

芳烃抽提装置的危险性分析

李宛桐, 杨剑锋*

(北京化工大学化工安全教育工程研究中心, 北京 100029)

摘要:研究了芳烃抽提工艺流程,并对物料特性和以环丁砜分解为主要因素造成的设备腐蚀进行危险性分析,提出了相应的建议和安全对策。

关键词:抽提装置;腐蚀分析;对策

中图分类号:TE98

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)07-0101-03

Risk analysis on aromatic extraction unit

LI Wan-tong, YANG Jian-feng*

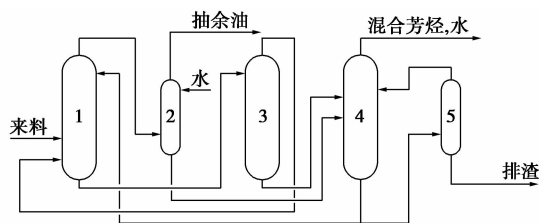
(Chemical Safety Engineering Research Center of Ministry of Education, University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The aromatics extraction process is studied. The risk analysis of the main influencing factors, such as material characteristics and sulfolane decomposition, on equipment corrosion is performed. The corresponding recommendations and safety measures are also proposed.

Key words: extraction unit; corrosion analysis; countermeasures

1 工艺流程简介

目前芳烃抽提装置大都采用美国 UOP 专利技术,以裂解加氢汽油和重整生成油切割后得到的 C₆、C₇ 馏分为原料,以环丁砜为溶剂,利用其对芳烃和非芳烃溶解度的差异进行液-液抽提,来实现芳烃和非芳烃的分离。溶剂环丁砜从塔顶注入,与原料在塔内逆流接触混合。在抽提塔内原料中的芳烃和少量非芳烃被环丁砜溶剂溶解。抽提塔顶排出含有微量溶剂的非芳烃送至抽余油水洗塔进行水洗,除去残余溶剂,水洗后非芳烃作为抽余油副产品送出装置。从抽提塔底抽出含有少量非芳烃的富溶剂后送进汽提塔,在汽提塔中经抽提蒸馏除去轻质非芳烃,并为抽提塔提供反洗液,以置换富溶剂中的重质非芳烃。汽提塔底物为芳烃和溶剂环丁砜,再送至回收塔,通过减压和水蒸汽汽提将来自汽提塔底的不含非芳烃的富溶剂分离,含有水和芳烃的蒸汽从回收塔顶排出,送至抽提油水洗塔。回收塔底不含芳烃的贫溶剂送至溶剂再生塔,通过减压蒸馏和水蒸汽蒸馏去除溶剂降解产物和杂质,以提高溶剂质量送至抽提塔循环使用。工艺流程见图 1。



1—抽提塔;2—水洗塔;3—汽提塔;4—回收塔;5—溶剂再生塔

图 1 工艺流程简图

2 装置的危险性分析

2.1 主要物料的特性及其分布

在生产过程中,本装置的主要危险物质有加氢汽油、重整生成油、环丁砜、富溶剂、芳烃和轻质烃等,主要分布见表 1。

表 1 主要物料分布

名称	抽提塔	汽提塔	回收塔	溶剂再生塔
加氢汽油	√			
重整生成油	√			
环丁砜	√	√	√	√
富溶剂	√	√		
芳烃	√	√	√	
轻质烃	√	√		

收稿日期:2015-01-20

作者简介:李宛桐(1989-),女,硕士生;杨剑锋(1967-),男,博士,教授,主要研究方向为石油化工安全技术及工程,通讯联系人,010-64443701,13401107478@yeah.net。

本装置以加氢汽油和重整生成油为原料,以环丁砜为溶剂,经抽提、分离和回收等工艺处理,得到芳烃等。这些原料及产品都属于易燃易爆的危险物质,一旦发生泄漏爆炸,将会对人体造成毒害。

加氢汽油主要包含苯、甲苯、二甲苯等化学物质的芳烃,都是闪点小于 28℃ 的易燃易爆的危险物质,遇到空气可形成爆炸性的混合气体,遇明火、高热能引起燃烧爆炸,属于甲类火灾危险性物质,发生火灾的可能性极大。汽油蒸气和空气形成的爆炸性混合气体的爆炸极限下限极低,仅为体积分数 1% 左右,即使有稀薄的汽油蒸气存在也是很危险的,有沿地面扩散到远处遇火花引起着火的可能^[1]。苯具有挥发性,暴露于空气中易于扩散,按照 GBZ 230—2010《职业性接触毒物危害程度分级》,苯是极度危害化学品,一旦人体吸入或皮肤接触高浓度的苯就会产生毒害作用,短时间内可造成中枢神经的麻痹,严重者可致死亡,长时间会导致慢性中毒影响造血功能。甲苯虽属于低毒类化学品,但长期接触也会造成人的慢性中毒,常出现神经衰弱综合征,亦可致脑病及肝肾损害。溶剂环丁砜在常温下是无色无味的固体,具有可燃性和腐蚀性,人体直接接触可致灼伤。

2.2 设备腐蚀分析

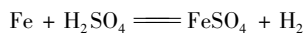
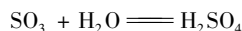
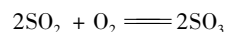
本装置以环丁砜为溶剂进行液-液提取,由于在装置中要经过升温 and 降温的变化,导致溶剂环丁砜和杂质环丁烯砜热分解,分解产物对设备造成腐蚀,影响装置的安全运行。当温度大于 180℃ 时,随着温度的升高,环丁砜的分解速率明显增大,SO₂ 的释放量也大大提高,见表 2。

表 2 环丁砜的分解速率

温度/℃	分解速率/(%·h ⁻¹)	SO ₂ 释放量/(mg·h ⁻¹)
180	0.00045	0.6
200	0.00200	2.8
220	0.01000	3.3
240	0.02000	24.1

由表 2 知,温度对环丁砜的影响很大,当温度超过 240℃ 时,环丁砜可分解产生大量 SO₂,并且,前人的大量实验已经表明,环丁砜的 SO₂ 释放量在有空气的条件下比无空气的条件下多^[2],pH 下降也较为明显,这说明氧气对环丁砜的分解也有很大的促进作用。因此,在一定温度下,氧气越多,环丁砜的分解速率越高。释放出的 SO₂ 经一系列反应后可与

金属直接作用,其反应方程式如下:



环丁砜分解产物较为复杂,其中包括甲醛、甲酸、乙醛、乙酸、SO₂ 以及 H₂S 等,在这些分解产物中,有的还能与原料中的烯烃、环烷烃等作用生成一些新的腐蚀性物质^[3],导致溶剂腐蚀性加强,造成设备腐蚀加剧,影响装置的安全运行。

随着设备腐蚀加剧,腐蚀产物积聚,这些腐蚀产物中的含硫化合物在高温下还会对设备造成高温硫酸腐蚀,生成硫化亚铁,附着在金属表面形成保护膜,阻止设备被进一步腐蚀,但在湍流区(如弯头、三通、变径部位),由于介质流速大,冲刷金属表面,造成保护膜脱落,从而使新裸露的金属表面更易受到腐蚀。

已有的实验数据已经证明,水对环丁砜的分解也有一定的促进作用。当系统中水的质量分数超过 3% 时^[4],随着水质量分数的增加,溶剂环丁砜的分解速率提高,pH 降低。溶剂环丁砜水解后主要生成磺酸,与 Fe 作用生成磺酸铁盐,尤其是在汽提塔、溶剂回收塔。

在原油开采过程中,为提高开采量通常会采取加入有机氯化物的办法,这些氯化物随着原料一起进入芳烃抽提装置。随着氯化物的积累,氯离子对设备造成局部点蚀甚至形成穿孔,也加速了环丁砜的劣化,使系统的 pH 迅速下降。

3 建议采取的措施

通过上述分析得出,抽提装置的主要不安全因素是,由于汽提系统和溶剂回收系统的设备腐蚀引起的危险化学品泄漏、燃烧、爆炸和装置停车,同时还会对人体造成毒害。

(1)降低溶剂环丁砜中的杂质含量。溶剂中的杂质环丁烯砜在高温下会分解生成 SO₂,SO₂ 经一系列反应后生成 SO₄²⁻,不但加剧了抽提系统的设备腐蚀,还加速了环丁砜开环水解形成磺酸,所以,尽可能降低原料中的杂质环丁烯砜的含量,有助于减少设备的酸性腐蚀^[5]。

(2)降低系统中的氧含量。氧气的存在可以加速溶剂环丁砜的降解,特别是在高温的条件下。而且氧气含量越大,SO₂ 转化成 SO₃ 的量越大,硫酸腐蚀就越严重。因此要断绝氧气的来源,具体措施包括:进料缓冲罐、溶剂罐的 N₂ 封良好;法兰、仪表和

阀门的接头密封良好,制定计划定期对法兰、阀门、仪表、安全阀等进行检测,要及时排除泄漏点;负压系统不抽真空,如果回收塔的真空气度要靠抽真空才能维持,系统中必然会存在一定的空气泄漏,在这种情况下溶剂就会快速降解^[6]。停车检修时,要做好负压系统的真空实验。

(3)控制溶剂中的含水量。当溶剂中水的质量分数超过3%时,环丁砜的热稳定性会降低,导致环丁砜劣化,加剧磺酸对设备的腐蚀。因此,要严格控制回收塔出口贫溶剂的含水量,防止因溶剂中的含水量过高而造成环丁砜的降解加速。

(4)提高系统的pH。如果系统中的pH达不到设计值,可以通过添加中和剂单乙醇胺来中和溶剂环丁砜分解而生成的酸性物质,从而减低这些酸性物质对设备的腐蚀,同时,由于单乙醇胺的加入提高了系统的pH,也减缓了溶剂环丁砜的降解,减缓环丁砜的降解对抑制设备腐蚀起到了很大的作用。单乙醇胺最好保持连续注入的状态,间断注入易导致搅拌不均匀。

(5)氯腐蚀的防护对策。溶剂再生单元可以采用溶剂再生新技术——阴离子交换树脂再生技术减少氯离子腐蚀,它是采用离子交换的原理,交换容量大,使用寿命长,稳定性、再生性能好,可以有效地去除酸性物质和溶剂里累积的氯离子^[7]。

(6)定期检测腐蚀情况、加强设备材质。根据以往抽提装置的腐蚀和检修记录,将易腐蚀部位列为重点检测对象,进行腐蚀在线检测,实时掌握腐蚀情况,将腐蚀严重的设备材质更换为耐腐蚀的不锈钢,提高装置运行的安全性。将腐蚀相对较轻

的部位列为非重点检测对象,可适当延长腐蚀检测周期。

(7)消除员工健康危害。在采样时,尽量采取密闭采样,并将采样残液回收;在接触有毒物质作业时,员工要佩戴防毒面具,避免产生毒害作用;定期对员工进行身体检查,以便及时发现问题,尽早治疗。

4 结语

在芳烃抽提装置中,原料及产品都属于易燃易爆的危险物质,一旦发生泄漏爆炸,将会对人体造成毒害。为避免这类事故的发生,要从根本上解决由环丁砜劣化、杂质环丁烯砜分解和氯离子造成的设备腐蚀问题,确保生产安全运行,进而保障员工的人身安全和健康。

参考文献

- [1] 朱耀莉,季金华. 某芳烃抽提装置危险性分析[J]. 安全、健康和环境,2003,3(2):33-34.
- [2] 李东成,历洪波. 影响芳烃抽提装置环丁砜溶剂分解的因素及对策[J]. 中外能源,2011,16(2):95-99.
- [3] 张炳华. 芳烃抽提装置设备腐蚀及防护措施[J]. 石油化工腐蚀与防护,2006,23(2):12-15.
- [4] 顾佩英. 芳烃抽提中环丁砜的劣化及其影响[J]. 石油学报,2000,16(4):19-24.
- [5] 李明玉,姜忠义,孙绪江. 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.
- [6] 王建辉,李玉涛. 芳烃抽提装置长周期运行的影响因素分析及对策[J]. 工业技术,2011,23(3):15-21.
- [7] 荆益龙,董鑫. 常压直馏汽油芳烃抽提装置Cl⁻离子腐蚀对策[J]. 河南化工,2013,30(11):54-56. ■

陶氏化学第二家科普实验室在哈尔滨启动

2015年6月16日位于哈尔滨市松花江畔太阳岛上的黑龙江省科技馆,隆重推出了集科学、趣味、实践于一体的全新科普园地——陶氏化学实验室。这是陶氏科普公益项目“陶氏化学实验室”在中国建成并对外开放的第2个实验室。

科技馆内的陶氏化学实验室共有汽车与能源、记忆合金、水的净化、稀土荧光画、趣味元素周期表、节能小屋等12项展示,孩子们可以仰望巨大的化学分子结构,从精美图文信息和全息影像动画了解有趣的化学知识,并通过趣味小实验,亲身体会化学在水处理、电力、农业、包装和汽车等10多个领域的重要作用 and 给人类生活带来的巨大变化。

陶氏化学实验室尤其注重青少年观众的体验。黑龙江

省科技馆安排专业人员精心辅导,让孩子们在安全且充满乐趣的氛围中进行互动化学实验,感受科学的乐趣,寻找通往科学殿堂的钥匙。此外,远在上海陶氏中心的科学家们,还将作为志愿者,通过因特网为参加互动化学实验的观众们提供科普教育服务。

企业公民责任是陶氏致力于中国长期发展的一个重要方面。陶氏始终锁定可持续发展、科普教育、社区发展三大领域开展公益项目,利用自身在可持续和科学创新方面的专长和资源,通过与社会各界广泛合作,帮助打造一个更加美好的未来。陶氏化学实验室项目,也是公司2025可持续发展目标的一部分,旨在通过科普教育和员工志愿活动,为全球10亿人的生活带来积极的影响。(万晓雨)