

加氢反应流出物系统露点腐蚀失效预测和防护

李春桃*, 胡红辉, 王 军, 李国良

(北京三聚环保新材料股份有限公司, 北京 100080)

摘要:针对加氢裂化反应系统出现的露点腐蚀隐患,利用 Aspen Plus 化工软件进行数据模拟预测,提出高压系统反应流出物的露点温度点,采取注水点前移和设备材质升级等有效的技术改造措施来防护,减少高压换热器等输送设备的露点腐蚀概率,提高加氢装置的安全稳定生产,该方法可推广至同类加氢装置的露点腐蚀失效预测与防护。

关键词:露点腐蚀; Aspen Plus; 失效预测; 技术改造; 防护措施

中图分类号:TE986

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)12-0212-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.12.044

Prediction and protection of dew point corrosion failure of hydrogenation effluent system

LI Chun-tao*, HU Hong-hui, WANG Jun, LI Guo-liang

(Beijing Sanju Environmental Protection and New Materials Co., Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract:In the light of dew point corrosion hidden danger happened at the hydrocracking reaction system, data simulation prediction is performed by means of Aspen Plus chemical software, and the dew point temperature of reaction effluent is proposed for a high pressure system. The effective technical transformation measures such as forward water injection point and equipment material upgrading are adopted to reduce the dew point corrosion probability of high-pressure heat exchanger and other conveying equipment, improving the security and stability of hydrogenation unit operation. The method can be extended to the similar hydrogenation of dew point corrosion failure prediction and protection.

Key words:dew point corrosion; Aspen Plus; failure prediction; technical modification; protective measures

由三聚环保研发的国内首套超级悬浮床加氢装置成功加工生物质原料产出第二代生物柴油^[1],加氢装置以生物质粉末和生物质油为原料加工生物质油脂,由于氯含量和氧含量高的特点,反应产物中会产生大量的水汽。在高压反应流出物经过冷热分离和降温后,气相产物中的水相物质会因温度降低而从气态转变为液态,而腐蚀性介质 HCl 气体快速溶于水,会产生高浓度的氯盐溶液,造成换热设备和管道的露点腐蚀^[2-4]。因此,针对该装置反应流出物系统露点腐蚀失效问题,通过仿真建模和工艺过程分析,开展露点腐蚀机理及失效原因分析,建立高分系统管道流动腐蚀失效预测方法,是提升装置安全和稳定运行的重要保障,填补了现有方法难以预测高分系统露点腐蚀的空白。

1 反应流出物系统工艺流程

反应流出物进入热高压分离罐进行冷热分离,其中液相物质为热高分油,进一步进行分馏;气相产物主要是高压油气和蒸汽,经过换热器 E-1103 和

E-1104 降温后进入空冷器进行冷却,在此冷却过程中,蒸汽会转换成液态水。气相产物随后进入冷高压分离罐进行油气水三相分离,其中顶部气相物质为循环气,油相物质为冷高分油,底部水相物质为冷高分水,工艺流程如图 1 所示。

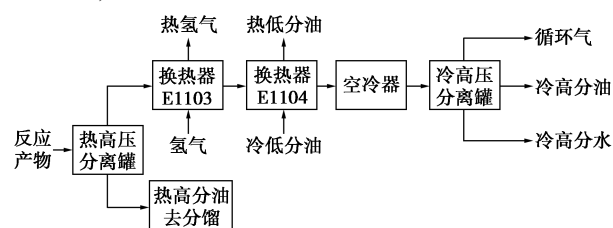


图 1 反应流出物工艺流程

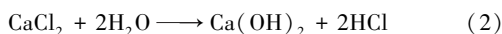
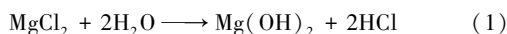
2 露点腐蚀机理及预测模型

2.1 露点腐蚀机理分析

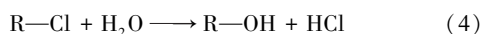
加氢反应流出物会含有一定量的 NH_3 、 H_2S 、 HCl 和 H_2O ,当物料经换热设备冷却后,设备或管道表面会形成一定量液态水滴,水滴会吸收反应物中的 HCl 或 H_2S ,形成腐蚀性强的酸,腐蚀设备表面;

NH_3 与 HCl 或 H_2S 会生成 NH_4Cl 和 NH_4HS , 在不同的温度区域出现铵盐的沉积堵塞, 严重时管壁会因垢下腐蚀出现穿孔。

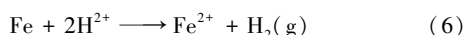
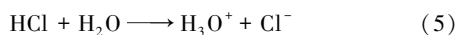
其中反应流出物系统的主要腐蚀介质 HCl 主要来源于原料油中含氯化合物(主要是 MgCl_2 、 CaCl_2 和 NaCl)的水解反应, 反应方程式如下:



HCl 的另一个来源是不可萃取氯化物的水解, 包括有机氯化物和通过有机结合而未能原料油电脱盐过程中脱除的无机氯化物, 水解反应式如下:



露点腐蚀是反应流出物系统的一种常见腐蚀失效形式, 一般出现在低温系统中, 是一种酸腐蚀。所谓露点是指对于一个多组分气相混合物温度降低到刚使水蒸汽开始凝结第一滴液滴时的温度。一般来说, 含有高浓度的 HCl 的油气混合物进入高压分离罐进行气液两相分离, 在降温的过程中, 当温度降低到水露点温度时, 水蒸汽从气相中凝结出来, 因 HCl 在水中的溶解度非常高, 形成第一滴冷凝水的瞬间将快速溶入水中形成盐酸溶液, 如式(5)所示。此时初凝水中 HCl 的浓度很高, 构成强酸性腐蚀环境, 对碳钢基体造成严重的腐蚀, 腐蚀机理可表示为式(6)。



2.2 典型运行工况与工艺参数

根据现场对物料的采集和分析得到的数据, 运用 Aspen Plus 软件^[5-6]进行物性参数仿真计算。根据装置的设计条件和实际运行情况, 选取典型工况进行物性参数仿真计算^[7-10]。具体的物性参数如表 1~表 3 所示。

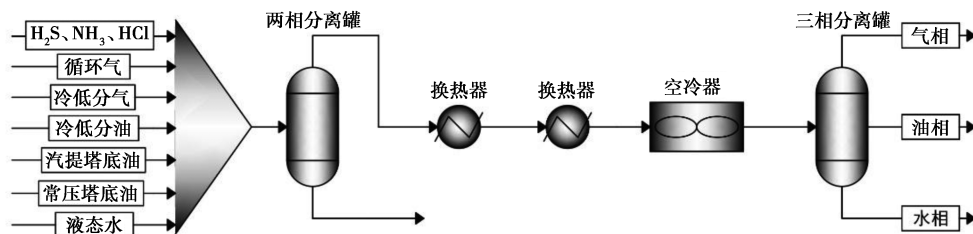


图 2 Aspen Plus 过程工艺仿真模型

3 露点腐蚀风险预测

利用前面建立的 Aspen Plus 计算模型, 计算不同温度下的水相分率、油相分率及气相分率, 得到三相

表 1 原料油物性参数

流量/ ($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	流程/ $^{\circ}\text{C}$			
		初馏点	10%	50%	90%
7.5	0.87	110	315	372	392

表 2 冷低分油、常压塔底油、汽提塔塔底油的物性参数

名称	流量/ ($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	流程/ $^{\circ}\text{C}$			
			初馏点	10%	50%	90%
冷低分油	3.1	0.78	215	283	294	318
常压塔底油	3.0	0.80	167	281	297	457
汽提塔塔底油	1.0	0.78	264	284	296	307

表 3 循环气和冷低分气的物性参数

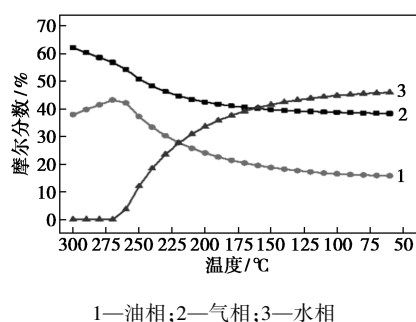
流量/ ($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	冷低分气	循环气
	0.10	0.10
组分分析/%		
H_2	48.40	85.50
N_2	0.91	0.04
CO	3.36	2.10
CO_2	16.14	1.20
CH_4	6.08	6.70
C_3H_8	22.18	—
$\text{I}-\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.16	—
$\text{N}-\text{C}_4\text{H}_{10}$	0.13	—
C_3H_4	2.65	—
O_2	—	0.30

2.3 工艺仿真与建模

反应流出物经热高压分离后, 底部产物为液相重油, 经过分馏后生成常压塔底油和汽提塔底油; 热高压分离罐顶部产物经高分空冷系统冷却降温, 随后进入冷高压分离罐进行三相分离, 分离出循环气、冷高分水及冷高分油。冷高分油进一步分离生成冷低分气和冷低分油。根据反应流出物、分离产物等的流量及组成采用逆序倒推法, 运用 Aspen Plus 软件进行物性仿真, 计算高分流程出口的流体参数和物性参数, 过程工艺建模如图 2 所示。

分率随温度的变化规律, 如图 3 所示。

由图 3 可知三相分率随温度的变化, 随着高分气温度降低, 气相和油相物质的摩尔分数开始下降, 水相出现的温度在 270°C 左右, 即水露点温度约为



1—油相;2—气相;3—水相

图 3 不同温度下油气水三相的摩尔分数

270℃。反应流出物系统的操作温度范围是 60~364℃,即水相露点温度在换热器 E-1104 的操作温度范围内,因此在该运行工况下,反应流出物换热器 E-1104 内有可能发生露点腐蚀。露点腐蚀还与露点处腐蚀性介质在三相中的分布有关,运用 Aspen Plus 模型计算各温度下腐蚀性介质在三相中的分布, HCl、H₂S、NH₃ 随温度变化在水相中质量分数的变化如图 4。

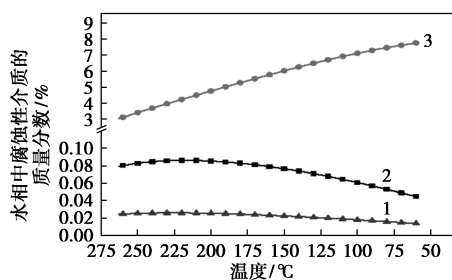
质量分数:1—HCl;2—H₂S;3—NH₃图 4 HCl、H₂S、NH₃ 在水相中的质量分数

图 5 显示了不同温度下液态水的质量流量,在温度降至 270℃ 时有液态水出现,随着温度的持续降低,水相中液态水的含量逐渐增加,在空冷器入口温度 110℃ 时液态水量已经达到了 800 kg/h 的流量,占进料量的 1.14%。

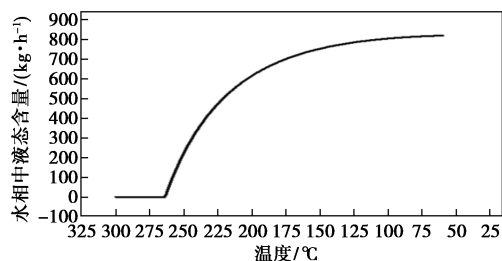


图 5 不同温度下的液态水含量

4 露点腐蚀防护措施和技术改造

4.1 工艺防护措施

石化装置“一脱三注”是工艺过程防护最有效

的设备防腐措施^[11-13],针对露点腐蚀的预防措施主要是注水,注水位置和注水量共同决定了该措施能否达到工艺防腐的要求,经模拟计算明确露点腐蚀温度后,对于多种腐蚀介质的高分系统,应保证注水部位后路管线中水的露点温度高于铵盐结晶点温度,保证在结晶点温度区域有足够的液态水。适当增加注水,以高分油气冷却后产生的污水中 NH₄HS 质量分数不大于 8% 较合适,确保高分系统注水点的位置液态水大于 20%。

通过调整加氢反应系统空速来合理控制高分气相流速,因反应流出物高分系统中含有一定量的氯离子,能使管道中 FeS₂ 和 Fe_(1-x)S 保护膜^[3] 延缓生长,加速高分气相输送系统设备和管道的腐蚀,即使是微量的氯离子也会强烈促进铵盐溶液的冲蚀和垢下腐蚀,高空速下大量高分气会随着温度下降形成气液混合溶液,冲击腐蚀产物膜使其脱落,进而导致金属的加速腐蚀。工艺生产中加强对高分气凝液 pH、氨氮、硫化物的检测,能有效对露点腐蚀的趋势进行跟踪和防护。

4.2 技术改造措施

根据预测的露点腐蚀温度趋势,在 270℃ 时,腐蚀区域出现在换热器 E1104 部位,将注水点位置技术改造前移至换热器 E1104 入口,防止换热器管束内出现腐蚀性氯盐凝液,对管束造成高浓度酸性腐蚀。换热器设备上进行管束材质升级改造,将管束材质由 347 奥氏体不锈钢更换成耐氯离子腐蚀的 2205 双向不锈钢,减少氯盐对管束的腐蚀,提升换热设备的耐腐蚀性能。

5 总结

经 Aspen Plus 模拟软件计算,反应流出物系统的油气产物在换热温度降至 270℃ 时会产生水的露点凝液,形成高浓度的 HCl 溶液,在高分系统换热设备 E-1104 及管线存在露点腐蚀的风险,通过注水点位置技术改造前移和设备材料升级等工艺防护优化,以降低设备的露点腐蚀风险。

参考文献

- [1] 胡红辉. MCT 悬浮床加氢工艺的研究及工业化进展[J]. 当代化工, 2017, 46(1): 102-104.
- [2] 高国玉, 李立权, 陈崇刚. 加氢装置中氯的危害及其防治对策[J]. 炼油技术与工程, 2013, 43(9): 52-56.
- [3] 偶国富, 朱祖超, 杨健, 等. 加氢反应流出物空冷器系统的腐蚀机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 61-64.

(下转第 218 页)

28.98%, 丙烯选择性降幅大于乙烯选择性增幅, 双烯选择性及转化率在 475℃ 达到峰值, 于 480℃ 后开始出现明显下降, 与实际生产情况相符。

3.4 反应温度与经济性关系分析

以选取的 MTO 装置所在地区产品价格为例。选取 2 项主产品与 2 项副产品价格作为经济性计算基础, 烯烃选择性取自图 2、图 3, 结果如表 3 所示, 当反应温度控制在 470~475℃ 时, 吨平均产品经济性最佳。

表 3 反应温度与产品经济性

产品	价格/ (元·t ⁻¹)	选择性%		
		<470℃	470~475℃	>475℃
聚乙烯	10245	37.45	38.75	39.29
聚丙烯	7980	39.79	38.89	38.30
C ₄	4000	13.21	12.71	12.46
戊烯	3000	4.72	4.69	4.71
该温度下经济性		7682.0	7722.5	7721.3

4 结果与讨论

(1) 反应温度对双烯选择性的影响。在工业化 MTO 装置中, 为保证乙烯、丙烯产品收率最大, 反应温度一般控制在 460~480℃ 的较窄范围内, 选取的 60 万 t/a 甲醇制烯烃装置实际运行结果显示, 双烯选择性最大值对应反应温度为 472~475℃, 但由于生焦影响, 双烯收率与其在更低温度区间相比, 可能维持不变或降低。

(2) 以该 MTO 装置为例, 若市场需求变化, 或当聚乙烯价格低于聚丙烯价格时, 可选择低于 472℃ 的较窄反应温度区间, 追求丙烯选择性最大化。

(3) 若追求丙烯选择性最大化, 降低反应温度后, 由于生焦率降低, 可以通过以下方式维持待生

定碳: ①继续减小再生滑阀开度, 降低催化剂循环量; ②适当提高反应器密相藏量; ③继续降低主风, 适当提高再生定碳, 从而维持待生定碳。

由于甲醇制烯烃反应为放热反应, 在较窄区内调节反应温度通常可采用以下办法: ①通过调节甲醇进料量与进料温度调节反应温度, 反应温度随进料量与进料温度升高而升高, 反之亦然。②通过调节反应器取热器热负荷可有效控制反应温度, 该方法在调节反应温度的同时, 可调节副产蒸汽产量, 经济性较好。③催化剂循环量越大, 反应温度越高, 但该方法与之前 2 种相比灵敏度与影响速度较小。

(4) 对于设置了不同下游装置的企业(如碳四烯烃转化装置或烯烃催化裂解装置), 使用 C₄ 作为生产丙烯的原料时, 副产物被赋予了更高的附加值, 此时更高的 C₄~C₈(副产物)与乙烯选择性往往利于盈利, 针对该类企业, MTO 反应温度应选择 475℃ 以上, 但仍需考虑聚乙烯、聚丙烯价格变化对整体盈利效果的影响。

参考文献

- [1] Voorhies Jr A. Carbon formation in catalytic cracking[J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(4): 318-322.
- [2] 刘红星, 谢在库, 张成芳, 等. MTO 反应中乙烯、丙烯比的变化规律[J]. 石油化工, 2004, 33(S1): 1522-1533.
- [3] 冯超. 甲醇制烯烃选择性的热力学研究[J]. 广州化工, 2018, 46(1): 42-44.
- [4] 张世杰, 吴秀章, 关丰忠, 等. 甲醇制烯烃产品分布影响规律研究[J]. 煤炭工程, 2018, 50(2): 128-132.
- [5] Haw J F, Song W G, Marcus D M, et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Acc Chem Res, 2003, 36: 317-326.
- [6] 齐国祯, 谢在库, 陈庆龄. 流化床反应器中甲醇制烯烃反应性能分析[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(S3): 242-247.
- [7] 齐国祯, 谢在库, 杨为民, 等. 甲醇制烯烃反应过程中 SAPO-34 催化剂积炭动力学研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(S2): 205-208. ■
- [8] 熊卫国, 李方杰, 王小平, 等. 柴油加氢精制装置热高分气/混合氢换热器腐蚀分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(3): 61-64.
- [9] 潘显良, 于洋洋. Aspen Plus 模拟软件在混合二甲苯生产中的应用[J]. 炼油技术与工程, 2016, 46(12): 18-22.
- [10] 吕奇铮. 生物质快速热解加氢流程模拟及过程可持续分析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
- [11] 李萌萌, 姜召, 李璐, 等. Aspen Plus 在超临界流体技术中的应用研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(S1): 19-26.
- [12] 张花. 芳烃抽提及精馏装置的流程模拟研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [9] 屈一新. 化工过程数值模拟及软件[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [10] 李睿, 胡翔. 化工流程模拟技术研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(S1): 27-31.
- [11] 伍友武, 王碧钢, 徐焕. Aspen 软件在大型石化企业中的应用[J]. 石油化工自动化, 2014, 50(4): 51-53.
- [12] 张程. 基于 Aspen Plus 的常减压装置过程模拟与换热网络优化[D]. 北京: 中国石油大学(华东), 2011.
- [13] Yi Q, Feng J, Li W Y. Optimization and efficiency analysis of poly-generation system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus[J]. Fuel, 2012, 96(7): 131-140. ■

(上接第 214 页)