

高氯原油加工问题分析及对策

刘建锬, 杨 涛, 方向晨, 蒋立敬

(中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:对现有炼油装置因氯带来的腐蚀问题进行分析, 氯化物产生的盐酸腐蚀、 NH_4Cl 垢下腐蚀和氯化物应力腐蚀开裂等问题会造成催化剂中毒和对炼油装置带来不利影响。提出了解决上述问题的对策, 以确保装置生产安稳长满优运行。

关键词:高氯; 原油加工; 氯化物; 腐蚀

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)11-0009-05

Problems analysis and countermeasures of high chlorine crude oil processing

LIU Jian-kun, YANG Tao, FANG Xiang-chen, JIANG Li-jing

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec, Fushun 113001, China)

Abstract: From the analysis on corrosion problem existing in the refining units caused by chloride in crude oil, the hydrochloric acid corrosion, NH_4Cl corrosion and chloride stress corrosion cracking problems can lead to the poison of the catalyst and adverse effects on refining units. To ensure the stable and long operation, the countermeasures are proposed as well.

Key words: high chloride; crude oil processing; chloride; corrosion

目前, 原油质量劣化是我国炼油企业面临的一个趋势, 原油中所含的硫、酸、氯等腐蚀性杂质给原油加工带来诸多的腐蚀问题, 其中由氯化物导致的腐蚀问题普遍存在于一次和二次加工装置。原油中的氯可分为无机和有机 2 类: 无机氯化物主要以 NaCl 、 CaCl_2 、 MgCl_2 等金属盐的形式存在, 经过电脱盐大部分可以被脱除; 而原油中的有机氯无法通过电脱盐有效脱除, 其主要组成为氯代烃, 来源多为采油过程、集输过程中使用的各类含氯化学助剂, 如为提高原油采收率所用的清蜡剂、增产剂、抑砂剂、黏土防膨剂等, 这些含氯化学助剂的使用是造成炼油设备氯腐蚀的主要原因。如破乳剂和降黏剂的主要原料环氧乙烷和环氧丙烷是由二氯乙烷和二氯丙烷聚合而成, 因此可能残存微量的二氯乙烷和二氯丙烷, 从而引入有机氯。以胜利高氯原油为例, 主要有有机氯化物中小分子氯代烃较少, 主要为二氯乙烷(沸点 83.5°C)、二氯丙烷(沸点 96.8°C)、5-氯-2-甲基苯胺(沸点 237°C)等, 另有少量其异构体、二氯甲基苯胺、一氯甲苯(如邻氯甲苯, 沸点 158.5°C)、二氯甲苯(如 2,6-二氯甲苯, 沸点 198°C)、三氯甲苯。

还有在加工过程中加入的助剂, 如加氢装置原料油一般均注入含有氯的水溶性阻垢剂, 防止原料在高压换热器和反应进料加热炉管内结焦。还有在加工过程中注水的影响, 注水主要有除氧水、除盐水、酸性水汽提净化水等来源。这些水中均含有微

量氯离子。

尽管石油加工过程中的氯腐蚀现象时有发生, 有关部门也曾经发布过禁止使用含氯的油田化学助剂的指令, 但是, 有些采油厂为了追求原油采收率, 毫不顾忌含氯化学助剂可能给炼油装置带来的损害, 在采油过程中仍大量使用含氯的化学助剂, 加上石油、石化企业对原油盐含量、总氯含量等并无明确限制, 使得原油中的氯含量一直未能得到较好地控制。

1 腐蚀问题分析

1.1 盐酸腐蚀

未脱净的无机氯盐会在一定条件下水解产生 HCl , 并在塔顶低温部位冷凝, 带来严重的腐蚀问题。而即使脱后原油盐含量控制在 3 mg/L 的指标内, 也会由于原油中所含的有机氯在加工过程中分解反应, 仍可能导致塔顶水中氯离子超标, 在蒸馏塔顶低温部位、加氢装置反应产物流出物系统和分馏塔顶系统、重整装置低温部位等产生 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ 腐蚀环境, 而且可导致馏分油中含较多氯化物并带入下游装置。

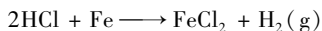
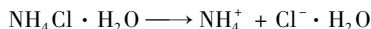
腐蚀机理为:



1.2 NH₄Cl 垢下腐蚀

油中含较多氯化物以及过程脱除的氯化物会带来诸如焦化或催化分馏塔、重整预加氢或加氢反应流出物系统的 NH₄Cl 结盐及腐蚀等问题。

氯化铵盐腐蚀为:



结盐及垢下腐蚀,盐通常为白色、绿色或灰色。盐下面的腐蚀通常是局部的,会导致点蚀,腐蚀速度可能非常高。结盐可以通过阶段性停工水洗方式维持生产,但无法清洗干净的残留氯化物会产生严重腐蚀。同时各种物料、污水中氯含量的上升对各装置设备腐蚀也会加剧,腐蚀隐患会长时间存在,随着运行周期的延长将逐步表现出来,对炼油装置长周期安全稳定运行将构成严重威胁。

1.3 氯化物应力腐蚀开裂

由于二次加工装置的关键部位大量使用对氯离子敏感的奥氏体不锈钢和一些镍基合金,从而又容易造成孔蚀及外加应力与残余应力的应力腐蚀开裂这些高危害的局部腐蚀,通常金属温度高于 60℃,温度增加,开裂的敏感性增加。含氯化物水溶液氯离子含量增加,开裂的可能性增加。干湿或蒸汽和水的交替变换也会有助于开裂。溶解氧的存在增加开裂的可能性。应力腐蚀开裂通常发生在 pH < 2 的环境。在碱性 pH 区域,开裂倾向降低。当氯化物浓度超过 50 μg/g 时,开裂敏感性也增加,尤其是

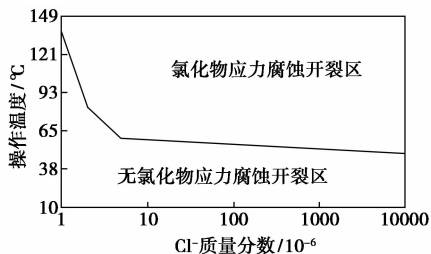


图 1 304 和 316 不锈钢的氯化物应力腐蚀开裂图

在酸性环境中。如果工艺介质中的氧含量低于 0.1 μg/g,氯离子应力腐蚀开裂会在图 1 中的氯化物应力开裂区域内发生。

1.4 催化剂中毒

氯有未成键的孤对电子,并且有很大的电子亲和力和,容易与金属离子反应。此外氯离子还具有很高的迁移性,常随工艺向下游迁移,形成的催化剂中毒往往是全床层性的^[1]。氯化氢会对加氢催化剂的加氢-酸性功能之间的平衡产生影响,从而影响其选择性^[2]。

2 腐蚀问题对装置的影响

2.1 常减压装置

由于加工及掺炼高氯原油,常压塔顶、初分塔顶空冷腐蚀速率增大,从腐蚀检测系统中看出常顶空冷入口腐蚀率已经超过 1 mm/a,初顶空冷入口也已经超过 0.2 mm/a。此部分为碳钢材质设备、管线,表现为均匀腐蚀,如是奥氏体不锈钢材质,会增加氯离子应力腐蚀开裂风险。空冷腐蚀情况见图 2。

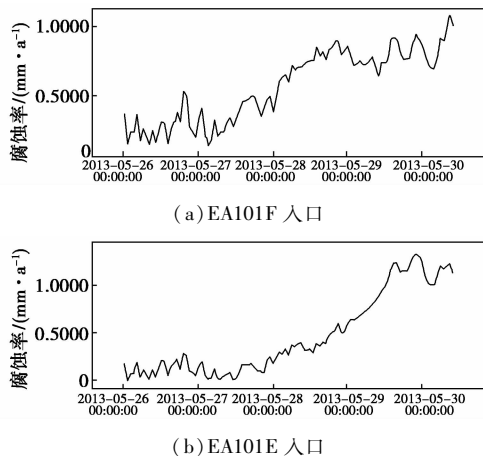


图 2 四常常顶空冷腐蚀速率趋势图

通过对四常装置常顶、顶循、常一等易腐蚀的部位进行测厚检查,发现顶循抽出第一个弯头内弯腐蚀减薄到 3.48 mm(原厚度 8 mm),分析该处为铵盐

(上接第 8 页)

- [11] 田丰增,刘玉君.数据库在造船精度管理中的应用[J].造船技术,2005,263(1):41-42.
- [12] 翟新涛.基于双目线结构光的大型工件测量[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2008.
- [13] 钱华清.采用激光经纬仪勘测船舶建造中的基准线[J].造船技术,2008,281(1):22-26.
- [14] 刘善德,翟永兴,史佐.造船精度管理是实施总装造船的支撑性

技术[J].造船技术,2007,277(3):23-26.

- [15] 于昌利,初冠南,张喜秋.船舶制造精度管理及过程控制技术探讨[J].现代制造工程,2011,(4):1-4.
- [16] 张明华.精益造船模式研究[M].北京:中国经济出版社,2005.
- [17] 王国彪.国家自然科学基金委员会机械工程学科发展战略报告(2011—2020)[M].北京:科学出版社,2010.
- [18] 姜宇峰.三维装配工艺设计系统关键技术研究[D].武汉:华中科技大学,2007,5:1-3. ■

析出冲刷腐蚀造成^[3]。

2.2 加氢装置

由于氯的影响而引起加氢装置设备腐蚀、装置停工的案例时有发生。齐鲁石化150万t/a重油加氢装置高压空冷器2000—2002年发生4次泄漏^[4];2006年克拉玛依石化润滑油高压加氢装置高分气/循环氢换热器因氯化铵腐蚀而泄漏^[5];2013年5月下旬,胜利油田管输原油有机氯含量高冲击齐鲁分公司胜利炼油厂^[3],造成第二柴油加氢装置及第三柴油加氢装置停工,进行水冲洗处理,其他部分装置及污水处理系统也出现不同程度的影响。加工含氯油主要通过氯的腐蚀、氯化铵盐结垢堵塞和降低催化剂活性影响加氢装置。

2.2.1 氯化铵盐的危害

原料中氯经加氢反应后生成的氯化氢和新氢带入的氯化氢,与氨反应生产氯化铵,在反应流出物或热高分气冷却过程中结晶成固体,会堵塞换热设备和管道,对装置的主要危害如下。

(1)在换热管表面结垢,使换热器换热效果变差,反应系统加热炉负荷增加,装置能耗增加;造成高压换热器及反应系统压降升高,使装置降量运行。

(2)使循环氢量下降,严重时可能引起循环氢压缩机喘振,装置停工或降温降量处理^[6]。

(3)氯化铵盐在设备和管道中结晶沉积后,还会吸收反应生成的微量水,铵盐水解造成入口冲蚀腐蚀和垢下腐蚀甚至泄漏,容易造成加氢改质,存在设备氯腐蚀泄漏和事故的风险。

2.2.2 氯的腐蚀危害

(1)由于加氢反应流出物中存在 NH_3 、 H_2S 和少量的 HCl 、 H_2O ,当冷却到水的露点温度时,设备或管道表面会出现水滴,吸收流出物中的 HCl 或 H_2S ,形成浓度很高的酸,使设备表面迅速腐蚀,出现蚀坑,严重部位会穿孔,如长岭航煤加氢就出现过换热管腐蚀穿孔^[7]。

(2)加氢注水后,氯化铵水溶液在流速很高的物流推动下,冲击设备表面,就会形成对金属表面的冲刷腐蚀,使设备遭到大面积的腐蚀,尤其在物流流向改变的地方,如管道弯头、高压空冷器进出口管处。

(3) Cl^- 具有半径小、穿透能力极强的特性,在 Cl^- 富集且有外应力或残余应力的部位, Cl^- 会穿透不锈钢表面的钝化膜,进入材料内部的孔隙中,使不锈钢发生裂纹,从而将腐蚀引向金属深层,加剧破坏,出现“氯脆”现象。压缩机设备、管道腐蚀加重,

尤其不锈钢材质的设备及管道。

2.3 催化裂化装置

由于高氯原油形成的氯离子结盐,与催化裂化原料携带的氮化物在催化裂化过程中生成的 NH_3 与 HCl 反应生成 NH_4Cl ,铵盐的产生导致催化分馏塔结盐,会破坏分馏塔的正常操作,分馏塔压降上升,影响分馏效果,加剧塔盘腐蚀^[8]。

齐鲁石化由于高有机氯含量的四常减一线、减三线直供一催化装置,原料中的有机氯经高温反应后生成氯离子,与铵离子在低温的分馏塔顶结盐,造成催化分馏塔顶结盐急剧加速。催化分馏塔压降开始由22 kPa出现持续升高现象,柴油汽提塔液位以及柴油外送量开始出现明显的波动。柴油汽提塔液位及外送量突然降低为零,分馏塔一中回流泵出现抽空现象,一中回流量指示回零,分馏返塔温度突然升高至 300°C ,分馏塔顶循抽出温度由 155°C 升高至 225°C ,此时分馏塔压降已经升高至33 kPa,分馏塔顶温升高至 164°C ,粗汽油抽出量增加至120 t/h满量程,分馏塔出现明显的冲塔现象^[3]。

2.4 污水处理装置

加工含氯原油对污水处理装置影响表现在对含硫污水汽提的影响上,齐鲁石化就曾发现汽提净化水异常,正常情况下汽提净化水氨氮基本在150 mg/L以内,加工高氯原油后,由于含硫污水中氯离子增加,汽提氨的难度加大,汽提塔净化水氨氮升至300 mg/L上下,污水中氨氮超标,影响到净化水的回用,即使闭路循环也不能达到原有的水平,排入污水处理场,进水氨氮上升近1倍,给污水处理场操作带来难度^[3]。

3 腐蚀问题的对策

3.1 源头控制

建立高氯原油加工数据库,涵盖高氯原油种类和性质、已经遇到过的加工问题、相应处理办法措施和应急预案等参数;建立类似于美国职业健康安全管理局(Occupational Safety & Health Administration, OSHA)“变更管理MOC”(Management of Change)标准。炼厂在加工新的原油前,得到其全面的原油性质,获得包括生产方法、化学剂种类或其他可能的信息。必须认真地考虑一种新的原油所带来的风险因素。依据模型来预估加工潜在的影响;列出为了满足新原油的特殊加工需求而对设备和工艺进行的改进等等^[9]。

(1) 严格控制原料油氯含量

卡住各类装置的源头,实现“严进严出”。设定相应标准和指标,统一规范进行操作,如汽柴油加氢装置原料 $>8 \mu\text{g/g}$ 、航煤 $>1 \mu\text{g/g}$ 等,确保本装置长周期运行并不污染下游装置。如前所述,加氢原料油中的氯主要来源于原油,因此,严格控制常减压装置原油的氯含量是减少氯对加氢装置影响的最有效手段。油田应加强对化学助剂的选购、质量监测和使用等重点环节的管理。对于以油溶性的有机氯化物为主要组分的化学助剂必须杜绝使用,如氯代烷型清蜡剂;以无机氯化物、水溶性的有机氯盐为主要组分的化学助剂,在不对采油设备、输油设备造成腐蚀的前提下可以适当使用。在采、输、炼环节,避免或减少使用含氯化物的助剂、添加剂;严格控制电脱盐的脱氯效果;使用高效的有机氯转移剂将原油中的有机氯转为无机氯,通过电脱盐除去^[10]。

(2) 减少新氢中的氯化氢含量

通过采取以下措施,控制加氢装置新氢中氯化氢含量在 $0.5 \mu\text{L/L}$ 以下。尽量用氢纯度高的制氢装置和 PSA 产氢。用重整氢作为新氢时,一定要设脱氯设施。UOP 提出原料中氯含量不能超过 $0.5 \mu\text{g/g}$,补充氢中最大氯元素含量不能超过 $1 \mu\text{g/g}$ 。如果补充氢来自 UOP 铂重整装置,要求氢进入石脑油加氢装置之前经过两重氯元素处理^[11]。

(3) 控制注水水质

注水采用除氧水,因为氧的存在可以加速 Cl^- 对奥氏体不锈钢的腐蚀^[12]。采用净化水作为注水时,尽量使用加氢装置的酸性水净化水,且净化水所占比例不能超过总注水量的 50%^[2]。

3.2 制定相关质量标准和规范

制定原油质量标准,特别是抓紧制定原油中有机氯含量的控制指标,并严格执行,用以规范原油交易市场,进而从根本上限制有机氯型油田化学助剂的使用,避免炼油设备发生氯腐蚀的问题。也要对炼油企业设备长周期运行安全、产品质量、环保等产生严重影响的关键指标制定标准,如氯含量、氧含量、杂质含量等。制定完善氯含量防控指导意见,提供一些指标控制依据。原油设置预警机制,设置预警值、通报要求等。

3.3 逐步提高认识、建立并完善分析与监测检测手段和应对机制

建立高氯油中含氯物质的存在形态、分布规律、转化条件的分析方法,并开发和购置分析仪器。做好采油、炼油过程中氯的监控和跟踪。采用红外热

像方法对加氢高压空冷和分馏塔顶空冷器进行空冷结盐、管束堵塞、偏流检测;对易腐蚀部位碳钢和不锈钢设备及管线加强在线监测;由于系统不锈钢设备、管线较多,氯离子在此部位浓缩后会导致开裂倾向的增加,建议加强污水汽提原料水和净化水、循环氢脱硫系统和胺液等氯离子的在线监测。加强原油质量分析,合理安排原油有机氯监控体系。必须跟踪监测电脱盐的运行状况,对脱后含盐、脱后含水、排水含油等指标定期监测,确保电脱盐系统的有效运行,要求电脱盐系统操作平稳。加氢注水线的伴热线在氯离子监控期间不允许停伴热,以保证管线的较高温度。

3.4 工艺流程和参数调整,不断摸索、逐步完善加工方案

(1) 反应流出物-原料油换热器温度控制。反应流出物-原料油换热器反应流出物出口温度一般在 $210 \sim 220^\circ\text{C}$,如果分析数据出现异常,应核算氯化铵结晶温度,应保证反应流出物出口温度大于氯化铵结晶温度 10°C 以上(因为原料油温度较低,反应流出物出口温度过低可能导致金属壁温低于氯化铵结晶温度,在反应流出物-原料油换热器发生氯化铵结晶问题),氯化铵结晶温度实时计算,指导装置生产。

(2) 增加反应流出物-低分油换热器前注水量。反应流出物-低分油换热器是氯化铵沉积的重点部位,如果注水量不足,将会导致压降增加。为了合理地使用注水,保证压降不增加的同时尽量减少换热器前注水量,提高反应流出物能量的利用。

(3) 控制总注水量不超过设计值。总注水量超过设计值可能导致冷高分与冷低分分水效率变差,导致低分油含水量增加,引起反应流出物-低分油换热器低分油侧腐蚀。净化水减少回用量,加氢装置净化水氯离子超出正常控制指标后,应减少回用数量,如持续超标且超标量较大时,应暂时停止回用。对存在有铵盐或盐酸部位的管线低点排凝应定期排水,防止氯离子沉积。

(4) 汽油、柴油、蜡油加氢等装置在问题解决前,建议直供流程改为先进储罐,分析合格后再进装置的加工方式,避免原料氯含量超标。为确保航煤质量,可暂停高氯常一线组分进航煤加氢装置加工,高氯常一线暂安排进柴油加氢加工,待氯含量正常后,再恢复加工。

(5) 要密切关注临氢系统压降上升情况,加强原料油的监控。要防止奥氏体不锈钢在高压、低温、

含水的部位存在发生应力腐蚀开裂的风险。要对加氢装置风险点的保温进行整改,保证各个部位温度都高于 150°C 。同时对冷氢线、注水点这些温度较低部位现场挂氯离子应力腐蚀监控点牌。对于临氢系统的危险点和氯离子应力腐蚀监控点,要加大巡检力度,定时做巡检记录。要求常压塔顶温度不得低于 120°C 。

3.5 科技攻关

针对含氯油的加工已涉及炼油总流程的各个方面,已经为含氯油以及重劣质原油的趋势,大力开展新工艺与技术的攻关,如含氯原油不经过常减压而直接进行加氢反应,大幅度脱除氯,同时开发高效脱氯催化剂、新型脱氯助剂、盐分散剂及新型缓蚀剂等等。

3.6 提升管理优化

建议将高氯原油进行有针对性的集中加工处理,以避免多个炼厂生产都受影响。做好全厂平衡优化,利用其他装置余量,统筹全厂加工负荷,降低和稀释加工含氯油带来的加工难度。协调原油管道运行方案,减少高含有机氯原油的影响。及时调整生产经营计划和运行方案,确保成品油和化工原料供应。

充分发挥上下游一体化的优势,统筹考虑含氯原油采、输、炼一体化的整体技术解决方案。如胜利石化总厂应用了常压渣油电脱盐的工艺技术,将常压蒸馏过程中因有机氯化物分解产生的常压渣油含盐进行二次脱除,从而有效地控制了进入催化裂化装置的氯含量,解决了催化分馏塔的结盐问题。与原油电脱盐相比脱盐温度高,注水比例大,破乳剂也有所不同,投用后使催化分馏塔的洗塔次数由原来的每周期2~3次降低到基本不洗塔,效果明显。

加大高风险部位巡检频次,装置至少每晚一次闭灯检查,重点关注不锈钢设备管线,尤其是导淋、盲头、压力引出、热偶管等部位,建立检查台账。

3.7 完善设备和材质防腐措施,确保生产安稳长满优运行

开展高氯原油加工装置设备腐蚀状况及剩余寿命的评估并建立档案,研究原油氯含量超标后各装置的应对措施。从目前设备运行情况看,建议受高氯原油冲击的企业对高压换热器、高压空冷订购备用管束,减少腐蚀泄漏后对生产的影响。建议完善加工高氯原油后可能出现事故的应急预案。对腐蚀严重的部位提升材质等级。

4 结语

原油中的氯化物主要来源于原油开采、集输过程中所用的化学助剂,这些含氯化学助剂的使用是造成炼油设备氯腐蚀的主要原因。

氯化物产生的盐酸腐蚀、 NH_4Cl 垢下腐蚀和氯化物应力腐蚀开裂等问题会造成催化剂中毒和对炼油装置带来不利影响。随着原油劣质化、重质化的趋势加深,原油的氯含量可能继续增加。这要求在氯的脱除上的标准和规范的制订、设计和操作、材质选择、腐蚀控制、监控和维护方面给以特别关注。坚持从源头控制,制定相关质量标准和规范,建立并完善分析与监测检测手段和应对机制,工艺流程和参数相应调整,不断摸索、逐步完善加工方案,加大科技攻关,提升管理优化,不断完善设备和材质防腐措施,确保装置生产安稳长满优运行。

参考文献

- [1] 樊秀菊,朱建华,宋海峰,等.原油中氯的危害、来源及分布规律研究[J].现代化工,2009,29(s1):340-343.
- [2] 李大东.加氢处理工艺与工程[M].北京:中国石化出版社,2004:661-662.
- [3] 马丽霞.高氯原油对齐鲁分公司胜利炼油厂的影响及对策[A].2014年中国石化炼油加氢技术交流会论文集[C].西安:中国石油化工股份有限公司炼油事业部,2014:766-773.
- [4] 郭其新,莫少明,卞玉峰,等.重油加氢装置高压空冷器管束的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2002,19(6):14-17.
- [5] 向长军,穆澎涛,易强.高压加氢装置热高分换热器管束腐蚀原因分析[J].炼油技术与工程,2008,41(8):31-33.
- [6] 黄晓文,黄嵩民,谢涛.柴油加氢装置高压换热器管束铵盐结晶原因分析及对策[J].炼油技术与工程,2007,37(4):17-19.
- [7] 高国玉,李立权,陈崇刚,等.加氢装置应对高氯原油加工设计对策[A].2014年中国石化炼油加氢技术交流会论文集[C].西安:中国石油化工股份有限公司炼油事业部,2014:744-745.
- [8] 李宁.原油中氯对催化分馏塔的危害及解决措施[J].天然气与石油,2005,23(3):52-53.
- [9] Scott Sayles. Unconventional crude oil selection and compatibility [C]. San Antonio, TX; National Petrochemical & Refiners Association, 2011.
- [10] 岳宗豪,刘长雷.高效原油脱氯剂的开发及应用[J].炼油技术与工程,2013,43(8):38-40.
- [11] Mark W Mucek, Gail L Gray. Proper design and operation of NHT CFE equipment [C]. San Antonio, TX; National Petrochemical & Refiners Association, 2011.
- [12] 沈宝罗,李旭初.奥氏体不锈钢产生氯脆的影响及因素及对策[J].化工腐蚀与防护,1996,(2):17-22. ■