

І. М. Ониськів, В. В. Романчук, П. І. Топільницький
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ, ОДЕРЖАНИХ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ

© Ониськів І. М., Романчук В. В., Топільницький П. І., 2017

Синтезовано нові інгібітори корозії на основі рослинних та тваринних жирів взаємодією з ди- або триетаноламінами, визначено оптимальні умови синтезу. Досліджено інгібуючу здатність синтезованих інгібіторів гравіметричним методом на зразках зі сталі, алюмінію та міді. Одержані результати порівнювали з антикорозійним ефектом відомих інгібіторів корозії. Встановлено, що інгібуючий ефект амідів на основі диетаноламіну і кислот яловичого жиру доволі високий навіть порівняно із відомими інгібіторами корозії.

Ключові слова: корозія, інгібітори корозії, захист від корозії.

I. Onyskyv, V. Romanchuk, P. Topilnytskyi

RESEARCH OF PROTECTIVE PROPERTIES OF CORROSION INHIBITORS DERIVED FROM RENEWABLE RAW MATERIALS

© Onyskyv I., Romanchuk V., Topilnytskyi P., 2017

New corrosion inhibitors from vegetable and animal fats interacted with di- or triethanolamine have been synthesized, the conditions of synthesis have been chosen. The inhibitory ability of synthesized inhibitors have been investigated by gravimetric method using samples of steel, aluminum and copper. The results were compared with anti-corrosion effect of known corrosion inhibitors. The inhibitory effect of amides from diethanolamine and beef fat acids is rather high even in comparison with the known corrosion inhibitors.

Key words: corrosion, corrosion inhibitors, corrosion protection.

Постановка проблеми. Під час переробки нафти обладнання нафтопереробних заводів зазнає корозії через вміст у нафті сірковмісних сполук і соляної кислоти, яка утворюється за гідролізу солей, що знаходяться у нафті. Сірководнева, солянокислотна та вуглекислотна корозії призводять до пітингів і перфорації металоконструкцій. Локальні корозійні процеси руйнування металу є найнебезпечнішими в роботі нафтопереробного обладнання. Досвід боротьби з корозією показує, що використання інгібіторів є найпростішим та порівняно недорогим методом захисту технологічного обладнання.

Інгібітор корозії, введений в агресивне середовище, гальмує процес корозійного руйнування металів. До інгібіторів корозії пред'являється багато вимог: забезпечувати визначений максимум захисної дії за доволі малої концентрації; бути технологічними (не порушувати нормальний технологічний режим роботи установки, не погіршувати якість продуктів і роботу каталізаторів вторинних процесів); бути економічними; стійкими до окислювання і відновлення; не робити токсичного впливу на обслуговуючий персонал і не створювати загрози забруднення довкілля.

Ефективні концентрації інгібіторів переважно невеликі і не повинні змінювати ні властивості середовища, ні її склад. Але жоден з розроблених в Україні інгібіторів так і не знайшов

застосування на практиці через недоступність сировини для виробництва на українському ринку. Тому пошук нових джерел сировини та розробка на їх основі інгібіторів корозії є актуальним завданням.

Аналіз досліджень та публікацій. В [1] були показані шляхи зменшення корозії обладнання установок первинної переробки нафти. На ефективність дії інгібіторів корозії впливають внутрішні і зовнішні чинники корозії металів, найважливішими з яких є розчинність активної основи інгібітора у розчиннику, низькотемпературні властивості інгібіторів, кислотність корозійного середовища, концентрація інгібітора тощо. Великий вплив має склад матеріалу, з якого виготовлено обладнання, яке знаходиться у зоні корозійного впливу [2, 3]. У реальних корозійних системах ці чинники можуть взаємодіяти між собою, що ускладнює встановлення механізму подальшої дії інгібітора та проектування інгібіторного захисту.

Здебільшого інгібітори, які використовуються у нафтопереробній промисловості, є полярними або напівполярними органічними речовинами, молекули яких складаються з вуглеводневого радикала, зв'язаного з функціональною групою, яка містить атоми нітрогену, кисню, сульфуру та ін. Найширше у нафтопереробці як інгібітори корозії давно та успішно застосовуються нітрогенвмісні речовини [4, 5]. Найбільшу частину у світовому виробництві інгібіторів корозії становлять амідні (діамідні), аміні, імідазолінові основи та їх суміші, які є основою більшості сучасних інгібіторів корозії.

Оскільки в Україні відсутнє виробництво інгібіторів корозії для нафтопереробної промисловості, надзвичайно важливим є виявлення речовин, які можуть вироблятися на українських заводах та використовуватись як високоефективні інгібітори корозії.

Мета роботи – одержати нітрогенвмісні речовини з рослинної та тваринної сировини та дослідити їх властивості як інгібіторів корозії.

Експериментальна частина. За взаємодії кокосової, соєвої, соняшникової олій та суміші жирних кислот яловичого жиру з ди-аботриетаноламіном одержують амідні, які можуть бути використані як інгібітори корозії. Кислотний склад олій та жиру, які використані у роботі, наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Склад олій та яловичого жиру

Кислоти	Формула	ММ	Тпл.	Кокосова (%)	Соєва (%)	Соняш-никова (%)	Яловичий жир, %
Пальмітинова	$C_{16}H_{32}O_2$	256	62,9	9	-	-	32,5
Стеаринова	$C_{18}H_{36}O_2$	284	69,9	2	3-5	3-6	14,5
Олеїнова	$C_{18}H_{34}O_2$	282	13,2	7	22-31	14-35	48,3
Ерукова	$C_{22}H_{42}O_2$	333	33,5	-	-	-	-
Лінолева	$C_{18}H_{32}O_2$	280	-	1	43-58	59-75	2,7
Ліноленова	$C_{18}H_{30}O_2$	278	-	-	6-11	-	-
Лауринова	$C_{12}H_{24}O_2$	200	43,6	48	-	-	-
Мірістинова	$C_{14}H_{28}O_2$	228	58,0	17	-	-	-

Для одержання інгібіторів суміш кислот або олію завантажували у тригорлу колбу, додавали розраховану кількість ди- або триетаноламіну під час перемішування. Колбу ставили на нагрівальний пристрій і піднімали температуру до заданої величини. За заданої температури суміш витримували до 5 год. В одержаних продуктах визначали густину, показник заломлення і захисний протикорозійний ефект.

Дослідження захисної дії проводили гравіметричним методом [6]. Кількісна оцінка дії інгібітора (за певної концентрації) на швидкість корозійного процесу характеризується захисною дією Z.

Захисна дія Z – це виражене у відсотках відношення різниці швидкостей корозії металу у середовищі без інгібітора і з ним до швидкості корозії металу в агресивному середовищі без додавання інгібітора:

$$Z = \frac{V_0 - V}{V_0} \cdot 100 \% , \quad (1)$$

де V_0 – швидкість корозії металу в агресивному середовищі, г/(м²·год); V – швидкість корозії металу після введення інгібітора, г/(м²·год).

Швидкість корозії V , г/(м²·год) – відношення втрати маси пластинки внаслідок корозії до площі поверхні пластинки за певний проміжок часу:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot t} , \quad (2)$$

де Δm – зменшення маси металічної пластинки внаслідок проходження корозії, [г]; t – час проходження досліду, [год]; S – площа поверхні досліджуваної пластинки, [м²]:

Значення величини Z особливо корисні під час порівняння ефективності застосування різних інгібіторів. Ми дослідили вплив інгібіторів на швидкість корозії у модельованих системах реактивне паливо – водна фаза у співвідношенні 1:2. Водна фаза – розчин густиною 1,12 г/см³, який містить хлориди магнію, кальцію і натрію [6].

У табл. 2 наведені умови та результати синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру з ди-аботриетаноламіном. Густина і показник заломлення одержаних продуктів змінювались у вузьких межах.

Таблиця 2

Умови синтезу інгібіторів корозії з суміші кислот яловичого жиру та ди-або триетаноламіном та їх фізичні показники

№ проби	Температура, °C	Час синтезу год	Співвідношення компонентів синтезу	n_D^{20}	ρ_4^{20}
№ 1	120±5	3	25 % (диетиленгл.):75 % (жирні к-ти)	1,4867	0,9646
№ 2	130±5	3	25 % (диетиленгл.):75 % (жирні к-ти)	1,4866	0,9859
№ 3	140±5	3	25 % (диетиленгл.):75 % (жирні к-ти)	1,4866	0,9741
№ 4	130±5	3	35 % (диетиленгл.):65 % (жирні к-ти)	1,4865	0,9914
№ 5	130±5	3	15 % (диетиленгл.):85 % (жирні к-ти)	1,4865	0,9570
№ 6	130±5	4	25 % (диетиленгл.):75 % (жирні к-ти)	1,4652	0,9771
№ 7	130±5	3	38,5 % (триетиленгл.):61,5 % (жирні к-ти)	1,4861	0,9979
№ 8	130±5	5	25 % (диетиленгл.):75 % (жирні к-ти)	1,4663	0,9781
№ 9	130±5	4	22 % (диетиленгл.):78 % (соняш.ол.)	-	-
№ 10	130±5	4	22 % (диетиленгл.):78 % (соєва ол.)	-	-
№ 11	130±5	4	26 % (диетиленгл.):74 % (кокос.ол.)	-	-

У табл. 3–5 наведено результати досліджень захисного ефекту інгібіторів корозії на основі кокосової, соєвої та соняшникової олій (проби № 9, 10 та 11) на пластинках зі сталі Ст 20, міді та алюмінію. Витрата цих інгібіторів становила 0,6 мл на 300 мл корозійного середовища. Для порівняння у табл. 3–5 наводяться результати досліджень захисного ефекту раніше синтезованих інгібіторів корозії – катіонного жиру (-N, N- заміщені амідів та естери кислот ріпакової олії), карбозоліну ОТ-2 (1-(2-діетаноламіноетил)-2-(8-гептадеценіл)імідазолін) та товарного інгібітора ДЕОЛ-4241 марки Б на основі амідів поліаміннафтоєвих кислот. Витрата інгібіторів становила від 0,3 до 1,2 мл у вигляді 5 %-го розчину у суміші сольвенту та ізопропілового спирту на 300 мл корозійного середовища, температура досліду становила 50, 60 та 70 °C.

Захисний ефект інгібіторів корозії (сталь Ст 20, $S_{\text{пластинки}} = 3256 \text{ мм}^2$)

Інгібітор корозії	Витрата, мл	T, °C	Захисний ефект, %
на основі соняшникової олії (№ 9)	0,6	60	80,34
на основі соєвої олії (№ 10)	0,6	60	54,26
на основі кокосової олії (№ 11)	0,6	60	43,62
Катіонний жир	0,3	60	94,63
	0,6	50	97,8
	0,6	60	96,09
	0,6	70	93,7
	0,9	50	97,95
	0,9	60	96,4
	0,9	70	93,88
	1,2	50	98,02
	1,2	60	97,03
Карбозолін ОТ-2	0,3	60	95,33
	0,6		98,23
	0,9		99,12
	1,2		99,14
ДЕОЛ 4241 марки Б	0,3	60	92,11
	0,6		92,79
	0,9		96,85
	1,2		96,17

Усі раніше синтезовані інгібітори корозії надзвичайно ефективно захищають сталь Ст 20 (на 92-99 %), що підтверджують одержані результати [7]. Інгібітори на основі рослинної сировини захищають сталь значно гірше (43–80 %). Катіонний жир та ОТ-2 доволі ефективно захищають мідь і сталь, а інгібітор на основі амідів поліаміннафтенкових кислот мідь і сталь захищає значно гірше. Інгібітори, які синтезовані на основі рослинної сировини, не захищають мідь та алюміній, а навпаки, сприяють корозії.

Продукти, які були одержані з жирних кислот яловичого жиру, в умовах, наведених у табл. 2, досліджували за раніше описаних умов на можливість використання їх як інгібіторів корозії. Витрата інгібіторів становила 0,6 мл на 300 мл корозійного середовища, температура – 60 °C. Окрім того, були взяті для порівняння імпорнтні інгібітори Dodigen 481 (на основі амідів поліаміннафтенкових кислот, виробляється у Швейцарії) та FilmPlus (жирна кислота, таллова олія, продукти реакції з формальдегідом і (Z)-N-9-октадеценіл-1,3-пропандіамін, виробництво США). Їх витрата становила від 0,2 до 0,9 мл на 300 мл середовища. Результати щодо визначення захисної дії від корозії на сталевих, мідних та алюмінієвих зразках наведені у табл. 6.

Найвищий захисний ефект показав продукт № 6, синтезований за температури 130 °C, тривалості синтезу – 4 год і співвідношення диетиленгліколь : жирні кислоти 1:3. Захисний ефект для сталі становив 74,66 %, міді – 2,85 % та алюмінію – 22,42 %. Захисний ефект для сталі був дещо кращий, ніж в імпорнтних інгібіторах. Всі проби, окрім проби № 5, доволі добре захищають сталь, сприяють корозії міді і захищають алюміній. Продукт, одержаний під час використання триетаноламіну, показав захисний ефект дещо менший, ніж під час використання диетаноламіну. Захисна дія на сталі Ст20 синтезованих інгібіторів була дещо меншою, ніж в імпорнтних, але алюмінієву пластинку вони захищали значно краще.

Таблиця 4

Захисний ефект інгібіторів корозії (мідь, $S_{\text{пластинки}} = 4462 \text{ мм}^2$)

Інгібітор корозії	Витрата, мл	T, °C	Захисний ефект, %
на основі соняшникової олії (№ 9)	0,6	60	-26,9
на основі соєвої олії (№ 10)	0,6	60	-27,1
на основі кокосової олії (№ 11)	0,6	60	-19,1
Катіонний жир	0,3	60	21,7
	0,6	50	45,1
	0,6	60	44,3
	0,6	70	43,8
	0,9	50	49,1
	0,9	60	47,0
	0,9	70	44,1
	1,2	50	52,6
	1,2	60	55,5
Кабозолін ОТ-2	0,3	60	62,7
	0,6		38,5
	0,9		23,7
	1,2		28,9
ДЕОЛ 4241 марки Б	0,3	60	5,8
	0,6		20,7
	0,9		0,8
	1,2		-25,6

Таблиця 5

Захисний ефект інгібіторів корозії (алюміній, $S_{\text{пластинки}} = 3632 \text{ мм}^2$)

Інгібітор корозії	Витрата, мл	T, °C	Захисний ефект, %
на основі соняшникової олії № 9)	0,6	60	-28,0
на основі соєвої олії (№ 10)	0,6	60	-1,9
на основі кокосової олії (№ 11)	0,6	60	38,3
Катіонний жир	0,3	60	50,6
	0,6	50	51,2
	0,6	60	50,9
	0,6	70	49,7
	0,9	50	52,1
	0,9	60	51,1
	0,9	70	49,9
	1,2	50	52,8
	1,2	60	51,6
Кабозолін ОТ-2	0,3	60	36,9
	0,6		62,5
	0,9		54,1
	1,2		69,4
ДЕОЛ 4241 марки Б	0,3	60	-129,4
	0,6		-144,3
	0,9		40,4
	1,2		-78,8

Захисна дія (Z) синтезованих інгібіторів корозії на різних металах

Інгібітор	Витрата, мл	Z(сталь), %	Z(мідь), %	Z(алюміній), %
№1	0,6	26,09	-64,75	21,54
№2		48,91	-79,51	35,38
№3		47,83	-94,26	20,0
№4		46,74	-84,43	57,69
№5		-22,39	-24,59	63,08
№6		74,66	2,85	22,42
№7		53,03	-30,57	-160,6
№8		64,88	-1,16	-48,0
Dodigen	0,6	63,29	60,16	-78,18
Philm Plus	0,4	69,05	46,51	-50,4

Висновки:

1. Проведено порівняльні випробування синтезованих інгібіторів корозії на основі відновлювальної сировини з інгібіторами корозії відомих фірм.
2. Показано, що інгібуючий ефект амідів на основі диетаноламіну і кислот яловичого жиру доволі високий навіть порівняно з відомими інгібіторами корозії.
3. Захисний ефект інгібіторів, одержаних з рослинних олій, нижчий, тому необхідні додаткові дослідження щодо оптимізації умов одержання і використання таких інгібіторів.

1. Topilnytskyu P. *Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment [Текст] / P. Topilnytsky // Chemistry and chemical technology. – Vol. 1. – 2007. – No. 1. – P. 45–54.* 2. Медведева М. Л. *Коррозия и защита атмосферной колонны при повышении агрессивности перерабатываемой нефти. / М. Л. Медведева, А. А. Горелик // Защита металлов. – 2002. – Т. 38. – № 5. – С. 557–560.* 3. *Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: справ. руководство / под ред. А. М. Сухотина и Ю. И. Арчакова. – Л.: Химия, 1990. – 399 с.* 4. Topilnytskyu P. *Investigation of reagents with different chemical compositions for protection of oil primary refining equipment // Petro Topilnytskyu, Victoria Romanchuk / Chemistry & chemical technology. – Vol. 4, No 3, 2010 – P. 231–236.* 5. Романчук В.В *Захисні властивості азотовмісного інгібітора в різних технологічних середовищах // В. В. Романчук, П. І. Топільницький / Вісник НУ “ЛП” 2010. – С. 103–108.* 6. Пат. 64703 Україна МПК51 C23F 11/10, C10 G 75/00, C10 G 7/00. *Спосіб визначення ступеня захисту інгібіторів корозії для нафтозаводського обладнання / Романчук В. В., Топільницький П. І.; заявник та патентовласник Національний університет “Львівська політехніка”. – 2011 06534; заявл. 24.05.2011, опубл. 10.11.2011, бюл. № 21.* 7. Романчук В. В. *Антикорозійний захист нафтозаводського обладнання нітроген- та оксигенвмісними інгібіторами: автореф. ... канд. техн. наук: 05.17.07 – хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів // В. В. Романчук. – Львів, 2013. – 21 с.*