

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ ИЗ РЯДА АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ α -ОЛЕФИНОВ

Фахретдинов П.С., Борисов Д.Н., Романов Г.В.,
Ходырев Ю.П., Галиакберов Р.М.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра РАН*

Зиятдинов А.Ш.

ОАО «Нижнекамскнефтехим»

Проведено исследование антикоррозионных свойств четвертичных аммониевых соединений из серии N,N-диметил-N-алкил-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевых соединений с анионами органических кислот, полученных на основе α -олефинов. Выявлена высокая эффективность ряда веществ в качестве ингибиторов коррозии железа в минерализованных углекислотных водных средах.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии, углекислотная коррозия, четвертичные аммониевые соединения, α -олефины.

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.). При больших скоростях движения потока, обеспечивающих интенсивное перемешивание фаз, образуется эмульсионная система типа масло в воде или вода в масле. При их отстаивании происходит разделение на две несмешивающиеся фазы. Во всех случаях коррозионной средой является вода [1 - 2].

Наиболее распространенными и проблемными сейчас для нефтяной промышленности сейчас являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, водородное охрупчивание и др. [1 - 4].

Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [5 - 7]. При этом в сравнении с другими методами противокоррозионной защиты технологии ингибирования агрессивных сред отличаются относительной

простотой и не требуют привлечения существенных материально-технических затрат [7].

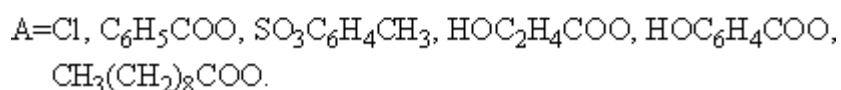
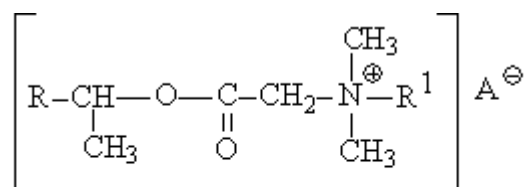
Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно и успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. Наибольшее распространение получили: первичные, вторичные, третичные алифатические, замещенные соединения пиридина, хинолина, имидазолина и четвертичные аммониевые соединения, в том числе, имеющие в своей структуре различные кислородсодержащие группы [1-11].

Так, работами, проведенными в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, показано, что введение в структуру четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) разрывов гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими фрагментами позволяет провести конструирование и синтез соединений с высокой ингибирующей активностью [12-15].

Задача настоящей работы – изучение антикоррозионных свойств ЧАС с разрывами гидрофобности углеводородных радикалов полярными сложноэфирными группами, синтезированных на основе α -олефинов, и исследование влияния на эти свойства замены иона хлора на анионы различных органических кислот.

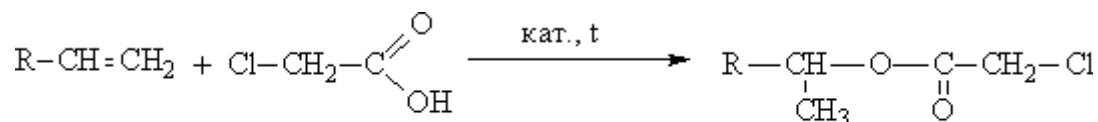
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования влияния на антикоррозионную активность длины углеводородных радикалов и природы аниона в ЧАС, мы сконструировали и синтезировали оптимальные для этой цели структуры - N-диметил-N-алкил(C₁₀-C₁₆)-N-(изоалкилоксикарбонил-метил)аммониевые соединения с анионами хлора и анионами органических кислот, общей формулы:

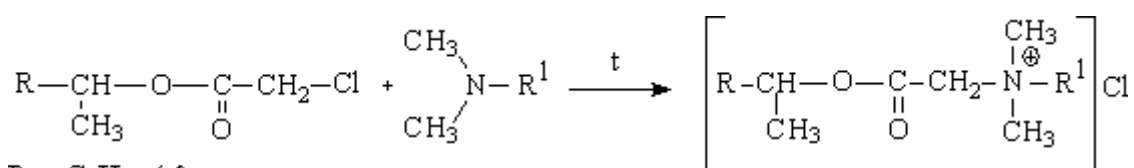


Синтез N,N-диметил-N-алкил(C₁₀-C₁₆)-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммоний хлоридов и N,N-диметил-N-алкил(C₁₀-C₁₆)-N-(изоалкилоксикарбонилме-

тил)аммониевых соединений с анионами органических кислот на основе α -олефинов и промышленных алкилдиметиламинов фракции C_{10} - C_{16} (АДМА) подробно описан нами ранее в работе [16] и осуществлялся по схеме:

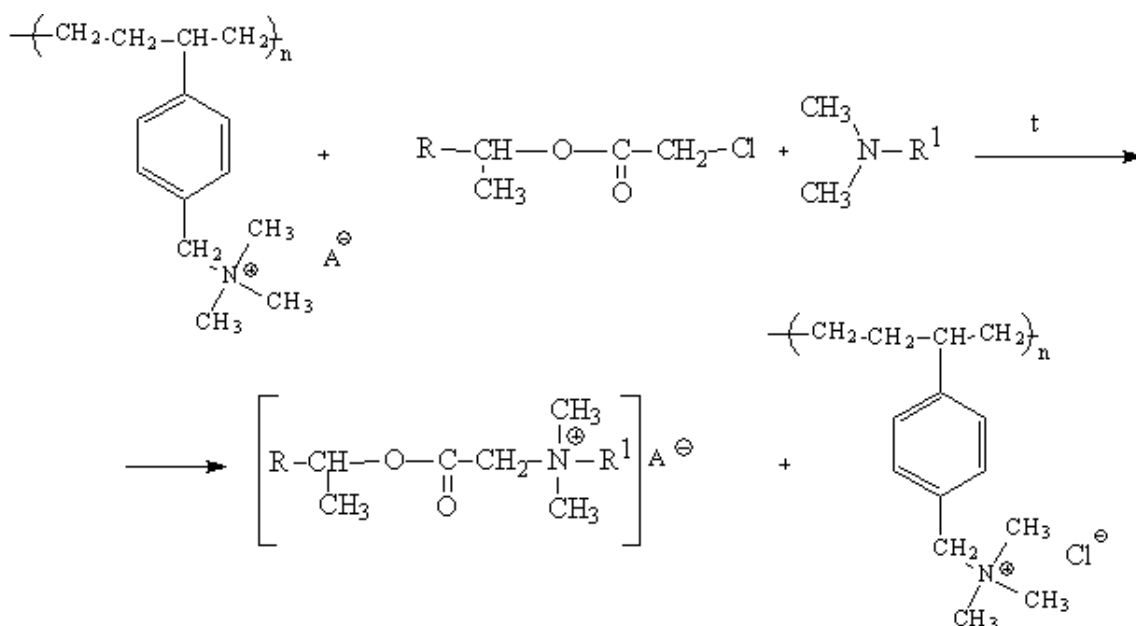


$R = C_6H_{13}$ (**1**), C_8H_{17} (**2**), $C_{12}H_{25}$ (**3**).



$R = C_8H_{17}$ (**4**);

$R^1 =$ алкил фракции $C_{10}H_{21}$ - $C_{16}H_{33}$ (**4**).



$R = C_6H_{13}$ (**5**), C_8H_{17} (**6-10**), $C_{12}H_{25}$ (**11, 12**);

$R^1 =$ алкил фракции C_{10} - C_{16} (**5-12**);

$A = C_6H_5COO$ (**6**), $SO_3C_6H_4CH_3$ (**12**), $HOOC_2H_4COO$ (**8**), $HOOC_6H_4COO$ (**9, 11**),

$CH_3(CH_2)_8COO$ (**5, 10**).

Синтезированные N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевые соединения с различными анионами имеют структуру амфифильных катионных ПАВ и поэтому являются потенциальными ингибиторами коррозии металлов в различных агрессивных средах, в том числе в минерализованных углекислотных водных средах.

Испытания синтезированных соединений в качестве ингибиторов углекислотной коррозии железа в нейтральной среде (pH=5.8) при температуре 40 °C и скорости пропускании углекислого газа 80 мл/мин проводили электрохимическими методами. При проведении экспериментов использовали модельную синтетическую среду, базирующуюся на стандарте ASTM D1141-90 состава, г/л: NaCl 24,5; KCl 0,66; NaHCO₃ 0,2; MgCl₂ 5,2; CaCl₂ 1,16; Na₂SO₄ 4,09.

После ввода электродов в ячейку измерялось линейное поляризационное сопротивление (ЛПС) с периодичностью 0,5 часа. В конце эксперимента через 16 часов после ввода ингибитора снимались потенциодинамические поляризационные кривые в диапазоне -200 ÷ +250 мВ относительно коррозионного потенциала со скоростью 0,3 мВ/сек.

Ингибитор вводился в раствор при достижении стабильного значения ЛПС (обычно через 1-2 часа после ввода электродов). Величины поляризационных сопротивлений пересчитывались в значения скоростей коррозии с использованием выражения Стерна-Гири [17]:

$$J(t) = \frac{b_A b_C}{2.3(b_A + b_C) R_p(t)}$$

где b_a и b_c – коэффициенты Тафеля, полученные графически из потенциодинамических кривых; R_p – поляризационное сопротивление, t - время после ввода ингибитора.

Сравнение тестируемых соединений проводилось по защитному эффекту:

$$z(t) = 100 * \{ [J_{кор}(0) - J_{инг}(t)] / J_{кор}(0) \};$$

и по коэффициенту ингибирования:

$$\gamma(t) = J_{кор}(0) / J_{инг}(t),$$

где $J_{кор}(0)$ и $J_{инг}(t)$ – токи коррозии в растворе без ингибитора и через время t после его ввода.

Таблица 1

Параметры реакции получения N,N-диметил-N-алкил(C₁₀-C₁₆)-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевых соединений с анионами органических кислот и их физико-химические характеристики

| № в-ва | R | A [⊖] | Количество АДМА, г / моль. | Количество ацетата, г / моль | Масса анио- нита, г | Масса продукта, г / конверсия по амину, %. | n _D ⁷⁰ | Элементный анализ | | |
|-----------|---------------------------------|---|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------|---|------------------------------|----------------------------|--------------|-------------|
| | | | | | | | | Найдено, % Вычислено, % | | |
| | | | | | | | | C | H | N |
| 4 | C ₈ H ₁₇ | Cl | 10,16 / 43,33·10 ⁻³ | 9,96 / 43,33·10 ⁻³ | - | 19,84 / 98,6 | 1,4532 | <u>70,16</u> | <u>11,96</u> | <u>3,23</u> |
| | | | | | | | | 70,21 | 12,13 | 3,03 |
| 5 | C ₈ H ₁₇ | C ₆ H ₅ COO | 2,21 / 9,59·10 ⁻³ | 2,52 / 9,59·10 ⁻³ | 14 | 5,09 / 96,4 | 1,4342 | <u>74,35</u> | <u>10,97</u> | <u>2,82</u> |
| | | | | | | | | 74,59 | 11,15 | 2,56 |
| 6 | C ₈ H ₁₇ | SO ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ | 2,48 / 10,79·10 ⁻³ | 2,53 / 10,79·10 ⁻³ | 16 | 6,28 / 97,0 | 1,4553 | <u>68,09</u> | <u>10,39</u> | <u>2,63</u> |
| | | | | | | | | 68,34 | 10,55 | 2,35 |
| 7 | C ₁₂ H ₂₅ | SO ₃ C ₆ H ₄ CH ₃ | 0,96 / 4,17·10 ⁻³ | 2,21 / 4,17·10 ⁻³ | 6 | 2,64 / 96,5 | 1,4600 | <u>69,65</u> | <u>10,71</u> | <u>2,30</u> |
| | | | | | | | | 69,83 | 10,87 | 2,14 |
| 8 | C ₈ H ₁₇ | НОС ₂ H ₄ COO | 1,77 / 7,67·10 ⁻³ | 1,8 / 7,67·10 ⁻³ | 11 | 3,83 / 96,3 | 1,4654 | <u>69,49</u> | <u>10,55</u> | <u>3,03</u> |
| | | | | | | | | 69,90 | 11,85 | 2,72 |
| 9 | C ₈ H ₁₇ | НОС ₆ H ₄ COO | 1,45 / 8,7·10 ⁻³ | 2,04 / 8,7·10 ⁻³ | 13 | 4,8 / 97,4 | 1,4770 | <u>72,30</u> | <u>10,05</u> | <u>2,63</u> |
| | | | | | | | | 72,47 | 10,84 | 2,49 |
| 10 | C ₁₂ H ₂₅ | НОС ₆ H ₄ COO | 1,45 / 6,3·10 ⁻³ | 1,83 / 6,3·10 ⁻³ | 9 | 3,76 / 96,0 | 1,4825 | <u>73,56</u> | <u>10,89</u> | <u>2,18</u> |
| | | | | | | | | 73,67 | 11,15 | 2,26 |
| 11 | C ₆ H ₁₃ | CH ₃ (CH ₂) ₈ COO | 2,79 / 12,1·10 ⁻³ | 2,5 / 12,1·10 ⁻³ | 18 | 6,77 / 97,8 | 1,4355 | <u>73,56</u> | <u>12,32</u> | <u>2,63</u> |
| | | | | | | | | 73,81 | 12,48 | 2,46 |
| 12 | C ₈ H ₁₇ | CH ₃ (CH ₂) ₈ COO | 1,77 / 7,79·10 ⁻³ | 1,82 / 7,76·10 ⁻³ | 11,5 | 4,54 / 97,5 | 1,4360 | <u>74,20</u> | <u>12,76</u> | <u>2,28</u> |
| | | | | | | | | 74,37 | 12,56 | 2,35 |

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по защитному эффекту, потенциалам и токам коррозии, наклонам Тафельских участков поляризационных кривых после введения в раствор исследуемых в качестве ингибиторов коррозии веществ, их структуры приведены в табл. 2. На рис. 1-2 приведены потенциодинамические кривые для железного электрода в растворе без ингибиторов (Blank) и при вводе в среду исследуемых веществ.

Адсорбция соединений на поверхности железа приводит не только к снижению скоростей и окислительных и восстановительных реакций, но и влияет на лимитирующие стадии реакций, что проявляется в значительном изменении наклонов кривых особенно в области анодной поляризации. Существенное уменьшение плотности тока, как при анодной, так и при катодной поляризации относительно кривой, полученной в растворе без ингибитора, указывает на эффективное ингибирование реакции коррозии железа. Сильное смещение потенциала коррозии в сторону положительных потенциалов, достигающее в некоторых случаях 130 мВ и более значительное уменьшение анодных токов относительно катодных, указывает на преобладающее ингибирование реакции окисления, то есть эти соединения можно отнести к ингибиторам анодного типа. Потенциодинамические кривые, приведенные на рис. 1-2 показывают, что десорбция молекул ингибитора с поверхности железного электрода не наблюдается ни при анодной, ни при катодной поляризации в широкой области потенциалов (± 250 мВ относительно потенциала коррозии).

На рис. 3 показана динамика изменения поляризационного сопротивления для железного электрода без ингибитора (Blank) и с различными ингибиторами. Наиболее эффективные ингибиторы (**5**, **6**, **10**) начинают действовать практически немедленно после ввода в раствор. В то время, как рост поляризационного сопротивления прекращается через 6 часов при наличии в растворе соединения **10**, и через 16 часов для **6**, то для соединения **5**, **11** он продолжается и через 22 часа после ввода. Скорость коррозии железного электрода (табл.1) через 16 часов после ввода в раствор синтезированных соединений снижается в 100-400 раз (защитный эффект в ряде случаев достигает 98,6 — 99,7 %).

Таблица 2

Электрохимические параметры железного электрода после ввода в среду веществ 4-12 при концентрации 50 мг/л

| № вещ- ва | R | A^{\ominus} | $E_{\text{корр}}$, мВ | b_a , мВ | b_c , мВ | $J(6)$, $\mu\text{A}/\text{c}$ m^2 | $z(6)$, % | $R(16)$, Ом/ cm^2 | $J(16)$, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | z (16), % | $\gamma(16)$) |
|-----------------|-------------|------------------|---------------------------|---------------|---------------|--|---------------|-----------------------------------|--|-------------------|-------------------|
| 4 | C_8H_{17} | Cl | -643 | 62 | 13 | 11.2 | 91.7 | — | — | — | — |
| 5 | C_6H_{13} | $CH_3(CH_2)_8C$ | -600 | 10 | 11 | 1.4 | 99.2 | 51810 | 0.5 | 99.7 | 393. |
| 6 | C_8H_{17} | C_6H_5COO | -548 | 81 | 12 | 0.6 | 99.6 | 48430 | 0.5 | 99.7 | 379 |
| 7 | C_8H_{17} | $SO_3C_6H_4CH_3$ | -630 | 61 | 14 | 31.2 | 78.3 | 710 | 26.3 | 81.7 | 7.2 |
| 8 | C_8H_{17} | $HOOC_2H_4COO$ | -623 | 59 | 16 | 12.4 | 91.4 | — | — | — | — |
| 9 | C_8H_{17} | $HOOC_6H_4COO$ | -635 | 60 | 12 | 14.8 | 87.4 | — | — | — | — |
| 10 | C_8H_{17} | $CH_3(CH_2)_8C$ | -565 | 95 | 14 | 1.2 | 99.4 | — | — | — | — |
| 11 | $C_{12}H_2$ | $HOOC_6H_4COO$ | -582 | 53 | 13 | 3.6 | 97.3 | 9248 | 1.8 | 98.6 | 108. |
| 12 | $C_{12}H_2$ | $SO_3C_6H_4CH_3$ | -622 | 59 | 11 | 27.3 | 80.5 | 2570 | 6.8 | 95.1 | 28.8 |
| Bla | — | — | -674 | 62 | 30 | 174 | — | 108 | 206.9 | — | — |

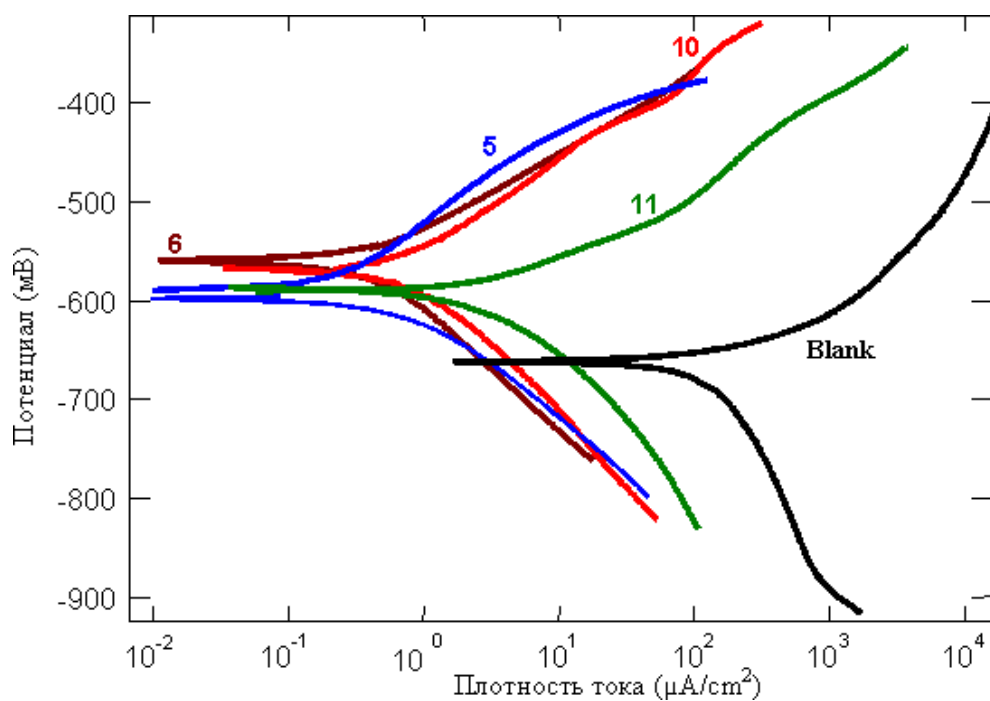


Рисунок 1. Потенциодинамические кривые железного электрода через 16 часов после ввода в среду соединений 5, 6, 10, 11 при концентрации 50 мг/л

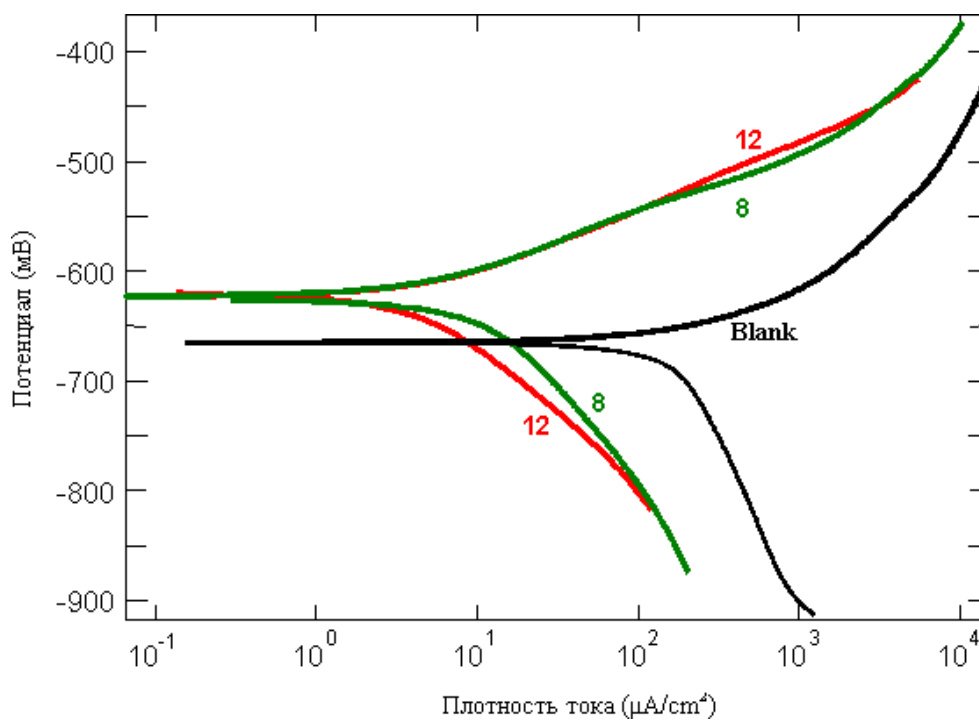


Рисунок 2. Потенциодинамические кривые железного электрода через 16 часов после ввода в среду соединений **8** и **12** при концентрации 50 мг/л

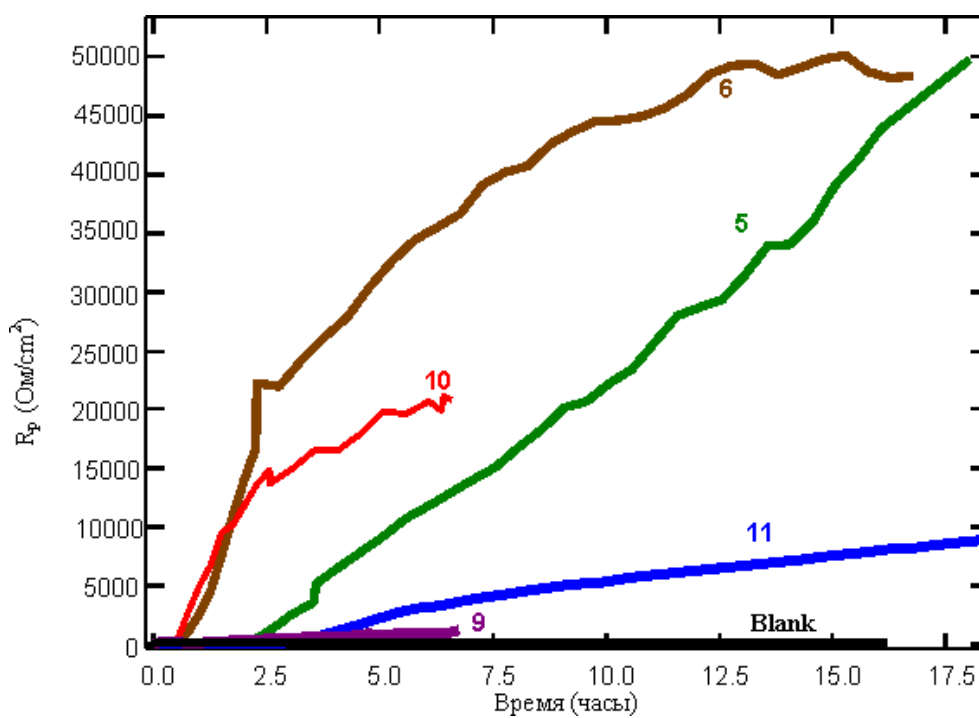


Рисунок 3. Динамика изменения поляризационного сопротивления железного электрода после ввода в среду соединений **5**, **6**, **9-11** при концентрации 50 мг/л

Как видно из приведенных данных, исследованные вещества проявляют высокую антикоррозионную активность в минерализованной углекислотной среде, обеспечивая при дозировке 50 мг/л защитный эффект более 80 %. Следует отметить, что соединения **5**, **6**, **10-12** являются более эффективными ингибиторами коррозии железа в этой среде с $z = 95,1-99,7$ % (при дозировке 50 мг/л), соединение **5** с $z=93,8$ % (при дозировке 10 мг/л) превосходящими по эффективности, используемые промышленные ингибиторы ГИПХ-3А, Visco-938, ИКБ-4Н, которые при дозировке 50 мг/л обеспечивают защитный эффект до 64 %.

Ингибирующие свойства исследованных N,N-диметил-N-алкил-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевых соединений обусловлены, прежде всего, наличием нескольких адсорбционных центров. Во взаимодействии участвуют: полярные части молекулы – атом азота, сложноэфирная группа и гидрофобные – алкильные радикалы с различной длиной углеводородной цепи. С высокой вероятностью можно сказать о значительном вкладе анионов органических кислот в адсорбционное поведение изучаемых соединений. Дисперсионные составляющие сил Ван-дер-Ваальса алифатических углеводородных радикалов, содержащихся в аммониевых катионах, а также в анионах органических кислот обеспечивают адсорбционное взаимодействие с поверхностью металла. Фенильная группа, содержащаяся в некоторых из анионов органических кислот, наряду с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, включающим дисперсионные силы, проявляет хемосорбционное связывание π -электронов бензольного кольца с незамещенными $3d$ -орбиталями атомов железа, что приводит к ее ориентации параллельно поверхности металла. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными, описанными в литературе [7].

Кроме того, известно [18,19], что одновременное наличие в водных растворах смеси ингибиторов: вещества с аммонийным катионом, проявляющим свойства катионного ПАВ, и вещества с углеводородным анионом, проявляющим свойства анионного ПАВ, может обеспечить особое, специфическое коллоидно-химическое поведение этих смесей и достаточно ярко выраженный синергизм антикоррозионного действия.

Так, введение в структуру аммониевых соединений анионов алифатических кислот, например, олеиновой кислоты в широко известном и исполь-

зуюмом в практике ингибиторе коррозии металлов «Катионате-7» (синоним – «Диаминодиолеат») [19] повышает ингибирующую активность полученного вещества.

Все вышесказанное позволяет нам предположить, что исследуемые нами N,N-диметил-N-алкил-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевые соединения с органическими анионами обеспечивают совместную адсорбцию поверхностно-активных катионов и анионов на поверхности защищаемого металла. При этом следует отметить, что наибольший эффект ингибирования коррозии проявляют функциональнозамещенные аммониевые соединения, содержащие анионы с длинноцепочечным углеводородным радикалом – деканоаты ($z=99,2-99,4\%$ при дозировке 50 мг/л) или анион бензойной кислоты – бензоаты ($z=99,7\%$ при дозировке 50 мг/л), что согласуется с вышеприведенными данными.

Таким образом N,N-диметил-N-алкил-N-(изоалкилоксикарбонилметил)аммониевые соединения с анионами органических кислот проявляют высокую ингибирующую эффективность в минерализованных углекислотных водных средах, обеспечивая защитный эффект $z=95-99,7\%$ при дозировке 50 мг/л, а вещество **5** проявляет 93-94 %-ный защитный эффект при дозировке 10 мг/л. Полученные результаты позволяют рекомендовать эти вещества в качестве активной основы для создания высокоэффективных композиционных ингибиторов коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования в нефтяной промышленности.

ВЫВОДЫ

1. На основе нефтехимического сырья - α -олефинов разработан метод синтеза функциональнозамещенных четвертичных аммониевых соединений с анионами органических кислот, содержащих разрывы гидрофобности углеводородных радикалов сложноэфирными фрагментами.

2. Установлено, что синтезированные вещества проявляют высокую антикоррозионную активность в минерализованных углекислотных водных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Академии наук Республики Татарстан: грант 07-7.6.2/2006 (ФП).

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В.Семеновой. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336с.
2. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии, М.: Недра. 1982. 227с.
3. Габитов А.И. Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1998. 124 с.
4. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра. 1988. 211с.
5. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Тезисы докладов / Отв.ред. С.М.Решетников, Л.Л.Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2001, 140с.
6. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Материалы четвертой международной школы-семинара / Отв.ред. С.М.Решетников, Л.Л.Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2003, 132с.
7. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. Том 1. 296 с.
8. Patent 1690960 A2 European Patent Application, C07A 11/14. Corrosion inhibitors comprising nitrogen functionality / R.J.Goddard, M.E.Ford ; заявл.06.02.2005; опубл.16.08.2006, Бюл. 2006/33. – 18 с.
9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352с.
10. Jiang X. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution // Corrosion Science. – 2005. – No. 47. – P. 2636-2658.
11. Khaled K.F. Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solutions // Electrochimica Acta. – 2005. – No. 50. – P. 2515-2520.
12. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности : дис. канд. хим. наук: 02.00.13. – Казань, 1997. – 290с.

13. Патент 1531416 РФ, МКП⁷ C07C 87/30. Способ получения ингибиторов коррозии углеродистых сталей в минерализованных сероводород-содержащих водных средах, проявляющих фунгистатическое, бактерио-статическое и дезинфицирующее действие / Фахретдинов П.С [и др.] ; заявл. 04.01.1988; опубл. 10.04.1995, Бюл. 1995/10. – 6 с.

14. Угрюмов О.В., Ившин О.В., Фахретдинов П.С. Ингибиторы коррозии металлов ряда N-[изононилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов. I. Ингибирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов. – 2001. – Т. 37. - № 4. – С. 380-385.

15. Фахретдинов П.С., Романов Г.В., Угрюмова В.С. [и др.]. Четвертичные аммониевые соединения с разрывами гидрофобности в длинноцепочечных радикалах // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. – Казань : изд-во ООО «Центр опер. печати», 2003. – Т2. – С. 345.

16. Борисов Д.Н., Фахретдинов П.С., Романов Г.В. Синтез аммониевых соединений на основе децена-1 и их влияние на вязкость высокопарафинистой нефти // Нефтегазовое дело [Электронный ресурс]. Режим доступа — свободный, http://www.ogbus.ru/authors/Borisov/Borisov_1.pdf, проверено 21.01.08, 2007. - 10 с.

17. Stern M., Geary A.L. A theoretical analysis of the shape of polarization curves // J. Electrochem. Soc. – 1957. – Vol. 104. - No. 4. – P. 56-63.

18. Davies T.S., Ketner A.M. Self-assembly of surfactant vesicles that transform into viscoelastic wormlike micelles upon heating // J. Amer. Chem. Soc., 2006. – V.128. – P.6669-6675.

19. Поверхностно-активные вещества: Справочник. / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. –Л.: Химия, 1979. -376 с.