

УДК 547.327

**СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ
НА ОСНОВЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И АМИНОСПИРТОВ**

**ACID CORROSION INHIBITORS SYNTHESIS
ON THE BASIS OF OLEIC ACID AND AMINO ALCOHOL**

**Э.К. Аминова, В.В. Фомина, Н.А. Лихачева, О.Б. Прозорова,
В.Н. Гайсина, А.В. Попова**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
филиал, г. Салават, Российская Федерация**

**Elmira K. Aminova, Vera V. Fomina, Natalya A. Likhacheva,
Olga B. Prozorova, Veana N. Gaysina, Anastasiya V. Popova**

**Ufa State Petroleum Technological University,
Branch, Salavat, Russian Federation**

e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

Аннотация. Органические вещества обладают адсорбционным эффектом, в связи с этим они могут быть использованы в качестве органических ингибиторов кислотной коррозии. Для значительного уменьшения скорости коррозионного разрушения в кислотах или кислых средах необходимы малые концентрации ингибиторов кислотной коррозии – около 5 г/л. При добавлении ингибиторов кислотной коррозии процесс разрушения металла замедляется за счет повышения поляризуемости электродных процессов: анодного, катодного либо обоих электродных процессов. Эффективность ингибиторов кислотной коррозии повышается при наличии в составе соединений таких атомов, как кислород, сера, азот.

В настоящее время ингибиторы коррозии находят широкое применение в нефтегазовой отрасли для защиты технологического оборудования. Однако

эксплуатация данных объектов при воздействии на них коррозионных сред высокой агрессивности приводит к необходимости разрабатывать более эффективные реагенты. В связи с этим актуальной задачей является создание конкурентоспособных ингибиторов, обеспечивающих высокий защитный эффект. Работа посвящена синтезу новых ингибиторов коррозии на основе аминоспиртов и изучению их эффективности при осуществлении противокоррозионной защиты нефтегазового оборудования, изготовленного из углеродистой стали 20. Установлено, что в результате синтеза на основе этаноламинов и олеиновой кислоты можно получить амиды жирных кислот, позволяющие эффективно ингибировать коррозионные процессы в нефтегазовом оборудовании, протекающие по электрохимическому механизму. Для исследования защитных свойств разработанных ингибиторов был использован гравиметрический анализ. Показано, что максимальные эффекты ингибиторной защиты разработанных реагентов достигаются при относительно невысоких концентрациях в минерализованной пластовой воде, и с повышением их концентрации скорость коррозии испытанных трубных сталей существенно снижается.

Abstract. Organic substances have an adsorption effect, therefore they can be used as organic inhibitors of acid corrosion. To significantly reduce the rate of corrosion damage in acids or acidic media, low concentrations of acid corrosion inhibitors – about 5 g/l – are necessary. When acid corrosion inhibitors are added, the process of metal destruction slows down due to an increase in the polarizability of electrode processes: anodic, cathodic, or both electrode processes. The effectiveness of inhibitors of acid corrosion increases in the presence of such compounds as oxygen, sulfur, and nitrogen in the composition of compounds.

Currently, corrosion inhibitors are widely used in the oil and gas industry to protect process equipment. However, the operation of these objects when exposed to corrosive environments of high aggressiveness leads to the need to develop more effective reagents. In this regard, the urgent task is to create competitive inhibitors

that provide a high protective effect. The work is devoted to the synthesis of amino alcohol-based corrosion inhibitors and the study of their effectiveness in the implementation of anti-corrosion protection of oil and gas equipment made of carbon steel 20. It has been established that the synthesis of ethanolamines and oleic acid can produce amides of fatty acids, which can effectively inhibit corrosion processes in oil and gas equipment flowing through an electrochemical mechanism. To study the protective properties of the developed inhibitors, gravimetric analysis was used. It is shown that the maximum effects of inhibitor protection of the developed reagents are achieved at relatively low concentrations in mineralized formation water, and with an increase in their concentration, the corrosion rate of the tested pipe steels decreases significantly.

Ключевые слова: олеиновая кислота, ингибиторы кислотной коррозии, гидрофобные свойства, амиды, этаноламины

Key words: oleic acid, acid corrosion inhibitors, hydrophobic properties, amides, ethanolamines

Самым эффективным и экономически выгодным способом борьбы с коррозией является применение ингибиторов кислотной коррозии. Ингибиторы коррозии применяются как поверхностно-активные вещества (ПАВ), с углеводородным радикалом в молекуле и функциональными группами [1]. Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотосодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминоспирты, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, имины, азотосодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины и т. д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиреридины и т. д.).

В настоящее время в литературе имеется ряд работ, в которых используются высшие карбоновые кислоты в качестве реагентов для синтеза ингибиторов коррозии. Наибольший интерес представляет

использование олеиновой кислоты (ОК) в реакциях с различными азотосодержащими соединениями [2].

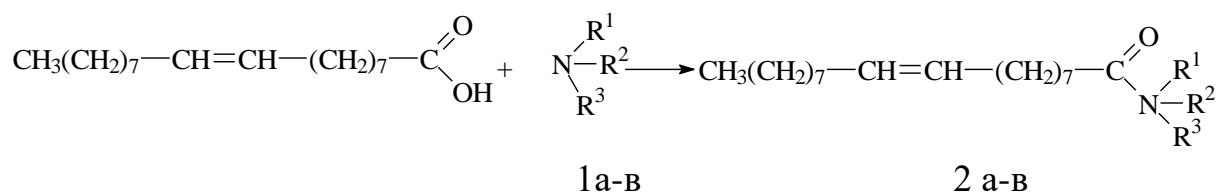
Способы получения ингибиторов кислотной коррозии представлены в работе Р.Н. Загидуллина. В данной работе получен активный компонент на основе хлористого бензила и амида синтезированного на основе полиэтиленполиамина (ПЭПА) и ОК [3].

В настоящее время повышается применение ингибиторов кислотной коррозии на основе ОК. Олеиновая кислота является мононенасыщенной, что обуславливает ее высокую защитную способность.

Техническую ОК получают реакцией гидролиза растительных масел и жиров с дальнейшим разделением на фракции и неоднократной перекристаллизацией из 90 % метанола. Олеиновая кислота представляет собой бесцветное масло, которое может иметь желтоватый оттенок.

В работе [4] доказано, что введение олеиновой кислоты в индустриальное масло значительно повышает его моющую способность, как в статических, так и в динамических условиях.

Широкое использование олеиновой кислоты представляет интерес для изучения синтеза ингибиторов кислотной коррозии на основе олеиновой кислоты и этаноламидов 1а-в:



где $\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$ (1а, 2а);

$\text{R}^1, \text{R}^2 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, $\text{R}^3 = \text{H}$ (1б, 2б);

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ (1в, 2в).

Проведен синтез амидов олеиновой кислоты с использованием моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) и триэтаноламина (ТЭА) в виде реактивных продуктов марки «ч» и олеиновой кислоты марки Б-115 техн. и 20 %-ого разбавленного раствора серной кислоты.

Реакцию синтеза моноэтаноламида олеиновой кислоты проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружали олеиновую кислоту и МЭА (ДЭА, ТЭА) в эквимольных количествах. Реакционную массу нагрели до 100 °С. Добавили в качестве катализатора реакции гидроксид натрия. Затем нагрели смесь до 120 °С (150 °С в случае диэтаноамина и триэтаноламина) и при этой температуре продолжили реакцию в течение 3 ч при перемешивании.

Для синтезированных этаноламидов олеиновой кислоты были определены физико-химические показатели: средняя молекулярная масса, кислотное число, йодное число, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели этаноламидов олеиновой кислоты

Исходные продукты	Кислотное число, мг КОН/г	Йодное число, г I ₂ /100 г	Средняя молярная масса, г/моль
Моноэтаноламид олеиновой кислоты	–	31,6	322
Диэтаноламид олеиновой кислоты	–	56,5	368
Триэтаноламид олеиновой кислоты	–	72,2	414

Из таблицы 1 видно, что кислотное число амидов составляет 0 мг. Таким образом, можно утверждать, что олеиновая кислота прореагировала полностью.

Идентификация состава и структуры синтезированных амидов олеиновой кислоты проведена методом ИК-спектроскопии [4].

Исследования проводили в водных растворах 0,1 и 1М растворе HCl. Растворы были приготовлены из реактивов марки «х. ч.» на дистиллированной воде. Образцы изготовлены из стали Ст3. Для гравиметрических коррозионных испытаний использовались пластины

размерами 20×20×1 мм, продолжительность эксперимента составляла 24 ч. Эффективность действия ингибиторов коррозии оценивали по двум показателям: степени защиты (Z , %) и коэффициенту торможения коррозии γ (защитный эффект ингибитора).

Степень защиты Z определяли по формуле:

$$Z = [(K_1 - K_2)/K_1] \cdot 100 = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100, \quad (1)$$

где K_1 , K_2 – скорость коррозии (растворения) металла в среде без ингибитора и с ним, г/(м²·ч);

i_1 , i_2 – плотность коррозионного тока в неингибируемой среде и ингибируемой среде, А/см².

Значение Z равно 100 % в случае, когда металл полностью защищен, при этом скорость коррозии сводится к 0,02–82 %.

Защитный эффект ингибитора показывает, во сколько раз под действием ингибитора уменьшается скорость коррозии и рассчитывается по формуле:

$$\gamma = K_1/K_2 = i_1/i_2. \quad (2)$$

Степени защиты Z и защитные эффекты ингибиторов γ , рассчитанные для полученных амидов олеиновой кислоты, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Защитное действие ингибиторов

Амид олеиновой кислоты	Показатели коррозии			
	0,01М HCl		1М HCl	
	Z, %	γ	Z, %	γ
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH (CH ₂) ₇ CONHCH ₂ CH ₂ OH	54,5	2,1	83,0	6,1
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CONH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	59,3	2,6	84,4	6,3
CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ CON(CH ₂ CH ₂ OH) ₃	68,8	3,2	87,3	7,6
Раствор HCl (4н)	28,3	0,9	10,5	0,4
Эталон (C ₆ H ₁₂ N ₄ , уротропин)	80,2	5,4	97,6	10,2

Из таблицы 2 видно, что наиболее эффективным ингибитором кислотной коррозии является соединение, полученное на основе триэтаноламина.

Вывод

Таким образом, установлено, что азотосодержащие соединения, полученные на основе олеиновой кислоты, в кислой среде проявляют достаточно высокую степень ингибирующего действия, что позволяет использовать их в качестве основы для создания новых ингибиторов коррозии нефтегазового оборудования. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что в ряду изученных амидов олеиновой кислоты с использованием моноэтаноламина, диэтаноламина и триэтаноламина реагент, полученный на основе триэтаноламина, обладает наиболее эффективным ингибирующим эффектом.

Список используемых источников

1. Рахманкулова Д.Л., Бугай Д.Е. Ингибиторы коррозии. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазового промышленного оборудования. М.: Химия, 2002. 367 с.

2. Хайдарова Г.Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромышленного оборудования // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16733> (дата обращения: 02.05.2019).

3. Пат. 2350689 РФ, МПК С 07 D 241/06. Способы получения ингибиторов коррозии / Загидуллин Р.Н., Б.И. Ахмадеева. Заявлено 11.08.1997; Оpubл. 27.08.1999.

4. Исмаилов И.Т. Синтез и поверхностноактивные свойства солей сульфатированных амидов на основе олеиновой кислоты и этаноламидов // Chemical Problems. 2015. № 2. С. 144-153.

References

1. Rakhmankulova D.L., Bugai D.E. *Ingibitory korrozii. Diagnostika i zashchita ot korrozii pod napryazheniem neftegazopromyslovogo oborudovaniya* [Corrosion Inhibitor. Diagnostics and Corrosion Protection under Voltage of Oil and Gas Equipment]. Moscow, Chemical Publ., 2002. 367 p. [in Russian].

2. Khaidarova G.R. Ingibitory korrozii dlya zashchity neftepromyslovogo oborudovaniya [Corrosion Inhibitors for Oilfield Equipment Protection]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya – Modern Problems of Science and Education*. 2014. No. 6. Available at: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=16733> (accessed 02.05.2019). [in Russian].

3. Zagidullin R.N., Akhmadeeva B.I. *Sposoby polucheniya ingibitorov korrozii* [Methods for Obtaining Corrosion Inhibitors]. Patent RF, No. 2350689, 1999. [in Russian].

4. Ismailov I.T. Sintez i poverkhnostnoaktivnye svoistva solei sul'fatirovannykh amidov na osnove oleinovoï kisloty i etanolamidov [Synthesis and Surface Active Properties of Salts of Sulfated Amides Based on Oleic Acid and Ethanolamines]. *Chemical Problems*, 2015, No. 2. pp. 144-153. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Аминова Эльмира Курбанаглиевна, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Elmira K. Aminova, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: k.elmira.k@yandex.ru

Фомина Вера Васильевна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Vera V. Fomina, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: asterhttp@mail.ru

Лихачева Наталья Анатольевна, канд. хим. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Natalya A. Likhacheva, Candidate of Chemical Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: likhacheva_n@mail.ru

Прозорова Ольга Борисовна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Olga B. Prozorova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: obprozorova2011@mail.ru

Гайсина Веана Ниязовна, студент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Veana N. Gaysina, Student of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: gveana@bk.ru

Попова Анастасия Владимировна, студент кафедры «Химико-технологические процессы», УГНТУ, филиал, г. Салават, Российская Федерация

Anastasiya V. Popova, Student of Chemical and Technological Processes Department, USPTU, Branch, Salavat, Russian Federation

e-mail: blackkira1812@gmail.com