

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ АММОНИЙНЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ АМИНОЭТИЛЭТАНОЛАМИНА

С.С. Каткова, В.И. Левашова

Светлана Сергеевна Каткова*, Вера Ивановна Левашова

Кафедра химии и химической технологии, Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал, просп. Ленина, 49, Стерлитамак, Российская Федерация, 453103.

E-mail: katkova-svetlana@bk.ru*

*Данная статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме биологической коррозии стали в условиях добычи, транспортировки и переработки нефти. Выявлена и обоснована необходимость использования ингибиторов коррозии на месторождениях. В статье проанализированы характерные особенности коррозии, вызванной жизнедеятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий. В статье ставится задача рассмотреть эффективность новых аммонийных солей на основе аминоктилэтанолamina в качестве реагентов, обладающих ингибирующими и бактерицидными свойствами. Основное содержание исследования составляет анализ синтеза новых аммонийных соединений на основе аминоктилэтанолamina и хлористого бензила. В качестве исследовательской задачи авторами была определена попытка оценить влияние температуры, времени реакции, мольного соотношения на выход конечного продукта. На основании анализа данных характеристик установлены оптимальные условия проведения синтеза аммонийных солей. Значительное внимание уделяется испытаниям в качестве ингибиторов кислотной коррозии, в том числе определение скорости коррозии и степени защиты металла полученных новых аммонийных солей на основе аминоктилэтанолamina и хлористого бензила. Дается сравнение результатов проведения оценки ингибирующих свойств синтезированных солей, полученных с использованием индикатора скорости коррозии «Монитор-2М» и гравиметрическим методом. Приведены результаты оценки бактерицидной активности синтезированных соединений путем определения степени подавления сульфатовосстанавливающих бактерий с использованием культуры СВБ, выделенных из природных источников и идентифицированных как *Desulfovibrio desulfuricans*. Полученные результаты показали высокий уровень защитного действия синтезированных солей и возможность их использования в нефтедобывающей промышленности в качестве ингибиторов как кислотной, так и бактерицидной коррозии металлов.*

Ключевые слова: нефтедобыча, сульфатовосстанавливающие бактерии, коррозия, ингибитор, бактерицид, аминоктилэтанолamin, хлористый бензил, четвертичная аммонийная соль, синтез, скорость коррозии, бактерицидная активность

SYNTHESIS AND STUDY OF INHIBITORY PROPERTIES OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS BASED ON AMINOETHYLETHANOLAMINE

S.S. Katkova, V.I. Levashova

Svetlana S. Katkova*, Vera I. Levashova

Department of Chemistry and Chemical Technology, Bashkir State University, Sterlitamak branch, Lenina ave., 49, Sterlitamak, 453103, Russia
E-mail: Katkova-Svetlana@bk.ru*

*This article is devoted to the topical today biological corrosion problem of steel under the conditions of production, transportation and refining. The characteristics of corrosion caused by the vital activity of sulfate-reducing bacteria were analyzed. The article seeks to examine the effectiveness of new ammonium salts based on aminoethylethanolamine as reagents possessing inhibitory and antibacterial properties. The main content of the research is the analysis of the synthesis of new compounds based on ammonium aminoethylethanolamine and benzyl chloride. The optimal conditions of the synthesis were determined on the basis of the effect of temperature, reaction time, molar ratio of the final product output. The considerable attention was devoted to testing obtained new metal ammonium salts as acid corrosion inhibitors, including determining the corrosion rate and the degree of protection. The comparison of the results of the evaluation of the inhibitory properties of synthesized salts is presented using the rate indicator of corrosion "Monicor-2M" and gravimetric method. The results of the evaluation of bactericidal activity of the synthesized compounds were obtained with the determining the degree of suppression of sulfate-reducing bacteria SRB culture using isolated from natural sources and identified as *Desulfovibrio desulfuricans*. The results showed a high level of protective action of synthesized salts and their possible use in the oil industry.*

Key words: petroleum production, sulfate-reducing bacteria, corrosion inhibitor, bactericide, aminoethylethanolamine, benzyl chloride, quaternary ammonium salt, synthesis, corrosion rate, bactericidal activity

Для цитирования:

Каткова С.С., Левашова В.И. Синтез и исследование ингибирующих свойств аммонийных солей на основе аминокетилэтанолamina. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 72–76.

For citation:

Katkova S.S., Levashova V.I. Synthesis and study of inhibitory properties of quaternary ammonium salts based on aminoethylethanolamine. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 72–76.

ВВЕДЕНИЕ

Добыча нефти на месторождениях сопровождается существенным снижением эффективности и экологической безопасности нефтепромысловых объектов в связи с биологической коррозией.

Микроорганизмы влияют на коррозию металла. Это объясняется тем, что они изменяют состав коррозионной среды и разрушают защитные оксидные пленки на металле. В процессе их жизнедеятельности образуются продукты обмена, меняется газовый режим, состав электролита и его pH [1].

Сульфатвосстанавливающие бактерии (СВВ) восстанавливают сульфат в сульфид, образуя при

этом водород; последний реагирует с железом, образуя нерастворимый сульфид железа (II), который закупоривает поверхность пласта в призабойной зоне нагнетательных скважин. Кроме того, СВВ производят массу слизи, накапливающуюся в трубопроводах. Эти массы изолируют анаэробные участки, пригодные для развития сульфатвосстанавливающих бактерий, в результате чего создаются идеальные условия для коррозии [2].

Для подавления жизнедеятельности СВВ широко применяются бактерициды и ингибиторы коррозии.

Органические ингибиторы коррозии обеспечивают высокую степень защиты оборудования

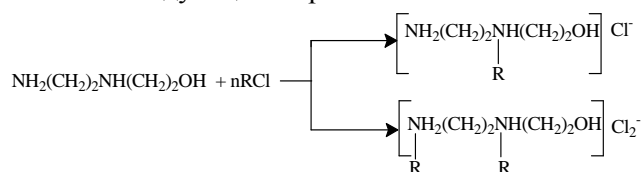
нефтедобычи и нефтесбора от коррозии при малых концентрациях в коррозионной среде, обладают быстрым действием и их применение экономически эффективно. Поэтому ни одно месторождение, содержащее агрессивные компоненты, не эксплуатируется без применения ингибиторной защиты от коррозии. Достоинством этого метода является его простота и экономичность, возможность использования как на новых скважинах, так и находящихся уже в эксплуатации, что позволяет в процессе освоения месторождений легко заменять существующий ингибитор на более эффективный, не нарушая при этом технологию добычи на промыслах [3].


Несмотря на имеющуюся широкую номенклатуру замедлителей коррозии и бактерицидов, идет постоянный поиск новых, более эффективных веществ, обеспеченных отечественной сырьевой базой, способных выступать как в роли ингибиторов универсального действия, так и бактерицидов, так как СВБ в водных средах быстро адаптируются к реагентам.

В данной работе представлены результаты исследований соединений на основе продуктов взаимодействия аминоэтилэтаноламина с хлористым бензилом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схематично реакцию взаимодействия аминоэтилэтаноламина с хлористым бензилом можно записать следующим образом:



где R – $\text{—CH}_2\text{—}$ , n = 1–2.

Синтезы проводились по следующей методике: в четырехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и водяным холодильником, помещали аминоэтилэтаноламин в водном растворе, включали нагрев водяной бани. При достижении нужной температуры добавляли алкенилхлорид через капельную воронку и начинали отсчет времени реакции. За ходом реакции следили по данным титрометрического анализа на ионы хлора [4].

Для исследования ингибирующих свойств полученного соединения были проведены испытания гравиметрическим методом по ГОСТ 9.506-09. Для проведения лабораторных испытаний образцы

стали зачищались наждачной бумагой, обезжиривались ацетоном, высушивались в эксикаторе, взвешивались на аналитических весах. Образцы погружали в ячейки с 20% соляной кислотой с концентрациями испытуемых солей: 0, 0,05, 0,1, 0,2 и 0,4 г/л. Продолжительность коррозионных испытаний каждого образца составляла 14 сут. После проведения испытаний с пластинок удаляли продукты коррозии, после чего их сушили и взвешивали [5].

Скорость коррозии (K) вычисляли по потере массы образцов по формуле (1):

$$K = \Delta m / (S \cdot \tau), \quad (1)$$

где Δm – потеря массы образца, г; S – поверхность образца, м²; τ – продолжительность воздействия коррозионной среды на образец, ч.

Эффективность защитного действия ингибитора характеризовали степенью защиты Z , %.

$$Z = (K_0 - K_{\text{инг}}) / K_0 \cdot 100\%, \quad (2)$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ – скорости коррозии образца без ингибитора и с ингибитором, г/м²·ч.

Оценку бактерицидной активности синтезированного соединения проводили путем определения степени подавления СВБ (%) [6]. Для оценки защитного действия реагента, подавляющего микробиологическую коррозию, использовали культуру СВБ, выделенную из природных источников и идентифицированную как *Desulfovibrio desulfuricans*. Дополнительное изучение культуры полученных микроорганизмов показало их соответствие генетическим коллекциям. В промышленную воду, содержащую СВБ, вводили дозируемое количество испытуемого реагента и выдерживали 24 ч при 32 °С. Затем по 1 мл этих проб вводили в склянку с питательной средой Постгейта. Пробы термостатировали при 32 °С в течение 15 сут, а затем определяли в них содержание сероводорода. В качестве контроля использовали пробы без добавок реагента. опыты повторяли дважды.

Бактерицидную активность оценивали по степени подавления роста СВБ по формуле:

$$S = (C_1 - C_2) / C_1 \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_1 и C_2 – содержание H₂S соответственно в контролируемой и исследуемой пробах, мг/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезы проводили в растворе обессоленной воды при атмосферном давлении, в интервале температур от 30 до 90 °С, в мольном соотношении от 1:1 до 1:2,2. Продолжительность реакции менялась от 1 до 4 ч.

С целью определения оптимальных условий синтеза аммонийной соли изучено влияние

температуры, продолжительности реакции и мольного соотношения реагирующих веществ на выход целевого продукта.

Влияние температуры реакции на выход аммонийных солей представлено на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с повышением температуры выход продуктов реакции увеличивается. Максимальный выход аммонийных солей на основе аминоэтилэтаноламина и бензилхлорида при мольном соотношении 1:1 и 1:2 достигается при температуре 90 °С и составляет 88,1% и 96,5% соответственно. Дальнейшее увеличение температуры нецелесообразно, т.к. синтез проходит с количественным выходом аммонийной соли.

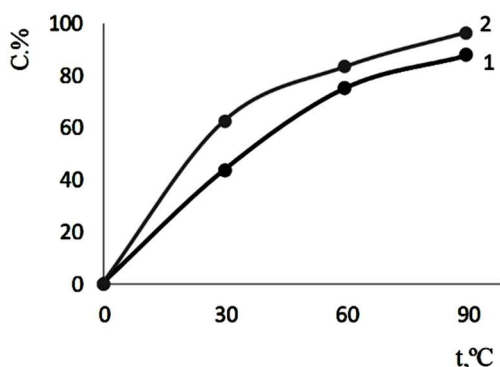


Рис. 1. Влияние температуры реакции на выход аммонийных солей при продолжительности реакции 4 ч. 1 – моно-N-бензиламиноэтилэтаноламинохлорид; 2 – ди-NN'-бензиламиноэтилэтаноламинодихлорид

Fig. 1. Effect of the reaction temperature on the yield of ammonium salts at a reaction time of 4 h. 1 – mono-N-benzylaminoethylethanolaminochlorid; 2 – di-NN'-benzylaminoethylethanolaminodichlorid

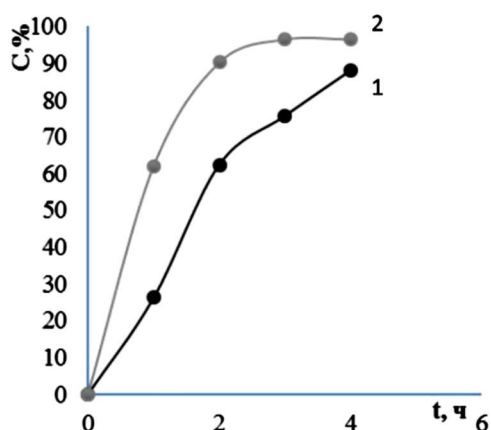


Рис. 2. Влияние продолжительности реакции на выход четвертичных аммонийных солей в водной среде при температуре 90 °С. 1 – мольное соотношение аминоэтилэтаноламин : хлористый бензил – 1:1; 2 – мольное соотношение аминоэтилэтаноламин : хлористый бензил – 1:2

Fig. 2. Effect of reaction duration on yield of quaternary ammonium salts in an aqueous medium at a temperature of 90 °C.

1 – aminoethylethanolamine : benzyl chloride molar ratio - 1:1; 2 – aminoethylethanolamine : benzyl chloride molar ratio - 1 : 2

Влияние продолжительности реакции на выход аммонийных солей при температуре 90 °С представлено на рис. 2.

Установлено, что для моно-N-бензиламиноэтилэтаноламинохлорида реакция идет с высокой скоростью и достигает максимального выхода 88,3% за 4 ч. А для ди-NN'-бензиламиноэтилэтаноламинодихлорида максимальный выход 96,5% достигается уже за 3 ч.

Изучено влияние мольного соотношения реагирующих веществ на выход реакции. Установлено, что при эквимольном соотношении реагентов достигается высокий выход целевых продуктов, однако при увеличении количества хлористого бензила до мольного соотношения 1:1,2 и 1:2,2 выход увеличивается на 1-1,5%.

Таким образом, оптимальными условиями получения аммонийных солей в водной среде являются:

для моно-N-бензиламиноэтилэтаноламинохлорида температура – 90 °С; время проведения реакции – 4 ч.; мольное соотношение – 1,0:1,2;

для ди-NN'-бензиламиноэтилэтаноламинодихлорида: температура – 90 °С; время проведения реакции – 3 ч.; мольное соотношение – 1,0:2,2.

Для изучения ингибирующих свойств полученных соединений были проведены испытания по определению скорости коррозии гравиметрическим методом. Результаты проведенных испытаний представлены на рис. 3.

Оценка ингибирующих свойств полученного соединения гравиметрическим методом показала, что обе соли обладают ингибирующими свойст-

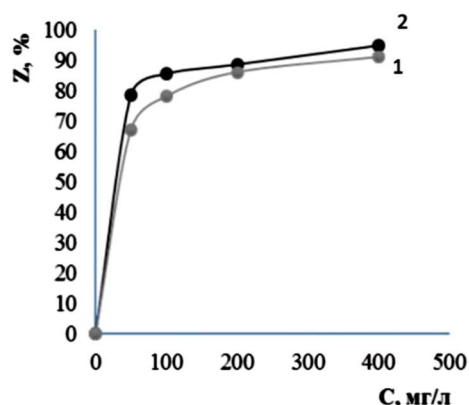


Рис. 3. Зависимость ингибирующих свойств от концентрации ЧАС в растворе 20% соляной кислоты. 1 – моно-N-бензиламиноэтилэтаноламинохлорид; 2 – ди-NN'-бензиламиноэтилэтаноламинодихлорид

Fig. 3. The dependence of the inhibitory properties on QAC concentrations in solution of 20% hydrochloric acid. 1-mono-N-benzylaminoethylethanolaminochlorid; 2-di-NN'-benzylaminoethylethanolaminodichlorid

вами. Защитный эффект для моно-N-бензиламиноэтилэтанолминоклорида составил 91%, а для ди-NN'-бензиламиноэтилэтанолминоклорида – 94,8% при концентрации 400 мг/л.

Результаты проведения оценки ингибирующих свойств полученных соединений с использованием индикатора скорости коррозии «Монитор-2М» показали, что степень защиты для моно-N-бензиламиноэтилэтанолминоклорида составил 95,3%, а для ди-NN'-бензил-аминоэтилэтанолминоклорида – 97,8%.

Таблица

Бактерицидная активность синтезированных соединений
Table. The bactericidal activity of the synthesized compounds

№	Синтезированные аммонийные соли	Степень подавления СВБ, % при концентрации реагента, мг/л			
		50	100	150	200
1	моно-N-бензиламиноэтилэтанолминоклорид	47	78	94	100
2	ди-NN'-бензиламиноэтилэтанолминоклорид	58	81	100	100

Результаты проведения оценки бактерицидной активности синтезированных соединений представлены в таблице.

Данные таблицы показывают, что аммонийная соль, синтезированная на основе аминоэтилэтанолмина и хлористого бензила, обладает высоким бактерицидным эффектом и подавляет 100% СВБ при концентрации 200 мг/л.

ВЫВОДЫ

Полученные результаты показали эффективность синтезированных аммонийных солей в качестве ингибиторов широкого спектра действия. Уровень защитного действия синтезированных солей достаточен для использования в нефтедобывающей промышленности. Антибактериальное действие, проявляемое ими, по отношению к СВБ, наиболее опасных в условиях добычи, транспортировки и переработки нефти, позволяют рекомендовать их в качестве ингибиторов коррозии стали в данной отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сухотин А.М., Богачев А.Ф., Пальмский В.Г. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Коррозия под действием теплоносителей, хладагентов и рабочих тел. Л.: Химия. 1988. 360 с.
2. Ибрагимов Н.Г., Хафизов А.Р., Шайдаков В.В. Осложнения в нефтедобыче. Уфа: Издательство научно-технической литературы "Монография". 2003. 302 с.
3. Левашова В.И., Казакова Е.В. Азотосодержащие органические ингибиторы коррозии для нефтедобывающей промышленности. Стерлитамак: Стерлитамакский фил. БашГУ. 2015. 102 с.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: Химия. 1965. 895 с.
5. ГОСТ 9.506-09. Ингибиторы коррозии металлов в водных нефтяных средах. Метод определения защитной способности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2009. 16 с.
6. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного действия реагентов/РД 39-3-973-83. Уфа: ВНИИСПТ. 2004. 36 с.

REFERENCES

1. Sukhotin A.M., Bogachev A.F., Palmisky V.G. The corrosion resistance of the equipment of chemical plants. Corrosion under the effect of heat transfer fluids, refrigerants and working fluids. L.: Khimiya. 1988. 360 p. (in Russian).
2. Ibragimov N.G., Khafizov A.R., Shaiydakov V.V. Complications in oil production. Ufa: Publisher of scientific literature "Monographia". 2003. 302 p. (in Russian).
3. Levashova V.I., Kazakova E.V. Nitrogen-containing organic corrosion inhibitors for the oil industry. Sterlitamak: Sterlitamak fil. Bashkir State University. 2015. 102 p. (in Russian).
4. Charlo G. Methods of Analytical Chemistry. M.-L.: Khimiya. 1965. 895 p. (in Russian).
5. GOST 9.506-09. Metal corrosion inhibitors in aqueous media oil. Method for determination of protective ability. M.: Publisher IPC Standards. 2009. 16 p. (in Russian).
6. Method of controlling microbial infestation of oilfield waters and evaluation of the protective action of the reagents / RD 39-3-973-83. Ufa: VNIISPT 2004. 36 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 05.10.2016
Принята к опубликованию 16.01.2017

Received 05.10.2016
Accepted 16.01.2017