

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Л. Г. ГИНДИН

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ КРЕКИНГ-БЕНЗИНАМИ И ДРУГИМ
НЕПРЕДЕЛЬНЫМ ТОПЛИВОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 13 I 1950)

Анализ экспериментального материала по коррозии металлов крекинг-бензинами (1-5) позволяет сделать ряд выводов, представляющих известный интерес, так как коррозия металлов топливом продолжает оставаться актуальной проблемой.

Самый существенный результат проведенного исследования заключается в доказательстве того, что агрессивность крекинг-бензинов обусловлена исключительно их самоокислением. Благодаря богатству их непредельными углеводородами и, в частности, диенами, крекинг-бензины со временем начинают спонтанно окисляться кислородом воздуха, в результате чего в них накапливается целая гамма продуктов окисления — перекисей, альдегидов, кислот и т. п., частично уплотняющихся в так называемые актуальные смологены и выделяющиеся в виде отдельной фазы, смолы. Эти продукты окисления и в первую очередь, естественно, кислоты и вызывают коррозию металлов. Об этом свидетельствует определенная согласованность между процессами аутоокисации и коррозии, прямая зависимость размеров последней от степени окисленности крекинг-бензинов.

Остановлюсь на типичных графиках (см. рис. 1—3), иллюстрирующих зависимость коррозии металлов от «остаточной» кислотности бывших в контакте с ними крекинг-бензинов. Графики эти отражают очень своеобразную зависимость. Следует иметь в виду, что в момент погружения металлов в крекинг-бензины последние были нейтральными. Лишь в дальнейшем в них начиналось образование кислот, протекавшее, очевидно, быстрее их взаимодействия с металлами, ибо иначе едва ли удалось бы после удаления последних обнаружить в крекинг-бензинах свободные кислоты, т. е. «остаточную» кислотность. При этом скорость коррозии металлов кислотами находилась в прямой, но не всегда линейной зависимости от их концентрации в окружающем бензине, что подтверждается, в частности, данными по коррозии металлов углеводородными растворами индивидуальных карбоновых кислот (о чем будет речь в другой статье). В результате чего больше кислот

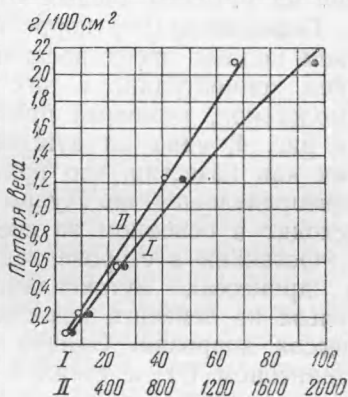


Рис. 1. Коррозия цинка бакинским крекинг-бензином. I — кислотность, II — актуальные смологены

нарастало в крекинг-бензине, тем больше металла разрушалось, но и тем больше кислот оставалось в момент его удаления.

Переходя к графикам (рис. 1—3), характеризующим коррозию как прямую функцию концентрации в крекинг-бензинах актуальных смологенов, стоит напомнить, что под последними понимаются те продукты окисления и уплотнения, которые при испарении в струе воздуха нагретого бензина из чашки остаются в ней в виде смолы. Судя по литературным данным, смологены состоят из кислот и их дериватов, а также перекисей, альдегидов и других соединений, причем особенно богаты они перекисями и кислотами. Отсюда вытекает, что трактуемые графики отображают непосредственную связь процессов аутоокисаации крекинг-бензинов с процессами коррозионными. Большое сходство графиков «актуальные смологены — коррозия» и «кислотность — коррозия», при богатстве актуальных смологенов, повторяем, кислотами, дает

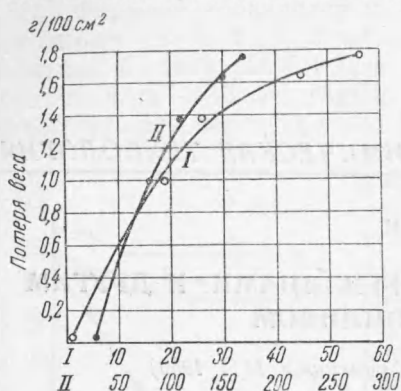


Рис. 2. Коррозия меди грозненским крекинг-бензином. I — кислотность, II — актуальные смологены

основание полагать, что обе серии графиков говорят на разных языках по существу об одном и том же, а именно, о характере действия на металлы кислых компонентов крекинг-бензинов.

Описанная (1-5) корреляция между уменьшением иодных чисел крекинг-бензинов и повышением концентрации в них кислот и актуальных смологенов, типичный пример которой приведен на рис. 4, едва ли нуждается в комментариях, так как известно, что присоединение кислорода к непредельным молекулам и их уплотнение происходят в основном за счет двойных связей.

Оставляя в стороне ведущую роль перекисей в процессах аутоокисаации крекинг-бензинов, нельзя не отметить известную их роль и в процессах коррозии. Однако нельзя согласиться с Денисоном (6), а также с Пруттоном и др. (7), которые явно утрируют значение перекисей, усматривая в них, а не в карбоновых кислотах, основной фактор коррозии металлов.

Малые перекисные числа крекинг-бензинов в опытах с медью и железом и, наоборот, сравнительно большие в опытах с цинком, магнием и свинцом отражают характерную особенность аутоокисаации бензинов в присутствии металлов. Очень малые концентрации перекисей обусловлены их распадом под влиянием растворенных в бензинах продуктов коррозии, распадом, носившим, по всей вероятности, гомогенно-каталитический характер.

Содержание в продуктах коррозии свинца, цинка и магния карбонатов (до 60% прокорродировавшего свинца было связано с CO_2) свидетельствует о наложении в этих случаях на основной коррозионный процесс — реакцию металлов с кислотами — вторичного процесса — карбонизации солей. Если принять предложенную схему генезиса карбо-

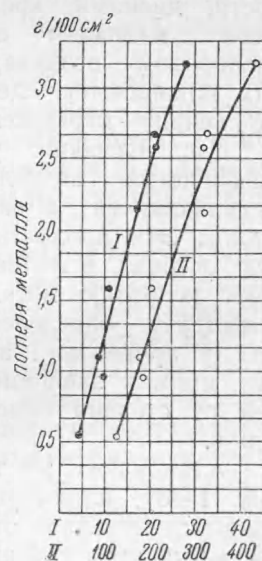


Рис. 3. Коррозия свинца бакинским крекинг-бензином. I — кислотность, II — актуальные смологены

натов, согласно которой они образуются в результате вытеснения карбоновых кислот из их соединений с металлами углекислотой, являющейся конечным продуктом аутоокислации⁽⁵⁾, то придется признать, что этот вторичный процесс сопровождается регенерацией кислот, которые могут вновь начать реагировать с металлами.

Локальный характер коррозии, вероятнее всего, был обусловлен смолой, выделявшейся обычно на металлах и неравномерно их покрывавшей, хотя и не исключена некоторая роль в этом топохимических и электрохимических моментов.

Велико было влияние, в свою очередь, металлов на крекинг-бензины, на процессы их аутоокислации, которое обнаруживается при сравнении между собой серий опытов с магнием, железом, медью и т. д. Индивидуальность металлов сказывается как на абсолютной величине таких параметров бензинов, как перекисное число, кислотность, смолы и т. д., так и на характере сопряженной динамики этих параметров в процессе аутоокислации. Ряд фактов говорит о том, что влияние металлов на характер аутоокислации крекинг-бензинов осуществлялось посредством растворенных продуктов коррозии.

Самым лучшим методом борьбы с агрессивностью крекинг-бензинов является стабилизация их до начала окисления посредством ингибиторов. Это позволит не только дезактивировать крекинг-бензины в отношении металлов, но и вообще сохранить на более или менее длительное время неизменными их свойства, их ценность как моторного топлива. Описанные опыты⁽⁴⁾ стабилизации крекинг-бензина — убедительное тому доказательство.

Крекинг-бензины представляют интерес не только как таковые, но и как модель любого топлива, склонного к аутоокислации, а также и масел. Принципиально, сказанное о крекинг-бензинах может быть распространено на все аналогичные продукты, содержащие компоненты, склонные к аутоокислации. Отношение их к металлам определяется их кислотностью и потенциальной способностью к самоокислению.

Следует, однако, заметить, что этим не исчерпывается вопрос о коррозии металлов топливом. Большое значение имеет коррозия двигателей продуктами его сгорания, но эта тема выходит за рамки настоящей статьи.

В заключение выражаю свою признательность И. Н. Путиловой за дискуссии по затронутым в статье вопросам.

Поступило
4 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Г. Гиндин, И. И. Торсуев и Р. С. Амбарцумян, Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 75 (1936). ² Л. Г. Гиндин и Р. С. Амбарцумян, ЖФХ, № 1, 91 (1937). ³ Л. Г. Гиндин и Р. С. Амбарцумян, ЖФХ, № 222 (1937). ⁴ Л. Г. Гиндин и Р. С. Амбарцумян, ЖФХ № 2, 222 (1937). ⁵ Л. Г. Гиндин, ДАН, 20, № 7-8 (1938). ⁶ G. H. Denison Jr., Ind. Eng. Chem., 36, 477 (1944). ⁷ C. F. Prutton, D. R. Frey, D. Turnbull and G. Dlouhy, *ibid.*, 37, 90 (1945).

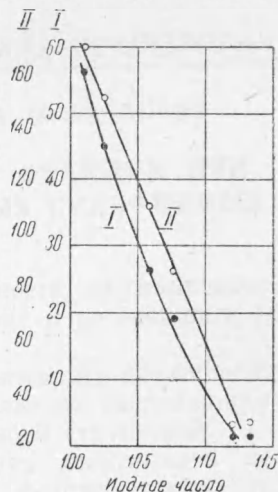


Рис. 4. Коррозия меди грозненским крекинг-бензином. I — кислотность, II — актуальные смологены