



## УМЕНЬШЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

К.И.Матиев\*<sup>1</sup>, А.М.Самедов<sup>1</sup>, Ф.М.Ахмедов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>SOCAR Midstream Operations Limited, Баку, Азербайджан

### Reduction of Acidity and Corrosive Activity of an Oilstock

K.I.Matiyev\*<sup>1</sup>, A.M.Samedov<sup>1</sup>, F.M.Akhmedov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup>SOCAR Midstream Operations Limited, Baku, Azerbaijan

#### Abstract

A new composition has been developed to reduce the acid number and corrosive activity of oilstock, which includes hydroxides of group 1A elements, substances with demulsifying properties, as well as surfactants that create additional auxiliary properties. The activity of the developed compositions to reduce acidity and corrosion activity was studied on various types of oils taken from the Dubendi site.

#### Keywords:

Naphthenic acids;  
Acid number;  
Corrosive activity;  
Surfactant;  
Oilstock.

© 2021 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

### Введение

В настоящее время многие нефтеперерабатывающие предприятия сталкиваются с проблемами коррозии. Многие виды нефтяного сырья с высоким содержанием органических кислот (например, сырые нефти, содержащие нафтеновые кислоты) вызывают коррозию оборудования (трубчатых перегонных аппаратов и трубопроводов), используемого для извлечения, транспортировки и переработки сырой нефти. Отметим, что коррозионная проблема связана с присутствием в составе нефти нафтеновых кислот и была открыта в начале двадцатого века [1].

Известно, что нафтеновые кислоты представляют собой смесь органических кислот и встречаются в сырой нефти в виде ациклических, моноциклических и полициклических насыщенных карбоновых кислот [2]. Для предотвращения коррозии металлических поверхностей, их обрабатывают различными ингибиторами коррозии, такими как полисульфиды [3]. Но этот способ имеет невысокую защитную эффективность от коррозии.

Известен способ ингибирования пропиононовой кислоты при дистилляции [4]. Также известен способ удаления следов кислоты при предварительной обработке нефти [5]. Недостатками указанных способов являются дороговизна применяемых ингибиторов коррозии и образование

стойких эмульсий при осуществлении способа.

В работе [6], уменьшение кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего коррозионного сырья осуществляется контактированием исходной кислотосодержащей коррозионной сырой нефти с эффективным количеством металлосоодержащего соединения, выбранного из группы, включающей оксиды, гидроксиды и гидраты металлов групп IA и IIA, в присутствии соответствующего эффективного количества воды для получения обработанной сырой нефти с пониженной кислотностью и коррозионной активностью. Недостатком этой работы является невысокая эффективность от уменьшения кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья, а также образование стойкой эмульсии в процессе выщелачивания нефтяного сырья.

Целью представляемой работы является повышение эффективности способа путем уменьшения общего кислотного числа и коррозионной активности сырой нефти и предотвращение образования стойкой эмульсии в процессе выщелачивания нефтяного сырья.

### Экспериментальная часть

Разработан состав для снижения кислотности и коррозионной активности, включающий в себя гидроксиды элементов 1A группы, поверхностно-активные вещества (ПАВ) и аминокислотосодержащие соединения (АСС) с деэмульгирующими свойствами [7]. Состав приготавливается смешением

\*E-mail: [kazim.matiyev@socar.az](mailto:kazim.matiyev@socar.az)  
<http://dx.doi.org/10.5510/OGP20210300533>

ем вышеуказанных компонентов до образования однородной смеси.

Физико-химические показатели приготовленных составов следующие:

1. Агрегатное состояние — жидкость
2. Плотность при 20 °С, г/см<sup>3</sup> — 1.07-1.40
3. Водородный показатель, более — 13
4. Температура застывания, Т °С, не менее — минус 5

Гидроксид щелочного элемента в контакте с нафтеновыми кислотами, содержащимися в нефти, нейтрализует их и превращает в нафтены. ПАВ вызывает ускорение процесса нейтрализации путем снижения межфазного поверхностного натяжения на границе «нефть-вода». С другой стороны, оно проявляет свойства для создания синергетического эффекта. А использование АСС приводит к быстрому разрушению эмульсий, образующихся в нефтяной среде [8].

Приготовление реагента для осуществления способа уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья в лабораторных условиях осуществляется следующим образом. При комнатной температуре в колбу (емкость 500 мл) наливают определенное количество воды. Затем добавляют соответствующее количество кристаллов щелочи, ПАВ и АСС перемешивая их до получения однородного раствора.

Образцы реагентов, изготовленные этим способом представлены в таблице 1. Кислотное число нефти, полученное при осуществлении

способа, было определено в соответствии со стандартным методом испытаний для кислотного числа в нефтяных продуктах – ASTM D664-090.

Снижение кислотного числа в нефтях и предотвращение коррозии, вызванной нафтеновыми кислотами, приведено в следующем примере.

*Пример.* В колбу объемом 250 мл, снабженную мешалкой и обратным «холодильником», наливаем 100 г образца нефти с участка «Дюбенди», с исходным кислотным числом 0.92 мгКОН/г, добавляем 150 мг реагента по примеру (т.е. 5 г щелочи + 0.1 г ПАВ + 0.5 г АСС + 94.4 г воды) и перемешиваем при температуре 40 °С в течение 2 часов. Затем берем пробу и определяем кислотное число нефти. Кислотное число нефти составило 0.5 мгКОН/г. Подобным образом была проверена активность образцов 2-19 (табл. 1).

Результаты определения остаточного кислотного числа для образцов 1-19 представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при осуществлении данного способа по образцам 1-14 проявляется значительное уменьшение кислотности нефти. Реакция нейтрализации щелочью нафтеновых кислот и фенолов имеет обратимый характер. Щелочную очистку целесообразно проводить при невысоких температурах, используя концентрированные растворы щелочей.

Однако достаточно высокое содержание щелочи, а также отсутствие одного из составляющих компонентов отрицательно действует на умень-

**Таблица 1**  
**Компонентный состав**  
**приготовленных реагентов**

Образцы	Наименование компонентов, входящих в состав образца, %			
	щелоч	ПАВ	АСС	вода
1	5	0.1	0.5	94.4
2	7	0.1	0.6	92.3
3	10	0.1	0.7	89.2
4	12	0.1	0.8	87.1
5	15	0.1	0.9	84.0
6	17	0.1	1.0	81.9
7	20	0.1	1.1	78.8
8	22	0.1	1.2	76.7
9	25	0.1	1.3	73.6
10	27	0.1	1.4	71.5
11	30	0.1	1.5	68.5
12	32	0.1	1.6	66.3
13	35	0.1	1.7	63.2
14	37	0.1	1.8	61.1
15	40	0.15	8.5	51.35
16	35	0.5	8.0	56.5
17	-	0.2	8.0	91.8
18	37	-	8.0	55.0
19	37	0.2	-	62.8

**Таблица 2**  
**Изменение кислотного числа в зависимости**  
**от состава реагентов**

Образцы	Кислотное число, мгКОН/г нефти	
	до обработки,	после обработки,
1	0.92	0.5
2	1.3	0.45
3	1.5	0.40
4	0.96	0.44
5	0.92	0.65
6	1.42	0.40
7	2.24	0.48
8	2.24	0.74
9	1.32	0.60
10	1.42	0.60
11	1.3	0.45
12	1.3	0.45
13	2.35	0.75
14	1.32	0.6
15	2.35	1.75
16	2.35	1.45
17	2.35	2.15
18	2.35	1.23
19	2.35	0.96

Таблица 3

**Влияние дозировки реагента на скорость коррозии  
при различных кислотных числах нефтей**

Примеры	Кислотное число, мг КОН/1г нефти	Дозировка реагента, г/тонн	Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> · час		Степень защиты от коррозии, %
			Без добавки реагента	С добавкой реагента	
1	0.92	150	0.135	0.02	85.2
2	1.3	230	0.240	0.05	79.2
3	1.5	250	0.245	0.03	87.7
4	0.96	250	0.130	0.03	76.9
5	0.92	230	0.125	0.01	91.2
6	1.42	300	0.230	0.02	92.3
7	2.24	300	0.470	0.04	91.5
8	2.24	500	0.465	0.05	89.2
9	1.32	380	0.245	0.02	91.8
10	1.42	200	0.277	0.03	89.2
11	1.3	230	0.270	0.012	95.5
12	1.3	230	0.250	0.015	94.0
13	2.35	300	0.550	0.06	89.1
14	1.32	380	0.245	0.02	91.8
15	2.35	300	0.530	0.06	88.6
16	2.35	300	0.530	0.157	70.3
17	2.35	300	0.540	0.327	38.3
18	2.35	300	0.540	0.172	68.1
19	2.35	300	0.540	0.193	64.2

шение кислотного числа (см. образцы № 15-19). Это связано с образованием стойких эмульсий при высоких концентрациях щелочи. Отсутствие ПАВ и АСС с деэмульгирующим свойством приводит к снижению разложений образовавшихся эмульсий.

На следующем этапе изучалось ингибирующее действие предлагаемого способа на коррозию в образцах нефти с нефтяной кислотой. Исследования проводились известным гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.506-87 «Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах». Результаты исследований приведены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, образцы 1-14 обладают высокой антикоррозионной защитной эффективностью при указанных расходах. Их степень защиты от коррозии составляет от 76.9% до 95.5%. Однако, для образцов 15-19 степень защиты от коррозии значительно меньше и не превышает 68.1%. Таким образом, компоненты, используемые для уменьшения кислотности и коррозионной активности кислотосодержащего нефтяного сырья, проявляя особую активность, одновременно нейтрализуют как нефтяные кислоты, так и другие сопряженные с ними угольные кислоты и фенолы, и предотвращают протекающие в среде коррозионные процессы.

### *Литература*

1. Turnbull, A., Slavcheva, E., Shone, B. (1998). Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, 54 (11), 922-930.
2. Oliveira, E. C., Filho, P. J. S., Piatnicki, C. M. S., Caramão, E. B. (2006). Analysis of tert-butyl dimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from Brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. *Journal of Chromatography A*, 1105(1-2), 95-105.
3. Philip R. Petersen, P. R., Robbins, F. P., Winston, W. G. (1990). Naphthenic acid corrosion inhibitors. *US Patent 5182013*.
4. Edmondson, J. G. (1985). Method of inhibiting propionic acid corrosion in distillation units. *US Patent 4647366*.
5. Verachtert, T. A. (2001). Trace acid removal in the pretreatment of petroleum distillate. *US Patent 4199440*.
6. Сартори, Г., Сэвидж, Д. У., Горбэти, М. Л. и др. (1996). Способ уменьшения кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья. *Патент РФ 2167909*.
7. Сулейманов, Б. А., Метиев, К. И., Самедов, А. М., Ахмедов, Ф. М. (2021). Способ уменьшения кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья. *Заявка на получение Евразийского патента на изобретение № 2021/020(AZ)*.
8. Najivana, P., Vaziri, A. (2015). Optimizatijn of demulsifer formulation for separation of water from crude oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32, 107-118.

### *References*

1. Turnbull, A., Slavcheva, E., Shone, B. (1998). Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*, 54 (11), 922-930.
2. Oliveira, E. C., Filho, P. J. S., Piatnicki, C. M. S., Caramão, E. B. (2006). Analysis of tert-butyl dimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from Brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. *Journal of Chromatography A*, 1105(1-2), 95-105.
3. Philip R. Petersen, P. R., Robbins, F. P., Winston, W. G. (1990). Naphthenic acid corrosion inhibitors. *US Patent 5182013*.
4. Edmondson, J. G. (1985). Method of inhibiting propionic acid corrosion in distillation units. *US Patent 4647366*.
5. Verachtert, T. A. (2001). Trace acid removal in the pretreatment of petroleum distillate. *US Patent 4199440*.
6. Sartori, G., Sehvidzh, D. U., Gorbéti, M. L., et al. (1996). Method of reducing acidity and corrosion activity of crude oil stock. *RU Patent 2167909*.
7. Suleimanov, B. A., Metiyev, K. I., Samedov, A. M., Akhmedov, F. M. (2021). Sposob umen'sheniya kislotnosti i korrozionnoj aktivnosti neftyanogo syr'ya. *Zayavka na poluchenie Evrazijskogo patenta na izobretenie № 2021/020(AZ)*.
8. Najivana, P., Vaziri, A. (2015). Optimizatijn of demulsifer formulation for separation of water from crude oil emulsions. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32, 107-118.

## Уменьшение кислотности и коррозионной активности нефтяного сырья

*К.И.Матиев<sup>1</sup>, А.М.Самедов<sup>1</sup>, Ф.М.Ахмедов<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>SOCAR Midstream Operations Limited, Баку, Азербайджан

### Реферат

Разработан новый состав для снижения кислотного числа и коррозионной активности нефтяного сырья, который включает в себя гидроксиды элементов 1А группы, вещества с деэмульгирующими свойствами, а также поверхностно-активные вещества, создающие дополнительные вспомогательные свойства. Активность разработанных составов по снижению кислотности и коррозионной активности исследована на различных видах нефтей взятых с участка Дюбенди.

**Ключевые слова:** нафтенновые кислоты; кислотное число; коррозионная активность; поверхностно-активное вещество; нефтяное сырье.

## Neft xammalının turşuluğunun və korroziya aktivliyinin azaldılması

*K.İ.Mətiyev<sup>1</sup>, A.M.Səmədov<sup>1</sup>, F.M.Əhmədov<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

<sup>2</sup>SOCAR Midstream Operations Limited, Bakı, Azərbaycan

### Xülasə

Neft xammalının turşuluq miqdarının və korroziya aktivliyinin azaldılması üçün özündə 1A qrup elementlərinin hidrogen oksid elementlərini, deemulqasiyaedici xassələrə malik maddələri, həmçinin əlavə köməkçi xassələr yaradan səthi aktiv maddələri birləşdirən yeni tərkib işlənmişdir. Turşuluq və korroziya aktivliyinin azaldılması üzrə işlənmiş tərkiblərin effektivliyi Dübəndi sahəsindən götürülmüş müxtəlif növ neftlər üzərində tədqiq edilmişdir.

**Açar sözlər:** naften turşuları; turşuluq miqdarı; korroziya aktivliyi; səthi aktiv maddələr; neft xammalı.