

УДК 620.193.4

О.Б. Шевченко, канд. техн. наук  
Ю.М. Гулямов, канд. хім. наук

## ВПЛИВ ІНГІБІТОРІВ НА КОРОЗІЙНУ АГРЕСИВНІСТЬ ПАЛИВ, ЩО МІСТЯТЬ ОКСИГЕНАТИ

Український державний хіміко-технологічний університет (Дніпропетровськ)

*Подано результати підбору інгібіторів для палив, що містять спирти. Розглянуто ефективну суміш з трьох компонентів комбінованої дії.*

**Мета** роботи – вивчити корозійну агресивність компонентів і композицій палив, до складу яких належать нижчі аліфатичні спирти, підібрати спирто-вуглеводневу паливну композицію, яка має низьку корозійну агресивність за рахунок введення в паливо багатофункціонального пакета присадок.

### Постановка завдання

Для досягнення цієї мети необхідно:

- вивчити корозійну агресивність індивідуальних спиртів і їх композицій у водних розчинах;
- установити, що найбільшу корозійну агресивність має метанол, а спирти  $C_3-C_8$  можуть виконувати інгібіруючу і стабілізуючу роль відносно до металу за наявності води;
- дослідити корозійну агресивність спирто-вуглеводневих палив, взаємний вплив спиртних і вуглеводневих компонентів на корозійність;
- вивчити стійкість різних металів у паливах, що містять спирти  $C_1-C_8$ .

### Вирішення завдання

Одним із початкових етапів розширення сировинної бази моторних палив, з одного боку, і заміни високотоксичних антидетонаторів, що вміщують свинець, з іншого боку, є використання метанолу як добавки до традиційних палив з отриманням бензометанольних сумішей (БМС).

Корозійна агресивність БМС досить значна, фазова стабільність значною мірою залежить від вмісту води в паливі, тому виникає небезпека утворення парових пробок при температурі вище  $25^{\circ}C$ , а токсичність метанолу залишається основною проблемою використання БМС на автотранспорті.

Усунути хоча б частково зазначені недоліки дозволяє автономна система подачі метанолу в камеру згоряння. При цьому метанол подається лише на певних режимах роботи двигуна (розгін, максимальне навантаження) безпосередньо у впускний трубопровід. У цьому разі як спиртову добавку можна використовувати воднометанольні суміші з широким діапазоном варіювання вмісту води, а як основне паливо — більш низькооктанові бензини А-72 і навіть А-66 [1].

Подібна система живлення дозволяє зменшити витрату вуглеводневого палива, понизити емісію  $NO_x$  і  $CO$  у відпрацьованих газах. Проте в цьому разі обладнання автомобіля повинно бути герметичним і корозійностійким до метанолу з системою зберігання і подачі, надійними в експлуатації дозаторами палива.

Особливого значення питання розподілу палива, захисту матеріалів систем живлення, двигуна від корозії набувають в умовах упродовження палив, що містять кисневмісні компоненти, особливо метанол.

Наразі перехід автомобільного транспорту на синтетичні види палива, зокрема, на спиртовмісні, стає все більш масштабним.

Використання метанолу й етанолу як антидетонаційної добавки (АДД) до нафтових бензинів виявило ряд проблем, пов'язаних з досить істотними відмінностями фізико-хімічних властивостей спиртів і бензинів.

Одна з найбільш серйозних проблем – низька фазова стабільність таких сумішей, особливо за наявності води.

Схильність до розшарування спиртобензових сумішей (СБС) посилюється з пониженням температури і збільшенням концентрації води [1; 2], що призводить до бистрішого утворення корозії. Тому на сучасному етапі доцільним є використання не чистих спиртів, а їх суміші, що містить разом з метанолом деяку кількість вищих спиртів, які виконують роль стабілізаторів спиртобензових композицій.

У зв'язку з цим процес синтезу метанолу модифікований так, щоб разом з ним одержувати вищі спирти. У ряді країн були розроблені процеси отримання з синтезу газу суміші спиртів, що містить метанол, етанол, пропанол, ізобутанол та інші одноатомні вищі спирти.

Аналіз показує, що необхідність застосування суміші спиртів як АДД зумовлює і склад одержуваних продуктів.

Переважно суміш складається з метанолу і мінімально необхідної кількості вищих спиртів (конкретно для кожного регіону).

Водночас випробувані технології показують, що суміш спиртів можна одержувати практично будь-якого складу, яку можна використовувати не тільки як добавку, але і як самостійне паливо в сучасних і перспективних (з підвищеним ступенем стиснення) карбюраторних двигунах внутрішнього згоряння. Існуючі технологічні схеми дозволяють одержувати разом із метанолом до 40% інших спиртів – від етанолу до вищих спиртів  $C_2-C_8$ .

Сучасні потужні установки (до 2268 т/добу) синтезу метанолу поєднують з установками отримання синтезу газу на базі конверсії метану або іншої сировини [3].

За кордоном інтенсивно створюються нові потужності з виробництва метіл-трет-алкилових і метіл-трет-бутилового ефірів (МТБЕ).

Попит на МТБЕ в США в 1995 р. становив 4331 тис. т на рік. У Росії та в Україні на установках каталітичного крекінгу великої потужності можливо виробляти МТБЕ до 1 млн. т на рік.

Нові потужності з виробництва МТБЕ побудовані в Нижній Камі, Мажейкяє, Лисичанську. Використання СБС не суперечить застосуванню МТБЕ і залежить від доступності й економічних чинників.

Розглядаючи корозійну агресивність аліфатичних спиртів, відзначимо найбільшу активність метанолу, в якому схильні до помітної корозії магній і олово, дещо меншу – цинк і алюміній. Пов'язано це з утворенням легкорозчинних алкоголятів металів. Залізо, вуглецеві сталі, чавуни, мідно-нікелеві сплави стійкі в чистому холодному метанолі. При підвищеній температурі їх стійкість знижується.

Нержавіючі сталі в таких умовах практично не схильні до корозії. За кімнатною температурою етанол менш агресивний, ніж метанол, проте при її збільшенні корозійна дія спиртів на метали зближується.

У ряді аліфатичних спиртів агресивність дії на метали знижується зі зростанням довжини вуглеводневого радикала.

Вплив води в спиртах на корозійну стійкість металів залежить від їх природи.

Добавки води повністю припиняють корозію алюмінію і титану в нижчих аліфатичних спиртах аж до температури кипіння. Її захисна дія слабкіша під час розчинення заліза, цинку, кадмію, кобальту.

Дослідження корозії сталей, міді й алюмінію в метанолі, етанолі, ізопропанолі, гліцерині, етиленгліколі показали, що корозійна агресивність спиртів практично не залежить від їх в'язкості й концентрації в них кисню [4].

Так, швидкість корозії вуглецевої сталі в етиленгліколі (ЕГ) у п'ять разів вище, ніж в етанолі, незважаючи на те, що в'язкість першого в двадцять разів більше, ніж другого, розчинність кисню в ЕГ в чотири рази нижче за його розчинність в етанолі.

Швидкість і характер корозії металевих матеріалів в спиртах значною мірою залежить від здатності спиртів окиснюватися і піддаватися гідролізу з утворенням агресивних продуктів. Так, у гліцерині й ацетопропіловому спирті швидкість корозії сталі Ст.3 збільшується на порядок порівняно з метанолом і лауріловим спиртом, що, можливо, зумовлено меншою здатністю останніх окиснюватися з утворенням відповідних кислот. [5]. Під час вивчення корозії вуглецевої сталі в етанолі, гліцерині, ЕГ, зокрема, за наявності води, було встановлено, що етанол, ЕГ і гліцерин практично не викликають корозії, жирні спирти більш корозійноактивні. У водних розчинах швидкість корозії вище, ніж в розчинах з органічними розчинниками, але при концентрації органічних речовин більше 70% у воді корозія вуглецевої сталі не спостерігається. Найбільша корозія сталі в розчинниках, їх бінарних і потрійних системах відбувається при вмісті води 70–80%. Для попередження корозії сталей у водних розчинах розглянутих спиртів пропонуються інгібітори бензоат натрію (0,05%) і нітрат натрію (0,003%).

У результаті промислових випробувань ряду конструкційних матеріалів (сталі, чавуну, міді) на заводах, де виробляють етиловий спирт, встановлено, що до найбільшої корозії схильні сталі у спиртоводневих середовищах з температурою 90–95°C, причому у фланцевих з'єднаннях під шаром продуктів корозії відмічена сильна пітінгова корозія навіть нержавіючих сталей. Мідь і синтетичні матеріали більш корозійностійкі. Конструкційна сталь Ст.20 при експлуатації у водно-метанольних розчинах із вмістом метанолу 0–80% за відсутності інгібіторів має найбільші корозійні втрати при концентрації води 60–90%.

У промислових умовах метали частіше піддаються дії не чистих спиртів, а технологічних спиртових розчинів солей, мінеральних кислот, інших агресивних компонентів та карбонових кислот. Карбонові кислоти – мурашина, оцтова, фолієва, щавлева – утворюються в результаті окиснення спиртів (метанолу, етанолу) киснем повітря або іншими окиснювачами. Ряд досліджень присвячений вивченню корозійної агресивності за наявності HCl. Вважається, що іони  $Cl^-$  потрапляють у спирти при зберіганні, транспортуванні, попаданні води і забрудненнях у результаті корозії.

У спиртових і спиртоводневих розчинах електролітів корозійні процеси вивчені детальніше з застосуванням електрохімічних методів досліджень, оскільки однозначно показано, що в таких розчинах корозія має переважно електрохімічний характер.

У переважній більшості органічні інгібітори корозії – це поверхневоактивні речовини. Залежно від будови і властивостей механізм їх дії щодо зниження корозії можуть визначатися участю в хімічних, адсорбційних, електрохімічних процесах або в декількох з них [6].

Ефективність інгібіторів корозії у вуглеводневих паливах посилюється з введенням до складу цих інгібіторів атомів азоту, фосфору, кисню. Така сама закономірність характерна інгібіторам корозії для спиртовмісних палив. Важливою характеристикою при цьому є стан гетероатому в молекулі. Очевидно, цим можна пояснити вищу ефективність ефіроамінів і продуктів взаємодії карбонових кислот і амінів порівняно зі сполуками, що містять карбоксильні групи. Як ефективний інгібітор корозії сталі в спиртовому паливі запропоновано продукт взаємодії поліізобутенілянтарного ангідриду (молярна маса 300–3000) і амінотріазол.

Зменшити корозію паливної системи автомобілів, що працюють на спиртовому паливі, можна також підбором конструкційних матеріалів, стійких до дії спиртів і домішок, що містяться в них (води, мурашиної або оцтової кислоти та ін.) [4; 6]. Фірма «Volkswagen» займається розробкою керамічних матеріалів для двигунів внутрішнього згоряння.

Фірма «Daimler Benz», «KHD», «MAN», що виробляють карбюраторні й дизельні двигуни, для яких як паливо використовують метанол, замінили нестійкі до метанолу матеріали деталей автомобілів: алюмінієві і цинкові – на деталі з сірого чавуну, сталеві форсунки для сприскування – на латунні.

Паливні баки з нержавіючої сталі пропонують виготовляти з пластмаси або зі сталі з внутрішнім пластмасовим покриттям.

Проте ці заходи не можуть повністю усунути проблему корозії, тому питання розробки ефективних і доступних протикорозійних присадок залишається актуальним [7].

Проблеми корозії резервуарів, тари, трубопроводів виникають через забруднення бензинів і спиртів у процесі виготовлення і зберігання, а також при обводненні. Ці самі причини призводять до корозії баків, паливної апаратури автомобіля. Отже, інгібітори необхідно вводити при виготовленні чи зберіганні, а не прямо в бак автомобіля.

Незважаючи на наявність великої кількості інгібіторів корозії, присадок, що захищають як чорні, так і кольорові метали, у спиртовуглеводневих паливах немає.

Актуальним є питання про підбір ефективного інгібітору корозії для спиртовуглеводневих палив.

Наявність води в спиртовуглеводневих паливах – одна з причин корозії конструкційних матеріалів. Спиртоводневі композиції є електролітом, наявність якого погіршує корозійні властивості сумішей. У ряді праць розглянуто проблеми застосування захисних композицій за наявності електролітів.

На властивості палив також впливає вільна й адсорбована вода на поверхні металу. Ступінь впливу електроліту залежить, у першу чергу, від його хімічного складу, зокрема, рН.

У двигунах і механізмах існують декілька можливостей утворення кислого електроліту (водних розчинів неорганічних і низькомолекулярних органічних кислот) з  $\text{pH} < 3$ , що стимулює кислотну корозію, пітінгоутворення, водневе розтріскування, корозійну втому, корозію при терті, фреттинг-корозію і водневе зношування.

Кислий електроліт накопичується в паливі в результаті конденсації продуктів згоряння палив (особливо тих, що містять в значній кількості сірку), попадання ззовні (з промислової зони, при випаданні «кислотних дощів»), гідролізу неорганічних солей металів, термічного і термомеханічного розщеплювання деяких присадок: сульфідів, фосфатів, діалкілфосфатів і діарілдінофосфатів, поліметакрилатів. Основним методом боротьби з кислим електролітом є використання лужних і надлужних присадок, що підтримують рН електроліту на рівні 4–5.

Використання кисневовмісних компонентів, зокрема спиртів, призводить до значного підвищення корозійної агресивності бензинів. Одним зі шляхів усунення проблеми є підбір ефективних інгібіторів корозії.

Незважаючи на широкодосліджені корозійну агресивність спиртів, механізм її дії, мало вивчена корозійна агресивність індивідуальних спиртів з добавками води, корозійна поведінка різних металів у спиртовуглеводневому паливі.

Висока порівняно з бензинами корозійна агресивність спиртовуглеводневих палив потребує підбору інгібіторів корозії до них. Далеко не всі існуючі інгібітори корозії відповідають вимогам, що висуваються до композицій.

За кордоном додання інгібіторів корозії в спиртобензинові суміші обов'язково, а їх виробництво налагоджено в промисловому масштабі, наприклад, фірмою «Du Pont».

Проте проблема розробки ефективних і доступних інгібіторів корозії для спиртовуглеводневих палив залишається актуальною.

Швидкість корозії сталі в спиртовій композиції 0,32 г/(м<sup>2</sup>·год) значно вище за її швидкість корозії в бензині 0,02 г/(м<sup>2</sup>·год), швидкість корозії сталі в спиртовуглеводневому паливі 0,12 г/(м<sup>2</sup>·год) нижче за її швидкість корозії в спиртовій композиції, але перевищує це значення для бензинів.

Вплив композиції з трьох речовин-інгібіторів масла ПОД (продукт взаємодії основних і побічних продуктів циклогексану), неонулу (оксиетилового алкілфенолу) і віказолу (суміші алкілімідозолінів ізобудови) на корозію сталі в спиртовуглеводневому паливі вивчався в концентраціях розчину 0,1 і 1%.

Досліджувався індивідуальний вплив присадок, а також їх подвійної і потрійної композицій на корозійну агресивність.

Присадки ПОД, віказол, ПОД+віказол в концентраціях 0,1 і 1% дозволяють знизити швидкість корозії сталі в спиртовуглеводневому паливі до 0,3–0,6 г/(м<sup>2</sup>·год), що нижче аналогічних даних для спиртової композиції 0,3 г/(м<sup>2</sup>·год), але перевищує швидкість корозії сталі в бензині 0,02 г/(м<sup>2</sup>·год).

Додавання потрійної суміші ПОД+віказол+неонул в концентрації 0,1 і 1% дозволяє знизити швидкість корозії сталі до 0,01 г/(м<sup>2</sup>·год).

Дослідження показали, що інгібітори та їх суміші підвищують захисну ефективність, знижують корозійно-механічний знос і не підвищують корозійну агресивність палив.

## Висновок

Згідно з одержаними результатами зниження масової концентрації інгібіторів та інгібіруючих сумішей з 1 до 0,1% практично не впливає на захисну ефективність в об'ємі, швидкість дії і властивості витіснення води, але призводить до зниження захисної ефективності в тонкій плівці. Тому при зберіганні палив в резервуарах, де може мати місце обводнення, слід застосовувати інгібітори більшою концентрацією водночас при використанні палив малої концентрації в двигунах можуть бути достатніми.

## Література

1. Гулямов Ю.М., Смаль Ф.В. Перспективы использования альтернативных топлив/ Докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. "Науч.-техн. прогресс в химмотологии топлив и смазочных материалов". – Днепропетровск, 1990. – С. 43–53.
2. Коррозия металлических материалов в спиртах и водно-спиртовых растворах/ В.И. Вигдорович и др. //Хим. пром-сть. – 1979. – №10. – С. 603–604.
3. Данилов А.М. Улучшение экологических характеристик топлив при помощи присадок// Химия и технология топлив и масел. – 1990. – №6. – С. 31.
4. Носенко Н.В., Ратькова М.Ю. Ингибиторы коррозии к спиртовым топливам для двигателей внутреннего сгорания//Химия и технология топлив и масел. – 1987. – №12. – С. 32–34.
5. Писчик Л.М. Коррозионные проблемы при использовании топливных композиций, содержащих метанол//Защита металлов. – 1988. – №2. – С. 291–292.
6. Шехтер Ю.Н., Ребров И.Ю., Кардаш Н.В. Ингибирование коррозии в среде нефти и нефтепродуктов//Химия и технология топлив и масел. – 1992. – №8. – С. 2.
7. Леонов В.В. Проблема искусственного топлива и топливного метанола //Катализ и катализаторы. 1986. – №24. – С. 26–35.

Стаття надійшла до редакції 16.12.05.

Представлены результаты подбора ингибиторов для топлив, содержащих спирты. Рассмотрен эффективный состав из трех компонентов комбинированного действия.

Results of inhibitor selection for fuels containing spirits are submitted. The effective composition from 3 components of combined action is developed