



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>

防蝕工程



10.6376/JCCE.201803_32(1).0002

應用於常壓蒸餾單元的鹽酸腐蝕抑制劑性能之比較研究 Comparative Study on the Corrosion Inhibition Efficiencies of Various Inhibitors for HCl Corrosion in CDU System

包力、楊鈞棋、蔡文達*

Li Pao, Chun Chi Yang, Wen-Ta Tsai*

中文摘要

在煉油產業中，常壓蒸餾單元(CDU)經常遭受到鹽酸露點腐蝕的侵害。為了解決此問題，有許多腐蝕抑制劑被開發並應用。在本研究中針對三種不同腐蝕抑制劑的腐蝕抑制效果加以測試。腐蝕抑制效果以電化學以及浸泡試驗兩種方法加以評估，並利用掃描式電子顯微影像(SEM)和傅立葉轉換紅外線光譜儀(FITR)來輔助分析。實驗結果顯示，在 1 wt%鹽酸水溶液中，咪唑啉、環胺、羧酸和多胺反應之化合物，對於低合金鋼的腐蝕抑制效果明顯不同，其腐蝕抑制機制將加以探討。

關鍵詞：常壓蒸餾單元、鹽酸、腐蝕抑制劑。

Abstract

In petroleum industry, the Crude Distillation Unit (CDU) suffered hydrochloric acid dew point corrosion. To mitigate this problem, corrosion inhibitors are commonly used to release or to minimize the impact of hydrochloric acid corrosion. In this study, the corrosion inhibition efficiencies of three different corrosion inhibitors used in CDU systems were evaluated and compared. The corrosion inhibition efficiency of each inhibitor was evaluated by performing electrochemical polarization and immersion tests. Scanning electron microscopy (SEM) for surface morphology examination and Fourier transform infrared spectroscopy (FITR) for corrosion product identification were used to assist the evaluation. The experimental results showed that imidazoline, cyclic amine and that the product formed by reacting carboxylic acid with polyamine had different corrosion inhibition efficiencies for low alloyed steel in 1 wt% HCl solution. The respective corrosion inhibition mechanisms are discussed.

Keywords: Crude Distillation Unit, Hydrochloric Acid, Corrosion Inhibitor.

收到日期：2017 年 08 月 21 日

修訂日期：2018 年 12 月 22 日

接受日期：2019 年 05 月 16 日

國立成功大學材料科學及工程學系

Department of materials science and engineering, National Cheng Kung University

*聯絡作者：wttsai@mail.ncku.edu.tw

1. 前言

常壓蒸餾單元(Crude Distillation Unit, CDU)為煉油製程中最重要之系統之一，其主要功能為分餾原油，產出不同的石化產品，作為提供下游製程原料之源頭。因此，CDU的操作穩定性是維繫整個煉油廠運作的命脈。然而CDU各個製程設備的結構材料因為分別暴露在各種不同腐蝕性的環境中，容易發生破損的情形。從文獻可知^[1,2]，鹽酸露點腐蝕是造成CDU管線損壞的主要原因之一。為了防制鹽酸露點腐蝕，使用腐蝕抑制劑來延長管線的壽命是常用的方法。腐蝕抑制劑依其功能有許多的分類，從抑制腐蝕的電化學反應而言，可區分為：陽極型、陰極型以及陰陽極混和的抑制劑三類^[3]。若是依其在金屬表面形成的保護膜的機制而言，則可以區分為吸附型、沉澱型、氧化型、和反應轉化型等抑制劑^[4]。對於CDU而言，目前所使用的抑制劑多為胺基的化合物，包括胺、二胺、咪唑啉、嘧啶，以及其鹽類或和脂肪酸、磺酸鹽等複合物^[5]。這些抑制劑大多是屬於保護膜型或是吸附型的抑制劑^[1, 6, 7]，使基材不會直接和腐蝕性環境接觸而達到防蝕的效果。至於這類型的抑制劑是否也有影響腐蝕電化學反應的作用，則值得探討。而其抑制腐蝕速率的效果，也值得加以比較。在本研究中乃針對三種應用於CDU的腐蝕抑制劑之電化學性質加以分析，同時檢驗其對碳鋼和耐候鋼的腐蝕抑制效果。在本研究中，同時採用電化學動電位極化曲線量測以及浸泡試驗來評估不同材料的耐蝕性質，以及腐蝕抑制劑的效果。

2. 實驗步驟

2.1 實驗材料

本研究採用CDU管線常用之ASTM A285-C 碳鋼，以及中鋼公司所提供之耐候鋼Acr-Ten作為研究對象，其化學成分以輝光放電質譜(Glow Discharge mass Spectroscopy, GDS) 分析，結果如表1所示。

2.2 動電位極化曲線試驗

本實驗參考 ASTM G5-14 之規範進行。將材料切割成 10 mm x 10 mm x 2 mm 的尺寸，背面以銅導線黏接後以環氧樹脂進行冷鑲埋，並以碳化矽砂紙依序由#400 研磨至#4000 作為待測試片。利用 SP-200 恆電位儀對材料進行極化曲線的量測，待測的試片做為工作電極(Working Electrode, WE)，白金片做為相對電極(Counter Electrode, CE)，飽和乾汞電極(Saturated Calomel Electrode, SCE)做為參考電極(Reference Electrode, RE)，以盛裝室溫飽和 KCl 溶液之鹽橋做連接。試驗用的電解質為 1 wt%之鹽酸水溶液，在測試前先通入氮氣 15 分鐘以除去水溶液內之溶氧，然後以 1 mV/s 掃描速率，從-0.5 V_{OCP} 開始往正電位方向掃描進行極化曲線量測。實驗中所使用的三種添加劑的主要化學組成如表 2 所示，以含二甲苯的油漆調薄劑稀釋後，其濃度亦示於表 2。利用塔弗公式(Tafel Equation)內插法，從極化曲線可以得到腐蝕電流密度，並可計算碳鋼和耐候鋼在含不同添加劑的 1 wt%之鹽酸水溶液中的腐蝕速率。

表 1 ASTM-A285-C 碳鋼與 Acr-Ten 鋼之輝光放電元素分析結果。

Table1 GDS chemical composition analysis result of ASTM-A285-C carbon steel and Acr-Ten steel.

Composition	Fe %	C %	Si %	Mn %	S %	P %	Cr %	Ni %	Cu %
ASTM-A285-C	Bal.	0.068	0.015	0.79	0.004	0.011	0.01	0.02	-----
Acr-Ten	Bal.	0.022	0.21	0.22	0.007	0.060	0.31	0.12	0.18

2.3 浸泡試驗

本實驗參考 ASTM G31-12a 規範進行。將材料切割成 50 mm x 20 mm x 2 mm 的片狀，並以 #400 碳化矽砂紙研磨後，稱重以作為待測試片，所使用天平之靈敏度為 10 μg 。將試片置於圓柱型支架浸泡於添加腐蝕抑制劑之鹽酸環境中，放置 7 天後取出。參考 ASTM G1-03 規範，將試片浸泡於含 0.35 g 六亞甲基四胺 (hexamethylenetetramine) 以及 50 ml 鹽酸之 100 ml 水溶液中清洗，以去除表面生成的腐蝕產物，經

乾燥稱重後，從測試前後之重量變化來計算腐蝕速率。

2.4 腐蝕產物觀察與分析

浸泡試驗結束後之試片均以 SEM 對試片表面進行形貌觀察、並以 EDS 分析表面腐蝕產物的化學成分。另外利用 Nicolet 6700 FT-IR 鑑定添加劑在試片表面吸附的情形，分析的光譜波數範圍為 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} ，解析度小於 0.1 cm^{-1} 。

表 2 三種添加劑之主要成分、濃度以及在 CDU 中實際使用之濃度。

Table 2 The main ingredients in three different additives and their concentration commonly used in CDU.

Additive	Main ingredient in additive	Concentration of main ingredient	Concentration of additive used in CDU
A	Reaction product of carboxylic acid and polyamine	30 % ~ 60 %	9 ppm
B	1H-Imidazole-1-ethanol, 4,5-dihydro-, 2-nortall-oil alkyl derivs.	30 % ~ 60 %	6 ppm
C	Substituted cyclic amine	10 % ~ 30 %	4 ppm

表 3 三種添加劑對碳鋼及耐候鋼在室溫、1 wt% 鹽酸水溶液中之電化學極化曲線參數和浸泡腐蝕抑制效果的影響。

Table 3 Effects of additives in 1 wt% HCl aqueous solution on the parameters of electrochemical polarization curves and corrosion inhibition efficiencies in immersion tests for carbon steel and weathering steel.

Materials		ASTM A285-C				Acr-Ten			
		without inhibitor	A	B	C	without inhibitor	A	B	C
Polarization test	Corrosion Rate ₂ (g/m ² d)	21	13	4.7	3	6.6	3.2	2.5	2.2
	Inhibition Efficiency (%)	-	37	77	86	-	51	62	66
	E _{corr} (mV _{SCE})	-	-	-	-	-442	-454	-488	-480
Immersion test	Corrosion Rate ₂ (g/m ² d)	211	34	3.5	3.3	169	158	60	203
	Inhibition Efficiency (%)	-	84	98	98	-	7	64	-20

3. 結果與討論

3.1 腐蝕抑制劑之抑制效果

碳鋼和耐候鋼在 1 wt% 鹽酸環境中添加三種不同抑制劑於水溶液中的極化曲線如圖 1 所示。從圖 1 (a) 可見在未含有添加劑之 1 wt% 鹽酸水溶液中，碳鋼的陰極和陽極極化曲線皆符合塔弗公式的反應特徵。當加入添加劑於 1 wt% 鹽酸水溶液中時，陽極極化曲線仍然呈現活性溶解的行為，且其電流密度在相同的電位下，沒有明顯的差異。但是陰極極化曲線則顯示環境中含有添加劑可使其陰極電流密度明顯降低的現象。換言之，本研究採用的三種添加劑對於碳鋼而言皆屬於可以抑制陰極反應，即 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ，的陰極型腐蝕抑制劑。從圖 1 (a) 亦可見抑制陰極反應的效果以抑制劑 C 最明顯，其次是 B，而 A 又次之。

從圖 1 之數據，利用塔弗公式內插法可以取得碳鋼在含有不同腐蝕抑制劑之 1 wt% 鹽酸水溶液中的腐蝕電流密度，並計算其腐蝕速率。其結果列於表 3。利用以下公式，可以計算各個腐蝕抑制劑的抑制效果(Inhibition Efficiency, IE)：

$$\text{IE} (\%) = [(i - i_0)/i_0] \times 100$$

或

$$\text{IE} (\%) = [(r - r_0)/r_0] \times 100$$

其中 i_0 和 i (或 r_0 和 r) 分別為添加與未添加腐蝕抑制劑時碳鋼的腐蝕電流密度(或腐蝕速率)。三種不同腐蝕抑制劑之抑制效果列於表 3 中，其中抑制劑 C 的腐蝕抑制效果達 85.5%，較其餘兩者為佳。

圖 1 (b) 顯示三種添加劑對於耐候鋼在 1 wt% 鹽酸水溶液中之極化曲線的影響，其結果與碳鋼相似。從圖中可見耐候鋼之陽極極化曲線幾乎重疊，而添加劑則可以抑制陰極反應。不過比較陰極電流密度變化的程度，可見此三種添加劑對於

抑制陰極反應的效果不若碳鋼明顯，添加劑 A、B 和 C 的腐蝕抑制效果分別為 51%、62% 和 66%，此結果列於表 3。不過從表 3 可見在未加入添加劑之 1 wt% 鹽酸水溶液中，耐候鋼的腐蝕速率為 $6.6 \text{ g/m}^2\text{d}$ ，遠低於碳鋼之 $20.6 \text{ g/m}^2\text{d}$ ，可見前者有較佳的鹽酸腐蝕抵抗性能，其原因將解釋於後。

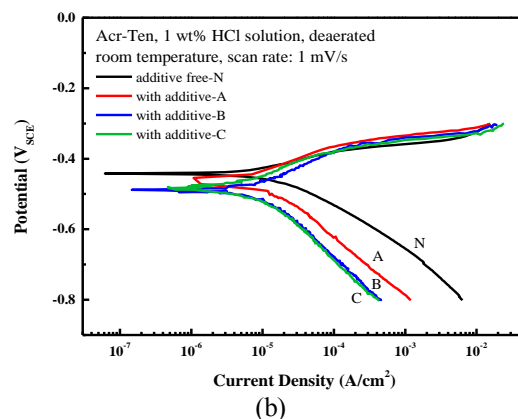
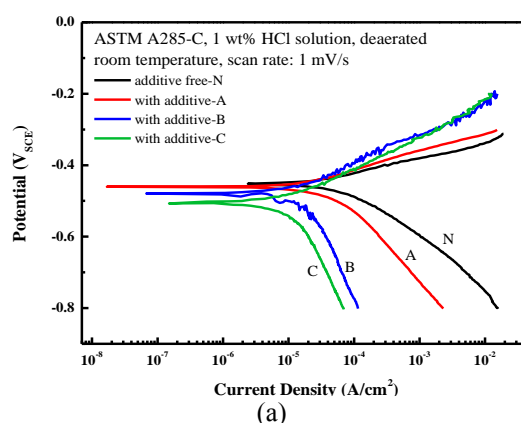


圖 1 添加劑對於 (a) ASTM-A285-C 碳鋼 和 (b) Acr-Ten 耐候鋼於 1 wt% 鹽酸水溶液中之極化曲線的影響。

Figure 1 Effects of additives on the polarization curves of (a) ASTM-A285-C carbon steel and (b) Acr-Ten steel in 1 wt% HCl aqueous solution at room temperature.

以浸泡試驗量測碳鋼和耐候鋼在 1 wt% 鹽酸水溶液中的腐蝕速率以及含不同添加劑的效果，其結果亦示於表 3。對 ASTM A285-C 碳鋼而言，A 抑制劑的腐蝕抑制效果約為 84%，而 B 和 C 的腐蝕抑制效果甚至高達 98%，此結果顯示此三種抑制劑的效果非常顯著。與電化學量測的結果相

比較，三種抑制劑的腐蝕抑制效果更為明顯，此乃因為浸泡試驗是在開路電位下進行，此時電位與腐蝕電位不相同所致，但是三種抑制劑的相對效果則大致相符。至於此三種添加劑對於 Acr-Ten 耐候鋼而言，其腐蝕抑制效果則大幅減弱（如表 3 所示），B 添加劑的腐蝕抑制效果約為 64%，A 添加劑幾乎沒有作用（僅約 7%），而 C 添加劑甚至對於耐候鋼有加速腐蝕的作用。極化曲線與浸泡試驗結果的差異主要原因是兩者測試時間長短的不同，特別是當試片長時間暴露於腐蝕環境中時，其表面狀態發生變化（如銹皮生成），且腐蝕環境的組成（如抑制劑濃度或發生降解等）也可能改變所致。從上述電化學極化曲線的量測以及浸泡試驗的結果，皆顯示適用於碳鋼的腐蝕抑制劑並不一定適用於耐候鋼。

3.2 表面腐蝕形貌與化學成分分析

圖 2 為 ASTM A285-C 碳鋼於分別添加三種腐蝕抑制劑之 1 wt% 鹽酸溶液中浸泡七天後之 SEM 影像。其中圖 2 (a) 是在沒有抑制劑之鹽酸水溶液中所得的表面腐蝕形貌，顯示嚴重的均勻腐蝕特徵，且無明顯的腐蝕產物沈積於表面。圖 2 (b) 則為在添加 A 抑制劑之鹽酸水溶液中浸泡試驗後之表面腐蝕形貌，與圖 2 (a) 的結果相似，呈現均勻腐蝕的形貌，但從腐蝕抑制效率（約 84%）判斷，腐蝕所造成的重量損失或厚度減薄的情形是有明顯的減少。當使用 B 和 C 抑制劑時，碳鋼試片表面的腐蝕大幅降低，可以從 SEM 影像（圖 2 (c)、(d)）呈現較為平坦的形貌可以理解。

圖 3 為 Acr-Ten 耐候鋼於分別加入三種添加劑之 1 wt% 鹽酸溶液中浸泡七天後之 SEM 影像與 EDS 分析結果。圖 3 (a) 是沒有添加劑的腐蝕形貌，與圖 2 (a) 比較，試片表面有腐蝕產物覆蓋，EDS 分析結果顯示耐候鋼的合金元素，如：Cu、P 等元素存在於表面腐蝕產物中。表 3 中顯示在 1 wt%

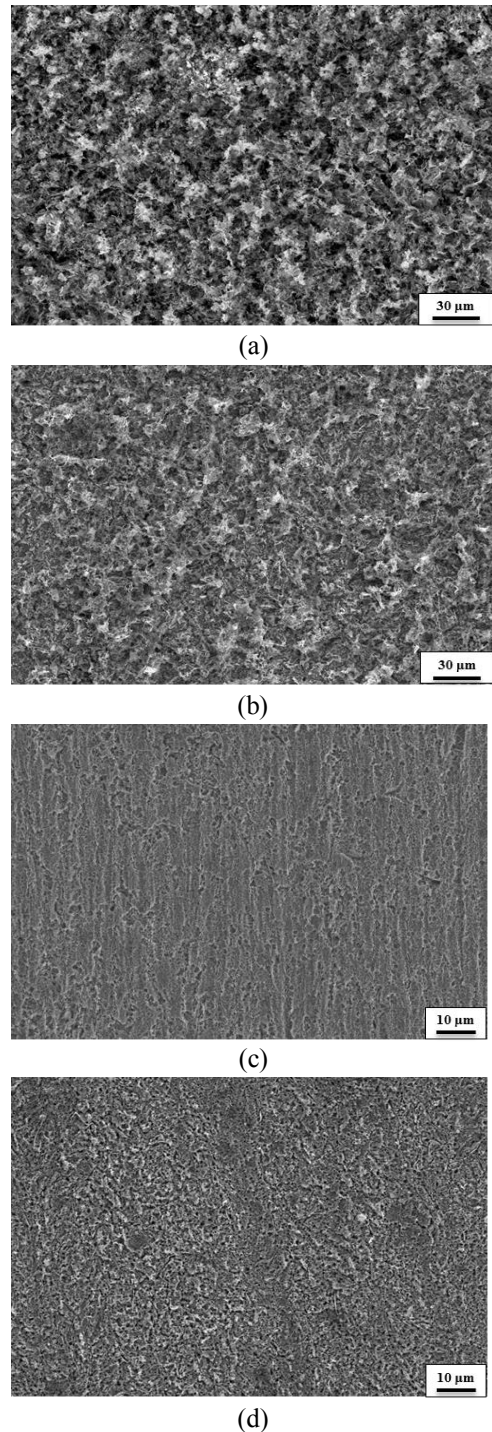


圖 2 於添加不同抑制劑的 1 wt% 鹽酸水溶液中浸泡 7 天後 ASTM-A285-C 碳鋼表面 SEM 影像，(a) 未添加抑制劑、(b) 添加 A 抑制劑、(c) 添加 B 抑制劑、和 (d) 添加 C 抑制劑。

Figure 2 SEM surface images of ASTM-A285-C carbon steel after immersion in 1 wt% HCl solution for 7 days, (a) additive free, (b) with A additive, (c) with B additive, and (d) with C additive.

鹽酸溶液中 Acr-Ten 耐候鋼的腐蝕速率低於 ASTM A285-C 碳鋼，應該與前者表面有腐蝕產物覆蓋有關。圖 3 (b)至 3 (d)分別顯示 A、B 和 C 添加劑對於浸泡後腐蝕形貌的影響，其腐蝕形貌與沒有添加劑之試片相似，明顯有一層腐蝕產物於

表面生成，從腐蝕率速率的結果（表 3）而言，此時形成的腐蝕產物可能缺陷多而使其保護性未臻理想，因此腐蝕速率沒有顯著的下降，甚至在缺陷（如裂縫處）形成加速腐蝕的現象（如添加劑 C）。

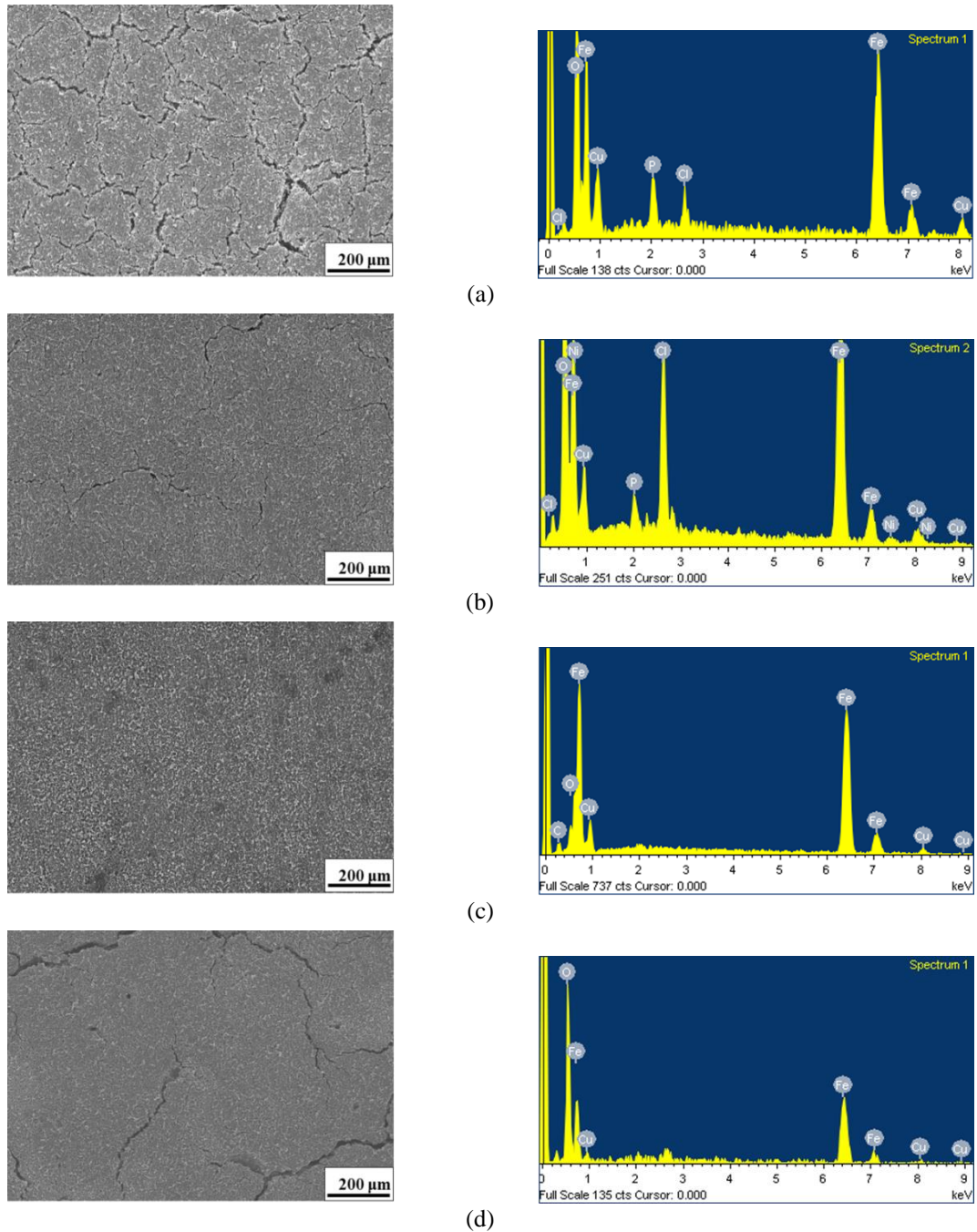


圖 3 於添加不同抑制劑的 1 wt%鹽酸水溶液中浸泡 7 天後 Acr-Ten 耐候碳鋼表面 SEM 影像，(a) 未添加抑制劑、(b) 添加 A 抑制劑、(c)添加 B 抑制劑、和(d) 添加 C 抑制劑。

Figure 3 SEM surface images and EDS results of Acr-Ten weathering steel after immersion in 1 wt% HCl solution for 7 days, (a) additive free, (b) with A additive, (c) with B additive, and (d) with C additive.

為了瞭解本研究所採用三種添加劑在 ASTM A285-C 碳鋼試片表面吸附的狀況，以 FTIR 分析表面元素的鍵結，其結果如圖 4 所示。從圖 4(b) 中可見，當使用 B 添加劑時，經過浸泡試驗後試片表面 FTIR 光譜與 B 添加劑有重疊之處，顯示此一添加劑會吸附在試片表面。如前所示，對於碳鋼而言，A、B 和 C 三種添加劑對於碳鋼是陰極型腐蝕抑制劑，而 B 添加劑則同時具有吸附的防蝕作用。雖然 C 添加劑沒有吸附的作用，但是其抑制陰極反應的效果較其他兩種添加劑更為顯著，所以總體抑制腐蝕的效果最佳。

至於 Acr-Ten 耐候鋼之 FTIR 分析結果如圖 5

所示。添加劑的吸附現象不明顯，在 1 wt% 鹽酸水溶液中無法對 Acr-Ten 耐候鋼形成吸附成膜的防蝕效果，故所採用的三種添加劑不是有效的腐蝕抑制劑。

4. 結論

1. 在 1 wt% 鹽酸水溶液中，Acr-Ten 耐候鋼的腐蝕速率比 ASTM A285-C 碳鋼低，具有較佳的耐蝕性質。
2. 電化學極化曲線試驗結果顯示，本研究所採用的三種添加劑對於碳鋼和耐候鋼於 1 wt% 鹽酸水溶液中皆有抑制陰極反應的作用，其

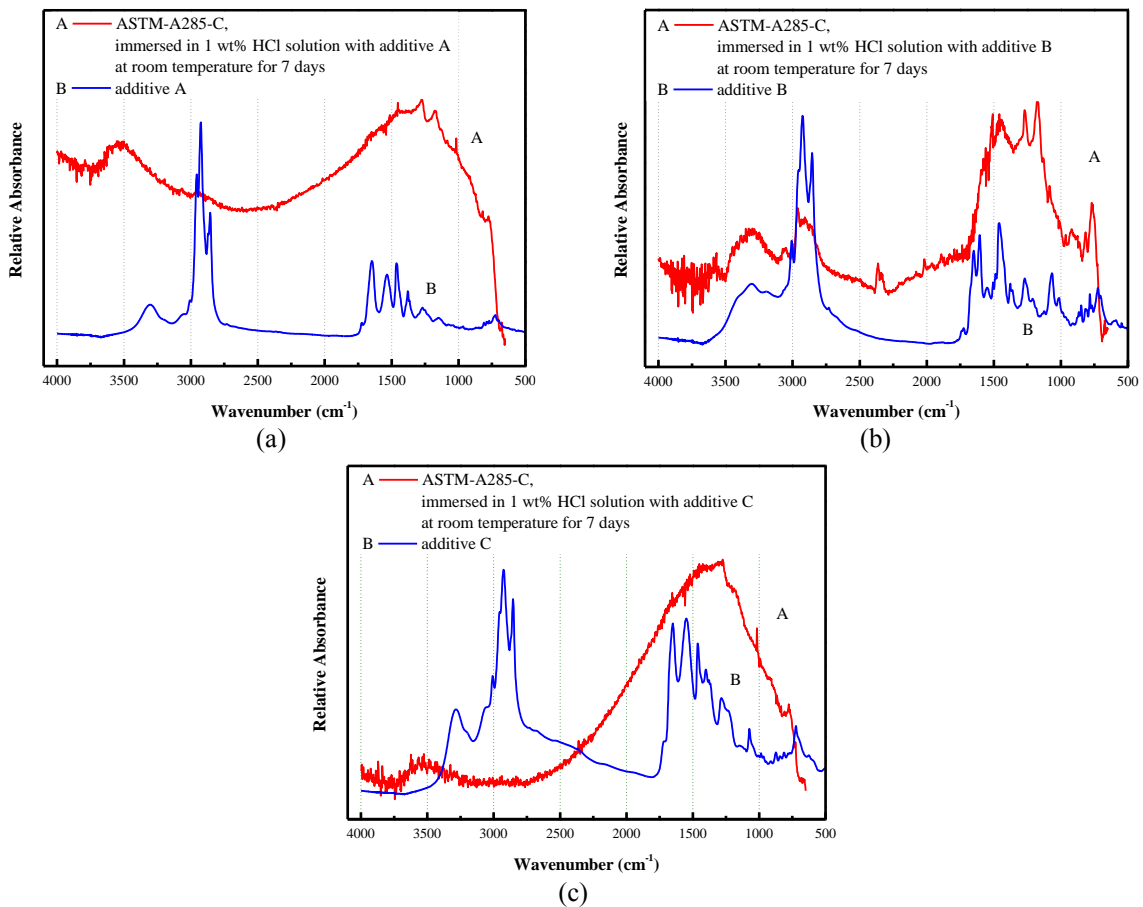


圖 4 ASTM-A285-C 碳鋼於含有不同添加劑之 1 wt% HCl 水溶液中浸泡 7 天後之 FTIR 分析結果與添加劑本身之 FTIR 分析比較，(a) A 添加劑、(b) B 添加劑、(c) C 添加劑。

Figure 4 Comparison of FTIR results between additive and surface of ASTM-A285-C carbon steel after immersion in 1 wt% HCl solution, with different additives, for 7 days, (a) A additive, (b) B additive, and (c) C additive.

中 C 添加劑對於碳鋼的效果最明顯。

3. 浸泡試驗結果顯示，三種添加劑可作為碳鋼的腐蝕抑制劑，其結果與電化學試驗一致，但對於耐候鋼則不適用。

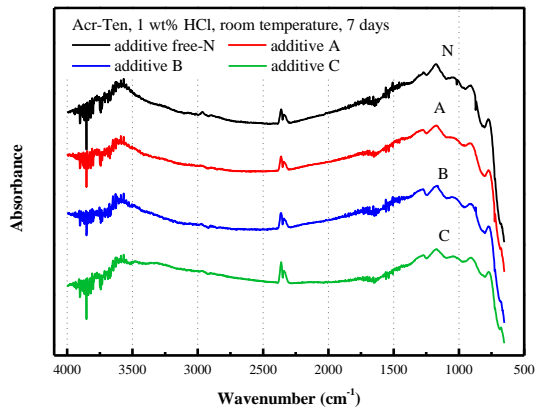


圖 5 Acr-Ten 耐候鋼於含有不同添加劑之 1 wt% HCl 水溶液中浸泡 7 天後之 FTIR 分析結果。

Figure 5 FTIR results for Acr-Ten weathering steel after immersion for 7 days in 1 wt% HCl solutions with different additives.

參考文獻

[1] A. Bagdasarian, J. Feather, B. Hull, R. Stephenson, and R. Strong, "Crude Unit Corrosion and Corrosion Control", Corrosion/96, NACE International Annual Conference, 1996, Paper No. 96615.

[2] B. Chambers, S. Srinivasan, K.M. Yap, and M. Yunovich, "Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review", Corrosion/2011, NACE International Annual Conference, 2011, Paper No. 11360.

[3] Camila G. Dariva and Alexandre F. Galio, "Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications", in: Developments in Corrosion Protection, Ed. by Mahmood Aliofkhaezai, (IntechOpen, London, UK, 2014) Ch. 16, pp.365-379.

[4] "緩蝕劑在我國煉油廠中的應用及發展", 康強利、郭興建、趙敏、孔朝輝, 腐蝕科學與防護技術, 第20卷第6期, 2008, 第445-447頁。

[5] "Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments — A Review", B Sanyal, Progress in Organic Coatings, 9 (1981) pp.165-236.

[6] "Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry", Z. A. Foroulis, Materials and Corrosion, 33 (1982) pp.121-131.

[7] "A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors", Viswanathan S. Saji, Recent Patents on Corrosion Science, 2 (2010) pp.6-12.