

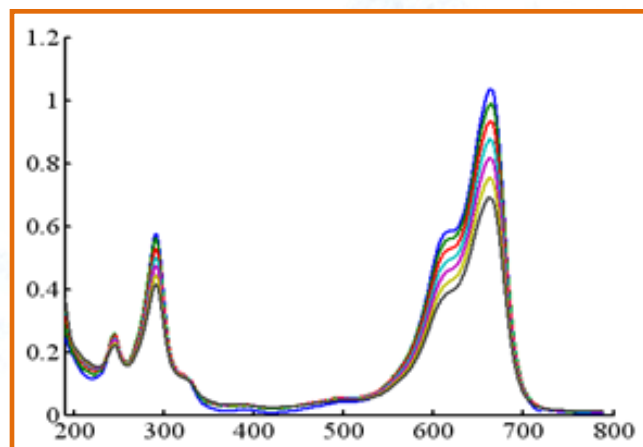
Бутлеровские сообщения

№12, том 72. 2022



ISSN 2074-0212

рускоязычная печатная
версия с 2009 года



International Edition in English from 2009 (Print):

Butlerov Communications ISSN 2074-0948

International Edition in English from 2021 (Online):

Butlerov Communications A

Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B

Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C

Advances in Biochemistry & Technologies



**Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”**

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве с НФБ.

В 2022 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Институт химии нефти СО РАН,
5. Казанский национальный исследовательский технологический университет,
6. Кемеровский государственный университет,
7. Научный фонд им. А.М. Бутлерова,
8. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
9. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
10. Пермская государственная фармацевтическая академия,
11. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
12. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
13. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
14. Самарский государственный технический университет,
15. Самарский государственный университет,
16. Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,
17. Саратовский государственный университет,
18. Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
19. Тульский государственный университет,
20. Федеральное казенное предприятие “ГосНИИХП” (г. Казань),
21. Челябинский государственный университет.

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич
Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.
Тираж – менее 1100 шт.
Тираж отпечатан 31 декабря 2022 г.

Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования

© Лестев^{1,2,*+} Антон Евгеньевич, Ившин¹ Яков Васильевич,

Богомолов^{1,2} Павел Андреевич, Сатараев¹ Дмитрий Альбертович

¹ Кафедра технологии электрохимических производств. Факультет химических технологий.
Институт нефти, химии и нанотехнологии. Казанский национальный исследовательский
технологический университет. ул. Карла Маркса, 68. г. Казань, 420015. Республика Татарстан.
Россия. Тел.: +7 (987) 411-41-00. E-mail: lestev@gcssnph.ru

² ООО «ГЦСС Нефтепромхим». ул. Н. Еришова, 29. г. Казань, 420061. Республика Татарстан. Россия.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: коррозия нефтеперерабатывающего оборудования, хлорорганические соединения, ХОС, разложение ХОС, электрохимическая коррозия.

Аннотация

В статье рассмотрена проблема коррозии оборудования нефтеперерабатывающих заводов вследствие разложения и реакций хлорорганических соединений в процессе переработки нефти. Приводятся данные по процессам и условиям образования коррозионноактивных соединений, основных коррозионных проблемах и проблемных участках нефтеперерабатывающего оборудования. Приведены сведения о реальных случаях превышения содержания хлорорганических соединений в нефти и проблемах нефтеперерабатывающих заводов, вызванных коррозией и пассивацией катализаторов риформинга из-за разложения хлорорганических соединений. В экспериментальной части приведены данные по изучению коррозионных свойств продуктов разложения хлорорганических соединений. В работе использовали метод тафелевской экстраполяции поляризационных кривых и определение скорости коррозии с помощью коррозиметра «Эксперт – 004 (метод поляризационного сопротивления). Актуальность работы обусловлена как нормативными требованиями к содержанию хлорорганических соединений в нефти и нефтепромысловых химических реагентах, так и случаями превышения нормы содержания хлорорганических соединений с поступлением загрязненной нефти на нефтепереработку. Теоретическая значимость работы заключается в возможности получения данных о процессах коррозии нефтеперерабатывающего оборудования из-за воздействия продуктов разложения хлорорганических соединений. Практическая значимость работы заключается в выработке рекомендаций по снижению скорости коррозии нефтеперерабатывающего оборудования, а также механизмам недопущения превышения нормы содержания хлорорганических соединений в нефти, установленной стандартами на нефть и техническим регламентом. Результаты работы могут быть использованы в практической плоскости для разработки стандартов предприятий, технологических регламентов, рекомендаций и правил. Статья снабжена изображениями поляризационных кривых, таблицами с данными по скорости коррозии и анализу поляризационных кривых.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Лестев А.Е., Ившин Я.В., Богомолов П.А., Сатараев Д.А. Влияние продуктов разложения хлорорганических соединений на процесс коррозии нефтеперерабатывающего оборудования. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.72. №12. С.68-73. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-12-68

или

Anton E. Lestev, Yakov V. Ivshin, Pavel A. Bogomolov, Dmitry A. Sataraev. Study of the corrosion properties of decomposition products of organochlorine compounds. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.72. No.12. P.68-73. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-12-68. (Russian)

Введение

Хлорорганические соединения являются коррозионноактивными загрязнителями нефти, приводящими при перегонке к увеличению скоростей коррозии оборудования и пассивации катализаторов риформинга.

Хлорорганические соединения (ХОС) – это органические соединения, в которых один или несколько атомов водорода замещены атомами хлора. ХОС можно описать общей формулой RC_l , где R – углеводородный радикал, Cl – атом хлора, тип связи – ковалентная [1, с.63].

ХОС создают большие проблемы при переработке нефти, так как они являются дополнительным к неорганическим хлоридам (в ряде случаев весьма значительным) источником хлористоводородной коррозии установок переработки нефти. При переработке нефти ХОС разрушаются с образованием хлороводорода, обладающего коррозионными свойствами. Частично ХОС могут разлагаться с образованием других хлорорганических соединений, распределяющихся по фракциям нефти, которые в дальнейшем также могут разложиться до хлороводорода [1, с.64]. Также в условиях первичной перегонки нефти ХОС (т.е. при высоких температурах и давлении) вступают во взаимодействие с компонентами нефти, например с водой (реакции гидролиза), или водородом (реакции гидрогенолиза), что приводит к образованию хлористого водорода (HCl), являющегося коррозионно-активным соединением [2, с. 6]. В условиях конденсации паров воды, т.е. при температурах 70-130 °С (в зависимости от давления) хлористый водород образует соляную кислоту HCl, которая вызывает интенсивную электрохимическую коррозию металлов, особенно углеродистых и низколегированных сталей [1, с.64]. Также на образование хлористого водорода оказывает влияние наличие следов сильных нуклеофилов (например, NaOH) [3, с.22].

Наибольшая активность ХОС наблюдается на установках предварительной гидроочистки сырья, дизельного топлива, газодифракционирования и риформинга. Пределы выкипания ХОС в основном совпадают с пределами выкипания бензиновых фракций, поэтому основной ущерб наблюдается на установках каталитического риформинга из-за высокой скорости коррозии, обусловленной образованием HCl, и частичной дезактивацией катализаторов [1, с.64].

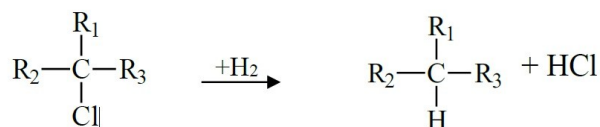
В работе [4] приводятся данные о том, что процесс выделения хлористого водорода начинается при 150 °С и наиболее интенсивно протекает в интервале 250-350 °С, кроме того, выделение хлористого водорода сильно зависит от природы перегоняемой нефти [4, с.122].

Также интересно привести таблицу из работы [4, с.122].

Табл. 1. Количество хлористого водорода, выделяющегося при перегонке до 350 °С различных нефтей

Нефть	Содержание хлоридов в пересчете на NaCl, мг/л				
	В исходной нефти после обессоливания	В отгоне	В остатке	Суммарное содержание	Разность
Ромашкинская	25.0	138.0	2.3	140.3	115.3
Арланская	38.2	121.4	7.4	128.8	90.6
Самотлорская	1.3	4.7	2.2	6.9	5.6
Веселовская	2.7	1.5	1.4	2.9	0.2

В работе [3] приведены реакции образования хлористого водорода из ХОС. При гидрировании хлорорганических соединений образуются углеводороды и хлористый водород.



На рис. 1 приведена технологическая схема гидроочистки бензиновых фракций из работы [3, с.18]. На схеме цветом выделены основные проблемные места при переработке фракций с высоким содержанием ХОС.

В протоколе совещания у первого заместителя Министра И.А. Матлашова Министерства энергетики Российской Федерации № ИМ-177п от 2 октября 2001 г. [5] отмечено, что на нефтеперерабатывающих предприятиях Кириши, Рязанский, Ачинский, Ангарский, Комсомольский, Хабаровский, Московский, Мозырский и др. участились случаи выхода из строя оборудования блоков предварительной очистки установок риформинга, сопровождающиеся аварийными остановками технологических установок. В качестве причин остановки оборудования на совещании были отмечены: образование большого количества хлоридных коррозионно-солевых отложений в аппаратуре и чрезвычайно высокая скорость коррозии оборудования,

Полная исследовательская публикация ____ Лестев А.Е., Ившин Я.В., Богомолов П.А., Сатарав Д.А. которая составляла до 2-4 мм в неделю (при норме 0.1-0.3 мм в год). Проблемы коррозии и солеотложения были характерны для всех типов установок риформинга и были отмечены также на установках гидроочистки керосина и дизельного топлива (Кириши, Мозырь, Ачинск). Коррозии были подвержены также трубопроводы и оборудование газофакельного хозяйства, установок газофракционирования. Химический анализ отложений из оборудования технологических установок показал, что они представлены хлоридом аммония и хлоридами железа.

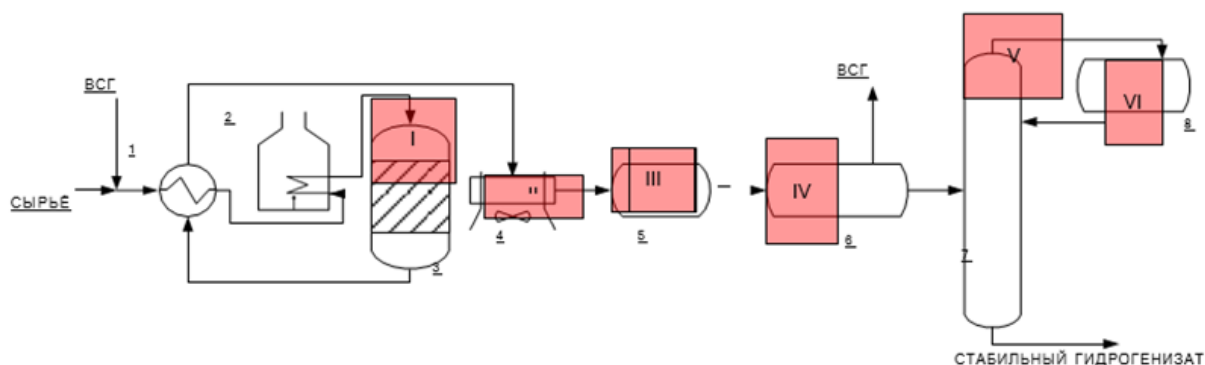


Рис. 1. Схема установки гидроочистки с указанием основных коррозионных проблем:

1 – теплообменник, 2 – печь, 3 – реактор, 4 – воздушные холодильники, 5 – водяной холодильник, 6 – сепаратор, 7 – отпарная колонна, 8 – рефлюксная емкость колонны. I – отложения на лобовом слое катализатора; II – интенсивная коррозия; III – интенсивная коррозия, солеотложение; V – интенсивная коррозия внутренних устройств колонны; VI – коррозия, накопление значительного объема отложений

Количество хлористого водорода в водородсодержащем газе блоков предварительной гидроочистки достигает 350^1 мг/нм³, в углеводородном газе – до 700 мг/нм³. Величина pH дренажных вод снижалась до недопустимого уровня 0.5-0.6 единиц. Содержание хлористого водорода в газах при нормальной эксплуатации установки не должно превышать 2 мг/нм³. По данным различных нефтеперерабатывающих предприятий концентрация хлора органического в прямогонном бензине – сырье риформинга составляла от 20 до 100 ppm. Присутствие хлорсодержащих соединений в прямогонных бензиновых фракциях приводит к дезактивации катализаторов гидроочистки блоков риформинга и некоторых других вторичных процессов. Для определения источников попадания HCl в гидрогенизат проводились исследования по определению хлора общего, в том числе хлора, связанного с органическими соединениями, а также минерального. Исследованиями показано, что доля минерального хлора не превышает 10% от уровня хлора органического. Собрание решило принять срочные меры по прекращению использования хлорорганических соединений при добыче и транспорте нефти для чего Департаменту нефтяной промышленности уведомить все нефтедобывающие предприятия о недопустимости применения указанных соединений.

Экспериментальная часть

Для проверки теоретических данных и приведения лабораторных данных скорости коррозии Ст. 3 в нефти смоделируем растворы с различной концентрацией соляной кислоты и солей соляной кислоты.

Для лабораторных исследований были взяты следующие неорганические вещества: соляная кислота и хлорид натрия, как пример солей соляной кислоты, различной концентрации.

Скорость коррозии стали определяли электрохимическими методами. Для этого использовали коррозиметр «Эксперт-004» (метод поляризационного сопротивления) и электрохимическую рабочую станцию ZIE SP2 (метод линейной экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых) [6].

Результаты и их обсуждение

В результате опытов определялась скорость коррозии в неорганических хлоридах (мкм/год). Аппарат для исследований – коррозиметр «Эксперт-004» (табл. 2). Опыты проводились при температуре 25 ± 2 °С.

¹ Нормальный метр кубический (нм³) – это метр кубический (м³) газа при нормальных условиях: давление 101 325 Паскаль (или 760 мм. рт. ст.) и температура 0 °С.

Табл. 2. Данные скорости общей коррозии для соляной кислоты различной концентрации методом метод поляризационного сопротивления

Концентрация, мг/г	Скорость общей коррозии, мкм/год			Среднее значение, мкм/год
100	909	904	929	914
500	1231	1200	1225	1219
1000	2203	2104	2200	2169

Табл. 3. Данные скорости общей коррозии для хлорида натрия различной концентрации методом поляризационного сопротивления

Концентрация, мг/г	Скорость общей коррозии, мкм/год			Среднее значение, мкм/год
100	216	263	227	235
500	347	350	313	337
1000	485	432	437	451
10000	621	572	557	583

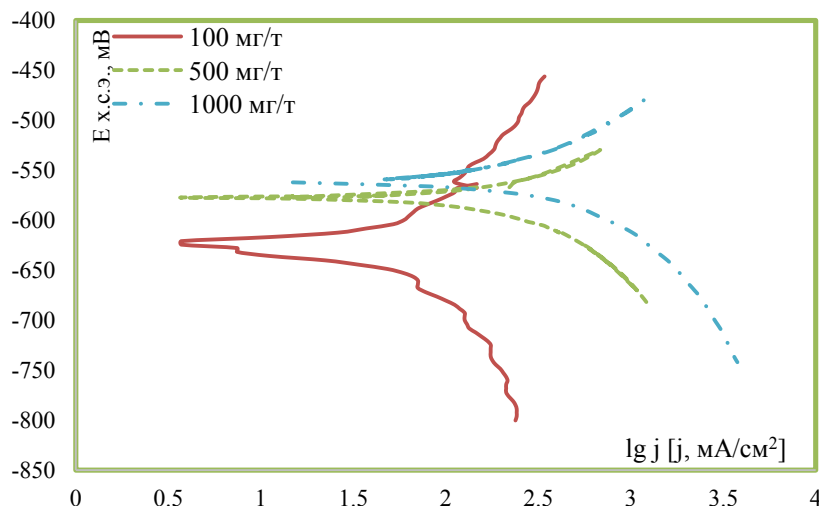


Рис. 2. Потенциодинамические поляризационные кривые стали в растворе соляной кислоты различной концентрации

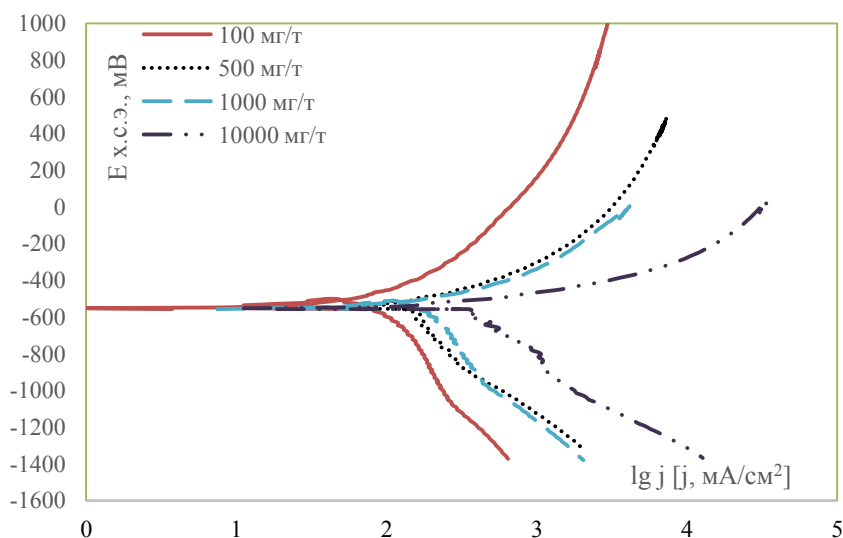


Рис. 3. Потенциодинамические поляризационные кривые стали в растворе хлорида натрия различной концентрации

Табл. 4. Результаты анализа поляризационных кривых в растворе соляной кислоты различной концентрации

Образец	Условия опыта	Концентрация кислоты, мг/г	Плотность тока коррозии, А/м ²	K_m , г/(м ² ч)	R, мм в год
сталь 3	T = 20 °С,	100	0.813	0.849	0.948
сталь 3	атмосферное	500	1.122	1.172	1.308
сталь 3	давление	1000	2.089	2.183	2.436

Табл. 5. Результаты анализа поляризационных кривых в растворе хлорида натрия различной концентрации

Образец	Условия опыта	Концентрация кислоты мг/т	Плотность тока коррозии, А/м ²	K _м , г/(м ² ч)	R, мм в год
сталь 3	T = 20 °С,	100	0.219	0.228	0.255
сталь 3		500	0.316	0.331	0.369
сталь 3	атмосферное давление	1000	0.407	0.426	0.475
сталь 3		10000	0.501	0.524	0.584

Исходя из опытных данных, полученных с помощью коррозиметра и методом поляризационных кривых, можем сделать вывод, что при содержании в нефти соляной кислоты и (или) солей соляной кислоты оборудование, используемое в нефтедобыче и нефтепереработке, будет подвергаться сильному коррозионному разрушению. В таких условиях установки не смогут эксплуатироваться в течение длительного времени, что не выгодно не только с экономической точки зрения, но и может грозить экологической катастрофой.

Стоит отметить, что в соляной кислоте сталь подвержена общей (сплошной) коррозии, а в хлориде натрия – более склонна к питтинговой коррозии, что является более опасным, так как её обнаружение и мониторинг более затруднителен, чем мониторинг сплошной коррозии. Поэтому стоит обратить внимание и на визуальный осмотр защищаемой поверхности.

Заключение

Наиболее логичными и экономически эффективными методами борьбы с коррозионно-активными продуктами разложения хлорорганических соединений являются:

- раннее определение и недопущение попадания в товарный поток нефти с ХОС;
- недопущение применения нефтепромысловых химреагентов, содержащих ХОС;
- удаление ХОС из нефти до стадии нефтепереработки.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications B* [7].

Выводы

1. Хлорорганические соединения при переработке нефти разлагаются с образованием хлористого водорода, растворов соляной кислоты разной концентрации (в зависимости от содержания воды в нефти), солей соляной кислоты.
2. Продукты разложения хлорорганических соединений обладают большой коррозионной активностью, что крайне негативно сказывается на безопасности и работоспособности оборудования нефтеперерабатывающих заводов.
3. Наиболее логичными и экономически эффективными методами борьбы с коррозионно-активными продуктами разложения хлорорганических соединений являются: раннее определение и недопущение попадания в товарный поток нефти с хлорорганическими соединениями (ХОС), недопущение применения нефтепромысловых химреагентов, содержащих ХОС, удаление ХОС из нефти до стадии нефтепереработки.

Литература

- [1] Синёв А.В., Девяшин Т.В., Кунакова А.М., Сайфутдинова Л.Р., Усманова Ф.Г., Крикун А.Н., Лестев А.Е. Образование легколетучих хлорорганических соединений при первичной перегонке нефти в результате разложения химических реагентов, содержащих соли четвертичных аммониевых соединений. *ПРОнефть. Профессионально о нефти*. 2019. №4. С.63-68.
- [2] Григорьев А.В., Леванова О.В., Тюменцев М.С., Фролова А.В., Лестев А.Е., Ризванова Г.Д. Определение хлорорганических соединений в химических реагентах, применяемых при добыче, транспортировке и переработке нефти, рентгенофлуоресцентным методом. *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*. 2021. №1. С.6-11.
- [3] Корнев В.В. Система защиты оборудования установки гидроочистки бензиновых фракций от воздействия хлорорганических соединений: Дис. ...канд. техн. наук : 1.4.12. Москва. 2022. 145с.
- [4] Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. Москва: Химия. 1985. 168с.

- [5] Протокол совещания у первого заместителя Министра И.А. Матлашова Министерства энергетики Российской Федерации № ИМ-177п от 2 октября 2001. Архив А.Е. Лестева.
- [6] Рыбалка К.В., Бекетаева Л.А., Давыдов А.Д. Оценка скорости коррозии стали AISI 1016 анализом поляризационных кривых и методом измерения омического сопротивления. *Электрохимия*. 2021. № 1. С.19-24.
- [7] Anton E. Lestev, Yakov V. Ivshin, Pavel A. Bogomolov, Dmitry A. Satarayev. Study of the corrosion properties of decomposition products of organochlorine compounds. *Butlerov Communications B*. 2022. Vol.3. No.2. Id.16. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-16.

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/22-3-2-16

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-16

Study of the corrosion properties of decomposition products of organochlorine compounds

Anton E. Lestev,^{1,2*} Yakov V. Ivshin,¹ Pavel A. Bogomolov,^{1,2} Dmitry A. Satarayev¹

¹ Department of Electrochemical Production Technology. Faculty of Chemical Technology. Institute of Oil, Chemistry and Nanotechnology. Kazan National Research Technological University. Karl Marx St., 68.

Kazan, 420015. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 (987) 411-41-00 E-mail: lestev@gcssnph.ru

² LLC GCSS Neftepromkhim. N. Ershova St., 29. Kazan, 420061. Republic of Tatarstan. Russia.

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: corrosion of oil refining equipment, organochlorine compounds, decomposition of organochlorine compounds, electrochemical corrosion.

Abstract

The article deals with the problem of corrosion of equipment of oil refineries due to the decomposition and reactions of organochlorine compounds in the process of oil refining. Data are given on the processes and conditions for the formation of corrosive compounds, the main corrosion problems and problem areas of oil refining equipment. Information is given on real cases of exceeding the content of organochlorine compounds in oil and the problems of oil refineries caused by corrosion and passivation of reforming catalysts due to the decomposition of organochlorine compounds. The experimental part presents data on the study of the corrosion properties of decomposition products of organochlorine compounds. The method of Tafel extrapolation of polarization curves and the determination of the corrosion rate using the Expert-004 corrosionmeter (polarization resistance method) were used in the work, as well as general scientific methods for analyzing and synthesizing the results obtained were used. The relevance of the work is due to both regulatory requirements for the content of organochlorine compounds in oil and oilfield chemicals, and cases of exceeding the norm of the content of organochlorine compounds with the receipt of contaminated oil for oil refining. The theoretical significance of the work lies in the possibility of obtaining data on the corrosion processes of oil refining equipment due to the impact of decomposition products of organochlorine compounds. The practical significance of the work lies in the development of recommendations for reducing the corrosion rate of oil refining equipment, as well as mechanisms for preventing the excess of the content of organochlorine compounds in oil, established by oil standards and technical regulations. The results of the work can be used in practice for the development of enterprise standards, technological regulations, recommendations and rules. The article is provided with images of polarization curves, tables with data on corrosion rates and analysis of polarization curves.

The output for citing the English version of the article:

Anton E. Lestev, Yakov V. Ivshin, Pavel A. Bogomolov, Dmitry A. Satarayev. Study of the corrosion properties of decomposition products of organochlorine compounds. *Butlerov Communications B*. 2022. Vol.3. No.2. Id.16. DOI: 10.37952/ROI-jbc-B/22-3-2-16.