

连续重整装置脱戊烷塔单元增设脱氯罐避免泄漏措施研究

Study on leakage prevention measures by adding dechlorination tank in depentanizer unit of continuous reforming unit

杨文斌 张国祥 (陕西靖边榆林炼油厂, 陕西 榆林 718500)

Yang Wenbin Zhang Guoxiang (Shaanxi Jingbian Yulin Refinery, Shanxi Yulin 718500)

摘要: 阐述了脱戊烷塔单元的流程、运行原理以及工艺特征, 针对重整系统装置脱戊烷塔单元实际操作中各种故障, 判断和分析设备泄漏的原因; 发现原料中的氯、氮化合物和施工中的水、氢等元素融合, 形成腐蚀性物质盐酸, 对换热器和空冷器造成严重腐蚀。在低温段发生氯化铵结晶现象后, 使机械密封产生泄漏现象。为此提出了改造措施, 针对脱戊烷塔进料区域前侧额外设置脱氯系统, 在脱戊烷塔进料前增设了脱氯罐设施, 帮助重整生成油进一步缩减氯含量。

关键词: 脱戊烷塔; 腐蚀; 铵盐结晶; 注水; 脱氯罐

Abstract: The flow, operation principle and process characteristics of the depentanizer unit are described, and the causes of equipment leakage are judged and analyzed in view of various failures in the actual operation of the depentanizer unit in the reforming system; It was found that chlorine and nitrogen compounds in raw materials and water, hydrogen and other elements in construction fused to form corrosive substance hydrochloric acid, causing serious corrosion to heat exchanger and air cooler. After ammonium chloride crystallization occurs in the low temperature section, the mechanical seal will leak. For this reason, improvement measures are put forward. An additional dechlorination system is set in front of the feed area of the depentanizer, and a dechlorination tank facility is added in front of the feed area of the depentanizer to help further reduce the chlorine content of the reforming oil.

Key words: depentanizer; Corrosion; Ammonium salt crystallization; water flooding; Dechlorination tank

1 装置概况

某炼油厂 1.2Mt/a 的连续重整系统设备从 2009 年开始正式投产运行, 其中重整系统装置主要应用 UOP 美国公司的三代连续重整技术。重整系统装置通过常压蒸馏设备供应辛烷值较低的直馏石脑油以及柴油加氢生产装置所供应的少量石脑油充当基础原料。通过重整操作, 顺利生产制备具有较高清洁度的辛烷值汽油, 伴随少量苯形成, 同时还有液化气以及副产品氢气形成。其中副产品氢气能够为聚丙烯系统以及柴油

加氢等操作提供基础氢源。随着装置的运转, 脱戊烷塔单元开始产生脱戊烷塔对应水冷器以及空冷器的腐蚀泄漏现象, 此外还有脱戊烷塔对应回流泵以及丁烷塔对应进料泵产生铵盐结晶等问题, 加重机械密封泄漏现象。本文将进行分析, 并介绍可以采取的措施。

2 脱戊烷塔单元所遇到的问题及分析

2.1 脱戊塔单元工艺流程简述

重整装置系统中的脱戊烷塔单元主要运行流程如下图所示。重整生成油在和脱戊烷塔底液经过换热

操作后进一步流入脱戊烷塔 (C-201), 脱戊烷塔顶气体经过空气冷却器 (A-204)、水冷器 (E-207) 实施冷却处理后流入回流罐内, 相关回流罐顶层排放一部分气体到再接触部分, 另一部分排放至原料缓冲罐 (D-101) 补压, 回流罐底部的残留介质部分经回流泵输入脱戊烷塔顶当中, 另外一部分介质则传输至脱丁烷塔内, 将脱戊烷塔中部分底油传送到脱 C6 塔内实施继续分馏处理。

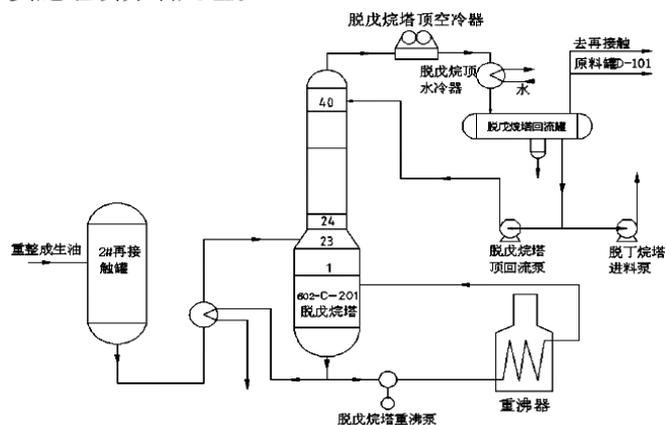


图1 重整脱戊烷塔单元的工艺流程

2.2 脱戊塔单元存在的问题

2011年11月后, 脱戊烷塔顶回流泵 (602-P-204A/B) 和脱丁烷进料泵 (602-P-208A/B) 机械密封泄漏频率增加, 在维修时发现叶轮和机械密封上有灰色的沉积物, 且溶于水。2012年5月脱戊烷顶空冷器和水冷器管束泄漏。戊烷可以通过石油以及天然气催化裂解以及热分解制成。因为精制程度差异, 经常会产生水分、不饱和化合物、含硫化合物等多余杂质。石油以及天然气流入脱戊烷塔内形成反应中, 反应形成混合气体需要经过回流罐进行冷却处理, 将气态转化为液态后重新进入脱戊烷塔内循环实施二次分离。通过分析当前回流罐发现, 存在冷却效率不足、气液分离缓慢等问题, 容易使罐中各种混合气体向脱戊烷塔内直接排放, 导致大量能源浪费问题。为此需要对回流罐进行不断优化设计进一步解决上述问题。

2.3 脱戊塔单元设备泄漏原因的分析

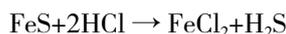
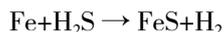
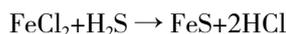
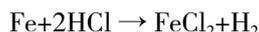
原料油内所形成的氯元素主要是因为油田初期开采阶段进一步增加了内含氯化烷为代表有机氯化物的减粘剂和降凝剂等外加剂, 或在油田循环水处理中进一步增加内含有机氯化物的处理剂。相关氯化物的存储环境主要是 50 度到 130 度的馏分内, 伴随石脑油共同添加到石脑油中的氯含量约为 $1 \mu\text{g/g}$ 的重整反应器中, 这也是原料油中氯物质的核心来源^[2]。

重整催化剂是双金属催化剂, 为了使催化剂维持良好的酸性功能, 实际操作中需要将催化剂内氯含量控制在 1%~1.3% 之间, 因为催化剂中的氯持续流失, 处于正常生产环境下, 需要对氯进行连续补充。催化剂内流失氯伴随反应物流入脱戊烷塔, 这也是形成氯的另一来源, 其中脱戊烷塔内相关进料所含氯元素总量大概是 $2 \mu\text{g/g}$ 。

原料中的有机氯在加氢条件发生如下反应:



形成的氯化氢气体不会对设备装置产生过大腐蚀, 或即出现腐蚀, 相关腐蚀程度也相对较轻, 而冷凝区内形成液体后, 会随物流内硫化氢等咋子构成具有较强腐蚀性的 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 而且 HCl 和 H_2S 两者在互相混合、互相影响以及相互促进下容易加重循环腐蚀现象。其反应如下^[1]:



同时, 重整进料内含氯化物经过重整反应后会形成相应氨 (NH_3)。 HCl 和 NH_3 于脱戊烷塔的顶层部位全面汇集, 随着塔顶层油气整体温度持续下降, 两者混合反应后产生氯化铵, 并在系统装置中全部沉积^[3]。因为氯化铵这种物质实际吸水性较强, 为此氯化铵沉淀后容易进一步潮解转化为酸性腐蚀物质, 这一腐蚀性物质存在较高腐蚀能力, 会导致设备快速腐蚀穿孔, 为此可以进一步判断空气冷却装置 (A-204) 和水冷器 (E-207) 所形成的腐蚀泄漏问题主要因为不断沉淀的氯化铵造成的腐蚀性问题, 相关机械密封泄漏主要是机械密封对应动环弹簧内大量沉积的氯化铵造成机械腐蚀, 最终产生泄漏失效问题。

随着装置的运转, 重整系统中的催化剂比表面积降低, 持氯能力减弱; 为了保证再生催化剂的氯含量, 所以要逐渐的提高注氯量, 可是增加的注氯量又不能完全被催化剂所吸收, 大部分未被吸收的氯随再接触油进入脱戊烷塔单元。

3 解决脱戊烷塔单元问题增加脱氯罐的措施

脱戊烷塔塔顶腐蚀是国内连续重整装置中比较常见的问题, 解决的措施一般有以下三种方法:

第一, 在脱戊烷塔实施进料操作中, 需要对进料整体水含量进行严格控制, 通过适当调高水冷器对应冷却器的冷后温度, 预防析出铵盐, 大部分条件下脱

戊烷塔内所形成的腐蚀性问题主要是进料水内涵盖大量水分所造成的，假如整个装置保持一种干燥状态，即便存在氯元素，也不会引发过于严重的腐蚀性问题。但假如水元素和氯元素同时存在便会进一步加重腐蚀性问题。进料中含有大量水分，超出标准限值主要是重整反应装置内含有大量水分所导致的，为此需要合理解决反应系统中的水分含量过高问题，从而进一步改善脱戊烷塔中的腐蚀性问题。

第二，重整生成油后以及分馏装置前需要增设油相脱氯装置，具体工艺流程如下图2所示，结合低温脱氯处理技术对进料内各种硫元素以及少量氯元素彻底清除，从而缩减塔顶空冷部位的腐蚀性介质。此项处理主要优势是能够帮助改善各种装置中所形成的氯腐蚀泄漏问题，相关缺陷是整体占地面积较大，需要额外增设处理装置，投资规模大，建设周期长，正式投运后需要每隔一年对脱氯剂进行替换。项目改造总投资200万元左右，改造成功后，进一步缩减装置施工中的非计划停工频率，有效减少检修费用支出，根据其他的炼厂的数据平均每年能够缩减停工损失、设备更换以及设备检修费用总计100万元。

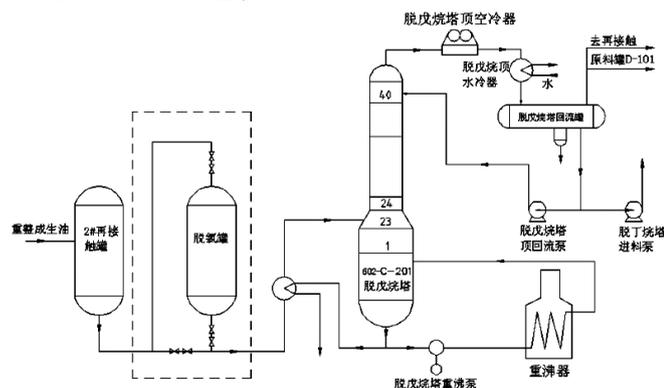


图2 虚线内为增加脱氯罐

第三，针对脱戊烷塔顶部挥发线中额外增设注水线以及注缓蚀剂白标准线，合理控制注水量，将其控制在塔顶流量的1%左右；对脱戊烷塔顶设置回流罐内的排出水pH值变化进行全面监测，如果pH值低于6，在脱戊烷塔顶挥发线位置添加缓蚀剂。具体操作优势是，缓蚀剂以及注水无需过多成本支出，能够能够快速见效，主要应用缺陷是单纯延缓设备腐蚀速度，并未彻底解决。为解决相关问题，可以积极创新研发全新回流罐，引用先进回流罐，比如某个脱戊烷塔回流罐核心为罐体，罐底地层设置固定衔接支座，罐体顶层设置气相出口，罐体下部增设液相出口，在罐体一侧开设进料口，罐体下方的固定连接部件主要

是连接杆，在连接杆顶层设置转动板，而在底部设置环形转动架，环形转动架以及转动板之前增设了反向装置，环形转动架的一侧增设推动装置。反向装置主要以工作槽为主，工作槽内通过辅助齿轮进行转动插接，辅助齿轮某侧顶部通过传动齿轮进行啮合连接，传动齿轮顶层通过转动杆进行固定连接，转动杆顶层和转动板进行固定连接。辅助齿轮某侧底部通过主动齿轮进行啮合连接，主动齿轮下方和转动轴进行固定连接，而转动轴底部和环形转动架实施固定连接。注重对回流罐进行合理焊接，保障运行质量。

4 避免泄漏保证装置平稳运行的维护措施

①提高脱戊烷塔顶水冷器(E-207)的冷后温度(将E-207切出)防止氨盐析出。2012年5月到现在的运行过程中，因为E-207管内内漏且严重影响C₅的收率。为了装置的继续运行，经过讨论，最终决定将E-207的循环水阀关闭。这样冷后温度由原来的30℃升到55℃~70℃之间波动，经过一段时间的运行后发现机械密封再没有发生过泄漏，说明当温度控制较高时，氨盐在油中基本不析出；②在检修时，将泵(602-P-204A/B)和(602-P-208A/B)进出口阀更换为可以防止铵盐结晶的轨道球阀，这样就可以不用因为机械密封的泄漏而影响整个装置的平稳运行；③在检修时，将泵(602-P-204A/B)和(602-P-208A/B)进出口阀更换为可以防止铵盐结晶的轨道球阀，这样当该泵机械密封的泄漏后，泵可以切出进行维修，而不影响整个装置的平稳运行；④将脱戊烷塔顶空冷器管束和后水冷器管束材质进行升级。

5 结束语

自连续重整装置除氧项目建成，解决了预加氢压降的难题后。现在脱戊烷塔单元泄漏问题是我车间最大的瓶颈难题。脱戊烷塔单元腐蚀泄漏是一个复杂、长期的问题，为此需要从源头入手，严格管理系统装置腐蚀性问题，同步实施设备防腐和工艺防腐措施，如此才能保障整个系统装置的稳定长期操作运行。

参考文献：

- [1] 徐承恩, 达志坚, 罗家弼. 催化重整工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006-11:113-114.
- [2] 李凤生. 重整装置脱戊烷塔分离精度下降和空冷器腐蚀的原因与对策 [J]. 石油炼制与化工, 2004,35(07): 65-66.
- [3] 于凤昌. 连续重整脱戊烷塔顶空气冷却器的腐蚀及防护 [J]. 炼油技术与工程, 2012,42(01):48-50