

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ  
ИНГИБИТОРОВ НА НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДАХ



ELSEVIER



<https://doi.org/10.5281/zenodo.7782741>

Паноев Э.Р., Дустов Х.Б., Мирзаев Э.Э.,  
Хайитова Д.Ф., Жамолов Ж.Ж.



**Abstract:** В настоящее время воздействие сероводорода и углекислого газа при переработке и очистки нефти и газа приводит к поломке промышленного технологического оборудования из-за коррозии. Поэтому создание и использование антикоррозионных ингибиторов и антикоррозионных покрытий имеет важное значение. Ингибирующие свойства против сероводорода и углекислого газа были изучены гравиметрическими методами при нескольких различных концентрациях и при разных температурах.

**Keywords:** Пленкообразующий, сероводород, дисульфиды, тиофены, коррозия, газовый конденсат, углеводород, ингибитор, АВТ, АТ, налко 16IE, налко 165AC, налкамин Г-39М, контол, прохинон, додиген 213, ВНХ-1, додиген 481, ное Е 2404, оксайд 162 хунгакор 3А, ЭЛОУ.

**About:** FARS Publishers has been established with the aim of spreading quality scientific information to the research community throughout the universe. Open Access process eliminates the barriers associated with the older publication models, thus matching up with the rapidity of the twenty-first century.

Received: 22-03-2023

Accepted: 22-03-2023

Published: 22-03-2023

**Введение.** Сероводородная коррозия электрохимического типа является одной из основных причин интенсивной химической деградации в широком спектре нефтегазоперерабатывающего оборудования [1].

Другой причиной широкого распространения сероводородной коррозии является повышение температуры в технологических процессах нефтепереработки нефти. Дело в том, что наиболее агрессивный компонент нефтегазового сырья-сероводород-находится не только в продукции растворенных отложений, но и в виде соединений серы (тиолы, сульфиды, дисульфиды, тиофены), сероуглерода и др. С повышением рабочей температуры увеличивается выделение сероводорода как за счет снижения его растворимости, так и за счет усиления разложения серосодержащих соединений.

По результатам исследования взаимодействие сульфатов воды с углеводородными веществами при температурах выше 100°C свидетельствует о возможности абиогенного происхождения  $H_2S$  в сероводородных нефтегазовых коллекторах. В этом случае концентрация  $H_2S$  естественным образом увеличивается с повышением пластовой температуры. [2].

Сероводородная коррозия нефтегазодобыча, транспортировка, очистка и переработка различных агрессивных веществ, в частности: трубопроводы, танкеры и резервуары, первичная переработка и гидрогенизация нефтепродуктов, установки газофракционирования, установки

гидрокрекинга, оборудование для сжатия и транспортировки природного газа и причины коррозии в других процессах.

Сероводородная коррозия обычно протекает в среде, имеющей электролитическую природу (в дренажных водах, конденсатах) или двухфазной структуре, в которой одна из фаз имеет электролитическую природу (жидкости первичной переработки нефти и другие процессы).

Сложность разработки и внедрения эффективных ингибиторов коррозии заключается в том, что ингибиторы должны отвечать многим требованиям:

- обеспечение определенного максимального защитного эффекта при достаточно низкой концентрации;
- быть технологически совершенным (не нарушать нормальный технологический режим работы установки);
- не наносить вреда качеству продукта и работоспособности катализаторов);
- быть устойчивым к окислению и восстановлению;
- это не должно влиять на рабочих и не должно вызывать риск загрязнения окружающей среды.

В настоящее время известно большое число ингибиторов коррозии для защиты металлов в углеводородных средах. В большинстве случаев они представляют собой органические соединения различных классов, содержащие гетероатомы: фосфор, азот, серу, кислород, кремний. Их эффективность растет в ряду ROH, RNH<sub>2</sub>, RSH.

В нефтепереработке в качестве ингибиторов коррозии в основном применяют азот содержащие соединения.

При использовании ингибиторов аминного типа большое значение имеет pH. При низких pH требуется более высокая концентрация ингибитора, так как при pH 4–5 соединения аминного типа расходуются на нейтрализацию среды, что неэкономично. Ввиду этого ингибиторы обычно применяют совместно с нейтрализующими агентами, при правильном соотношении которых может быть достигнута максимальная степень защиты. Оптимальное значение pH  $6,0 \pm 0,2$ ; защитное действие некоторых ингибиторов сохраняется и при pH 2 [3,4].

Ингибиторы, предназначенные для применения в условиях первичной переработки нефти, обладают, как правило, хорошей моющей способностью, в результате чего окалина, оксиды, ржавчина десорбируются и, диспергируя, суспендируются в жидкости [5]. Этим объясняются повышенные концентрации железа в дренажной воде рефлюксных емкостей в течение первых двух недель, хотя скорость коррозии падает сразу после введения ингибитора в

систему. При этом удаление загрязнений из оборудования способствует улучшению параметров технологического процесса.

При использовании пленкообразующих ингибиторов важен выбор точек инжектирования. Необходимо, чтобы раствор ингибитора соответствующей концентрации попадал именно в те места, где наблюдается максимальная коррозия. Следует избегать добавления ингибитора в те узлы системы, где он трудно диспергируется и накапливается в одном месте.

Количество подаваемого ингибитора определяется качеством нефти, производительностью установки, содержанием воды и хлоридов перерабатываемом сырье.

**Материал и методы.** Из зарубежных органических ингибиторов для защиты от коррозии установок типа АВТ (АТ) применяют налко 16IE, налко 165АС, налкамин Г-39М, контол (США), прохинор (Франция), додиген 213, додиген 481, ное Е 2404 (ФРГ), оксайд 162 (Нидерланды) хунгакор 3А (ВНР) и др.

Пленкообразующий амин налко 16IE, растворимый в ароматических углеводородах, дает удовлетворительные результаты при рН 6,5–7,5. Снижение расхода аммиака почти окупает расходы на ингибитор. Различные модификации ингибитора прохинор, представляющие собой анионные и катионные ПАВ, нашли широкое применение в системах деэмульгации и обессоливания нефти. Ингибитор оксайд 162 обладает высоким защитным эффектом в сероводороде, соляной кислоте и органических кислотах. Он применяется для защиты дистилляционных колонн, трубопроводов, резервуаров, теплообменников. Имеет температуру застывания  $-45^{\circ}\text{C}$ . Возможен кратковременный нагрев до  $400^{\circ}\text{C}$ . Углеводородорастворимые ингибиторы додиген 213 и додиген 481 обладают высокой термостабильностью и низкой температурой застывания ( $-45^{\circ}\text{C}$ ). Применяются для защиты от коррозии, вызываемой сероводородом, соляной кислотой, органическими кислотами в концентрации 2–5 млн<sup>-1</sup>, ректификационных колонн, холодильников, трубопроводов, теплообменников.

**Результаты.** На одном из отечественных нефтеперерабатывающих заводов проводили опытно-промышленные испытания ингибитора додиген 481 без применения аммиака, но при подаче защелачивающего агента в обессоленную нефть. Додиген 481 вводили как в шлемовые линии колонн К-1, К-2, так и в линии орошения этих колонн. Массовый расход ингибитора составлял 0,0015–0,001% на поток бензина. Эффективность антикоррозионной защиты определяли по содержанию ионов железа в дренажной воде рефлюксных емкостей. Результаты исследований показали, что при рН 5,5–7,3

содержание ионов растворенного железа в дренажных водах составляло 0,4–0,8 мг/л, а при pH<5,5 достигало 1,2–2 мг/л, что свидетельствует о протекании коррозионного процесса.

В табл. 1 приведены результаты испытаний ингибитора фирмы «Хёхст» (ФРТ) додиген 213 для защиты конденсационно-холодильного оборудования атмосферной колонны при одновременной подаче аммиака. Приведенные данные свидетельствуют о том, что одновременное использование аммиака и ингибитора позволяет снизить скорость коррозии углеродистой стали с 0,376 до 0,025–0,083 мм/год, обеспечивая защитный эффект 77,9–93,6%.

**Таблица 1.**

**Результаты испытаний ингибитора додиген 213 в конденсационно-холодильной системе установки первичной переработки нефти при одновременной подаче аммиака**

Количество ингибитора на 1 т нефти, г	Скорость, мм/год	Защитное действие ингибитора, %	Количество ингибитора на 1 т нефти, г	Скорость, мм/год	Защитное действие ингибитора, %
10	0,039	89,6	8	0,025	93,6
10	0,025	93,6	4	0,083	77,9
8	0,025	93,6	0	0,376	-

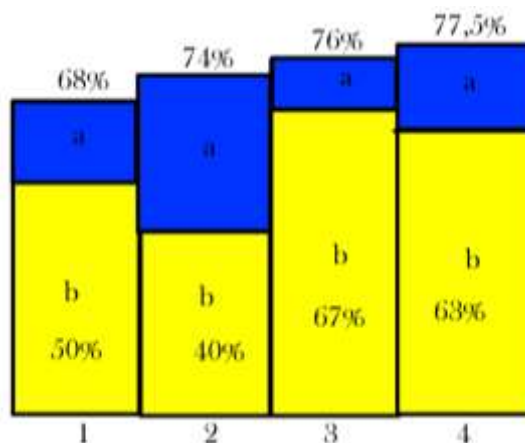
В отечественной нефтепереработке для защиты металла оборудования установок первичной переработки нефти нашли применение ингибиторы коррозии ИКБ-2-2. В последнее время разработан и успешно прошел промышленные испытания ингибитор ВНХ-1.

Ингибитор коррозии ИКБ-2-2 жидкость от желтого до темно-коричневого цвета. Плотность 900–1000 кг/м<sup>3</sup>, кинематическая вязкость при 20°C 0,010–0,015 м<sup>2</sup>/с, температура застывания – (40÷50)°C, смешение с нефтепродуктами полное; рекомендуется к применению с аммиаком при pH 6,0–8,0. Подача в систему осуществляется в виде 2–5%-го раствора в керосине. Рекомендуется вводить в шлемовые линии колонн К-1, К-2 на расстоянии 8–10 м перед конденсаторами-холодильниками и в линии орошения этих колонн. Часть ингибитора с орошением возвращается в колонну, поэтому в линию орошения его подают в количестве вдвое меньшем чем шлемовые линии. Для диспергирования ингибиторов в потоке их вводят через специальный распылитель. При отсутствии распылителя в вертикальную часть шлемовой линии врезают трубу, изогнутую под углом 90°, так чтобы подача ингибитора осуществлялась в центр шлемовой линии по ходу потока. Необходимое количество ИКБ-2-2 обычно определяют при проведении опытного пробега промышленных условиях. При переработке западносибирских нефтей с

остаточным соледержанием до 5 мг/л рекомендуется подавать ингибитор из расчета 10 г товарной пасты на 1 т бензина (с учетом орошения), при переработке высокосернистых нефтей с остаточным соледержанием 15–20 мг/л 20 г товарной пасты на бензина (с учетом орошения).

Использование ингибитора в указанных количествах позволяет снизить скорость коррозии углеродистой стали в конденсационно-холодильной системе установок АВТ (АТ) до 0,01–0,05 мм/год, защитный эффект при этом составляет 96–98% [6].

Новый ингибитор коррозии ВНХ-1 представляет собой гетероциклическое азотсодержащее оксиэтилированное соединение. Температура кипения при 0,1 МПа 290–310°C. В результате сопоставительных лабораторных испытаний эффективности защитного действия ингибитора коррозии ВНХ-1 и ингибиторов ТАЛ-2, ТАЛ-3 и ИКБ-2-2 в массовой концентрации 0,005% на поток бензина установлено, что все перечисленные ингибиторы обладают примерно одинаковым защитным действием (рис. 1). Однако преимущество ингибитора ВНХ-1 состоит в том, что для его получения в промышленном масштабе имеется недефицитное отечественное сырье: этиленоксид, капролактамы и СЖК.

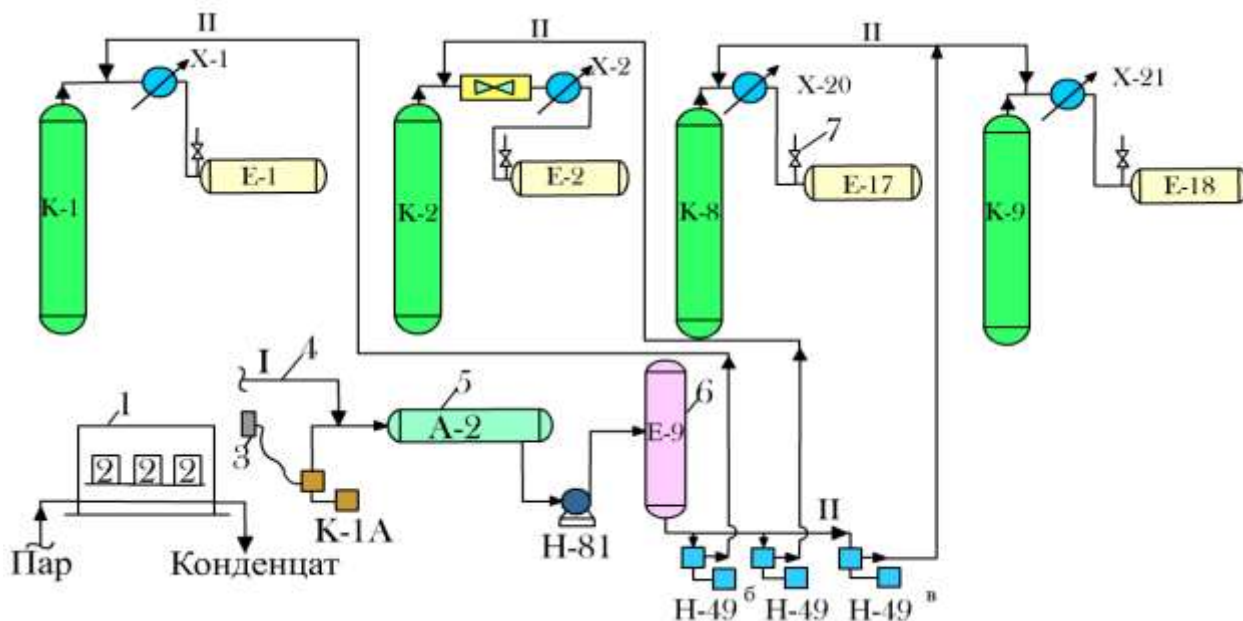


**Рис.1. Сопоставительная характеристика защитного действия ингибиторов коррозии:**

1 – ТАЛ-3; 2 – ТАЛ-2; 3 – ИКБ-2-2; 4 – ВНХ-1. *a* – ввод в шелемовую линию; *b* – ввод в линию орошения.

ВНХ-1 успешно прошел промышленные испытания на действующей установке ЭЛОУ-АВТ [7,8]. В концентрации 0,005 и 0,002% на поток бензина его подавали в шелемовые линии колонн К-1, К-2 и колонн блока вторичной ректификации бензина К-8 и К-9 (рис. 2). В период испытаний осуществляли защелачивание обессоленной нефти 1–2%-м раствором NaOH из расчета 13–20 г на 1 т нефти и нейтрализацию верхнего погона колонны К-2 раствором NH<sub>4</sub>OH, который подавали в линию орошения. В присутствии ингибитора

скорость коррозии углеродистой стали снижается в 4–6 раз и не превышает сотых долей миллиметра в год (табл. 2).



**Рис. 2. Схема приготовления и подачи ингибитора ВНХ-1 на установке ЭЛОУ-АВТ-2:**

Потоки: *I*-бензин из К-4; *II*-10%-й раствор ингибитора. К-ректификационные колонны; X-холодильники; E-рефлюксные емкости; H-насосы.

1-камера для разогрева; 2-бочки с ингибитором; 3-приспособление для подачи ингибитора на прием насоса; 4-трубопровод подачи бензина для приготовления раствора ингибитора; 5-емкость для приготовления 10%-го раствора ингибитора в бензине; 6- емкость для подачи приготовленного раствора в систему; 7-зонд с контрольными образцами.

**Таблица 2.**

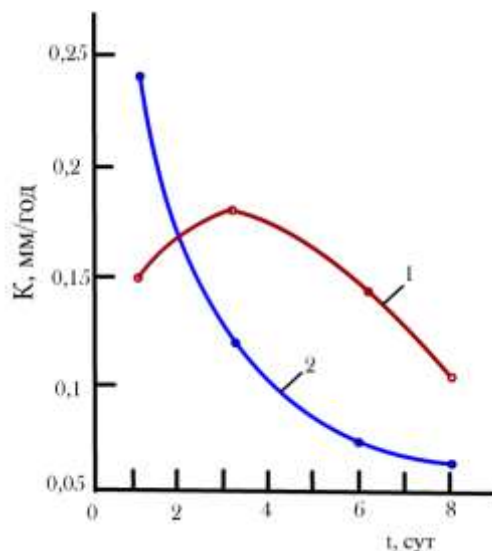
**Результаты испытаний ингибитора ВНХ - 1 в конденсационно-холодильном оборудовании колонн из стал 20.**

Показатели	Концентрация ингибитора 0,005 %			Концентрация ингибитора 0,002 %		
	Время выдержки образцов, сутка					
	1	3	4	1	3	4
Скорость коррозии:						
колонны К-1 без ингибитора	0,200	0,150	0,130	0,200	0,150	0,130
с ингибитором	0,075	0,025	0,024	0,072	0,013	0,020
колонны К-2 без ингибитора	0,150	0,210	0,180	0,150	0,210	0,110
с ингибитором	0,033	0,051	0,028	0,066	0,080	0,025
колонны вторичной ректификации	0,086	0,044	0,036	0,086	0,045	0,036

без ингибитора с ингибитором	0,041	0,022	0,014	0,040	0,011	0,008
Степень защиты, %:						
колоны К-1 колоны К-2	62,5	83,3	81,5	64,0	91,3	84,6
колоны вторичной ректификации	78,0	75,7	84,4	56,0	61,9	77,3
	52,3	50,0	61,0	53,5	75,6	77,8
Коэффициент торможения коррозии:						
колоны К-1 колоны К-2	2,7	6,0	5,4	2,8	11,5	6,5
колоны вторичной ректификации	4,5	4,1	6,4	2,3	2,6	4,4
	2,1	2,1	2,0	2,2	4,1	4,0

**Обсуждение.** На рис. 3 приведена эффективность защитного действия ингибитора при рН 2–2,5 (без подачи аммиака в колонну К-2). Полученные данные свидетельствуют о том, что защитный эффект при использовании только ингибитора ВНХ-1 в среднем на 35% выше, чем при существующих методах защиты, т. е. ингибитор эффективен для защиты конденсационно-холодильного оборудования со стороны бензина и при низких значениях рН.

Незначительное увеличение скорости коррозии до 0,25 мм/год при выдержке образцов в течение первых суток объясняется замедленной скоростью адсорбции ингибитора. Однако применение только ингибитора в отсутствие нейтрализующих компонентов приводит к повышенному агрессивных соединений в дренажной воде, что может вызвать усиление коррозии нижнего днища рефлюксной емкости Е-2 и дренажных трубопроводов, повышение коррозионной агрессивности продуктов прямой перегонки, которые идут на дальнейшую переработку. Кроме того, кислый характер дренажной воды может привести к гибели активного ила биоочистных сооружений.



**Рис. 3. Изменение скорости коррозии (К) углеродистой стали в потоке перед рефлюксной емкостью Е-2 с подачей и без подачи ингибитора ВНХ-1:**

1- без ингибитора, но с подачей аммиака; 2 - с ингибитором, без подачи аммиака.

**Вывод.** В связи с тем, что ингибитор ВНХ-1 относится к азотсодержащим соединениям, особое внимание уделялось его влиянию на качество продуктов прямой перегонки нефти, служащих сырьем для каталитического риформинга. Определение микроколичеств ингибитора ВНХ-1 в получаемых продуктах проводили по методике, основанной на определении микропримесей азота, органически связанного в форме оснований, в углеводородных средах. Полученные данные свидетельствуют о том, что при концентрации ингибитора 0,005% на поток бензина остаточное содержание его во фракции 62–180°C не превышает 0,00008% что в пересчете на азот составляет 0,8 млн<sup>-1</sup>, а при концентрации 0,002% ингибитор ВНХ-1 в исследуемой фракции практически отсутствует. Кроме того, установлено, что ВНХ-1 не оказывает отрицательного действия на активность и стабильность Al-Co-Mo-катализатора при гидроочистке бензиновой фракция 62–180°C. Так, содержание серы в гидрогенизате в течение 30 сут было (0,0001 %), а удельная поверхность отработанного постоянным катализатора без применения ингибитора и с применением его составляла 175 и 170 г/м<sup>3</sup> соответственно [9].

Таким образом, ингибитор ВНХ-1 по эффективности защитного действия сопоставим с ингибиторами типа ИКБ. При совместном использовании с нейтрализующими агентами скорость коррозии углеродистой стали не превышает 0,02–0,05 мм/год.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Hudgins C. M. // Material Protection. 1969. V. 8, №1. P. 41 – 47.
2. Panoev Erali, Murodov Malikjon, Bozorov Gayrat, Usmonov Safar A METHOD FOR REDUCING CORROSION DURING GAS PURIFICATION FROM SULFUR COMPONENTS // Universum: технические науки. 2022. №10-7 (103). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/a-method-for-reducing-corrosion-during-gas-purification-from-sulfur-components> (дата обращения: 15.02.2023).
3. Paton J., Littlecott G. W. // Mater. Perform, 1976. V. 15, № 2. P. 43 – 4 6.
4. Паноев, Э. Р., Мирзаев, Э. Э., & Хайитова, Д. Ф. ЖЖ Жамолов Виды коррозионных процессов, причины их классификации и происхождения, методы защиты от них. In *France international scientific-online conference: "Scientific*



*approach to the modern education system" collections of scientific works. Part (Vol. 3, pp. 74-78).*

5. Паноев Эрали Ражаббоевич, Дустов Хамро Бозорович, Ахмедов Вохид Низомович ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ В КИСЛЫХ КОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ И СПОСОБЫ ЕЕ УМЕНЬШЕНИЯ // Universum: технические науки. 2021. №12-5 (93). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/problemy-korrozii-v-kislyh-komponentnyh-sistemah-i-sposoby-ee-umensheniya> (дата обращения: 15.02.2023).

6. Сурова М. Ф. // Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования нефтепер, и нефтехим. пром. 1979. № 7. С. 10-13.

7. Алкыбаева А. И., Тесля Б. М., Тишкевич Л. Ф. и др. // Эксплуатация модернизация и ремонт оборудования в нефтепер, и нефтехим. пром 1981. № 4. С. 16 – 19.

8. Алцыбеева А. И., Тесля Б. М., Тишкевич Л. Ф. и др. // Тез. докл. Всес науч. техн. конф. «Создание и применение ингибиторов коррозии ингибитированных материалов в нефтепереработке и нефтехимии». Л., 1981. С. 78 – 80.

9. Алцыбеева А. И., Тишкевич Л. Ф., Соколова Л. Б. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, 1981. № 2. С. 11 – 15.