

碳五分离装置溶剂再生釜 腐蚀机理研究及预防

陈 冰

(中韩(武汉)石油化工有限公司, 湖北 武汉 435000)

摘 要 本文基于碳五分离装置的工作原理及操作条件, 针对系统溶剂精制单元的关键设备——溶剂再生釜出现的腐蚀减薄现象进行深入分析, 揭示了其腐蚀机理: 萃取系统所使用的循环溶剂 DMF 与流程中的残余水在高温条件下发生水解反应, 生成甲酸等酸性物质, 而甲酸对设备所采用的碳钢材质具有显著的腐蚀性。由于生产需要, 再生釜长期维持在高温条件下运行, 不仅加速了 DMF 的水解速率, 也加剧了甲酸对设备的腐蚀作用, 导致溶剂再生釜出现严重的腐蚀减薄现象。基于此, 本文提出了针对性的预防措施, 从温度压力控制、系统水含量管理等方面进行优化, 以期有效降低 DMF 水解程度、减缓甲酸腐蚀速率、延长设备使用寿命提供参考, 进而保障碳五分离装置长周期安全稳定运行。

关键词 腐蚀机理; 高温水解; DMF 溶剂; 碳钢设备

中图分类号: TE65

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2097-3365.2026.16.039

0 引言

碳五分离装置作为乙烯装置重要的下游配套单元, 主要以乙烯装置副产的裂解碳五馏分为原料, 采用先进分离工艺将高附加值的双烯烃组分(主要为异戊二烯、环戊二烯、间戊二烯)从复杂混合物中高效分离。当前工业应用中, DMF(二甲基甲酰胺)萃取法因其优异的分选性能和经济性而成为主流工艺^[1], 中韩(武汉)石油化工有限公司碳五分离装置亦采用此成熟技术进行异戊二烯的工业化生产。DMF 是一种有机化合物, 其分子式为 C_3H_7NO , 是一种在化工生产中常用的有机溶剂, 具有沸点高、稳定性好等优点, 除卤代烃以外能与水及多数有机溶剂任意混合, 对多种有机化合物和无机化合物均有良好的溶解能力, 因此在石油石化行业中已经得到了广泛的应用。DMF 萃取法自提出至今已有几十年的历史, 经过长期充分的实践已经验证了其在化工生产中的实用价值。在该工艺流程中, 异戊二烯在 DMF 溶剂中溶解度大, 并且有着损耗较少、成本较低、选择性良好的优点, 纯 DMF 溶剂在常温常压下对碳钢设备几乎不产生腐蚀, 在异戊二烯分离过程中, DMF 表现出优异的选择性和较低的溶剂损耗, 同时可协同分离环戊二烯、间戊二烯等多种高价值副产品, 具有良好的经济效益。然而, 在实际工业运行中, 溶剂再生系统长期处于高温、含水的复杂环境中, DMF 的化学稳

定性受到挑战, 从而引发设备腐蚀问题, 这一现象值得深入研究与系统解决。

1 DMF 水解诱导的腐蚀机理与长周期影响分析

1.1 工艺流程与腐蚀现象

碳五分离装置以 DMF 作为溶剂进行相关组分的萃取分离, 溶剂再生釜的工作是将萃取单元的循环溶剂 DMF 通过高温分离, 解析出其中所含焦质, 并在氮气保护下排至废渣桶, 然后再送至厂外处理, 通过再生釜得到的粗溶剂进入溶剂精制塔内进一步精制处理, 经过精制并冷凝后的 DMF 进入萃取单元继续作为循环溶剂使用。溶剂再生釜采用减压蒸馏操作, 日常操作温度 $100 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 -0.082 MPa , 真空系统由真空泵维持。DMF 在中性、常温、常压工作条件下化学性质稳定, 对设备管线等不具有腐蚀性。

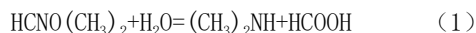
某公司碳五分离装置在 2022 年 7 月 3 日对溶剂再生釜进行日常切换排焦操作过程中, 发现其中一台溶剂再生釜 E-501S 腐蚀严重, 已出现减薄穿孔情况, 存在物料泄漏的相关风险, 对于日常生产有较大的安全隐患, 亟需查明原因。

1.2 水解反应机理分析

溶剂再生釜本身材质为碳钢, DMF 本身并不具有腐蚀性, 深入研究表明, 虽然 DMF 化学性质较为稳定,

作者简介: 陈冰(1999-), 男, 本科, 助理工程师, 研究方向: 石油化工。

但在高温条件下遇水则易发生水解反应,进一步生成甲酸和二甲胺等产物。溶剂再生釜由于生产需要长期维持在 100 ℃以上的高温操作条件,因此会极大地促进该反应进行,该反应的方程式如下:



该反应的产物之一(甲酸)是一种有机物,其官能团为羧基,属于羧基酸,其化学式为 HCOOH ,在常温、常压下为无色有刺激性气味的液体,具有较强的腐蚀性,其水溶液呈现弱酸性,在水中电离产生 H^+ ,与金属材料发生化学反应,对设备管线等危害极大,长期运行必然会导致设备腐蚀,不仅会缩减设备运行周期,对于日常生产更是存在着较大的安全隐患。为验证上述机理,对再生釜内残留物进行了化学成分分析。实验结果显示,残留物中甲酸含量高达 0.85 wt%,pH 值降至 3.2,同时检测到大量 Fe^{2+} 离子。电化学测试表明,在含 0.8% 甲酸的水溶液中,碳钢在 95 ℃下的腐蚀速率达到 1.28 mm/a,远高于装置设计允许的 0.1 mm/a。甲酸对碳钢的平均腐蚀速率与温度有关,在甲酸浓度一定时,其平均腐蚀速率在 20 ~ 90 ℃温度范围内逐渐增大,在 90 ℃时平均腐蚀速率达到最大值,之后趋于平稳^[2]。由于溶剂再生釜日常操作温度大于 90 ℃,此时甲酸对于设备的平均腐蚀速率最大,对于设备运行影响也最大。

1.3 腐蚀影响机理

腐蚀过程本身产生的 Fe^{2+} 离子,不仅是腐蚀产物,更扮演了催化剂的角色。研究明确指出, Fe^{2+} 离子对釜内残余的双烯烃(如异戊二烯)聚合反应具有显著的催化作用。这种催化聚合导致再生釜内结焦现象加剧。生成的焦质附着在加热盘管及釜壁,严重恶化传热效率。为维持设定的分离效果,操作上往往被迫提高加热蒸汽量或温度,这反过来又进一步加速了 DMF 的水解和甲酸的生成速率。如此便形成了一个难以打破的“腐蚀(产生 Fe^{2+})→催化结焦→传热恶化→温度升高→加速腐蚀(产生更多 Fe^{2+})”正反馈恶性循环,使得设备状态急剧恶化。整个影响过程如图 1 所示。

从该流程可以看出,DMF 在高温下发生水解生成了甲酸,甲酸本身的酸性和腐蚀性会对设备运行状况造成影响,进而影响系统长周期运行。而腐蚀导致的铁离子浓度升高会加速双烯烃聚合,造成结焦堵塞,同样也会影响系统的长周期运行。因此,针对该腐蚀过程进行预防,尽可能减小设备腐蚀程度,对于延长再生釜的运行周期,维持系统的长期稳定运行有着重要意义^[3]。

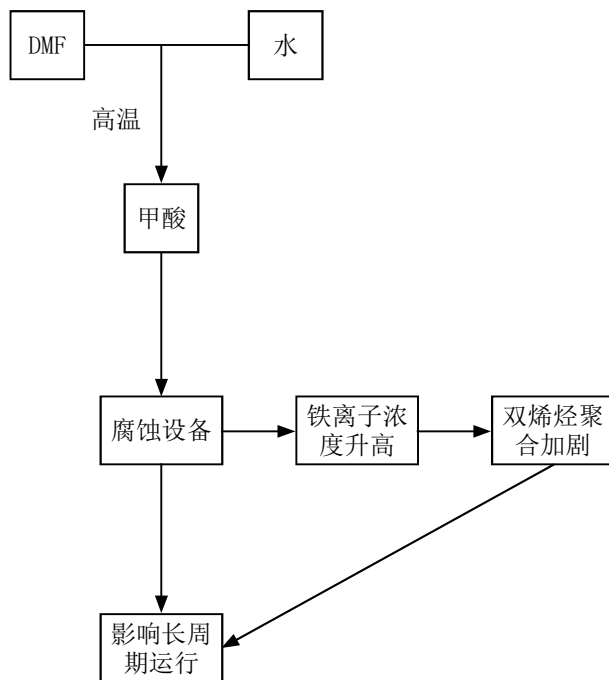


图 1 DMF 水解对设备长周期运行的影响

2 腐蚀预防与长周期运行保障措施

2.1 优化操作参数

1. 减压蒸馏。研究表明,DMF 发生水解反应的反应速率受温度影响较大,当温度上升时,该水解反应速率上升,而在常温下 DMF 几乎不发生水解。实验证明,DMF 在 90 ℃以下时水解程度较低,对系统的影响较小,因此可以通过控制操作温度来抑制 DMF 水解。溶剂再生釜主要作用是将循环溶剂蒸馏来达到分离提纯的效果,DMF 沸点为 154 ℃,在该温度下 DMF 发生水解反应速率较快。因此,在常温、常压环境下通过控制操作温度来抑制 DMF 水解的可行性较小。但通过真空系统维持的负压操作,可有效降低操作温度,在保证分离效率的同时抑制水解反应。碳五分离装置溶剂再生釜真空系统由两台液环真空泵 PK-413 AX/SX 提供。建议进一步优化真空度控制策略,将操作温度严格控制在 90 ℃临界点以下,从源头上减少甲酸生成,进而降低产物甲酸对于设备的腐蚀。

2. 优化汽提塔参数。汽提塔的主要作用是对溶剂混合物进行分离提纯,除去溶剂中所含的其他物质,在该过程中,水在气提塔内也被脱除。气提塔的调整主要通过灵敏板的温度的监测来进行:灵敏板温度低时,对相关组分的分离不彻底,导致塔釜内烃及水的含量超标;灵敏板温度过高时,容易在塔内导致溶剂水解及双烯烃聚合,且易使溶剂蒸至塔顶造成溶剂损

失及产品质量波动。因此,需要精细控制汽提塔灵敏板温度在 140 ~ 163 °C 最佳区间,提高脱水效率,同时避免温度过高引发溶剂水解及双烯烃聚合。

2.2 系统水含量管理

水是 DMF 发生水解反应的必要条件,其含量对于该腐蚀过程也有着较大影响,水作为 DMF 溶剂水解反应的原料,其含量增大时会导致该水解反应正向移动,甲酸生成增多,反应速率加大,进一步导致溶剂再生釜腐蚀情况加剧。系统中水的来源主要为上游原料中含水及新鲜溶剂带水,对于原料及新鲜溶剂中的水含量的多少难以进行控制,但可以通过工艺流程中的相关操作脱除进入系统中的水,进而减小对于系统的影响。

水是 DMF 水解的必要反应物,系统水含量直接决定腐蚀程度。因此,为尽量抑制甲酸生成,减少其对设备的腐蚀,需要进一步严格控制溶剂系统水含量指标,针对原料带水及新鲜溶剂含水等不可控因素,建立全方位水分管控体系。

碳五分离装置储罐设有脱水包,脱水包液位由现场玻璃板液位计及远传液位计进行监测。日常发现水包液位异常上升时,操作人员对罐进行密闭脱水操作,排出的水进入地下密闭放净系统统一处理。进一步完善储罐脱水包液位监测机制,建立定时、定量脱水操作规程,确保含水物料及时分离。

2.3 缓蚀剂应用技术

目前设备所采用的碳钢材质极易被甲酸腐蚀,而甲酸的产生在当前操作条件下难以完全杜绝,因此可以采用加入缓蚀剂的方式来降低甲酸对设备的腐蚀程度,进而达到预防的效果。

此前已有实验论证了缓蚀剂对甲酸水溶液腐蚀速率的影响。实验数据显示,使用苯甲酸钠、硫脲、六次甲基四胺、十二烷基磺酸钠和苯并三氮唑进行配置的缓蚀剂对甲酸缓蚀效率能够达到 95.7%^[4],因此加入缓蚀剂能够极大程度上减轻甲酸对设备的腐蚀。建议开展工业级缓蚀剂筛选与评价,制定科学的加注方案,并建立缓蚀效果监测机制。

2.4 材质升级与表面处理

当工艺优化无法完全消除腐蚀风险时,对高风险区域进行设备材质升级是保障设备本质安全的重要手段。碳钢在含甲酸的高温含水环境中腐蚀速率极高,年腐蚀速率可达 1.28 mm/a,远超设计允许值。因此,针对腐蚀最严重的部位,如再生釜底部、加热盘管、溶剂再生塔底贫液出口管道及泵体等,推荐采用耐蚀性能

更优的金属材料。实践证明,奥氏体不锈钢 316L 在含氯离子等腐蚀介质的环境中表现出良好耐蚀性,年腐蚀速率可低于 0.01 mm,使用寿命较碳钢显著延长^[5]。

2.5 智能监测与预警系统

在明确碳五分离装置溶剂再生釜的腐蚀机理基础上,开展系统的腐蚀风险评估与管理策略研究,是衔接机理分析与防控实践的关键环节。设备的服役寿命与其所处环境下的腐蚀速率呈显著负相关,通常可通过腐蚀速率—壁厚损耗模型进行预测,构建基于物联网技术的腐蚀监测网络,在再生釜关键部位安装超声波测厚传感器和 pH 值在线监测探头,结合大数据分析建立腐蚀速率预测模型。当监测数据偏离正常范围时,系统自动触发预警,提示操作人员及时调整工艺参数或采取维护措施,实现腐蚀风险的主动防控。确立“预防优于更换”的主动运维理念,通过前端干预降低腐蚀发生概率与速率。

3 结束语

本文通过系统分析碳五分离装置溶剂再生釜的腐蚀失效案例,揭示了 DMF 高温水解—甲酸腐蚀的机理链条,并提出了多维度协同防控策略。实践证明,通过工艺参数优化、水分精准控制、缓蚀技术应用及设备材质升级等综合措施,可显著延长再生釜使用寿命,保障装置安全稳定运行。研究成果对于同类型以 DMF 为溶剂的萃取分离装置具有广泛的借鉴意义。未来研究将聚焦工业级缓蚀剂筛选与评价及智能腐蚀监测系统的构建,为碳五分离装置的长周期高效运行提供更加完善的技术支撑。

参考文献:

- [1] 张宏宇,韩德求,许凌子,等.烷烃类混合碳五馏分分离工艺模拟与优化[J].石油炼制与化工,2024,55(11):144-148.
- [2] 王兆旭.石油化工企业高酸原油高温部位设备腐蚀防护研究[J].中国设备工程,2026(S1):79-82.
- [3] 赵建武,和冰涛,马猛.碳五分离装置溶剂再生釜长周期影响因素分析[J].石油化工应用,2020,39(12):114-116.
- [4] 王佳.杂环化合物与表面活性剂复配在甲醇/甲酸介质中的缓蚀作用[D].内蒙古:内蒙古科技大学,2022.
- [5] 杜晨阳,刘畅,张铭,等.甲酸浓度对 316L 不锈钢腐蚀钝化—活化转变行为的影响[J].工程科学学报,2022,44(08):1379-1385.