

催化重整装置预加氢系统的腐蚀与防护研究

王一海

(中国石油化工股份有限公司济南分公司 济南 250101)

〔摘要〕 针对所在公司催化重整装置近年来多次发生设备腐蚀泄漏事故,分析、探讨了该系统的腐蚀机理,并总结出了相应的防护措施。

〔关键词〕 重整加氢, 腐蚀, 防护

〔中图分类号〕 TQ050.9

〔文献标识码〕 A

〔文章编号〕 1000-7857(2005)05-0040-03

CORROSION AND PROTECTION OF PRE-HYDROGENATED SYSTEMS IN CATALYTIC REFORMER UNIT

WANG Yi-hai

(Jinan Petrochemical Company, SINOPEC, Jinan 250101, China)

Abstract: Pre-hydrogenated systems in catalytic reformer unit have experienced a number of corrosion leakages in recent years. The corrosion mechanism was analyzed, and some measures of corrosion protection were presented.

Key Words: catalytic reformer, corrosion, protection

CLC Number: TQ050.9

Document code: A

Article ID: 1000-7857(2005)05-0040-03

1 前言

中国石化股份有限公司济南分公司催化重整装置于 1995 年建成投产,原设计生产能力为 150 000 t/年,1998 年 4 月扩能改造为 180 000 t/年,2001 年 4 月进一步扩能至 300 000 t/年,装置属于半再生式重整。近年来,在催化重整装置运行过程中,该装置的预加氢系统多次发生换热器管程堵塞、预加氢反应器系统压降增大、蒸发脱水塔顶压控失灵和预加氢增压机气阀动作失灵导致无法运行等故障。特别是 2002 年前 5 个月,单因设备腐蚀泄漏、压降大等原因,就造成了 4 次催化重整装置停工,严重影响了装置的安全生产。因此,加强催化重整装置的腐蚀与防护机理研究,并探寻相应的防范措施,对本分公司及使用相同设备的其它公司的安全、稳定、长效生产具有切实的意义。

2 催化重整装置工艺状况

2.1 催化重整装置工艺流程

工艺流程见图 1。

2.2 催化重整装置主要工艺参数

主要工艺参数见表 1。

2.3 催化重整装置物料组成

济南分公司催化重整装置原料为常压 HK-180℃馏分石脑油,原油以胜利油田临原油为主。胜利油田长期开采后,油田为了提高原油产量,广泛采用各种助剂(如:破乳剂、清蜡剂、酸化剂、降凝剂等),其中不少是氯代烯烃或氯代烷烃类物质,如四氯化碳就占总用量的 40%以上。这些有

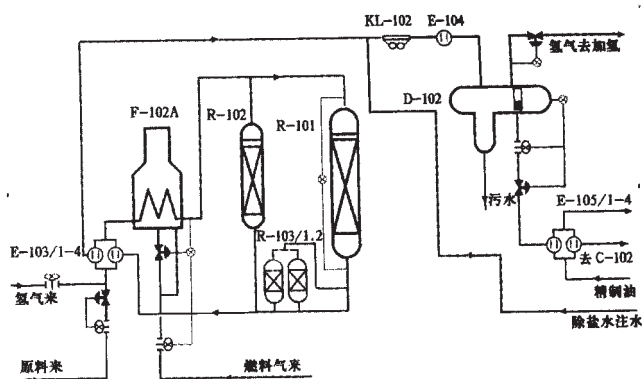


图 1 催化重整装置工艺流程图

表 1 催化重整装置主要工艺参数表

参数 工艺位号	压力/MPa (正常工况)	压力/MPa (非正常工况)	温度/℃
R-101 入口	2.2	2.65	295
R-101 出口	2.16	2.45	294
E-103/1 入口	2.15	2.5	293
E-103/4 出口	2.1	2.25	110

机氯化物不溶于水,热稳定性好,难以通过电脱盐的方法脱除,并且大部分存在于直馏石脑油 HK~130℃馏分中;它们在重整预加氢系统转化成氯化氢,不仅腐蚀重整预加氢系统设备,还造成下游装置产生氯腐蚀和铵盐堵塞问题。自 2001 年 10 月起,随着济南分公司胜利原油加工量的增加,催

收稿日期:2005-04-01

作者简介:王一海,山东省济南市工业南路 26 号中国石油化工股份有限公司济南分公司,工程师,主要从事石油化工设备管理工作;

E-mail: wangyh@sjnr.com.cn

化重整装置原料中的氯含量大幅升高,目前原料的氯含量一直在 40 ppm 左右,最高达 74 ppm,远远高于设计值 10 ppm。具体化验数据见表 2。

表 2 催化重整装置原料石脑油化验数据

含硫/ppm	含氮/ppm	含砷/ppm	含氯/ppm	含水/ppm
240.9	0.62	4	18.2	90
290.6	0.78	2	8.3	114
206.7	2.14	<1	20.6	120
277.8	4.43	<1	23.8	125
363.5	2.89	<1	36.6	153
289.6	3.86	<1	44.2	157

济南分公司固定床半再生式催化重整装置采用的是全氯型低铂铁双金属催化剂 3932、3933。在催化重整装置运行过程中,为了能够很好地发挥催化剂的活性、选择性和稳定性,要求控制好催化剂的水氯平衡环境,故需连续不断地注氯。因此,氯在催化剂和循环氢之间存在一个动态平衡,催化剂上的氯会随氢气不断流失。为了保持催化剂的双活性平衡,就要注意保持催化剂上的氯含量;当装置反应苛刻度增加或气水含量较高时,补氯量需增多,循环氢中氯含量也就随之增加,从而使得重整氢中不断地含有氯,并进入到预加氢临氢系统中。

3 催化重整装置设备状况

考虑到高温临氢的工况以及 H_2S 腐蚀,因此,设计时选用了较高等级的材质。换热器 E-103/1.2.3.4 均为 U 型管式换热器,其中 E-103/1 管束选用了 0Cr18Ni10Ti 材质,E-103/2.3.4 管束均选用普通碳钢材质。

4 催化重整装置腐蚀原因分析

4.1 垢物性质

2002 年 1 月和 2 月,装置因换热器内漏、反应器压降大等问题被迫停工两次,预加氢反应器系统压降由 0.05 MPa 增大到 0.4 MPa;检修时打开预加氢反应器和 E-103/1~4 管箱,发现 E-103/1.2 换热管内没有结晶物,E-103/3.4 换热管内结有大量呈浅灰白色晶状物,夹杂少许黑色固体颗粒和油垢。后经化验分析,结晶物 90% 为 NH_4Cl 。

表 3 结晶物成份分析

组分 含量	NH_4Cl	含硫	含 Fe	PH 值
	99%	0.09%	48 ppm	5.5

4.2 原因分析

4.2.1 腐蚀的特征

预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(冷却器管束 U 型管处)等部位。

当带有活性阴离子(Cl^-)的油气介质通过时,它首先被吸附在金属表面某点上,对氧化膜产生破坏作用,在被破坏的局部形成电偶的阳极,而未被破坏的部分就成为阴极,于是形成钝化-活化腐蚀电池。由于阳极比阴极面积小得多,阳极电流密度很大,很快就腐蚀成小孔。与此同时,氯离子随着腐蚀电流的流动向小孔迁移,使小孔形成金属氯化物($FeCl_2$)的高浓度溶液。这种溶液可使小孔表面继续保持着

活化状态,小孔腐蚀深度不断增加,造成设备腐蚀泄漏。在制造、安装过程中以及在工艺介质的作用下,工艺管线和设备会存在一定的残余应力。当金属在应力和腐蚀介质的共同作用下,原电池的阳极被腐蚀溶解成沟形裂缝;当裂纹向深处发展时,应力就集中于裂缝尖端,使其附近区域发生塑性变形,从而又加速了阳极的溶解;随后裂缝就会以尖刃形式不断向前延伸,最终导致管线破裂。

4.2.2 腐蚀机理及结晶原因分析

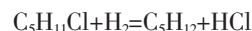
催化重整装置预加氢系统处理的目的是为重整提供合格的原料,以保证重整催化剂不被污染,即原料在预加氢反应部分借助催化剂的作用,在临氢条件下将其中的 S、N、O、Cl 等杂质除去,生成 H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 H_2O 等腐蚀介质,其主要反应为:

1) 脱硫反应

硫醇、硫醚、环状硫化、噻吩、苯并噻吩都能发生脱硫反应。



2) 脱氯反应



3) 脱氮反应

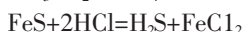
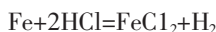


4) 脱氧反应



从上述反应可知,预加氢生成的腐蚀介质 H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 H_2O 含量大大高于进料中带来的硫、氯等腐蚀物含量,这就使预加氢部分形成较强的 $H_2S + HCl + NH_3 + H_2O$ 腐蚀体系。硫化亚铁可以沉积在金属表面上形成保护膜,所以只要 H_2S 存在时,就不会产生严重的腐蚀。有机氯一般不会对金属材质构成威胁,但是经预加氢反应器转化成无机氯后,就变成了活性的 Cl^- ,从而将对金属产生腐蚀。在 H_2S 、 HCl 、 NH_3 、 H_2O 同时存在的条件下,介质经换热器冷却到露点温度以下后, HCl 、 H_2S 溶于水变成盐酸和氢硫酸,能破坏 FeS 保护膜,使金属重新暴露,即 Fe 直接与 HCl 反应生成 $FeCl_2$ 腐蚀设备,形成对碳钢连续破坏的腐蚀过程。在冷换设备的露点区,大量腐蚀介质溶解在少量的凝结水中,形成高浓度酸液,使得腐蚀速度加快, HCl 、 H_2S 与 NH_3 反应生成硫化铵和氯化铵的盐,铵盐又形成垢下腐蚀。以上是造成 E-103/3.4 铵盐结晶腐蚀、后冷器 E-105 腐蚀泄漏、系统压降增大的主要原因,也是预加氢部分产生腐蚀的主要原因。

腐蚀的主要反应式如下:



通过以上分析可以得出,反应产物中的 HCl 是直馏油中的有机氯加氢脱氯反应生成的;脱氮反应生成了 NH_3 ;脱氧反应使系统中存在有微量的水。原料中的有机氯被加氢后生成的 HCl 很容易和脱氮反应生成的 NH_3 结合生成铵盐,引起铵盐的沉积结垢。 NH_4Cl 的物理性质在常温下为白色粉末,360 °C 时升华成气态,遇少量的水易结晶。而在 2.0 MPa 的条件下,水的露点约为 211 °C,即在 211 °C 以下反应

生成的 NH_4Cl 就会遇到悬浮于油中的水而产生结晶,并在管箱端部、管板及换热管内等流线条速度较慢的地方沉积下来,自下而上发展,越来越多,最终堵塞整台换热器。

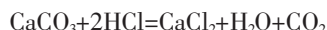
由表1的温度参数可以知道, NH_4Cl 在预加氢反应产物换热器 E-103/2 出口时就开始结晶,而在温度较低的 E-103/3.4 的结晶区最大。当结晶的铵盐量较大时,传热效率就会降低并堵塞换热器,形成较大的差压,造成预加氢系统后部及下游的设备、管线系统压降增大,甚至造成加氢压缩机气阀动作失灵,导致加氢压缩机无法正常运行。

5 催化重整装置腐蚀防护措施

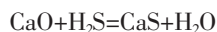
5.1 增加脱氯工艺

根据工艺流程分析,循环氢中的 HCl 、 NH_3 、 H_2S 主要来自预加氢剩余氢。重整预加氢原料在 R-101 催化剂作用下,加氢脱氮、脱氧、脱硫,同时也脱除了部分氯;反应产物经过换热器 E-103/1.2.3.4 及空冷器后,在预加氢气液分离器 D-102 中进行油水分离, D-102 顶部气体作为加氢的循环氢补充。可见,重整原料经预加氢反应器后有较多的 HCl 、 NH_3 、 H_2S 、 H_2O 等腐蚀介质随剩余的氢一起被带入加氢系统。因此,要防止预加氢系统换热设备的 HCl 腐蚀和 NH_4Cl 结晶垢下腐蚀,就必须除去循环氢和预加氢产物中的 HCl 。在原料经预加氢反应器 R-101 加氢后增加高温脱氯罐 R-103/1.2,使加氢反应后生成的 HCl 在没形成 NH_4Cl 之前就利用脱氯剂自身化学吸附将气态 HCl 脱除。

脱氯剂主要成分是碱金属、碱土金属的氧化物和碳酸盐,在一定工艺条件下,它们与 HCl 发生如下反应:



脱氯剂中的金属氧化物同时也可以同 H_2S 反应生成 CaS 和 NaS ,生成物遇到 HCl 时可重新生成 CaCl_2 和 NaCl :



因此,脱氯剂不仅具有脱氯的功能,同时也具有脱硫的功能;不同的脱氯剂的脱氯能力、氯容量及对氯的选择性,与金属氧化物和碳酸盐在其成分中所占的比例有关。

增加脱氯工艺后,物料中总氯含量可以降到 1 ppm 以下,油中氯含量降到 0.7 ppm 以下。这说明脱氯罐投用后脱氯效果明显,能从根本上改变物料的氯含量,解决铵盐结晶的问题。

考虑到有 Cl 存在,因此,新上脱氯罐筒体材质时,筒体和球形封头选用复合板 00Cr17Ni14Mo2+15CrMoR,接管材质选用 00Cr17Ni14Mo2。使用新材质,目前没有发现问题。

5.2 改变循环氢的性质

根据原料中的硫氮含量采取相应的工艺措施,以减少循环氢中铵盐的生成。重整氢气作为补充氢时,由于重整工艺要采用补氯技术以保持催化剂的活性,不可避免地将导致重整氢气中含有 Cl^- ,因此,补充氢为重整氢气时, Cl^- 含量要严格控制。让循环氢的补充氢通过碱性水洗罐,洗去其中的 HCl 、 H_2S ,从而可减轻循环氢侧的盐酸露点腐蚀,减少 NH_4Cl 的结晶。

5.3 控制注水量

因 NH_4HS 和 NH_4Cl 易溶于水,因此,通过注水可以溶解反应生成大部分 NH_4HS 、 NH_4Cl 。在预加氢流程中的空冷

器进口管线中注入除氧水,使 NH_4HS 、 NH_4Cl 溶于水,并从 D-102 分液罐底部作为含硫含氮污水排出。注水时,必须注意注水的温度和注水量,脱盐水不能注在能使水汽化的高温部位,否则会使铵盐沉积于管线内,失去注水洗涤的作用。注水点部位温度如果偏低, NH_4HS 就会成固体沉积下来。因此,注水点部位的温度最好在 100℃ 至水的露点之间。注水的水量不能少于设计值,所用注水量约为进料的 6%~25%,合理的注水量和注水水温可以大大降低循环氢中的 NH_3 含量,从而减少铵盐的结晶。

5.4 正确选择设备材质

由于腐蚀是 HCl 、 H_2S 和铵盐结晶引起的,因此,对 Cl^- 十分敏感的 18-8 不锈钢不宜用作 E-103/3.4 管束材料。根据资料介绍,不锈钢中加入适量的 Si 和 Mo ,可提高应力腐蚀的能力,特别是对孔蚀引发的应力腐蚀尤为明显。对于晶间型应力腐蚀,以低碳和稳定化型的材料为好。对于高氯化物应力腐蚀,一般采用低碳低氮、高铬铁素体不锈钢。但是,高铬铁素体晶粒大、质脆,韧性和可焊性差。因此,适合此部位的材料以含硅、钼、高铬低镍双相不锈钢为好。因双向不锈钢既具有奥氏体的降低高铬铁素的脆性、可防止晶粒长大、提高铁素体韧性和可焊性的优点,又有铁素体的阻止奥氏体裂纹扩展、改善耐晶间腐蚀性能、提高奥氏体屈服极限的优点。例如,00Cr18Ni5Si3Mo2 双向不锈钢在 250℃、10 MPa 的高温高压水中, Cl^- 为 100 ppm, O_2 为 8 ppm 的情况下,试验 1500 小时,没有产生应力腐蚀裂纹。因此,E-103/3.4 可采用这种双相不锈钢。

由于双相不锈钢价格较高,换热器管束也可以采用表面镀 Ni-P 的防腐工艺。 Ni-P 镀层属非晶态,不存在晶界、位错等晶体缺陷,组织均匀,不易造成电偶腐蚀,具有较高的耐蚀性。利用镀层自身的优良抗腐蚀性能,将基体与腐蚀介质隔离开,从而起到防护作用,为防腐蚀提供了理想的隔离层。低碳钢管束经化学镀 Ni-P 合金镀层,可以代替不锈钢管束,从而降低成本。同时, Ni-P 镀层均匀、附着力强、硬度高、抗磨性能优良,预加氢系统的换热器管束上采用 Ni-P 镀层是可行的。但是, Ni-P 镀质量一定要可靠,每一道工序都要严格按照要求进行,同时,药品的好坏与镀液的稳定性都将影响镀层的质量。如果镀层质量不好,使用后镀层将会脱落,最终将影响到重整催化剂的活性。

另外,消除残余应力的影响也是防止穿晶型应力腐蚀破裂的有效方法。因此,有效地消除制造加工或其它原因产生的残余应力,与正确选材同等重要。E-103/2.3.4 管束都是 U 型管,管束在制造时没有消除残余应力,U 型管处的泄漏与此有很大的关系。建议在今后的管束制造中对 U 型管处进行热处理,以消除残余应力。

参考文献(References)

- [1] 化工设备管理协会设备防腐专业组. 石油化工装置设备腐蚀与防护手册[M]. 北京:中国石化出版社,1996
- [2] 化工总厂炼油厂主编. 炼油厂设备的腐蚀与防腐[M]. 北京:石油工业出版社,1979
- [3] 朱日彰,等. 金属腐蚀学[M]. 北京:冶金工业出版社,1988
- [4] 许惠爱. 化学镀镍-磷金属在石化设备上的应用[J]. 石油化工设备技术,1996,17(1):45

(责任编辑 苏青)