

# 基于工艺过程仿真的铵盐沉积预测软件设计与实现

偶国富<sup>1,2</sup>, 黄 凯<sup>1</sup>, 王 凯<sup>1</sup>, 方华平<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学流动腐蚀研究所, 杭州 310018; 2. 杭州富如德科技有限公司, 杭州 310018)

**摘 要:** 根据加氢反应流出物空冷系统工艺过程, 建立 ASPEN 仿真模型, 利用 COM 技术实现 ASPEN 嵌入式二次开发, 以 Visual Studio 可视化编程平台实现铵盐结晶计算模块化编程, 开发铵盐沉积预测软件。针对某芳烃厂加氢反应流出物系统进行软件测试, 结果表明该软件可以预测结晶堵塞位置及结晶量, 对降低设备腐蚀风险具有一定的参考价值。

**关键词:** ASPEN PLUS; 铵盐结晶; COM 技术; 预测; 软件开发

**中图分类号:** TP311.5 **文献标志码:** A

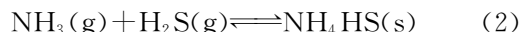
## 0 引 言

近年来, 随着石油资源的逐步枯竭, 高硫、高酸、含氯等劣质原油的加工比例不断增加, 由此产生的各种腐蚀问题严重影响了炼油装置的安全生产<sup>[1]</sup>。其中, 由  $\text{NH}_4\text{HS}$  或  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶引起的铵盐沉积堵塞, 是劣质油加工过程中的典型失效形式, 具有明显的局部性、突发性和风险性。国内外关于铵盐沉积的研究, 主要通过建立简化热力学模型来计算铵盐的结晶温度<sup>[2-3]</sup>。然而, 由于铵盐沉积过程与原料成分、操作工况、设备结构等因素密切相关, 离线的简化计算难以实现铵盐沉积的准确预测, 实际生产中由于铵盐沉积造成的安全事故仍频繁发生<sup>[4-5]</sup>。因此, 在物料复杂、工况多变的情况下, 设计开发铵盐沉积在线预测软件, 实现铵盐结晶实时在线预测, 对于降低石化设备系统的运行风险具有重要的作用。本文以某芳烃厂加氢反应流出物系统为研究对象, 根据铵盐结晶计算方法, 结合 ASPEN 平衡预测模型, 得出铵盐结晶预测方法, 并利用 Visual Basic 进行 ASPEN 二次开发, 以 Visual Studio 可视化编程为平台开发铵盐沉积预测软件。

## 1 铵盐结晶预测模型构建

### 1.1 铵盐结晶量的计算方法

原料油中所含的 S、N、Cl 杂质在前期加氢裂化反应过程中会与  $\text{H}_2$  反应生成  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCl}$  等。随着反应流出物的冷却,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{HS}$  晶体通过以下反应在气相中形成:



铵盐结晶平衡曲线<sup>[6]</sup>如图 1 和图 2 所示, 其中  $K_1 = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{HCl}}$ ,  $K_2 = P_{\text{NH}_3} \times P_{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $P_{\text{NH}_3}$ 、 $P_{\text{HCl}}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{S}}$  分别代表气相中各自分压。已有研究表明<sup>[7]</sup>, 随着温度的降低, 铵盐结晶是一个持续可逆的反应过程, 该过程可近似为是接近平衡的持续过程。例如: 对于  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶, 当气相中的  $K_p(P_{\text{H}_2\text{S}} \times P_{\text{NH}_3})$  超过相应的平衡常数  $K_2$  时(如图 2 中的 A 点)将会有  $\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$  生成, 直到气相中分压乘积等于平衡系数(如图 2 中的 B 点), 当温度持续降低, 分压乘积再次超过平衡系数, 继续结晶, 重复上述过程。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  的结晶过程同  $\text{NH}_4\text{HS}$  类似。因此, 经过无限小的  $\Delta T$  降温后, 根据平衡常数的变化值, 即可推导获得铵盐结晶速率的计算公式(3)和

收稿日期: 2014-06-03

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAK13B03-02); 国家基金委与神华集团联合资助项目(U1261124); 浙江省科技厅科研资助项目(Y201329372)

作者简介: 偶国富(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事流动腐蚀预测和石化装置安全保障技术方面的研究。

公式(4),总的铵盐沉积量为各步骤形成量的总和。

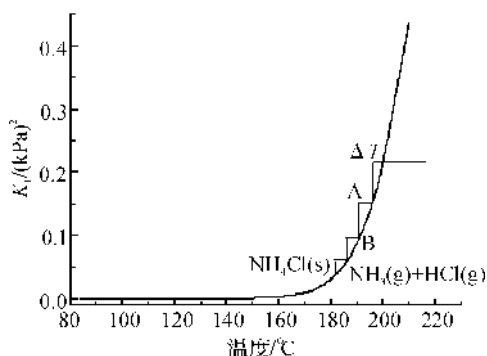


图1  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶平衡曲线

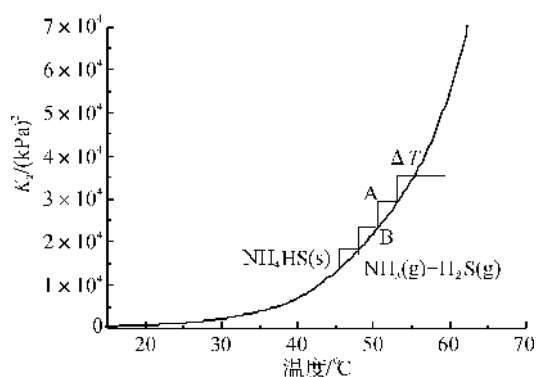


图2  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶平衡曲线

$$\Delta n_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}} - \sqrt{(P_{\text{NH}_3} + P_{\text{HCl}})^2 - 4(P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}} - K_1)}}{2} \times \frac{n_{\text{vapor}}}{P} \quad (3)$$

$$\Delta n_{\text{NH}_4\text{HS}} = \frac{P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}} - \sqrt{(P_{\text{NH}_3} + P_{\text{H}_2\text{S}})^2 - 4(P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2\text{S}} - K_2)}}{2} \times \frac{n_{\text{vapor}}}{P} \quad (4)$$

其中:

$$K_1 = 10\,000 \times \exp\left(\frac{176 - 0.284\,6 \times (T + 273.15)}{-0.008\,314 \times (T + 273.15)}\right) \quad (5)$$

$$K_2 = 10\,000 \times \exp\left(\frac{90.6 - 0.284\,74 \times (T + 273.15)}{-0.008\,314 \times (T + 273.15)}\right) \quad (6)$$

其中:  $\Delta n_{\text{NH}_4\text{Cl}}$  为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶速率, mol/h;  $\Delta n_{\text{NH}_4\text{HS}}$  为  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶速率, mol/h;  $K_1$  为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  结晶平衡常数,  $(\text{kPa})^2$ ;  $K_2$  为  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶平衡常数,  $(\text{kPa})^2$ ;  $n_{\text{vapor}}$  为气相总摩尔流量, mol/h;  $P$  为系统压力, kPa;  $T$  为系统温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

## 1.2 某芳烃厂加氢反应流出物系统多相平衡预测模型构建

该厂原油加氢工艺如图3所示:原料油经加氢

精制和加氢裂化反应后,反应流出物进入换热器和空冷器进行冷却,降温后进入高压分离器(FA103)分离出循环氢、含硫污水及高分油,高分油经精馏、分离,进一步精制成石脑油、航煤油及柴油等产品。通过采集各产品和反应流出物的流量、组分及空冷器进出口的实时工况数据,采用倒推法,建立 ASPEN 工艺仿真模型,如图4所示,获取空冷器前后的流动参数和物性参数。

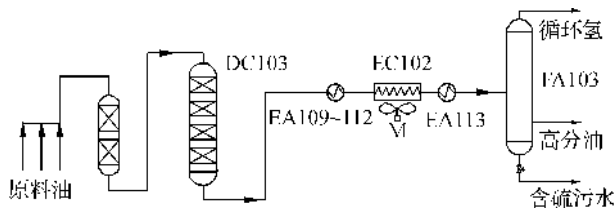


图3 某芳烃厂原油加氢工艺流程

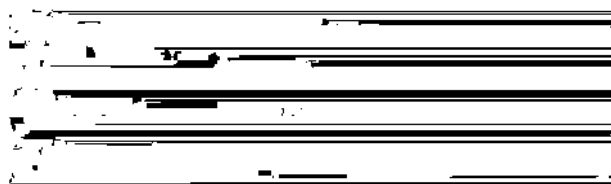


图4 ASPEN 过程工艺仿真建模

## 1.3 反应流出物系统铵盐结晶预测方法

以  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶为例,计算模型如图4( $\text{NH}_4\text{Cl}$  计算模型同  $\text{NH}_4\text{HS}$ )所示。根据必要的工况数据,通过 ASPEN 仿真获取气相摩尔流量  $n_{\text{vapor}}$  以及  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  气相摩尔分率,通过计算得到气相分压  $P_{\text{NH}_3}$ 、 $P_{\text{H}_2\text{S}}$ ,平衡系数  $K_2$  由式(6)计算所得,通过判断气相分压乘积与平衡常数的大小,进而确定是否发生铵盐结晶,若结晶,通过式(4)计算其结晶速率,若不结晶,则  $T = T - \Delta T$ 。反应物中  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  的量会根据铵盐沉积损失进行相应调整,循环计算至  $T_{\text{min}}$  为止。

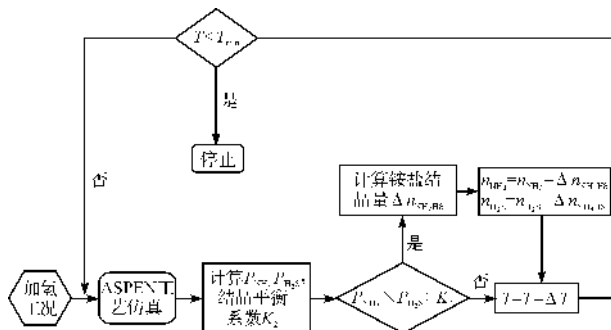


图5  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶速率计算步骤

## 2 软件设计与功能分析

根据软件需求分析,铵盐沉积预测软件的主要

功能(如图 6)包括数据采集、数据处理、参数设置、铵盐沉积计算等模块,实现在工况多变的情况下,铵盐沉积在线预测。

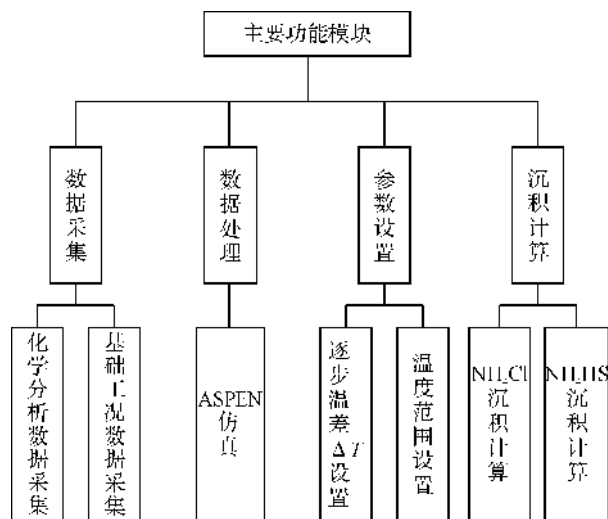


图 6 功能模块

## 2.1 数据采集

数据采集主要包括 LIMS 分析数据和 DCS 基础工况数据两部分,软件数据采集的关键在于实现软件和 LIMS、DCS 数据库的交互,以某芳烃厂为例,软件通过 VB 代码实现与芳烃厂 LIMS 数据库、DCS 数据库的连接:

```
cnnAdobase. Provider = "MSDAORA.1"
```

通过 cnnAdobase. ConnectionString 函数连接 LIMS 数据库:

```
cnnAdobase. ConnectionString = "Password  
=; User ID=; Data Source=; Persist Security  
Info=True"
```

```
cnnAdobase. Open
```

通过建立 phdObject 对象,实现 DCS 数据库连接:

```
Set phdObject = CreateObject ("VisualPHD.  
Data")
```

```
phdObject. HostName = ""
```

## 2.2 数据处理

数据处理主要利用软件实现 ASPEN 的嵌入式开发,进行仿真计算。ASPEN 的嵌入式开发主要基于 COM 技术,ASPEN 为软件的接口编程提供了一个 ActiveX 自动控制服务器,用于实现用户应用程序与 ASPEN 的交互,脚本控制语言为 VB。ASPEN PLUS 提供的客户对象 IHapp 可以实现打开、存储模拟示例并控制 ASPEN PLUS GUI 的能性等功能<sup>[8]</sup>。

利用 IHapp 对象实现 ASPEN 连接:

```
Dim ihAPsim AS IHapp
```

```
Set ihAPsim = GetObject (App.Path & ".")
```

其中 App.Path & "." 为平衡模型存放路径。

物性组分输入 ASPEN 模型:

ASPEN PLUS Tools 工具中的 Variable Explorer (变量探测器)的树状结构存放了 ASPEN PLUS 仿真模型的输入和仿真结果,其中 IHapp 对象即为树的根节点, IHNode 为节点对象, IHNodeCol 为每个 IHNode 节点的其他同级节点,组织在 IHNodeCol 集合对象中。以向 ASPEN 仿真模型中输入低分干气组分为例:

```
Dim i As Integer; Dim ihStreamVar As IHNode;
```

```
Dim ihStream As IHNode; Dim ihStreamlist As  
IHNodeCol
```

对低分气介质组分进行赋值:

```
Set ihStreamlist = _
```

```
ihAPsim. Tree. Data. Streams. Elements ( "  
DRY"). Elements("Input"). Elements("FLOW").  
Elements("MIXED"). Elements; i = 0; For Each  
ihStream In ihStreamlist; ihStream. Value =  
streamFlow (i); i=i+1; Next ihStream
```

ASPEN 仿真与关闭:

当物性组分数据导入 Aspen 仿真模型后,调用 IHapp 中的 IHapp. Reinit 函数初始化并调用 IHapp. Run 进行仿真计算,获取计算所需干烃物流摩尔流量  $n_{\text{vapor}}$  以及气相分率,最后调用 IHapp. Close 函数关闭。

```
ihAPsim. Run
```

```
Set ihStreamVar = _
```

```
ihAPsim. Tree. Data. Streams. Elements  
("Vapor"). Elements ("Stream Results"). Elements  
("Table")
```

```
ihAPsim. Close
```

## 2.3 参数设置与结晶计算

软件利用 VB 实现数据采集和 ASPEN 二次开发,并通过 Visual Studio 可视化编程平台完成铵盐结晶算法的编程,同时使用 GDI+ (Graphics Device Interface Plus 图形设备接口)来绘制铵盐沉积计算图形,实现软件窗体化。其中,参数设置主要根据实际的工艺过程确定温度范围和逐步温差  $\Delta T$ 。

### 3 案例

以某芳烃厂加氢反应流出物系统  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶沉积为例,采集分析某次实时工况数据,其中原料油实际进料量为 246 t/h,原料油 N 含量为 1 420 ppm, S 含量为 11 164 ppm,系统压力为 15.8 MPa,加氢反应后物流流进空冷器(EC102)入口温度为 145℃,出口温度为 45℃,经换热器(EA113)换热冷却至 20℃进入高压分离器。设置参数  $\Delta T$  为 1℃,温度范围 20~145℃,软件运行计算  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶结果如图 7 所示。

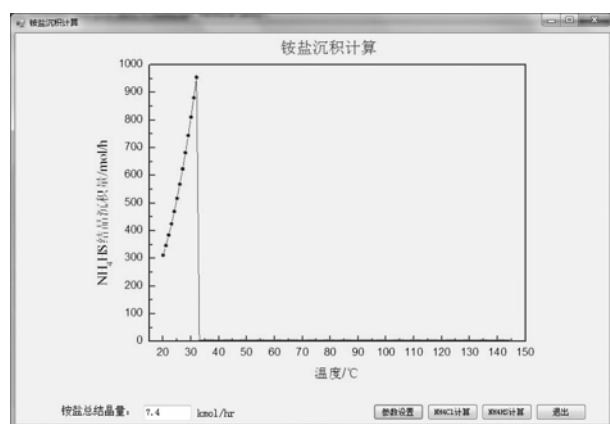


图7  $\text{NH}_4\text{HS}$  计算软件主界面

图7曲线表示  $\text{NH}_4\text{HS}$  在各温度下的结晶速率,在温度较高的情况下,不会发生  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶,当反应流出物经冷换设备冷却降温,开始出现  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶,起初结晶速率很大,随着温度的继续降低,结晶速率越来越小,通过  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶速率曲线可看出,该案例  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶温度为 33℃,故在空冷器(EC102)管束不会形成  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶沉积,预测  $\text{NH}_4\text{HS}$  结晶发生在空冷器之后的换热器(EA113)内,理论总结晶量为 7.4 kmol/h,工艺上一般采取在换热器或空冷器前注水来解决铵盐结晶沉积问题,准确预测铵盐结晶位置可有效降低炼油装置腐蚀风险。

### 4 结论

本文在工艺分析的基础上,结合 ASPEN 仿真

和铵盐结晶计算模型,设计铵盐沉积预测软件,使铵盐沉积预测软件化,结晶速率可视化,准确方便实现铵盐沉积预测。该软件在某芳烃厂加氢系统的试用过程中成功预测铵盐结晶位置,对优化冷换系统运行、延长其使用寿命、避免事故发生具有一定的参考价值。

#### 参考文献:

- [1] Kane R D, Cayard M S. Assessment of corrosivity in refinery sour water systems[J]. Corrosion, 2009, 16(8): 301-311.
- [2] Ou G F, Jin H Z, Xie H P, et al. Prediction of ammonium salt deposition in hydro processing air cooler tubes[J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18(6): 1458-1464.
- [3] Toba K, Ueyama M, Kawano K, et al. Corrosion of carbon steel and alloys in concentrated ammonium chloride solutions[J]. Corrosion, 2012, 68(11): 1049-1056.
- [4] Sun A D, Fan D Y. Prediction monitoring and control of ammonium chloride corrosion in refining processes[C]// NACE International Corrosion. Houston: NACE International Publications Division, 2010: 10359.
- [5] Kane R D, Horvath R J, Cavard M S. Major improvements in reactor effluent air cooler reliability[J]. Hydrocarbon Processing, 2006, 85(9): 99-111.
- [6] 偶国富,王宽心,刘慧慧,等. 空气冷却器系统铵盐沉积及影响因素研究[J]. 油炼制与化工, 2013, 43(12): 39-43.
- [7] Wu Y M. Calculations estimate process stream depositions[J]. Oil and Gas Journal, 1993, 92(1): 38-41.
- [8] 洪惠芬. 石化多相流管道系统冲蚀预测及应用软件开发[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2010: 30-31.
- [9] 耿大钊,陈曦,邵之江,等. 基于 COM 技术的 MATLAB 与 Aspen Plus 接口及高级应用[J]. 化工自动化及仪表, 2006, 33(3): 30-34.
- [10] Ou G F, Wang K X, Zhan J L, et al. Failure analysis of a reactor effluent air cooler[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 31: 387-393.

(下转第 263 页)

The method was used to detect porcine circovirus type 2 (PCV2), porcine parvovirus (PPV), pseudorabies virus (PRV), classical swine fever virus (CSFV) and Japanese encephalitis virus (JEV). The results were negative. This shows this method has favorable specificity. The sensitivity test indicates detection limit of this method is 5 copies/ $\mu\text{L}$ . 58 serum and 60 tissue samples were tested with such method. 14 positive serums and 10 positive tissues were detected. These results show real-time fluorescence quantitative PCR based on TaqMan probe owns good specificity, sensitivity and repeatability. It can provide more efficient technical platform for clinical detection of PRRSV.

**Key words:** porcine reproductive and respiratory syndrome virus; TaqMan probe; real-time fluorescence quantitative PCR; detection

(责任编辑: 许惠儿)

(上接第 237 页)

## Design and Implementation of Ammonium Salt Deposition Prediction Software Based on Process Simulation

OU Guo-fu<sup>1,2</sup>, HUANG Kai<sup>1</sup>, WANG Kai<sup>1</sup>, FANG Hua-ping<sup>1</sup>

- (1. Institute of Flow Included Corrosion, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. Hangzhou Fluid Technology Co., Ltd., Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** ASPEN simulation model was established according to air cooling system process of hydrogenation reaction effluent. ASPEN embedded secondary development was implemented by COM technology. Modularization programming for ammonium salt crystal calculation was achieved through Visual Studio visual programming platform to develop ammonium salt deposition prediction software. Software testing was conducted for hydrogenation reaction efflux system of an aromatic hydrocarbon plant. The results show the software can predict crystal blocking position and crystal deposition quantity, and has certain reference value for reducing equipment corrosion risk.

**Key words:** ASPEN PLUS; ammonium salt crystal; COM technology; prediction; software development

(责任编辑: 康 锋)