

去丁烷塔頂之腐蝕防治研究

王逸萍*、張行*、何奇律*、何永盛*

Corrosion Inhibition of Debutanizer Overhead System in Refinery Unit

*Wang Yih-Ping** , Chang Hsing, Ho Chyi-Liuh* and Ho Yung Sheng**

摘要

本研究中所探討之煉製工場主要是將輕質原油經過去丁烷塔及輕油精餾塔的分餾作用取出輕餾份及LPG後，再進入下游設備中進行精煉反應。此煉製工場之去丁烷塔塔頂系統空氣冷卻器E-1因有機酸腐蝕而造成設備時有破損問題，此現象主要是因進料油中夾帶過多的醋酸，促使塔頂系統之pH值偏低(pH~4.0)引起酸性腐蝕，期間雖添加中和胺控制系統之pH值，但因未考量防蝕劑於輕質油料中的溶解度，以致系統不僅因防蝕劑中有效成份沉澱而生成黑色凝膠物使得熱交換管堵塞外，更因防蝕劑分散不均無法全面保護管壁，而導致熱交換管再度破損。為了解決此問題，本研究採取之防治對策，除於塔頂系統實施水洗作業及添加適量中和胺以控制系統之pH值外，並就輕質油料中溶解度之考量選擇適當的防蝕劑，經長期之持續改善，並經工場歲修時之驗證檢視，可確知系統之腐蝕問題已明顯降低。

關鍵詞：去丁烷塔頂、酸性腐蝕、中和胺、防蝕劑、水洗。

Abstract

The objective of this research is to study the failure reasons and preventive methods for debutanizer overhead air cooler in refinery. The possible corrosion mechanism in overhead system includes hydrogen chloride acid corrosion, salt deposit corrosion, wet hydrogen sulfide cracking and erosion-corrosion. Overhead system failure is very dependent on feed sources. In this study, acid corrosion is the main reason for this case and the source of acid corrosion comes from organic acids. The amount of acetic acid in feed was too high and reduced the pH value (pH ~ 4.0) of the overhead system. Neutralizing amine was added to control pH value. Corrosion inhibitor was applied to provide tube protection. However, inhibitor caused the following problems, most corrosion inhibitor polymerized to form black gel and caused heat exchanger to block up. The black localized gel could not provide good protection for tube but induced localized corrosion. After further studying, we find the main reason is neglecting the solubility of the corrosion inhibitor. Process stream is very light hydrocarbon in this case. If the solubility of inhibitor could not compatible with light process stream, inhibitor would loss its performance and caused negative effect for the system. The effective solutions are to choose suitable corrosion inhibitor and to control the pH value of the system by adding neutralizing amine. If water wash of overhead system is applied, the corrosion rate will be effectively reduced and controlled.

Keywords : debutanizer overhead, acid corrosion, organic acids, neutralizing amine, inhibitor, water wash.

* 中國石油公司煉製研究所

Refining & Manufacturing Research Center, Chinese Petroleum Corp.

一、前言

本研究中所探討之煉製工場的主要進料為輕質原油，進料經過去丁烷塔(V-1)及輕油精餾塔(V-2)的分餾作用取出輕餾份及LPG後，再進入下游設備中進行精煉反應，其流程示意圖參見圖一。去丁烷塔頂冷卻系統共有E-1及E-2兩組熱交換器，其中E-1入口溫度為62°C，出口溫度為54°C，E-2出口溫度則降至33°C左右，其壓力約在8kg/cm²左右。這兩組熱交換器製程端(process side)流體為C1~C5之輕質油氣，冷卻物質則分別為空氣及冷卻水。此工場自啓用於民國82年8月以來，曾添加防蝕劑A以進行塔頂凝結系統的腐蝕控制，然而由其現場腐蝕速率監測結果及歲修時的設備檢視，顯示去丁烷塔塔頂出口至回流槽部份腐蝕嚴重，而換熱器E-1及E-2也時有破損的問題發生。為解決此問題，本研究除就其破損型態鑑定、腐蝕原因分析及腐蝕源確認等方向進行探討外，亦提出可行的防治方案協助現場改善腐蝕情況。

二、實驗

為瞭解本系統的腐蝕問題，本研究之實驗工作主要可分為四部份：

2.1. 水質及沈積物分析：

為了解系統中可能產生的腐蝕源，本研究中分別自去丁烷塔頂空氣冷卻器內不同管束位置取得沈積物及D-1下腳水後，以XRF、EDX、碳硫分析儀、ICP(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)及IC(Ion Chromatography)等儀器進行相關的測試分析。

2.2. 腐蝕速率量測：

於換熱器E-1及E-2進出口處安裝腐蝕試片，除可定期監控系統之防蝕效果外，尚可進行不同合金

材料之材料選用試驗。

2.3. 防蝕劑分析及性能評估：

配合分析儀器的使用進行防蝕劑的有效濃度、分子量分佈及N、S元素之含量等分析測定，並進一步以重量損失法測試各防蝕劑之性能差異。

2.4. 內視鏡檢查：

為確認空氣冷卻器管束內部實際的腐蝕及堵塞情況，本研究亦利用歲修或操作當中以內視鏡進行管束內壁腐蝕情況的檢視。

三、結果與討論

3.1. 腐蝕原因分析

為了解本系統的腐蝕原因，將83/4/26~86/7/10期間D-1水質分析的結果予以整理可得圖二。由圖二可看出H₂S、NH₃及Cl⁻濃度與水中鐵離子濃度間並無明顯的對應關係(可參見圖二(B)(C)(D))，反之，由圖二(A)中則可明顯看出當下腳水之pH值低於6.5時，水中鐵離子濃度急速增高，表示系統在低pH值環境下腐蝕較為嚴重，亦即系統腐蝕最主要的原因應是系統之pH值偏低所引起的酸性腐蝕。

一般因原油中所含雜質而引起酸性腐蝕的腐蝕源(1)包括氯鹽、硫化氫、氧及有機酸等，其中又以氯鹽的影響最大。但由圖二(B)(C)中Cl⁻及H₂S濃度與鐵離子濃度間無明顯的對應關係，可推測氯鹽及H₂S應非主要的腐蝕源，至於沈積物中S元素的存在，應是酸性腐蝕導致FeS保護層剝落的結果。為了進一步確認系統中真正的腐蝕因子，因此以離子層析法(IC)分析D-1下腳水水質，所得結果如表一所示。由分析結果可看出D-1下腳水中除含有Cl⁻及SO₄²⁻離子外，更含有1000~4000ppm的CH₃COOH，這表示系統腐蝕主要是來自於有機酸的腐蝕，而且因為有機酸屬弱酸，具pH值緩衝效果，因此會有系統中已有大量的有機酸存在，並已造成嚴重腐蝕問題，而其

pH值仍不算太低的現象產生。

由D-1水質分析結果可知系統中含有數千ppm濃度的 CH_3COOH ，然其來源為何值得進一步探討。由於本煉製工場中去丁烷塔的製程極為單純，僅為輕質原油的分餾作業(塔槽最高溫度為 193°C ，壓力約為 $8\text{kg}/\text{cm}^2$)，應不致有化學反應發生，因此推測 CH_3COOH 來自於進料原油中。進一步將進料及自V-1塔頂系統所取得之沉積物以質譜儀(GCMass)分析，皆可明顯看出有機酸的存在(圖三)，因此可確認本系統之腐蝕問題乃是因進料油中含有大量的 CH_3COOH 引起酸性腐蝕所致。

3.2. 改善方式

由於此去丁烷塔塔頂的腐蝕是因 CH_3COOH 所引起的酸性腐蝕所造成，因此在改善對策上可由添加中和胺調整pH值並配合防蝕劑使用及材料昇級兩個方向來進行，在經費的考量下，現場選定前者方案，以共同添加中和胺及防蝕劑的方式進行腐蝕問題的改善。

3.2.1. 腐蝕溶液之pH效應：

由水質分析結果推知酸性腐蝕為V-1塔頂腐蝕的主因，因此本研究就先對腐蝕環境的pH值效應進行探討。實驗中以84/5/3自現場取回的D-1下腳水為腐蝕溶液，並配合中和胺之添加以調整溶液之pH值後進行腐蝕速率的量測，由測試結果可知只以中和胺調整腐蝕溶液的pH值時，在 $\text{pH}>6.1$ 的情況下，即使不添加防蝕劑，其腐蝕率即有大幅下降的趨勢，這表示以中和胺來控制系統之pH值對防蝕有一定的效果。

3.2.2. 防蝕劑性能評估：

為確認本煉製工場之腐蝕現象無法控制是因該廠牌防蝕劑A防蝕性能不佳，或是在pH值過低的情況下各家防蝕劑皆無法發揮其效能，因此本研究中亦以重量損失法進行各防蝕劑之性能評估，其結果整理於圖四中。由結果可看出當腐蝕液的pH值偏低

時，只添加防蝕劑雖可達部份的改善效果，但效果不彰；然而如將腐蝕液配合中和胺進行pH值的調整後，將可使防蝕效率大幅提升。

3.3. 改善實施經過

為確認改善方案的效果，本研究亦以現場腐蝕速率量測的方式來進行追蹤。其藥劑添加過程及所對應的腐蝕速率列於圖五中。由於現場所使用的添加劑廠牌有所變動，因此也影響防蝕方案執行的效果，以下即就各階段分別討論之：

3.3.1. 只添加防蝕劑A：

在83/10/7~84/8/13期間，現場只添加防蝕劑A，由現場腐蝕試片所測得之結果，可看出其數值(10.7mpy)雖較完全未添加防蝕劑時的17.9mpy為低，但改善效果有限，再由D-1下腳水中鐵離子濃度高達數百ppm，更可知系統仍處於高腐蝕性的環境。

3.3.2. 添加防蝕劑A及中和胺A：

於84/8/14~84/9/27期間，現場除添加防蝕劑A外，還配合中和胺A調整pH值，此時候腐蝕率即立即降低為至2.57mpy，而水中鐵離子也降至20ppm左右，顯示腐蝕情況已有明顯的改善。現場自84/10/20起停用中和胺A，此時腐蝕率又明顯上升至10mpy以上，由此可驗證添加中和胺的功效。

3.3.3. 添加防蝕劑B及中和胺B：

85/2/28~86/5/31期間，現場添加防蝕劑B及中和胺B，所得腐蝕速率皆低於2mpy，而D-1下腳水中鐵離子濃度亦降至1ppm以下，由評估結果來看系統的腐蝕問題似乎已被控制，但在86年2月現場又發現管束蝕破造成LPG洩漏問題，而且拆開空氣冷卻器E-1進行內部檢視時，發現E-1 head box處有黑色凝膠物沉積產生，表示系統仍有問題存在。

3.3.4. 添加防蝕劑C及中和胺A：

自86/6/1起現場改用另一廠家之防蝕劑C及中和

胺A，此段期間所測得的腐蝕率又開始偏高，在87/1/13~87/2/25期間甚至還出現高至11.35mpy的腐蝕率，而此時空氣冷卻器E-1連管束也出現大量的黑色凝膠物沉積，顯見此組添加劑之性能不但未能有效控制系統之腐蝕，而且可能還引起積污之副反應。

3.4.改善效果追蹤

本煉製工場去丁烷塔頂系統經多年來的防蝕改善工作，目前對其腐蝕問題已能完全掌握，以下即就期間所遇到的相關問題逐一探討：

3.4.1. 原來的監測點無法完全反應空氣冷卻器E-1真實的腐蝕情況：

該工場於85/2/18~86/2/20間皆是使用中和胺B及防蝕劑B以控制去丁烷塔頂系統的腐蝕情況，由D-1下腳水的水質分析及E-2出口處腐蝕試片測試結果看來，塔頂腐蝕情況控制得似乎尚稱良好，但發生熱交換管使用8個月即告破損的情況來說，可知如此的監控方法並無法完全反應空氣冷卻器E-1的真實狀況，因此本研究中另以內視鏡直接檢視空氣冷卻器內管束真正的腐蝕情況。由空氣冷卻器E-1/A及F座內視鏡檢查結果，可看出在第一程(pass)的管束內壁，其腐蝕現象集中於下方位置而上方則較輕微；但自第二程(pass)起的管束內壁則可明顯觀察到管束表面全面覆有呈突起狀的腐蝕生成物，與第一程的管束僅有下方輕微腐蝕情況不同。由內視鏡檢查結果與目前腐蝕監控所評估的結果有所差異，顯示監測方法須進一步改進，其改進方法包括於空氣冷卻器E-1前後增設監控點及定期以內視鏡檢視管束內部狀況以確保系統之腐蝕狀況可真實反應。經實際測試，由換熱器E1處所測得之腐蝕率遠高於換熱器E2處之結果(圖六)，可得知選擇適當的監測點始能真實反應現場情況。

3.4.2. 空氣冷卻器E-1破損原因確認：

本系統自84年8月以來，就已採取pH值調整及

添加防蝕劑的防蝕策略，無論從腐蝕試片數據或水質分析結果來看，皆顯示本系統整體的腐蝕控制情況應算良好，但卻仍於86年2月間發生空氣冷卻器E-1管束僅使用8個月即破損的腐蝕問題，因此可知此次管束破損應是局部腐蝕問題所造成，又由於沉積物的分析結果中未見 NH_4Cl 的存在，因此排除銨鹽沈積腐蝕的可能。

3.4.2.1. 沉積物分析：

由於此次破損應是局部腐蝕問題所造成，再加上內視鏡檢查結果可看出不同區域腐蝕情況不同，因此為了解E-1中各管束間腐蝕因子的分佈狀況，故分別於不同位置取得沈積物進行分析。由XRD及XRF分析結果可知沈積物上的主要元素為鐵、硫及其他元素。再由碳硫分析結果可知E-1入口端的沈積物含有較多的碳及硫元素，而中段或出口端則大部份為腐蝕生成物。所取得之沈積物除進行固體物的元素分析外，還將沈積物配成4%的水溶液，將可溶性物質予以溶解後再進行進一步的分析，分析結果可見表二。由沈積物pH值變化可看出，E-1入口端及出口端的pH值較高而中段則有下降現象，由此可推測E-1入口端皆為LPG，無液體冷凝現象，因此pH值接近中性，此時沈積物中含有20%的碳量及少部份的氧化鐵；而於中段附近液體產生初凝現象，有酸基濃縮效應，以致pH值偏低，但至出口端處，液體已完全冷凝，而系統也有外加的中和胺中和之，因此沈積物的pH值偏鹼性，與D-1下腳水的pH值較相近，而此次管束發生破損的位置即屬有機酸初凝以致局部過酸的區域。為確認以上的推論，本研究中亦運用SSI Pro II軟體來計算E-1管束中水份冷凝分佈情形互相佐證。

3.4.2.2. 黑色凝膠物生成探討：

本煉製工場在85年2月至87年4月間添加B，C廠牌的防蝕劑及中和胺時，空氣冷卻器E-1管束中有黑色凝膠物生成，其中以使用C廠牌添加劑時最為嚴重，甚至有堵住管束的現象(參見圖七)。由於該工

場之進料油源自開爐來即無太大的變化，而使用防蝕劑A時並無此黑色凝膠物的生成，反而改用添加劑B，C後就會造成積污問題，因此懷疑這與添加劑的組成有所關連，而為了解添加劑與黑色凝膠物的生成間之關係，因此就黑色凝膠物與添加劑組成進行成份分析。由於本系統所使用的中和胺為分子量很小的水溶性分子，因此不易產生聚合反應，而且極易溶解於水中隨之帶走，因此添加劑之成份分析只就防蝕劑做探討。表三列出黑色凝膠物及防蝕劑C的成份分析結果。由分析結果可看出，黑色凝膠物內含有~60%的有機物，其中N元素占了6.6%，而進料油中所含的N元素皆小於100ppm，反而在除去溶劑後的防蝕劑C內含有高達5.2%的N元素，因此更增加了防蝕劑造成積污問題的可能性。

根據文獻所述⁽²⁻³⁾，防蝕劑造成積污問題的原因包括：防蝕劑注入量過多或瞬間注入速度過快時，防蝕劑所具有的清淨劑(detergent)功能使得腐蝕生成物懸浮於流體中隨之流動而於下游處沉積；另外有些防蝕劑不溶於較輕的碳氫化合物(light-hydrocarbon stream)中時亦會造成積污問題，這現象稱為"gingking"。其主要機構是因防蝕劑內的有效成份會被系統中較輕的碳氫化合物萃取出來，於是其中這些高分子量的成份物質便產生沉澱而造成積污問題；第三種類型則是有些防蝕劑在溫度高於550°F的環境下，產生charring或結焦(coking)問題以致造成積污。由於本系統的塔頂溫度僅為60°F，而塔頂餾出物又為LPG，因此可推知本系統可能因產生gingking現象而有黑色凝膠物生成，然而為了更進一步地確認原因，因此針對防蝕劑A，B，C進行分子量分佈測試，結果可得知防蝕劑A，B，C之Mz值分別為1263，1296及2420，其中防蝕劑C的Mz值遠高於防蝕劑A，B，顯見防蝕劑C內含有更多量高分子量的物質。若將三種防蝕劑Mz值的大小分佈與系統產生黑色凝膠物的程度相對應，可發現防蝕劑C的Mz值最大，造成的積污問題也最嚴重；防蝕劑B的Mz值次之，因此僅有少量的黑色凝膠物生成於空氣

冷卻器的headbox處，而防蝕劑A的Mz值最小，所以使用該防蝕劑時並未發現黑色凝膠物，由此更可證實本系統的積污問題乃因防蝕劑C內高分子量物質被沉澱出來所致。

由以上的討論可知，當防蝕劑不適用於輕質油料系統時，其內所含之高分子量有效物質易因gingking作用而聚集沉澱，無法有效發揮其造膜及防蝕功能，以致在產生酸基初凝的空氣冷卻器管束表面，因沒有足量的防蝕劑可提供全面性的保護，而會有空氣冷卻器(E-1)管束破損的問題產生，依此論點可知解決積污問題應可同時解決系統腐蝕問題，而要達到這個目的則必須從選擇適當的防蝕劑著手。

3.4.3. 水洗效果確認：

由於此次破損與有機酸冷凝有關，而增加水洗設備可稀釋系統中的酸基，改善局部過酸的現象進而降低其腐蝕速率，因此建議現場加配水洗管線並於86/11/28~86/12/31期間進行水洗作業。為確認其水洗效果，本研究於水洗作業施行前後，自現場取回D-1下腳水進行分析，所得結果如圖八所示。由圖可看出， CH_3COOH ， Cl^- ， SO_4^{2-} 等各腐蝕因子在水洗作業施行後，濃度都有明顯下降的趨勢，其中尤以 CH_3COOH 的2910ppm降至86ppm最為顯著，而 CH_3COOH 又是本系統最主要的腐蝕源，因此當其濃度降低將可使腐蝕情形大為降低。對應現場腐蝕速率量測結果(參見圖九)可看出，雖然水洗作業只施行一個月的時間，但其腐蝕速率卻從原來的7.17mpy降至3.12mpy，其改善效果可說是相當明顯，然因受限於水源不足及分離槽分離效果的考量，現場自87/1/1起又停止水洗作業，因此D-1下腳水中 CH_3COOH 濃度又恢復至3000ppm左右，而腐蝕試片之腐蝕率也升高至11.35mpy。由此效果追蹤分析，可明顯看出水洗作業將可使腐蝕問題大大地減少。

3.4.4 自行開發中和胺D之效果追蹤

由圖四結果可看出不同廠商所供應之添加劑效

果不同，因此為確實掌握使用藥劑之效果，本研究也自87/7起自行生產中和胺D供現場使用，經一年多的現場試驗追蹤(圖十)，可看出腐蝕情況已能充份掌握。自使用自行研發的添加劑後，換熱器E1使用至今已近二年(圖十一)，由89/3歲修時所進行內視鏡檢視結果，可看出換熱管內壁表面狀況良好仍可持續使用，顯示本研究無論是在監測點的選擇或是防蝕方案的改善皆已得到良好的效果。

四、結 論

本案例中去丁烷塔頂系統的腐蝕問題主要是因為進料原油中夾帶大量的有機酸，造成塔頂系統之pH值偏低(pH~4.5)引起酸性腐蝕所致。其後雖曾添加中和胺調整pH值，但因防蝕劑選用時未考量其於輕質油料中之溶解度，以致產生gunking現象造成積污問題，而這也使得防蝕劑未能全面性地保護管束，因此導致空氣冷卻器E-1產生破損。針對這些問題，可採行下列措施以防治之：

- 4.1. 選擇適當的防蝕劑並配合中和胺調整系統之pH值：由於此系統皆為LPG等輕質油料，因此選擇防蝕劑時必須考慮其溶解性，一般而言，防蝕劑之有效成份分子量過高者其溶解度較差，因此選用防蝕劑時，除須考量其防蝕效果外，更須進一步分析其分子量大小或測試其於輕質油料中之溶解性，以避免因聚合積污而影響其防蝕效果。
- 4.2. 增加水洗裝置：增加水洗設備可稀釋系統中的酸基濃度，改善局部過酸的現象，進而降低其腐蝕速率。
- 4.3. 增加監控點：除原裝設於E-2出口處之監控點外，可再於空氣冷卻器E-1前後多加兩個監控點，以及時掌握該處的腐蝕狀況，此外須定期以內視鏡檢視管束內部狀況以確保腐蝕狀況之真實性。

五、參考文獻

1. M. J. Humphries and G. Sorell, *Materials Performance*, 2 (1976) 13.
2. D. L. Burns, R.L. Hildebrand, and Paul D. Thomas, "Corrosion Inhibitors in Refinery Process Streams", *Proc. API*, 40(III) (1960) 155.
3. J. Gutzeit, "Refinery Process Additives: A User's Viewpoint", *Corrosion*/89, 1989, No.254.