

连续重整装置分馏系统腐蚀堵塞的原因分析及对策

潘 龙

盛虹炼化（连云港）有限公司 江苏 连云港 222000

摘 要：介绍了国内某两家连续重整装置分馏系统自产干气的流程，分馏系统自产的干气始终会携带或多或少的氯，因而会造成自身管线堵塞腐蚀或对下游系统造成腐蚀的现象，本文通过问题和原因分析，通过增设干气脱氯罐等措施，解决了连续重整装置分馏塔干气引起的腐蚀的问题。

关键词：连续重整装置；干气；干气脱氯；生成油脱氯；氯腐蚀；堵塞

1 装置介绍

1.1 甲公司连续重整装置

甲公司连续重整装置包括1.0Mt/a连续重整装置和0.4Mt/a芳烃抽提装置，采用中国石化自主开发的催化剂

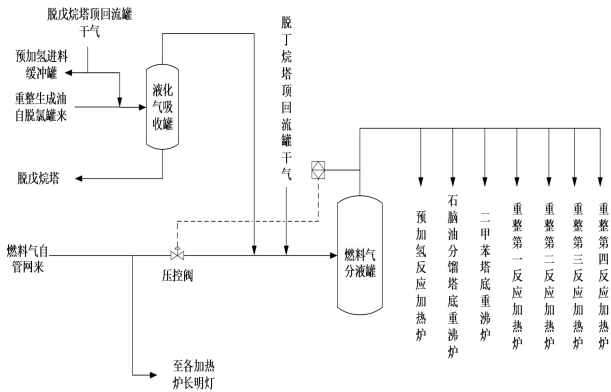


图1 甲公司干气与燃料气系统示意图

流程说明：燃料气由管网燃料气和重整装置分馏系统干气组成，其中各加热炉长明灯燃料气在燃料气压控阀之前，由管网燃料气独自供给；各加热炉主燃料气混有重整装置自产干气，其中脱戊烷塔前设有液化气吸收罐，脱戊烷塔顶干气返回液化气吸收罐进行回收液化气，降低干气中的丙烷、丁烷和少量C₅⁺组分^[1]。

1.2 乙公司连续重整装置

乙公司连续重整装置为3.1Mt/a连续重整装置，采用中国石化自主开发的SLCR工艺技术，分馏系统设有脱戊烷塔、脱丁烷塔、脱乙烷塔，设计上分馏系统产生的干气送至乙烯装置干气分离单元，同时也设置了用于装置内部加热炉燃烧使用的流程，装置内干气与燃料气系统流程如图2。

流程说明：各加热炉长明灯燃料气在燃料气压控阀之前，由管网燃料气独自供给；当干气分离装置不接收干气时，装置内干气与管网燃料气混合后供给加热炉使用。

逆流移动床工艺技术，分馏系统设置有液化气吸收罐、脱戊烷塔和脱丁烷塔，设计上分馏系统产生的干气只能用于装置内部加热炉燃烧使用，装置内干气与燃料气系统流程如图1。

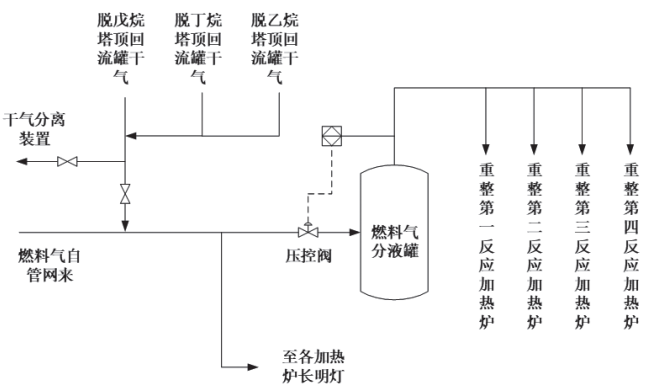


图2 甲公司干气与燃料气系统示意图

上述两个装置自产干气用户的区别有：甲公司干气仅供内部加热炉使用，若干气带有杂质或腐蚀介质会引起装置内加热炉系统出现异常，严重时只能将干气放火炬，造成经济损失；乙公司干气正常外供至干气分离装置，同时也可以切换至内部加热炉使用，流程相对灵活，干气经过干气分离后，产品附加值提高。

1.3 甲乙公司分馏系统脱氯工艺设置情况

甲乙公司分馏系统脱氯工艺均采用液相低温固相脱氯技术，自反应系统的重整生成油携带着重整催化剂流失的氯首先进入分馏系统的液相低温脱氯罐，经脱氯后的重整生成油经过换热器加热后进入脱烯烃反应器，然后进入脱戊烷塔，脱氯剂均采用国产脱氯剂，保证氯含量 < 0.5mg/kg。即小于0.5mg/kg的氯会进入脱戊烷塔，从而对分馏塔系统产生腐蚀和堵塞情况。

2 甲公司分馏系统干气引起的堵塞等问题

2.1 主燃料气管线铵盐堵塞

2018年9月甲公司开始出现二甲苯塔底重沸炉主燃料气压控阀阀位逐步开大的情况,装置清理组火器发现阻火器内有少量块状形物质(见图3),块状物质无硬度,溶于水;清理阻火器恢复后,调整阀位得到改善。

2018年10月初,二甲苯塔底重沸炉主燃料气压控阀

阀位再次出现逐步开大情况,观察阻火器前后压差正常,清理阻火器也未发现杂质,推断燃料气压控阀出现了堵塞,拆检燃料气压控阀发现堵塞较为严重(见图4),堵塞物质取样送至化验中心分析为铵盐组分。压控阀投用后,发现阀位能未出现较大下降。



图3 阻火器块状物质



图4 调节阀堵塞物质



图5 干气至进料缓冲罐管线铵盐堵塞

投用燃料气压控阀后无效果,推断前路孔板处堵塞,燃料气流量已不能继续满足加热炉负荷,因此决定停二甲苯塔底重沸炉清理主燃料气管线,暂时将重整油分馏单元停工,其他单元保持正常生产,将重整生成油送至不合格芳烃罐。

利用蒸汽吹扫燃料气压控阀前路,冲洗干净后用氮气吹净存水,置换合格后恢复流程,恢复生产后燃料气压控阀恢复正常。

2.2 干气补压管线堵塞

甲公司连续重整装置脱戊烷塔顶回流罐顶干气一路流程送至预加氢进料缓冲罐进行压力补充,预加氢进料缓冲罐出现补压困难、波动较大的情况,检查此路管线阀门,发现有白色状铵盐结晶物(图5),将预加氢进料缓冲罐改为氮气介质后,补压异常问题消失。

2.3 分馏系统腐蚀

甲公司连续重整装置长期存在原料氮含量超标的问题,造成脱戊烷塔系统管道铵盐结晶堵塞频繁。自2017年2月到2018年6月,脱戊烷塔顶回流泵P203更换机封共3套。经拆检发现泵入口法兰结盐严重、过滤器滤网及骨架氯腐蚀严重、密封腔内出现铵盐结晶、结垢现象,拆开法兰清理发现管线存在铵盐,阀门因铵盐结晶出现内漏情况,对机泵检修工艺处置增加难度。

3 乙公司分馏系统干气引起的堵塞腐蚀等问题及分析

干气分离装置进料除了重整装置自产干气,还有来自加氢裂化、PSA等装置的干气,干气混合后进入ROG压缩机,ROG压缩机实际运行中出现轴振动异常波动等情况,拆检发现压缩机一段、二段有大量白色的结垢物,造成压缩机吸入流道不同程度的堵塞及腐蚀。结垢物化

验分析结果氨氮(2500mg/L)、氯离子(4000mg/L)。

4 堵塞腐蚀情况分析

为保持重整催化剂的酸性功能,使其具有良好的反应活性、选择性和稳定性,连续重整装置工艺在运行中需要连续注入有机氯化物(行业通常为四氯乙烯),有机氯化物在重整反应过程中会生成HCl,随着催化剂运行时间加长,催化剂比表面积出现下降后催化剂的持氮能力也会出现降低,部分HCl会随着反应产物进入分馏系统引起一些列腐蚀问题,同时与 NH_3 长期累计形成 NH_4Cl 沉积堵塞进一步发生腐蚀等问题^[2]。

(1)甲公司燃料气堵塞情况仅出现在主燃料气管线,开工至今长明灯管线运行正常,未出现堵塞情况;同时,脱戊烷塔顶回流罐顶干气另一路送至预加氢进料缓冲罐进行压力补充,管线也出现过铵盐堵塞问题,确认燃料气和干气管线堵塞是重整分馏系统自产干气携带铵盐造成的。

甲公司装置开工初期由于全厂污油回炼造成预处理原料氮含量超标,最高达到9mg/kg,远超过控制指标1.5mg/kg,预加氢反应不能满足重整进料氮含量的要求,重整进料约3个月处于氮含量 $\geq 0.5 \text{ mg/kg}$ 的情况,氮进入重整反应会形成氨,而重整反应进程中氯会不断流失,部分进入分馏系统后在干气中富集,干气中氯化氢含量约2-10mL/m³,这就会形成铵盐,铵盐不断累积造成管线堵塞^[3],开工至上述问题出现装置已运行2年时间,此时出现燃料气和干气管线的堵塞为铵盐长期累积所致。

(2)乙公司生产期间进料氮含量均合格,干气管线未出现甲公司堵塞的情况,但干气中氯化氢含量一直存在少量(1-5mL/m³),而加裂裂化装置脱硫干气中含有

少量的氨气（约30mL/m³），氯化氢和氨气混合生产铵盐，长期累计而引起压缩机组入口流道堵塞，进一步出现异常现象。

（3）重整生成油脱氯罐运行情况

甲乙公司重整装置均设置有重整生成油脱氯罐，目的是将重整反应流失氯尽可能吸附掉，防止进入重整分馏系统，操作时采用脱氯罐双罐串联使用，单罐脱氯剂实际使用寿命约5-6个月，期间化验分析出口总氯合格（<0.5mg/kg），脱氯剂实际运行中考虑运行成本基本国产普通脱氯剂，偶尔使用高效脱氯剂，使用对发现普通脱氯剂脱除氯化氢效果明显，但对有机氯化物的脱除有限，有机氯化物随工艺介质经过脱氯罐后进入脱烯烃反应器，160℃下可能进一步生成氯化氢。即重整生成油脱氯罐能够起到脱氯功能，但无法保证氯100%脱除，实际生产中需要加强对干气中氯化氢含量的检测辅助判断重整生成油脱氯罐的运行情况，普通脱氯剂使用时干气中氯化氢从第三个月超出1mL/m³，高效脱氯剂使用时干气中氯化氢第5个月超出1mL/m³，即高效脱氯剂脱氯效果明显高于普通脱氯剂，但价格也高，因此需要企业核算经济效益，在效益平衡的基础上建议优先选用高效脱氯剂。

（4）物料中氯化氢分布

为了研究氯化氢进入脱戊烷塔后的分布情况，通过PROII模拟结果，脱戊烷塔进料种的氯化氢，73wt%进入到脱戊烷塔顶干气中，脱戊烷塔进料中氯化氢含量0.5mg/kg，脱戊烷塔顶干气中氯化氢富集后可达到20mg/kg，干气中的氯化氢浓度高，甲公司干气中氯化氢含量脱氯前在5mL/m³~15mL/m³，乙公司干气中氯化氢含量脱氯前在1mL/m³~15mL/m³，这是造成分馏系统干气腐蚀、铵盐堵塞的主要原因之一。

5 应对措施

（1）甲公司污油回炼项目建设投用，预加氢精制油氮含量合格，重整进料氮含量控制 ≤ 0.5mg/kg，每天进行原料的氮含量分析检测，保证重整进料氮含量合格，降低系统NH₃的生成。

（2）重整生成油脱氯罐保持双罐串联使用，加强对

油中氯的吸附，降低氯带到下游的程度，同时优化重整水氯平衡，减少催化剂氯的流失，日常监控脱戊烷塔顶干气中氯化氢浓度，通过干气中氯化氢的变化反向监控脱氯罐的使用运行情况，及时更换脱氯剂，降低系统的腐蚀。

（3）甲乙公司自产干气增上干气脱氯罐，干气脱氯剂采用重整氢气脱氯相同型号的脱氯剂，脱氯效果好，干气脱氯罐出口氯含量运行期间均 < 0.2mL/m³，解决了下游系统堵塞腐蚀等一系列的问题。

（4）监控重整进料水含量，严格控制反应系统，维持反应系统循环氢水含量在15~30ppm(v)范围内，降低重整催化剂的异常流失，有效防止反应系统下游分馏系统的氯腐蚀。

6 结束语

前期连续重整装置分馏单元自产干气设计多为送至装置加热炉燃料气系统燃烧使用，近年以来随着大型炼化一体化的建设，为了提高干气的附加值^[5]，干气开始送至乙烯裂解装置作为原料，以提高经济效益。由于重整装置原料氮的控制及催化剂氯的流失只能优化控制，不能彻底解决，因此就会不断对下游设备管线造成铵盐的累积，直至出现堵塞情况，针对装置已出现的燃料气堵塞问题，装置从实际问题处理解决，增设干气脱氯罐，实现分馏系统生成油脱氯罐和干气脱氯罐的串联脱氯，同时通过严格控制原料质量和监控生成油脱氯罐的运行情况等应对措施彻底解决分馏系统氯腐蚀堵塞问题，保证了装置的正常生产。

参考文献

- [1] 李佳，基于HYSYS的脱戊烷塔回流罐罐顶轻烃吸收方案对比，齐鲁石油化工，2020，48（2），150-157；
- [2] 王健，连续重整装置脱戊烷塔顶空冷器腐蚀原因及对策，石油化工与防护，2017，34（5），52~54；
侯晨辉，230万t/a连续重整装置燃料气系统结盐堵塞问题探讨，化工管理，2019年第16期，212-214；
- [3] 陈国平，重整脱戊烷塔铵盐堵塞的原因与对策，石油炼制与化工，2004年第35卷第12期，49-52；