

氢氯化反应器的失效分析及改进

罗俊勇

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 由于生产负荷增加, 导致四川鸿鹤精细化工有限责任公司氢氯化反应器酸腐蚀失效, 介绍了该设备失效形态, 分析认为该设备失效原因主要有: 原料气特性的改变, 气体分布器能力不足, 设备本身设计制作质量的欠缺, 提出了相应的改进措施。经改进后, 设备运行稳定, 且能满足生产负荷需求。

关键词: 氢氯化反应器; 失效分析; 改进; 酸腐蚀; 管-板连接

中图分类号: TQ052.5; TQ515.9

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2009)05 - 0065 - 03

Analysis on failures of hydrochloride reactor and techniques to avoid them

LUO Jun-yong

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: With the increase of production load, the hydrochloride reactor is acid-corrosion destroyed in Sichuan Honghe Fine-chemical Company Ltd. The inactivation shape of the hydrochloride reactor is introduced. Failure cause analysis of the hydrochloride reactor are as the followings: characteristic change of feed gas, insufficient ability of gas distributor and equipment defect of production quality, the corresponding improvement measures are put forward. After the improvement, stable operation of the equipment is ensured and the production load can meet the requirement.

Key words: hydrochloride reactor; failure analysis; improvement; acid corrosion; tube-plate connection

1 氢氯化反应器概述

四川鸿鹤精细化工有限责任公司 CMS 三厂引进美国文氏技术, 采用起始原材料氯气、甲醇、中间产物一氯甲烷和氯化氢来生产氯烃。它主要由下述工艺单元构成: 氢氯化系统、氯化系统、氯化氢回收系统和二、三氯甲烷精馏及湿氯烃回收等辅助工艺单元。氢氯化系统包括: 氢氯化反应, 反应产物的急冷、相分离、产品气的酸冷凝分离、气相的硫酸干燥(以去除反应产物的水分和杂质)及压缩产出高纯度的一氯甲烷等几个操作单元。气态甲醇和氯化氢在 300℃、0.39 MPa, 在活性氧化铝(装在管壳式换热器管内)催化作用下, 在氢氯化反应器内反应生成一氯甲烷和水。反应放出的热量通过在反应器壳程中沸腾的合成油型导热油(道生 A)带走, 在管外用道生

A 预热甲醇和氯化氢原料以回收反应热。氢氯化反应器的结构形式如图 1, 技术参数见表 1。

表 1 反应器的技术参数

| 项目 | 壳程 | 管程 | 半管 |
|----------------|----------------------------|--|------|
| 工作压力/MPa | 0.06 | 0.39 | 0.06 |
| 设计压力/MPa | 1.28 | 1.28 | 1.28 |
| 工作温度/℃ | 278 | 300 | 200 |
| 设计温度/℃ | 320 | 340 | 220 |
| 工作介质 | 道生 A | HCl, CH ₃ OH, CH ₃ Cl, H ₂ O | 道生 A |
| 腐蚀裕量/mm | 3 | 0 | 3 |
| 主要受压元件 材质 | 16MnR, 20MnMo + SP34700 | 16MnR, 16MnIII + SP34700 | 20G |
| 换热管与管板 连接方式 | 强度胀 + 密封焊 | | |
| 容器类别 | 三类 | | |

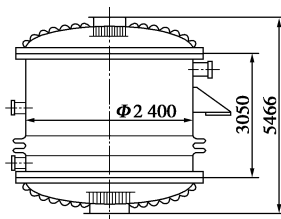


图 1 反应器的结构

该装置自 2005 年底开车后运行效果尚佳, 能达到设计生产要求。停产检查和更换催化剂时均没有发现氢氯化反应器存在明显损伤。2007 年由于该公司四氯乙烯(PCE)装置的投产, 需要 CMS 三厂

提供原料气一氯甲烷,不得将氢氯化反应器投料负荷增加 30%。结果造成反应气预热温度降低、反应器温差梯度增大、难于控制等问题。至 2007 年 10 月,生产中发现氢氯化反应器道生 A 系统呈现酸性、反应器管程不能稳压的现象,说明反应器已经发生故障。

2 氢氯化反应器失效形态介绍

将氢氯化反应器拆开检查,发现下管板情况很好:管板表面平整、呈现金属光泽,管板与换热管的连接部位焊缝光亮、焊波清晰可见。而上管板则呈现严重的腐蚀状态,尤其是管板边缘约 1/4D(D 为壳体直径)范围内腐蚀情况严重,管板表面坑洼不平、表面覆盖黄色的结焦物,换热管伸出管板部分的已经被腐蚀至与管板表面平齐,有的换热管内外表面均腐蚀严重,壁厚明显减薄,管口呈现尖锐状态;管板与换热管的连接焊缝也受到明显腐蚀,表面坑洼不平,已经没有原始焊后痕迹,甚至有的地方已低于管板表面。经进一步气密性检查,发现管板与换热管连接部位有近百处出现泄漏。本来装填在管内的白色活性氧化铝惰性小球被聚集于管板中央,惰性小球已从原有颜色变为表面结焦的黄色小球。经分析认为这是典型的设备受酸腐蚀、催化剂被酸冷凝浸蚀的现象。

3 氢氯化反应器失效原因分析

3.1 氢氯化反应器材质

氢氯化反应器材质为 SP34700,是从美国进口的铬镍奥氏体不锈钢,其化学成分分析、力学性能见表 2、表 3。

表 2 SP34700 化学成分分析结果

| 元素 | C | Mn | Si | P | S | Cr | Ni | Nb |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| 质量分数/% | 0.050 | 1.560 | 0.510 | 0.025 | 0.002 | 17.750 | 10.560 | 0.630 |

表 3 SP34700 力学性能复验结果

| 抗拉强度 σ_b /MPa | 屈服点 σ_s /MPa | 伸长率 δ_5 /% | 硬度 HB |
|----------------------|---------------------|-------------------|-------|
| 595 | 295 | 51 | 184 |

SP34700 的各项性能与国产 0Cr18Ni11Nb 相当,由于含有稳定元素 Nb,其高温强度和耐晶间腐蚀能力较强,具有一定的抗酸、碱、盐腐蚀能力,在国内甲烷氯化物行业有较成功的使用经验。但其耐酸腐蚀能力毕竟不是很强,因此在工艺上要严格控制物料

中的水分,进入反应器的原料要有一定的过热度,开车前相关的设备管道须进行预热,以避免酸冷凝腐蚀。但由于物料投加量增加较大,工艺运行参数发生了较大变化,从而导致设备腐蚀。下面将分析具体原因。

3.2 氢氯化反应器失效分析

3.2.1 反应原料气的化学、电化学特性的改变造成腐蚀

干燥的氯化氢不会使设备发生化学腐蚀;经过过热,达到一定干度的氯化氢,由于不形成电解质溶液也不会导致设备发生电化学腐蚀^[1-2]。氢氯化反应是放热反应,有利于水分气化,这就是上管板严重腐蚀而下管板完好的原因。但由于生产负荷的增大,反应产物流量、流速增加,急冷、酸冷凝、硫酸干燥等操作单元的生产能力不能适应负荷增加的变化,从而导致中间产品一氯甲烷水分含量严重超标,最高时超过 1×10^{-3} (质量分数,设计期望值为 1×10^{-5})。一氯甲烷与氯气在热氯化系统中高温链式反应生成氯烃和氯化氢,而一氯甲烷中高含量的水分并不能在此反应中被转化。氯化氢与水的结合能力又远在氯烃之上,因而输送回氢氯化系统的氯化氢水分含量很高。

为延长催化剂寿命,反应器出口温度需控制在 280~300℃;若要防止酸冷凝,反应器入口温度需控制在 200℃ 以上。考虑到工艺节能,用道生 A 移出反应热来加热反应原料气,道生 A 实际上既作冷却剂又作加热剂。系统设计上将氯化氢过热器与甲醇过热器并联于同一道生 A 管路中,它们的流量分配相互关联,为保证热输入量使 2 种反应原料气均能满足过热要求,操作控制非常严格。氯化氢不像甲醇有气化、一级过热、二级过热 3 个操作环节,它只能在氯化氢过热器中从低温升至要求温度。由于工艺流量和水分含量增加后热量输入要求明显增加,工艺调节若不及时,再加之换热器结垢等原因,导致热阻增大,传热系数降低,则达不到工艺要求的反应器入口温度。这样具有电解液性质的酸雾状的氯化氢停留在管板表面必然造成管板发生电化学腐蚀。

3.2.2 气体分布器能力不足

氢氯化反应器的气体分布器结构如图 2 所示,其作用是通过对入口气体的拦阻,使其产生强烈的湍动,增强 2 种反应气体的混合,并在圆周方向上均匀分布进入床层。但该分布器的直径、高度都嫌过小,气体混合并不十分充分。该分布器的出口气速与气体在管板表面的均匀分布联系很大,但其开孔

率小,出口流速和分布器阻力较大。流速大,增大了气流向管板边缘汇集的倾向;阻力大,减少了床层阻力降占整个反应器阻力的比例,加重了气流分布的不均匀性。

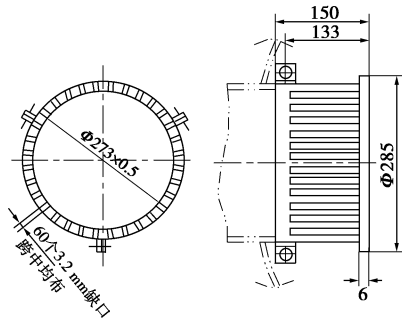


图2 气体分布器结构

由于生产负荷的增大,更进一步地增加了气体分布器的出口流速和阻力,导致气体向管板边缘聚集。管板和管箱法兰的厚度大、保温性能差、散热多,表面温度本来就不如管板中央温度,过热度不足的气流在此汇聚,更增加了该部位酸腐蚀的可能性。

3.2.3 设备本体设计制作质量的欠缺

氯化反应器属管壳式反应器,按 GB 151—1999 标准设计制造^[3],工艺上为使反应器能力有较大的富余,布置了 745 根换热管,换热管与管板的连接形式如图 3 所示。

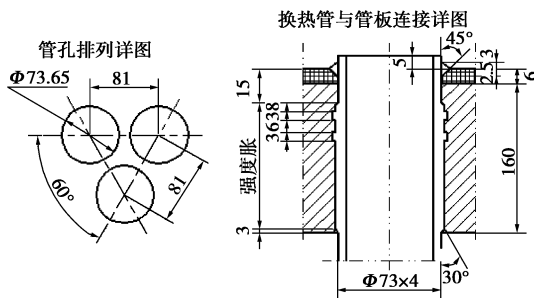


图3 换热管与管板的连接形式

由图 3 可见,换热管与管板的连接实质上是强度胀的结构和强度焊的坡口^[4]。换热管数量的增加,导致管桥宽度变窄,最窄处仅 8 mm,有的部位由于加工误差实际更小。管心距大大低于 GB 151—1999 规定不小于 $1.25d$ (d 为换热管外径) 的要求。尽管设计上增加管板厚度以保证管板在工作应力下的强度、刚度,但对于胀接而言,管桥太窄刚度薄弱,胀接弹性范围相互重叠,因而难以胀紧。管子厚度为 4 mm,采用 GB 151—1999 推荐的强度胀结构并不恰当,管子难以顺利变形嵌入槽中。此外,按 GB 151—1999 规定,强度胀适用范围为设计温度

$\leq 300^\circ\text{C}$,这已与实际工况十分接近。何况根据实际检查的情况来看,强度胀的制作质量也很差。

管桥狭窄,在换热管伸出管板长度为 5 mm 的情况下,相对施焊空间而言,伸出长度较大,造成焊枪难以靠近,氩气对熔池保护不足;间距太小,造成热影响区互相影响,因而焊接质量难以保证。进一步检查发现焊缝与母材之间熔合不佳、存在气孔等焊接缺陷。对于该焊接结构,检查还发现它并非按制作要求对该部位进行多道焊接,而是不恰当地采用了粗丝、大电流方式一次成形,因而造成焊缝表面一旦腐蚀至焊接缺陷就发生泄漏的现象。

4 改进措施

根据对前述失效原因的分析,该厂采取了如下改进措施:

(1) 为控制一氯甲烷中水分含量,工艺上采取增加硫酸干燥塔填料层高度并改进硫酸循环方式(需要说明的是,硫酸干燥属于末级脱水,进一步的水分控制应在急冷、酸冷凝单元上下功夫)。通过改造,一氯甲烷水分含量明显减少,质量分数基本稳定在 $(2 \sim 3) \times 10^{-4}$ (仍远高于设计指标)。同时工艺上通过改进道生 A 循环、控制道生 A 的压力、加强操作控制等措施,使反应器入口温度基本达标。

(2) 鉴于气体分布器的明显影响,经工艺计算,增大了气体分布器的直径和高度方向的结构尺寸,这样分布器的流通面积明显增加,分布器出口流速、阻力下降,从而管板表面的气流分布显著改善。

(3) 由于反应器的热点位于管子上部约 1/4 管长处,说明反应器能力充足,从反应工程角度讲,存在增加反应物质量流速、缩短停留时间,从而减少部分换热管的可能^[5]。经工艺计算,可将管子减至 600 多根^[6]。管子的减少一方面使管内流速增加,床层阻力上升,有利于反应器气流的均布;另一方面,管桥宽度增加,管板刚度大,有利于胀接;且施焊方便,热影响小,管板与换热管连接质量易于保证。考虑到设备操作压力并不高,管壳程温差不大,且壳体上设有两波膨胀节,换热管拉脱力并不大,因而对改进设备采用贴胀加强度焊的连接方式。鉴于焊缝耐蚀和密封的需要,增大焊接接头坡口尺寸,以填充更多的熔敷金属,形成足够的截面尺寸和腐蚀余量。制作上采用管板自熔、细丝过渡、粗丝盖面等多道焊接,加强道间焊后检查,道间接头相互错开的施焊措施,以保证设计要求的接头质量。

(下转第 69 页)

低温精馏法利用沸点差实现氮与甲烷的分离,是一种高效的分离方式,其主要优点是甲烷纯度高,可达95%以上。但由于需要将氮同时液化,增加了系统液化功耗。而变压吸附过程在常温和较低压力下工作,能耗较低,且吸附法工艺简单,操作、维护费用低,有其独特的优势^[8-12]。

对于吸附-液化的方式,煤层气首先被引入吸附器,甲烷被吸附床吸附,而氮气则连续释放出去。之后提浓的甲烷在脱附床中释放出来,并引入液化流程。废氮往往被直接排放到大气中。本文中,考虑到废氮还具有一定的吸附余压,笔者将其用于氮膨胀循环为煤层气液化提供冷量,形成吸附-液化一体化的新型流程。若含氮量和吸附余压足够高(含氮量达90%,吸附余压达3 MPa),则煤层气液化所需的冷量可完全由这部分废氮直接膨胀提供,从而完全省略氮压缩功。但往往煤层气中的含氮量不足以满足使其液化所需的冷量,因此需要补充一部分常压氮气形成半开式循环,这仍然因为大大降低了氮压缩功而降低系统的整体功耗。

笔者使用 HYSYS 软件分别构建了吸附-液化一体化的半开式氮膨胀液化流程和不利用余压的普通氮膨胀液化流程,并以系统单位产品液化功作为主要指标,比较了2种流程的系统性能及其随含氮量和吸附余压的变化情况。

1 液化流程

煤层气前期的脱水、脱酸等净化处理与普通天然气类似,而预处理后的煤层气主要是氮与甲烷的混合物。为便于计算分析并集中精力考察含氮量对

流程的影响,假设煤层气仅由甲烷和氮组成。此外,本文不讨论氮与甲烷吸附分离的过程本身,因此使用 HYSYS 模拟构建流程时,直接设定吸附分离前后的参数。

1.1 普通的氮膨胀液化流程

普通的氮膨胀液化流程如图1所示。

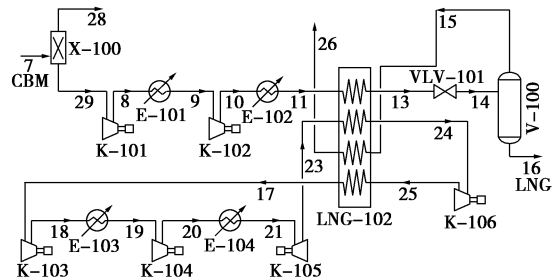


图1 普通的氮膨胀液化流程

CBM 原料气首先在吸附器 X-100 中被分离成 2 股流体,分别为以甲烷为主的流体 29 和以氮气为主的流体 28。通过吸附过程,煤层气中的氮大部分被脱除。之后,富含甲烷的煤层气依次经过两级压缩、水冷、液化、节流,最后在气液分离器 V-100 中得到液化天然气(LNG)产品。而闪蒸出来的低温气体则被引入换热器 LNG-102 回收利用其冷量。煤层气液化所需的冷量由 1 个两级氮膨胀循环提供。

1.2 利用吸附余压的半开式氮膨胀液化流程

变压吸附后分离出来的废氮气可能带有较高的压力,可将其直接膨胀或进一步压缩以参与氮膨胀循环为煤层气液化提供冷量。从而节省了循环氮气量,使得氮压缩功有所降低,因此最终系统整体单位产品液化功也将减少。

施行之有效。

参考文献

- [1] 任凌波,任晓蕾.压力容器腐蚀与控制[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [2] 初世宪,王洪仁.工程防腐蚀指南[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 化工设备设计全书编辑委员会.废热锅炉[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [4] 梁斌,段天平,傅红梅,等.化学反应工程[M].北京:化学工业出版社,2003.
- [5] 国家医药管理局上海医药设计院.化工工艺设计手册[M].北京:化学工业出版社,1996.
- [6] 国家质量技术监督局.GB151—1999 管壳式换热器[S].北京:中国标准出版社,1999. ■

(上接第 67 页)

5 改进效果

采取上述措施后的新设备于 2008 年 4 月底投入使用,改进后的设备完全满足生产需要,能达到设计生产能力。目前生产投料仍维持改造前的水平,反应器入口温度处于 200~220℃,出口温度能控制在 280~300℃。虽反应器热点下移至接近换热管的 1/2 位置,但甲醇的转化率即便是在催化剂运行半年多后仍维持在 99% 以上(满足 ≥ 98% 的设计要求)。2009 年 2 月该公司大修,拆开上封头对设备进行检查发现设备本体正常,分布器安装稳固,管板表面平整,焊波清晰,未发现存在明显腐蚀的迹象。这说明对反应器失效原因的分析是正确的,改进措