

精制柴油腐蚀不合格的原因及解决方案

钟广华（中国石化海南炼化化工有限公司，海南 洋浦 578101）

摘要：中石化海南炼化化工有限公司的投产对改善中国石油化工集团有限公司的炼油布局，增强整体出口竞争力具有重大的意义。只是作为其重要组成部分的 200 万 t/a 柴油加氢装置投产时期的精制柴油的铜片腐蚀合格率一直不稳定，产品合格率偏低；2006 年 9 月，经过各方面原因分析和对比后，在不影响柴油加氢装置正常生产的情况下，通过专项技术改造；使精制柴油的铜片腐蚀合格率达到 100%，各项指标达到和超过国家标准！产品一次合格，完全达到既定要求，为国内后续新投产的同类型装置提供了很好的参照和宝贵的经验。

关键词：海南炼化；柴油加氢；铜片腐蚀

1 精致柴油铜片腐蚀不合格原因分析

中石化海南炼化化工有限公司柴油加氢装置自 2006 年 8 月开车一次成功后，却一直存在着精制柴油铜片腐蚀难以合格的问题。对比兄弟单位同类装置情况表 1。

从表 1 所看海南炼化柴油加氢装置跟兄弟厂家各个工艺参数控制指标根据处理量和油品大体相当，但海南炼化反应系统压力的控制要高，特别是脱硫反应需要的反应温度，我们在生产初期控制在 300~320℃左右，这些对目的产物各项指标质量是有利的，另外原料中二次生成油很少，特别是杂质高的焦化柴油没有，对比也是有相对优势的。并在查找铜片腐蚀不合格的成因中对比反应流出物换热器出入口的化验分析，也否定了换热器内漏得可能，因此我们得出结论，精制柴油的铜片腐蚀不合格，跟反应系统的工艺和控制参数没有大的关联。

表 2 是投产后抽查对比的铜片腐蚀不合格的数据，不合格后，操作人员加大工艺差数的调整，但即使这样，下一点的分析或隔天产品的合格率还是很低。

影响腐蚀不合格的一些操作条件。对一个分馏塔而言影响塔底产品质量的主要工艺参数是：进料温度、塔底温度、塔顶温度、塔顶压力，在相同操作条件下，这些参数的变化很有可能影响塔底产品的不合格，所以我们通过以下分析查找原因：

1.1 分馏塔的设计

塔盘 ADV（10# 塔盘）浮阀（24# 塔盘）材质：20R+0Cr13；

层数：34 层；

内径：Φ 2200/Φ 3200；

塔高：39103mm；

塔盘间距：600mm。

经过跟 SEI、LPEC 等设计单位和长岭，茂名等厂家相关设计对照，分馏塔设计方面不存在问题。塔内构件的安装，全程有专人检查，所以这一块跟设计及安装公司对接后确认没有问题。

1.2 进料温度

进料温度控制在 220~270℃之间，我们的低分油的组成是：180~370℃左右馏分油品，其中我们要求经过分馏系统操作以后，塔顶得到的轻质油品干点 < 175℃。

根据进料温度设计我们要求控在 220~270℃范围内，实际操作中我们的进料温度正常控制在 224~230℃之间，针对油品馏程我们的设计要求与实际操作温度完全达到进料所需汽化闪蒸温度。

1.3 塔顶温度

塔顶温度控制在 140~170℃之间；塔顶回流越大，塔顶温越低，轻组分浓度越高，正常生产中我们要求控制塔顶产品干点 < 175℃我们一般控制回流比在 0.5~0.7 左右对比塔顶实际控制温度，我们分析后认为控制合理。

1.4 塔底温度

重沸炉出口控制：300~340℃；分馏塔底产品的铜片腐蚀不合格，我们也可以认为提馏段的分离效果差，塔底的热源不够，我们最高曾经控制炉出口 320~340℃，正常操作控制在 310~320℃根据操作条件对比此反塔温度已经远远处于富余控制温度了（炉出口温度是油品不发生严重分解的最高操作温度）。

1.5 塔顶压力

我们顶部压力控制：0.15~0.2MPa 之间，塔顶压力是控制塔底产品的一个重要工艺参数，压力高、相对挥发度降低，分离困难，精制柴油闪点不合格，易造成活性硫在塔底产品中的浓度及滞留时间长，容易造成腐蚀不合格。我们的分馏塔压力正常生产控制在 0.13~0.15MPa，对比后，我们认为控制指标也是合理的。

1.6 其他因素

在这期间我们做了分馏塔进料换热器的出入口及进料的水含量分析，也是合格。

1.6.1 对比分析

经过分析我们发现，我们分馏系统的工艺参数比兄弟厂家的控制参数更有弹性富于，相同条件下我们的产品质量应该更易达到合格要求。

我们通过表 3 对比我们发现有两个重要的问题：一是我们的低分罐的压力要远高于兄弟厂家；二是我们缺少汽提气。

1.6.2 低分罐压力控制

表 3 显示低分罐顶的压力控制和实际操作压力受后路装置影响，我们比同类装置的设计要高很多，这就表

明了, 相同工艺原理, 跟相同或相近操作条件下, 装置的低分罐闪蒸质量要低于同类装置, 低分油中溶解的氢气、硫化氢浓度要远高于国内同类装置。

1.6.3 汽提气的重要

通过表 3 对比我们发现, 海南炼化柴油加氢的分馏系统各项工艺指标参数在生产期间大部分都高于同类装置, 也就是说在动静设备没有问题的相同工艺流程, 工艺参数下, 我们的分馏效果应该优于和超过国内同类装置, 但、精制柴油的铜片腐蚀长期处于不合格状态, 通过表 3, 我们装置和国内同类装置比缺少汽提设施来降低油气分压, 使分馏塔底重油中的轻质组分充分汽化, 保证产品闪点合格, 提脓重质产品减少活性硫的浓度跟滞留时间保证铜片腐蚀合格, 提高轻质组分的拔出率。

2 分析结果

通过对比我们柴油加氢装置的低分罐的压力高, 闪蒸质量低, 低分油中溶解的活性硫等非目的产物浓度要远高于国内同类装置。无汽提设施, 使重质油气分压偏

高, 轻组分拔出率偏低, 活性硫偏长时间滞留, 这是造成精制柴油腐蚀不合格的根本原因。

3 技术改造

九月底, 引自己装置内的天然气和重整氢 $1000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ 作为汽提气(互为备用), 从分馏塔的液位计引线接入, 最终这部分吹氢将随塔顶气进入瓦斯系统。技术改造完成后, 于 2006 年 9 月 30 日分馏塔吹气正式投用; 投用后的效果十分理想; 精制柴油腐蚀合格率达到 100%。

4 结论

自从 2006 年 9 月 30 日吹氢, 吹气投用后, 柴油加氢装置的精制柴油腐蚀合格率在工艺参数没有大的调整和波动的情况下达到了 100%。并且整个重沸炉的出口温度降到了 290 度左右, 节约了大量燃料, 为市场提供了大量的优质柴油产品, 为公司创造了很好的效益。

参考文献:

[1] 陆士庆. 炼油工艺学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.

表 1

名称	单位	海南炼化	长岭	塔河	茂名
反应进料量	t/h	100~250	60~130	60~125	100~260
原料		催柴 + 直柴	催柴 + 焦柴	催柴 + 焦柴	催柴 + 焦柴
F-101 炉膛温度	℃	≥ 810	≥ 750	≥ 700	≥ 850
R-101 入口温度	℃	300/365 (SOR/EOR)	280/330 (SOR/EOR)	295/335 (SOR/EOR)	285/325 (SOR/EOR)
R-101 床层最高温度	℃	≥ 400	≥ 400	≥ 400	≥ 400
R-101 压力降	MPa	≥ 0.50	≥ 0.50	≥ 0.50	≥ 0.50
高分 D-102 顶压力	MPa	6.5~7.0	5.5~6.0	5.0~5.5	6.0~6.5
高分 D-102 液位	%	40~60	40~60	40~60	40~60
高分 D-102 界位	%	30~60	40~60	45~60	30~60
高分 D102 入口温度	℃	≥ 50	≥ 55	≥ 55	≥ 55
氢油比	Nm^3/m^3	300	300	300	300

表 2 精制柴油铜片腐蚀不合格时的分馏系统工艺参数

名称	精柴油铜片腐蚀	不合格	不合格	不合格	不合格
日期	2006 年	8 月 26	8 月 28	9 月 2	9 月 3
进料温度 (早晚)	℃	225/236	217/224	240/2248	240/250
塔顶顶温 (早晚)	℃	178/167	143/129	152/127	140/120
重沸炉出口 (早晚)	℃	293/309	281/283	314/309	320/320
塔顶压力 (早晚)	MPa	0.187/0.183	0.18/0.17	0.18/0.17	0.18/0.17

表 3

名称	单位	海南炼化	长岭	塔河	茂名
低分压力	MPa	2.0~2.4	0.7~0.85	0.9~1.05	0.6~0.75
分馏塔进料温度	℃	220~270	200~210	210~220	210~220
汽提塔吹气	Nm^3/h	无	有	有	有
塔底温度	℃	300~340	200~220	230~250	280~320
塔顶温度	℃	140~170	125~145	115~130	135~145
塔顶压力	MPa	0.13~0.15	0.15~0.2	0.15~0.22	0.15~0.18