

连续重整装置氯的危害及对策

姚伟*, 周媛媛, 杨勤, 李林

(中油国际(苏丹)炼油有限公司, 苏丹喀土穆999129)

摘要:通过更换气相脱氯剂将重整氢气中的氯含量降低至 $0.1 \mu\text{g/g}$ 以下,有效防止了氯化铵对重整反应系统,稳定塔系统以及加氢装置的危害。通过投用液相脱氯罐,将汽油相中的氯含量降低至 $0.7 \mu\text{g/g}$,液化气顶部的干气中氯含量下降至 $0.5 \mu\text{g/g}$ 以下,有效防止了氯对金属的腐蚀,保证了装置的安全平稳运行。

关键词:气相脱氯剂;液相脱氯剂;铵盐堵塞;酸性腐蚀;四氯乙烯

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)10-0154-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.10.038

Chlorine corrosion and prevention in continous catalytic reforming unit

YAO Wei*, ZHOU Yuan-yuan, YANG Meng, LI Lin

(Cnpc Khartoum Refinery, Khartoum 999129, Sudan)

Abstract: By replacing the hydrogen chlorine-removal agent, the chlorine content in the CCR hydrogen is decreased to less than $0.1 \mu\text{g/g}$. It is effective in preventing ammonia salt blocking in CCR reaction system, Hydro-treat unit and stabilizer. By applying liquid phase de-chlorination drum, the chlorine content in gasoline is decreased to $0.7 \mu\text{g/g}$, while the dry gas in the top of LPG drum is decreased to less than $0.5 \mu\text{g/g}$. It is the important measures to prevent corrosion of the metal.

Key words: gas de-chlorination agent; liquid de-chlorination agent; ammonium blockage; acid corrosion; tetrachlorethylene

苏丹喀土穆炼油有限公司2006年新建的一套40万t/a连续重整装置是由北京设计院设计,其中催化剂再生部分采用法国IFP工艺包进行催化剂连续再生。主要目的生产辛烷值为RON98的汽油组分,副产的氢气为焦化柴油加氢装置提供氢气原料。

本装置采用的法国AXENS公司的铂锡双金属功能催化剂CR401,具有高选择性,低积碳速率的特点。Pt和Sn提供金属功能,氯起到酸性功能。控制好酸性功能和金属功能催化剂才能充分发挥其活性、选择性、稳定性,延长运转周期^[1]。否则将会严重影响装置的平稳生产和产品质量,甚至全厂的氢气平衡。

1 氯的来源和分布

该装置石脑油原料主要来自3个部分,其中60%的石脑油来自于焦化柴油加氢精制装置的石脑油,30%的石脑油原料来自常压装置的直馏石脑油,10%的原料来自外购石脑油。经过化验分析后,并未发现原料中携带氯元素。连续重整催化剂由于在反应系统中高温反应形成积碳,积碳阻隔了催化剂的有效反应面积^[2],同时一部分附着在催化剂上的氯溶解在液相中。因此催化剂连续再生的过程中除了烧尽催化剂微孔及表面的碳粉后还要向再生系统注入一定量的氯来提供催化剂的酸性中心。根据

装置原料性质和水氯平衡的要求,采用向再生系统注入四氯乙烯以提高催化剂的酸性功能,注入氯单质长期保持在533g/h。这种注氯量下既满足了重整循环氢中氯含量 $1 \sim 2 \mu\text{g/g}$ 的要求,同时也满足了催化剂质量分数0.1%氯补入量的要求,对催化剂的选择性、活性和稳定性起到积极的作用。

根据IFP第二代再生工艺流程,注入的氯将主要分布在4处。第一,氧氯化更新时注入的氯不能全部附着在催化剂颗粒上。部分注入的氯经过高温燃烧进入烧焦气,最终进入烧焦气碱洗溶液中,排出系统。根据分析计算再生系统氯单质注入量533g/h,再生前催化剂氯质量分数为1.0%,再生后催化剂氯质量分数为1.1%,按着催化剂再生循环量380kg/h计算,实际附着在催化剂的氯含量为380g/h,损失在烧焦气中的氯为153g/h。第二,再生后的催化剂进入反应系统与原料油高温反应生成氢气,一部分氯与氢气反应生成氯化氢。其余部分将溶解在液相中随液化气和汽油产品送出装置。根据化验分析,富氢气体产量为 $20\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ (45t/h、514℃的负荷下),氯含量为 $6 \mu\text{g/g}$,经过计算每小时有190g的氯溶解在氢气中,同时190g/h的氯将溶解在重整生成油中,随后进入后续的单元。很少的一部分氯分布在液化气罐顶部的燃料气中,实测燃料气中氯含量为 $33 \mu\text{g/g}$,燃料气产量为 $72 \text{ m}^3/\text{h}$,根

据计算约 4 g/h 的氯随重整反应产生的燃料气进入放空系统。氯在系统中的分布如表 1 所示。

表 1 氯在系统中的分布

| 物料 | 数值 |
|--|------|
| 氯的来源 | |
| 原料/($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) | <0.2 |
| 再生注入/($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) | 533 |
| 氯在系统中的分布 | |
| 再生循环气/($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) | 153 |
| 重整产氢/($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) | 190 |
| 高辛烷汽油/($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) | 186 |
| 燃料气/($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) | 4 |

2 氯对装置的腐蚀和危害

注入的氯一部分附着在催化剂上成为活性中心,对催化剂活性、稳定性、选择性有很大的提高,但是损失在系统中的氯将对整个装置造成严重的腐蚀。装置自 2006 年开工以来,11 年的运行过程中,氯对整个装置的安全运行造成了严重的危害。

2.1 氯的酸性腐蚀

催化剂再生过程中注入的氯不能完全附着在催化剂上,每小时有 153 g 的氯被烧焦气携带至再生碱洗罐,氯溶解于水中形成盐酸,通过注入碱液中和烧焦气中的氯。装置按要求将碱洗罐的 pH 控制在 8.5~9.5,略显碱性。然而在后续的工艺流程中,干燥器入口分液罐经过 8 年半的使用第一次发现底部腐蚀穿孔,此分液罐为不锈钢材质,压力 0.4 MPa,在底部弧形积液处发现多处穿孔。这是典型的氯腐蚀现象,如图 1。



图 1 再生烧焦气干燥器入口分液罐底部氯腐蚀

2.2 氢气中含氯对耗氢装置的危害

再生期间附着在催化剂上的氯,经过重整反应器与原料反应,流失在生成的氢气中,氢气产物中携带氯含量为 5~6 $\mu\text{g}/\text{g}$,约为 190 g/h 的氯。由于氯的存在,耗氢装置的安全生产受到严重威胁。

(1)最严重的为汽柴油加氢装置,含有氯的氢气从连续重整装置来,进入加氢装置的新氢分液罐。经过切液,凝缩油已经变成绿色。分析发现其中含有大量氯离子,含有腐蚀性的汽油凝液已经将头道

切液阀门腐蚀,无法关严。

(2)汽柴油加氢装置的原料中氮含量较高为 550 $\mu\text{g}/\text{g}$,加氢反应过程中,氮与氢气反应生成氨气,氨气进一步与氢气中的氯反应生成氯化铵。氯化铵加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 时开始分解,337.8 $^{\circ}\text{C}$ 时可以完全分解为氨气和氯化氢气体,遇冷后又重新化合生成颗粒。氯化铵在装置的低温部位结晶造成管线堵塞,严重时造成装置的停工。2011 年 5 月检修前加氢装置的循环氢压缩机入口流量由正常的 110 000 m^3/h 降到不足 80 000 m^3/h ,同时压缩机进出口压差由 1.10 缓慢上涨至 1.80。系统已经无法提供最低的氢油比 400:1。2011 年 5 月检修期间在加氢装置的循环氢混氢点和新氢混合点发现直径 30 cm 的铵盐结晶。柴油加氢装置也因为使用这种含有氯的氢气而造成不同程度的堵塞^[3],如图 2。



图 2 加氢装置循环氢混氢点单向阀铵盐堵塞

(3)同样的情况也发生在连续重整装置中,循环氢压缩机是重整装置的核心设备,且无备用机,在 2009 年 1 年中曾因重整的循环氢压缩机入口过滤网铵盐堵塞,造成全装置停工 19 次,平均 20 d 就要停工吹扫压缩机入口的过滤网,循环机入口滤网堵塞情况如图 3。



图 3 重整循环机入口过滤网铵盐堵

(4)溶解在汽油相中的氯化铵,随高辛烷值汽油进入稳定塔,装置使用的稳定塔为浮阀式塔盘,氯化铵积存在塔盘上,堵塞了浮阀,造成稳定塔分离效果变差,液化气中的 C_3 + 含量达到 5%,超过 3% 的质量控制指标。由于氯化铵的堵塞,装置的安全生产受到了空前的挑战。

2.3 溶解在汽油中的氯对装置的腐蚀

经过计算溶解在汽油中的氯约为 186 g/h。这部分的氯对设备造成了严重的腐蚀。

(1)液化气管线的腐蚀问题长期困扰装置的安全生产。重整液化气来自重整装置的稳定塔顶部,测得液化气罐顶部的燃料气中,氯含量达到 $33\ \mu\text{g/g}$,约为 $4\ \text{g/h}$,重整液化气外排管线与焦化液化气外排管线交汇处出现蜂窝状漏点,此段连接至液化气球罐的管线,先后发现漏点7处。2008年和2011年的大修过程中,先后2次整体更换了此段管线。另一方面液化气泵进出口阀门腐蚀严重,进出口阀门漏量,泵本体需要维修时,无法达到切断物料的要求。液化气泵出口的控制阀门和副线阀门同样遭到严重腐蚀,不能有效控制流量。2次检修时都将这些阀门更换成全新阀门。

(2)重整稳定塔顶部的空冷 A71202 在运行中多次发生管束泄漏的情况,停工堵漏的过程中发现空冷底层流出的汽油中显淡绿色。这是由于汽油中溶入了氯离子所致^[4]。10年间总计更换过全新液化气空冷3台,其中第一台空冷腐蚀最为严重,总计堵漏管束达到86根,约为所有管束的7.6%。空冷出口的南侧法兰面已经被腐蚀损坏,如图4。



图4 液化气空冷南侧法兰面

(3)再接触空冷是重整产物与富氢气体分离的空冷器,压力达到 $2.0\ \text{MPa}$ 。由于汽油相中携带了氯,这台空冷也遭到严重腐蚀。2013年8月和2014年7月由于空冷管束泄漏,氢气和油气向大气泄漏,装置不得不停工吹扫,对泄漏的管束进行堵漏处理。

3 长周期运行应对措施

总结历年发生的各种腐蚀和堵塞的现象,发现都是由于系统中散失的氯造成的。四氯乙烯对连续重整装置以及下游耗氢装置造成了严重的危害,如何避免,可以从以下几个方面考虑。

(1)严格控制重整循环氢中氯含量在 $1\sim 2\ \mu\text{g/g}$,再生后催化剂氯质量分数在 $1.05\%\sim 1.15\%$,注入过多的氯不会对催化剂的活性有明显帮助,却急剧加大了对整个装置的腐蚀。

(2)再生烧焦气中含有的氯对烧焦气干燥器入口分液罐造成了严重腐蚀,再生烧焦气碱洗过程明显不够彻底,因此对再生碱洗过程做出调整,加大碱

液的注入量,严格控制碱洗罐底部 $\text{pH}\ 9.0\sim 10.0$,同时防止过高的碱液浓度造成碱液循环泵的堵塞。

(3)氢气中含氯是造成氯化铵堵塞的重要原因^[5]。消除氯化铵堵塞的根本在于消除富氢气体中的氯。2011年之前装置使用的脱氯剂脱氯效果差,氯容很小,更换周期频繁,每3个月就需要更换1次,脱氯后甚至无法达到 $0.1\ \mu\text{g/g}$ 以下的要求。2011年之后装置选用了石科院开发的WDL系列低温脱氯剂WDL-B,是针对炼厂不同装置的使用寿命和氯容的要求而开发的,可最大限度地提高使用效率。使用全新的脱氯剂后,脱氯效果明显,使用周期延长至8个月,脱氯前氢气中氯含量 $6\ \mu\text{g/g}$,脱氯后的氢气中无法检测到氯,完全满足工艺要求。

(4)2013年10月,针对装置液化气管线和空冷的严重腐蚀,技术部提出技改技措:在稳定塔进料泵后增加液相脱氯罐,用于吸收汽油相中的氯^[6]。选取KT406-1作为液相脱氯剂。液相脱氯罐投用后,测得脱氯后汽油中氯含量为 $0.7\ \mu\text{g/g}$,测得稳定塔顶部的燃料气中,氯含量小于 $0.1\ \mu\text{g/g}$ 。虽然化验分析的结果没有达到技术规范中的小于 $0.5\ \mu\text{g/g}$ 的要求,但是从液化气罐顶的燃料气分析来看,液相中的氯含量有了明显的下降。液相脱氯罐投用至今,没有发现液化气管线和空冷腐蚀现象。

4 总结

重整装置中注入四氯乙烯一方面为催化剂提供了酸性中心,提高了催化剂的活性,有利于提高产品质量;另一方面却造成了整个装置的严重腐蚀,特别是在下游的加氢装置,严重危害整个炼厂的平稳运行。通过维持最低注氯量,更换氢气脱氯剂以及液相脱氯罐的使用,有效降低了氯对整个装置的腐蚀,完全消除了加氢装置氯化铵结晶的形成。为整个炼厂的稳定运行提供了有力保障。

参考文献

- [1] 徐承恩. 催化重整工艺与工程[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.
- [2] 李成栋. 催化重整技术问答[M]. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- [3] 杨震. 喀土穆炼油有限公司技术论文集[C]. 北京: 石油工业出版社, 2010.
- [4] 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及对策[J]. 石油炼制与化工, 2004, 37(7): 65-67.
- [5] 姚敬博. 催化重整氯腐蚀及防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(1): 56-59.
- [6] 孙英才. 催化重整装置冷换设备管束的腐蚀[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(2): 56-58. ■