

碱洗塔的运行影响因素与优化措施

彭佳乐（中韩（武汉）石油化工有限公司烯烃部，湖北 武汉 430000）

摘要：近年来，我国石油化工炼化一体化发展成为大趋势，乙烯装置作为其最重要的一环，对石油化工技术的发展起到决定性的作用，其中碱洗系统作为装置运行的重要组成部分，有着极大的优化空间，本文对中韩（武汉）石油化工有限公司乙烯装置压缩岗位碱洗塔的主要流程进行了介绍，同时针对碱洗塔的实际运行工况分析了如操作压力、温度以及黄油生成等影响因素对碱洗塔实际运行的影响，并针对各主要影响因素提出了装置运行控制控制要点以及优化措施，对实际生产运行具有一定的指导意义。

关键词：碱洗塔；黄油；优化措施

1 碱洗塔流程简介

中韩武汉乙烯分离流程采用中石化自主开发的前脱丙烷前加氢和深冷分离技术——低能耗分离技术（Low Energy Consumption Technology——LECT）。裂解炉来的裂解气经过急冷后进入裂解气压缩系统^[1]。裂解气压缩机为5段压缩机，裂解气经前四段压缩后进入碱洗塔，裂解气从碱洗塔C-203底部进入，自下而上通过该塔，与碱液逆流接触，彻底脱出酸性气体，碱洗塔分为四段，自下而上分别是水洗段、强碱段、中碱段和弱碱段，裂解气自下而上分别与弱碱、中碱、强碱逆流接触，脱除酸性气体。经过各段碱洗后裂解气在被洗涤并冷却并洗除其中夹带的碱液。水洗段通过液位控制去废碱中和罐给水量。洗涤后的带碱洗涤水和自裂解炉区连续排污水分程控制用于稀释新鲜碱液，除此之外，洗涤后的带碱洗涤水作为强碱段、中碱段和弱碱段的补水^[2]。

新鲜碱的补充是通过碱泵经稀释后送入强碱段，使强碱浓度保持在8~10%。强碱段有部分碱液溢流到中碱段，当碱液超过强碱段溢流管的高度时，强碱液就溢流进入中碱段。溢流下来的碱液以维持中碱的浓度。中碱液同样溢流进入弱碱段，塔釜部分弱碱溢流到另一侧储液室作为废碱由液位控制送去废碱处理，碱洗塔釜出来的废碱和烃液经降压后，为了溶解其中的聚合颗粒，注入芳烃汽油与之以1:1比例混合。

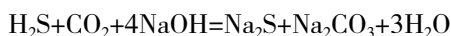
2 碱洗塔脱除酸性气的原理

乙烯装置碱洗塔采用的大多为碱洗法脱除酸性气体，是用NaOH作为吸收剂，通过NaOH和酸性气体发生化学反应，以达到脱除酸性气体的目的。其主要反应为：

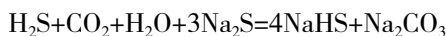


本装置采用的是多段碱洗法，除了以上主要反应，反应生成的Na₂S和Na₂CO₃还会继续与H₂S和CO₂反应。其反应经过三个历程：

当NaOH过量时，反应生成Na₂S和Na₂CO₃。



当NaOH耗尽之后，Na₂S与H₂S、CO₂进一步反应，生成Na₂CO₃和NaHS。



当Na₂S耗尽后，Na₂CO₃与H₂S、CO₂继续反应生成NaHS和NaHCO₃。



采用多段碱洗能确保酸性气体在碱洗塔中被完全除去，以满足所需的乙烯、丙烯产品质量规格、保护下游的催化剂操作，防止催化剂中毒同时防止在后续深冷系统形成CO₂干冰堵塞设备管道^[3]。

3 碱洗塔的运行影响因素

3.1 操作温度的影响

碱洗塔的理论塔板数可用下公式计算：

$$N = \frac{0.098G}{FvAh} \cdot \frac{\ln(y_2/y_1)}{PS \sqrt{DkC}}$$

其中：

D为CO₂在溶液中的扩散系数，m²/h；

k为反应速度常数，m³/kmol·h；

S为CO₂在洗涤液中的物理溶解度，kmol/m³。

而这三个参数均与塔的操作温度有关，碱洗塔的操作温度升高，D、k增大，可加快NaOH与H₂S和CO₂的反应速度，加速吸收增强碱洗效果。但操作温度过高，会使S减小，即H₂S和CO₂的分压也相应增加，影响气体的净化程度。而且随着碱洗塔操作温度的升高，会加剧裂解气中重烃的聚合加剧，相应废碱中黄油量增多。而温度低时，NaOH与H₂S和CO₂的反应速度降低，同时，低温下Na₂S和Na₂CO₃的溶解度低，易沉淀堵塞管道和设备，温度过低也会造成裂解气中重烃冷凝，黄油量也会增加。

由此可见操作温度过高和过低都不利于碱洗塔的正常运行，将操作温度控制在合理的范围区间是我们优化操作所必须重视的。

3.2 操作压力的影响

碱洗塔的操作压力增大，酸性气体H₂S和CO₂的分压会增加有利于碱洗反应，增强NaOH对酸性气体的吸收，但塔压上升对设备的要求会提升，综合考虑本装置将碱洗塔设置在裂解气压缩机K-201四段排出之后，塔压控制在1.6MPa左右，由于塔的操作压力直接由压缩机四段排出压力决定，可调整范围较小切较为温度，故塔压对碱洗塔整体运行影响不大。

3.3 碱浓度及碱循环量的影响

碱洗塔碱液的浓度越高,吸收酸性气体的能力也就越强。但随着碱液浓度的提高,裂解气中烯烃的聚合速度也会加快,黄油生成也会给操作带来困难,而且碱浓度的增加必将会使新鲜碱的消耗量增大,废碱的处理量也会增加加重生产的成本。而碱洗塔中若碱浓度过低,碱液吸收酸性气体的能力下降,则有可能导致酸性气体的穿透造成严重后果。因此碱浓度必须要控制在合理的范围,同时,各碱段的循环量对碱洗效果的影响也尤其重要,中韩武汉乙烯装置采用三段碱洗,各碱段循环量增加有利于碱液与酸性气体充分接触,增加 NaOH 对 H₂S 和 CO₂ 的吸收效果,但也会增加机泵的运行负荷缩短其运行周期。

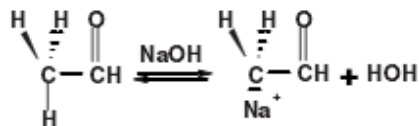
3.4 黄油的影响

碱洗塔运行过程中裂解气在碱洗过程中会产生聚合物,这些聚合物为液体,与空气接触易形成黄色粘稠态,通常被称为“黄油”,不仅影响碱洗塔的正常运行和碱洗效果,并消耗大量碱液,大量“黄油”形成后还易聚合结垢堵塞塔内分布器及填料,造成堵塔现象,使碱洗塔的运行周期缩短。其主要危害体现在以下几个方面:

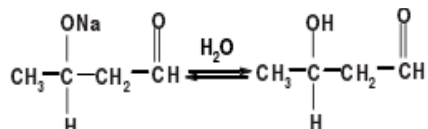
①黄油能在碱液中溶解,从而造成碱液产生乳化反应,会使碱液对于酸性气体的脱除效果变差,若黄油生成量过大会使酸性气体脱除不合格,对后续工艺生产造成极大地影响;②大量的黄油生成会聚合在一起成粘稠的状态,聚集到一定量会堵塞塔内各器件,影响塔的碱洗循环,缩短了塔的运行周期;③黄油生成要及时的排出,进行处理,如果生成量过大会造成额外的工作量。增加人力物力的负担;④黄油的大量生成意味着裂解气中的大量烃类聚合生成了价值很低甚至没有价值的黄油,导致目标价值产物的减少,损害装置的经济效益。

碱洗塔黄油的生成一般认为有两个原因,一个是裂解气中的不饱和烃发生聚合,裂解气在碱洗过程中溶解在碱液中的不饱和烃类在空气的作用下发生氧化聚合形成黄油;另外一种原因是裂解气中醛、酮在碱的作用下,易发生 Aldol 缩合反应,在 NaOH 作用下,进一步生成一定分子量的聚合物即黄油反应机理如下:

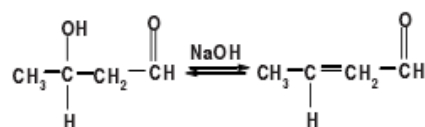
此反应先是在碱环境下碱会夺取乙醛分子中 α 碳上的一个质子,进而生成烯醇负离子,反应式如下:



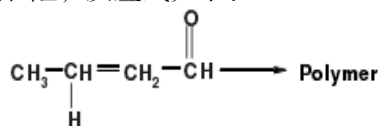
此烯醇负离子会作为亲核试剂与溶液中的其他乙醛分子发生亲核加成反应,生成 1 个烷氧负离子,反应式如下:



烷氧负离子是会与溶液中的水分子发生反应,夺取水分子中的一个质子生成 β-羟基醛,反应式如下:



由于 β-羟基醛性质以及不稳定受热会脱水生成 α、β 不饱和醛,反应式如下:



式中生成的不饱和醛会不断地发生聚合反应形成黄色粘稠状态的聚合物即为黄油。

乙烯装置碱洗塔工艺中产生的黄油成分通过红外光谱仪分析发现黄油为一种含氧的有机混合物体,其中含有羟基、羰基以及苯环等各类基团,组成较为复杂,见图 1。

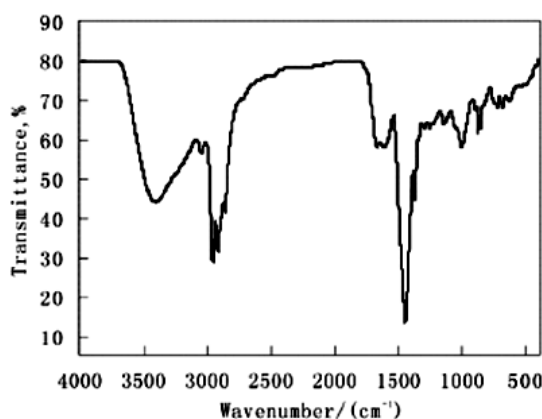


图 1 黄油成分的红外光谱图

而黄油生成的主要影响因素有以下几点:

3.4.1 碱洗塔进料温度

碱洗塔的进料温度非常重要,碱洗塔的操作温度升高会加快碱液对酸性气体的吸收,有利于除去酸性气体保证塔顶气体指标合格(武汉乙烯装置的 C-203 塔顶的酸性气体含量标准为 < 1ppm),但是温度升高也能加速不饱和烯烃的聚合反应从而生成大量黄油,同时高温的碱液对设备的腐蚀也会加强,而降低温度会降低碱液对酸性气体的吸收率,若温度过低会造成碱液中碱与 H₂S、CO₂ 反应生成的 Na₂S 与 Na₂CO₃ 的溶解度降低从而析出堵塞设备。

3.4.2 碱洗塔压力

碱洗塔压力升高会有利于酸性气体与碱发生反应,有利于酸性气体的吸收,但是压力升高会使裂解气中的重组分凝结形成黄油。由于中韩武汉乙烯装置使用的是 SW 工艺,碱洗塔塔顶的设定压力为 1.6MPa 左右,压力相较于其他工艺偏高,所以黄油生成量会增大。

3.4.3 碱液的浓度

由于碱洗塔是通过碱液吸收酸性气体,所以碱液的浓度越高吸收效果自然会越好,但是碱液的浓度过高一方面会导致碱洗反应中生成的碳酸钠的溶解度降低从而析出与黄油混合堵塞设备,另一方面由上述黄油生成的第二种情况可以看出氢氧化钠是黄油生成的催化剂,碱

浓度高会促使黄油的生成,同时碱浓度的升高会造成后续废碱处理系统的负荷,加大装置生产的成本。

3.4.4 氧含量

黄油的生成很大一部分原因是由于裂解气中的不饱和和烯烃在碱洗塔中发生氧化聚合反应,同时氧的存在也会加快设备的腐蚀。

3.4.5 进料组成

黄油主要是各类不饱和和烯烃聚合反应生成的,其中醛类、酮类的浓度越高生成的黄油量则越大,同时黄油的粘度会随着醛类组分的增加而增加,颜色也会随之加深由浅黄色向红褐色转化,处理难度也会增加。

黄油的生成对碱洗塔的长周期运行有着极大的危害,因而制定措施减少黄油的生成对碱洗塔的运行优化有着重大的意义。

4 优化措施

针对碱洗塔运行的各影响因素,并且结合武汉乙烯装置的实际工况,我们做出了以下针对性措施:

4.1 严格控制碱洗塔进料温度

由于我们要保证碱洗塔的碱洗效率和避免 Na_2S 与 Na_2CO_3 的析出则碱洗塔的进料温度不能过低,同时为了减少黄油的生成进料温度也不能偏高,所以必须严格把控碱洗塔的进料温度,结合本装置的实际运行工况,我们把进料温度控制在 45°C 。由于中韩武汉乙烯装置处于中部地区,四季的温差较大,夏天和冬天的温度变化会使黄油的生成量增加,严格把控碱洗塔进料温度稳定在 45°C 对于碱洗塔的长周期优化运行有着非常大的作用。

4.2 严格把控各碱段的浓度及循环量

碱液的浓度对于碱洗效果以及黄油的生成量有着极大地影响作用,为了保证碱洗塔塔顶的酸性气体含量合格和减少黄油量的生成我们通过使用来自裂解炉区的连排污水和自锅炉给水冷却器 E-227 的锅炉给水与 20% 的新鲜碱液配比设定强碱段的碱浓度为 8-10%、中间段的碱浓度为 5-7%、弱碱段的碱浓度为 1-3%,碱浓度可以由给水阀 FV-20006 与新鲜碱注入阀 FV-20009 控制碱液和配水的流量控制,但是由于我们乙烯装置一直以较高的负荷运转,为了保证碱洗塔塔顶的酸性气体合格我们适当的加大了各碱液段的浓度,实际浓度为强碱段 12-13%、中碱段 6-7%、弱碱段 2-3%,采用实时采样记录的方法及时调整各段碱浓度。各碱段的循环量则是严格控制在设定数值,同时定期对各碱泵进行切换保证各碱段的正常循环。

4.3 注入洗油和黄油抑制剂

由于裂解炉的进料组成以及裂解反应的深度限制,并且考虑到装置乙烯、丙烯等目标产物收率的最大化,我们改变碱洗塔的进料组分来减少黄油的生成这一方案可行性不高,所以我们选择在各碱段注入洗油和黄油抑制剂来减少黄油的生成。

洗油即为洗涤汽油,武汉乙烯装置使用的是饱和蒸

汽压低的重芳烃油来自本公司的汽油加氢装置,洗油对于碱洗塔中形成的黄油类聚合物有着良好的溶解作用,通过洗油泵分别注入到强碱段、中碱段以及弱碱段。

黄油抑制剂中含有抗氧剂、离子分散剂以及分散剂,其作用主要体现在阻止酮醛类物质发生氧化缩合反应,减少此类物质形成自由基并且与黄油生成的主要成分乙醛生成不与强氧化钠反应的无害有机物,而且黄油抑制剂中配有分散剂可以使碱洗塔中已经生成的黄油分散到溶解中避免其大量结合堵塞碱洗塔。中韩武汉乙烯装置使用的黄油抑制剂为 HK-1312,分别注入到强碱段、中碱段以及弱碱段。

洗油和黄油抑制剂的注入大大的减少了黄油的生成,降低了黄油处理的工作强度且增加了裂解气中不饱和和烯烃转化为目标产物的收率。

4.4 避免氧进入碱洗塔

碱洗塔中的氧含量过高也是黄油生成量大的重要原因,而氧主要来源于配碱使用的水中含氧、碱循环泵检修投用过程中带入的空气以及段间返回干气带入等,对此我们需要采用来自裂解炉的连排污水和锅炉给水进行配碱,同时在碱洗塔、进料加热器、循环碱泵等相关设备检修投用中需要用 N_2 对管线设备进行置换吹扫避免碱洗塔中带入空气。同时实时监测干气的氧含量有异常及时切出确保氧不进入碱洗塔。

4.5 定期排放黄油

黄油的生成不可避免,为了防止黄油生成量过大造成碱洗塔堵塞,我们要及时的排除黄油,正常工况下每周排一次黄油,特殊工况下,例如夏天高温,同时装置高负荷运转时黄油生成量加大,我们适当增加排放次数,每周两次。

5 总结

本文针对中韩武汉乙烯装置碱洗塔的实际运行工况进行分析,并针对各影响因素提出了有效实用的优化措施,尤其在大检修之后碱洗塔运行状态良好,各项运行参数均处于指标范围之类,产品酸性气体超标事故零次,黄油排放量大大减少,从之前正常工况每周两次、冬夏季每周三次改为了正常工况每周一次、冬夏季每周两次,但碱洗塔运行系统的优化节能是长久的课题,后续我们将精益求精,持续优化使碱洗塔系统用最小的成本处于最佳运行状态。

参考文献:

- [1] 李作政. 乙烯生产与管理 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1992.
- [2] 王松汉. 乙烯工艺与技术(精华本) [M]. 北京: 中国石化出版社, 2012.
- [3] 王松汉. 乙烯装置技术与运行 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2009.

作者简介:

彭佳乐(1995-), 男, 汉族, 湖北荆门人, 本科, 助理工程师, 研究方向: 化学工程。