

烷基化/废酸再生(SAR)联合装置 腐蚀与防护研究

于连诗*, 冯红轮, 沈铭杰, 李 锋
(宁波海越新材料有限公司, 浙江 宁波 315803)

摘要:某大型烷基化/废酸再生(SAR)联合装置在运行期间,多个系统出现比较严重腐蚀泄漏现象,影响装置安全平稳生产。通过分析各部位腐蚀情况,研究各类腐蚀形成机理,有针对性提出解决方案。通过优化工艺条件、设备设施改造等多种手段,有效减少了联合装置腐蚀情况的发生。

关键词:硫酸;烷基化;废酸再生;湍流;露点腐蚀

中图分类号:TE687

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)10-0213-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.048

Study on corrosion and protection of combined unit for alkylation/SAR

YU Lian-shi*, FENG Hong-lun, SHEN Ming-jie, LI Feng

(Ningbo Haiyue New Material Co., Ltd., Ningbo 315803, China)

Abstract: During the operation of one large-scale alkylation/spent acid regeneration (SAR) complex, heavy corrosion & leakages have been found in many systems, having serious impact on safe & stable production. Through analyzing corrosion status at each position and researching corrosion formation mechanism, some anti-corrosion solutions are proposed specifically against corresponding problems. By taking various measures such as process optimization, equipment renovation, etc., the corrosion is effectively reduced through the entire complex.

Key words: sulfuric acid; alkylation; spent acid regeneration; turbulent flow; corrosion caused by dew point

当今世界大气污染日趋严重,清洁燃料在世界范围内受到普遍重视。烷基化油由于不含芳烃、烯烃、硫,以及高辛烷值等特点,成为最具竞争力的汽油调和组分。

笔者所在 600 kt/a 烷基化装置采用最新的美国鲁姆斯公司 CDAlky 低温硫酸法工艺,是世界上单套规模最大的烷基化装置。烷基化所产生废硫酸由废酸再生(SAR)装置处理后循环利用,废酸再生装置采用丹麦托普索公司的 WSA 湿法制酸工艺。装置于 2014 年 6 月建成,2014 年 7 月投产,在开工后 3 年多的运行时间内,装置各系统出现多处比较严重腐蚀现象,解决装置所面临的腐蚀问题,对公司的安全生产及整体经济效益都有重要的意义。

1 联合装置概况

烷基化/废酸再生联合装置主要由烷基化装置、废酸再生装置 2 部分组成,装置相互关系如图 1。

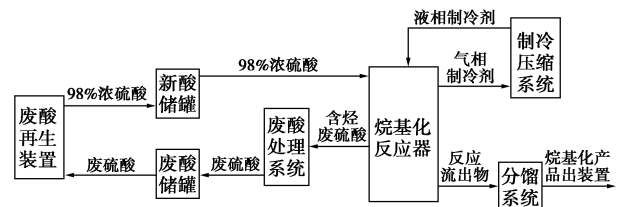
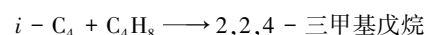


图 1 烷基化废酸再生(SAR)装置原则流程

1.1 烷基化装置流程

烷基化装置的主要反应为异丁烷与轻烯烃(如丁烯)在硫酸催化作用下反应生成高辛烷值的 2,2,4-三甲基戊烷的烷基化反应,化学反应式如下:



CDAlky 烷基化装置主要分为以下几个单元:烷基化反应系统、制冷压缩机系统、分馏系统、废酸处理系统等。流程说明如下。

混合烃进料经循环管线进入反应系统,与循环酸一起进入反应器,然后在填料中发生烷基化反应。反应热通过进料中异丁烷气化移除,气相异丁

烷进入制冷压缩系统,液相反应产物经聚结器酸烃分离后进入分馏系统。反应产物在分馏系统先后脱出异丁烷、正丁烷组分,塔底组分作为烷基化油产品送出界区。反应器废酸排至废酸沉降罐、废酸脱气罐进行沉降分馏、气化闪蒸,最后送至废酸储罐。

1.2 废酸再生(SAR)流程

废酸再生(SAR)主要由以下几部分组成:废酸高温裂解、工艺气除尘、SO₂ 转化器、WSA 冷凝器、尾气洗涤系统、蒸汽系统等。

焚烧炉以气分干气作热源,废硫酸在焚烧炉内 950~1 000℃ 高温下裂解生产 SO₂,工艺气体经过废热锅炉冷却,再经静电除尘器除尘,然后进入 SO₂ 转化器反应生成 SO₃。工艺气进入 WSA 冷凝器,在冷却过程中 SO₃ 继续水合生成硫酸,靠重力滴入冷凝器底部进入酸槽,然后通过硫酸泵送至新酸罐。酸冷凝器出口烟气仍含有少量 SO₂,本装置设置经尾气碱洗塔(NaOH 碱液作溶剂)洗涤,尾气中 SO₂ 浓度降低至小于 5 mg/m³,实现清洁排放。

2 装置腐蚀情况及对生产的影响

2.1 设备管道腐蚀减薄

为监控装置各部位腐蚀情况,对装置重点部位进行定期测厚,典型部位测厚数据如表 1。

表 1 烷基化装置设备管理定期测厚数据表

测点位置	反应器筒体	酸循环泵出口	GD3001 入口	EA2005 器壁
设计理论值/mm	40	12	4	16
材质	C.S	0Cr20Ni30Mo2Cu3	06Cr19Ni10	C.S
2014. 12/mm	41.4	13.5	4.78	17.01
2015. 10/mm	39.5	13.4	4.6	15.9
2016. 7/mm	39.3	13.3	4.5	16.1

从上述测厚结果看,装置各重点部位设备、管道厚度均有逐渐减薄趋势。同时可以注意到 022Cr17Ni12Mo2(Alloy20)管道也有明显减薄迹象, GD3001 碱液入口属于酸碱接触点,即使选用 06Cr19Ni10(304SS) 不锈钢材料,减薄趋势也比较明显。




2.2 管道腐蚀泄漏

联合装置自 2014 年开工以来,每年均有多次腐蚀泄漏情况发生,严重影响装置长周期运行。装置各系统均有腐蚀泄漏情况发生,以下是一些典型案例及照片。

2.2.1 硫酸管道腐蚀泄漏

从表 2 所述案例可以看出,烷基化装置硫酸管线泄漏多发生在管道的弯头、变径等部位。硫酸管线泄漏一般压力较高,泄漏量较大,不仅影响装置正常生产,而且有极大的安全风险。

表 2 烷基化装置管道腐蚀案例

时间	腐蚀情况	照片
2015 年 8 月 12 日	GA-6001 出口最小流量线流量计出口管变径处焊缝冲蚀泄漏	
2016 年 3 月 2 日	GA-8002S 出口管线变径处被硫酸冲蚀,出现一个大孔	
2018 年 1 月 19 日	新酸至反应器管线弯头处冲刷腐蚀泄漏,反应器中断补酸 3 h	

2.2.2 SAR 工艺气系统泄漏

废酸再生装置工艺气系统在装置投产后也频繁发生泄漏,尤其是转化器 R201 下部出口段表现最为严重,见表 3。每次泄漏必须中断废酸进料停工进行处理,给上游烷基化装置带来比较大压力。

表 3 废酸再生(SAR)装置静设备腐蚀案例

时间	腐蚀情况	照片
2016 年 2 月 29 日	废酸再生装置 R201 出口弯头人孔盖板被腐蚀穿孔,废酸再生装置停工 8 h	
2016 年 8 月 11 日	废酸再生装置 R201 底部边角因保温效果不佳,造成露点腐蚀穿孔,停工 10 h	

2.3 动设备腐蚀损坏

装置运行期间还有部分动设备因腐蚀损坏,2014年异辛烷装置开工期间 DA6001 形成酸性环境,GA6002A/S 叶轮严重腐蚀损坏,泵壳也严重减薄,见图 2 所示。



图 2 烷基化装置动设备腐蚀案例

2.4 废酸再生(SAR)系统灰尘量增加

装置各部位严重的腐蚀现象,带来的另外一个后果就是废酸中金属离子含量增加,进而导致废酸再生(SAR)单元产生的灰尘增多。严重时系统内灰尘超出静电除尘器最大负荷,部分灰尘进入 SO₂ 转化器,使得催化剂床层压降快速上升,必须频繁停工筛分催化剂。不仅影响废酸再生(SAR)装置正常运行,而且频繁卸剂筛分对催化剂寿命也有较大影响。2015年烷基化废酸和废酸再生(SAR)装置除尘器粉尘中金属元素含量分析数据见表 4。

表 4 烷基化废酸与 SAR 除尘器粉尘中金属离子分析数据

样品	Al	Cr	Zn	Ca	Cu	Fe
烷基化废酸/(mg·kg ⁻¹)	6.7	10.2	4.1	3.7	2.5	69.9
SAR 除尘器粉尘质量分数/%	0.9	13	0.08	0.4	1	18
样品	K	Mg	Mn	Na	Ni	Ba
烷基化废酸/(mg·kg ⁻¹)	16.6	4	1.1	2	18.2	0.4
SAR 除尘器粉尘质量分数/%	3	0.07	0.2	3	9	0.09

从上述分析数据可以看出,烷基化废酸和废酸再生(SAR)装置灰尘中含有大量的各类金属离子,其中 Fe、Cr、Ni 等元素占绝大部分。说明上游烷基化装置不仅碳钢管道发生腐蚀,含 Cr、Ni 等元素的不锈钢管道、设备也有明显的腐蚀现象。

3 腐蚀的形成原因机理分析

3.1 硫酸浓度对腐蚀性影响

硫酸对金属材料的腐蚀主要是电化学腐蚀,原因是硫酸中含有大量 H⁺ 离子,对金属材料阴极有很强的去极化作用,可以迅速溶解金属成分。但是浓硫酸同时具有强氧化性,可以在金属表面形成一层

致密的氧化膜,起到防腐作用。美国腐蚀工程师国际协会(NACE)认为浓度高于 65%的浓硫酸均可用碳钢储存。而浓度低于 65%的稀硫酸无法形成钝化膜,对包括碳钢在内的金属材料有极强的腐蚀性^[1]。

理论上烷基化/废酸再生(SAR)联合装置无稀硫酸介质,但在非正常工况及装置酸碱接触部位,仍有可能产生稀硫酸。比如在 GD3003 碱液管口处测厚有明显减薄;低压碱洗塔喷射器 EE6001 入口管道稀硫酸腐蚀泄漏;2014年7月低压碱液塔 DA6001 因在线 pH 计故障,碱液补入不足而形成稀酸环境,导致 GA6002 泵叶轮严重腐蚀等案例均是稀硫酸腐蚀结果(2.3 节案例)。

3.2 浓硫酸的冲刷/湍流腐蚀

浓硫酸流速会明显加剧其腐蚀性,所以在设计时遵循以下选材原则:根据管线内介质流速,碳钢和 06Cr17Ni12Mo2(316L)材料适用于流速 ≤ 0.9 m/s 管线,015Cr21Ni26SiMo5Cu2(904L)、00Cr16Mo16W4(Hastelloy C)和 0Cr20Ni30Mo2Cu3(Alloy20)等材料适用于 ≥ 0.9 m/s 管线^[1]。

但是从 2.2 的几个腐蚀案例可以看出,即使严格遵循上述原则选用不同等级材料,在管道弯头、变径等部位仍然出现了比较严重的腐蚀,这是由于在此类部位形成的湍流。湍流不仅加速腐蚀反应物供应和腐蚀产物脱离,还在硫酸和管道内壁之间附加切应力,会剥离管道内壁的钝化膜,使金属表面失去钝化保护,加剧管道腐蚀。因此湍流腐蚀实际上是机械磨损和化学腐蚀共同作用的结果,腐蚀表面往往具有沟槽、凹谷或波浪形外观。湍流腐蚀产生的主要原因是硫酸的高速流动,即使管径设计较大,管道整体流速较低,但在弯头、变径等部位可形成湍流、漩涡等流态,局部流速过快,形成湍流腐蚀。

3.3 高温浓硫酸腐蚀

浓硫酸在相同浓度、相同流速条件下,随温度上升,对金属材料的腐蚀性呈明显上升趋势,详见图 3。

从图 3 可以看出,在温度 ≤ 50℃ 时,质量分数 98%的硫酸对碳钢管道腐蚀性较小,高于 50℃ 后,腐蚀性大幅度上升,而 90%左右的废酸腐蚀性受温度的影响相对较小^[2]。装置内存在高温 98%浓硫酸的部位主要是废酸再生(SAR)装置酸循环系统及新酸罐 FA8003、GA8002。由于 SAR 酸循环系统内

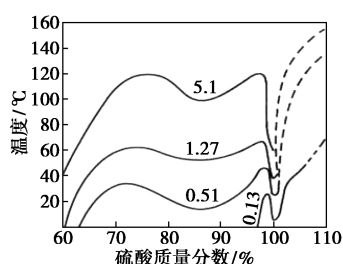
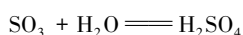
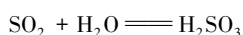


图 3 碳钢在硫酸中的腐蚀速率曲线

设备均为内衬 PTFE 材质,相关管道无腐蚀,但碳钢材质的新酸外送管线及 GA8002 出入口管线多次腐蚀泄漏,主要原因就是高温浓硫酸对碳钢材料的强腐蚀性。

3.4 露点腐蚀

装置内存在大量含 SO_2 、 SO_3 的气体,在无水的的环境中, SO_2 、 SO_3 不会产生腐蚀。但废酸再生 (SAR) 装置采用湿法制酸工艺,工艺气中含有较高浓度的水蒸汽,极易形成露点腐蚀。露点腐蚀环境形成的高温硫酸腐蚀性极强,除少数贵金属外,大部分金属材料无法耐高温硫酸腐蚀。其反应如下:



露点腐蚀主要是发生在废酸再生 (SAR) 装置,由于湿法制酸工艺气中同时存在高浓度 SO_2 、 SO_3 、 H_2O ,若温度低于工艺气露点温度,极易发生严重露点腐蚀。为避免此类腐蚀,需要严格控制工艺气温度高于露点温度。一般控制工艺气温度至少高于露点温度 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 。露点温度可以根据工艺气组成计算得到,目前国内外含硫烟气的酸露点一般是通过试验数据回归公式计算,不同工况的烟气采用不同的计算公式。本文中采用与湿法制酸工艺比较贴近的 VERHOFF 公式进行计算,VERHOFF 公式是 1974 年美国 Notre Dame 大学 VERHOFF 和 BANCHERO 根据大量试验数据整理得出的酸露点全范围经验公式^[3]。

$$1000/T = 2.9882 - 0.13761 \times \lg P_{\text{H}_2\text{O}} -$$

$$0.2674 \times \lg P_{\text{SO}_3} + 0.03287 \times \lg P_{\text{H}_2\text{O}} \times \lg P_{\text{SO}_3}$$

式中, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 为工艺气中水蒸汽分压, Pa; P_{SO_3} 为工艺气中 SO_3 分压, Pa; T 为工艺气酸露点, K。

选择废酸再生 (SAR) 装置腐蚀最为严重的 SO_2 转化器出口段分析,其工艺气中 H_2O 摩尔分数为 12.74%, SO_3 摩尔分数为 5.17%, 压力为 2.4 kPa, 代入 VERHOFF 公式计算得出废酸再生 (SAR) 装置 SO_2 转化器出口酸露点约为 245°C 。此部位为全装

置酸露点最高的位置,腐蚀风险最大,实际运行中腐蚀情况也最为严重,自 2014 年装置开工以来,多次腐蚀泄漏,案例见 2.2.2 节。

4 腐蚀防护改进措施

面对装置运行中严峻的腐蚀情况,通过分析腐蚀成因,有针对性采取各类措施,有效缓解装置腐蚀泄漏情况。

4.1 工艺条件优化

通过分析装置各部位腐蚀的原因,首先探讨如何通过工艺条件优化减轻腐蚀。

4.1.1 烷基化装置工艺条件优化

烷基化装置浓硫酸腐蚀原因主要是高温、冲刷、湍流等。从工艺的角度可以采取以下措施降低浓硫酸腐蚀。

(1) 酸流量较大工况下,尽量停用有缩径的调节阀、流量计等管件,改走旁路,避免湍流腐蚀。

(2) 各酸泵改为变频电机,最小回流线停用,降低管道流速,并减少介质持续循环热量累积,降低硫酸温度。

4.1.2 废酸再生 (SAR) 装置工艺条件优化

废酸再生 (SAR) 装置主要的问题是露点腐蚀,解决露点腐蚀问题主要有 2 种途径:降低工艺气酸露点和提高工艺介质温度。

(1) 从工艺角度一方面可以通过提高稀释空气注入量,降低工艺气中 SO_3 浓度,达到降低工艺气酸露点的目的。

(2) 另一方面可以通过提高汽包压力,达到提高工艺气温度的目的。但是受装置生产负荷、风机等设备输送能力和冷凝器等设备耐温性能等多方面限制, SO_3 浓度和工艺气温度只能一定范围内调整。

4.2 管道材质升级

部分设备管道腐蚀无法从工艺角度彻底解决,可以通过选用耐腐蚀材料的办法缓解此类问题。

(1) 烷基化装置 2015 年开始陆续将装置内易泄漏管道弯头、变径等管件由碳钢材质升级为 022Cr17Ni12Mo2 材质,收到了良好的效果,管道寿命大大延长。

(2) 废酸再生 (SAR) 装置 R201 出口管道露点腐蚀严重,对此处管道由碳钢材质升级为耐高温硫酸腐蚀性能较好的 0Cr18Ni9Ti 材质,收到良好效果。

4.3 外部保温优化

废酸再生 (SAR) 装置露点腐蚀比较严重的另外

一个原因是管道、设备外部保温效果不佳。存在保温部分脱落、保温层厚度不足、外部保温防雨效果差等各种问题。为分析保温存在的问题,采用 Fluke 红外热像仪对装置各部位进行检查,对测得外部温度较高的部位进行保温整改。而 SO₂ 转化器 R201 出口等腐蚀严重且保温施工难度大的部位,尝试采用新型 ZGT 稀土复合保温材料。

图 4 和图 5 分别是同一管道采用不同种类保温材料的管段的红外热像仪照片,从图上可以清楚看



图 4 R201 出口稀土保温段管道红外热像仪照片



图 5 R201 出口普通保温段管道红外热像仪照片

出采用新型稀土保温材料管段外表面温度较低且温度分布均匀,无明显热点;而采用普通保温材料的管道有明显热点,说明保温棉局部存在间隙或厚度不均情况,容易造成管道内壁局部温度低,易发生露点腐蚀。稀土保温材料应用在废酸再生装置保温施工难度大、泄漏风险高的部位,取得了良好的效果,2016年12月保温改造完成后,运行至今未发生腐蚀泄漏。

5 结语

烷基化/废酸再生(SAR)联合装置自开工以来装置出现了比较严重的腐蚀现象,对装置安全生产及经济效益均产生一定影响。经过不断摸索改进,逐渐掌握了各类腐蚀的成因,并采取了诸多防腐优化措施,有效减少了装置腐蚀情况的发生。

腐蚀问题的解决,不仅为公司带来较好的社会效益及经济效益,对同类装置也有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] NACE. 炼油工业腐蚀控制 Corrosion control in the refining industry [C]. NACE international, September, 2006: 7-8.
- [2] 天华化工机械及自动化研究设计院. 腐蚀与防护手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009, 8: 250-255.
- [3] 赵吉坤, 唐乾坤. WSA 湿法制酸工艺中酸露点的计算及应用[J]. 硫酸工业, 2013, (4): 29-32. ■

陶氏宣布在华投资建设有机硅树脂工厂

陶氏化学公司近日宣布将投资建设新的有机硅树脂工厂,大幅提升全球产能,满足全球相关行业和新兴市场对高附加值特种有机硅产品不断攀升的需求。这是陶氏为更好满足市场需求、进一步推动创新的整体投资计划的组成部分。

新工厂将坐落于陶氏在张家港的生产基地,预期于2021年建成投产。

有机硅树脂是一种具有独特物理和化学性能的高科技材料,是制造高附加值特种有机硅产品的关键原材料,广泛应用于家居与个人护理、压敏胶、消泡剂、二次光学、特殊化工等领域。

陶氏消费品解决方案全球商务总裁 Mauro Gregorio 表示:“随着全球范围人们生活水平的稳步提升和中产阶层规模的不断壮大,高端消费品的市场需求节节攀升,新兴市场尤为如此。我们在运营的每一个环节都竭力遵循以客户

为中心的理念,投资兴建新的有机硅树脂工厂便是这一承诺的生动注脚。我们相信,陶氏将凭借更加强大的生产能力更好地满足客户需求,打造极致的客户体验。”

陶氏大中华区总裁林育麟表示:“作为陶氏全球第二大市场的大中华区在陶氏的业务拓展版图中具有战略意义。在中国投资建设有机硅树脂工厂的决策是陶氏对中国市场长期规划和承诺的重要体现。有机硅材料因其卓越性能,在创造更好的生活品质方面具有无限的潜力,大力发展有机硅产业对于提升人们的生活品质和幸福度具有积极的作用。陶氏此次的投资决策将对中国的有机硅产业发展带来正面影响,我们对此满怀信心与期待。”

新的有机硅树脂工厂将位于陶氏在张家港的有机硅一体化生产基地。该基地坐落于江苏扬子江国际化学工业园,于2006年开工建设,2010年投产,占地近百万平方米,是中国最大的有机硅生产基地。(倪文忠)