

# 催化分馏塔结盐原因分析及解决方案

杜三旺,温鹏翔,刘文凤

(中化泉州石化有限公司,福建泉州 362103)

**摘要:**介绍了分馏塔出现结盐现象的原因和给生产带来的不利影响。详细分析了结盐过程,介绍了结盐处理的2种方案,并给出在线水洗方案的具体步骤。通过对洗塔前后操作参数及产品分析,表明水洗后分流系统主要指标正常,汽柴油产品分布合理,质量合格。最后提出了几点预防分馏塔结盐的措施。

**关键词:**分馏塔;结盐;处理

中图分类号:TE624

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0063-04

## Analysis and Solutions on salt deposition in FCCU fractionator

DU San-wang, WEN Peng-xiang, LIU Wen-feng

(Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou, 362103, China)

**Abstract:** The causes of salt deposition in the fractionator and its adverse impact on production are introduced in this paper. The process of salt deposition is analyzed in detail. Two solutions for salt deposition are proposed. The procedure of the on-line water washing process is given. The main indicators of fractionation system after water-washing are proper and the product distribution is reasonable and qualified by analyzing the operating parameters and products. Some effective methods are put forward to prevent salt deposition in the fractionator as well.

**Key words:** fractionator; salt deposition; treatment

催化分馏操作好坏直接影响产品质量,还会影响催化裂化装置长周期安全运转<sup>[1]</sup>。分馏塔结盐就是常见的影响分馏操作的主要问题之一,若不及时处理会导致反应切断进料,带来很大损失。本文详细分析了分馏塔结盐的原因、形成过程、处理方法和有效的预防措施。

## 1 操作现象

### 1.1 分馏操作现象

分馏系统操作中出现波动,多次引起冲塔,粗汽油干点不合格,轻柴油抽出困难。虽经过调整分馏系统能够恢复平稳运行,装置仅能短时间运行,又会出现同样现象。经过全面观察分馏系统还有以下现象:①分馏塔压降明显增大;②顶循环泵易抽空;③分馏塔上部各段循环回流不好;④分馏塔顶温度剧烈波动,顶温很难控制;⑤汽油、柴油馏程严重重叠。

### 1.2 分馏顶循环备用泵出现的现象

顶循环备用泵在定期盘车工作中出现盘车阻力大甚至“盘不动”,在机泵切换启动后排量明显不足甚至零排量等异常现象,被迫机泵解体检修,发现泵体及叶轮等主流道内积存有大量黑色固体团块。该类物体具有较高硬度,不溶于油,能迅速溶解于水。

敲碎后其断面能观察到白或灰白色结晶体分布,结构不紧密,晶体晶相散乱。

曾对出现类似现象的2套催化裂化装置顶循环备用泵泵体内取出的黑色团块物质进行组成分析,具体组成分析实验数据如表1。

表1 盐垢化学组成(质量分数)

分析项目	胜练一催化	九江一催化
Fe <sup>2+</sup> + Fe <sup>3+</sup>	3.46	4.58
Ca	0.56	0.46
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	30.26	32.82
Cl <sup>-</sup>	57.98	60.13
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.98	1.27
C	1.48	0.74

由表1数据可以确定,该黑色团块物质是以氯化铵盐为主体的多种无机盐类的集合体。

## 2 分馏塔结盐成因分析

### 2.1 盐的形成原料

#### 2.1.1 NH<sub>3</sub>的形成

石油中的氮含量随着馏分沸程的升高而增加,约有90%集中存在于减压渣油中。在催化裂化反应过程中,部分氮化合物通过物理或化学作用吸附

在催化剂表面,或在催化剂上缩合生焦,部分含氮化合物加氢形成氢化物,进一步裂解会有  $\text{NH}_3$  的产生。

非碱氮化合物以吲哚为模型化合物,吲哚催化裂化生成  $\text{NH}_3$  的转化途径如图 1 所示。吲哚加氢生成二氢吲哚,二氢吲哚  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$  键断裂生成  $\text{NH}_3$ ,二氢吲哚  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$  键断裂生成苯胺,苯胺进一步裂化为  $\text{NH}_3$  [2]。

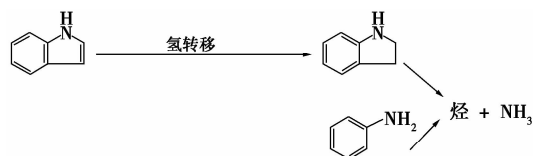


图 1 吲哚催化裂化生成  $\text{NH}_3$  示意图

碱性氮化合物以喹啉为模型化合物,喹啉催化裂化生成  $\text{NH}_3$  的转化途径如图 2 所示。喹啉加氢生成 1,2,3,4-四氢喹啉,1,2,3,4-四氢喹啉  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-N}$  键断裂生成  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-N}$  键断裂生成苯胺,苯胺进一步裂化为  $\text{NH}_3$  [3]。

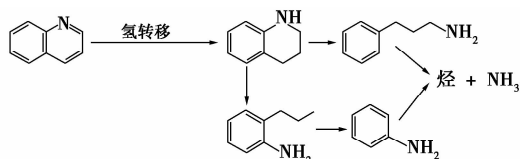
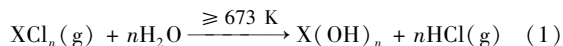


图 2 喹啉催化裂化生成  $\text{NH}_3$  示意图

### 2.1.2 HCl 的形成

原油中氯化物的不完全脱除,会不可避免地带到常减压装置,最终导致催化裂化原料中含有氯化物,表示为  $\text{XCl}_n$ ,  $\text{XCl}_n$  在催化反应条件下发生高温水解,其方程式可以表示为:



### 2.1.3 氯化铵的生成

反应油气中同时有  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  存在,则  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  相遇可以反应生成氯化铵,需要特别强调的是该反应是一个可逆反应。



氯化铵的特性:易溶于水,不溶于丙酮和乙醚;加热至  $100^\circ\text{C}$  时开始显著挥发, $337.8^\circ\text{C}$  时离解为氨和氯化氢,遇冷后又重新化合生成颗粒极小的氯化铵而呈白色浓烟,不易下沉;粉状氯化铵极易吸潮结块;对黑色金属和其他金属有腐蚀性。

### 2.2 盐的形成环境

反应产物体系中  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  的存在为氯化铵的形成创造了物质条件,沉降器顶到分馏塔底的反

应油气温度高达  $500^\circ\text{C}$ ,远大于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的分解温度  $337.8^\circ\text{C}$ ,因此在沉降器和进入分馏塔的反应油气中必然是以  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  状态存在。分馏塔内油气不断上升,温度逐渐降低,当塔内温度接近  $330^\circ\text{C}$  后,就会有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  生成并存在。

分馏塔顶部温度已接近塔内压力下饱和水蒸汽温度,由于塔顶塔壁的散热及顶循环回流较低的返塔温度(一般为  $80 \sim 90^\circ\text{C}$ )的作用,在分馏塔顶局部会有液相水生成与存在。液相水逐渐“汇集”后,将成为塔顶液相内回流的“组成部分”,与塔顶内液相油品混合从塔顶向下流动。沿塔向下,塔内温度越来越高,这些液相水又会逐渐汽化,而离开液相内回流,重新进入上升的气相油气中,返向塔顶。分馏塔顶部,这种“部分水蒸汽经冷凝→液化汇集→内回流下降→汽化→汇集上升→可能再次被冷凝”的过程是分馏塔内一直存在、循环往复的过程。这种现象在分馏塔柴油段也会同样存在,尤其是塔壁散热和二级吸收剂返塔线下塔板。

### 2.3 盐的积累过程

由氯化铵的特性,以及分馏塔的温度分布和温位情况,可以推测 [4]:

(1)实际工业生产中,由于催化裂化装置原料中必然同时含有氮化物和氯化物,因此催化分馏塔中上部时刻会有氯化铵类盐生成与存在,氯化铵生成后,以烟雾状的固体颗粒形式存在,随油气一起向分馏塔顶部移动。

(2)油气在经过各层塔板上行过程中,虽然氯化铵难溶于油,但由于随油气一起通过塔板上液层时经汽液两相激烈反复地“洗涤”,使得油气中携带的大部分烟雾状氯化铵被分馏塔中上部及顶部的塔内液相回流“捕获”进入液相,沿着分馏塔塔板由下向上逐级分布。同时,循环往复的“液相水”把上升的气态油气中的氯化铵盐“溶解捕获”到液相内回流中。

(3)“溶解捕获”效率很高,上升油气中大部分固体颗粒状氯化铵类盐都将“拦截”在分馏塔内。与“液相水”形成溶液,沿塔板下行,溶液下流过程中,所“溶解捕获”的盐量越来越多,溶液浓度不断增加。同时随所处塔内温度升高,溶液中水分不断被蒸发,溶液逐渐被提浓。溶液浓缩成一种黏性很强的半流体,对液相内回流中的固体颗粒状氯化铵盐和铁锈等固体粉末物以及塔内各种部件表面具有很强的吸引黏附力,一种情况是仍处于液相内回流中,因不断碰撞吸附周边的固体颗粒或其他黏性

很强的半流体而不断“生长”,体积越来越大,在液相内回流中受冲刷而产生的流动速度越来越慢,最终因冲刷不动而停留在某处;另一种情况是作为一个“结晶”中心黏附于分馏塔内某部件表面固定下来,然后从流经其周边的液相内回流中不断吸附捕获固体颗粒或其他黏性很强的半流体不断“生长”,体积越来越大。

## 2.4 盐的分布位置

分馏塔顶部的塔内液相回流“捕获和溶解捕获”的氯化铵盐,在塔内随液相内回流不断汇集并向下移动。当到达顶循环回流抽出口位置时,按照抽出量与内回流的比例分成两路:一路由顶循环抽出口随顶循环油一起被抽出而离开分馏塔;另一路随内回流继续向下。

### 2.4.1 顶循环回流段

塔内液相回流“捕获和溶解捕获”的氯化铵盐在顶循环抽出口随顶循环油一起被抽出,经整个顶循环流程会有盐类沉积,主要停留于以各换热器内流动“死区”为主的各“低流速”空间内,包括备用泵泵体,再由顶循环返塔口随顶循环油一起返回分馏塔顶,如此循环往复。除少部分沉积于顶循环流程的诸多设备内部不再返回分馏塔外,其余都将重复返回到分馏塔内。在顶循环段维持了一个相对稳定且保持有较高氯化铵类盐浓度的环境。正是这种环境为更多的氯化铵类盐的生成、被捕获、聚集等提供了所谓的“凝聚核心”,起到了类似“结晶中心”的作用。

### 2.4.2 柴油抽出段

塔内液相回流“捕获和溶解捕获”的氯化铵盐一路随顶循环回流抽出板上的塔内液相内回流继续向下,进入分馏塔柴油段。分馏塔柴油正常生产时属于全抽出,大部分柴油作为产品外送,小部分柴油作为吸收稳定二级吸收塔的吸收剂,经二级吸收塔后,重新返回分馏塔。与顶循环回流情况相类似,随二级吸收塔吸收剂重返分馏塔的氯化铵类盐,在二级吸收剂返分馏塔口与柴油抽出口之间,同样维持了一个相对稳定且保持有较高氯化铵类盐浓度的环境,也同样为更多的氯化铵类盐的生成、被捕获、聚集等提供了所谓的“凝聚核心”,起到了类似“结晶中心”的作用。同样,与顶循环回流情况相类似,随二级吸收塔吸收剂重返分馏塔的氯化铵类盐中的一小部分,也会在二级吸收剂流程中的诸多设备内有一定的沉积而滞留下来。

### 2.4.3 柴油抽出以下

分馏塔柴油抽出为全抽出,正常生产状态下,不会有液相从柴油抽出板向下流动形成内回流,因而不会有柴油段及其以上的氯化铵类盐向下“流入”柴油抽出板以下塔板。柴油抽出板温度在220℃,由该层塔板沿分馏塔向下温度逐渐升高到分馏塔底的360℃,没有类似顶循环段中的“液相水”存在。因此,从柴油抽出板以下氯化铵只能以烟雾状形式存在于上行油气中,不能聚集出现。

### 2.4.4 结盐的形成

依据上述分析,正常生产运行期间,在催化分馏塔中上部不断生成的氯化铵盐,绝大部分都将长期积累并停留在分馏塔“顶循环段”和“柴油段”内。

顶循环系统中所含盐“颗粒”随预热用“热油”被携带进备用泵泵体内。在备用泵内流速较慢,就会有盐“颗粒”及黏附性很强的半流体沉积在备用泵泵体内,随着备用泵备用时间的持续,这种沉积越来越多,盐“颗粒”逐渐相互结合“长大”,在备用泵的泵内形成“泵体结盐”。

液相内回流中黏性很强的半流体在下流过程中和铁锈等固体粉末黏附在塔板以及降液管,不断碰撞吸附固体颗粒或其他黏性很强的半流体而不断“生长”,体积越来越大,最终因冲刷不动而停留在塔板和降液管内。堵塞塔板使有效开孔率下降,局部干板,减小塔板气相流通有效面积;堵塞降液管,内回流中断,导致上部液泛或淹塔和下部干板。

## 3 结盐处理

### 3.1 装置停工开人孔处理

催化裂化停工检修期间,打开分馏塔人孔,并没有观察到分馏塔内有结盐的存在。因为,开人孔之前分馏塔要进行蒸塔、洗塔等,即使有结盐,蒸塔、洗塔过程已经全部被洗掉。因此,停工开人孔处理结盐完全没意义,也没必要。

### 3.2 水洗方案

通常采用水洗方案来处理催化分馏塔结盐问题。利用洗塔流程将水连续注入分馏塔顶,沿塔板逐层下行流动的过程中盐块不断地溶解消融,再从顶循环抽出口或柴油抽出口将含盐水引出分馏塔,最终将绝大部分甚至全部盐块从分馏塔中移出,待水洗水含盐降低到最低值并稳定后,停止塔顶给水,结束水洗操作。

水洗方案分为2种:一种是装置切断进料后水洗,待水洗结束后再逐步恢复进料,这种方案称作

“停产水洗方案”；另一种是装置仅降低处理量，在不切断进料的状态下水洗，待水洗结束后逐步恢复正常进料量，这种方案称作“在线水洗方案”。切断进料会直接影响催化装置生产效益和全厂物料平衡，并且整个过程用时长，同时水洗结束后的恢复很慢。随着许多厂家处理分馏塔结盐过程经验的积累，逐渐形成了装置运行中的在线洗塔方法。在线水洗步骤如下：

(1) 联系调度及油品工段，分馏油浆紧急外甩线扫线备用；改好柴油引中段流程，准备分馏塔中段循环量不足时外引柴油。

(2) 改好水洗水流程，顶循泵入口水线—冷回流调节阀—冷回流入分馏塔线—分馏塔第 1 层塔板。

(3) 降低新鲜进料量，以能维持生产操作为准，分馏岗位加大油浆上返塔流量，降低油浆返塔温度以增加油浆循环取热，由油浆外甩量控制分馏塔底液面。加大中段取热量以降低分馏塔顶温度，根据顶温下降情况逐渐关小顶循环流量直至全部关死。将分馏塔顶温度控制在 100 ~ 110℃。

(4) 通过粗汽油泵向分馏塔注水洗水，粗汽油、水洗水进分馏塔，加大上水流量逐渐将分馏塔顶部温度降低到 95℃ 以下。水洗水由塔顶流至第 4 层塔板，一部分在塔顶循环回流泵出口排凝阀排入污水站，一部分水洗水蒸发后随油气进入冷却器冷却后进入分馏塔顶油气分离罐。

(5) 控制好分馏塔顶油气分离罐液位和油水界面，粗汽油改进不合格罐，加大吸收塔补充吸收剂流量确保吸收效果。水样分析为 0.5 h 一次，至  $\text{Cl}^-$  质量浓度基本不变时，停止水洗。

(6) 控制好分馏塔顶温度在 95℃ 以下，中段返塔温度控制在 230 ~ 240℃ 范围，及时调整分馏塔底油浆系统、中段循环取热负荷，柴油抽出温度（第 14 层塔板）控制在 130℃，尽量减少水洗水落至柴油抽出口的流量。

(7) 冲洗顶循环抽出层到柴油抽出层的结盐时，增加水洗水落至柴油抽出口的流量，洗涤水从柴油抽出口进入汽提塔，使顶循环以下塔盘得到冲洗。

(8) 水洗时间一般为 2 ~ 5 h（视化验分析数据）。

(9) 水洗完毕后，按步骤逐步提高处理量，恢复正常生产。

### 3.3 洗塔效果

通过水洗，分馏塔恢复正常操作，产品质量明显

好转，水洗前后操作参数与产品分析见表 2。

表 2 洗塔前后操作参数及产品分析

项目	正常操作	洗塔前	洗塔后
应总进料/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	175	165	170
分馏塔顶温度/℃	115	128	113
分馏塔顶压力/MPa	0.14	0.12	0.14
顶循抽出温度/℃	153	164	152
顶循返塔温度/℃	75	83	73
顶循抽出量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	204	152	200
轻柴油抽出温度/℃	218	242	211
轻柴油抽出量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	64	39	63
轻柴油收率/%	36.6	23.6	37.1
轻柴油凝点/℃	-5	+3	-4
粗汽油量/ $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$	60	80	58
粗汽油收率/%	34.3	48.5	34.1
粗汽油干点/℃	198	262	197

从表 2 看出，结盐时，汽油轻柴油馏分重叠严重，粗汽油干点严重超标，轻柴油抽出量急剧下降，粗汽油量猛增。经过水洗以后分流系统主要指标正常，汽柴油产品分布合理，质量合格。

### 3.4 注意事项

(1) 控制分馏塔顶温度在 95℃ 以下，使水洗水在塔顶以液相状态存在，达到洗涤的效果。

(2) 上水量根据分馏塔顶温度间接控制。上水后，塔顶温度逐渐下降，当降至 90℃ 时，停止上水，此时塔顶温度逐渐上升，在上升至 100℃ 时，再重新上水。

(3) 做好水洗水的采集工作，确认分馏塔是否结盐以及结盐的程度。

(4) 水洗过程要反复多次地调整分馏塔上部气相负荷与温度。

## 4 预防措施

催化裂化原料的劣质化使进料非烃化合物含量较高、盐含量增加，部分含氮化合物在催化裂化反应条件下加氢形成  $\text{NH}_3$ ，在分馏塔内操作条件合适的情况下就会有结盐现象出现。为预防分馏塔结盐现象发生，可进行以下改进：

(1) 原油常减压处理之前加强电脱盐，减少原油中  $\text{CaCl}_2$  等盐含量，减少催化进料中  $\text{Cl}^-$  的量，减少  $\text{HCl}$  的形成。

(下转第 68 页)

变化,出水的水量与水质已经有了很大的变化,该厂原有的废水处理设施处理能力逐渐下降,其进出水主要水质指标见表 1。

## 2 废水处理工艺

### 2.1 工艺流程

为了使废水能够达标排放,需要对旧的废水处理设施进行改造,在充分考虑合理有效利用原有构筑物的前提下,新的工艺采用混凝沉淀-水解酸化/接触氧化-臭氧曝气生物滤池处理工艺。新工艺流程图如图 1。

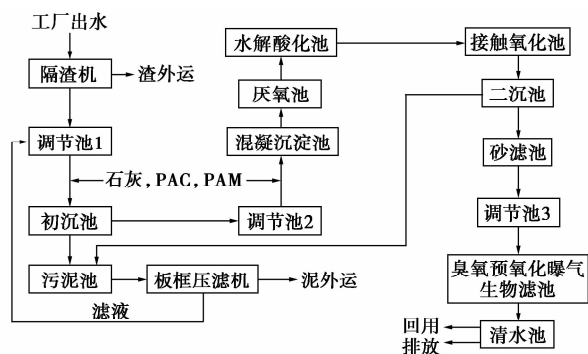


图 1 新工艺流程图

### 2.2 主要构筑物

新废水处理系统主要构筑物如表 2 所示。

表 2 新废水处理系统主要构筑物

构筑物	主要设计参数	备注
调节池 1	L×B×H, 11 m×14 m×1.5 m, HRT=40 h	原有改造
初沉池	L×B×H, 4 m×3 m×3 m, HRT=6 h	原有
调节池 2	L×B×H, 4 m×4 m×3 m, HRT=8 h	原有
混凝沉淀池	L×B×H, 4 m×3.5 m×4.5 m, HRT=9.1 h	原有
厌氧池	L×B×H, 3 m×4 m×4.5 m, HRT=10 h	原有改造
水解酸化池	L×B×H, 6 m×2 m×4.5 m, HRT=10 h	新建

(上接第 66 页)

(2) 催化裂化进料进行加氢预处理,能够对氮化物进行有效脱除。

(3) 避免使用氯含量较高的污水作为反应终止剂。

(4) 保持高的装置处理量和高的汽油转化率,以使分馏塔中上部有较高的线速和汽液相负荷。

(5) 在不影响粗汽油干点的情况下,尽可能保持高的分馏塔塔顶温度。

(6) 尽可能降低反应系统和分馏系统的注汽量,降低分馏塔顶水蒸汽分压。

接触氧化池	L×B×H, 6 m×7.5 m×4.5 m, HRT=36 h	新建
二沉池	L×B×H, 2.5 m×2.5 m×3 m, HRT=3.3 h	原有
砂滤池	L×B×H, 3.5 m×1 m×3 m	新建
调节池 3	L×B×H, 4.5 m×4.5 m×3 m, HRT=10 h	新建
曝气生物滤池	L×B×H, 2 m×3 m×6 m, HRT=4 h	新建
清水池	L×B×H, 1.5 m×3 m×6 m	新建
臭氧发生器	L×B×H, 1.5 m×1.5 m×1.2 m	新建
冷却塔		
污泥干化池 1	L×B×H, 11 m×4 m×1 m	原有
污泥干化池 2	L×B×H, 2.5 m×1 m×0.5 m	原有

### 2.3 工艺说明

(1) 调节池 1: 由于该厂制革废水排放不连续、不均匀,具有很强的瞬时性,水质波动也较大,废水 COD 质量浓度在 800~3 000 mg/L 之间,故对原有的调节池 1 进行了改造扩大,有效容积从原来 50 m<sup>3</sup> 扩建到 200 m<sup>3</sup>。扩建后的调节池 1 有效地调节废水水量、水质,避免了水量、水质的冲击负荷对废水处理系统的影响。

(2) 混凝沉淀池: 制革废水含一定浓度的铬、固体悬浮物和 COD,为防止铬抑制硝化细菌的生长繁殖以及避免高浓度的悬浮物堵塞生物载体,在进行生化处理之前应进行絮凝沉淀,去除绝大部分的铬、固体悬浮物,而且还可以去除部分 COD,降低后续生物处理的有机负荷。采用 PAC 作为絮凝剂、PAM 作为助凝投加剂。PAC 用量 500~750 mg/L,分 2 次投加处理效果高于一次性投加。

(3) 水解酸化/接触好氧: 混凝对溶解性有机物的去除效果较差,经 2 次混凝沉淀处理后,出水 COD 质量浓度仍保持在 400~800 mg/L,此时废水的 BOD<sub>5</sub>/COD 为 0.35~0.45,可生化性较好,但其

(7) 污油回炼时,尽可能降低污油含水量。

(8) 加强分馏塔上部各物料的含盐情况的实时分析。

### 参考文献

[1] 王巍慈,李晓光. 在线处理重油催化裂化装置分馏塔结盐[J]. 现代化工, 2010, 30(4): 82-86.

[2] 于道永,徐海,阙国和,等. 非碱氮化合物吡啶催化裂化转化规律的研究[J]. 石油学报, 2004, 20(1): 22-28.

[3] 于道永,徐海,阙国和,等. 碱氮化合物喹啉催化裂化转化规律的研究[J]. 燃料学报, 2004, 32(1): 43-47.

[4] 马伯文. 催化裂化装置技术问答[M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 243-244. ■