

К. М. ДІХТЕНКО, канд. техн. наук, УкрНДІгаз, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ УТВОРЕННЯ АЗОТОВМІСНИХ ПОХІДНИХ ЖИРНИХ КИСЛОТ ЯК ПЕРСПЕКТИВНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ ДЛЯ РОЗРОБКИ НАФТОГАЗОВИХ РОДОВИЩ

Розроблено метод визначення складу реакційних мас на основі МАГ і ЕДА. Досліджено зміни складу реакційних мас та захисного ефекта від умов реакції. Встановлено, що одержані реакційні маси проявляють високий захисний ефект.

Ключові слова: інгібітор корозії, ріпакова олія, моноацилгліцерини, амідкування, концентрація.

Вступ. Для захисту від корозії обладнання нафтогазової галузі [1] найбільш широко використовують азотовмісні інгібітори корозії. Для розвитку їх вітчизняного виробництва доцільне зменшення їх собівартості за рахунок використання для їх одержання відновлювальної сировини, зокрема, рослинних олій [2]. Виходячи з цього, пошук, дослідження і виробництво азотовмісних інгібіторів корозії на основі рослинних олій є актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень і літератури. Відомо [3] одержання амідкуванням триацилгліцеринів (ТАГ) ріпакової олії етилендіаміном (ЕДА) реакційних мас, які проявляють протикорозійні властивості. Згідно хімізму [4] на одній з стадій цієї реакції утворюються моноацилгліцерини (МАГ), які подібно ТАГ, реагують з ЕДА з утворенням азотовмісних сполук - алкіламіноетиленамідів (АА) та діалкілдіетиленамідів (ДАД). У [4] проведені кінетичні дослідження амідкування МАГ ЕДА при мольному відношенні реагентів 1:0,5 і температурах 373 К – 413 К і вказано про наявність у одержаних реакційних мас протикорозійних властивостей. Проте дослідження амідкування МАГ ЕДА у інших умовах не відомі.

Мета досліджень. Метою цієї роботи є дослідження реакції взаємодії МАГ з ЕДА при мольних відношеннях реагентів 1:1, 1:1,5 і температурах 373 К – 413 К.

Матеріали досліджень. Кінетичні дослідження реакції амідкування МАГ ЕДА проведено з використанням вихідних реагентів з фактичними показниками і за схемою як в [4].

Результати досліджень. У зразках реакційних мас, які відібрано впродовж реакції, визначено концентрацію загального амінного азоту C_N та ЕДА C_{EDA} [4], а концентрацію АА C_{AA} , ДАД $C_{ДАД}$, гліцерину $C_{Гл}$, МАГ $C_{МАГ}$ розраховано за формулами (1-4):

$$C_{AA} = C_N - 2 \cdot C_{EDA}, \quad (1)$$

$$C_{ДАД} = (C_N^0 - 2 \cdot C_{EDA} - 2 \cdot C_{AA})/2, \quad (2)$$

$$C_{Гл} = C_{МАГ}^0 - C_{МАГ}, \quad (3)$$

$$C_{МАГ} = C_{МАГ}^0 - (C_{EDA}^0 - C_{EDA}) - C_{ДАД}, \quad (4)$$

де C_N^0 – вихідна концентрація амінного азоту, моль/г; $C_{МАГ}^0$, C_{EDA}^0 – вихідна концентрація МАГ і ЕДА, мол. ч., відповідно; C_{EDA} , $C_{ДАД}$ – поточна концентрація ЕДА і ДАД, мол. ч., відповідно.

За визначеними поточними концентраціями компонентів реакційних мас встановлені залежності їх зміни від часу реакції, зокрема при мольному відношенні МАГ:ЕДА 1:1 і температурі 393 К (рис. 1).

Видно (рис. 1), що концентрація МАГ і ЕДА на початку реакції різко зменшується ($C_{МАГ}=0,17$ мол. ч., $C_{EDA}=0,2$ мол. ч. через 2000 с.).

Із збільшенням часу реакції швидкість їх витрат зменшується, але вже з помітною між різницею ($C_{МАГ}=0,06$ мол. ч., $C_{EDA}=0,16$ мол. ч. через 9000 с.). Це можна пояснити тим, що МАГ витрачається за реакцією з ЕДА і з АА згідно хімізму [4].

При цьому різкому падінню концентрацій вихідних реагентів на початку реакції

відповідає амідування МАГ переважно ЕДА, а їх наступній сповільненій зміні – амідування МАГ АА. Залежності концентрації АА від часу реакції (рис. 1), як і в [4], мають форму кривої з максимумом. Це підтверджує те, що АА є проміжним продуктом амідування МАГ. Після досягнення максимуму концентрація АА з часом зменшується із швидкістю меншою, ніж швидкість їх утворення, що може бути зумовлене меншою швидкістю реакції МАГ з АА, ніж з ЕДА.

Концентрація ДАД (рис. 1) з часом збільшується, при чому швидкість її зростання співпадає з збільшенням швидкості витрат АА. Концентрація Гл (рис. 1) на початку реакції збільшується різко, а потім – повільно, що узгоджується різким зменшенням на початку реакції і наступного повільного зменшення концентрацій МАГ [4].

Деякі з одержаних залежностей концентрацій МАГ, ЕДА, АА, ДАД від умов реакції з урахуванням [4] представлені на рис. 2, 3. Видно (рис. 2а, б), що із збільшенням температури швидкість реакцій витрати МАГ і ЕДА збільшується. При чому, якщо концентрація МАГ зменшується практично у весь час реакції (рис. 2а), то концентрація ЕДА після 2000 с. змінюється дуже повільно (рис. 2б). Це можна пояснити тим, що на початку реакції МАГ переважно реагують з ЕДА з утворенням АА, які потім реагують з МАГ, але вже з меншою швидкістю.

Аналіз залежностей (рис. 3а) свідчить про те, що із зменшенням мольного відношення МАГ:ЕДА від 1:1,5 до 1:0,5 зменшується максимум концентрації АА і час його досягання. Такі зміни концентрації АА від мольного відношення узгоджуються із змінами концентрацій проміжного продукту у послідовних реакціях [5], зокрема, за схемою реакцій [4]. Оскільки ДАД утворюються з АА [4], то із зменшенням мольного відношення реагентів концентрація ДАД збільшується (рис. 3б), що узгоджується з [5].

Протикорозійні властивості продуктів реакції оцінено електрохімічним методом поляризаційного опору у середовищі NACE (5 % NaCl + 250 мг/л оцтової кислоти). Встановлено, що захисний ефект реакційних мас на початку реакції збільшується різко, а

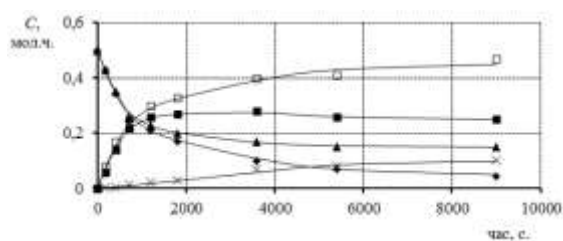


Рис. 1 – Залежності концентрацій компонентів реакційних мас при мольному відношенні МАГ:ЕДА 1:1 і температурі 393 К від часу реакції, де \blacklozenge – МАГ, \square – Гл, \blacktriangle – ЕДА, \blacksquare – АА, \times – ДАД

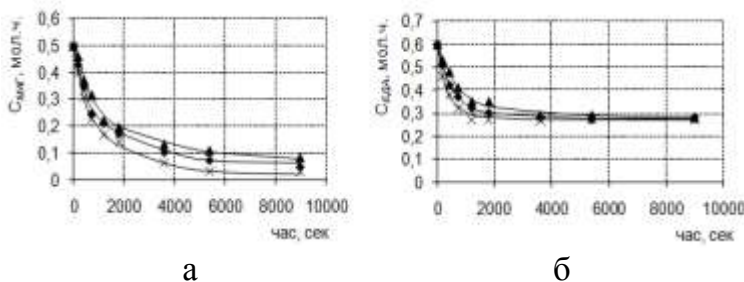


Рис. 2 – Залежності концентрації МАГ - а, ЕДА – б у реакційних масах, одержаних при мольному відношенні МАГ:ЕДА 1:1 - а, 1:1,5 - б, від часу і температури, де \times – 413 К, \blacklozenge – 393 К, \blacktriangle – 373 К

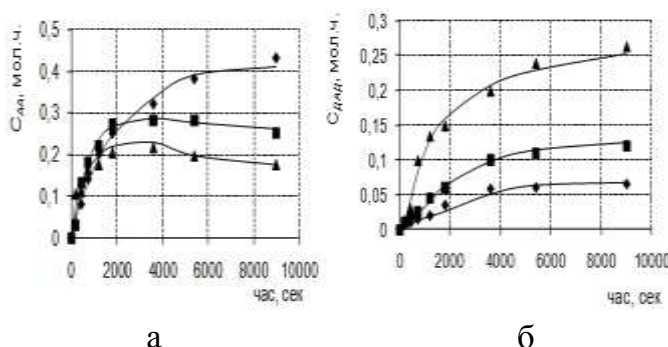


Рис. 3 – Залежності концентрації АА - а, ДАД - б у реакційних масах, одержаних при температурі 373 К - а, 413 К - б, від часу та мольного відношення МАГ:ЕДА, де \blacklozenge – 1:1,5, \blacksquare – 1:1, \blacktriangle – 1:0,5

після 1000-2000 с. – повільно із досяганням величин більше 90 %, а також збільшується із підвищенням температури реакції (рис. 4а) і мольного відношення реагентів (рис. 4б).

Подібні зміни захисного ефекту встановлено раніше [4]. Як і в [4], різке зростання захисного ефекту (рис. 4а, б) на початку реакції можна пояснити різким зростанням

концентрацій АА і ДАД (рис. 3а, б), а уповільнення збільшення захисного ефекту з часом – зменшенням швидкості їх накопичення

Високі захисні властивості АА і ДАД підтверджено порівнянням величин захисного ефекту окремо виготовлених АА (пальмітоїламіноетиленамід), ДАД (етиленбіспальмітамід) та інгібітору корозії Інко-2НХІ при температурі 313 К на карусельній

установці за масометричним методом з використанням зразків з сталі марки “Д”.

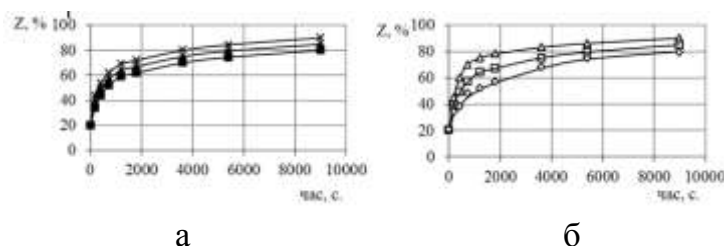


Рис. 4 - Залежність захисного ефекту Z реакційних мас при мольному відношенні МАГ:ЕДА 1:1 і температурах 373, 393, 413 К - а, при мольному відношенні МАГ:ЕДА 1:0,5, 1:1, 1:1,5 і температурі 393 К - б, від часу реакції, де x – 413 К, ◆ - 393 К, ■ - 373 К та △ - 1:1,5, □ - 1:1, ◇ - 1:0,5

Таблиця - Захисний ефект для різних інгібіторів

Інгібітор	захисний ефект, %, при концентраціях, мг/л, у корозійному середовищі			
	200	400	200	400
	КПВ Шебелинського ЦВНГК		NACE	
ДАД	68	68	78	75
АА	65	64	74	72
Інко-2НХІ	68	66	61	71

Як видно, ДАД і АА в концентрації 200 мг/л, 400 мг/л проявляють захисні властивості, в основному, більші, ніж інгібітор корозії Інко-2НХІ, а тому можуть бути рекомендовані для розробки на їх основі композицій з високим захисним ефектом для нафтогазових родовищ.

Висновки. 1. Встановлено, що за концентраціями амінного азоту і ЕДА, які визначено експериментально у реакційних масах на основі МАГ і ЕДА, згідно матеріального балансу можна розраховувати концентрації усіх інших компонентів (АА, ДАД, МАГ, Гл) з похибкою, в основному, до 10 %. 2. Встановлено, що процес амідування МАГ ЕДА протікає постадійно і характеризується різким перетворенням вихідних реагентів у Гл та АА на початку реакції з наступним уповільненням швидкості їх витрати, зменшенням концентрації АА і накопиченням ДАД. 3. Встановлені закономірності змін концентрацій МАГ, ЕДА, АА, ДАД від температури та мольного відношення реагентів. 4. Високі захисні властивості реакційних мас на основі МАГ та ЕДА зумовлені утворенням за реакцією амідування азотовмісних похідних жирних кислот - алкіламіноетиленамідів та діалкілдіетилендіамідів. 5. Захисний ефект реакційних мас збільшується з часом, із зростанням температури та мольного відношення реагентів.

Список літератури: 1. Маркин А. Н., Низамов Р. Э. CO₂ - коррозия нефтепромыслового оборудования. – М: ОАО “ВНИИОЭНГ”, 2003. – 188 с. 2. Пат. на корисну модель U2005 08427, Україна, МПК(2006) C11D 3/16. Спосіб переробки олійножирової сировини в адсорбційно-активні речовини / Мельник А. П., Рибчич І. Й., Синюк Б. Б., Сенишин Я. І., Атаманчук І. С., Хомин І. І., Дячук В. В., Діхтенко К. М., Олійник М. В. Заявл. 30.08.2005; Опубл. 15.05.2006, Бюл. № 5, 3 с. 3. Діхтенко К. М. Дослідження властивостей продуктів реакції взаємодії ріпакової олії та етилендіаміну // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2003. – № 11. - Т.2. – С. 32 – 35. 4. Мельник А. П., Діхтенко К. М., Сенишин Я. І.

Дослідження отримання і інгібуючих властивостей азотовмісних поверхнево-активних речовин електрохімічним методом поляризаційного опору // Питання розвитку газової промисловості України. – Харків, 2007. – Вип. XXXV. – С. 51 – 54. 5. *Физическая химия в вопросах и ответах / Под общей редакцией проф. К. В. Топчиевой и проф. Федорович.* – М.: МГУ, 1981. – 264 с.

Надійшла до редколегії 20.03.2013

УДК 620.197; 622.279; 665.3

Дослідження утворення азотовмісних похідних жирних кислот як перспективних інгібіторів корозії для розробки нафтогазових родовищ // Діхтенко К. М. // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Х: НТУ «ХПІ», – 2013. - № 1 (977). – С. 143-146. – Бібліогр.: 5 назв.

Разработан метод определения состава реакционных мас на основе МАГ и ЭДА. Исследованы изменения состава реакционных мас и защитного эффекта от условий реакции. Установлено, что полученные реакционные массы проявляют высокий защитный эффект.

Ключевые слова: ингибитор коррозии, рапсовое масло, моноацилглицерины, амидирование, концентрация.

Method to determine composition of reaction masses on the basis of MAG and EDA was developed. The changes of reaction mass composition from reaction conditions were researched. The obtained reaction masses were founded to have a high inhibition effect.

Keywords: corrosion inhibitor, rape oil, monoacylglycerines, amidation, concentration.

УДК 665.3/35

Е. В. МАЗУР, зав. сектором, УкрНИИМЖ НААН, Харьков;

С. Л. ЕВТУШЕНКО, зав. сектором, УкрНИИМЖ НААН, Харьков;

Н. Г. КАТАСОНОВА, инж.-технолог, УкрНИИМЖ НААН, Харьков;

Е. А. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, с. н. с., НТУ «ХПИ»

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРИСТОСТИ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЖМЫХА МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР

В статье описан разработанный метод определения открытой пористости, кажущейся плотности, эффективного порового объема и удельной поверхности жмыха масличных культур, позволяющих оценивать процесс экстракции.

Ключевые слова: добыча масла, экстракция, жмых, пористость, плотность, поровый объем, удельная поверхность

Введение. Степень добычи масла и продолжительность первого периода процесса экстракции в значительной мере зависят от технологической схемы и режима подготовки масличного семени к экстракции. Для улучшения структуры жмыха, снижения масличности шрота при экстракции жмыха, сокращения технологической схемы подготовки материала к экстракции и увеличения производительности экстракционных линий на маслоэкстракционных заводах стали использоваться экспандеры, пресса и экструдеры, на которых жмых получают в виде пористых гранул. При этом коэффициент внутренней диффузии является суммарной характеристикой структуры материала, который подвергается экстракции. Поэтому следует стремиться к созданию оптимальной структуры материала, придавая ему структурно-механические свойства [1].

Анализ последних исследований и литературы. Структура порового пространства материала оказывает решающее влияние на такие функциональные свойства пористых тел, как адсорбционная способность, диффузионная проницаемость, фильтрующие свойства и т.д. Знание параметров пористой структуры необходимо для анализа процессов массопереноса.

В масложировой промышленности методы определения пористой структуры жмыха отсутствуют. Методов, специально разработанных для определения пористости и удельной