

工艺与设备

环丁砜抽提蒸馏工艺在青岛石化 苯抽提装置的应用

王新建

(中国石化青岛石油化工有限公司, 山东 青岛 266043)

摘要:介绍了环丁砜抽提蒸馏工艺在中国石化青岛石油化工有限公司 80 kt/a 苯抽提装置的工业化应用情况, 生产结果表明: 苯产品纯度达到 99.99%, 结晶点 5.5℃, 回收率 99.8%, 装置综合能耗 1 700.68 MJ/t, 中压蒸汽单耗 0.41 t/t。此外, 还对运行过程出现的贫溶剂酸化、溶剂再生系统问题及苯产品质量问题进行分析, 并制定了相应措施。

关键词:环丁砜; 苯; 抽提蒸馏; 贫溶剂

中图分类号: TQ227.3; TE624.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2008)08-0066-03

Commercialization of sulfolane extractive distillation process in Qingdao Petrochemical apparatus

WANG Xin-jian

(Qingdao Petrochemical Company Ltd., SINOPEC, Qingdao 266043, China)

Abstract: The sulfolane extractive distillation process is successfully commercialized in benzene extraction unit with a production capacity of 80 kt/a in Qingdao Petrochemical Company Ltd.. The operational results show that the benzene purity and recovery efficiency are 99.99% and 99.8%, respectively. The crystallizing temperature of benzene is 5.5℃. The energy consumption of the unit is 1 700.68 MJ/t, the steam consumption is 0.41 t/t. Besides, some problems and solutions during the operation, such as poor solvent acidification, solvent regeneration and quality of benzene, are introduced, and the countermeasures are carried out.

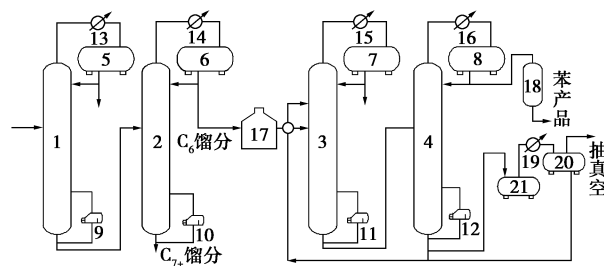
Key words: sulfolane; benzene; extractive distillation; poor solvent

中国石化青岛石油化工有限公司 80 kt/a 苯抽提装置是产能 250 kt/a 催化重整装置的配套项目, 采用中国石化北京石油化工科学研究所的抽提蒸馏工艺 (SED) 专利技术, 生产高附加值的苯产品和无苯汽油调和组分。该装置以重整稳定汽油为原料, 苯产品外卖, 抽余油和 C₇₊ 重馏分作为全厂汽油调和组分。该装置于 2005 年 11 月 28 日建成, 2006 年 3 月 22 日实现一次开车成功, 苯产品质量及能耗等各项指标均在设计范围内。本文简单总结了 SED 技术的应用情况, 并对装置运行中遇到的问题进行分析。

1 装置概况

装置采用中国石化北京石油化工科学研究所开发的 SED 工艺技术, 以环丁砜加一种助溶剂为选择性溶剂, 利用溶剂对原料中各组分相对挥发度影响的不同, 通过萃取精馏实现芳烃与非芳烃的分离。

该技术主要包括预分馏、抽提蒸馏、溶剂回收和白土精制 4 部分, 工艺流程简图见图 1。



1—脱 C₅ 塔; 2—脱 C₆ 塔; 3—抽提蒸馏塔; 4—溶剂再生塔;
5, 6, 7, 8—回流罐; 9, 10, 11, 12—再沸器; 13, 14, 15, 16—水冷器;
17—抽提蒸馏塔进料缓冲罐; 18—白土罐; 19—再生冷凝器;
20—再生溶剂罐; 21—溶剂再生罐

图 1 抽提精馏 SED 工艺流程

重整稳定汽油先进入脱 C₅ 塔, 切除 C₅₋ 馏分, 再进入脱 C₆ 塔, 塔顶得到抽提原料 C₆ 馏分, 塔底得到 C₇₊ 馏分。C₆ 馏分经缓冲罐和预热后进入抽提蒸

馏塔中部,循环溶剂从塔顶进入,与C₆馏分在塔内接触形成气液两相,经萃取精馏,塔顶得到抽余油(C₆非芳烃),塔底得到含高纯苯的富溶剂,富溶剂进入溶剂回收塔,在减压条件下,塔顶得到苯,塔底溶剂循环使用,少量溶剂进入再生系统,减压再生,以维持溶剂系统的质量,塔顶苯进入白土罐,脱除微量烯烃后得到合格苯产品。

2 工业应用情况

2.1 原料组成

表1列出了装置加工量及主要物流组成数据。由于稳定汽油中苯质量分数只有4.95%,低于设计值(6.15%),造成C₆馏分中苯含量也低于设计值,生产中需要加大苯返回量来调节,并且为了保证操作稳定,抽提进料的苯含量由设计的32.28%提高到37.00%左右,这2方面的原因都增大了抽提蒸馏部分的负荷率。

表1 原料油组成和流量

项目	设计值	实际值
稳定汽油流量/t·h ⁻¹	31.25	25.10
抽提原料流量/t·h ⁻¹	10.5	9.5
组成(质量分数)/%		
稳定汽油中的苯	6.15	4.95
C ₆ 馏分中的苯	21.00	19.16
抽提原料中的苯	32.28	36.75
抽提原料中的甲苯	0.011	0.000
抽提原料中的非芳烃	67.71	63.25

2.2 物料平衡

以稳定汽油为进料,装置物料平衡如表2所示。

表2 物料平衡

	进出料量/t	收率/%	设计收率/%
进料稳定汽油	456	100	100
出料			
C ₅ 馏分	45.05	9.88	7.68
C ₆ 非芳烃	100.00	21.93	22.82
苯产品	21.07	4.62	5.98
重馏分	289.06	63.39	63.52
合计	455.18	99.82	100.00

注:表中数据为装置48h的累积量,每种物料的计量均采用重量流量计。

由于设计时重整精制油初馏点较高,按85℃控制,而苯抽提装置开工后初馏点按65~70℃控制,因而物料平衡中C₅馏分的收率高于设计值,另外原

料性质不同,重整汽油中苯含量较低,因而非芳烃和苯的收率均低于设计值。表2数据中装置进出物料加工损失仅为0.18%,说明装置运行情况良好。

2.3 主要操作条件

装置主要操作条件如表3所示。

表3 主要操作条件

	设计值	实际值
脱C ₅ 塔		
塔顶表压/kPa	300	230
塔顶温度/℃	74	70
塔底温度/℃	156	147
脱C ₆ 塔		
塔顶表压/kPa	60	60
塔顶温度/℃	89	87
塔底温度/℃	154	144
抽提蒸馏塔		
塔顶表压/kPa	60	60
溶剂质量比	4.29	4.29
溶剂进塔温度/℃	105	100
原料进塔温度/℃	102	94
塔顶温度/℃	89	87
塔底温度/℃	175	170
溶剂回收塔		
塔顶表压/kPa	-40	-40
灵敏板温差/℃	4.0	1.6
塔顶温度/℃	64	60
塔底温度/℃	176	168
白土罐		
压力/kPa	1500	1400
温度/℃	180	147

从表3数据可以看出,各操作参数均接近或在设计指标内,其中由于全厂氮气管网压力低、波动大,为了平稳脱C₅塔操作,将其压强控制由300kPa降到230kPa,塔底温度、塔顶温度也相应降低;抽提蒸馏塔进料中苯含量高于设计值,因此塔底温度低于设计的176℃;溶剂回收塔的灵敏板温差只有1.6℃,说明分离效果良好;由于反应初期白土活性高,为防止过度反应和缩合现象,白土罐温度降到147℃,保证苯产品质量满足设计要求。总体上,各设备运行正常,操作参数平稳,说明工艺设计合理,控制方案可靠。

2.4 产品性质

C₅馏分、苯产品、C₆非芳烃、重馏分的产品性质见表4和表5。

表 4 C₅ 馏分、C₆ 非芳烃、重馏分的产品质量

项目	设计指标	实际值
C ₅ 苯质量分数/%	0.03	0.00
C ₇₊ 重馏分中苯质量分数/%	0.16	0.08
C ₆ 非芳烃产品		
苯质量分数/%	0.30	0.01
甲苯质量分数/%	0.01	0.00
环丁酮含量/mg·kg ⁻¹	3	—
总硫含量/mg·kg ⁻¹	2	≤1

表 5 苯产品质量

项目	设计指标	实际值	GB 3405—1989 优级品
外观	无色透明	无色透明	无色透明
颜色	≤20	≤20	≤20
密度/kg·m ⁻³	878~881	879	878~881
中性实验	中性	中性	中性
结晶点/℃	≥5.40	5.50	≥5.40
总硫含量/mg·kg ⁻¹	≤2	≤1	≤2
纯度/%	≥99.80	99.99	
非芳烃含量/mg·kg ⁻¹	≤1000	100	
甲苯含量/mg·kg ⁻¹	≤500	0	
苯收率/%	≥98.0	99.8	

表 4、表 5 中数据显示, C₅ 馏分、C₇₊ 重馏分、非芳烃中苯含量低, 装置的苯回收率高达 99.8%, 达到设计要求, 苯产品纯度高达 99.99%, 结晶点 5.5℃, 硫含量 ≤1 mg/kg, 其余各指标均达到和优于设计指标, 并能满足优质品的质量要求。

2.5 装置能耗

表 6 列出了装置能耗及各物料消耗情况。

表 6 各能源消耗及装置能耗

项目	设计指标	实际值
循环水/t·t ⁻¹	15.816	5.560
2.2 MPa 蒸汽/t·t ⁻¹	0.516	0.412
1.0 MPa 蒸汽/t·h ⁻¹	0.237	0.255
电耗/kWh·t ⁻¹	8.595	9.240
装置能耗/MJ·t ⁻¹	2136.10	1700.68

表 6 数据表明, 装置循环水单耗、2.2 MPa 蒸汽单耗低于设计指标, 由于 1.0 MPa 蒸汽管线容易存水, 影响抽真空效果, 生产中需要一直进行低点排凝, 造成其单耗略高于设计值; 原料中苯含量低, 需大量返回苯混兑, 保证进料中苯含量稳定, 并且原料缓冲罐一直启动备用泵全量返回, 保证混合均匀, 再加上加工负荷较低, 电单耗 9.24 kWh/t, 略高于设计指标 8.595 kWh/t, 但总体说装置能耗为 1 700.68

MJ/t, 远远低于设计的 2 136.10 MJ/t, 说明装置操作运行情况良好。

3 存在的问题及分析

3.1 苯产品质量问题及分析

装置开工初期, 苯产品纯度 99.99%, 产品质量优于国家优级品标准。在生产运行过程中, 装置曾经出现以下情况, 造成苯产品纯度波动, 产品质量不合格, 经过分析、整改后, 问题得以解决。

(1) 装置抽真空所用 1.0 MPa 蒸汽是从重整装置引入的, 管线长, 用汽量小, 造成管线带水严重, 引起溶剂回收塔真空度波动, 进而造成苯产品质量不合格, 在雨天和气温骤降时, 此现象尤为明显。通过在蒸汽管线多处低点位置安装疏水器进行切水, 解决了溶剂回收塔真空度波动问题。

(2) 原料苯含量低和装置负荷较低, 苯产品流量最低时只有 0.5 t/h 左右, 白土加热器调节余度小, 容易造成白土精制反应温度波动, 甚至超高, 待精制苯经过白土表面时, 其中的微量烯烃发生迭合反应, 白土操作温度越高, 或是流量低造成的低空速, 都会使反应加速, 并会生成重组分, 影响苯产品质量。针对这种情况, 通过调节白土进料换热器跨线开度, 降低白土加热器入口温度, 增加调节余度, 白土精制反应温度控制平稳。

(3) 当装置操作波动, 苯产品纯度不合格时, 应该甩出白土系统, 防止生成重芳烃和污染系统。

3.2 溶剂再生系统问题

溶剂再生系统运行时, 溶剂再生冷凝器冷后温度大幅波动, 冷后温度经常超出 80℃, 引起再生系统连锁反应。溶剂再生系统高真空操作, 在负压 (-97 kPa) 条件下, 溶剂再生罐达到 176℃ 左右时, 再生溶剂全部以气相形式进入溶剂再生冷凝器, 按照工艺设计, 再生溶剂在再生冷凝器内全部冷凝, 并进一步过冷冷却到 50℃, 液相再生溶剂在再生冷凝器内形成一定液封作用, 自流进入再生溶剂凝液罐。实际操作中, 由于液相流出速度过快, 液封遭到破坏, 部分再生溶剂以气相流出再生冷凝器, 造成真空度下降, 以及再生冷凝器冷后温度超高。通过改造, 在再生冷凝器出口管线上增加阀门, 控制再生溶剂的流出速度, 确保再生冷凝器内为气液两相。采取措施后, 再生溶剂冷后温度控制在 50℃, 溶剂再生系统运行平稳。

(下转第 70 页)

通过表 1 可以看出, WF_6 中的大部分杂质沸点与六氟化钨相差较大, 容易分离, 而 HF 的沸点与 WF_6 很接近, 一般通过吸附去除。

对于六氟化钨的纯化, 现有工艺大都采用吸附-冷凝抽真空或吸附-鼓泡法^[6-7]。其中吸附是以混合金属氟化物或活性氧化铝为吸附剂, 设立吸附塔除去 HF; 鼓泡法是在 WF_6 为液体时, 通入高纯惰性气体, 通过惰性气体的夹带将杂质从 WF_6 中分离出, 再通过排空除去杂质。以简单冷凝抽真空方法得到产品的纯度比较低, 鼓泡法得到产品的纯度高, 但缺点是产品的收率有一定损失, 生产成本较高, 在工业化生产中不够经济。

1.1 研究方案确定

本研究结合生产实际, 采用吸附-精馏-鼓泡联用的方法, 根据精馏理论同时考虑 WF_6 的物化性质, 设计精馏塔进行纯化, 并同时进行了鼓泡操作, 通过该纯化设备得到高纯度 WF_6 。

本研究采用的纯化流程如图 1 所示。



图 1 纯化流程示意图

粗品 WF_6 首先经过 HF 吸附塔进行吸附以除去 HF, 再进行精馏和鼓泡操作得到高纯产品。

1.2 杂质的分析检测

1.2.1 HF 的分析检测^[8]

WF_6 中 HF 的分析采用傅里叶红外变换分光光

度计, 使用时需配合使用 HF 专用气体池。该气体池内部有反射镜片, 红外光通过在气体池内部的多次反射可使光程达到数米, 长光程可保证 HF 的检测限在 1×10^{-6} 以下。

1.2.2 挥发性气体杂质的分析检测^[9]

对于表 1 中列出的挥发性气体杂质的分析采用双通道气相色谱, 根据保留时间的不同将杂质分为 2 组, 分别进行分析。因为六氟化钨具有腐蚀性, 为避免检测器被腐蚀, 特设计了 1 个六通阀-十通阀-预柱连用系统, 通过阀门间的转换来改变气路的方向以反吹 WF_6 , 只有杂质进入到检测器中。本实验采用氦离子检测器, 应用于六氟化钨时检测限为 1×10^{-6} , 要求在进行分析时必须所有杂质的含量都在仪器的检测限以下才能保证得到纯度为 99.999% 的气体。

2 实验部分

2.1 吸附实验

图 2 为 HF 吸附塔的示意图, WF_6 气体自下而上通过吸附塔, HF 在塔内被吸附。不同的吸附条件下对 HF 的去除效果差别很大, 只有在最佳的操作条件下操作才能获得好的去除率。为了得到最佳的吸附参数, 在不同的温度、压力、气体体积流量下进行吸附操作, 并分别检测 WF_6 通过吸附塔前后 HF 含量的变化得到吸附效率, 实验后使用方差分析法对各种条件下的实验结果进行分析^[10]。

(上接第 68 页)

3.3 贫溶剂酸化及分析

苯抽提装置采用环丁砜和助溶剂的复合溶剂体系, 循环使用。助溶剂具有很强的热稳定性和化学稳定性, 在操作过程中不发生变化。而主溶剂环丁砜长时间循环使用后, 可能发生降解和酸化, 系统 pH 下降(见表 7), 贫溶剂系统劣质化。造成环丁砜劣化的主要原因是系统中混入了活性氧。本装置开工前对系统进行了严格的气密性和抽真空试验, 结果都达到要求, 开工后系统操作正常, 溶剂质量保持良好, 再生系统一直未开。开工 9 个月后, 溶剂系统开始出现酸化现象, pH 由 7.8 逐步降到 6.0, 溶剂颜色变成深褐色, 并且杂质含量高, 经常造成贫溶剂泵隔离套泄漏。投用溶剂再生系统后, 溶剂质量好转, 颜色变浅, 贫溶剂泵的泄漏问题也得到解决。此外, 做好系统的隔氧工作并保持氮封正常对保持溶剂质量至关重要。

表 7 溶剂 pH 变化

开工运行时间/月	7	9	11	12	14	17	20
pH	8.2	8.0	7.5	7.5	6.5	6.3	6.0

4 结语

中国石化北京石油化工科学研究院开发的 SED 抽提蒸馏工艺, 在中国石化青岛石油化工股份有限公司 80 kt/a 苯抽提装置工业应用成功, 结果表明苯产品纯度 99.99%, 结晶点 5.5℃, 达到优质品质量要求, 苯回收率高达 99.8%, 中压蒸汽单耗 0.41 t/t, 装置能耗 1 700.68 MJ/t, 是重整汽油脱苯生成苯产品和无苯汽油调和组分的理想技术。同时应做好系统的气密和氮封工作, 降低氧对溶剂酸化的影响。还要控制好白土系统的操作条件, 并防止重组分进入溶剂系统。■