

И. Н. Шаповалова, О. И. Захарова

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В УСЛОВИЯХ ОЗОННЫХ СИНТЕЗОВ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ (НИКОТИНОВЫХ) КИСЛОТ В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ**

Установлено, что при озонировании метилпиридины значительно увеличивают скорость коррозии углеродистых сталей и стали 10X17H13M2T и мало влияют на коррозию сплава 06XН28НДТ. Изучено коррозионно–электрохимическое поведение сталей, сплавов и их сварных соединений в реальных реакционных массах синтеза никотиновой кислоты окислением 3–метилпиридина озонном. Разработаны рекомендации для аппаратурного оформления реакционного узла озонного синтеза никотиновой кислоты.

**ВВЕДЕНИЕ.** Одним из методов получения пиридин моно– и дикарбонновых кислот является окисление соответствующих гомологов пиридина озонном в сернокислых средах [1]. Несмотря на универсальность этого метода наиболее высокие технико–экономические показатели достигаются при получении пиридинмонокарбонновых кислот, в частности никотиновой и изоникотиновой кислоты. В связи с этим рассмотрено поведение конструкционных материалов в условиях синтеза именно этих кислот, имеющих наиболее широкое применение в синтезе витаминов и синтетических лекарственных средств. В этом синтезе соли (сульфаты) хрома и марганца являются катализаторами. Известно, что в процессе озонирования, после расходования окисляющегося вещества, соли хрома и марганца переходят в стабильные окисленные формы, т.е в Cr (VI) и Mn (IV). Соединения хрома с промежуточными степенями окисления, т.е. Cr (IV) и Cr (V), в сернокислом растворе являются короткоживущими интермедиантами и, по–видимому, не могут играть заметную роль в коррозионном процессе [2].

Цель работы. Исследование коррозионно–электрохимического поведения металлов и сплавов с целью подбора материалов для аппаратурного оформления реакционного узла озонного синтеза никотиновой кислоты.

Материалы и методика исследований. В качестве объектов исследования нами выбраны следующие конструкционные материалы: Ст. 3, 09Г2С, 06XН28МДТ, 10X17H13M2T и 08X17T. Все опыты проводились при температурах 20 и 60<sup>0</sup>С. Расход озono–воздушной смеси составлял около 40 л/час, а концентрация озона 1 •10–4 моль/л. Для определения характеристик материалов использовали электрохимический, массометрический и металлографический методы анализа.

Результаты исследований.

Основные коррозионно–электрохимические характеристики исследованных материалов приведены таблице 1

Таблица 1

**Скорость коррозии ( $г/м^2 \cdot час$ ) конструкционных материалов в модельных и реальных реакционных средах синтеза пиридинкарбоновых кислот в 70%-ной серной кислоте**

Материал	Температура $^{\circ}C$	Среды				Реальный раствор
		$H_2SO_4$	$H_2SO_4, O_3$	$H_2SO_4, PyCH_3$	$H_2SO_4, PyCH_3, O_3$	
Ст.3	20	0,080	0,142	0,261	0,743	4,420
	60	1,080	0,927	0,705	1,747	–
09Г2С	20	0,520	0,788	0,809	0,837	7,062
	60	1,412	1,528	1,646	1,411	–
06ХН12МДТ	20	0,024	0,023	0,062	0,064	0,012
	60	0,066	0,484	–	0,074	0,034
06ХН12МДТ (сварной шов)	20	0,0214	0,020	0,009	0,042	0,014
	60	–	–	–	0,063	0,022
10Х17Н13М2Т	20	0,802	0,860	0,138	0,840	–
	60	10,165	10,756	10,091	12,253	–

Из данных таблицы видно, что в серной кислоте все исследованные стали, за исключением 10Х17Н13М2Т, являются стойкими. В присутствии озона скорость коррозии Ст. 3 и 09Г2С значительно увеличивается. Стойкость стали при озонировании раствора повышается в два раза, а на стойкость стали 10Х17Н13М2Т озон практически не влияет. При введенные в озонируемую 70 %-ную серную кислоту метилпиридинов скорость коррозии Ст. 3, 09Г2С и 10Х17Н13М2Т увеличивается в несколько раз, а сталь 06ХН28МДТ как при 20<sup>0</sup>С, так и при 60<sup>0</sup>С является стойкой; из таблицы также видно, что при озонировании последняя характеризуется значительным положительным смещением потенциалов коррозии, существенным уменьшением плотностей критических токов и токов пассивации.

Как известно, скорость коррозии Ст.3 в 70%-ной кислоте при 20<sup>0</sup>С составляет менее 0, 08  $г/м^2 \cdot час$  [3]. В ходе работы было изучено коррозионно–электрохимическое поведение Ст.3, 09Г2С в 70%-ной серной кислоте и влияние озона, 3–метилпиридина и никотиновой кислоты на ход поляризационных кривых. При сравнении поведения этих сталей были получены аналогичные результаты. Эти стали коррозионноустойчивы при 20<sup>0</sup>С во всех изучаемых средах, но при повышении температуры до 60<sup>0</sup>С скорость коррозии возростала на порядок. Полученные результаты не позволяют рекомендовать углеродистые стали для изготовления оборудования, работающего в процессах окисления пиридинов озоном в сернокислых средах. В связи с этим дальнейшие исследования коррозионно–электрохимического поведения Ст.3 и 09Г2С не проводились.

Предварительно было установлено [4], что широко используемые в кислых средах нержавеющей стали 08Х17Т, 9Х18Н9Т и 12Х18Н10Т, в реальных реакционных средах синтеза пиридинкарбоновых кислот обладают низкой коррозионной устойчивостью уже при 20<sup>0</sup>С (см. таб. 1), поэтому исследования их коррозионно–электрохимического поведения мы не приводили.

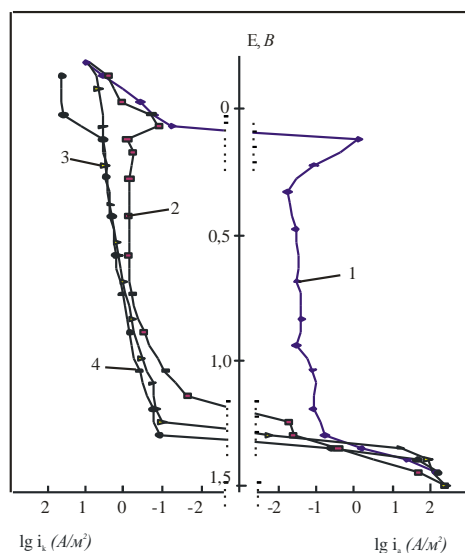
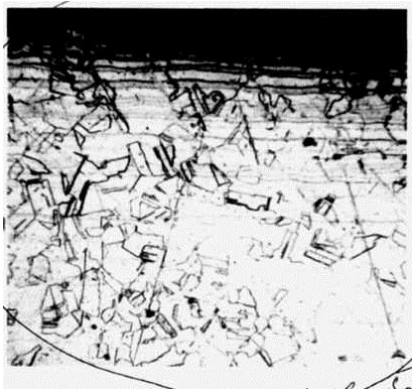


Рис. 1. Поляризационные кривые сплава 06ХН28МДТ при 20<sup>0</sup>С в реальной реакционной системе: выходной реакционный раствор - кривая 1; кривые 2, 3, 4-в процессе озонирования.

Изучение поляризации стали 06ХН28МДТ предварительно проводили в модельных растворах – в 70%-ной серной кислоте, в присутствии 4–метилпиридина и озона при 20<sup>0</sup> и 60<sup>0</sup>С. Результаты этих исследований показали, что эта сталь характеризуется широкой областью пассивации с небольшой плотностью тока пассивации в широком пределе потенциалов (0,4 до 1,0 В), около 0,04 А/м<sup>2</sup>. Введение озона в систему смещает потенциал коррозии положительнее, способствует уменьшению плотности критического тока до 0,45 А/м<sup>2</sup> и токов пассивации до 0,03 А/м<sup>2</sup> (кривая 2). Введении 4–метилпиридина в фоновый раствор смещается потенциал коррозии отрицательнее (до –0,2 В), область активного растворения смещается в сторону увеличения активных токов (до 0,4 А/м<sup>2</sup>). При озонировании раствора метилпиридина в серной кислоте плотность критического тока уменьшается в несколько раз. При увеличении температуры до 60<sup>0</sup>С электрохимические показатели несколько ухудшаются. Вместе с тем, эта сталь даже в этих условиях, как свидетельствуют данные массометрических исследований, в коррозионном отношении почти на два порядка устойчивее, чем сталь 10Х17Н13МДТ. Учитывая полученные результаты по стали 06ХН28МДТ, представляется чрезвычайно важным изучить коррозионно–электрохимическое поведение и ее сварного соединения. Полученные результаты электрохимических показателей свидетельствуют о высокой коррозионной устойчивости сварного соединения при варьировании различных факторов. Это подтвердили и металлографические испытания.



**а**



**б**

Рис. 2 Микроструктура сплава 06ХН28МДТ ( $\times 150$ ) и сварного соединения ( $\times 300$ ) после коррозионных испытаний в реальной массе синтеза никотиновой кислоты:

**а** – основной металл; **б** – сварное соединение.

### **Вывод**

Таким образом, на основании данных коррозионно–электрохимического поведения различных конструкционных материалов в условиях синтеза никотиновых кислот мы можем рекомендовать для изготовления реакционного узла стадии окисления сталь 06ХН28МДТ

### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Тюпало Н. Ф. Реакции гетаренов с озоном // Дис. докт. хим. наук: 05.17.05. – Защищена 27.11.83. М., МХТИ. – 361 с.
2. Тюпало Н. Ф., Якоби В. А., Бернашевский Н. В., Верховец Г. Н. О механизме каталитического окисления соединений трехвалентного хрома озоном // Укр. хим. журн. – 1977. – Т.42. – №6. – С.628–632.
3. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии // М. – Мир. – 1982. – 520 с.
4. Татарченко Г. О., Шаповалова И. Н., Черкас К. В., Макарова Ж. Г. Коррозионно-электрохимическое поведение стали 12Х18Н10Т в озонируемых системах «серная кислота + бензол + катализатор». // ФХММ. – 2000. – Спецвыпуск. - № 1. – С. 87-93.