

LWH-106D 缓蚀剂 在重油催化裂化装置中的应用

王莲静*

(中国石油大庆石化公司炼油厂,黑龙江 大庆 163711)

摘要:介绍了LWH-106D缓蚀剂在某催化裂化装置中的应用,分析了湿硫化氢对催化裂化设备的腐蚀机理及防护。实际应用结果表明,LWH-106D缓蚀剂对催化分馏塔顶的冷换设备和管线防腐效果良好;水样中的铁离子浓度由2.41 mg/L下降到0.29 mg/L,pH平均值为9.19,降低了设备的维修费用,保证装置长周期运行。

关键词:缓蚀剂;催化裂化;腐蚀;铁离子

中图分类号:TE624

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0196-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.043

Commercial application of LWH-106D corrosion inhibitor in heavy oil catalytic cracking unit

WANG Lian-jing*

(The Oil Refinery, PetroChina Daqing Petrochemical Company, Daqing 163711, China)

Abstract: The application of LWH-106D corrosion inhibitor in a catalytic cracking unit is introduced. The corrosion mechanism of hydrogen sulfide on catalytic cracking equipment are analyzed and the corresponding protection methods are discussed. The results show that the LWH-106D corrosion inhibitor exhibits good anti-corrosion effect for the cold change equipment and pipelines at the top of the catalytic fractionation tower. The iron ion concentration in water samples decreases from 2.41 mg·L⁻¹ to 0.29 mg·L⁻¹, and the average pH value is 9.19, which can lower the maintenance cost of the equipment and ensure the long cycle run of the facility.

Key words: corrosion inhibitor; catalytic cracking; corrosion; iron ion

重油催化裂化原料除含有有机碳氢化合物外,还含有硫、氮、氧和氯等化合物,在加工过程中发生分解反应生成H₂S、NH₃、HCl等化合物。由于这些杂质的存在造成设备的腐蚀,特别是换热设备管束腐蚀较严重,有的换热器管束使用仅2~3年便报废。

2012年装置停工大检修时发现,分馏塔顶油气-热水换热器E203/1-7共7台,其中E203/1、3、5、6管束存在较严重的腐蚀,并进行了管束更换工作。2013年2月又发现分馏塔顶空冷器EC201/3管束存在泄漏,严重影响了冷换设备及管线的使用寿命。

1 腐蚀机理

1.1 主要腐蚀类型

湿硫化氢腐蚀。

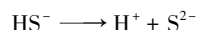
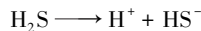
1.2 腐蚀作用机理

分馏系统主要是分馏塔顶部分腐蚀较为严重,

分馏塔顶顶循系统的腐蚀是由于塔顶馏出物含有一定量的硫化氢和少量的氯化氢形成的“露点”腐蚀造成的。

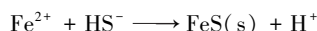
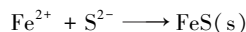
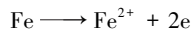
硫化氢在低温无水情况下,难以对设备产生腐蚀作用,只有溶解在水中才具有腐蚀性。钢在湿硫化氢环境中的腐蚀反应过程^[1]如下。

硫化氢在水中发生分解:

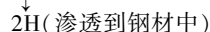
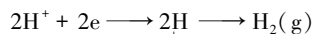


钢在H₂S的水溶液中发生电化学反应。

阳极反应:



阴极反应:



2 防护措施

根据湿硫化氢腐蚀的机理,针对影响湿硫化氢腐蚀的环境因素,结合工程实际,可采取以下防腐措施。

2.1 工艺防腐

控制原料中硫的含量有利于减轻湿硫化氢对设备的腐蚀。特别是加强常减压装置原油电脱盐的管理。

2.2 用非金属涂层对管外壁进行防腐

如采用 7910 涂料在解决管束内壁(循环水侧)腐蚀效果很好,但是对管束外壁的油气、溶剂效果不理想。采用钛纳米聚合物涂层可以解决管束内外壁的腐蚀,特别是解决外壁的油气腐蚀是目前国内较好的方法^[2]。

2.3 检验与检测

对易造成腐蚀管线的弯头、大小头、低温部位、盲端等易造成冲刷和腐蚀的位置定期测厚^[3]。应用在线腐蚀监测手段,加强装置防腐剂的管理,有针对性地采样分析腐蚀情况,及时制定防腐措施,减少腐蚀泄漏的发生。

3 缓蚀剂的应用

3.1 缓蚀剂的作用

分馏塔顶部使用的缓蚀剂,作用是在金属表面形成一层稳定、致密的动态化学保护膜,所形成的保护膜能阻止腐蚀介质对金属的侵蚀,从而达到减缓腐蚀的作用。

LWH-106D 缓蚀剂为一种高分子有机物,正常

使用过程中,不与装置系统组分发生化学反应,不会产生结晶析出堵塞泵体、管线的现象,不含任何金属成分,对装置的环保排污无影响。

3.2 缓蚀剂物化指标

缓蚀剂指标要求及检测结果见表 1。

表 1 LWH-106D 缓蚀剂指标要求及检测结果

分析项目	协议指标	分析结果	检测方法
性状	黄色至棕红色液体	棕黄色液体	目测
密度(20℃)/ (g·cm ⁻³)	0.92~1.02	0.9884	GB 4472
pH	≥5.5	10	GB 9724
运动黏度(40℃)/ (mm·s ⁻¹)	≤20	0.9188	GB/T 265
凝固点/℃	(11月至3月)≤-25	—	GB/T 510
溶解性	易溶于水	易溶于水	目测

3.3 缓蚀剂加入情况

LWH-106D 缓蚀剂试用共分为 2 个阶段。

第一阶段为预成膜期,预成膜期采用连续加入,加入时间为 10 d, LWH-106D 缓蚀剂加入量为 60 μg/g(相对催化原料)。

第二阶段为正常加入期,正常加入期采用连续加入, LWH-106D 缓蚀剂加入量为 22 μg/g(相对催化原料),并每天监控酸性水的铁离子含量,如果铁离子浓度大于 3 mg/L,加大注入量,并根据分析结果对加注量进行合理调整。装置从 2013 年 10 月 25 日 8:00 至 11 月 3 日 8:00 进行了为期 240 h 的连续标定。

(上接第 195 页)

[3] 上海工程技术大学.塔填料产品及技术手册[M].北京:化学工业出版社,1995.

[4] 贾绍义,高工.金属丝网波纹填料表面处理对其性能的影响[J].化学工程,2001,29(1):8-10.

[5] Gibson L J, Ashby, M F. Cellular solids[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1997.

[6] Stemmet C, Jongmans J, Van Der Schaaf J, et al. Hydrodynamics of gas-liquid counter-current flow in solid foam packings[J]. Chemical Engineering Science, 2005, 60(22): 6422-6429.

[7] Stemmet C, Meeuwse M, Van der Schaaf J, et al. Gas-liquid mass transfer and axial dispersion in solid foam packings[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(18/19/20): 5444-5450.

[8] Stemmet C, Van Der Schaaf J, Kuster B, et al. Solid foam packings for multiphase reactors: Modelling of liquid holdup and mass transfer[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2006,

84(12):1134-1141.

[9] Lèveque J, Rouzineau D, Prévost M, et al. Hydrodynamic and mass transfer efficiency of ceramic foam packing applied to distillation[J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(11): 2607-2616.

[10] Li X, Gao G, Zhang L, et al. Multi-scale simulation and experimental study of novel SiC structured packings[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(2): 915-924.

[11] Li X, Gao G, Zhang L, et al. Multiscale simulation and experimental study of novel SiC structured packings[J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 51(2): 915-924.

[12] Li H, Wang F, Wang C, et al. Liquid flow behavior study in SiC foam corrugated sheet using a novel ultraviolet fluorescence technique coupled with CFD simulation[J]. Chemical Engineering and Science, 2015, 123: 341-349.

[13] 刘巧钰,李洪,高鑫,等.泡沫碳化硅波纹规整填料内的液体流动特性[J].化工学报,2016,67(8):3340-3346. ■

3.4 主要操作条件以及对产品质量的影响

由表 2 可以看出,10 月 25 日装置烟气强制检修最后一天,LWH-106D 缓蚀剂开始标定,故工艺参数与其他有所区别,但其他时间工艺参数变化均不明显,说明标定期间各工艺操作条件满足标定的要求。

表 2 主要操作参数

日期	处理量/ (t·h ⁻¹)	掺渣比/ %	分馏塔 顶温度/ ℃	分馏塔 顶压力/ MPa	备注
2013 年 9 月 24 日	4116	58.75	119	0.20	空白标定
2013 年 10 月 25 日	2986	53.52	98	0.09	试用标定
2013 年 10 月 26 日	3564	56.76	106	0.20	
2013 年 10 月 27 日	4005	58.78	106	0.19	
2013 年 10 月 28 日	3904	60.14	107	0.20	
2013 年 10 月 29 日	3853	30.99	107	0.19	
2013 年 10 月 30 日	4000	60.10	107	0.20	
2013 年 10 月 31 日	3979	60.27	107	0.20	
2013 年 11 月 1 日	4111	58.74	111	0.20	
2013 年 11 月 2 日	4110	58.78	111	0.20	
2013 年 11 月 3 日	4111	58.77	112	0.20	

由表 3 可以看出,LWH-106D 缓蚀剂标定期间和空白标定期间稳定汽油及轻柴油性质均符合质量指标要求(9 月份为汽油生产方案,10 月份为柴油生产方案,故汽油干点有所下降),说明 LWH-106D 缓蚀剂对产品质量没有负面影响,标定前后稳定汽油和轻柴油质量的变化主要是受工艺参数及生产方案变化的影响所致。

表 3 稳定汽油及轻柴油性质

日期	稳定汽油			轻柴油	备注
	干点/ ℃	蒸汽 压/ kPa	烯烃体 积分数/ %	95%点/ ℃	
2013 年 9 月 24 日 8:00	196	59.9	38.38	329	空白标定
2013 年 10 月 25 日 8:00	186	55.1	38.27	322	试用标定
2013 年 10 月 26 日 8:00	187	60.1	36.42	326	
2013 年 10 月 27 日 8:00	182	62.8	33.99	326	
2013 年 10 月 28 日 8:00	180	57.0	35.85	309	
2013 年 10 月 29 日 8:00	184	63.2	36.20	311	
2013 年 10 月 30 日 8:00	183	55.5	37.75	318	
2013 年 10 月 31 日 8:00	186	58.9	37.37	316	
2013 年 11 月 1 日 8:00	186	55.2	38.20	328	
2013 年 11 月 2 日 8:00	182	56.0	38.06	325	
2013 年 11 月 3 日 8:00	187	61.6	38.12	323	

3.5 防腐蚀效果分析

从表 4 可以看出,装置在使用 LWH-106D 缓蚀剂前,酸性水 pH 为 9.54,铁离子含量为 2.41 mg/L;使用 LWH-106D 缓蚀剂后,酸性水中铁离子含量最大为 0.68 mg/L,最小为 0.11 mg/L,平均值为 0.29 mg/L,基本控制在 0.5 mg/L 左右,说明该缓蚀剂具有明显的防腐效果,酸性水 pH 最大为 9.40,最小为 8.95,平均值为 9.19,也低于空白标定。

表 4 酸性水中铁离子及 pH 数据表

采样时间	采样地点	分析项目		
		pH	铁离子/ (mg·L ⁻¹)	备注
2013 年 9 月 24 日	酸性水外送控制阀	9.54	2.41	空白标定
2013 年 10 月 25 日	酸性水外送控制阀	9.37	0.23	试用标定
2013 年 10 月 26 日	酸性水外送控制阀	9.15	0.43	
2013 年 10 月 27 日	酸性水外送控制阀	9.03	0.40	
2013 年 10 月 28 日	酸性水外送控制阀	8.95	0.68	
2013 年 10 月 29 日	酸性水外送控制阀	9.07	0.20	
2013 年 10 月 30 日	酸性水外送控制阀	9.21	0.23	
2013 年 10 月 31 日	酸性水外送控制阀	9.11	0.3	
2013 年 11 月 1 日	酸性水外送控制阀	9.25	0.14	
2013 年 11 月 2 日	酸性水外送控制阀	9.33	0.11	
2013 年 11 月 3 日	酸性水外送控制阀	9.40	0.18	

4 结论

缓蚀剂从 2013 年 10 月投用至今,性能表现稳定,对装置产品各质量参数无影响,铁离子含量满足 ≤3.0 mg/L 的指标要求。使用 LWH-106D 缓蚀剂后,对装置的生产操作、装置的产品分布和产品收率没有任何影响,未出现结晶析出堵塞泵体、管线等异常现象,对装置易腐蚀塔顶空冷等部位起到了很好的保护作用,酸性水中铁离子含量基本控制在 0.5 mg/L 左右,能有效延长设备的使用寿命,为装置的安全平稳生产、装置的长周期运行起到了至关重要的作用,LWH-106D 缓蚀剂完全满足催化裂化装置的生产要求。

参考文献

[1] 冯秀梅,薛莹.炼油设备中的湿硫化氢腐蚀与防护[J].化工设备与管道,2003,40(6):57-60.
 [2] 王巍.重油催化裂化分馏塔顶后冷器的腐蚀[J].石油化工腐蚀与防护,2010,27(6):40-43.
 [3] 张海.350 万 t/a 催化裂化装置腐蚀与防护[J].辽宁化工,2011,40(5):523-535. ■