IMC-2 号油溶性缓蚀剂在蒸馏塔上的应用和性能评价

高金森[1] 王大喜[1×] 肖云鹏[2] 王银根[2] 刘国强[3] 张志平[3]
（1. 石油大学(北京)重质油加工国家重点实验室，北京,昌平，102200;
2. 安庆炼油厂，安徽，安庆，246000;
3. 洛阳石油化工工程公司洛阳，河南，洛阳，471003）

摘 要: 对 IMC-2 号油溶性缓蚀剂在炼油厂进行了现场应用试验。结果显示：在不注中和剂氨水的条件下，IMC-2 号油溶性缓蚀剂在 12～13ppm 浓度下能将常减压蒸馏冷凝系统中的二价铁离子浓度降低到 2 mg/L 左右。优于同等浓度下水溶性缓蚀剂效果。

关键词: 缓蚀剂，蒸馏塔，应用

炼厂常减压蒸馏塔塔顶冷却系统常被石油中的酸性物质所腐蚀。特别是含有氯化氢—硫化氢—水的复合体系可发生循环反应，大大加快腐蚀速度，严重地影响炼油生产[1~6]。目前常减压蒸馏装置的防腐是采用“一脱三注”（脱盐、注氨、注水和注缓蚀剂）的防腐工艺。其中，注入的缓蚀剂大多为水溶性缓蚀剂，这类缓蚀剂对腐蚀介质相变部位及其以前区域内的设备和管线难以成膜，防腐效果较差。另外，这类缓蚀剂加剂量较大，生产成本较高。因此，寻找防腐效果好，用量少和成本低的新型缓蚀剂具有十分重要的实用价值和经济效益。

油溶性缓蚀剂[7]能克服上述水溶性缓蚀剂的缺点，可在腐蚀介质的相变部位及其以前区域内的设备和管线成膜，发挥缓蚀作用，防腐效果更好。目前油溶性缓蚀剂国内各炼厂的工业应用较少，很需要开发新型油溶性缓蚀剂的工业应用。

本文报道了自行研究的油溶性缓蚀剂在厂常减压蒸馏装置上的现场应用结果，并对其缓蚀性能进行了评价。

1 炼厂设备腐蚀原因及缓蚀机理

原油除了含碳氢化合物外还含有氮、硫、氯及金属等元素组成的无机物、有机物和金属络合物等，是一种非常复杂的混合体系，带有多种腐蚀成分。特别是
在高温下可产生腐蚀性很强的氯化氢、硫化氢和有机酸等。例如：氯化镁和氯化钙在高温下被水解成氢氧化镁和氢氧化钙，同时产生氯化氢和硫化氢[8]：

$$MgCl_2+H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2+HCl$$

$$CaCl_2+H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2+HCl$$

*通讯联系人； E-mail: daxiw@163bj.com

有机氯和含有硫机物在蒸馏过程中也转化为氯化氢和硫化氢，腐蚀炼油设备。由于水－氯化氢－硫化氢组成复合体系可以发生如下循环腐蚀体系：

$$H_2S \longrightarrow H^+ + HS^-$$

HS^- 在金属表面发生电化学反应：

$$\text{阳极：}\quad Fe - 2e \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$\text{阴极：}\quad 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

由于HS^-的去极化作用在金属表面形成FeS，这种FeS本可以做保护膜，但由于氯化氢的存在，它可与FeS作用而破坏FeS保护膜，并生成硫化氢。硫化氢又与新的金属表面作用产生新的腐蚀过程：

$$H_2S + Fe \longrightarrow FeS + H_2$$

$$FeS + HCl \longrightarrow FeCl_3 + H_2S$$

如此循环反应大大加速了腐蚀过程。已有实验证明：在高温下 0.5%氯化氢的硫化氢饱和溶液中，腐蚀速度比无氯化氢的腐蚀速度快 20 倍。可见由氯化氢—硫化氢—水组成的复合体系是常减压蒸馏装置腐蚀的主要原因。

油溶性缓蚀剂 IMC-2 号系自行研制，其缓蚀原理是利用分子中的极性基团在金属发生化学吸附，非极性部分垂直于金属表面并形成致密的保护膜，隔离腐蚀介质，阻止或减缓腐蚀过程，达到保护金属之目的。

2 现场实验及监测方法

2.1 现场试验方案

试验期间原油性质：现场试验在安庆炼油厂常减压蒸馏塔上进行，试验期间的原油来自管输油、卡宾达油和阿曼油的混合原油。各原油的性质列于表 1。

表 1 试验期间原油的性质

原　　油	酸值	密度	硫含量%	盐含量%
管 输 油	2.80	0.9255	1.04	45.86
卡宾达油	1.29	0.8785	0.14	179.0
阿 曼 油	0.33	0.8515	1.04	16.24

试验条件和药剂浓度的计算：现场试验期间除停止注氨外，其它生产工艺照常运行。首先停注缓蚀剂进行空白实验，待常顶系统的二价铁离子浓度达到较高后开始加注缓蚀剂进行应用试验。将缓蚀剂用水稀释配成均匀乳液，依据常减压蒸馏塔系统每天注入的原油、水、

氨水和缓蚀剂的总量，计算出相应的加药浓度和用量，并以相应的速度注入初馏塔顶、常压蒸馏塔顶和减压蒸馏塔顶。

2.2 监测方法

试验期间每天采集三顶冷凝水进行水质分析，测定二价铁离子、CL^-、H_2S含量和pH值。其中，直接反映缓蚀效果的二价铁离子浓度，采用国际标准ISO6685-1982《工业用化学产品铁含量的测定—1，10-邻菲啰啉分光光度法》进行测定。其原理是用氯化羟胺还原经处理试样中的铁，在PH=2～9 的条件下二价铁与 1，10 邻菲啰啉生成橙色络合物,对此络合物进行吸光度测定，由测定试液的吸光度与空白试液的吸光度差值，从工作曲线上查出相应的质量，进而求出相应的浓度。分析结果取二次平行试验测定的算术平均值，二次平行测定值之差不大于 0.003g。

3 试验结果与讨论

3.1 试验结果

按照上述拟定试验方案,对 IMC-2 号油溶性缓蚀剂和水溶性缓蚀剂 A 进行了现场应用试验，试验期间三顶冷凝水水质分析数据分别列于表 2 和 3。

表 2 IMC-2 号缓蚀剂试验后塔顶冷凝水质分析结果

试验日期 7 月	缓蚀剂加入浓度（ppm）	初顶			常顶				减顶		
		pH	Cl^-	Fe^{2+}	pH	Cl^-	Fe^{2+}	H_2S	pH	Cl^-	Fe^{2+}
4	空白	--	27	4.2	--	156	18.2	--	--	67	3.6
5	空白	8.1	36	0.9	4.2	152	20.9	17	5.0	80	19.6
6	空白	--	67	0.6	--	16	34.3	--	--	85	5.6
7	9.5	--	--	--	--	89	4.9	--	--	41	4.2
8	11.8	7.9	40	2.9	6.4	130	4.4	130	8.4	72	2.4
9	12.5	--	46	0.9	--	134	2.1	--	--	58	0.6
10	6.2	--	31	0.1	--	113	2.4	--	--	0	1.2
11	13.0	--	41	0.4	--	114	1.8	--	--	73	1.1
12	12.7	8.1	36	0.6	--	98	2.0	68	6.3	72	1.5

表 3 现场用缓蚀剂 A 缓蚀后塔顶冷凝水水质分析结果

试验日期 12 月	缓蚀剂加入浓度（ppm）	初顶			常顶				减顶		
		pH	Cl^-	Fe^{2+}	pH	Cl^-	Fe^{2+}	H_2S	pH	Cl^-	Fe^{2+}
1	空白	--	--	0.14	--		29.0	--	--	--	4.5
2	空白	6.5	10.2	0.28	3.3	212	111.4	41	3.5	146	38.4
3	空白	6.5	15.6	0.26	3.1	292	128.0	61	3.4	304	41.8
4	10.0	7.4	72.2	0.02	4.6	343	47.3	105	4.8	330	30.3
5	10.0	7.2	55.9	0.36	4.6	255	47.8	88	4.7	417	21.1
6	15.0	6.8	25.2	0.20	6.9	191	2.3	92	6.7	272	3.6
7	15.0	7.2	33.1	0.10	7.4	206	2.6	95	7.2	277	3.3
8	20.0	7.2	73.9	0.74	6.1	346	2.4	126	5.8	399	5.2
9	20.0	6.9	36.8	0.22	5.2	303	5.0	162	5.0	325	11.2

3.2 IMC-2 号缓蚀剂的防腐效果

由表 2 可见，在拟定的试验方案和操作条件下经三天的空白试验后，常顶系统的二价铁离子浓度上升到 34.3mg/L，硫化氢含量达 34 mg /L，pH 最小达 4.2，呈酸性腐蚀介质。以 9.5ppm 浓度的缓蚀剂加入常顶和减顶系统，一天后二价铁离子浓度迅速下降到 4.9 和 4.2mg/L。缓蚀剂浓度提高到 11.8ppm，加剂一天后两顶系统二价铁离子浓度分别下降到 2.1mg/L 和 0.6mg/L/。加剂浓度提高到 13ppm 时，两顶系统的二价铁离子浓度分别降低到 1.8mg/L 和 1.1mg/L，体系的腐蚀程度大大减小。加剂后常顶和减顶系统的二价铁离子浓度指标均小于生产规定指标：二价铁离子浓度小于 3mg/L。在不注中和剂氨水的条件下，12～13ppm 浓度的缓蚀剂能将常减压蒸馏冷凝系统中的二价铁离子浓度降低到 2 mg/L 左右，表明 IMC-2 号油溶性缓蚀剂有很好的防腐效果，并具有低浓度高效缓蚀性能。考虑到既要有很好的保护效果，又要尽量减少加药计量，节约生产成本，在注氨的条件下预膜后一周，然后选用 8～10ppm 浓度作为防腐工艺参数较为合适。

将缓蚀效果与现场用的缓蚀剂 A 比较可见，IMC-2 号油溶性缓蚀剂在 11.8ppm 浓度时可将常顶和减顶系统的二价铁离子浓度降低到 2.1mg/L 和 0.6mg/L。13ppm 浓度时可进一步降低到 1.8mg/L 和 1.1mg/L，显示出很好的缓蚀效果，且具有低浓度高效缓蚀性能。现场用的缓蚀剂 A 在 10ppm 浓度时缓蚀效果远不如 IMC-2 号 9.5ppm 的效果好。在 15ppm 浓度时缓蚀效果与 IMC-2 号缓蚀剂 9.5ppm 浓度下的缓蚀效果相近。缓蚀剂 B 在 20ppm 浓度下才能将常顶和减顶系统的二价铁离子浓度降低到 12mg/L 和 8.6mg/L，防腐效果较差且加入剂量较大。从性能和用量都表明 IMC-2 号油溶性缓蚀剂优于水溶性缓蚀剂 A。

3.3 缓蚀剂对油品性能的影响

为了考察三种缓蚀剂对产品质量有无影响，采集了实验期间常压蒸馏塔顶汽油质量分析数据，试验前后部分物性数据列于表 4。

表 4 试验前后常顶汽油质量部分物性数据*

试验前			IMC-2 号			缓蚀剂 A		
ρ	HK	KK	ρ	HK	KK	ρ	HK	KK
0.7444	79	173	0.7577	78	180	0.7497	77	180
0.7620	84	183	0.7566	82	179	0.7493	76	178
0.7606	87	182	0.7513	91	176	0.7477	79	174
0.7716	82	182	0.7576	87	182	0.7513	70	170
0.7661	76	179	0.7555	77	182	0.7422	74	167
0.7663	80	183	0.7601	84	179	0.7494	70	176

*该常顶汽油组分被作为重整原料，其干点标准为：171～183℃； ρ、HK 和 KK 分别为 25℃的密度、初馏点和干点（℃）。

由该表可见，注入缓蚀剂后生产的常顶汽油的密度（ρ）在 0.7475—0.7601 范围；初馏点（HK）在 77～91℃范围；干点（KK）在在 175～183℃范围。与试验前的物性数据（ρ：0.7499～0.7663；HK：76～87℃；KK：173～183℃）一致。干点均在重整汽油标准干点（173~183℃）范围内。表明试验期间加入缓蚀剂对生产的油品质量无影响。

4 结论

应用结果表明：IMC-2 号缓蚀剂 11.8ppm 浓度可将常顶和减顶二价铁离子浓度降至 2.1mg/L 和 0.6mg/L；13ppm 浓度时降到 1.8mg/L 和 1.1mg/L，具有低浓度高效缓蚀剂性能，且优于水溶性缓蚀剂 A。

参考文献（略）