

含硫原油腐蚀评价研究的进展

汪 申

中国石油化工集团公司科技开发部(北京市 100029)

田松柏

石油化工科学研究院(北京市 100083)

摘要:在分析中东含硫原油及哈萨克斯坦原油的活性硫含量和总硫含量的关系,以及此两类原油各馏分中各种类型活性硫分布的基础上,提出在含硫原油腐蚀评价中采用“腐蚀性硫”新概念,并提供了多种原油不同馏分的腐蚀性硫数据。认为用此概念来描述原油含硫与腐蚀的关系,较当今的“活性硫”评价理论科学,能建立更为准确的评价方法。

主题词:硫 腐蚀 原油评价 技术发展水平

做好含硫原油加工中的防腐蚀工作很重要。但防腐蚀工作头绪多,很难面面俱到,要想在生产的全局上对腐蚀加以控制就必须从生产的上游抓起,这就是说要对原油的腐蚀性进行评价。

在加工含硫原油时,应当考虑生产装置的材质情况,对腐蚀带来的装置维护成本和装置能否长周期安全运行等问题进行分析。此外,腐蚀对加工的能物耗水平,如腐蚀泄漏造成的影响和一线生产人员的健康、安全、环境保护带来的影响也应引起重视。

近年来,中国石油化工集团公司在原油腐蚀综合评价方面进行了重点技术研究,取得了很好的进展。

1 活性硫评价

含硫原油的腐蚀评价以往是由原油中的总硫含量来定义的,它与实际情况出入很大,有时甚至会出现难以定性的问题(表现在总硫含量高的原油有时腐蚀性反而低)。为了能更准确地衡量硫的实际腐蚀程度,国外近年来提出了用“活性流”的概念来描述原油腐蚀性的方法。它是将油中能与金属发生化学反应的含硫组分如元素硫、硫化氢、硫醇等称为活性硫。而硫醚、噻吩等含硫化合物比较稳定,在一般工艺条件下不与金属作用,因此把他们称为非活性硫。原油中的二硫化物和多硫化物不稳定,在较低的温度下也能分解出元素硫、硫化氢等,因此也常将其归为活性硫这一类。

含硫原油腐蚀实际上是由活性硫所引起的。

根据对不同原油进行实沸点蒸馏(数据见表1)得到,各种原油中硫化合物的分布具有较大差异,尤其是哈萨克斯坦原油的情况显著不同:

①不同类原油硫含量相差较大(中东原油 1.43% ~ 2.80%, 哈萨克斯坦原油 0.65%);

②原油 < 350℃ 馏分中的硫与原油总硫的比率相差较大(中东原油 0.195 ~ 0.295, 哈萨克斯坦原油 0.602);

③活性硫的含量相差较大(中东原油 17 ~ 166 $\mu\text{g/g}$, 哈萨克斯坦原油 1 170 $\mu\text{g/g}$);

④活性硫的分布规律不一样。

表1 < 350℃ 馏分中总活性硫与总硫的关系

原油	< 350℃ 馏分	总硫/	总活性硫/	总活性硫占
	收率, %	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	总硫百分数
伊朗轻质	47.0	4 220	131	3.10
伊朗重质	43.8	5 054	166	3.29
沙特轻质	46.9	5 040	106	2.10
沙特中质	43.3	5 452	82	1.50
伊拉克	48.6	4 753	17	0.36
科威特	45.7	4 735	31	0.65
哈萨克斯坦	65.3	3 941	1 170	29.69

收稿日期:2000-06-20。

作者简介:汪 申,高级工程师,1982年毕业于北京化工大学化工机械专业。1988年研究生毕业于意大利菲拉拉大学腐蚀专业。长期从事石化装备腐蚀控制、课题管理等科技管理工作。现为中国石油化工股份有限公司科技开发部装备与储运处处长。

因此,在考虑加工含硫原油带来的腐蚀问题时,要充分注意不同原油的活性硫含量和分布上的特征。

2 腐蚀性硫及其与总活性硫的关系

活性硫只描述了腐蚀的能力而不能综合环境因素进而实际定量腐蚀的大小。简单说就是有一部分“活性硫”在特定的温度条件下是不参与反应的。为此,石油化工科学研究院课题组提出了“腐蚀性硫”的概念。它是以各馏分在一定环境条件下(主要是环境温度)能参与腐蚀反应的硫化物来定义的。

表2是课题组对主要中东原油和哈萨克斯坦原油进行实沸点蒸馏得到的有关总硫(TS)、总活性硫(TAS)、各类活性硫加和(SAS)、腐蚀性硫(CS)、单质硫(S)、硫化氢(H_2S)、硫醇(RSH)、二硫化物(RSSR')等各类活性硫物质在原油各馏分中的分布情况。从表2看出低于 $200^\circ C$ 馏分的活性硫与腐蚀性硫数据相差较大;高于 $200^\circ C$ 馏分的两种数据非常接近。由此可以看出:石油馏分中活性硫的多少只表明其潜在的腐蚀性的大小,活性硫产生腐蚀的程度与反应条件有关。一般来说,温度高于 $200^\circ C$ 时,活性硫产生腐蚀的可能性大,而在温度低于 $200^\circ C$ 时,腐蚀性硫一般只占活性硫的20%~40%。

为了说明活性硫的腐蚀反应对温度的依赖性,课题组还试验了纯硫化物在不同温度下对铜粉的腐蚀情况。试验方法是将一定量的己硫醇和十二硫醇分别加入到白油(馏程为 $350\sim 500^\circ C$ 的无硫馏分)中制成混合样,然后在不同温度下反应并测定腐蚀性硫。己硫醇的沸点是 $153^\circ C$,十二硫醇的沸点是 $275^\circ C$ 。当腐蚀反应的温度在 $153^\circ C$ 时,己硫醇和十二硫醇分别只有38%和19%发生了腐蚀反应。而当腐蚀反应的温度超过 $200^\circ C$ 以后,两种腐蚀性硫都达到了90%以上。这进一步说明活性硫的腐蚀对温度的依赖性。

在测定腐蚀性硫时,反应温度选择馏分的沸腾温度,设备简单,操作方便,能快速得到腐蚀数据,而且结果能基本反映腐蚀性硫与活性硫的关系。如果能将装置各部位在不同温度、压力、物流流速下的腐蚀情况或挂片数据和分析结果进行关

联,得到的结论将更具指导意义。

3 展望

通过以上研究成果来看,可以说:“腐蚀性硫”这一概念的提出对含硫原油腐蚀评价是一个新贡献,它弥补了当今该领域“活性硫”评价理论的缺陷,客观地揭示了硫在原油中腐蚀的行为特性,建立了更为准确的评价方式。

今后,利用此原油腐蚀评价方法将有助于全面地了解腐蚀的总体分布情况,并在以下几个方面发挥关键作用:

①为加工中东高硫原油的装置改造提供设计依据。以原油腐蚀特性及其分布分析数据为依据,进行设备、管道的选材和结构设计。

②按照长周期运转的新标准设计炼油装置。以原油腐蚀评价数据为依据对新建炼油厂“保护下游催化剂,减少腐蚀铁离子”、“装置5年以上连续运转”等目标,进一步研究设备、管道用材如何合理分配以及工艺、设备防腐蚀的组合方案。

③按腐蚀类型、程度的分布情况,对全厂腐蚀监测重点布局进行分析和安排。

④按腐蚀分布情况的预测,提前研究全厂检修维修工作和备品备件供应等计划的优化方案,做到预知维修。

⑤通过该评价进行硫的演变、走向追踪,为石油产品精制(如铜片、银片腐蚀)和环境保护的基础情况分析提供参考。

⑥对原油的腐蚀物质含量分布、演变条件等进行研究,为装置腐蚀问题分析、诊断提供线索。

当然,从全面揭示腐蚀规律的角度来看,仅仅有原油腐蚀分析还是不够的,这是因为腐蚀在生产过程中还会受到除温度外其它环境因素影响,这些因素很难在实验室中一一进行模拟。所以,为了最终准确描述装置现场腐蚀情况,大力开展在生产装置中的系统腐蚀监测,以现场实测腐蚀数据对上述实验室的腐蚀评价技术进行完善、补充是十分必要的。近年来一批诸如弱电解质中金属腐蚀和高温硫腐蚀监测等新技术取得了显著进展,令人鼓舞。可以预料全面揭示含硫原油腐蚀规律的日子为期不远,那时将可开创一个掌握全局的新局面。

表2 石油馏分中各种类型活性硫的分布

原油	馏分馏程/℃	收率, %	$W_{TS}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_S/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{H_2S}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{RSH}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{RSSR}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{SAS}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{TAS}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	$W_{CS}/\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
伊朗轻质	15~50	1.32	332	0.8	0.0	81.3	12.6	95.5	97.6	—
	50~100	4.80	278	0.6	0.0	110.3	15.0	126.6	128.2	—
	100~150	7.67	608	1.3	0.0	116.7	57.4	176.7	209.7	77
	150~200	8.06	1 361	1.7	0.0	134.9	76.7	215.0	213.3	84
	200~250	7.90	2 737	0.0	0.0	102.3	56.0	158.3	123.0	120
	250~300	8.35	7 256	0.0	0.0	55.7	32.0	87.7	79.0	86
	300~350	8.88	11 107	0.0	0.0	29.7	31.2	60.9	48.9	55
伊朗重质	15~50	1.64	557	<0.4	0.0	203.1	18.8	221.9	210.6	—
	50~100	4.89	530	<0.4	0.0	241.9	29.3	271.2	264.8	—
	100~150	7.15	965	<0.4	3.5	231.1	70.4	308.5	295.3	82
	150~200	7.17	2 188	0.0	3.6	222.4	57.2	286.8	293.7	95
	200~250	7.08	3 772	0.0	0.0	68.2	22.7	90.9	102.6	112
	250~300	8.30	8 863	0.0	0.0	50.7	18.4	69.1	53.1	55
	300~350	7.58	12 536	0.0	0.0	16.4	26.9	43.3	41.1	46
沙特轻质	15~50	1.35	735	1.8	0.0	52.1	0.0	55.7	58.9	—
	50~100	4.33	170	0.7	0.0	56.1	15.6	73.1	85.4	—
	100~150	6.59	153	1.0	1.8	52.3	32.1	90.1	80.1	49
	150~200	8.41	711	1.6	4.7	88.8	33.6	134.9	147.4	67
	200~250	7.98	2 082	1.5	1.5	78.4	60.6	144.8	132.9	143
	250~300	9.03	8 444	1.0	0.0	64.8	27.7	94.5	100.2	105
	300~350	9.19	14 670	0.0	0.0	55.9	35.7	91.6	85.7	90
沙特中质	15~50	1.51	523	1.5	0.0	33.9	6.4	43.3	57.2	—
	50~100	4.33	294	0.0	0.0	71.5	22.9	94.4	100.6	—
	100~150	6.30	287	0.8	0.0	74.2	58.2	133.9	132.5	57
	150~200	7.44	1 043	1.1	2.3	91.9	24.1	122.8	139.6	62
	200~250	7.19	3 150	0.7	0.0	58.9	14.0	74.2	64.4	66
	250~300	8.30	9 223	0.0	0.0	28.4	24.3	52.7	44.9	52
	300~350	8.21	15 256	0.0	0.0	24.3	20.3	44.6	40.6	46
伊拉克	15~50	2.04	439	<0.4	0.0	16.0	2.7	18.6	18.3	—
	50~100	5.18	218	<0.4	0.0	16.9	5.4	22.3	27.8	—
	100~150	7.48	276	<0.4	0.8	17.8	10.2	29.6	25.4	11
	150~200	7.93	569	<0.4	0.0	9.2	14.6	23.7	18.8	23
	200~250	7.86	2 108	<0.4	0.0	5.3	6.6	11.9	11.8	25
	250~300	8.42	7 755	0.0	0.0	6.2	6.3	12.5	12.2	15
	300~350	9.69	14 503	0.0	0.0	12.2	2.7	14.9	9.5	12
科威特	15~50	2.42	224	<0.4	0.0	23.4	12.5	35.9	31.4	—
	50~100	5.01	211	<0.4	0.0	28.5	2.2	30.7	36.5	—
	100~150	6.73	258	<0.4	0.0	35.3	3.0	38.2	53.1	30
	150~200	7.51	561	<0.4	0.0	24.5	10.9	35.4	34.0	32
	200~250	7.07	1 769	<0.4	0.0	4.4	22.1	26.5	22.5	37
	250~300	8.41	7 428	<0.4	0.0	9.6	9.8	19.5	20.6	27
	300~350	8.56	15 642	<0.4	0.0	12.3	9.2	21.4	23.0	27
哈萨克斯坦	15~50	3.05	4 118	89.1	0.0	2 376.0	69.4	2 623.6	2529.9	—
	50~100	8.13	2 845	70.2	0.0	1 537.5	85.3	1 763.3	1672.3	—
	100~150	12.29	2 383	32.9	39.0	1 176.4	336.3	1 656.5	1 624.2	300
	150~200	9.32	2 778	72.6	19.9	1 136.6	436.0	1 752.4	1 537.7	362
	200~250	9.05	2 775	21.6	35.5	682.5	308.2	1 104.9	1 053.1	1 121
	250~300	8.98	4 182	9.8	0.0	478.5	405.7	903.9	680.2	678
	300~350	9.17	6 452	4.7	0.0	239.8	191.9	441.1	414.6	452

注:表中 W 表示某物质的含量。

PROGRESS IN CORROSION EVALUATION ON SOUR CRUDE

Wang Shen

Department of Scientific Development / SINOPEC (Beijing 100029)

Tian Songbo

Research Institute of Petroleum Processing / SINOPEC (Beijing 100083)

Abstract Based on analysis of the relation between active sulfur and total sulfur contents as well as the distributions of various sulfur in each fraction of both Middle East sour crude and Kazakhstan crude, a new concept of “corrosive sulfur” was put forward. This concept can describe the relation between corrosion and crude sulfur more scientifically than the theory of conventional “active sulfur”. The data of corrosive sulfur in various crudes were provided.

Keywords sulfur, corrosion, crude evaluation, technical progress