

连续重整装置结盐分析与处理

杨振华

中科(广东)炼化有限公司 广东湛江 524000

摘要: 针对我公司连续重整装置稳定塔塔盘出现结盐及重整立换结盐问题,分析了铵盐的来源,在设备内部怎样形成铵盐结晶,从而导致塔系统的分馏效果变差、立换换热效率大幅下降,造成装置操作被动,甚至产品质量不合格。通过对铵盐结晶的形成及铵盐物理性质,进而提出对塔盘及立换进行清洗的处理措施。稳定塔经过处理后塔系统全面恢复正常生产,各项操作参数稳定,产品质量得到了保证。立换经过清洗后,装置的各项参数得到恢复,降低了装置的能源消耗。

关键词: 稳定塔; 立换; 结盐; 清洗

Analysis and treatment of salt deposition in continuous reforming unit

Zhenhua Yang

ZhongKe (Guangdong) Refinery & Petrochemical Company Limited, Zhanjiang, Guangdong, 524000

Abstract: In view of the problems of salt deposition on the stabilizer tray of our company's continuous reforming unit and salt deposition on the reforming vertical exchanger, the source of an ammonium salt and how to form ammonium salt crystals in the equipment were analyzed, which led to poor fractionation effect of the tower system, a sharp decline in the vertical exchanger heat exchange efficiency, passive equipment operation and even unqualified product quality. Based on the formation of ammonium salt crystal and the physical properties of ammonium salt, the treatment measures for cleaning the tray and vertical exchanger are put forward. After treatment, the tower system fully resumed normal production, various operating parameters were stable, and the product quality was guaranteed. After cleaning, the parameters of the unit are restored, and the energy consumption of the unit is reduced.

Keywords: Stabilizer; Vertical replacement; Salt deposition; Clean

前言:

我公司50万吨/年连续重整装置自2005年3月开工,稳定塔分别于2008年7月、2013年7月、2015年5月、2021年4月发生4次塔盘结盐,导致塔系统操作紊乱,出现产品质量不合格。以2008年为例,7月29日稳定塔系统局部停工进行水冲洗后,问题得到解决,稳定塔运行良好,塔系统各项指标恢复正常;2009年7-8月连续重整装置进行了大检修同时更换了新催化剂,装置于8月末开工,开工一个月后发现重整立换热端温差逐渐变大,经过现场实际测量,立换管程出入口压差也变大(和检修前比),循环氢压缩机出口压力也较检修前上升,立换换热效率下降,加大了重整四合一炉负荷,对装置提温造成一定影响。经分析认为重整立换出现结盐。

由于重整装置反应系统对进料要求较高,各项杂质含量指标都比较低,但各因素中仍包含了能生成铵盐的条件,氮、氯、临氢在一定的条件下可生成氯化铵无机盐。

一、铵盐的成因

氯化铵(NH_4Cl)为无色晶体或白色颗粒性粉末,是一种强电解质,溶于水电离出铵根离子和氯离子,氨气和氯化氢化合生成氯化铵时会有白烟。加热至 350°C 升华,沸点 520°C 。易溶于水,微溶于乙醇,溶于液氨,不溶于丙酮和乙醚。加热至 100°C 时开始分解, 337.8°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极小的氯化铵而呈现为白色浓烟,不易下沉,也极不易再溶解于水。

要生成氯化铵需要原料中含氯化物及氨氮存在才能形成。由于重整反应进料中含氮,再加上重整反应本身需要通过注氯来保持合适的水氯平衡,在高温临氢状态下,原料中氮化物转变成 NH_3 ,氯和氢结合产生 HCl , NH_3 、 HCl 易形成氯化铵。从氯化铵的物性得知,它水溶性强,可以以气态、固态和水溶液形式存在,并且气相、固相在一定条件下可以相互转换,固态氯化铵在温度超过 337.8°C 升华,气态则以 $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ 形式存在,此状态下 $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ 易溶于水,形成 $\text{NH}_3\cdot\text{HCl}$ 水溶液。随着原料油反应而生成的 NH_3 和 HCl ,与反应油气一起从 450°C 以上高温的反应器出来进入气液分离罐,当温度降到 337.8°C 时,结合后有 NH_4Cl 生成。 NH_4Cl 不溶于重整生成油,随油气一起进入下游设备,通常沉积在冷换设备、气液分离器、压缩机入口以及重整稳定塔塔盘及顶部挥发线。

二、稳定塔塔盘结盐特征、原因分析及处理

1. 稳定塔发生结盐的特征

- (1) 稳定塔底/塔顶压差增大,一般增加 $10\sim 20\text{kPa}$;
- (2) 稳定塔灵敏板温度波动较大,顶温难以控制;
- (3) 塔顶液化气 C_5^+ 超标(正常指标 C_5^+ 组分小于 3%),回流罐液位较难控制。

2. 结盐原因分析

2.1 塔盘结盐基本原理及现象

随着原料油反应而生成的 NH_3 和 HCl ,与反应油气一起从 450°C 以上高温的反应器出来进入气液分离罐,当温度降到 337.8°C 时,结合后有 NH_4Cl 生成。尽管反应系统内含水量很少,但仍有微量水产生, NH_4Cl 水溶性强,顺着流程,经过再接触深冷后进入稳定塔, NH_4Cl 以小颗粒被油气携带至稳定塔上部塔盘,当温度低于 140°C 时,氯化铵盐随着油气在塔上中下部温度变化,油气中的 NH_4Cl 浓缩变成晶体。固相的晶体析出油气后进入液相中,随塔内液相回流,进入下一层塔盘。稳定塔自上而下各层塔盘的温度逐渐升高,液相水逐渐减少,使 NH_4Cl 逐渐析出停留在塔盘上,当 NH_4Cl 晶体随液相油流经设备时会吸附在设备表面,特别是流速低的地方。由于铵盐量不断增大,日积月累,聚积在塔盘等部位的 NH_4Cl 晶体也逐渐增多。另外稳定塔8-10层塔盘处温度多在 100°C 左右,可能会有液态水存在,会使部分 NH_4Cl 溶解,所以虽然塔顶温度最低,但塔顶的 NH_4Cl 结晶含量并不是最多的,从我装置稳定塔来看,多在灵敏板之下的部分塔盘存在铵盐堵塞。当铵盐积累到一定程度便会影响到塔系统的控制。

总的表现为:

(1) 由于塔盘浮阀被铵盐堵塞,会导致塔中下部压力变大,塔顶塔底压差变大。

(2) 伴随压力降的增加, C_5^+ 组分馏出温度升高, C_5^+ 组分馏出温度与塔顶温度之差增大,造成灵敏板温度波动较大。

(3) 液化气组分变重,塔顶回流会出现大幅波动,回流泵出现抽空等现象。

(4) 结盐使塔系统气液相分离效果严重变差,造成冲塔和液沫夹带,导致产品不合格,操作参数不稳,无法正常生产。

2.2 原因分析

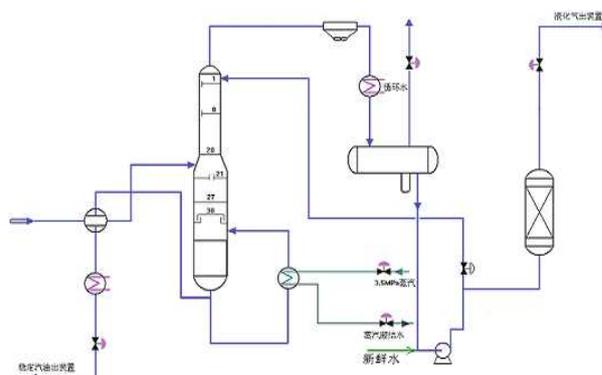
通过查询化验分析数据发现,在2008年7月底出现塔盘结盐前的3个月里,重整进料的氮含量多次超过控制指标 0.5ppm 。分析人为造成塔盘结盐的主要原因有:

(1) 原料氮含量偏高。

(2) 装置出现非计划开停工次数较多,导致重整反应系统水氯失衡,造成系统内水、氯过多。从而导致稳定塔塔盘结盐,沉积堵塞塔盘,使得塔盘效率降低,气液相分离变差,严重影响了稳定塔的正常操作。

3. 塔盘结盐处理方法

稳定塔系统局部停工进行注水冲洗塔盘,如图一为冲洗流程,由回流泵入口处给水,通过回流泵加压经塔顶回流线将水注入塔顶,对塔盘进行清洗。



图一 稳定塔系统冲洗流程

将稳定塔塔底温度降至 $80\sim 90^\circ\text{C}$,回流罐内存油打入塔内,关闭液化气出装置各相关阀。降低稳定塔顶压力,从 0.9MPa 降到 $0.4\sim 0.6\text{MPa}$,以塔底油能自压出装置为控制要求,在降温过程中压力不够可补氮气,开新鲜水阀入回流泵水量为 $15\sim 25\text{t/h}$,水冲洗开始后,下游装置及罐区要及时脱水并采取水样。塔冲洗时间一般根据冲洗水中氨氮含量变化来确定的,一般给水维持 $4\sim 5$ 小时。对稳定塔冲洗后水做了定量分析,可发现冲洗水

中的主要成分为 NH_4^+ 和 Cl^- ,盐主要为 NH_4Cl 。从表一中我们可以看出在前期、中期、末期时,铵盐逐渐被冲洗除去。

表一 冲洗水分析表

冲洗阶段	前期	中期	末期
PH	4.8	5	6
氨氮含量mg/l	1217.05	35.45	0

三、重整立换结盐特征、原因分析及处理

1. 立换结盐的特征

连续重整装置反应器进出料换热器为管壳式立式换热器,自2009年8月末开工后,换热效率逐渐下降,截止2010年9月热端温差逐渐上升至 88°C 。换热效率下降增加了一反加热炉的负荷,使反应后空冷器和水冷器的负荷加大,导致气液分离罐温度升高,循环氢纯度降低,加速催化剂积炭,增加了循环氢压缩机的运行负荷。进出料换热器管程存在氯化铵盐的沉积,随着装置长时间运行,使得换热效率下降,管程压降分布不均,换热器可能形成偏流。

表二 立换结盐后换热温度对比

	设计值	2010年3月	2010年9月
管程入口温度($^\circ\text{C}$)	90	72	71
管程出口温度($^\circ\text{C}$)	445	419	397
壳程入口温度($^\circ\text{C}$)	489	488	485
壳程出口温度($^\circ\text{C}$)	105	105	116
立换热端温差($^\circ\text{C}$)	44	69	88

从表二的数据我们可以看出,立换结盐后换热效率明显下降,热端温差已经达到设计值的两倍;管程出口温度明显下降,需要多消耗瓦斯来提升反应进料温度;壳程出口温度由 105°C 上升到 116°C ,这也给后续冷却设备造成了影响,装置曾出现由于冷后温度过高导致系统压力上升,为了稳定系统压力,不得不排低瓦的现象。

表三 立换结盐前后出入口压力变化情况

	2008年8月 结盐前	2009年10 月结盐后	2010年9 月结盐后
管程入口压力(MPa)	0.538	0.630	0.678
管程出口压力(MPa)	0.420	0.415	0.432
管程出入口差压(MPa)	0.118	0.215	0.246
壳程入口压力(MPa)	0.325	0.306	0.321
壳程出口压力(MPa)	0.285	0.279	0.293
壳程出入口差压(MPa)	0.040	0.027	0.028

从表三的数据我们不难看出,管程差压成递增趋势,结盐前为 0.118MPa ,发现结盐后压差以直接增至 0.215MPa ,随着运行时间的延长目前已增至 0.246MPa 。由于管程结盐的影响,重整循环氢压缩机出口压力也由

原 0.47MPa 逐渐升至 0.6MPa ,给装置的各项调整带来了难度。

综上所述,立换结盐导致换热效率下降,最直接的表现就是换热器热端温差上升,换热器出入口压差增大。

2. 原因分析

前面已经介绍了铵盐的成因,从日常分析数据来看我们能够明显的看出8月前重整进料氮含量约有10天左右都是偏高的(大于 0.5ppm),这也给铵盐的产生提供了直接的来源。分析立换结盐的主要原因如下

(1) 装置原料氮含量偏高(重整进料氮含量指标不大于 0.5ppm),且持续时间较长。

(2) 装置于09年8月29日开工,开工初期系统内水含量较高。

(3) 更换了新催化剂,水氯平衡未调整到位,存在氯流失现象。

3. 立换结盐处理方法

连续重整装置立换结盐,要处理结盐问题,装置需进行停工处理,由于我装置属于关键装置,装置给下游柴油加氢、汽油加氢、聚丙烯、硫磺装置提供氢气,一旦停工下游装置也将停工,给全厂生产带来较大影响;另外从连续重整装置的运行来看,虽然受到立换换热效率下降影响对加热炉操作及装置提量等带来不利因素,因此该装置在10月进行了停工清洗立换,根据同类装置出现的立换结盐问题做了如下处理。

装置采用了茂名华粤建筑安装工程有限公司进行清洗。该公司曾为多家企业进行过设备清洗工作。对我装置立换的清采取了以下步骤:水冲洗、碱洗、水冲洗、酸洗、中和钝化、风干。经过水洗、碱洗、酸洗及钝化等步骤,可以较好地清除了管壳体内部的铵盐、胶状物及氧化铁等杂质,达到了清洗的目的。清洗后重整装置各项参数恢复至正常状态。

四、减少结盐的措施

为了减少铵盐堵塞,根据装置中 NH_4Cl 的形成过程,我们可以清楚的认识到原料中氯化物和氨氮的同时存在是形成铵盐的前提条件,由于重整装置要保持合适的水氯平衡,需要额外进行注氯,因此我们在调控好水氯平衡减少氯流失的基础上,要尽量减少原料氮化物进入系统。

在操作中表现在控制好预加氢反应进料中的氮含量,并减少催化剂氯的流失。

(1) 控制重整预加氢精制油中的氮含量。重整进料中的氮化物主要来自加氢精制油,尽可能减少其氮含量,可以减轻铵盐结晶。

①控制装置预加氢进料中氮的质量分数不大于2ppm。进料干点升高时,硫、氮含量将增加,需在较高温度下将其脱除,因此应控制预加氢原料干点不大于175℃。当出现预加氢进料氮含量高,要及时与上游装置沟通,及时调整生产操作。

②氮化物分解,在一定温度下,提温的办法已经不能脱出氮化物,必须提高压力或降低空速,以便氮化物完全转化。

③当预加氢催化剂积炭达到5%时,对其脱硫能力没有显著影响,但脱氮能力会下降,所以催化剂积炭达到10%~15%时应及时再生。

④选用脱氮性能强的预加氢催化剂。核算预加氢的负荷能力,必要时进行装置改造,提高预加氢的处理能力。

(2)减少重整催化剂氯的流失。循环氢中水含量过高会加大重整催化剂氯的流失,引起铂晶粒聚集,降低催化剂活性,因此对重整进料中的水含量控制尤为关键。主要采取的措施是:定时检查高压分离罐液位,避免假液位,及时排水;加强汽提塔塔回流罐的切水;必要时适当提高汽提塔塔底温度,加强脱水。从而控制循环氢中水的体积分数在15~30ppm。

循环氢中HCL的含量还取决于重整催化剂的比表面积。随着催化剂比表面积的下降,氯的流失加快,注氯速率增加。因此在日常操作中必须控制催化剂比表面积的下降速率,主要是控制催化剂再生器床层的最高温度。温度过高会造成催化剂烧结,使催化剂微孔和比表面积减少。通过降低再生区氧含量,可有效利用再生器烧焦能力,减少催化剂重复再生,达到降低床层最高温度的目的。催化剂再生的最高温度降低后,可使其比表面积衰减速率下降,当比表面积降至135m²/g时必须更

换催化剂^[1]。

五、结束语

原料中氯化物和氨氮的存在在一定条件下形成了氯化铵结晶,用水洗、碱洗等方法能够很好的清洗除去铵盐,使得装置恢复正常运转。虽然此方法在短时间内就能够使得系统恢复正常操作,但我们仍应该从源头控制,防止铵盐结晶,我们可以从如下几个方面进行改进。

(1)控制好预加氢进料和重整进料氮含量,加强化验分析,通过数据要求上游装置及时调整参数,做到原料各杂质指标尽量靠近下限。要监控好预加氢反应系统各项参数,使预加氢催化剂能够最大限度的脱除硫、氮、氯等杂质。

(2)及时调整好重整反应系统水氯平衡,监控好催化剂的各项性能指标保证反应按照正常方向发展,减少氯流失。

(3)对于设备易结盐的部位,定期做好各项参数的对比,及时发现异常情况,提前处理。

(4)咨询设计部门改进设计,优化塔内件结构,优化提高抗结盐的能力。同时可考虑在易结盐部位增加蒸汽吹扫线,发现堵塞时开蒸汽进行间断吹扫,除去结晶铵盐。

(5)控制好装置各项指标及操作参数,保证装置安全平稳运行。

参考文献:

[1]陈国平.重整脱戊烷塔铵盐堵塞的原因与对策.石油炼制与化工.2004年12月.

[2]陈国平.连续重整装置长周期生产中存在的问题及措施.石油炼制与化工.2010年第41卷第5期.

[3]李成栋.催化重整技术问答.中国石化出版社.

[4]徐承恩.催化重整工艺与工程.中国石化出版社.