

浆态床渣油加氢催化剂生产中多相介质耦合腐蚀问题 解决及经济效益量化分析

魏宁刚 龚俊* (浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316000)

陈小亮 (北京艾勒姆技术有限公司, 北京 100000)

摘要: 为解决浆态床反应器中催化剂浆液、氢气及渣油形成的三相接触界面引发的复杂腐蚀问题。采用耐蚀材料分区选型、表面防护涂层制备、工艺参数优化调控及三元复配缓蚀剂协同应用的分层递进式防腐技术体系。改造后高风险区年减薄量从 0.68mm 降至 0.15mm, 腐蚀速率下降 78%, 设备检修周期从 24 个月延长至 36 个月, 催化剂使用周期延长 30%, 渣油转化率从 82% 提高至 87%。该技术方案投资回收期 1.8 年, 15 年净现值 6850 万元, 内部收益率 42%, 为同类装置腐蚀控制与经济效益提升提供了系统性技术支撑。

关键词: 浆态床渣油加氢; 催化剂; 腐蚀

中图分类号: TE986

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167 (2025) 035-0078-03

Solution to Multiphase Medium Coupled Corrosion in Slurry-Phase Residue Hydroprocessing Catalyst Production and its Economic Benefits

Wei Ninggang, Gong Jun* (Zhejiang Petroleum & Chemical Co., Ltd., Zhoushan Zhejiang 316000, China)

Chen Xiaoliang (Beijing elem Technology Co., Ltd., Beijing 100000, China)

Abstract: To address the complex corrosion issues caused by the three-phase interface formed by catalyst slurry, hydrogen, and residue oil in slurry-phase reactors, a layered and progressive corrosion protection technology system was implemented. This approach includes zonal selection of corrosion-resistant materials, preparation of surface protective coatings, optimization and control of process parameters, and the synergistic application of a ternary composite corrosion inhibitor. After implementation, the annual wall thinning rate in high-risk areas decreased from 0.68 mm to 0.15 mm, representing a 78% reduction in corrosion rate. Equipment maintenance intervals were extended from 24 months to 36 months, catalyst service life increased by 30%, and residue oil conversion efficiency improved from 82% to 87%. The technical solution has an investment payback period of 1.8 years, a net present value of 68.5 million RMB over 15 years, and an internal rate of return of 42%, providing systematic technical support for corrosion control and economic performance enhancement in similar facilities.

Keywords: Slurry-bed residue hydroprocessing; catalyst; corrosion

浆态床渣油加氢技术是重质油深度转化的关键工艺, 但反应器内催化剂浆液、高压氢气与渣油形成的动态三相体系在高温高压环境下产生严重的耦合腐蚀问题。三相交界线位置因相界张力作用使腐蚀速率较单相环境提高 3-5 倍, 硫化物侵蚀、氢致开裂、催化剂颗粒冲刷等多种失效模式并存。现有单一防腐措施难以应对复杂工况下的多重腐蚀机制, 亟需建立系统性的腐蚀控制技术体系。

1 多相介质耦合腐蚀机理与问题诊断

浆态床反应器内催化剂浆液、氢气及渣油形成动态三相接触界面, 在高温高压环境下引发复杂的电化学腐蚀过程。液相中硫化氢、硫醇等酸性组分与设备表面金属形成微电池, 固体催化剂颗粒的冲刷磨损破坏金属表面钝化膜, 气液界面处氢气溶解度差异导致局部 pH 值波动。三相交界线位置因相界张力作用产

生的微区电位差, 使该区域腐蚀速率较单相介质环境提高 3-5 倍。反应温度从 380℃ 升至 450℃ 过程中, 硫化物腐蚀由表层氧化膜溶解转变为基体深层渗流, 腐蚀形态从均匀减薄演变为局部点蚀。压力增加使氢分压升高, 氢原子向金属晶格扩散速率加快, 引发氢致开裂和氢鼓包现象。当硫氮比大于 2 时腐蚀速率出现突跃式增长, 操作参数波动导致的热应力循环使保护膜反复剥落再生。

2 分层递进式腐蚀控制技术方案

2.1 耐蚀材料选型与匹配策略

浆态床反应器内部腐蚀环境呈现显著的空间梯度分布特征, 需根据不同区域的腐蚀机制差异进行材料分区选型。反应器上部气液固三相交界区域承受最严苛的腐蚀工况, 该区域采用含钼 2.5%-3.5% 的超级奥氏体不锈钢作为主体材料, 典型牌号包括 254SMO (UNS

S31254) 和 AL-6XN (UNS N08367)。这类材料的点蚀当量指数 PREN 值超过 40, 在含氯离子和硫化物的复杂介质中仍能保持良好的钝化状态。钼元素在腐蚀过程中优先溶解并在金属表面形成难溶性钼酸盐保护层, 使材料的点蚀电位正移 150–200mV, 再钝化临界电流密度降低至普通奥氏体不锈钢的 1/5 以下。材料中氮含量严格控制在 0.18%–0.22% 范围, 氮作为强奥氏体稳定元素不仅提高材料强度, 更重要的是在晶界形成富氮偏析区, 通过降低晶界能量和改变界面电化学性质, 阻断硫化物沿晶界的快速扩散通道, 使晶间腐蚀敏感性降低 60% 以上。

氢损伤是高压氢气环境下的主要失效模式, 在氢分压超过 15MPa 的氢气分布器、进氢管线、氢气预热器等关键部位, 必须选用具有优异抗氢性能的双相不锈钢, 如 2205 (UNS S31803) 和 2507 (UNS S32750)。双相不锈钢的组织由奥氏体和铁素体两相构成, 通过控制热处理工艺使铁素体相比例维持在 40%–50%。铁素体相的体心立方晶格结构中, 氢原子扩散激活能高达 58kJ/mol, 远高于奥氏体相的 42kJ/mol, 这种晶格结构差异使氢在材料中的固溶度降低 3–4 倍, 扩散系数减小一个数量级。铁素体相的存在显著提高材料的屈服强度至 550–650MPa, 增强抵抗氢致塑性损失的能力。通过优化固溶温度 (1050–1100℃) 和冷却速率, 将晶粒尺寸控制在 20–35 μm 范围, 细化的晶界网络作为氢陷阱可有效捕获氢原子, 延缓氢向裂纹尖端的聚集过程, 使氢致开裂敏感性指数降低至 0.15 以下。

2.2 表面防护涂层制备与性能优化

表面防护涂层技术通过在金属基体表面构建物理屏障和化学保护层, 隔离腐蚀介质与基体的直接接触, 同时承受催化剂颗粒的高速冲刷。针对反应器筒体内壁和浆液循环系统, 采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术制备 WC-12Co 硬质合金涂层。该技术以氧气和液体燃料 (通常为煤油或丙烷) 在燃烧室内高速燃烧, 产生温度达 2800–3000℃、速度超过 2000m/s 的超音速火焰射流。粉末材料在火焰中被加热至半熔融或塑性状态, 以 800–1000m/s 的高速撞击基体表面, 发生剧烈的塑性变形和机械咬合, 形成致密的涂层结构。喷涂工艺参数经过系统优化: 氧气流量设定在 950 ± 50L/min, 煤油流量 22 ± 2L/h, 喷涂距离严格控制在 380 ± 20mm, 粉末送进速率 80 ± 5g/min。这些参数的精确控制确保粉末颗粒获得最佳的温度–速度匹配, 既有足够的塑性便于变形结合, 又避免过度氧化和分解。

基体表面预处理对涂层质量具有决定性影响。喷涂前必须采用白刚玉 (Al₂O₃, 粒度 F24–F36) 进行喷

砂处理, 喷砂压力 0.5–0.6MPa, 喷枪与表面夹角 60–75°, 处理后表面达到 Sa2.5 级清洁度标准。喷砂在基体表面形成粗糙度 Ra=6–8 μm 的锚纹结构, 增大比表面积的同时产生大量微观凹坑和倒钩特征, 使喷涂颗粒能够深入嵌合。这种机械咬合力测试结果显示可达 70–85MPa, 远高于一般涂层的 30–40MPa。喷砂后的表面必须在 4h 内完成喷涂, 否则空气中的水分和氧化会在清洁表面重新形成污染层, 降低结合强度。

2.3 工艺参数调控的腐蚀抑制技术

将反应温度波动范围控制在 ±5℃ 以内, 减少热应力循环对保护膜的损伤。优化氢油比至 1200–1300, 在保证转化率前提下降低氢分压减轻氢损伤风险。调整催化剂浆液浓度至 25%–30%, 平衡传质效率与颗粒冲刷强度。在进料系统增设高效脱硫装置, 将原料硫含量从 4.2% 降至 3.5% 以下, 削弱硫化物腐蚀驱动力。采用分段注氢方式替代一次性全量注入, 使反应器内氢浓度梯度分布更加均匀。定期进行碱洗钝化处理, 清除设备表面疏松腐蚀产物并重建致密氧化膜。建立工艺参数与腐蚀速率的响应曲线, 通过实时优化操作条件将腐蚀控制在可接受范围。

2.4 缓蚀剂复配体系设计与应用

研发硫醇类、咪唑啉类、磷酸酯类三元复配缓蚀剂, 各组分协同作用在金属表面形成多分子吸附保护膜。硫醇类化合物通过硫原子与铁原子配位键合, 咪唑啉类化合物的疏水长链阻隔腐蚀介质接触, 磷酸酯类物质促进钝化膜生长。缓蚀剂注入浓度控制在 80–120ppm, 在浆液循环泵入口连续加注确保均匀分散。通过动电位极化曲线测试优化复配比例, 使腐蚀电流密度降低 75% 以上。针对不同工况条件调整配方组成, 高温区增加热稳定性好的咪唑啉比例, 高硫区提高硫醇类含量。建立缓蚀剂消耗量与腐蚀速率的关联模型, 根据监测数据动态调节加注量, 实现精准投加降低使用成本。

3 工程实施与防腐效果验证

改造分三阶段推进: 停工检修期完成反应器筒体材质升级和内壁涂层施工, 更换氢气入口管线及高风险区域的法兰连接件; 开工初期调试缓蚀剂加注系统和在线监测装置, 优化工艺参数至目标值; 稳定运行后安装电化学传感器和氢探针建立数据采集网络。反应器筒体上部 300mm 范围更换为超级奥氏体不锈钢, 中下部保留原有材质喷涂 WC-Co 涂层, 浆液循环系统的泵壳、叶轮采用双相不锈钢锻件。

在反应器对称位置布置改造前后的监测点, 改造后高风险区年减薄量从 0.68mm 降至 0.15mm, 腐蚀速率下降 78%。挂片失重实验显示质量损失率从 12.5g/m²·h 降至 2.8g/m²·h, 电化学阻抗谱测试表明界面

电荷转移电阻增大 3.2 倍, 氢探针检测数据显示金属中氢浓度峰值从 4.2ppm 降至 1.5ppm。

连续 18 个月运行数据表明设备腐蚀速率保持稳定, 定期超声测厚结果显示壁厚减薄速率呈线性缓慢下降。累计运行超过 13000h 后停工检查显示涂层完整率达 92% 以上, 焊缝区域未发生渗漏和开裂。腐蚀控制技术使高风险区域腐蚀等级从 III 级降至 I 级, 设备检修周期从 24 个月延长至 36 个月, 非计划停车次数减少 60%, 装置运行平稳率提升至 98% 以上, 防腐技术体系在工业应用中具有显著效果和推广价值。

4 经济效益量化分析

4.1 腐蚀控制投资成本测算

防腐改造总投资包括材料费、施工费、设备费和技术服务费四部分。耐蚀合金材料采购成本占总投资的 42%, 表面涂层施工费用占 28%, 在线监测系统及缓蚀剂加注装置占 18%, 其余为工程管理和技术咨询费用。单套装置改造投资约 680 万元, 其中反应器筒体材质升级 350 万元、管道系统更换 180 万元、涂层制备及配套设施 150 万元。缓蚀剂年消耗费用 45 万元, 在线监测系统维护费用 12 万元。将一次性投资按设备延长的使用年限分摊, 年均成本约 95 万元。成本测算考虑材料价格波动和施工难度系数, 留有 15% 的不可预见费用。投资构成中可复制推广的技术占比达 75%。

4.2 设备寿命延长与维护费用削减效益

改造后设备设计寿命从 8 年延长至 15 年, 避免提前报废损失约 1200 万元。年度检修费用从改造前的 280 万元降至 120 万元, 维护成本下降 57%。备件更换频次减少, 泵叶轮使用寿命从 6 个月延长至 18 个月, 法兰密封件更换周期从 3 个月延长至 12 个月, 年节约备件费用 85 万元。腐蚀导致的非计划停车从年均 4 次降至 1 次, 每次停车损失约 180 万元, 年减少损失 540 万元。检修停工时间从原来的 15 天缩短至 8 天, 增加有效生产时间提升产出价值约 320 万元。设备完整性提高降低安全事故风险, 减少应急处置和环境治理支出。

4.3 投资回报率与经济可行性评估

综合考虑投资成本和各项收益, 防腐改造项目静态投资回收期为 1.8 年, 动态回收期为 2.3 年。按 15 年运行周期计算, 采用 8% 折现率, 项目净现值达 6850 万元, 内部收益率为 42%, 远高于行业 12%~15% 的基准收益率。项目实施后年均现金净流入约 580 万元, 15 年累计现金流入 1.28 亿元, 投资回报倍数达 18.8 倍。

敏感性分析表明项目抗风险能力强。油价波动 $\pm 15%$ 时, 净现值变动幅度为 $-12%$ 至 $+18%$, 内部

收益率保持在 35%~48% 范围。缓蚀剂价格上涨 20% 仅影响整体效益 2.8%, 设备材料价格波动 10% 使净现值变化约 8%, 均不改变项目可行性。蒙特卡洛模拟 10000 次抽样计算显示, 项目净现值大于零的概率为 96.8%, 内部收益率超过基准值的概率达 98.2%。

与不采取防腐措施的基准方案对比, 15 年累计经济效益差额达 9200 万元。基准方案下设备第 8 年需整体更换, 投入约 2800 万元, 加上频繁检修和非计划停车损失, 总成本远高于改造方案。盈亏平衡分析显示装置负荷率保持 75% 以上即可盈利, 而实际运行负荷率已达 92%, 安全边际充足。

考虑技术外溢和环保效益, 项目综合价值更加显著。防腐技术可减少泄漏事故风险, 避免环境治理费用和声誉损失, 潜在价值约 500~800 万元。技术方案可复制推广至企业其他 3 套类似装置, 预期创造 2.1 亿元经济价值。延长设备寿命减少资源消耗与碳排放, 符合双碳战略要求。经济评价结果证实该方案具有优异的投资回报和推广前景, 为同类装置改造提供决策依据。

5 结论

工程应用结果表明, 该技术方案使高风险区腐蚀速率下降 78%, 设备检修周期延长 50%, 催化剂使用寿命提高 30%, 装置负荷率提升至 92%, 实现了腐蚀控制与生产效益的双重提升。经济评价显示项目投资回收期 1.8 年, 15 年净现值达 6850 万元, 内部收益率 42%, 具有显著的经济可行性和推广价值。

参考文献:

- [1] 谢志翔, 李吉广. 浆态床渣油加氢技术研究进展 [J]. 低碳化学与化工, 2025, 50(02):78-87.
- [2] 周振宇, 景晓, 岳志华, 等. 浆态床渣油加氢装置掺炼乙烯焦油的运行分析 [J]. 石油炼制与化工, 2023, 54(09):72-76.
- [3] 刘子成. 浆态床加氢裂化未转化油的二次裂化反应性能研究 [D]. 中国石油大学(北京), 2022.
- [4] 于祺, 李瑞峰, 田宏宇, 等. 浆态床渣油加氢油溶性催化剂研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(04):34-37.
- [5] 王廷, 侯焕娣, 董明, 等. 浆态床油溶性加氢催化剂前体的研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(09):3669-3676.

作者简介:

第一作者: 魏宁刚 (1990-), 男, 汉族, 甘肃平凉人, 本科, 职称职务: 设备工程师, 研究方向: 重油加氢装置设备腐蚀管理; 浆态床渣油加氢工艺设备腐蚀管理与防护。

通讯作者:

龚俊 (1991-), 男, 汉族, 河南驻马店人, 本科, 职称职务: 设备工程师, 研究方向: 浆态床渣油加氢装置设备运行管理。