

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 620.197.3

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛУФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ
КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ**

С. Н. САРКИСЯН, Г. П. ОГАНЕСЯН, Н. К. ТАГМАЗЯН и К. Ц. ТАГМАЗЯН

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 22 V 1998

Синтезированы четвертичные аммониевые соли, содержащие наряду с 2-бутинилльной группой функционально замещенные β, γ -непредельные группы. Исследованы их защитные свойства в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Установлено, что синтезированные соединения являются эффективными высокотемпературными ингибиторами процесса кислотной коррозии углеродистых сталей, одновременно тормозящими катодный и анодный процессы, т.е. они являются смешанными ингибиторами.

Рис. 1, табл. 3, библиограф. ссылок 6.

Наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии поверхности металлических изделий для защиты оборудования и трубопроводов газо-, нефтедобывающей или перерабатывающей промышленности являются амиды и амины или их производные, в том числе гетероалкилированные четвертичные соединения аммония, высокомолекулярные и ацетиленовые спирты, некоторые альдегиды и многие органические серусодержащие соединения [1].

Известно, что полифункциональные четвертичные аммонийные соли (ЧАС), содержащие наряду с четвертичным азотом дополнительные адсорбционные центры (кислород, непредельные связи, галоид), обладают повышенными защитными свойствами в условиях кислотной коррозии сталей [2].

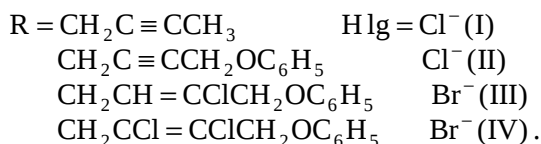
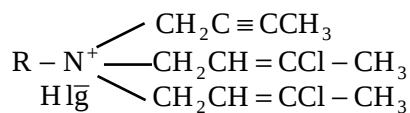
Известные до настоящего времени азотсодержащие промышленные ингибиторы кислотной коррозии эффективны лишь до 80°C. Это ПБ-5 (продукт конденсации анилина и уротропина), катапин А (п-алкилбензилпиридинийхлорид) и др. [3]. Описан ингибитор кислотной

коррозии А-15 (три(3-хлорбутен-2-ил)-4-феноксипутин-2-иламмонийхлорид), добавляемый в качестве 1 масс.% в 14% водный раствор технической соляной кислоты при 100°C и снижающий скорость коррозии ст.45 в 561,7 раз [4]. Недостатком этого ингибитора является относительно низкий ингибиторный эффект.

Целью настоящей работы является расширение ассортимента новых эффективных ингибиторов коррозии, применяемых для защиты стального оборудования при повышенных температурах.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Нами испытаны в качестве ингибиторов коррозии ст.45 в 14% технической соляной кислоте ЧАС, полученные кватернизацией ди(3-хлорбутен-2-ил)бутин-2-иламина, легко получаемого из аммиака и доступного 1,3-дихлорбутен-2. Кватернизирующими агентами служили продукты взаимодействия 1,4-дигалогенбутин(ен)ов с фенолом [5].



Все соединения получены взаимодействием эквимольных количеств ди(3-хлорбутен-2-ил)бутин-2-иламина и соответствующих непредельных галогенидов – 1-хлорбутена-2 (I), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (II), 1-бром-3-хлор-4-феноксипутена-2 (III) и 1-бром-2,3-дихлор-4-феноксипутена-2 (IV), в абсолютном диэтиловом эфире при комнатной температуре. Окончание реакции контролировалось по прекращению образования кристаллов ЧАС (2-6 ч). Кристаллы отделялись фильтрованием, промывались абсолютным эфиром и сушились. Выходы и результаты элементного анализа полученных ЧАС приведены в табл.1.

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре “ИР-20”. В спектрах присутствуют полосы поглощения, ν , см^{-1} : 1650 ($-\text{C}=\text{C}-$) или 2230 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1055 ($\text{O}-\text{C}$), 1500-1600 (Cl), 1900-2000 (ароматическое кольцо), 2500-2800 (солевой эффект).

Для установления механизма ингибирования коррозии синтезированными соединениями сняты потенциостатические поляризационные кривые ст.45 в 14% HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора (рис.). Для сравнения в тех же условиях испытан ранее [4] заявленный в качестве ингибитора солянокислотной коррозии А-15.

Результаты анализа полифункциональных ЧАС

Соединение	Выход, %	Т _{пл} , °С	Найдено, %		Вычислено, %	
			N	Cl, (Br)	N	Cl, (Br)
I	97	154	4,03	10,48	4,18	10,61
II	96	169	3,18	8,18	3,28	8,32
III	95	155	2,64	(15,52)	2,76	(15,76)
IV	92	170	2,46	(14,59)	2,59	(14,79)

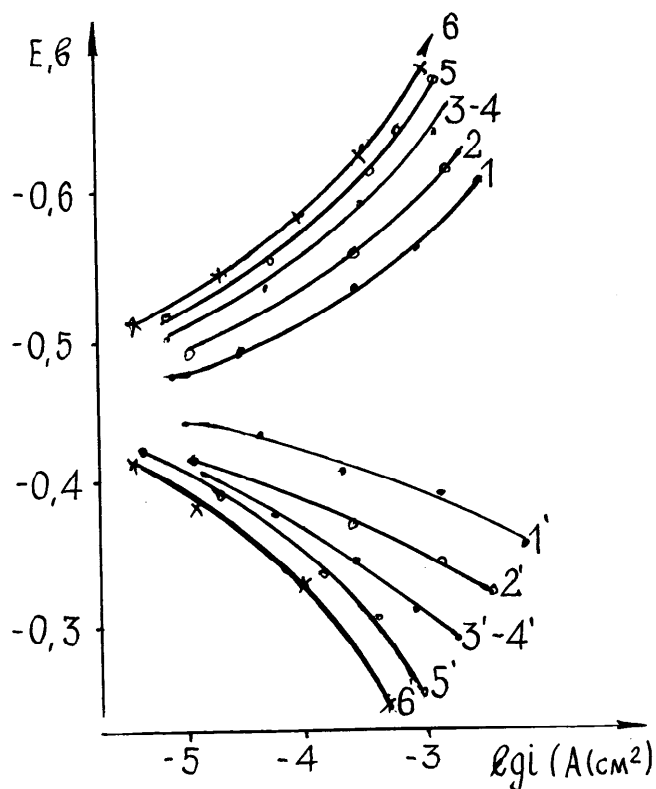


Рис. Потенциостатические поляризационные кривые ст.45 в 14% HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора (катодные без штриха, анодные со штрихом): 1,1' – без ингибитора; 2,2' – известный A-15; 3,3' и 4,4' – соедин. I и соедин. IV; 5,5' – соедин. III; 6,6' – соедин. II.

Как видно из рисунка, все синтезированные соединения относятся к ингибиторам смешанного типа, тормозящим анодный и катодный процессы.

Ингибиторные эффекты соединений, рассчитанные для поляризации 0,16 В от стационарного потенциала [6] (катодная ветвь кривых), приведены в табл.2.

Таблица 2

Подавление катодного коррозионного процесса полифункциональными ЧАС

Соединение	Плотность катодного тока, i , a/cm^2	Ингибиторный эффект, γ	Степень защиты, z , %
Без ингибитора	8,49	—	—
A – 15	0,20	42,45	97,64
I	0,184	46,14	97,83
II	0,152	55,85	98,21
III	0,179	47,43	97,89
IV	0,172	49,36	97,97

Потенциостатические кривые снимались на потенциостате “П-5848” при скорости развертки 120 мВ/мин в трехэлектродной измерительной ячейке без перемешивания. Электрод сравнения – хлорсеребряный ЭВЛ-ИМІ, вспомогательный – платиновый.

Ингибирование коррозии образцов ст.45, вырезанных из насосно-компрессорных труб при повышенной температуре (373°K), в 14% технической HCl исследовалось гравиметрическим способом при отношении объема среды и поверхности образца 5 см³/см², экспозиции 1 ч. Результаты исследования приведены в табл.3.

Таблица 3

Ингибирование солянокислотной коррозии ст.45 полифункциональными ЧАС (концентрация ингибитора – 1 масс.%)

Соединение	Скорость коррозии, ρ , $г/м^2 ч$	Ингибиторный эффект, γ	Степень защиты, z , %
Без ингибитора	2247	—	—
A – 15	4,0	561,7	99,82
I	3,8	591,0	99,83
II	2,8	803,0	99,87
III	3,6	624,0	99,84
IV	3,4	661,0	99,85

Как видно из табл.3, максимальную ингибирующую активность проявляет соединение II, что может быть объяснено наличием в его молекуле двух активных адсорбционных центров – тройной связи и фенильной группы.

Установлено, что добавление 1% ингибитора в 14% раствор технической соляной кислоты при 100°С снижает скорость коррозии в 591, 803, 624, 661 раз в случае I, II, III, IV, соответственно.

Предполагаем, что все соединения могут быть отнесены к высокотемпературным ингибиторам, т.к. степень защиты повышается с увеличением температуры. Дополнительные адсорбционные центры

(непредельные связи, галоид и т.д.) приводят к уплотнению адсорбированного слоя и повышению ингибирующих свойств.

**ՆՈՐ ԲԱԶՄԱՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ԶՈՐՐՈՐԱՑԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՑԻՆ ԱՂԵՐԻ
ՄԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ, ՈՐՊԵՍ ԹԹՎԱՅԻՆ
ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ**

Ս. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Ն. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ

Սինթեզվել են չորրորդային ամոնիումային աղեր, որոնք պարունակում են 2-բուտինիլ և β, γ - ոչ սահմանային ֆունկցիոնալ տեղակալված խմբեր: Ուսումնասիրվել է պաշտպանիչ հատկությունները, որպես թթվային կոռոզիայի ինհիբիտորներ՝ գրավիմետրիկ և պոտենցիոստատիկ եղանակներով:

Պարզվել է, որ սինթեզված միացությունները հանդիսանում են ածխածնային մետաղների թթվային կոռոզիայի էֆեկտիվ ինհիբիտորներ, որոնք արգելակում են ինչպես կատոդային, այնպես էլ անոդային պրոցեսները, այսինքն խառը տիպի ինհիբիտորներ են:

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF POLYFUNCTIONAL QUARTEARNARY
AMMONIUM SALTS AS ACID CORROSION INHIBITORS**

**S. N. SARGSYAN, G. P. HOVHANNISSYAN,
N. K. TAHMAZYAN and K. Ts. TAHMAZYAN**

Quarternary ammonium salts, containing butyne-2-yl and functionally substituted β, γ -unsaturated groups, are synthesized. By gravimetric method their protective properties as acid corrosion inhibitors are investigated. It is established, that the resulting compounds are high-temperature inhibitors: in the presence of 1% inhibitor corrosion rate (ct-45) in 14% solution of hydrochloric acid at 100°C is reduced 600-800 times. In the same conditions at 20°C potentiostatic polarization curves are received. It is shown, that the synthesized compounds are inhibitors of mixed type and impede both anodic and cathodic processes. It is assumed, that additional adsorption centers (unsaturated bonds, halogen and so other) lead to packing of adsorption layer and increasing of inhibition properties.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф.* Ингибиторы коррозии металлов, Киев, 1981, с. 25.
- [2] *Оганесян Г.П.* Автореф. дисс. "Синтез и исследование азотсодержащих ингибиторов кислотной коррозии на базе промышленных диенов и отходов их производства" на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Ереван, ЕрПИ, 1988.
- [3] *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии, М., 1977, с.196.
- [4] *Меликян Т.Р., Рафаелян Д.Г., Авагян С.С., Тагмазян К.Ц.* А. с. 236890 (1984) // Б.И. 1985, №23.
- [5] *Миракян С.М., Гегелян Ж.Г., Галечян А.А., Мартиросян Г.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т.32, №1, с.24.
- [6] *Пономаренко В.И., Зими́на В.М., Федоров Ю.В., Постков В.Н., Климова Е.И.* // Защита металлов, 1996, т. 25, №1, с. 141.