

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 547.56:547.313:547.821

ИССЛЕДОВАНИЕ 1-(4-ИЗОГЕКСИЛФЕНОКСИ)-3-ПРОПИЛПИРИДИНИЙ И 1-(4-ИЗОГЕКСИЛФЕНОКСИ)-2-ДИЭТИЛАМИНОМЕТИЛ)-3-ПРОПИЛПИРИДИНИЙ БРОМИДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

© 2024 г. М.Р. Байрамов^а, М.А. Джавадов^а, Г.М. Мехтиева^{а, *}, М.А. Агаева^а, Г.М. Гасанова^а, А.Г. Набиева^а

^аБакинский государственный университет, Баку, Азербайджан

*E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 12.07.2023

После доработки 14.09.2023

Принята к публикации 18.09.2023

Приведены результаты противокоррозионных гравиметрических исследований пиридиновых солей: 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний бромида (I) и 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламинометил)-3-пиридиний бромида (II) на стали Ст.3 в 0.5 Н Н₂SO₄. Изучено влияние температуры (298, 303, 313, 323, 333 К) и концентрации соединений (0.025, 0.05 и 0.1 г/л) на скорость коррозии и защитный эффект (время испытаний – 3 ч). Установлено, что соединения I и II (особенно II) обладают высокими ингибиторными свойствами: степень защиты стали Ст. 3 от коррозии при их концентрации 0,1 г/л в среднем составляет 96%. Подсчитаны термодинамические параметры процесса (*DG*, *DH* и *DS*), и высказаны соображения относительно блокировочного механизма защиты поверхности металла от коррозии.

Ключевые слова: алкилфенолы, пиридиниевые соли, ингибиторы коррозии, адсорбция.

DOI: 10.31857/S0044453724030152, EDN: QOYGPМ

ВВЕДЕНИЕ

Среди актуальных проблем нефтедобывающей промышленности одно из важных мест занимают защита скважин, трубопроводов и других металлических конструкций от коррозии и увеличение срока их службы [1, 2].

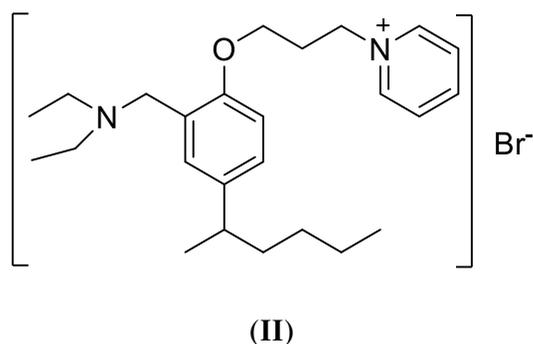
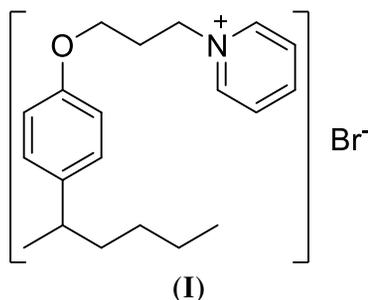
С целью увеличения производительности скважин на практике используются технологии, основанные на периодической их очистке от отложений солей, тяжелых нефтяных остатков и других нежелательных веществ с помощью водных растворов минеральных кислот, содержащих в составе водорастворимые ингибиторы коррозии, в основном, из числа различных азотсодержащих органических соединений [3–6]. Однако проблема не решена в полной мере и исследования, связанные с разработкой новых, более эффективных ингибиторов

кислотной коррозии, обладающих высокими поверхностно-активными свойствами, продолжают развиваться [7–9].

Целью настоящей работы является изучение противокоррозионных свойств пиридиниевых солей – 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний бромида (I) и 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламинометил)-3-пропил пиридиний бромида (II), полученных на основе 4-изогексилфенола, 1,3-дибромпропана и др. реагентов в 0.5 Н Н₂SO₄ гравиметрическим методом на стали марки Ст. 3, наиболее часто используемой в нефтяной промышленности в качестве конструкционного материала. Ставилась также цель определить основные термодинамические параметры процессов их адсорбции с тем, чтобы выявить поведение этих соединений на поверхности металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные в работе 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридиний- (I) и 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламинометил)-3-пропилпиридиний бромиды (II) нижеследующих структур:



были получены на основе 4-изогексилфенола.

Соединение I было получено конденсацией 4-изогексилфенола с дибромпропаном с последующей кватернизацией продукта конденсации пиридином (выход 95.0%) $T_{пл.} = 235\text{ }^\circ\text{C}$.

Соединение II также получено на основе 4-изогексилфенола, после конденсации осуществляли реакцию аминотилирования диэтиламиноном и формальдегидом (по Манниху) и затем проводили кватернизацию полученного соединения пиридином (выход 97.0%, $T_{пл.} = 208\text{ }^\circ\text{C}$). Они представляют собой твердые вещества желтоватого цвета, хорошо растворимые в воде.

Структуры синтезированных соединений были подтверждены данными ИК- и ЯМР-спектроскопии.

^1H ЯМР-спектр соединения I (δ , м.д., D_2O): 0.68 (3H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.99 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 1.22 (10H, к, $5(\text{CH}_2)$); 2.77 (4H, к, 2CH_2); 3.43 (2H, т, $J = 3\text{Hz}$, OCH_2); 4.77 (2H, т, $J = 6\text{Hz}$, $\text{CH}_2\text{-N}$); 7.75-8.88 (8H, аром).

^{13}C ЯМР-спектр (δ , м.д., D_2O): 15.35; 27.84; 29.57; 31.82; 31.91; 33.41; 47.94; 50.44; 56.9; 58.23;

81.05; 116.17; 124.16; 128.68; 131.47; 143.19; 144.46; 146.34; 158.34; 161.11.

ИК-спектр соединения I (cm^{-1}): 3019, 3001, 2961, 2929, 1484 (CH , CH_2 , CH_3), 1580 ($\text{C} = \text{C}$ -аром); 798, 782 (тризамещенное ароматическое кольцо); 1179 (C-N); 1210 (C-O).

^1H ЯМР-спектр соединения II (δ , м.д., D_2O): 0.66 (3H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.92 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 0.93 (3H, д, $J = 6\text{Hz}$, CH_3); 1.04 (4H, к, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$); 1.32 (2H, к, CH_2); 2.87 (2H, т, $J = 3\text{Hz}$, OCH_2); 4.67 (3H, с, $\text{Ar-CH}_2\text{-N}$); 4.87 (2H, т, $J = 6\text{Hz}$, CH_2N); 7.84-8.99 (8H, аром).

Гравиметрические исследования антикоррозионных свойств указанных соединений на поверхности стали Ст. 3 в 0.5 Н водном растворе H_2SO_4 были проведены в течение 3 ч при различных их концентрациях (0.025, 0.05, 0.1 г/л) и температурах 298.15, 303.15, 313.15, 323.15, 333.15 К. По потере массы стальной пластинки вычисляли скорость коррозии (K , $\text{г}/(\text{м}^2\text{ч})$) и степень защиты стали от коррозии (Z , %):

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

где m_1 – масса пластинки до испытания, г; m_2 – масса пластинки после испытания, г; S – площадь поверхности пластинки, м^2 ; τ – время, ч;

$$Z = \frac{k_1 - k_2}{k_1} \times 100\%,$$

где k_1 – скорость коррозии без добавки $\text{г}/(\text{м}^2\text{ч})$, k_2 – скорость коррозии в присутствии добавки, $\text{г}/(\text{м}^2\text{ч})$.

Степень заполнения поверхности пластинки (θ) вычисляли по нижеследующей формуле [10]:

$$\theta = Z / 100.$$

На основании полученных данных были вычислены параметры процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$, $\Delta H_{\text{адс}}$, $\Delta S_{\text{адс}}$) ингибитора на поверхности стали Ст. 3 с тем, чтобы объяснить поведение исследованных соединений на поверхности стали в кислой среде.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из результатов проведенных исследований (табл. 1, 2), соединения I и II можно отнести к ингибиторам кислотной коррозии стали, защитное действие которых можно

Таблица 1. Результаты противокоррозионных исследований 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридинийбромид (I)

$C \times 10^5$, моль/л (г/л)	T , К	K_c , г/(м ² ч)	Z , %	q
6.5 (0.025)	298	4.2857	66.00	0.66
	303	10.9651	53.51	0.54
	313	15.0992	42.00	0.42
	323	34.6036	33.70	0.34
	333	65.6547	25.00	0.25
13.1 (0.05)	298	2.2563	82.10	0.82
	303	4.4129	81.29	0.81
	313	6.9769	73.20	0.73
	323	18.4761	64.60	0.65
	333	41.0561	53.10	0.53
26.2 (0.1)	298	0.5785	95.41	0.95
	303	2.1888	90.72	0.90
	313	3.8529	85.20	0.85
	323	14.9218	71.41	0.71
	333	34.6657	60.40	0.60
Без ингибитора	298	12.6050	-	-
	303	23.5859	-	-
	313	26.0331	-	-
	323	52.1924	-	-
	333	87.5396	-	-

Обозначения: C – концентрация ингибитора, K_c – скорость коррозии, Z – степень защиты, q – степень заполнения.

объяснить образование хемосорбционных слоев на ее поверхности путем участия объемного пиридиниевого катиона и вблизи него Br^- -аниона (блокировочный механизм).

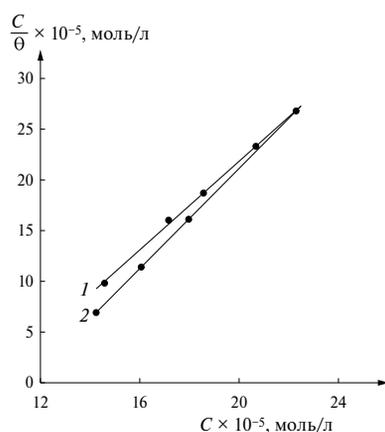
Исследование влияния температуры и концентрации соединений I и II на скорость коррозии и защитный эффект показало (табл. 1, 2), что при температуре 298 К и концентрации 0.1 г/л максимальная степень защиты от коррозии составляет 95 и 97% соответственно. При увеличении температуры до 333 К и той же концентрации скорость коррозии увеличивается и степень защиты стали Ст. 3 падает до 60 и 67% соответственно.

При адсорбции органических катионов на поверхности металла отталкивающее взаимодействие между ними компенсируется сильным притяжением между анионом и катионом. При этом, очевидно, имеют место блокировочный и j_1 -эффекты [11, 12].

Как видно из табл. 1 и 2, при температуре 298 К и концентрации соединений 0.1 г/л степень защиты от коррозии имеет максимальное значение (97%). Наиболее эффективным является соединение II. При его концентрациях 0.025–0.1 г/л степень защиты составляет 78–97% (при 298 К). Во всех случаях с увеличением температуры до 333 К ингибирующее действие соединений I

Таблица 2. Результаты противокоррозионных исследований 1-(4-изогексилфенокси-2-диэтиламинометил)-3-пропилпиридинийбромида (II)

$C \times 10^5$, моль/л (г/л)	T , К	K_c , г/(м ² ч)	Z , %	q
5.5 (0.025)	298	2.7731	78.00	0.78
	303	6.7574	71.35	0.71
	313	10.6736	59.00	0.59
	323	28.6223	45.16	0.45
	333	63.9039	27.00	0.27
11.0 (0.05)	298	1.1319	91.02	0.91
	303	2.7902	88.17	0.88
	313	4.9203	81.10	0.81
	323	17.1556	67.13	0.67
	333	35.8912	59.00	0.59
22.1 (0.1)	298	0.3769	97.01	0.97
	303	2.0732	91.21	0.91
	313	3.3531	87.12	0.87
	323	10.7359	79.4332	0.79
	333	28.8881	67.00	0.67

**Рис. 1.** График зависимости C/q от C соединений (1) и (2).

и II снижается. Это можно объяснить частичной их десорбцией с поверхности стали при сравнительно высокой температуре.

Как известно из литературы [1, 5, 8], основную информацию о взаимодействии ингибитора с металлической поверхностью дает анализ

изотерм адсорбции. Поэтому нами ставилась цель изучить адсорбционную способность соединений на поверхности металла.

Согласно литературным данным, при высоких значениях θ адсорбционное поведение ингибитора может быть описано изотермой Ленгмюра, которая выражается следующим уравнением [1, 5, 8]:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K_{\text{адс}}}, \quad (1)$$

где C – концентрация ингибитора, q – степень заполнения поверхности металла, $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия процесса адсорбции – десорбции.

Как видно из рис. 1, графики зависимости C/q от C для соединений I и II носят линейный характер и подчиняются уравнению Ленгмюра [5, 6].

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

Таблица 3. Термодинамические показатели процесса адсорбции 1-(4-изогексилфенокси)-3-пропилпиридинийбромида (I)

$C \times 10^5$, моль/л	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^{-3}$, M^{-1}	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, Дж/моль
6.5	298	29.70	35.47	41.57	20.47
	303	18.06	34.81		22.64
	313	11.40	34.76		21.76
	323	7.94	34.89		20.68
	333	5.13	34.77		19.82
13.1	298	34.78	35.86	44.84	30.13
	303	32.54	36.29		28.22
	313	20.64	36.81		27.92
	323	14.18	36.46		25.94
	333	8.62	36.21		25.91
26.2	298	72.52	37.68	54.74	67.32
	303	34.36	36.43		70.33
	313	21.63	36.43		68.08
	323	9.35	35.34		69.35
	333	5.75	35.09		68.02

Таблица 4. Термодинамические показатели процесса адсорбции 1-(4-изогексилфенокси)-2-диэтиламино-метил)-3-пропилпиридиний бромида (II)

$C \times 10^5$, моль/л	T , К	$K_{\text{адс}} \times 10^{-3}$, M^{-1}	$-\Delta G_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta H_{\text{адс}}$, кДж/моль	$-\Delta S_{\text{адс}}$, Дж/моль
5.5	298	64.52	37.39	52.42	50.44
	303	44.44	37.08		50.63
	313	26.16	36.92		49.52
	323	14.88	36.59		49.00
	333	6.72	35.52		50.75
11.0	298	72.4	37.67	57.26	65.74
	303	68.67	38.01		63.53
	313	38.76	37.95		61.93
	323	18.16	37.17		62.20
	333	13.08	37.36		59.76
22.1	298	76.31	37.81	59.73	73.56
	303	45.75	37.15		74.52
	313	30.28	37.30		71.66
	323	17.02	36.95		70.73
	333	5.99	35.20		73.66

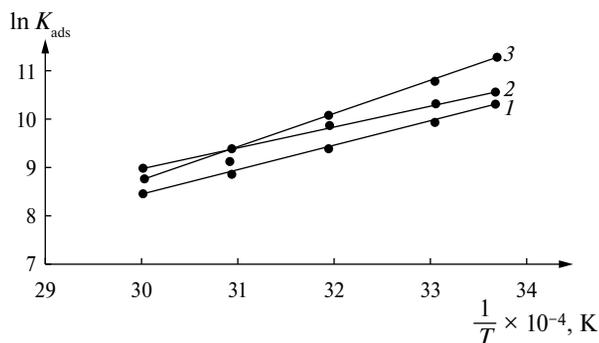


Рис. 2. Зависимости $\ln K_{\text{адс}}$ от $f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения I в концентрациях 6.5 (1), 13.1 (2), 26.2 моль/л (3).

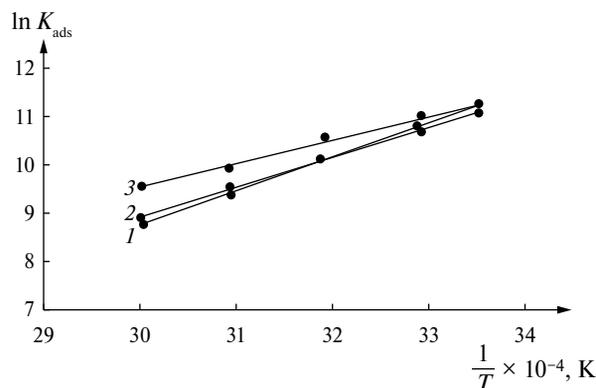


Рис. 3. Зависимости $\ln K_{\text{адс}}$ от $f\left(\frac{1}{T}\right)$ соединения II в концентрациях 5.5 (1), 11.0 (2), 22.1 моль/л (3).

Как видно из табл. 3 и 4, полученные значения $K_{\text{адс}}$ указывают на образование прочной хемосорбированной пленки на поверхности стали. Выявлено, что значения констант равновесия уменьшаются с ростом температуры. Высокие значения $K_{\text{адс}}$ (например, для соединения II) свидетельствуют о его высокой адсорбции на поверхности стали Ст. 3, что можно объяснить наличием в его структуре одновременно нескольких центров адсорбции (азотсодержащие фрагменты, ароматическое кольцо и т.д.).

Связь между константой равновесия ($K_{\text{адс}}$) и свободной энергией адсорбции ($\Delta G_{\text{адс}}$) описывается нижеследующим уравнением [1, 5]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = RT \ln(55,5 K_{\text{адс}}), \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, $\Delta G_{\text{адс}}$ – свободная энергия адсорбции, $K_{\text{адс}}$ – константа равновесия, T – абсолютная температура, 55,5 – молярная концентрация воды. Полученные результаты приведены в табл. 3 и 4.

Как видно, свободная энергия Гиббса ($\Delta G_{\text{адс}}$) имеет отрицательное значение для обоих соединений, что свидетельствует о самопроизвольном протекании процесса адсорбции их на поверхности стали с образованием достаточно прочной защитной пленки [5].

Используя зависимость $\ln K_{\text{адс}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 2 и 3, табл. 3 и 4), рассчитали значения энтальпии ($\Delta H_{\text{адс}}$) по формуле:

$$\Delta H_{\text{адс}} = -R \text{tg} \alpha \quad (3)$$

Значения $\Delta H_{\text{адс}}$ (табл. 3 и 4) указывают на то, что адсорбция ингибиторов I и II на поверхности стали Ст. 3 в сернокислотной среде является экзотермическим процессом. Вычисленные высокие значения $\Delta H_{\text{адс}}$, и особенно для соединения II, можно связать с наличием в его структуре дополнительной аминотимильной группы в сравнении с соединением I.

Энтропия процесса адсорбции ($\Delta S_{\text{адс}}$) вычислена по нижеследующей формуле [1]:

$$\Delta G_{\text{адс}} = \Delta H_{\text{адс}} - T \Delta S_{\text{адс}}. \quad (4)$$

Полученные значения $\Delta S_{\text{адс}}$ приведены в табл. 3 и 4. Как видно, их значения являются отрицательными ($\Delta S_{\text{адс}} < 0$). Достаточно высокие значения $\Delta S_{\text{адс}}$ (до 74,52 Дж/моль), возможно, связаны с увеличением беспорядка за счет адсорбции исследуемых молекул и десорбции молекул воды [3].

Таким образом, синтезированные нами соединения, содержащие в структурах различные функциональные группы, являются эффективными ингибиторами коррозии стали Ст. 3 в 0,5 Н H_2SO_4 . Они обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к стали Ст. 3. Высоким ингибирующим действием обладает 1-(4-изогексил-2-диэтиламинотимил)-3-пропилпиридиний бромид, степень защиты которого от коррозии при температуре 298 К и его концентрации $22,1 \times 10^{-5}$ моль/л составляет 97,0%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mehdiyeva G.M., Bairamov M.R., Hosseinzadeh Sh.B., Hasanova G.M.* // Turk. J. Chem. 2020. № 3. P. 668.
2. *Tsoeunyane M.G., Makhatha M.E., Arotiba O.A.* // Intern. J. of Corrosion. 2019. Article ID 7406409: 12.
3. *Rbaa M., Galai M., Benhiba F., Obot I.B. et al.* // Ionics. 2019. V. 25. P. 3473.
4. *Chakravarthy M.P., Mohana K.N.* // ISRN Corrosion. 2014. Article ID 687276.
5. *Abd El-Lateef H.M., Tantawy A.H., Abdelhamid A.A.* // J. of Surfactants and Detergents. 2017. V. 20. P. 735.
6. *Abdel Hameed R.S., Alfakeer M., Abdallah M.* // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2018. V. 54. P. 599.
7. *Kudryavtsev D.B., Panteleeva A.R., Yurina A.V. et al.* // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. № 3. P. 193.
8. *Ashassi-Sorkhabi H., Asghari E., Ejbari P.* // Acta Chimica Sloveniya. 2011. V. 58. P. 270.
9. *Vishwanatham S., Haldar N.* // Corrosion Science. 2008. V. 50. № 11. P. 2999.
10. *Fouda A.S., Eldesoky A.M., Elmosi M.A. et al.* // Intern. J. of Electrochem. Science. 2013. № 8. P. 10219.
11. *Badawi A.M., Hegazy M.A., El-Sawy A.A. et al.* // Materials Chemistry and Physics. 2010. V. 124. P. 458.
12. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.