

脱后原油注碱降低常压塔顶腐蚀的研究

李爱林*, 刘立志, 董广超
(浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316000)

摘要:常减压蒸馏装置塔顶低温部位腐蚀是一个在全球炼油厂普遍存在的问题。解决盐酸引起的塔顶腐蚀问题,首先要控制原油中的氯化物含量,其次要在塔顶系统中注入有机中和剂和缓蚀剂。以浙江石油化工有限公司装置为例,重点介绍了原油注碱的工艺实施及后期效果。结果表明,通过该工艺可以有效降低常压塔顶氯离子含量,减缓塔顶冷凝系统的腐蚀。

关键词:常压塔;氯离子;注碱;低温腐蚀

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0263-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.052

Reducing corrosion at atmospheric tower top by injecting alkali into crude oil after dehydration

LI Ai-lin*, LIU Li-zhi, DONG Guang-chao

(Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan 316000, China)

Abstract:The corrosion occurred at the low temperature part on the top of atmospheric and vacuum distillation towers is a common issue in refineries all over the world.To reduce the tower top corrosion caused by hydrochloric acid, the content of chlorides in crude oil needs to be controlled at first,and then organic neutralizer and corrosion inhibitor are needed to inject into the tower top system.Taking the 2[#] CDU of Zhejiang Petrochemical Co.,Ltd.as an example,the "one removal and three injection" process is adopted to prevent corrosion,and the implementation of crude oil alkali injection process and its later effects are introduced.It is found that this process can effectively reduce the content of chloride ion at the top of the atmospheric tower and slow down the corrosion to the condensation system at the top of the tower.

Key words:atmospheric tower; chloride ion; alkali injection; corrosion at low temperature

常减压蒸馏装置塔顶低温部位腐蚀是一个在全球炼油厂普遍存在的问题。造成常压塔顶腐蚀的主要原因在于系统中含有 Cl⁻ 和 H₂S 等腐蚀性介质,形成 HCl+H₂S+H₂O 的腐蚀环境,此外氯化胺盐、有机酸、硫氧酸和二氧化碳也会导致塔顶腐蚀。笔者所在的浙石化 2[#]常减压蒸馏装置设计规模为加工混合原油 1 000 万 t/a,其中,进口伊重原油占 70%、巴西 Frade 原油占 30%,为含硫含酸原油,其硫含量为 1.75%(质量分数),酸值为 0.51 mg KOH/g。装置按加工高硫高酸原油设防。常压塔顶设计防腐手段主要有:

(1)常压塔顶部 5 层塔盘材质为 N08367,塔顶部筒体材质为 Q345R,内衬为 N08367,常顶油气换热器管束材质 TA1,常顶二级空冷器管箱材质 07Cr2AlMoRE(HS)、换热基管材质 08Cr2AlMo,其余设备及管道材质均为 Q245R 或碳钢,水冷器管束涂有 SHY-99 涂层。

(2)针对塔顶低温部位腐蚀装置设置“一脱三

注”的工艺防腐对策,注入点为塔顶部挥发线和常顶空冷器前。

(3)常顶挥发线、常顶一级罐出口管线布有在线监测电感探针,含硫污水布有在线 pH 监测;常顶一级、二级含硫污水定期采样分析,重点设备及管道弯头布有定点测厚点。

除上述防腐手段外,通过采用原油注碱工艺,降低常压塔顶氯离子含量,减缓冷凝系统腐蚀。本文主要阐述了原油注碱工艺实施流程及后期效果,为石化炼油企业提供参考。

1 常压塔顶工艺流程

常压塔顶设计温度为 143℃,设计压力为 0.08 MPa,常压塔顶油气采用两级冷凝冷却流程。常顶油气经原油-常顶油气换热器 E0102A-D 和常顶一级油气冷却器换热至 95℃后进入常顶回流罐 V-0102 进行气液分离,分离出的液相一部分作塔顶回流,一部分作石脑油加氢原料,气相经常顶

油气空冷器 A0143A-H 和后冷器 A0133AB 冷凝冷却至 40℃ 后进入常顶产品罐 V-0103 进行气液

分离;常顶一、二级酸性水合并后作塔顶回注水。工艺流程见图 1。

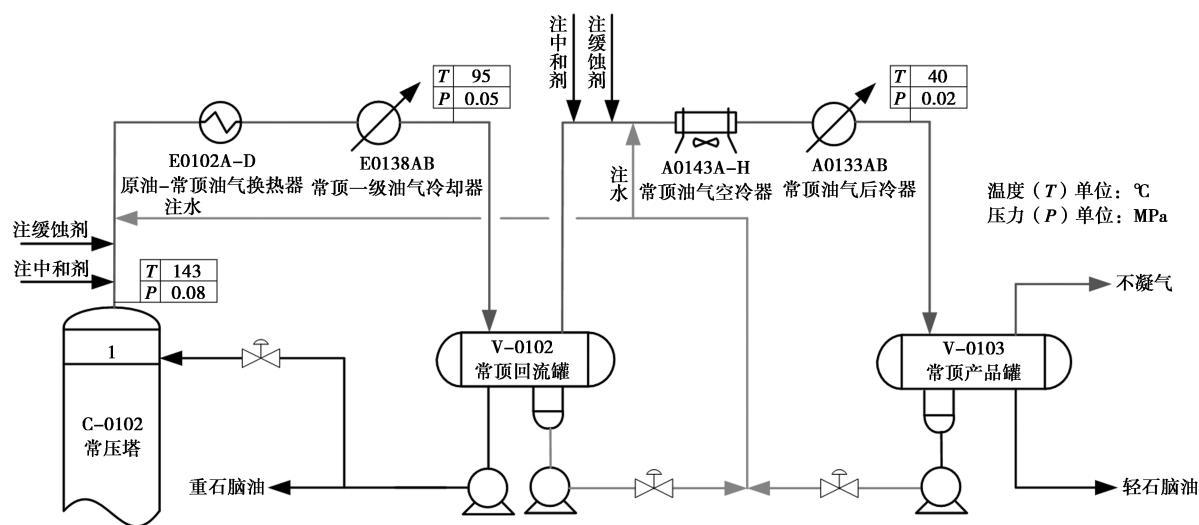


图 1 常压塔顶冷凝冷却系统工艺原则流程

2 塔顶回流罐冷凝水样分析

2019 年 5 月开工以后至 2021 年 4 月常顶回流罐冷凝水样分析结果:pH 控制指标为 5.5~8.5,分析总数 327 次,不合格次数 17 次;铁离子控制指标为 ≤ 3 mg/L,分析总数 203 次,不合格次数 51 次。由此可以确定,常顶冷凝冷却系统存在盐酸腐蚀环境。

开工初期,常顶挥发线注水采用常顶酸性水回注,回注水期间常顶酸性水每月平均氯离子含量在 108~424 mg/L 之间,分析样氯离子最大值高达 1 313 mg/L,2020 年 3 月 16 日常顶酸性水氯离子含量 819 mg/L。3 月 26 日常顶挥发线注水停注回水,改为注脱硫净化水,并增大注水量,塔顶氯离子浓度下降,月平均氯离子含量有所下降,但平均值仍大于 120 mg/L。2020 年 7 月至 2021 年 3 月平均氯离子含量为 67.5 mg/L。

3 原油注碱

3.1 原油注碱技术原理

常压塔部分挥发线及其塔顶冷凝冷却系统是盐酸腐蚀的主要部位,一般气相部位腐蚀较轻微,液相部位腐蚀严重,尤以气液两相转变部位即“露点”部位最为严重。HCl 腐蚀的主要腐蚀介质是原油中的无机氯化物 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 水解生成的 HCl。研究结果表明,在 350℃ 时, $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 的水解率分别

为 95% 和 10% 左右,而 NaCl 的水解率只有 2%。

原油注碱的目的是降低油气中的 HCl 含量,一方面是将原油中易水解的 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 转化为不易水解的 NaCl,减少 $MgCl_2$ 和 $CaCl_2$ 水解,抑制系统中 HCl 的生成量;另一方面,通过中和氯化物在蒸馏过程中已经生成的 HCl,减缓常减压蒸馏装置塔顶系统的腐蚀问题^[1]。

3.2 原油注碱的潜在危害分析

原油注碱实施不当会给常减压蒸馏装置和二次加工装置造成不利影响,主要包括碱脆、换热器结垢、重油加氢催化剂的活性降低及焦化产品品质降低等。经对青岛炼化、茂名石化及镇海炼化 3 家公司 5 套常减压蒸馏装置的注碱工艺进行实地调研后发现,当注碱工艺设计合理、监控到位时,不仅能有效降低常顶回流罐冷凝水的氯离子和铁离子含量、减少中和剂用量,也不会引起换热器结垢、炉管碱脆等不利后果。

2#常减压装置减压轻蜡油作蜡油加氢裂化装置原料,重蜡油作渣油加氢装置原料,渣油作延迟焦化装置原料。实践表明,控制注碱后重蜡油中钠的质量浓度 ≤ 3 $\mu\text{g/g}$ 及减压渣油中钠的质量浓度 ≤ 10 $\mu\text{g/g}$,可消除原油注碱对蜡油加氢裂化催化剂活性和焦化产品质量的不利影响。另外,原油注碱时,轻蜡油氯含量增加会对蜡油加氢裂化装置造成氯化铵结晶堵塞风险,经计算蜡油加氢裂化装置原料氯含量应 ≤ 2 $\mu\text{g/g}$ ^[2]。

3.3 原油注碱措施实施

3.3.1 注碱流程

$MgCl_2$ 水解温度为 $125^\circ C$, $CaCl_2$ 水解温度为 $175^\circ C$ ^[3], 为达到中和 HCl 的目的, 碱液应在盐类尚未大量水解前注入, 但若在电脱盐前注入, 将加剧原油的乳化程度, 增加脱盐难度; 若在原油进入初馏塔前注入, 温度较高碱脆风险较大, 且部分盐类已发生水解, 碱液与原油的接触时间偏短, 中和时间不足。为此, 将碱液注入点设在二级电脱盐后的原油管线上。

2#常减压原油中注入的碱液由催化裂化来的浓度 32% NaOH 溶液与除盐水配制而成, 经注碱泵升压后注到二级电脱盐罐 V-0302B 出口原油管线中, 见图 2。

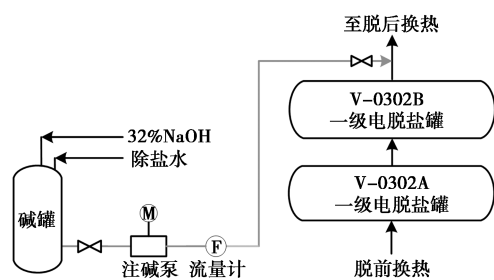


图2 注碱流程

3.3.2 碱液浓度及注入量

2#常减压注碱设施首次使用 32% NaOH, 配除盐水稀释成 3%~4% NaOH 溶液, 注入量为每吨原油 2~3 g NaOH。

2#常减压把常顶酸性水氯离子含量、减压渣油和蜡油中钠离子含量作为碱液注入量的反馈信息。在电脱盐运行正常的情况下, 首先以理论注入量作为注碱的参考依据, 然后调整碱液注入量, 以常压塔塔顶酸性水中氯离子质量浓度 ≤ 30 mg/L 为目标, 并且保证减压渣油中钠质量浓度 ≤ 10 $\mu g/g$ 以及重蜡油中钠质量分数 ≤ 3 $\mu g/g$ 条件下的碱液注入量为最佳注入量。

3.4 原油注碱效果

3.4.1 常顶酸性水数据整理及分析

收集 2021 年常顶回流罐冷凝水样分析结果: 常顶酸性水氯离子含量共分析 146 次, 注碱期间 76 次, 未注碱平均氯离子含量 54.01 mg/L, 注碱期间平均氯离子含量 38.76 mg/L, 氯离子含量下降 28.23%; 常顶酸性水平均铁离子含量 1.025 mg/L, 合格率 100%。

常顶酸性水氯离子含量整理数据见表 1。

表1 不同原油注碱量下氯离子含量

碱液注入量/ (g NaOH·t ⁻¹ 原油)	氯离子含量范围/ (mg·L ⁻¹)	氯离子平均含量/ (mg·L ⁻¹)	化验 次数
未注入	12~120	54.01	70
0.997	13.5~84.7	38.46*	31
1.445	15.7~90.1	44.35	12
1.942	13.5~79.9	42.98	18
2.396	30.2~34.9	32.23	3
2.845	20.1~60.4	30.39	9
3.958	27.2	27.20	1

注: 2021 年 12 月加工负荷 75%, 全月脱后原油平均含盐 1.097 mg NaCl/g, 低于其他月份脱后原油含盐量, 如剔除 12 月 10 个化验值, 则该碱液注入量下氯离子平均含量为 44.392 mg/L。

对应碱液注入量下, 常顶酸性水氯离子含量及相关趋势见图 3。

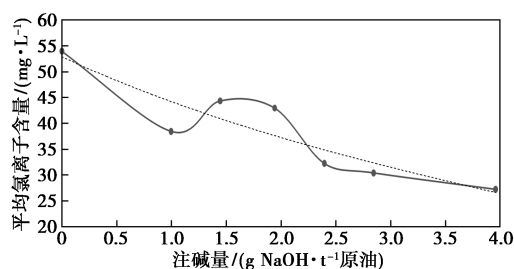


图3 注碱量与常顶酸性水氯离子关系

从表 1 和图 3 可知:

(1) 相较于原油不注碱的情况, 原油注碱能使常顶酸性水氯离子含量最高下降 49.63%。

(2) 随着原油注碱量增加, 常顶酸性水氯离子含量基本呈下降趋势, 当每吨原油注碱量大于 2.5 g 以后, 氯离子含量基本趋于平稳。

(3) 适宜的注碱量为每吨原油 2~2.5 g。

3.4.2 减压渣油、蜡油数据整理及分析

脱后原油注碱期间, 注碱量为每吨原油 2.9 g 时, 减压渣油钠离子含量超标 2 次, 主要原因为加工原油中沙重原油比例较大(占比 40%以上), 沙重原油 API 度 26.99, 密度 889.9 kg/m³, 属中质原油。

减压渣油、重蜡油钠离子含量整理数据见表 2。

表2 注碱前后减压渣油钠离子含量

	注碱前 平均值/ (mg·L ⁻¹)	注碱后 平均值/ (mg·L ⁻¹)	最小值/ (mg·L ⁻¹)	最大值/ (mg·L ⁻¹)	合格率/ %
减压渣油	1.24	5.26	0.6	12.2	93.8
重蜡油	0.53	0.71	0.1	2.1	100

3.4.3 在线腐蚀监测

2#常减压装置在线腐蚀监测系统于 2019 年 10 月份完全调试成功投入运行,于 2020 年 7 月 14 日进行系统软硬件升级。常压塔顶挥发线注剂点后设有在线腐蚀监测探针,探针型号 M3500-T20-K03005,探针和测点管道材质均为 Q245R。在线腐蚀数据见表 3。

表 3 注碱前后常顶挥发线腐蚀速率

时间	累计金属 损耗/ mm	探针 有效 时长/d	探针腐蚀 速率/ (mm·a ⁻¹)
注碱前 2019.11.01~2021.4.18	0.59378	354	0.61223
注碱后 2021.04.18~2021.10.16	0.14932	147	0.37077

根据在线腐蚀监测数据,注碱后比注碱前塔顶挥发线腐蚀速率下降 39.4%。

3.4.4 中和剂使用

2#常减压 2021 年中和剂使用情况见表 4。

表 4 2021 年中和剂使用量

使用点	初顶 挥发线/ (g·t ⁻¹)	常顶 挥发线/ (g·t ⁻¹)	减顶 挥发线/ (g·t ⁻¹)	总和/ (g·t ⁻¹)
未注碱				
平均值	2.876	3.770	2.349	8.994
范围值	1.086~ 4.418	1.201~ 6.226	0.546~ 4.402	4.169~ 3.885
注碱				
平均值	1.980	3.214	2.667	7.861
范围值	0.910~ 4.463	0.880~ 5.970	0.782~ 5.757	3.939~ 12.774

注碱后,常顶中和剂使用量(对原油)由 1.201~6.226 g/t 降至 0.880~5.970 g/t,中和剂使用总量由 8.994 g/t 下降至 7.861 g/t。

4 经济评价

依据 GB 50316—2000《工业金属管道设计规范》^[4]挥发线管道最小壁厚不得小于 4.8 mm,常顶油气管道壁厚最后一次测厚剩余 13.14 mm。按照表 3 中腐蚀速率计算,注碱可使常顶油气管道延长使用寿命 12 年。

5 总结

(1) 浙石化 2#常减压适宜的原油注碱量为每吨原油 2~2.5 g,原油注碱能使常压塔顶氯离子平均含量下降 28.23%,且塔顶铁离子含量均合格。注碱后,减压渣油和重蜡油钠离子含量分别为 5.26 mg/L 和 0.71 mg/L,均符合产品质量要求。

(2) 注碱后,常顶中和剂使用量(对原油)由 1.201~6.226 g/t 降至 0.880~5.970 g/t。

(3) 原油注碱可使常顶油气管道腐蚀速率下降 39.4%,延长使用寿命 12 年。

(4) 在塔顶防腐得到改善的情况下,电脱盐系统脱后原油注碱量要严格控制,以保证下游原料质量达标,防止发生设备碱脆的发生。同时,在停工检修时重点检查是否产生碱脆、加热炉炉管结垢及换热器腐蚀等情况。

参考文献

- [1] 段永锋,王宁,侯艳宏,等.常减压蒸馏装置原油注碱技术的探讨与实践[J].石油炼制与化工,2019,50(7):58-62.
- [2] 廖芝文,颜军文.常减压蒸馏装置低温腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2008,(2):34-37.
- [3] 左甜,王宁,晋西润,等.加工高酸重质原油注碱技术应用研究[J].石油化工腐蚀与防护,2016,33(4):13-16.
- [4] 《工业金属管道设计规范》GB 50316—2000 局部修订条文及条文说明[J].工程建设标准化,2008,(2):24-34.■

赢创-蒂森克虏伯伍德 HPPO 工艺技术用于齐翔腾达新建环保环氧丙烷生产工厂

齐翔腾达位于山东省淄博市的全新环氧丙烷综合工厂于近日正式投入运营,该工厂采用了赢创-蒂森克虏伯伍德过氧化氢制环氧丙烷(HPPO)工艺技术。该项目投产后,齐翔腾达环氧丙烷产能将达 30 万 t/a。

HPPO 技术即“过氧化氢法制环氧丙烷”,是由赢创和蒂森克虏伯伍德开发的一种高效的环氧丙烷生产工艺。其优势在于可以直接通过过氧化氢与丙烯反应合成环氧丙烷,除了水之外不产生任何共产物。赢创为这一专利工艺还特别开发了高性能催化剂,并在此后不断优化催化剂技术。与传统的环氧丙烷生产工艺相比,HPPO 技术大幅减少了能源和资源消耗,减少了排

放,降低了成本,并避免了不需要的共产物。

赢创还将其独有的过氧化氢工艺技术许可授权给齐翔腾达,从而确保关键原材料的安全性、可靠供应和质量标准。赢创是全球过氧化氢技术的领导者,在过氧化物领域拥有超过一个世纪的经验 and 专业知识,它也是中国第一家也是唯一一家运营大规模过氧化氢生产工厂的公司。齐翔腾达项目是赢创首次在中国国内授权使用这种先进的过氧化氢技术。

环氧丙烷可广泛用于保温材料、家具软垫、运动装备等日用品的制造,全球市场需求增长迅速。

(杨惠莹)