

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **60, №5, 2007** Химический журнал Армении

УДК 620.197.3

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧЕТВЕРТИЧ-
НЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КИСЛОТНОЙ
КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ**

Փ. Ա. ՐԻՏԱ, Ն. Կ. ՏԱԴՄԱԶՅԱՆ, Գ. Ս. ՕԳԱՆԵՍՅԱՆ և Կ. Շ. ՏԱԴՄԱԶՅԱՆ

Государственный инженерный университет Армении, Ереван

Поступило 14 IV 2006

Синтезированы хинолиниевые соли, содержащие функционально замещенные β , γ - непредельные группы. Исследованы их ингибирующие свойства в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Установлено, что все синтезированные соединения являются эффективными высокотемпературными ингибиторами процесса кислотной коррозии углеродистых сталей, одновременно тормозящими катодный и анодный процессы, т. е. они являются смешанными ингибиторами.

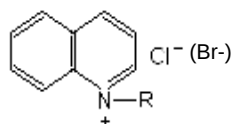
Рис. 2, табл. 2, библи. ссылок 4.

Наиболее эффективными ингибиторами кислотной коррозии поверхности металлических изделий для защиты оборудования и трубопроводов газо-, нефтедобывающей, перерабатывающей промышленности являются четвертичные соединения аммония (ЧАС) а также композиции на их основе с ацетиленовыми спиртами и неорганическими солями [1]. Известно, что полифункциональные ЧАС, содержащие наряду с четвертичным азотом дополнительные адсорбционные центры (кислород, непредельные связи, галоид, ароматическое кольцо), обладают повышенными защитными свойствами в условиях кислотной коррозии сталей [2]. Известные до настоящего времени многие азотсодержащие промышленные ингибиторы кислотной коррозии эффективны лишь до 80°C. Это ПБ-5 (продукт конденсации анилина и уротропина), ВИ-2 (N-бензилхинолина), катамин А (*p*-алкилбензилпиридиний хлорид) и др. [3].

Целью настоящей работы является расширение ассортимента новых эффективных ингибиторов коррозии, применяемых для защиты стального оборудования при повышенных температурах (по коммерческой договоренности между авторами и ПО «Саратовнефтегаз»).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В качестве ингибиторов коррозии нами испытаны образцы ст-45 в 14% технической соляной кислоте ЧАС, полученные кватернизацией хинолина. Кватернизирующими агентами служили продукты взаимодействия 1,4-дигалогенбутен(ин)ов с фенолом [4].



- | | |
|--|--|
| 1. R = CH ₂ -CH=CH-CH ₃ (I) | 5. R = CH ₂ -CH=CCl-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (V) |
| 2. R = CH ₂ -CH=CCl-CH ₃ (II) | 6. R = CH ₂ -CCl=CCl-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (VI) |
| 3. R = CH ₂ -CCl=CCl-CH ₃ (III) | 7. R = CH ₂ -C≡C-CH ₃ (VII) |
| 4. R = CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (IV) | 8. R = CH ₂ -C≡C-CH ₂ -OC ₆ H ₅ (VIII) |

Все соединения получены взаимодействием эквимольных количеств хинолина и соответствующих непредельных галогенидов – 1-хлорбутена-2 (I), 1,3-дихлорбутена-2 (II), 1,2,3-трихлорбутена-2 (III), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (IV), 1,3-дихлор-4-феноксипутена-2 (V), 1,2,3-трихлор-4-феноксипутена-2 (VI), 1-хлорбутина-2 (VII), 1-хлор-4-феноксипутена-2 (VIII), в ацетонитриле нагреванием на водяной бане при температуре 60°C. После 20-часового нагревания реакционной смеси растворитель отогнали, остаток промыли абсолютным эфиром и высушили в вакууме. Выходы и результаты элементного анализа полученных ЧАС приведены в табл.1.

Таблица 1

Некоторые характеристики синтезированных солей

Хинолино- вая соль	Выход, %	Т. з., °C	R _f *	Анализ Cl ⁻	
				теорет.	экспер.
I	80	122	0,422	15,85	16,17
II	90	Гидрос.	0,461	27,62	27,95
III	85	Гидрос.	0,475	35,45	36,91
IV	73	167	0,539	11,02	11,39
V	87	144	0,445	20,24	20,52
VI	92	182	0,420	18,82	18,49
VII	95	Гидрос.	0,437	16,11	16,32
VIII	90	Гидрос.	0,466	11,06	11,62

*Пластины "Silufol UV-254", элюент – бутанол:этанол:вода:уксусная кислота, 10:7:3:1.

ИК спектры полученных соединений сняты на спектрометре "UR-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).

Ингибирование коррозии образцов ст-45 при повышенной температуре (373°C) в 14% технической соляной кислоте исследовалось гравиметрическим способом при отношении объема среды и поверхности образца $5 \text{ см}^3/\text{см}^2$, экспозиции 1 ч. Результаты исследования приведены в табл.2.

Таблица 2

Защитные свойства синтезированных солей в 14% растворе соляной кислоты при 95°C на металлических образцах сталь – 3, модуль ванны $5 \text{ см}^3/\text{см}^2$.

Исследуемое соединение	Скорость коррозии, $\rho \text{ (г / м}^2\text{(ч))}$	Ингибирующий эффект, γ	Степень защиты Z, %
без ингибитора	2240	–	–
I	40	56	98,20
II	25	90	98,90
III	10,1	222	99,55
IV	8,9	252	99,60
V	5,0	450	99,78
VI	4,5	500	99,80
VII	5,6	400	99,75
VIII	2,5	896	99,89

Для установления механизма ингибирования коррозии синтезированными соединениями сняты потенциостатические поляризационные кривые ст-45 в 4N HCl при 20°C в присутствии 1 масс.% ингибитора в потенциостатическом режиме на потенциостате "П-5848" (рис. 1, 2). Как видно из рисунков, все синтезированные соединения относятся к ингибиторам смешанного типа, тормозящим анодные и катодные процессы.

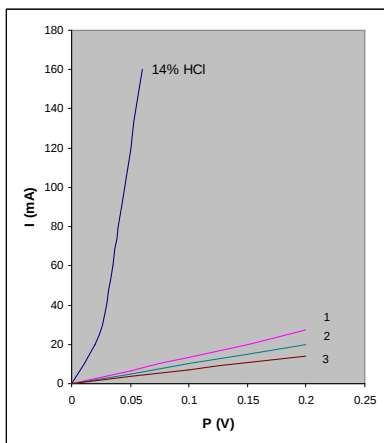


Рис. 1. Кривые катодной поляризации солей VI, VII, VIII (ст-45, 14 % HCl, T= 20°C): 1 – 0,5 г/л соли VII, 2 – 0,5 г/л соли VI, 3 – 0,5 г/л соли VIII.

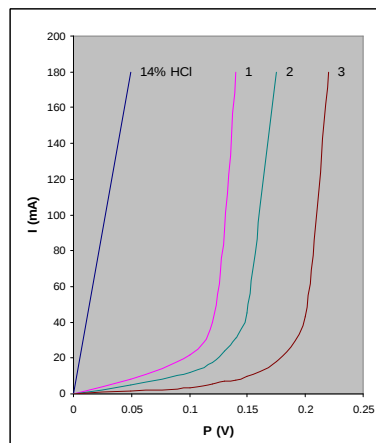


Рис. 2. Кривые анодной поляризации солей VI, VII, VIII (ст-45, 14 % HCl, T= 20°C): 1 – 0,5 г/л соли VII, 2 – 0,5 г/л соли VI, 3 – 0,5 г/л соли VIII.

Мы предполагаем, что все соединения могут быть отнесены к высокотемпературным ингибиторам. Дополнительные адсорбционные центры (непредельные связи, галоид и т.д.) приводят к уплотнению адсорбированного слоя и повышению ингибирующих свойств.

ՆՈՐ ԲԱԶՄԱՖՈՒԿՑԻՈՆԱԼ ԶՈՐՐՈՐԱՅԻՆ ԱՄՈՆԻՈՒՄԱՅԻՆ ԱՂԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԸ ԵՎ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ՈՐՊԵՍ ԹԹՎԱՅԻՆ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ԻՆՀԻԲԻՏՈՐՆԵՐ

Ֆ. Ա. ՐԻՇԱ, Ն. Կ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ, Գ. Պ. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ և Կ. Ծ. ԹԱՀՄԱԶՅԱՆ

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

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

SYNTHESIS AND RESEARCH OF POLYFUNCTIONAL QUATERNARY AMMONIUM SALTS AS ACIDIC CORROSION INHIBITORS

F. A. RISHAH, N. K. TAHMAZYAN, G. P. HOVHANNISIAN and K. Tz. TAHMAZYAN

Quaternary ammonium salts, containing butene(butyne)-2-yl and functionally substituted β, γ -unsaturated groups, are synthesized. By gravimetric method, their protective properties as acidic corrosion inhibitors are investigated. It is established, that the resulting compounds are high-

temperature inhibitors: in the presence of 1% inhibitor corrosion rate (st-45) in 14% solution of hydrochloric acid at 100 °C is reduced 500-896 times. Polarization curves are received. It is shown, that the synthesized compounds are inhibitors of mixed type and impede both the anodic and cathodic processes. It is assumed, that additional adsorption centers (unsaturated bonds, halogen and so other) lead to packing adsorption layer and increasing 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 основе промышленных диенов и отходов их производства" канд. хим. наук, Ереван, ЕрПИ, 1988.
- [3] *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. М., Химия, 1977, с. 196.
- [4] *Миракян С.М., Гегелян Ж.Г., Галечян А.А., Мартиросян Г.Т.* // Арм. хим. ж., 1979, т. 32, №1, с. 24.