

柴油加氢高压换热器结垢腐蚀分析

张宏星

中国石油化工股份有限公司济南分公司 山东济南 250000

摘要: 柴油加氢精制装置中高压换热器的操作条件相当苛刻,处于高温高压的临氢环境中且设备进料物流中还含有硫化氢和氨等一些腐蚀性介质,在一定条件下会发生结垢、腐蚀和损伤现象。基于此本文针对这个问题进行展开探讨,期望给予广大同仁一定的参考价值。

关键词: 柴油加氢; 高压换热器; 铵盐结晶

引言:

柴油加氢原料中的硫、氮、氧等杂质元素在加氢反应过程中转化为硫化氢、氨、氯化氢等物质。在一定条件下,氨与氯化氢在加氢装置反应流出物系统高压换热器内会形成氯化铵沉积,导致反应流出物系统压力降升高,换热器的换热效率下降,增加装置能耗;氯化铵沉积造成堵塞,影响循环氢流量,导致压缩机出现喘振现象;氯化铵结晶后,在一定条件下会吸收反应产物中的水分,导致垢下腐蚀,严重影响加氢装置的安全生产。为确保换热器长周期安全稳定运行,提出了以下防控措施:控制换热温度,避开结盐温度区间;将注水方式改为专用注水喷头,注除盐水改为注除氧水。

1. 结垢与腐蚀的分析

1.1 原理分析

由于柴油加氢装置操作条件的特殊性,常引起一些特殊的损伤,在高温区域以反应器为主,在高温低压部分以注水后的高压换热器、高压空冷器为主。柴油加氢装置进料中含有有机硫和有机氮,经过加氢反应后有机硫生成相应的无机硫,也就是 H_2S ,有机氮反应后生成无机氮,也就是 NH_3 。柴油加氢进料中也不可避免地会有氯,或重整氢中带氯脱除不干净进入反应器,就会生成 HCl 。这些具有腐蚀性的介质相互反应生成硫化铵和氯化铵,即 $NH_3+H_2S\rightarrow NH_4HS$; $NH_3+HCl\rightarrow NH_4Cl$ 。氯化铵为无色立方晶体或白色结晶粉末,味咸凉而微苦,密度 $1.527g/cm^3$,加热至 $100^\circ C$ 时开始显著挥发, $337.8^\circ C$ 时分解为氨和氯化氢,遇冷后又重新化合生成颗粒极小的氯化铵而呈白色浓烟,不易下沉,也很难再溶解于水。氯化铵对黑色金属和其他金属有腐蚀性,特别对铜腐蚀更大,对生铁无腐蚀作用。氯化铵具有腐蚀性,形成均匀或局部腐蚀,通常为点蚀,一般发生在氯化铵或胺盐

沉积物下,无自由水相的存在。氯化铵具有高水溶性、高腐蚀性,和水混合形成一个酸性溶液,腐蚀速度随温度的升高而升高。硫化铵具有腐蚀性,腐蚀速度随 NH_4HS 浓度和流速的增加而增加,低于2% (wt.) 溶液腐蚀性很低,高于2% (wt.) 溶液的腐蚀性增加。柴油加氢装置中 NH_4HS 在 $49\sim 66^\circ C$ 时结晶, NH_4Cl 在 $177\sim 230^\circ C$ 时结晶,具体温度要根据相关组分的 K_p 值不同计算。反应产物在经过高压空冷和高压换热器时正好经历铵盐的结晶温度,固体铵盐结晶形成沉积与结垢。相应的铵盐溶于水,故需要进行注水冲洗。但是避免结垢的同时又产生 $H_2S-NH_3-H_2O$ 型腐蚀。对于碳钢材料, $H_2S-NH_3-H_2O$ 型腐蚀表现为氢鼓包(HB)、硫化物应力腐蚀开裂(SSCC)、氢致开裂(HIC)、氢应力导向开裂(SOHIC)以及局部腐蚀等。

1.2 $H_2S-NH_3-H_2O$ 型腐蚀的应对措施

首先是材料的选择。高压换热器基本上都是U形管结构,无法彻底避免弯头的存在,故只能限制流速不宜过快,一般不超过 $6.1m/s$ 。工程设计空冷器管子选材的准则是依据 K_p 值的大小进行的($K_p=[H_2S]\times[NH_3]$):如果 $K_p<0.1$,则高压空冷器可采用碳钢管束,最高流速控制在 $9.3m/s$;如果 $K_p=0.1\sim 0.5$,碳钢高压空冷器的腐蚀情况较为复杂,应根据具体情况选用碳钢或高合金钢。材料为碳钢时,流速适应范围为 $4.6\sim 6.09m/s$;如果 $K_p>0.5$,在任何流速下碳钢高压空冷器均可能发生腐蚀,选用3RE60、蒙乃尔、Incoloy800、Incoloy825等高合金钢。根据经验,一般选择2205双相钢和825合金钢,也有一些采用了Cr-Mo钢,同样也能达到预期效果。然后是注水量的把控。以注水点剩余的水相量25%及高分水中铵盐含量为4%~8% (wt.) 来确定注水量的大小,如果效果仍然不佳可以使用高压空冷阻垢缓蚀剂。

2. 氯化铵沉积对策

2.1 设计与原料监测

工程设计应由基于标准规范的设计向基于标准规范

作者简介: 张宏星,男,汉族,1987年7月,辽宁朝阳,本科,中级工程师,柴油加氢工艺,466506061@qq.com。

和风险控制的设计转变, 在提高工程设计可靠性的同时, 也需要对设备制造和生产管理提出合理要求, 树立装置设备全生命周期安全管理理念。新建或改造柴油加氢装置工程设计中应充分考虑氯离子增加带来的风险, 评估氯离子升高的可能性, 综合考虑换热流程设计、台位设置、结构与选材、介质流速控制、消除死角和紊流及换热器振动等影响因素。例如某炼化厂柴油加氢装置加氢反应器操作温度为 365°C , 操作压力为 5.7MPa 。反应流出物首先经E2101(反应流出物与原料换热器)换热, 温度降为 170°C ; 其次经E2102(反应流出物与低分油换热器)换热, 冷却至 130°C ; 然后经A2101(反应流出物空冷器)冷却至 55°C ; 最后经E2103(反应流出物后冷器)换热, 温度降为 45°C , 入冷高压分离器。其混合原料氯质量分数为 $3.95\mu\text{g/g}$, 氮质量分数平均为 $400\mu\text{g/g}$, 氮的转化率平均为 65% , 循环氢流量为 $85\text{dam}^3/\text{h}$, 核算氯化铵结晶温度为 188.12°C 。因E2101换热器出口温度 170°C , 低于氯化铵结晶温度(188.12°C), 因此E2101换热器内存在积盐情况。由于E2101换热器温度高, 注水冲洗E2101, 需大幅度降低温度才能实现, 对生产影响很大; 另外, 高温换热器一般选用奥氏体不锈钢, 积盐冲洗可导致应力腐蚀开裂。因此控制E2101换热器出口温度 189°C 以上, 把氯化铵结晶区域控制在换热器E2102及其以下部位, 可减少氯化物计算等多种影响因素, 以提高工程设计可靠性, 并对生产给出操作指南。加强加氢原料检测, 尽可能保证加氢原料氯含量小于规定值, 如果有超标应制定相应监测措施。

2.2 注水冲洗

注水是氯化铵沉积的主要解决办法。注水应选择除氧水或临氢汽提净化水+除氧水。注水方式可以选择连续注水或间断注水。间断注水的优点是既可以减少装置注水的用量, 又能减少酸性水的生成量, 有利于装置节能节水。然而, 与连续注水相比, 间断注水存在潜在的腐蚀风险: 一方面, 间断注水时氯化铵水溶液的浓度最高可达到饱和, 对碳钢和低合金钢腐蚀性极强; 另一方面间断注水时必须将设备和管道内铵盐彻底冲洗干净、不留残余, 否则湿润的铵盐将导致设备和管道发生严重腐蚀。因此采用间断注水, 应制订注水操作规程, 包括工艺调整、注水量、注水持续时间和检测分析等。通常采用检测分析或通过电导率测量冲洗水中氯离子浓度与分离器酸性水中氯离子浓度, 当两者相同时则认为冲洗完全。注水后, 注水系统应与正常工艺过程进行有效隔离, 防止酸性水泄漏。在连续注水时, 反应流出物系统的氯化氢和氨并没有形成氯化铵, 为此采用威尔逊(Wilson)方程计算常压下 $\text{HCl-H}_2\text{O}$ 体系的二元相图, 标注不同注水量对冷却生成液相 HCl 浓度的影

响。在初凝区即使气相中 HCl 含量很低, 形成的液相中 HCl 含量也很高, 如果工艺防腐措施不到位, 即使使用高等级材料也会发生严重的腐蚀。如实际计算表明水蒸气分压为 0.05MPa 时纯水的露点为 81.6°C , 但是随着氯化氢含量的增加, 露点温度升高, 体系中氯化氢质量分数为 0.003% 时, 露点为 82.0°C , 对应形成的水相中盐酸质量分数约为 1.9% ; 体系中氯化氢质量分数为 0.005% 时, 露点为 82.2°C , 对应形成的水相中盐酸质量分数约 2.1% 。因此连续注水首先保证足够注水量, 在注水点应有 $10\% \sim 25\%$ 的注水没有气化, 避免产生初凝区腐蚀, 其次安装喷头或静态混合器, 保证洗涤效果, 避免少量氯化铵没有溶解到水中在局部结晶沉积导致垢下腐蚀。

3. 结语

综上所述, 高压换热器的结垢程度可以通过换热器的压差来体现, 压差随着装置处理量的变化而变化, 故柴油加氢高压换热器注水清洗的注水量要根据处理量的变化来做相应的调整。具体的解决方法如下: (1) 加强反应系统注水控制, 提高注水质量, 控制加氢反应系统注水要稳定。盐分, 避免形成盐分, 污染换热器。(2) 监测原料的氯含量和酸性水质, 避免形成 $\text{H}_2\text{S-NH}_3\text{-H}_2\text{O-HCl}$ 腐蚀体系, 这对高压换热器的稳定运行很重要。(3) 对于没有注水流程的, 应严格把控高压换热器管程的出入口温度, 根据原料性质动态调整, 避开结盐温度区间。

参考文献:

- [1] 马文礼, 唐鸿雁, 李立峰, 姜文波, 马春生. 高压换热器 Ω 密封环腐蚀泄漏案例分析及改进措施[J]. 管道技术与设备, 2020(03): 53-55.
- [2] 徐孝闯. 加氢装置高压换热器的铵盐腐蚀及预防措施[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2019, 36(06): 31-33.
- [3] 任晔, 郑晓军. 基于工业大数据的加氢装置高压换热器腐蚀预警系统开发[J]. 齐鲁石油化工, 2019, 47(01): 5-8+12.
- [4] 赵寅. 柴油加氢装置高压换热器故障情况及原因[J]. 当代化工研究, 2019(03): 143-144.
- [5] 张召兵, 温红林. 加氢装置高压换热器系统管线腐蚀原因分析与对策[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(01): 91-95.
- [6] 梁文萍, 方艳臣. 加氢精制装置高压换热器泄漏原因分析[J]. 炼油技术与工程, 2019, 49(01): 31-35.
- [7] 马加壮. 柴油加氢精制装置高压换热器腐蚀分析及维修[J]. 石油化工设备技术, 2018, 39(04): 42-44+48+71.
- [8] 宋迎剑. 某炼厂柴油加氢装置高压换热器铵盐腐蚀内漏分析[J]. 化工管理, 2017(26): 14.