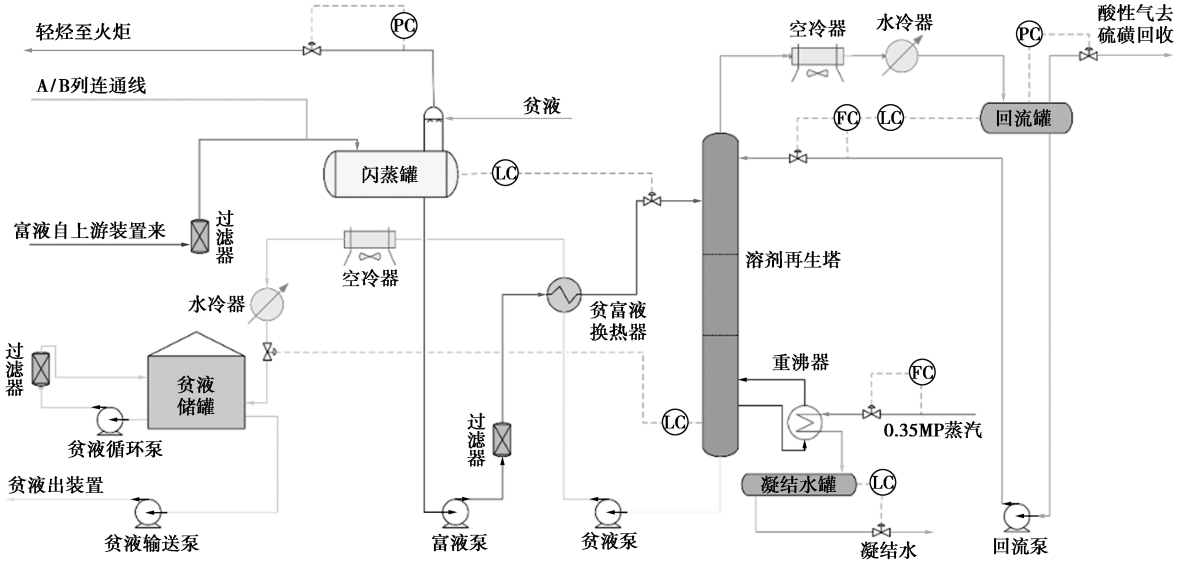


图 1　溶剂再生装置(A/B 系列)工艺流程

1.2　再生机理

溶剂再生装置再生对象是脱硫溶剂,溶剂有效成分为甲基二乙醇胺(MDEA),MDEA 是叔醇胺,在 CO_2 和 H_2S 共存时,对 H_2S 有良好的选择性,具有节能、腐蚀性轻、不易降解变质等特点[4]。如图 2 所示,图 2(a)为 MDEA 的分子结构,图 2(b)为空间结构,脱除 H_2S 反应如方程式(1)所示,MDEA 溶剂在低温时(20~40℃)吸收 H_2S,反应朝正反应方向进行,为吸收反应;在高温下(105℃或更高时)解析出 H_2S,向逆反应方向进行,为再生反应,使 MDEA 循环使用,达到节能的目的[5]。

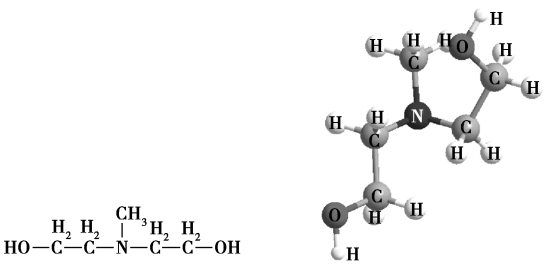


图 2　MDEA 的分子结构和空间结构

$$R_3N + H_2S \rightleftharpoons R_3NH^+ + HS^- \quad (1)$$

2　装置运行中出现的问题及分析

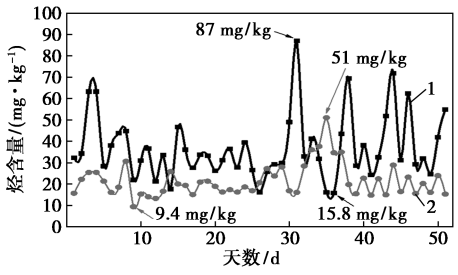
2.1　富胺液含烃

自上游装置返回的富胺液中,不可避免存在烃类介质。如表 2 所示,通过对原料性质分析,A 系列富胺液中含烃 C_1、C_2、C_3 分别为 1.06、0.10、0.068 kmol/h,总烃含量为 87.80 mg/kg,B 系列富

胺液中含烃 C_1、C_2、C_3 分别为 0.39、0.05、0.03 kmol/h，总烃含量 53.80 mg/kg。公司 2021 年 8 月 1 日—9 月 20 日经过闪蒸后富液 LIMS 系统数据显示(如图 3 所示)，A 系列富胺液含烃为 15.8～87.0 mg/kg，平均含量为 36.93 mg/kg，B 系列富胺液含烃为 9.4～51.0 mg/kg，平均含量为 21.44 mg/kg，A、B 系列闪蒸罐闪出烃分别为 58.66%、60.15%，闪蒸罐压力分别为 0.006 5、0.005 9 MPa(表)，已达工艺卡片下限，可能是由于 A、B 系列闪蒸罐温度太低(分别为 41.4、51.8℃)，不能达到理想的闪蒸条件，因此烃类闪蒸率还有一定的提升空间。

表 2 原料性质

项目	H_2S	CO_2	MDEA	H_2O	H_2	N_2	COS	NH_3	C_1	C_2	C_3	总计
A 系列富液/($kmol\cdot h^{-1}$)	59.26	11.68	491.07	11111.1	0.16	0.04	0	0.58	1.06	0.1	0.068	11675.1 (261000 kg/h)
B 系列富液/($kmol\cdot h^{-1}$)	156.87	0.95	406.40	6605.74	4.87	0	0	0.014	0.39	0.05	0.03	7175.31 (172660 kg/h)



1—A 系列富液；2—B 系列富液

图 3 溶剂再生装置富液(A/B 系列)闪蒸后烃类含量

目前，2 套溶剂再生装置富胺液进闪蒸罐温度控制相对较低，当上游富胺液带烃、含油、带氢严重时，会导致大量烃类及氢气很难在较短时间内闪蒸出去，烃类介质会浮在胺液表面，降低胺液的表面张力，致使胺液发泡。烃类介质也会带至后部给再生塔及硫磺回收装置造成影响，长时间可能会造成制硫反应器催化剂床层积碳，致使尾气 SO_2 排放超标，硫磺成品质量不达标[6]。有研究表明，温度变化对闪蒸气中 H_2S 与溶解烃流量的影响比较明显，闪蒸罐温度从 55℃增大至 80℃时，闪蒸气中 H_2S 蒸出量、溶解烃流量明显增加，考虑到闪蒸气中烃类与 H_2S 气体含量变化，闪蒸罐操作温度控制在 65～70℃较为合适[7]。

2.2 B 系列富胺液系统内杂质比较多

溶剂再生装置 A 系列富胺液在进闪蒸罐前均设置了过滤器，B 系列仅在催化原料预处理装置来的富胺液设置了过滤器，加氢裂化装置来的富胺液未设置过滤器。A 系列富胺液在进闪蒸罐前和闪蒸罐出口采样点采取的样品比较干净，呈淡黄色；B 系列富胺液在进闪蒸罐前和闪蒸罐出口采样点得到的样品存在杂质，并且均呈黑色，可能是由于加氢裂化装置送来的富胺液夹带的腐蚀产物、机械杂质、悬浮物等物质不断在系统内富集，为富胺液不纯提供了条件。腐蚀产物、机械杂质、悬浮物等物质不会引起胺液发泡，但增加了表面黏度和液膜中液体流动的阻力，从而增加了气泡的稳定性，致使胺液发泡后延迟消泡时间，不易消除，对胺液消除发泡有一定的影响[8]。

3 工艺流程优化

3.1 增加贫富液二级换热器

当前富胺液进入 2 套溶剂闪蒸罐闪蒸温度远远低于最佳闪蒸温度，闪蒸温度由上游装置控制，本装置无法进行控制。因此，可以通过增加贫富液换热二级换热器的方式，如图 4 所示，提高闪蒸温度及可控性，进一步脱除富胺液中的溶解烃，确保装置安全平稳操作。

3.2 增加过滤器

溶剂再生装置 B 系列由加氢裂化装置送来的富胺液中夹带杂质，可采用增加过滤器的方式进行消除，如图 5 所示，在图 5(a)的基础上改进为图 5(b)，对加氢裂化装置送来的富胺液在进闪蒸罐前加富液过滤器组 SR-202(一开一备)，通过过滤器压差上升情况，定期切换清理过滤器，可以有效去除溶剂中的机械杂质、悬浮物、不溶于溶剂烃类以及微小的颗粒物，消除杂质对胺液发泡的影响，确保胺液再生系统平稳生产。

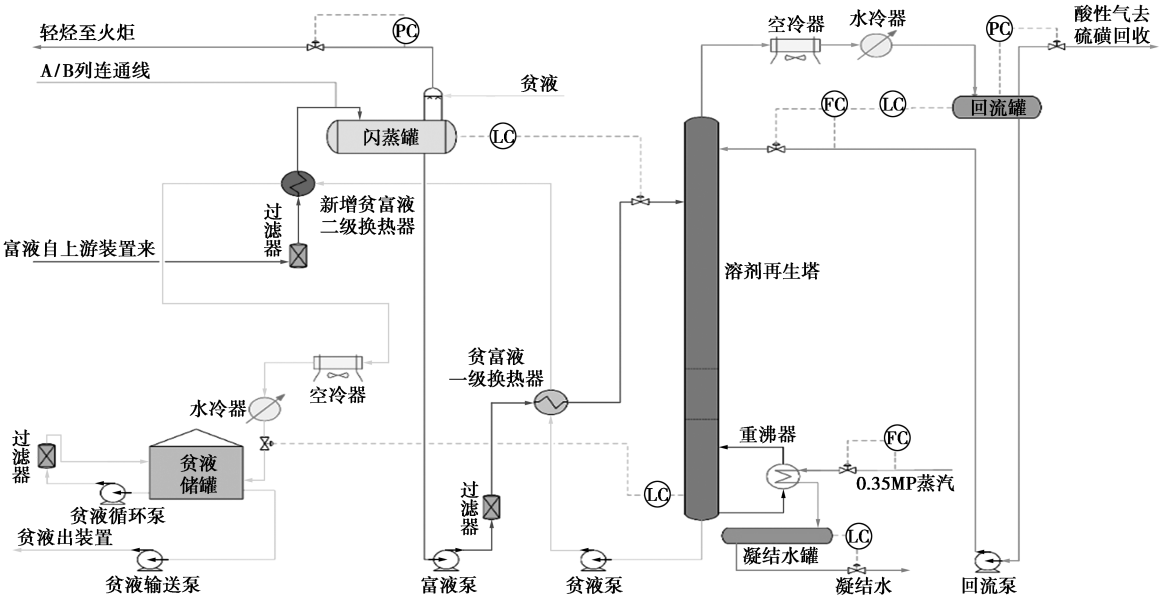
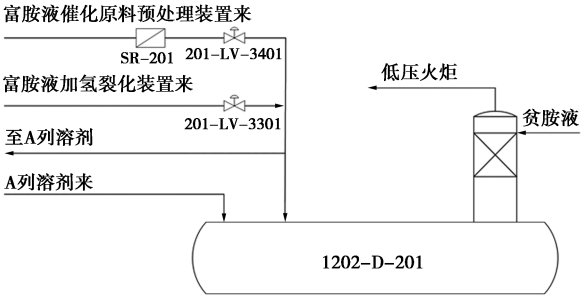
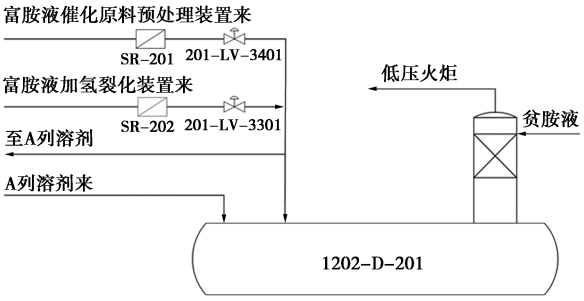


图 4　新增换热器实施位置示意图



(a)

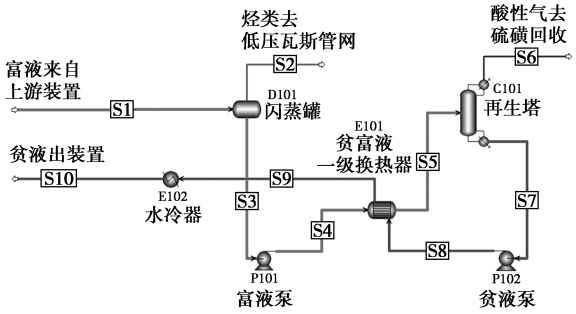


(b)

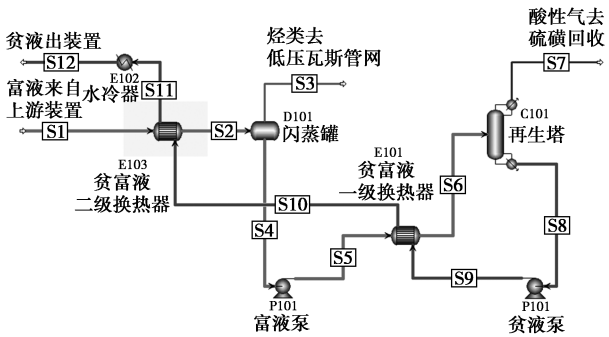
图 5　溶剂再生装置 B 系列过滤器实施位置示意图

3.3　Aspen Plus 流程模拟

A、B 系列溶剂再生流程相同,模型设计也基本相同,本文中采用 Aspen Plus 流程模拟软件,如图 6,建立了溶剂再生装置 A 系列流程优化前后模型[9]。如图 6(a)所示,模拟 A、B 系列溶剂再生塔 C-101、C-201 工艺参数,并与实际运行值对比,表 3 中运行值为装置目前正常负荷运行状态下的实测值(来自 DCS 图显示),模型值为 Aspen 模拟软件的模拟值,C-101 与 C-201 的蒸汽温度、蒸汽流量、进塔温度、塔顶温度、塔顶回流量、塔顶馏出物、酸性气出装置压力及塔底温度工艺参数模拟值与实际值吻合度较好,说明该模型能较好反映出 2 套装置的实际操作状况。



(a)目前运行工艺流程



(b)优化后工艺流程

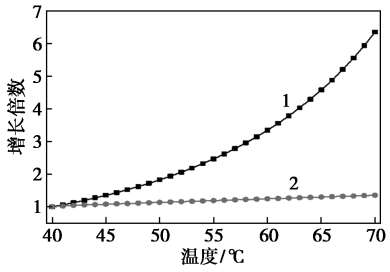
图 6　溶剂再生装置 A 系列模拟流程示意图

表 3 A 系列、B 系列溶剂再生塔模拟值与实际运行值比较

控制项目	A 系列溶剂再生塔（C-101）		B 系列溶剂再生塔（C-201）	
	模型值	运行值	模型值	运行值
蒸汽温度/℃	150	149.78	150	149.69
蒸汽压力/MPa	0.35	0.35	0.35	0.35
蒸汽流量/($t \cdot h^{-1}$)	23.91	22.28	22.01	18.35
进塔温度/℃	93	93.47	86	86.01
塔顶温度/℃	103.26	102~112（波动）	86.89	85~105（波动）
塔顶回流量/($t \cdot h^{-1}$)	10	10.36	7	7.09
塔顶馏出物/($t \cdot h^{-1}$)	3	2.92	5.35	4.94
酸性气出装置压力/MPa	0.056	0.0578	0.06	0.0579
塔底温度/℃	117	116.71	118.22	118.11

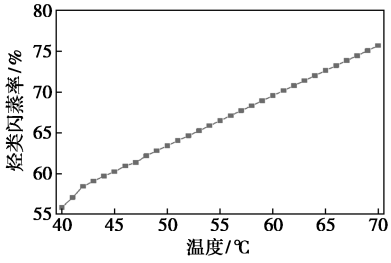
3.4 闪蒸效果分析

如图 6(b)所示，在保持富胺液进塔温度不变的前提下，调节新增贫富液一级换热后的温度，考察温度变化对 A、B 系列闪蒸罐闪蒸气中 H_2S 与烃流量的影响，从图 7(a)、(b)可知，A 列闪蒸罐温度从 45℃增大至 70℃时，闪蒸气中的 H_2S 蒸出量增加约 6 倍，烃类蒸出量增加约 1.36 倍，闪蒸率由 55.83%提升至 75.71%。从图 7(c)、(d)可知，B 系列闪蒸罐温度从 50℃增大至 70℃时，闪蒸气中的 H_2S 蒸出量增加约 4 倍，烃类蒸出量增加约 1.36 倍，闪蒸率由 55.24%提升至 78.79%。在提高闪蒸效率同时，

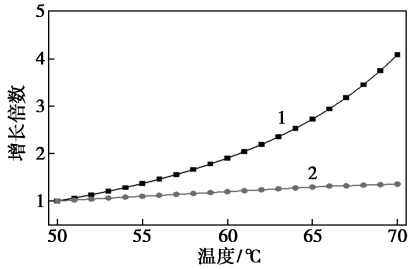


1—H_2S;2—烃类

(a)溶剂再生装置 A 系列

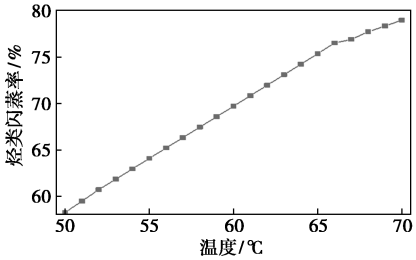


(b)溶剂再生装置 A 系列



1—H_2S;2—烃类

(c)溶剂再生装置 B 系列



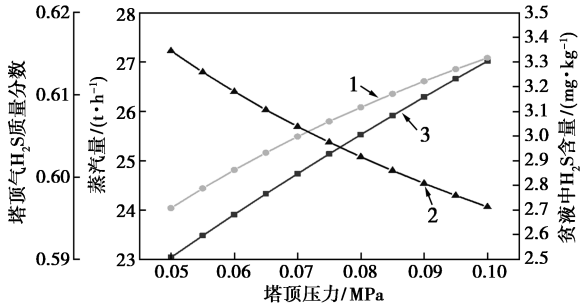
(d)溶剂再生装置 B 系列

图 7 闪蒸气中 H_2S、烃类随温度变化规律

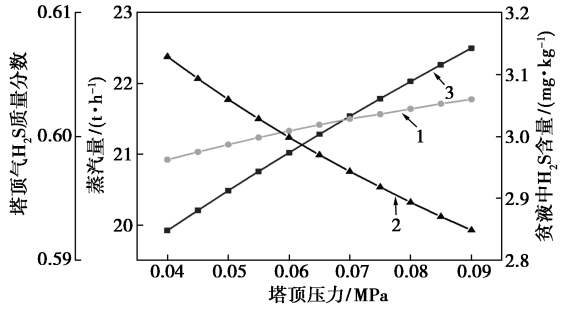
H_2S 蒸出量不能大幅度增加，根据闪蒸气中烃类与 H_2S 含量的变化规律，本文中建议 A、B 系列闪蒸罐操作温度在 60~65℃较为合适，有利于脱除富胺液中的溶解烃，烃类闪蒸率基本达到 70%以上，结论基本与文献[8]吻合。

3.5 塔顶压力和塔顶回流量对再生效果的影响

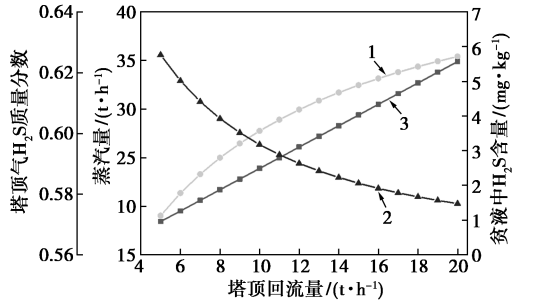
溶剂再生装置能耗主要为再生塔底重沸器蒸汽消耗，针对再生塔蒸汽消耗，在保证塔顶酸性气和再生后贫胺液产品质量合格的前提下，对塔顶压力、塔顶回流量进行灵敏度分析，研究对再生塔各参数及产品质量的影响，为实际操作控制提供理论支撑。控制 A、B 系列塔顶馏出物不变，分别对 2 列塔顶压力和塔顶回流量进行灵敏度分析，如图 8(a)、(b)所示，A 列塔顶压力变化为 0.05~0.10 MPa(表)，B 列为 0.04~0.09 MPa(表)，随着塔顶压力的上升，塔顶压力升高后塔的顶温也随之升高，高温有利于解析[10]，贫液中的 H_2S 含量降低，塔顶气 H_2S 含量上升，但蒸汽量消耗逐渐增大，确保贫液质量在工艺卡片范围内，可以优化塔顶压力，进一步降低蒸汽能耗。如图 8(c)、(d)所示，A、B 系列塔顶回流量分别为 4~20、6~10 t/h，2 列再生塔随着塔顶回流量的提高，塔顶气中 H_2S 含量缓慢上升，有利于提高贫液再生质量，但塔底蒸汽的消耗逐渐增加。由此表明，溶剂再生塔塔顶回流量对塔底蒸汽消耗有关键性影响，可以通过优化回流量达到节约蒸汽的目的。



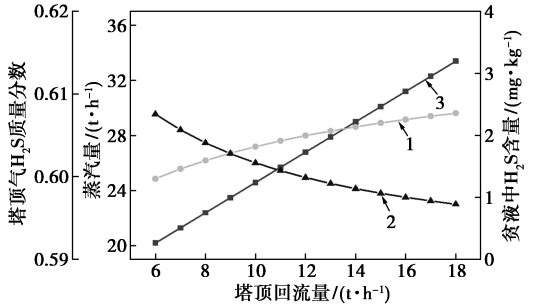
(a)溶剂再生装置 A 系列塔顶压力为变量



(b)溶剂再生装置 B 系列塔顶压力为变量



(c)溶剂再生装置 A 系列塔顶回流量为变量



(d)溶剂再生装置 B 系列塔顶回流量为变量

1—塔顶气 H_2S;2—贫液中 H_2S;3—蒸汽量

图 8　灵敏度分析曲线

3.6　节能优化

如表 4 所示,在不影响富液再生的前提下,尽可能减少装置能耗。A 系列溶剂再生塔塔顶压力实际控制为 0.057 MPa(表),塔压控制较低,通过模拟优化塔顶回流量,将回流量由 10 t/h 降至 8 t/h,可节约蒸汽 2.2 t//h,再生贫液质量分数由 22.36%降至 22.32%,塔顶气中 H_2S 质量分数由 60.08%降至 59.76%,塔顶温度和塔底温度几乎没有变化,控制参数均在工艺卡片范围内。B 系列溶剂再生塔塔顶回流量为 7 t/h,回流比控制偏低,通过模拟优化塔顶压力,将塔压由 0.06 MPa(表)降至 0.05 MPa(表),蒸汽用量可减少 1.53 t//h,再生贫液质量分数、塔顶气中 H_2S 含量、塔顶温度和塔底温度几乎没有变化,不影响装置的正常运行。2 套溶剂再生装置可节约 0.35 MPa 蒸汽约 32 674 t/a,按照蒸汽价格 150 元/t 计算,全年可实现节能增效约 490 万元。

表 4　溶剂再生装置节能优化

控制参数	A 系列		B 系列	
	优化前模型值	优化后模拟值	优化前模型值	优化后模拟值
蒸汽温度/℃	150	150	150	150
蒸汽压力/MPa	0.35	0.35	0.35	0.35
蒸汽流量/(t·h^{-1})	23.91	21.71	22.01	20.48
进塔温度/℃	93	93	86	86
塔顶温度/℃	103	103	87	87
塔顶回流量/(t·h^{-1})	10	8	7	7
塔顶馏出物/(t·h^{-1})	3	3	5.35	5.35
塔顶压力/MPa	0.056	0.056	0.06	0.05
塔底温度/℃	117	117	118	118
MDEA/%	22.36	22.32	28.92	28.91
塔顶气 H_2S 质量分数/%	60.08	59.67	60.04	59.93

4　结论

某炼厂加氢裂化装置送来的富胺液中夹带杂质,为消除胺液发泡带来不利因素,并且对富胺液再生造成负面影响。富胺液进入溶剂闪蒸罐闪蒸温度远远低于最佳闪蒸温度,闪蒸温度由上游装置控制,溶剂再生装置无法进行控制,存在运行风险。通过技术改造和软件分析对以上问题深入解决,总结如下。

(1)加氢裂化装置送至 B 系列的富胺液中夹带的腐蚀产物、机械杂质、悬浮物等物质,建议通过增加过滤器进行消除,确保胺液再生系统平稳生产,为各个用胺装置及硫回收装置的平稳运行创造条件。

(2)闪蒸温度无法进行控制,建议以增加贫富液换热二级换热器的方式,提高闪蒸温度及可控性,进一步脱除富胺液中的溶解烃。

(下转第 239 页)

司负责的北京金隅琉水环保科技有限公司的飞灰水洗液钾钠盐分质提纯工程技术与应用项目、海螺水泥股份有限公司 2 条 25 t/h 飞灰水洗液 MVR 蒸发结晶及钾钠盐分质回收系统项目和句容台泥水泥有限公司水泥窑协同处置飞灰水洗液 20 t/h 蒸发结晶钾钠盐分支回收系统项目就完美诠释了蒸发结晶技术(MVR)在飞灰资源化领域的应用。

蒸发结晶技术已在国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线和安徽芜湖海创利用水泥窑协同处置飞灰项目中得到了显著成果印证,飞灰是垃圾焚烧的最后一公里,而钾钠氯盐的分质回收又是飞灰资源化的最后一公里,所以,飞灰中钾钠盐分质资源化显得尤为重要。但无论采用何种飞灰资源化处置技术,都离不开防治环境污染,改善生态环境质量的国家政策大趋势。

参考文献

[1] 赵向东,练礼财,张国亮,等.国内首条水泥窑协同处置飞灰示范线技术研究[J].资源综合利用,2015,69(4):69-72.

[2] 赵向东,周治平.飞灰水洗与水泥窑共处置技术的完美结合[J].中国建材报,2011,36(4):1-3.

[3] 王益峰,祝红梅,蒋旭光.水泥窑协同处置危险废物的研究现状及其发展[J].环境污染与防治,2018,40(8):943-949.

[4] 厉惠良,苑辉.水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰技术研究进展[J].水泥,2014,11(9):18-21.

[5] 倪文,张玉燕,丁嫚.垃圾焚烧飞灰的资源化处置前景[J].环境污染与防治,2008,30(4):1-5.

[6] 郝利炜.水泥窑协同处置固废对水泥产品质量的影响[J].环境工程,2015,33(S1):554-556.

[7] 方艳欣,田桂萍,王硕.国内外水泥窑协同处置废弃物技术综述[J].建材发展导向,2017,15(20):72-75.

[8] 周建国,张曙光,李萍,等.城市生活垃圾焚烧飞灰水洗脱氯实验研究[J].天津城建大学学报,2015,21(26):417-421.

[9] 韩大健,王文祥,孙水裕,等.方红生城市生活垃圾焚烧飞灰中钾盐浸出研究[J].环境科学学报,2017,37(6):2223-2231.

[10] 白晶晶,张增强,闫大海,等.水洗对焚烧飞灰中氯及重金属元素的脱除研究[J].环境工程,2012,30(2):104-108.

[11] JC/T 2591—2021.水泥窑协同处置飞灰成套装备技术要求[S].

[12] 贾绍义,柴诚敬.化工单元操作课程设计[M].天津:天津大学出版社,2011.

[13] 张国亮,李忠峰,黄岚,等.水泥窑协同处置垃圾焚烧飞灰技术工程应用[J].水泥,2017,8(2):8-12.

[14] 邓天龙,周桓,陈侠.水盐体系相图及应用[M].北京:化学工业出版社,2013.■

(上接第 235 页)

(3)运用流程模拟软件 Aspen Plus 软件,对建立流程优化后的溶剂再生装置模型进行分析,发现在不影响再生塔进料温度的前提下,调节增加贫富液换热二级换热器富液出口温度,将 A、B 富胺液闪蒸温度控制在 60~65℃,有利于脱除富胺液中的烃类,烃类闪蒸率由目前运行的 60%以下提升至 70%以上。在灵敏度分析中,A 系列溶剂再生塔塔顶回流量优化控制为 8 t/h,B 系列溶剂再生塔塔顶压力优化为 0.05 MPa(表),2 列溶剂再生装置可节约 0.35 MPa 蒸汽 32 674 t/a,全年可实现节能增效约 490 万元,为后续装置高质量、高效运行提供有力的保障。

参考文献

[1] 孟锐.HYSYS 流程模拟在溶剂再生脱硫装置的应用[J].炼油技术与工程,2017,47(12):18-23.

[2] Mohammad R M,Abu-Zahra,John P M Niederer,*et al*.CO_2 capture from power plants:Part Ⅱ.A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine[J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2007,1(2):135-142.

[3] Zhou F,Lianshui L I.Analysis on the effect of technological innovation diffusion based on the carbon emission reduction[J].Management & Engineering,2014,(16):96-100.

[4] 王智力,黄爱斌,陈平,等.N-甲基二乙醇胺溶液对 H_2S 和 CO_2 的吸收模拟[J].化学工程,2010,38(6):5-9.

[5] Xu H J,Zhang H X,Zhang C F.Solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in a solution of methyldiethanolamine mixed with ethylene glycol[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,2002,41(24):6175-6180.

[6] 陈燕萍,张世方.脱硫胺液系统的整治[J].炼油技术与工程,2016,46(1):21-24.

[7] 魏志强,张冰剑,清林.溶剂再生装置模拟分析与用能改进[J].石油炼制与化工,2011,42(7):61-66.

[8] 孙姣,孙兵,姬春彦,等.天然气脱硫过程的胺液污染问题及胺液净化技术研究进展[J].化工进展,2014,33(10):2771-2777.

[9] 许可,王军长.硫磺回收装置溶剂再生流程模拟及优化[J].硫酸工业,2017,(10):51-54.

[10] 莫浩,田增林.天津石化 2 号溶剂再生装置流程模拟与优化[J].中外能源,2013,18(1):67-71.■