

Petar Ečimović, Ana Marija Junković

ISSN 0350-350X

GOMABN 43, 3, 195 -210

Stručni rad/Professional paper

UDK 665.63 : 620.197 : 665.61.022

ZAŠTITA VRŠNOG SUSTAVA ATMOSFERSKE DESTILACIJE OD KOROZIJE I TALOGA

Sažetak

Nafta koja se prerađuje na primarnom postrojenju atmosfere destilacije različitog je sastava jer potječe iz različitih ležišta. Nafta sadrži u sebi i nepoželjne primjese (emulgirana voda s otopljenim anorganskim solima i sedimentima, metali, dušik, kisik, sumpor i naftenske kiseline) koje čine poteškoće tijekom prerade uzrokujući pojavu korozije i taloga u opremi. Da bi se spriječilo štetno djelovanje korozije i taloga u tehnološkom procesu i opremi primjenjuju se tehnike odsoljavanja nafte, neutralizacije, kontrole pH vrijednosti, ispiranja amonijevih soli recirkulacijom vode, zatim dodaci korozijskih inhibitora te antitaložnika (antifouling), kao i inženjerska razmatranja, mjerenje korozije i taloga.

ODSOLJAVANJE NAFTE

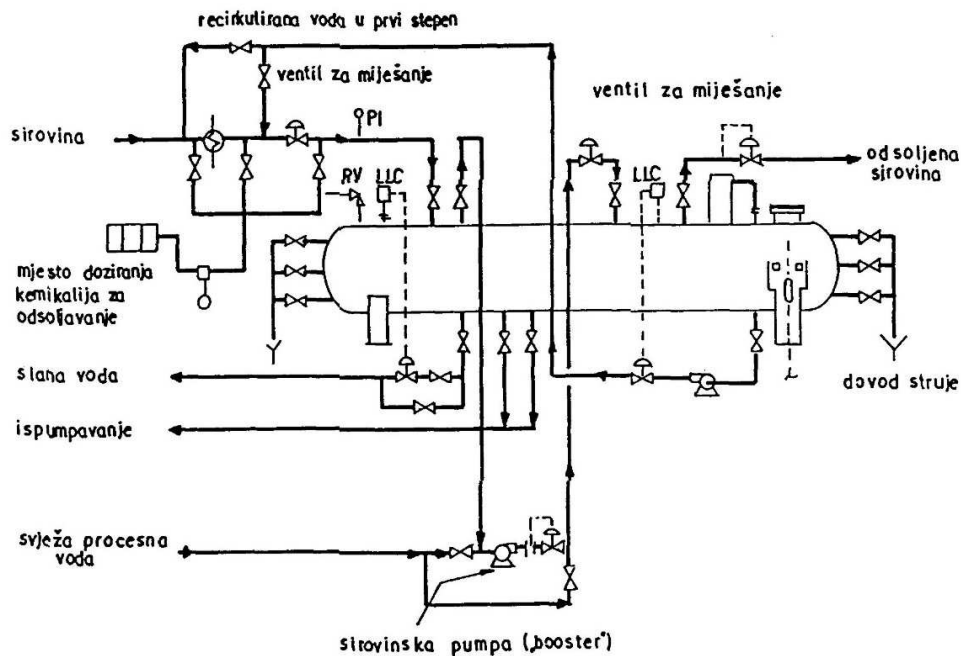
Procesom odsoljavanja iz sirove nafte koja ide na preradu, uklanjaju se soli i ostale nečistoće kao što su sedimenti i voda. Voda u nafti je emulgirana, a u njoj su otopljene soli (NaCl, MgCl₂, CaCl₂ i CaSO₄). Sirova nafta sadrži i različite količine suspendiranih čestica kao što su mulj, željezni oksidi, pijesak, kristalizirane soli, ugljen i sumpor. Djelovanje soli je slijedeće:

- ❖ soli hidroliziraju u kloridnu kiselinu i uzrokuju vrlo jaku koroziju u vršnom dijelu atmosfere kolone, hladnjaka i cjevovoda,
- ❖ djeluju kao katalizator pri formiranju koksa u cijevima procesnih peći i transfer cjevovodima,
- ❖ istaložene soli i suspendirane krute čestice u izmjenjivačima topline i cijevima procesnih peći uzrokuju začepjenja, smanjuju prijelaz topline i stvaraju lokalna pregrijanja na cijevima peći,
- ❖ soli i suspendirane krute čestice koncentrirane u atmosferskom ostatku uzrokuju visok sadržaj pepela i pogoršanje kvalitete proizvoda.

Proces odsoljavanja obavlja se tako da se sirovina predgrije u izmjenjivačima topline, te se u nju dodaje svježa procesna voda radi doticaja s odvojenom vodom, solima i sedimentima iz sirovine. Potom se dodaje manja količina kemikalija za odsoljavanje (deemulgator) da bi se dobilo što bolje izdvajanje vode i onečišćivača. Procesna voda i deemulgator potpuno se izmiješaju sa sirovinom prolazeći kroz ventil za miješanje (mixing) u posudu za izdvajanje vode-odsoljivač (desalter). U odsoljivaču se manje kapljice vode skupljaju u veće koje su specifično teže, pa se brzo izdvajaju iz uljne faze na dno posude. Akumulirana voda na dnu posude, bogata solima, neprekidno se otpušta (drenira) u sustav otpadnih voda, a čista sirovina s vrha posude odlazi dalje u postrojenje na destilaciju.

Osnovne značajke odsoljivača su skupljanje kapljica vode na električnim reškama, razbijanje emulzije ulje-voda i odvođenje pročišćene sirovine u proces destilacije. Koristi dobivene odsoljavanjem mogu biti značajno povećane izvedbom odsoljivača u dva stupnja koji može biti konstruiran kao dvije zasebne posude ili kao jedna posuda s ugrađenom pregradom (crtež 1).

Crtež 1: Dvostupnjevni odsoljivač



Sirovina prolazi kroz prvi i drugi stupanj odsoljivača preko izmjenjivača i peći u frakcionator (atmosfersku kolonu). Svježa voda ulazi u drugi stupanj prije ventila za

miješanje i prenosi se u prvi stupanj također prije ventila za miješanje gdje dio vode recirkulira da bi se postiglo maksimalno iskorištenje. Shematski suprotna cirkulacija stalno osigurava dovoljnu razliku koncentracije soli u sirovini s obzirom na vodu, tako da se soli iz sirovine lako prenose u vodenu fazu. Dobro miješanje vode i sirovine postiže se specijalno konstruiranim mješačem (mixing ventilom) ugrađenim ispred oba stupnja odsoljivača. Uporabom kemikalija i djelovanjem izmjeničnog električnog polja unutar odsoljivača osigurat će se optimalno odsoljavanje sirovine.

Većina odsoljivača je projektirana za uporabu 3-10% vol. vode na ukupnu količinu sirovine koja ulazi na preradu. Voda za ispiranje može se dozirati u sustav za predgrijavanje sirovine izravno u sirovinsku cijev prije crpke za šaržu. Doziranje vode na ovo mjesto postiže se dobar doticaj vode sa sirovinom u crpki za šaržu, ali se mora voditi računa da se ne stvori prejak emulzija koja bi se teško razbijala u odsoljivaču. Drugo preporučljivo mjesto doziranja vode je prije regulacijskog ventila za protok šarže. Prednost doziranja na tom mjestu je u tome što se dobro miješanje vode sa sirovinom postiže prije izmjenjivača za predgrijavanje sirovine. Tamo gdje zbog jakih emulzija i krutih taloga nije preporučljivo doziranje vode kao u prethodnim slučajevima, voda bi se morala dozirati ispred ventila za miješanje koji je jedino mjesto u sustavu predgrijavanja sirovine gdje se stupanj miješanja može kontrolirati. Ventil za miješanje je specijalno konstruiran da može postići visoki stupanj miješanja neovisno o karakteristikama crpke za šaržu i regulacijskom protočnom ventilu.

Voda za ispiranje treba biti takvog sastava da ima minimalnu mogućnost formiranja taloga (tablica 1, dijagram 1). Prisutnost sulfata i karbonata kao onečišćivača u vodi za ispiranje povećat će mogućnost taloženja krutina u opremi. Npr., topljivost CaSO_4 u vodi je obrnuto razmjerna temperaturi vode iznad 52°C . Topljivost se smanjuje naglo i CaSO_4 će se taložiti na površini izmjenjivača. Dovoljna količina vode za ispiranje je vrlo značajna da bi se izbjeglo taloženje CaSO_4 u predgrijačima sirovine i toplijim sirovinskim izmjenjivačima.

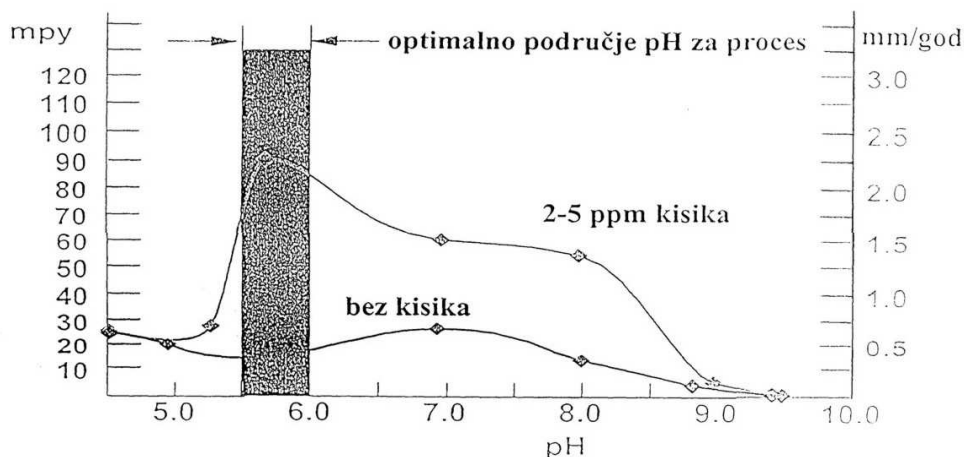
Vrijeme izdvajanja

Najvažnija varijabla je veličina kapljica. Optimalna veličina kapljice vode postići će se pažljivom kontrolom pada tlaka na miješajućem (mixing) ventilu. Prosječno vrijeme od 20 do 30 minuta je uobičajeno potrebno da se dobije dovoljno taloženje i izdvajanje vode iz odsoljivača.

Tablica 1: Uvjeti kvalitete vode za ispiranje

pH	5,5-7,5
ukupna tvrdoća	$\leq 50 \text{ mg/l}$
ukupni sadržaj HCO_3^- i CO_3^{2-}	$\leq 50 \text{ mg/l}$
amonijev bisulfid	$\leq 100 \text{ mg/l}$
kloridi	$\leq 2000 \text{ mg/l}$
sulfati	$\leq 200 \text{ mg/l}$
kisik	$< 1 \text{ mg/l}$

Dijagram 1: Utjecaj kisika na koroziju ugljičnog čelika



Temperatura

Druga promjenljiva veličina koja utječe na količinu izdvojene vode je viskoznost sirovine koja je funkcija temperature. Ako se sirovina zagrijava unutar određenih granica, viskoznost se smanjuje, a količina izdvojene vode se povećava. Zavisnost gustoće sirovine o temperaturi je veća nego zavisnost gustoće vode. Promjenom temperature vrijednost gustoće sirovine se brže mijenja od vrijednosti gustoće vode. S obzirom na to svojstvo porastom temperature brže će se izdvajati voda iz sirovine. Visoka temperatura u odsoljivaču uzrokovat će problem odnošenja vode sa sirovinom. Topljivost vode u nekim sirovinama pri 40° C iznosi 0,002%, dok pri 150°C topljivost vode se povećava 100 puta i iznosi 0,2%.

Kemikalije za odsoljavanje

Postoje dva tipa emulzije. Prvi tip emulzije ima kontinuiranu fazu ulja s nešto emulgirane vode, a drugi tip emulzije ima kontinuiranu fazu vode s ugljikovodicima suspendiranim u njoj. Krute čestice sirovine su često obavijene teškim uljem ili parafinskim filmom što sprječava njihov doticaj s vodom. Higroskopne materije uklanjaju ili emulgiraju ulje s česticama i omogućuju njihov doticaj s vodom pomažući na taj način prijelaz krutih čestica u vodenu fazu te uklanjanje iz sustava. Prirodno nastali emulgatori ili smjese koje djeluju emulgirajuće mogu imati suprotno djelovanje u odsoljivaču. Emulgirajuće materije su u prirodi semipolarne i lijepe se na površinu kapljice vode te mijenjajući površinsku napetost otežavaju spajanje kapljica. Prema tome njihova će polarnost biti izražena tako da će se na površini

formirati pozitivni naboj. Vodene kapljice koje imaju iste naboje odbijati će se zbog istog polarnog naboja što sprječava sraštavanje kapljica i čini emulziju stabilnom.

Za rješavanje tog problema primjenjuju se dvije mogućnosti: uporaba deemulgatora i primjena odgovarajućeg električnog polja.

Deemulgator prolazi kroz uljni film koji okružuje kapljice vode, oslabi ga i oslobodene kapljice vode skupljaju se u veće i tako specifično teže padaju na dno odsoljivača. U drugom slučaju deemulgator smanjuje ili mijenja polarnost pojedinih kapljica vode te umjesto da ih odbija, on ih privlači. Mnogi uljnotopljivi deemulgatori sadrže u njihovim strukturama vodo-topljive površinski aktivne tvari čije se djelovanje nastavlja u vodenoj fazi pomažući na taj način razbijanje emulzije. Doziranje deemulgatora u drugi stupanj dvostupanjskog odsoljivača ima nepoželjno djelovanje. Izdvojena voda iz drugog stupnja uvodi se u prvi stupanj i nosi sa sobom deemulgator koji onemogućava potpunu emulzifikaciju sirovine i vode za ispiranje. Nedožiranje ili nepravilno doziranje deemulgatora i drugih kemikalija može uzrokovati loše vođenje procesa. Količina lužine koju treba dodati da se dobije optimalno djelovanje pH vrijednosti za brzo razbijanje emulzije određena je eksperimentalno. Doziranje lužine u suvišku stabilizirat će ili pojačati emulziju formiranjem natrijeva naftenata prisutnošću naftenskih kiselina u sirovini. NaOH se često koristi za podešavanje pH vrijednosti u odsoljivaču. Točno djelovanje pH nije poznato, ali se pretpostavlja da uzrokuje različitu topljivost emulgirajućih materija u sirovini.

Različite sirovine sadrže i različite količine naftenskih kiselina koje imaju visoku molekularnu težinu. Lakše kiseline (C_6 i lakše) imaju sklonost topljivosti u vodi. Ako je sadržaj lakih kiselina razmjerno veći, kiseline će djelovati na pH odsoljavajućeg sustava, koji se može kretati od 3 do 5, što će vjerojatno stvarati emulzijske probleme. Preporučljivo je pri tako niskom pH dodati dovoljnu količinu NaOH u vodeni sustav sirovine, da se neutralizira približno 10% tih kiselina. Formirani lagani natrijevi naftenati bit će uklonjeni iz sustava vodom za ispiranje. Teške natrijeve soli organskih kiselina odlaziti će sa sirovinom kroz sustav i ako ne dođe do pjenjenja suviškom neutralizacije, bit će uklonjeni preko donjeg dijela atmosferske kolone.

pH ne smije prelaziti vrijednost 9, jer će se iznad te vrijednosti natrijevi naftenati nataložiti na električne izolatore u odsoljivaču. Te su soli provodljive za struju i mogu izazvati kratki spoj. Metoda razbijanja emulzije ulje/voda ima prednost pred ostalim metodama. Emulzija se provodi kroz visoko naponsko izmjenično električno polje koje se održava između para elektroda, što se zove električno odsoljavanje. Električno polje postiže se izmjeničnom strujom koja naizmjenično stvara vrlo jako privlačenje među elektrodama.

Podešavanje ventila za miješanje (mixing) i odvajanje

Ventil za miješanje ima ulogu postizanja maksimalnog doticaja vode za ispiranje sa sirovinom i optimalnog odsoljavanja. Ventili za miješanje konstruirani su specijalno da se dobije maksimalno miješanje i emulgiranje, a sile razbijanja emulzije svedu na

najmanju mjeru. Razlikom tlaka kroz ventil kontrolira se stupanj emulgiranja i može varirati do više od 4 bara. Pad tlaka na ventilu za miješanje treba podesiti tako da se dobije najefikasnije odsoljavanje. Ispravno upravljanje procesom postrojenja s kvalitetnim odsoljavanjem i uklanjanjem vode i sedimenata bit će indikacija optimalne procesne razlike tlaka na ventilu za miješanje. Povećanje razlike tlaka izravno će utjecati na povećanje odsoljavanja jer se pojačava emulzija, ali to ne vrijedi pri vrlo velikom padu tlaka. Uz ovakve uvjete emulzija će biti toliko jaka da sitne kapljice vode neće moći srastati u veće. Voda će sa solima biti odnesena sirovinom iz odsoljivača dalje u postrojenje i remetiti će tehnološki proces.

Uobičajeni postupak pri podešavanju razlike tlaka je kontrola sloja emulzije u odsoljivaču. U pravilu razlika tlaka se povećava ili smanjuje za 0,35 bara ili manje dok se sloj emulzije održava pri 150 mm do 300 mm debljine. Ako sloj emulzije raste više od 300 mm, tada razliku tlaka na ventilu za miješanje treba smanjiti, a ako se smanjuje ispod 150 mm debljine, razliku tlaka treba povećati.

Tlak

Tlak ima svrhu da ne dopusti da dođe do ključanja sirovine u odsoljivaču. Radni tlak odsoljivača određen je s 1,03 do 1,38 bara tlaka para u sirovini pri radnoj temperaturi.

Razina

Razina je važan pogonski čimbenik za održavanje stalnog međusloja između uljne emulzije i vodene faze u odsoljivaču. Emulzija, ulje u vodi, obično se formira ispod tog međusloja. Često puta ovaj međusloj nosi krute čestice pojedinačno obložene uljem i emulgirane vodom. Procesna razina međusloja mora biti održavana ispod prve elektrode da se izbjegne prevelika struja. Vrlo visoka elektroprovodljivost vode u odnosu na sirovinu mogla bi uzrokovati veliki protok struje a posljedica toga može biti prekid električnog sustava.

Problemi odsoljavanja

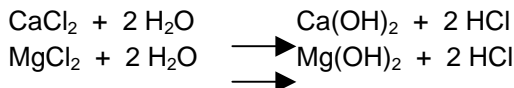
Uzroci lošem odsoljavanju sirovine (uklanjanje soli manje od 80%) mogu biti:

- ❖ nedovoljno dimenzioniran odsoljivač s obzirom na ulaznu količinu sirovine
- ❖ nedovoljna pozornost pogonskog osoblja
- ❖ nepodešenost procesnih uvjeta (tlak, temperatura, razina, protok)
- ❖ neispravno doziranje kemikalija
- ❖ nedovoljna količina vode za ispiranje ili loša kvaliteta vode
- ❖ nepravilan pad tlaka na ventilu za miješanje
- ❖ nepravilan položaj ventila za razdvajanje
- ❖ zaprljanost elektroda
- ❖ nedovoljna jakost struje
- ❖ neodgovarajuća debljina međusloja

Eventualna voda u odsoljenoj sirovini mjestimično će 100% isparavati u izmjenjivačima za predgrijavanje sirovine i utjecati na promjenu tlaka. Prema tome, određena količina vode bit će odnesena sa sirovinom na izlazu iz odsoljivača. Suvišak vode uzrokovat će i povećanje tlaka na vrhu kolone i povećanje količine vode u akumulatoru, a povećat će i elektroprovodljivost u odsoljivaču što će se odraziti na promjenama napona i jakosti struje koja protječe između elektroda.

Neutralizacija

Lužina se koristi radi smanjenja korozije uzrokovane djelovanjem HCl koja se razvija hidrolizom kloridnih soli, uglavnom kalcijevih i magnezijevih klorida koji prilikom te reakcije prelaze u njihove hidrokside. Reakcije se odvijaju pri temperaturi od 120-205°C.



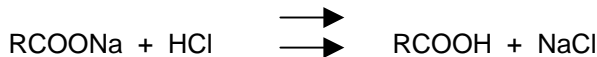
Izvor tih soli su preostale kapljice vode koje su tako male i tako jako emulgirane sa sirovinom da ih odsoljivač ne uspijeva skupiti i odvojiti od uljne faze.

Količina te vode prisutne u odsoljenoj sirovini ograničena je u rafinerijama na vrijednost nižoj od 0,5 % ovisno o vrsti sirovine.

Doziranje razrijeđene lužine u sirovinu nakon odsoljivača doći će do reakcije s kalcijevim i magnezijevim kloridima. Ta reakcija ograničit će nastajanje kloridne kiseline u vršnom sustavu atmosferske kolone. Nastat će NaCl koji je vrlo stabilna sol i zadržat će se u koloni u težim frakcijama uglavnom u atmosferskom ostatku.



Naftenske kiseline prisutne u sirovini također reagiraju s NaOH formirajući natrijevnaftenat koji je topljiv u nafti.



Ako se NaOH izdvoji iz sirovine i nataloži na vruću metalnu površinu, povećat će se krtost metala zbog čega nastaju pukotine (caustic embrittlement).

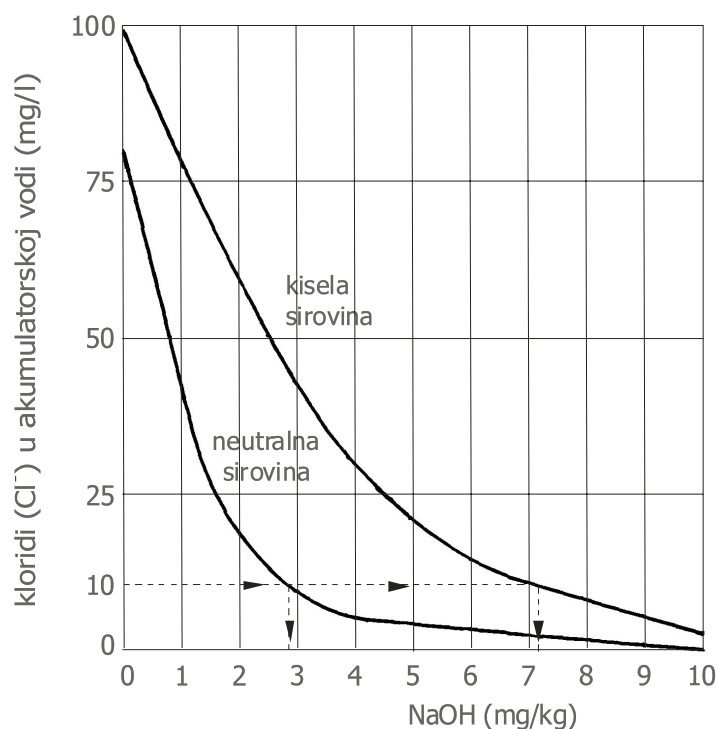
Za doziranje lužine treba slijediti ove praktične upute:

- ❖ upotrebljavati vodenu otopinu svježe NaOH 2-3% težinski
- ❖ dozirati lužinu kroz cijev koja ulazi u 1/3 promjera cjevovoda
- ❖ količina dozirane lužine ne treba prelaziti 0,011 kg čistog NaOH na 1 m³ sirovine, da se izbjegne lužnata krtost (caustic embrittlement)
- ❖ dozirati lužinu u struju sirovine neposredno iza odsoljivača što osigurava dovoljno miješanje prije ulaska u cijevi procesne peći
- ❖ lužinu ne treba dozirati u sirovinu s temperaturom višom od 150° C, da se izbjegne isparavanje vode i taloženje lužine

- ❖ lužinu bi trebalo dozirati udaljeno minimalno 1,5 m od crpki, regulacijskih ventila i izmjenjivača

Za kretanje ili normalan rad postrojenja optimum doziranja lužine postiže se povećanjem doziranja lužine svaki drugi dan prema odgovarajućoj količini klorida u akumulatorskoj vodi vršnog sustava atmosferske kolone (dijagram 2). Kad je količina klorida ispod 20 mg/l (ppm), znači da je dozirano dovoljno lužine. Iz krivulje doziranja optimalne količine lužine prema sadržaju klorida u akumulatorskoj vodi vršnog sustava atmosferske kolone vidi se, da za smanjenje klorida od 10 mg/l(ppm) na 0 mg/l(ppm) treba dodati veću količinu lužine nego za smanjenje klorida od 75 ppm na 10 ppm. U pravilu količinu lužine trebalo bi dozirati prema preostaloj količini soli u sirovini nakon odsoljivača. Ako je količina soli u akumulatorskoj vodi vršnog proizvoda niža od 10 mg/l (ppm), količinu lužine treba smanjiti, jer bi suvišak lužine mogao izazvati lužnatu krtoš (caustic embrittlement). Suvišak lužine uzrokovat će i formiranje taloga Na_2S , netopljivog u ugljikovodicima, a topljivog u vodi. Korištenjem svježije lužine u prisutnosti naftenskih kiselina formirat će se natrijev naftenat koji ima svojstvo prirodnog antitaložnika.

Dijagram 2: Krivulje doziranja optimalne količine lužine NaOH



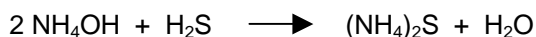
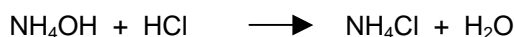
Nedostaci koje može uzrokovati lužina:

- ❖ lužnatu krstost cijevi procesne peći kad lužina prelazi 12 ppm
- ❖ začepljenje kad se lužina dozira u sirovinu s temperaturom 150°C i preko
- ❖ pjenjenje u donjem dijelu kolone zbog formiranja sapuna (težih naftenata) i njihove prisutnosti u proizvodima, jer kvare kvalitetu proizvoda, a u šarži sekundarnih postrojenja uzrokuju koksiranje u cijevima peći i začepljenje izmjenjivača.

Kontrola pH vrijednosti

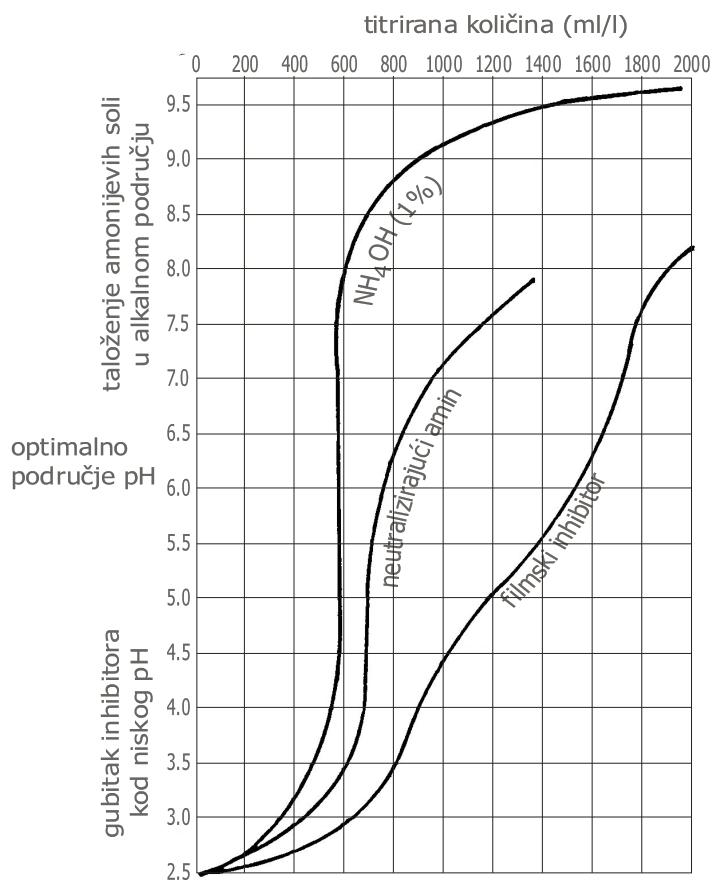
Korozija se može očekivati na mjestima gdje vodena para kondenzira u vršnom sustavu atmosferske kolone, a to su vršni dio kolone u području refluksa, vršni kondenzatori (hladnjaci), kondenzatne posude (akumulatori) i spojni cjevovodi. Ta kondenzirana voda apsorbira veliku količinu HCl i može imati vrlo nisku vrijednost pH (pH=1-2). Nastala vrlo kisela voda može se razrijediti na veće pH vrijednosti s velikom količinom pare za stripiranje ili dodatkom vode u vršni sustav.

Do kondenzacije vodene pare u vršnom dijelu atmosferske kolone dolazi u doticaju s hladnom povratnom strujom benzina. Ispod temperature rosišta dolazi do lokalne kondenzacije. Zbog apsorbiranog klorovodika u vodi dolazi do jake lokalne korozije koja se može prilično smanjiti održavanjem refluksne temperature nešto iznad temperature rosišta vodene pare, zatim održavanjem temperature vrha atmosferske kolone na oko 2°C iznad temperature rosišta vodene pare te ispravnom toplinskom izolacijom i dobrim izborom slitine konstrukcijskog materijala. Korozija je najjača pri temperaturi rosišta. pH je u izravnoj vezi s pojavom korozije. Ako u vršnom sustavu dođe do formiranja zaštitnog filma željeznog sulfida, korozija će se smanjivati povećavanjem filma. Promjenom pH vrijednosti zaštitni film se oštećuje (puca) i korozija se ponovno povećava. Za kontrolu i podešavanje pH vrijednosti u vršnom sustavu atmosferske kolone najčešće se koriste amonijačna voda i neutralizirajući amini.



Količina amonijačne vode koju treba dozirati u vršni sustav ovisi o pH vrijednosti (dijagram 3). Najekonomičnije održavanje pH vrijednosti je između 5,5-6,5 u akumulatorskoj vodi vršnog sustava. Amonijačna voda će prvenstveno reagirati s HCl, a suvišak će reagirati sa H₂S. Porast H₂S zahtijeva povećano doziranje amonijačne vode da bi se održavala ujednačena pH vrijednost. Mjesto doziranja amonijačne vode ili neutralizirajućeg amina treba biti prije mjesta doziranja filmskog inhibitora da bi se dobila odgovarajuća pH vrijednost.

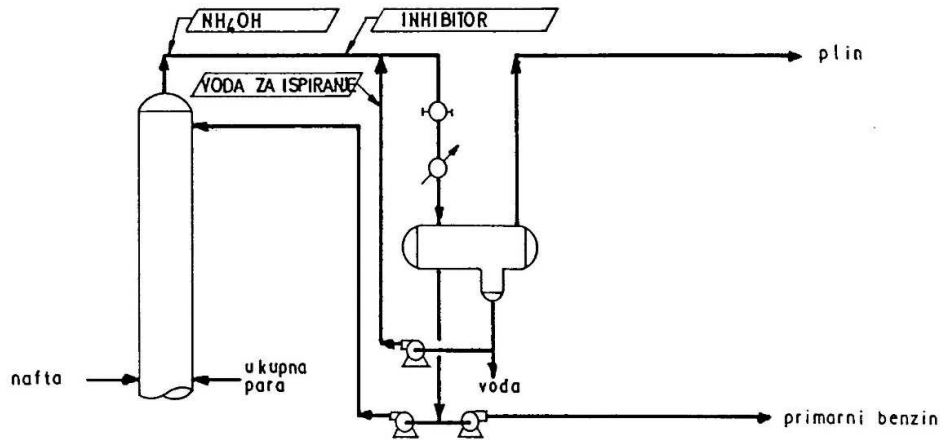
Dijagram 3: Krivulje neutralizacije različitih kemikalija



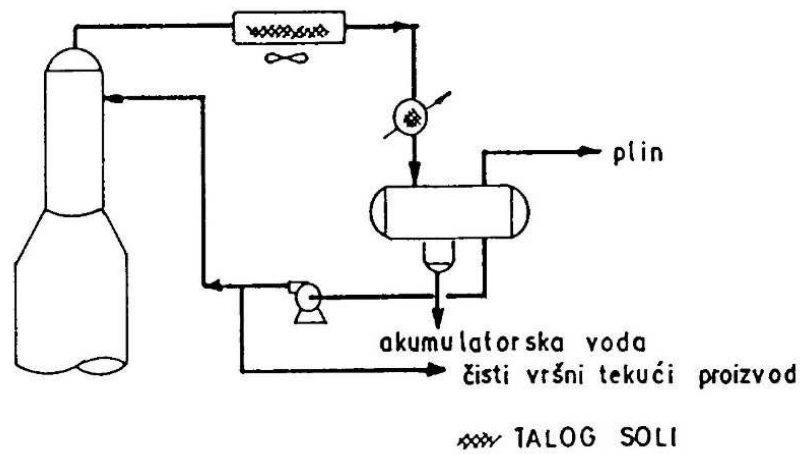
Ispiranje amonijevih soli recirkulacijom vode

Recirkulirajuća voda za ispiranje ne samo da održava vršni sustav čistim, nego poboljšava i pH vrijednost razrjeđenjem kiselina (shema 1). Konstantnom kontrolom rosišta vodene pare prije taloženja amonijevog klorida ili amin klorida i sadržaja soli u akumulatorskoj vodi, osigurat će se dobra zaštita vršnog sustava (shema 2). Recirkulacijska voda dodaje se u količini od oko 5-10% na količinu tekućeg vršnog proizvoda. Praksa je pokazala da nema potrebe za korištenjem recirkulacijske vode kad je sadržaj klorida u akumulatorskoj vodi vršnog sustava niži od 50 ppm težinski.

Shema 1: Mjesta doziranja u vršnom sustavu atmosfere destilacije



Shema 2: Mjesta taloženja amonijevog klorida u vršnom sustavu atmosfere destilacije



Primjena korozijskih inhibitora

Korozijski inhibitori su materije koje smanjuju ili sprječavaju gubitak metala u korozivnoj sredini pomoću zaštitnog filma ili promjenom površinske strukture metala. Skupine korozijskih inhibitora su etoksilirani amini, primarni amini, diamini, neutralizirane kiseline, neutralizirani kiselinski dimer, amidi, aminofosfatni esteri i imidazolini.

Najčešće prihvaćena teorija je da filmski amino-inhibitori čine monomolekularni sloj na metalnoj površini koji potiskuje vodu, veže se na metalnu površinu i sprječava korozivno djelovanje korodanata. Reakcija inhibitora s metalnom površinom je efikasnija, ako je površina čista, stabilna ili čvrsta kao što je sloj željeznog sulfida. Aminski inhibitor se svojim polarnim krajem veže za metalnu površinu.

Činitelji koje treba uzeti u obzir pri odabiranju korozijskih inhibitora su topljivost, utjecaj pH, rukovanje i injektiranje, doziranje, ekonomičnost i pogonski problemi.

Topljivost

Tip inhibitora koji je izravno topljiv u ulju može biti kemijski identificiran kao amin, aminska sol, imidazolin i ponekad amid. Prednost uljnotopljivih inhibitora jest ta da se raspršuju u ugljikovodičnoj struji i vrlo efikasno dolaze u doticaj sa svim dijelovima sustava. Ti inhibitori potiskuju vodu s površine metala. Inhibitori topivi u ulju, a dispergirajući u vodi su u osnovi uljnotopljivi amini miješani s anionskim detergentima kao što su C9-C18 djelomično etoksilirani sulfonati ili etoksilirani amini. Razlika između vodotopljivog i vododispergirajućeg inhibitora jest u tome što taj drugi ulazeći u vodenu fazu formira mliječnobijelu boju. Prednost uljnotopljivog i vododispergirajućeg inhibitora jest u tome što obavlja zaštitu opreme od korozije i u uljnoj i u vodenoj fazi. Vodotopljivi inhibitori ne čine zamućenje otopine. Nedostatak im je što ne daju zaštitu od korozije u ugljikovodičnoj fazi. Za zaštitu od korozije u laganim ugljikovodicima (C5 i lakši) treba odabrati inhibitore koji su topljivi u tim ugljikovodicima da bi se formirao zaštitni film na metalnoj površini. U ovu svrhu primjenjuju se aminofosfatni esteri.

Utjecaj pH

Većina inhibitora su efikasni u uskom pH području. Međutim neki inhibitori imaju sposobnost da djeluju i u širem pH od 4,5 do 7,5. Eksperimenti su pokazali da filmski inhibitori ne prijanjaju na metalnu površinu nego na film željezo sulfida čineći ga neprobojnim za korozivne kiseline. Stabilna pH vrijednost spada u osnovne parametre pri suzbijanju korozije. Optimalnu korozivnu kontrolu dobit će se pri pH 6-0,2 ; 6+0,2.

Doziranje

Doziranje korozijskih inhibitora izvodi se kontinuirano ili diskontinuirano. Primjena kontinuiranog injektiranja prisutna je u procesu u vršnoj korozivnoj ugljikovodičnoj

struji, a primjenu diskontinuiranog dodavanja u određenoj količini imamo u zatvorenim ciklusima i pri kemijskim čišćenjima. Odabiranje pravilnog mjesta injektiranja vrlo je značajno. Najefikasnije mjesto injektiranja je prije početka djelovanja korozije da se inhibitor stigne potpuno homogenizirati s protočnom strujom i da aktivne komponente dođu u doticaj s metalnom površinom prije korozivnih komponenti. Za dobru disperziju korozivnih inhibitora vrlo je važno upotrebljavati raspršujuću sapnicu ili mlaznicu, kako bi se inhibitor distribuirao cijelom površinom koja bi mogla biti izložena koroziji.

Korozijski inhibitor se obično dodaje u parnu fazu horizontalnog dijela vršnog cjevovoda atmosfere kolone nešto iza dodavanja neutralizanta. Raspršujuća sapnica kroz koju se injektira inhibitor ulazi na 1/3-1/2 promjera vršnog cjevovoda kako bi se postiglo optimalno miješanje inhibitora s ugljikovodičnom strujom.

Analizom akumulatorske vode ustanovit će se efikasnost inhibitorskog filma. Ako je povećan sadržaj Fe u akumulatorskoj vodi (> 72,5 mg/l (ppm)), zaštita filmskog inhibitora ne zadovoljava. Prisutnost korozije više od 0,127 mm/god (5 MPY), mjereno kuponima (korozivnim pločicama) ili korometrom ukazuje na nedovoljnu zaštitu filmskog inhibitora od korozije. Za kretanje postrojenja, doziranje korozijskog inhibitora treba biti pojačano da bi se stvorio potrebni zaštitni film. Praksa je pokazala da oko tjedan dana treba dozirati 3 puta veću količinu od uobičajene potrebne količine koja se troši za vrijeme normalnog rada postrojenja.

Pogonski problemi

Reforming katalizatori su vrlo osjetljivi na prisutnost dušika i metala. To su otrovi za katalizator. U prisutnosti dušika dolazi do stvaranja soli koje će uzrokovati pad tlaka i koroziju u sustavu. Zbog toga treba izbjegavati doziranje inhibitora koji sadrže metale i dušik. Korozijski inhibitori za reforming procese ne smiju sadržavati metale. Sadržaj dušika mora biti niži od 1%. Šarža za reforming smije sadržavati maksimalno 0,5 mg/l (ppm) dušika.

Primjena antitaložnika

Iskustva su pokazala da je primjenom antitaložnika rad postrojenja bio produžen dva puta i u nekim slučajevima više. Ako se antitaložnici počnu dozirati u djelomično priljavu postrojenje, valja napomenuti da treba ići s umjerenom dozom, kako ne bi došlo do naglog prekomjernog odnošenja taloga i pjenjenja što bi moglo izazvati poremećaj u procesu i zaustavljanje rada postrojenja.

Anorganski talog

Anorganski talog obuhvaća korozijske proizvode, pijesak, mulj, sol i čestice katalizatora. Za zadržavanje i uklanjanje anorganskih taloga dosta su u primjeni razni mehanički filtri. Ako su taložni materijali u otopini nastali reakcijom u procesu ili su nastali u proizvodima, mehanički filtri nisu primjenjivi. U nafti, soli su otopljene u emulgiranoj vodi i taložit će se kad dođe do stanja zasićenja otopine ili isparavanja

vode. Do taloženja soli obično dolazi u izmjenjivačima i procesnoj peći. Smanjenje koncentracije tih soli (CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl , Na_2S), poboljšanjem odsoljavanja nafte, uporabom vode za ispiranje u odsoljivaču i uporabom deemulgatora i svježeg lužine, jedan je od najpraktičnijih i najekonomičnijih postupaka. Soli NH_4Cl i $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ topljive su u vodi, te je uporaba vode kao antitaložnika najefikasniji način uklanjanja tih soli. Voda za ispiranje treba biti oslobođena kisika kako ne bi došlo do jake korozije, a brzina i količina vode ne smije biti prekomjerna da ne dođe do erozije, prekomjerne promjene tlaka i prevelikog gubitka kapaciteta kondenzacije. Preporučuje se da ukupan protok vode ne prelazi 10% od količine šarže postrojenja. Na smanjenje anorganskog taloga koji nastaje jakom korozijom može se utjecati promjenom procesnih uvjeta koji uklanjaju korozivnu sredinu, primjenom korozijskih inhibitora (antitaložnika) i pravilnim izborom konstrukcijskog materijala s obzirom na procesne uvjete.

Organski talog

Za sprječavanje formiranja organskog taloga primjenjuju se sljedeći postupci:

- ❖ uklanjanje kisika da ne dođe do oksidacije sirovine ili šarže u skladišnim spremnicima,
- ❖ miješanje nafte s različitim sadržajem reaktivnih komponenti koje uzrokuju formiranje taloga za dobivanje mješavine sa što manjim sadržajem tih komponenti,
- ❖ promjena procesnih uvjeta da se izbjegnu prekomjerne površinske temperature koje bi mogle izazvati procese koksiranja ili polimerizacije,
- ❖ primjena antitaložnika.

Antitaložnici se uglavnom primjenjuju u koncentraciji od 5 do 100 ppm temeljeno na procesnu protočnu količinu. Što se tiče izbora antitaložnika, preporučljivo je da ima detergentna svojstva radi uklanjanja taloga i korozije u korozivnoj sredini. Primjena antitaložnika ograničena je temperaturom, jer pri višoj temperaturi od 315°C započinje termička razgradnja antitaložnika.

Dijelovi izloženi koroziji i stvaranju taloga

Najizloženije pozicije zaprljanju i koroziji u atmosferskoj destilaciji su: odsoljivač, sirovinski izmjenjivači, peć, vršni dio prefrakcijske kolone, vršni dio atmosferske kolone, refluksna zona, vršni kondenzatori s akumulatorom, zona plinskog ulja u koloni (uzrok kloridna kiselina i sumporovodik). Sumporovodik, anorganske i organske kiseline su glavni uzročnici koroziji i talozima. Njihovo djelovanje je naročito izraženo pri višim temperaturama. Najviše će se sumporovodika oslobađati grijanjem sirovina na temperaturi višoj od 315°C . Formiranje taloga u atmosferskom postrojenju ovisit će o vrsti sirovine (asfaltenska, parafinska) i o rukovanju tehnološkim procesom. Tipični talozi u sirovinskim izmjenjivačima su organske i anorganske smjese sastava:

- ❖ željezni sulfidi, oksidi,

- ❖ asfalteni topljivi u benzenu,
- ❖ asfalteni netopljivi u benzenu,
- ❖ anorganske soli (karbonati, sulfati, kloridi).

Ti su talozi prije svega prisutni u temperaturnom području između 150-260°C. Na temperaturi višoj od 150°C voda isparava, koncentracija soli postaje sve veća i počinje taloženje na površinama izmjenjivača. Organski talozi, prije svega asfaltenske smjese, taložiti će se kao rezultat miješanja sirovina i recirkulacije visokoparafinskih struja.

Za razliku od sirovinskih izmjenjivača u vršnom sustavu atmosferske kolone, talog najviše čine korozijski proizvodi soli klorida i željeznog (II)-sulfida.

Antitaložnici su kemikalije koje sprječavaju formiranje taloga u procesnoj opremi. Te kemikalije uključuju antioksidante, disperzante, detergente, smjese filmskih amina i druge u specijalnoj primjeni kao što su voda, lužina (NaOH), neutralizanti, metalni deaktivatori, stabilizatori i emulgatori.

ATMOSPHERIC UNIT OVERHEAD PROTECTION AGAINST CORROSION AND FOULING

Abstract

Oil processed at the primary atmospheric distillation unit has a different composition because it originates from various oil wells. Feeds contain also unwanted compounds (emulsified water with dissolved inorganic salts and sediments, metals, nitrogen, oxygen, sulphur and naphthenic acids), causing difficulties during processing due to corrosion and fouling on the equipment. In order to prevent the harmful impact of corrosion and fouling on the technological process and equipment, one should apply the following techniques: oil desalting, neutralization, pH value control, rinsing of ammonia salts by water recirculation, application of corrosion inhibitors and antifouling agents, engineering considerations, control and measurement of corrosion and fouling.

Literatura / References:

1. Control Initial Aqueous Condensate Corrosion J.M.Miller, Hydrocarbon Processing, June 1978.
2. Corrosion Control in Crude Oil Distillation Units, J.L. Mauleon and J. Paton Processing June 1975.
3. Overhead Corrosion Control in Crude Distillation Unit, E. Mohsen, 1978.
4. Crude Oil Desalting, Lee Fisher, G.C. Hall, R.W. Stenzel, Materials Protection, May 1962. Corrosion of steel by sulfides and chlorides in refinery condensate water, Joerg Gutzert, Materials protection, December 1968.
5. Crude Units: Focusing on corrosion of initial condensation equipment, Claude J. Scherrer, Claude R. Bauman and Gaston J.Jarno, 1981.
6. Prevention of corrosion in refinery overhead streams by use of neutralizing and film forming inhibitors, C.C. Nathan and J.J. Perugini, March 1974.
7. Process Corrosion and Corrosion inhibitors in the petroleum industry R.H. Hausler, C.A. Stansky and A.G. Nevens, Materials Performance, September 1974.
8. Neutralizing amines for crude unit corrosion control update, J.R. Rue and G.A. Hoffman, 1980.
9. pH control and application of corrosion inhibitors to crude stills, L.E. Palmer and F. Wilson, May 1974.
10. Mitigation of fouling and corrosion in refinery processes utilizing antifoulants and inhibitors, 1968.
11. Fouling studies on hydrocarbon streams in the petroleum industry, R.H. Hausler, March 1973.
12. Process fouling control by effective antifoulant selection J.L. Haluska Exxon Chemical Co. Houston
13. Korozija i zaštita u procesnoj industriji, seminar, Zagreb 1985.
14. Emir Cerić, Tehnologija nafte II, Zagreb, Školska knjiga 1986.

ključne riječi:	key words:
665.63 atmosferska destilacija	topping
620.197 zaštita od korozije	corrosion protection
665.61.022 predobrada naftne sirovine	feedstock pretreatment

Autori / Authors:

Petar Ečimović, dipl. ing., Ana Marija Junković, dipl. ing.
INA d.d. Rafinerija nafte Rijeka

Primljeno / Received:

14.11.2003.