

**Висновки: 1.** За контакту цеоліту типу А з водними розчинами солей відбувається обмін катіонами, який приводить до встановлення рівноважного стану. Кожна пара катіонів має свій коефіцієнт розподілу.

2. При використанні глини для гранулювання кристалічного цеоліту необхідно усі йонообмінні катіони, які є в глині, замінити на катіон, який є в цеоліті.

1. Дубинин М.М. О составе кубооктаэдрических структурных единицах синтетических цеолитов. – М.: АН СССР. – 1974. – С. 86–90. 2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. – М.: Мир. – 1976. – 780 с. 3. Дубинин М.М. Синтетические цеолиты. – М.: АН СССР, 1962. – С. 86. 4. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. – М.: АН СССР, 1961. – С.38–64. 5. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З., ДАН СССР, 1966. – 3. – 644 с. 6. Неймарк И.Е., Пионковская М.А. Цеолиты, их свойства и применение. – М.–Л.: Наука, 1965. – 146 с. 7. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. – М.: Наука. – 1970. – 283 с. 8. Дубинин М.М., Астахов В.А. Изв. АН СССР, Серия хим. – 1971. – № 1. – С. 5–11. 9. Мирский Я.В. ДАН СССР. – 1960. – 130, № 1. – 116 с. 10. Белоцерковский Г.М., Йоне К.Г., Плаченов Т.Г. Синтетические цеолиты. – М.: АН СССР, 1962. – С. 174–182. 11. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. – К.: Наук. думка, 1982. – 210 с. 13. Сергиенко С.Р. Определение размеров проходных окон методом «щупов» // Изв. АН Туркмен. ССР. Сер. физико-техн., хим. и геол. наук. – 1963. – № 5.

УДК 665.63.048

**В.В. Романчук, П.І. Топільницький**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

## **ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОТВМІСНОГО ІНГІБІТОРА КОРОЗІЇ У РІЗНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СЕРЕДОВИЩАХ**

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2010

**Наводяться результати дослідження антикорозійних властивостей азотвмісної речовини як інгібітора корозії у різних технологічних агресивних двофазних середовищах нафтопродукт-водна фаза.**

**The article deals with the investigation results concerning anticorrosive properties of nitrogen-containing compounds as corrosion inhibitors in the hydrocarbon-water two-phase systems.**

**Постановка проблеми.** Нафтопереробні та нафтохімічні підприємства характеризуються корозійно-небезпечними умовами роботи металу. На витрати, пов'язані з корозією апаратури, обладнання та трубопроводів, припадає доволі велика частка експлуатаційних затрат, що значно впливає на собівартість одиниці продукції та на економічну ефективність роботи нафтопереробного підприємства [1].

Корозійне зношення металу часто визначає тривалість та безвідмовність роботи обладнання, тривалість міжремонтних пробігів, величину затрат на ремонт та тривалість ремонтів основних промислово-виробничих фондів (обладнання).

Збитки, які несуться корозією, полягають не лише у втраті маси металу, але передусім в погіршенні функціональних властивостей металовиробів, у зниженні надійності металовиробів і систем загалом. Втрати, які наносить корозія, в різних країнах світу сягають 8–10 % національного доходу. Ці втрати умовно поділяють на прямі (втрати до 10 % щорічно виплавленого металу) і побічні, які в багато разів перевищують прямі втрати: зупинка виробництва, вибухи, пожежі, екологічні катастрофи

(забруднення довкілля), які пов'язані з аваріями на нафто- і газопроводах, руйнування резервуарів, комунікацій, виходу з ладу транспортних засобів, наземних та підземних споруд.

Досвід боротьби з корозією показує, що використання інгібіторів є найпростішим та порівняно недорогим методом захисту технологічного обладнання.

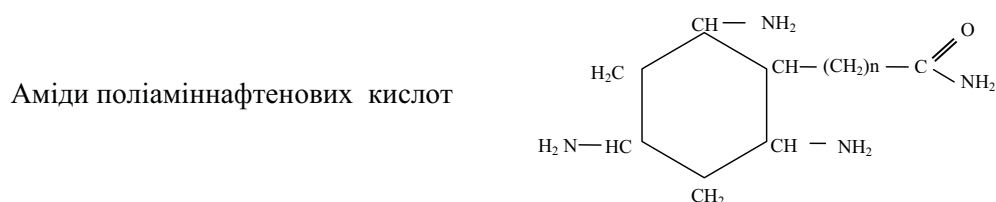
Інгібітори корозії, розчинні у вуглеводневій фазі, є складовою частиною загальноприйнятої у світовій практиці системи хіміко-технологічного захисту обладнання первинної переробки нафти, яка поєднує разом з цим знесолення та зневоднення нафти, залуговування сировини та обробку верхніх погонів атмосферних колон нейтралізаторами [2–6]. На жаль, для більшості технологічних процесів вторинної переробки нафтових дистилатів розробки з захисту нафтопереробного обладнання від корозії фактично відсутні. Хоча і в цих процесах присутні корозійно-агресивні агенти (хлороводень, сірководень, ненасичені вуглеводні), які кородують ректифікаційні колони, трубопроводи, конденсаторно-холодильне обладнання та сепаратори.

Велика кількість інгібіторів, включених у різні системи класифікації інгібіторів корозії (ІК), представлена лабораторними зразками, які не мають вітчизняної сировинної бази і, тим більше, виробничих потужностей. Окрім того, вони досліджені та рекомендовані як інгібітори вибіркового, доволі вузького спектра дії.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільшу частину у світовому виробництві інгібіторів становлять інгібітори, призначені для захисту обладнання первинної переробки нафти. Це азотвмісні сполуки, такі як аміди (діаміди), імідазолінові основи та їхні суміші, які є основою більшості сучасних промислових інгібіторів [3–6]. Їхня номенклатура доволі широка та описана багатьма авторами (І.Л. Розенфельд, А.І. Алцибеєва, Дж. Брегман, В.П. Персіанцева, Ю.І. Кузнецов, А.Н. Маркін, Н.Н. Андрєєв). Але від цього не стає меншою проблема вирішення інгібіторного захисту процесів первинної переробки нафти, а також обладнання вторинних процесів переробки нафтових дистилатів.

**Мета роботи** – дослідити антикорозійні властивості азотвмісної речовини як інгібітора корозії у різних модельованих технологічних системах нафтопродукт-вода фаза.

**Об'єкти досліджень.** Для дослідження захисних властивостей було обрано аміди поліаміннафтеноних кислот (АПАНК) як азотвмісну речовину, яка проявляє інгібуючі властивості і може застосовуватись для захисту від корозії обладнання на нафтопереробних підприємствах.



АПАНК використовується у вигляді розчинів активної основи в ароматичному розчиннику. Характеристику властивостей розчинів амідів поліаміннафтеноних кислот наведено в табл. 1

Таблиця 1

**Фізико-хімічна характеристика властивостей розчинів амідів поліаміннафтеноних кислот**

Характеристика речовини	Значення
Зовнішній вигляд	темно-коричнева рідина
Густина за 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,94
Температура застигання, °С	-32
В'язкість за 20 °С, мПа·с	95
Температура спалаху, °С	85
Розчинність	диспергується у воді, розчинний у нижчих спиртах і вуглеводнях

**Методика досліджень.** Під час випробування інгібіторів корозії використовували різно-

манітні агресивні середовища, які моделюють ту чи іншу агресивну фазу технологічного процесу. Ми дослідили вплив інгібітора на швидкість корозії в різних модельованих системах.

Склад технологічних середовищ та концентрація у них корозійно-агресивних компонентів на різних ділянках циклу видобутку, переробки нафти та виробництва товарних нафтопродуктів дуже різний. Вплив води на перебіг корозійного процесу не залежить від її кількості, електрохімічна корозія відбувається навіть за незначних кількостей електроліту. Температура дуже впливає на корозійну агресивність водної фази [5, 6].

#### *Визначення ефективності інгібіторів*

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 в середовищі без інгібітора і з ним до швидкості корозії металу в агресивному середовищі без додавання інгібітора:

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

де  $V_0$  – швидкості корозії металу в агресивному середовищі;  $V$  – швидкості корозії металу після введення інгібітора.

Швидкість корозії  $V$  [г/(м<sup>2</sup>·год)] – відношення втрати маси пластинки внаслідок корозії до площі поверхні пластинки за певний проміжок часу:

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

де  $\Delta m$  – зменшення маси металічної пластинки внаслідок проходження корозії, [г];  $\tau$  – час проходження дослідження, [год];  $S$  – площа поверхні досліджуваної пластинки, [м<sup>2</sup>]:

$$S = 2 \cdot (a \cdot b + a \cdot c + b \cdot c) \cdot 4 \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} + 2 \cdot c \cdot \pi \cdot d, \quad (3)$$

де  $a$ ,  $b$  і  $c$  – довжина, ширина і висота пластинки відповідно, [м];  $d$  – діаметр отворів в пластинці, які необхідні для її кріплення в процесі дослідження, [м].

Значення величини  $Z$  особливо корисні під час порівняння ефективності застосування різних інгібіторів.

Ми дослідили вплив інгібітора на швидкість корозії в різних модельованих системах нафтопродукт – водна фаза.

Водна фаза за ГОСТ 9.506 [7] – розчин густиною 1,12 г/см<sup>3</sup>, який містить хлориди магнію, кальцію і натрію. Розчин приготовлений за стандартною методикою: в певному об'ємі дистильованої води розчиняли відповідні кількості солей. Як нафтопродукт використали реактивне паливо ТС-1 за ГОСТ 10227 [8], бензин термічного крекінгу, бензин коксування (АТ «Нафтопереробний комплекс «Галичина», СТП), бензин каталітичного крекінгу, прямогонний бензин з азербайджанської нафти та з суміші західно-сибірських нафт (АТ «Укртатнафта», СТП). Характеристику нафтопродуктів наведено в табл. 2.

Час експозиції – 2 год, температура дослідження – 50 °С. Дослідження проведені гравіметричним методом для кількісної оцінки швидкості корозії відповідно до ГОСТ 9.506 [7]. Контрольні зразки – металеві пластинки зі сталі Ст20 загальною площею більше 10 (≈30) см<sup>2</sup>.

Співвідношення нафтопродукт : водна фаза становило 1:2.

Інгібітор вводили як 5 %-й розчин у сольвенті в кількості 2,64 мл на 300 мл середовища, що становило 200 г/т чистої речовини.

Температуру процесу регулювали та підтримували у заданих межах за рахунок переобладнаного нагрівального елемента магнітної мішалки та контактного термометра. Інтенсивність перемішування агресивного середовища регулювали зміною швидкості обертання магнітної мішалки. Прилад показаний в [9].

Результати проведених досліджень наведено в табл. 3 та показано на рисунку.

## Характеристика нафтопродуктів

Показники	Бензин термічного крекінгу (СТП)	Бензин каталіт. крекінгу (СТП)	Бензин коксування (СТП)	Прямогон. бензин з азерб. нафти (СТП)	Прямогон. бензин з з-сіб. нафт (СТП)	Реактивне паливо ТС-1 (за ГОСТ 10227)
густина $\rho_4^{20}$ , г/м <sup>3</sup>	0,724	0,739	0,725	0,741	0,745	0,780
Фракц. склад, °С						
п.к.	39	37	38	32	33	≤150
10 %	72	52	64	65	68	165
50 %	120	113	121	110	112	195
90 %	171	202	190	180	188	230
к.к	186	214	210	210	215	
вміст ненасичених вуглеводнів, % мас.	19	10	38	відс.	відс.	відс.
вміст сірки, % мас.	0,25	0,23	0,21	0,02	0,1	0,20

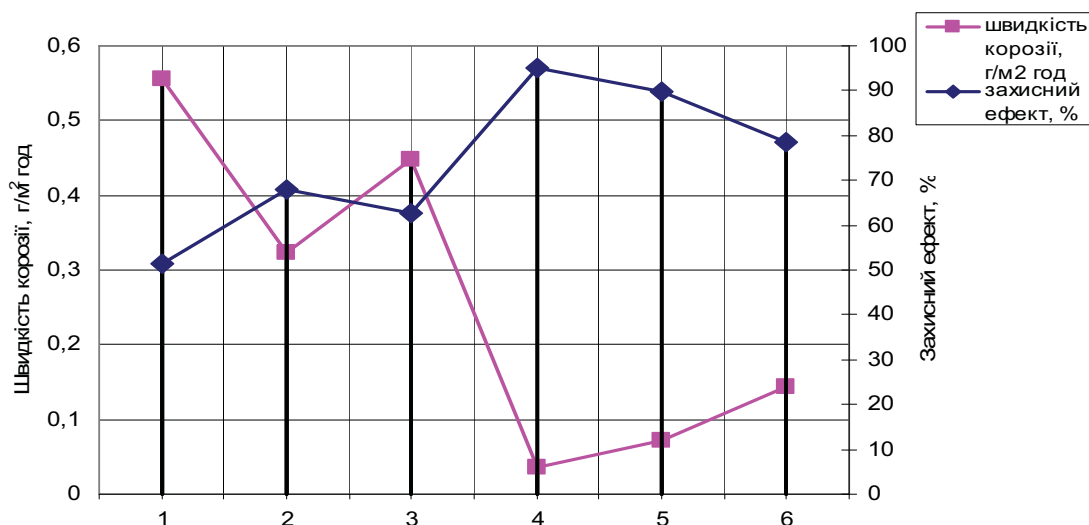
Таблиця 3

## Захисний ефект АПАНК в різних технологічних середовищах

Інгібітор	Втрата маси пластинки, г	Швидкість корозії, г/м <sup>2</sup> год	Захисний ефект, %
водна фаза + бензин термічного крекінгу			
без інгібітора	0,0064	1,1470	0
АПАНК	0,0031	0,5556	51,56
водна фаза + бензин каталітичного крекінгу			
без інгібітора	0,0056	1,0036	0
АПАНК	0,0018	0,3226	67,86
водна фаза + бензин коксування			
без інгібітора	0,0067	1,2007	0
АПАНК	0,0025	0,4480	62,69
водна фаза + прямогонний бензин з азербайджанської нафти			
без інгібітора	0,004	0,7168	0
АПАНК	0,0002	0,0358	95,00
водна фаза + прямогонний бензин з західно-східно-східної нафти			
без інгібітора	0,0039	0,6989	0
АПАНК	0,0004	0,0717	89,74
водна фаза + реактивне паливо			
без інгібітора	0,0037	0,6631	0
АПАНК	0,0008	0,1434	78,38

З графіка бачимо, що найбільша швидкість корозії спостерігається в технологічному середовищі водної фази та крекінг-бензинів та бензину коксування. Це можна пояснити тим, що світлі нафтопродукти, особливо такі, що містять сірчисті сполуки та ненасичені вуглеводні, є в корозійному відношенні доволі агресивними. Окрім того, в крекінг-бензинах накопичуються перекиси та органічні кислоти, які викликають корозію сталі. Причому чим більше та глибше

відбувається процес окислення, тим сильнішою є корозія. За контакту ненасичених вуглеводнів з металами процес їх окислення посилюється. Метали у цьому випадку діють як каталізатори, прискорюючи процес окислення ненасичених вуглеводнів з утворенням перекисей та органічних кислот. У бензині термічного крекінгу та бензині коксування корозія відбувалась інтенсивніше, що можна пояснити більшим вмістом активної сірки та ненасичених вуглеводнів.



*Швидкість корозії металу та захисний ефект АПАНК в різних технологічних середовищах:*  
 1 – водна фаза+бензин термічного крекінгу; 2 – водна фаза+бензин каталітичного крекінгу; 3 – водна фаза+бензин коксування; 4 – водна фаза+прямогонний бензин з азербайджанської нафти; 5 – водна фаза+прямогонний бензин з західно-сибірських нафт; 6 – водна фаза + реактивне паливо

Прямогонні бензини з азербайджанської та західно-сибірської нафт є менш корозійно агресивними середовищами. Вони містять мало сірки та не містять ненасичених вуглеводнів.

Паливо для реактивних двигунів ТС-1 також менше викликає корозію сталі. Вміст ненасичених вуглеводнів в реактивному паливі незначний. Вміст сіркових сполук майже не відрізняється від вмісту сіркових сполук у крекінг-бензинах, але їх молекулярна маса вища, а значить корозійна дія менша.

Під час дослідження захисної дії інгібітора корозії у цих технологічних середовищах виявлено, що АПАНК краще захищає в середовищі водна фаза : реактивне паливо та прямогонні бензини, ніж в середовищах, де присутні крекінг-бензини та бензин коксування. Значно вищий ступінь захисту в середовищі реактивного палива та прямогонних бензинів можна пояснити малою кількістю корозійно-агресивних речовин, що значною мірою полегшує перехід молекул інгібітора з розчину до металічної пластинки, і тим самим збільшує їх концентрацію на поверхні металу. Це приводить до збільшення адсорбції молекул інгібітора на пластинці, а отже, і зменшення швидкості корозії.

**Висновки.** Проведеними дослідженнями встановлено, що на захисну дію інгібітора впливає технологічне середовище, в якому використовується цей інгібітор. Є очевидним, що інгібітори корозії проявляють свою найвищу інгібуючу здатність винятково в певних умовах. Під час захисту обладнання, де присутні бензини вторинних процесів, для досягнення 90 %-го захисту від корозії витрата інгібітора повинна бути збільшена. Доцільність використання інгібітора корозії та його питома витрата можуть бути визначені тільки після дослідно-промислових випробувань і проведення техніко-економічних зіставлень витрати інгібітора з його вартістю.

*1. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность: Справочное руководство // Под ред. А.М. Сухотина и Ю. И. Арчакова. –*

Л.: Химия, 1990. – 399 с. Топильницький П.И., Романчук В.В. Опыт применения нейтрализаторов и ингибиторов коррозии в Украине // Информационно-издателский центр КХТ / журнал «Химическая техника». – М., 2008. – №11. – С. 33–36. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1966. – 270 с. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. – СПб.: Химиздат, 2005. – 248 с. Ингибиторы коррозии: В 3-х т. – Т.2: Диагностика и защита от коррозии нефтегазопромышленного оборудования под напряжением / Н.А. Гафаров, В.М. Кушнарченко, Д.Е. Бугай и др. – М.: Химия, 2002. – 367 с. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти: Учебн.-метод. пособие. – Т.1. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2000. – 224 с. ГОСТ 9.506-87. Ингибиторы коррозии в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности; ГОСТ 1022-86 Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. СОУ 11.1-00135390-034:2006. Інгібіторний захист від корозії трубопроводів та нафтогазопромислового обладнання.

УДК 541.64:541.183

О. Шаповал<sup>1</sup>, Н. Мітіна<sup>2</sup>, М. Братичак<sup>1</sup>, О. Заїченко<sup>2</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,

<sup>1</sup> кафедра технології переробки нафти та газу,

<sup>2</sup> кафедра органічної хімії

## ГОМОГЕННА НУКЛЕАЦІЯ НАНОРОЗМІРНИХ ФТАЛОЦІАΝІНОВИХ ПІГМЕНТІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

© Шаповал О., Мітіна Н., Братичак М., Заїченко О., 2010

Досліджено метод отримання функціональних гідрофільних нано-частинок фталоціанінового пігменту гомогенною нуклеацією із розчинів у  $H_2SO_4$  за участю поверхнево-активних олігомерів як темплатів. Показано можливість формування нанорозмірних частинок пігменту з реакційною функціональною оболонкою, що забезпечує високу седиментаційну стабільність їхніх водних суспензій.

Ключові слова – органічні пігменти, гомогенна нуклеація, модифікація поверхні, поверхнево-активні олігопероксиди.

The study of technique of the obtaining functional hydrophilic phthalocyanine nanoparticles via homogeneous nucleation from their solution in  $H_2SO_4$  with the participation of surface – active oligomers as templates is presented in the article. There was shown the possibility of the formation of nanoscale pigment nanoparticles with reactive functional shell providing their water suspension high sedimentation stability.

Keywords – organic pigment, homogeneous nucleation, surface modification, oligoperoxide surfactants.

**Вступ.** Властивості органічних пігментів та водних суспензій на їхній основі – інтенсивність кольору, покривна здатність, реологія, седиментаційна і агрегаційна стабільність та інші характеристики, які визначають можливість їх використання в струминних принтерах, – залежать не лише від їхньої хімічної структури, а також від розміру, форми, функціональності і гідрофільності поверхні частинок. Високі фізико-хімічні показники (хімічна стійкість, стійкість до вицвітання) фталоціанінового пігменту (CuPc) робить цей пігмент привабливим для використання його у друці. Але гідрофобна природа його частинок обмежує можливість створення стабільних колоїдних систем з них у водних середовищах. Спеціальні методи обробки поверхні органічних пігментів, що ґрунтуються на модифікації частинок абіетиновою кислотою та її похідними [1],