

原油中氯对催化分馏塔的危害及解决措施

李 宁

(中石化胜利石油化工总厂, 山东 东营 257105)

摘 要: 为解决催化裂化分馏塔结盐对装置正常操作的影响, 胜利石油化工总厂对原油中的氯分布以及常压蒸馏过程中的氯平衡进行了分析, 发现有机氯的水解是主要原因, 在线水洗只能作为应急措施, 应用渣油电脱盐工艺则可以从根本上解决氯对催化分馏塔结盐的影响。

关键词: 氯; 电脱盐; 水解; 结盐; 水洗

文章编号: 1006-5539(2005)03-0052-03

文献标识码: A

0 前言

对于石油中的氯杂质在石油加工过程的影响, 较早的认识仅限于其对设备的腐蚀, 尤其是在低温部位由 HCl 造成的腐蚀。常减压蒸馏塔顶注氨、原油深度电脱盐等工艺在缓解设备腐蚀方面都取得了较为理想的效果。但是当采油过程注入含氯的清蜡剂等助剂以提高原油采出率后, 原油中的氯含量大幅度增加, 常规工艺措施已经不能满足生产需要, 尽管原油脱后含盐较低, 常压渣油的盐含量却较高, 造成以常压渣油为原料催化裂化装置操作失常: 分馏塔压降逐渐增大, 到一定程度后出现塔顶循环回流无法抽出、柴油无量, 乃至分馏塔冲塔、粗汽油干点失控的现象, 导致分馏塔无法正常操作。

正常生产期间, 为了维持生产的继续进行, 一般采取在线水洗分馏塔的措施, 虽然可以恢复正常生产, 但是当塔内的盐积存到一定程度后又会出现周期性复发, 严重时一个生产周期要多次水洗分馏塔, 不利于装置的安全生产, 也造成了经济效益的巨大损失。

1 原油中的氯分布

原油中的氯主要有两种存在形态: 以钠、镁、钙的氯盐的形式存在的无机氯和以有机氯化物存在的有机氯。一般情况下, 原油中的有机氯的含量较低。原油中的无机氯盐富集在原油的水中, 常规电脱盐

可以有效的脱除。胜利石油化工总厂对所加工的原油中的氯分布进行的调查结果表明: 原料油中的氯主要集中在 100℃以下的低沸点馏分中, 见表 1。

表 1 原油中的氯分布

馏程/℃	氯含量/ 10^{-6}	收率/(%) <i>(m)</i>
初馏~80	8 232	1.8
80~100	2 650	1.9
100~120	242	2.4
120~140	329	2.7
140~160	165	2.9
160~180	41	2.9
180~200	37	3.3
> 200	0.28	82.1

对胜利油田采油过程中原油助剂使用情况的调查表明, 部分油区在采油的过程中为了提高原油采出率, 不同程度地加入了含有机氯的清蜡剂等助剂。这部分有机氯难以在原油电脱盐的过程中脱除, 会随催化原料进入催化裂化装置的过程中, 发生一系列的变化, 给催化分馏塔的正常操作造成不利影响。

2 常压蒸馏氯平衡分析

当原油中的氯含量增加时, 强化原油电脱盐的操作, 原油脱后含盐量可以控制在 4 mg/L 以下, 符合质量控制指标, 大体满足催化裂化装置对原料盐含量的要求。但是进入催化裂化装置的常压渣油的盐含量依然很高, 对常压蒸馏装置的氯平衡分析表

收稿日期: 2004-05-24; 修回日期: 2004-08-16

作者简介: 李宁(1972-)女, 山东梁山人, 工程师, 学士, 主要从事炼油催化裂化工作。电话: (0546) 8596729。

明: 原油经过常压蒸馏后, 盐含量有一个增值, 氯元素失去了平衡, 如表 2。这是因为: 在为实际生产装置提供的分析数据中, 原油中的氯含量的分析是以氯化钠的形式换算的结果, 即测定能够溶于水的游离态的氯离子, 然后换算为氯化钠的含量表达出来。然而有机氯由于不具有游离态而无法分析出来。装置运行期间的盐含量分析的结果是: 从常压蒸馏装置带出去的氯盐总量超过了带进常压蒸馏装置的氯盐的总量。事实上, 常压蒸馏前后, 总氯是平衡的, 但蒸馏后有机氯化物减少了, 无机氯化物增加了, 增加的无机氯盐随常压渣油进入催化裂化装置后, 造成了催化裂化分馏塔的操作失常。

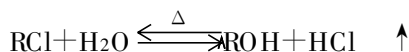
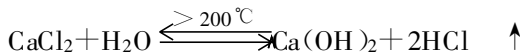
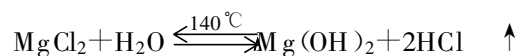
表 2 常压蒸馏装置氯平衡

入 方/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
项 目	无机氯	有机氯	总 氯
原油	437	9 352	9 789
水	22	0	22
合计	459	9 352	9 811
出 方/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$			
项 目	无机氯	有机氯	总 氯
常压渣油	853	1 264	2 117
冷凝水	695	0	695
汽油	27	1 054	1 081
柴油	106	5 812	5 918
合计	1 681	8 130	9 811

3 机理分析

3.1 无机氯增加的机理

常压蒸馏过程氯增加主要来源于两类氯化物的水解的过程: 一种是有机氯化物的水解, 另一种是无机氯盐的水解。原油电脱盐的过程中, 水溶性较差的无机氯化物在原油电脱盐的过程中难以被脱除, 但是随着介质温度的不断升高, 这部分盐的水解速率会迅速升高, 水解为能够测量出的游离的氯离子。水解反应的方程如下:



比较两种水解反应对原油中盐含量的增值的影响, 不难发现常压蒸馏过程氯的增加主要来自于有机氯的水解。未水解的有机氯和无机氯在常压蒸馏

后, 还会在进入催化裂化装置以后, 继续发生新的水解, 产生更多的氯, 生成 HCl, 对催化分馏塔造成更为严重的不利影响。

3.2 催化分馏塔结盐的机理

催化裂化原料携带的氮化合物在催化裂化过程中, 会生成 NH_3 。 NH_3 与 HCl 反应生成 NH_4Cl 。氯化铵极易溶于水, 在分馏塔的下部, 当温度大于 338°C 时分解为 NH_3 和 HCl, 电冷后则重新生成 NH_4Cl 颗粒。细小的 NH_4Cl 颗粒在分馏塔的上部可溶解在局部低温的水相中, 在随内回流下降的过程中, 温度逐步升高, NH_4Cl 逐步失水而浓缩成为一种粘度很大的半流体。这种半流体与铁锈、催化剂粉末混合在一起沉积于降液管、受液盘处, 积累到一定程度就会阻碍液体的流动, 导致分馏塔全塔压降逐渐增大, 破坏了分馏塔的正常操作。

4 分馏塔结盐的对策

4.1 在线水洗分馏塔

催化分馏塔结盐后, 分馏塔的压降增大到大约 30~50 kPa, 塔顶温度难以控制, 柴油组分冲至分馏塔塔顶, 汽油和柴油质量无法控制。为了维持生产继续进行, 应急的措施是在线水洗分馏塔^[1]: 通过粗汽油泵在分馏塔塔顶给水, 控制塔顶温度在水蒸气的露点以下, 使水蒸气凝成液态水, 溶解塔盘上的氯化铵, 在顶循环泵入口随水排出; 控制分馏塔中部温度, 以防止顶部的水落到塔底造成冲塔, 保证轻柴油质量的合格。从污水排放口监测盐含量衰减情况, 以确定洗塔的效果和恢复正常操作的时间。洗塔流程如图 1 所示。

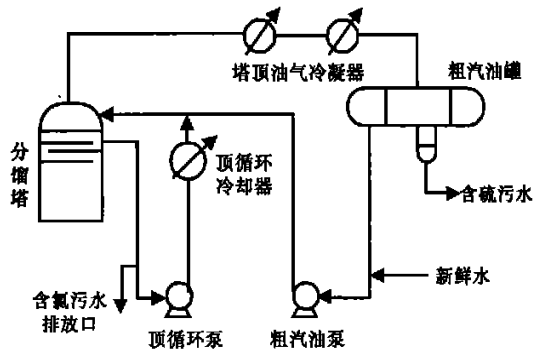


图 1 洗塔流程图

4.2 常压渣油电脱盐

实际生产证明,在线水洗分馏塔,虽然能收到一定的效果,但是由于催化原料携带的盐含量较大,易于造成分馏周期性结盐、洗塔的恶性循环,严重影响了装置的长周期运行,而且洗塔排水还会造成装置排出的污染物增加,严重时会影响污水合格率,造成环境污染。为此,在生产实践中,胜利石油化工总厂投用了常压渣油电脱盐工艺,该工艺把常压蒸馏过程中水解生成的无机氯盐进行第二次脱盐。与原油电脱盐相比,常压渣油电脱盐具有以下特点:脱盐温度高于原油电脱盐;破乳剂不同于原油电脱盐;注水比例大于原油电脱盐。

常压渣油电脱盐工艺技术的应用,脱除了由于有机氯盐的水解而造成的常压渣油含盐的增加,有效地控制了进入催化裂化的氯盐含量,从根本上解决了催化分馏塔的结盐问题。分馏洗塔的次数由原来的每运行周期2~3次,到目前的基本不洗塔,效果非常明显。表3列出了常压渣油电脱盐投用前后,常压渣油盐含量的变化情况。

5 结论

通过对原油中氯分布、常压蒸馏过程中氯平衡

表3 常压渣油电脱盐投用前后渣油盐含量对比

样品编号	常压渣油电脱盐 投用前/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	常压渣油电脱盐 投用后/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
1	16.3	3.8
2	10.9	3.1
3	11.0	2.9
4	12.4	3.1
5	13.6	3.2
6	12.4	2.7
7	14.3	3.3

的分析,可以找到催化分馏塔结盐的根本原因,从而找到解决原油中的氯造成的催化裂化分馏塔结盐的方法。在线水洗分馏塔只能收到一定的短期效果,可以作为应急措施使用。常压渣油电脱盐工艺则可以从根本上解决分馏塔的结盐问题。

参考文献:

- [1] 余志刚,叶鹏.重油催化裂化装置分馏塔结盐的处理 [A].催化裂化协作组第九届年会报告论文集[C].洛阳:中石化催化裂化协作组情报站,2002.317-320.

(上接第36页)

参考文献:

- [1] 朱建华.油气管道事故危险危害分析[J].劳动保护科学技术,1998,18(4):39-43.
- [2] Stephens M K, Leew is K, Moore D K. A model for sizing high consequence areas associated with natural gas pipelines[C]. Proceedings of IPC 02' 4th international

pipelines conference, Calgary, Alberta, Canada, 2002. Sept-Oct., 1-9.

- [3] Technica. Techniques for Assessing Industrial Hazards [C]. World Bank Technical Paper Number 55, The International Bank for Reconstruction and Development, The World Bank, Washington, DC, USA, 1998.
- [4] Crane Co. Flow of fluids through valves[R]. Crane, NY, USA., Fittings and Pipe Metric Edition-SI Units, 1981.