

分类号: TK172 密级: _____

U D C: _____

华东理工大学

学位论文

高压加氢换热装置 NH₄Cl/NH₄HS 结垢预测模型研究

叶文莹

指导教师姓名: 周帼彦 教授

华东理工大学

申请学位级别: 硕士 专业名称: 动力工程及工程热物理

论文定稿日期: 2021.05.10 论文答辩日期: 2021.05.28

学位授予单位: 华东理工大学

学位授予日期: _____

答辩委员会主席: 都丽红 教授
高工
评 阅 人: 黄毓辉 副教授
唐建群 副教授

作 者 声 明

我郑重声明：本人恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的结果。除文中明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何他人已经发表或撰写过的内容。论文为本人亲自撰写，并对所写内容负责。

论文作者签名：

年 月 日

高压加氢换热装置 NH₄Cl/NH₄HS 结垢预测模型研究

摘要

随着全球能源危机的日益严重，我国原油产量逐年下降，原油进口量和对外依存度不断提高。大量进口高硫（2%以上）、含硫（0.5%~2.0%）、高氮、高氯的低劣原油，进一步促使国内石化企业逐步向工况恶劣化和严苛化、设备新型化和大型化的趋势发展，从而导致高压加氢换热装置因铵盐结垢腐蚀失效的问题普遍存在。为了定量分析并表征铵盐结垢腐蚀的情况，本文针对石化高压加氢换热装置垢样进行微观组织分析，并基于热力学理论，采用仿真方法构建 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度预测模型，进一步结合热重分析方法建立 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢速率预测模型。主要研究工作及获得的结论如下：

(1) 通过 SEM、EDS、XRD、IR、IC 等微观测试分析方法，对 6 个高压加氢换热装置的垢样进行了微观形貌及成分分析，探讨了高压加氢换热系统铵盐结垢腐蚀过程及原因。结果表明，NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢主要出现在换热器 E102 和 E103，且 NH₄Cl 的临界结垢温度高于 NH₄HS；

(2) 运用热力学理论，构建了不同压力下 NH₄Cl 和 NH₄HS 结晶平衡曲线，并进行 Aspen 仿真分析计算两类铵盐结晶平衡温度，并进一步分析了压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的影响。通过上述分析，获得了两类铵盐的结晶平衡温度，建立了铵盐结垢温度预测模型，同时发现，压力、温度和元素含量为铵盐结垢温度主要影响因素；

(3) 根据结垢温度预测模型和热重分析，分别对铵盐结垢生成速率和分解速率进行了计算分析。将生成速率和分解速率相结合，构建了 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢速率预测模型，进一步研究表明，在两类铵盐的结垢温度范围内，结垢速率随温度增加呈非线性增加趋势。

关键词：高压加氢换热装置；铵盐腐蚀；热解；结垢过程；预测模型

Study on prediction model of NH₄Cl/NH₄HS scaling in high pressure hydrogenation heat exchangers

Abstract

In the context of the increasingly severe global energy situation and the increasing external dependence of crude oil year by year, China's large imports of low-cost high-sulfur, high-nitrogen, chlorine-containing crude oil, results domestic petrochemical enterprises gradually moving towards the development direction of crude oil shoddy, harsh conditions, large-scale installation, which triggered a series of corrosion failure accidents. In order to quantitatively analyze and characterize the scaling and corrosion of ammonium salt, the microstructure of scale samples from petrochemical high-pressure hydrogenation heat exchanger device are analyzed. Based on thermodynamic theory, a prediction model for scaling temperature of NH₄Cl and NH₄HS is established by simulation method, and a prediction model for scaling rate of these is further established by combining thermogravimetric analysis method. The main research work and conclusions are as follows:

(1) The microscopic morphology and composition of scale samples from six high pressure hydrogenation heat exchanger devices are analyzed by means of SEM, EDS, XRD, IR, IC and other microscopic test methods, the process of ammonium salt scaling corrosion is discussed. The results show that the scaling of NH₄Cl and NH₄HS mainly occurs in heat exchangers E102 and E103, and the critical scaling temperature of NH₄Cl is higher than that of NH₄HS.

(2) The crystallization balance curves of NH₄Cl and NH₄HS under different pressures are constructed by thermodynamic method, and the balance temperature of ammonium salt crystallization is obtained by simulation analysis. Effect of pressure, temperature, element content, circulating hydrogen purity, gasoline ratio and water injection on NH₄Cl and NH₄HS crystalline temperature is further analyzed. Through the above analysis, the crystallization equilibrium temperatures of the two kinds of ammonium salts are obtained, and the prediction model of the scaling temperature of ammonium salts is established. Meanwhile, it is found that the pressure, temperature and element content are the main influencing factors of the scaling temperature of ammonium salts.

(3) According to scale temperature prediction model, the calculation of ammonium salt fouling generation rate is carried out, and pyrolytic characteristic parameter, thermolytic dynamics model and the scale decomposition rate are obtained by TGA of scale samples, and the prediction model of NH₄Cl and NH₄HS ammonium salt fouling rate is constructed through

combined with generation rate and decomposition rate, further research shows that the scaling rate increases non-linearly with the temperature increasing in the scaling temperature range of the two kinds of ammonium salts.

Keywords: high pressure hydrogenation heat exchanger device; ammonium salt corrosion; pyrolysis; scaling process; prediction model

目 录

摘要	I
Abstract	II
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景	1
1.2 高压加氢换热装置失效研究进展	2
1.3 铵盐结垢腐蚀研究进展	4
1.4 换热器结垢预测模型研究进展	5
1.5 目前研究存在的问题	6
1.6 本文主要研究内容	7
第 2 章 高压加氢换热装置铵盐结垢过程分析	9
2.1 引言	9
2.2 垢样处理及性质分析	9
2.2.1 实验材料及宏观形貌	9
2.2.2 垢样预处理	11
2.2.3 物化性质分析	11
2.3 微观组织分析	11
2.3.1 微观形貌分析	12
2.3.2 元素分析	13
2.3.3 成分分析	15
2.4 铵盐结垢过程分析	19
2.5 本章小结	21
第 3 章 高压加氢换热装置铵盐结垢温度预测	22
3.1 引言	22
3.2 铵盐结晶反应热力学计算	22
3.3 铵盐结垢仿真分析与验证	25
3.3.1 仿真模型的构建	25
3.3.2 结垢温度计算模型的构建	26
3.3.3 结果验证	27
3.4 铵盐结垢温度影响因素分析	27
3.4.1 压力	27
3.4.2 元素含量	29
3.4.3 循环氢纯度	33
3.4.4 汽油占比	34
3.4.5 注水量	34
3.5 本章小结	35

第 4 章 高压加氢换热装置铵盐结垢速率预测.....	37
4.1 引言	37
4.2 铵盐热解动力学模型计算.....	37
4.2.1 失重过程分析	37
4.2.2 热解特性分析	38
4.2.3 热解动力学模型计算	42
4.3 铵盐结垢速率预测模型.....	46
4.3.1 NH ₄ Cl 结垢速率预测模型	46
4.3.2 NH ₄ HS 结垢速率预测模型	50
4.4 本章小结	52
第 5 章 总结与展望	53
5.1 本文工作总结	53
5.2 本文创新之处	54
5.3 后续工作展望	55
参考文献	56
致谢	61
攻读硕士学位期间发表的论文、获得的奖励及参与的项目情况.....	62

第1章 绪论

1.1 研究背景

进入 21 世纪以来，新一轮产业革命和科技革命一触即发，正在重构全球的能源版图，重塑全球的经济结构^[1]。我国能源存在严重的发展不平衡和不协调的问题，近年我国全面推进能源改革，调整能源结构，但是能源消耗总量依旧持续增长^[2]。十九大报告指出：要推进能源生产与革命，构建安全高效和清洁低碳的能源循环体系，该报告对于处于新时代，迎接新挑战，面对第四次工业革命与能源革命的中国石油化工行业快速实现改革发展具有重要的指导意义^[3]。2021 年是实施国家能源“十四五”规划的开局之年，是我国石化工业向强国迈进关键的 5 年，有效落实能源革命战略，持续优化能源结构，稳步推进供给侧结构性改革，能源产业将向着建设具有中国特色的高质量的能源体系进发^[4]。

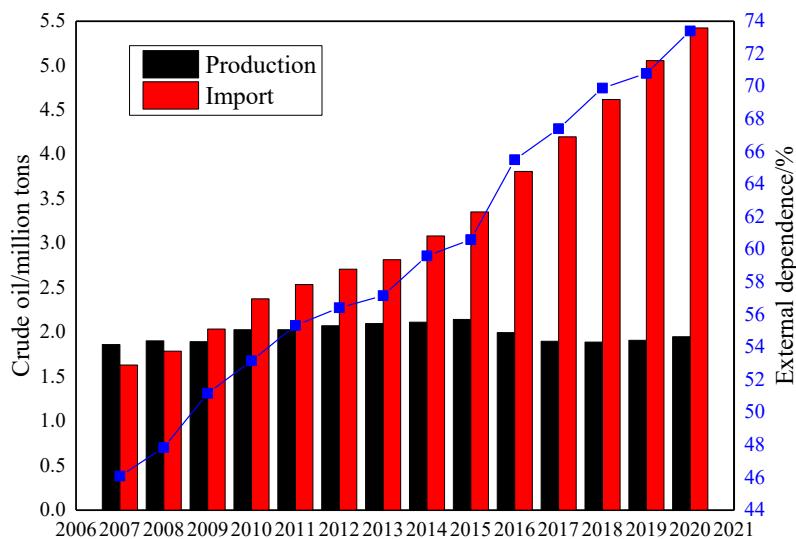


图 1.1 2007-2020 年中国原油量和外依存度变化图

Fig 1.1 Changes of crude oil volume and foreign dependence in China from 2007 to 2020

由于全球经济的快速发展，导致石油产品的需求结构走向轻质化。重燃油需求量大幅度降低，从 1970 年的 31.4% 下降到 2020 年的不足 10%，今后还呈现持续下降的趋势；而轻质油（柴油、喷气燃料和取暖用油）需求量逐年提高，从 1970 年的 27.4% 上升到 2020 年的 40% 以上，预计今后也会持续增长^[5]。根据中石化联合石化公司《石油蓝皮书：中国石油产业发展报告(2018)》，2017 年，中国原油进口量达到了 4.2 亿吨，对外依存度接近 70%，超过美国成为全球最大原油进口国^[6]；根据中国石油企业协会发布的《中国油气产业发展分析与展望报告蓝皮书(2019—2020)》，2019 年，我国原油进口量为 5.057 亿吨，同比增长 9.5%，原油对外依存度高达 70.8%^[7]。2020 年，受到新冠肺炎的影响，政府为控制疫情发展采取管控措施，导致我国石油需求增速小幅回落，但原油进口

继续增长，原油和石油对外依存度双双超过 70%。2007-2020 年中国原油量和外依存度变化如图 1.1 所示，从图中可以看出，国内原油产量呈现逐年下降的趋势，而原油需求量和对外依存度保持低速增长，国内能源态势依然严峻。

随着全球能源危机的日益严重和石油产品需求结构的转变，我国原油产量逐年下降，而原油进口量和对外依存度不断提高，致使我国从中东地区大量进口含硫(0.5%~2.0%)、高硫(2%以上)、高氮、高氯、含酸的劣质原油^[8]，进一步促使国内石化企业逐步向工况劣质化和苛刻化、装置新型化和大型化的方向发展^[10]，从而导致高压加氢换热系统结垢腐蚀失效问题普遍存在^[11]，对大量失效案例调研发现，高压加氢换热系统的铵盐结垢腐蚀失效问题最为突出^[12]，其中，加氢反应流出物系统由铵盐结垢而引发的安全事故频繁发生^[13]，造成系统瘫痪，影响经济效益，甚至会产生人员伤亡，带来社会负面影响^[14]。目前，铵盐结垢过程不明确、铵盐结垢模型不完善、防控缺乏科学理论指导，是造成高压加氢设备频繁失效的主要原因^[15,16]。

针对上述问题，开展对石化行业高温高压条件下高压加氢换热装置 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢的研究，分析铵盐结构腐蚀过程及原因，进一步建立铵盐的结垢温度及速率预测模型具有重大的意义。

1.2 高压加氢换热装置失效研究进展

20 世纪 20 年代现代炼油工业开始形成一定规模，1935 年全球炼油企业原油加工能力为 529Mt/a，1944 年 Shell 公司通过 WS₂-NiS-Al₂O₃ 催化剂对石脑油进行高压加氢处理，由于当时氢气价格昂贵导致高压加氢技术在工业上并未得到普遍应用^{[17][20]}。1949 年 Haensel 成功发明了铂重整工艺（Platforming），这是一种生产芳烃、副产氢气并提高汽油辛烷值的新工艺，铂重整技术的诞生为高压加氢技术在工业实践中的发展和推广创造了机遇，在一定程度上解决了氢气昂贵问题^[21]。20 世纪 60 年代高压加氢技术在炼油企业上得到广泛应用，开始对原料油进行加氢精制^[22]，比如，1961 年 BP 公司对润滑油进行加氢补充精制，1968 年 Esso 和 Chevron 公司对减压瓦斯油进行加氢脱硫，1969 年 UOP 和 Union Oil 公司对溶剂油、煤油进行芳烃加氢。20 世纪 70 年代由于两次石油危机的发生，高压加氢技术有了新的发展，美国和日本等国家针对含硫和高硫的劣质原油进行大批量高压加氢加工，来达到脱硫精制的目的^{[23][24]}。1990 年，美国国会通过了 CAAA，以保护环境为出发点，严格限制汽油中硫、苯、芳烃和烯烃的含量，并制成一种清洁汽油（RFG），即用含氧化合物代替芳烃烯烃以提高汽油辛烷值^[25]。20 世纪 90 年代后期，部分发展中国家也开始使用新标准生产的汽油（GB 17930-1999）^[26]和轻柴油（GB 252-2000）^[27]。2000 年 4 月，美国、欧洲和日本制造商协会正式提出“世界燃油宪章”，将柴油和汽油分为四大类并制定相应的质量指标^[28]。2015 年高压加氢技术成为炼油企业的核心技术^[29]，占原油加工技术的一半以上，美国甚至达到 94%。近 50 年来，面对石油产品需求量的不断扩大，各类油品所需质量的提高，炼油企业的高压加氢换热系统由简单型向复合型转变，原油转换能力、加氢处理能力和轻质油生产能力不断提高。

[30]。由此可见，高压加氢换热系统已成为石化行业的不可或缺的关键装置。

高压加氢换热系统是炼制原油的核心装置，主要包括常减压蒸馏、催化裂化、延迟焦化、加氢裂化、加氢精制、催化重整等过程^[31]。其中，加氢反应物流出系统中的加氢精制是结垢腐蚀失效最为严重的工艺过程之一，典型工艺流程如图 1.2 所示，在高温、高压和一定氢气存在的条件下，使油品中非烃化合物发生氢解反应，以达到改善油品使用性能的目的，主要包括反应系统、循环氢系统、冷却分离系统^[32]。由于原料油中含有大量的 S、N、Cl 等原子化合物，在加氢反应完成后进行冷却分离的过程中，加氢反应流出物系统中极易出现各种类型的结垢腐蚀体系^[33]。

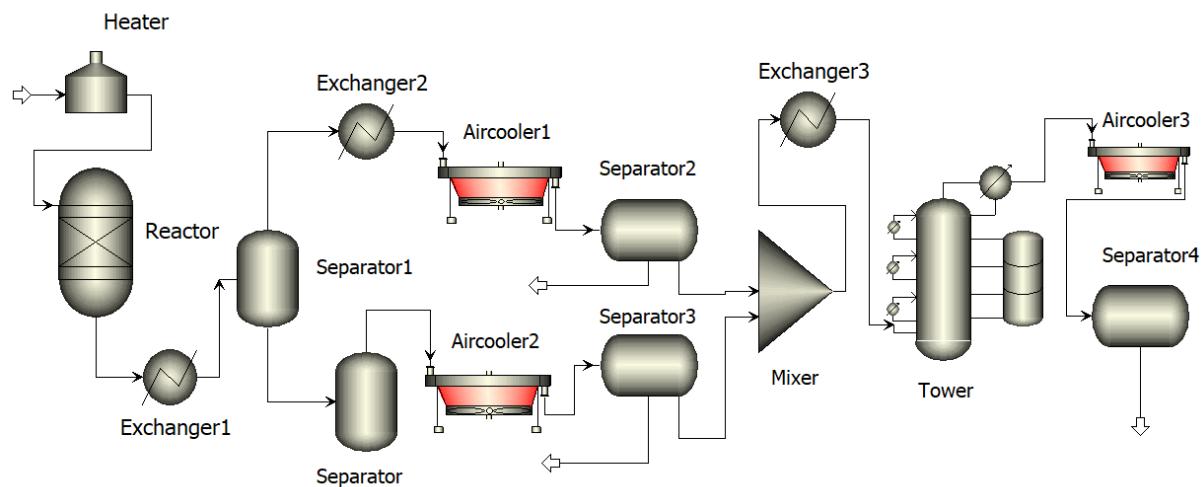


图 1.2 典型加氢精制工艺流程图

Fig 1.2 Typical hydrofining process

针对高压加氢换热装置频繁出现的结垢腐蚀失效问题国内外研究学者开展了一系列的研究工作。API 提出多相流冲刷腐蚀和铵盐结垢腐蚀是造成高压加氢换热系统失效的主要原因，在此基础上，制定了高压设备流体介质中 NH₄Cl 和 NH₄HS 的含量标准，这对高压加氢装置的设计和制造提供了强有力的理论指导^[34]。Piehl^[35]根据 NACE 技术委员会对 15 家大型炼油公司的调查结果，总结了高压加氢过程中发生设备失效衡量标准，结果表明，氨水和硫化氢浓度是结垢腐蚀最准确的指标，分离水中的硫氢化铵浓度也是一个粗略的衡量指标。Horvath^[36]和 Cayard^[37]设计搭建微孔射流装置，得到了各类加氢材料在 NH₄HS 腐蚀液中的实验数据，对于高压加氢设备的选材具有重要意义。王宽心^[13]通过腐蚀试验探究五种典型高压加氢换热装置材料在不同条件下的垢下腐蚀规律，并提出了垢下腐蚀形态转化机制和腐蚀机理。Sun^[38]通过对高压加氢 REAC 换热管进行实验分析，发现结垢腐蚀减薄集中在进料入口部分，冲蚀腐蚀破坏主要发生在第一排换热管，通过注水可以降低结垢腐蚀失效程度。陈盛秒^[39]针对高压加氢系统中的热高分气/混氢换热器进行了垢下腐蚀和应力腐蚀分析，并提出了高压加氢换热器选材的技术及腐蚀试验要求。高金吉^[40]通过黑白灰集合筛选法和一次原因分析法，并运用 RM-NT 网络开发了针对失效事故的高压加氢换热装置监测专家系统，已在国内外十几家企业

得到应用并卓有成效。

综上所述，随着石油产品需求量的扩大和油品所需质量的提高，高压加氢换热装置已成为石化行业的重要组成部分，但是由于劣质原料油的存在，高压加氢过程中的结垢腐蚀失效状况难以避免。国内外研究学者通过总结分析得出高压加氢设备失效的两大因素为多相流冲刷腐蚀和铵盐结垢腐蚀，通过搭建实验装置和腐蚀试验方法明确了高压加氢换热器中垢下腐蚀的原因和转换机制、易发生结垢腐蚀失效的部位和加氢换热器选材的技术，并建立了初步的监测专家系统，为劣质原油炼制过程中加氢装置失效问题的预防奠定了重要理论基础。

1.3 铵盐结垢腐蚀研究进展

高压加氢换热系统运行一定周期后，常常出现管程压降上升，换热效率下降的现象，从而导致系统能耗大幅度增加，运行工况趋于极限，甚至会导致突发性停工停产，造成严重的经济损失，其中， NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢腐蚀是造成高压加氢换热装置失效的主要原因^[41]。

目前，为了探究各种类型高压加氢换热装置铵盐结垢腐蚀原因，国内外的研究学者采用测试化验方法做了大量的研究工作。Jahromi^[42]通过测试方法分析了炼油厂空冷管腐蚀损伤的原因，结果表明，不溶性盐、氯化物、硫化物等各种腐蚀性物质混入原油中，导致油管腐蚀和堵塞。Alvisi^[43]等针对柴油加氢换热器结垢堵塞现象对其垢样进行化验分析，发现 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢腐蚀是造成换热器管失效的主要物质，探讨了铵盐结垢腐蚀原因。刘凯^[44]等通过测试分析方法（金相观察、化学成分分析、宏观和微观腐蚀产物形貌观察），确定了 0Cr18Ni10Ti 不锈钢换热器管结垢腐蚀的原因及机理，结果表明，造成换热器管失效的主要原因是 NH_4Cl 结垢沉积腐蚀，而连多硫酸的形成对结垢腐蚀失效的发展起到了促进作用。代敏^[45]等对连续催化重整装置出现的结垢进行了红外光谱结构表征以及定性和定量分析，进一步分析结垢原因，结果表明，铵盐结垢仅出现在重整产物冷却分离系统和膜分离压缩机出口处。李涛^[46]和 Gong 等^[47-49]通过无损检验、垢样分析和工艺分析等方法对加氢裂化装置所出现穿透性裂纹的现象进行原因分析，结果表明，湿 H_2S 环境导致应力腐蚀开裂是结垢腐蚀的根本原因。浙江工业大学流动腐蚀研究所为了研究高压加氢换热器泄漏失效的原因，对失效换热管进行测试分析（SEM 和 XRD），结果表明， NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢沉积腐蚀导致换热换管壁减薄，由于内外侧管壁的高压差作用而产生初步的诱导裂纹，并进一步引发应力腐蚀开裂，最终导致高压加氢换热装置产生严重的失效问题^[50]。

此外，研究员也采用仿真或者实验简化的方法探究铵盐结垢的原因。Wu^[51]开发出一种铵盐结垢计算方法，可以用来预测含 NH_3 、 HCl 和 H_2S 等杂质在炼油工艺中 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢沉积的条件和程度。Ou 等^[52-56]采用有限元分析的方法对换热器流场、温度场和浓度场进行数值模拟，分析了 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢沉积过程，得出了铵盐结垢沉积过程是多物理场耦合的结论。Menasha 和 Dunn-Rankin^[57]设计搭建了单

通道空气预热器，使用模拟煤燃烧烟气，包括硫氧化物，氨和水蒸气，以研究 ABS 的形成和 NH₄HS 铵盐结垢沉积过程，结果表明，NH₄HS 铵盐结垢首先在气相中形成而不是在温度较低的换热管表面。吕文超^[50]采用 Discrete Phase Model 模型，对 U 形换热管中 NH₄Cl 和 NH₄HS 流动、结垢和沉积特性进行了数值模拟，结果表明：造成铵盐颗粒流动沉积而引发结垢的主要原因是多相流介质的流速和颗粒的粒径，铵盐颗粒流动距离及沉积区域的大小与颗粒粒径及多相流流速成正相关。

综上所述，目前学者针对铵盐结垢原因主要通过两类方法进行研究，一是采用测试化验分析方式对高压加氢换热系统中的某一位置的垢样进行形貌及成分分析，以此为基础分析单一换热装置产生结垢腐蚀失效的原因，二是通过数值模拟或者实验简化的方法分析某一换热器中的 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢的原因^[58]。但是针对高压加氢换热装置中最易发生铵盐结垢的加氢反应流出物系统中的各类换热器的结垢腐蚀没有做系统的研究，其整个系统的铵盐结垢腐蚀过程及原因仍不明确。因此，以整个高压加氢换热装置为研究对象，分析每个换热器中的结垢成分及铵盐组成和含量，进一步分析整个系统中铵盐结垢腐蚀的过程及原因对于降低失效事故的发生具有重要的指导意义。

1.4 换热器结垢预测模型研究进展

换热器的结垢失效给炼油工业带来了巨大的经济损失和不必要的能源损耗，因此需要从两个方面解决这一不可避免的问题，一是探究对结垢过程及原因的准确解释，二是建立能合理结垢预测模型，使得生产人员对换热器进行合理的选材和结构设计，操作人员对换热器进行定期清洗维护和优化操作。

国内外学者在换热器结垢预测方面已经进行长时间的研究，得到了很多突破性的结论。张仲彬^[59]等人通过对松花江冷却水的水质参数进行测定，并将测定数据与污垢热阻进行灰色关联，得到了各类水质参数对换热器结垢的不同影响值。窦丹^[60]考虑了换热器结垢过程与温度场的耦合作用，通过数值模拟的方法得到了换热器不同时间下不同位置处的污垢热阻，进一步建立了换热器污垢预测模型。Pan^[61]和 Remoro^[62]等提出了一种结合颗粒沉积和去除过程的换热器颗粒污垢模型，同时考虑了内部组织、表面形貌和力学性能。徐志明^[63]等搭建了实验台来模拟板式换热器的结垢过程，并运用最小二乘法建立了冷却水换热器结垢预测模型。曹生现^[64]等通过小波变换神经网络和粒子群算法建立了换热器的结垢热阻与结垢速率预测模型。Palmer 和 Hale^[65]考虑了质量、动量和能量的平衡来构建换热器结垢预测模型，此模型可以更准确、更快速的识别换热器结垢，判断换热器的结垢程度。Harshad 和 Eckhard^[66]对已有的换热器结垢经验模型进一步完善，考虑了换热器中的结垢颗粒和灰尘流向分布的影响，新的模型在结垢预测中有很好的成效。

随着石化的崛起，原油换热器结垢问题得到广泛关注。从 20 世纪 50 年代开始，科学家开始对原油换热器的结垢模型进行研究，到现在建立的典型的原油换热器结垢模型已有 20 多种^[67-70]。1959 年 Kern 和 Seaton^[71]首次提出换热器结垢是在沉积和剥蚀两个相反过程共同作用下形成的，沉积导致污垢热阻增大，剥蚀与之相反，此模型的提出

对原油换热器结垢模型的建立具有里程碑的意义。1968 年 Watkinson^[72]从 3 个方面考虑了沉积速率的影响因素：（1）结垢物质向传热面迁移；（2）结垢物质在壁面附着；（3）结垢物质向壁面迁移并附着，引进了附着概率对 Kern-Season 模型进行了改进。1994 年，Epstein^[73]和 Yeap^[74]考虑了结垢附着过程的传质传热，认为附着概率与介质流体停留时间成正相关，建立了涵盖传质传热和吸附附着的原油换热器结垢模型。1995 年，Ebert 和 Panchal^[75]首次提出了原油换热器临界工况和临界模型的概念，即在特定条件下，原油换热器只有达到一定的阈值才会出现结垢现象，这一概念的提出在原油换热器结垢模型的研究上具有突破性的作用。2006 年 Nasr 和 Givi^[76]总结分析了澳大利亚轻油换热器的结垢数据^[77]，提出了与普朗特数 Pr 无关的、更精确的原油换热器结垢速率预测模型，2010 年王一行^[78]通过搭建搅拌式实验装置模拟原油换热器结垢过程对 Polley 的预测模型进行了改进，将换热器接触面温度用有效膜层温度来代替。2012 年，Kashani^[79]通过 ANN 方法建立了更加完善的原油换热器结垢预测模型，可以实现复杂系统和工况下的动态在线监测。2019 年朱文琦^[80]在不同操作周期考虑优化流速、优化分流比、优化清理污垢周期来构建原油换热器结垢模型。

综上所述，研究学者主要通过实验研究和人工智能方法在经验模型的基础上来构建更为准确的换热器的结垢预测模型，一是通过实验所得到的换热器及物料的物理性质来构建换热器的结垢方程，二是通过 ANN 和支持向量机的方法将换热器结垢状态与所处环境的间接变量相关联，基于半经验公式来建立换热器结垢模型。随着石化炼油的迅速发展，原油换热器结垢问题得到了普遍关注，由于原油临界的概念的提出及发展，在原油结垢模型预测上取得了突破性的进步，但是针对高压加氢换热系统中由于 NH_4Cl 和 NH_4HS 的生成而频繁出现的铵盐结垢问题，目前仍没有明确的铵盐结垢模型来进行描述。

1.5 目前研究存在的问题

由前述文献综述可知，先前学者主要采用测试化验分析、数值模拟和实验简化的方法来针对高压加氢换热系统某一特定的换热器或者换热器某一特定位置进行结垢原因分析，通过实验研究和人工智能方法在半经验模型的基础上来构建换热器结垢预测模型。但是针对高压加氢换热系统中最易发生铵盐结垢的加氢反应流出物系统中的各类换热装置的结垢腐蚀没有做系统的研究，其整个系统的铵盐结垢腐蚀过程及原因仍不明确，而且针对高压加氢换热系统中由于 NH_4Cl 和 NH_4HS 的生成而频繁出现的铵盐结垢问题，仍没有明确的铵盐结垢模型来进行描述，在铵盐结垢温度模型构建上没有考虑实际操作压力的变化对铵盐结垢的影响，在铵盐结垢速率模型的建立上没有同时考虑铵盐结垢的生成和分解。目前，高压加氢换热系统仍存在以下问题：整个系统的铵盐结垢过程及原因不明确，铵盐结垢模型不完善，防控缺乏科学理论指导。针对上述问题，开展对石化行业高温高压条件下高压加氢换热系统 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢的研究，以整个高压加氢换热系统为研究对象，分析每个换热装置中的结垢成分及铵盐组成和含量，分析整

个系统中铵盐结垢腐蚀的过程及原因，同时考虑铵盐结垢的生成和分解，进一步建立铵盐结垢温度及结垢速率预测模型具有重大的意义。

1.6 本文主要研究内容

基于上述研究背景和存在的问题，本文主要研究内容集中于以下三个方面：

(1) 通过测试分析方法 (SEM、EDS、XRD、IR、IC) 对 6 个高压加氢换热装置垢样进行预处理及物化性质分析，并进行微观形貌分析、元素种类及含量分析、成分类型及含量分析得到高压加氢换热系统中每个换热装置的结垢成分及含量，进一步探讨整个高压加氢换热系统铵盐结垢的原因和过程。

(2) 运用热力学理论，构建了不同压力下 NH_4Cl 和 NH_4HS 结晶平衡曲线，并在 Aspen 中进行仿真分析得到其结晶平衡温度，对其进行结果验证，进一步分析压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的影响并建立 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢温度预测模型。

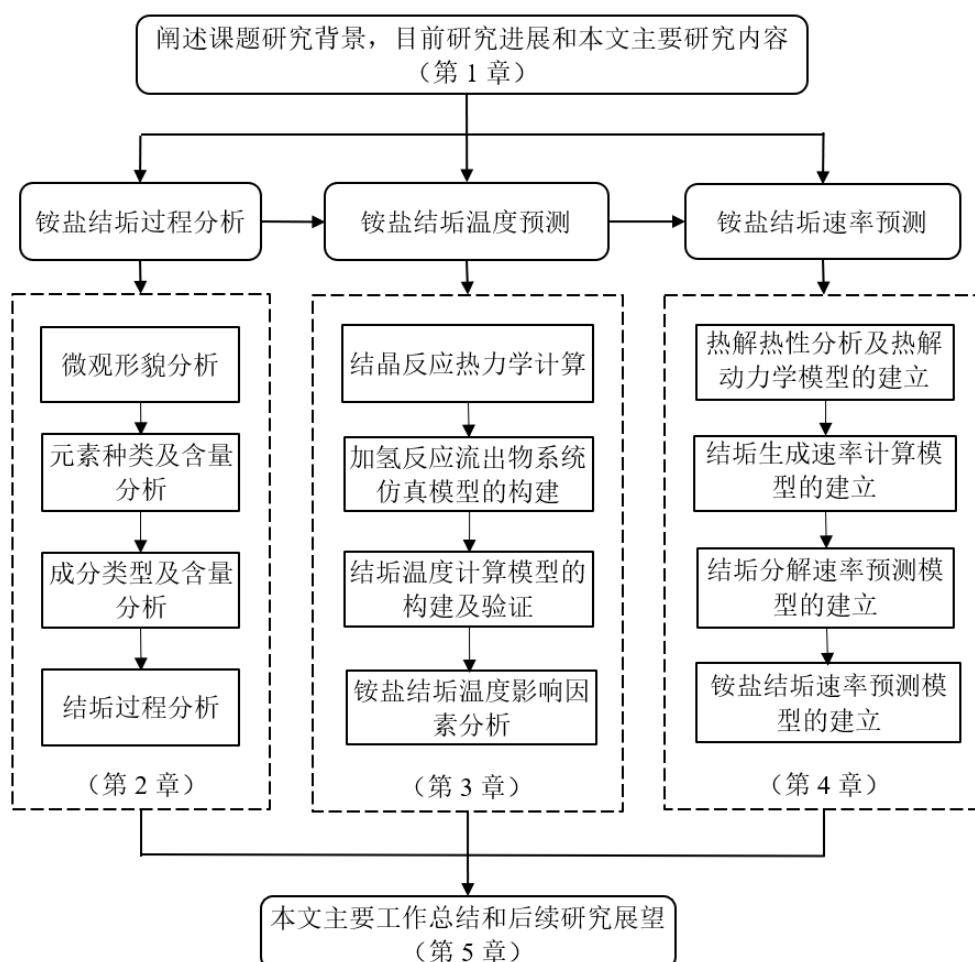


图 1.3 研究内容和逻辑关系图

Fig 1.3 Research contents and logical relations

(3) 通过热重分析方法得到 N_2 和空气氛围下的换热器垢样（主要成分为 NH_4Cl 和

NH₄HS) 失重过程，并进行不同阶段的热解特征参数和热解动力学模型计算，然后根据结垢温度模型进行铵盐结垢生成速率的计算，进一步结合垢样热重分析得到铵盐结垢分解速率，最后结合生成速率和分解速率来构建铵盐结垢速率预测模型。

最后，对本文的研究内容进行归纳总结，并提出后续的研究展望，本文各章节研究内容和逻辑关系如图 1.3 所示。

第 2 章 高压加氢换热装置铵盐结垢过程分析

2.1 引言

由于劣质原油的存在以及技术问题，石化行业铵盐结垢腐蚀问题日益严重，所以采用微观组织分析的方法对高压加氢换热系统进行铵盐结垢过程分析具有重要意义。本章以石化行业加氢装置反应流出物系统不同换热器垢样为研究对象，首先对不同垢样进行烘干研磨等预处理，然后对垢样进行基本的物化性质分析，最后通过测试仪器对垢样进行微观形貌分析、元素种类及含量分析、成分类型及含量分析来探讨高压加氢换热系统的铵盐结垢过程及原因。

2.2 垢样处理及性质分析

2.2.1 实验材料及宏观形貌

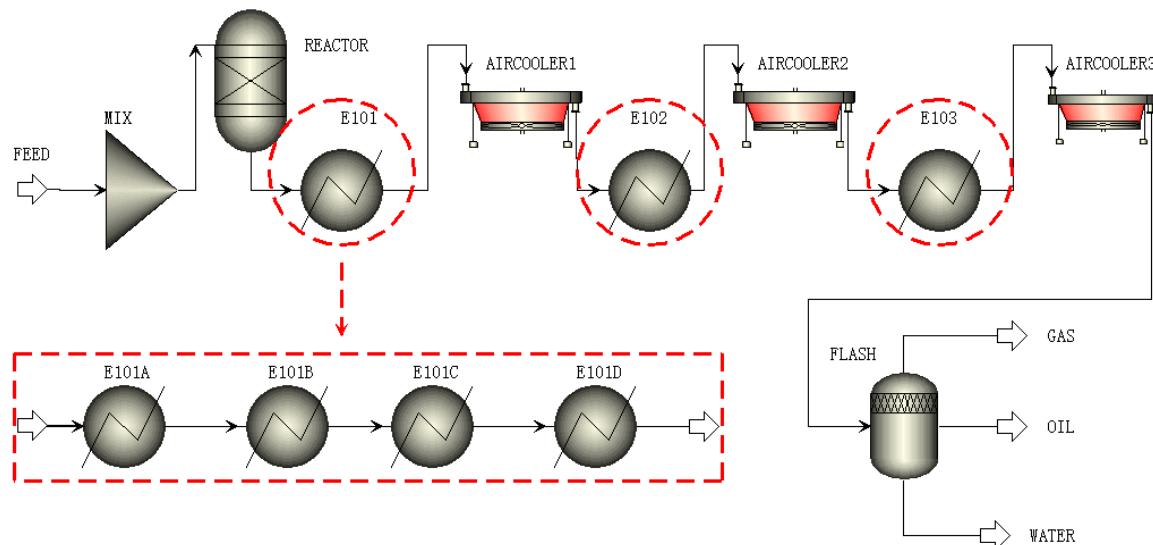


图 2.1 高压加氢换热系统流程图

Fig. 2.1 High pressure hydrogenation heat exchanger system process

天津石油化工在 2020 年 7 月停工检修期间，分别对 6 个高压加氢换热装置（High Pressure Hydrogenation Heat Exchanger，简称 HPHHE）进行检测，高压加氢换热系统流程图如图 2.1 所示，换热器具体的容器规格、设计条件和主体材质如表 2.1 所示，并采集了换热器 6 个垢样，分别为反应流出物/混合进料换热器壳程（505-E-101A、505-E-101B、505-E-101C、505-E-101D）、热高分气/混合氢换热器壳程（505-E-102）、原料油/混合氢换热器壳程（505-E-103），垢样宏观形貌如图 2.2 所示。从图中可以看出，E101A 壳程和 E101B 壳程都为黑色固体粉末，还含有少量黑色固体小颗粒；E101C 壳程和 E101D 壳程为黑色液体，还含有少量的固液混合物；E102 壳程和 E103 壳程为黑色固液

混合物，呈现粘稠状。

表 2.1 6 个换热器设计参数及材质

Table. 2.1 Design parameters and materials of six heat exchangers

容器编号	容器规格			设计条件			主体材质	
	内径 /mm	长度 /mm	厚度 /mm	容积 /m ³	温度 /°C	压力 /MPa	壳程	管程
505-E-101A	1600	10110	60+6.5	16	364/420	9.56/8.4	12Cr2Mo1R	0Cr18Ni10Ti
505-E-101B	1600	10110	66.5	16	364/420	9.56/8.4	12Cr2Mo1R	0Cr18Ni10Ti
505-E-101C	1600	10110	60+6.5	16	364/420	9.56/8.4	2.25Cr1Mo	2.25Cr1Mo
505-E-101D	1600	10110	60+6.5	16	364/420	9.56/8.4	2.25Cr1Mo	2.25Cr1Mo
505-E-102	1200	6936	50	6	215/240	9.56/7.8	15CrMo	15CrMo
505-E-103	1400	8434	40	10	215/156	7.43/9.66	16MnR	10#



(a) E101A 壳程和 E101B 壳程



(b) E101C 壳程和 E101D 壳程



(c) E102 壳程和 E103 壳程

图 2.2 换热器垢样宏观形貌图

Fig. 2.2 Macro morphology of heat exchanger scale sample

2.2.2 垢样预处理

为了分析高压加氢换热系统铵盐结垢的过程及原因，需要测定不同部位垢样成分及含量，因此，需要对其进行物化性质及微观组织分析。由于 E101C 壳程、E101D 壳程、E102 壳程和 E103 壳程这四个部位垢样均为液体和固液混合物，所以，在进行物化性质分析及微观组织分析之前，需要对垢样进行预处理，预处理主要采用烘干研磨的方式。采用浙江省慈溪市烘箱厂生产的电热恒温鼓风干燥箱，如图 2.3 所示，从室温加热到 200°C 对垢样进行烘干，将其烘干至固体。干燥箱的工作参数为：电压为 380/220V，功率为 9KW，鼓风功率为 40W，工作温度为室温~560°C，然后在陶瓷研钵中将烘干后的垢样研磨至粉末状，方便对其进行微观组织分析。



图 2.3 电热恒温鼓风干燥箱

Fig. 2.3 Electric heating constant temperature blast drying oven

2.2.3 物化性质分析

表 2.2 高压加氢换热器垢样主要物化性质

Table 2.2 Main physical and chemical properties of scale samples

位置	形貌颜色	焙烧后颜色 (200°C)	水溶性	滤液颜色
E101A 壳程	黑色固体粉末	黑色	完全不溶	/
E101B 壳程	黑色固体粉末	黑色	完全不溶	/
E101C 壳程	黑色液体	黑色	部分水溶，少量残渣	黑色
E101D 壳程	黑色液体	褐色	部分水溶，少量残渣	褐色
E102 壳程	黑色固液混合物	黑色	少量水溶	淡黄色
E103 壳程	黑色固液混合物	深褐色	部分水溶，少量残渣	深褐色

物化性质分析主要对换热器垢样进行溶解性处理，观察水溶性和滤液颜色，具体物化性质如表 2.2 所示。从表中可以看出，垢样在经过预处理之后的颜色基本均呈现黑色和褐色，与预处理之前颜色无太大差别，但是各个垢样之间的水溶性有较大差别。其中，E101A 壳程和 E101B 壳程完全不溶于水，垢样全部沉淀在容器底部；E102 壳程垢样仅

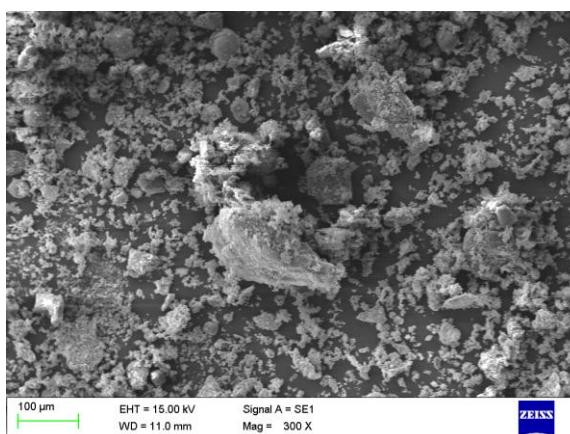
有少量溶于水，大部分都沉淀于容器底部，溶液呈现淡黄色；E101C、E101D 和 E103 壳程部分溶于水，容器底部沉淀少量残渣；滤液颜色呈现黑色和褐色，与预处理后垢样颜色一致。因此，换热器垢样水溶性存在明显差异，水溶性由强到弱排序为：E101C 壳程=E101D 壳程=E103 壳程>E102 壳程>E101A 壳程>E101B 壳程。

2.3 微观组织分析

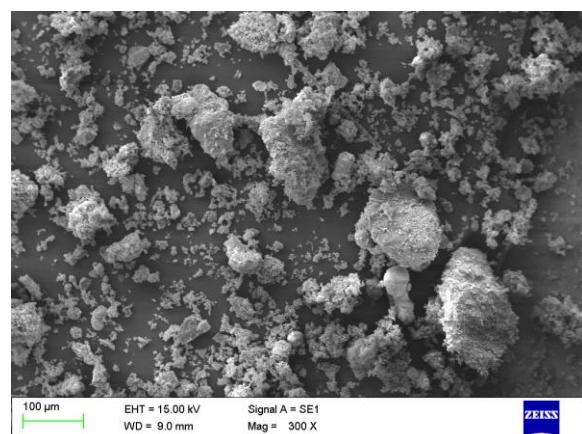
微观组织分析主要有微观形貌分析、元素分析、成分组成及含量分析。其中，通过扫描电子显微镜（SEM）来观测垢样微观形貌，通过能谱仪（EDS）来测定垢样元素成分及含量，通过 X 射线衍射仪（XRD）和红外光谱仪（IR）来分析成分组成，通过离子色谱仪（IC）来确定垢样成分含量。

2.3.1 微观形貌分析

采用日本日立公司生产的扫描电子显微镜（SEM）对垢样进行微观形貌分析，工作参数为：放大倍数为 X5-X300 SE，分辨率为 3.0/S-3400N。为了获得更加清晰的扫描电镜图像，在观测前需对垢样进行喷金处理。换热器垢样的扫描电镜图如图 2.4 所示。其中，E101 换热器 4 个垢样放大倍数为 300 倍，E102 和 E103 换热器 2 个垢样放大倍数为 1000 倍，所用标尺都相同。从图中可以看出，E101A、E101B、E101C 和 E101D 壳程形貌形状大体一致，均为大小不一颗粒状，且形状不规则，由此推断，这 4 个反应流出物/混合进料换热器（E101）壳程成分可能相同。热高分气/混合氢换热器（E102）壳程及原料油/混合氢换热器（E103）壳程表面凹凸不平，沟壑纵横，均有颗粒状析出物存在，猜测可能为铵盐结垢，其形貌与 E101 壳程明显不同，这表明，换热器 E102 和 E103 垢样与换热器 E101 垢样为不同物质。



(a) E101A 壳程



(b) E101B 壳程

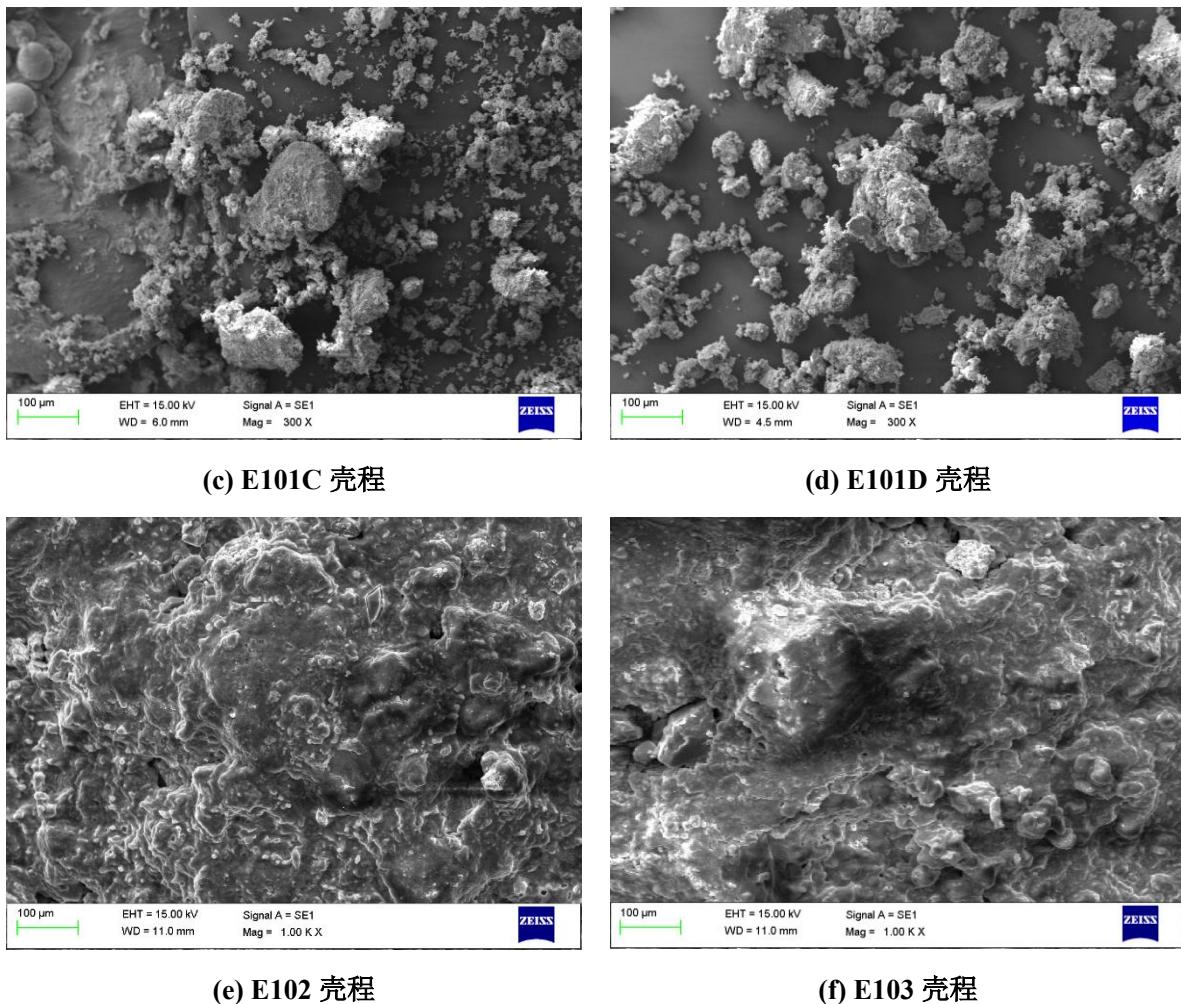


图 2.4 换热器垢样扫描电镜图

Fig. 2.4 SEM of heat exchanger scale sample

2.3.2 元素分析

采用美国 EDAX 公司生产的能谱仪 (EDS) 对垢样进行元素分析，主要获得垢样的主要金属及非金属元素组成及其具体含量，工作参数为：133eV/Falion 60S，高压加氢换热系统垢样元素含量如表 2.3 所示。从表中可以看出，垢样的主要金属元素都为 Fe，除了 E103 壳程外，其他部位垢样 Fe 含量均达到 20% 以上，E103 壳程中的 Fe 含量为 6.03%；金属元素除 Fe 外，还含有少量的 Ca、Al、Na、Cr、Ni 等元素，其含量基本在 5% 以下，有些元素含量在 1% 以下。主要非金属元素为 C、O、S，其中，C 元素含量基本在 20% 以上，E103 壳程 C 元素含量最高，达到 44.99%；O 和 S 元素含量基本在 10% 以上，E101D 中 O 元素含量最高，达到 24.72%，E101C 中 S 元素含量最高，达到 18.66%。除了这三种主要的非金属元素，还含有少量的 Cl、N、P、Si 等元素，其中，E102 壳程中的 Cl 含量均达到 6% 以上，E103 壳程中的 N 含量最高，达到 7% 左右。由于采用的测量仪器本身的材料问题以及测试环境的影响，会与实际的元素含量存在一定的偏差。一般空气中都有油脂等有机物的存在，很容易吸附到样品表面造成污染，会导致测试结果中

存在大量的 C 和 O；使用 Al 样品台或者玻璃基底，所以在样品比较薄的区域扫谱，会有基底的信号出来，会导致测试结果中含有少量的 Al 和 Si。

表 2.3 不同高压加氢换热装置垢样元素含量

Table 2.3 Content of scale-sample elements in different HPHHE

元素	E101A 壳程	E101B 壳程	E101C 壳程	E101D 壳程	E102 壳程	E103 壳程
C	26.81	25.94	19.44	20.33	30.29	44.99
O	8.03	7.26	14.02	24.72	14.50	22.18
S	18.11	18.49	18.66	11.15	9.01	12.96
Cl	0.10	/	/	0.40	6.28	0.23
N	/	0.62	1.32	3.39	3.12	6.68
P	3.53	4.14	4.41	3.00	0.41	1.09
Si	3.25	2.67	1.58	1.14	0.52	0.19
Fe	33.5	35.62	33.06	28.75	34.20	6.03
Ca	3.02	2.27	4.07	4.31	6.00	2.99
Al	0.84	1.10	0.83	0.99	0.37	0.16
Na	0.63	0.58	0.75	0.89	0.16	0.61
Cr	0.78	0.75	0.57	0.16	0.63	/
Ni	0.86	0.44	0.64	/	0.16	/

在高压加氢换热系统中，表 2.1 中的 6 个换热器之间存在一定的位置关系，在加氢过程中，首先经过反应流出物/混合进料换热器（E101A~E101D 四台换热器串联），然后经过热高分气/混合氢换热器（E102）进行降温，最后经过原料油/混合氢换热器（E103）继续降温冷却。为了分析铵盐在加氢过程中结垢的过程及原因，得到垢样主要元素（S、Cl、Fe）含量随加氢流程的变化，如图 2.5 所示。从图中可以看出，S 元素重量百分比和原子数百分比都随着加氢流程呈现先减小后增加的趋势，在 E101 含量基本维持在 10% 以上，当进入 E102 中 S 含量降到最低，进入 E103 中 S 含量又再次增加；与 S 元素相反，Cl 元素含量随着加氢流程呈现先增加后减小的趋势。在 E101 中 Cl 元素含量基本为 0，当进入 E102 时，Cl 元素急剧增加，达到 6%，进入 E103 后，Cl 元素又基本降到 0；Fe 元素含量随着加氢流程呈现先平稳后下降的趋势，在 E101 和 E102 中，趋势相对平稳，重量含量维持在 30% 以上，原子数含量维持在 10% 以上，但当进入 E103 时，重量和原子数都急剧下降。

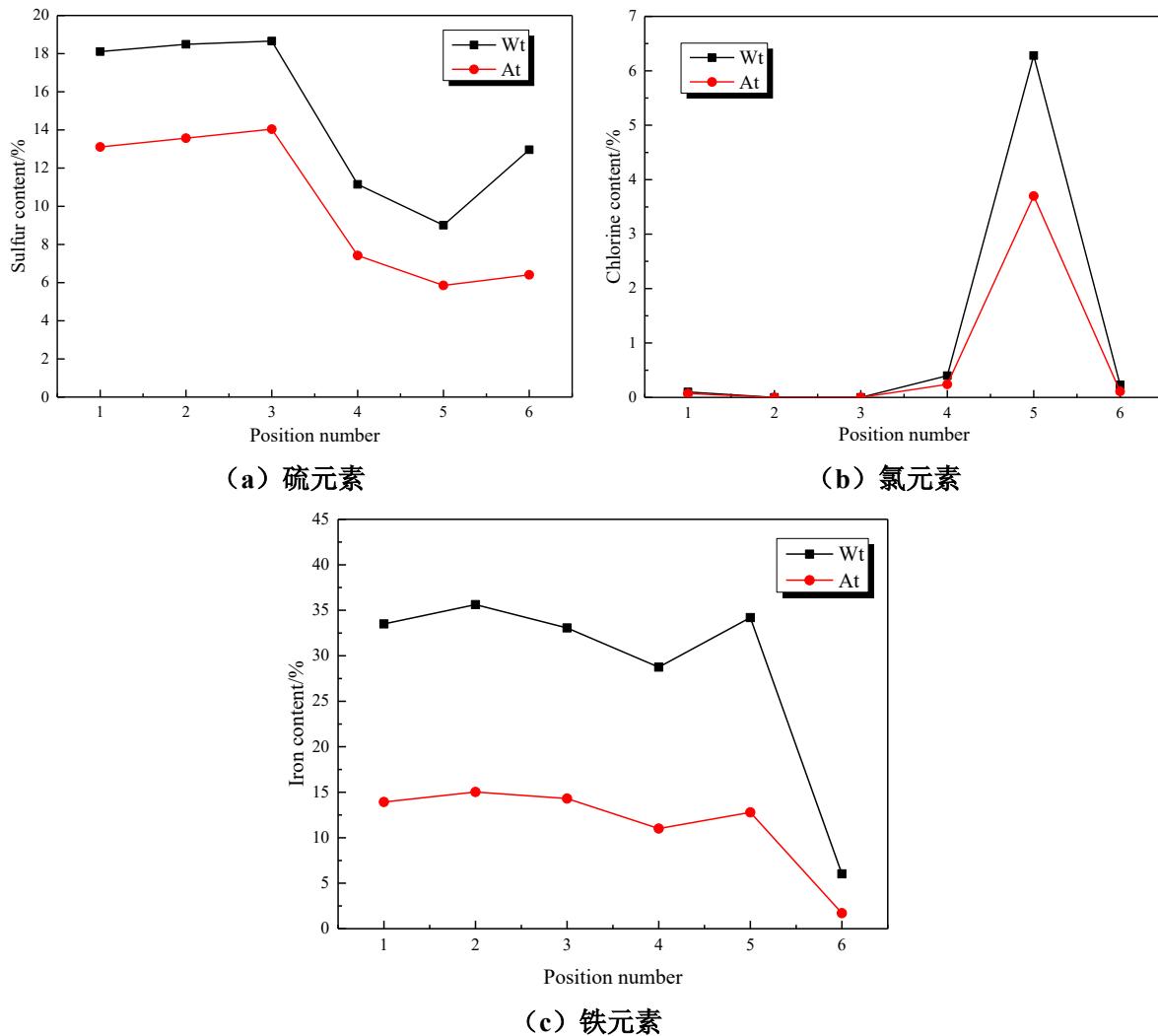


图 2.5 元素含量随加氢流程的变化趋势图

Fig. 2.5 Variation trend of element content with hydrogenation process

2.3.3 成分分析

(1) X 射线衍射分析

采用日本理学电机公司生产的 D/max-2550 型全自动 X 射线衍射仪 (XRD) 来测定垢样的 X 射线衍射图，并与标准图谱对比以获取垢样的成分组成。工作参数为：铜靶，电压为 40kV，电流为 80Ma，功率为 18KW，扫描角度为 $10^\circ \sim 90^\circ$ ，PC 探测器。换热器 X 射线衍射图如图 2.7 所示。从图中可以看出，E101A 壳程和 E101B 壳程成分相同，主要成分为 FeS，E101C 壳程和 E101D 壳程成分相同，主要成分为 FeS、FeS₂、Fe₂O₃，E102 壳程和 E103 壳程的 X 射线衍射图没有明显的峰值，可能存在的原因为，一是颗粒太小，没有衍射；二是垢样处理温度较低，没有生成晶体。为排除垢样预处理可能存在的问题以及测试偶然性，重新对 E102 壳程和 E103 壳程进行烘干、研磨等预处理，然后在 D/max-2550 型全自动 X 射线衍射仪进行多次测试，结果 X 射线衍射图还是没有明显的峰值，无法确定这两个垢样的成分组成。所以，对于 E102 壳程和 E103 壳程垢样成分

的确定，采用红外光谱分析的方法。

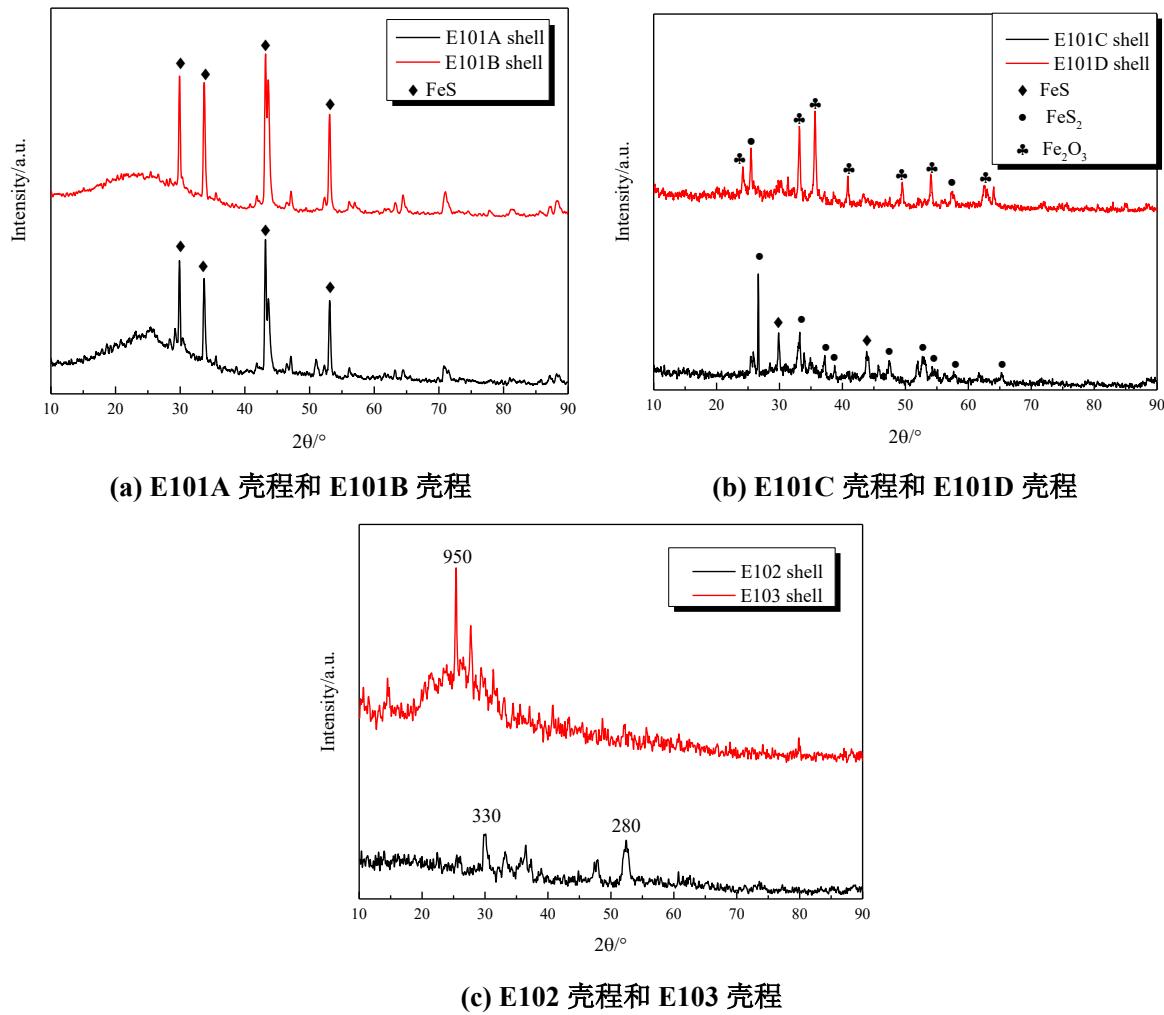


图 2.7 不同垢样 X 射线衍射图

Fig. 2.7 X-ray diffraction of different scale samples

(2) 红外光谱分析

为了确定 E102 壳程和 E103 壳程垢样的成分组成，采用美国尼高力公司生产的红外光谱仪（IR）对垢样进行成分分析，通过测定的红外光谱图上的峰值与标准官能团吸收峰的位置进行比对，进而来确定垢样成分组成。

E102 和 E103 壳程垢样的红外光谱图如图 2.8 所示。根据表 2.4 的标准官能团吸收峰位置，从图 2.8(a)可以看出，E102 壳程在波数为 3401.0cm^{-1} 和 1790.0cm^{-1} 有两个强吸收峰且宽度大，分别是 N-H 伸缩振动吸收峰和 C=O 伸缩振动吸收峰，说明 E102 壳程垢物中主要物质可能为铵盐和酸类；还有五个弱峰的存在，波数在 2922.0cm^{-1} 和 2852.2cm^{-1} 为-CH₂ 伸缩振动吸收峰，波数在 1458.7cm^{-1} 为 O-H 变形振动吸收峰，波数在 1085.4cm^{-1} 为 S=O 伸缩振动吸收峰，波数在 601.9cm^{-1} 为 C-Cl 伸缩振动吸收峰，说明 E102 壳程垢物可能还含有少量烷烃、卤代烃和含硫化合物；从图 2.8(b)可以看出，E103 壳程有五个强吸收峰，透过率均在 85% 以上，波数在 3447.1cm^{-1} 和 1622.1cm^{-1} 为 N-H 伸缩振动吸收峰，波数在 1716.1cm^{-1} 为 C=O 伸缩振动吸收峰，波数在 1154.8cm^{-1} 和

1044.0cm⁻¹ 为 S=O 伸缩振动吸收峰, 说明 E103 壳程垢物中主要物质可能为铵盐和含硫化合物(磺酸盐和亚砜); 还存在四个弱吸收峰, 波数在 3245.7cm⁻¹ 为 N-H 伸缩振动吸收峰, 波数在 2921.9cm⁻¹ 为 -CH₂ 伸缩振动吸收峰, 波数在 1423.9cm⁻¹ 为 O-H 变形振动吸收峰, 波数在 597.7cm⁻¹ 为 C-Cl 伸缩振动吸收峰, 说明 E103 壳程垢物可能还含有少量烷烃、卤代烃和酸类物质。

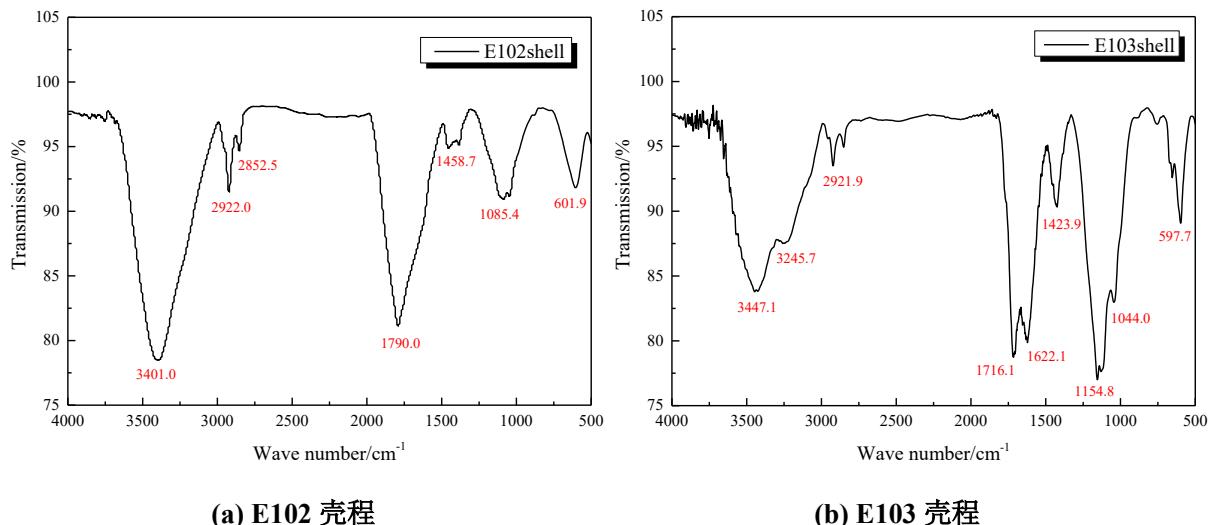


图 2.8 不同高压加氢换热装置红外光谱图

Fig. 2.8 Infrared spectra of different HPHHE

表 2.4 不同官能团吸收峰位置^[81]

Table 2.4 Position of the peaks absorbed by different official groups

E102 壳程垢样		E103 壳程垢样	
吸收峰位/cm ⁻¹	官能团	吸收峰位/cm ⁻¹	吸收峰位/cm ⁻¹
3401.0	N—H	3447.1	N—H
2922.0	—CH ₂	3245.7	N—H
2852.2	—CH ₂	2921.9	—CH ₂
1790.0	C=O	1716.1	C=O
1458.7	O—H	1622.1	N—H
1085.4	S=O	1423.9	O—H
601.9	C—Cl	1154.8	S=O
/	/	1044.0	S=O
/	/	597.7	C—Cl

E102 壳程和 E103 壳程这 2 个垢样的红外光谱见图 2.9, 同时给出了氯化铵的标准光谱。从图中可以看出: E102 壳程垢样能谱图与氯化铵标准谱图吻合程度高, 波数在 3400cm⁻¹ 和 1800cm⁻¹ 左右均存在尖锐的 N-H 伸缩振动吸收峰和 C=O 伸缩振动吸收峰, 波数在 1085.4cm⁻¹ 为 S=O 伸缩振动吸收峰, 结合 EDS 的元素分析结果以及 XRD 的能谱图, 说明 E102 壳程垢样主要物质为三硫化二铁、氯化铵; E103 壳程垢样在波数 3000~4000cm⁻¹ 与氯化铵标准谱图吻合程度高, 但是波数在 1600~1700cm⁻¹ 和

1000~1100cm⁻¹ 存在 4 个强吸收峰，分别为铵盐类和含硫化合物，结合 EDS 元素组成和含量以及 XRD 能谱图，说明 E103 壳程垢样主要物质为硫氢化铵和少量的二硫化铁。

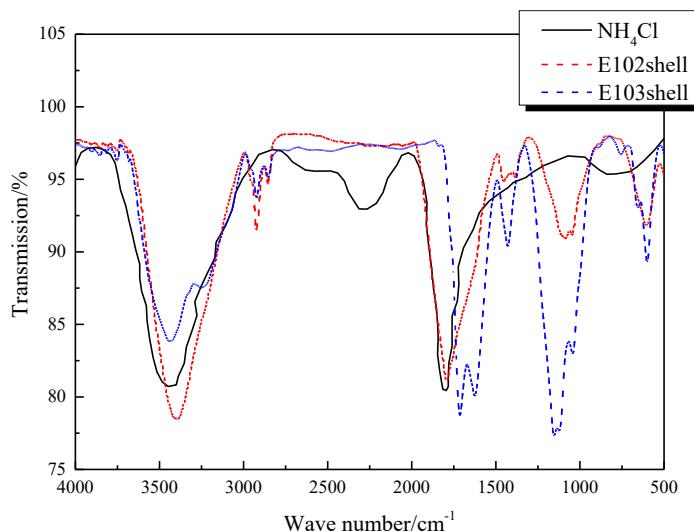


图 2.9 NH₄Cl 标准图谱与不同高压加氢换热装置对比谱图

Fig. 2.9 Comparison of the standard spectra of NH₄Cl with different HPHHE

(3) 离子色谱分析

由于通过元素分析和成分分析，得知 E102 壳程、E103 壳程中都含有铵盐，因此，采用美国赛默飞公司生产的离子色谱仪(IC)来测定这 3 个位置 NH₄⁺ 和 Cl⁻ 的质量分数，进而计算其中 NH₄Cl 和 NH₄HS 的含量。分别称取 50mg 高压加氢换热器这 3 个不同位置垢样，定容到 25ml，将其稀释 100 倍，所得到的水样经过 0.22μm 水系滤膜过滤，进而测得 NH₄⁺ 的质量分数。由于垢样中的主要金属元素为 Fe，因此在测定 Cl⁻ 质量分数时，水样经过滤膜后需选择氢柱，消除 Fe 对 Cl⁻ 质量分数测定的影响，测定分析结果见表 2.5。

表 2.5 垢样离子色谱分析结果 (%)

Table 2.5 Results of ion chromatographic analysis (%)

样品	w(NH ₄ ⁺)	w(Cl ⁻)
E102 壳程	12.42	40.56
E103 壳程	13.09	2.60

以 E103 壳程为例，通过 NH₄⁺ 和 Cl⁻ 的质量分数来计算 NH₄Cl 和 NH₄HS 的含量。假设垢样溶液中全部为 NH₄Cl，则由 w(NH₄⁺)=13.09% 计算出 NH₄Cl 的质量分数为 38.91%，此时，Cl⁻ 的质量分数为 25.82%，高于实际测量中 Cl⁻ 的质量分数 (2.60%)，因此，E103 壳程垢样水溶液中，除了含有 NH₄Cl，还含有部分的 NH₄HS。从实际测量的 w(Cl⁻)=2.60% 计算出 NH₄Cl 的质量分数为 3.90%，此时，NH₄Cl 中 NH₄⁺ 质量分数为 1.31%，计算出 NH₄HS 中 NH₄⁺ 质量分数为 11.78%，从而得到 E103 壳程垢样溶液中 NH₄HS 的质量分数为 33.38%。同理，计算出 E102 壳程垢样溶液中 NH₄Cl 和 NH₄HS 的含量，计算结果如

图 2.10 所示。

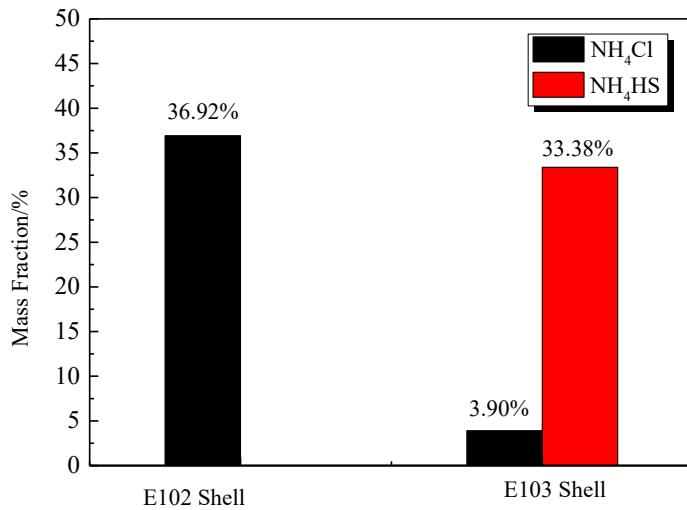


图 2.10 不同换热器铵盐含量

Fig. 2.10 The ammonium salt content of different heat exchanger

从图 2.10 可以看出，高压加氢换热器 E102 壳程中主要成分为 NH₄Cl，质量分数达到 35%以上，而 E103 壳程主要成分为 NH₄HS，质量分数达到 33%，同时，还含有 4%左右的 NH₄Cl。这是由于 NH₄Cl 的结垢生成温度高于 NH₄HS，通过对空冷器注水进行降温过程中，首先达到 NH₄Cl 的结垢温度，导致在 E102 壳程都出现大量的 NH₄Cl 结垢，此时，还未达到 NH₄HS 的结垢温度，所以在 E102 壳程不发生 NH₄HS 结垢，随着温度的降低，达到 NH₄HS 结垢温度，在 E103 壳程中出现大量 NH₄HS 结垢。

2.4 铵盐结垢过程分析

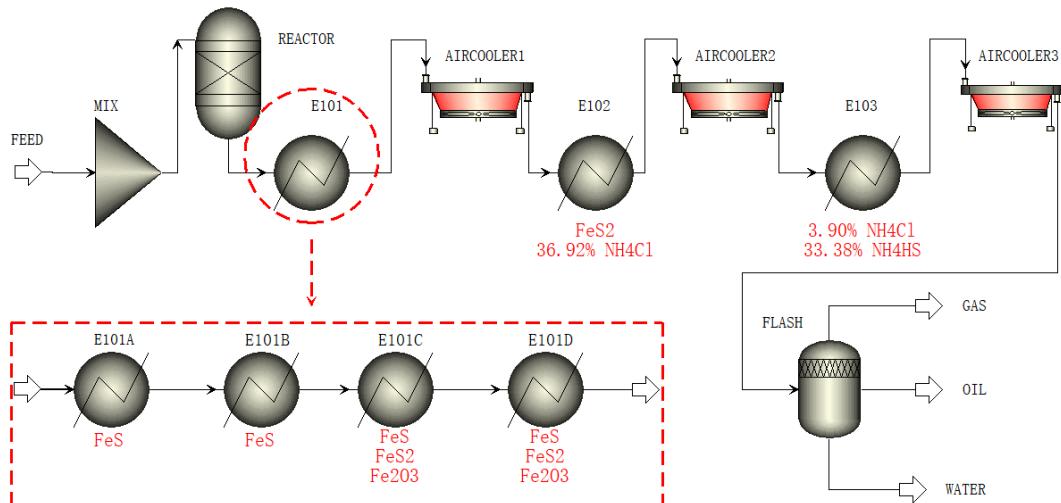
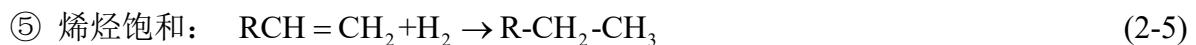


图 2.11 加氢换热系统铵盐结垢图

Fig. 2.11 Ammonium salt scale of hydrogenation heat exchanger system

通过元素分析、成分分析确定了加氢流程中不同换热器处的结垢成分和含量，结合

加氢反应流程进一步分析在加氢过程中铵盐结垢的过程及原因，如图 2.11 所示。由于劣质原油中含有各类非烃化合物以及大量的硫、氯、氮、氧、金属等有害杂质，为了将原料油品中的烯烃饱和以及脱除其中的有害杂质，需要在加氢反应器中，在一定压力和温度，在有氢气和催化剂存在的条件下，对原料油进行加氢精制，以达到改善油品使用性能的目的。其主要反应包括：



其中，在加氢脱硫、加氢脱氯和加氢脱氮过程中，分别生成了 H_2S 、 HCl 和 NH_3 ，这些有害气体随原料油首先进入反应流出物/混合进料换热器 E101，在换热器 E101 存在高温腐蚀，此时， H_2S 直接与换热器 E101 器壁接触，在器壁产生腐蚀，生成 FeS ， FeS 会在 E101 器壁表面形成一层致密的保护膜，防止 H_2S 对换热器器壁的进一步腐蚀。反应方程式如下^[82]：



由于换热系统定期的清洗检修，导致空气进入换热器内，空气中的水分和氧气会与换热器 E101C 和 E101D 器壁上的 FeS 发生反应，生成 Fe_2O_3 以及连多硫酸 $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ，随着连多硫酸浓度的增加，溶液 PH 值降低，从而导致应力腐蚀开裂。反应方程式如下：



上式反应生成的 Fe_2O_3 还会与加氢脱硫过程中产生的 H_2S 反应在 E101C 和 E101D 中生成 FeS_2 （俗称黄铁矿）。反应方程式如下：



完全经过 E101 后，反应产物随原料油进入空冷器 AIRCOOLER1，在空冷器中进行冷却分离，随后进入预处理热高分气/冷低分油换热器 E102，当温度降低到 NH_4Cl 结晶温度临界点，在换热器 E102 气相中的 NH_3 会与 HCl 发生可逆反应，生成氯化铵结垢。反应方程式如下：



随后进入到空冷器 AIRCOOLER2 继续冷却分离，冷却分离物进入预处理热高分气/混氢换热器 E103，由于温度达到了 NH_4Cl 结垢温度，首先在换热器 E103 生成了 3.90%

的氯化铵结垢，随着温度的继续降低，当达到 NH₄HS 的结垢温度临界点时，在换热器 E103 中会发生可逆反应，气相中的 NH₃ 会与 H₂S 反应生硫氢化铵结垢，反应方程式如下：



在加氢过程中，首先出现 NH₄Cl 结垢，随着温度继续降低，才出现 NH₄HS 结垢，因此，NH₄Cl 的临界结垢温度高于 NH₄HS。由于这两类铵盐结垢具有吸潮性，易吸收换热器和空冷器中的水汽生成具有很强腐蚀性的铵盐溶液，对设备造成腐蚀。因此，铵盐结垢是石化加氢设备腐蚀的关键。

2.5 本章小结

本章通过测试仪器（SEM、EDS、XRD、IR、IC）对 6 个不同高压加氢换热装置进行垢样预处理及物化性质分析，并进行微观形貌分析、元素种类及含量分析、成分类型及含量分析来探讨高压加氢换热系统不同位置的铵盐结垢过程及原因。主要得出以下结论：

- (1) 微观形貌分析：换热器 E101A、E101B、E101C 和 E101D 壳程形貌均为大小不一颗粒状，且形状不规则，换热器 E102 壳程、换热器 E103 壳程表面凹凸不平，沟壑纵横，均有颗粒状析出物存在。
- (2) 元素种类及含量分析：换热器垢样中主要金属元素都为 Fe，含量基本达到 20% 以上，还含有少量的 Ca、Al、Na、Cr、Ni 等元素，含量基本在 5% 以下；主要非金属元素为 C、O、S，C 元素含量基本在 20% 以上，O 和 S 元素含量基本在 10% 以上，还含有少量的 Cl、N、P、Si 等元素。
- (3) 成分类型及含量分析：E101A 壳程和 E101B 壳程主要成分为 FeS，E101C 壳程和 E101D 壳程主要成分为 FeS、FeS₂、Fe₂O₃，E102 壳程主要成分为 NH₄Cl(36.92%)，E103 壳程主要成分为 NH₄HS (33.38%)、NH₄Cl (3.90%)。
- (4) 铵盐结垢过程分析：E101 主要发生高温 H₂S+H₂ 腐蚀和应力腐蚀开裂，随着冷却分离温度降低，E102 主要出现氯化铵结垢，E103 主要出现硫氢化铵结垢；NH₄Cl 的临界结垢温度高于 NH₄HS。

第3章 高压加氢换热装置铵盐结垢温度预测

3.1 引言

第2章通过测试方法探讨不同高压加氢换热装置铵盐结垢的过程及原因，发现NH₄Cl和NH₄HS结垢温度临界点的差异，但是需要进一步确定不同工况条件下两类铵盐的结垢温度，并分析不同影响因素对铵盐结垢温度的影响，进一步构建两类铵盐的结垢温度预测模型。因此，本章运用热力学理论，构建了不同压力下NH₄Cl和NH₄HS结晶平衡曲线，并在Aspen中进行仿真分析得到其结晶平衡温度，对其进行结果验证，进一步分析压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量对NH₄Cl和NH₄HS结垢温度的影响并建立NH₄Cl和NH₄HS结垢温度模型。

3.2 铵盐结晶反应热力学计算

由于劣质原油的存在，在加氢过程中，原油中的氯、硫、氮等元素化合物会与H₂在加氢反应器中生成NH₃、HCl和H₂S等，随后进入高压换热器、低压换热器、空冷器等加氢反应流出物装置，当温度降低到某一临界点，气相中的NH₃会与HCl、H₂S发生可逆反应，生成NH₄Cl和NH₄HS铵盐结垢。其中，两类铵盐发生结垢反应化学方程式如式(2-9)、(2-10)所示：

由于反应平衡状态主要受到各组分分压的影响，根据以上两个反应方程式，定义两种铵盐结垢反应平衡常数K_{p1}和K_{p2}^[83]：

$$K_{p1} = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HCl}} \quad (3-1)$$

$$K_{p2} = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}} \quad (3-2)$$

根据热力学原理可知，化学反应方向和平衡的判据为^[84]：

$$(\Delta G)_{T,P} \leq 0 \quad (3-3)$$

上式表明，在等温、等压的封闭体系内，不作非体积功的前提下，任何自发地反应总是向着Gibbs自由能降低的方向进行，直到达到该条件下的极小值，即Gibbs自由能等于零时，反应处于平衡状态^[84]。

根据加氢实际操作过程，取10种典型工况构建NH₄Cl和NH₄HS结晶平衡曲线，其中，系统压力分别是2~20MPa，温度取433.15K。根据化学反应方程式，查阅资料得到铵盐反应体系中各气相组分的热力学数据，如表3.1所示。

表 3.1 反应体系各组分热力学数据^[85]

Table 3.1 Thermodynamic data of each part of the reaction system

	NH ₃	HCl	H ₂ S	NH ₄ Cl	NH ₄ HS
P _c /MPa	11.280	8.309	8.937	/	/
T _c /K	405.6	324.6	373.2	/	/
Q	0.25	0.12	0.10	/	/
Δ _f H _m [⊖] / (kJ/mol)	-46.11	-92.307	-20.146	-314.43	-156.90
Δ _f S _m [⊖] / (kJ/mol·K)	0.1925	0.1869	0.2058	0.0946	0.1134

以工况 5 (10MPa、433.15K) 为例, 首先, 根据表 3.1 热力学数据, 计算对比温度和对比压力^[85]:

$$T_r = \frac{T_s}{T_c} = 1.07 \quad (3-4)$$

$$P_r = \frac{P_s}{P_c} = 0.89 \quad (3-5)$$

查普遍化逸度系数表, 得到各组分的单独存在时的逸度系数, 如表 3.2 所示。

表 3.2 各组分逸度系数^[85]

Table 3.2 Each part escape factor

φ _{NH₃} ⁰	φ _{NH₃} ¹	φ _{HCl} ⁰	φ _{HCl} ¹	φ _{H₂S} ⁰	φ _{H₂S} ¹
0.760	0.997	0.790	1.050	0.840	1.090

根据 Lewis-Randall 理论, 得到混合组分中各组分的逸度系数为:

$$\varphi_{\text{NH}_3} = \varphi^0 \times (\varphi^1)^{\omega} = 0.759 \quad (3-6)$$

$$\varphi_{\text{HCl}} = \varphi^0 \times (\varphi^1)^{\omega} = 0.795 \quad (3-7)$$

$$\varphi_{\text{H}_2\text{S}} = \varphi^0 \times (\varphi^1)^{\omega} = 0.847 \quad (3-8)$$

$$\varphi_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \varphi_{\text{NH}_3} \times \varphi_{\text{HCl}} = 0.60341 \quad (3-9)$$

$$\varphi_{\text{NH}_4\text{HS}} = \varphi_{\text{NH}_3} \times \varphi_{\text{H}_2\text{S}} = 0.64287 \quad (3-10)$$

当 Gibbs 函数等于 0 时, 化学反应达到平衡, 可表达为:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \prod_i \left(\frac{p_i \times \varphi_i}{p_i^0} \right)^v = 0 \quad (3-11)$$

其中, $\Delta_r G_m^\ominus$ 为 25°C、100kPa 下化学反应的标准吉布斯函数^[86], 表达式为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus - T \sum \Delta_f S_m^\ominus \quad (3-12)$$

结合式(3-1)~(3-12)得到 NH₄Cl 和 NH₄HS 温度与各组分分压关系式为:

$$-176.013 + 0.284758T - RT \ln(0.604K_{p1}) = 0 \quad (3-13)$$

$$-90.644 + 0.2848T - RT \ln(bK_{p2}) = 0 \quad (3-14)$$

其中, R 为气体反应常数, $R=0.008314\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; a 和 b 为常数, 与系统压力和温度相关, 两类铵盐 10 种工况下的 a 和 b 的值如表 3.3 所示。

表 3.3 10 种工况下 NH₄Cl 和 NH₄HS 的 a 和 b 值

Table 3.3 a and b values of NH₄Cl and NH₄HS in 10 operating conditions

压力 /MPa	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
a	0.904	0.810	0.711	0.650	0.604	0.544	0.448	0.369	0.329	0.292
b	0.927	0.851	0.771	0.716	0.643	0.580	0.513	0.464	0.438	0.409

在 Origin 中进行曲线绘制, 得到 10 种不同压力下 NH₄Cl 和 NH₄HS 结晶平衡曲线, 如图 3.1 所示。从图中可以看出, 在加氢过程中, 温度较高时, 不会发生铵盐沉积结垢, 当温度降低到某一临界值, 此时, 组分中气相分压的乘积大于所对应的 K_{p1} 和 K_{p2} , 铵盐开始结垢; 与 NH₄HS 相比, NH₄Cl 的 K_p 值变化趋势更剧烈, 且 NH₄Cl 的开始结垢温度明显高于 NH₄HS, 说明反应流出物在进入冷却分离系统时, 首先产生的时 NH₄Cl 结垢; 当系统中各气相组分相同时, 随着系统压力的升高, 两类铵盐的结垢温度越高。因此, 在加氢过程中, 要适当降低系统压力, 防止过早的发生铵盐结垢。

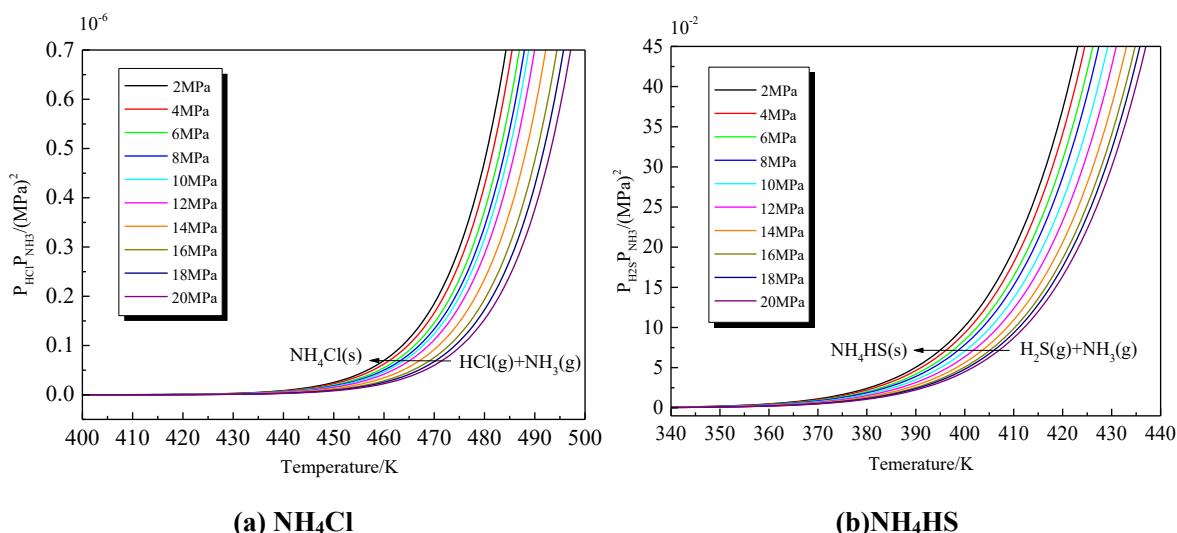


图 3.1 10 种不同压力下 NH₄Cl 和 NH₄HS 结晶平衡曲线图

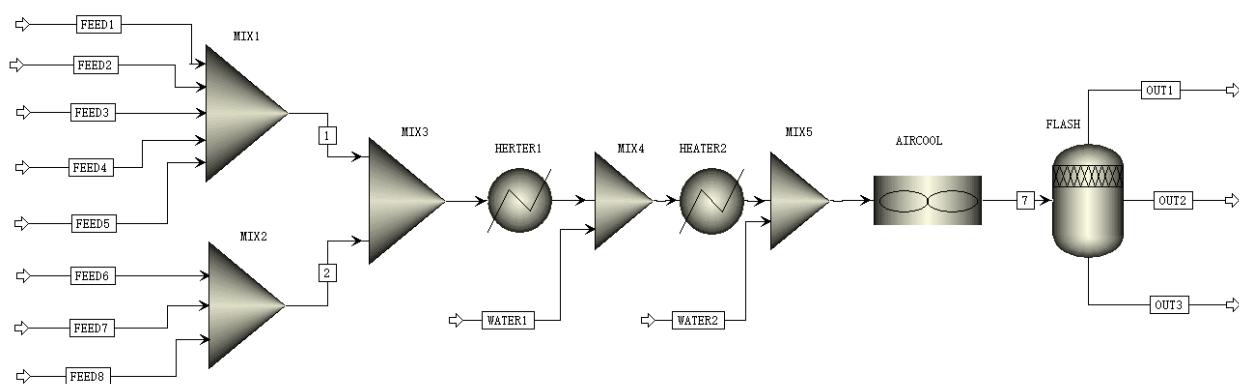
Fig. 3.1 The crystallization balance curves of NH₄Cl and NH₄HS in 10 different pressures

3.3 铵盐结垢仿真分析与验证

某石化炼油厂加氢装置以加工焦化汽油、焦化柴油和催化柴油的混合油为原料，自中心罐区通过罐区加氢原料泵送入加氢精致反应器，在反应器中，混氢原料油在催化剂的作用下进行加氢脱硫、脱氮、脱氧、烯烃饱和及芳烃开环饱和等复杂反应，反应产物依次经过换热器、空冷器和水冷器冷却至40℃后，进入低压和高压分离器进行油-气-水三相分离^[87]。

3.3.1 仿真模型的构建

根据物料守恒原理，结合高压加氢系统的工艺流程，运用 Aspen Plus 对典型工况下某石化炼油厂加氢反应流出物系统进行建模仿真，所构建的高压加氢多相平衡体系仿真模型如图 3.2 所示。



FEED1-循环氢、FEED2-干气、FEED3-低分气、FEED4-柴油、FEED5-石脑油、FEED6-NH₃、
FEED7-HCl、FEED8-H₂S、OUT1-气相、OUT2-油相、OUT3-水相

图 3.2 高压加氢反应流出物仿真模型示意图

Fig. 3.2 The simulation model of the hydrocarbon reaction outflow

表 3.4 蒸馏数据

Table 3.4 Distillation data

项目	馏程/℃								
	0%	5%	10%	30%	50%	70%	90%	95%	100%
柴油	198	201	207	218	236	245	262	269	273
石脑油	86	95	98	106	115	128	146	154	161

表 3.5 气相组分(%)

Table 3.5 Gas phase composition (%)

名称	H ₂	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅
循环氢	78.32	10.49	5.88	3.01	1.23	0.60	0.40	0.07
低分气	67.51	18.80	5.62	3.47	2.67	0.94	0.87	0.12
干气	20.60	20.24	22.14	20.21	12.95	3.04	0.53	0.27

表 3.6 气液相流量

Table 3.6 Gas-liquid flow

名称	柴油 (t/h)	石脑油 (t/h)	循环氢 (t/h)	干气 (t/h)	低分气 (t/h)	NH ₃ (ug/g)	HCl (ug/g)	H ₂ S (ug/g)
流量	265.7	86.7	4493.5	25.6	2.3	1000	10	6000

对某石化炼油厂汽柴油加氢装置运行周期内各物流流量进行测定，取平均值，并对各相成分进行化验，各油分蒸馏数据、气相组分及各进料组分气液相流量如表3.4-3.6所示。

由于Peng-Robinson方程含有所有库存组分烃-非烃二元交互作用参数，对于包含水溶液及其烃类成分的三项平衡体系可以进行精确的闪蒸计算，对于加氢反应流出物的油-气-水三相平衡系统，可采用的PR方程进行解算，计算公式如下^[89]：

$$P = \frac{RT}{V-a} - \frac{b}{V(V+a)+a(V-b)} \quad (3-15)$$

式中， P 为压力，Pa； R 为气体常数； T 为温度，K； V 为摩尔体积，m³/mol； a 和 b 均为与气体种类有关的常数。

3.3.2 结垢温度计算模型的构建

根据所建立的高压加氢反应流出物系统进行仿真分析，可以得到系统中油相、气相和水相中各成分及其物性参数。其中，根据所获得的气相中 NH₃、HCl 和 H₂S 各组分的摩尔分率，通过与系统压力相乘，进而得到这三种组分的摩尔分压，进一步计算得到 NH₄Cl 和 NH₄HS 气相中的 K_p 值，通过对对其进行灵敏度分析，可以计算得到不同温度下的 K_p 值，将其与图 3.1 建立的两类铵盐结晶平衡曲线相结合，当温度降低达到结晶平衡曲线，铵盐开始结垢，由两条曲线交点计算得到高压加氢反应流出物系统两类铵盐的结垢温度，如图 3.3 所示。

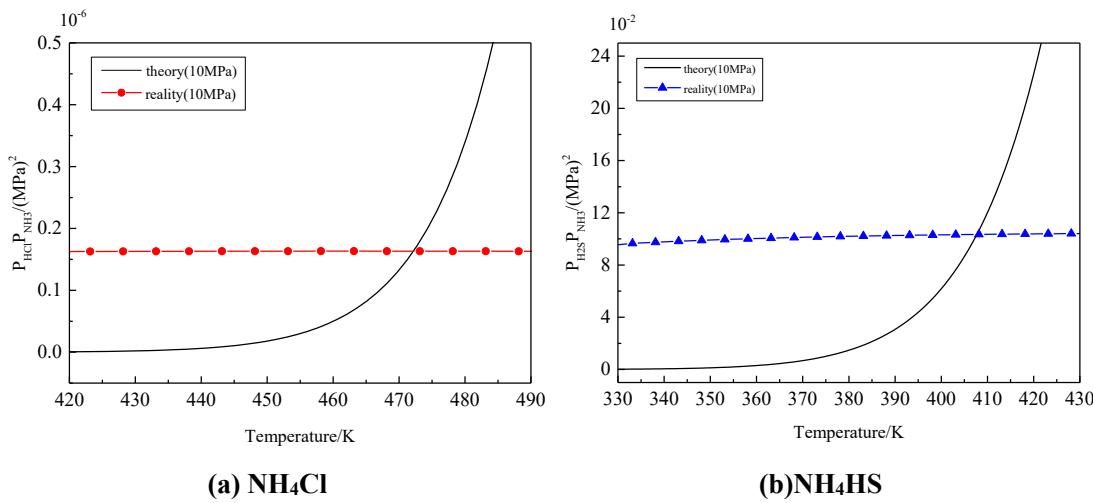


图 3.3 高压加氢反应流出物系统铵盐结垢温度(10MPa)

Fig. 3.3 Ammonium salt crystallization temperature of hydrogenation reaction outflow system

从图 3.3 可以看出, NH_4Cl 和 NH_4HS 所对应的结垢温度分别为 198.95°C 和 134.45°C 。结果表明, 在加氢冷却分离系统中, 温度降到 198.95°C 开始出现 NH_4Cl 结垢, 继续冷却, 温度达到 134.45°C 时, NH_4HS 开始沉积结垢。高压加氢反应流出物系统中 E102 入口温度为 250°C , 出口温度为 180°C , E103 入口温度为 180°C , 出口温度为 60°C , 所以, NH_4Cl 结垢主要发生在换热器 E102、E103 和空冷器中, 而 NH_4HS 只有在 E103 和空冷器中才沉积结垢。

3.3.3 结果验证

在中石化企业进行停工检修时, 对高压加氢换热装置进行失效故障排查, 发现换热器 E102、E103 和空冷器管箱及管束均存在白色沉积物, 换热器 E101A、E101B、E101C 和 E101D 内未发现明显的白色沉积物。经第 2 章化验得到, 换热器 E101A、E101B、E101C 和 E101D 主要成分为 FeS 、 FeS_2 、 Fe_2O_3 , 换热器 E102 的白色沉积物主要为 NH_4Cl 结垢, 换热器 E103 存在的白色沉积物主要为 NH_4HS 成分(图 2.10)。说明……

3.4 铵盐结垢温度影响因素分析

高压加氢反应是一个复杂化学过程, 在催化剂的作用下, 原料油中的氮、氯、硫等元素与 H_2 发生反应, 转化为易结垢的 NH_3 、 HCl 、 H_2S 等, 进入冷却分离系统后, 随着温度的逐渐降低, 气相组分发生反应生成 NH_4Cl 和 NH_4HS 晶体, 铵盐结垢温度及程度与反应深度有关, 受压力、原油中元素含量、循环氢含量、汽油占比及注水量等众多因素的影响。

3.4.1 压力

为了分析操作压力对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的影响, 在 Aspen Plus 中所设置的计算参数为: 原料油中 Cl 元素含量为 10ug/g , S 元素含量为 6000ug/g , N 元素含量为 1000ug/g , 注水位置在空冷器之前, 注水量为 5tons/h , 控制加氢反应系统操作压力范围为 $2\sim20\text{MPa}$, 平均取 10 组数据进行 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢仿真模拟, 计算结果如图 3.4 所示。从图中可以看出, 340K 是一个临界温度, 温度 $\leqslant 340\text{K}$ 时, 随着温度升高, 气相中 HCl 、 NH_3 和 H_2S 的分压逐渐升高; 当温度 $> 340\text{K}$ 时, 气相中各组分分压基本保持不变; 在进料物质流量, 注水位置注水量均不变的情况下, 随着系统压力的升高, NH_4Cl 和 NH_4HS 的结垢温度呈现非线性上升的趋势。压力在 $2\sim20\text{MPa}$ 范围内变化时, 引起 NH_4Cl 结垢温度变化范围为 $163.65\sim223.20^\circ\text{C}$, 引起 NH_4HS 结垢温度变化范围为 $89.94\sim162.22^\circ\text{C}$, 结垢温度跨度大, 变化范围大约为 60°C , 且 NH_4Cl 的结垢温度始终高于 NH_4HS 。结果表明, 在实际汽柴油加氢生产过程中, 要尽量降低系统压力, 将两类铵盐的结垢温度控制在降低的温度范围内, 可有效防止过早发生铵盐结垢。

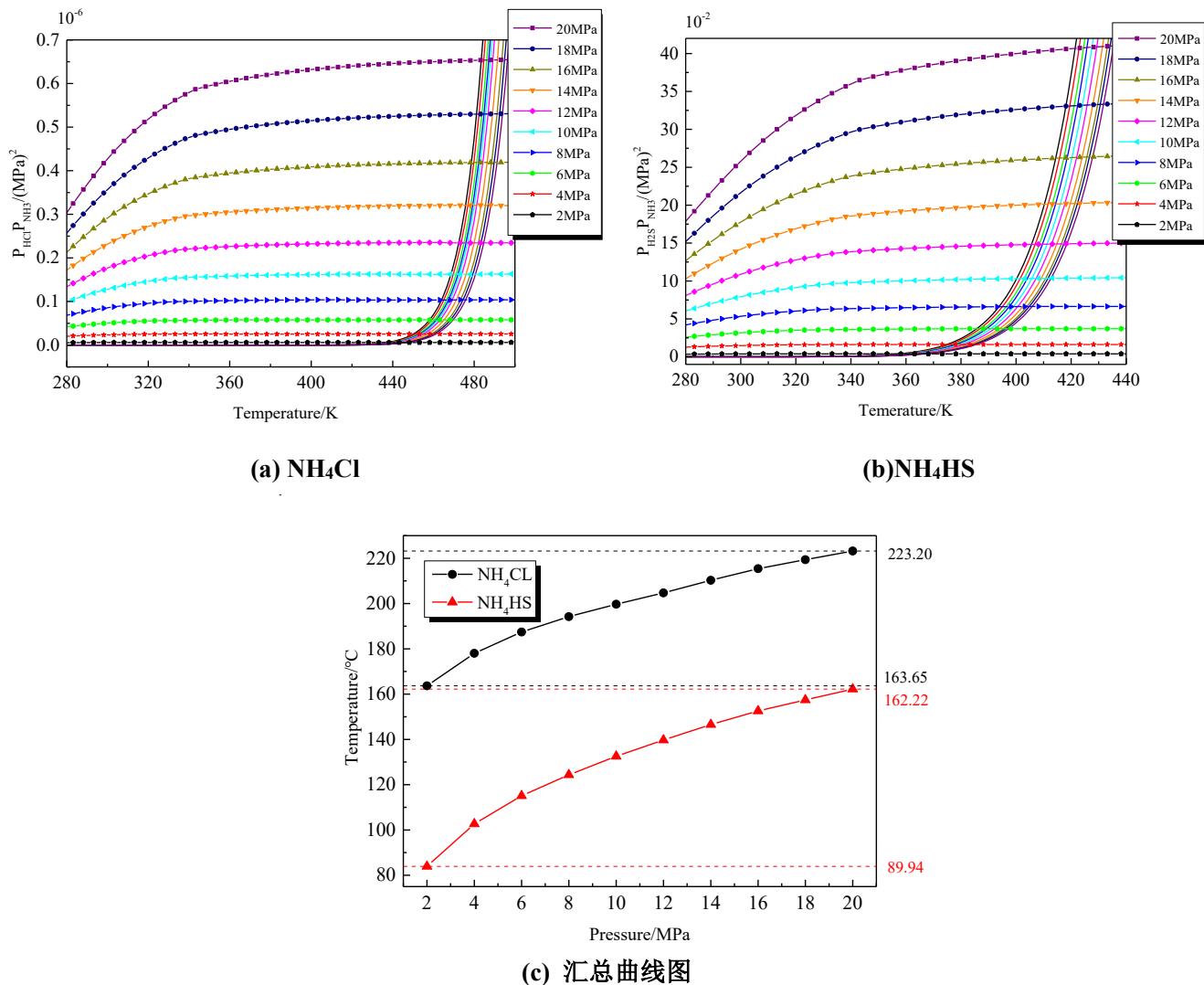


图 3.4 压力对铵盐结垢温度的影响

Fig. 3.4 Effect of pressure on the crystallization temperature of ammonium salt

分别对以上仿真得到的 10 种不同压力下 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的各 10 组数据在 Origin 中进行非线性拟合, 可以得到系统压力与两类结垢温度拟合曲线如图 3.5 所示, 拟合关系式分别为:

$$T = -3.77 \times 10^{10} e^{-(0.08x+19.98)} \quad (3-16)$$

$$T = -2.19 \times 10^{10} e^{-(0.09x+19.07)} \quad (3-17)$$

两个拟合的相关系数 $R_{\text{NH}_4\text{Cl}}^2 = 0.99558$, $R_{\text{NH}_4\text{HS}}^2 = 0.99775$, 均大于 0.995 接近于 1, 说明拟合关系式准确。

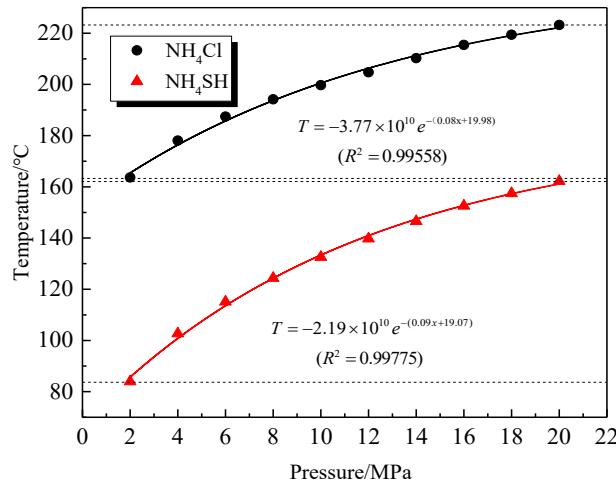


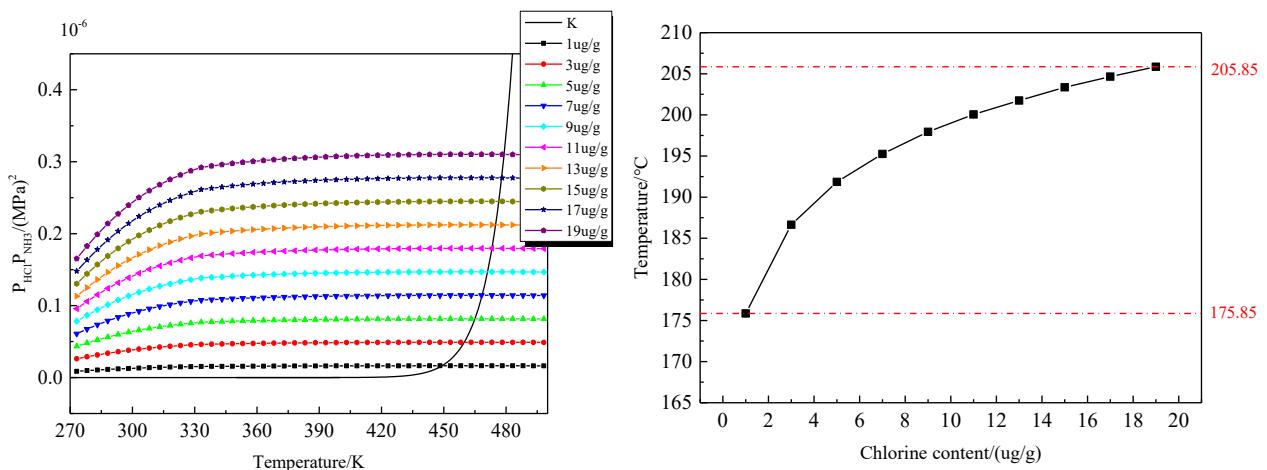
图 3.5 压力与铵盐结垢温度拟合曲线图

Fig. 3.5 Fitting curve of pressure and temperature of ammonium salt crystallization

3.4.2 元素含量

高压加氢过程中未处理的原料油中含有大量的 Cl、S、N 等元素，这些元素原子化合物在加氢精制反应器中发生反应，冷却后形成铵盐结垢。所以，主要考虑 Cl、S、N 三种元素对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的影响。

(1) Cl 元素含量

图 3.6 Cl 元素对 NH₄Cl 结垢温度的影响Fig. 3.6 The effect of the chlorine element on the crystallization temperature of NH₄Cl

为了分析 Cl 元素含量对 NH₄Cl 结垢温度的影响，在 Aspen Plus 中所设置的计算参数为：压力为 10.0MPa，原料油中 S 元素含量为 6000ug/g，N 元素含量为 1000ug/g，注水位置在空冷器之前，注水量为 5tons/h，控制原料油中 Cl 元素含量范围为 1~19ug/g，平均取 10 组数据进行 NH₄Cl 结垢仿真模拟，计算结果如图 3.6 所示。从图中可以看出，在 270~340K 范围内，随着温度升高，气相中 HCl 和 NH₃ 的分压逐渐升高；当温度高于 340K 时，气相中各组分分压基本保持不变；Cl 含量对 NH₄Cl 结垢温度造成较大影响，在进料物质流量，注水位置注水量均不变的情况下，随着系统 Cl 含量的升高，NH₄Cl 的

结垢温度逐渐升高；Cl 含量在 1~19ug/g 范围内变化时，引起铵盐结垢温度变化范围为 175.85~205.85°C，变化范围为 30°C。因此，在实际操作过程中，需尽量降低原油中的 Cl 含量，防止 NH₄Cl 发生结垢。

通过对以上仿真得到的 10 组数据在 Origin 中进行非线性拟合，可以得到 Cl 元素与 NH₄Cl 结垢温度的拟合曲线如图 3.7 所示，拟合关系式为：

$$T = 165.1547 + 29.3385 \times (1 - e^{-0.0771x}) + 18.1036 \times (1 - e^{-0.6363x}) \quad (3-18)$$

此时， $R^2 = 0.99998$ ，拟合精度高。

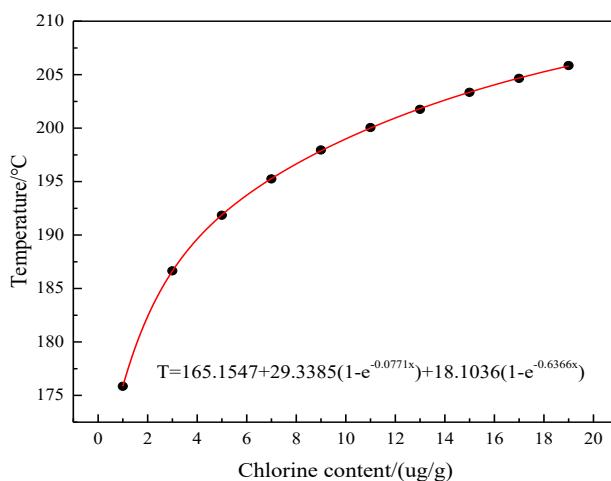
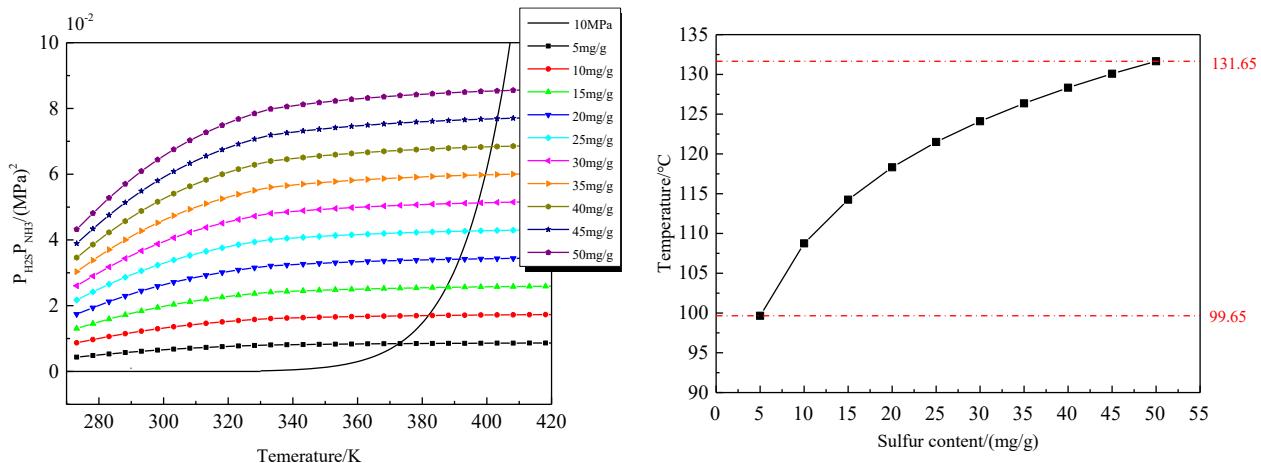


图 3.7 Cl 元素与 NH₄Cl 结垢温度的拟合曲线图

Fig. 3.7 Fitting curve of the chlorine element and the crystallization temperature of NH₄Cl

(2) S 元素含量

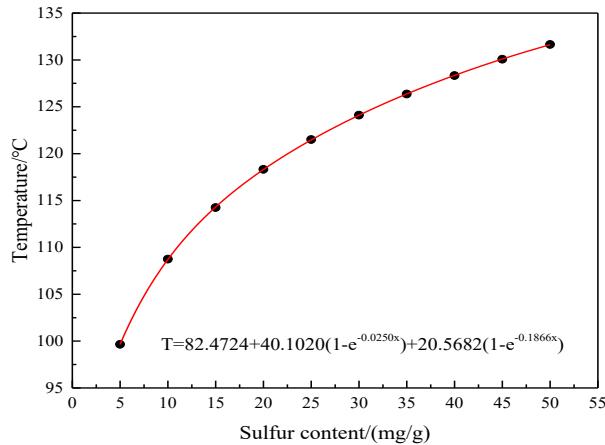
为了分析 S 元素含量对 NH₄HS 结垢温度的影响，在 Aspen Plus 中所设置的计算参数为：压力为 10.0MPa，原料油中 Cl 元素含量为 10ug/g，N 元素含量为 1000ug/g，注水位置在空冷器之前，注水量为 5tons/h，控制原料油中 S 元素含量范围为 5~50mg/g，平均取 10 组数据进行 NH₄HS 结垢仿真模拟，计算结果如图 3.8 所示。从图中可以看出，在 270~330K 范围内，随着温度升高，气相中 HCl、NH₃ 的分压逐渐升高；当温度高于 330K 时，气相中各组分分压基本保持稳定；S 含量对 NH₄HS 结垢温度影响较大，在进料物质流量，注水位置注水量均不变的情况下，随着系统 S 含量的升高，NH₄HS 的结垢温度逐渐升高；S 含量在 5~50mg/g 范围内变化时，引起 NH₄HS 结垢温度变化范围为 99.65~131.65°C，变化范围约为 30°C。因此，为了防止过早发生硫氢化铵结垢，需尽量降低原油中的硫元素含量。

图 3.8 S 元素对 NH₄HS 结垢温度的影响Fig. 3.8 The effect of the sulfur element on the crystallization temperature of NH₄HS

通过对以上仿真得到的 10 组数据在 Origin 中进行非线性拟合，可以得到 S 元素与 NH₄HS 结垢温度拟合曲线如图 3.9 所示，拟合关系式为：

$$T = 82.4724 + 40.1020 \times (1 - e^{-0.0250x}) + 20.5682 \times (1 - e^{-0.1866x}) \quad (3-19)$$

此时， $R^2 = 0.99999$ ，拟合精度高。

图 3.9 S 元素与 NH₄HS 结垢温度的拟合曲线图Fig. 3.9 Fitting curve of the sulfur element with the crystallization temperature of NH₄HS

(3) N 元素含量

同理，为了分析 N 元素含量对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的影响，在 Aspen Plus 中所设置的计算参数为：压力为 10.0MPa，原料油中 Cl 元素含量为 10ug/g，S 元素含量为 6000ug/g，注水位置在空冷器之前，注水量为 5tons/h，控制原料油中 N 元素含量范围为 500~5000ug/g，在 Aspen 中进行铵盐结垢仿真模拟，计算结果如图 3.10 所示。从图中可以看出，随着 N 元素含量的减少，气相中 HCl 和 NH₃ 的分压乘积变化较小，随着空冷器内温度变化，各组分分压基本保持不变；在 270K~340K 范围内，随着温度升高，气相中 H₂S 和 NH₃ 的分压乘积逐渐升高；当温度高于 340K 时，气相中各组分分压基本保持

不变；在进料物质流量，注水位置注水量均不变的情况下，在其他条件均不变的情况下随着系统 N 含量的升高，NH₄Cl 和 NH₄HS 的结垢温度逐渐升高。N 含量在 500~5000ug/g 范围内变化时，引起 NH₄Cl 结垢温度变化范围为 169.75°C~192.20°C，变化范围大约为 20°C。与 Cl 元素相比，N 含量变化引起的 NH₄Cl 结垢温度较低，变化范围小，所以，为防止 NH₄Cl 结垢，首要还需考虑降低原油中的 Cl 含量；引起 NH₄HS 结垢温度变化范围为 93.18°C~124.17°C，变化范围大约为 30°C，与 S 元素相比，N 含量变化引起的 NH₄HS 结垢温度稍低，变化范围基本相同。所以，为防止 NH₄HS 结垢，需同时考虑降低原油中的 S 和 N 元素含量。

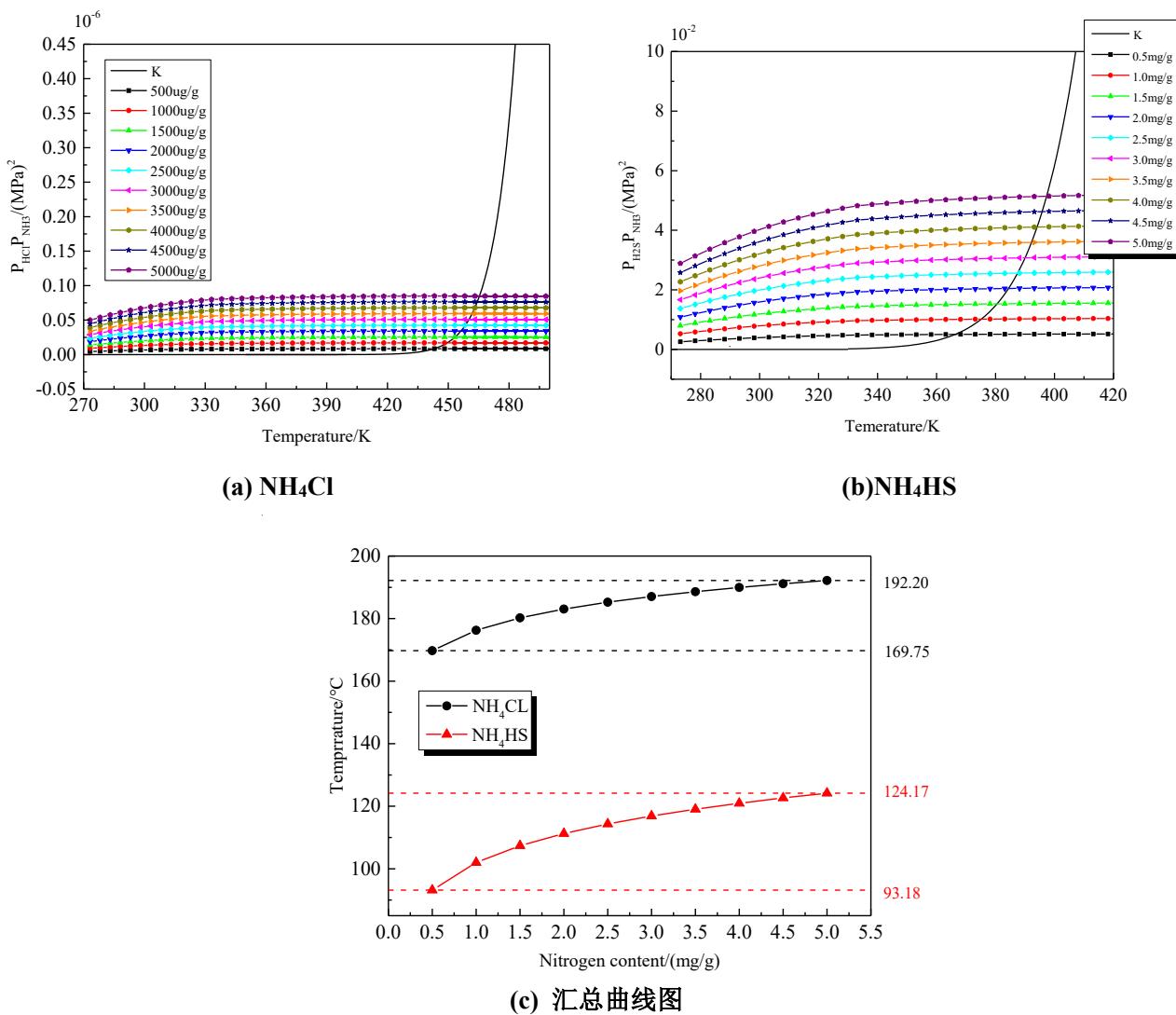


图 3.10 N 元素对铵盐结垢温度的影响

Fig. 3.10 The effect of nitrogen elements on the crystallization temperature of ammonium salts

分别对以上仿真得到的 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的各 10 组数据在 Origin 中进行非线性拟合，可以得到 N 元素与两类结垢温度拟合曲线如图 3.11 所示，拟合关系式如式(3-20)和(3-21)所示，两个拟合的 R^2 都为 1，说明拟合关系式准确。

$$T = 157.6604 + 27.3304 \times (1 - e^{-0.24x}) + 15.4908 \times (1 - e^{-1.74x}) \quad (3-20)$$

$$T = 76.5057 + 20.2910 \times (1 - e^{-1.8464x}) + 38.9311 \times (1 - e^{-0.2426x}) \quad (3-21)$$

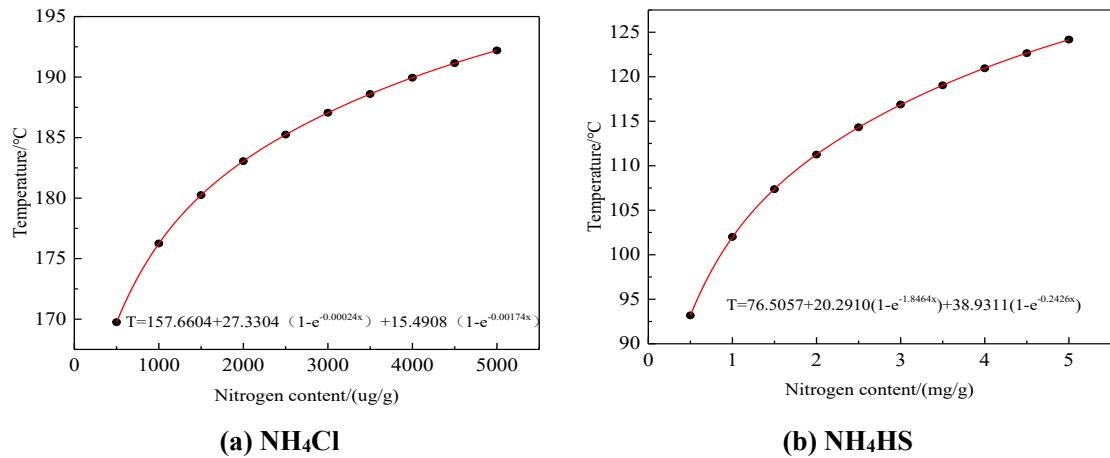


图 3.11 N 元素与铵盐结垢温度的拟合曲线图

Fig. 3.11 Fitting curve of the nitrogen element and the crystallization temperature

3.4.3 循环氢纯度

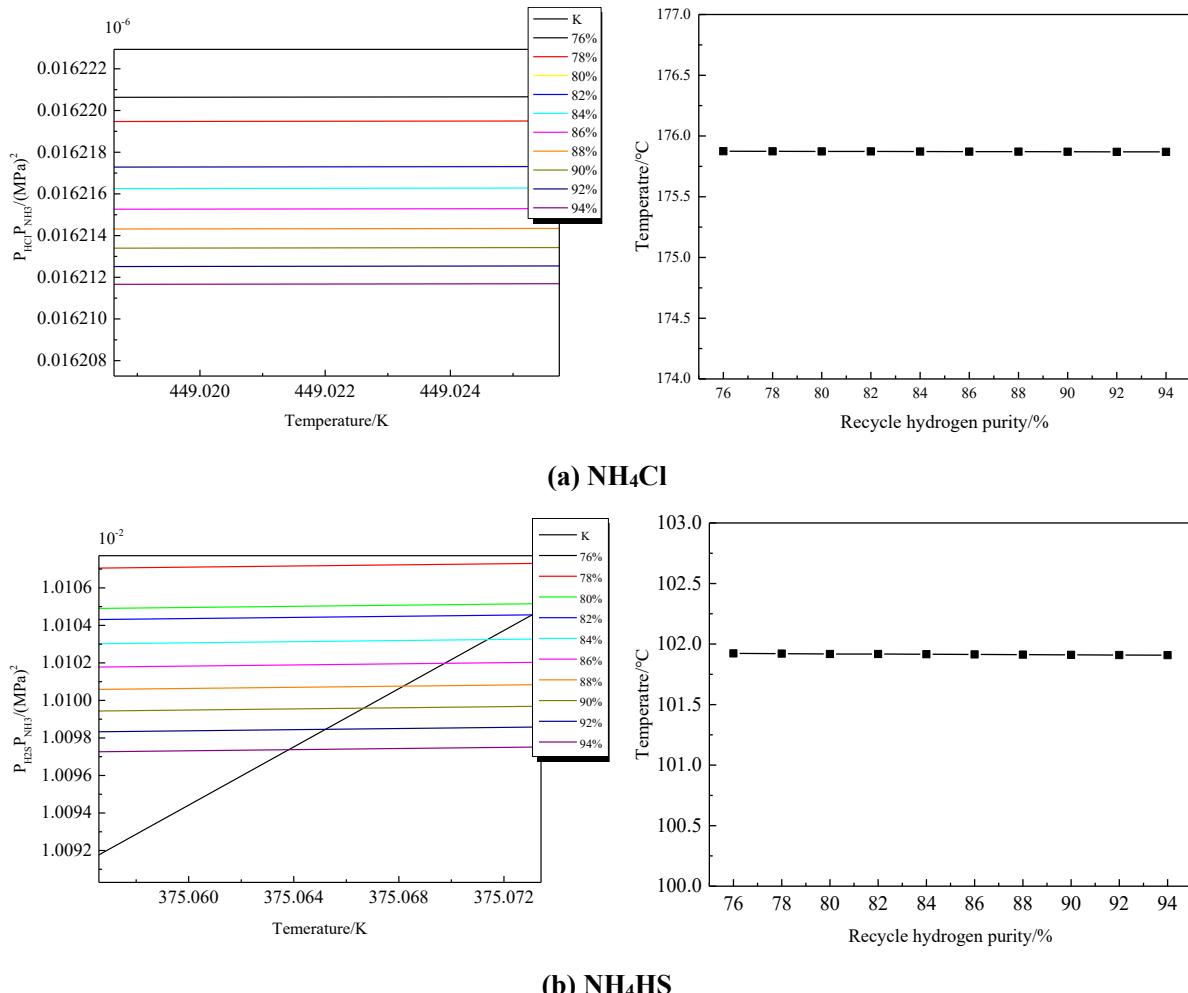


图 3.12 循环氢含量对铵盐结垢温度的影响

Fig. 3.12 Effect of circulating hydrogen content on the crystallization temperature

为了分析循环氢纯度对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的影响，采取控制变量法，根据工程实际操作及进料，控制循环氢纯度在 76%~94% 的范围内，系统操作压力、进料元素含量、注水位置及注水量均与上述相同，平均取 10 组数据进行模拟，模拟局部放大图（左）和计算结果图（右）如图 3.12 所示。从图中可以看出，随着空冷器内温度变化，气相中各气相组分分压基本保持不变，循环氢纯度的变化对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度影响小，温度变化范围小，且 NH_4Cl 的结垢温度明显高于 NH_4HS 。随着循环氢纯度的升高，两类铵盐结垢温度基本保持不变。但是在实际高压加氢过程中，为了有效防止铵盐结垢，需要尽量提高进料中的循环氢纯度。

3.4.4 汽油占比

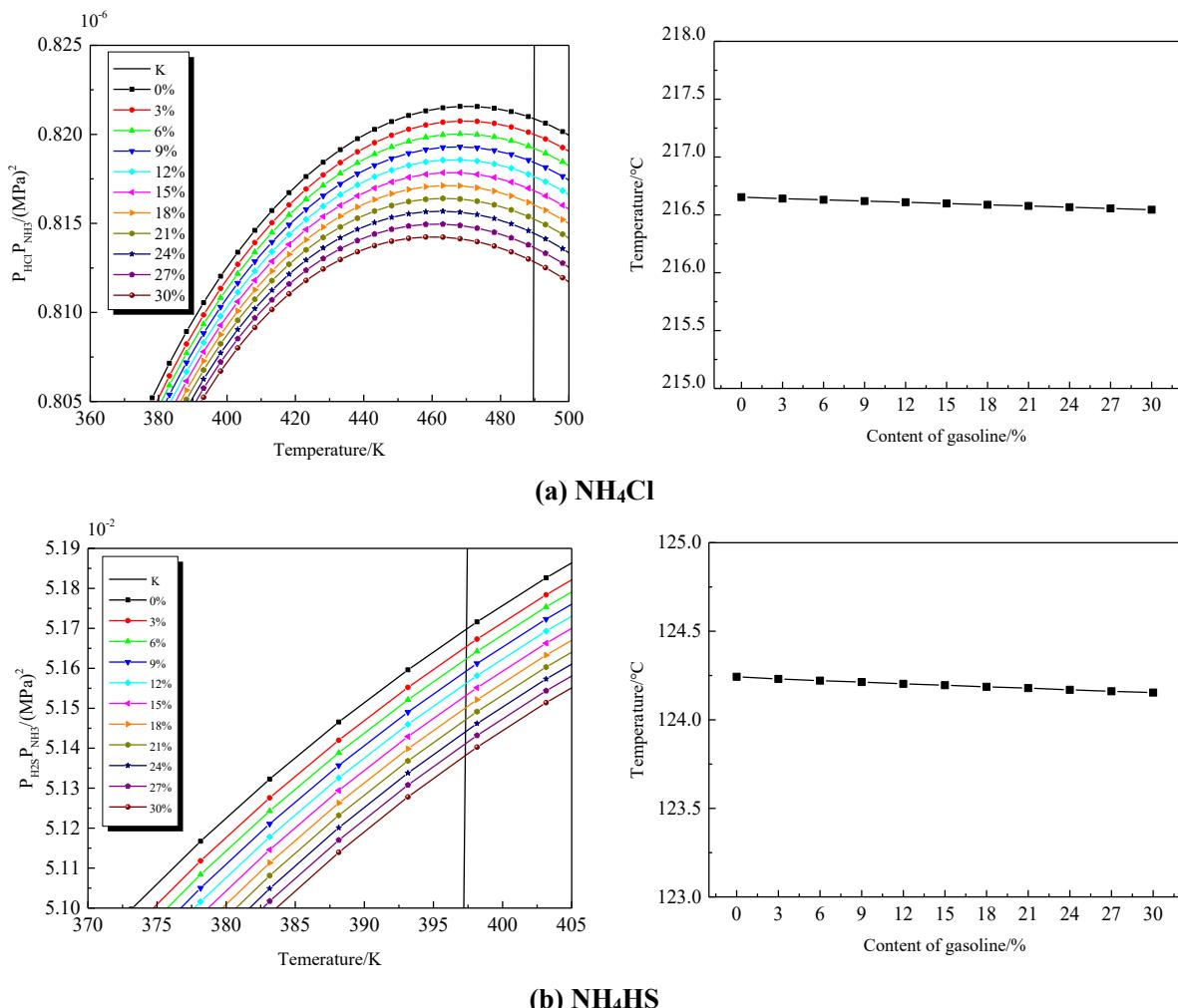


图 3.13 汽油占比对铵盐结垢温度的影响

Fig. 3.13 Effect of gasoline ratio on ammonium salt crystallization temperature

为了分析汽油占比对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的影响，采取控制变量法，根据汽柴油加氢过程中原料要求，控制汽油含量在 30% 以内，其他因素不变，平均取 11 组数据进行模拟，模拟局部放大图（左）和计算结果图（右），如图 3.13 所示。从图中可以看出，在 380~500K 温度范围内，氯化氢和氨气的气相分压乘积呈现先升高后降低的趋势。

势，在460K左右，气相分压乘积最高，在375~405K温度范围内，硫化氢与氯化铵气相分压乘积呈现逐渐上升的趋势。随着汽油含量的逐渐升高，NH₄Cl和NH₄HS结垢温度基本不变。

3.4.5 注水量

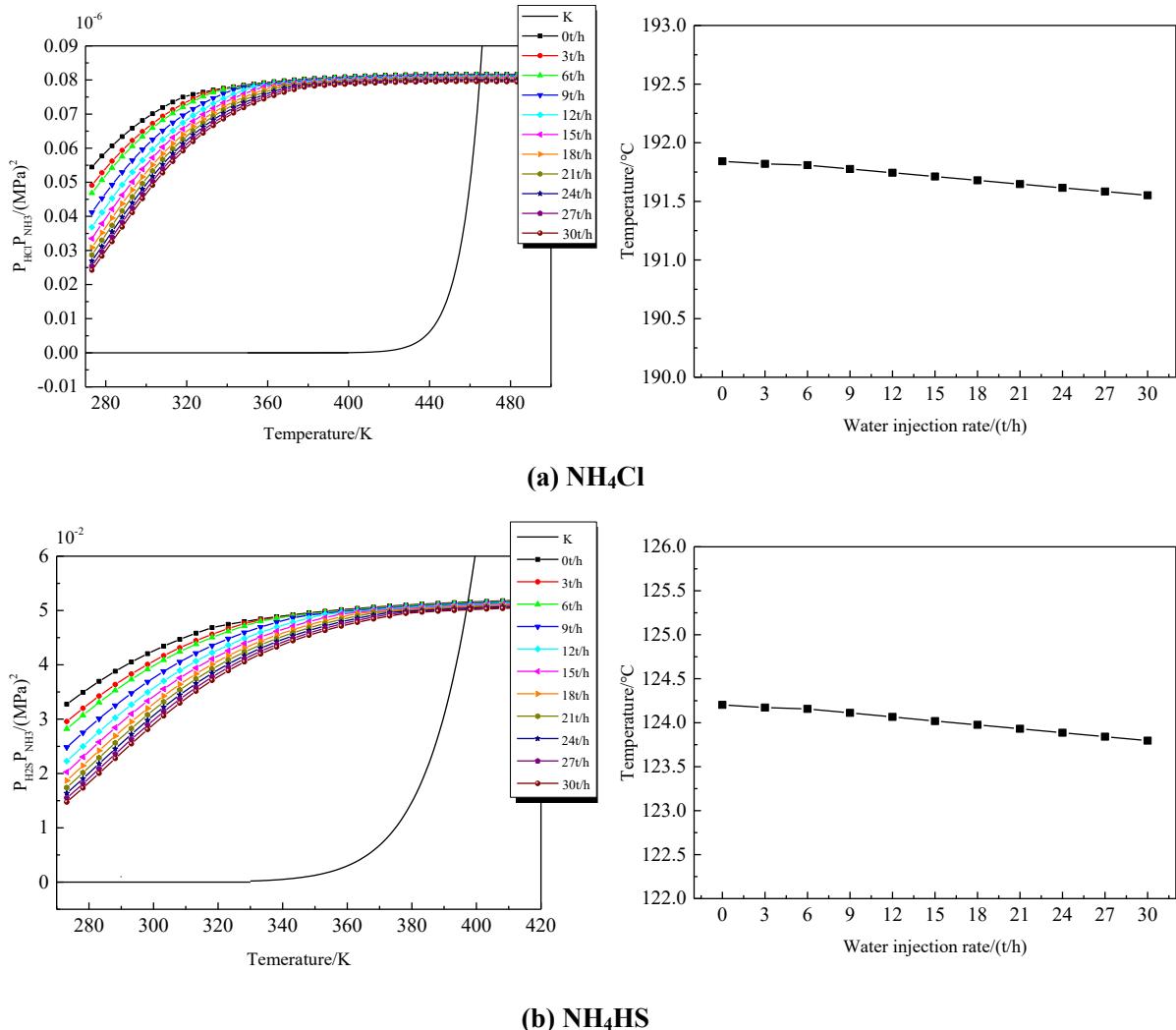


图 3.14 注水量对铵盐结垢温度的影响

Fig. 3.14 Effect of water injection on the crystallization temperature of ammonium salt

同样采取控制变量法分析注水量对NH₄Cl和NH₄HS结垢温度的影响，控制注水位置在空冷器前，注水量在30t/h以内，其他因素不变，平均取11组数据进行模拟，计算结果如图3.14所示。从图中可以看出，随着空冷器温度的变化，各组分气相分压先增加，当达到某一温度后，气相分压不再变化。在270~370K温度范围内，随着注水量的增加，气相分压逐渐降低，且注水量越大，气相分压变化越小，当温度高于370K时，气相分压基本不受注水量的影响。随着注水量的增加，铵盐结垢温度呈现轻微的下降趋势，且结垢温度变化范围小。在加氢过程中，增大注水量可以防止发生铵盐结垢，但是注水量过大也会对设备造成较大的局部冲击。

3.5 本章小结

本章运用热力学理论，构建了不同压力下 NH₄Cl 和 NH₄HS 结晶平衡曲线，并进行仿真分析得到两类铵盐结垢平衡温度，进一步分析压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的影响并建立铵盐结垢温度模型。从研究中得到以下结论：

(1) 铵盐结晶平衡曲线与系统压力相关，当温度较高时，在高压加氢换热装置中不会发生铵盐沉积结垢，当温度降低到某一临界值，组分中气相分压的乘积大于所对应的 K_{p1} 和 K_{p2}，铵盐开始结垢。

(2) 在加氢装置反应流出物系统中 NH₄Cl 的结垢温度明显高于 NH₄HS，两类铵盐所对应的结垢温度分别 198.95℃ 和 134.45℃。换热器 E101 中均不发生铵盐结垢，NH₄Cl 结垢主要发生在换热器 E102 中，而 NH₄HS 主要发生在换热器 E103 中。

(3) 随着系统压力的升高，NH₄Cl 和 NH₄HS 的结垢温度呈现非线性上升的趋势。压力在 2~20MPa 范围内变化时，引起 NH₄Cl 结垢温度变化范围为 163.65~223.20℃，引起 NH₄HS 结垢温度变化范围为 89.94~162.22℃，结垢温度跨度大，变化范围大约为 60℃，且 NH₄Cl 的结垢温度始终高于 NH₄HS。

(4) 在进料物质流量，注水位置和注水量均不变的情况下，随着系统氯、硫、氮元素含量的升高，NH₄Cl 和 NH₄HS 的结垢温度逐渐升高；Cl 含量在 1~19ug/g 范围内变化时，引起 NH₄Cl 结垢温度变化范围为 175.85~205.85℃，S 含量在 5~50mg/g 范围内变化时，引起 NH₄HS 结垢温度变化范围为 99.65~131.65℃，N 含量在 500~5000ug/g 范围内变化时，引起和 NH₄HS 结垢温度变化范围分别为 169.75~192.20℃ 和 93.18~124.17℃。

这三种元素含量与两类铵盐结垢温度的关系式符合： $T = a + b_1(1 - e^{c_1x}) + b_2(1 - e^{c_2x})$ 。

(5) 与元素含量相比，循环氢纯度、汽油占比和注水量的变化对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度影响较小，随着这三种影响因素含量的升高，两类铵盐结垢温度基本保持不发生变化。因此，在高压加氢过程中应首先考虑压力和元素含量的影响。

第4章 高压加氢换热装置铵盐结垢速率预测

4.1 引言

第3章运用热力学理论和Aspen仿真方法构建了NH₄Cl和NH₄HS结垢温度模型，但是结垢温度只是衡量结垢的一个维度，需要在结垢温度预测模型的基础上来构建结垢速率预测模型，准确的预测结垢的发生并及时防控具有重要的意义。因此，本章以石化行业高压加氢换热装置垢样为研究对象，首先对换热器垢样进行了热重分析，得到N₂和空气氛围下的换热器垢样（主要成分为NH₄Cl和NH₄HS）失重过程，并进行不同阶段的热解特征参数和热解动力学模型计算，然后根据第3章结垢温度模型进行铵盐结垢生成速率的计算，进一步结合垢样热重分析得到铵盐结垢分解速率，最后结合生成速率和分解速率来构建NH₄Cl和NH₄HS铵盐结垢速率模型。

4.2 铵盐热解动力学模型计算

为了得到铵盐分解速率曲线以及不同阶段的热解特征曲线，采用德国耐驰仪器制造有限公司生产的STA449F3热重/差热综合分析仪（TGA-DSC）对垢样进行热重分析，得到N₂和空气氛围下的换热器垢样（主要成分为NH₄Cl和NH₄HS）失重过程，计算不同阶段的热解特征参数和热解动力学模型。

4.2.1 失重过程分析

（1）N₂氛围

在对垢样进行热重分析时，升温速率过快，会导致温度滞后现象严重，即失重的起始温度和终止温度测定值与实际相比偏高，热解温度范围偏大。因此，对于热解不太敏感的物质在做失重分析的过程中，如果升温速率过快，会存在测试样品未来得及做出充分反映的问题，从而导致某些失重阶段温度范围测试不准，甚至无法测出的现象；热重分析过程中升温速率缓慢可以保证测试的温度值准确，但是，也可能会出现某些物理变化和化学反应的反应速率减慢，从而使失重阶段钝化，得到的失重曲线整体不准确，在具体根据失重曲线分析失重过程每个阶段时，影响失重温度范围和失重质量数值的准确性^[90]，而且，升温速率缓慢也会增加测试时间、测试成本和测试费用。因此，要根据测试样品性质、实际操作情况和测试成本问题选取合理的升温速率，一般选取升温速率范围为5~25°C/min。

本研究选取三个升温速率，分别为5/10/20°C/min，升温范围为40~1000°C，气体氛围为N₂，换热器垢样的失重曲线图如图4.1所示，从图中可以看出，在N₂氛围下，升温速率的改变对失重曲线趋势影响不大，且升温速率对失重阶段数量不产生影响，升温速率为5/10/15°C/min时，失重过程均为三个阶段。以升温速率为5°C/min为例，说明N₂氛围下失重过程的3个阶段。第一阶段为130°C~264°C，失重份额为40%，此阶段失重量最大，失重速率最大，最大失重速率温度在245°C，主要是由低沸点化合物分

解导致；第二阶段为 264°C~307°C，失重份额为 15%，失重速率大，最大失重速率温度在 288°C，主要是由不饱和烃分解导致的；第三阶段为 307°C~531°C，失重份额为 17%，失重速率小，最大失重速率温度在 467°C，主要是由饱和烃分解导致的。在 N₂ 氛围下垢样经过失重过程这 3 个阶段后，整体失重量达到 77.17%。随着升温速率的提高，失重峰值温度增加，失重速率随之增大。

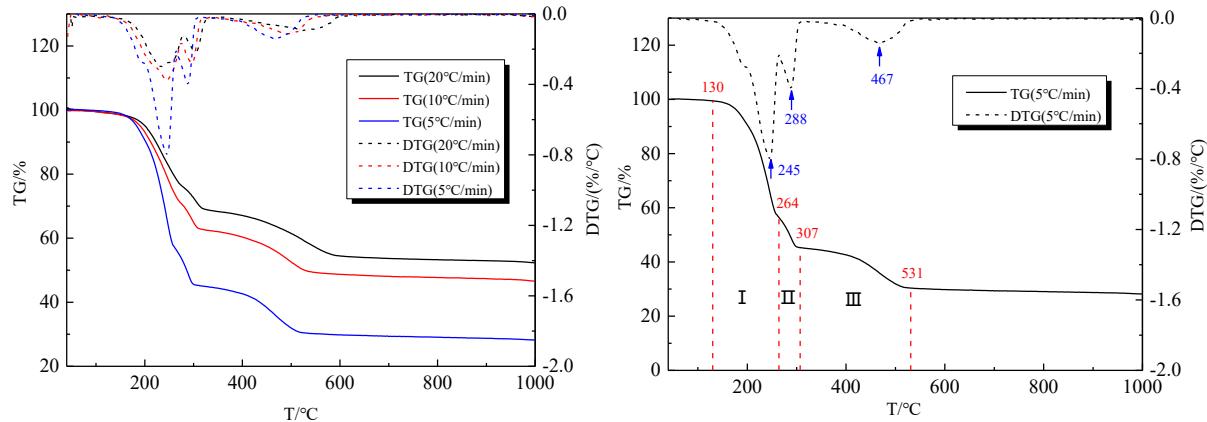


图 4.1 N₂ 氛围下的失重曲线图

Fig. 4.1 Weight loss curve in the nitrogen atmosphere

(2) 空气氛围

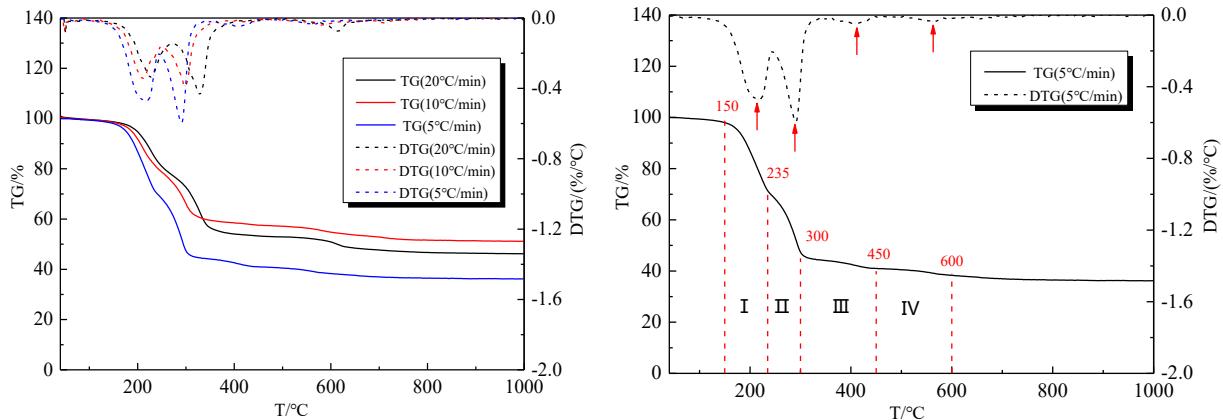


图 4.2 空气氛围下的失重曲线图

Fig. 4.2 Weight loss curve in air atmosphere

同样选取三个升温速率，分别为 5/10/20°C/min，升温范围为 40~1000°C，气体氛围为空气，换热器垢样的失重曲线图如图 4.2 所示，从图中可以看出，在空气氛围下，随着升温速率的提高，失重峰值温度增加，失重速率随之增大。失重曲线的形状趋势受升温速率影响较小，升温速率对失重阶段数量不产生影响，升温速率为 5/10/15°C/min 时，失重过程均分四步进行。以升温速率为 5°C/min 为例，说明空气氛围下失重过程的四个阶段。第一阶段：150°C~235°C，失重份额为 30%，此阶段失重量最大，失重速率大，主要是由低沸点化合物分解导致；第二阶段：235°C~300°C，失重份额为 25%，失重速

率大，最大失重速率温度在 330°C 左右，主要是由不饱和烃分解导致的；第三阶段：300°C~450°C，失重份额为 6%，失重速率小，主要是由羧基酯分解导致的；第四阶段：450°C~600°C，失重份额为 3%，失重速率最小，主要是由饱和烃分解导致的。在空气氛围下垢样经过失重过程这四个阶段后，垢样整体失重量达到 63.79%。

4.2.2 热解特性分析

所谓的热解是指，某些有机物或者无机物的不稳定性导致物质受热而发生分解的过程。换热器垢样热解是指，在空气或者氮气氛围下，将换热器的垢样放在热重/差热综合分析仪在一定温度范围内进行升温加热，此时，产生的热作用从而导致有机物和无机物化学分解。常用热解特征参数 D 来描述物质的热解过程，参数 D 反映物质热解过程的整体受热分解的强弱，用来衡量热解稳定性，其中，热解特征指数 D 越大，说明热解越容易发生。热解特征参数 D 的定义如下^[91]：

$$D = \frac{(dw/dt)_{\max} (dw/dt)_{\text{mean}} M_{\infty}}{T_i T_{\max} \Delta T_{1/2}} \quad (4-1)$$

其中， $(dw/dt)_{\max}$ 是最大热解速率，即 TG 曲线斜率最大值或者 DTG 曲线的峰值，%/min； $(dw/dt)_{\text{mean}}$ 为平均热解速率，即 DTG 曲线的平均值； M_{∞} 为热解质量损失，即热解质量变化占起始质量的百分比，%； T_i 为热解起始温度，即 DTG 曲线质量损失速率开始急剧增大时的温度值，°C； T_{\max} 为最大热解温度，即热解速率最大时的温度，°C； $\Delta T_{1/2}$ 为半峰宽温度，即 DTG 曲线中峰值一半处的宽度时所对应的温度，°C。

(1) N₂ 氛围

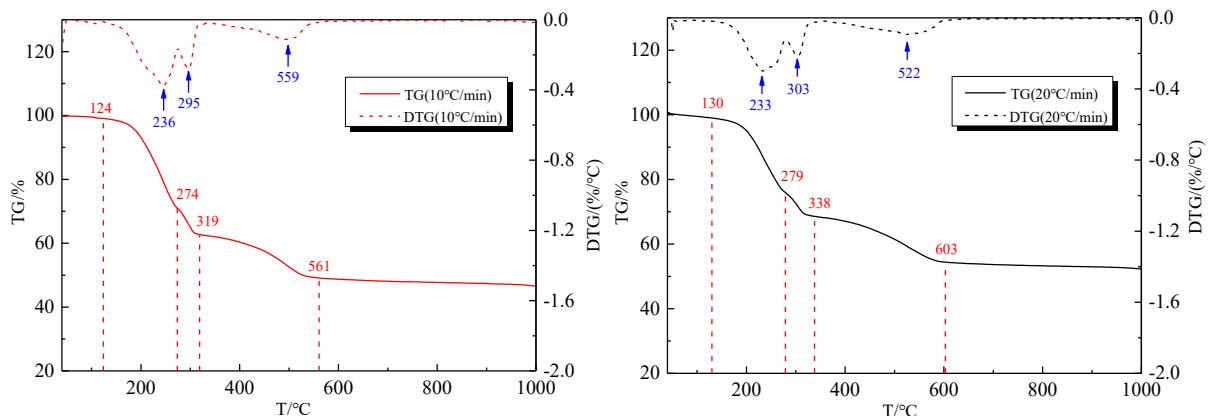


图 4.3 N₂ 氛围下的失重曲线图

Fig. 4.3 Weight loss curve in nitrogen atmosphere

上节选取 5°C/min 为例来分析在 N₂ 氛围下的失重过程，但是为了计算 N₂ 氛围下不同升温速率下铵盐的热解特征参数 D ，需要得到升温速率为 10°C/min 和 20°C/min 的失重曲线图，如图 4.3 所示。从图中可以看出，在 N₂ 氛围下，失重阶段的数量不受升温速率的影响，都为三个失重阶段，只是每个失重阶段的温度范围稍有差别。当升温速率为 10°C/min 时，三个失重阶段分别为：124~274°C、274~319°C、319~531°C，在这三个失

重阶段中的最大热解分别为：236°C、295°C和499°C；当升温速率为20°C/min时，三个失重阶段分别为：130~279°C、279~338°C、338~603°C，在这三个失重阶段中的最大热解分别为：236°C、295°C和499°C。结合上节中的5°C/min的失重过程（图4.1），可以看出，第一阶段和第三阶段失重温度范围大，大约为150°C。第二阶段失重范围小，基本保持在50°C左右。

通过计算N₂气氛下每个升温速率下每个阶段的最大热解速率、平均热解速率、热解质量损失和半峰宽温度，根据上式热解特征参数公式(4-1)，求解出每个阶段的热解特征参数D，具体数值如表4.1所示。为了更加直观的得到升温速率对热解特征参数的影响，在Origin中绘制出三个不同阶段热解特征参数与升温速率的曲线图，如图4.4所示。从图中可以看出，在这三个失重阶段，热解特征参数随升温速率变化趋势基本一致，且随着升温速率的增加，热解特征参数都随之增加。说明，在N₂气氛下，升温速率越高，越容易发生热解。

表4.1 N₂氛围下的热解特征参数

Table 4.1 The pyrolysis feature parameters in nitrogen atmosphere

升温速率 °C/min	T °C	T _{max} °C	△T _{1/2} °C	M _∞ %	(dw/dt) _{max} %/min	(dw/dt) _{mean} %/min	D($\times 10^{-5}$) % ³ / (min ² °C ³)
5	130~264	245	67.0	40.98	4.00	1.60	12.28
	264~307	288	21.5	13.45	2.00	1.28	2.11
	307~531	467	115.0	15.20	0.75	0.33	2.28×10 ⁻²
10	124~274	236	75.0	29.12	4.20	2.57	14.34
	274~319	295	22.5	8.22	2.90	1.80	2.36
	319~561	499	121.0	13.10	1.30	0.56	2.82×10 ⁻²
20	130~279	233	74.5	23.05	6.04	3.08	19.00
	279~338	303	29.5	7.36	4.32	2.48	3.16
	338~603	522	132.5	14.17	1.90	1.06	12.22×10 ⁻²

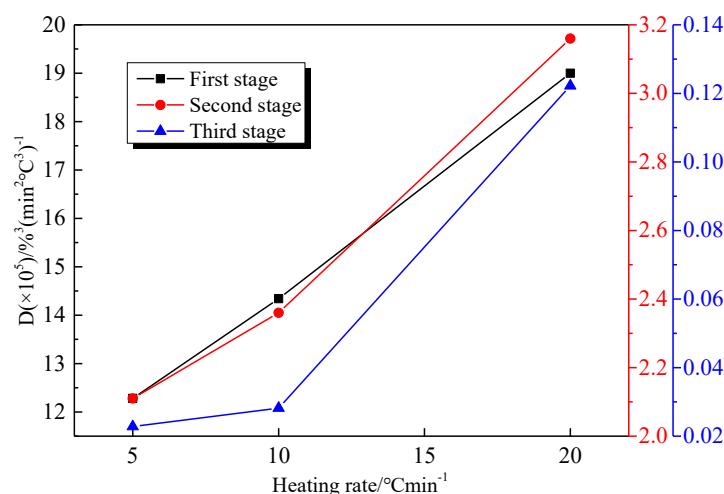


图4.4 N₂氛围下升温速率对热解特性的影响

Fig. 4.4 Effect of heating rate on pyrolysis characteristics in nitrogen atmosphere

(2) 空气氛围

同理,为了分析在空气气氛下不同升温速率下铵盐的热解特征参数,因此,需要得到升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的失重曲线图,如图4.5所示。从图中可以看出,在空气气氛下,失重阶段的数量不受升温速率的影响,都为四个失重阶段,只是每个失重阶段的温度范围差别不大。当升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,四个失重阶段分别为:110~248°C、248~361°C、361~471°C、471~644°C,在这四个失重阶段中的最大热解分别为:211°C、300°C、437°C和578°C;当升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,四个失重阶段分别为:115~273°C、273~440°C、440~468°C、468~656°C,在这四个失重阶段中的最大热解分别为:228°C、329°C、448°C和612°C。结合上节中的 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的失重过程(图4.2),可以看出,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,每个失重阶段温度范围相差不大,均在100°C左右,而升温速率在 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,失重过程第三阶段温度范围变小,未达到30°C。其他三个阶段,失重温度范围均在100°C以上。

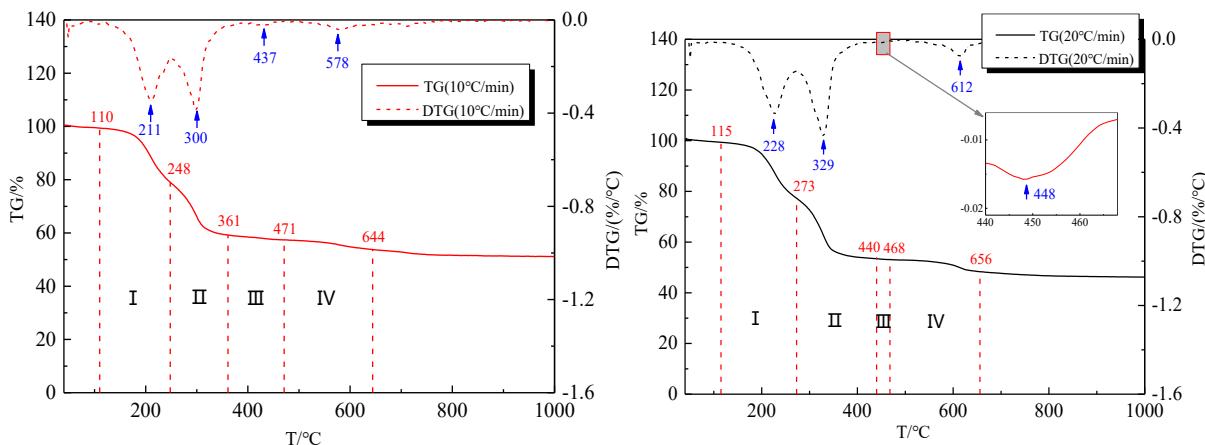


图4.5 空气氛围下的失重曲线图

Fig. 4.5 Weight loss curve in air atmosphere

同理,根据热解特征参数公式,求解出每个阶段的热解特征参数D,具体数值如表4.2所示。为了更加直观的得到升温速率对热解特征参数的影响,在Origin中绘制出四个不同阶段热解特征参数与升温速率的曲线图,如图4.6所示。从图中可以看出,在这四个失重阶段,随着升温速率的增加,热解特征参数都随之增加,且升温速率越高,热解特征参数变化速率越大。说明,在空气气氛下,当升温速率越高时,越容易发生热解过程。

表 4.2 空气氛围下的热解特征参数

Table 4.2 The pyrolysis characteristic parameters in the air atmosphere

升温速率 °C/min	T °C	T _{max} °C	△T _{1/2} °C	M _∞ %	(dw/dt) _{max} %/min	(dw/dt) _{mean} %/min	D(×10 ⁻⁵) % ³ / (min ² ·°C ³)
5	100~244	218	72.0	29.92	2.40	1.04	4.76
	244~340	291	48.0	25.12	3.00	1.30	2.87
	340~447	401	53.5	3.26	0.25	0.15	1.68×10 ⁻³
	447~582	562	67.5	2.43	0.18	0.09	2.32×10 ⁻⁴
10	110~248	211	69.0	20.31	3.48	1.46	6.44
	248~361	300	56.5	19.87	3.87	1.75	3.20
	361~471	437	55.0	2.50	0.27	0.23	1.79×10 ⁻³
	471~644	578	86.5	3.61	0.43	0.21	1.38×10 ⁻³
20	115~273	228	79.0	22.08	6.76	2.78	20.03
	273~440	329	83.5	23.15	8.74	2.84	7.66
	440~468	448	14.0	0.87	0.32	0.25	2.52×10 ⁻³
	468~656	612	94.0	4.74	1.50	0.50	1.32×10 ⁻²

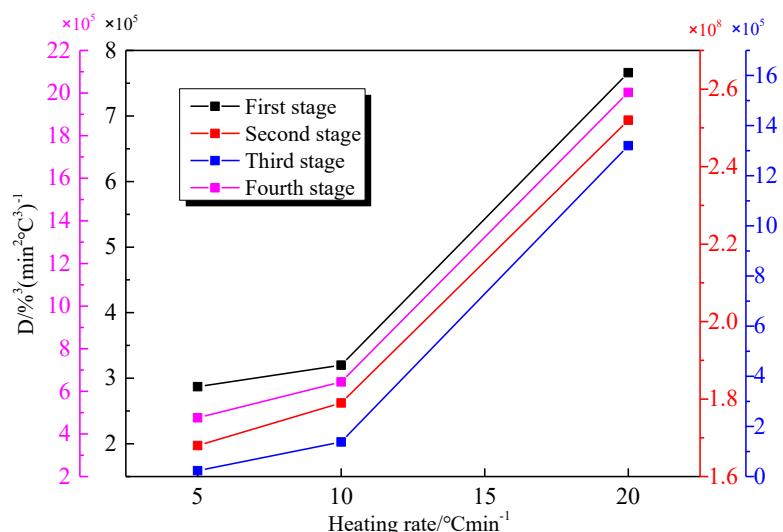


图 4.6 空气氛围下升温速率对热解特性的影响

Fig. 4.6 Effect of heating rate in air atmosphere on the pyrolysis characteristics

4.2.3 热解动力学模型计算

采用 Arrhenius 反应速率基本方程和 Costs-Redfem 积分法对换热器垢样进行热解过程的动力学分析，进而计算其热解动力学模型^[92]。

首先，根据 Arrhenius 反应速率基本方程^[93]：

$$\frac{d\alpha_i}{dT} = \frac{A_i}{\theta} \exp(-\frac{E_i}{RT}) f(\alpha_i) \quad (4-2)$$

其中, α_i 为物质转化率, $\alpha_i = \frac{w_{i0} - w_i}{w_{i0} - w_{i\infty}}$, w_{i0} 为样品初始质量分数, w_i 为样品任意时刻的质量分数, $w_{i\infty}$ 为样品反应终了后剩余质量分数, A 为频率因子, min^{-1} , θ 为升温速率, K/min , E 为活化能, kJ/mol , R 为气体常数, 通常情况下, $R=8.314\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})$, T 为样品热力学温度, K , $f(\alpha_i)$ 为反应物与反应速率的函数关系, $f(\alpha_i) = (1 - \alpha_i)^n$, $i = 1, 2, 3$, n 为反应级数, 反应级数可以为整数、分数、负数。

然后, 采用 Costs-Redfem 积分法^[94](单条升温速率曲线), 对式(4-2)进行积分, 得:

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\theta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT = \frac{A}{\theta} \int_0^T \exp(-\frac{E}{RT}) dT \quad (4-3)$$

$$\begin{cases} n=1: \ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}] = \ln[\frac{AR}{\theta E}(1 - \frac{2RT}{E})] - \frac{E}{RT} \\ n \neq 1: \ln[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}] = \ln[\frac{AR}{\theta E}(1 - \frac{2RT}{E})] - \frac{E}{RT} \end{cases} \quad (4-4)$$

由于样品热力学温度 K 数值远远小于活化能 E , $\frac{2RT}{E}$ 远小于 1, 所以 $1 - \frac{2RT}{E} \approx 1$, 则式(4-4)等号右端第一项近似为常数项。因此, 上式可以简化为:

$$\begin{cases} n=1: \ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}] = \ln \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{RT} \\ n \neq 1: \ln[\frac{1-(1-\alpha)^{(1-n)}}{T^2(1-n)}] = \ln \frac{AR}{\theta E} - \frac{E}{RT} \end{cases} \quad (4-5)$$

当 $n=1$ 时, 令 $\ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}] = Y$, $\frac{1}{T} = X$, $\ln \frac{AR}{\theta E} = a$, $-\frac{E}{R} = b$, 此时, 热解动力学方程可以拟合为一次线性函数: $Y = a + bX$ 。

(1) N₂ 氛围

根据换热器铵盐垢样热重分析数据, 以 $\frac{1}{T}$ 为 X 轴, $\ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}]$ 为 Y 轴, 在 Origin 中做出 N₂ 氛围下不同升温速率下三个阶段的热解图像, 并进行线性回归, 如图 4.7 所示, 从图中可以看出, 这些图线具有相对良好的线性关系, 因此, 用一级反应动力学方程描述 N₂ 氛围下换热器铵盐垢样热解动力学合适。

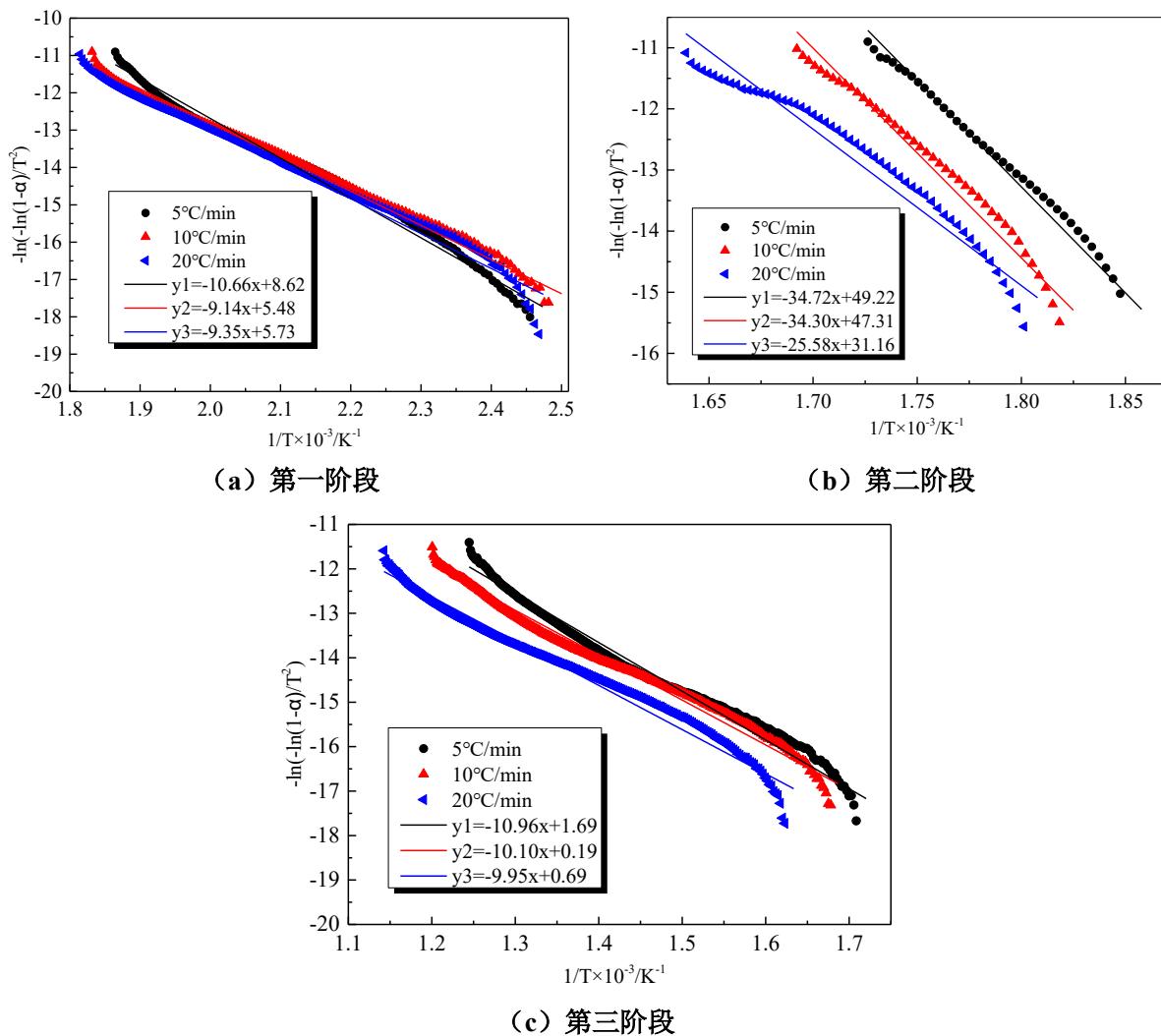
图 4.7 N₂氛围不同阶段热解动力学曲线

Fig.4.7 The pyrolysis dynamics curve in different stages of nitrogen atmosphere

表 4.3 N₂气氛下铵盐垢样热解动力学参数

Table 4.3 Thermolytic dynamics parameters of ammonium salt scale in nitrogen atmosphere

气体 氛围	升温速率 °C/min	温度范围 °C	拟合方程	R ²	E kJ/mol	A min ⁻¹
N ₂	5	130~264	y=-10.65593x+8.62445	0.97739	45.529	1.83×10 ⁶
		264~307	y=-34.717x+49.21549	0.96830	259.045	2.94×10 ¹⁷
		307~531	y=-10.963x+1.69151	0.96420	1.595	4.88×10 ⁵
N ₂	10	124~274	y=-9.14240x+5.47622	0.97787	47.662	5.12×10 ⁵
		274~319	y=-34.3034x+47.30835	0.95177	393.322	3.74×10 ¹⁷
		319~561	y=-10.0959x+0.19183	0.96860	5.732	4.65×10 ⁴
N ₂	20	130~279	y=-9.34944x+5.73276	0.95982	71.704	1.32×10 ⁶
		279~338	y=-25.5824x+31.15765	0.92525	409.662	8.03×10 ¹³
		338~603	y=-9.9514x+0.6894	0.95650	14.063	2.89×10 ⁵

结合图 4.7 的线性回归图线的斜率项 ($-\frac{E}{R} = b$) 和截距项 ($\ln \frac{AR}{\theta E} = a$)，即可求出活化能 E 和频率因子 A ，计算结果见表 4.3。从表中可以看出，线性回归图线 R^2 基本均在 0.95 以上，拟合程度高，说明根据此回归曲线求解出的活化能和频率因子准确；在 N_2 气氛下活化能和频率因子受升温速率的影响，升温速率越高，热解反应越快，活化能越大，对能量的消耗越大；第二阶段（中温阶段）活化能最大，平均值约为 354 kJ/mol，第三阶段（高温阶段）活化能最小，平均值为 7.13 kJ/mol。

(2) 空气氛围

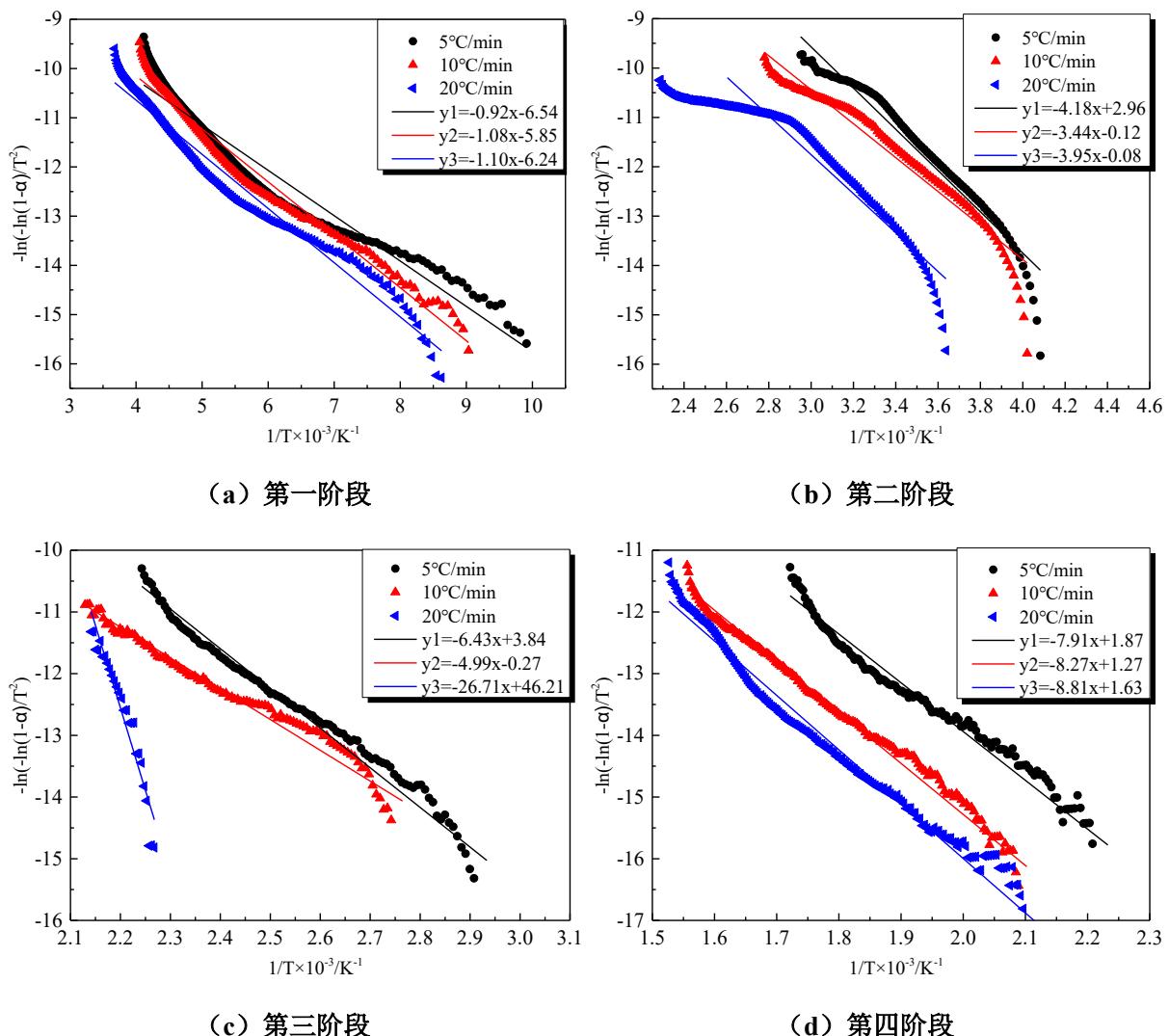


图 4.8 空气氛围不同阶段热解动力学曲线

Fig. 4.8 The pyrolysis dynamics curve in different stages of the air atmosphere

同理，在 Origin 中做出空气气氛下不同升温速率下四个阶段的热解图像，并进行线性回归，如图 4.8 所示。从图中可以看出，图线线性关系良好，因此，用一级反应动力学方程描述空气气氛下换热器铵盐垢样热解动力学合适。结合图 4.8 的线性回归图线的斜率项和截距项，即可求出活化能 E 和频率因子 A ，计算结果见表 4.4。从表中可以看

出, 线性回归图线 R^2 均在 0.92 以上, 拟合程度高, 说明根据此回归曲线求解出的活化能和频率因子准确; 在空气气氛下, 升温速率对活化能和频率因子产生一定的影响, 升温速率越高, 热解反应越快, 活化能越大, 对能量的消耗越大; 第三阶段(中高温阶段)活化能最大, 平均值为 139.451 kJ/mol, 第二阶段(中温阶段)活化能最小, 平均值约为 8.78 kJ/mol。

表 4.4 空气气氛下铵盐垢样热解动力学参数

Table 4.4 The dynamics parameters of ammonium salt scale sample pyrolysis in air atmosphere

气体氛围	升温速率 °C/min	温度范围 °C	拟合方程	R^2	E kJ/mol	A min ⁻¹
5	5	100~244	$y=-0.921x-6.539$	0.94820	48.598	82.12
		244~340	$y=-4.17757x+2.96202$	0.95059	0.704	965.73
		340~447	$y=-6.43266x+3.8426$	0.96018	2.212	1.19×10^4
		447~582	$y=-7.9056x+1.87209$	0.95434	10.537	2.54×10^4
O_2	10	110~248	$y=-1.07618x-5.84531$	0.97414	51.855	171.47
		248~361	$y=-3.43926x-0.12178$	0.94228	1.012	37.95
		361~471	$y=-4.99101x-0.266$	0.94098	31.947	391.25
		471~644	$y=-8.27492x+1.26741$	0.95944	13.549	4.97×10^4
20	20	115~273	$y=-1.10128x-6.23705$	0.97047	54.365	375.22
		273~440	$y=-3.94664x-0.08463$	0.93310	24.626	87.61
		440~468	$y=-26.71169x+46.21054$	0.92309	384.194	3.69×10^{14}
		468~656	$y=-8.8134x+1.62969$	0.97332	15.565	2.19×10^5

4.3 铵盐结垢速率预测模型

本文第 3 章运用热力学理论和仿真方法, 建立了 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度模型。本节根据第 3 章建立的铵盐结垢温度模型, 进行铵盐结垢生成速率的计算, 然后通过对垢样进行热重分析得到铵盐结垢分解速率, 结合生成速率和分解速率来构建 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢速率模型。

4.3.1 NH₄Cl 结垢速率预测模型

(1) 生成速率计算模型

由式(2-9)可知, 由气相生成 NH₄Cl 铵盐固相的过程是一个可逆反应, 所以, 在高压加氢系统冷却分离过程中, NH₄Cl 铵盐的生成是一个持续平衡的过程。当经过空冷器进行分离冷却后, 若此时, 系统中的热力学温度降低到 NH₄Cl 结垢温度临界点(如图 4.9 的 A'点), 此时由 NH₃ 和 HCl 气相生成 NH₄Cl 铵盐结垢, 结垢产生的同时, 气相中的平衡常数发生改变, 迅速回到结晶平衡的位置, 系统再次恢复到平衡状态。随着空冷器的再次分离冷却, 温度再次降低, 再次达到 NH₄Cl 新状态下结垢温度临界点, 再次产生 NH₄Cl 铵盐结垢, 循环往复, 直至达到高压加氢系统最低温度。当每次降低的温度趋于无限小时, 即反应时间也趋于无限小时, 该状态下的 NH₄Cl 铵盐结垢生成速率可以近似为从过饱和状态点(如图 4.9 中的 A 点)到平衡状态点(如图 4.9 中的 B 点)所生

成的 NH₄Cl 铵盐结垢的质量，由式(2-9)化学反应的质量守恒定律可知，NH₄Cl 铵盐结垢的质量等于气相中减少的 NH₃ 和 HCl 的质量^[13]。因此，根据第 3 章建立的铵盐结垢温度模型来进行铵盐结垢生成速率的计算是可行的。

首先，根据理想气体状态方程，

$$PV = nRT \quad (4-6)$$

结合反应所处环境，当温度变化极小且反应容器密闭时，可以得到气相分压与物质的量成正比，

$$\frac{\Delta n}{n_{tot}} = \frac{\Delta P}{P_{tot}} \quad (4-7)$$

从图 4.9 可以得到 NH₃ 和 HCl 在 A 点和 B 点气相分压的关系，

$$\Delta P = P_{NH_3}^A - P_{NH_3}^B = P_{HCl}^A - P_{HCl}^B \quad (4-8)$$

结合(4-7)和(4-8)可以得到 NH₃ 和 HCl 在平衡状态（如图 4.9 的 B 点）下的气相分压，

$$P_{NH_3}^B = P_{NH_3}^A - \frac{\Delta n}{n_{tot}} P_{tot} \quad (4-9)$$

$$P_{HCl}^B = P_{HCl}^A - \frac{\Delta n}{n_{tot}} P_{tot} \quad (4-10)$$

结合 NH₄Cl 铵盐生成可逆反应结晶平衡常数(3-1)，可以得到平衡状态的平衡常数与过饱和状态下 NH₃ 和 HCl 气相分压之间的关系，

$$K_p^B = P_{NH_3}^A \times P_{HCl}^A - \frac{\Delta n}{n_{tot}} P_{tot} (P_{NH_3}^A + P_{HCl}^A) + \left(\frac{\Delta n}{n_{tot}} P_{tot}\right)^2 \quad (4-11)$$

式(4-11)是一个关于 Δn 的一元二次方程，令 $x = \frac{\Delta n}{n_{tot}} P_{tot}$ ，此时， $a = 1$ ， $b = -(P_{NH_3}^A + P_{HCl}^A)$ ，

$c = P_{NH_3}^A \times P_{HCl}^A - K_p^B$ ，可以解出得到 Δn ，

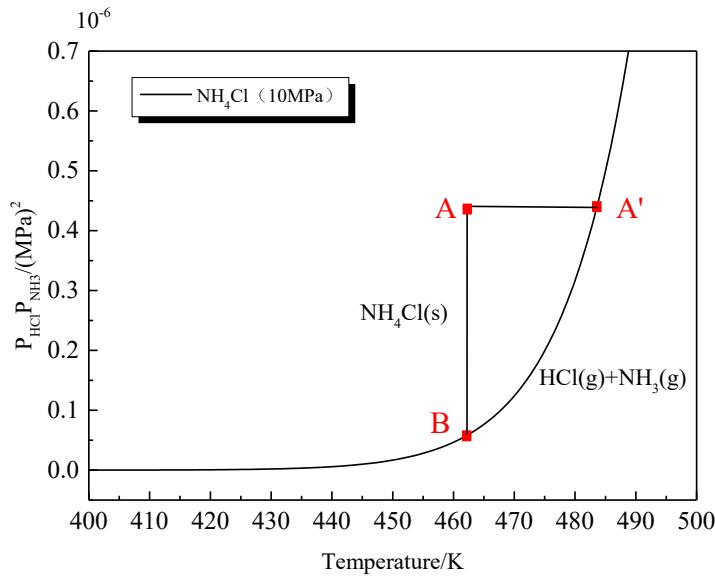
$$\Delta n = \left[P_{NH_3}^A + P_{HCl}^A - \sqrt{(P_{NH_3}^A + P_{HCl}^A)^2 - 4(P_{NH_3}^A \times P_{HCl}^A - K_p^B)} \right] \times \frac{n_{tot}}{2P_{tot}} \quad (4-12)$$

根据物质的量和摩尔质量的定义，可以得到任意一点 NH₃ 和 HCl 的质量，即 NH₄Cl 铵盐结垢生成速率，

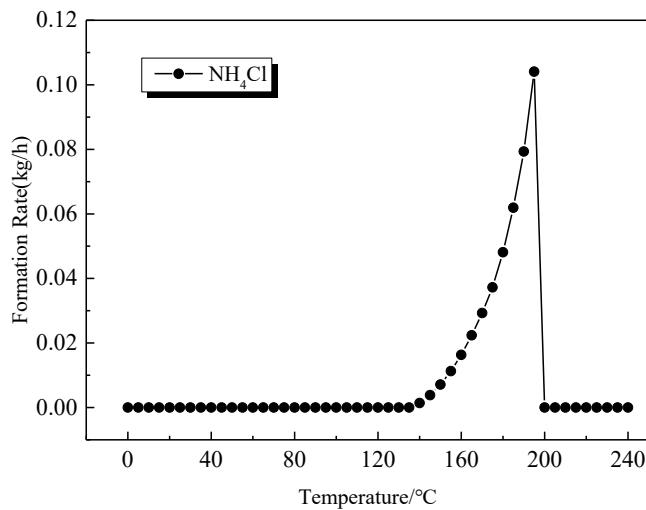
$$c_{NH_4Cl} = \left[P_{NH_3} + P_{HCl} - \sqrt{(P_{NH_3} + P_{HCl})^2 - 4(P_{NH_3} \times P_{HCl} - K_p)} \right] \times \frac{n_{tot} M_{NH_4Cl}}{2P_{tot}} \quad (4-13)$$

其中，压力为 10MPa 时 NH₄Cl 的 K_p 由式(4-14)求得，

$$-176.013 + 0.284758T - RT \ln(0.604K_p) = 0 \quad (4-14)$$

图 4.9 NH₄Cl 结垢生成速率计算方法图Fig. 4.9 NH₄Cl scale generation rate calculation method

根据 NH₄Cl 结垢生成速率计算方法，计算出 NH₄Cl 结垢生成速率曲线图如图 4.10 所示，从图中可以看出，当温度降低到 NH₄Cl 结垢温度后，换热器开始出现 NH₄Cl 结垢，此时，生成速率达到最大，为 0.104 kg/h；随着温度的继续降低，NH₄Cl 结垢生成速率逐渐下降，但温度降低 150℃ 左右时，NH₄Cl 结垢生成速率为 0，不在出现 NH₄Cl 结垢。在生成 NH₄Cl 结垢温度范围内，NH₄Cl 结垢生成速率与热力学温度呈现非线性变化的趋势。

图 4.10 NH₄Cl 结垢生成速率曲线图Fig. 4.10 NH₄Cl scale generation rate

(2) 分解速率计算模型

根据 4.2 节中所做的热重分析，可以得到不同温度下垢样的失重质量，进而计算得

到 NH_4Cl 结垢分解速率，如图 4.11 所示，从图中可以看出，温度范围在 $40^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 时， NH_4Cl 结垢分解速率分别在 247°C 、 290°C 和 466°C 出现三个峰值，所对应的阶段最大分解速率为 $0.021\text{kg}/\text{h}$ 、 $0.011\text{kg}/\text{h}$ 和 $0.004\text{kg}/\text{h}$ ；其中，与 NH_4Cl 结垢生成速率温度范围内，在 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ ， NH_4Cl 结垢分解速率随温度增加一直呈现上升的趋势。

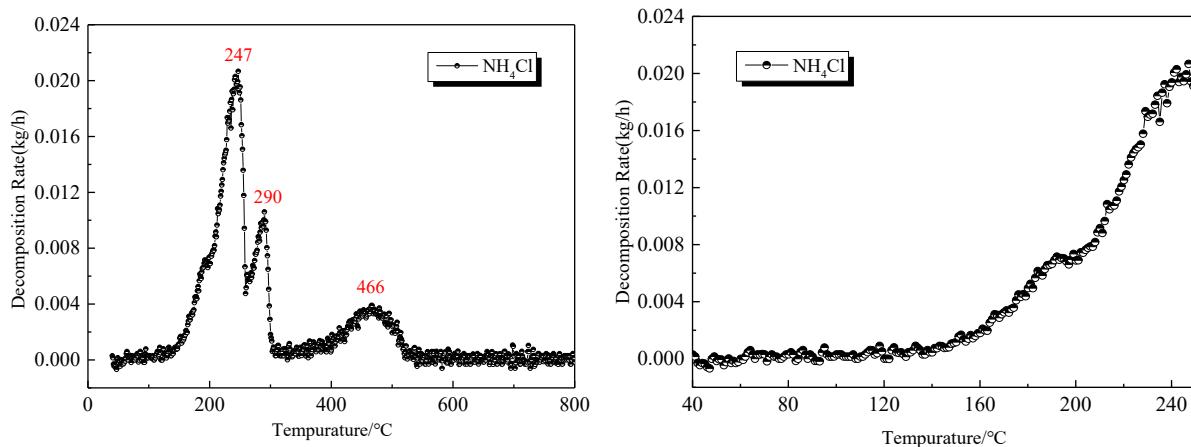


图 4.11 NH_4Cl 结垢分解速率曲线图

Fig. 4.11 NH_4Cl scale decomposition rate

(3) 结垢速率预测模型

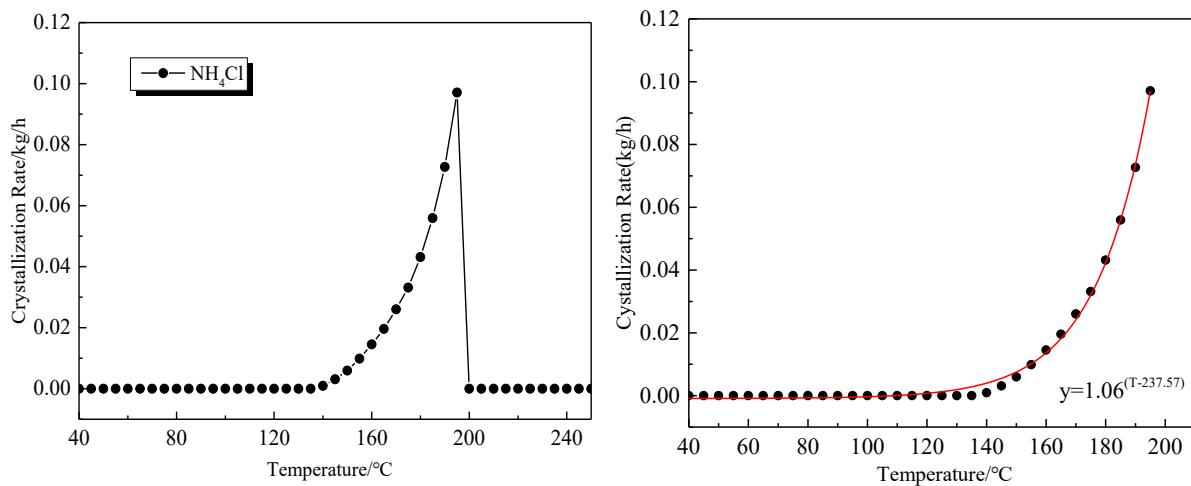


图 4.12 NH_4Cl 结垢速率预测模型图

Fig. 4.12 NH_4Cl scale rate prediction model

将结垢的生成速率和分解速率相结合，得到 NH_4Cl 结垢的最终速率如图 4.12(a)所示，从图中可以看出，分解速率对 NH_4Cl 结垢速率影响小，主要受生成速率的影响，最大结垢速率为 $0.097\text{kg}/\text{h}$ ，当温度大于 200°C 时，未达到 NH_4Cl 的结垢温度，结垢速率为 0；当温度小于 200°C 时，随着温度增加， NH_4Cl 结垢速率呈现非线性增加的趋势，温度越高，结垢速率增加速度越快。通过对 200°C 以下的数据在 Origin 中进行非线性拟合，可以得到 NH_4Cl 结垢速率与温度拟合曲线如图 4.12(b)所示，拟合关系式为：

$$y=1.06^{(T-237.57)} \quad (4-15)$$

此时, $R^2=0.99$, 拟合精度高。

4.3.2 NH₄HS 结垢速率预测模型

(1) 生成速率计算模型

同理, 得到 NH₄HS 结垢生成速率计算公式如式(4-16),

$$c_{NH_4HS} = \left[P_{NH_3} + P_{H_2S} - \sqrt{(P_{NH_3} + P_{H_2S})^2 - 4(P_{NH_3} \times P_{H_2S} - K_p)} \right] \times \frac{n_{tot} M_{NH_4HS}}{2P_{tot}} \quad (4-16)$$

其中, 压力为 10MPa 时 NH₄HS 的 K_p 可由式(4-17)求得,

$$-90.644 + 0.2848T - RT \ln(0.643K_p) = 0 \quad (4-17)$$

根据 NH₄HS 结垢生成速率计算方法, 计算出 NH₄HS 结垢生成速率曲线图如图 4.13 所示, 从图中可以看出, 在生成 NH₄HS 结垢温度范围内, NH₄HS 结垢生成速率与热力学温度呈现非线性变化的趋势。当温度降低到 NH₄HS 结垢温度后, 换热器开始出现 NH₄HS 结垢, 此时, 生成速率达到最大, 为 29.23kg/h; 随着温度的继续降低, NH₄HS 结垢生成速率逐渐下降, 但温度降低 150°C 左右时, NH₄HS 结垢生成速率为 0, 不再出现 NH₄HS 结垢。

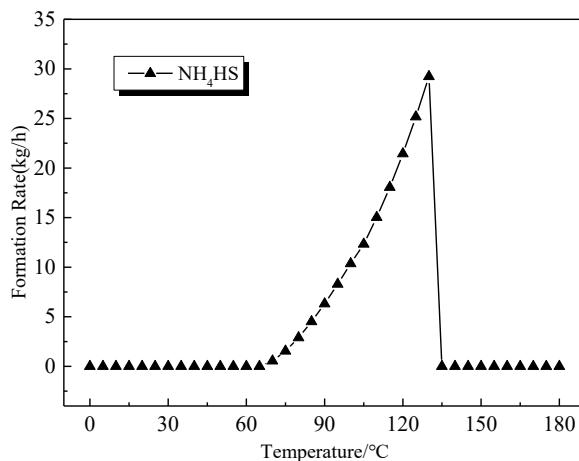
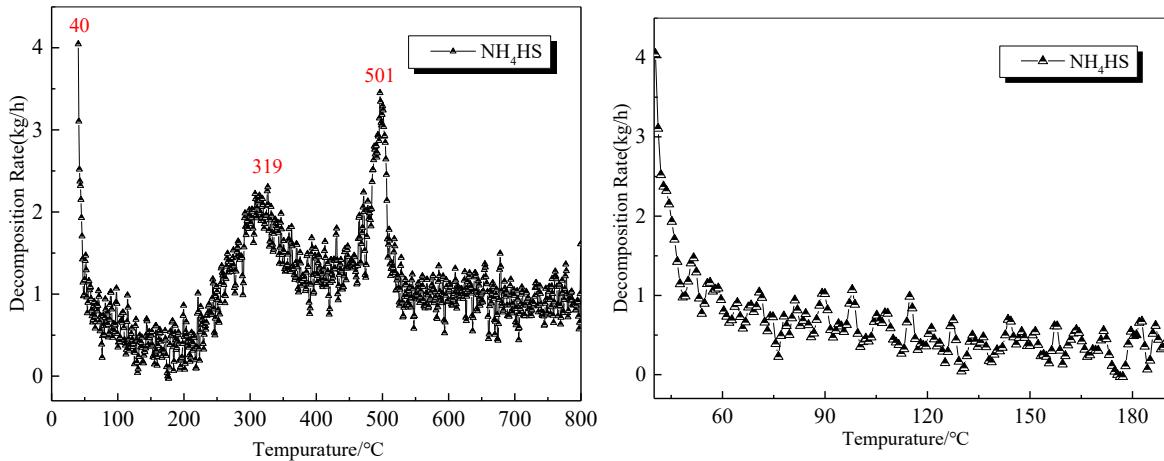


图 4.13 NH₄HS 结垢生成速率曲线图

Fig. 4.13 NH₄HS scale generation rate

(2) 分解速率计算模型

同理, NH₄HS 结垢分解速率曲线图如图 4.14 所示, 从图中可以看出, 温度范围在 40°C~800°C, 分解速率分别在 40°C、319°C 和 501°C 出现三个峰值, 所对应的阶段最大分解速率为 4.14kg/h、2.25kg/h 和 3.46kg/h; 其中, 在 0~250°C, 分解速率随温度增加呈现下降的趋势, 且出现一定的周期性波动。

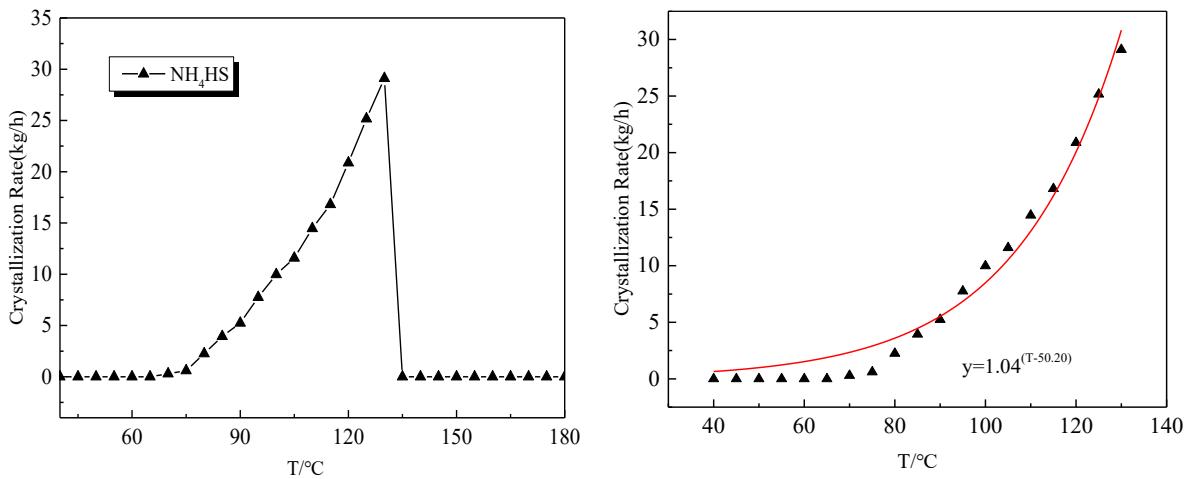
图 4.14 NH₄HS 结垢分解速率曲线图Fig. 4.14 NH₄HS scale decomposition rate

(3) 结垢速率预测模型

将结垢的生成速率和分解速率相结合，得到 NH₄HS 结垢的最终速率如图 4.15(a)所示，从图中可以看出，分解速率对 NH₄HS 结垢速率影响小，主要受生成速率的影响，最大结垢速率为 29.10 kg/h。当温度大于 130°C 时，未达到 NH₄Cl 的结垢温度，结垢速率为 0；当温度小于 130°C 时，随着温度增加，NH₄HS 结垢速率呈现非线性增加的趋势，结垢速率增加速度基本相同。通过对 130°C 以下的数据在 Origin 中进行非线性拟合，可以得到 NH₄HS 结垢速率与温度拟合曲线如图 4.15(b)所示，拟合关系式为：

$$y=1.04^{(T-50.20)} \quad (4-18)$$

此时， $R^2=0.99$ ，拟合精度高。

(a) NH₄HS 结垢速率曲线图(b) NH₄HS 结垢速率拟合曲线图图 4.15 NH₄HS 结垢速率预测模型图Fig. 4.15 Prediction model of NH₄HS scale rate

对比图 4.12 与 4.15 可以看出与 NH₄Cl 结垢速率相比，NH₄HS 结垢速率更高，说明

在高压加氢换热系统中，相同时间内，NH₄HS 结垢量明显多于 NH₄Cl 结垢，因此，由于劣质原油中大量 S 元素的存在，要首要预防发生 NH₄HS 结垢。

4.4 本章小结

以石化行业高压加氢换热装置垢样为研究对象，根据结垢温度模型进行铵盐结垢生成速率的计算，通过对垢样进行热重分析得到铵盐结垢分解速率，结合生成速率和分解速率来构建 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢速率模型。初步得到以下结论：

(1) 在 N₂ 和空气气氛下，NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐失重过程分别为三个和四个阶段。随着升温速率的增加，热解特征参数都随之增加，且升温速率越高，热解特征参数变化速率越大。说明，在 N₂ 和空气气氛下，升温速率越高，越容易发生热解；

(2) 用一级反应动力学方程描述换热器 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐垢样热解特性合适，活化能和频率因子受升温速率的影响，升温速率越高，热解反应越快，活化能越大，对能量的消耗越大；

(3) 分解速率对两类铵盐影响小，最终结垢速率主要受生成速率的影响，NH₄Cl 和 NH₄HS 最大结垢速率分别为 0.097kg/h 和 29.10kg/h，NH₄HS 结垢速率高于 NH₄Cl；

(4) 在两类铵盐的结垢温度范围内，两类铵盐结垢速率呈现非线性增加的趋势，NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢速率函数分别为 $y=1.06^{(T-237.57)}$ 和 $y=1.04^{(T-50.20)}$ ，在非结垢温度范围内，两类铵盐的结垢速率均为 0。

第5章 总结与展望

5.1 本文工作总结

本文以石化行业高压加氢换热装置垢样为研究对象，通过测试方法分析不同高压加氢换热装置的 NH₄Cl 和 NH₄HS 铵盐结垢过程及原因，然后运用热力学和仿真方法构建 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度预测模型，在此基础上，进一步结合热重分析方法建立了 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢速率预测模型。主要包括以下内容：

1、通过测试仪器（SEM、EDS、XRD、IR、IC）对 6 个高压加氢换热装置垢样进行预处理及物化性质分析，并进行微观形貌分析、元素种类及含量分析、成分类型及含量分析来探讨高压加氢换热系统不同位置的铵盐结垢过程及原因。主要得出以下结论：

(1) 微观形貌分析：换热器 E101A、E101B、E101C 和 E101D 壳程形貌均为大小不一颗粒状，且形状不规则，换热器 E102 壳程、换热器 E103 壳程表面凹凸不平，沟壑纵横，均有颗粒状析出物存在。

(2) 元素种类及含量分析：换热器垢样中主要金属元素都为 Fe，含量基本达到 20% 以上，还含有少量的 Ca、Al、Na、Cr、Ni 等元素，含量基本在 5% 以下；主要非金属元素为 C、O、S，C 元素含量基本在 20% 以上，O 和 S 元素含量基本在 10% 以上，还含有少量的 Cl、N、P、Si 等元素。

(3) 成分类型及含量分析：E101A 壳程和 E101B 壳程主要成分为 FeS，E101C 壳程和 E101D 壳程主要成分为 FeS、FeS₂、Fe₂O₃，E102 壳程主要成分为 NH₄Cl(36.92%)，E103 壳程主要成分为 NH₄HS (33.38%)、NH₄Cl (3.90%)。

(4) 铵盐结垢过程分析：E101 主要发生高温 H₂S+H₂ 腐蚀和应力腐蚀开裂，随着冷却分离温度降低，E102 主要出现氯化铵结垢，E103 主要出现硫氢化铵结垢；NH₄Cl 的临界结垢温度高于 NH₄HS。

2、运用热力学理论，构建了不同压力下 NH₄Cl 和 NH₄HS 结晶平衡曲线，并进行仿真分析得到两类铵盐结晶平衡温度，进一步分析压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量对 NH₄Cl 和 NH₄HS 结垢温度的影响并建立铵盐结垢温度模型。从研究中主要得到以下结论：

(1) 铵盐结晶平衡曲线与系统压力相关，当温度较高时，在高压加氢换热装置中不会发生铵盐沉积结垢，当温度降低到某一临界值，组分中气相分压的乘积大于所对应的 K_{p1} 和 K_{p2}，铵盐开始结垢。

(2) 在高压加氢换热装置中 NH₄Cl 的结垢温度明显高于 NH₄HS，两类铵盐所对应的结垢温度分别 198.95°C 和 134.45°C。E101 中均不发生铵盐结垢，NH₄Cl 结垢主要发生在换热器 E102 中，而 NH₄HS 主要在换热器 E103 中。

(3) 随着系统压力的升高，NH₄Cl 和 NH₄HS 的结垢温度呈现非线性上升的趋势。压力在 2~20MPa 范围内变化时，引起 NH₄Cl 结垢温度变化范围为 163.65~223.20°C，引

起 NH_4HS 结垢温度变化范围为 $89.94\sim 162.22^\circ\text{C}$, 结垢温度跨度大, 变化范围大约为 60°C , 且 NH_4Cl 的结垢温度始终高于 NH_4HS 。

(4) 在进料物质流量, 注水位置和注水量均不变的情况下, 随着系统氯、硫、氮元素含量的升高, NH_4Cl 和 NH_4HS 的结垢温度逐渐升高; Cl 含量在 $1\sim 19\mu\text{g/g}$ 范围内变化时, 引起 NH_4Cl 结垢温度变化范围为 $175.85\sim 205.85^\circ\text{C}$, S 含量在 $5\sim 50\text{mg/g}$ 范围内变化时, 引起 NH_4HS 结垢温度变化范围为 $99.65\sim 131.65^\circ\text{C}$, N 含量在 $500\sim 5000\mu\text{g/g}$ 范围内变化时, 引起和 NH_4HS 结垢温度变化范围分别为 $169.75\sim 192.20^\circ\text{C}$ 和 $93.18\sim 124.17^\circ\text{C}$ 。这三种元素含量与两类铵盐结垢温度的关系式符合: $T = a + b_1(1 - e^{c_1x}) + b_2(1 - e^{c_2x})$ 。

(5) 与元素含量相比, 循环氢纯度、汽油占比和注水量的变化对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度影响较小, 随着这三种影响因素含量的升高, 两类铵盐结垢温度基本保持不发生变化。因此, 在高压加氢过程中应首先考虑压力和元素含量的影响。

3、根据结垢温度模型进行铵盐结垢生成速率的计算, 通过对垢样进行热重分析得到铵盐结垢分解速率, 结合生成速率和分解速率来构建 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢速率模型。主要得出以下结论:

(1) 在 N_2 和空气气氛下, NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐失重过程分别为三个和四个阶段。随着升温速率的增加, 热解特征参数都随之增加, 且升温速率越高, 热解特征参数变化速率越大。说明, 在 N_2 和空气气氛下, 升温速率越高, 越容易发生热解;

(2) 用一级反应动力学方程描述换热器 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐垢样热解特性合适, 活化能和频率因子受升温速率的影响, 升温速率越高, 热解反应越快, 活化能越大, 对能量的消耗越大;

(3) 分解速率对两类铵盐影响小, 最终结垢速率主要受生成速率的影响, NH_4Cl 和 NH_4HS 最大结垢速率分别为 0.097kg/h 和 29.10kg/h , NH_4HS 结垢速率高于 NH_4Cl ;

(4) 在两类铵盐的结垢温度范围内, 两类铵盐结垢速率呈现非线性增加的趋势, NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢速率函数分别为 $y=1.06^{(T-237.57)}$ 和 $y=1.04^{(T-50.20)}$, 在非结垢温度范围内, 两类铵盐的结垢速率均为 0。

5.2 本文创新之处

本文研究内容为高压加氢换热装置 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢过程及原因、铵盐结垢温度和结垢速率预测模型, 主要创新之处如下:

1、考虑到实际铵盐结垢的生成与分解, 通过热重分析的方法得到 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢分解速率, 将其与计算得到的铵盐生成速率相结合, 构建了更为准确的 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢速率预测模型。

2、针对高压加氢换热系统中易出现铵盐结垢的加氢反应流出物系统, 通过测试方法得到了高压加氢换热系统不同换热装置的成分及含量, 在此基础上, 阐明了整个系统发生腐蚀及铵盐结垢的过程及原因。

3、考虑到实际操作中压力条件的变化，运用热力学方法，获得了不同压力下 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢平衡曲线，并建立了铵盐结垢温度与影响因素（压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量）的关系式，构建了更为全面的 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢温度的预测模型。

5.3 后续工作展望

石化行业铵盐结垢而引发安全事故频繁发生，分析铵盐结垢过程及原因并构建铵盐结垢预测模型具有重要的意义。本文以石化行业高压加氢换热装置垢样为研究对象，通过测试方法分析高压加氢换热系统不同位置的 NH_4Cl 和 NH_4HS 铵盐结垢过程，然后运用热力学和仿真方法构建 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度预测模型，在此基础上，进一步结合热重分析方法建立了 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢速率预测模型。本文后续工作可以从以下三个方面进行完善：

1、本文通过分析压力、温度、元素含量、循环氢纯度、汽油占比和注水量等单影响因素对 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度的影响来建立 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度模型，未来可以同时将各影响因素与铵盐结垢温度相关联，来建立更为准确的多影响因素铵盐结垢温度预测模型。

2、本文主要以仿真为基础建立铵盐结垢温度预测模型，通过实际铵盐结垢位置和现象来验证仿真的准确性，并根据结垢温度预测模型和热重分析建立了结垢速率预测模型，未来可以考虑根据加氢反应流程搭建实验台，通过实验方法来建立更为准确的结垢速率预测模型。

3、基于本文所建立的 NH_4Cl 和 NH_4HS 结垢温度和速率模型，未来可以开展高压加氢换热系统的在线监测，及时准确地发现异常设备，做好实时预测预防，降低铵盐结垢而引发安全事故发生的可能性。

参考文献

- [1] 陈套. 迎接新一轮科技革命和产业革命[J]. 决策咨询, 2020, (3): 66-69.
- [2] 黄晓勇. 以绿色发展引领能源行业变革[J]. 人民论坛, 2017, (31): 24-25.
- [3] 郝杰. 开放能源供应市场推进能源消费革命——访十九大代表、新奥集团技术委员会副主席李金来[J]. 中国经济信息, 2017, (22): 28-29.
- [4] 李寿生. 在危机中育新机 于变局中开新局携手共创世界石油和化学工业的美好未来——在 2020 中国国际石化发展大会上的报告[J]. 中国石油和化工, 2020, (10): 4-7.
- [5] 吕联. 重油轻质化加工技术的发展趋势[J]. 中国化工贸易, 2020, 12(5): 84,86.
- [6] 田春荣. 2017 年中国石油进出口状况分析[J]. 国际石油经济, 2018, 26(3): 10-20.
- [7] 中国石油企业协会. 《中国油气产业发展分析与展望报告蓝皮书(2019-2020)》[J]. 中国石油企业, 2020, (4): 25-26.
- [8] 周亮亮. 中国石油对外依存度背后信息的思考[J]. 郑州航空工业管理学院学报, 2012, 30(5): 25-29.
- [9] 张德义. 含硫含酸原油加工技术进展[J]. 炼油技术与工程, 2012, 42(1): 1-13.
- [10] 李立权. 提高我国加氢裂化工程技术的对策思考[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(z1): 51-58.
- [11] 叶浩杰. 加氢换热器失效分析及防控工程优化研究[D]. 浙江理工大学, 2016.
- [12] 包振宇, 段永锋, 于凤昌. 加氢装置高压换热器铵盐腐蚀的模拟计算和试验研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(3): 6-9, 18.
- [13] 王宽心. 石化系统铵盐结晶沉积预测及腐蚀规律研究[D]. 浙江理工大学, 2014.
- [14] 任晔, 郑晓军. 基于工业大数据的加氢装置高压换热器腐蚀预警系统开发[J]. 齐鲁石油化工, 2019, 47(1): 5-8.
- [15] Xu S, Wang C, Wang W. Failure analysis of stress corrosion cracking in heat exchanger tubes during start-up operation[J]. Engineering Failure Analysis, 2015, 51: 1-8.
- [16] Min S, Hong. Alloying effect of copper concentration on the localized corrosion of aluminum alloy for heat exchanger tube[J]. Metals and Materials International, 2017, 23(4): 708-714.
- [17] 冯连勇, 黄昶生. 世界炼油业一年回顾与展望[J]. 国际石油经济, 1994, (06): 46-49.
- [18] 韩飞. 国内外炼油生产概况和炼油技术进展[J]. 甘肃石油和化工, 2007, 021(1): 12-17.
- [19] 姚国欣. 世界炼油工业发展的新动向[J]. 国际石油经济, 1997, 5(3): 2-7.
- [20] 张学青. 2019 年世界主要国家和地区原油加工能力统计[J]. 国际石油经济, 2020, 28(05): 112-113.
- [21] 闵恩泽. 铂重整的发明[J]. 石油知识, 2015, (6): 16.
- [22] Dshtein D L, Badyshtova K M, Yastrebov G I, et al. Hydrofining of phenol-treated turbine oil[J]. 1966, 2(7): 462-464.

- [23] Azizova M K, Chernozhukov N I, Grishin A P. Production of mineral lubricating oils from filtrate of paraffin wax production by hydrofining[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 1970, 6(2): 105-108.
- [24] Dos M A, Jeronimo M S. Waste lubricating oil rerefining by extraction-flocculation. 1. A scientific basis to design efficient solvents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(7): 1222-1228.
- [25] Cater S R, Dussert B W, Megonnell N. Reducing the Threat of MTBE-Contaminated Groundwater[J]. Pollution Engineering, 2000, 32(5): 36-39.
- [26] Cheng X, Huang L, Fu X, et al. Investigation of the components in RFCC gasoline affecting the accuracy of potentiometric titration by GC-MS and GC-IR[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(5): 379-390.
- [27] 王开远. 新的汽车燃油国家标准浅析[J]. 交通标准化, 2004, 000(004): 15-18.
- [28] Peckham, Jack. World-Wide Fuel Charter Released, Biofuels Nixed for Advanced 'Category 4' Diesel. [J]. Diesel Fuel News, 2006, 10(22): 7.
- [29] 张光. 重油高压加氢裂化技术的发展趋势[J]. 科技传播, 2012, 000(014): 58-59.
- [30] 黎国磊. 我国高压加氢设备技术发展的 30 年[J]. 炼油技术与工程, 1996, 026(004): 32-35.
- [31] 张召兵, 温红林. 加氢装置高压换热器系统管线腐蚀原因分析与对策[J]. 全面腐蚀控制, 2019, 33(1): 91-95.
- [32] 韩龙年, 杨杰, 辛靖, 等. 柴油加氢裂化装置高压换热器垢样分析及对装置的建议[J]. 无机盐工业, 2021, 53(1): 91-96.
- [33] 石培华. 汽柴油加氢装置反应系统高压换热器管束腐蚀分析及防护[J]. 中国化工贸易, 2017, 9(28): 200-201.
- [34] Altshuller A P. Composition and reactions of pollutants in community atmospheres[J]. Bulletin of the World Health Organization, 1969, 40(4): 616.
- [35] Piehl R L. Survey of corrosion in hydrocracker effluent air coolers[J]. Materials Performance, 1976, 15(1): 15-20.
- [36] Horvath R J, Cayard M S, Kane R D. Prediction and assessment of ammonium bisulfide corrosion under refinery sour water service conditions[R]. Houston USA: NACE International Publications Division, 2006: No. 06576.
- [37] Cayard M S, Giesbrecht W G, Horvath R J, et al. Prediction of ammonium bisulfate corrosion and validation with refinery plant experience[R]. Houston USA: NACE International Publications Division, 2006: No. 06577.
- [38] Sun L, Zhu M, Ou G F, et al. Corrosion investigation of the inlet section of REAC pipes in the refinery[J]. Engineering Failure Analysis, 2016: 468-478.
- [39] 陈盛秒. 热高分气/混合氢换热器腐蚀分析与选材研究[J]. 石油化工设备技术, 2020, 41(4): 48-53.
- [40] 高金吉. 机泵群实时监测网络和故障诊断专家系统[J]. 中国工程科学, 2001, 3(9): 41-47, 85.

- [41]陈章华. 加氢装置绕管式换热器铵盐结晶分析及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2016, 33(4): 48-51.
- [42]Jahromi S, Janghorban A. Assessment of corrosion in low carbon steel tubes of shiraz refinery air coolers - ScienceDirect[J]. Engineering Failure Analysis, 2005, 12(4):569-577.
- [43]Alvisi P, Cunha V. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery[J]. Engineering Failure Analysis, 2008, 15: 1035-1041.
- [44]刘凯, 刘智勇, 曹备, 等. 加氢装置不锈钢换热器管失效分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(4): 351-355.
- [45]代敏, 雷兵, 夏峰. 连续催化重整装置结垢问题及解决措施[J]. 石油炼制与化工, 2019, 50(8): 13-16.
- [46]李涛, 张中洋. 加氢裂化装置高压换热器腐蚀开裂原因分析及对策[J]. 石油化工设备技术, 2017, 38(4): 57-61.
- [47]Gong Y, Yang C, Yao C, et al. Acidic/caustic alternating corrosion on carbon steel pipes in heat exchanger of ethylene plant[J]. MATER CORROS, 2011, 62(10): 967-978.
- [48]Kritzer P. Corrosion in high-temperature and supercritical water and aqueous solutions: a review[J]. J.supercriti.fluids, 2004, 29(1): 1-29.
- [49]Parkins R N. Predictive approaches to stress corrosion cracking failure[J]. Corrosion Science, 1980, 20(2): 147-166.
- [50]吕文超, 偶国富, 刘骁飞, 等. 铵盐颗粒在 U 形换热管中的流动、沉积特性与垢下腐蚀行为[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(3): 609-618.
- [51]Wu Y M. Calculations Estimate Process Stream Depositions[J]. Oil Gas, 1994, 8: 38-41.
- [52]Ou G F, Jin H, Xie H, et al. Prediction of ammonium salt deposition in hydroprocessing air cooler tubes[J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18(6): 1458-1464.
- [53]偶国富, 谢浩平, 詹剑良, 等. 基于流动分析的加氢空冷系统氯化铵沉积规律研究[J]. 浙江理工大学学报, 2012, 29(1): 70-73, 88.
- [54]偶国富, 金浩哲, 孙彦霖, 等. 石油化工装置流动腐蚀失效机理研究[C]. //中国腐蚀与防护学会. 第八届全国腐蚀大会暨第 217 场中国工程科技论坛论文集. 2015: 236-236.
- [55]吕文超, 偶国富, 金浩哲, 等. 基于工艺仿真的焦炭塔开工线腐蚀分析与防护[J]. 全面腐蚀控制, 2018, 32(11): 75-81.
- [56]张绍良, 全建勋, 金浩哲, 等. 煤柴油加氢装置热高分系统腐蚀机理与失效分析[J]. 压力容器, 2020, 37(3): 33-40.
- [57]Menasha J, Dunn-Rankin D, Muzio L, et al. Ammonium bisulfate formation temperature in a bench-scale single-channel air preheater[J]. Fuel, 2011, 90(7): 2445-2453.
- [58]Ou G F, Wang K, Zhan J, et al. Failure analysis of a reactor effluent air cooler[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 31: 387-393.
- [59]张仲彬. 换热表面污垢特性的研究[D]. 河北: 华北电力大学, 2009.

- [60] 窦丹, 邢晓凯. 换热器中析晶垢结垢过程的预测模型[J]. 管道技术与设备, 2009, (3): 32-34.
- [61] Pan Y, Si F, Xu Z, et al. An integrated theoretical fouling model for convective heating surfaces in coal-fired boilers[J]. Powder Technology, 2011, 210(2): 150-156.
- [62] Omine N, Romero C E, Kikkawa H, et al. Study of elemental mercury re-emission in a simulated wet scrubber[J]. Fuel, 2012, 91(1): 93-101.
- [63] 徐志明, 文孝强, 郑娇丽, 等. 板式换热器冷却水污垢热阻预测的偏最小二乘回归法[J]. 化工学报, 2011, 62(6): 15-31.
- [64] 曹生现, 李思博, 刘学冰, 等. 基于水质监测的换热器结垢、腐蚀预测模型[J]. 工程热物理学报, 2014, (2): 324-328.
- [65] Palmer K A, Hale W T, Such K D, et al. Optimal design of tests for heat exchanger fouling identification[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 95: 382-393.
- [66] Harshad V I, Eckhard A, Groll, et al. Prediction of air-side particulate fouling of HVAC&R heat exchangers[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 104: 720-733
- [67] 刘公召, 臧淑艳, 陈尔霆. 渣油换热器结垢热阻的预测模型研究[J]. 化学工程, 2002, 30(5): 25-28.
- [68] 杜林颖, 于鸿彬, 侯立国, 等. 改进的 BP 神经网络对飞机换热器结垢厚度预测[J]. 计算机仿真, 2020, 37(1): 27-30.
- [69] 袁宗明, 王勇, 谢英, 等. 原油高温结垢速率测定和预测模型研究进展[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, (1): 170-180.
- [70] 马业超. 常减压装置换热器结垢的实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2009.
- [71] Kern D Q, Seaton R E. A theoretical analysis of thermal surface fouling[J]. British Chemical Engineering, 1959, 4(5): 258-262.
- [72] Watkinson A P. Particulate fouling of sensible heat exchangers[D]. Vancouver: The University of British Columbia, 1968.
- [73] Epstein N. General thermal fouling models[M]//Melo L F, Bott T R, Bernardo C A. Fouling Science and Technology. Springer Netherlands, 1988.
- [74] Yeap B L, Wilson D I, Polley G T, et al. Mitigation of crude oil refinery heat exchanger fouling through retrofits based on thermo-hydraulic fouling models[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2004, 82(1): 53-71.
- [75] Ebert W, Panchal C B. Analysis of exxon crude oil-slip stream coking data[R]. Argonne National Lab. IL (United States), 1995.
- [76] Nasr M R J, Givi M M. Modeling of crude oil fouling in preheat exchangers of refinery distillation units[J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26(14/15): 1572-1577.
- [77] Salen Z S, Sheikholeslami R, Watkinson A P. Fouling characteristics of a light Australian crude oil[J]. Heat Transfer Engineering, 2005, 26(1): 15-22.
- [78] 王一行. 原油换热器结垢特性实验研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2010.

- [79] Kashani M N, Aminian J, Shahhosseini S, et al. Dynamic crude oil fouling prediction in industrial preheaters using optimized ANN based moving window technique[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2012, 90(7): 938-949.
- [80] 朱文琦, 王彧斐, 冯霄. 不同操作周期下考虑结垢问题的换热网络优化[J]. 大连理工大学学报, 2019, 59(3): 264-270.
- [81] 潘岩, 吴嫡, 薛光亭, 等. SZ36-1 原油加工预处理过程结垢分析[J]. 石油炼制与化工, 2020, 51(11): 99-102.
- [82] 郭辉, 祁晓东. 汽柴油加氢精制装置的腐蚀及防护建议[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2020, 37(2): 29-32.
- [83] Barry T J. Thermodynamics Chemistry, Industrial Chemical engineering[M]. Blackwell, 1985.
- [84] Graetzel, Michael. The Bases of chemical thermodynamics, v.1[M]. Universal Publishers, 2000.
- [85] Graetzel, Michael. The Bases of chemical thermodynamics, v.2[M]. Universal Publishers, 2000.
- [86] 王新平, 王旭珍, 王新葵, 等. 关于熵判据、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据的讨论[J]. 大学化学, 2012, 27(3): 66-70.
- [87] Menasha J, Rankin D D, Muzio L. Ammonium bisulfate formation temperature in a bench-scale single-channel air preheater[J]. Fuel, 2011, 90(7): 2445-2453.
- [88] Ralph S. Teach yourself the basics of Aspen plus TM[M]. Wiley, 2016.
- [89] 余国保. 新型混合工质低温相平衡实验研究及气体液化系统优化[D]. 中山大学, 2009.
- [90] 陈强宇, 杨俊. 连续重整装置进料换热器腐蚀内漏原因分析和对策[J]. 炼油技术与工程, 2021, 51(1): 37-41.
- [91] 郭延红, 程帆. 混煤热解动力学模型适应性分析[J]. 燃烧科学与技术, 2019, 25(6): 509-518.
- [92] 王红霞. 生物质热解动力学及颗粒热解性能模型化和模拟[D]. 北京化工大学, 2019.
- [93] Sierra C A. Temperature sensitivity of organic matter decomposition in the Arrhenius equation: some theoretical considerations[J]. Biogeochemistry, 2012, 108(1-3): 1-15.
- [94] 严云, 刘洪, 曹芮, 等. 农林废弃生物质的热解特性及动力学研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 148-151, 156.

致 谢

微风拂过郁郁葱葱的夏天，时光飞逝转眼已是离别。三年前，入学时满心想着快点毕业；三年后，毕业却因离开而彻夜难眠。回忆过去，含笑的，带泪的，有过欢声笑语，有过愁眉苦脸，也有过迷茫无措，百感交集。风雨过后，终见彩虹。在此，衷心地感谢这三年来给予我无私帮助的老师、同学和朋友们。

首先，衷心感谢我的导师周帼彦教授，课题的顺利进展和论文的成功完成，离不开周老师的耐心指导和无私帮助。学习上，周老师根据我们每个人的专业背景和兴趣爱好确定适合我们的研究课题，悉心教导我们快速并有重点阅读文献，积极与相关企业进行交流获取更多样品与数据，鼓励我们参加和自己课题相关的各类学术会议，通过定期组会汇报的方式督促我们的科研进展，并根据每个人汇报内容提出针对性的意见和建议，对我们的学习和科研具有重大的指导意义；生活上，周老师一直密切关心我们的近况，悉心照料到我们每个人的情绪，及时疏导并给予鼓励和帮助。在此，谨向我的导师周帼彦教授致以崇高的敬意和衷心的感谢。

特别感谢德国汉诺威大学罗行教授在课题研究和论文撰写上给出的准确认真的意见和建议，竭尽所能提供可行的帮助，对于我所提出的疑惑耐心的解答，为我的研究和论文写作指明了新的方向，谨向罗行教授致以衷心的感谢和诚挚的祝福。感谢中国石化股份有限公司在课题研究上的支持和帮助，为我课题的顺利开展奠定了良好的基础。

课题和论文的顺利完成也离不开课题组各位老师和同学的帮助。感谢课题组提供的良好的学习氛围和科研环境，齐全的实验装置，良好的模拟条件，定期的交流讨论，专业的培训讲座等；感谢各位师兄师姐和同学在科研和生活上给予的慷慨帮助，促使我的课题可以快速开展，压力和焦虑及时排解。感谢武梦丹师姐和高兴辉师兄在小论文的思路和写作方面的耐心指导；感谢马寒阳师兄和方焕杰师兄在铵盐垢样的预处理和测试方面的意见建议；感谢王海霞师姐和蔡嘉琪师兄在就业的选择和面试方面的经验分享；感谢韩笑同学、汪宇宸同学和杨春艳同学在软件安装和论文撰写方面的无私帮助；感谢实验十楼 205 的王雅莉师姐、廖朋朋师兄、王涛师兄、黄继波师兄等在生活和学习上的陪伴和帮助，一起学习，一起吃饭，一起回宿舍，快乐而充实，有你们真好。

三年研究生生涯的快乐与成长也离不开身边关心、陪伴、鼓励我的人。感谢我的家人对我学业的肯定，生活的关心和无条件的支持，是我最坚实可靠的后盾，愿身体健康幸福美满；感谢郝睿智同学对我学习的监督，精神的鼓舞和无微不至的关怀，感谢遇见、选择与陪伴，愿一屋两人三餐四季，四海三山二心一生；感谢 14 舍 309 的袁舒梦同学、周思祺同学和郑瑶同学对我的生活的照顾，无限的包容和无时无刻的陪伴，愿工作顺心前程似锦；感谢易烊千玺同学和刘耀文同学的榜样力量，他们的努力和成就激励我不断进步和成长，愿平安喜乐万事胜意。

最后，对这三年来给予我帮助、陪伴和关心的每一个人致以最衷心的感谢和最诚挚的祝福，愿每个人都能被这个世界温柔以待。

攻读硕士学位期间发表的论文、获得的奖励及参与项目情况

发表论文:

- [1] **Wenying Ye**, Guo-Yan Zhou, Shan-Tung Tu, Xialing Hou. Numerical Investigations on Heat Transfer and Resistance Performance of Oval-tube Recuperator. International Conference on Applied Energy 2019, Västerås, Sweden, Aug 12-15, 2019.
- [2] **Wenying Ye**, Guo-Yan Zhou, Xing Luo, Xialing Hou, Shan-Tung Tu, Ke Wang. Numerical Study on Heat Transfer Performance and Flow Resistance of Recuperator in Aero Engine system[J]. Heat Transfer Engineering, 2021. (under review)

所获奖励:

- [1] 新一代航空发动机回热器传热与阻力性能的数值模拟研究, 江苏省先进能源与工程优秀论文二等奖, 2019.11

参与项目:

- [1] 中国石油化工股份有限公司, 基于失效模式的加氢装置高压换热系统风险控制技术研究, 2019.08