

УДК 547.327

**ПОЛУЧЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ,
СОДЕРЖАЩИХ АМИНО- И КАРБОКСИГРУППЫ**

**SYNTHESIS OF CORROSION INHIBITORS,
CONTAINING AMINO AND CARBOXYGROUPS**

Э.К. Аминова, В.Н. Гайсина, А.В. Попова, Н.А. Лихачева

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

**Elmira K. Aminova, Veana N. Gaysina, Anastasiya V. Popova,
Natalya A. Likhacheva**

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

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

Аннотация. Потери от коррозии на сегодняшний день в развитых странах оцениваются в 2–4 % от объема валового внутреннего продукта (ВВП). Ущерб от вышедших из строя металлических конструкций, изделий и оборудования составляет 10–20 % от годового производства стали. Также большое значение имеет проблема косвенной потери при простоях оборудования, при замене прокорродировавших деталей металлических конструкций, при утечке нефти и газа, что, несомненно, приводит к нарушению технологических процессов. Прямые потери включают: стоимость разрушившихся конструкций, замены оборудования и затраты на мероприятия по защите от коррозии. Наша страна не имеет официальной статистики, отражающей экономический ущерб от коррозии, но по оценкам экспертов он составляет не менее 5 % от ВВП.

Проблема разрушения различных металлов и металлического оборудования является актуальной и вынуждает промышленность развивать направление разработок в сторону нахождения новых более эффективных способов защиты металлов. На сегодняшний день известны способы защиты в виде ингибиторов коррозии из самых разнообразных органических и неорганических соединений. Для получения ингибиторов коррозии широко применяют органические соединения с активными группами (кислорода, серы, азота), проявляющие поверхностно-активные свойства.

Abstract. Corrosion losses are currently estimated at 2–4 % of gross domestic product (GDP) in developed countries. Damage from broken metal structures, products and equipment accounts for 10–20 % of annual steel production. Also of great importance is the problem of indirect loss during equipment downtime, when replacing corroded parts of metal structures during oil and gas leaks, which undoubtedly leads to disruption of technological processes. Direct losses include: the cost of collapsed structures, replacement of equipment, and the cost of corrosion protection measures. Our country does not have official statistics reflecting economic damage from corrosion, but experts estimate that it is at least 5 % of GDP.

The problem of destruction of various metals and metal equipment is urgent and forces the industry to develop the direction of development in the direction of finding new more effective ways to protect metals. To date, there are known methods of protection in the form of corrosion inhibitors from a wide variety of organic and inorganic compounds. To obtain corrosion inhibitors, organic compounds with active groups (oxygen, sulfur, nitrogen) that exhibit surface-active functions are widely used.

Ключевые слова: олеиновая кислота; формалин; аминспирты; ингибиторы; кислотная коррозия; соли амидов; поверхностная активность

Key words: oleic acid; formalin; amino alcohols; acid corrosion inhibitors; amide salts; synthesis; catalyst

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) известны своей способностью адсорбироваться на границе раздела фаз. Эффективность и применение ПАВ в различных отраслях промышленности определяются величиной минимального поверхностного натяжения на границе раздела фаз вода – воздух. По экспериментальным данным определяется успешность применения вещества в качестве ингибитора кислотной коррозии [1, 2].

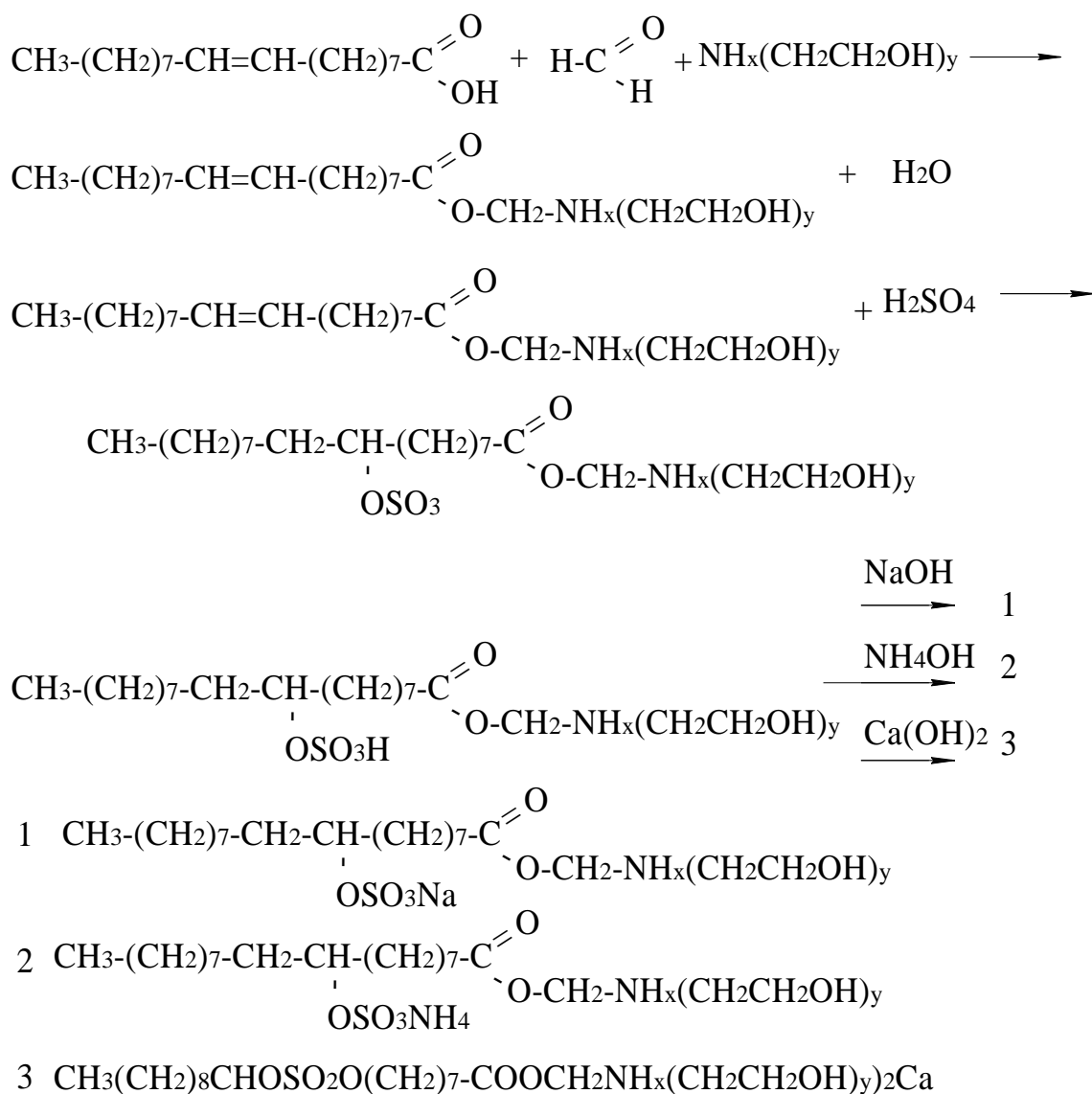
Способность ПАВ уменьшать поверхностное натяжение позволяет регулировать условия смачивания поверхности твердой фазы жидкостями. Помимо этого ПАВ оказывают и другие, практически значимые воздействия на свойства дисперсных систем, что определяет широкий спектр применения данных веществ в различных областях нефтегазовой промышленности. Поэтому синтез новых ингибиторов коррозии, обладающих выраженной поверхностной активностью, привлекает внимание широкого круга исследователей и остается актуальным.

Целью исследования являются получение соединений, содержащих в своей структуре карбокси- и аминогруппы, а также анализ возможностей их использования в качестве ингибиторов кислотной коррозии.

В качестве исходных веществ были выбраны промышленно доступные реагенты с относительно невысокой стоимостью: олеиновая кислота, формалин и аминоспирты (моноэтаноламин МЭА, диэтаноламин ДЭА). В результате реакции этерификации были получены вещества, потенциально обладающие способностью к ингибированию. Катализатором процесса был выбран гидроксид натрия.

Синтез осуществляли в несколько этапов. На первом этапе в колбу загружали эквимолярное количество олеиновой кислоты и формалина. Реакционную смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 15 мин, далее прибавляли соответствующий аминоспирт. Образующуюся в ходе реакции этерификации воду отгоняли из реакционной смеси. Процесс завершали при достижении объемом выделившейся воды расчетного значения.

На следующем этапе полученную реакционную массу подвергали сульфированию. Для этого в реакционную смесь добавляли 20 %-ный раствор серной кислоты, перемешивали при 50–60 °С в течение 15 ч. Образовавшиеся сульфопроизводные из реакционной массы осаждали в виде солей. Для этого использовали 20 %-ные водные растворы NaOH, Ca(OH)₂, NH₄OH [3, 4]. Последовательность проведенных реакций представлена ниже.



где NH_x(CH₂CH₂OH)_y – моноэтаноламин (x = 2, y = 1), диэтаноламин (x = 1, y = 2);

NH_x(CH₂CH₂OH)_y – моноэтаноламин (x = 1, y = 1), диэтаноламин (x = 0, y = 2).

Для полученных веществ были определены кислотное и бромное числа (таблица 1).

Таблица 1. Значения кислотного числа по ГОСТ 31933-2012 и бромного числа по ГОСТ 8997-89

№	Соединение		Кислотное число, КОН/г продукта, мг	Бромное число, мг
1	ОК+Формалин	До начала реакции	118,9	422
2	ОК+Формалин+ +МЭА	После окончания реакции	47,1	158
3	ОК+Формалин+ +ДЭА	После окончания реакции	44,3	79

Данные таблицы 1 показывают, что кислотное число продуктов реакции в сравнении с исходной смесью реагирующих веществ значительно снизилось, что подтверждает успешность проведения процесса этерификации. Значение бромного числа позволяет судить о степени ненасыщенности рассматриваемых соединений. В случае продуктов реакции также наблюдается снижение значения бромного числа, что свидетельствует о протекании реакции присоединения по кратной связи олеиновой кислоты, причем в случае использования диэтаноламина степень ненасыщенности меньше практически в два раза.

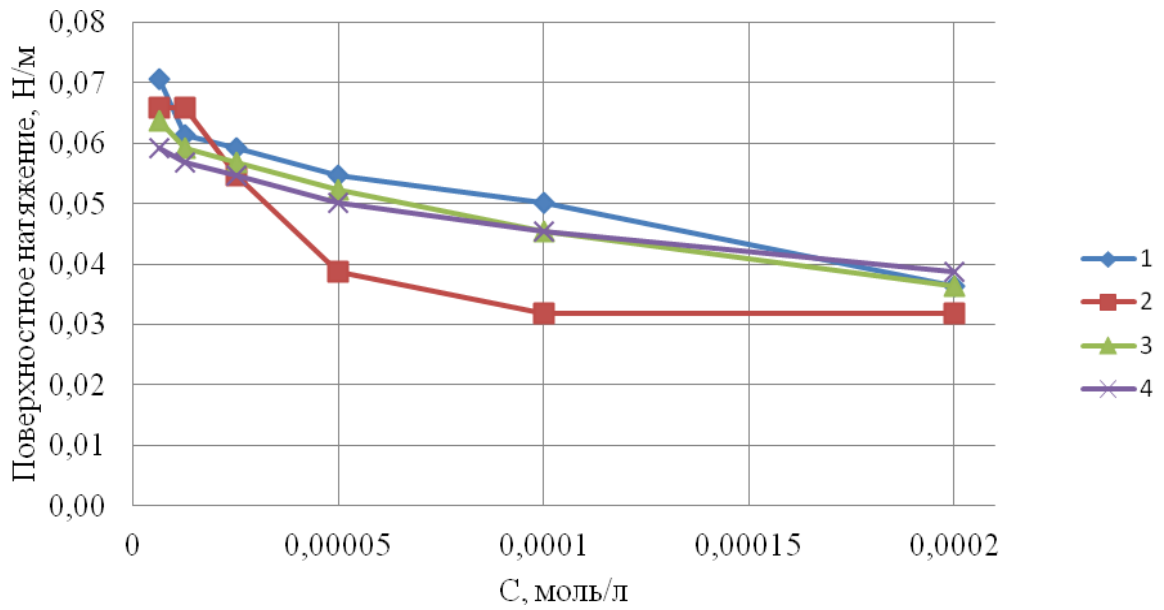
Испытание на защитное действие было проведено по ГОСТ 9.505-86 на металлических пластинках Ст3 в течение 60 мин при 60 °С. Перед испытанием проводилась очистка испытуемых пластинок по ГОСТ 9-905-82. Результаты испытания на защитное действие приведены в таблице 2.

Таблица 2. Защитное действие ингибитора по ГОСТ 9.505-86

№	Соединение	Скорость коррозии м/ч	Z, %
0	HCl 0,1н	214,84	0,00
1	ОК+МЭА+формалин	69,03	40,22
2	ОК+ДЭА+формалин	67,91	45,58
3	ОК+МЭА+формалин+H ₂ SO ₄	161,71	24,73
4	ОК+МЭА+формалин+H ₂ SO ₄ +NaOH	339,49	-58,02
5	ОК+МЭА+формалин+H ₂ SO ₄ +NH ₄ OH	68,50	68,12
6	ОК+МЭА+формалин+H ₂ SO ₄ +Ca(OH) ₂	70,76	42,47
7	ОК+ДЭА+формалин+ H ₂ SO ₄	65,07	47,09
8	ОК+ДЭА+формалин+ H ₂ SO ₄ +NaOH	143,83	-16,95
9	ОК+ДЭА+формалин+ H ₂ SO ₄ +NH ₄ OH	35,33	71,27
10	ОК+ДЭА+формалин+ H ₂ SO ₄ +Ca(OH) ₂	64,68	47,41
11	уротропин	23,05	89,27

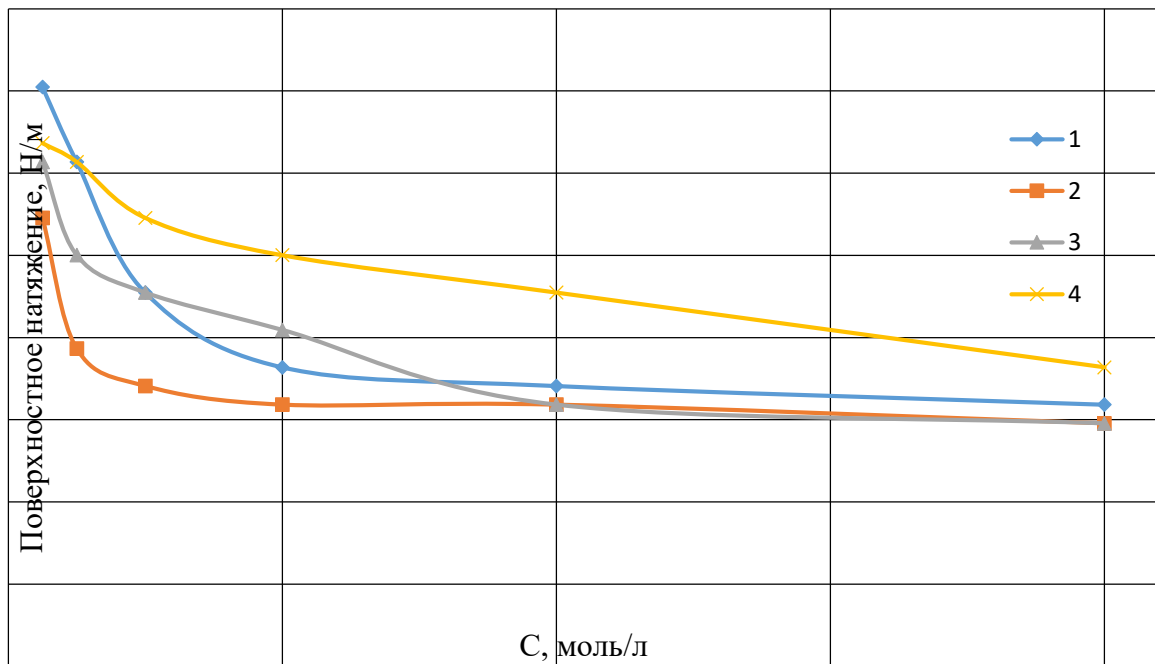
Анализ таблицы 2 позволяет сделать несколько выводов. Во-первых, проведение процесса сульфирования только в случае с производным ДЭА позволяет повысить защитное действие исследуемого вещества. Во-вторых, соли сульфопроизводных обладают более выраженным защитным действием, за исключением солей натрия (наблюдается отрицательный эффект). Из всех рассмотренных веществ наибольшим защитным действием обладает аммонийная соль сульфопроизводного соединения ДЭА.

Определение поверхностного натяжения на границе раздела газ – жидкость осуществляли методом Ребиндера [5]. По полученным данным для натриевых и аммонийных солей построены изотермы поверхностного натяжения (рисунки 1 и 2).



- 1 – ОК+МЭА+формалин;
- 2 – ОК+МЭА+формалин+H₂SO₄;
- 3 – ОК+МЭА+формалин+H₂SO₄;
- 4 – ОК+МЭА+формалин+H₂SO₄+NH₄OH

Рисунок 1. Изотерма поверхностного натяжения (производные МЭА)



- 1 – ОК+ДЭА+формалин;
- 2 – ОК+ДЭА+формалин+H₂SO₄;
- 3 – ОК+ДЭА +формалин+H₂SO₄;
- 4 – ОК+ДЭА+формалин+ H₂SO₄+NH₄OH

Рисунок 2. Изотерма поверхностного натяжения (производные ДЭА)

Изотермы поверхностного натяжения растворов исследуемых веществ имеют классический вид, свойственный всем ПАВ. С ростом концентрации рассматриваемых веществ поверхностное натяжение снижается. Влияние на поверхностное натяжение производных МЭА и ДЭА практически идентично. Причем наиболее выраженной поверхностной активностью обладают сульфопроизводные. Значительного снижения поверхностного натяжения они позволяют добиться при наименьших концентрациях.

Выводы

Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее перспективным веществом, проявляющим ингибиторный эффект, можно считать аммонийную соль, полученную в результате сульфирования продукта взаимодействия олеиновой кислоты, формалина и диэтаноламина. Данные соединения могут быть использованы для сбережения металлофонда.

Список используемых источников

1. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К., Игошин Р.В. Возможности защиты ингибиторами коррозии оборудования и трубопроводов в нефтегазовой промышленности // Территория «Нефтегаз». 2010. № 1. С. 38-41.

2. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.

3. Аминова Э.К., Фомина В.В., Лихачева Н.А., Гайсина В.Н., Попова А.В. Синтез ингибиторов кислотной коррозии на основе олеиновой кислоты и аминоспиртов // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2019. № 3. С. 116-125. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2019/ogbus_3_2019_p116-125.pdf (дата обращения: 05.08.2020). DOI: 10.17122/ogbus-2019-3-116-125.

4. Аминова Э.К., Фомина В.В., Гайсина В.Н., Попова А.В. Ингибиторы кислотной коррозии в химической технологии топлива и высокоэнергетических веществ на основе солей сульфатированных амидов олеиновой кислоты // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2020. № 1. С. 250-259. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2020/ogbus_1_2020_p250-259.pdf (дата обращения: 06.08.2020). DOI: 10.17122/ogbus-2020-1-250-259.

5. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 206 с.

References

1. Kuznetsov Yu.I., Vagapov R.K., Igoshin R.V. *Vozmozhnosti zashchity inhibitorami korrozii oborudovaniya i truboprovodov v neftegazovoi promyshlennosti* [Opportunities for the Protection of Equipment and Pipelines with Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry]. *Territoriya «Neftegaz» – Oil and Gas Territory*, 2010, No. 1. pp. 38-41 [in Russian].

2. Kholmberg K., Iensson B., Kronberg B., Lindman B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh* [Surfactants and Polymers in Aqueous Solutions]. Moscow, BINOM. *Laboratoriya znanii Publ.*, 2007. 528 p. [in Russian].

3. Aminova E.K., Fomina V.V., Likhacheva N.A., Gaisina V.N., Popova A.V. *Sintez inhibitorov kislotnoi korrozii na osnove oleinovoii kisloty i aminospirtov* [Acid Corrosion Inhibitors Synthesis on the Basis of Oleic Acid and Amino Alcohol]. *Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo» – Online Edition «Oil and Gas Business»*, 2019, No. 3, pp. 116-125. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/3_2019/ogbus_3_2019_p116-125.pdf (accessed 05.08.2020). DOI: 10.17122/ogbus-2019-3-116-125. [in Russian].

4. Aminova E.K., Fomina V.V., Gaisina V.N., Popova A.V. Inhibitory kislотноi korrozii v khimicheskoi tekhnologii topliva i vysokoenergeticheskikh veshchestv na osnove solei sul'fatirovannykh amidov oleinovoи kisloty [Acid Corrosion Inhibitors in Chemical Technology of Fuel and High Energy Substances Based on Salts of Sulfated Oleic Acid Amides]. Setevoe izdanie «Neftegazovoe delo» – Online Edition «Oil and Gas Business», 2020, No. 1, pp. 250-259. URL: http://ogbus.ru/files/ogbus/issues/1_2020/ogbus_1_2020_p250-259.pdf (accessed 06.08.2020). DOI: 10.17122/ogbus-2020-1-250-259. [in Russian].

5. Aivazov B.V. Praktikum po khimii poverkhnostnykh yavlenii i adsorbtsii [Workshop on Surface Chemistry and Adsorption]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1973. 206 p. [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

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

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

Veana N. Gaisina, 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