

催化重整装置脱戊烷塔空冷泄漏浅析

姜立宝

中海油惠州石化有限公司 运行七部, 中国·广东 惠州 516086

摘要: 针对某炼油企业催化重整装置中脱戊烷塔顶空冷发生的泄漏问题, 系统分析了设备运行条件及工艺参数, 探讨了腐蚀介质的形成路径与作用机制。研究表明, 氯与氮在重整反应系统中生成的氯化铵, 在低温区沉积并形成垢下腐蚀, 最终导致管束穿孔泄漏。基于该腐蚀机理, 提出设备材质升级、注缓蚀剂、控制重整进料中氮含量、提高空冷介质流速、强化氯含量监控等改进措施, 为同类装置的腐蚀控制提供了借鉴经验。

关键词: 催化重整; 脱戊烷塔; 空冷; 氯化铵; 腐蚀泄露

Brief Analysis of Air Cooler Leakage at Top of Catalytic Reforming Depentanizer

Jiang Libao

The Seventh Division, CNOOC Huizhou Petrochemicals Company Limited, China Guangdong Huizhou 516086

Abstract: In response to the leakage issue of the air cooler at the top of the depentanizer in a catalytic reforming unit of a certain refinery, the equipment operating conditions and process parameters were systematically analyzed, and the formation pathway and mechanism of corrosive media were investigated. The results show that ammonium chloride, formed from chlorine and nitrogen in the reforming reaction system, deposits in low-temperature zones and causes under-deposit corrosion, eventually leading to tube bundle perforation and leakage. Based on this corrosion mechanism, improvement measures are proposed, including upgrading equipment materials, injecting corrosion inhibitor, controlling the nitrogen content in the reforming feed, increasing the flow velocity of the air cooler medium, and strengthening chlorine content monitoring. These findings provide a reference for corrosion control in similar units.

Keywords: Catalytic reforming; Depentanizer; Air cooler; Ammonium chloride; Corrosion leakage

0 引言

在现代炼油工业中, 催化重整是生产高辛烷值汽油组分及芳烃产品的核心技术之一。脱戊烷塔作为重整产物分离系统的关键设备, 其塔顶空冷运行的可靠性直接影响分馏效率、设备寿命及生产安全^[1]。由于脱戊烷塔空冷管束长期处于含硫、氯、水的多相流介质中, 且空冷出口温度较低(约 50℃), 极易发生铵盐沉积导致的垢下腐蚀及泄漏事故^[2-4]。本文以某炼厂催化重整装置脱戊烷塔顶空冷管束泄漏为研究对象, 开展系统的原因分析、总结, 旨在为同类装置提供可借鉴的技术方案。

1 设备概况

某炼厂催化重整装置脱戊烷塔(C201)操作压力为 1.05 MPa(表压), 塔顶出口介质初始温度约 146℃。自再接触部分来的重整生成油经液相脱氯罐脱除氯化物后, 与脱戊烷塔顶、塔底采出介质换热升温后进入脱戊烷塔, 完成 C₅ 轻组分与 C₆⁺ 重组分的精馏分离。如图 1 所示, 塔顶油气首先进入进料/塔顶换热器(E211)与分馏塔进料进行热量交换, 回收余热的同时使得塔顶油气温度降至约

89℃, 随后进入空冷器(A205)进一步冷却, 空冷器出口介质温度降至约 50℃, 再经水冷器(E205)进一步冷却后进入回流罐(D207)。塔顶回流罐气相并入燃料气管网或返回再接触提纯, 液相则一路作为塔顶回流, 一路作为脱丁烷塔进料。由此可见, 空冷 A205 的冷却效果直接决定了塔顶轻组分的冷凝收率及下游设备进料的稳定性。

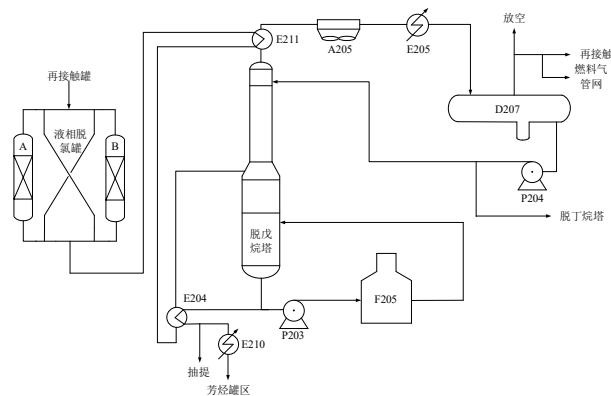


图1 脱戊烷塔系统流程示意图

该装置空冷 A205 由六台并列管箱(A~F)构成, 位于脱戊烷塔回流罐上游, 其介质为脱戊烷塔塔顶馏出物,

主要组成为戊烷油与液化气,质量比大致为2:1。其中还含有H₂S、NH₃、HCl及微量水等构成的腐蚀性环境。在装置运行至第二周期末期时,A205E东侧出口管束处发生泄漏。

2 腐蚀介质来源

了解腐蚀介质的来源与含量,是分析空冷管束腐蚀机理及制定预防措施的前提。

2.1 水的来源

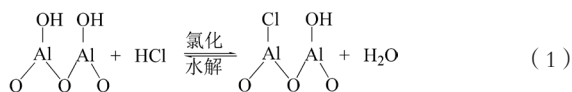
对于重整装置而言,控制好水氯平衡对于重整催化性能的充分发挥至关重要。重整反应系统水的来源主要有如下三种:催化剂还原后吹扫不彻底随催化剂进入反应器的水、重整反应生成的水以及重整进料携带的水^[5](对于热供料装置,进料中的水含量可控制在5 mg/kg以下)。反应系统中水过量会导致催化剂上的氯流失;同时,为使催化剂上的氯分布均匀,系统中也需保持一定的水含量。

2.2 硫的来源

研究表明,连续重整进料需维持0.2~1.0 mg/kg的硫以钝化器壁、防止器壁积炭。由于精制油或加氢裂化重石脑油中硫含量普遍较低(约0.1mg/kg),通常在重整进料中通过计量泵注入二甲基二硫(DMDS)作为可控的硫源补充。在重整反应条件下,DMDS转化为H₂S与反应器壁中的铁反应生成金属硫化物,起到钝化器壁的作用。反应系统中的H₂S一部分在循环,以保证器壁充分钝化的需要;另一部分则与气相、液相产物进入下游。

2.3 氯的来源

重整进料(预加氢精制油或加氢裂化重石脑油),虽经过加氢处理,但仍会携带微量的氯。如上所述,重整催化剂为双功能催化剂,由水氯平衡方程式^[6]可知,当系统中水含量升高时会导致催化剂上的氯流失加剧。因重整进料中的氯不足以补充催化剂上流失的氯,为维持催化剂上的氯平衡,正常情况下需向系统中持续补氯。催化剂上的氯含量,与其型号、载体及表面积等有关,如PS-VI氯含量在1.1%~1.3% wt。



3 腐蚀机理分析

由上述分析可知,催化重整装置中脱戊烷塔顶空冷管束所处的腐蚀环境,主要由系统产生或带入的NH₃、H₂S、H₂O、HCl等共同构成。

3.1 氯化铵腐蚀机理

重整进料含有的微量氮(一般<0.5 mg/kg)在重

整反应条件下生成NH₃,与系统中的HCl接触后生成NH₄Cl,进而随反应生成物进入下游设备。重整装置分馏系统(尤其是脱戊烷塔、脱丁烷塔盘以及塔顶挥发线部分)属于低温区域,处于NH₄Cl分解温度337.8℃以下。沉积的NH₄Cl易潮解形成具有腐蚀能力的酸性物质腐蚀设备^[9]。此外,在空冷、水冷器管束等部分沉积的铵盐,在构成“垢下腐蚀”的同时,也降低了设备的传热能力。该装置脱戊烷塔泄漏点位于A205E东侧出口管箱处,正是温度较低、铵盐最易沉积的区域。在设备拆检过程中发现结晶铵盐如图2所示。



图2 脱戊烷塔空冷管束结晶铵盐



图3 脱戊烷塔空冷管束内部腐蚀情况

脱戊烷塔空冷管束设计厚度为2.5mm,对泄露管线切割发现,如图3所示,最厚处为2.53mm,最薄处为1.23mm。管束的上方出现严重的均匀减薄、大量腐蚀凹坑,凹坑直径在0.5mm~2.3mm,深度在0.2~1.2mm。在空冷管束出口端,流速较慢的两侧腐蚀尤为严重,凹坑较大、较深。

针对脱戊烷塔系统腐蚀预防的控制,国内同类装置进行了大量研究工作^[7-9],具体可以分为如下几类:(1)设备材质升级,如将10#钢材升级为更耐腐蚀的SUS321不锈钢或2205、2507双相不锈钢,以减缓腐蚀速率、延长设备使用寿命。(2)分馏系统进行间歇性或持续性注水,在洗涤铵盐的同时稀释系统内累计的酸性气体。该措施在重整催化剂使用末期,需要大量注氯时须监控脱戊烷塔回流罐水包水的pH值,如果pH值过低则应加大注水(增大注水量时需考虑水包水外排量是否受限,同时防止水进入脱戊烷塔塔釜发生冲塔或生产波动)或停止注水。(3)脱戊

烷系统在线注入缓蚀剂^[9]，通过对设备、管线表面形成保护层，进而防止设备腐蚀。通过设备材质升级或注入缓蚀剂，仍不能解决下游设备如脱丁烷塔的腐蚀。分析可知，降低铵盐产生，即减少原料中氮的含量、反应系统氯的流失（因重整催化剂的双功能特性，决定了催化剂存在氯流失），有利于降低或延缓分馏系统的腐蚀。

3.2 腐蚀泄露分析

脱戊烷塔顶放空气中含有轻组分，因此在管束泄露初期泄露量较小时，泄露位置会有“结冰”现象。结合泄露时轻微的油气味，有利于现场早期发现。为防止空冷管束在检修过程中，长时间暴露在空气中的铵盐吸潮导致腐蚀进一步加剧，在空冷蒸汽吹扫完成后，引入除盐水对其进行浸泡、冲洗。根据冲洗首次与末次化验数据分析对比可知，空冷管束内积聚了大量氯化铵及腐蚀产物（首次水洗Cl⁻浓度高达1560 mg/L，pH 4.2），进一步验证了铵盐的垢下腐蚀（伴随酸性介质腐蚀）是导致空冷管束泄露的主要原因。

表1 空冷管束水洗液分析结果

水洗次序	pH	氯离子浓度 (mg/L)	总铁浓度 (mg/L)	外观描述
第1次	4.2	1560	230	黄色浑浊
第4次	6.8	85	12	清澈透明

4 改进措施

为降低铵盐腐蚀对设备长周期运行带来的泄露风险，结合上述原因分析，针对日常操作提出改进措施如下：

(1) 提高空冷管束流速。在空冷负荷运行工况下，将A205两侧空冷停用并关闭入口手阀，以增加中间空冷管束介质流速；同时调整空冷后水冷器负荷以维持脱戊烷塔的正常操作；对脱戊烷塔塔顶气相系统相关管线建立测厚台账，定期检测。如条件允许，可在空冷入口管线增设腐蚀探针，实时监控管线腐蚀情况。

(2) 监控脱氯罐进出口氯含量。每周对脱氯罐前后样品中氯含量进行分析、监控；同时，根据重整催化剂氯含量（1.20%~1.25% wt，具体视催化剂型号以及比表面积而定）及时调整再生注氯；在水氯平衡范围内，尽量降低氯化物的注入以减少氯流失。

(3) 加强现场巡检质量以及应急处置能力，对空冷、水冷等易腐蚀部位重点关注，异常情况做到早发现、早汇报，早排除。

5 结语

(1) 导致脱戊烷塔空冷管束泄漏的直接原因是铵盐沉积导致的垢下腐蚀（伴随酸性介质腐蚀）。根本原因为系统产生或带入的NH₃、H₂S、H₂O、HCl等共同构成的酸性腐蚀环境。因此，重整装置需从源头控制进入重整反应系统的氮，以降低系统铵盐的生成量。

(2) 针对日常操作，可通过提高空冷管束介质流速、加强重整催化剂氯含量控制及监控、加强巡检质量与应急演练，可有效降低铵盐的形成与沉积及其带来的泄露风险。

参考文献：

- [1] 李国华, 王伟. 催化重整装置氯化铵腐蚀机理与控制技术[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2021, 38(2):15-20.
 - [2] 张明远, 陈志强. 脱戊烷塔顶空冷器失效分析及改进措施[J]. 炼油技术与工程, 2022, 52(4):41-45.
 - [3] 王健, 曹志涛, 王永帮等. 连续重整装置脱戊烷塔顶空冷器的腐蚀原因及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2017, 34(5):52-55.
 - [4] 张东升, 金亮, 程京川等. 某石化公司重整脱戊烷塔顶空冷器腐蚀分析[J]. 化工管理, 2017(5):181.
 - [5] 高东斌, 姜立宝. 连续重整装置脱戊烷塔系统腐蚀原因分析及对策[J]. 广东化工, 2020, 47(5):173-175.
 - [6] 徐承恩. 催化重整工程与工艺[M]. 北京: 中国石化出版社, 2014:604.
 - [7] 陈张友. 连续重整装置脱戊烷塔系统设备泄漏的原因及应对措施[J]. 石化技术与应用, 2013, 31(4):322-324.
 - [8] 张士元, 王伟, 郭宏银等. 连续重整装置脱戊烷塔设备腐蚀原因分析及对策[J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(1):26-31.
 - [9] 阮家峰, 谢波. 催化重整装置脱戊烷塔系统腐蚀原因分析及解决措施[A]. 第十五届宁夏青年科学家论坛石化专题论坛论文集[C]. 宁夏: 石油化工应用出版社, 2019: 466-468.
 - [10] 王健, 曹志涛, 王永帮等. 连续重整装置脱戊烷塔顶空冷器的腐蚀原因及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2017, 34(5):52-55.
- 作者简介: 姜立宝(1989.09-), 男, 汉族, 山东省德州市人, 硕士研究生, 中级职称, 研究方向: 催化重整工艺管理。