



Research Article



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2073925.2021



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## Investigation of Naphthenic Acid and Chloride Corrosion in the Crude Oil Preheat Exchanger According to API 581 Standard

Alireza Mohebbi<sup>1\*</sup>, Jamal Bagheri<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Senior Refining Operations Operator, Shiraz Refinery, Shiraz

Received: 6 Dec 2025      Accepted: 26 Apr 2026

### Abstract

In the crude oil preheat network of the Shiraz refinery, the tube bundle of a heat exchanger that uses gasoil to raise crude oil temperature has been replaced several times due to corrosion. Naphthenic acid and chloride are widely recognized as dominant corrosive species in crude oil refining processes. Using HTRI simulation, the skin temperature of the tubes in heat exchanger tube passes were calculated. Then, an assessment was conducted to determine whether the HTRI-calculated temperatures overlap with the naphthenic acid corrosion susceptibility range defined in API 581. According to API 581 standard, 316L stainless steel containing at least 2.5% molybdenum is recommended for heat exchanger tubes to improve corrosion resistance. Molybdenum stabilizes the protective layer and increases the resistance to pitting corrosion.

**Keyword:** Corrosion, Naphthenic Acid, Chloride, API 581 Standard, Molybdenum

\* alireza2010mh@gmail.com

### Please Cite This Article Using:

Mohebbi, A., Bagheri, J., "Investigation of Naphthenic Acid and Chloride Corrosion in the Crude Oil Preheat Exchanger of Shiraz Refinery According to API 581 Standard", Journal of Farayandno – Vol. 21 – No. 93, pp. 63-78, In Persian, (2026).



DOI: 10.22034/farayandno.2026.2073925.2021



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-Non Commercial 4.0 International Licenses (CC BY-NC 4.0).

## بررسی خوردگی اسید نفتنیک و کلراید در مبدل پیش گرمایش نفت خام طبق استاندارد API 581

علیرضا محبی<sup>1\*</sup>، جمال باقری<sup>1</sup>

<sup>1</sup> کارشناس ارشد عملیات پالایش، پالایشگاه شیراز، شیراز

دریافت: 1404/09/15 پذیرش: 1405/02/06

### چکیده

در شبکه پیش گرمایش نفت خام پالایشگاه شیراز، دسته لوله یکی از مبدلهای حرارتی که از نفت گاز جهت بالا بردن دمای نفت خام استفاده می کند، به علت خوردگی چندین مرتبه تعویض شده است. اسید نفتنیک و کلراید از جمله مهمترین مواد خورنده در فرآیند پالایش نفت خام هستند. به وسیله شبیه سازی با نرم افزار HTRI، دمای سطح لوله ها در گذرهای لوله مبدل حرارتی محاسبه شد. سپس، امکان همپوشانی دمای محاسبه شده نرم افزار HTRI با محدوده دمای خطر خوردگی اسید نفتنیک در استاندارد API 581 بررسی شده است. طبق استاندارد API 581، فولاد زنگ نزن 316L حاوی حداقل 2/5 درصد مولیبدنیوم جهت جلوگیری از خوردگی برای لوله های مبدل حرارتی پیشنهاد می شود. مولیبدنیوم لایه محافظ را تثبیت کرده و مقاومت به خوردگی حفره ای را افزایش می دهد.

**کلمات کلیدی:** خوردگی، اسید نفتنیک، کلراید، استاندارد API 581، مولیبدنیوم.

\* alireza2010mh@gmail.com

## 1- مقدمه

1-1- خوردگی اسید نفتنیک<sup>1</sup>

اسید نفتنیک از جمله مهمترین مواد خورنده در فرآیند پالایش نفت خام<sup>2</sup> است [1-7]. خوردگی اسید نفتنیک در متون علمی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. آنسیون<sup>3</sup> و همکارانش در سال 2025 یک مدل پویا را برای تخمین عمر باقیمانده تجهیزات در فرآیند پالایش نفت خام توسعه دادند. آنها مدل توسعه یافته را جهت مدیریت خوردگی اسید نفتنیک و خوردگی سولفیدی و بهبود کارایی و پایداری فرآیندهای تولید انرژی پیشنهاد دادند [1]. سیلوا<sup>4</sup> و همکارانش در سال 2022 خوردگی فولاد API 5L توسط اسید نفتنیک در سیستم نفت خام و فاز آبی را با استفاده از اندازه گیری های الکتروشیمیایی و آنالیز سطح بررسی کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که محصولات خوردگی بین دو فاز تقسیم شدند [2]. باروس<sup>5</sup> و همکارانش در سال 2022 مکانیسم های تشکیل اسید نفتنیک در نمونه های نفت خام و نیز پدیده های خوردگی فلزات و تشکیل نفتنات ها را بررسی کردند [3]. بنزیان<sup>6</sup> و همکارانش در سال 2021 آسیب های خوردگی ناشی از کلراید سدیم، کلراید کلسیم، اسیدهای نفتنیک و ترکیبات حاوی گوگرد در اجزا سیستم لوله کشی (زانویی ها)<sup>7</sup> را بررسی کردند. آنها با توجه به نتایج عددی حاصل از مدلسازی جریان با استفاده از دینامیک سیالات محاسباتی، راه حل هایی را برای جلوگیری از خوردگی و بهبود ایمنی پالایشگاه نفت خام ارائه دادند [4]. ژیافی<sup>8</sup> و همکارانش در سال 2020 تأثیر سرعت جریان و تلاطم جریان نفت خام بر خوردگی اسید نفتنیک را از طریق شبیه سازی دینامیک سیالات محاسباتی بررسی کردند. نتایج بررسی آنها نشان داد که سرعت جریان بالا و شدت تلاطم قوی، ادغام حفره های خوردگی را تسریع می کند [5]. یون و سرینیواسان<sup>9</sup> در سال 2019 فرآوری نفت خام های با کیفیت پایین حاوی اسیدهای نفتنیک و ترکیبات سولفیدی در واحدهای تقطیر نفت خام را مورد بررسی قرار دادند. آنها با توسعه یک برنامه جامع صنعتی، تأثیر شیمی نفت خام بر خوردگی اسید نفتنیک و خوردگی سولفیدی را ارائه دادند [6]. یانگ<sup>10</sup> و همکارانش در سال 2019 ویژگی های اسیدهای نفتنیک در تعدادی از نمونه های نفت خام و فرآورده های نفتی تصفیه شده را با استفاده از کروماتوگرافی مایع تعیین کردند [7]. اسید نفتنیک ناخالصی های موجود در لایه رویین<sup>11</sup> روی فلز پایه را ناپایدار کرده و مقاومت در برابر خوردگی را کاهش می دهد [8]. طی واکنش فلز (آهن) با اسید نفتنیک، آهن فلزی اکسید شده و نفتنات آهن<sup>12</sup> محلول در نفت ایجاد می شود [9, 10]. محصول واکنش خوردگی (نفتنات آهن) در نفت خام محلول بوده و در نتیجه هیچ گونه رسوب

<sup>1</sup> Naphthenic acid

<sup>2</sup> Crude oil

<sup>3</sup> Ancione

<sup>4</sup> Silva

<sup>5</sup> Barros

<sup>6</sup> Benziane

<sup>7</sup> Elbows

<sup>8</sup> Xiaofei

<sup>9</sup> Yoon and Srinivasan

<sup>1</sup> Yang

<sup>1</sup> Passive film

<sup>1</sup> Iron naphthenate

0

1

2

محافظی روی سطح فلز تشکیل نخواهد شد [10]. بنابراین، اسید نفتنیک سطح فلز پایه را بدون رسوب محافظ رها کرده که باعث خوردگی در تجهیزات پالایشگاهی می‌شود [11].

میزان اسیدی بودن نفت خام عبارت است از میزان میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید موردنیاز برای خنثی‌سازی یک گرم نفت خام. اگر شاخص عدد اسیدی از مقدار 0/5 فراتر رود، نفت خام اسیدی در نظر گرفته می‌شود [10-12]. اسیدی بودن نفت خام به علت وجود اسید نفتنیک در آن است [11]. مطابق با جدول 1، میزان اسیدی بودن نفت خام در پالایشگاه شیراز برابر با 0/12 میلی‌گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نفت خام است.

#### جدول 1- میزان اسیدی بودن نفت خام در پالایشگاه شیراز

NATIONAL IRANIAN OIL COMPANY (NIOC)  
RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM INDUSTRY (RIPI)  
CRUDE OIL AND PETROLEUM PRODUCTS EVALUATION DEPARTMENT  
CRUDE OIL GENERAL PROPERTIES ANALYSIS

CHARACTERISTICS	UNITS	RESULT
Total Acid Number	mg KOH/g	0.12

اسید نفتنیک به‌عنوان یک عامل خوردگی در فاز مایع در تجهیزات پالایشگاهی عمل می‌کند. دما و جرم مولکولی دو عامل مؤثر بر میزان حل شدن اسید نفتنیک در آب هستند. در عملیات نمک‌زدایی<sup>13</sup> نفت خام، از آب داغ به‌عنوان عامل استخراج استفاده می‌شود [13, 14] که می‌تواند اسید نفتنیک را در خود حل کند. هنگامی که اسید نفتنیک با جرم مولکولی پایین جذب آب می‌شود شاخص پی‌اچ آب را پایین آورده و احتمال خوردگی را افزایش می‌دهد. سیالات هیدروکربنی حاوی اسید نفتنیک می‌توانند شبکه مبدل‌های پیش‌گرمایش<sup>14</sup> را تحت تأثیر خوردگی قرار دهند [15]. مطابق با نتایج آزمایشگاه در جدول 2، در پالایشگاه شیراز آب تزریقی به نفت خام جهت جذب و حذف نمک، دارای شاخص پی‌اچ بازی بوده اما خروجی آب نمک‌زدا<sup>15</sup> دارای شاخص پی‌اچ اسیدی بوده که به‌وضوح نشان از وجود اسید نفتنیک در ساختار نفت خام ورودی پالایشگاه شیراز دارد. طی استعلامی که از پالایشگاه‌های اصفهان، بندرعباس، اراک، آبادان و تبریز گرفته شده، هیچکدام از پالایشگاه‌های ذکر گردیده با مشکل پی‌اچ اسیدی در آب خروجی از ظروف نمک‌زدا مواجه نیستند.

#### جدول 2- شاخص پی‌اچ بازی در آب تزریقی به نفت خام و شاخص پی‌اچ اسیدی در خروجی آب نمک‌زدا

SAMPLE	PH			
	TEST	M	A	N
آب تزریقی به نفت خام دارای شاخص پی‌اچ بازی (در حدود ۹-۸)	PH	8.0-9.0	8.0-9.0	8.0-9.0
	PH	<4.4	<4.4	<4.4
آب خروجی از نمک‌زدا، دارای شاخص پی‌اچ اسیدی (در حدود کمتر از ۴.۴)	PH	<4.4	<4.4	<4.4
	DESALTER	<4.4	<4.4	<4.4

<sup>13</sup> Desalting

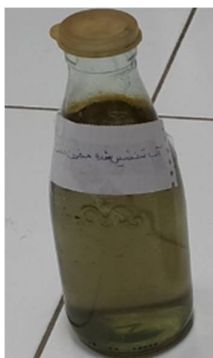
<sup>14</sup> Preheat exchanger network

<sup>15</sup> Desalter

## 1-2- خوردگی یون کلراید<sup>16</sup>

علاوه بر اسید نفتنیک، خوردگی ناشی از یون کلراید نیز از موضوعات مهم خوردگی در پالایشگاه نفت است [4]. اگرچه فیلم رویین (لایه اکسید روی سطح فلز) خوردگی یکنواخت فولاد زنگ‌نزن را<sup>17</sup> در محیط‌های اکسیدی به‌طور مؤثر کاهش می‌دهد، اما در حضور کلراید نمی‌تواند در برابر تخریب موضعی مقاومت کند [16]. لایه محافظ روی سطح فولاد زنگ‌نزن، فلز پایه را می‌پوشاند. اگر مکان‌های آسیب‌پذیر روی فیلم رویین باعث تحلیل رفتن لایه محافظ شود، تجزیه فولاد زیرین باعث تجمع یون‌های فلزی با بار مثبت می‌شود. بنابراین، آنیون‌های مهاجم با بار منفی (مانند یون‌های کلراید) به مکان عیب منتقل شده تا محل عیب از نظر بار الکتریکی خنثی بماند. به دلیل حضور و ممانعت یون‌های کلراید، توانایی فولاد زنگ‌نزن برای بازسازی<sup>8</sup> فیلم محافظ در محلول‌های حاوی یون‌های کلراید کاهش می‌یابد. در نتیجه، سرعت تجزیه فولاد افزایش یافته و خوردگی موضعی<sup>9</sup> (خوردگی حفره‌ای)<sup>20</sup> به وجود می‌آید [17]. در خوردگی حفره‌ای، در یک محل مشخص سرعت خوردگی از محیط اطراف بیشتر خواهد بود که باعث ایجاد حفره در سطح فلز خواهد شد. در خوردگی حفره‌ای به دلیل نسبت بالای سطح بزرگ محافظت‌شده کاتد (قسمت رویین فلز) به سطح کوچک آنود (قسمت فعال فلز)، خوردگی گالوانی<sup>1</sup> (فرآیند اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی) به سرعت اتفاق می‌افتد که منجر به تجزیه زیان‌آور فلز، نفوذ خوردگی و ایجاد حفره‌ای عمیق‌تر می‌شود. [18]. یون‌های کلراید به دلیل تخریب فیلم اکسید روی سطح فلز، محافظت از فلز پایه را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [19]. جهت تعیین شدت میزان خوردگی به علت تخریب لایه رویین در سطح فلزات، غلظت کلراید یک عامل تأثیرگذار خواهد بود [20]. [21]. کلر با سایز کوچک به لایه محافظ نفوذ کرده و تأثیر زیادی بر فعال کردن خوردگی حفره‌ای دارد [22, 23]. تولید نفت خام در میدان‌های نفتی<sup>22</sup> معمولاً همراه با تولید آب (آب سازند)<sup>23</sup> است. با افزایش زمان بهره‌برداری از اکثر مخازن نفتی، به‌طور پیوسته مقدار و نیز شوری<sup>24</sup> آب تولیدی افزایش می‌یابد [24]. نتیجه آزمایشگاه برای غلظت کلراید در آب همراه نفت خام در پالایشگاه شیراز برابر با 270 ppm اندازه‌گیری شده است (شکل 1).

<sup>1</sup> Chloride	6
<sup>1</sup> Stainless steel	7
<sup>1</sup> Repassivation	8
<sup>1</sup> Localized corrosion	9
<sup>2</sup> Pitting	0
<sup>2</sup> Galvanic corrosion	1
<sup>2</sup> Oil fields	2
<sup>2</sup> Formation water	3
<sup>2</sup> Salinity	4



شکل 1- نمونه آب همراه نفت خام در پالایشگاه شیراز

**3-1- بررسی خوردگی در مبدل پیش گرمایش نفت خام در پالایشگاه شیراز**  
 مطابق با شکل 2، دسته لوله<sup>25</sup> مربوط به مبدل حرارتی نفت خام (سمت پوسته)<sup>26</sup> و نفت گاز<sup>27</sup> (سمت لوله)<sup>28</sup> در پالایشگاه شیراز به علت خوردگی در اولین گذر لوله<sup>29</sup> تعویض شده است.



شکل 2- تعویض دسته لوله مبدل حرارتی نفت خام در پالایشگاه شیراز

از جمله روش‌های مطرح در حل این مشکل که در تیر ماه 1402 در پالایشگاه شیراز اجرایی شده است، تغییر در نقطه تزریق آب شستشو (جهت حل کردن و حذف نمک موجود در نفت خام) است. قابلیت هدایت جریان الکتریکی برای آب از نفت بیشتر بوده و به همین دلیل سطوح مرطوب با آب بیشتر مستعد خوردگی هستند [25]. همان‌طور

<sup>25</sup> Tube bundle

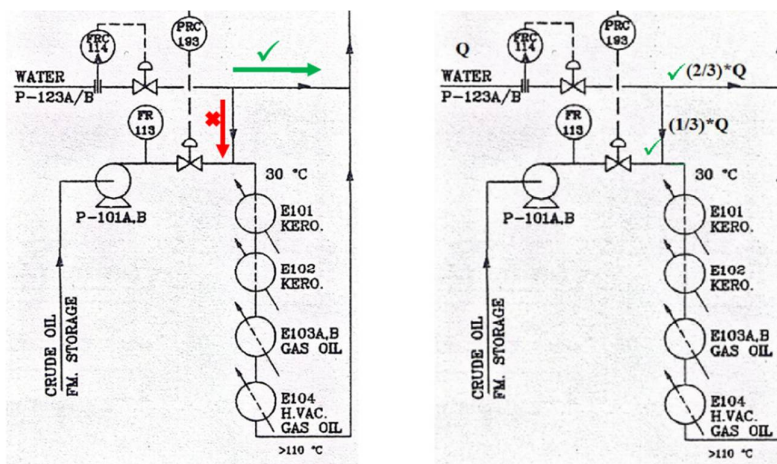
<sup>26</sup> Shell

<sup>27</sup> Gasoil

<sup>28</sup> Tube

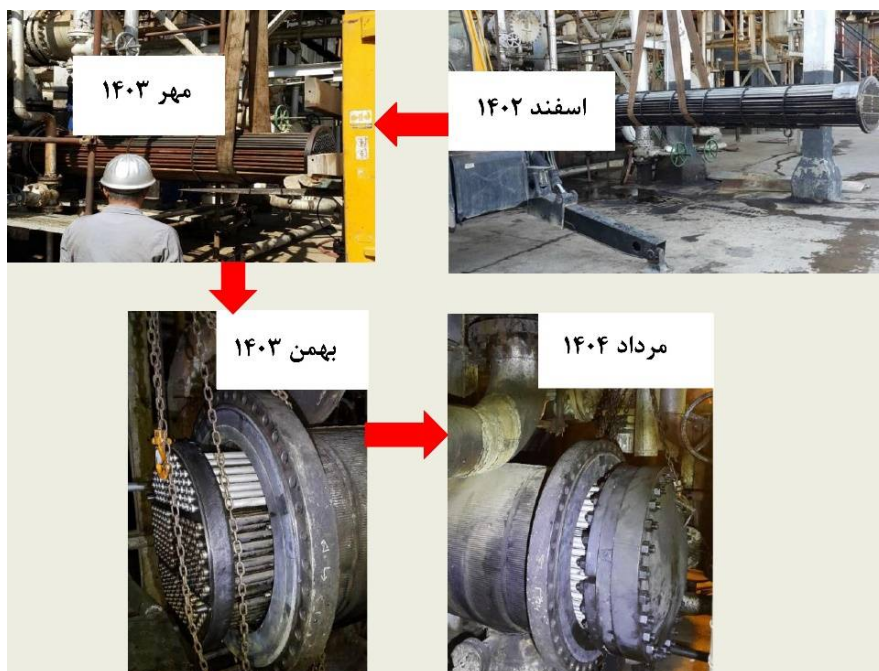
<sup>29</sup> Tube pass

که در شکل 3-الف نشان داده شده است، تزریق آب به مسیر نفت خام از ورودی مبدل 101 قطع و به نفت خام خروجی در مبدل 104 برقرار شد.



شکل 3- تغییر محل تزریق آب شستشو به مسیر نفت خام

در نتیجه اجرای چهار ماهه این طرح، افت فشار در مبدل 102 دو برابر شد. بنابراین، این طرح اصلاح شد و مطابق با شکل 3-ب، ثلث آب شستشو به مسیر نفت خام به ورودی مبدل 101 و بقیه مقدار آب (بیش از 60 درصد کل مقدار آب شستشو) به نفت خام خروجی در مبدل 104 برقرار شد. اما پس از شروع اجرای طرح اصلاح شده در آبان ماه 1402 نیز مطابق با شکل 4، مسئله خوردگی در اولین گذر لوله در دسته لوله مربوط به مبدل حرارتی 103 (مبدل حرارتی نفت خام- نفت گاز) در پالایشگاه شیراز تداوم یافت.



شکل 4- تاریخ تعویض دسته لوله مربوط به مبدل حرارتی 103 به علت خوردگی در اولین گذر لوله

مطابق با شکل 5، ضخامت لوله‌های اولین گذر لوله در دسته لوله مربوط به مبدل حرارتی نفت-نفت گاز برابر با 2/108 میلی‌متر است.



شکل 5- ضخامت لوله‌های اولین گذر لوله در دسته لوله مربوط به مبدل حرارتی نفت خام - نفت گاز

می‌توان نرخ خوردگی را با توجه به ضخامت لوله‌های اولین گذر لوله و نیز بازه زمانی تعویض دسته لوله مربوط به مبدل حرارتی نفت خام-نفت گاز در پالایشگاه شیراز را محاسبه نمود (جدول 3).

جدول 3- نرخ خوردگی مبدل حرارتی نفت خام-نفت گاز

نرخ خوردگی	بازه زمانی
3/6 میلیمتر در سال	22 اسفند 1402 – 16 مهر 1403
6/3 میلیمتر در سال	16 مهر 1403 – 11 بهمن 1403
4/2 میلیمتر در سال	11 بهمن 1403 – 27 مرداد 1404
4/7 میلیمتر در سال	میانگین

#### 4-1- اهداف

با توجه به پابرجا ماندن مشکل خوردگی در اولین گذر لوله مربوط به مبدل پیش‌گرمایش نفت خام و نیز داده‌های آزمایشگاهی در پالایشگاه شیراز در مورد اسید نفتنیک و یون کلراید، بررسی احتمال خوردگی بر مبنای اسید نفتنیک و یون کلراید در دستور کار قرار گرفت. در این راستا از استاندارد API 581 ویرایش سوم نسخه سال 2020 که شامل پیوست اول و دوم است، استفاده شده است. طبق استاندارد API 581، خوردگی مربوط به اسید نفتنیک در محدوده دمایی  $204^{\circ}\text{C} - 399^{\circ}\text{C}$  (بالای  $204^{\circ}\text{C}$ ) در مکانی که فاز مایع وجود دارد رخ خواهد داد.

خوردگی موضعی و عمومی یکنواخت دو نوع اصلی خوردگی هستند. در خوردگی عمومی<sup>30</sup>، کاهش یکنواخت ضخامت در تمام سطح فلز در معرض سیال خورنده مشاهده می‌شود. خوردگی عمومی معمول‌ترین و درعین حال کم‌ضررترین نوع خوردگی است. در خوردگی موضعی، برخی از مکان‌های خاص از فلز تحت خوردگی شدید قرار گرفته و ضخامت در نقاط مذکور به میزان زیادی کاهش خواهد یافت [15]. مطابق با استاندارد API 581 در جدول 4، دو نوع اصلی خوردگی موضعی و عمومی بر مبنای مواد خورنده مشخص می‌شود [8]. برای خوردگی کلراید کاهش ضخامت از نوع

<sup>3</sup> Generalized corrosion

خوردگی موضعی است. برای خوردگی اسید نفتتیک بسته به میزان اسیدی بودن نفت خام، کاهش ضخامت از نوع خوردگی موضعی یا عمومی است.

جدول 4- انواع کاهش ضخامت [8]

Thinning Mechanism	Condition	Type of Thinning
Hydrochloric acid (HCl) corrosion	—	Local
High temperature sulfidic/naphthenic acid corrosion	TAN ≤ 0.5	General
	TAN > 0.5	Local

طبق جدول استاندارد API 581 و میزان اسیدی بودن نفت خام در پالایشگاه شیراز (0/12 میلی گرم پتاسیم هیدروکسید بر گرم نفت خام)، خوردگی اسید نفتتیک در پالایشگاه شیراز از نوع عمومی یکنواخت است. از جمله قابلیت‌های مهم نرم‌افزار HTRI محاسبه دمای سطح<sup>31</sup> لوله‌ها است. پس از شبیه‌سازی مبدل حرارتی مذکور با نرم‌افزار HTRI، دمای سطح لوله‌ها در گذرهای لوله مبدل حرارتی محاسبه می‌شود. در صورت همپوشانی دمای محاسبه‌شده سطح لوله‌ها با محدوده خطر خوردگی اسید نفتتیک در استاندارد API 581، خوردگی اسید نفتتیک رخ خواهد داد. در این صورت، جنس مناسب برای لوله‌های مبدل حرارتی با توجه به استاندارد API 581 انتخاب می‌شود.

## 2- شبیه‌سازی مبدل حرارتی نفت خام (سمت پوسته) - نفت گاز (سمت لوله)

در ابتدا ویژگی‌های نفت خام و نفت گاز را مطابق با جدول‌های 7-5 به وسیله ابزار برش نفتی<sup>32</sup> نرم‌افزار PetroSIM تعریف می‌کنیم.

جدول 5- آنالیز تقطیر نفت خام

Frac. No.	Boiling Range, °C	Sp.Gr. @ 15,56°C	Cumulative Yield, vol. %
1	IBP-15	0/5380	2/21
2	15-100	0/7161	12/87
3	100-150	0/7653	21/09
4	150-200	0/7961	29/57
5	200-250	0/8225	37/42
6	250-300	0/8494	45/11
7	300-350	0/8611	53/10
8	350-425	0/9180	64/76
9	425-475	0/9413	71/88
10	475-530	0/9588	79/37
11	530-565	0/9715	84/16
12	565+	1/0618	100

<sup>31</sup> Skin temperature

<sup>32</sup> Refinery Assay Tool

**جدول 6- آنالیز تقطیر نفت گاز**

Sp.Gr. @ 15/56 °C	IBP (°C)	5%	10%	30%	50%	70%	90%	95%	FBP
0/8515	186	251	266	291	304	315	331	338	346

**جدول 7- داده های عملیاتی نفت گاز**

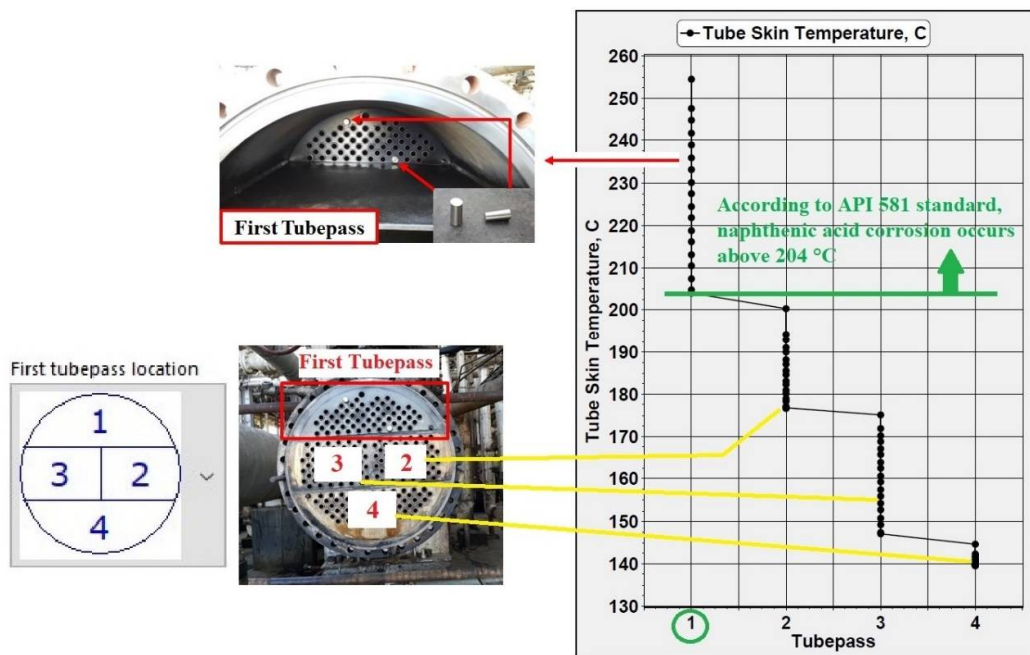
	سرعت جریان، m/s	فشار عملیاتی، bar
نفت خام	1/56	21
نفت گاز	2/47	10

سپس پرونده ایجاد شده در نرم افزار PetroSIM را در نرم افزار HTRI وارد می کنیم. در نهایت، شبیه سازی مبدل حرارتی در شبیه ساز HTRI انجام می دهیم. با توجه به جدول 8، مقایسه نتایج شبیه سازی و نتایج تجربی واحد نشان دهنده میزان خطای پایین شبیه سازی است.

**جدول 8- مقایسه داده واحد با نتایج شبیه سازی**

تاریخ	دمای ورودی نفت خام °C	دمای ورودی نفت گاز °C	مقدار جریان نفت خام kg/s	مقدار جریان نفت گاز kg/s	دمای خروجی نفت خام، °C	
					داده واحد	نتیجه شبیه سازی
شهریور 1404	92	290	43/8	11/5	125	124
اردیبهشت 1404	86	275	44	8/8	113	112
بهمن 1403	86	285	43/6	9/5	116	114
مهر 1403	84	280	43/7	9/2	112	112
تیر 1403	84	290	44/3	9/1	115	113

**3- نتایج و بحث**
**3-1- اسید نفتیک و انتخاب فولادهای زنگ نزن آستنیتی نوع کم کربن**



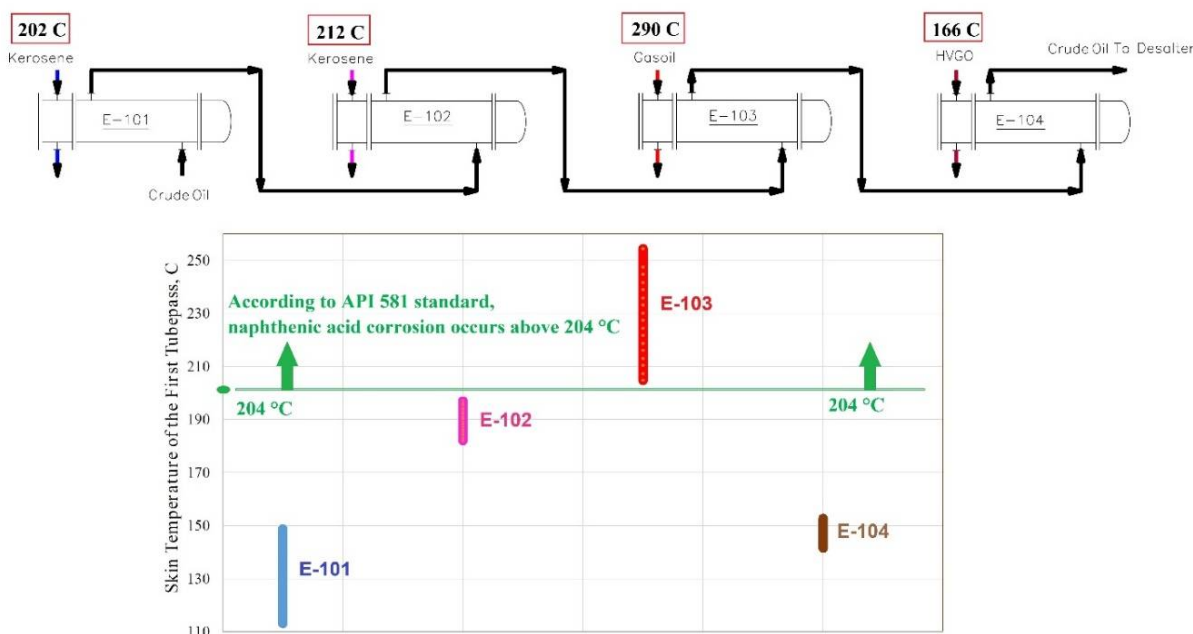
شکل 6- محاسبه دمای سطح لوله‌ها در گذرهای لوله مبدل حرارتی نفت خام- نفت گاز (مبدل 103) با نرم‌افزار HTRI طبق استاندارد API 581، خوردگی مربوط به اسید نفتتیک در محدوده دمایی  $204^{\circ}\text{C}$  -  $399^{\circ}\text{C}$  (بالای  $204^{\circ}\text{C}$ ) در مکانی که فاز مایع وجود دارد رخ خواهد داد. دمای سطح لوله‌ها با نرم‌افزار HTRI محاسبه شده است. همان‌طور که در شکل 6 مشاهده می‌شود، دمای سطح لوله‌ها فقط در اولین گذر لوله بالای  $204^{\circ}\text{C}$  بوده و در گذرهای لوله دوم تا چهارم کمتر از این مقدار است که این امر مطابق با نتایج خوردگی واحد عملیاتی بوده که فقط در اولین گذر لوله، خوردگی رخ داده است. شکل 6 مربوط به مهر ماه 1403 است که پس از مسدود شدن اولیه دو تیوب با میزان تخریب بالا در اولین گذر لوله، تست پوسته مبدل در فشار 40 بار به مدت یک ساعت انجام شد و به دلیل نشتی زیاد در اولین گذر لوله، دسته لوله به طور کامل تعویض شد. مطابق با استاندارد API 581، فولادهای زنگ‌زن آستنیتی<sup>33</sup> مانند فولاد زنگ‌زن نوع 316) با حداقل 2/5 درصد مولیبدنیوم<sup>34</sup> بهترین میزان مقاومت نسبت به اسید نفتتیک را فراهم می‌کنند. همچنین آلیاژهای کروم-آهن (حاوی 5-12 درصد کروم) و فولاد کربنی که در صنایع پالایشگاهی به کار می‌روند، نسبت به خوردگی اسید نفتتیک بسیار آسیب‌پذیر هستند [8]. جنس فعلی اولین گذر لوله مبدل، ASTM A268 TP405 است که فاقد مولیبدنیوم و حاوی 11/5-14/5 درصد کروم بوده که در برابر خوردگی اسید نفتتیک در دماهای بالاتر از  $204^{\circ}\text{C}$  آسیب‌پذیر است [26].

<sup>3</sup> Austenitic stainless steel

3

<sup>3</sup> Molybdenum

4



شکل 7- محاسبه دمای سطح لوله‌ها در اولین گذر لوله مبدل‌های حرارتی پیش‌گرمایش نفت خام با نرم‌افزار HTRI

شبه‌سازی مشابهی برای سایر مبدل‌های حرارتی پیش‌گرمایش نفت خام قبل از نمک‌زدا با نرم‌افزار HTRI انجام شد. مطابق با شکل 7، اگرچه جنس سایر مبدل‌های حرارتی پیش‌گرمایش نفت خام (101 و 102 و 104)، فولاد کربنی است، اما در طول این مدت این مبدل‌ها دچار خوردگی و تعویض دسته لوله نشدند. به علت عدم همپوشانی دمای محاسبه‌شده سطح لوله‌ها در اولین گذر لوله برای سایر مبدل‌های حرارتی پیش‌گرمایش نفت خام (مبدل‌های 101 و 102 و 104) با محدوده خطر خوردگی اسید نفتیک در استاندارد API 581، برای این مبدل‌های حرارتی خوردگی اسید نفتیک رخ نداده است. اما ناحیه ریسک خوردگی اسید نفتیک در استاندارد API 581 با دمای محاسبه‌شده سطح لوله‌ها در اولین گذر لوله برای مبدل حرارتی نفت خام- نفت گاز (مبدل 103) کاملاً اشتراک دارند به همین دلیل این مبدل نسبت به خوردگی اسید نفتیک بسیار آسیب‌پذیر است و در طول کمتر از دو سال، سه بار دسته لوله مبدل تعویض شد. فولادهای زنگ‌نزن نوع 316، به علت دارا بودن مولیبدنیوم به‌عنوان مواد مقاوم به خوردگی اسید نفتیک در نظر گرفته می‌شود. جهت کاهش خوردگی تجهیزات پالایشگاهی به اسید نفتیک، مواد ساخت تجهیزات باید از فولاد آلیاژی و فولاد کربنی به فولاد زنگ‌نزن نوع 316 حاوی مولیبدنیوم ارتقا یابند [15]. جهت افزایش مقاومت به خوردگی حفره‌ای در محیط‌های حاوی یون‌های مهاجم کلراید، مولیبدنیوم به فولادهای زنگ‌نزن اضافه می‌شود. نوع کم‌کربن فولادهای زنگ‌نزن که با حرف انگلیسی L (مانند 316L) نمایش داده می‌شود، از تشکیل کاربید کروم<sup>85</sup> (که عامل کاهش میزان کروم سطح است) در دمای بالای جوشکاری جلوگیری می‌کند. در نتیجه، فولاد زنگ‌نزن کم‌کربن 316L (حاوی 2-3 درصد مولیبدنیوم) به دلیل قابلیت جوشکاری مناسب و مقاومت بالای خوردگی، کاربردهای متعددی دارد [19, 27]. کلراید مقاومت فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی به خوردگی حفره‌ای را کاهش می‌دهد. علاوه بر شرایط محیطی، جنس مواد نیز در خوردگی حفره‌ای سهیم است. فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع 316

<sup>3</sup> Chromium carbide

شامل مولیبدنیوم، مقاومت به خوردگی حفره‌ای را ارتقا می‌دهد [28]. مولیبدنیوم فیلم محافظ کروم را در محلول حاوی کلراید به‌طور پایدار نگه‌داشته و احتمال شروع خوردگی را کاهش می‌دهد [29].

### 3-2- یون کلراید و عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای<sup>36</sup>

به دلیل ویژگی‌های مفید و مؤثر مولیبدنیوم، اگر آلیاژ آهن-کروم شامل درصد کمتر کروم اما حاوی مولیبدنیوم باشد به همان میزان می‌تواند با خوردگی حفره‌ای مقابله کند که آلیاژ آهن-کروم شامل درصد بیشتر کروم بدون مولیبدنیوم باشد [30]. در شرایط نامساعد محیطی مانند غلظت بالای کلراید، لایه محافظ به‌شدت تضعیف خواهد شد. در نتیجه، تجزیه فلز پایه در زیر لایه رویین، به دلیل تخریب لایه محافظ با شتاب بالایی اتفاق می‌افتد. میزان نفوذ بالا، آنیون مهاجم چون کلراید را قادر می‌سازد تا به فیلم محافظ نفوذ کرده و خود را به مکان فعال خوردگی رسانده و خوردگی موضعی ایجاد کند [31]. وجود کروم، مولیبدنیوم و نیتروژن در فولاد زنگ‌نزن مقاومت به خوردگی حفره‌ای را بهبود می‌دهند. عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای بر اساس درصد جرمی کروم، مولیبدنیوم و نیتروژن با معادله زیر بیان می‌گردد [25, 28, 31]:

$$PREN = \%Chromium + 3.3 \%Molybdenum + 16 \%Nitrogen \quad (1)$$

عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای عددی است که توانایی استقامت کردن فلز در شرایط مستعد خوردگی حفره‌ای را نشان می‌دهد. تأثیر اضافه کردن مولیبدنیوم بر افزایش این عدد و بهبود مقاومت به خوردگی حفره‌ای سه برابر تأثیر اضافه کردن کروم است. بنابراین، وجود مولیبدنیوم توانایی فولاد در مقابله با خوردگی حفره‌ای را به‌صورت قابل‌ملاحظه‌ای بالا می‌برد [31]. محاسبه عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای، روشی برای ارزیابی میزان حساسیت فولادهای زنگ‌نزن شامل آهن-کروم-مولیبدنیوم (آلیاژهای مقاوم به خوردگی) است. عدد بزرگ‌تر، نشانگر مقاومت بالاتر نسبت به خوردگی حفره‌ای است [25]. مطابق با شکل 6، ترکیب یک نمونه لوله فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع 316 با استفاده از دستگاه آنالیز فلزات<sup>37</sup> اندازه‌گیری شده است که برای محاسبه عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای به کار می‌رود. محاسبه عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای برای جنس فعلی اولین گذر لوله مبدل (ASTM A268 TP405) محتوی 13 درصد کروم و فاقد مولیبدنیوم) و جنس پیشنهادی اولین گذر لوله مبدل (فولاد زنگ‌نزن آستنیتی نوع 316 شامل 15/38 درصد کروم و 2/39 درصد مولیبدنیوم) در شکل 8 نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل 8 مشاهده می‌شود، عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای برای جنس پیشنهادی 10/2 واحد بیشتر از جنس فعلی بوده که مقاومت بیشتر نسبت به خوردگی حفره‌ای (ناشی از یون کلراید) را نشان می‌دهد.

<sup>3</sup> Pitting Resistance Equivalent Number

6

<sup>3</sup> Metal analyzer

7



شکل 8- مقایسه عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای برای جنس فعلی و پیشنهادی اولین گذر لوله

#### 4- نتیجه‌گیری

مهمترین موضوع در این مقاله تشخیص دلیل خوردگی است. به علت همپوشانی دمای محاسبه شده سطح لوله‌ها در اولین گذر لوله با محدوده خطر خوردگی اسید نفتنیک در استاندارد API 581، وقوع خوردگی اسید نفتنیک در این گذر لوله محتمل خواهد بود که این امر مطابق با نتایج خوردگی واحد عملیاتی بوده که فقط در اولین گذر لوله مبدل حرارتی، خوردگی رخ داده است. در این صورت، جنس مناسب برای لوله‌های مبدل حرارتی با توجه به استاندارد API 581 انتخاب می‌شود. اضافه کردن مولیبدنیوم پایداری فیلم محافظ فولاد در برابر اسید نفتنیک و عدد معادل مقاومت نسبت به خوردگی حفره‌ای ناشی از کلراید را افزایش می‌دهد. بنابراین، فولاد زنگ‌نزن نوع 316 کم کربن با قابلیت جوشکاری مناسب، به علت دارا بودن مولیبدنیوم در کنار مقدار مناسب کروم گزینه مناسبی برای استفاده در مبدل با سیال حاوی اسید نفتنیک و آنیون کلراید است. اما تنها راه محافظت از فولاد در برابر اسید نفتنیک و آنیون کلراید، استفاده از مولیبدنیوم در ترکیب فولاد نیست. با استفاده از نمک‌های معدنی مانند نمک سدیم مولیبدات نیز می‌توان آنیون منفی مولیبدات را در محیط ایجاد کرد. مولیبدات به عنوان بازدارنده خوردگی برای فولاد شناخته می‌شود. مولیبدات با جذب رقابتی روی سطح فلز و تشکیل یک لایه جذب شده روی فیلم اکسید و نیز تشکیل یک نمک نامحلول با یون‌های فلزی، دیواره حفره خوردگی را پوشش داده و از رشد آن جلوگیری کرده و تشکیل مجدد لایه محافظ را بهبود می‌دهد. در نتیجه، از نفوذ یون‌های تهاجمی چون کلراید جلوگیری می‌کند و سرعت خوردگی حفره‌ای را کاهش می‌دهد.

#### 5- منابع

- [1] G. Ancione, P. Bragatto, and M. F. Milazzo, "A Bayesian approach integrating real-time monitoring data for the estimation of a dynamic RUL of equipment affected by sulfidation and naphthenic acids corrosion," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 95, pp. 105582, 2025.

- [2] R. M. Silva, H. B. Suffredini, I. N. Bastos, L. F. Santos, and A. M. Simoes, "Naphthenic acid corrosion of API 5L X70 steel in aqueous/oil environment using electrochemical surface-resolved and analytical techniques," *Electrochimica Acta*, vol. 407, pp. 139900, 2022.
- [3] E. V. Barros, P. R. Filgueiras, V. Lacerda Jr, R. P. Rodgers, and W. Romão, "Characterization of naphthenic acids in crude oil samples—A literature review," *Fuel*, vol. 319, pp. 123775, 2022.
- [4] M. Meriem-Benziane, B. Bou-Said, B. G. N. Muthanna, and I. Boudissa, "Numerical study of elbow corrosion in the presence of sodium chloride, calcium chloride, naphthenic acids, and sulfur in crude oil," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 198, pp. 108124, 2021.
- [5] Z. Xiaofei, M. Tao, H. Xiaochun, Z. Jinde, W. Xiaoyi, and R. Sixian, "Flow accelerated naphthenic acid corrosion during high acid crude oil refining," *Engineering Failure Analysis*, vol. 117, pp. 104802, 2020.
- [6] Y. Yoon and S. Srinivasan, "A Review of Naphthenic Acid Corrosion and Sulfidic Corrosion in Crude Oil Refining Applications," in *The NACE International Annual Conference, 2019: NACE International*, pp. 1–15 .
- [7] C. Yang et al., "Characterization of naphthenic acids in crude oils and refined petroleum products," *Fuel*, vol. 255, pp. 115849, 2019.
- [8] American Petroleum Institute (API), *Risk-Based Inspection, Base Resource Document, API 581, Third Edition*, Washington: API Publishing Services, 2020.
- [9] R. Chakravarthy et al., "Determination of naphthenic acid number in petroleum crude oils and their fractions by mid-Fourier transform infrared spectroscopy," *Energy & Fuels*, vol. 30, no. 10, pp. 8579–8586, 2016.
- [10] Y. Kurapati, W. Robbins, G. Bota, and D. Young, "Corrosion Behavior of Naphthenic Acids Isolated from Vacuum Gas Oil Fractions," in *NACE CORROSION, 2018: NACE*, pp. NACE–2018–11071 .
- [11] C. Wu, A. De Visscher, and I. D. Gates, "On naphthenic acids removal from crude oil and oil sands process-affected water," *Fuel*, vol. 253, pp. 1229–1246, 2019.
- [12] S. Nasir Shah, M. I. A. Mutalib, R. B. M. Pilus, and K. C. Lethesh, "Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 1, pp. 106–111, 2015.
- [13] م. محمدی، ر. گلپاشا، س. سلطانهلی، "بررسی نحوه عملکرد انواع نمک زدای الکتروستاتیک نفت خام"، نشریه علمی فرآیند نو، سال هفتم، شماره 39، صص. 23-33، پاییز 1391.
- [14] م. صفوی، ر. گلپاشا، "شبیه‌سازی و بررسی عملکرد نمک‌زدای پالایشگاه بندرعباس"، نشریه علمی فرآیند نو، سال هشتم، شماره 43، صص. 50-59، پاییز 1392.
- [15] J. G. Speight, *High acid crudes*. Gulf Professional Publishing, 2014.
- [16] V. Zatkalíková and L. Markovičová, "Influence of temperature on corrosion resistance of austenitic stainless steel in  $Cl^-$  containing solutions," *Production Engineering Archives*, vol. 25, pp. 43–46, 2019.
- [17] R. Loto, O. Joseph, and O. Akanji, "Electrochemical corrosion behaviour of austenitic stainless steel (type 304) in dilute hydrochloric acid solution," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, no. 9, pp. 2409–2417, 2015.
- [18] R. T. Loto, "Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 4, no. 4, pp. 448–459, 2013.
- [19] P. Lambert, "Sustainability of metals and alloys in construction ", in *Sustainability of construction materials*: Elsevier, 2016, pp. 105–128.

- [20] S. Ahmed, Y. Hou, K. Lepkova, and T. Pojtanabuntoeng, "Investigation of the effect chloride ions on carbon steel in closed environments at different temperatures," *Corrosion and Materials Degradation*, vol. 4, no. 3, pp. 364–381, 2023.
- [21] Y. Zhu, J. Zhang, C. Wang, and L. Li, "Effects of chloride ions and nitrate ions on the anodic dissolution of iron in sulfuric acid solution," *Metals*, vol. 10, no. 9, pp. 1118, 2020.
- [22] P. Li and M. Du, "Effect of chloride ion content on pitting corrosion of dispersion-strengthened-high-strength steel," *Corrosion Communications*, vol. 7, pp. 23–34, 2022.
- [23] P. Xu, M. Zhao, X. Fu, and C. Zhao, "Effect of chloride ions on the corrosion behavior of carbon steel in an iron bacteria system," *RSC advances*, vol. 12, no. 24, pp. 15158–15166, 2022.
- [24] M. Miri, R. BAGHERI, F. Kheybari, and M. Akhlaghi, "Enhancing volume and salinity of production water in oil and gas wells, Case study: Mozduran gas reservoir," *Iranian Journal of Petroleum Geology*, vol. No. 15, Spring & Summer, 2018, pp. 1-18, 2018.
- [25] S. Papavinasam, *Corrosion control in the oil and gas industry*. Elsevier, 2013.
- [26] "Standard Specification for Seamless and Welded Ferritic and Martensitic Stainless Steel Tubing for General Service, ASTM A268/A268M-04, ASTM International", 2004.
- [27] K. Sotoodeh, *Case studies of material corrosion prevention for oil and gas valves*. Gulf Professional Publishing, 2022.
- [28] K. Sotoodeh, *Subsea valves and actuators for the oil and gas industry*. Gulf Professional Publishing, 2021.
- [29] J. Turan, "Corrosion of Austenitic Stainless Steel Welds in Chloride Containing Environments," *Master's Thesis in Materials Engineering*, 2018.
- [30] M. Abdallah, B. Jahdaly, M. Salem, A. Fawzy, and A. A. Fattah, "Pitting corrosion of nickel alloys and stainless steel in chloride solutions and its inhibition using some inorganic compounds," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 8, no. 7, pp. 2599–2607, 2017.
- [31] J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, V. Garaniya, and R. Ojeda, "Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures—A technical review," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 37, pp. 39–62, 2015.