

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АЛЛИЛ-4-ИЗОДЕЦИЛФЕНОЛА В ВОДНО-СОЛЕВОЙ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СИСТЕМЕ

© 2024 г. М. Р. Байрамов^a, М. А. Джавадов^a, М. А. Агаева^a, Г. М. Мехтиева^{a, *},
Г. М. Гасанова^a, З. М. Джавадова^a

Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*e-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 11.03.2024 г.

Приведены результаты противокоррозионных гравиметрических исследований четвертичных азотсодержащих производных 2-аллил-4-изодецилфенола — четвертичных аммониевых солей — 2-аллил-4-изодецил-6-диэтиламинотилфенола (I) и 2-аллил-4-изодецил-6-пиперидинотилфенола (II) на пластинках из стали Ст. 3 в системе, состоящей из 3%-ного водного раствора NaCl и углеводородов (керосина) при их соотношении 9:1 об. Изучено влияние температуры и концентрации соединений на скорость коррозии, площадь заполнения поверхности металла и защитный эффект (время испытания 5 ч). Установлено, что соединения I и II обладают высокими ингибирующими свойствами. Определены термодинамические параметры процесса адсорбции (ΔG , ΔH , ΔS), исходя из которых предположен хемосорбционный, блокировочный механизм защиты поверхности стали Ст. 3. Процесс хемосорбции описан изотермой Ленгмюра.

Ключевые слова: водорастворимые ингибиторы коррозии, производные фенолов, четвертичные аммониевые соли, степень заполнения поверхности, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453724120051, **EDN:** EORIYS

ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторная защита скважин, трубопроводов и металлического оборудования, используемого в нефтедобывающей промышленности от преждевременного разрушения под воздействием солей, H_2S , CO_2 и др. коррозионно-агрессивных веществ и микроорганизмов является наиболее экономически оправданным способом [1, 2].

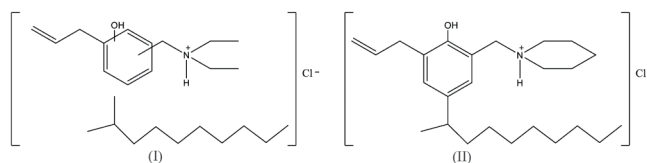
Несмотря на то, что в последние годы были разработаны и предложены к практическому применению различные ингибиторы (или ингибирующие составы) из числа различных органических и неорганических соединений, содержащих в структурах гетероатомы (O, N, S, P) и активные функциональные группы, проблема, связанная с поиском новых, более эффективных и безопасных (с точки зрения “зеленой химии”) ингибиторов является актуальной [3–7].

Применение ингибиторов, отвечающих требованиям “зеленой химии”, позволяет решить и отдельные экологические проблемы, значительно уменьшить попадание различных токсичных веществ, в том числе и летучих продуктов,

образующихся вследствие коррозии оборудования химических производств, трубопроводов и др. конструкций, в окружающую среду [8].

Поэтому при разработке новых ингибиторов коррозии важное значение придается не только их высоким защитным свойствам, обусловленным наличием в их структурах поверхностно-активных функциональных групп, фрагментов с ненасыщенными заместителями и четвертичными атомами азота, фосфора и др., но и сравнительно высокой молекулярной массой (т.е. малой летучестью) [9,10].

Цель настоящей работы — изучение противокоррозионных свойств водорастворимых соединений — четвертичных аммониевых солей (I и II), полученных на основе аминотилфенолов, нижеследующих структур:



гравиметрическим методом на стали Ст. 3, в среде 3%-ого водного раствора NaCl и керосина (при их соотношении 9:1 об.), выявление закономерностей их хемосорбции на поверхности металла и определение термодинамических параметров процесса (ΔG , ΔH , ΔS).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вышеуказанные соединения (I и II) были синтезированы тройной конденсацией 2-аллил-4-изодецилфенола с формальдегидом и аминами (диэтиламин и пиперидин соответственно) с последующей кватернизацией полученных оснований Манниха хлороводородом при комнатной температуре в течение 3–4 ч (выходы их составляют 97–98% от теоретических). Они представляют собой вязкие вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде.

Структуры их подтверждены данными ЯМР-спектроскопии.

^1H ЯМР-спектр соединения I, (δ , м.д., D_2O): 0.4–1.6 м (23H, $3\text{CH}_3+6\text{CH}_2$); 2.7–3.2 м (8H, 3H_2); 3.8–4.3 м (4H, 2CH_2); 6.5–7.1 м (5H, CH_2 , CH , Ar).

^{13}C ЯМР-спектр соединения I, (δ , м.д., D_2O): 4(CH_3); 9(2CH_3); 16(2CH_2); 18(2CH_2); 23(CH_2); 25(CH_2); 28(CH_2); 27(CH_2); 36(CH_2); 42(CH_2); 43(2CH_2); 68(CH_2); 113 (CH); 115(CH_2); 117(CH); 118(C); 126(CH); 135(C); 151(C); 154(C).

^1H ЯМР-спектр соединения II, (δ , м.д., D_2O): 0.3–1.8 м (4H, $1\text{CH}_3+9\text{CH}_2$); 2.5–3.3 м (8H, 3CH_2); 3.3–4.3 м (4H, 2CH_2); 6.5–7.3 м (5H, Ar).

^{13}C ЯМР-спектр соединения II, (δ , м.д., D_2O): 11,1(CH_3); 15(2CH_2); 19(2CH_2); 21(CH_2); 22(CH_2); 23(CH_2); 28(CH_2); 29(CH_2); 37(CH_2); 36(2CH_2); 37(CH_2); 52(CH_2); 73(CH_2); 115($\text{CH}=\text{}$); 118($\text{CH}=\text{}$); 120(C, Ar); 121(C, Ar); 129(CH , Ar); 131(C, Ar); 136(C, Ar); 154(CH , Ar).

Гравиметрические противокоррозионные исследования соединений I и II проводились на пластинках из нелегированной стали марки Ст. 3, которая часто используется в нефтяной промышленности в качестве недорогого конструкционного материала. Испытания проводились в модельной водно-солевой и углеводородной системе, состоящей из 3%-го водного раствора NaCl и керосина (9:1 об.) в течение 5 ч. Было изучено влияние температуры (298, 308, 318, 333K) и мольной концентрации (I – 12.6, 25.3, 37.9 моль/л и II – 12.3, 24.5, 36.8 моль/л) на скорость коррозии, степень защиты и площадь заполнения. Температуру коррозионной среды поддерживали с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$ с помощью ультратермостата марки LAIP.

По потере массы стальной пластинки (в отсутствие и в присутствии соединений I или II) определяли скорость коррозии (K , г/(м² ч)) и степень защиты ее от коррозии (Z , %):

$$K = \frac{m_1 - m_2}{S\tau},$$

где m_1 – масса пластинки до испытания, m_2 – масса пластинки после испытания, S – площадь поверхности пластинки (м²), τ – время (ч)

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \cdot 100\%,$$

где K_1 – скорость коррозии без добавки (г/(м² ч)), K_2 – скорость коррозии в присутствии добавки (г/(м² ч)).

Для количественной оценки процесса адсорбции удобным параметром, влияющим на поведение соединения как ингибитора, считается площадь заполнения поверхности (θ) ингибитором. Для ее вычисления в работе использовали известную формулу [11]:

$$\theta = Z/100.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как известно, в условиях залегания нефти в зависимости от глубины, местности, вязкости, а также наличия различных реологических пород и т.д., градиент температуры может изменяться в довольно широких пределах. Например, для азербайджанской нефти месторождение “Сангачалы” при глубине залегания 510–4350 м температура пластов составляет 14–95°C [12]. Исходя из этого, преследовалась цель выявить эффективность синтезированного соединения в зависимости от его концентрации и температуры и на основании полученных результатов высказать механизм их действия, как ингибитора хемосорбционного типа.

Результаты исследований защитных свойств соединений I и II (в зависимости от их концентрации и температуры) приведены соответственно в табл. 1 и 2.

Анализ данных этих таблиц показывает, что соединения I и II обладают достаточно высокими ингибиторными свойствами в модельных водно-солевых и углеводородных системах. При температуре 298K и минимальной их концентрации 0.05 г/л степень защиты стали Ст. 3 составляет соответственно ~76 и ~91%. Максимальная степень защиты от коррозии ~90% достигается при 298 K и концентрации соединения I 0.15 г/л. Соединение II по своим защитным свойствам превосходит I (в тех же условиях степень защиты составляет ~98%). Высокие ингибиторные свойства соединения II подтверждаются и значениями θ (от 0.90 до 0.98).

Такое поведение соединения II можно объяснить его строением. Оно отличается от соединения I только четвертичным аммониевым фрагментом (в первом случае – диэтиламмониевый, а во

Таблица 1. Результаты антикоррозионных исследований соединения I

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$v, г/(м^2ч)$	$Z, \%$	θ
12.6 (0.05)	298	0.5530	75.92	0.76
	308	0.9851	59.91	0.60
	318	1.6480	35.18	0.35
	333	1.9562	28.41	0.28
25.3 (0.10)	298	0.3893	83.05	0.83
	308	0.7104	71.09	0.71
	318	0.8667	65.91	0.66
	333	1.1925	56.36	0.56
37.9 (0.15)	298	0.2237	90.26	0.90
	308	0.3130	87.26	0.87
	318	0.7053	72.26	0.72
	333	0.9744	64.34	0.64
Без ингибитора	298	2.2966	—	—
	308	2.4572	—	—
	318	2.5425	—	—
	333	2.7326	—	—

Обозначения: C – концентрация соединения I, v – скорость коррозии, Z – степень защиты от коррозии, θ – степень заполнения поверхности.

Таблица 2. Результаты антикоррозионных исследований соединения II

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T, K	$v, г/(м^2ч)$	$Z, \%$	θ
12.3 (0.05)	298	0.2114	90.75	0.91
	308	0.4393	82.12	0.82
	318	0.5062	80.09	0.80
	333	0.6189	77.35	0.77
24.5 (0.1)	298	0.0989	95.69	0.95
	308	0.3597	85.36	0.85
	318	0.4536	82.16	0.82
	333	0.5681	79.21	0.79
36.8 (0.15)	298	0.0446	98.06	0.98
	308	0.2347	90.45	0.90
	318	0.3745	85.27	0.85
	333	0.4823	82.34	0.82

втором – пиперидиниевый катионы). Очевидно, что II обладает более высокими хемосорбционными свойствами, чем I, оно почти полностью заполняет поверхность металла с образованием прочного защитного слоя. Безусловно, в процессе образования его (в обоих случаях) участвуют также фенольный гидроксил и аллильная группа. А что касается Cl^- -анионов, то, видимо, они участвуют в процессе притяжения с объемными органическими катионами и тем самым уменьшают их взаимное отталкивание. Исходя из структуры соединений I и II и их поведения на металле можно допустить образование на нем мицеллярных хемосорбционных слоев, ответственных за блокировочный механизм действия. При этом, однако нельзя исключить и ϕ_1 -эффект [13, 14].

Как известно [15], эффективность органических ингибиторов зависит от многих факторов, в том числе и от развитой молекулярной структуры, наличия различных функциональных групп, а также атомов с электродонорными свойствами, способных образовать химическую связь с атомами поверхностного слоя и т.д.

Из литературы известно [16, 17], что при высоких значениях θ , когда число свободных мест на поверхности металла значительно сокращается, процесс адсорбции можно описать следующим уравнением (изотерма Ленгмюра):

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{адс}},$$

где C – концентрация ингибитора, θ – степень заполнения поверхности, $K_{адс}$ – константа равновесия процесса адсорбция – десорбция.

Графики зависимости C/θ от C (для I и II соответственно) приводятся на рис. 1. Они носят

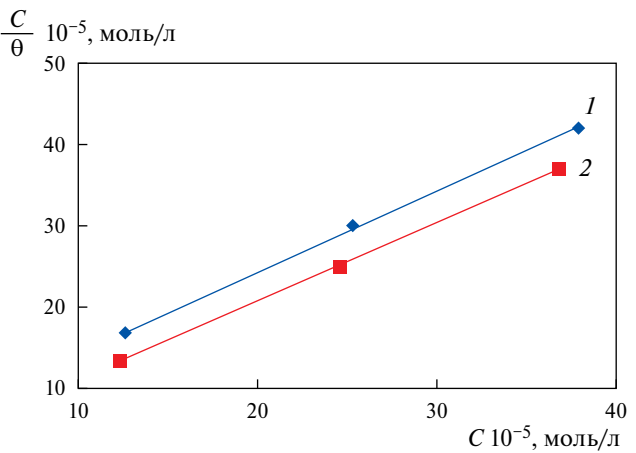


Рис. 1. Зависимости C/θ от C для соединений I (1) и II (2).

Таблица 3. Термодинамические параметры процесса адсорбции соединения I

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^3$	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, кДж/моль
12.6 (0.05)	298	23.80	34.89	48.49	45.64
	308	11.90	34.19		46.43
	318	4.27	32.72		49.59
	333	3.10	33.38		27.36
25.3 (0.10)	298	19.31	34.40	36.33	6.48
	308	9.68	33.79		8.25
	318	7.69	34.27		6.48
	333	5.03	34.72		4.83
37.9 (0.15)	298	23.81	34.92	34.26	14.56
	308	17.67	35.33		12.76
	318	6.80	33.95		16.70
	333	4.76	34.56		15.02

Таблица 4. Термодинамические параметры процесса адсорбции соединения II

$C \times 10^{-5}$ моль/л, (г/л)	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^3$	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, кДж/моль
12.3 (0.05)	298	81.97	37.98	43.40	18.90
	308	37.04	37.22		20.06
	318	32.52	38.09		16.69
	333	27.25	39.39		12.04
25.5 (0.10)	298	77.52	37.84	45.95	27.21
	308	23.15	36.02		32.24
	318	18.59	36.61		29.37
	333	15.36	37.81		24.44
36.8 (0.15)	298	133.16	39.18	55.43	54.53
	308	22.45	35.94		63.28
	318	15.41	36.11		60.75
	333	12.38	37.21		54.71

линейный характер и находятся в соответствии с уравнением Ленгмюра.

В табл. 3 и 4 приводятся вычисленные значения констант равновесия адсорбции ($K_{\text{адс}}$) и термодинамические показатели процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta S_{\text{адс}}$).

Отрицательные значения энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) указывают на протекание в системе самопроизвольного процесса адсорбции, при котором происходит перенос растворенного вещества (I или II) из объема раствора в поверхностный слой (т.е. имеет место убыль энергии Гиббса). При этом происходит изменение энтальпии

системы и выделение теплоты (экзотермический процесс).

Существует зависимость между свободной энергией адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$), температурой и константой равновесия ($K_{\text{адс}}$) [16,17]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -RT \ln (55,5 K_{\text{адс}}),$$

где R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $K_{\text{адс}}$ — константа равновесия, 55.5 молярная концентрация воды.

Исследованные в работе полифункциональные соединения I или II, как было отмечено выше,

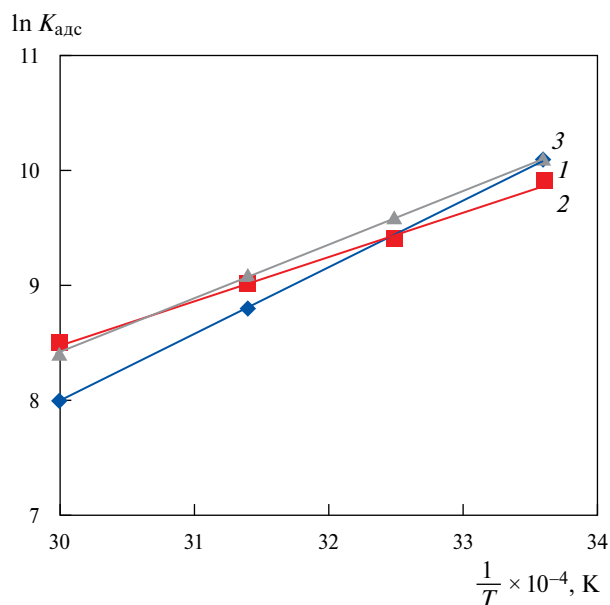


Рис. 2. Зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения I в концентрациях 12.6×10^{-5} моль/л (1), 25.3×10^{-5} моль/л (2), 37.9×10^{-5} моль/л (3).

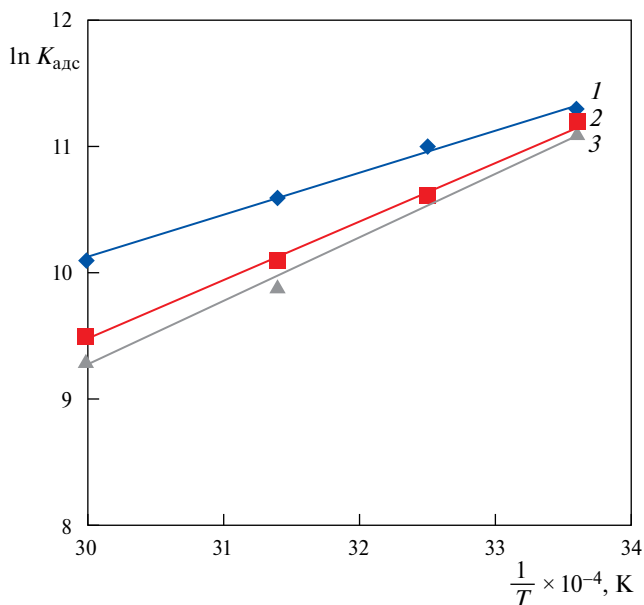


Рис. 3. Зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения II в концентрациях 12.3×10^{-5} моль/л (1), 24.5×10^{-5} моль/л (2), 36.8×10^{-5} моль/л (3).

содержат в структурах одновременно несколько центров адсорбции. Железо (и др. металлы его подгруппы) характеризуется вакансиями в d -зоне и имеет тенденцию к заполнению этих вакансий электронами адсорбата (в нашем случае соединения I или II). Помимо донорно-акцепторного взаимодействия, очевидно, имеет место и процесс хемосорбции (за счет аллильной и ОН-групп) молекулы.

Присутствие галогенид-ионов может увеличивать ее ингибиторные свойства соединений с четвертичными атомами азота [14].

Исходя из зависимости $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2 и 3) были рассчитаны значения изменения энтальпии ($\Delta H_{\text{адс}}$) в зависимости от температуры (они приведены в табл. 3 и 4) по формуле [17]:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -Rtg\alpha$$

Вычисленные значения $\Delta H_{\text{адс}}$ (табл. 3 и 4) явно указывают на протекание в системе при адсорбции (соединения I или II) процесса с убылью энергии.

По известной формуле [16]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T\Delta S_{\text{адс}}$$

были также вычислены значения изменения энтропии ($\Delta S_{\text{адс}}$) системы (табл. 3 и 4).

Вклад энтропии в изменение свободной энергии системы выражается отрицательными числами, что подтверждает протекание в ней самопроизвольных

процессов адсорбции – десорбции, а возможно, вытеснения молекул воды с поверхности металла (с уменьшением теплоты).

ВЫВОДЫ

1. Органические соединения с четвертичными атомами азота, полученные на основе 2-аллил-4-изодecilфенола, обладают высокими ингибиторными свойствами по отношению к нелегированной стали Ст. 3 в водно-солевых и углеводородных системах ($Z=90$ и 98% соединения I или II соответственно при концентрации 0.15 г/л).

2. Выявлены основные параметры процесса хемосорбции и высказан блокировочный и ϕ_1 -механизм защиты поверхности стали Ст. 3 этими соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Солоп Г.Р., Шавишкова С.Ю., Бугай Д.Е., Злотский С.С. // Вестн. АН РБ. 2015. Т. 20. № 4. С. 74.
2. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. // Пробл. сбора, подгот. и трансп. нефти и нефтепродуктов. 2015. № 3. Т. 101. С. 155.
3. Левашова В.И., Пирогов Н.В. // Нефтехимия. 2008. Т.48. № 6. С.479. [Levashova V.I., Pirogov N.V. // Pet. Chem. 2008. V.48. № 6. P. 484. <https://doi.org/10.1134/S0965544108060145>]
4. Нафикова Е.В., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 5. С. 397. [Nafikova E.V.,

- Levashova V.I., Dekhtyar' T.F.* // *Pet. Chem.* 2011. V.51. № 5. P. 391.
<https://doi.org/10.1134/S0965544111050112>
5. *Рахматуллин Р.Р., Левашова В.И., Дегтярь Т.Ф.* // Там же. 2013. Т. 53. № 2. С. 151. [*Rakhmatullin R.R., Levashova V.I., Dekhtyar' T.F.* // *Pet. Chem.* 2013. V. 53. № 2. P. 134.
<https://doi.org/10.1134/S0965544113020102>]
6. *Кудрявцев Д.Б., Пантелеева А.Р., Юргина А.В.* // *Нефтехимия.* 2011. Т. 51. № 4. С. 303. [*Kudryavtsev D.B., Panteleeva A.R., Yurina A.V. et al.* // *Ibid.* 2011. V. 51. № 4. P. 293.
<https://doi.org/10.1134/S096554411103008X>]
7. *Yuli Panca Asmara, Tedi Kurniawan, Adus Deter Edy Sytjipito, Jamiluddin Jafar.* // *Indonesian J. Sci. Techn.* 2008. № 3(2). P. 158.
8. *Кузнецов Ю.И., Казальский Л.П.* // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 227. [*Yu.I. Kuznetsov, L.P. Kazansky.* // *Russ. Chem. Rev.* 2008. V. 77. № 3. P. 219.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003753>]
9. *Плотникова М.Д., Тиунов И.А., Новиков А.А. и др.* // *Химия и техн. топлив и масел.* 2015. № 3. С. 16.
10. *Смирнова Н.А., Сафонова Е.А.* // *Журн. физ. химии.* 2010. Т. 84. № 10. С. 1857. [*Smirnova N.A., Safonova E.A.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2010. V. 84. № 10. P. 1695.
<https://doi.org/10.1134/S0036024410100067>]
11. *Fauda A.S., Eldesoky A.M., Elmasi M.A., et al.* // *Intern. J. of electrochemical science.* 2013. № 8. P. 10219.
12. *Сургучев М.Л., Горбунов А.Т., Зобродин Д.П. и др.* // *Методы извлечения остаточной нефти, Москва, "Недра", 1991, с. 38.*
13. *Badawi A.M., Hegazy M.A., El-Sawy A.A., et al.* // *Materials Chemistry and Physics.* 2000. V. 124. P. 458.
14. *Решетников С.М.* *Ингибиторы кислотной коррозии металлов.* М.: Химия, Ленинград. 1986. 144 с.
15. *Агафонкина М.О., Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Тимашев С.Ф.* // *Журн. физ. химии.* 2017. Т. 91. № 8. С. 1294. [*Agafonkina M.O., Andreeva N.P., Kuznetsov Y.I., et al.* // *Russ. J. Phys. Chem.* 2017. V. 91. № 8. P. 1414.
<https://doi.org/10.1134/S0036024417080027>]
16. *Mehdiyeva G.M., Bayramov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M.* // *Turk. J. Chem.* 2020. № 3. P. 668.
17. *Abd El-Lateef H.M., Tantawy A.H., Abdelhamid A.A.* // *J. of Surfactants and Detergents.* 2017. V. 20. P.735.