

汽提介质对二氯乙烷汽提脱除效果的影响研究

曲云, 李勇

(中国石油兰州石化公司研究院, 甘肃 兰州 730060)

摘要:对碳五加氢石油树脂均相阳离子聚合体系二氯乙烷的脱除工艺进行了模拟。按照设计工艺流程, 分别以 180℃ 过热蒸汽、N₂、乙烷、正丁烷、异丁烷及混合碳四为汽提介质, 模拟了汽提介质对二氯乙烷残余量、汽提塔尺寸及二氯乙烷损耗量的影响, 并分析了以上几种介质可能导致的设备腐蚀问题。结果表明, 以 N₂ 作汽提介质时, 二氯乙烷残余质量分数为 0.0005%, 回收率为 94.12%, 且不会产生腐蚀, 是一种用于脱除二氯乙烷的良好汽提介质。

关键词:碳五加氢石油树脂; 均相阳离子聚合; 二氯乙烷; 汽提脱除

中图分类号: TQ028.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)10-0059-03

Effect of different stripping media on 1,2-dichloro ethane stripping desorption process

QU Yun, LI Yong

(Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company, CNPC, Lanzhou 730060, China)

Abstract: 1,2-Dichloro ethane stripping desorption process of homogeneous phase cationic polymerization system in C₅ hydrogenation petroleum resin unit was simulated with Aspen Plus. The effects of stripping media such as 180℃ superheated steam, nitrogen, ethane, n-butane, iso-butane and C₄ mixture, on the stripping desorption process were simulated in this paper. The results show that when nitrogen is used as the stripping media, the residual amount of 1,2-dichloro ethane is 5 ppm. The recovery of 1,2-dichloro ethane is 94.12% and no equipment corrosion is caused. So it can be concluded that nitrogen is a favorable media for 1,2-dichloro ethane desorption.

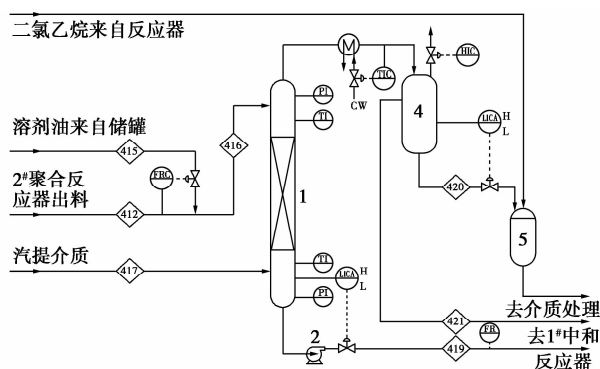
Key words: C₅ hydrogenation petroleum resin; homogeneous phase cationic polymerization; 1,2-dichloro ethane; stripping desorption

某公司石油树脂装置阳离子聚合单元催化剂加料采用固体加料方式, 由于催化剂在反应釜内分布不均引起局部爆聚, 经常导致管道堵塞, 因此开展了均相阳离子聚合小试工艺开发, 采用二氯乙烷为分散剂对催化剂进行分散后加入反应器, 并在反应阶段将二氯乙烷脱除。小试实验采用四口烧瓶进行反应, 以通入 N₂ 及保持溶剂不回流 2 种方式保证二氯乙烷的尽快脱除。结果表明, 利用二氯乙烷作为分散剂对催化剂进行分散能有效解决催化剂的局部爆聚问题, 但二氯乙烷在产物中的残留量较高, 质量分数约为 0.058%, 远高于后续工艺要求氯质量分数控制在 0.001% 以下的要求。为此, 设计了反应釜内闪蒸后产品进行汽提脱除二氯乙烷的工艺, 本文利用 Aspen Plus 软件对二氯乙烷的脱除工艺进行了计算机模拟。

1 模拟部分

1.1 汽提流程简介

汽提过程流程如图 1 所示。



1—脱二氯乙烷汽提塔; 2—汽提塔底出料泵;
3—汽提塔顶冷凝器; 4—二氯乙烷分离器; 5—二氯乙烷储罐

图 1 汽提过程流程示意图

聚合反应器的出料与溶剂油以 1:2 的质量比混合后从汽提塔顶部进入, 汽提介质自汽提塔底部进入, 经过汽提后汽提介质携带二氯乙烷从塔顶流出, 经冷凝后进入分离器进行分离, 分离后的二氯乙烷进入中间储罐, 汽提介质进入后处理单元, 或排放或回用。

1.2 汽提前后物料规格、要求

汽提前物料为2号聚合反应釜出料与溶剂油的混合物料,其流量为3 785 kg/h,其组成如表1所示。汽提后的物料为中和单元去中和反应器的物料,为避免对后续工段产生不良影响,要求其中氯质量分数控制在0.001%以下。

表1 汽提塔进料组成

组分	三氯化铝	1,2-二氯乙烷	碳五	碳九	碳十
质量分数/%	0.2412	1.5448	0	0.0065	1.2806
组分	碳十五	碳二十	碳二十五	石油树脂	矿物油
质量分数/%	3.9112	1.2662	0.1285	25.5379	66.0831

1.3 模拟方法

按照设计的汽提流程,分别以180℃过热蒸汽、N₂、乙烷、正丁烷、异丁烷及混合碳四为汽提介质,模拟了汽提介质对二氯乙烷残余量、汽提塔尺寸及二氯乙烷损耗量的影响,并分析了以上几种介质可能导致的设备腐蚀问题。热力学模型选用NRTL方程^[1],单元设备方面汽提塔选用RADFRAC模块,塔顶冷凝器选用HEATER模块,二氯乙烷分离器选用FLASH3模块。汽提塔塔底进料为汽提介质,塔顶进料为阳离子聚合产物,塔顶冷凝器冷凝温度为30℃。

2 模拟结果与讨论

2.1 汽提介质对二氯乙烷残余量的影响

表2为不同汽提介质的用量需求及汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量。由表中数据可以看出,利用正丁烷、异丁烷及混合碳四作为汽提介质,汽提后二氯乙烷的残余量质量分数均在0.003%以上,远高于0.001%;而利用180℃过热蒸汽、N₂和乙烷作为汽提介质,汽提后二氯乙烷的残余量质量分数都小于0.0005%,符合厂方低于0.001%的要求。

表2 不同汽提介质用量需求及汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量

汽提介质	二氯乙烷残余量质量分数/%	介质需求量/kg·h ⁻¹
180℃过热蒸汽	0.00011	500
氮气	0.00017	300
乙烷	0.00045	300
正丁烷	0.00360	500
异丁烷	0.00360	500
混合碳四	0.00360	500

可见,在6种汽提介质中,180℃过热蒸汽、N₂和乙烷对二氯乙烷的脱除效果优异,汽提后聚合产物中二氯乙烷的残余量均满足厂方要求,可以用作脱除二氯乙烷的汽提介质。其中采用N₂和乙烷作汽提介质时,介质的需求量也较小。

2.2 汽提介质对汽提塔尺寸的影响

汽提介质种类及用量不同,所需汽提塔的尺寸也不尽相同。表3列出了不同介质对塔尺寸的影响。

表3 不同汽提介质对汽提塔尺寸的影响

汽提介质	理论板数	塔径/mm
180℃过热蒸汽	10	150
氮气	15	300
乙烷	15	290
正丁烷	15	320
异丁烷	15	320
混合碳四	15	320

在满足同样分离要求的条件下,180℃过热蒸汽作汽提介质时,汽提塔的理论板数为10,塔径也较小,而其余几种介质所需汽提塔的理论板数为15,塔径也需增大1倍左右。造成汽提塔尺寸不同的原因是各种汽提介质的密度相差悬殊。180℃过热蒸汽的密度比其他几种介质的均高2个数量级,因此蒸汽在塔内的体积通量明显低于其他介质的体积通量,故塔径较小^[2]。

(上接第58页)

参考文献

- [1] 胡永庆,刘熠斌,蔡升,等. 环烷酸在酸性催化剂上的催化转化研究[J]. 石油炼制与化工,2010,41(9):34-38.
- [2] 胡永庆,刘熠斌,蔡升,等. 苏丹高酸原油两段催化裂化初步研究[J]. 现代化工,2010,30(7):41-43,45.
- [3] Slavcheva E, Shone B, Turbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(2): 125-131.
- [4] 高永灿,张久顺. 催化裂化过程中氢转移反应的研究[J]. 炼油设计,2001,30(11):34-38.
- [5] 王刚,高金森,徐春明,等. 催化裂化过程中热裂化反应与二次反应的研究[J]. 燃料化学学报,2005,33(4):440-444.
- [6] 娄世松,左禹,楚喜丽,等. 高酸值原油脱酸工艺的研究[J]. 石油炼制与化工,2004,35(7):36-40.
- [7] Shan H H, Dong H J, Zhang J F, et al. Experimental study of two-stage riser FCC reactions[J]. Fuel, 2001, 80(8):1169-1175. ■

2.3 汽提介质对二氯乙烷损耗量的影响

二氯乙烷被汽提后,随汽提介质进入分离器进行分离。若能将其分离开,则可保证二氯乙烷和汽提介质的循环利用。若能将其回收利用,将会提高装置的经济效益。表4列出了常压下使用不同汽提介质时二氯乙烷及汽提介质的损耗量、回收量及回收率。

表4 常压下不同汽提介质对二氯乙烷回收率的影响

汽提介质	180℃ 过热蒸汽					
	氮气	乙烷	正丁烷	异丁烷	混合碳四	
二氯乙烷回收率/%	91.38	13.76	14.56	20.93	18.76	19.72

从表4中数据可看出,以180℃过热蒸汽作介质,二氯乙烷的回收率高达91.38%;而以N₂和乙烷作汽提介质时,二氯乙烷的回收率均低于15%。其原因是二氯乙烷难溶于水,且二氯乙烷密度比水大,经冷却后,二氯乙烷可与水发生分层,从而使二者分离。而其余几种介质沸点较低,且二氯乙烷在其中的气相分压较低,因此单纯靠降低温度无法使二氯乙烷冷凝下来从而与介质分离,因此考虑在30℃时加压冷凝并进行模拟,控制介质的冷凝量在1 kg以下,结果如表5所示。

表5 不同介质加压冷凝时可冷凝压力及二氯乙烷回收率

汽提介质	压力/MPa	二氯乙烷回收率/%	介质冷凝量/kg·h ⁻¹
180℃过热蒸汽	4.0	94.12	0.63
氮气	0.4	46.31	0.75
乙烷	0.1	20.93	2.03
正丁烷	0.1	18.76	1.82
异丁烷	0.1	19.72	1.93

由表5数据可看出,N₂与二氯乙烷可通过加压的方法进行分离,压力达到4 MPa时,N₂的压缩量也仅有0.63 kg/h,此时二氯乙烷回收率可达94.12%,比180℃过热蒸汽作汽提介质时二氯乙烷的回收率还高。原因是N₂的正常沸点很低,为-195.8℃,具有很好的可压缩性,而二氯乙烷正常沸点为83.4℃,与N₂沸点差距较大,因此加压后可清晰分离。而其余几种介质压缩后易液化,因此不

能通过加压的方法实现与二氯乙烷的分离。可见,通过加压冷凝回收二氯乙烷时,N₂也可作为很好的汽提介质。

2.4 汽提介质对设备腐蚀的影响

由于汽提分离设备多为不锈钢质地,且进料物流中除含有碳氢混合物外,还含有催化剂AlCl₃,AlCl₃若发生电离产生Cl⁻将会对不锈钢设备发生点蚀^[3],因此在选用汽提介质时需考虑是否会引起腐蚀问题。180℃过热蒸汽作汽提介质时,AlCl₃遇水可发生电离,易引发设备的腐蚀,而N₂则不会导致AlCl₃的电离,因此可作为较好的二氯乙烷汽提介质。

3 结论

从以上分析可看出,以N₂作汽提介质时,在N₂用量较小的情况下,二氯乙烷的残余量低,可达到厂方要求;通过加压分离后,二氯乙烷的回收率高,有利于循环利用;N₂价廉易得,不会对设备造成腐蚀,是用于二氯乙烷汽提的较好介质。

(1)在6种汽提介质中,180℃过热蒸汽、N₂和乙烷作汽提介质时,汽提后二氯乙烷的残余量质量分数都小于0.0005%,对二氯乙烷的脱除效果优异,符合要求,可以用作脱除二氯乙烷的汽提介质,其中N₂和二氯乙烷用量较小。

(2)在6种汽提介质中,以180℃过热蒸汽作为汽提介质时,其汽提塔尺寸最小,原因是蒸汽体积通量较小。

(3)在6种汽提介质中,以N₂作为汽提介质时,通过加压冷凝分离后,其二氯乙烷回收率高达94.12%,远高于其他几种汽提介质的回收率,有利于二氯乙烷的循环利用。

(4)以N₂作汽提介质,不会对设备造成腐蚀。

参考文献

- [1] Eric C Carlson. Don't Gamble with Physical Properties for Simulations[J]. Chemical Engineering Progress,1996,92(10):35-46.
- [2] 贾绍义,柴诚敬.化工传质与分离过程[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 秦瑞杰,路敏,郭未宽,等.酸性氯化物溶液中不锈钢点蚀的局部电化学扫描研究[J].腐蚀科学与防护技术,2009,21(3):230-232. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:hhp://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/contribute.html.