

# 常压塔氯平衡研究

何云峰

中国石化塔河炼化质量计量检验中心 新疆 阿克苏 842100

**摘要:** 由于原油中含有的氯化物在常压塔蒸馏过程中受热分解和水解,产生氯化氢以及有机酸等腐蚀介质,对设备、管线腐蚀,严重影响长周期稳定运行。通过分析数据收集汇总分析,得出常压塔氯存在的形式、部位,结合原油中总氯含量,得出常压塔氯平衡;评估顶循除盐效果和开展顶循除盐的继续优化调整;提出可行意见建议,从而达到减少常压塔腐蚀的目的。

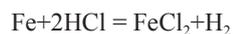
**关键词:** 常压塔; 氯平衡; 设备腐蚀; 研究

## 前言

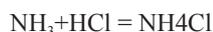
塔河炼化加工塔河油田重质原油,2020年脱前原油密度均值 $946.8\text{kg/m}^3$ ,含盐 $451\text{mgNaCl/L}$ ;2021年脱前原油密度均值 $949.3\text{kg/m}^3$ ,含盐 $646\text{mgNaCl/L}$ ,密度、含盐上升,原油劣质化逐年严重,对塔河炼化原油加工造成影响。为有效监控常压塔各部位腐蚀情况,减少氯离子腐蚀设备,需要采取有效的手段和调整操作,以减少氯腐蚀问题。

## 1 常压塔氯腐蚀原理

腐蚀环境中的 $\text{H}_2\text{O}$ 主要为原油含有的水以及注入的水。由于 $\text{HCl}$ 的标准沸点非常低(为 $-84.95^\circ\text{C}$ ),因此,生产过程中形成的 $\text{HCl}$ 伴随着常压塔中的油气聚集。根据 $\text{HCl}$ 在水中的溶解度关系和平衡分压,在 $120^\circ\text{C}$ 以下,当第一滴液滴出现时, $\text{HCl}$ 首先溶解在冷凝液中并使冷凝液的 $\text{pH}$ 值迅速降到3.0以下,以后随着冷凝液的增加, $\text{HCl}$ 的溶解量不断增加从而形成常压塔塔顶系统 $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀环境<sup>[1]</sup>。原油经过电脱盐处理后,所含盐质量浓度不大于 $3\text{mg/L}$ ,但由于塔河炼化原油脱盐困难,目前含盐指标控制在不大于 $8\text{mg/L}$ 。原油中未脱净的无机氯盐、有机氯添加剂等,在加热炉高温作用下仍能分解产生 $\text{HCl}$ 并使其随着油气上升,在塔顶低温部位冷凝形成盐酸腐蚀金属,其反应式如下:



顶循抽出温度过低,会形成了露点腐蚀, $\text{NH}_3$ 和缓蚀剂的注入,氯离子会和其反应,在低洼、拐角地方结盐,其反应式如下:



目前国内炼厂大多采用钝化膜型缓蚀剂技术来抑制塔顶腐蚀,减少注 $\text{NH}_3$ ,降低成本同时操作简便,兼有阻垢防腐双重效果。

而其他常压侧线如常一、常二线,如果含水较大,氯离子也会溶于其中,对后继深加工造成影响。

## 2 常压塔顶温度控制

为实现对常压塔顶腐蚀压力的有效缓解,调整塔顶系统温度并使其维持在高于露点的状态,是行之有效的防护手段。实践中,需要组织展开对塔顶油气中水露点温度的核算,并进一步调整、控制塔顶内部气相操作温度,促使其能够始终保持在高于水露点温度的条件下,即高于 $28^\circ\text{C}$ ;调整并控制塔顶循环回流温度始终保持在 $90^\circ\text{C}$ 以上。在本次改造中,主要对常压塔顶温度控制参数主要落实了如下调整:常压塔顶控制冷回流量调整至不低于 $40\text{t/h}$ 的水平;常压塔顶控制常压塔顶温度调整至不高于 $110^\circ\text{C}$ 的水平;常压塔顶控制顶循返塔温度调整至不高于 $90^\circ\text{C}$ 的水平<sup>[2]</sup>。

## 3 塔顶含硫污水 $\text{pH}$ 值和铁离子含量控制

为降低腐蚀速率,需要将碱性物质注入挥发系统内,实现对 $\text{pH}$ 值的合理调控。在实际的工艺改造中,主要向初、常、减顶馏出系统注入中和胺和缓蚀剂来控制塔顶冷凝系统的 $\text{pH}$ 值,具体有:通过在初、常、减顶含硫污水罐抽出线安装的在线 $\text{pH}$ 计来调整含硫污水的实时 $\text{pH}$ 值在6-7.5之间;通过向蒸馏装置三个塔顶馏出系统注入缓蚀剂来控制含硫污水中铁离子含量在 $3\text{mg/L}$ 以下;通过向塔顶挥发系统注入软化水及时冲走生成的盐或其它腐蚀产物,以免垢下腐蚀发生<sup>[3]</sup>。

## 4 分析氯含量方法比对

为满足氯平衡研究要求,需选用合适的实验室方法对常压原料及侧线进行氯含量分析。不同分析方法适用不同油品的氯含量分析,为减少方法间差异带来的影响,需找到一个满足所有油品的的方法,才能使数据具有可比性。



从上表可以看出,常压侧线油品在三脱后原油不合格时,氯含量变化不明显,氯在原油中占比甚至更小了。但分析V103含硫污水氯含量时发现氯含量较之前上升明显达76mg/kg,处理量24 t/h,占比63.17%。氯损失为9.26%,每小时总量为367.38kg。损失大大增加,氯在常压塔结盐或者到其他未知部位<sup>[5]</sup>。

### 5.3 常压塔中氯损失去向的研究

#### 5.3.1 顶循结盐

顶循温度控制过低时,油品中水析出,溶解氯腐蚀管材的同时,与常顶注入的NH<sub>3</sub>和缓蚀剂反应,在低洼拐角处结盐。检修期间可对换热器E103AB, E106内部的垢进行氯离子及组成分析,依据分析数据可以很好地了解常压塔结盐情况,评估顶循除盐效果,优化常压塔日常及除盐操作。

#### 5.3.2 氯溶于水至下游装置

由于取样只能采取到油样,常压侧线样品在原油氯含量大时含水也随之升高,由于氯极易溶于水,水将氯带入下游装置。7月20日2#加氢装置原料波动较大,排查加氢原料罐,分析数据如下:

表5 加氢原料氯含量数据

采样时间	采样地点	氯含量, mg/kg
2021年7月21日	G216采样器油	1.4
2021年7月21日	G216脱水口油	16.3
2021年7月21日	G216脱水口水	825
2021年7月21日	G217采样器油	1.8
2021年7月21日	G217脱水口油	7
2021年7月21日	G217脱水口水	80

从上表可以看出,大部分氯存在于油品所含的水

中,水含量越大,氯含量也越大,常压塔损失的氯大部分以水溶状态至加氢原料罐。查7月14日至7月24日三脱后分析数据,含水较操作平稳时大0.30%。所以在控制电脱盐含盐时,也应严格控制含水。

结束语:常压塔氯主要集中在顶循油和常压渣油,所以常压塔最易结盐位置在顶循换热器。针对易结盐部位“HCl+H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>O”型腐蚀环境,建议在常顶回流罐脱水增设在线PH值加强监控。针对氯易溶于水的性质,控制顶循温度不要过低,防止露点形成。或使用高效缓蚀剂,减少甚至不注入NH<sub>3</sub>,防止顶循结盐。严格控制三脱后含盐的同时,含水不超标。必要时增设入厂原油盐含量指标,从源头减少氯离子<sup>[6]</sup>。随着塔河原油劣质化严重,硫含量和氯含量居高不下,因此,升级材质或使用防腐涂层是不二法门。

#### 参考文献

- [1]柏宜群,余峰,陈敦平,等.常减压蒸馏装置常顶低温系统防腐策略[J].石油化工腐蚀与防护,2022,39(02):36-39+58.
- [2]车勇,李欣昀.常压塔二级冷凝缓蚀剂浓度监测和工艺防腐方案优化[J].云南化工,2021,48(08):131-133.
- [3]胡德铭.国外催化重整工艺技术进步[J].炼油技术与工程,2012,42(4):1-10.
- [4]张世芳.催化重整工艺技术发展[J].中外能源,2012,17(6):60-65.
- [5]石油化工研究院综合研究所等.催化重整[M].北京:燃料化学工业部科学技术情报研究所,1974.
- [6]张世芳.催化重整工艺技术发展[J].中外能源,2012,17(6):60-65.