

重整抽提装置环丁砜在线再生技术应用

李鹏¹, 李晗²

(1. 中国石油化工股份有限公司天津分公司炼油部, 天津 300270;
2. 武汉理工大学化学工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:100万t/a重整抽提装置抽提单元使用的环丁砜溶剂经过4年的长期运转, 品质下降严重, 溶剂中胶质、降解产物增多导致换热器、泵、塔盘等设备堵塞以及溶剂pH降低导致设备腐蚀, 同时溶剂中氯离子质量分数高, 导致不锈钢设备的氯腐蚀。经过对溶剂品质、现有净化技术和手段的充分评估, 决定使用移动式再生处理技术脱除溶剂系统中的胶质、降解产物、酸性物质及氯离子, 改善溶剂品质, 保障装置的安全平稳运行。经过约2个月的在线处理, 标定结果显示, 环丁砜溶剂品质有明显改善, 达到了在线再生目的。

关键词:重整抽提装置; 环丁砜溶剂; 腐蚀; 在线再生; 氯离子

中图分类号:TE624.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0135-04

Application of sulpholane solvent online regeneration technology in reforming extraction unit

LI Peng¹, LI Han²

(1. SINOPEC Tianjin Company, Tianjin 300270, China;
2. Wuhan University of Technology School of Chemical Engineering, Wuhan 430070, China)

Abstract: After four years of long term running, the quality of sulpholane solvent declines seriously in one million tons/year reforming extraction unit. As a result, equipment blocking in the heat exchanger, pump and tower tray due to the increasing of gum and degradation products in the solvent, equipment corrosion due to the decreased pH value in solvent and the chlorine corrosion in stainless equipment, takes place. Mobile regeneration technology is used to remove the gum, degradation products, chlorine ion and other acid substances after sufficient investigating and evaluating on solvent quality and current purification technology. Thus, the quality of solvent can be improved and safety running of the unit can be guaranteed. After about two months online processing, the calibration results show the obvious improvement in the quality of sulpholane solvent, the target of online regeneration was achieved.

Key words: reforming extraction unit; sulpholane solvent; corrosion; online regeneration; chlorine ion

中国石油化工股份有限公司天津分公司炼油部联合七车间重整抽提装置在2009年12月份开始投产, 其抽提蒸馏单元分A、B 2个独立的系列, 分别处理重整C₆、C₇馏分油和加氢乙烯裂解汽油C₆、C₇馏分油。重整C₆、C₇馏分油抽提蒸馏系列称为A系列, 乙烯裂解汽油C₆、C₇馏分油抽提蒸馏系列称为B系列。该单元A、B系列均采用环丁砜作为溶剂, 通过萃取精馏达到分离芳烃和非芳烃的目的, 工艺流程近似, 吸收混合芳烃的环丁砜富溶剂在回收塔解析出芳烃后经机泵送回抽提蒸馏塔再次吸收混芳, 如此循环完成抽提分离。截至2013年, 抽提单元A、B系列的环丁砜溶剂均已经使用4年, 环丁砜品质劣化, 影响产品质量、芳烃收率并引起设备腐蚀。

1 环丁砜长期使用存在的问题及原因分析

环丁砜又名四氢噻吩-1,1-二氧化物, 是一种

无色透明的液体, 可与水、丙酮、甲苯等互溶, 是优良的非质子极性溶剂。在石油化工中环丁砜是芳烃抽提装置中的理想溶剂, 用于芳烃抽提已有40余年历史。长期使用下的环丁砜存在如下问题。

(1) 环丁砜中存在环丁烯砜杂质, 环丁烯砜受热产生SO₂, SO₂与水形成SO₃²⁻, 或经氧化后与水形成SO₄²⁻。环丁砜虽然在较低温度下稳定性较好, 但在180℃会缓慢放出SO₂, 在抽提工艺下还会开环水解形成磺酸, 而酸的存在, 对环丁砜开环水解起催化作用^[1]。因此, 环丁烯砜受热分解产生的SO₃²⁻、SO₄²⁻等酸性物质对环丁砜的劣化起加速作用。环丁砜中环丁烯砜含量越高, 分解出的SO₂愈多, 溶剂的酸性越强, 环丁砜的裂解量越大^[2], 产生酸性腐蚀性物质愈多, 环丁砜性质愈恶劣, 造成的设备腐蚀也愈严重。

(2) 对环丁砜中含水量与环丁砜劣化速率关系进行考察发现, 环丁砜中含水量越高, 环丁砜的热稳

定性越差,当环丁砜中含水质量分数超过 3% 时,环丁砜的劣化速度迅速增大^[1]。环丁砜劣化速度越快,产生的酸性物质就越多,设备的腐蚀也就越严重。

(3) 环丁砜的劣化速度受温度的影响显著,环丁砜在 220℃ 条件下缓慢产生 SO₂ 和不饱和聚合物,230℃ 以上高温会加速环丁砜分解,超过 240℃ 即可分解产生大量的 SO₂,240℃ 时释放的 SO₂ 是 220℃ 时的 8 倍^[3]。

(4) 研究表明,在抽提温度下,若系统中氧含量大于质量分数 0.5%,会加速环丁砜的劣化,劣化产生的酸性物质增多,必然加剧设备腐蚀^[4]。

(5) 氯在环丁砜抽提系统中累积,不但加剧了抽提系统的设备腐蚀,还降低了环丁砜的 pH,增加了体系的酸性,加剧了环丁砜开环水解生成磺酸^[4]。因此系统中氯累积高时,氯腐蚀比硫腐蚀更为严重。

(6) 在装置运行一段时间后,由于环丁砜劣化,pH 会有较大的下降,为了提高 pH,向系统中添加单乙醇胺来中和酸性杂质。但实际运行结果表明,单乙醇胺会与环丁砜劣化生成的磺酸反应生成铵盐沉淀物堵塞设备^[5]。

2 环丁砜处理前抽提单元运行状况

2013 年初,装置抽提单元运行过程中发现溶液

性质劣质化给生产带来的不利影响愈发明显,具体表现情况如下。

(1) A 系列抽提蒸馏塔下段压差由原有的 40 kPa 上涨到 55 kPa,系统过滤器清理频繁,清理出大量黑色胶状的烃类聚合物。同时,杂质堵塞溶剂再生塔部分塔盘导致清理溶剂再生塔的频率增多。

(2) 装置上一周期 A 系列抽提蒸馏塔进料非芳质量分数 < 48% 时抽提蒸馏塔能够平稳操作,目前,进料中非芳质量分数达到 45% 时抽提蒸馏塔就难以操作,上段无温度梯度,抽余油中芳烃含量无法控制,分析认为是杂质堵塞塔盘导致塔的分效率下降。

(3) 检修发现 A 系列溶剂再生塔内破沫网严重损坏,塔内分配器均出现脱落,分配器紧固螺丝出现明显氯腐蚀痕迹。

(4) 检查发现 A 系列贫溶剂与汽提水换热器 E-509 管束腐蚀泄漏。

(5) B 系列由于原料性质较好,运行过程中出现的问题较 A 系列少。

从以上现象可以看出,环丁砜劣化已经造成抽提单元进料抗冲击能力下降,芳烃收率受到损失,装置能耗增加。同时,过滤器和溶剂再生塔清理频繁,增加了三剂消耗和保运费用,清理塔器所产生的废溶剂在环保方面也造成很大的压力。

(上接第 134 页)

(3) 压缩比对内部热耦合反应精馏过程有较大影响,综合考虑产品质量分数要求和内部热耦合反应精馏塔的节能降耗作用,合适的压缩比为 1.5。

(4) 运用内部热耦合反应精馏技术合成 MeAc 的工艺流程比传统流程总能耗降低 44.51%,同时 CO₂ 排放量大幅度减少。

参考文献

- [1] Van Duc Long N, Lee M. Dividing wall column structure design using response surface methodology [J]. Computers & Chemical Engineering, 2012, 37: 119 - 124.
- [2] Barsosa D, Dohey M F. Design and minimum-reflux calculations for single-feed multicomponent reactive distillation columns [J]. Chem Eng Sci, 1988, 43(7): 1523 - 1537.
- [3] Grosser J H, Dohey M F, Malone M F. Modelling of reactive distillation systems [J]. Ind Eng Chem, 1987, 26(5): 983 - 989.
- [4] Bessling B, Schembecker G, Simmrock K H. Design of processes

with reactive distillation line diagrams [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(8): 3032 - 3042.

- [5] Bessling B, Longing J-M, Ohligschlager A, et al. Investigations on the synthesis of methyl acetate in a heterogeneous reactive distillation process [J]. Chem Eng Tech, 1998, 21(5): 393 - 400.
- [6] Schneip L E, Dunning J W, Lathrop E C. Continuous process for acetylation of 2,3-butylene glycol [J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(9): 872 - 877.
- [7] Petlyuk F B, Platanov V M, Slavinskii D M. Thermodynamically optimal method for separating multi-component mixtures [J]. Int Chem Eng, 1965, 5(3): 555 - 565.
- [8] Fidkowski Z T, Krolkowski L. Thermally coupled system of distillation columns; Optimization procedure [J]. AIChE J, 1986, 32(4): 537 - 546.
- [9] Gadalla M, Olujic Z, Jobson M, et al. Reducing CO₂ emissions and energy consumption of heat-integrated distillation systems [J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(17): 6860 - 6870.
- [10] 汪刚, 冯霄. 基于能量集成的 CO₂ 减排量的确定 [J]. 化工进展, 2006, 25(12): 1467 - 1470. ■

为进一步分析环丁砜劣化原因,部分设备打开后采集了垢样进行成分分析,结果如表1所示。

表1 垢物成分分析表 %

样品	A系列贫富液换热器	A系列溶剂再生塔垢样
铁质量分数	62.17	60.95
氯质量分数	17.35	25.56
硫质量分数	2.88	1.81

从垢样分析结果看,抽提装置的腐蚀形式主要是氯、硫及磺酸的腐蚀,确定了环丁砜溶剂经过长期使用后溶剂内积累了大量的氯、硫及酸性物质等有害杂质,要解决装置的腐蚀、结垢等问题,就必须解决氯、硫及酸性物质问题。

3 环丁砜在线再生的技术选取

经过了解,目前环丁砜净化主要有减压抽提法、添加单乙醇胺(MEA)中和法、脱硫脱氯剂法、膜分离法、活性炭净化法^[6]、阴离子交换树脂法^[7-8]。各种净化方法对比可知,阴离子交换树脂法净化效果最佳,能够有效脱除环丁砜中的氯、硫、酸性物质,改善环丁砜溶剂性能。阴离子交换树脂法主要是脱除环丁砜中腐蚀性阴离子,其机理为溶液中的阴离子与离子交换树脂上的碱性基团发生交换反应,或与树脂上的胺基发生成盐反应。

阴离子交换树脂法在工业应用模式上分为固定式和移动式处理2种,如采用固定式的再生处理模式,需要较长的建设周期和建设费用及投用后长

期的运行管理和运行成本。而移动式处理则将再生处理过程交由专业公司进行处理,总包费用,提出净化后技术指标及其他要求,相应设备、操作人员及产生污水固废等由专业公司负责,处理模式灵活机动。

因此炼油部采用了济南惠成达科技有限公司的阴离子交换树脂法移动式在线再生处理模式,技术路线为两级过滤、两级吸附工艺路线:一级精密过滤,脱除 $>10\ \mu\text{m}$ 机械杂质;二级膜式过滤,脱除 $>1\ \mu\text{m}$ 固体颗粒及焦胶状物;一级吸附脱除大分子聚合物;二级吸附脱除溶于溶剂的酸性物质。

4 环丁砜在线再生的实施

在线净化于2013年11月15日开始在重整抽提装置上进行工业应用,至2014年1月20日结束。经净化,溶剂外观、 $>1\ \mu\text{m}$ 固体颗粒、pH、氯离子质量分数等均达到技术要求。

净化工作首先在A系列开展,然后处理B系列,净化流程一致,如图1所示。开阀门F101贫液从装置引出(压力 $\leq 0.7\ \text{MPa}$,温度 $\leq 55^\circ\text{C}$),经一级过滤器(1#罐)脱除环丁砜中大颗粒机械杂质,去一级吸附床(2#罐)吸附大分子聚合物等严重影响环丁砜的污染物,后经二级膜式过滤器(3#-1、3#-2罐)将 $>1\ \mu\text{m}$ 固体颗粒物彻底脱除,再经由二级吸附床(4#罐、5#罐)脱除贫液中的酸性物质,最终过滤后环丁砜经阀F102返回装置。前期净化贫液流量控制在1~3 t/h,后期根据进度控制在3~5 t/h。

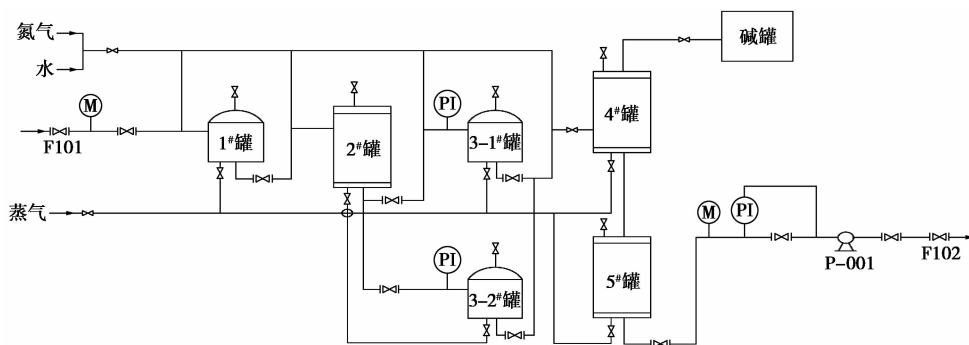


图1 装置在线净化原则流程图

5 溶剂净化效果分析及净化前后对比

环丁砜溶剂的净化效果通常主要以pH、固体物质量浓度和氯离子质量分数来表示,A、B系列溶剂pH和氯离子质量分数的趋势及净化前后外观对比如图2~图7所示。

通过以上数据可以看出,环丁砜经过在线净化后,A、B系列的溶剂pH均稳定在8以上,酸性物质、固体颗粒杂质被有效脱除,氯离子质量分数稳定在3 mg/L左右,净化效果明显,环丁砜品质与净化前对比改善明显。

在线净化技术处理后的环丁砜品质与文献报道

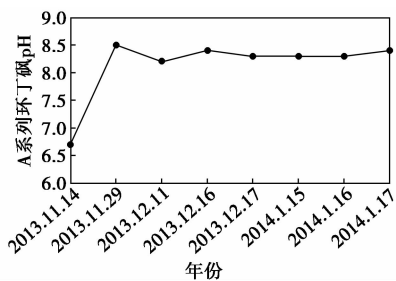


图 2 净化前后 A 系列环丁砜 pH 变化情况

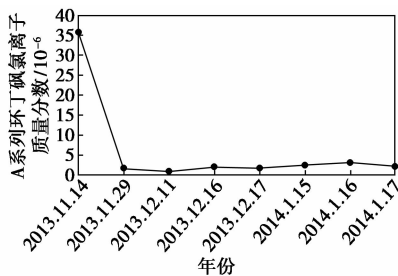


图 3 净化前后 A 系列环丁砜氯离子质量分数变化情况

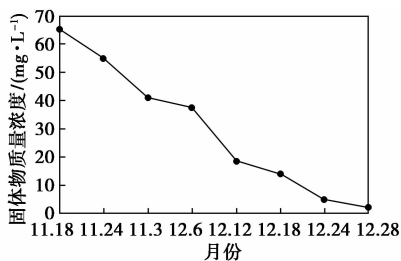


图 4 净化前后 A 系列环丁砜颗粒物质量含量变化情况

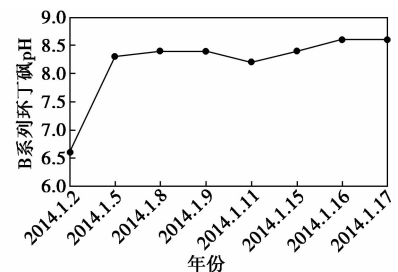


图 5 净化前后 B 系列环丁砜 pH 变化情况

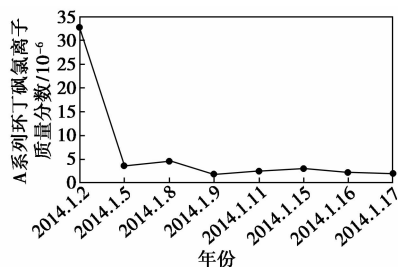


图 6 净化前后 B 系列环丁砜氯离子质量分数变化情况

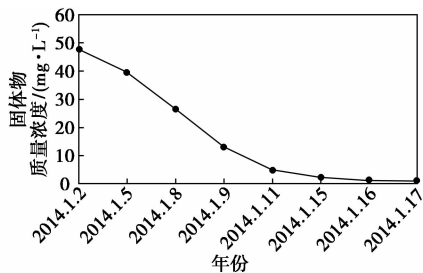


图 7 净化前后 B 系列环丁砜颗粒物质量含量变化情况

的离线白土树脂串联方案净化环丁砜后环丁砜品质对比可知,2 种不同净化方案处理后,环丁砜氯离子质量分数均在 3 mg/L 左右,而采用在线净化技术净化后的 A、B 系列环丁砜 pH 亦高于白土树脂方案的 6^[9],说明酸性物质脱除较白土树脂串联方案更彻底。

6 结论

炼油部重整抽提装置的抽提单元环丁砜溶剂经过在线净化处理后,外观透明,沉降 24 h 后无沉淀、无分层、无悬浮物。pH ≥ 8.0。> 1 μm 的固体颗粒、焦(胶)状物彻底脱除。氯离子质量分数 ≤ 5 × 10⁻⁶。净化效果达到预期目标,溶剂品质改善,装置操作平稳。

参考文献

- [1] 杨金根. 环丁砜溶剂热稳定性的研究[J]. 华东化工学院学报, 1993, 19(3): 285 - 287.
- [2] 赵国雄. 芳烃抽提装置溶剂环丁砜劣化因素探讨[J]. 石油炼制与化工, 1994, 25(5): 44 - 48.
- [3] 陈一波. 环丁砜抽提装置腐蚀原因及控制[J]. 扬子石油化工, 1996, 11(1): 14 - 17.
- [4] 李明玉. 芳烃抽提装置中环丁砜循环系统设备腐蚀原因及对策[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(5): 30 - 33.
- [5] 米多. 芳烃抽提装置中碳钢设备腐蚀原因分析与措施[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(3): 239 - 241.
- [6] 浅見幸雄. 使用済スルホランの精製法: JP, 特开平 07 - 101953 [P]. 1995 - 04 - 18.
- [7] 顾佩英. 劣质环丁砜的再生方法: CN, 1076726C [P]. 2001 - 12 - 26.
- [8] 李云龙. 环丁砜粗产品的精制方法: CN, 1125063C [P]. 2003 - 10 - 22.
- [9] 韩东. 采用白土树脂串联方案净化环丁砜贫液[J]. 石油学报: 石油加工, 2013, 29(3): 433 - 437. ■