

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Очистка и разделение нефтяного сырья: учебное пособие / Н.И. Черножуков. – М.: Химия, 1978. – 256 с.
2. Колесник И.О., Колягина Т.А. Совершенствование технологии производства смазочных масел / И.О. Колесник, Т.А. Колягина – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – 75 с.
3. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – СПб.: Недра, 2013. – 544 с.
4. Султанов, Ф.М. Энергосберегающая технология сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков : автореферат дис. ... доктора технических наук : 05.17.07 / Султанов Фаиз Минигалеевич; [Место защиты: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т]. – Уфа, 2010. – 48 с.
5. Замковой Н.П., Смоляр А.В. Повышение эффективности установки деасфальтизации гудрона пропаном // Современные технологии и научно-технический прогресс, 2019. – Т. 1. – С. 15–16.

УДК 620.197.3

*Ковалюк Елена Николаевна,*

*к.х.н., доцент кафедры «Технология электрохимических производств»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: ken.agta@mail.ru*

*Васютина Анастасия Александровна,*

*магистрант кафедры «Технология электрохимических производств»  
e-mail: nastya.vasyutina.97@mail.ru*

*Шишкина Ольга Александровна,*

*студент кафедры «Технология электрохимических производств»  
e-mail: olya\_sh56@mail.ru*

### О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ

*Kovalyuk E.N., Vasyutina A.A., Shishkina O.A.*

### THE POSSIBILITY OF USING QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS IN THE EVALUATION OF INHIBITOR EFFICIENCY

**Аннотация.** В статье выполнен краткий обзор литературы о современных методах квантово-химических расчетов органических молекул. Выбраны параметры химического строения (электронная плотность на гетероатоме, длины связей в молекуле, площадь поверхности, перекрываемой радикалом), наиболее подходящие для сопоставления с коэффициентом торможения ингибиторов.

**Abstract.** The article provides a brief review of the literature on modern methods of quantum-chemical calculations of organic molecules. The parameters of the chemical structure (electronic density on the heteroatom, length of bonds in the molecule, area of the surface covered by the radical), most suitable for comparison with the inhibitor inhibition coefficient, have been chosen.

**Ключевые слова:** квантово-химический расчет, гетероатомные соединения, электронная плотность, электронодонорные свойства заместителей, квантово-химические дескрипторы.

**Keywords:** quantum-chemical calculation, heteroatomic compounds, electronic density, electron-donor properties of alternates, quantum-chemical descriptors.

Применение ингибиторов коррозии – наиболее рациональный путь для защиты оборудования и изделий, находящихся в замкнутом объеме коррозионной среды. Имеющийся на сегодняшний день ассортимент ингибиторов недостаточен для обеспечения потребностей промышленности. Многие известные ингибиторы проявляют защитные свойства в узком диапазоне

условий протекания коррозионных процессов, либо экологически опасны. В связи с этим, поиск новых эффективных, нетоксичных и технологичных ингибиторов актуален в настоящее время.

Научно обоснованный подход к выбору потенциально перспективных соединений в качестве ингибиторов коррозии позволит сократить затраты на синтез и проведение

исследований. В этой статье речь пойдет о кислотной коррозии и органических ингибиторах коррозии стали.

В первых научных работах по ингибиторам было установлено, что защитные свойства большинства из них зависят от химического строения молекул. Можно отметить ряд работ [1-7], в которых авторы сопоставляют защитное действие ингибиторов с самыми различными характеристиками их молекул: объемом радикала, площадью поверхности, перекрываемой радикалом и его разветвленностью, растворимостью ингибитора, потенциалом ионизации молекул ингибитора, электронодонорными и электроноакцепторными свойствами заместителей и т.п.

Было установлено [1, 2], что в сходных гомологических рядах замещенных анилинов, алифатических и ароматических аминов, производных хинолинов, имидазолинов, бензимидазолов, продуктов конденсации аминов и др. соединений, эффективность ингибирования возрастает с увеличением молекулярной массы заместителя. Ингибиторное действие  $I$  и молекулярная масса  $M$  различных метильных производных гетероциклических азотсодержащих соединений связаны полуколичественным соотношением:  $I = (M/16)^{1,83}$ . Высказывалось мнение, что к числу наиболее эффективных ингибиторов должны относиться соединения, содержащие не менее 16-18 атомов углерода, с  $M=300-470$ . Хакерман и сотрудники [8] отмечали, что на величину  $I$  действуют два противоположных фактора: повышается адсорбируемость с уменьшением растворимости и снижается реакционная способность молекулы. Эффективность ингибиторов зависит не только от длины углеводородного радикала, но и его разветвленности. Но однозначной зависимости не обнаружено. С эффектом изомерии связано влияние на защитные свойства соединений числа углеводородных радикалов, замещающих водород в молекулах аминов и спиртов. Первичные амины активнее вторичных, а вторичные – третичных. Введение четвертой алкилгруппы в амин ведет к уменьшению защитных свойств. В случае аминок спиртов эффективность защиты увеличивается в ряду три-, ди-, моноэтаноламин. Это объясняется стерическими эффектами, различными условиями протонизации, электронной плотностью на атоме азота. Введение в молекулу ингибитора ароматических циклов, за небольшим исключением,

ведет к усилению защитных свойств. Присутствие разветвленных углеводородных цепей рядом с функциональной группой – центром адсорбции уменьшает эффективность ингибитора. Подобный эффект вызван уменьшением адгезии и затруднениями в ориентации молекул при адсорбции (адсорбция на поверхности металла – обязательный этап процесса ингибирования). На защитные свойства органического ингибитора благоприятно действуют следующие факторы: замена простой связи ненасыщенной, увеличение числа непердельных связей, замена двойных связей тройными, расположение непердельной связи на конце молекулы, а не в середине углеводородного радикала [3].

При адсорбции на железе и других переходных металлах, органические ингибиторы выступают обычно в качестве доноров, а ионы металла в качестве акцепторов электронов.

Согласно представлениям, развиваемым в монографии [1] и более поздних работах В.П. Григорьева [9-14], электронная плотность на реакционном центре является одним из факторов, определяющих донорную функцию молекулы органического соединения, а также ее поверхностную активность. Кроме того, в качестве влияющих на эффективность ингибиторов факторов, можно отметить особенности геометрического строения (длины связей, углы между атомами), потенциал ионизации.

Адсорбционная связь “металл-ингибитор” будет тем прочнее, чем больше электронная плотность на адсорбционно-активном участке молекулы ингибитора. Наличие нескольких эффективных центров адсорбции может привести к образованию поверхностных хелатных комплексов, что обеспечит высокий защитный эффект ингибитора. Защитное действие ингибиторов по отношению к переходным металлам увеличивается при введении в молекулу ингибитора функциональных групп типа  $-CN$ ,  $-CNS$ ,  $-CHO$ ,  $-NH_2$ , являющихся донорами электронов. В связи с этим можно ожидать, что защитные свойства ингибиторов должны быть связаны с параметрами, характеризующими электронодонорные свойства молекул [15]. Используя принцип линейности свободных энергий, согласно которому  $\lg \frac{K_R}{K_H} = \rho \sigma$  ( $K_R, K_H$  – константы скорости для  $R$ -замещенного и незамещенного ( $R=H$ ) соеди-

нений,  $\rho$  и  $\sigma$  - постоянные), можно количественно оценить влияние различных заместителей на защитные свойства молекул ингибитора [15,16].

Связь строения молекул с их ингибирующим действием менее четко выражена для сложных соединений с большой молекулярной массой. В этом случае защитное действие определяется в основном блокировкой и гидрофобизацией поверхности [17].

В последние десятилетия гетероатомные соединения стали предметом интенсивных научных исследований в качестве ингибиторов кислотной коррозии, примером этого служат публикации [4-7,17-20].

Опубликован ряд работ, в том числе [21-26], в которых авторы привлекают метод квантово-химических расчетов для поиска взаимосвязи между ингибирующим действием органических веществ и их химическим строением. В статье Белоглазова Г.С. [24], отмечается корреляция между известными из экспериментов данными по эффективности защитного действия органических соединений и такими квантово-химическими дескрипторами их молекул, как дипольный момент изолированных молекул ингибиторов, заряды на гетероатомах. Эти параметры химического строения важны при объяснении адсорбционных свойств изученных ингибиторов (приводятся данные по производным морфолина в водно-солевой среде в присутствии сульфатредуцирующих бактерий).

В зависимости от степени аппроксимации параметров, в приближенном решении уравнения Шрёдингера, все методы квантово-химических расчетов подразделяются на эмпирические, полуэмпирические и неэмпирические.

В настоящее время для расчета квантово-химических дескрипторов молекул часто используют пакеты программ GAMESS, Gaussian, MOPAC, HYPERCHEM [27-28]. Каждый из этих пакетов включает набор различных полуэмпирических или неэмпирических методов. Определенный метод в большей степени подходит для решения конкретных задач – требуемых расчетных параметров, типа изучаемых атомов или молекул. При выборе метода нужно учитывать требования к аппаратному обеспечению, скорость работы программы, а также возможность ее приобретения.

Полуэмпирические методы (MINDO/3 и MNDO) часто используются эксперимента-

торами, так как они более доступны и менее сложны, чем неэмпирические методы. Полуэмпирические методы входят в серию программ MO, разработанных М. Дьюаром и его группой специально для изучения органических молекул. Цель этих разработок – создание “МО-спектрометра”, который позволял бы получать результаты в пределах экспериментальной точности для больших молекул при умеренных затратах машинного времени. Программа MOPAC предназначена для проведения расчетов по методам MINDO/3 и MNDO, она содержит параметры MNDO для следующих элементов: H, Be, B, C, N, O, F, Al, Si, P, S, Cl, Br, I. Метод MNDO имеет преимущества перед MINDO/3 в расчетах непредельных соединений и молекул, содержащих неподеленные электронные пары на соседних атомах. Основные преимущества метода MNDO проявляются при расчетах полярных молекул [29].

Таким образом, для поиска корреляции с коэффициентом торможения (эффективностью) ингибиторов, целесообразно использовать электронную плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционными центрами (этот показатель влияет на прочность адсорбционной связи металл – ингибитор). Изменение длины аналогичных связей в молекуле при замене заместителей свидетельствует об ослаблении или укреплении этих связей. Построение оптимальной структуры при условии получения минимальной энергии молекулы, позволит определить площадь поверхности металла, которая может быть экранирована при адсорбции одной молекулы.

Для проведения расчетов можно использовать программу MOPAC с оптимизацией структуры молекул в РСМ-4.

Гетероатомные соединения, имеющие в составе молекулы атомы азота, кислорода, серы, фосфора, являются основой многих ингибиторов. Однако в настоящее время выбор ингибиторов в основном ведется эмпирическим путем и сопровождается большими затратами на синтез и коррозионные исследования, в то время как эффективность полученных соединений может быть невысокой для практического применения. Систематический анализ зависимости ингибирующих свойств от параметров химического строения органических соединений даст возможность научно обоснованного подхода к синтезу новых эффективных ингибиторов коррозии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В. Экилик. – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1978. – 183 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов / С. М. Решетников – Л.: Химия, 1986. – 142 с.
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд – М.: Химия, 1977. – 350 с.
4. Шпанько С.П., Григорьев В.П., Анисимова В.А., Плеханова Е.В., Толпыгин И.Е. Синтез и исследование новых органических ингибиторов коррозии железа // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – №9. – С. 34–39.
5. Вагапов Р.К., Кузнецов Ю.И., Агафонкин А.В. Ингибирование коррозии металлов основаниями Шиффа в растворах минеральных кислот // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – №4. – С. 37-46.
6. Тюрина М.В., Авдеев Я.Г., Казанский Л.П., Лучкин А.Ю., Киреева О.А. Защита низкоуглеродистой стали от коррозии в соляной кислоте 4-замещенным 1,2,4-триазолом // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – №8. – С. 35–41.
7. Авдеев Я.Г., Тюрина М.В. Ингибирование кислотной коррозии металлов N-содержащими гетероциклами: обзор // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – №5. – С. 1–13.
8. Hackerman N. // 1-st Intern. Congr. Met. Corr. London, 1961. – P. 313.
9. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарежная Е.В. Защитные концентрации ингибиторов одной реакционной серии как функция полярности заместителей и температуры среды // Защита металлов. – 1994. – Т.30. – № 3. – С. 260–263.
10. Экилик В.В. Природа растворителя и защитное действие ингибиторов коррозии / В.В. Экилик, В.П. Григорьев – Ростов: Издательство Ростовского университета, 1984. – 192 с.
11. Григорьев В.П., Кравченко В.М., Богинская В.В. Связь механизма торможения кислотной коррозии железа с полярными свойствами заместителей в смеси соединений реакционного ряда // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 383–387.
12. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нарежная Е.В., Попов Л.Д. Влияние рН среды на защитное действие смесей ингибиторов коррозии одной реакционной серии // Защита металлов. – 1994. – Т.30. – № 2. – С. 163–165.
13. Шпанько С.П., Григорьев В.П., Плеханова Е.В., Бурлов А.С. Влияние природы замещения в молекуле оксиазометина на степень экранирования поверхности цинка // В сборнике: Поддержка развития внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем выполнения научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных центрах. Материалы 2-й научно-практической школы-семинара. Тольяттинский государственный университет. – 2012. – С. 188–191.
14. Шпанько С.П., Григорьев В.П., Плеханова Е.В., Анисимова В.А., Толпыгин И.Е., Москаева О.В. Влияние строения ацилметильных производных азотистых гетеросистем на показатели кислотной коррозии малоуглеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 8. – С. 28-34.
15. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. Л.: Химия, 1977. – 360 с.
16. Гаммет Л. Основы физической органической химии. – М.: Мир, 1972. – 534 с.
17. Григорьев В.П., Шпанько С.П., Нассар А.Ф., Богинская В.В., Бурлов А.С. Влияние температуры и кислотности растворов на чувствительность защитного действия смесей ингибиторов двух реакционных серий к изменению полярности заместителей в их молекулах // Коррозия: материалы, защита – 2009. – №3. – С. 10–13.
18. Kukharev B. F., Stankevich V. K., Klimenko G. R., Lobanova N.A., Kovalyuk E.N., Baranov A.N. Synthesis and corrosion-protecting properties of 1-alkylamino-3-(2-vinyloxyethoxy)propan-2-ols // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2000. – Т. 73. – № 1. – С.172-173.
19. Kukharev B. F., Stankevich V. K., Klimenko G. R., Kukhareva V.A., Kovalyuk E.N., Bayandin V.V. Synthesis and corrosion-protecting properties of 2,3,5,10<sup>b</sup>tetrahydrooxazolo[3,2-c][1,3]benz-oxazine // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2004. Т. 77. № 5. С.851-852.
20. Ковалюк Е.Н. Оценка эффективности третичных пиридилэтилфосфинхалькогенидов при защите от коррозии в техноло-

гических средах Ярактинского месторождения // В сборнике трудов 5 международной научно-практической конференции: Теория и практика современных электрохимических производств. – С-Петербург: Printsburg.ru, 2018. – С. 129–130.

21. Мельников В.Г. Факторы химического строения, определяющие ингибиторный эффект солей азотистых оснований производных перфторполиэфиров // Защита металлов. – 2000. – №1. – С. 35-43.

22. Исследование зависимости ингибирующей и адсорбционной способности олеамидов и солей аминов и олеиновой кислоты от расчетных физико-химических параметров // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – №10. – С. 23-28.

23. Габитов А.И., Рольник Л.З. Расчет некоторых квантово-химических параметров молекул ингибиторов коррозии на основе ацеталей и их гетероаналогов // В сборнике: Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук. – 2014. – С. 40-41.

24. Белоглазов Г.С. Квантово-химический расчет гербицидов и биоцидов, обладающих ингибирующим коррозию действием // Практика противокоррозионной защиты. – 2010. – №4 (58). – С. 5-14.

25. Кухарев Б.Ф., Ковалюк Е.Н., Асламова В.С., Кулакова И.М. Об использовании полуэмпирических методов для расчета параметров органических ингибиторов // В сборнике: Математические методы в технике и технологиях. – Саратов. – 2010. – С. 216-218.

26. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Ляшук С.Н. О природе различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их N-метилированных аналогов при кислотной коррозии стали // Защита металлов. – 1999. – Т.35. – № 3. – С. 324-328.

27. Блатов В.А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие / В.А. Блатов, А.П. Шевченко, Е.В. Пересыпкина. Изд. 2-е. Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. 32 с.

28. Кларк Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. М.: Мир, 1990. – 383 с.

УДК 66.021

*Кузнецова Татьяна Анатольевна,*

*к.х.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,*

*ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail:*

*kuztatang@yandex.ru*

*Раскулова Татьяна Валентиновна,*

*д.х.н., доцент, заведующая кафедрой «Химическая технология топлива»,*

*ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет», e-mail: raskulova@list.ru*

### ОЧИСТКА БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Kuznetsova T.A., Raskulova T.V.*

### PURIFICATION OF CATALYTIC CRACKING GASOLINE FROM SULFUR COMPOUNDS

**Аннотация.** Предложены варианты очистки бензина каталитического крекинга от серосодержащих соединений с использованием азотсодержащих оснований и водных растворов щелочей.

**Ключевые слова:** меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофен, бензин каталитического крекинга, гидроксид калия, моноэтаноламин, метилдиэтаноламин.

**Abstract.** Variants of purification of catalytic cracking gasoline from sulfur-containing compounds using nitrogen-containing bases and aqueous solutions of alkalis are proposed.

**Keywords:** mercaptans, sulfides, disulfides, thiophenes, catalytic cracking gasoline, potassium hydroxide, monoethanolamine, methyldiethanolamine.

Значительный объем сернистых и высокосернистых нефтей в российских запасах углеводородного сырья и постоянный рост потребления продуктов их переработки, в

которых содержание серы строго регламентировано, делает актуальной задачу поиска новых экономически эффективных техноло-