

**ВЛИЯНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИПЕРИДИНА
НА СЕРОВОДОРОДНУЮ КОРРОЗИЮ СТАЛИ**

Бибисара Д. Буркитбаева, Марина В. Красноперова, Миргуль. Ж. Турмуханова,
Химический факультет, Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
050012 Алматы, Казахстан, e-mail: Marina.Krasnoperova@kaznu.kz

Изучено ингибиторное действие производных пиперидина на коррозионное поведение стали (Ст3) в сероводородсодержащей среде методом снятия потенциодинамических и ёмкостных кривых. Для выявления связи защитных свойств с химической структурой ингибиторов проведена серия расчётов.

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы, ингибирование, поляризационные кривые, защитное действие, частные эффекты ингибирования

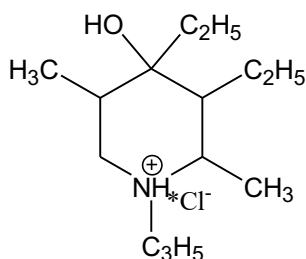
1. ВВЕДЕНИЕ

Разработка нефтегазоконденсатных месторождений Западного Казахстана, содержащих в своей продукции высокую концентрацию сероводорода сопряжена с усилением коррозии нефтегазодобывающего и перерабатывающего оборудования. Освоение новых месторождений, а в условиях Казахстана, отдалённость добычи нефти от потребителя, обуславливает строительство трубопроводов, поскольку трубопроводный транспорт нефти, газа и воды является самым экономически выгодным средством доставки продукции потребителю. В связи с этим обстоятельством становится актуальной задача разработки и использования ингибиторов коррозии на трубопроводах Казахстана, а также предотвращение коррозионных отложений, способствующих ухудшению транспорта продукта. Использование столь действенного метода борьбы с коррозией, как ингибиторная защита, сдерживается в республике Казахстан дефицитом отечественных ингибиторов коррозии.

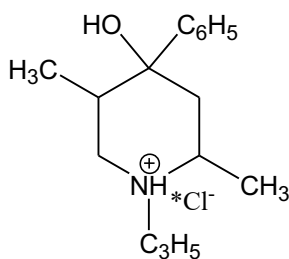
Разработка ингибиторов коррозии - это комплексная задача, требующая знаний в различных областях науки: электрохимия, поверхностные явления (адсорбция и хемосорбция), поведение ингибиторов в водной среде (растворимость, агрегатное состояние).

Известно, что среди органических соединений, проявляющих антикоррозионную активность наиболее эффективны азотсодержащие соединения. Однако, следует отметить, что данных о противокоррозионной эффективности азотсодержащих гетероциклов не так много. Получены данные о механизме ингибиторной защиты стали пиридиновыми основаниями [1], метилпиридинами и их N-метилированными производными [2], производными пиридиний- и хинолиний-катионов [3]. Потенциодинамическим методом исследовано влияние замещённых тетразолов на коррозию стали и меди [4]. Во всех представленных работах в основном решается проблема «строение ингибитора – ингибирующая активность». Для оценки эффектов заместителей широко применяется принцип линейности свободных энергий и концепция «жёстких и мягких» кислот и оснований (ЖМКО).

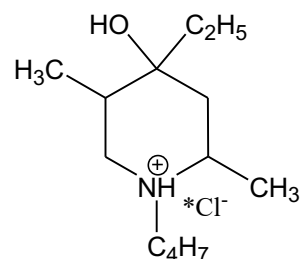
Целью этой работы явилось исследование защитных свойств производных пиперидина и выявление корреляции между молекулярной структурой адсорбируемых ингибиторов и их ингибирующим действием.



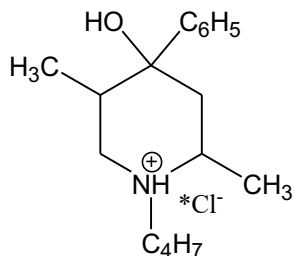
1. N-пропенил-2,5-диметил-4-этилпиперидин-4-ола гидрохлорид



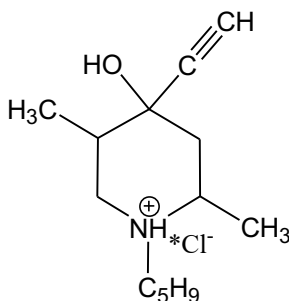
2. N-аллил-2,5-диметил-4-фенилпиперидин-4-ола гидрохлорид



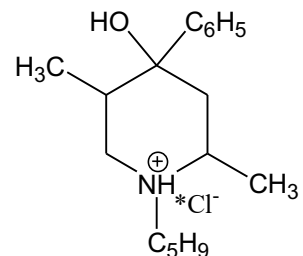
3. N-(бутен-2-ил)-2,5-диметил-4-этилпиперидин-4-ола гидрохлорид



4. N-бутенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидин-4-ола гидрохлорид



5. N-(3-метилбутен-2-ил)-2,5-диметил-4-этинилпиперидин-4-ола гидрохлорид



6. N-(3-метилбутен-2-ил)-2,5-диметил-4-фенилпиперидин-4-ола гидрохлорид

Ранее [5] авторами были изучены ингибирующие свойства соединений 2, 4, 6. В данной работе нами расширен ряд производных пиперидина. Молекулы исследованных соединений, помимо основного реакционноспособного четвертичного атома азота, имеют дополнительные центры адсорбции в виде гидроксигруппы, кратных связей и бензольного радикала, и могут адсорбироваться по фрагментарному механизму на энергетически неоднородных центрах поверхности металла. Атомы кислорода в молекулах, имеющие неподелённые пары π -электронов, хемосорбируются на поверхности стали.

2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

N-алкенил-2,5-диметилпиперидоны-4. В колбу, снабженную обратным холодильником и механической мешалкой, помещают 1,27 г (0,01 моль) 2,5-диметилпиперидона-4, 3,5 г порошкообразного поташа и 0,011 моль соответствующего алкенилгалогенида в 50 мл сухого ацетона. Смесь нагревают с перемешиванием при 60 С в течение 7 часов, фильтруют, фильтрат упаривают. Остаток перегоняют в вакууме масляного насоса. Получают 85-90% соответствующего N-алкенил-2,5-диметилпиперидона-4.

N-алкенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидолы-4. К эфирному раствору фениллития, приготовленного из 0,07 г (0,01 моль) металлического лития, 0,785 г (0,005 моль) бромбензола и 10 мл сухого эфира, медленно при 200С и перемешивании прикапывают 0,005 моль соответствующего N-алкенил-2,5-диметилпиперидона-4. Реакционную смесь перемешивают

при 20°C 4 часа и оставляют на 20 часов в атмосфере сухого аргона. Затем продукты реакции разлагают при охлаждении водой. Эфирный раствор отделяют, водный многократно экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют, сушат и разгоняют. Получают 75-80% соответствующего N-алкенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидола-4.

Гидрохлориды N-алкенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидолов-4. Необходимое количество соответствующего N-алкенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидола-4 растворяют в минимальном количестве сухого спирта, добавляют по каплям, перемешивании и охлаждении эфирный раствор хлороводорода до слабокислой реакции. Затем добавляют избыток сухого эфира, осадок отфильтровывают и высушивают до постоянной массы. Получают почти количественный выход соответствующего гидрохлорида N-алкенил-2,5-диметил-4-фенилпиперидола-4.

Для изучения защитных свойств, представленных в работе соединений, использованы электрохимические методы. Потенциодинамические измерения проводили с помощью потенциостата-гальваностата AUTOLAB (Голландия) в среде 3% раствора NaCl и сероводородсодержащей среде (3% NaCl + 0.8 г/л H₂S). Для получения сероводорода в раствор хлорида натрия вводили Na₂S, с таким расчётом, что при его гидролизе образовывалось 0,8 г/л H₂S. pH растворов доводили до значений 5-6 с помощью уксусной кислоты, когда в растворе сероводородная кислота находится в основном в молекулярной форме. Количественное определение H₂S в рабочем электролите проводили иодометрически. Скорость вращения электрода составляла 1000 оборотов/мин. Все измерения проведены при t 20 °C.

Перед измерениями рабочую поверхность электрода шлифовали наждачной бумагой, обезжиривали и ополаскивали дистиллятом. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод. Электрод сравнения - хлорид-серебряный, по отношению к которому приводятся все значения потенциалов.

Из поляризационных экспериментальных данных рассчитывали коэффициент торможения коррозии и защитный эффект по формулам: $\gamma = i_0 / i_{ин}$ и $Z = [(i_0 - i_{ин}) / i_0] * 100\%$. Рассчитаны значения защитного эффекта катодного и анодного процессов.

Адсорбцию исследуемых соединений исследовали методом снятия зависимости ёмкости двойного электрического слоя от навязываемого потенциала стального электрода.

Адсорбционные измерения позволили рассчитать значения степени заполнения поверхности электрода исследуемыми соединениями: $\Theta = C - C'' / C - C_\infty$. Расчёт частных эффектов ингибирования (кинетических, блокировочного, энергетического) проведён на основании формальной теории Антропова. Общий коэффициент γ ингибиторной защиты можно представить в виде произведения ($\gamma = \gamma_1 * \gamma_2 * \gamma_3 * \gamma_4$) частных эффектов ингибирования: γ_1 и γ_2 – кинетических: $\gamma_1 = (i_m^0 / i_m^0)^{1/3}$ и $\gamma_2 = (i_n^0 / i_n^0)^{2/3}$; i_m^0 , i_n^0 – токи обмена анодного и катодного процесса (штрих- с ингибитором), γ_3 – блокировочного или механического: $\gamma_3 = (1 - \theta)^{-1}$, θ – степень заполнения (блокировки) поверхности, γ_4 – двойнослойного или адсорбционного: $\gamma_4 = 10^{K \Delta \psi_1}$, $\Delta \psi_1$ – адсорбционный потенциал. [6]

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основная информация об ингибирующем действии исследуемого ряда азотсодержащих гетероциклических соединений получена из потенциодинамических поляризационных кривых, которые представлены на рисунках 1 и 2.

Добавки представленных веществ снижают токи анодного растворения стали и катодного выделения водорода, и вызывают сдвиг стационарного потенциала стального электрода, что говорит об определенном торможении коррозионного процесса.

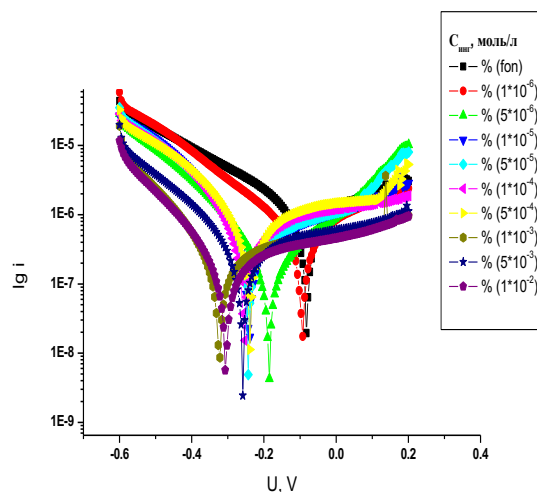
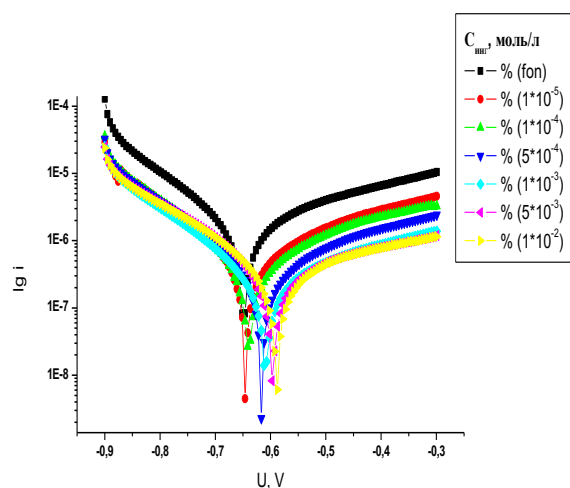


Рисунок 1 - Потенциодинамические кривые Ст3 в 3% растворе NaCl + 0,8 г/л H₂S (подкисленном HAc, pH = 5) с добавками ингибитора 6
Рисунок 2 - Потенциодинамические кривые Ст3 в 3% растворе NaCl с добавками ингибитора 6

При исследовании эффективности действия выбранных соединений в 3% растворе NaCl и в 3% растворе NaCl + 0,8 г/л H₂S видно, что лучшими защитными свойствами обладает соединение 6.

Для ингибированных соединениями (1-6) растворов во всём концентрационном интервале характерен ряд: 6>5>4>3>2>1 и т.д., связанный, вероятно со строением объектов исследования.

Таблица 1- Защитное действие производных пиперидина на стали Ст3 в 3% NaCl

Ing	Защитный эффект, %	C, моль/л								
		1*10 ⁻⁶	5*10 ⁻⁶	1*10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁵	1*10 ⁻⁴	5*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³	5*10 ⁻³	1*10 ⁻²
1	Z _k	18.9	22.5	26.6	30.6	48.2	32.4	40.8	45.6	48.9
	Z _a	22.1	26.8	30.1	38.2	39.1	37.1	44.1	47.3	51.2
2	Z _k	23.2	26.4	31.2	37.8	42.6	44.8	51.1	54.6	57.8
	Z _a	19.2	27.3	35.4	41.2	48.8	46.2	50.7	49.6	52.2
3	Z _k	12.5	16.7	19.4	21.3	33.4	28.2	44.1	48.1	59.5
	Z _a	21.2	23.4	26.7	29.2	51.1	30.5	42.1	40.6	56.6
4	Z _k	8.9	11.6	17.2	21.1	24.3	32.2	44.6	54.8	61.2
	Z _a	9.6	12.7	16.1	23.9	32.6	37.1	41.5	57.2	63.4
5	Z _k	14.6	30.9	44.1	49.2	51.1	55.4	60.7	63.2	68.1

	Z _a	17.3	32.7	48.7	50.6	57.4	58.6	60.2	61.4	65.4
6	Z _k	43.9	61.4	70.1	74.1	64.2	75.9	80.4	76.6	72.1
	Z _a	42.1	57.0	59.8	63.5	62.7	69.1	64.6	66.8	71.1

Таблица 2 - Защитное действие производных пиперидина на стали Ст3 в 3% NaCl + 0.8 г/л H₂S

Ing	Защитный эффект, %	C, моль/л								
		1*10 ⁻⁶	5*10 ⁻⁶	1*10 ⁻⁵	5*10 ⁻⁵	1*10 ⁻⁴	5*10 ⁻⁴	1*10 ⁻³	5*10 ⁻³	1*10 ⁻²
1	Z _k	10.8	12.6	16.5	18.4	26.8	34.3	35.2	29.4	30.6
	Z _a	12.1	14.5	18.2	22.3	31.3	38.5	56.6	49.4	51.2
2	Z _k	8.7	8.8	9.0	9.3	12.1	31.8	62.2	62.2	54.7
	Z _a	2.5	2.6	2.9	3.0	3.1	11.9	31.8	38.8	28.3
3	Z _k	28.6	29.4	30.1	30.3	31.6	32.5	35.6	42.9	49.6
	Z _a	10.1	12.3	13.1	14.9	39.1	70.1	71.2	76.3	83.2
4	Z _k	7.6	5.3	6.4	7.2	10.2	11.3	10.8	9.4	12.9
	Z _a	20.5	29.3	34.5	47.2	55.6	64.3	72.8	84.3	85.1
5	Z _k	20.5	21.2	34.1	42.5	50.8	54.3	66.3	78.1	81.3
	Z _a	19.4	22.6	41.4	46.7	53.7	57.2	63.4	82.6	86.7
6	Z _k	24.3	37.2	44.7	47.0	53.5	54.2	51.9	66.3	91.2
	Z _a	26.4	42.4	48.7	54.3	56.0	56.9	68.9	73.2	94.8

Для всех исследуемых соединений для определения природы лимитирующей стадии электродного процесса проводились поляризационные измерения в зависимости от скорости вращения стального электрода. Ни в одной из рассматриваемых систем не наблюдалось прямо пропорциональной зависимости, что, по-видимому, объясняется замедленностью стадии разряда-ионизации.

Основой выбора поверхностно-активных соединений, проявляющих защитные свойства при коррозии, является их поведение на межфазной границе твёрдое вещество- жидкость, точнее в среде их использования.

В связи с этим, основным явлением, определяющим защитные свойства ингибиторов, является их адсорбция. Это может быть координация частиц поверхностно-активного вещества с поверхностными атомами металла или хемосорбция. Адсорбция определяется донорно-акцепторными свойствами системы поверхностный атом / хемосорбированная молекула и ведёт к изменению ёмкости двойного электрического слоя. Поведение поверхностно-активных веществ в коррозионной среде связано с их структурными особенностями, влияющими на свойства адсорбционной «плёнки». [7]

Адсорбция азотсодержащих гетероциклических производных пиперидина изучена снятием кривых дифференциальной ёмкости двойного электрического слоя в модельных средах. В

сероводородсодержащей среде происходит заметное снижение ёмкости в сравнении с хлоридной средой.

На рисунках 3 и 4 показана зависимость ёмкости двойного электрического слоя от навязываемого потенциала в различных неингибированных и ингибированных соединениями 6 коррозионных средах.

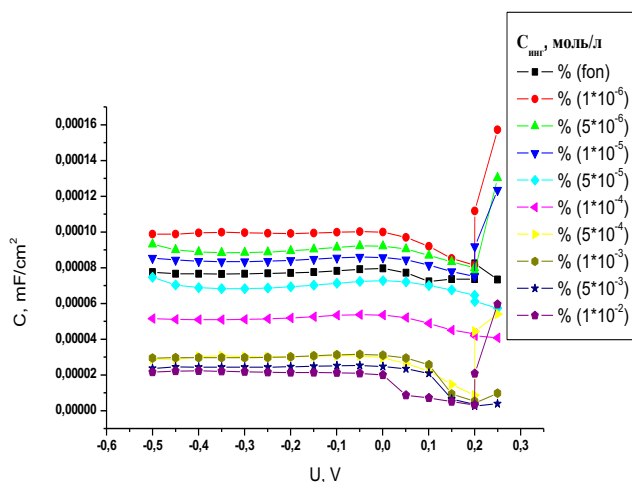


Рисунок 3 - Кривые дифференциальной ёмкости в 3% растворе NaCl с добавками ингибитора 6

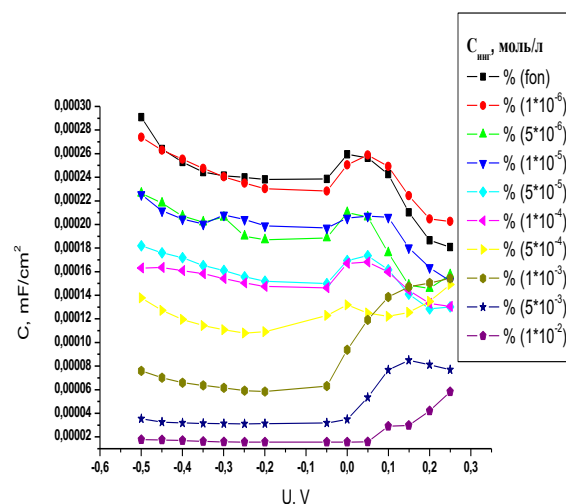


Рисунок 4 - Кривые дифференциальной ёмкости в 3% растворе NaCl + 0,8 г/л H₂S (подкисленном HAc, pH = 5) с добавками ингибитора 6

Следует отметить, что происходит заметное снижение ёмкости двойного электрического слоя в широком интервале потенциалов, свидетельствующее об адсорбции исследуемых соединений на поверхности стали. Градиент ёмкости для среды, содержащей сероводород, значительно больше, чем в случае сред, не содержащих H₂S. Это объясняется более высоким значением совместной адсорбции органических катионов и HS⁻ - ионов, в сравнении с соадсорбцией с хлор-ионами.

Из адсорбционных экспериментальных данных были рассчитаны значения степени заполнения поверхности электрода адсорбирующимся веществом.

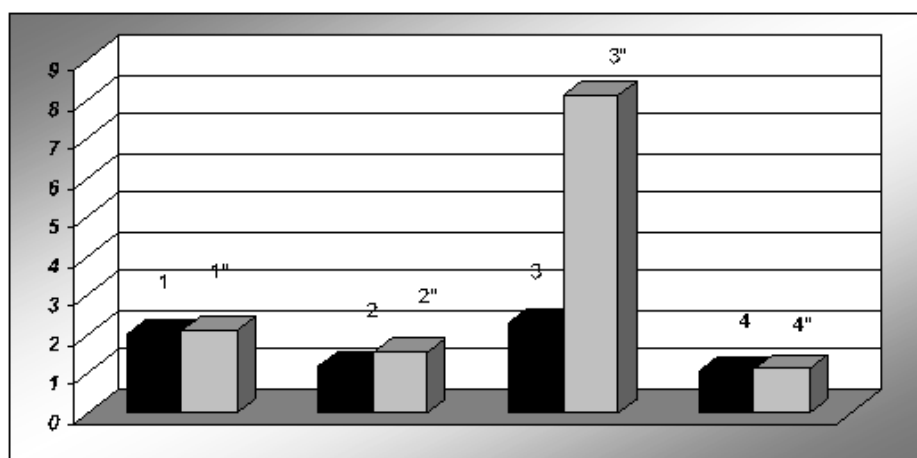


Рисунок 5. Частные эффекты ингибирования для соединения 6 в средах NaCl и H₂S.

1-кинетический катодный, 2- кинетический анодный, 3- блокировочный, 4- активационный, “- в сероводородсодержащей среде соответственно

На основании всех электрохимических данных рассчитаны частные эффекты ингибирования, анализ которых показывает, что блокировочное действие в сероводородсодержащей среде заметно выше энергетического и активационного в сравнении с модельной средой хлорида натрия, что согласуется с вышепредставленным механизмом адсорбционного поведения изученных веществ.

В нашей работе проведён анализ корреляции защитных свойств ряда аминокислот от их химической структуры на основе вышеописанного принципа линейности свободных энергий с помощью f – констант гидрофобности и σ – констант Тафта, учитывающих полярные свойства заместителей [8].

При анализе представленных в таблице результатов с защитным действием аминокислот видно, что наиболее эффективные характеризуются наибольшей гидрофобностью и более электроноакцепторными свойствами заместителей, что согласуется с основными особенностями сероводородной коррозии стали.

Таблица 3 - Суммарные гидрофобность (Σf) и индукционное влияние ($\Sigma \sigma$) заместителей в молекулах гетероциклов

Соединение	1	2	3	4	5	6
$\Sigma \sigma$	1.3	1.8	1.4	1.4	1.6	2.3
Σf	2.4	2.7	3.0	3.4	3.5	3.5

Как видно из представленных данных наибольшими защитными свойствами обладает соединение 6. Отметим, что относительно слабую эффективность проявляет соединение 1. Это характерно для среды NaCl и раствора NaCl, насыщенного сероводородом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pebere N. et Dabosi F.A. de Savignac et Lattes A. Sur la formulation de composés organiques à propriétés inhibitrices de corrosion. /Informations Chimie №328, 1991, p. 258-261.
2. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Лящук С.Н. О роли структуры замещённых азинов в ингибировании кислотной коррозии. Защита металлов, 1995, том 31, № 4, с. 360-364
3. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Лящук С.Н. О природе различия ингибирующего эффекта метилпиридинов и их N-метилированных аналогов при кислотной коррозии стали. Защита металлов, 1999, том 35, № 3, с. 324-328
4. Дорошенко Т.Ф., Скрыпник Ю.Г., Лящук С.Н. О применении принципа ЖМКО для описания ингибирующей эффективности гетероциклических азотистых оснований. Защита металлов, 2000, том 36, № 3, с. 275-279
5. Краснощёва М.В., Черных В.В., Буркитбаева Б.Д., Турмуханова М.Ж. Ингибирование сероводородной коррозии стали гетероциклическими азотсодержащими соединениями. Вестник КазНУ, № 4 (44), Алматы, 2006
6. Царенко И.В., Макаревич А.В., Поплавский В.С., Островский В.А. Ингибирование коррозии пятичленными полиазотистыми гетероциклами. 5-замещённые тетразолы. Защита металлов, 1995, том 31, № 4, с. 356-359
7. Старчак В.Г., Кузина Н.А., Багик В.К., Красовский А.Н., Демченко А.М., Чумаков В.А. О частных эффектах ингибирования кислотной коррозии стали. Защита металлов, 1995, т.31, № 6, с.640-642
8. Burkitbaeva B.D. Nitrogen containing inhibitors and the relation of their protecting action with the molecular structure // Eurasian Chemico-technological journal. – 2006. - №1-2. – P. 97-102.