

某公司关于两套芳烃抽提装置在生产中溶剂保护技术总结

高维

浙江石油化工有限公司 浙江 舟山 316000

[摘要]分析了溶剂的物理化学性质,两套不同抽提工艺概况,叙述了影响溶剂变质的原因,提出溶剂的保护方法

[关键词]抽提工艺;长周期;保护;环丁砜

【DOI】10.12252/j.issn.2096-6288.2021.11.283

1. 背景

40万吨/年芳烃抽提装置,加工60万吨/年石脑油加氢装置C6~C8馏分和苯乙烯装置的部分C6~C7馏分。通过环丁砜液抽提、溶剂回收和芳烃分离等工艺,生产苯、甲苯和混合二甲苯产品,同时副产裂解抽余油。

55万吨/年芳烃抽提装置以150万吨/年连续重整装置来的C6+馏分为原料,生产苯、甲苯、混合二甲苯、邻二甲苯、己烷及副产化工轻油、C9芳烃、C10重芳烃;抽提蒸馏部分采用中国石化集团公司石油化工科学研究院(简称RIPP)开发的环丁砜抽提蒸馏工艺(SED),利用溶剂对C6、C7馏分中芳烃和非芳烃的溶解度不同,以及溶剂对各组分相对挥发度影响的不同,通过萃取、蒸馏,实现芳烃与非芳烃分离。

环丁砜是抽提装置的理想溶剂,其质量的好坏关乎生产工艺的高效运行,如果环丁砜溶剂降解如不及时处理会在溶剂系统形成恶性循环,造成溶剂质量下降,溶剂比增大,芳烃回收率降低,芳烃纯度下降等恶性效果,兹侧重探讨解决芳烃抽提装置环丁砜变色问题,总结两套芳烃抽提装置溶剂在生产中的保护措施,为环丁砜长周期高效稳定运行打下基础,使两套抽提装置效益最大化。

2. 现状调查

在2016年5月开工以来,两套装置溶剂质量一直保持较好的水平,2018年4月20日55万芳烃抽提装置贫溶剂正常采样时发现溶剂颜色呈浅黄色、透明,无固体颗粒及悬浮物,环丁砜PH值低,加注单乙醇胺频繁;40万吨/年芳烃抽提装置溶剂未出现发黄现象,且质量较好。

针对溶剂颜色的异常,立即开展排查工作。回顾3月以来的操作变动有2次,分别为:

1) 3月20日55万芳烃抽提将溶剂再生塔切出排老化溶剂,3月23日重新投用;

2) 3月重整生成油脱氯罐氯穿透,4月切换脱氯罐。

3. 问题现状要因确认及实施方案

环丁砜颜色加深的主要因素有氧气、操作温度及氯累积三个方面。

涉及操作温度点有:1)抽提蒸馏塔塔底温度;2)溶剂回收塔塔底温度;3)溶剂再生塔塔底温度;4)2.2MPa蒸汽控制温度。

涉及氧气的点有:1)抽提进料缓冲罐;2)抽提负压系统泄漏;3)抽提汽提水补水用除盐水带入氧;4)重整生成油携带溶解氧。

涉及氯累积的有:1)重整生成油中氯含量;2)抽提汽提水补水用除盐水氯含量;3)循环冷却水漏入系统;

3.1. 高温降解

5.1.1 因55万吨/年芳烃抽提装置自开工生产以来溶剂循环温度控制在合理范

围。3月1日至4月20日期间装置操作平稳,抽提各塔塔底温度计2.2MPa温度

均在控制指标范围内,可排除高温降解导致环丁砜老化引起颜色变化因素。

3.2 氧化降解

5.2.1. 尽可能降低抽提系统中的氧含量

油品罐区原料罐、装置内原料罐设置氮气自力阀和呼吸阀用氮气保护,确保正压。同时要避免了罐液位下降过快,氮气来不及补入,从而导致空气倒吸入罐,罐顶呼吸阀表现为排气,稍有芳烃味,可以排除空气进入抽提进料缓冲罐引起原料带氧可能。

5.2.2 55万负压系统需间隔补氮气才能维持真空度平稳,说明抽提负压系统严密性满足要求。为进一步确保系统严密性,对负压系统进行法兰抹黄油操作;

5.2.3 负压系统压力平稳,干式真空泵都在备用状态;

5.2.4抽提汽提水补水用除盐水

抽提汽提水补水用除盐水可能存在少量溶解氧,但抽提系统补除盐水为间断操作,单次补水量少,且装置运行两年来,未出现过溶剂变色情况。排除抽提汽提水补水用除盐水带氧导致溶剂变色可能。

综上,排除氧化降解因素。

3.3 氯离子进入系统

为了弄清氯离子在抽提系统内的含量,分别采集了气提水、抽提进料、系统补除盐水进行了氯含量分析。

表1 重整生成油脱氯后分析数据

采样时间	样品名称	氯含量 (mg/kg)
2018-02-15 10:16	脱氯罐后重整油	0.74
2018-03-15 14:59	脱氯罐后重整油	2.5
2018-03-30 15:25	脱氯罐后重整油	1.33
2018-04-13 08:41	脱氯罐后重整油	1.2
2018-04-14 08:00	脱氯罐后重整油	0.86
2018-04-15 04:28	脱氯罐后重整油	0.63
2018-04-15 13:17	脱氯罐后重整油	0.64

3.3.1 从化验分析数据看,3月重整生成油脱氯罐已经氯穿透,氯含量超过1mg/kg,与55万芳烃抽提溶剂颜色变化时间基本吻合。环丁砜溶剂3月前近1年时间未加注过单乙醇胺,溶剂PH稳定,4月初开始溶剂PH逐步降低,加注单乙醇胺3次。

国内长周期运行的芳烃抽提进料中的氯含量小于0.2mg/

表 2 C6/C7 氯含量

采样时间	样品名称	装置	采样点	加工方案	氯含量 (mg/kg)
2018/4/28	精制C6/C7	55万吨/年 芳烃抽提装置	V506底	QHD	0.4
2018/4/26	精制C6/C7	55万吨/年 芳烃抽提装置	V506底	QHD	1.24
2018/4/25	精制C6/C7	55万吨/年 芳烃抽提装置	V506底	QHD	1.6

L, 因重整生成油脱氯罐出现饱和, 抽提装置未引起重视, 在切换备用脱氯罐后, 抽提进料氯含量出现好转;

3.3.2 氯会经抽提水循环溶于水中, 并汇集到气提水中, 所以测出气提水氯含量达38.97mg/L, 技术人员对水系统进行置换之后, 氯离子小于0.1mg/L;

3.3.3抽提汽提水补水用除盐水

根据化验分析除盐水中氯离子均小于0.1mg/L, 可排除除盐水带入。

3.3.4循环冷却水漏入系统

抽提水系统平衡运行平稳, 各水包界位及流量长周期在恒定的范围内, 可排除循环水漏入系统;

3.4实施方案

3.4.1 4月14日重整生成油切换至备用罐, 重整生成油中氯含量控制在1mg/kg以内。

3.4.2 根据溶剂PH值于8日、16日、24日及时加注单乙醇胺, 控制溶剂PH。

3.4.3 将溶剂回收塔回流罐水包水用除盐水置换, 汽提水中氯离子由38.97mg/L降低至0.1mg/L。

3.4.4 4月27日将贫溶剂过滤器切换至备用过滤器, 提高过滤效果。

3.4.5 平稳操作, 保证溶剂再生塔的投用。

3.4.6 对抽提进料中氯离子进行监控, 随重整生成油氯含量的降低, 精制C6/C7及抽提进料缓冲罐中的氯含量相应降低。经过实施方案后, 溶剂颜色有淡黄变为透明色。

表3 抽提进料氯含量分析数据

采样时间	样品名称	氯含量 (mg/kg)
2018-04-25 11: 11	抽提进料	1.6
2018-04-28 08: 51	抽提进料	<0.5
2018-05-03 05: 31	抽提进料	0.7

4. 结论及后续工作

4.1氯在溶剂循环中累积, 会造成环丁砜颜色变深, PH值下降, 增加了体系的酸性, 酸的存在, 对环丁砜开环水解起

到催化作用, 加剧了环丁砜开环水解生成磺酸, 使溶剂系统酸性进一步增强导致环丁砜的裂解量越大, 生成酸性腐蚀性物质愈多, 应加强关注氯含量, 减少氯离子的带入;

4.2 溶剂抽提水系统周期运行后, 应定期进行水置换, 置换溶于水中杂质, 保证水循环质量;

4.3 联系溶剂净化厂家技术交流, 必要时对溶剂进行在线净化;

4.4总结两套芳烃抽提先进经验, 使环丁砜高质量长周期运行达到行业内领先水平;

5. 结束语

1) 在芳烃抽提操作中, 由于较高的氧的进入, 会导致环丁砜氧化降解, 进而给生产带来诸如 环丁砜消耗增加、系统出现腐蚀、溶剂颜色变深、换热器和塔盘堵塞、抽余油芳烃含量升高等不良影响, 因此环丁砜在抽提操作中必须采取适当的保护措施。

2) 生产实践证明防止氧的进入是防止环丁砜降解的关键。

2) 严格控制操作温度, 避免系统泄漏, 即避免与空气中氧接触和避免上游装置原料氯含量与循环水中氯离子接触, 适量添加消泡剂和pH调节剂, 均是环丁砜的有效保护措施, 可有效降低环丁砜溶剂的老化分解速度, 延长溶剂的使用寿命。

参考文献

[1] 王晓红. 《化工原理》. 北京: 化学工业出版社, 2009. 6.
[2] 戴厚良. 《芳烃技术》. 北京: 中国石化出版社, 2014. 11.

作者简介:

高维 (1990.12), 性别: 男, 民族: 汉, 籍贯: 湖南岳阳. 职务: 班长, 职称: 助理工程师, 学历: 本科 研究方向: 化学工程与工艺。

表 4 处理之后贫溶剂 PH 值

采样时间	样品名称	装置	加工方案	微量水 (%)	PH (无)
2018/5/4	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		9.5
2018/5/3	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		9.78
2018/5/2	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		8.28
2018/5/1	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD	0.83	8.92
2018/4/30	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		8.48
2018/4/29	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		8.78
2018/4/28	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		8.98
2018/4/27	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		9.75
2018/4/26	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		10.78
2018/4/25	贫液	55万吨/年 芳烃抽提装置	QHD		10.03