

Синергічні суміші основ Манніха з їх солями – ефективні інгібітори корозії нафтогазового устаткування

В.П. Конюшенко, В.А. Бортишевський, Р.В. Корж

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 02160 Київ, Харківське шосе, 50; тел.: (044)559-98-90
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua

Синтезовано похідні основ Манніха з алкілфенолів і вторинних амінів. Виготовлені сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей з органічними й мінеральними кислотами у співвідношенні 2 : 1 випробувано як інгібітори корозії нафтогазового устаткування. Встановлено, що застосування синергічних сумішей похідних основ Манніха як інгібіторів корозії дає можливість істотно порівняно з промисловим аналогом підвищити антикорозійну стійкість нафтогазового устаткування, забезпечити ефективний захист сталі від сірководневої корозії та загальмувати швидкість водненасичення сталі за підвищеної температури. Синтезовані інгібітори корозії за концентрації 50 мг/л і вищої повністю пригнічують життєдіяльність сульфатвідновлювальних бактерій й запобігають мікробіологічній корозії сталі.

Нафтовидобувна і нафтопереробна галузі щорічно зазнають значних збитків з причини руйнування устаткування внаслідок корозії [1]. Найчастіше відмови устаткування стаються за спільної дії таких чинників корозії, як високомінералізоване середовище, сірководень, сульфатвідновлювальні бактерії (СВБ), висока температура. Тому розробці ефективних інгібіторів корозії приділяють значну увагу [2, 3]. Ефективними інгібіторами корозії є основи Манніха, які вирізняються високими захисними властивостями як за звичайної, так і за підвищеної температури [4]. Проте для захисту устаткування в корозійнонебезпечних середовищах за підвищеної температури частіше застосовують основи Манніха у формі четвертинних амонієвих солей [5, 6].

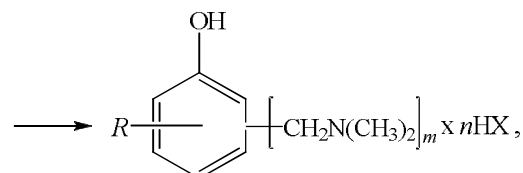
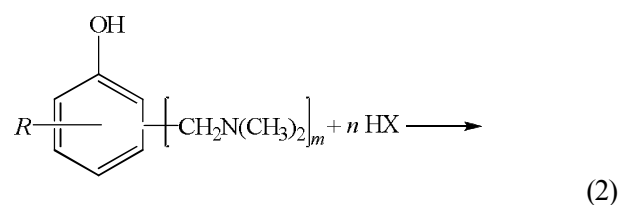
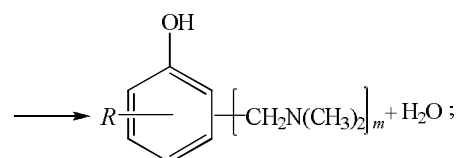
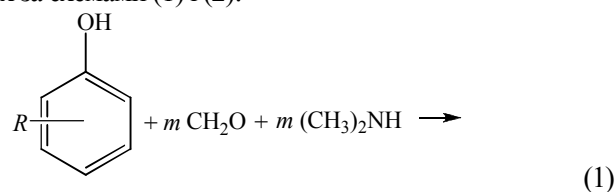
Раніше [7] методом поляризаційного опору було встановлено, що амінометильні похідні алкілфенолів у вигляді їх сумішей із хлор-гідратами, що входять до складу антикорозійних покриттів продуктопроводів, активно гальмують швидкість підплівкової корозії. При цьому синергічний ефект досягається за співвідношення амін : хлоргідрат = 2 : 1.

Метою цього дослідження було виготовлення й випробування синергічних сумішей основ Манніха з їхніми солями, які придатні для застосування за підвищеної температури як інгібітори корозії сталі, а також як бактерициди у двофазних середовищах, що містять сірководень спільно з вуглекислим газом і СВБ.

Препаративні методики

Основи Манніха синтезували за відомою методикою взаємодією ароматичних оксисполук із формальдегідом та амінами з наступною обробкою продуктів

реакції мінеральною або карбоною кислотою з виключенням стадії ідентифікації амінометильних похідних за схемами (1) і (2):



де R – H, OH, CH₃; X – Cl, NO₃, PO₄, залишок олеїнової кислоти або синтетичних жирних кислот (СЖК) фракції C₁₇–C₂₀; m = 2–3, n = m/3.

Конденсацію проводили в два прийоми. Спочатку змішували за кімнатної температури еквімолярні кількості водних розчинів формальдегіду (37%) та диме-

тиламіну (30 %). Виготовлений розчин за інтенсивного перемішування добавляли в попередньо нагрітій до 50–60 °С алкілфенол. Реакція відбувалась протягом 4–5 год за температури 60 °С і атмосферного тиску. Олійний шар відділяли, промивали водою і центрифугували. Одержані продукти були в'язкими масло- або каучукоподібними масами від жовтого до коричневого кольору з температурою плавлення 5–45 °С. Виділені продукти помірно розчинні в ароматичних вуглеводнях, добре розчинні в диметилформаміді та сульфолані, нерозчинні у воді, спиртах, аліфатичних вуглеводнях та ацетоні. Солі амінометильних похідних алкілфенолів одержували обробкою останніх концентрованою мінеральною або попередньо нагрітою карбоною кислотою, з таким розрахунком, щоб третина аміногруп перейшла в сіль, тобто число n у рівнянні (2) дорівнювало 3.

Методи випробувань

Синтезовані продукти випробувані в лабораторних умовах за підвищеної температури як інгібітори сірководневої корозії сталі та бактерицидів у двофазних середовищах типу вуглеводень-електроліт, які містили сірководень разом із вуглекислим газом і СВБ, згідно з відомими методиками [8, 9].

Для порівняльних випробувань за двофазне середовище обрано нафту Гнідинцівського нафтового родовища (об'єднання “Укрнафта”), що містить 35 % пластової води. Остання має такі фізико-хімічні показники: густина – 1,1022 г/см³, рН 7,3, загальна мінералізація – 148 г/л, вміст іонів Cl^- – 90,4 г/л, SO_4^{2-} – 1, HCO_3^- – 0,058, Ca^{2+} – 6,1, Mg^{2+} – 1,4, $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ – 49,4 г/л. Вміст H_2S в середовищі становив 200 мг/л, CO_2 – 5 %.

Синтезовані інгібітори корозії порівняно з відомим промисловим аналогом випробували за такими пока-

зниками:

- визначення захисної дії інгібіторів корозії,
- оцінювання впливу на водненасичення сталі,
- оцінювання адсорбційних властивостей плівок інгібіторів корозії на сталевій поверхні,
- вплив на життєдіяльність СВБ.

Оскільки більшість синтезованих інгібіторів малорозчинні у воді та й вуглеводнях, інгібітори у випробувальне середовище вводили у вигляді 0,05%-го розчину в сульфолані.

Захисна дія інгібіторів корозії

Ефективність захисної дії інгібіторів корозії визначали гравіметричним методом, що ґрунтується на вимірюванні різниці мас контрольних металевих пластин до і після експозиції в корозійному середовищі [8]. Випробування проводили на металевих пластинах зі сталі “Д”, з якої виготовлене промислове устаткування. Підготовлені відповідно до наведеної методики зразки розміром 50 x 50 x 3 мм занурювали в посудину, що закривалась, в якій циркулювала рідина (двофазне середовище) з агресивними компонентами. Швидкість руху рідини становила 0,5 м/с, тривалість випробувань – 6 год, температура – 98–100 °С. Через 6 год зразки виймали, промивали, просушували і зважували.

Захисну дію інгібіторів корозії визначали за втратою маси контрольними зразками за відсутності й наявності у випробувальному середовищі інгібіторів корозії. Абсолютна похибка гравіметричного методу вимірювання швидкості корозії для лабораторних вимірювань дорівнює $\pm 6\%$.

Отримані експериментальні дані стосовно впливу синтезованих інгібіторів корозії на швидкість корозії сталі та їх захисної дії наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Швидкість корозії та захисний ефект відомого й синтезованих інгібіторів корозії

Назва інгібітора корозії	Концентрація, мг/л	Швидкість корозії, г/м ²	Захисний ефект, %
Без інгібітора корозії	—	7,52	—
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	50	3,29	56,2
	100	1,72	77,1
	150	1,05	86,0
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	50	0,30	96,0
	100	0,21	97,5
	150	0,18	97,0
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	50	0,25	96,6
	100	0,20	97,3
	150	0,17	97,7
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	50	0,28	96,25
	100	0,18	97,6
	150	0,125	98,3
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	50	0,245	96,7
	100	0,20	97,3
	150	0,19	97,5
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	50	0,26	96,5
	100	0,19	97,5
	150	0,175	97,7

Таблиця 2. Вплив відомого й синтезованих інгібіторів корозії на процес водненасичення сталі за підвищеної температури (98–100 °С)

Назва інгібітора корозії	Число скручувань дрових зразків зі сталі до їх руйнування
Без інгібітора корозії	20
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	36
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	56
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	52
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	57
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	58
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	54

Із наведених результатів випливає, що всі синтезовані за реакцією Манніха сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей забезпечують ефективний захист сталі в корозійно активному середовищі за підвищеної температури. При цьому ефективність синтезованих інгібіторів вища за ефективність інгібітора АНП-2 в середньому в 1,5 раза. Ефективність усіх синтезованих інгібіторів корозії за підвищеної температури збігається в межах похибки дослідів.

Швидкість водненасичення сталі

Вплив синтезованих інгібіторів корозії на швидкість водненасичення сталі оцінювали за зміною механічних властивостей зразків після витримування їх в агресивному середовищі за наявності інгібітора корозії та без нього [8]. Вимірювання проводили на установці К-5 за числом скручувань дрових зразків із сталі 10 до їх руйнування. Попередньо дрові зразки витримували в двофазних середовищах упродовж 200 год за температури 98–100 °С. Швидкість обертання зразків – 60 об/хв, навантаження – 1,2 кгс, робоча довжина зразків – 100 мм. Результати випробувань наведено в табл. 2.

Вони вказують на те, що всі синтезовані інгібітори корозії ефективно гальмують водненасичення сталі за підвищеної температури і переважають при цьому інгібітор корозії АНП-2 в 1,4–1,5 раза. Ефективності окремих синтезованих інгібіторів корозії відрізняються в межах похибки дослідів.

Адсорбційні властивості плівок

Адсорбційні властивості плівок синтезованих інгібіторів корозії на сталевій поверхні визначали згідно з методикою [8] за зміною контактної різниці потенціалів за постійного струму в агресивному середовищі, що містить інгібітори корозії. Адсорбцію інгібіторів корозії в двофазних середовищах, насичених H_2S , вивчали на електродах із площею поверхні $0,5 \text{ см}^2$ за температур 20, 50, 90 °С. Результати випробувань наведено в табл. 3. Із наведених даних випливає, що всі синтезовані інгібітори корозії, додані в корозійне середовище, значно змінюють контактну різницю потенціалів і при цьому переважають інгібітор корозії АНП-2 в середньому в 3 рази за 20 °С та в 3–4 рази – за 90 °С.

Таким чином, за результатами експериментальних даних, наведених у табл. 1–3, можна зробити висновок, що синтезовані інгібітори корозії за своїми захисними властивостями за підвищеної температури значно переважають промисловий інгібітор корозії АНП-2, ефективніше впливають на зниження водненасичення сталі, а також утворюють міцніші адсорбційні плівки на сталевій поверхні, які захищають метал від сірководневої корозії.

Вплив на життєдіяльність сульфатвідновлювальних бактерій

Синтезовані інгібітори корозії випробувано як засоби для пригнічення життєдіяльності СВБ за методиками, наведеними в публікаціях [8, 9]. Відповідно до них, як корозійне середовище застосовували 3%-й розчин $NaCl$, насичений H_2S до 100 мг/л (стандартне середовище) та двофазне середовище типу вода–нафта, відібране з нафтової свердловини (24 % нафти, 76 % води). Мікробіологічну корозію оцінювали за наявністю СВБ у середовищі (за індексом активності). Повну відсутність СВБ характеризував індекс активності, що дорівнює нулю. Кількість СВБ, небезпечну з погляду зараження нафтових шарів і розвитку мікробіологічної корозії, характеризував індекс активності, рівний 100. Результати випробувань наведено в табл. 4.

Наведені дані засвідчують, що синтезовані інгібітори корозії, на відміну від інгібітора корозії АНП-2, гальмують процес життєдіяльності СВБ навіть за незначної концентрації – 10–20 мг/л, а за концентрації 50 мг/л і вище життєдіяльність СВБ пригнічується повністю, що запобігає мікробіологічній корозії сталі.

Таким чином, з результатів випробувань, наведених в табл. 1–4 випливає, що за концентрації синтезованих інгібіторів 50 мг/л повністю пригнічується життєдіяльність СВБ і забезпечується високий ступінь захисту сталі в двофазному середовищі, що містить сірководень.

Дослідження виконували упродовж 2010 р на замовлення ДП “Чорноморнафтогаз” щодо ефективного антикорозійного захисту підводного переходу через оз. Донузлав, магістрального газопроводу Глібовка – Сім-

Таблиця 3. Визначення адсорбційної здатності інгібіторів корозії за зміною контактної різниці потенціалів

Назва інгібітору корозії	Температура середовища, °С	Контактна різниця потенціалів, %
Без інгібітора корозії	20	0,061
	50	0,032
	90	0,011
Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	20	0,18
	50	0,08
	90	0,05
Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметил-амінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	20	0,28
	50	0,25
	90	0,21
Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	20	0,30
	50	0,24
	90	0,20
Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	20	0,33
	50	0,26
	90	0,22
1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламіно-метил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	20	0,32
	50	0,28
	90	0,19
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	20	0,25
	50	0,23
	90	0,18

ферополь – Севастополь під час його капітального ремонту та у зв'язку з освоєнням газового родовища “Штормове” на шельфі Чорного моря. Водне середовище оз. Донузлав характеризується високою корозій-

ною активністю, спричиненою життєдіяльністю СВБ. Так, попередня бітумна ізоляція підводного переходу майже повністю втратила захисні властивості протягом 2 років. Тому під час капітального ремонту цього пере-

Таблиця 4. Вплив інгібіторів корозії на пригнічення життєдіяльності сульфатвідновлюючих бактерій

Середовище	Назва інгібітору корозії	Концентрація інгібітору, мг/л	Індекс активності СВБ
Стандартне	Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	10	100
		20	100
		50	90
		100	70
	Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	10	20
		20	10
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0

Закінчення табл. 4

Двофазне (24 % нафти, 76 % пластової води)	Інгібітор АНП-2 (солі аліфатичних амінів)	10	100
		20	100
		50	95
		100	80
	Гідрохлорид 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	Сіль 2,4,6-три-(диметиламінометил)-фенолу та СЖК (синергічна суміш з аміном)	10	20
		20	10
		50	0
		100	0
	Гідрохлорид 1,3-діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензолу (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
	1,3-Діокси-2,4,6-три-(диметиламінометил)-бензол олеїновокислий (синергічна суміш з аміном)	10	10
		20	5
		50	0
		100	0
Гідрохлорид амінометильних похідних крезолу (суміш ізомерів) (синергічна суміш з аміном)	10	15	
	20	5	
	50	0	
	100	0	

ходу для ізоляції зони зварних стиків труб із заводською поліетиленовою ізоляцією було застосовано розроблену в ІБОНХ НАН України термореактивну мастику, до складу якої входив один з описаних у цій роботі інгібіторів корозії [10]. Його також застосовано при освоєнні названого вище газового родовища. Дослідна партія розробленого інгібітору корозії виготовлена на Київському заводі "РІАП".

Висновки

Встановлено, що застосування як інгібіторів корозії похідних основ Манніха у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей у співвідношенні 2 : 1 дає змогу істотно порівняно з промисловим аналогом підвищити антикорозійну стійкість вуглецевої сталі, з якої виготовляють нафтогазове устаткування, а саме:

- всі синтезовані за реакцією Манніха сполуки у вигляді синергічних сумішей вільних амінів та їхніх солей забезпечують ефективний захист сталі від корозії за підвищеної температури;

- синтезовані інгібітори корозії ефективно гальмують водненасичення сталі за підвищеної температури та утворюють міцніші адсорбційні плівки на сталевій поверхні, які захищають метал від сірководневої корозії;

- синтезовані інгібітори корозії за концентрації 50 мг/л та вищої повністю пригнічують життєдіяльність СВБ, що запобігає мікробіологічній корозії сталі.

1. Garverick Linda. *Corrosion in the petrochemical industry Materials Park, Ohio: ASM International*, 1995.

2. A multi-branched Mannich base corrosion inhibitor and preparation method thereof. *Pat. US 20140296575 A1*.

3. Mannich-base inhibitor for decalcification, preparation method and application thereof. *Pat. US 20130256602 A1*.

4. Yadav M., Sumit Kumar, Yadav P.N., *J. Chem.* – Vol. 2013, 2013.

5. Use of quaternised alkylamine as additive in fuels and lubricants *Pat. EP 2604674 A1*, 2013.

6. *Pat. EP 791291 A1, Pat. WO 201308770 A1, Pat. CN 104114682 A*, 2014.

7. Конюшенко В.П., Скубин В.К.. Антиккоррозионная грунтовка, *Пат. РФ № 2307142*, Опубл. 27.09.2007/ Бюл. № 27.

8. ДСТУ 9.101:2004 Єдина система захисту від корозії та старіння.

9. Корозія металів та сплавів. DIN EN ISO 9226-2012. DIN 10329:2006. Труби сталеві для берегових та морських трубопроводів (ФРН).

10. Конюшенко В.П., Климчук В.М. Композиція мастики термореактивної, *Пат. України № 98437*. Опуб. 10.05.2012, бюл. № 9.

Надійшла до редакції 26.01.2016 р.

Синергические смеси оснований Манниха с их солями – эффективные ингибиторы коррозии нефтегазового оборудования

В.П. Конюшенко, В.А. Бортышевский, Р.В. Корж

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины;
Украина, 02160 Киев, Харьковское шоссе, 50; тел.: (044) 559-98-90
e-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

Синтезированы производные оснований Манниха из алкилфенолов и вторичных аминов. Полученные соединения в виде синергических смесей свободных аминов и их солей с органическими и минеральными кислотами в соотношении 2 : 1 испытаны в качестве ингибиторов коррозии нефтегазового оборудования. Установлено, что применение синергических смесей производных оснований Манниха в качестве ингибиторов коррозии позволяет существенно по сравнению с промышленным аналогом повысить антикоррозионную устойчивость нефтегазового оборудования, обеспечить эффективную защиту стали от сероводородной коррозии и затормозить скорость наводороживания стали при повышенной температуре. Синтезированные ингибиторы коррозии при концентрации 50 мг/л и выше полностью угнетают жизнедеятельность сульфатвосстановительных бактерий и предупреждают микробиологическую коррозию стали.

Synergic mixtures of Mannich bases with their salts as efficient corrosion inhibitors for oil-and-gas equipment

V.P. Konyushenko, V.A. Bortyshevskiy, R.V. Korzh

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,
50, Kharkivs'ke shosse, 02160 Kyiv, Ukraine; Tel.: (044) 559-98-90,
E-mail: konyushenko@bpci.kiev.ua*

Mannich base derivatives have been synthesized from alkylphenols and secondary amines. The resulting compounds in the form of synergistic mixtures of the free amines and their salts with organic and inorganic acids in 2 : 1 ratio have been tested as corrosion inhibitors for oil and gas equipment. It has been found that the use of synergistic mixtures of derivatives of Mannich bases as corrosion inhibitors can significantly improve – as compared with a commercial analogue – corrosion resistance of oil and gas equipment, can provide effective protection of steel from hydrogen sulfide corrosion and retard the steel hydrogenation at elevated temperature. The synthesized corrosion inhibitors at concentration of 50 mg/L or higher completely inhibit SRB activity and prevent microbiological corrosion of steel.