

# 炼厂的环烷酸腐蚀问题及最新研究动态

屈定荣

(中国石油化工股份有限公司 青岛安全工程研究院, 山东 青岛 266071)

**摘 要:** 回顾了高酸原油加工防腐经验。加工高酸值原油是炼油企业控制成本、提高赢利空间的重要手段,但同时要面临设备腐蚀加剧问题,如高于 230 °C 的高温部位、减压塔内器件、过流部件等腐蚀严重。各炼油企业普遍采取装置适应性改造、材质升级、加强在线腐蚀监测、高温缓蚀剂等技术手段应对高酸值原油腐蚀问题,然而设备腐蚀风险并没有得到彻底控制,由于腐蚀严重而导致的非计划停工仍难以杜绝,因此许多学者持续开展了高温环烷酸腐蚀研究。通过在模拟介质中的实验研究掌握了温度、总酸值、硫含量等因素对高温环烷酸腐蚀的影响,发现硫腐蚀可以部分抑制环烷酸腐蚀。近年来,实际馏分中环烷酸腐蚀和硫腐蚀交互作用得到了更多关注,重点是研究硫腐蚀产物膜在环烷酸腐蚀环境中的作用和机理。发展了旋转圆环实验装置、喷射式实验装置、流经式迷你高压釜、常温高速双相流模拟装置等,从不同角度模拟工况条件,使之更加接近工业生产实际工况。发展了预成膜-后腐蚀的“Challenge (挑战)”实验,用于研究钝化膜在高温环烷酸腐蚀中的行为和特性。环烷酸在馏分中的分布以及对腐蚀的影响也得到了广泛关注。基于机理或者经验数据的腐蚀预测模型已经成为各种炼厂设备完整性管理技术的基础。

**关键词:** 环烷酸; 环烷酸腐蚀; 硫腐蚀; 高温腐蚀; 设防值; 腐蚀预测模型; 炼油设备; 设备完整性管理

**中图分类号:** TG17    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2016)07-0115-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.020

## Phenomenon and Research Progress of Naphthenic Acid Corrosion in Refinery

QU Ding-rong

(SINOPEC Research Institute of Safety Engineering, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** Industry experience of processing high Total Acid Number (TAN) crude oil was reviewed. Purchasing and processing crude oil with high TAN is an important means to improve the profit for refinery; however, the crude oil refining unit also suffers from severe naphthenic acid corrosion (NAC). NAC usually happens at the high temperature parts above 230 °C, internal parts of vacuum distillation tower and flow components. Many effective methods have been applied to improve the performance of refining units against NAC. The methods include improving corrosive adaptability of units, material upgrading, on-line corrosion monitoring, high temperature corrosion inhibitor and so on. However, the risk of corrosion of the equipment has not been completely controlled. Non-planned unit shutdown still occurs occasionally due to the serious corrosion. Therefore,

收稿日期: 2016-03-23; 修订日期: 2016-05-12

Received: 2016-03-23; Revised: 2016-05-12

作者简介: 屈定荣 (1975—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为石油化工设备腐蚀与防护。

**Biography:** QU Ding-rong (1975—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: corrosion and protection of petroleum and petrochemical equipment.

research on high temperature NAC has been continuously carried out for decades. Experimental results of simulated medium revealed effects of temperature, TAN and sulfur content on NAC, and indicated sulfidation corrosion (SC) can partially inhibit NAC. In recent years, the research interest has been gradually turned to the NAC in the real fraction, and the synergistic effect of NAC and SC, focusing on the inhibition effect of sulfur corrosion product film against NAC. Many new experimental devices have been developed, such as the rotating ring, the impingement device, flow-through mini autoclave, and high speed dual phase flow simulation device. These devices simulate operating conditions in the real field from different points of view. Challenge (pretreat-corrosion) experiments have been developed to study the behavior and characteristics of passive film in high-temperature NAC environment. The distribution of naphthenic acid in the real fraction has also been widely studied. The corrosion prediction model has been developed and used as the basis for a variety of refinery equipment integrity management technologies.

**KEY WORDS:** naphthenic acid; naphthenic acid corrosion; sulfidation corrosion; high temperature corrosion; operational limits; corrosion prediction model; crude oil refining equipment; asset integrity management

在国际原油价格居高不下的背景下, 尽量加工价格稍低的高酸值“机会油”是我国炼油企业控制成本、提高赢利空间的重要手段, 高酸原油进口数量因此连年大幅增长。同时, 针对加工高酸原油带来的设备腐蚀加剧问题, 中国石化企业逐步摸索出了适应自身装置和原料特点的高酸值原油加工技术手段。各炼油企业采取装置适应性改造、材质升级、加强电脱盐工艺管理、加强在线腐蚀监测、改变加工工艺等技术手段应对高酸值原油腐蚀问题, 使中国石化企业加工高酸原油能力迅速增加。然而, 加工高酸原油的设备腐蚀风险并没有得到彻底控制, 装置带病运行, 甚至由于腐蚀严重而导致非计划停工仍然时有发生。针对炼厂高温腐蚀规律及防护技术的研究从未停止, 新的研究方向、方法和技术层出不穷, 对炼厂高温腐蚀本质的认识不断深入, 并且陆续获得了一些实用性研究成果<sup>[1-8]</sup>。

## 1 国内炼厂环烷酸腐蚀与防护措施现状

高温环烷酸腐蚀始于 230 °C, 通常认为在 270 °C 及 350 °C 左右, 由于正处于环烷酸的相变温度区, 环烷酸腐蚀最严重。主要发生部位在蒸馏装置, 如常压塔、减压塔、常减压加热炉、泵、转油线等。二次加工装置的进料段, 高温环烷酸腐蚀也比较严重。进入二次加工装置以后, 除进料段高温部位外, 环烷酸通常因为热分解或催化分解而消失, 腐蚀不严重。

### 1.1 高温腐蚀

中石油某石化公司减压塔内介质的气液相状态、流速、环烷酸的分布等比较复杂, 导致塔内件

环烷酸腐蚀十分严重, 局部冲刷腐蚀严重的部位连 316L 也不能适应。减压塔内减三中抽出弯头底部及减二线受液盘的 316L 材料, 都曾因为冲刷腐蚀出现大空洞。对于减压塔内环烷酸冲刷腐蚀严重部位, 即使使用 316L, 也应定期检查更换。研究表明<sup>[9-12]</sup>, 奥氏体不锈钢 Mo 含量、馏分在塔内反复蒸馏/冷凝相变、酸与硫的交互作用、气液相流速都是导致减压塔内壁和塔内件腐蚀严重的重要原因。

### 1.2 冲刷腐蚀与预防

中石化某石化厂多处高温高流速部位选用了碳钢、Cr5Mo 等低等级材料, 炉管出口弯头、阀门、转油线、常压塔塔壁及内件、减压塔塔壁及内件、减压侧线等承受了严重的环烷酸冲刷腐蚀。Cr5Mo 的常减压转油线腐蚀严重, 特别是弯头段冲蚀严重, 壁厚减薄明显。转油线仪表插管受到高酸值油冲蚀严重, 陆续升级到 1Cr18Ni9Ti 或 316L。通过改变管道急弯布线等措施, 降低冲刷腐蚀风险, 结合使用高温缓蚀剂, 增加测厚点数量, 增加管道定点测厚频次, 在降低高温环烷酸冲刷腐蚀程度的同时, 有效降低了高温部位腐蚀减薄导致泄漏着火的风险。此外, 减压渣油泵、减压三线泵等高温泵叶轮和壳体过流部件, 由于流速快、温度高、馏分油总酸值高, 冲刷腐蚀十分严重, 选用 ZG1Cr13 作为叶轮和壳体材料可有效降低腐蚀速率。中石化某厂装置在一些相变部位及流速变化大或者比较高的部位, 如弯头、管道变径处腐蚀非常剧烈。

### 1.3 工艺防腐的应用效果

某沥青股份有限公司采取往减压塔减三、减四

线注高温缓蚀剂防腐,使用效果比较理想。塔内填料由从前 1 年换 1 次减至 2~3 年换 1 次。某石化公司使用 GE 公司的高温缓蚀剂,在原油换热器到 230 °C 部位、常压侧线、减压侧线等部位注入缓蚀剂,缓蚀效果较明显。试用国产某高温缓蚀剂,温度小于 300 °C 时效果不错,高于 300 °C 则性能下降较快。使用高温缓蚀剂还要考虑含磷缓蚀剂对后续二次加工催化剂的毒性作用。辽河石化以辽河油田超稠原油直接作为焦化装置原料,同时根据装置特点和炼制超稠原油的防腐经验,设计时整体选材级别较高,装置运转平稳,重点部位未出现严重的腐蚀问题。这可能与焦化温度很高(达到 500 °C),环烷酸大量分解有关。直接以超稠原油作为焦化装置原料避免了常减压装置的高酸腐蚀问题,但这一新工艺在国内尚无可供借鉴的防腐经验,需要时间检验其效果。

#### 1.4 加工高酸值原油的合理选材

国内炼厂的普遍经验表明,加注高温缓蚀剂只是权宜之计,材质升级才是更加经济、有效地防止环烷酸腐蚀的措施。2012 年颁布实施了新的《高酸原油加工装置设备和管道设计选材导则》<sup>[13]</sup>。常减压炉对流管及辐射管、常减压转油线通常选用 Cr5Mo,腐蚀较为严重的则采用 1Cr18Ni9Ti 类或者 316L 材料。炼厂经验及实验室试验都表明在静态条件下,Cr5Mo、Cr9Mo 甚至 13Cr 以前的材料,其耐环烷酸腐蚀性能和碳钢差不多,甚至略差,但是这些含 Cr 材料在耐冲刷腐蚀及有高温硫腐蚀存在时比碳钢好。减压蜡油和渣油管线的材质通常略高一些。常减压塔体及塔内构件通常根据不同部位选用不同材质,一般为 1Cr18Ni9Ti、316L 和 317L 等。渗铝及镍磷化学镀材料在高酸值炼厂中也有应用。尽管大部分加工高酸值原油炼厂基本上采用了防酸腐蚀高等级材料,但腐蚀问题还是时有发生。为了提高炼厂对原油种类的适应性,有些炼厂在设计阶段还要考虑加工高硫原油的可能性。这些炼厂的选材还需要参考《高硫原油加工装置设备和管道设计选材导则》<sup>[14]</sup>。

#### 1.5 炼油装置设防值评估技术与应用

近年来,加工高硫、高酸原油装置的高温腐蚀问题突显。高温部分设备或管道的腐蚀容易导致高

温物料泄漏,进而发生爆炸着火等安全事故,严重影响装置安全平稳运行。为此,在腐蚀评估技术基础上,创新发展了设防值评估技术<sup>[15-17]</sup>。通过对常减压蒸馏装置和二次加工装置,如加氢、催化、焦化等进行综合评估,在分项评估装置不同部位的硫含量、总酸值耐受能力基础上,综合评定整个装置的腐蚀性介质含量耐受能力。设防值就是装置的一道安全警戒线,目标是确定装置必须达到抗腐蚀的能力,保障装置安全平稳运行。早期该技术借鉴了国外应用比较成熟的工程经验曲线,如修正的 McConomy 曲线、Copper-Gorman 曲线、API 581 标准等。通过不断研究和积累,逐渐增加了现场定点测厚、在线腐蚀监测和腐蚀模拟实验结果,在定量分析炼油企业高温硫腐蚀、环烷酸腐蚀等损伤机理、形态、影响因素的基础上,采用规范化计算方法和反推技术,确定一、二次加工装置能够承受的原料总酸值和硫含量。

设防值已经列为中国石化各炼化企业考核指标,并在中国石油部分炼化企业开展了推广应用。经过严格评估和专家评审,根据装置实际用材、腐蚀监测和工艺防腐情况,科学合理地确定原油中硫、酸设防值。在生产调度过程中,企业除了考虑全厂脱硫设施的脱硫能力、各类产品质量要求和物料平衡外,还全面统筹考虑各装置的硫、酸设防值,通过合理调配不同性质的原油资源,实现了安全环保、设备防腐、装置长周期运行等在内的总体经济效益最大化。

## 2 高温环烷酸腐蚀及防腐蚀研究最新动态

国内外针对炼厂高温腐蚀规律及防护技术的研究主要集中于以下四个方面:1)通过研究炼厂设备高温环烷酸腐蚀规律,选择合适的工艺操作条件;2)开发和使用高温环烷酸腐蚀缓蚀剂,降低设备和管道的腐蚀速率;3)开发原油及馏分油脱环烷酸技术<sup>[18-20]</sup>;4)在线腐蚀监测技术开发与应用。国内已经发表了许多关于高温环烷酸腐蚀缓蚀剂开发的专论和综述,高温环烷酸腐蚀缓蚀剂也有部分应用,获取了一定的实际使用经验<sup>[21-24]</sup>。最近几年,高温环烷酸腐蚀在线监测技术发展较快。在国内,中科院金属研究所开发的电阻探针、电感探针以及一系列腐蚀自动检测控制系统已经比较成熟,并得到了广泛应用。国内有些炼厂还引进了氢

通量腐蚀检测仪<sup>[25]</sup>,并取得了初步的使用经验。氢通量腐蚀检测仪的基本原理是:假定炼油环境中的腐蚀过程一定有氢析出,析出的氢通过金属基体迁移到设备外表面而被氢通量仪检测到,从而间接获得金属的腐蚀速率。由氢通量仪的工作原理可见,金属材料本身的厚度、氢在不同金属中的扩散速率、温度等都能够影响测量结果。除了这些腐蚀监测技术之外,国外还出现了一些新型腐蚀速度探测技术,相关研究发展十分迅速,并且取得了一定的实际使用经验,推广前景看好。

## 2.1 环烷酸腐蚀规律研究的发展历史

高温环烷酸腐蚀规律的研究大体上经历了三个阶段。第一阶段主要是在工业生产过程中发现环烷酸腐蚀现象,并在实验室中采用单一有机酸或从原油中提取的环烷酸混合导热油模拟高温环烷酸腐蚀<sup>[26-27]</sup>。第二阶段着重研究环烷酸腐蚀和硫腐蚀在模拟油中的交互作用,认识到硫腐蚀在一定程度上可以抑制环烷酸腐蚀<sup>[28-32]</sup>;同时,在这一阶段还研究了不同种类环烷酸的腐蚀性<sup>[33-41]</sup>,但直到今天仍未见确定性结论,依然是研究热点。第三阶段开始于最近几年,主要是借鉴了环烷酸腐蚀和硫腐蚀在模拟油中的腐蚀规律,研究实际馏分中环烷酸腐蚀和硫腐蚀的交互作用<sup>[42]</sup>,重点研究硫腐蚀产物膜对环烷酸腐蚀的抑制作用及其影响因素<sup>[43-46]</sup>。

## 2.2 试验设备的发展

研究炼厂高温环烷酸腐蚀最常用的试验设备是带搅拌的高压釜。高压釜实验具有安全、可控和易于操作等优点,到目前为止依然是评价高温环烷酸腐蚀和硫腐蚀最常用的实验方法。但是随着实验经验的增加,对传统高压釜实验弊端的认识更加深刻。在高压釜实验过程中,腐蚀介质不能够更新,不适合用于长周期的模拟实验。如果实验周期较长,实验温度较高,高压釜中的环烷酸会热分解而导致酸值下降,有硫化物存在时,硫化物也会分解生成硫化氢,因此腐蚀性介质的浓度在实验过程中不是恒定的。此外,高压釜中的高压环境会抑制馏分和环烷酸的气化相变,也使得环烷酸及硫化物在气液两相中的分布不同于实际炼油环境。为了克服这些弱点,新设计的环烷酸实验设备在某个工艺参数方面更加接近工业生产的实际工况。比如,旋转圆环

实验装置或带搅拌的高温高压釜可以用来模拟较低表面剪切应力对腐蚀的影响;喷射式实验装置则可以用来模拟高流速条件下表面剪切应力对冲刷腐蚀行为的影响;流经式迷你高压釜解决了实验过程中环烷酸分解的问题,并且提高了实验安全性,降低了实验难度;开发的常温高流速水气双相流模拟装置可以模拟转油线的流体流态。

## 2.3 实验技术的发展

实验技术的发展建立在对高温环烷酸腐蚀本质的深入认识和试验设备不断发展的基础上。环烷酸腐蚀和硫腐蚀总是同时存在于炼厂设备的高温腐蚀部位,而且硫腐蚀产物对环烷酸腐蚀有一定的抑制作用,同时原油中的其他物质或人为添加的高温缓蚀剂能够改变硫腐蚀产物的结构和性质,进而影响环烷酸腐蚀,因此高温环烷酸腐蚀受多重复杂因素的影响,称作炼厂的高温腐蚀更准确。新的实验技术和方案在测定腐蚀速度的同时,还可以用于研究腐蚀产物膜的性质。比如“Challenge(挑战)”实验<sup>[47]</sup>就是先在一种介质中预成膜,然后转移到另外的介质中继续腐蚀试验,通过两个阶段的腐蚀行为,了解预成膜的特性。Brian 等<sup>[48]</sup>采用石英晶体微天平动态测量了高温环烷酸腐蚀速率,克服了传统方法只能采用失重法测量平均腐蚀速率的缺点。此外,一些学者采用电化学测量方法研究了环烷酸腐蚀,突破了高电阻介质中难以开展电化学测量的传统认识<sup>[49-50]</sup>。

## 2.4 环烷酸在装置中的真实分布及腐蚀性研究

研究人员很早就注意到,作为原油中所有有机酸集合的环烷酸可分为非活性酸与活性酸。环烷酸可能因为原油的产地不同而导致腐蚀性差异很大,同一种原油中的环烷酸也可能因为相对分子质量或者分子结构的不同而腐蚀性各异。高酸原油中的环烷酸广泛分布在直馏馏分中,主要集中在柴油和蜡油馏分中。如蓬莱原油在 235~360 °C 馏分中的酸值为 4.8 mg KOH/g,占全部酸的 26.03%,360~450 °C 馏分和 450~524 °C 馏分中的酸值分别为 4.3、3.7 mg KOH/g,各占全部酸的 17.73%和 18.79%。环烷酸在不同温度段的馏分的分子结构、相对分子质量、含量不同,因此其腐蚀性也不同。

此外,在实验室里通过实沸点蒸馏获得的各馏分和工业实际中对应各馏分中的环烷酸分布也必然不同。比如,Flora 等<sup>[35]</sup>研究了总酸值在不同温度段馏分的分布规律,发现轻烃可能在蒸馏塔顶部聚集。Carlos 等<sup>[34]</sup>研究了转油线压力对环烷酸在气相和液相中的分布,发现对某些轻烃而言,液相的总酸值可能因为环烷酸在气相中富集而下降 45%,这对建立一个严格的环烷酸腐蚀预测模型十分重要。

总体来看,对环烷酸在工业实际中各馏分的分布及其相对分子质量大小了解不多,更缺乏对不同馏分中环烷酸腐蚀性的研究。加强这方面的研究,才能够更好地针对不同部位采取适当的防腐蚀措施。

## 2.5 环烷酸腐蚀预测模型与应用

高温环烷酸腐蚀和硫腐蚀速率的预测是许多完整性管理技术的基础。完整性操作窗口、基于风险的检验、设防值评估等都需要预测腐蚀速率评价设备或者管道的运行风险<sup>[51-52]</sup>。因此,腐蚀预测模型与软件的开发已逐渐成为腐蚀科学的研究热点。通常腐蚀预测模型可以分为经验型腐蚀预测模型、理论型腐蚀预测模型以及半经验半理论型腐蚀预测模型。经验型腐蚀预测模型通常基于工业生产的实际经验,根据收集到的各种数据,拟合预测腐蚀速度。经验型腐蚀预测模型需要大量的实际操作样本,贴近工业实际,即使缺乏部分参数也可以应用,具有很好的灵活性、实用性。国外有些公司基于长期的腐蚀监测数据,开发了经验型腐蚀预测模型。理论型腐蚀预测模型主要基于模拟试验结果以及对腐蚀规律的准确把握,通过数值模拟环烷酸传质、腐蚀反应、硫腐蚀成膜、扩散等过程,从而预测腐蚀速度。这种模型有很好的可扩展性。俄亥俄大学正在开发一种半经验半理论型腐蚀预测模型,结合了前述两类模型的优点。Doug 等<sup>[53]</sup>开发了基于统计技术的几率模型,评估炼厂高温环烷酸腐蚀速率,用于炼厂管道机械完整性评估和管理,是一种有益的尝试。

目前各类环烷酸腐蚀速率预测模型和 API 相关标准都存在很大的局限性,对不同种类、不同产地的原油适应性不高,预测腐蚀速率往往与实际腐蚀速率相差较大。腐蚀监测数据和装置操作运行经验都表明,API 581 推荐的腐蚀速率有时与实际情况不合。有些高温馏分,如常底油、焦化原料等的

总酸值、硫含量非常高,但在线监测和定点测厚结果都显示腐蚀速率远低于 API 581 推荐的腐蚀速率。在没有更权威的腐蚀预测模型情况下,工业界通常仍然采用这一标准评估高温环烷酸腐蚀速率。

## 3 结语

1) 国内炼油企业采用材质升级的方式在一定程度上控制了高温环烷酸腐蚀,但是在高流速过流部件、相变区等特殊部位仍然面临着严重的腐蚀问题。与此同时,随着原油进一步劣质化,原油总酸值上升,硫含量升高,高温缓蚀剂防腐、设防值评估和控制原料总酸值等方法逐渐得到了推广应用。

2) 环烷酸在不同温度段中的分布、真实馏分的腐蚀性、环烷酸腐蚀和硫腐蚀交互作用、硫腐蚀产物膜对环烷酸腐蚀的抑制作用以及腐蚀预测模型等是近期的研究重点和难点,亟待取得突破,以便用于指导炼厂高温腐蚀评估和设备完整性管理。

3) 高温环烷酸腐蚀研究手段和技术不断发展,日益接近实际工况。

## 参考文献

- [1] 尤新华,王亦成,李小东,等. 原油劣质化对常减压装置的影响和应对措施[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(8): 788—791.  
YOU Xin-hua, WANG Yi-cheng, LI Xiao-dong, et al. Influence and Countermeasures of Inferior Crude Oil on the Atmospheric and Vacuum Distillation Unit[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(8): 788—791.
- [2] 陈金晖. 常减压装置渣油管线腐蚀原因及防护[J]. 管道技术与设备, 2015(4): 39—41.  
CHEN Jin-hui. Reason and Protection Method of Corrosion Occurred in Atmospheric Pressure-Vacuum Units Residual Oil Piping[J]. Pipeline Technique & Equipment, 2015(4): 39—41.
- [3] 张艳飞, 陈旭, 何川, 等. 原油性质对 16Mn 钢腐蚀行为影响灰关联分析[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(1): 43—48.  
ZHANG Yan-fei, CHEN Xu, HE Chuan, et al. Gray Relationship Analysis Methods for Effect of Crude Oil Properties on Corrosion Behavior of 16Mn Steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(1): 43—48.
- [4] 史艳华, 徐燕飞, 马大永, 等. 炼油装置常用材质高温环烷酸腐蚀的主要影响因素及腐蚀行为[J]. 材料保护, 2014, 47(10): 61—64.  
SHI Yan-hua, XU Yan-fei, MA Da-yong, et al. Factors Influencing High Temperature Naphthenic Acid Induced Corrosion of Materials Commonly Used in Refinery Facilities and Their Corrosion Behavior[J]. Material Protection,

- 2014, 47(10): 61—64.
- [5] 刘贵群, 郑玉贵, 姜胜利, 等. 模拟炼油环境中 Q235 钢和 Cr5Mo 钢表面硫化物膜稳定性及动态冲刷腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 121—128.  
LIU Gui-qun, ZHENG Yu-gui, JIANG Sheng-li, et al. Stability and Erosion Corrosion Behavior of Corrosion Product Film of Q235 Carbon Steel and Cr5Mo Low Alloy Steel in Simulated Oil Refinery Media[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(2): 121—128.
- [6] 马红杰, 殷悦, 赵敏, 等. 蒸馏装置的硫腐蚀及防护[J]. 石油化工设备技术, 2015, 36(2): 35—38.  
MA Hong-jie, YIN Yue, ZHAO Min, et al. Sulfur Corrosion and Protection of the Distillation Unit[J]. Petro-chemical Equipment Technology, 2015, 36(2): 35—38.
- [7] 胡洋, 刘志民, 张鸿泽, 等. 渣油加氢装置原料系统腐蚀分析及对策[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 31(6): 12—17.  
HU Yang, LIU Zhi-min, ZHANG Hong-ze, et al. Corrosion of Feed System of VRDs Unit and Prevention[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2015, 31(6): 12—17.
- [8] AMIR M, SEYED M P, FARZAD N, et al. Failure Analysis of Monel Packing in Atmospheric Distillation Tower under the Service in the Presence of Corrosive Gases[J]. Engineering Failure Analysis, 2013, 28: 241—251.
- [9] 单广斌, 吕广磊, 丁明生, 等. 减压塔发生严重腐蚀的原因分析与讨论[J]. 石油化工设备技术, 2015, 36(3): 33—36.  
SHAN Guang-bin, LV Guang-lei, DING Ming-sheng, et al. Cause Analysis and Discussion on the Severe Corrosion of Vacuum Distillation Tower[J]. Petro-chemical Equipment Technology, 2015, 36(3): 33—36.
- [10] 单广斌, 吕广磊, 刘小辉, 等. 减压环境下的腐蚀实验研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32(2): 15—17.  
SHAN Guang-bin, LYU Guang-lei, LIU Xiao-hui, et al. Naphthenic Acid Corrosion in Vacuum Distillation[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2015, 32(2): 15—17.
- [11] 黄景峰, 韩英杰, 闫海清, 等. 减压蒸馏塔的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2015, 32(2): 34—36.  
HUANG Jing-feng, HAN Ying-jie, YAN Hai-qing, et al. Corrosion of Vacuum Distillation Tower and Protection[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2015, 32(2): 34—36.
- [12] PAULO P, ALVISI VANESSA F C. An Overview of Naphthenic Acid Corrosion in a Vacuum Distillation Plant [J]. Engineering Failure Analysis, 2011, 18: 1403—1406.
- [13] SH/T 3129—2012, 高酸原油加工装置设备和管道设计选材导则[S].  
SH/T 3129—2012, Material Selection Guideline for Design of Equipment and Piping in Units Processing Acid Crude Oils [S].
- [14] SH/T 30396—2012, 高硫原油加工装置设备和管道设计选材导则[S].  
SH/T 30396—2012, Material Selection Guideline for Design of Equipment and Piping in Units Processing Sulfur Crude Oils [S].
- [15] 刘小辉, 李贵军, 兰正贵, 等. 炼油装置防腐蚀设防值研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2012, 29(1): 27—29.  
LIU Xiao-hui, LI Gui-jun, LAN Zheng-gui, et al. Study on Corrosion Prevention Threshold of Refinery Process Unit [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2012, 29(1): 27—29.
- [16] 刘小辉, 李贵军, 兰正贵, 等. 劣质原油加工装置设防值研究[J]. 石油化工设备技术, 2012, 33(2): 61—65.  
LIU Xiao-hui, LI Gui-jun, LAN Zheng-gui, et al. Exploration and Discussion of Corrosion Prevention Threshold for Processing Unit of Poor Quality Crude Oil[J]. Petro-chemical Equipment Technology, 2012, 33(2): 61—65.
- [17] QU Ding-rong, JIANG Xiu, LIU Xiao-hui, et al. Setting Critical Operational TAN and Sulfur Level for Crude Distillation Units[C]// NACE Corrosion 2011 Conference. Kuala: [s.n.], 2011.
- [18] PRADIP C M, WAHYUDIONO, MITSURU S. Reduction of Total Acid Number (TAN) of Naphthenic Acid (NA) Using Supercritical Water for Reducing Corrosion Problems of Oil Refineries[J]. Fuel, 2012, 94: 620—623.
- [19] MEHRNOOSH M, ELENA T, TERESA E L, et al. Impact of Ionic Strength on Partitioning of Naphthenic Acids in Water-Crude Oil Systems—Determination through High-field NMR Spectroscopy[J]. Fuel, 2013, 112: 236—248.
- [20] PRADIP C M, WAHYUDIONO, MITSURU S, et al. Non-catalytic Reduction of Total Acid Number (TAN) of Naphthenic Acids (NAs) Using Supercritical Methanol[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 641—644.
- [21] 吕振波, 田松柏, 翟玉春, 等. 高温环烷酸腐蚀抑制剂及评定方法的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(3): 151—154.  
LYU Zhen-bo, TIAN Song-bai, ZHAI Yu-chun, et al. Progress on Inhibitors and Assess Method for High Temperature Naphthenic Acid Corrosion[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2004, 16(3): 151—154.
- [22] 张玉芳, 路民旭, 朱雅红. 温度对抗环烷酸腐蚀缓蚀剂成膜行为的影响[J]. 石油炼制与化工, 2004, 35(8): 67—70.  
ZHANG Yu-fang, LU Min-xu, ZHU Ya-hong. Temperature Effect on Film-foaming Behavior of Corrosion Inhibitor against Naphthenic Acid[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2004, 35(8): 67—70.
- [23] 张玉芳, 路民旭, 朱雅红. 炼油厂环烷酸腐蚀缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(2): 5—7.  
ZHANG Yu-fang, LU Min-xu, ZHU Ya-hong. Inhibitors for Preventing Naphthenic Acid Corrosion in Oil-refining Plant[J]. Material Protection, 2001, 34(2): 5—7.
- [24] 黄占凯, 郭春燕, 刘春生, 等. 新型环烷酸腐蚀缓蚀剂的合成及缓蚀性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2005, 36(11): 63—65.  
HUANG Zhan-kai, GUO Chun-yan, LIU Chun-sheng, et al. Synthesis and Property of a Novel Corrosion Inhibitor for Naphthenic Acid Corrosion[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2005, 36(11): 63—65.
- [25] 余进, 周斌. 氢通量检测在高酸原油管线腐蚀监测中的应用[J]. 管道技术与设备, 2015(5): 36—41.  
YU Jin, ZHOU Bin. Application of Hydrogen Flux Detection in Corrosion Monitoring of High Acid Crude Oil Pipelines[J]. Pipeline Technique & Equipment, 2015(5): 36—41.

- [26] DERUNGS W A. Naphthenic Acid Corrosion—An Old Enemy of the Petroleum Industry[J]. *Corrosion*, 1956, 12: 617—622.
- [27] TURNBULL A, SLAVCHEVA, E, SHONE B. Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion[J]. *Corrosion*, 1998, 54 (11): 922—930.
- [28] 胡洋, 李晓刚, 周建龙. 环烷酸腐蚀研究方法进展[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2009, 26(3): 5—9.  
HU Yang, LI Xiao-gang, ZHOU Jian-long. Development of Naphthenic Acid Corrosion Research Methods[J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2009, 26(3): 5—9.
- [29] 敬和民, 郑玉贵, 姚治铭, 等. 环烷酸腐蚀及其控制[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 1999, 16(1): 1—7.  
JING He-min, ZHENG Yu-gui, YAO Zhi-ming, et al. Corrosion of Naphthenic Acid and Control[J]. *Petrochemical Corrosion & Protection*, 1999, 16(1): 1—7.
- [30] 高延敏, 陈家坚, 雷良才. 环烷酸腐蚀研究现状和防护对策[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2000, 17(2): 6—11.  
GAO Yan-min, CHEN Jia-jian, LEI Liang-cai, et al. The Status-quo of Research on Naphthenic Acid Corrosion and Corrosion[J]. *Petrochemical Corrosion & Protection*, 2000, 17(2): 6—11.
- [31] QU Ding-rong, ZHENG Yu-gui, JING He-min, et al. High Temperature Naphthenic Acid Corrosion and Sulfidic Corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo in Synthetic Refining Media[J]. *Corrosion Science*, 2006, 48: 1960—1985.
- [32] QU Ding-rong, ZHENG Yu-gui, JING He-min, et al. Erosion-corrosion of Q235 and 5Cr1/2Mo Steels in Oil with Naphthenic Acid and/or Sulfur Compound at High Temperature[J]. *Materials and Corrosion*, 2005, 56 (8): 1—10.
- [33] QU Ding-rong, ZHENG Yu-gui, JIANG Xiu, et al. Correlation between the Corrosivity of Naphthenic Acids and Their Chemical Structures[J]. *Anti-corrosion Methods and Materials*, 2007, 54(4): 211—218.
- [34] CARLOS M M, DIONISION L C, HAYDEE Q B. Method for Simulating the Effect of Pressure in Transfer Lines on the Corrosivity of HACs[C]//NACE Corrosion 2015 Conference. Egypt: [s.n.], 2015.
- [35] FLORA G M. Evolution of Oil Organic Acids Using a Laboratorial Distillation Unit[C]//NACE Corrosion 2014 Conference. Beijing: [s.n.], 2014.
- [36] CHAMBERS B D, KANE R, SRINIVASAN S. An Experimental Method for Evaluation of Crude Corrosivity — Naphthenic Acid and Sulfidic Corrosion of Oil Fractions[C]//NACE Corrosion 2012 Conference. Orlando: [s.n.], 2012.
- [37] HON C N, VICTOR G, DIOGMARY A, et al. Naphthenic Acid Corrosion on an Extra-Heavy Crude Oil Upgrader Medium Vacuum Gasoil Side Cut Piping[C]//NACE Corrosion 2014 Conference. Beijing: [s.n.], 2014.
- [38] 齐静侠, 张会成, 杜彦民, 等. 胜利高原油馏分油中石油酸的腐蚀性研究[J]. *石油炼制与化工*, 2015, 46(4): 88—92.  
QI Jing-xia, ZHANG Hui-cheng, DU Yan-min, et al. Corrosion Research of Naphthenic Acid in Distillates of Shengli High Acid Crude [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2015, 46(4): 88—92.
- [39] GEORGINA C L, CARLA R L, REGINA E A. Naphthenic Acids, Total Acid Number and Sulfur Content Profile Characterization in Isthmus and Maya Crude Oils[J]. *Fuel*, 2004, 83: 1689—1695.
- [40] OMAR Y. On the Chemical Reaction between Carboxylic Acids and Iron, Including the Special Case of Naphthenic Acid[J]. *Fuel*, 2007, 86: 1162—1168.
- [41] KEROLY A P C, GUIHERME P D, EUSTAQUIO V R C, et al. Monitoring the Liquid/liquid Extraction of Naphthenic Acids in Brazilian Crude Oil Using Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry (ESI FT-ICR MS) [J]. *Fuel*, 2013, 108: 647—655.
- [42] HUANG B S, YIN W F, SANG D H, et al. Synergy Effect of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfur Corrosion in Crude Oil Distillation Unit[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 259: 664—670.
- [43] BOTA G, QU Ding-rong, NESIC S, et al. Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel in the Presence of Sulfide Scales Formed in Crude Oil Fractions at High Temperature[C]//NACE Corrosion 2010 Conference. Shanghai: [s.n.], 2010.
- [44] KANUKUNTLA V, QU Ding-rong, NESIC S, et al. Experimental Study of Concurrent Naphthenic Acid and Sulfidation Corrosion[C]//17th International Corrosion Congress. San Diego: Service of Society Desc, 2002.
- [45] JING Peng, NESIC S, WOLF H A. Analysis of Corrosion Scales Formed on Steel at High Temperatures in Hydrocarbons Containing Model Naphthenic Acids and Sulfur Compounds[C]//NACE Corrosion 2014 Conference. Beijing: [s.n.], 2014.
- [46] GLORIA I DE P, EDWIN A M, NUBIA Esperanza Mejía Cajicá. Sulfidation and Naphthenic Acid Corrosion of UNS S31603, UNS S31703 and UNS S44400 Series Stainless Steels in Crude Processing[C]//NACE Corrosion 2013 Conference. New York: [s.n.], 2013.
- [47] BOTA G, NESIC S. Naphthenic Acid Challenges to Iron Sulfide Scales Generated In-situ From Model Oils on Mild Steel at High Temperature[C]//NACE Corrosion 2013 Conference. New York: [s.n.], 2013.
- [48] BRIAN N P, RAJASHREE C, THOMAS M D. Dynamic Measurements of Corrosion Rates at High Temperatures in High Electrical Resistivity Media[J]. *Corrosion Science*, 2015, 94: 99—103.
- [49] DEYAB M A, ABO H A, EISSA E A. Electrochemical Investigations of Naphthenic Acid Corrosion for Carbon Steel and the Inhibitive Effect by Some Ethoxylated Fatty Acids[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 8105—8110.
- [50] FERNANDA H, ANA C A, ALYSSON N D. Evaluation of Naphthenic Acidity Number and Temperature on the Corrosion Behavior of Stainless Steels by Using Electrochemical Noise Technique[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 124: 206—210.
- [51] API 581—2008, Risk-Based Inspection Technology [S].
- [52] API 584—2014, Integrity Operating Windows [S].
- [53] DOUG M, GYSBERS A C. Refinery Piping Mechanical Integrity: Enhancing Assessments Using Statistical Tools [C]//NACE Corrosion 2015 Conference. Egypt: [s.n.], 2015.