

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА АММОНИЯ КАК МОДЕЛИ ПРОДУКТОВ ГИДРОГЕНОЛИЗА ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ УСТАНОВОК ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

© 2022 г. В. В. Корнев<sup>1,\*</sup>, В. П. Томин<sup>1</sup>, О. В. Жданев<sup>1</sup>, В. М. Капустин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup> Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва, 119991 Россия

\*E-mail: v.v.korenev@gmail.com

Поступила в редакцию 8 декабря 2021 г.

После доработки 2 февраля 2022 г.

Принято к публикации 9 марта 2022 г.

Работа посвящена изучению коррозии аппаратов предварительной гидроочистки сырья риформинга в результате отложений хлористого аммония и подбору мер химико-технологической защиты оборудования. Были проведены исследования сублимации/десублимации хлористого аммония при разном давлении и температуре в среде, характерной для потоков бензиновых фракций и водородсодержащего газа после реактора гидроочистки установки риформинга на опытных установках. Выявлено, что сверхстехиометрическое содержание хлороводорода в значительной степени (на 30–50°C) снижает температуру десублимации относительно системы, содержащей хлороводород в стехиометрическом соотношении, хлористый аммоний в твердом агрегатном состоянии существует в более широком диапазоне температур и давлений. Введение ПАВ (особенно, высших спиртов) в систему способствует уменьшению адгезии и изменению кристаллического строения солевых отложений, несмотря на то, что избыточное (сверхстехиометрическое) содержание хлороводорода стабилизирует твердую фазу, а также может быть использовано для снижения проблем солеотложения. Предложены методы химико-технологической защиты с использованием водорастворимых ингибиторов коррозии при помощи автоматизированной системы контроля хлорорганических соединений (ХОС) в поточном режиме.

**Ключевые слова:** гидроочистка, риформинг, хлорид аммония, хлорорганические соединения, коррозия, химико-технологическая защита оборудования

**DOI:** 10.31857/S0028242122020034, **EDN:** ERCZZI

В Российской Федерации, а также и некоторых других нефтедобывающих странах периодически возникает проблема попадания хлорорганических соединений (далее – ХОС) в систему трубопроводов и на нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ). Так, например, попадание ХОС в магистральный трубопровод «Дружба» в 2019 г. привело к значительным проблемам, связанным с транспортировкой и переработкой данной нефти.

Известными проблемами гидроочистки сырья риформинга является сопутствующий гидрогенолиз ХОС и азоторганических соединений, в результате которого образуются хлористый водород

и аммиак [1], что приводит к усиленной коррозии оборудования и образованию отложений хлористого аммония. Физико-химическое поведение описанных продуктов гидрогенолиза и продукта их взаимодействия – хлористого аммония – в условиях процесса гидроочистки и риформинга описано в литературе недостаточно [2]. Схожая проблема была исследована в работе [3], но полученные данные требуют уточнения в условиях реальной установки гидроочистки.

Совместное воздействие сероводорода, хлористого водорода и воды вызывает интенсивное разрушения сталей, причем наблюдается синергети-

ческий эффект в действии перечисленных веществ [4]. С этим связана высокая скорость коррозии аппаратов воздушного охлаждения, участков трубопроводов после сужений (диафрагм, запорной арматуры), в которых наблюдается сброс давления. Наиболее эффективным способом борьбы с коррозией такого рода является реализация комплекса мер химико-технологической защиты, важнейшая из которых – применение реагентов-ингибиторов коррозии. Для каждой конкретной установки должна быть разработана своя индивидуальная программа защиты оборудования в зависимости от конкретных условий [5]. Детали системы химико-технологической защиты и конкретная дозировка реагентов определяются непосредственно на НПЗ на основании технологических особенностей установки и результатов опытно-промышленного пробега.

Стандартно химико-технологическая защита от коррозии оборудования установок гидроочистки сырья включает в себя следующее [6–8].

1) *Постоянную подачу в шлемовые линии отпарных колонн водорастворимого ингибитора коррозии в виде раствора в паровом конденсате.* Водорастворимая форма ингибитора обычно выбирается для возможности его удаления вместе с промывочной водой и минимизации попадания входящих в его состав азотистых соединений в катализаторный блок риформинга, где последние могут дезактивировать кислотные центры катализатора риформинга и снижать его активность. Подача реагента осуществляется в шлемовый трубопровод до аппаратов воздушного охлаждения; точка подачи определяется непосредственно на установке – исходя из особенностей расположения трубопроводов и площадок обслуживания. Рекомендуется располагать точки ввода ингибитора коррозии на горизонтальном участке на удаленности не менее 6 диаметров шлемового трубопровода по ходу движения потока от изменения конфигурации (отводов, переходов, загибов и т.д.). Для достижения максимального эффекта подача ингибитора в виде раствора в паровом конденсате осуществляется через распылительные форсунки.

2) *Мониторинг состояния коррозионной защиты должен включать в себя как прямые, так и косвенные методы оценки коррозионной ситуации.*

Прямые методы – установка коррозионных зондов и оценка скорости коррозии по образцам свидетелям; периодическое проведение толщинометрии.

Косвенные методы – определение на постоянной основе следующих показателей качества воды из рефлюксных емкостей отпорных колонн: pH, содержание растворенного железа, содержание ионов аммония, содержание ионов хлора.

В системе установки риформинга наблюдается постоянное присутствие хлористого аммония в технологических потоках блока предварительной гидроочистки. Термическое поведение чистого хлорида аммония достаточно хорошо изучено [9]. Ранее было показано [3], что при температуре ниже 340°C и избыточном давлении 1.5–3.0 МПа частицы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  становятся стабильными и наличествуют в газовой (паровой) фазе в виде мелкодисперсного аэрозоля. Однако, применение ингибиторов отложений хлористого аммония в реальных условиях, когда присутствует сверхстехиометрическое содержание хлороводорода, значительно затруднено.

Цель работы – изучение фазового равновесия систем, содержащих хлористый аммоний, хлористый водород, воду и углеводороды, применительно к реально существующим условиям гидроочистки сырья риформинга и подбор наиболее подходящую химико-технологическую защиту.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования сублимации/десублимации хлористого аммония при разном давлении и температуре в среде, характерной для потоков бензиновых фракций и водородсодержащего газа после реактора гидроочистки установки риформинга проводили на специально разработанной опытной установке (рис. 1). Сублимацию исследовали в токе водородсодержащего газа (81 об. %  $\text{H}_2$  с примесью метана, этана и других углеводородов). Конструкция установки позволяла насыщать газ, подаваемый в систему, парами воды, либо обезвоживать его с помощью цеолитов. Сепаратор с водой снабжен рубашкой, подключенной к термостату, для создания нужной температуры внутри сосуда. Конструкция установки позволяла варьировать влажность газа от 2 до 300 ppm. Для осушки применяли цеолит NaX (ТУ 2163-077-05766575-99 с изм. 1–7).

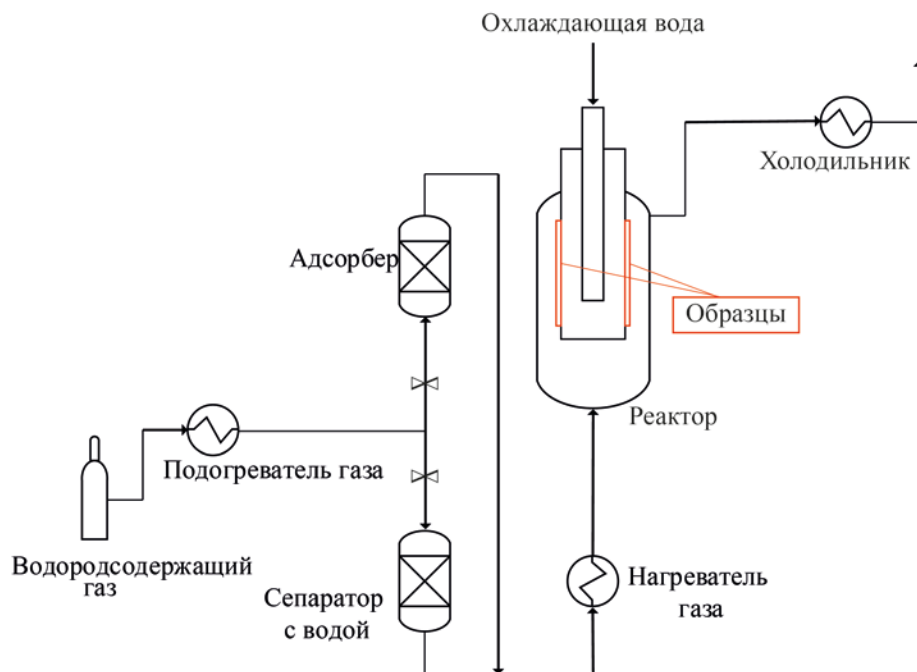


Рис. 1. Схема микроустановки по изучению процесса сублимации хлористого аммония.

Трубчатая реакционная колонна («реактор») установки функционально подобна конструкции теплообменных аппаратов и снабжена съёмными пластинами (рис. 2) для измерения сублимации хлористого аммония. По длине колонны создавали градиент температур, который контролировали 11 термопарами, расположенными по длине реактора. Навеску хлорида аммония помещали на нижние тарелки колонны. Затем газ-носитель с заданной влажностью подавали в нижнюю часть колонны. Систему выдерживали до наступления равновесия, после чего фиксировали распределение температур по длине колонны (рис. 3). Образовавшийся сублимированный хлорид аммония собирали и взвешивали. По распределению кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  устанавливали температуры начала и конца сублимации/десублимации. Для изучения морфологии кристаллов хлорида аммония применяли методы оптической микроскопии (прибор МБС-10).

Было изучено влияние действия ПАВ на процессы кристаллизации сублимированного хлористого аммония, приводящего к изменению его физико-химических свойств. Для этого в навеску соли вносили расчетное количество веществ, обладающих поверхностной активностью: азот- и кисло-

родсодержащие органические соединения различной природы и состава:

- коммерческий азотсодержащий ингибитор 1;
- коммерческий азотсодержащий ингибитор 2;
- высшие спирты (фракция  $\text{C}_6\text{--C}_{18}$ );

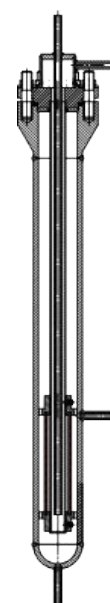
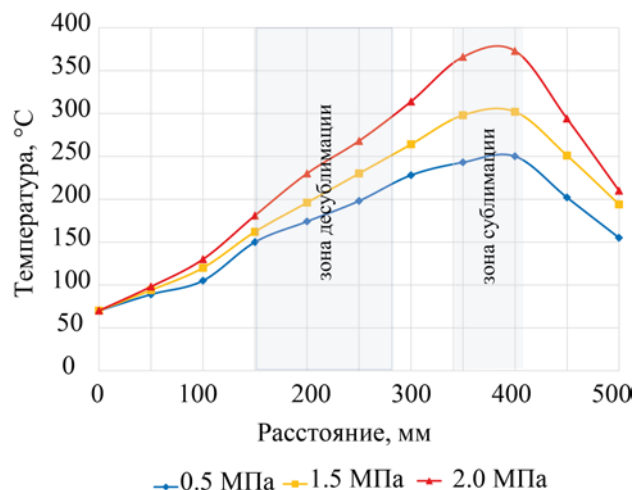


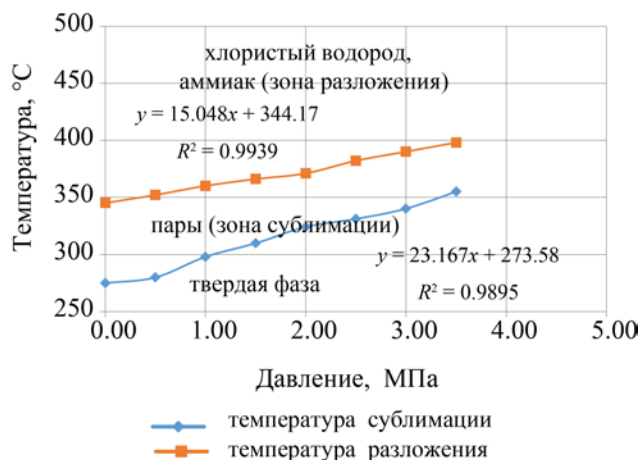
Рис. 2. Эскиз реактора для изучения процесса сублимации хлористого аммония.



**Рис. 3.** Распределение зон сублимации и десублимации по длине реактора при отсутствии влаги в газе («сухая» система).

- кубовые остатки производства бутиловых спиртов производства АО «АНХК» (КОБС);
- фенол (ТУ 6-09-40-3245-90, производитель АО «ЛенРеактив», ч.д.а.);
- 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенол технический (производитель АО «СНХЗ», ТУ 38.5901237-90 с изм. 4–9);
- 1,2-дигидроксibenзол (производитель Sigma-Aldrich, чистота  $\geq 99\%$ ).

Для количественной оценки влияния различных ПАВ на процесс десублимации хлористого аммония в зону десублимации были установлены металлические пластины из стали марки Ст-3 с подготовленной поверхностью (пластины промывали этиловым спиртом, шлифовали наждачной бумагой М28/Н-2 по ГОСТ 3647-80). Пластинам присваивали номера и измеряли их массы. Каждую пластину помещали в зону десублимации реактора опытной установки. После проведения эксперимента пластины взвешивали, методом однократного встряхивания с них удаляли хлористый аммоний, и снова взвешивали. Отношение потери массы десублимированного  $\text{NH}_4\text{Cl}$  к его массе после встряхивания пластины выражали в процентах, что и служило показателем воздействия ПАВ на прочность «сцепления» кристаллов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с поверхностью металла пластины.



**Рис. 4.** Зависимость температуры начала сублимации и разложения хлористого аммония от давления ( $R^2$  – среднеквадратическое отклонение).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследований изучали зависимость температур начала возгонки и разложения хлористого аммония от давления. На основании полученных данных была построена зависимость фазового состояния  $\text{NH}_4\text{Cl}$  от температуры и давления в водородной среде в условиях сверхстехиометрического содержания хлористого водорода (рис. 4).

Установлено, что температура начала сублимации увеличивается при повышении давления в системе. Соответственно, снижение температуры и давления в теплообменных аппаратах вследствие конденсации углеводородов в потоках после реактора гидроочистки, содержащих в себе пары хлористого аммония, должно приводить к его десублимации и выделению в виде твердой фазы. Кроме того, существует эффект снижения давления, обусловленный уменьшением диаметра трубок теплообменника (эффект Вентури) вследствие забивки хлористым аммонием, что ускоряет дальнейшую десублимацию хлористого аммония, давая эффект положительной обратной связи.

Для определения вклада влияния паров воды на сублимацию/десублимацию  $\text{NH}_4\text{Cl}$  была поставлена серия экспериментов при различной влажности в реакционной колонне. Минимальная влажность составила 2 ppm воды. Такое состояние системы условно назвали «сухое». Для случая «влажной»

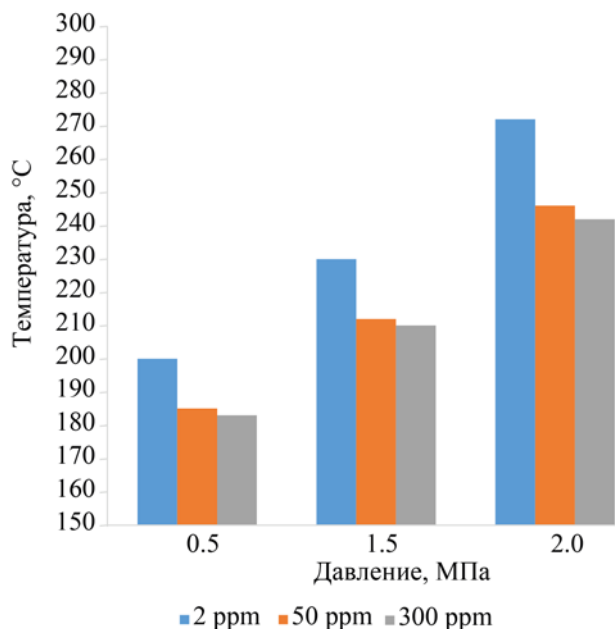


Рис. 5. Зависимость температуры сублимации хлористого аммония от давления и влажности.

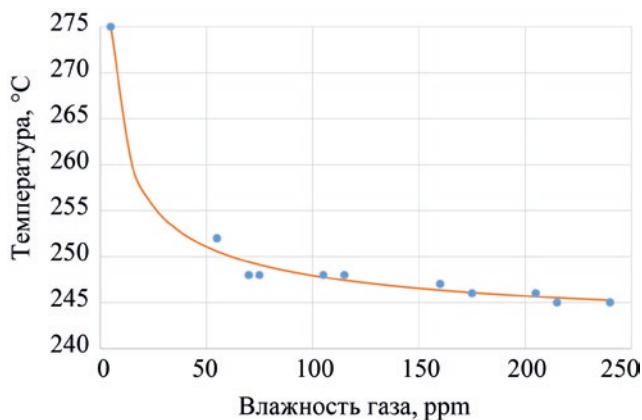


Рис. 6. Влияние влажности системы на сублимацию хлористого аммония при 2.0 МПа.

системы, соответствующей условиям равновесного содержания влаги в углеводородном сырье при контакте с конденсированной водой в условно нормальных условиях технологических трубопроводов и емкостного оборудования, принимали влажность более 100 ppm.

Изучение морфологии кристаллов NH<sub>4</sub>Cl при сублимации/десублимации в «сухой» системе показало, что в этом случае образуются более крупные кристаллы хлористого аммония, сосредоточенные большими скоплениями на поверхности тарелок колонны. Для «влажной» системы кристаллы NH<sub>4</sub>Cl имели мелкокристаллическую структуру, рассредоточенные тонким слоем, причем площадь покрытия была на 15–30% больше, чем в «сухой» системе.

На основании статистической обработки измерений была построена зависимость процесса сублимации NH<sub>4</sub>Cl от температуры при трех различных давлениях, характерных для процесса гидроочистки сырья риформинга, при стехиометрическом и сверхстехиометрическом содержании хлористого водорода (рис. 5). Установлено, что введение паров воды в систему вызывает снижение температуры сублимации хлористого аммония во

всем диапазоне исследованных давлений [3]. Вероятно, этот эффект может быть связан с ионным действием диполей воды на молекулы хлорида аммония и гидролизом:



Для давления 2 МПа была построена зависимость температуры десублимации хлористого аммония от влажности в реакционной колонне (рис. 6).

Видно, что влажность свыше 30–40 ppm вызывает значительное снижение температуры сублимации хлористого аммония. Это имеет очень важное технологическое значения для установок гидроочистки. В результате статистической обработки результатов получена следующая эмпирическая зависимость температуры десублимации от влажности газа:

$$T_d = \frac{100H^{0.46}}{0.4167H^{0.46} - 0.1113},$$

где  $T_d$  – температура десублимации, °C,  $H$  – влажность газа, ppm.

Эмпирическое уравнение объясняет экспериментальные данные с коэффициентом детерминации 0.9919, что свидетельствует о хорошем качестве аппроксимации.

С целью установления возможности контроля десублимации хлористого аммония было изучено влияние ПАВ на процессы кристаллизации сублимированного NH<sub>4</sub>Cl и изменение его физико-хими-

**Таблица 1.** Потеря массы хлорида аммония

Реагент	Потеря массы отложений $\text{NH}_4\text{Cl}$ , %
Без реагентов	3
Коммерческий ингибитор 1 (азоторганические соединения)	56
Коммерческий ингибитор 2 (азоторганические соединения)	47
Высшие спирты ( $\text{C}_6 - \text{C}_{18}$ )	90
КОБС (кубовые остатки от производства бутиловых спиртов)	85
Фенол	70
4-Метил-2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенол	68
1,2-Дигидроксibenзол	82

ческих свойств. Было установлено, что сублимация хлористого аммония в присутствии ПАВ приводит к изменению формы кристаллов, зоны кристаллизации и адгезии кристаллов к металлу и друг к другу.

Результаты потери массы хлористого аммония при введении различных ПАВ приведены в табл. 1. Во всех опытах использовали концентрацию ПАВ 30 ppm на массу соли. Возможно использование и более низких/высоких концентраций реагентов, однако более точный подбор дозировок реагентов целесообразен для условий реальной эксплуатации установок гидроочистки.

Установлено, что некоторые ПАВ способны изменять адгезию кристаллов хлорида аммония между собой и к поверхности металла, то есть обладают диспергирующим действием. Из полученных данных видно, что в условиях присутствия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  изменяются фазовые равновесия компонентов смесей и, что наиболее важно, – фазовые равновесия воды. Исследование систем, содержащих воду и хлорид аммония, показало, что наблюдается снижение точки росы воды на  $15^\circ\text{C}$  [3]. При этом дополнительное содержание хлористого водорода и сероводорода практически не оказывает влияния на снижение точки росы для воды. При этом использованная концентрация ПАВ (особенно – не содержащих азот), не превышающая десятков ppm, не способно оказать вредного воздействия на катализаторы риформинга в случае применения этих веществ на блоке предварительной гидроочистки установки риформинга.

Известно, что подобное явление приводит к конденсации воды в теплообменном оборудовании с образованием отдельной водной фазы, насыщен-

ной сероводородом, хлористым водородом, аммиаком и соответствующими солями. Эта водная фаза имеет, как правило, значение водородного показателя менее 3, и обладает значительной коррозионной агрессивностью. Сухой хлористый водород при этом не оказывает заметного коррозионного воздействия на черные и легированные стали [12] по причине отсутствия электролитической среды. Аналогичная ситуация, по наблюдениям авторов, проявляется для хлористого аммония, который в присутствии воды гидролизует и вызывает интенсивную подшламовую язвенную коррозию сталей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенных исследований была разработана методика исследования процессов сублимации – десублимации хлористого аммония в условиях максимально приближенных к условиям установки предварительной гидроочистки сырья риформинга. Уточнено влияние условий (давления и температуры) на процессы сублимации – десублимации хлористого аммония. Выявлено, что сверхстехиометрическое содержание хлороводорода в значительной степени снижает величину десублимации относительно системы, содержащей хлороводород в стехиометрическом соотношении, хлористый аммоний в твердом агрегатном состоянии существует в более широком диапазоне температур и давлений. Данные эффекты в свою очередь затрудняют процесс диспергирования хлористого аммония, в том числе – с использованием ингибиторов отложений. Введение ПАВ в систему способствует снижению адгезии и изменению кристаллического строения солевых отложений не-

смотря на избыточное (сверхстехиометрическое) содержание и может быть использовано для снижения проблем солеотложения. При комбинировании предложенных способов с автоматизированной системы контроля ХОС в поточном режиме возможна переработка нефти с высоким содержанием ХОС без значительных модернизаций технологической схемы.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Было проведено за счет средств Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Коренев Владимир Васильевич – н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1246-043X>

Томин Виктор Петрович, д.т.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6292-1276>

Жданев Олег Валерьевич, к.ф.-м.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5287-4397>

Капустин Владимир Михайлович, д.т.н., проф., зав. кафедрой технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1814-5171>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Treese S.* The origins and fates of chlorides in hydroprocessing units // *Digital Refining*. 2019. Oct. <https://www.digitalrefining.com/article/1002443/the-origins-and-fates-of-chlorides-in-hydroprocessing-units#.YjRWRVByUk>
2. *Erfan M.* Chloride removal in refineries // *Digital refining*. 2011. Mar. <https://www.digitalrefining.com/article/1000407/chloride-removal-in-refineries#.YjRwdIVByUk>
3. *Томин В.П., Кабышев В.А.* Изучение фазовых равновесий хлористого аммония в системах гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия. научно-технические достижения и передовой опыт*. 2009. № 7. С. 11–15.
4. *Углиз Г.Г., Реву Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. Под ред А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1986. 456 с.
5. *Aslam R., Mobin M., Aslam J.* Corrosion inhibitors for refinery industries // *Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*. 2022. V. 19. P. 385–404. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00004-5>
6. *Мураценко М.Г., Камалов К.Г., Хуторянский Ф.М., Цветков А.Л., Анджаев С.С., Воронина Н.А.* Химико-технологическая защита от коррозии оборудования установки гидроочистки дизельного топлива и блока отпарки кислых стоков установки элементарной серы в ООО «РН-КОМСОМОЛЬСКИЙ НПЗ» // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2012. № 11. С. 15–17.
7. *Томин В.П., Кабышев В.А.* Изучение проблем процессов солеотложений и коррозии на установках гидроочистки нефтяных фракций // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2009. № 1. С. 45–48.
8. *Колотов В.Ю., Томин В.П., Колыванова Е.М., Крацук С.Г.* Разработка и оптимизация режимов химико- технологической защиты оборудования на установке риформинга в условиях переработки сырья с различным содержанием хлора // *Нефтепереработка и нефтехимия*. 2003. № 8. С. 36–40.
9. *Зайцев П.М., Тавровская А.Я., Подлеская А.В., Портнова Н.Л.* Термическая стабильность компонентов минеральных удобрений. Труды НИУИФ. Вып. 240 Лаборатория научно-технической информации. М., 1982. С. 154–168.
10. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилово А.В.* Коррозия и защита от коррозии. Под ред. И.В. Семеновой. М.: Физматлит, 2002. 336 с.