

在线处理重油催化裂化装置分馏塔结盐

王巍慈¹, 李晓光²

(1. 辽宁石油化工大学职业技术学院, 辽宁 抚顺 113001;

2. 中国石油抚顺石化公司石油二厂, 辽宁 抚顺 113004)

摘要:介绍了重油催化裂化装置分馏塔结盐的在线处理方法,分析了结盐的原因。工业生产实践证明,分馏塔塔盘结盐在线水洗效果明显,解决了分馏塔塔盘结盐对装置运行的不良影响,有利于重油催化裂化装置的长周期安全生产,有利于提高炼油厂的经济效益。

关键词:重油催化裂化;分馏塔;结盐;在线处理

中图分类号:TE624.41;TQ420.67

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0082-03

Online processing of salt coagulation in fractioning column of RFCC unit

WANG Wei-ci¹, Li Xiao-guang²

(1. School of Vocational Technology, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Refinery No. 2, Fushun Petrochemical Company, Fushun 113004, China)

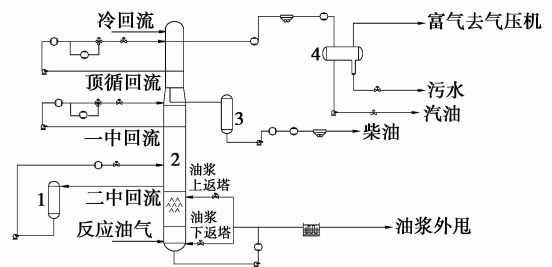
Abstract: The on-line processing of salt coagulation in fractioning column of RFCC is introduced, and the reason of salt coagulation is analyzed. The industrial production has proved that the removal effect on salt coagulation in fractioning column is obvious by online washing method. In this way, the adverse effect of salt coagulation on the tray of fractioning column is so resolved, it is favorable in long-period safety in production for catalytic cracking unit and in advancing the economic benefit of refinery.

Key words: RFCC; fractionating column; salt coagulation; on-line processing

深加工原油能充分利用石油资源和提高炼厂的经济效益。生产实践表明,催化裂化是炼油工业切实可行的重质油二次加工途径和提高轻油收率重要的手段。催化裂化装置是以减压蜡油、焦化蜡油、常压渣油和减压渣油等重质油为主要原料。原油中的硫、氮、重金属以及盐分等杂质大部分集中在重馏分中,原油在常减压装置中经加工分离后,由于有机氯化物和有机氮化物无法完全脱除,仍有部分氯、氮等杂质进入后续工段。因此,随着二次加工原料的重质化,使得催化裂化原料中的氯、硫、氮等其他杂质含量不断增加,这些物质或者它们之间的反应产物就成为二次加工装置的主要腐蚀结盐性物质。催化裂化装置分馏塔中氯离子、氮离子在适宜的条件下形成了大量的氯化铵和其他杂质一起形成的盐垢,易腐蚀设备,堵塞塔盘、导致冲塔。重油催化装置分馏塔塔盘结盐是已经成为影响装置安全生产长周期运行的主要制约因素^[1-2]。

1 分馏塔流程简介

重油催化裂化分馏塔工艺流程如图1所示。



1—回炼油罐;2—分馏塔;3—汽提塔;4—粗油储罐

图1 重油催化裂化分馏塔工艺流程图

由图1可知,从反应系统来的过热油气进入分馏塔底部,在人字挡板上与返塔油浆逆流接触,进行脱过热和洗涤催化剂,饱和油气在分馏塔分割成富气、汽油、柴油、回炼油和油浆产品。分馏塔设有塔顶、一中、二中、塔底四段回流取热。分馏塔共有32层塔盘,其中20层以上为浮阀型塔盘,20层以下为舌型塔盘。正常生产情况下,分馏塔各段的温度应该随着各段回流量的变化而变化。塔顶循环回流量和返塔温度控制塔顶温度,以保证汽油干点的合格;一中回流量和返塔温度控制柴油的凝固点。

2 分馏塔塔盘结盐对装置运行的影响

分馏塔结盐造成分馏塔压降增加,顶循泵间断性抽空,塔顶循环回流量下降,回炼油罐间断性满罐,分馏系统操作波动,影响产品质量和装置后续工段的操作平稳率。结盐严重时会造成分馏塔顶部间断地出现冲塔现象,汽油干点相应出现不合格。分馏塔冲塔和正常生产操作数据见表1。

表1 分馏塔冲塔与正常生产操作参数对比

项目	正常操作	冲塔
处理量/t·h ⁻¹	200	190
沉降器压力/MPa	0.22	0.22
沉降器+分馏用汽总量/t·h ⁻¹	39	39
分馏塔顶压力/MPa	0.17	0.16
分馏塔顶温度/℃	110	123
顶循量/t·h ⁻¹	395	280
冷回流量/t·h ⁻¹	15	60
顶循抽出温度/℃	145	153
顶循返塔温度/℃	84	95
轻柴油抽出温度/℃	210	207
一中控制温度/℃	240	230
一中循环流量/t·h ⁻¹	230	230
汽油干点/℃	194	260

由表1可知,分馏塔冲塔时造成汽油干点不合格(正常生产汽油干点 $\leq 200^\circ\text{C}$)。原因是分馏塔顶温异常偏高,从正常生产的 110°C 上升到 123°C ,升高了 13°C ;顶循抽出温度由 145°C 上升到 153°C ,升高了 8°C ;顶循返塔温度由 84°C 上升到 95°C ,升高了 11°C ;这些数据表明分馏塔油气中重组分上移,说明柴油馏分进入到汽油馏分中影响了汽油产品质量。在实际生产操作中,塔顶循环回流流量波动较大($260 \sim 380 \text{ t/h}$),只能依赖塔顶冷回流量降低塔顶温度到正常值。冷回流量由正常生产的 15 t/h ,提高到 60 t/h ,升高了 45 t/h 。塔顶循环回流经常出现带水情况,采样目测水为黑色,含有结晶状颗粒。根据上述现象,判断分馏塔塔盘结盐。分馏塔结盐已经影响了重油催化裂化装置安全、平稳运行。由于分馏塔多次冲塔,汽油干点不合格,为降低分馏塔负荷,被迫降低原料处理量,从 200 t/h 降低到 190 t/h 。

3 结盐原因

3.1 重油催化裂化原料油中的氮化物和氯化物

重油催化裂化装置原料油主要来自常减压装置

的减压渣油、减压蜡油、焦化蜡油等重质油。由于石油资源的日趋减少,催化裂化装置原料来源趋于重质化和多样化。由于原油中大部分硫、氮、氯等杂质集中在重质油馏分中,原油在常减压装置经过电脱盐处理后含盐质量浓度小于 3 mg/L 。电脱盐不能完全脱除原油中的氮化物和氯化物等杂质。重油催化裂化装置掺渣比高,原料性质重,原料含氮化物和氯化物等杂质含量较大,特别是焦化蜡油中碱性氮化物含量较高。因此,氯化物和氮化物等杂质与重质油一起进入重油催化裂化装置的提升管反应器中。原料油进入提升管反应器后,有机氯化物和无机氯化物发生吸热水解反应,分解产生氯化氢。原料中的氮化物进入提升管反应器后,在适宜的条件下转化为氨。产生的氯化氢和氨与反应生成的油气一起进入分馏塔。在分馏塔内,氯化氢、氨、水蒸气和油气在上升过程中,温度逐渐降低,在 337.8°C 时氯化氢和氨结合生成氯化铵。水蒸气在塔顶温度低于其露点温度时,水蒸气凝结成液态水,与氯化氢、氨形成氯化铵溶液。由于氯化铵溶液的沸点高于水的沸点,氯化铵溶液随内回流下流到降液管底部,由于温度升高,溶液中水分持续蒸发,在下层塔盘上被提浓,当氯化铵溶液逐渐浓缩成黏性半流体,与塔内的铁锈、催化剂粉末等形成污垢附着在受液盘上,逐渐使降液管、受液盘和塔盘上的孔隙减小,导致流量降低,上层塔盘液层高度增加,塔盘之间有效空间减少,塔盘压力降增加,导致过量的雾沫夹带,积累到一定程度将影响分馏塔的正常操作,使产品质量合格率下降,严重时会导致冲塔^[3-5]。

3.2 提升管反应器注入的终止剂

催化裂化装置原料油越来越重质化、劣质化,炼厂为增加轻质油收率,普遍采用高温、短接触时间、大剂/油比的反应操作条件。由于催化裂化反应过程属于平行顺序反应,所需要的汽油和柴油是反应的中间产物。高温操作会造成过度裂化反应,在提升管反应器提升区和出口区注入急冷介质作为终止剂来促进有益的化学反应,以改善产品的性质和提高目的产物的选择性。优化提升管的温度分布,降低提升管反应器出口温度,缩短反应时间,抑制二次反应的发生,提高汽油和柴油产率,控制干气和液化气产率。一般采用不合格汽油、粗汽油、酸性水等作为终止剂,抑制和终止二次反应。由于这些终止剂含有氯、氮等盐类杂质,进入提升管反应器,随油气一起进入分馏塔。

3.3 反应分馏系统使用水蒸气

重油催化裂化装置原料油掺渣比较高,为使重质原料油充分雾化,反应系统使用雾化蒸汽;为了降低再生器烧焦负荷,减少可汽提碳进入再生器,使用汽提蒸汽;沉降器为了预防和减少结焦,使用防焦蒸汽;为防止分馏塔底油浆结焦,分馏塔底注入搅拌蒸汽。以上水蒸气的使用导致分馏塔顶水汽分压较高,易使分馏塔中上部出现液相水,为形成盐溶液提供条件^[6-7]。

4 结盐处理

停工清洗分馏塔会影响炼厂的物料平衡。停工时可燃气体放火炬不利于环境保护,损失炼厂经济效益。因此,采用在线水洗的方法处理分馏塔结盐。根据结盐机理,将分馏塔中上部蒸汽冷凝成水,将固体铵盐变成铵盐水溶液。通过脱水操作排出盐水,达到洗塔脱盐的目的。

4.1 洗塔操作步骤

(1) 反应系统降低处理量到 179 t/h,以能维持反应热平衡操作为准。

(2) 分馏塔水洗操作数据见表 2。由表 2 可知,分馏塔顶压力为 0.16 MPa,通过换算,塔顶水蒸气露点温度为 104.2℃。

表 2 分馏塔水洗时和水洗后操作数据

项目	水洗时	水洗后
处理量/t·h ⁻¹	179	200
沉降器压力/MPa	0.21	0.22
沉降器 + 分馏用汽总量/t·h ⁻¹	39	39
分馏塔顶压力/MPa	0.16	0.17
分馏塔顶温度/℃	95	108
顶循量/t·h ⁻¹	385	400
冷回流量/t·h ⁻¹	60	12
顶循抽出温度/℃	120	145
顶循返塔温度/℃	70	81
轻柴油抽出温度/℃	150	201
一中控制温度/℃	215	230
一中循环量/t·h ⁻¹	225	230
汽油干点/℃	184	193

(3) 提高冷回流量,先将塔顶温度降到 100℃,使塔顶循环回流部分蒸汽凝结成水,在分馏塔顶部形成内回流,冲洗分馏塔顶 29 至 32 层塔盘,溶解沉积在塔盘和降液管上的盐,通过顶循脱水斗排水除盐。

(4) 将顶温降低到在 95℃,将冷凝水压到 29 层以下,使一中循环回流部分的蒸汽凝结成水,清洗 29 层到 21 层之间塔盘和降液管,将冷凝水随同轻柴油一同流出,通过柴油缓冲罐脱水斗排水,同时通知柴油罐区加强脱水。

分馏塔在线水洗操作共 8 h,在水洗过程中,汽油干点及其他产品指标均合格,反应和吸收稳定系统操作正常。

4.2 洗塔效果

分馏塔水洗时和水洗后操作数据见表 2。由表 2 可知,经在线水洗后,处理量 200 t/h、分馏塔塔顶温度 108℃,塔顶压力 0.17 MPa、冷回流量 12 t/h 等操作参数接近表 1 正常生产时的操作参数。说明在线水洗后分馏塔可以进行正常生产操作。

4.3 洗塔时注意事项

洗塔时需要注意的事项:①提高冷回流量注意反应系统压力变化,防止反应憋压;②严格控制分馏塔底部温度和塔底液面高度,防止沉降器憋压;③由于大量水在塔内循环,造成塔中上部气液负荷量大,整塔压降升高,注意控制塔顶压力不要过高,以免造成反应憋压;④注意气压机运行变化,适当提高反飞动量,防止气压机飞动;⑤控制一中抽出塔盘以下温度在 240℃ 以上,防止二中温度过低,避免冷凝水顺气相返回线进入回炼油罐,防止塔底组分过轻,造成回炼油泵和油浆泵抽空;⑥加强封油罐脱水,注意油浆泵和回炼油泵的变化,防止封油带水造成油浆泵和回炼油泵抽空;⑦减少贫吸收油(分馏塔侧线抽出柴油)用量,防止将过多的盐分带进再吸收塔。⑧监控柴油质量,如果出现不合格,立即将出装置柴油改进不合格罐,防止污染成品罐;⑨监控吸收稳定工段的操作参数变化,注意油水液位,防止吸收稳定系统波动。

5 预防分馏塔结盐的措施

预防分馏塔结盐的措施:①加强蒸馏装置原油的脱盐效果,减少催化裂化装置原料油中氯化物和氮化物含量;②提高提升管喷嘴技术水平,减少提升管反应器雾化蒸汽用量;优化提升管反应器预提升段和汽提段操作,减少预提升蒸汽和汽提蒸气用量;③减少分馏塔底搅拌蒸汽量,降低水蒸气分压;④加强控制分馏塔中上部取热量,控制适宜的操作温度,防止分馏塔中上部及塔顶出现冷凝水,形成盐溶液;计算分馏塔内油气分压,确定水蒸气在分馏塔顶部的

(下转第 86 页)

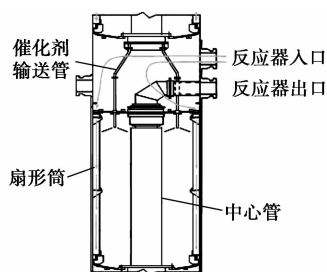


图2 油气进入反应器流向示意图

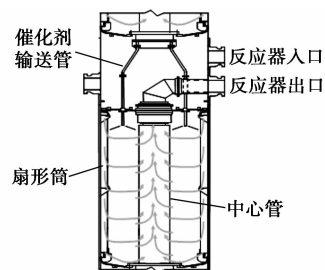


图3 油气流过催化剂床层示意图

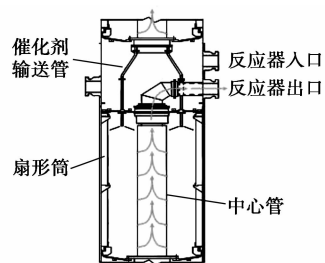


图4 油气流出反应器示意图

催化重整反应伴随生焦过程,当焦粉在扇形筒内积累时,扇形筒的过流面积减小,影响了油气在扇形筒内的正常流通,部分油气走短路,床层内的油

(上接第84页)

冷凝温度,优化分馏塔操作,控制分馏塔适宜的顶循抽出量和顶循返塔温度,尽量给适量冷回流。避免形成液态水在塔内形成水相内回流。

6 结语

(1)在线水洗结盐的分馏塔避免了切断进料,迅速恢复操作,减少了装置的停工损失。

(2)重油催化裂化装置分馏塔塔盘结盐是氯化铵在塔内的沉积造成。重油催化裂化原料油中的氯化物和氮化物为结盐提供了物质条件;掺渣比高,装置蒸汽用量增大,分馏塔内水汽分压高,分馏塔内中上部低温部分易形成水相为结盐提供了环境条件。

(3)优化蒸馏装置电脱盐操作,减少催化裂化装置反应系统和分馏系统蒸汽用量,优化分馏塔操

气压差增大;扇形筒内的积炭继续增加时,积炭在扇形筒内积累膨胀,达到一定程度后,将扇形筒胀裂,使得油气的过流面积进一步减小;同时变形的扇形筒在催化剂床层内翘起,阻断了催化剂的流动,走短路的油气量加大,气体流速进一步增加,夹带炭粉的油气通过盖板与内外支持圈之间的缝隙,部分产生积聚,在积炭膨胀力作用下反应器盖板被顶起,使得在中心管和扇形筒之间床层流动的催化剂进入油气流通区域,在油气的吹动作用下,散落的催化剂落入反应器四周的扇形筒内,落入其中的催化剂不能回到再生器再生,导致催化剂活性降低,循环的催化剂数量减少。尽管加入新催化剂,但是当催化剂落入反应器内部时,扇形筒内的催化剂数量不断增加,使得还原段料位下降,直至料位低于核料位仪监测的位置,反应器料位连锁,催化剂停止循环再生。

2 反应器内构件损坏原因分析

2.1 内构件检查结果

装置停工后,对反应器进行仔细检查、清理。检查结果如表1所示。

表1 反应器内构件损坏情况

反应器编号	中心管损坏情况	扇形筒损坏/根	支撑圈损坏/根	升气筒密封板开裂/块
第1反应器	无	无	无	2
第2反应器	下部1个裂口	22	1	7
第3反应器	无	1	无	催化剂输送管密封板1块
第4反应器	下部1个裂缝	无	无	无

作条件等措施预防分馏塔结盐。

参考文献

- [1] 侯美生. 炼油工程师[M]. 北京:石油工业出版社,1995:151-177.
- [2] 陈俊武. 催化裂化工艺与工程[M]. 2版. 北京:中国石化出版社,2005:44-66.
- [3] 刘可非,韩剑敏,叶晓东,等. 重油催化裂化分馏塔结盐的分析与对策[J]. 石油炼制与化工,1994,35(1):46-49.
- [4] 于红霞,盖金祥,刘昕光,等. 防止催化裂化分馏塔结盐研究[J]. 北京化工大学学报,2003,30(3):99-101.
- [5] 侯祥麟. 中国炼油技术[M]. 北京:中国石化出版社,1991:43-77.
- [6] 孙德立. 分馏塔结盐的分析与对策[J]. 辽宁工学院学报,2001,21(5):59-60.
- [7] 王京. 炼油工艺中结垢与阻垢研究的新进展[J]. 石油化工,2001,30(2):141-146. ■