

Синтез оливорозчинного інгібітора корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти

В.Т. Процишин, М.А. Голік

*Український НДІ нафтопереробної промисловості "МАСМА",
Україна, 03680 Київ 142, МСП, просп. Академіка Палладіна, 46; тел.: (044) 424-04-84*

Наведено результати досліджень зі створення нових оливорозчинних інгібіторів корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти. Досліджено захисні властивості отриманих амідо-етерних інгібіторів залежно від їх кислотного числа. Встановлено оптимальні значення кислотних чисел, за яких захисна ефективність інгібіторів максимальна.

Під дією кисню, вологи, наявних у повітрі агресивних речовин (хлору, аміаку, сірководню, оксидів азоту та ін.) поверхня металу кородує. Корозія – це складна фізико-хімічна або хімічна взаємодія між металом і середовищем, яка призводить до погіршення функціональних властивостей виробів з металу або технічних систем, складених на їх основі.

Для запобігання зниженню функціональних якостей металовиробів у результаті корозії на стадіях виготовлення, зберігання, транспортування потрібно застосовувати комплекс заходів протикорозійного захисту. Важливе місце серед них займають інгібітори корозії і консерваційні матеріали на їх основі.

Інгібітори корозії поділяють на водо-, водооливо- і оливорозчинні.

Основним напрямом застосування оливорозчинних інгібіторів корозії є приготування консерваційних і робочоконсерваційних олив, які є найефективнішими засобами захисту металовиробів за тривалого зберігання і транспортування [1–3].

Незважаючи на те, що відомо доволі багато оливорозчинних речовин як природного, так і синтетичного походження, здатних сповільнювати корозійні процеси на поверхні металів, потреба у засобах тимчасового протикорозійного захисту задовольняється на 15–20 % [4–6], тому створення нових високоєфективних оливорозчинних інгібіторів є актуальним.

До оливорозчинних інгібіторів корозії відносять: алкелілсукциніміди, алкелілангідриди, алкілсульфонати, алкіларилсульфонати, алкіламіни, алкілоламіни, алкіларилсульфаміди, основи Маніха, алкілнітросполуки, алкілфеноли, алкілсаліцилати тощо [7].

Найпоширенішими інгібіторами корозії є естери [8, 9], дещо менш поширеними, але не менш ефективними є амідні кислот [10]. Інгібітори корозії на основі амідноетерних сумішей є універсальнішими і створюються з урахуванням і збереженням позитивних якостей етерів і амідів. Наприклад, амідноетерні суміші порівняно з амідними зберігають низьку температуру застигання, що зменшує енерговитрати під час приготування концентратів [11]. Крім того, одержання амідно-

етерних сумішей через реакції амідуювання й етерифікації є однією з найдоступніших технологій отримання ефективних інгібіторів корозії.

Етерифікація як спосіб отримання етерів зі спиртів і кислот широко застосовується у хімічній промисловості для одержання синтетичних олив, мастил, присадок до пального, розчинників, пластифікаторів тощо.

Параметри процесу етерифікації (температура, тиск, швидкість, ступінь конверсії) коливаються в широких межах і насамперед залежать від природи реагуючих речовин і наявності каталізатора.

Для отримання етерів можуть бути використані карбонові, нафтеніві одно- та багатоосновні кислоти або їх суміші (синтетичні жирні кислоти – СЖК), олеїнова, стеаринова, бурштинова, глутарова, адипінова та ін. [12–15]. Для реакцій з ними беруться первинні, вторинні, одно- та багатоатомні спирти, поліспирти, аміноспирти [16–18].

Порівняно з реакціями етерифікації реакції амідуювання характеризуються вищими значеннями констант швидкості. Реакцію амідуювання зазвичай ведуть без каталізатора при 180–300 °С у рідкій фазі, досягаючи високого значення ступеня конверсії. І лише в окремих випадках застосовують тверді кислотні каталізатори типу оксиду алюмінію [19].

Автори отримували і досліджували інгібітори корозії чорних металів на основі етерів та амідів олеїнової кислоти. Для реакції етерифікації взяли аміноспирт триетаноламіну ролі амідуючих агентів – використано моноетаноламін, діетаноламін, поліаміни та ін. Як добавки, що можуть впливати на захисні властивості інгібіторів, досліджено дикарбонові кислоти: бурштинову, себацінову, адипінову та ін.

Вивчали кінетику процесу й ефективність захисту консерваційних композицій на основі синтезованих інгібіторів.

Кращий результат у синтезі інгібітора корозії на основі олеїнової кислоти був досягнутий у разі послідовного проведення процесів етерифікації та амідуювання олеїнової кислоти триетаноламіном і моноетаноламіном з додаванням бурштинової кислоти за такого

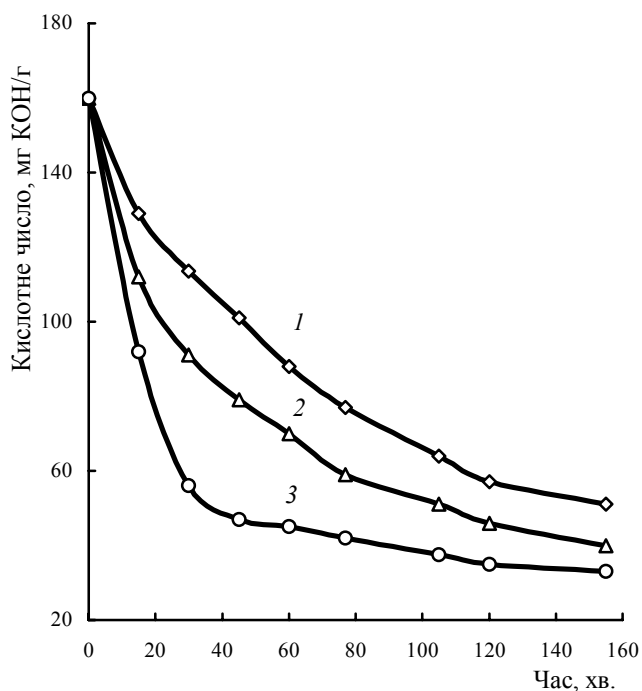


Рис. 1. Зміна кислотного числа з часом для різних температурних режимів реакції етерифікації

масового (мольного) співвідношення: олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін : бурштинова кислота = 20 : 2,8 : 1,15 : 1 (8,3 : 2,2 : 2,2 : 1).

Процес етерифікації проводили до досягнення ступеня конверсії олеїнової кислоти 60–65 % (кислотне число реакційної маси становить при цьому 50–65 мг КОН/г). Із залишковою кількістю олеїнової кислоти проводили реакцію амідування.

На рис. 1 наведено кінетичні залежності, зняті за різних температурних режимів стадії етерифікації.

Згідно з даними, наведеними на рис. 1, швидкість реакції етерифікації із підвищенням температури зростає. При $t = 135\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ зміна кислотного числа від часу має пологий характер, його кінцеве значення 50–65 мг КОН/г досягається на 105-й хвилині. При $t = 155\text{--}165\text{ }^{\circ}\text{C}$ процес характеризується більшою швидкістю, і значення кислотного числа 50–65 мг КОН/г досягається за 30 хв.

Як відомо, реакція етерифікації між аміноспиртами та жирними кислотами проходить за внутрішньомолекулярним механізмом через стадію дисоціації алканоламонієвих солей з виділенням води. Тому вплив температурного режиму на швидкість процесу етерифікації олеїнової кислоти триетаноламіном, очевидно, зумовлений різною інтенсивністю протонізації триетаноламіну та неоднаковою ефективністю відводу одного з продуктів реакції – води, що, в свою чергу, зміщує рівновагу в бік утворення етеру і поглиблює процес [19].

На додаток до залежностей для реакції етерифікації, наведеної на рис. 1, на рис. 2 подані залежності зміни кислотного числа в часі для процесів амідування.

Як бачимо, перехід від процесу етерифікації до

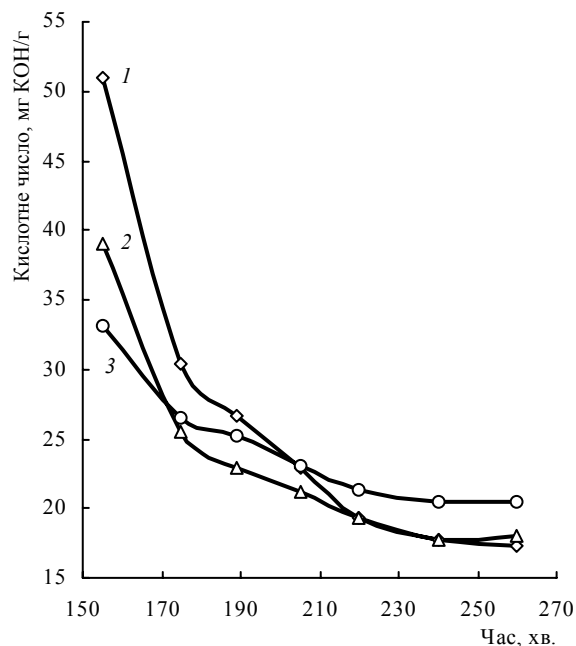


Рис. 2. Зміна кислотного числа реакційної маси з часом в умовах процесу амідування

процесу амідування (180–190 °C) на 155-й хвилині відзначається різким зменшенням кислотного числа (з 46 до 22 мг КОН/г протягом 20 хв.), що пояснюється поглибленням реакції етерифікації та утворенням потрібних етерів триетаноламіну в цьому температурному діапазоні [20]. Кінцеве значення кислотного числа амідоетерної суміші (рис. 2) залежить від температурного режиму стадії етерифікації (рис.1). Проведення реакції етерифікації при 155–165 °C (рис. 1 крива 3) призводить до менш глибокого перетворення кислот на стадії амідування (рис. 2, крива 3) бо одночасно із прискоренням хімічної реакції інтенсифікується процес випаровування аміноспиртів.

Таким чином, спираючись на кінетичні дослідження (рис. 1, 2), а також зважаючи на технологічні можливості виробництв, можна дійти висновку, що оптимальною температурою стадії етерифікації при отриманні амідоетерних сумішей є 135–140 °C.

Відповідно до досліджень кінетики процесу, автори вивчали зміну захисних властивостей амідоетерних сумішей залежно від їх кислотного числа. Готували модельні консерваційні оливи на основі I-20A із вмістом інгібітора 8 %.

Захисні властивості досліджували за ГОСТ 9.054 методами 3 (випробування у камері сольового туману), і 4 (випробування у середовищі електроліту) на пластинах Ст08пс.

Рис. 3 ілюструє ефективність інгібіторів корозії, отриманих за таких масових (мольних) співвідношень вихідних компонентів: 1) олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін = 22,6 : 2,45 : 1 (4,8 : 1 : 1); 2) олеїнова кислота : триетаноламін : моноетаноламін :

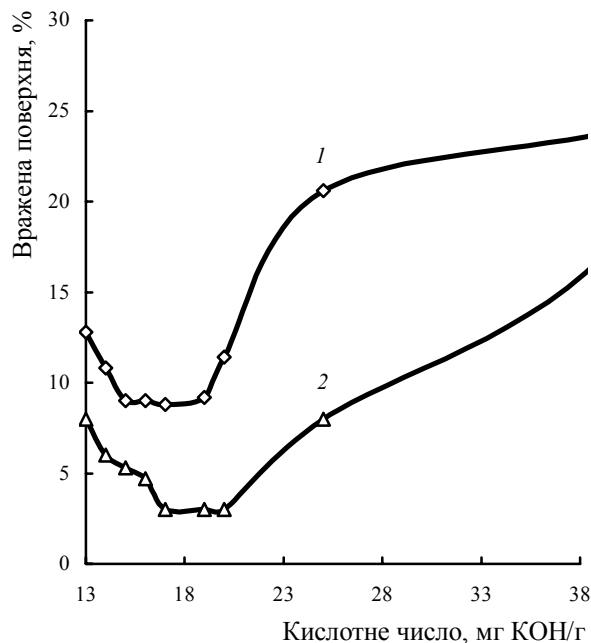


Рис. 3. Залежність відсотку враженої корозією площі пластин, від кислотного числа інгібітору, при випробуванні у електроліті

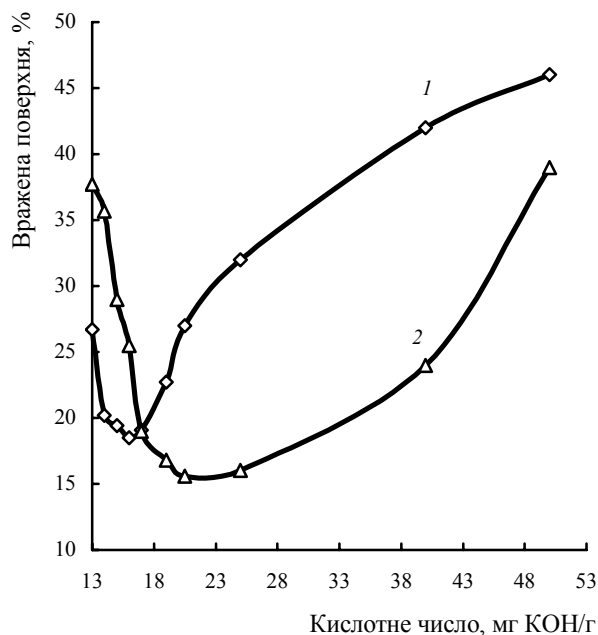


Рис. 4. Залежність відсотку враженої корозією площі пластин від кислотного числа інгібітору, при випробуванні у камері сольового туману

бурштинова кислота = 20 : 2,8 : 1,15 : 1 (8,3 : 2,2 : 2,2 : 1).

На рис. 3 (крива 1) наведено залежність площі пластин, ураженої корозією, від кислотного числа амідое-терних інгібіторів під час випробування у середовищі електроліту впродовж 9 діб.

Для таких умов випробувань за значень кислотного числа інгібітора 50–25 мг КОН/г спостерігали різке підвищення захисних властивостей. У разі зменшення цього показника до 19–15 мг КОН/г захисні властивості інгібіторів істотно не змінювалися, а при досягненні кислотного числа 13–14 мг КОН/г ефективність захисту зменшувалась.

На рис. 4 наведено залежність відсотка ураженої корозією площі від кислотного числа інгібіторів, при випробування у камері сольового туману протягом 2 діб. Максимальний захисний ефект спостерігали за кислотного числа 14–19 мг КОН/г для синтезу № 1, 17–25 мг КОН/г для синтезу № 2.

Наявність оптимумів захисної ефективності (рис. 3, 4) у процесі синтезу інгібіторів можна пояснити утворенням оптимальних співвідношень між естерами, амідами та проміжними сполуками, наприклад милами, що також є інгібіторами корозії [21]. Варто зазначити, що введення в синтез бурштинової кислоти підвищує захисну здатність інгібіторів. Очевидно, це пов'язано з тим, що в разі додавання двоосновної кислоти отримують два ряди етерів – кислі та середні, наявність яких покращує адгезію інгібітора до металеві поверхні.

Також досліджували вплив мольного співвідношення етаноламіну і триетаноламіну у реакційній суміші на ефективність інгібітора. Встановлено, що найвищу ефективність мають амідое-терні суміші, в яких

значення мольного відношення моноетаноламін : триетаноламін знаходиться в межах 20–30 : 1.

Отримані результати можуть бути використані при створенні виробництв оліворозчинних інгібіторів корозії чорних металів на основі етерів і амідів олеїнової і бурштинової кислот.

1. Кламанн Д., *Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты*, Пер. с англ., Под ред. Ю.С. Заславского, Москва, Химия, 1988.

2. *Топлива смазочные материалы технические жидкости, ассортимент и применение, Справочник*. Под ред. В. М. Школьников, Москва, ТЕХИНФОРМ, 1999.

3. Кожевников А.В., Паронькина Е. А., Романовская А.А. и др., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (12), 19–21.

4. Серов В.А., Малиновский Г.Т., Пимченко В.П., *Химия и технология топлив и масел*, 1978, (3), 46–49.

5. Вигдорович В.И., Шель Н.В., *Защита металлов*, 2005, **41**, 427–434.

6. Колотыркин Я.М., *Там же*, 1993, **29**, 179–182.

7. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. и др., *Маслорастворимые поверхностно-активные вещества*, – Москва, Химия, 1978.

8. Whittemore M., LaCrosse G., Riley J., *Pat.*, 6042742, USA, *Publ.* 28.03.2000.

9. Майко Л.П., Энглин А.Б., Вигант Г.Т., Захарова Н.Н., *Нефтепереработка и нефтехимия*, 1986, (10), 15–17.

10. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Шель Н.В.,

Защита металлов, 1996, **32**, (1), 56.

11. Левитин М. К., Консервирование приборов механизмов и оборудования и длительное хранение в различных климатических условиях, Ч. 1, Ленинград, Знание, 1966.

12. Ициксон Т.М., Каган Л.Х., Жарова Е.Я., Химия и технология топлив и масел, 1975, (8), 10–12.

13. Куковицкий М.М., Кашин А.А., Хайруллин Р.Н., Нефтепереработка и нефтехимия, 1972, (5), 20–21.

14. Жарова Е.Я., Иванова Е.А., Каган Л.Х., Химия и технология топлив и масел, 1974, (2), 43–44.

15. Темникова А.С., Ворончихина Л.И., Учен. зап. Твер. гос. ун-та, 1999, (5), 162–164.

16. Виленкин А.В., Калайтан Е.Н., Химия и технология топлив и масел, 1973, (6), 58–62.

17. Белов П.С., Заворотный В.А., Биколов А.З. и др., Получение и применение перспективных сложнэфир-

ных продуктов в качестве компонентов смазочных масел и пластификаторов, Москва, ЦНИИТЭ нефтехим, 1984.

18. Лесюк Г.В., Катализ и нефтехимия, 1997, (3), 72–76.

19. Лебедев Н.Н., Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза, Москва, Химия, 1988.

20. Галкин А.В., Кацов К.Б., Чучмарев А.С., Физикохимическая механика материалов, 1988, (В8452-В), 15.

21. Lachodny O., Corrosion Inhibitors: Publ. for EFC by the inst. of Materials, London, 1994. 104.

Надійшла до редакції 23.02.2007 р.

Синтез маслорастворимого ингибитора коррозии черных металлов на основе эфиров и амидов олеиновой кислоты

В.Т. Процишин, М.А. Голик

*Украинский НИИ нефтеперерабатывающей промышленности “МАСМА”,
Украина, 03680 Киев 142, ГСП, просп. Академика Палладина, 46; тел: (044) 424-04-84*

Приведены результаты исследовательских работ по созданию новых маслорастворимых ингибиторов коррозии черных металлов на основе эфиров и амидов олеиновой кислоты. Исследованы защитные свойства полученных амидоэфирных ингибиторов в зависимости от их кислотного числа. Установлены оптимальные значения кислотных чисел, при которых защитная эффективность ингибиторов максимальна.

The synthesis of oil-soluble corrosion inhibitors for ferrous metals on esters and amids oleinic acids basis

V.T. Protsyshyn, M.A. Golik

*Ukrainian Scientific-Research Institute of Oil Refining Industry, “MASMA”,
46, Acad. Palladin Avn., 03680, Kyiv 142, MSP, Ukraine, tel. (044) 424-04-84*

The article presents the results of research on new oil soluble corrosion inhibitors creation for ferrous metals based on esters and amides oleinic acid synthesis. Protective properties of esters and amides inhibitors synthesized depending on their acid number have been investigated. Optimum values of acid numbers providing maximum on inhibitors protective efficiency have been determined.