**Миракян Сергей Мартунович. Ингибиторы коррозии на основе некоторых карбо- и гетероциклических соединений: диссертация ... кандидата Технических наук: 02.00.13 / Миракян Сергей Мартунович;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»], 2018**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙФЕДЕРАЦИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИМ государственный нефтяной

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



МИРАКЯН СЕРГЕЙ МАРТУНОВИЧ

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НЕКОТОРЫХ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доктор технических наук Латыпов Олег Ренатович

Уфа 2018

СОДЕРЖАНИЕ

С.

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1. Основные методы получения ряда известных органических 11 ингибиторов коррозии
2. Общие закономерности процессов коррозии углеродистых 21 сталей в условиях нефтехимических предприятий
3. Методы защиты конструкционных материалов оборудования на 25 предприятиях нефтехимии

ГЛАВА 2 РЕЗУЛЬАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 30

1. Синтез потенциальных ингибиторов коррозии на основе 30 доступных продуктов нефтехимии замещенных *гем-* дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов
2. Оценка эффективности защитного действия синтезированных 40 соединений в условиях электрохимической коррозии углеродистых сталей в агрессивных средах нефтехимических производств
3. Разработка эффективных ингибиторов коррозии углеродистых 56 сталей для минерализованных водных сред нефтехимических предприятий
4. [Оценка биоцидного действия синтезированных соединений 68](#bookmark13)
5. [Рекомендации по применению ингибиторов коррозии 72](#bookmark14)

ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 74

1. Методы синтеза карбо- и гетероциклических соединений, 74 исследованных в качестве ингибиторов коррозии
2. Экспериментальные методы исследования коррозии 87 углеродистых сталей
3. Методика оценки биоцидного действия соединений 103

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ 108

[СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ 110](#bookmark32)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 111

ПРИЛОЖЕНИЯ 123

ВВЕДЕНИЕ Актуальность темы исследований

Практически все технологические процессы переработки углеводородного сырья и нефтехимического производства требуют постоянного температурного режима, поэтому система водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях является одним из главных элементов технологического процесса. Вместе с этим, тенденция увеличения объемов производства способствует постоянному росту потребления водных ресурсов. При постоянной эксплуатации в системах оборотного водоснабжения нефтехимических предприятий из-за концентрации агрессивных компонентов охлаждающей воды в теплообменном оборудовании и технологических трубопроводах возникает ряд взаимосвязанных проблем: солеотложение, коррозия и биообрастание. Высокая агрессивность технологической среды связана с присутствием в ней растворенных газов *(H2, CO2* и O2), механических примесей, ионов солей *(Ca2+, Mg2+, Na+, SO42', Cl'),* а также микроорганизмов, которые вызывают активную биокоррозию металла оборудования водооборотных систем в процессе жизнедеятельности. Поэтому разработка современных методов защиты от коррозии водооборотных систем нефтехимических предприятий является одной из важнейших проблем отрасли.

Наиболее эффективным и экономичным методом защиты от коррозии водооборотных систем является реагентная подготовка воды (ингибиторная защита). Применение реагентной обработки на нефтехимических предприятиях даёт следующие преимущества: повышение ресурса эксплуатации

нефтехимического оборудования; непрерывность технологических процессов; улучшение теплообмена и гидродинамики за счёт уменьшения биообрастания, отложения солей жёсткости и продуктов коррозии; увеличение срока пробега технологического оборудования; возможное сокращение потерь оборотной воды и сокращение подачи подпиточной воды. Однако одновременное применение разнородных реагентов (ингибиторов коррозии и солеотложения, биоцидов) может вызвать их частичную нейтрализацию и образование новых коррозионных компонентов, способствующих развитию локальной коррозии оборудования. В настоящее время преимущественным направлением совершенствования реагентной обработки является разработка новых композиций, обладающих синергетическим эффектом. Так, наиболее выгодно применять комплексные реагенты, включающие в себя ингибиторы коррозии углеродистых сталей и биоциды. Обработка технологического оборудования водооборотных систем нефтехимических предприятий комплексными реагентами позволяет полностью исключить общую и локальную коррозию, а также предотвратить биокоррозию и биообрастание теплообменного оборудования.

Тема и содержание диссертационной работы исследований соответствуют формуле 02.00.13: получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др...(п. 3); глубокая переработка нефти, утилизация побочных продуктов и отходов. Мероприятия по охране окружающей среды в процессах нефтехимии. (п. 5).

Степень разработанности темы

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях присутствовали сведения о применении ингибиторов коррозии на основе карбо- и гетероциклических соединений. Однако данные о применении комплексных реагентов, включающих в себя ингибиторы коррозии углеродистых сталей и биоциды на основе гетероциклических соединений, отсутствовали. Таким образом, тема исследования была практически неразработанной.

Исследование выполнено в рамках гранта Российского научного фонда (проект №15-13-10034).

Цель работы

Создание комплексных реагентов нового поколения на основе некоторых гетеро- и карбоциклических соединений для обеспечения безопасной эксплуатации оборудования систем водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях.

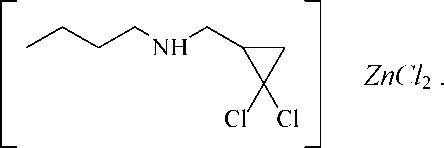
Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Анализ и обобщение мирового опыта применения гетеро- и карбоциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии для оборудования систем водооборотного снабжения на нефтехимических предприятиях.
2. Обоснование выбора известных расчетных и экспериментальных методов коррозионных исследований для оценки активности ингибиторов электрохимической и биологической коррозии на основе некоторых карбо- и гетероциклических соединений.
3. Анализ результатов проведенных исследований и разработка способа определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний, обеспечивающих высокую достоверность получаемых результатов.
4. Использование расчетных и эмпирических методов оценки основных квантово-химических параметров с целью определения ингибирующей способности синтезированных соединений.
5. Определение характера воздействия карбо- и гетероциклических соединений на жизнедеятельность микроорганизмов.
6. Разработка состава эффективного комплексного ингибитора коррозии на основе карбо- и гетероциклических соединений для уменьшения скорости коррозии углеродистых сталей.

Научная новизна

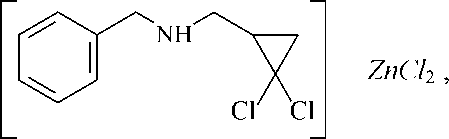
1 Улучшены методы получения полифункциональных *гем-* дихлорциклопропанов и 1,3-диоксацикланов. Синтезирован ряд вторичных и третичных аминов, амидов, уретанов и мочевин, содержащих приведенные карбо- и гетероциклические фрагменты. Определены условия, обеспечивающие высокий выход и селективность образования целевых соединений.

1. Выявлено смещение электродного потенциала в катодном направлении в присутствии синтезированных соединений, содержащих 2,2-диметил-гем- дихлорциклопропановый фрагмент, что способствует электрохимической поляризации металлической поверхности и значительному повышению поляризационного сопротивления, выраженному в адсорбционном воздействии на поверхность стали и инверсионном изменении характера реакции катодного выделения водорода.
2. Установлено, что наивысшую степень защиты ингибитор МС-2, разработанный на основе К-[(2,2-дихлорциклопропил) метил] бутан-1-амина, проявляет при концентрации 0,1 г/л в комплексе с солями переходных металлов



Защитный эффект увеличивается с повышением его концентрации в коррозионной среде (более 90 %), не проходя экстремума, что определяет его высокие технологические свойства, которые можно применить в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали.

4 Показано, что разработанный ингибитор МС-1 вида



имеет высокие биоцидные свойства в оборотной воде нефтехимического предприятия: снижает рост аэробных микроорганизмов на 4 порядка и полностью исключает рост микрогрибов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании возможности применения разработанных ингибиторов коррозии на основе некоторых синтезированных карбо- и гетероциклических соединений для обеспечения надежной эксплуатации оборудования нефтехимических предприятий.

Практическая значимость работы заключается в следующем.

1. Разработан способ определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний, обеспечивающий высокую достоверность полученных результатов.
2. Представлены два состава комплексных реагентов для уменьшения скорости коррозии углеродистых сталей в средах нефтехимических предприятий и для снижения опасности биокоррозии и биообрастания.

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении активности синтезированных карбо- и гетероциклических соединений в отношении ингибирования коррозионных процессов на поверхности углеродистых сталей в широком диапазоне pH (от 0 до 7). При этом применялись следующие методы: разработанный при участии автора способ определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности на основе электрохимических методов коррозионных испытаний; стандартные методы измерения электрохимических параметров технологических жидкостей; усовершенствованные автором методы гравиметрических и потенциодинамических испытаний ингибиторов коррозии; методы определения микробиологической зараженности технологической среды.

Положения, выносимые на защиту

1. Научное обоснование возможности и перспективности применения некоторых карбо- и гетероциклических соединений в качестве ингибиторов коррозии углеродистых сталей в технологических средах нефтехимических предприятий.
2. Обоснование корректности предлагаемых в работе расчетных методов определения адсорбционной способности синтезированных соединений на металлической поверхности.
3. Доказательство эффективности некоторых карбо- и гетероциклических соединений в качестве эффективных биоцидов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов работы обеспечивалась применением широко апробированных, а также оригинальных методов и методик экспериментальных исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы[[1]](#footnote-1) доложены и обсуждены на: международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (г. Уфа, 2015 г., 2017 г.); VIII международной школе-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» (г. Уфа, 2015 г.); II Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: Химические науки» (г. Уфа, 2016 г.); международной научно­практической конференции «Нефтегазопереработка - 2017» (г. Уфа, 2017 г.); VII международной научно-практической конференции «Практические аспекты

нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2017 г.); 68-й научно-технической

конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ (г. Уфа, 2017 г.). Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 102 наименования, приложений; изложена на 126 страницах машинописного текста, включает 37 рисунков, и 15 таблиц.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. С выходами, близкими к количественным, получены вторичные и третичные амины, амиды, уретаны и мочевины, содержащие *гем-* дихлорциклопропановый и 1,3-диоксациклановый фрагменты. Установлено, что использование полярных растворителей позволяет на 5 - 15% повысить выход целевых полифункциональных карбо- и гетероциклов.
2. На основании результатов расчетных и экспериментальных методов коррозионных исследований показано, что синтезированные карбо- и гетероциклические соединения 2, 3, 4, 9, 13, 16 и 22 обладают

удовлетворительной степенью защиты, превышающей 50 %. Синтезированное соединение 3, содержащее 2,2-диметил-гем-дихлорциклопропановый фрагмент, способствует уменьшению кислотной коррозии углеродистой стали почти в 5 раз.

1. Потенциодинамические методы исследования синтезированных соединений показали, что большинство из них обладает способностью поляризовать металлическую поверхность, что существенно снижает ток коррозии. Выявлено высокое поляризационное сопротивление соединений 2, 3 и 22 в кислой среде (вплоть до 400 Ом), что обнаруживает высокую адсорбцию этих соединений на поверхности металла.
2. Расчет квантово-химических индексов синтезированных соединений позволил установить достоверную корреляцию степени защиты металла, рядом изученных органических соединений, с энергией верхней занятой молекулярно орбитали - вномо.
3. Определено влияние синтезированных карбо- и гетероциклических соединений на рост и размножение бактерий, плесневых грибов и дрожжей, как правило присутствующих в водооборотных средах нефтехимических предприятий. Доказано, что соединения 2 и 3 (в концентрации 0,1 г/л) снижают

Л

количество микроорганизмов в изученной среде до 10 кл./мл, т.е. на 4 порядка.

1. На основе карбо- и гетероциклических соединений 2 и 3 с солями переходных металлов разработаны комплексные ингибиторы коррозии МС-1 и

МС-2, снижающие скорость коррозии углеродистых сталей. Результаты сравнения разработанных ингибиторов с известным ИНК-1 (М) показали высокую сопоставимость результатов испытаний в оборотной воде водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» - ОАО «Башнефть-Новойл» и высокую степень защиты (90 %).

Разработанные ингибиторы МС-1 (ингибитор коррозии-биоцид для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов) и МС-2 (ингибитор коррозии для оборотных вод повышенной коррозионной агрессивности) рекомендуются к применению в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали.

СПИСОК СОКРАШЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВАК - высшая аттестационная комиссия; д.т.н. - доктор технических наук;

ОАО - открытое акционерное общество;

ООО - общество с ограниченной ответственностью;

РФ - Российская Федерация;

ПАВ - поверхностно-активные вещества;

ФГБОУ ВО «УГНТУ» - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин, А.В. Разработка и производство реагентов для процессов нефтедобычи на основе а-метилстирола и формальдегида: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.13 / Тюрин Александр Владимирович. - Уфа, 1988. - 201 с.
2. Князева, Л.Г. Технологические аспекты получения и применения антикоррозионных покрытий на базе продуктов очистки отработавших моторных масел / Л. Г. Князева, В. И. Вигдорович, А. И. Петрашев, В. В. Остриков,
3. Д. Прохоренков // Коррозия: материалы, защита. - 2010. - №12. - С. 1 - 3.
4. Гончарова, О.А. Защита металлов от коррозии летучими аминами и композициями на их основе: дис. ... канд. хим. наук: 05.17.03 / Гончарова Ольга Александровна. - Москва, 2010. - 136 с.
5. Валиев, В.Ф. Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина / В. Ф. Валиев, Г. З. Раскильдина, Р. М. Султанова,
6. С. Злотский // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2015. - № 9. - C. 2095 - 2099.
7. Когановский, А.М. Адсорбция органических веществ из воды / А. М. Когановский, Н. А. Клименко, Т. М. Левченко, И. Г. Рода. - Л.: Химия, 1990. - 256 с.
8. Агрес, Э.М. К вопросу об адсорбируемости органических соединений на металлах / Э. М. Агрес [и др.] // Журнал физической химии. - 1975. - Т. 49. - № 4. - С. 986 - 989.
9. Ханченко М.В. Разработка ингибитора коррозии из доступного нефтехимического сырья: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Ханченко Марина Владимировна. - Уфа, 1992. - 183 с.
10. Ханченко, М.В. Синтез 2,6,6-триалкил(арил)-5,6дигидро-2Н-1,3- оксазинов / М. В. Ханченко, Н. А. Романов // Тез. докл. всесоюзн. совещ. «Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения потребности ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований». - Ярославль, 1987. - С. 186.
11. Сопрунюк, Н.Г. Ингибиторы комплексного действия на основе серосодержащих соединений / Н. Г. Сопрунюк, В. И. Лубенец, Т. К. Билозор, Л. В. Яницкая // Матер. междунар. конф. «Проблемы коррозии и противокоррозионная защита конструкционных материалов». Коррозия-94. - Львов, 1994. - С. 184.
12. Сопрунюк, Н.Г. Разработка и применение ингибиторов на основе органосодержащих полимолибдатов / Н. Г. Сопрунюк, Л. В. Яницкая, Н. Б. Врецена, Г. А. Дзяна // Защита металлов. - 1995. - Т. 31. - № 6. - С. 653 - 655.
13. Радушев, Р.Г. Гидразиды карбоновых кислот как ингибиторы коррозии стали / Р. Г. Радушев, А. Б. Шеин, Р. Г. Аитов // Защита металлов. - 1992. - Т. 28. - № 5. - С. 845 - 848.
14. Вигдорович, В.И. Защитная эффективность композиций на базе индивидуальных аминов и углеводородов серии С6-15 и масла И-20А при коррозии углеродистой стали / В. И. Вигдорович и [др.] // Химия и химическая технология. - 2002. - Т. 45. - № 5. - С. 92 - 95.

1. Выражаю признательность и благодарность член корр. АН РБ С.С. Злотскому за постоянное внимание, интерес и помощь в работе. [↑](#footnote-ref-1)