

烷基醇胺脱硫系统中总热稳盐含量测定方法的优化改进

倪珺华*

(中国石化扬子石油化工有限公司, 南京 210048)

摘要:目的 探究滴定法测定烷基醇胺脱硫系统中总热稳盐含量方法中,样品是否含有硫化氢对测定结果是否有影响及影响程度。**方法** 通过采取控制预处理环节中淋洗、搅拌措施,去除样品中硫化氢,比对处理前后的变化。

结果 增加了预处理的操作步骤后,分析结果单个试样两次平行测定结果之差都不超过平均值的1%,重复性、再现性有所提升。**结论** 优化改进后的方法测定灵敏度、准确度、重复性均较高,满足方法标准规定要求。

关键词: 热稳盐;预处理;硫化氢

0 引言

芳烃厂合成气装置自2010年运行至今,通过在线活性炭过滤设备、定时添加消泡剂等操作对N-甲基二乙醇胺(MDEA)溶液进行部分净化,但MDEA脱除二氧化碳效果逐年下降,原因有MDEA溶液中热稳定性盐(HSS)等杂质的生成及长期积累,导致MDEA溶液性质变化、造成装置生产降解率(特别是富胺液)快速上升等。

腐蚀监测与管理决策系统报警推送于2023年9月至12月共计推送报警121次,其中工艺防腐推送报警111次,工艺防腐报警项目主要为2#焦化贫胺液热稳态盐(24次)、1#加裂二乙醇胺溶液热稳态盐(21次)。胺液系统内热稳态盐含量高低对于装置的腐蚀起到决定性作用。

目前国内比较成熟测定热稳盐的方法有多种,比如滴定法、离子色谱法、毛细管电泳法和电化学法,但在测定过程中也在一定程度上存在一些问题^[1]。通常情况下,热稳盐质量分数低于2%时,较为适用于离子交换法,热稳盐质量分数高于3%^[2]时,电渗析法较为适用。目前本企业使用的是阳离子交换树脂,日常分析频率使用的是滴定法测定热稳盐方法,正常指标范围内热稳定盐总量不超过0.5%,当质量分数超过1%时,为了保证装置胺液净化装置能够安全可靠运行,就应当采取措施进行监控并进行再生处置^[3]。

胺液净化系统的有效运行对于提高胺液的再生效率和降低生产成本至关重要。通过优化胺液净化工艺,可以显著减少胺液中的杂质含量,从而延长胺液的使用寿命并提高脱硫效率^[4]。MDEA溶液净化循环使用过程中醇胺降解、原料气或补充水携带的酸性物质产生离子型胺盐。之所以被称为热稳定盐,是因为这类盐类在富液再生过程中与胺结合呈稳定结构,在其热稳盐测

定过程中受多种因素影响,导致测定结果的重复性较差。离子交换技术在胺液净化中的应用表明,通过精确控制离子交换过程,可以有效去除胺液中的热稳定盐,从而提高胺液的净化效果和系统运行的稳定性^[5]。目前行业内所有的测定方法对这些影响因素缺乏深入探究和明确说明,因此有必要对测定方法进行改进,以提高测定结果的准确性和可重复性。等度淋洗离子色谱法在测定醇胺溶液中的热稳定盐含量方面表现出高灵敏度和高准确性,为热稳盐含量的精确测定提供了可靠的技术手段^[6]。本文旨在通过设计实验改变搅拌、淋洗等预处理条件,探讨样品中的硫化氢热稳定盐含量的测定结果的影响程度,为更加准确地测定样品中热稳定盐含量提供参考和支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

001×7型强酸性阳离子交换树脂;0.1 mol/L氢氧化钠标准溶液;10%盐酸溶液;酚酞指示剂;饱和氯化钠溶液;pH试纸:1~14。

1.2 仪器与设备

50 mL酸式滴定管,1支;50 mL碱式滴定管,1支;250 mL锥形烧瓶,2个;100 mL高型烧杯,2个;电子天平(DELIXI TPC120精确至1 mg),1台;磁力搅拌器及转子(雷磁JB-10),2套。

1.3 实验方案

配制饱和氯化钠溶液,将待试验用的新树脂浸泡至少18 h,不超过20 h。树脂的体积约占饱和氯化钠溶液体积的1/2。浸泡完成后,将饱和氯化钠溶液排空,使用实验室三级水将残留的氯化钠冲漂干净。排出液目测无明显黄色;

配制浓度约为2%~4%的氢氧化钠溶液,将待试验用树脂

* 通信作者:倪珺华,硕士,中级工程师,主要研究方向为质量检验和管理。E-mail: 365237141@qq.com

浸泡至少 2 h，或者使用流动水冲洗，使用 pH 试纸测定排出液，待碱性溶液放净，排出液测定为中性即可。

配制 5% 的盐酸溶液，将待试验用树脂浸泡至少 4 小时，不超过 8 h，使用 pH 试纸测定排出液，待酸性溶液放净，排出液测定为中性即可，用实验室三级以上用水漂洗至中性待用。

在酸式滴定管下部塞入适量脱脂棉，使用洗瓶加入去离子水，体积约为 25 mL，将以上三个步骤处理好的待用树脂装入 50 mL 酸式滴定管中，与此同时，用手轻轻震动酸式滴定管下半部分，使上面装填的树脂下落，均匀分布在酸式滴定管中。树脂装填高度要没在液面下。

取一个 100 mL 容积的清洁干燥的小烧杯，准确称取 0.5 g 样品。称取适量样品，加入去离子水，使试样量不少于 2 mL，将试样从酸式滴定管上方倒入，使之与树脂柱充分接触。注意要使用去离子水反复冲洗，使样品中的待测组分充分转移到树脂柱内，用锥形瓶收集好后，放在酸式滴定管下。待测样品充分流经树脂柱，加入去离子水，反复淋洗树脂填充柱，使用锥形瓶将淋洗液收集，使用 pH 试纸测试淋洗液为中性，收集结束。

配制 0.01 mol/L 的氢氧化钠标准溶液，向收集液加入 2~3 滴酚酞指示剂，开始滴定，当锥形瓶中的溶液颜色发生突跃，变成桃红色，保持稳定半分钟不褪色即为终点，记录下所消耗的氢氧化钠的体积。

1.4 计算公式

按下式 (1) 计算试样中总热稳盐含量

$$W_H \% = V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 11.9 / W_s \tag{1}$$

$W_H\%$ ——总热稳定盐质量百分含量，%。
 V_{NaOH} ——滴定所消耗的 NaOH 的体积数，mL。
 C_{NaOH} ——滴定所用的 NaOH 的浓度，mol/L。
 W_s ——样品重量，g。
试样中总热稳盐阴离子含量： $W_{H^-} = W_H / \text{胺调节因子}$

2 结果与分析

2.1 条件的优化

根据扬子石化企业工艺流程，部分样点含有硫化氢，摘取 2023 年 11 月—12 月部分样点如 S95/10、S311/407、S313/103、S15904、S313/105 分析情况，硫化氢含量见表 1。

通过对比硫回收及加氢装置相应样点的硫化氢含量可知，S313/105 的硫化氢含量明显高于其他样点，且有进一步提高的趋势。通过以下两个实验来验证高浓度的硫化氢是否会影响热稳盐含量测定结果的准确性和可重复性。

实验一：取适量 S313/105 于烧杯中，加入磁子于通风橱中搅拌 1.5 h 后(挥发除 H₂S)，转移到树脂中进行离子交换；另取一烧杯，称量等量的样品，不做任何处理，直接转移到树脂中进行离子交换。分别计算二者热稳盐的含量。S313/105 样点热稳盐含量见表 2。

将上述实验得到的待滴定溶液，完全转移到烧杯中，分别

用 AgNO₃ 标准溶液滴定其 H₂S 含量。对于 H₂S 含量较高的样品，未经前处理除 H₂S，会导致样品经树脂过滤后仍残留较多的 H₂S，进而干扰热稳定盐含量的测定，导致滴定剂(NaOH 标准溶液)消耗过多，热稳盐含量偏高。

表 1 分析热稳盐的样点的 H₂S 含量对比

采样时间	S95/10 (%)	S311/407 (%)	S313/103 (%)	S15904 (%)	S313/105 (%)
20231227	0.03	0.05	0.02	/	1.89
20231221	/	/	/	0.04	/
20231220	0.03	0.04	0.05	/	1.39
20231214	/	/	/	0.10	/
20231213	0.01	/	0.04	/	1.19
20231212	/	0.04	/	/	/
20231207	/	/	0.05	0.08	/
20231206	0.02	/	0.04	/	0.36
20231205	/	0.03	0.04	/	/
20231130	/	/	0.03	0.06	/
20231129	0.02	/	0.05	/	0.52

表 2 S313/105 样点热稳盐含量分析数据对比

是否搅拌	热稳定盐(%)	H ₂ S 含量(%)
是	1.30	0.03
否	4.30	0.36

实验二：通过对比硫回收及加氢裂化装置相应样点的硫化氢含量，H₂S 含量较高的样品在测定前是否进行预处理(如除 H₂S)对最终结果具有显著影响。因此，取适量样品于特殊容器中，加入搅拌子搅拌，以消除 H₂S 含量对测定结果的影响，H₂S 含量见表 3。

针对去离子水淋洗样品经过的树脂柱这一过程，改进方案采用定量且控制整个淋洗时间的淋洗方式，确保树脂柱中的盐分被充分淋洗出来。同时，控制淋洗液流速在每秒 2~3 滴，以确保盐分被均匀带出。

表 3 S313/105 样点经树脂完成离子交换后得到的待滴定溶液中 H₂S 含量

过滤速度	分析时间	热稳定盐 1 (%)	热稳定盐 2 (%)	平均值 (%)
过快但不呈线	20231225 15:00	3.26	3.24	3.25
	20231127 15:00	3.25	3.27	3.26
每秒 2~3 滴	20231225 9:00	4.16	4.18	4.17
	20231127 9:00	4.19	4.22	4.21

2.2 结果计算

不同化合物的胺调节因子见表 4。重复性测定结果见表 5，单个试样两次平行测定结果之差不超过平均值的 1%。优化前后样品的再现性结果见表 6~7。

通过表 2 数据可知，对于 H₂S 含量较高的样品，是否经过前处理(除 H₂S)对结果影响较大，经过前处理的试样热稳盐含量远远低于未经前处理的试样。通过表 3 数据可知，淋洗液过滤速度过快热稳盐含量偏低，样品与树脂没有足够的接触时间，可能导致离子交换不充分，进而分析结果结果偏低，不能

充分体现样品中热稳盐的含量。在滴定阶段，氢氧化钠标准溶液的滴定速度也是一个关键因素。经过反复尝试，改进方案建议滴定速度以每秒 3~4 滴为宜，这样既可以保证滴定反应的充分进行，又可以避免滴定速度过快导致的误差。具体样品滴定速度因样品不同而有差异。

表 4 不同物质的胺调节因子

化合物	MDEA	DEA	DIPA	CEA	FLEXSORB
胺调节因子	2.5	1.98	2.66	2.98	3.40

表 5 优化后重复性

样点	分析时间	优化前测定结果之 差占平均值(%)	优化后测定结果之 差占平均值(%)
S313105	20231226 15:00	15.50	0.76
S15904	20231127 15:00	28.57	0.53

表 6 原方法再现性

样点	分析时间	热稳定盐 1(%)	热稳定盐 2(%)	平均值(%)
S15904	20231227 9:00	1.60	1.20	1.40
S15904	20231128 9:00	1.40	1.90	1.65
S313105	20231226 9:00	1.39	1.19	1.29
S313105	20231128 15:00	1.28	1.05	1.16

表 7 优化后再现性

样点	分析时间	热稳定盐 1(%)	热稳定盐 2(%)	平均值(%)
S15904	20231226 15:00	1.88	1.89	1.88
S15904	20231127 15:00	1.90	1.89	1.90
S313105	20231226 15:00	1.32	1.31	1.32
S313105	20231127 15:00	1.30	1.30	1.30

优化后对样品进行平行测定，结果表明，相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 0.71%，小于 5%，表明方法重复性良好满足分析要求，通过表 5~7 可以看出，通过搅拌后预处理的样品的重复性、再现性都在一定程度上有提高，预处理对实验结果影响显著，较现有分析方法有一定提升。

3 讨论与结论

氯离子的脱除对于提高脱硫胺液的性能和减少设备腐蚀具有重要意义。有效的氯离子脱除技术可以显著降低胺液中的杂质含量，从而提高胺液的稳定性和使用寿命^[7]。离子交换树脂的再生次数及再生质量对维持树脂的交换能力和延长使用寿命至关重要。通过合理控制再生剂的用量、浓度、流速和温度，可以有效地恢复树脂的交换能力，保证测定结果准确可靠^[8]。

烟气脱硫用胺液中热稳定盐的分析表明，通过优化分析方法和脱除技术，可以显著提高胺液的净化效果和系统运行的稳定性，减少设备腐蚀和溶剂消耗^[9]。要根据贫胺液中热稳盐含量大

致范围，称取相应重量的贫胺液。一般工业生产中，热稳盐含量线性变化，可以基本确认热稳盐的具体范围。如不确定可以称量 0.5 g 质量贫胺液试验，滴定操作后可确认热稳盐的范围，从而选择合适用量。

预处理采用：通过实施上述改进方案，采取样品进行预处理和优化分析方法等措施，改进后的方法重复性单个试样两次平行测定结果之差都不超过平均值的 1%，再现性也有较大提高。因此优化改进后的方法测定灵敏度、准确度、重复性均较高，满足方法标准规定要求。

实验结果达到提高热稳盐测定的准确性和可重复性的预期。改进后的测定方法通过定时定量及优化分析方法使得操作更加简洁高效，分析人员易于掌握。由于离子交换法的影响因素众多，并且目前通用的测定方法都未对测定过程中的影响因素进行探究，因此，优化改进并推行烷基醇胺脱硫系统中总热稳盐含量测定的快速检验分析方法尤为重要，有助于工艺装置更好地控制产品质量、优化生产工艺、减少设备腐蚀及溶剂消耗量、降低生产成本^[10]，提高经济效益。

参考文献

[1] 万征平,胡科先,刘学蕊,等.脱硫溶液中热稳定盐含量的分析研究[J].石油化工应用,2013,32(07):96-98.

[2] 张锋镝.电渗析脱盐过程中胺液损失的因素分析及改进措施[J].能源化工,2019,40(01):30-33.

[3] 陈惠,万义秀,何明,等.离子交换技术脱除胺液中热稳定盐的应用分析[J].石油与天然气化工,2006,35(4):298-328.

[4] 刘健,孙克文.胺液净化系统在胺液再生装置的应用[J].辽宁化工,2021,50(07):1019-1022.

[5] 吴桂波,操强.基于离子交换的胺液净化技术在天然气脱碳系统的应用[J].天然气化工(C1 化学与化工),2021,46(03):124-127.

[6] 黄建,何奇,叶旭恒,等.等度淋洗离子色谱法测定醇胺溶液中的七种热稳定盐[J].石油与天然气化工,2021,50(02):105-110.

[7] 孔祥丹.脱硫胺液氯离子脱除技术研究与应[D].成都:西南石油大学,2017.

[8] 孙维虎,胡科先,刘学蕊,等.脱硫溶液中热稳定盐含量的分析研究[C]//宁夏回族自治区科学技术协会,宁夏社会科学界联合会,共青团宁夏回族自治区委员会,宁夏回族自治区青年联合会.青年人才与石化产业创新发展——第七届宁夏青年科学家论坛论文集.银川:宁夏科协,2011:3.

[9] 刘翠强,朱建华,武本成,等.烟气脱硫用胺液中热稳定盐的分析及脱除[J].炼油技术与工程,2010,40(01):49-54.

[10] 汪文强,陆克平.MDEA脱硫液中热稳定盐类型及含量分析[C]//浙江省微量元素与健康研究会,中国仪器仪表学会分析仪器分会,浙江大学.第 11 届全国离子色谱学术报告会论文集.北京:中国仪器仪表学会,2006:4.