

# 硫酸烷基化装置的腐蚀与防范措施

王硕 李磊 刘冬辰

中国石油化工股份有限公司石家庄炼化分公司 河北石家庄 050000

DOI: 10.12238/ems.v7i8.14692

**[摘要]** 硫酸作为硫酸法烷基化装置的主要腐蚀物质,其防腐的应对是装置长周期安全运转的主要因素。本文通过分析 SINOALKEY 低温硫酸烷基化装置的腐蚀部位,阐述了硫酸浓度的影响、氢致沟状腐蚀、硫酸酸雾的腐蚀、酸泥的垢下腐蚀、硫酸的温度和流速等因素对装置腐蚀的影响,探究了腐蚀机理,确定了腐蚀发生的原因并提出了改进措施。

**[关键词]** 烷基化; 硫酸; 腐蚀; 措施

## 1. 前言

硫酸烷基化作为石油炼制领域生产高辛烷值清洁汽油组分的核心工艺,其设备腐蚀问题始终是制约装置长周期安全运行的关键技术瓶颈。在浓硫酸催化剂体系下,工艺介质复杂的物理化学特性导致反应器、容器、加热器等核心设备长期面临严重的局部腐蚀威胁。本文系统分析了烷基化装置腐蚀失效案例,并提出了改进措施,为构建基于腐蚀失效机理的防护体系提供支撑,对提升我国清洁燃料生产装置本质安全水平具有重要工程价值。

## 2. 装置腐蚀情况及应对措施

### 2.1 酸浓度的影响

浓硫酸作为硫酸法烷基化反应的催化剂,也是硫酸法烷基化装置中主要的腐蚀剂。硫酸的腐蚀性与其浓度不成线性关系,稀酸比浓酸侵蚀性强得多。烷基化反应所用的 98% 的浓硫酸与碳钢形成硫酸亚铁钝化膜,使装置大部分设备满足腐蚀要求。

在装置停工中和、开工进酸等期间,酸浓度最容易发生变化,酸腐蚀也最容易发生。如果生产中因操作不当,很容易形成稀酸环境,造成碳钢较高的腐蚀速率。而酸的稀释是一个放热过程,温度的升高会进一步的加剧腐蚀。

在装置停工期间,装置需要进行碱洗、水洗,中和残存的酸,操作不当极易形成稀酸环境,中和的过程同时也是放热过程,进一步加剧腐蚀。案例:某企业烷基化装置中和池处理大量废酸过程,含盐污水泵(叶轮材质为 ZG1Gr13)在输送  $\text{PH}<6$  的含盐污水,随中和过程水温上涨,出现叶轮被严重腐蚀,切换至同材质机泵仅运转不到 24 小时叶轮就被腐蚀,更换为 316L 材质叶轮后运转正常。建议:操作上应采取小量中和,严格控制机泵出口温度、PH 值,并选择合适材质。

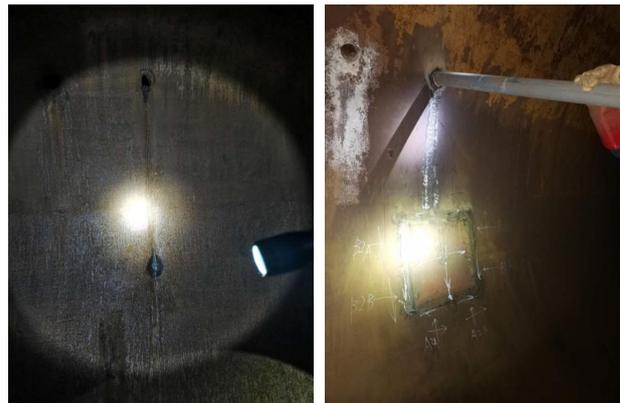
开工进料的过程同样存在停工水洗残存的水,残存在盲肠死角,进酸后形成稀酸环境腐蚀设备。例如:某装置 D201 脱液包出口管线因停工操作不当串入少量硫酸,开工后此脱液包含水量较少,并未及时排放,开工后和游离水形成稀酸环境造成管线腐蚀泄漏。建议:对于装置涉水部位要做好 PH 值的检测,及时排出酸性水。

### 2.2 氢致沟状腐蚀

硫酸腐蚀有一个特殊的腐蚀叫做氢致沟状腐蚀,一般发生在管线或储罐硫酸停滞或缓慢流动的部位。硫酸流经容器

壁、罐壁、管壁不断产生氢气,氢气的产生、上升、破坏钢材表面硫酸亚铁保护膜,随着氢气的不断产生,一层一层破坏钝化膜,形成平行的腐蚀沟槽,所以叫做氢致沟状腐蚀。

案例:某企业烷基化装置排酸罐 D309 发生罐体腐蚀泄漏,进罐检查腐蚀痕迹上看属于典型的氢至沟状腐蚀如图所示,硫酸从器壁进口进入直接沿器壁流下,存在冲蚀情况,且酸中少量的烃进入罐体存在相变,产生气泡,气泡在随酸沿器壁下流过程中发生破裂,加剧腐蚀。改进措施:检修期间对酸进料口内部进行延长,以确保酸不直接落入器壁,现已平稳运行 4 年。



### 2.3 酸雾的腐蚀

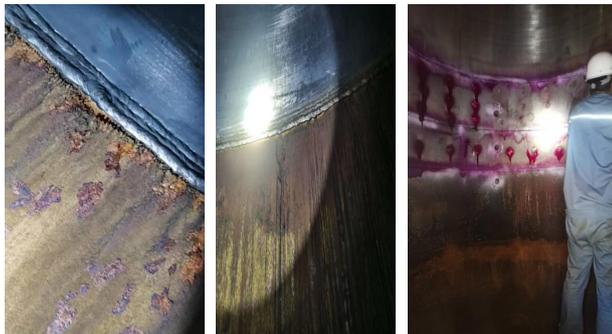
在硫酸的储罐等含酸性气设备中应注意暴露在酸性气中的部件比浸没在酸里的部件更容易被腐蚀。

案例:某企业烷基化装置含酸气碱洗塔 C303 下部焊缝处腐蚀分析,2021 年大修检修设备鉴定发现,C303 下部焊缝处腐蚀,碳钢部位有明显沟状冲刷痕迹。该塔设计压力 0.35Mpa,设计温度 105℃,容积 35m<sup>3</sup>,制造日期 2017 年。介质为碱液、烃类、硫酸。中间筒体为 Q245 贴 NS1403 合金板(3+12mm),上下封头及下部 1520mm 直筒器壁为碳钢。

原因分析:设计原因,实际操作中液位在焊缝下部,液位以上部位存在酸腐蚀的可能性,酸性气从塔底进入,与从塔顶流下碱液逆向接触,在塔盘处发生中和反应,理论上酸性气越往塔顶升酸碱中和越充分,而塔底酸性气与碱液接触时间短,反应不充分,从而形成烯酸,沿器壁流至塔底。焊缝上部为 NS1403 合金,下部为碳钢,设计上未从本质安全处考虑。

改进措施:①在焊缝下部贴板(316L);②日常操作尽可能

能高液位操作,使液位没过 316L 与 NS1403 合金焊缝;③碱液 PH 值按上限控制,减少酸环境的产生。



#### 2.4 硫酸的温度和流速

温度和流速与腐蚀速率有直接关系,流速太高会因为摩擦或湍流破坏硫酸亚铁保护膜,此时温度升高腐蚀速率会明显加快。因此,操作中要把流速控制在规定限度内,同时温度通常要尽量控制得低一些,但过低的温度会使浓硫酸结晶。对硫酸中的碳钢,硫酸流速一般限制在 0.6 m/s 至 0.9 m/s,但某些位置过低的流速同样会加剧酸的冲蚀、腐蚀。

案例:某装置副产酸(90%浓度硫酸)某段管线弯头处, DN50 管径,流量 2t/h,也发生过类似腐蚀,后改为衬四氟管线,已连续运转 5 年未发生腐蚀泄漏。某企业装置 98 酸补酸管线管径 DN50,工况、位置相似,在管道的弯头多次出现腐蚀泄漏,经过扩大管径至 DN100 后,管道连续运行 4 年未发生腐蚀。

#### 2.5 酸泥的垢下腐蚀

杜邦工艺硫酸烷基化装置垢下腐蚀发生在分馏段。高汽化率使重沸器特别容易发生积垢。积垢是反应器流出物里的烷基硫酸盐和二烃硫酸酯在高于 121°C 的温度下发生分解和聚合而造成的。沉积物是各种各样的,在相对较热的表面上是沥青和焦炭一样的沉积物。在重沸器里常常聚集不易溶解的腐蚀产物和无机盐,增加了沉积物总量,在此聚合物起到粘合剂的作用。

杜邦烷基化工艺不同于 SINOALKY 烷基化工艺,后者取消了传统烷基化酸沉降罐及反应流出物的碱洗、水洗单元,采用干式分离的方式对反应流出物精制处理,反应流出物处理方式为一级酸烃聚结分离+两级精细聚结分离,二级出口流出物的总硫含量可降至 3.9~5.4mg/L,后路系统避免了酸和水的,降低了腐蚀、结垢。装置运行至今 7 年时间,未在分馏单元发现腐蚀。

某企业烷基化装置副产酸电加热器工作状况与分馏塔的腐蚀类似,其作用是通过加热脱除副产酸中少量烃类。副产酸是指含有少量烃组分及烷基硫酸盐和二烃硫酸酯的 90% 的酸混合物。在靠近电加热器出口处分别有一个测温探头 TE31302、TE31303,其温度 40~60°C,在酸泥大量附着在加热管时,受热逐渐结垢,其经过与异丁烷塔重沸器结垢经过相同。此时加热管传热效果变差,温度超过 60°C,腐蚀速率明显加快,而酸泥在加热管表面结垢,使得加热管温度无法被流动的酸带走,造成局部过热,腐蚀加剧。

案例:2020 年 1 月 8 日,电加热器内部加热管故障短路 1 根,投用备用加热管后继续运行。自 2021 年 3 月 12 日起电加热器内部加热管陆续短路损坏,如表 1 所示:

表 1 加热管故障时间表

加热管故障时间	根数
2020 年 1 月 8 日	第 1 根
2021 年 3 月 12 日	第 2 根
2021 年 4 月 16 日	第 3 根
2021 年 4 月 21 日	第 4 根
2021 年 4 月 22 日	第 5 根
2021 年 4 月 24 日	第 6 根

2021 年 5 月 20 日将电加热器芯子抽出,发现芯子下半部沾有较多酸泥,上半部相对较干净,换热器壳体情况与之相同,如图 2、图 3 所示。将加热管表面酸泥清洗干净后,发现各加热管不同程度腐蚀,其中第⑤、⑥根腐蚀最严重,基本整根管都有腐蚀,且个别部位已腐蚀断开,其次是第⑦根(备用),再次是第③、④根下段,部分管段存在腐蚀,芯子最上部四根管较干净,虽然个别部位有结垢现象,但看不出明显腐蚀。

在 2020 年 4 月至 7 月装置因停工待料,反应系统没有退料,期间 E310 内副产酸是处于静置状态,大部分的酸泥应在此期间产生,开工后附着在电加热器管束上,传热效果变差,受热逐渐结垢,最终产生垢下腐蚀。



整改措施:电加热器若长期停用,需将加热器退料并清扫,防止酸泥堆积;提报项目增上一台电加热器,与现加热器并联,定期将加热器切出清洗除垢;设置副产酸流量低联锁,防止低流量下加热管温升过大,且副产酸流速过小酸泥沉积;根据厂家建议将其中一根热偶温度联锁值由 400°C 改为 150°C,防止加热器干烧,损坏壳体;

#### 结束语

目前国内硫酸烷基化装置对于设备的防硫酸腐蚀方面的研究还处在不断探索中,部分企业采取了升级设备材质等措施,但腐蚀泄漏情况仍时有发生。防止浓硫酸的腐蚀除了要在设备材质上做工作以外,还需对装置的生产工艺条件进行控制,例如严格控制涉浓硫酸设备的流速、温度等参数,在必要的部位采取防冲刷措施,同时要加强对关键部位的腐蚀检测,发现问题及时处理,防止泄漏事故的发生。

#### 【参考文献】

- [1]中国石化石油化工科学研究院开发的硫酸烷基化技术首次工业应用成功[J].石油炼制与化工,2018,49(09):36.
- [2]段瑞芬等.硫酸对碳钢的腐蚀探究[J].中国科技期刊数据库 工业 A.
- [3]黄永芳,刘健.硫酸烷基化装置的腐蚀与防护[J].石油化工安全环保技术,2020,36(02):31-34+62+6.
- [4]张昆.油气管道冲刷腐蚀与防护对策研究[D].东北石油大学,2013.