

# 煉油廠裂解單元的腐蝕問題及防制

王逸萍\*、何奇律\*、張行\*、沈宏俊\*

## Corrosion Problem and Prevention of Cracking Unit in Refinery

*Yih-Pean Wang\* , Chyi-Liuh Ho\* , Hsing Chang\* and Hung-Chung Shen\**

### 摘 要

煉油工業中的重要製程之一是將重油(heavy oil)轉化成高經濟效益的輕油(light oil)。由於製程中含有硫化氫，氰化物等腐蝕因子，對設備的安全性是一嚴苛的威脅。本研究以現場實際發生的案例為主要討論點，由破損原因診斷分析到防蝕對策的提出，均有一系列報告。根據分析結果顯示，造成第二冷卻器破損的主要原因是停爐期間過多的硫酸基生成造成的酸性腐蝕及流體沖蝕。有效的解決對策包括(1)緩衝板施以熔射處理，以避免流體直接對冷卻管沖蝕(2)添加水洗設備，以免腐蝕因子的濃縮效益(condensation)造成嚴重腐蝕(3)增加中和胺劑量，有效調整系統pH值以保護冷卻器管束，並調整pH值在7.5~8.0之間。

關鍵詞：沖蝕腐蝕，冷卻器，緩衝板，中和胺。

### ABSTRACT

It is the key unit in refinery to convert heavy oil into more valuable lighter products. Equipments in this unit are in the crucible of corrosive agents like hydrogen sulfide, chloride and cyanide. However, low pH value corrosion was the main cause for the performance failure in this case. In the period of emergency shutdown, the formation of excess sulfuric acid includes the decreasing of pH value of overhead system. When acids are involved, the effect of flow velocity on erosion-corrosion problem is often pronounced and extensive. Several strategies, including suitable surface treatment to protect the baffle, using water wash to cancel the concentration of corrosive agents and injecting enough neutralizer to control pH value in the range of 7.5~8.0 of overhead system, are suggested to minimize the corrosion problem.

Key Words: erosion-corrosion, cooler, baffle, neutralizer

## 一、前言

任何的碳氫化合物，特別是石蠟烴(Paraffins)，在高溫之下必定產生裂解反應，而使分

子量較大的碳氫化合物分裂成二個或二個以上的小分子。石油煉製工業中就利用這個簡單的原理發展成很多有關裂解方面的製程方法，將價值低的重質油裂解成價值較高的輕質油，或僅是單

\* 中國石油公司煉製研究所

\* Refining & Manufacturing Research Center, Chinese Petroleum Corporation

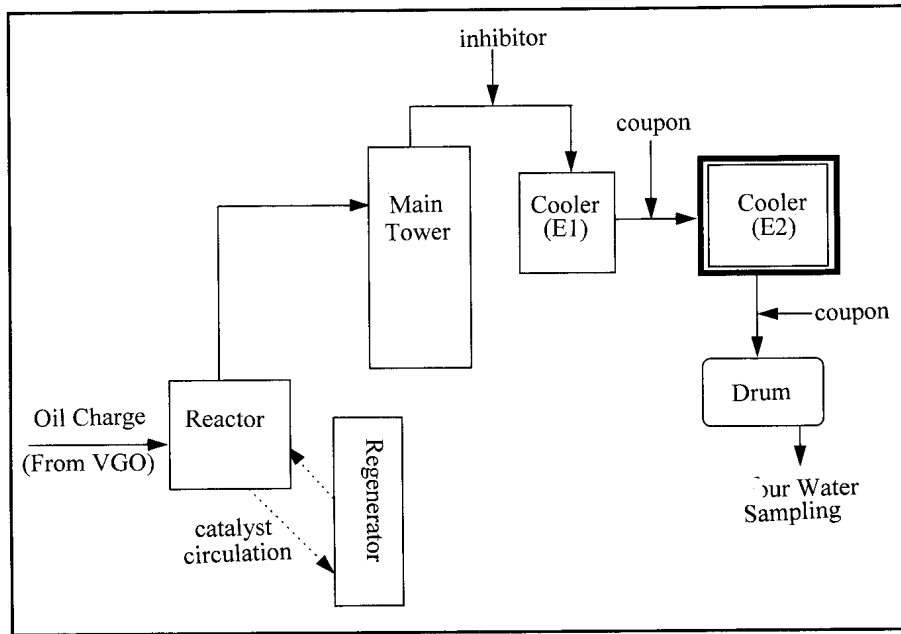
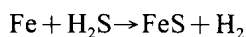


圖 1 煤裂工場製程流程圖

Fig. 1 Process diagram of catalyst cracking unit

純的裂解改變油品之性質以符合該類油品的規範。而在其裂解過程中，有的為了使其裂解後之產品無論品質或產率均能達到理想的程度而必須使用觸媒(catalyst)；有的則只對裂解溫度及反應時間做適當控制即可達到預期的目的。於觸媒反應的製程，所用的觸媒呈細粒狀；在其進入反應器之前，即先與進料油混合。而由於觸媒是由再生器出來的，溫度很高，當其與進料油混合，經由"舉升管"(riser)進入反應器之前，裂解反應已先進行，俟進入反應器後，所有的裂解反應已近於完成。因此，反應器的作用，主要是使反應更為完全，以及讓觸媒粉與裂解後之油氣完全分離。

由於原油中均含有某種程度的硫，一般而言，在煉油製程衍生的材料問題包括沖蝕、高溫硫化腐蝕及濕式硫化氫腐蝕等<sup>(1~3)</sup>。於本裂解工場常見的腐蝕機構主要為Fe與H<sub>2</sub>S的反應：



其中，硫化鐵一旦形成，於靜態單純的硫化氫腐蝕環境，將因其緻密性而保護底材，腐蝕反應因而緩慢下來。但若系統中含有氫離子及氰化物(cyanide)，則會破壞硫化鐵保護層而加速腐蝕反應的發生。此外，氰化物可與Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>形成錯化合物而導致H<sub>2</sub>生成，單純的H<sub>2</sub>生成後即變成汽泡逸失，對鋼材並無危害；然而另一方面，氰化物卻也有阻止2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>氫離子還原反應發生的能力及特性，使得氫無法以氫分子逸失，而以氫質子型式存在，於是因氫離子尺度已小到可穿透進入鋼板，造成所謂的氫起泡(hydrogen blistering)破壞。本研究主要是以煉製工場分餾塔頂的冷卻器破損為例，由其破損型態、產生原因到防蝕策略做一系列的說明及討論。

## 二、案例分析

### (一)背景資料

表一 本案使用材料之 ASTM 標稱化學成分

Table 1 The compositions of materials used in this case

Unit : wt %

	C	Si	Mn	P	S	Fe	Other
A179	0.06-0.18	—	0.27-0.63	0.05max.	0.06max.	Bal.	—
A285C	0.28max.	—	0.98max.	0.04max.	0.04max.	Bal.	—
A283	0.14max.	0.40max.	0.90max.	0.04max.	0.05max.	Bal.	Cu * 0.20min.

\* when Cu is specified

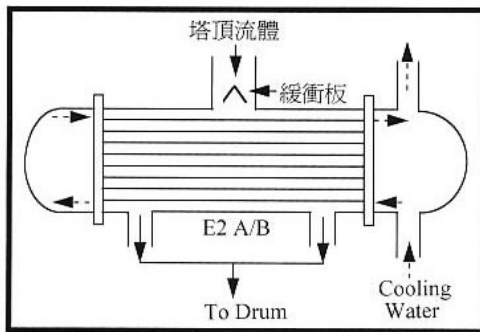


圖 2 第二冷卻器構造簡圖  
Fig. 2 Simple Construction of second cooler

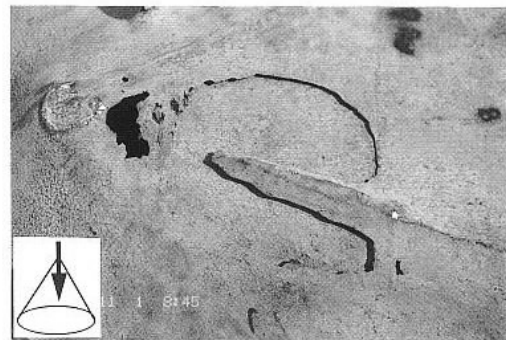


圖 4 緩衝板外部照片  
Fig. 4 External appearance of baffle

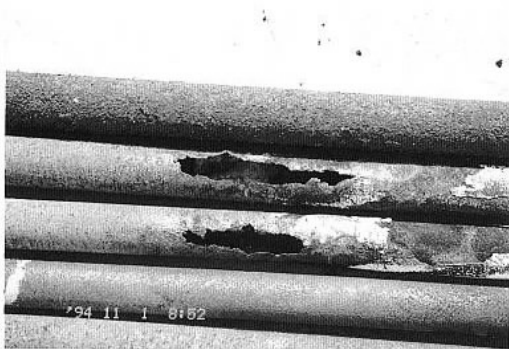


圖 3 民國八十三年破損管取樣外觀  
Fig. 3 Morphology of tubes failed in 1994

圖1為煤裂工場製程流程圖，製程中反應器 (reactor)出來的氣流會經第一冷卻器(E1 cooler)及第二冷卻器(E2)兩段冷卻，本分析案例為第二冷卻器，編號E2A / B的A座。E2冷卻器之殼端 (shell)材料為ASTM A285C，管束(tube)為ASTM A179，緩衝板(baffle)則為ASTM A283，其成分

如表一所示。入口溫度 $63.2^{\circ}\text{C}$ ，出口溫度為 $43^{\circ}\text{C}$ ，壓力約為 $0.8\text{kg} / \text{cm}^2$ ，殼側端(shell side)流體為系統之塔頂油，管側端(tube side)則為來自冷卻水塔之冷卻水(cooling water)。管束之原始尺度；外徑為 $19.05\text{mm}$ ，壁厚 $2.1\text{mm}$ ，緩衝板厚 $10\text{mm}$ 。依據現場描述，八十二年六月中旬開機後，曾因公用工場中壓蒸汽及供電不順而緊急停機7~8次。停機時停止進油，但是觸媒循環(catalyst circulation)仍照常運轉，以便可隨時重新開機。其中在冷卻器E2前後均有腐蝕測試裝置(coupon)，以監控製程對材料的腐蝕程度。

E2 冷卻器於八十三年五月換管，但於使用三個月即告破損，同樣的情形又在八十四年底發生，壽命也僅有一年。這兩次破損與平常的三年壽命均有相當的差距，因而促使本項分析研究之

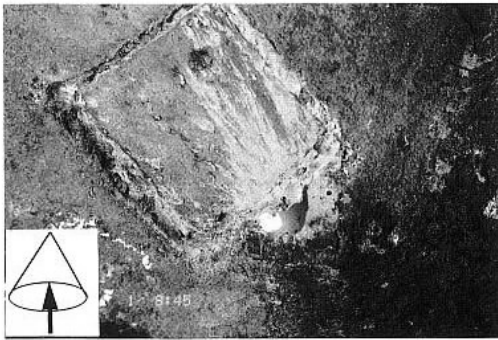


圖 5 緩衝板內部照片  
Fig. 5 Internal appearance of baffle

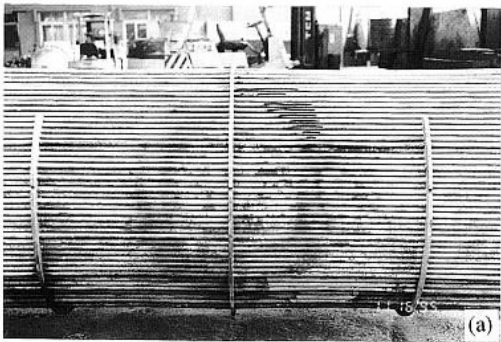


圖 6 民國八十四年破損管取樣外觀  
Fig. 6 Morphology of tubes failed in 1995

進行。

## (二)分析方法及結果

### (1)現象描述

圖 2 為第二冷卻器 E2A 的構造簡圖，圖 3 為八十三年九月間的取樣管照片，最上一支是正

常的管件，下面則分別是蝕破及減薄的鋼管，其表面及內部均有明顯的腐蝕生成物，同時可看出腐蝕破孔多發生在減薄區且是由管外向內蝕破。圖 4 為緩衝板外部(塔頂油直接衝擊面)照片，於八十三年五月的貼補孔(Patch)已擴大許多，表面有兩個破孔，小孔是塔頂油沖蝕所造成，而較大破孔則是由內部向外腐蝕，且非由沖蝕破孔所致，這是較特殊的地方。圖 5 為緩衝板內部照片，腐蝕位置在貼補銲接位置附近。圖 6 為八十四年十一月間 E2A 再度發生破損的管件外觀。由照片可看出此次發生破損的區域集中在緩衝板外圍的 12 點鐘到 3 點鐘方向。此現象和製程流體與緩衝板接觸方向有關，研判應是緩衝板擺放位置(alignment)不平均所致。

### (2)抑制劑分析

工場採用的成膜型腐蝕抑制劑(filmer corrosion inhibitor)經性能測試後，其效率值小於5%，顯示現行使用的抑制劑並未有良好的性能表現。再加上緩衝板破損亦促使抑制劑成膜不易，導致性能無法發揮。另外，此抑制劑只適用於鹼性環境，而案例發生事故時的pH已降至4.2，造成抑制劑之不適合。第二次破管擬添加中和胺以避免pH值降低，但也因其本身的有效濃度太低，以致無法發揮中和作用，而使得抑制劑之效果無法產生。

### (3)腐蝕生成物分析

為確認圖3取樣管件內外的腐蝕生成物(deposit)，遂取樣加以分析。表二為X-ray分析結果，其組成主要是鐵的氧化物、硫化物及氧化鈣。經由產物分析的結果，顯示管外部的白色生成物是冷卻水外漏而來，並非是腐蝕抑制劑本身的沈積，另外，此處的腐蝕源仍與酸性腐蝕有極大關係。至於第二次破管的腐蝕生成物，也與第一次類似。

### (4)硬度測試

煉油廠裂解單元的腐蝕問題及防制

表二 腐蝕生成物之組成分析

Table 2 The composition analysis of corrosion products

項目	樣品	紅棕色	白色
Loss of Ignition(600°C)		-	-
Acid in Soluble Matter(%as SiO <sub>2</sub> )		trace	trace
Iron(%as Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		78.8	5.0
Phosphorous(%as P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )		trace	7.1
Sulfur(%as SO <sub>3</sub> )		6.4	1.3
Magnesium(%as MgO)		0.8	5.0
Calcium(%as CaO)		trace	40.5

表三 民國八十三年破損管件硬度測試結果

Table 3 Hardness test of tubes which was failed in 1994

試片 編號	測試值 (Hv)	平均值 (Hv)	試片 編號	測試值 (Hv)	平均值 (Hv)
P1	152,149,160,128	147	P7	130,141,179,169	155
P2	137,116,127	127	P8	201,192,125,123	160
P3	130,140,146,145	140	P9	137,149,145,153	146
3-1	160,169,137	155	P10	153,141,172,141	152
P4	147,143,125,128	136	P1-5	138,121,142,141	136
P6	168,156,132,152	152	BW	130,160,131	140

註：依 ASTM A179，鋼管硬度不超過 72HRB(73HRB  $\approx$  135Hv)

根據 ASTM A179 的規定，鋼管硬度應低於 72HRB。第一次破管取回的管件硬度測試結果如表三所示，顯示硬度已超過規範，故應注意硫化物應力腐蝕破裂(SSCC)的潛在威脅<sup>(4)</sup>。第二次破管取回的管件，類似於第一次之情況，不論在正常管件或破損管件，其硬度分佈都極散亂(random)，部份比規範高，部份則否。綜合兩次的硬度測試結果，顯示材質硬度高低在本破損案中應非主要原因。

(5)顯微組織觀察

圖 7 為鋼管的金相組織，乃典型的肥粒體-波來體之碳鋼組織，材質並無異常。至於破損管表面，經由圖 8 的 SEM 觀察，顯示有孔蝕(pitting)現象，且蝕孔是因孔蝕貫穿而破損。

(6)酸水分析

E2 前後裝有腐蝕試片(coupon)以監控防蝕效果，發生破裂時，依現場分析<sup>(5~6)</sup>，其腐蝕速率達 17.73mpy，酸水(sour water)中的總鐵量亦

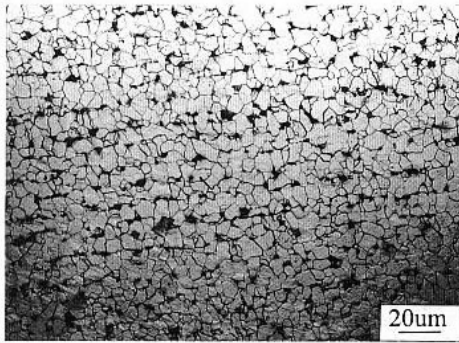


圖 7 鋼管之金相組織  
Fig. 7 Tube microstructure in this case

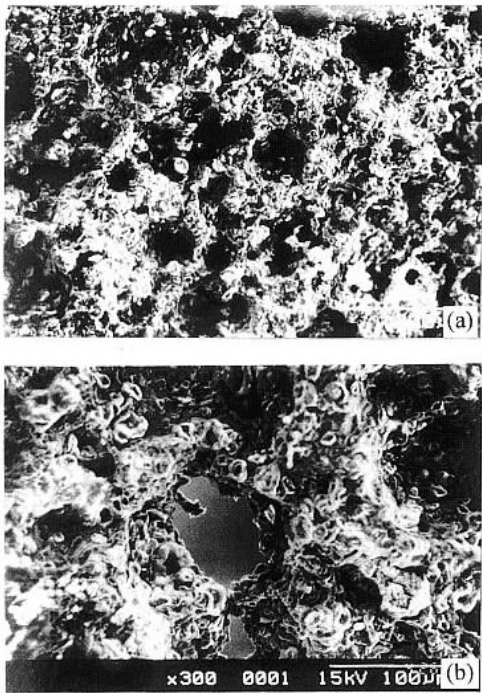


圖 8 破損管表面的 SEM 觀察  
Fig. 8 Typical SEM photograph of the fracture surface in failure tubes

上升 10 倍(0.43ppm 升至 4.5ppm, 標準值為不得高於 1ppm)顯示腐蝕已極嚴重。又根據酸水分析, 發生事故的同時, pH 值均由平常的 8.0~9.0 驟降至 4.2 左右, 且  $\text{NH}_3$  含量也降低許多。為了解 pH 值降低的真正原因, 本組乃另取酸水樣品以作進一步分析。

#### 1. 84 / 8 / 8 取樣酸水分析

民國八十三年七月十三日到八十三年九月一日期間的下腳水之水質分析結果如圖 9 所示, 停機後氯離子濃度由 0.9ppm 升高為 5.9ppm, 而氟離子濃度由 4.2ppm 降至可偵測的濃度以下, 其濃度變化都不大; 但是  $\text{SO}_4^{2-}$  離子濃度卻從停機前的 7.6ppm 升高至停機期間的 100ppm, 顯示在緊急停爐期間有過多的硫酸生成, 導致緊急停爐期間下腳水的 pH 值會明顯降低。

#### 2. 85 / 2 / 29~85 / 3 / 1 期間

八十五年二月底工場因作動閥(Slide Valve)失控而緊急停爐, 為再次確認開停爐期間系統之 pH 值及各腐蝕因子的濃度變化, 又自現場再取其下腳水做相關分析, 所得結果如圖 10 所示。顯示緊急停爐一小時內, 塔頂系統之 pH 值及鐵離子濃度並無太大的變化, 但經過五小時後, 下腳水的 pH 值已低至 4.2, 而鐵離子含量也升高近 20 倍之多, 這種情形在進油正常操作後又回復正常(pH 回至 8~9 之間, 鐵含量在 0.6ppm 以下), 由此可知停爐期間將因硫酸濃度過高而使塔頂系統遭受酸性腐蝕的侵害。

### (三) 綜合討論

本案例因酸水中的 pH 值降低而發生腐蝕破孔, 由水質分析結果發現, 正常操作期間, 下腳水所含的氯離子, 硫酸根及氟離子濃度都很低, 而在停機期間硫酸根離子濃度明顯升高; 顯示停機期間下腳水 pH 值降至 4.2 的原因, 是由於硫酸含量較正常操作時增加十倍以上所致。大量硫酸的產生, 主要是由於緊急停爐期間, 為爭取操作時效, 雖未進油料但仍持續進行觸媒循環操作以便保持反應器及再生器的溫度。工場此時是以火炬油(Torch Oil)為熱源, 並通入蒸氣於反應器中, 使觸媒在反應器中循環時能保持一定的溫度(約 480 °C)。然而因火炬油中含有的硫份會反應

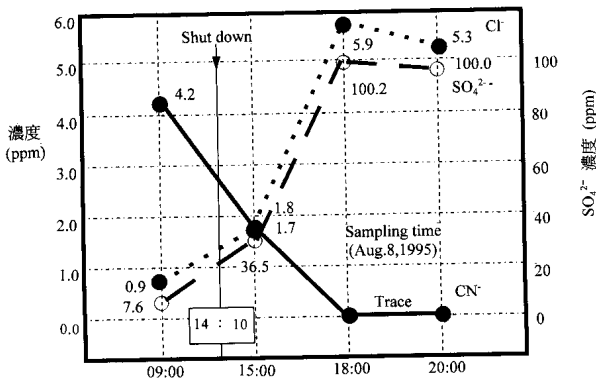


圖 9 民國八十三年下腳水之水質分析  
Fig. 9 Drum water analysis sampled in 1994

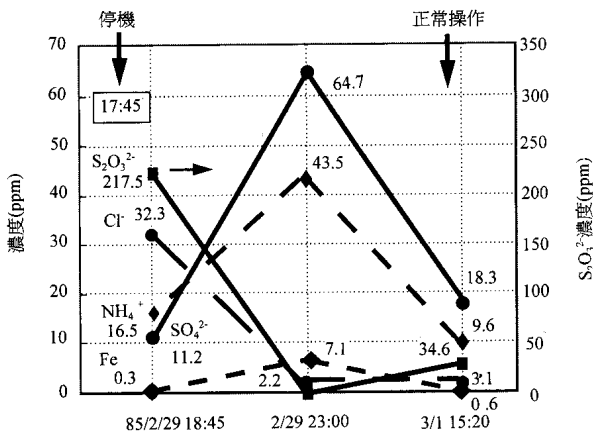


圖 10 民國八十五年二月下腳水之水質分析  
Fig. 10 Drum water analysis sampled in 1996

成  $\text{SO}_2$  及  $\text{SO}_3$ ，這些成份經由觸媒的循環帶至反應器而溶解於蒸氣中，於是有大量的  $\text{H}_2\text{SO}_3$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$  酸基形成。正常狀況下，油料中的  $\text{NH}_3$  會優先和酸基反應，故酸腐蝕不易發生。但在本案之不正常情況下，由於未正常進油，無  $\text{NH}_3$  以供中和，造成腐蝕效應的突顯。除此之外，沖蝕 (erosion) 及氰化物的存在更加速了腐蝕反應的進行。這些因素的共同作用，是為本案例腐蝕破損的主要原因。

### 三、防蝕策略

有關此煉製工場的腐蝕問題，一般常採取的

防蝕策略包括水洗、添加聚硫化物 (poly-sulfide)、添加防蝕抑制劑及提升設備材料等方法 (7 ~ 8)。根據前面的水質分析，氰化物含量只有 4ppm 左右，從經濟的觀點而言，尚無添加聚硫化物的必要。因此水洗、添加防蝕抑制劑及緩衝板防蝕為可行之防蝕方法。

#### (1) 水洗

水洗 (water wash) 是本工場防蝕策略中最重要的方法，其目的有四個：(1) 移除氰化物，(2) 移除其內之固體物質，(3) 降低氯離子濃度及 (4) 除去大部份的  $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{NH}_3$ 。至於水洗位置，除在第一及第二級濕氣壓縮機 (wet gas compressor) 出口處應設有注入點外，在主塔塔頂管線亦應設置水洗點，且應儘可能在前面將  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CN}^-$  等各種腐蝕源除去，以避免腐蝕產生。至於水量則以不低於主塔塔頂流量的 6% 為原則。

#### (2) 添加抑制劑

利用抑制劑來控制腐蝕狀況，是本案破損當時使用的防蝕方法。以成膜型抑制劑 (filming inhibitors) 進行防蝕作用有三：(1) 減少沉積物生成及移除鬆散的  $\text{FeS}$ ，以免沈積腐蝕，(2) 保護  $\text{FeS}$  皮膜以免酸水侵害，(3) 保護水洗不到的地方，以減少腐蝕。為了彰顯其效果，必須注意兩件事，第一是必須適時適量的添加，因為添加量不夠的話，很可能形成局部保護形成陰陽極區域而加速腐蝕。其二是須考慮抑制劑的適用範圍。以本案而言，所用藥品只適用於中鹼性環境下，對於停機後再啓用時的酸性環境並無法提供應有的保護功能。此時，在抑制劑的使用上可改善的策略有二：

1. 仍使用原來的成膜型抑制劑，但在停機期間須添加中和胺以調整 pH 值，使抑制劑發揮最大的保護效果。但必需注意的是，若是預期性的停機應提早添加中和胺，不可等發現 pH 值降低後才添加。至於在未預警的緊急停爐狀況下，也

必需在一小時內注入足量的中和胺以控制系統的 pH 值，唯有如此才能有效防止腐蝕的傷害。

2. 改變抑制劑組成配方，使其在停機時的酸性環境下亦具功效。至於擬採何種方案可就價格及操作便利方面予以考量。

### (3) 緩衝板防蝕

緩衝板一般壽命在 3 年左右，但因其對管束保護扮演極重要之角色，一旦有異常狀況發生，將由於緩衝板失效導致熱交換管沖蝕及腐蝕的發生，因此有效保護緩衝板是必須的。緩衝板保護必須兼具防腐蝕及沖蝕功能，在管束端必須以防腐蝕為主，在流體端則以防沖蝕為主。綜觀能達此雙重目的者，則以高速火焰熔射最適合。現場試用一年半後亦顯示實際的保護效果。

## 四、結 論

本案例中 E2A 冷卻器破損的主要原因在於緊急停爐期間因過多的硫酸類酸基生成，促使塔頂系統之 pH 值降至 4.2 而引起酸性腐蝕，而在有酸存在的環境下，流體的流動更強化了沖蝕-腐蝕的效應。由於此問題主要發生在緊急停爐期間，因此最直接的解決方法就是儘量減少緊急停爐的次數。若緊急停爐無法避免時，可採行的防蝕方法包括緩衝板表面進行防蝕處理，以避免管束因緩衝板失效導致流體直接衝擊，緊急停爐期間亦須適時加入足量的中和胺，調整系統 pH 值在 7.5 ~ 8.0 以防止酸性腐蝕的侵害。

### 參考文獻

1. Eddie C. French ; *Materials Performance*, March, 17 (1978) 20.
2. Russel C. Strong and S. Mark Wilhelm ; *Oil & Gas Journal*, Sep., 89(1991) 81.
3. E. Mirabal, S. Bhattacharjee and N. Pazos ; *Materials Performance*, July, 30 (1991) 41.

4. NACE standard MR-01-75, 1978 revision.

5. 中國石油公司煉製研究所內部報告，煉製工場主塔頂流冷卻器腐蝕問題研討報告(1994)。

6. 中國石油公司煉製研究所內部報告；煉製工場主塔容受槽循環過程中 Low pH 改善方案建議書(1994)。

7. Ernest F. Ehmke ; *Hydrocarbon Processing*, July, 60 (1981) 149.

8. Russell C. Strong, Veronica K. Majestic and S. Mark Wilhelm ; *Oil & Gas Journal*, Oct., 89(1991) 86.