

重油催化裂化装置顶循－除盐水换热器内漏原因分析及措施

张泽石 樊继磊 李德生 贾 明

(中国石油大连西太平洋石油化工有限公司)

摘 要: 针对某炼厂重油催化裂化装置分馏塔顶循－除盐水换热器 E1208B 在运行中出现的管束泄漏问题,通过工艺参数分析、涡流检测技术及垢样成分表征,分析出造成内漏的原因为腐蚀环境的构成以及腐蚀产物的积累,并剖析了腐蚀机理。结果表明,重油催化裂化装置分馏塔顶温度长期低位控制,导致顶循段含水量增多, $\text{H}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$ 酸性腐蚀被增强,形成 NH_4Cl 和腐蚀产物 FeS 在顶循－除盐水换热器壳程线速低部位沉积,进一步加剧了垢下电化学腐蚀。在酸性腐蚀和垢下腐蚀协同作用下造成换热器管束外壁的减薄与坑蚀现象,单根换热管局部金属损失,减薄量达 40% 以上,进而造成贯穿砂眼泄漏。最后结合生产实际,提出多方面的优化策略和应对措施。

关键词: 重油催化裂化; 顶循换热器; 内漏; 腐蚀机理; 应对措施

引 言

催化裂化装置分馏系统的顶循－除盐水换热器是维持全塔热量平衡的核心设备。然而,该换热器在长期运行过程中,受工艺条件变化、介质特性等因素影响,易造成腐蚀、内漏等问题的出现,不仅降低设备使用寿命,还可能引发安全事故,影响装置的正常生产^[1]。

某炼厂 280 万吨 / 年重油催化裂化装置分馏塔顶循－除盐水换热器 E1208B (U 型管式,壳程材质 16MnR,管程材质 10# 钢) 自 2019 年 4 月管束更新后于 2025 年 2 月首次发生内漏,通过对装置大修前后工艺条件变化换热器管束坑蚀、孔蚀等现象和涡流扫查检测结果分析,确定该换热器内漏原因为壳程侧(顶循油)腐蚀导致的管束穿孔。结合换热器腐蚀产物 X 射线荧光光谱元素组成分析结果,系统解析其腐蚀机理为 $\text{H}_2\text{S-HCl-H}_2\text{O}$ 酸性腐蚀和 NH_4Cl 、 FeS 垢下腐蚀的协同作用。腐蚀产物在换热器壳程线速过低位置沉积,进一步加剧了垢下电化学腐蚀。基于此提出分馏塔顶温优化控制、提高顶循换热器壳程线速等综合措施,有效降低腐蚀风险,保障装置安全稳定运行,可为同类设备工艺条件把控和防腐设计要求提供理论依据。

1 顶循－除盐水换热器概况

1.1 分馏塔顶循环回流流程

如图 1 所示,顶循回流自分馏塔(T1201)第 4 层抽出由顶循环油泵(P1204AB)升压,先后

经顶循环油－热水换热器（E1205A-D）、顶循环油－除盐水换热器（E1208AB）、顶循环油－循环水换热器（E1214AB），温度降到 85℃后返回分馏塔第 1 层，通过三通阀开度和循环量实现塔顶温度的调控。

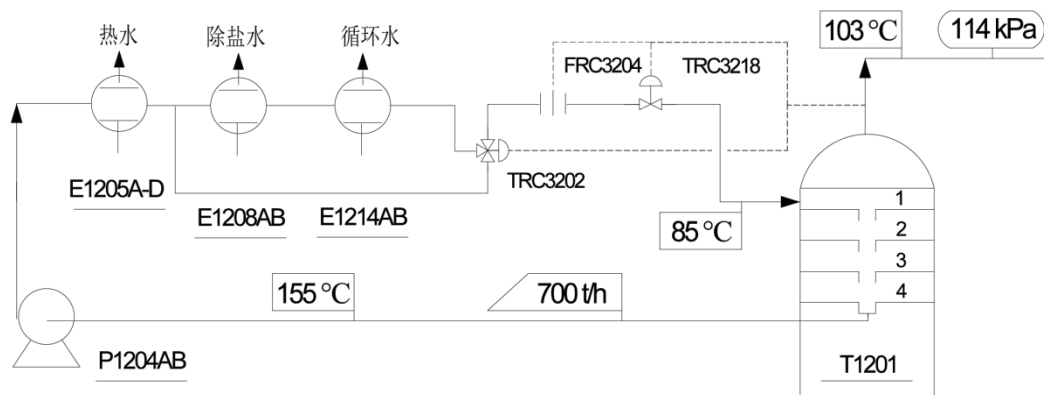


图 1 分馏塔顶循流程图及相关参数（大检修后）

1.2 顶循－除盐水换热器相关参数

顶循－除盐水换热器 E1208AB 两台并联运行。E1208B 壳体建造日期为 2000 年 7 月，投用后于 2019 年 4 月对管束进行更换，该设备和工艺条件如下表 1 所示。

表 1 顶循－除盐水换热器 E1208B 相关参数表

	管程	壳程
材质	10# 碳钢	16MnR
介质	除盐水	顶循油
操作温度	38-70	80-110
设计温度	200	200
操作压力	0.55	1.14
设计压力	2.5	2.5
管束数量	856	/
设备型号	BIU1200-2.5/2.5-395-6/25-4II B=450	
结构形式	U 型管式	

1.3 顶循－除盐水换热器泄漏情况

2025 年 2 月 8 日在运换热器 E1208B 自管束更换至今首次发生内漏现象，切除吹扫，抽出管束，检查情况如下（见图 2）：

（1）管程管箱仅存在少量褐色、黑色屑状垢物，管板和管箱未发现明显腐蚀情况。

（2）壳程筒体内存在较大量褐色、黑色屑状污泥，管束整体附着较大量褐色、黑色颗粒状垢物（图 2a 和 b），以 U 型管束中下程附着较为严重。经高压水冲洗后，管束外壁存在较大面积不规则坑蚀现象（图 2c）；此外，位于 U 型管束下部最后一排一根换热管存在两处贯穿砂眼（如图 2d 右下部区域放大箭头标记处所示），经打压确认仅存在该处单管泄漏情况。

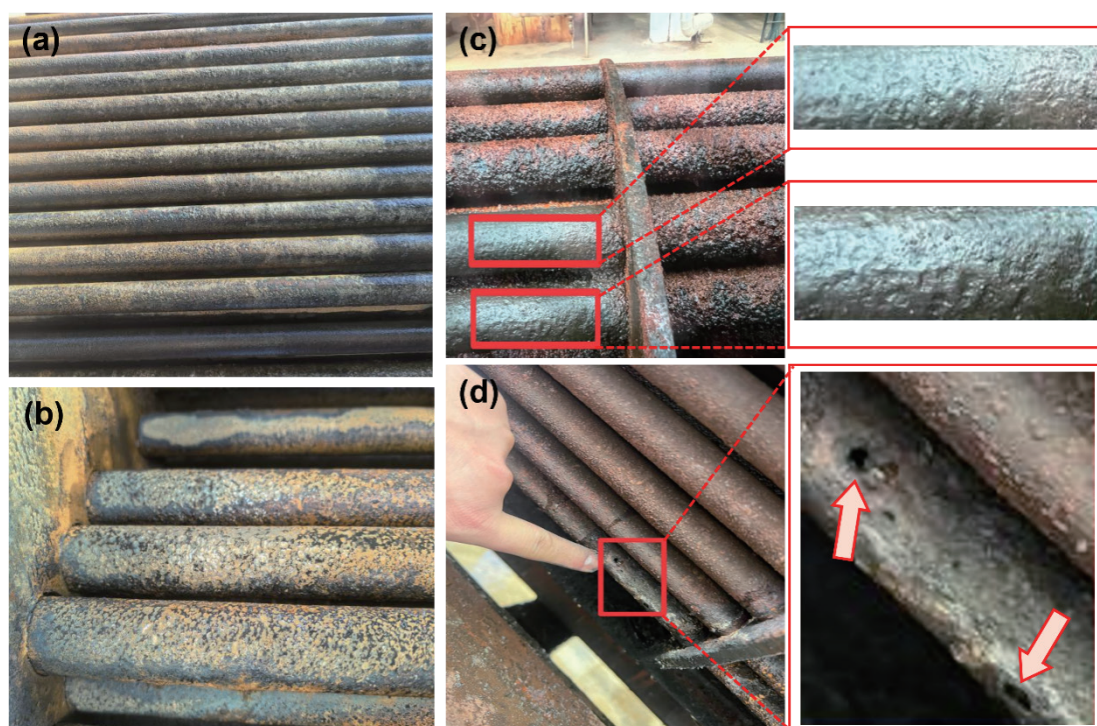


图 2 顶循 - 除盐水换热器 E1208B 管束抽出检查情况

1.4 顶循 - 除盐水换热器管束涡流扫查结果

在 2024 年大检修期间，曾对换热器 E1208B 抽检 42 根管束（不包含本次泄漏管束，如图 3a 红色圈内 10 号位置管束）进行涡流扫查，管壁磨损均在 30 % 以下（如图 3a）。本次泄漏发生后，对管壁外杂物附着较为严重的下部 5 排管束全部进行涡流扫查检测，上部管束进行抽检。结果显示：共计抽查 95 根管，其中减薄 20 % 以上的管计 51 根，占比 54 %；减薄 30 % ~ 40 % 的管计 5 根，占比 5 %；减薄 40 % 以上管计 4 根，占比 4 %。经分析评估，对泄漏管及减薄超过 30 % 管束全部进行封堵。

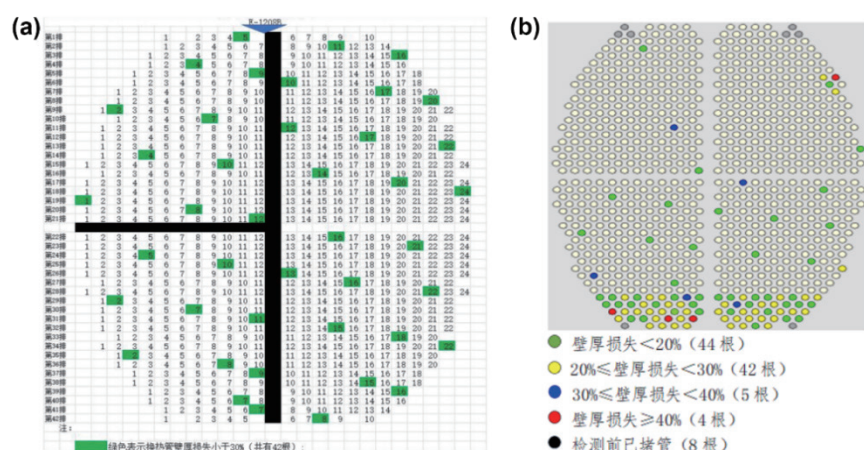


图 3 (a) 顶循 - 除盐水换热器 2024 年大检修期间涡流扫查检测结果分布；(b) 顶循 - 除盐水换热器本次检修涡流扫查检测示意图

2 泄漏原因分析

如前所述,顶循-除盐水换热器E1208B泄漏点附近的坑蚀现象(图2c)、孔蚀现象(2处贯穿砂眼,图2d)和涡流扫查结果显示的管束减薄情况(图3b),证实该换热器内漏多为腐蚀所致^[2,3]。考虑到2024年7月大检修以前顶循-除盐水换热器E1208B已经稳定运行5年,且涡流扫查结果显示几乎无严重减薄现象(图3a),而大检修后仅半年内却发生了腐蚀泄漏,这说明腐蚀诱因很可能来自于大检修后工况的变化。

表2汇总了大检修前后装置关键工艺参数和顶循腐蚀情况的对比。可以看出,大检修前后原料中S、N、Cl含量变化不大,S含量甚至更低,而催化裂化顶循腐蚀通常是由这几种物质构成的 $H_2S-HCl-H_2O$ 酸性腐蚀体系引发^[4,5]。分馏塔顶温度和顶循抽出/返塔温度以及换热器壳程线速变化幅度较大,可能为导致换热器腐蚀泄漏的主因,从以下三个角度进行分析。

表2 大检修前后关键工艺参数及顶循腐蚀情况对比

	2024 年大检修前	2024 年大检修后
原料 S 含量 (wt%)	0.39	0.27
原料 N 含量 (mg/kg)	1716	1723
原料 Cl 含量 (mg NaCl/L)	0.46	0.43
分馏塔顶温度 (°C)	114	103
汽油终馏点 (°C)	204	185
顶循抽出温度 (°C)	120~130	155
顶循返塔温度 (°C)	55	85
E1208B 壳程线速 (m/s)	0.7	0.4
顶循设计流量 (t/h)	830 (顶循段填料)	585 (顶循段塔盘)
顶循控制流量 (t/h)	550	700
顶循三通阀开度 (%)	100	50
顶循腐蚀情况	腐蚀情况较好,无腐蚀泄漏情况	腐蚀速率增加,腐蚀泄漏问题产生
E1208B 管束腐蚀情况	大检修期间检查管束无明显腐蚀现象,涡流扫查减薄情况见上图 3a	管束整体坑蚀,出现减薄超 40% 以上管束和单管漏点,涡流扫查减薄情况见上图 3b

2.1 分馏塔顶温低位控制影响

大检修后,为压减汽油收率,装置分馏塔顶温控制由114℃降至103℃左右,不满足高于塔顶露点(93℃)14℃以上的工艺防腐导则要求^[6]。导致顶循抽出管线自2024年12月初以来出现较长时间段的腐蚀速率超标(减薄率超过0.2mm/a)预警,后续车间摸索顶温与顶循腐蚀情况关联情况,发现顶温由103℃提高至104℃,腐蚀速率可由0.3~0.6mm/a降低至0.15mm/a左右(图4)。分馏塔顶温控制106.5℃,顶循腐蚀速率则进一步降低至0.1mm/a左右。通过对分馏塔顶循腐蚀速率与顶温变化对应关系的分析来看,分馏塔顶温的提高,对顶循段的腐蚀可起到缓解作用。

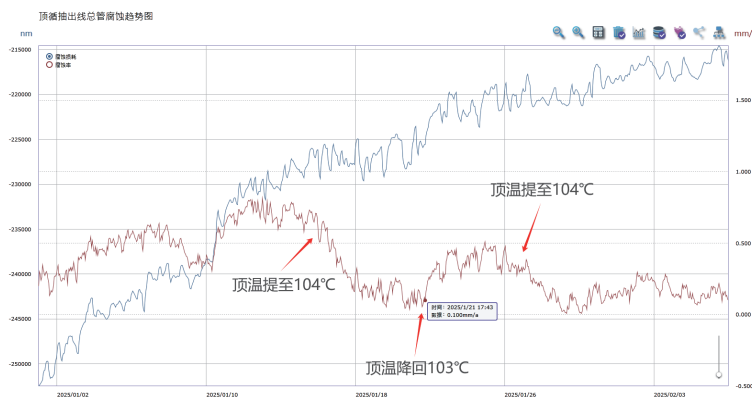


图4 顶循腐蚀速率与分馏塔顶温变化对应关系图

2.2 分馏塔总体温位提高影响

由表 2，大检修后顶循抽出温度和返塔温度均有大幅提高，增幅分别为 25 ℃和 30 ℃。主要原因为大检修前分馏塔气液相传热传质差，顶循热负荷大，需要打入大量冷回流以控制汽油成绩，导致顶循段抽出和返塔温度较低。检修前全塔温位下移，导致本应产生在塔顶的 $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ 腐蚀体系下移到了柴油抽出段，造成了柴油抽出管线、柴油抽出斗腐蚀严重；而顶循段由于大量凝结水产生，稀释了腐蚀产物，腐蚀情况反而有一定缓解。应对柴油段腐蚀的主要手段为材质升级（由碳钢升级为 304），包括柴油抽出塔盘、降液板等塔内件及轻柴抽出管线。此外，由于轻柴油汽提塔的蒸汽稀释和降低分压的作用，汽提塔后管线及换热器未见明显腐蚀现象。大检修后由于分馏塔传质传热效果改善，冷回流停运，分馏塔总体温位提高，腐蚀部位由柴油段上移至顶循段。

2.3 换热器壳程线速的影响

2024 年装置大检修对分馏塔进行改造，一中集油箱及以上 17 层由填料改为塔盘，顶循段由填料改为四溢流固阀塔盘。由于填料塔内部填充的规则或不规则填料，其具有更大的传质传热面积，且气液相在塔内连续接触，传质推动力较大，传质传热效果优于塔盘，取热效率较高，设计顶循量较大（由表 2，830t/h）。但由于检修前分馏塔顶打入大量冷回流，导致轻组分压入顶循泵入口抽空，顶循量 550t/h 低位控制。分馏塔塔盘改造后，全塔取热量降低，顶循设计量为 585t/h，但目前为 700t/h 高位控制，原因为控制汽油收率，压汽油终馏点，如降低顶循量，需降低返塔温度控制产品质量，则会进一步加速设备管线腐蚀。

线速也是影响换热器腐蚀产物沉积的重要参数。根据表 2 大检修前后顶循量及三通阀开度变化，通过如下所示的《换热器原理及设计》一书中多诺霍（Donohue）经验公式^[15] 计算得到大检修前后换热器 E1208B 的线速分别为 0.7m/s 和 0.4 m/s 左右。根据下表 3《石油化学工程原理》提供的不同黏度流体在换热器内流速范围，重油催化裂化装置分馏塔顶循（100℃动力黏度约 3mPa·s 至 10mPa·s，属低粘度油）换热器壳程流速建议控制在 0.4-1.8 m/s^[16]。可见，大检修后顶循换热器壳程流速偏低，过低的流速会加剧腐蚀产物的积结成垢，进而吸附更多酸性物质和水分，从而加剧垢下腐蚀作用。

$$u_s = \frac{W_s}{\rho \sqrt{(\beta D_s^2 - N_t \frac{\pi}{4} d_o^2) \times [BD_s(1 - \frac{d_o}{P_t})]}}$$

式中， u_s 为流速，m/s； W_s 为壳程流体质量流量，48.6 kg/s； ρ 为流体密度，800 kg/m³； β 为校正系数，与折流板拱高和壳内径有关， $\beta = 0.154$ ； D_s 为壳内径，m； N_t 为折流板圆缺弓形面中的管子数，167 根； d_o 为管外径，0.025 m； B 为折流板间距，0.45 m； P_t 为管中心距离，0.032 m。

表 3 不同黏度流体换热器壳程流速范围

液体粘度 /mPa·s	流速范围 /m·s-1
<1	0.4-2.4
1-35	0.4-1.8
35-100	0.3-1.5
100-500	0.3-1.1
500-1000	0.3-0.75
>1500	0.3-0.6

3 腐蚀机理

一般来讲，催化裂化分馏塔低温部位的腐蚀主要是 $\text{H}_2\text{S}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 酸性腐蚀环境以及 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{FeS}$

垢下腐蚀体系所致^[7-9]。

3.1 酸性环境腐蚀

通过 X 射线荧光光谱对换热器壳程（管束外壁附着）垢物元素组成进行分析。从垢样分析结果表 4 来看，垢中存在较多的 Fe_2O_3 、 SO_3 ，其主要来源为腐蚀产物 FeS 被空气和水蒸气氧化^[11]，而 FeS 的来源主要是 Fe 在 H_2S 中发生的酸性腐蚀。少量 Cl 元素证明了 HCl 腐蚀环境的存在。尽管换热器管束表面的 Fe 被腐蚀转化 FeS 后会形成致密保护膜，但 HCl 会破坏 FeS 膜，故 H_2S - HCl - H_2O 协同腐蚀作用加速了设备的腐蚀速率。

如前所述，大检修后分馏塔顶温度处靠近塔顶露点温度的低位控制，顶循段含水量增大；而 E1208B 处壳程顶循油温度约 80-110 °C，顶循带水且不断冷凝，从而加速气相中 HCl 和 H_2S 溶解，液相腐蚀环境中 HCl 和 H_2S 浓度升高，形成 H_2S - HCl - H_2O 酸性腐蚀机理^[10,12]，最终导致换热器管束的减薄腐蚀。

表 4 换热器 E1208B 壳程垢样元素分析结果

序号	组分	单位	数值
1	MgO	wt%	0.69
2	Al2O3	wt%	1.10
3	SiO2	wt%	1.62
4	P2O5	wt%	0.06
5	SO3	wt%	40.95
6	Cl	wt%	1.35
7	MnO	wt%	0.44
8	Fe2O3	wt%	52.53
9	NiO	wt%	0.02
10	CuO	wt%	0.02
11	ZnO	wt%	0.05
12	C	wt%	1.40
13	H	wt%	1.90
14	N	wt%	< 0.50

3.2 垢下腐蚀

结合图 2c 中大面积点蚀、坑蚀和贯穿砂眼孔的情况可推测存在垢下腐蚀机理^[12,13]。 NH_4Cl 是由原料中含氮化合物和含氯化合物产生的 NH_3 和 HCl 在酸性环境下反应生成。顶循换热器 E1208B 中操作温度远低于 NH_4Cl 的分解温度（337.8 °C），因此铵盐较为稳定且极易吸潮结块，从而促进 NH_4Cl 结盐。在生成 FeS 和被 HCl 不断破坏的循环中， FeS 垢层也逐步形成疏松多孔的层结构。

NH_4Cl 和 FeS 垢层与 Fe 金属基体之间存在电位差，在酸性环境中， Fe 作为阳极失去电子发生氧化反应，垢层下溶液中的 H^+ 在阴极得到电子被还原成 H_2 ，从而形成电化学腐蚀机理。阴极反应的持续进行，最终加速了垢下阳极金属的腐蚀，垢下介质因 H^+ 、 Cl^- 、 S^{2-} 等离子的持续积累而 pH 值降低，形成闭塞电池效应从而加剧了金属溶解^[14]。

综上，对顶循换热器内漏原因和腐蚀机理进行关联汇总分析如下图 5。

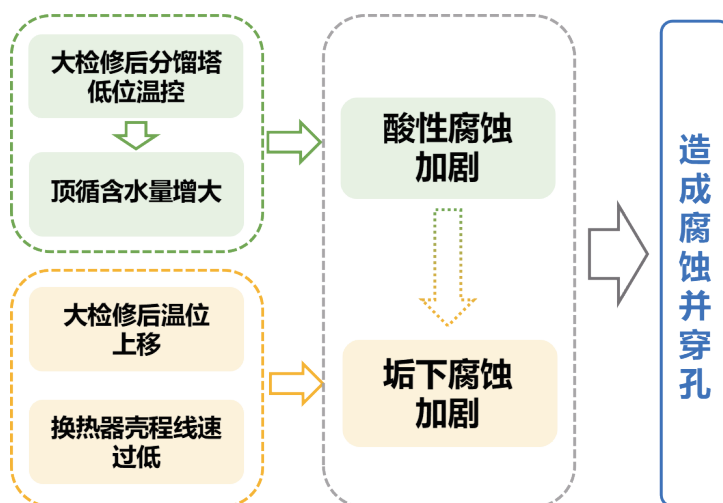


图 5 内漏原因和腐蚀机理内在联系

4 应对措施

4.1 优化分馏塔顶操作温度

从腐蚀速率和操作条件变化来看，为保证顶循腐蚀情况不进一步恶化，分馏塔顶温应严格按照工艺防腐导则要求控制高于露点温度 14℃ 以上，进一步降低腐蚀速率至 0.05 mm/a 以内，降低顶循段含水量和腐蚀介质浓度，最大化降低腐蚀泄漏风险。

4.2 提高顶循换热器线速

分馏塔塔盘形式改造后，顶循量应在控制不低于 700 t/h 的情况下（尽量高位控制），可考虑将顶循－除盐水换热器由 2 台并联运行变更为单台运行，同时适当降低热水、循环水与顶循油换热量，保证顶循三通阀在 80 % 以上，增加顶循－除盐水换热器壳程线速（预计可达 1.3 m/s 左右），减少壳程腐蚀产物在管束沉积形成垢层。

5 效果验证

装置采取优化分馏塔顶操作温度及提高顶循换热器线速两项应对措施后，截至目前未发现顶循－除盐水换热器再次内漏情况，顶循段腐蚀速率持续在 0.01% 以下。分别应用红外热成像仪及超声波检测仪对顶循－除盐水换热器进行外部检测，分析措施采取前后（换热器检修后一个半月）换热器结垢情况，未发现明显变化，防腐蚀泄漏效果明显。

参考文献

- [1] 陶兴, 齐万松, 张广建. 催化裂化分馏塔顶循环换热器泄漏原因分析 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003(2): 30-31.
- [2] 潘从锦, 张兴明, 杨启宁, 等. 催化裂化装置顶循油低温热水换热器泄漏分析 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2014, 31(4): 38-41.
- [3] 范宝明. 催化分馏塔顶循环换热器腐蚀及对策 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 1997(3): 23-25, 4.
- [4] 郭成, 常兴, 毕世虎, 等. 催化裂化顶循系统腐蚀分析与防护 [C/OL]// 第二届石油化工腐蚀与安全学术交流会议论文集. 青岛, 2016: 8-10[2025-03-02].
- [5] 关晓珍. 催化裂化系统设备腐蚀与防护 [J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000(4): 26-28, 1.
- [6] 中国石油化工集团有限公司. 炼油工艺防腐蚀管理规定 [S]. 北京, 2018.
- [7] 郭金彪, 刘晋. 催化装置分馏塔顶循环换热器的防护 [J]. 腐蚀与防护, 2017, 38(7): 566-567, 572.
- [8] 宋铭, 毛文茂, 任培杰. 催化裂化装置腐蚀回路的腐蚀检查措施 [J]. 中国化工贸易, 2021(9): 127-128.
- [9] 李旺. 催化装置分馏顶循系统腐蚀及应对措施 [J]. 石油和化工设备, 2023, 26(3): 151-155.
- [10] 杨晓宏. 炼油催化裂化分馏塔顶腐蚀原因分析及对策措施 [J]. 石化技术, 2019, 26(5): 191-192.
- [11] 林惠春. 采油井站施工现场硫化亚铁自燃研究 [J]. 中小企业管理与科技(下旬刊), 2014(3): 315.
- [12] 达小蓉, 王利鹏, 马明亮. 重油催化裂化装置分馏系统腐蚀机理及防腐工艺研究 [J/OL]. 山东化工, 2023, 52(14): 45-50.
- [13] 于昱音. 催化装置分馏塔顶循线腐蚀分析及对策 [J]. 腐蚀防护, 2011, 14(10): 75-77.
- [14] 辛本帅, 牛文奇, 程正聪, 等. 闭塞电池法金属局部腐蚀特性的研究 [J]. 化工管理, 2017(33): 57.
- [15] 朱聘冠. 换热器原理及计算 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1997.
- [16] 李阳初, 刘雪暖. 石油化学工程原理 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2008.