

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНАЛИЗ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ

Исламутдинова А.А., Хайдарова Г.Р., Дмитриев Ю.К., Сидоров Г.М.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Россия, e-mail: igdisamova_a@mail.ru

Оборудование нефтедобычи и нефтепереработки находится под воздействием весьма агрессивных сред и интенсивно корродирует. Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов. В качестве эффективных ингибиторов коррозии хорошо зарекомендовали себя азотсодержащие органические соединения, в частности, соединения четвертичного аммония. Ингибиторная защита наиболее гибкий метод, легко адаптируемый к изменяющимся условиям эксплуатации оборудования. В работе предложен синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений - трибутилхлорпропениламмонийхлорида (ТБХПАХ) - борной кислоты и триэтанолamina (ТЭА)-ортофосфорной кислоты (ОФК) - воды. Для разработанных ингибиторов коррозии изучены и установлены закономерности получения, исследованы их защитные свойства. С целью выявления защитной способности были проведены предварительные испытания соединения электрохимическим методом на модельной установке, представляющей собой циркуляционную ячейку, заполненную имитатом пластовой воды с погруженными в нее электродами датчика поляризационного сопротивления. Электроды подключались к индикатору скорости коррозии «Монитор-2М». В ИПВ добавлялся раствор ТБХПАХ и снимались показания индикатора. Установлена оптимальная концентрация ингибитора, которая составляет 180 мг безводной композиции на 1000 мл среды. Синтезированное азот-, фосфорсодержащее соединение эффективно защищает оборудование от сероводородной коррозии и не уступает существующим аналогам. Помимо ингибирующих, данное соединение проявляет дезинфицирующие свойства.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, реагент, защитный эффект, растворимость, кислота

SYNTHESIS OF CORROSION INHIBITORS BASED ON QUATERNARY AMMONIUM COMPOUNDS AND ANALYSIS OF PROTECTIVE PROPERTIES

Islamutdinova A.A., Khaydarova G.R., Dmitriev Y.C., Sidorov G.M.

Ufa state petroleum technical university, Ufa, Russia, e-mail: igdisamova_a@mail.ru

Oil extracting and oil refining equipment is under the influence of very aggressive environments and rapidly corrodes. Experience of fighting corrosion indicates that reliable operation of technological equipment can be provided by the use of inhibitors. As effective corrosion inhibitors have nitrogen-containing organic compounds, in particular, compounds quaternary ammonium. Inhibitor protection the most flexible method, easily adaptable to changing conditions of operation of the equipment. The paper proposes a synthesis of corrosion inhibitors based on quaternary ammonium compounds-tributylchlorpropenylammoniumchloride (TBHPAH)-boric acid and Triethanolamine (TEA)-phosphoric acid (OFK)-water. For developed corrosion inhibitors investigated and regularities of their protective properties are investigated. With a view to identifying protective ability tests were conducted by an electrochemical method for modeling connections install a recirculating cell filled with imitatom formation water with the electrodes immersed in the polarization resistance of the sensor. Electrodes connected to the corrosion rate indicator "2M-Monitor". The IPO was added in solution TBHPAH and starred indicator. Set optimal concentration of inhibitor, which is 180 mg of anhydrous composition on the 1000 ml medium. Synthetic nitrogen, phosphorus contains connection effectively protects the equipment from sulfide corrosion and is not inferior to existing analogues. In addition to inhibiting, this compound has disinfectant properties.

Keywords: corrosion, inhibitor, reagent, a protective effect, solubility, acid

В условиях нефтедобычи и нефтепереработки металлическое оборудование находится под воздействием весьма агрессивных сред. Агрессивные свойства промышленных сред обусловлены высокой минерализацией нефтепромысловых вод, наличием в них растворенных газов – сероводорода, углекислого газа, хлористого водорода, кислорода.

Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования наносит большой

ущерб народному хозяйству и является важной проблемой, решение которой позволит сохранить значительные материальные ресурсы и обеспечить защиту окружающей среды.

Наиболее распространенными и проблемными для нефтяной промышленности сейчас являются: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, водородное охрупчивание и др. [4, 10-12].

Опыт борьбы с коррозией свидетельствует о том, что надежная работа технологического оборудования может быть обеспечена путем применения ингибиторов [8, 13, 14]. Другие методы и средства уступают им либо по технологическим, либо по экономическим показателям. Кроме того, ингибиторная защита — наиболее гибкий метод, легко адаптируемый к изменяющимся условиям эксплуатации оборудования [8].

Исследователями установлены закономерности действия ингибиторов коррозии, позволяющих целенаправленно подходить к их выбору. Так, известно, что для многих ингибиторов повышение температуры коррозионной среды приводит вначале к росту ингибиторного эффекта, но затем по достижении определенной температуры, эффект снижается. Это связано тем, что при низких температурах молекулы ингибитора адсорбируются на поверхности металла физически, а с ростом температуры происходит химическая адсорбция. Снижение ингибиторного эффекта с дальнейшим ростом температуры связывают с десорбцией ингибитора с поверхности корродирующего металла [2].

Большинство исследователей изучают защитный эффект ингибиторов коррозии только в зависимости от их концентрации и температуры, проводя эксперимент в условиях стационарного режима. Однако применение ингибиторов в нефтяной и газовой промышленности имеет ряд особенностей. В связи с этим многие методы оценки ингибирующей способности соединений могут быть не достоверны, если не учитывается реальная мультифазность сред (газ, нефть, вода и т.д.) в газо- и нефтепроводах, потому что, как показывает практика, вещества, демонстрирующие наилучшие результаты ингибирования коррозии в неподвижной или малоподвижно среде, могут быть недостаточно эффективными ингибиторами при других условиях течения, вследствие сдвиговых напряжений [16].

Этот анализ очередной раз доказывают, что универсальные ингибиторы коррозии не найдены. В каждом конкретном случае наибольший эффект оказывает весьма ограниченное число веществ.

Азотсодержащие ингибиторы коррозии давно и успешно применяются в нефтедобыче и транспортировке. В качестве эффективных ингибиторов коррозии хорошо

зарекомендовали себя азотсодержащие органические соединения, в частности, соединения четвертичного аммония [6, 8, 15, 17, 18].

Классические аммониевые соединения это соли первичных, вторичных и третичных алифатических аминов, а так же четвертичные алифатические аммониевые соединения. В состав аммониевых соединений могут входить смешанные структуры, содержащие алифатические цепи и ароматические кольца. Кроме того, существуют четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) как с одним, так с двумя и более аммониевыми центрами.

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. Они характеризуются стабильностью концентратов и рабочих растворов, относительно толерантны к присутствию органических веществ, эффективны в широком диапазоне pH [4]. Промышленное производство четвертичных аммониевых соединений продолжает сохранять ведущие позиции из-за их стабильно растущей потребности в качестве целевых продуктов, исходного сырья и промежуточной продукции в различных химических и нефтехимических синтезах, в производстве композиционных материалов для различных областей химии и нефтехимии. Для расширения сырьевой базы для производства разнообразных четвертичных аммониевых соединений в качестве исходного сырья можно использовать отходы нефтехимических производств, главным образом хлорорганических соединений. Значительные мощности по производству хлорорганической продукции и связанное с их получением загрязнение окружающей среды отходами напрямую относятся к производству аллилхлорида, получаемого высокотемпературным хлорированием пропилена в газовой фазе. В разное время эти отходы частично утилизировали переработкой в перхлоруглероды: однако и эта технология несовершенна, так как сопровождается образованием существенного количества тетрахлорида углерода, который запрещен к производству Монреальским и Киотским международными соглашениями. Тем не менее, часть отходов продолжительное время использовалась в сельском хозяйстве в качестве нематоцида под товарным наименованием «Препарат ДД». Однако эти меры не позволяют в полном объеме решить экологические проблемы производства аллилхлорида из-за большого объема образующихся отходов и технически не удастся избежать «вторичного» загрязнения окружающей среды опасными продуктами (бенз¹пирен, например), образующимися при обезвреживании части хлорорганических отходов сжиганием в циклонного типа печах.

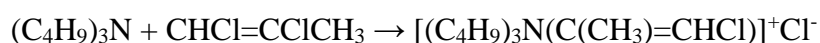
В связи с расширением номенклатуры ингибиторов коррозии на основе ЧАС исследования по разработке методов синтеза четвертичных аммониевых соединений на

основе отходов производства аллилхлорида, изучению их физико-химических свойств и областей применения представляются актуальными и перспективными.

В данной работе предложен синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений - трибутилхлорпропениламмонийхлорида (ТБХПАХ) - и борной кислоты; триэаноламина (ТЭА)- ортофосфорной кислоты (ОФК) - воды.

Для разработанных ингибиторов коррозии изучены и установлены закономерности получения ингибитора, исследованы их защитные свойства.

ТБХПАХ был получен путем алкилирования трибутиламина (ТБА) 1,2-дихлорпропеном в мольном соотношении 1,2:1,0 по схеме:



Процесс проводился при постоянном перемешивании и нагревании исходной смеси реагентов до температур 160-180°C с конденсацией паров реагентов посредством обратного конденсатора

Синтезированный трибутилхлорпропениламмонийхлорид представляет собой порошкообразное вещество от белого до светло-кремового цвета; хорошо растворим в воде, нерастворим в таких органических растворителях, как ацетон, толуол, изопропиловый спирт, диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод.

С целью выявления защитной способности были проведены предварительные испытания соединения электрохимическим методом на модельной установке, представляющей собой циркуляционную ячейку, заполненную имитатом пластовой воды (ИПВ: раствор NaCl, NaHCO₃, MgCl₂·6H₂O и CaCl₂) с погруженными в нее электродами датчика поляризационного сопротивления.

Электроды подключались к индикатору скорости коррозии «Монитор-2М». В ИПВ добавлялся раствор ТБХПАХ и снимались показания индикатора.

Таким образом, было установлено, что наибольший защитный эффект, достигаемый данным соединением, составляет 71,2%. Результаты измерений представлены на рисунке 1.

Однако полученное значение защитного эффекта является недостаточным для применения рассмотренного ЧАС в качестве ингибитора коррозии. Для усиления свойств раствор ТБХПАХ был модифицирован добавлением раствора борной кислоты (0,5 %). Защитная способность данной композиции была исследована на рассмотренной выше модельной установке.

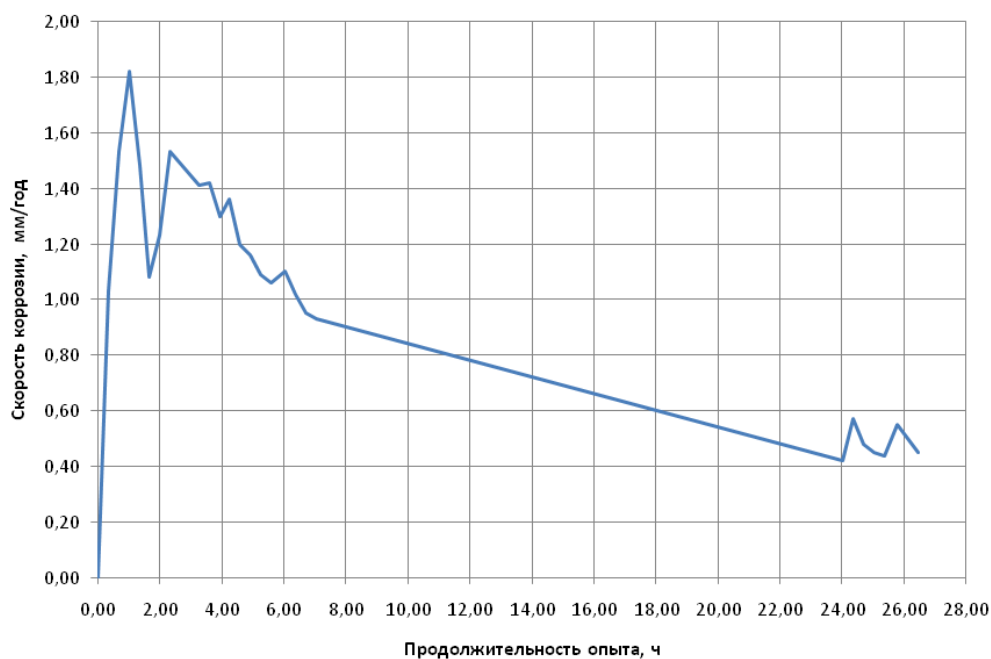


Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии от продолжительности опыта

В данном случае было установлено, что добавление модификатора позволило увеличить защитный эффект до 85,7 %. Результаты измерений представлены на рисунке 2.

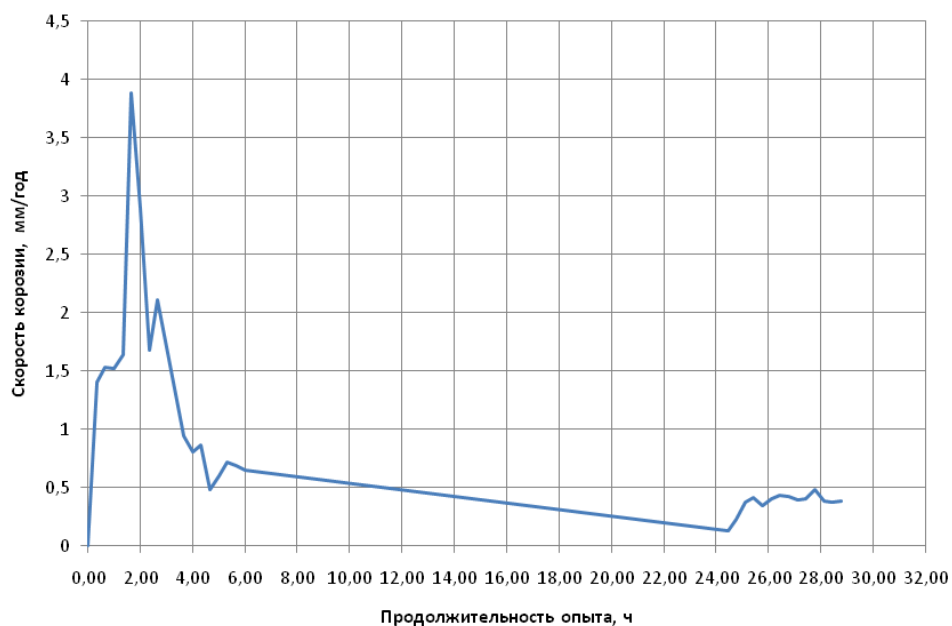


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии от продолжительности опыта

Результаты исследования показывают, что композиция ТБХПАХ и борной кислоты обладает ингибирующими свойствами. Оптимальной концентрацией данного ингибитора является 180 мг безводной композиции на 1000 мл среды.

Для исследования защитных свойств ингибитора коррозии, полученного синтезом триэаноламина (ТЭА), ортофосфорной кислоты (ОФК) и воды, в индикаторе скорости коррозии «Монитор–2М» в ячейку через боковой отвод заполняли имитатом пластовой воды (ИПВ) и раствором сероводорода заданной концентрации. В ячейку, наполненную ИПВ,

устанавливали измерительный преобразователь со стальными электродами, после чего измерительный преобразователь подключали к измерителю скорости коррозии «Монитор-2М», включали мешалку и через боковой отвод вводили ингибитор. Для испытаний использовали электроды цилиндрической формы Ст3 длиной 25 мм и диаметром 6 мм. Рабочая поверхность электродов зачищали наждачной бумагой и перед экспериментом обезжиривали ацетоном. Замеры производили в течение 24 часов. Данные о скорости коррозии фиксировались и обрабатывались с помощью программы monisog.exe. Результаты лабораторных исследований сведены в таблицу.

Защитная эффективность ингибитора коррозии

№ пп	Мольное соотношение ТЭА: ОФК: вода	Дозировка мг/мл	Защитная эффективность, %	Скорость коррозии г/м ² ч
1	1,0 : 0,5 : 10,0	30	94	0,0002
		25	93	0,0003
		20	93	0,0004
		15	89	0,0005
		10	87	0,0005
		5	84	0,0006
2	1,0 : 1,0 : 20,0	30	93	0,0002
		25	91	0,0003
		20	91	0,0004
		15	89	0,0006
		10	87	0,0006
		5	84	0,0007
3	1,0 : 1,0 : 30,0	30	92	0,0004
		25	91	0,0005
		20	91	0,0006
		15	85	0,0007
		10	84	0,0008
		5	83	0,0008

Данные таблицы показывают, что синтезированное азот-, фосфорсодержащее соединение эффективно защищает оборудование от сероводородной коррозии и не уступает существующим аналогам [3, 5, 7].

Помимо ингибирующих, данное соединение прошло предварительные испытания в качестве поверхностно-активных веществ (измерено поверхностное натяжение) и проявляет дезинфицирующие свойства.

Список литературы

1. 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.

2. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Metallurgia, 1986, 175с.
3. Мудрик Т.П. Синтез N-алкениламмонийных солей и исследование их в качестве бактерицидов и ингибиторов коррозии: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Уфа, – 2010. –С.21.
4. Опарин П.С., Тюрнева Н.А., Шептунов С.И. и др. Дезинфектология на современном этапе // ВС НЦ СО РАМН. Иркутск, 2003
5. Пантелеева А.Р. Защитные свойства нового водорастворимого ингибитора коррозии-бактерицида НАПОР-1010 // Пантелеева А.Р., Айманов Р.Д.// Нефтегаз INTERNATIONAL. – 2008 г. – С.62-63.
6. Поверхностно-активные вещества: Справочник. / Под ред. А.А. Абрамзона, Г.М. Гаёвого. -Л.: Химия, 1979. -376 с.
7. Половняк В.К. Защитное действие азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки // Половняк В.К., Тимофеева И.В., Быстрова О.Н., и др. //Практика противокоррозионной защиты. – 2006.-№3. – С. 44-48.
8. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. основы теории и практики применения. Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997. Том 1. 296с.
9. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н. и др. Ингибиторы коррозии. Т.3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии. - М.: Интер, 2005. - 346 с.
10. Саакиян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии, М.: Недра. 1982. 227с.
11. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра. 1988. 211с.
12. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В.Семенов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 336с.
13. Современные методы исследования и предупреждения коррозионных разрушений: Тезисы докладов / Отв.ред. С.М. Решетников, Л.Л. Макарова. Ижевск: издательский дом «Удмуртский университет», 2001, 140с.
14. 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.
15. Ashassi-Sorkhabi, H. Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid // H. Ashassi-Sorkhabi, B. Shaabani, D.Seifzadeh // Applied Surface Science. - 2005. - №239. P. 154-164.

16. 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 // X.Jiang, Y.G.Zheng, W.Ke //Corrosion Science. - 2005. - No.47.-P. 2636-2658.
17. Murasii K. Electrochemical behavior of copper in trimethyl-n-hexylammonium bis((tri(fluoromethyl)sulfonyl)amide, an ammonium imide-type room temperature molten salt // K. Murasii [и др.] // Anti-Corrosion.Methods and Materials. -2001. - V.6. - №1. P.13-19.
18. Russo J.M. Self-association of n-hexyltrimethylammonium bromide in aqueous electrolyte solution // J.M. Russo [и др.] //Anti-Corrosion Methods and Materials. - 2001. - V. 12. - №5. P.78-85.

Рецензенты:

Гильмутдинов А.Т., д.т.н. профессор кафедры технологии нефти и газа Уфимского государственного нефтяного технического университета, г. Уфа;

Сидоров Г.М., д.т.н., профессор, зам. директора, Научно-инженеринговый центр «Каскад», г. Уфа.