

# 重整进料硫含量超标原因分析及对策

薛金召

(中国石化西安石化分公司, 陕西 西安 710086)

**摘要:**介绍了300 kt/a半再生催化重整装置加氢单元的运行状况,针对加氢反应器压力降升高、加氢进料/加氢产物换热器内漏导致精制石脑油硫含量超标原因进行了系统分析,通过变更操作条件、比对精制油硫含量,排除加氢催化剂FH-40B失活的可能性。通过检测、比对换热器低端油样中的总硫含量来判断换热器的内漏位置,结果表明,该方法准确可靠,操作简单。并指出原料油携带重质馏分油及腐蚀残渣是反应器压力升高的重要因素,垢下腐蚀和 $H_2S-HCl-H_2O-NH_3$ 酸性腐蚀是换热器E102E管束减薄直至发生穿孔的主要原因。提出原料油进料线上设置过滤器、增设1台高温脱氯器、优化注水部位及注水量、稳定原料油性质、石油脑进料直供及选择合适设备材质等措施,以保证装置长周期运行。

**关键词:**加氢;压力降;腐蚀;措施

**中图分类号:**TE624;TE986

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)03-0127-04

## Cause analysis and countermeasures in naphtha hydrofining unit

XUE Jin-zhao

(SINOPEC Xi'an Petrochemical Company, Xian 710086, China)

**Abstract:** The operation status of the 300 kt/a naphtha hydrofining plant is introduced. The causes resulting in the excess sulfur problems such as increase of the pressure drop and internal leaks in heat exchangers in SINOPEC Xi'an Petrochemical Company during the operation are analyzed. The leakage location is determined through detecting the sulfur content of the oil samples in different heat exchangers. The results show that this method is simple and accurate. The heavy distillate oil and corrosion residue in naphtha are mainly ascribed to the increase in pressure drop of the reactor. The corrosion under the scale and  $H_2S-HCl-H_2O-NH_3$  uniform corrosion are mainly attributed to the decrease in tube wall thickness of heat exchanger and the resulting internal leaks. The suggestions are proposed to ensure the long period operation, including adding a filter and a high-temperature dechlorination reactor, optimizing waterflood scheme, stable quality of raw materials, direct supply of naphtha feed and suitable materials for heat exchangers.

**Key words:** naphtha hydrofining; pressure drop; corrosion; countermeasures

石脑油主要作为催化重整和乙烯裂解的原料,中国石油化工股份有限公司西安石化分公司(以下称西安石化)300 kt/a半再生催化重整装置于2012年7月建成投用,预处理单元采用先加氢后分馏的全馏分加氢方案,加氢催化剂为抚顺石油化工研究院开发的FH-40B催化剂,设计体积空速为 $6.0 h^{-1}$ ,主要处理塔河原油和长庆原油一次加工产生的石脑油,为催化重整提供合格原料。所需氢气经增压后一次通过加氢反应系统,从加氢气液分离器送至用氢装置。

运行过程中加氢单元先后出现反应器压力升高和加氢进料/加氢反应产物换热器管束穿孔,导致精制石脑油硫含量不合格,装置于2014年3月停工检修,更换换热器E102E管束,并对反应器顶部催化剂进行撇头,将部分富含焦粉的FH-40B催化剂更换为齿轮状FH-40C(载硫型)催化剂。本文中主要针对精制油硫含量超标原因进行深入分析,并提出了一些建设性措施。

## 1 运行中存在的问题

### 1.1 预加氢反应器床层压力降升高

进入加氢部分的石脑油均是一次加工产品。原料为长庆原油掺兑50%华北原油混炼的初顶石脑油、常顶石脑油和塔河原油的常减压石脑油的混合石脑油,质量分数分别为45%、25%和30%,各组分石脑油的性质见表1。

表1 各组分石脑油的性质

项目	常减压 石脑油	常压 初顶油	常压 常顶油	混合 石脑油
密度(20℃)/ ( $kg \cdot m^{-3}$ )	720.6	712.4	739.4	719.4
初馏/10%	39.4/72.4	36/65.9	47.6/95.8	36/86.2
50%/90%	116.2/157.6	111.7/151.6	130.2/157.6	112.2/156.6
终馏点	184.4	170.6	169.3	181.8
硫/( $\mu g \cdot g^{-1}$ )	1340	197	589	534
氮/( $\mu g \cdot g^{-1}$ )				5.6
氯/( $\mu g \cdot g^{-1}$ )	3.16	2.74	6.36	4.7

自 2012 年 7 月开工以来,在加氢反应温度 282℃,氢气分压 1.85 MPa,氢油比 102,空速 4.34 h<sup>-1</sup>的条件下,处理馏程 38 ~ 183℃,硫含量约 534 μg/g 的原料油时,精制石脑油各项指标均符合重整反应进料的要求。加氢反应器压力降一直稳定在 0.012 MPa 左右,表明加氢催化剂 FH-40B 并未出明显积碳。

常减压装置的原料为塔河原油,属于高硫中间基重质原油,其重金属、残炭及氯含量高,设备运行状况不佳,石脑油性质(终馏点 170 ~ 220℃,硫含量 1 200 ~ 1 600 μg/g)波动剧烈。2013 年 7 月底,常

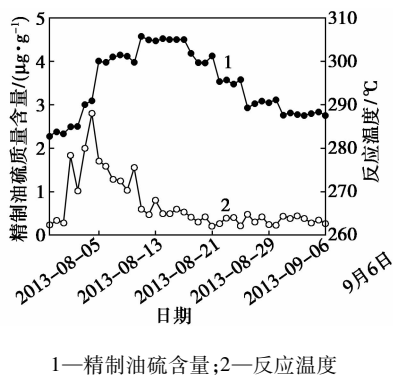


图 1 反应温度和精制油硫含量变化

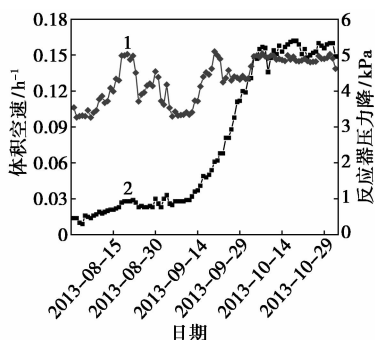


图 2 加氢反应器床层压力降趋势图

减压装置常压塔冲塔,精制石脑油硫含量随之上升,通过调整反应温度和原料性质,精制石脑油硫含量恢复正常值。但是,加氢反应器床层压力降出现明显上升,至 2013 年 11 月 2 日,反应器压力降已升至 0.167 MPa。其加氢反应温度调整、精制石脑油硫含量及反应器压力降变化趋势分别见图 1 和图 2。由图 1 可知,反应器压力降上升后,加氢反应温度较之前提高 6℃,精制石脑油硫含量才能满足重整进料的指标要求。说明部分 FH-40B 活性已受到积碳的影响甚至失去活性。

## 1.2 精制油硫含量超标

FH-40B 催化剂一直维持低温(282 ~ 288℃)操作,精制石脑油各项指标便能满足重整反应进料的要求。但自 2014 年 2 月 7 日起,精制石脑油硫含量长时间超标,导致重整催化剂硫中毒。精制油硫含量超标主要由 3 方面造成:一是加氢反应深度不足;二是换热器内漏<sup>[1]</sup>,三是汽提塔操作不当。从 2 月 8 日开始,通过降低反应空速、提高加氢反应温度、回炼加氢生成油、优化汽提塔操作等措施以期降低精制油硫含量,但未收到任何效果。其工艺参数调整情况见图 3。

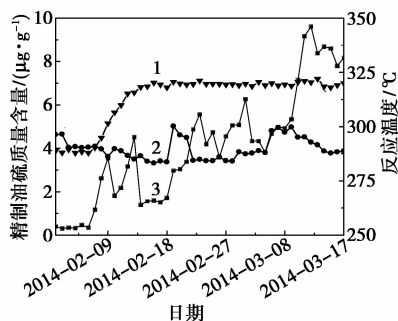


图 3 反应温度、空速及精制油硫含量趋势

由图 3 可知,提高反应温度、降低反应空速后,精制石脑油的硫含量并不能降低;回炼加氢生成油,

(上接第 126 页)

每种精制剂的特性不同,所以在精制系统设计时要使该精制剂在脱除杂质时其他杂质不会影响该精制剂的脱除性能,最好能使反应进行到最佳效果,如采用水解转化法脱硫时需要在适当的水含量下进行,床层最好设置在聚结器脱水和分子筛脱水之间;由于脱砷磷剂有极强的吸水性能和脱硫性能,脱砷磷剂床层应放在脱硫和脱水后面;而脱 MAPD 的精制剂对轻组分、硫和砷等杂质较敏感,所以脱 MAPD 床层一定要设置在汽提塔、脱硫和脱砷磷等床层之后。

## 参考文献

- [1] 谢苗诺娃,列伊捷斯. 工艺气体的净化[M]. 南京化学工业公司研究院,译. 北京:化学工业出版社,1982:213.
- [2] 李雪双,丁玲,姚庆,等. 聚丙烯生产中原料丙烯的精制[J]. 广东化工,2013,40(12):47-48.
- [3] 朱敏倩. 丙烯精制在生产过程中的作用及分析[J]. 应用技术,2013,40(12):47-48.
- [4] 乔建平,张东升,王素芳,等. Spheripol 聚丙烯技术用于原料丙烯精制研究[J]. 中国新技术新产品,2013,(17):24-25.
- [5] 赵炳义. 丙烯生产过程中丙炔、丙二烯的脱除[J]. 工业技术,1994,6(2):18-24. ■

硫含量反而增长。从整个态势来看,精制油硫含量超标越来越严重,重整催化剂硫中毒程度逐步加深。结合操作调整及精制油质量情况,基本确定换热器内漏造成硫不合格。

换热器内漏排查。分别对加氢进料/反应产物换热器 E102A ~ F(加氢反应产物走管程)、汽提塔进料/汽提塔出料换热器 E104A ~ C(汽提塔底油走管程)及分馏塔进料/分馏塔底油换热器 E107(分馏塔底油走管程)的低硫端物料采样分析。为避免采样过程中硫化氢、单质硫对分析结果的影响,样品经历碱洗-汞洗<sup>[2]</sup>后进行总硫含量的测定。其样品总硫分析数据见表2。

表2 碱洗-汞洗后样品总硫分析数据  $\mu\text{g/g}$

名称	日期			
	2014-02-14	2014-02-23	2014-03-02	2014-03-12
E102A/B 出口	0.21	0.38	0.27	0.28
E102C/D 出口	0.24	0.29	0.31	0.35
E102E/F 出口	5.26	7.19	11.8	15.8
分馏塔进料	3.16	4.87	6.26	9.61
反应器出口	0.17	0.4	0.34	0.21

从表2可以看出,反应器出口碱洗-汞洗后样品的总硫含量均在  $0.5 \mu\text{g/g}$  以下,表明催化剂活性能够满足脱硫的要求。E102A/B 出口和 E102C/D 出口的硫含量分析结果表明,此2组换热器正常。而 E102E/F 出口、分馏塔进料及精制石脑油的硫含量均明显偏高,且基本趋势保持一致。由于汽提塔将生成油中的部分硫化物拔除,所以分馏塔进料及精制石脑油的硫含量稍低于 E102E/F 出口的硫含量。由此可判定 E102E/F 换热器内漏,并可排除后部换热器内漏的可能性。

## 2 检修情况

### 2.1 换热器 E102E 管束穿孔

换热器 E102E/F(管束为碳钢材质)为重叠安装,抽出管束后发现,管束外表面腐蚀严重,管束外壁黏附着大量的黑褐色垢状物,同时也有较松散的红褐色层状物(浮锈)不规则地分布在管束表面。拨开垢层,管束表面存在大面积的溃疡状腐蚀坑,管束弯管处管束壁厚严重减薄,出现多处腐蚀穿孔。穿孔部位附近基体外表面存在许多大小不一、深度不一的腐蚀凹坑。管束内表面相对光滑,但也存在少量白色结晶物。换热器 E102E 管束穿孔及结垢情况见图4,操作条件加材质见表3。

加氢系统的设备腐蚀突出表现为局部性,多发生在管线的弯头、有焊接应力或制造残余应力(冷

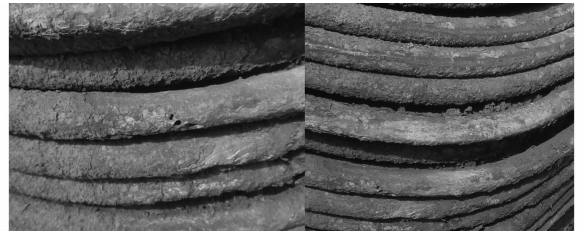


图4 换热器管束穿孔及结垢情况

表3 E102E/F 材质和主要技术参数

项目	设计/操作压力/MPa	操作温度/°C	设计温度/°C	材质
管程	2.64/2.3	70 ~ 150	224	10#碳钢
壳程	3.08/2.6	60 ~ 170	192	Q245

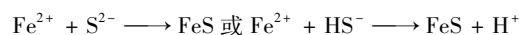
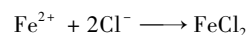
却器管束 U 型管处)等部位。当带有活性阴离子  $\text{Cl}^-$  的油气介质通过时,首先被吸附在金属表面的某点上,对保护膜产生破坏作用,形成钝化-活化腐蚀电池。由于阳极比阴极面积小得多,很快就腐蚀成小孔,随着氯离子向小孔迁移,酸度增加,进一步加深腐蚀,最终造成设备穿孔。

管束内表面:  $\text{H}_2\text{S} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  腐蚀 + 垢下腐蚀 + 冲刷腐蚀。

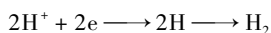
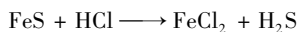
E102A-F 换热器均为 U 型管式换热器,规格为 BIU800-4.0/4.0-255-6/19-21,折流板形式为双弓形,其中 E102E/F 的材质及相关技术参数见表3。

石脑油加氢反应生成物经过 E102A-D 换热器后,物料温度降低。此处蒸汽压力  $0.3 \text{ MPa}$ ,其饱和蒸汽温度为  $133^\circ\text{C}$ ,E102E 操作温度在  $80 \sim 150^\circ\text{C}$ ,处于水蒸汽的气、液相变部位即露点部位,大量的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$  溶解于少量的凝结水中,形成高浓度的  $\text{H}_2\text{S} - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$  腐蚀介质,破坏金属表面形成的  $\text{FeS}$  保护膜,使金属重新暴露,即  $\text{Fe}$  直接与  $\text{HCl}$  反应生成  $\text{FeCl}_2$ ,形成对碳钢连续破坏的腐蚀过程。相对于 E102F 来说,流经 E102E 的物料酸性更强,所以穿孔更容易发生在 E102E 处。反应生成的  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  结合成氯化铵和硫化氢氨,在低温段析出(氯化铵的结晶温度为  $204^\circ\text{C}$ ,硫化氢铵结晶温度为  $121^\circ\text{C}$ )造成电化学垢下腐蚀。氯化铵腐蚀更为严重,内表面形成点蚀<sup>[2]</sup>。另外,根据穿孔的部位特点(发生在  $90^\circ$  弯头处),还存在冲刷腐蚀。流体按水平和垂直方向运动时,管壁的腐蚀是均匀减薄的,但在流体突然改向处,管壁金属表面会被高速流体不断直接冲击,受冲击腐蚀部位管壁的减薄就比其他部位更迅速甚至穿孔<sup>[3-4]</sup>。电化学腐蚀机理如下:

阳极反应:



阴极反应:



管束外表面为:  $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  均匀腐蚀 + 垢下腐蚀。

E102E 壳程介质为石脑油和氢气, 氢气中均含  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{HCl}$ , 石脑油进料还携带部分水, 所以存在  $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  类型腐蚀环境, 二者相互促进构成循环腐蚀。另外, 根据工艺条件, E102E 壳程操作温度为  $80 \sim 150^\circ\text{C}$ , 石脑油在这一区域逐步气化, 由于预加氢进料未设置过滤器, 气化后的剩余物势必会和携带的机械杂质、腐蚀产物一起黏附在管束外表面形成灰黑色垢物, 从而形成垢下腐蚀, 随着腐蚀过程的加速进行, 因活性阴离子  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  的存在而导致局部出现坑蚀直至腐蚀穿孔。另外, E102E 为 U 型管换热器, 在制造时存在一定的残余应力。金属在应力和腐蚀环境的共同作用下, 原电池的阳极被腐蚀溶解成沟形裂缝, 应力又促使在裂缝附近区域发生塑性变形, 从而加速阳极的溶解, 最终导致管线破裂。

## 2.2 催化剂结焦

打开反应器大盖发现, 反应器入口大部分积垢篮充满硬质焦块, 瓷球上部结焦物黏连成不规则的片状薄焦, 上层催化剂颗粒之间夹杂大量焦粉, 从而导致卸剂困难。由此可知, 催化剂顶部的硬质焦块和片状薄焦是反应器床层压力降增大的主要原因。反应器顶部结焦物成分分析见表 4。

表 4 反应器顶部结焦物成分分析数据 %

项目	氮	碳	硫	氯	Fe	其他
质量分数	0.4	50.15	14.28	0.25	13.85	11.07

根据表 4 结焦物的分析结果, 结合加氢反应特点, 认为反应器顶部积垢物主要由碳和腐蚀产物组成。其来源主要有 3 个方面: 一是原料性质不稳定。常减压装置的原料为塔河原油, 属于高硫中间基重质原油, 其重金属、残炭及氯含量高, 设备运行状况不佳, 石脑油性质 (终馏点  $170 \sim 220^\circ\text{C}$ , 硫含量  $1\ 200 \sim 1\ 600\ \mu\text{g}/\text{g}$ ) 波动剧烈, 特别是 2013 年 8 月, 常减压装置常压塔冲塔, 塔底富含稠环芳烃的重质蜡油甚至沥青质混入预加氢进料, 加氢过程中形成富炭有机沉积物。二是石脑油罐长期未投用氮封, 石脑油可能与氧气接触, 发生磺化-缩合-聚合反应, 形成沉渣, 在预加氢反应器顶部进一步缩合结焦<sup>[5]</sup>。三是石脑油中的硫化氢腐蚀储罐, 罐壁大面积锈蚀脱落。由于进料线未设置过滤器, 原料油携带腐蚀残渣在换热器和反应器床层聚集, 结成焦块,

造成压降升高。

## 3 检修效果评价

2014 年 3 月 22 日更换 E102E/F 管束。鉴于催化剂积碳严重, 对 R101 上部催化剂进行撇头, 将部分 FH-40B 催化剂更换为齿轮状 FH-40C (载硫型) 催化剂 2.39 t。装置于 3 月 23 日恢复生产, 于 3 月 25 日 5:00 生产出的精制石脑油满足重整反应进料的要求。催化剂撇头后, 加氢反应器压力降下降至 0.011 MPa 左右, 并保持稳定。

## 4 建议采取的措施

(1) 预加氢反应产物管线及换热器、空冷容易发生  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结盐, 通常采用注水的方法去除。注水量取决于两点: 一是控制高分酸性水中硫化氢铵质量分数小于 5%, 二是控制注水点部位的温度在  $100^\circ\text{C}$  至水的露点之间, 保证 25% 的液态水存在。

(2) 加强脱氯工艺管理。采用脱氯剂要注意监测和计算氯容的变化, 当计算氯容接近脱氯剂的穿透氯容时要及时更换脱氯剂。同时, 增设一台高温脱氯器, 采用可串联亦可并联相结合流程, 在一个脱氯罐换剂时可以切换至另一个脱氯罐操作, 防止后路换热器、空冷腐蚀。

(3) 预加氢进料线上设置过滤器, 滤去原料油中小于  $25\ \mu\text{m}$  的机械杂质, 避免其经管道进入反应系统, 沉积在反应器顶部, 或者占据催化剂颗粒空隙。同时在反应器顶装填捕铁剂和捕硅剂, 防止反应器压力降快速升高。

(4) 正确选择设备材质。虽然采取工艺措施能减轻设备的腐蚀, 但并没有从根本上解决问题, 设备材质升级也是防腐措施之一。针对上述原因分析, 应选择耐  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$  介质低温腐蚀的稀土合金钢 09Cr2AlMoRe 取代 10<sup>#</sup>碳钢。

(5) 石脑油罐投用氮封, 防止石脑油与氧气接触。长庆常压石脑油性质稳定, 其进料方式可改为热料直供。优化常减压装置操作, 避免携带重质馏分油。

## 参考文献

- [1] 李大东. 加氢处理工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2007: 969-972.
- [2] 李志强. 原油蒸馏工艺与工程 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2010: 1183-1191.
- [3] 竺家培, 高秋云. 重整装置预加氢进料/产物换热器内漏分析与判断 [J]. 炼油技术与工程, 2011, 41(3): 34-37.
- [4] 王一海. 催化重整装置预加氢系统的腐蚀与防护研究 [J]. 科技导报, 2005, 23(5): 40-42.
- [5] 方向晨. 加氢精制 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 129-133. ■