

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМ. АКАДЕМИКА Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА**

На правах рукописи

Хани Мохаммед Абд Эль-Латиф Ахмед

**Синтез и исследование ингибиторов коррозии на основе
некоторых растительных масел для защиты от CO₂
коррозии.**

Специальность: **23 14.01** – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Баку -2013

Работа выполнена в Институте нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана

Научные руководители:

член – корреспондент НАН Азербайджана,

доктор химических наук, проф.

В. М. Аббасов

доктор технических наук, проф.

Л.И.Алиева

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

Е. Ш. Абдуллаев

доктор химических наук, профессор

П. Ш. Мамедова

Ведущая организация:

Азербайджанская Государственная
Нефтяная Академия, кафедра
«Химия и технология переработки
нефти и газа»

Защита состоится **«5» июня** 2013 г. в 10⁰⁰ часов на заседании Диссертационного Совета D 01.031 при Институте Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана по адресу:

AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана

Автореферат разослан: **«25» апреля** 2013 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D 01. 031

д.х.н., проф.



М.Д. Ибрагимова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы: Коррозия металлов, приводящая в негодность оборудование и выводящая из строя нефте – и газопроводы, наносит огромный ущерб экономике. Процесс коррозии сопровождается авариями, многотоннажным разливом нефтепродуктов и токсичных веществ, что осложняет экологическую обстановку. Скорость коррозии ускоряется в десятки раз если в среде присутствует кислород, диоксид углерода, соли или другие продукты. Наличие в среде CO_2 большая проблема в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, так как для повышения нефтеотдачи пластов и уменьшения вязкости нефтей в скважины закачивают углекислый газ, который, растворяясь в воде, образует угольную кислоту, более агрессивную, чем хлористоводородная кислота при одинаковых рН среды. Несмотря на то, что углеродистая сталь обладает низкой устойчивостью к действию CO_2 -содержащей среды, она широко используется в нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности, главным образом, по экономическим причинам.

При использовании углеродистой стали в CO_2 -содержащей среде происходит образование карбоната железа FeCO_3 , и, когда отсутствуют благоприятные условия необходимо применение ингибиторов коррозии.

Широкое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) обусловлено, с одной стороны, их функциональными возможностями, а с другой- технико - экономической эффективностью этих соединений. Одной из наиболее важных областей использования ПАВ является нефтяная и нефтеперерабатывающая промышленность - при защите от коррозии стального оборудования, используемого при бурении, добыче, транспортировке и переработке углеводородного сырья. Эффективность торможения процесса коррозии, главным образом, зависит от концентрации ингибитора и времени контакта с поверхностью металла, формы его существования в растворе. Применение ингибиторов коррозии наиболее эффективное и рациональное средство контроля коррозии в нефтяной и газовой промышленности, однако, выбор и использование их осложняется изменчивостью агрессивной среды. Углекислотная коррозия применительно к нефтяной промышленности определилась сравнительно недавно и ассортимент ингибиторов торможения этого вида поражения металлов весьма ограничен. В связи с этим, разработка ингибиторов коррозии, обладающих эффективностью в CO_2 содержащей среде с различной степенью минерализации и нетоксичных для окружающей среды является актуальной проблемой.

Цель и задачи исследований: Целью работы являлось создание эффективных и экологически безопасных ингибиторов коррозии металлов в CO_2 содержащей минерализованной среде, максимально отражающей условия эксплуатации оборудования, выяснение механизма действия

реагентов и установления корреляции между молекулярной структурой синтезированных соединений и их тормозящим действием.

В соответствии с поставленной целью в диссертации решались следующие задачи:

- синтез ингибиторов коррозии на основе различных видов растительных масел (хлопковое, кукурузное, подсолнечное и пальмовое).
- изучение физико-химических, мицеллообразующих и адсорбционных свойств синтезированных ингибиторов;
- исследование торможения процесса коррозии в присутствии полученных соединений в CO_2 содержащей среде;
- нахождение термодинамических параметров процесса коррозии;
- спектроскопический анализ поверхности металлических образцов до и после процесса коррозии;
- исследование тормозящего действия синтезированных ингибиторов в CO_2 -содержащей среде, имитирующей состав пластовых вод нефтяных месторождений;
- изучение нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств синтезированных ингибиторов;
- исследование корреляционной зависимости эффективности торможения коррозии от их молекулярной структуры с привлечением квантово-химических расчетов.

Научная новизна диссертации: Впервые разработаны новые нетоксичные для окружающей среды ингибиторы углекислотной коррозии стали на основе растительных масел. Проведены систематические исследования по установлению структуры полученных соединений и определены их мицеллообразующие, нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства. Было установлено, что адсорбция ингибиторов на поверхности стали подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Впервые проведены квантово-химические расчеты и установлена зависимость между тормозящим действием ингибиторов коррозии и их молекулярной структурой.

Практическая ценность: Разработанные ингибиторы коррозии позволяют полностью приостановить коррозию стали в CO_2 содержащей минерализованной среде при повышенной температуре. Полученные соединения являются эффективными ПАВ и могут быть использованы в качестве нефтесобирателей и нефтедиспергаторов при удалении нефтяных пленок с поверхности вод.

Личное участие автора: Исследования, результаты которых отражены в данной диссертации, их интерпретация и обобщение выполнены самим соискателем.

Апробация работы: Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных конференциях, таких как, 1st Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry (24-26 November 2012-

Alexandria – **Egypt**); EUROCORR/2012 “The European Corrosion Congress” (9 - 13 September 2012- Istanbul-**Turkey**); The Republic Scientific Conference dedicated to 100 years jubilee of acad. A. M. Guliyev (7-8 November 2012, Baku-**Azerbaijan Republic**); 8th Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference “New processes, technologies, materials” (3–6 October 2012, Baku, **Azerbaijan Republic**); 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference “16 th APCCC” (21-24 October 2012, Crowne Plaza, Kaohsiung, **Taiwan**); NACE corrosion “NACE International's 68th annual conference” (17-21 March 2013- Orlando, Florida, **USA**); Proceedings of the 2nd International Science "Ecology Problems of Nature and Society" dedicated to the 105th anniversary of the prominent representative of Azerbaijan Science, Academician Hasan Aliyev (7-8 November 2012- Baku, **Azerbaijan Republic**); The 50th international conference of the Sumgait State University Dedicated to materials, "Modern problems of monomers and polymers chemistry" (30-31 October 2012, Sumgait, **Azerbaijan Republic**); 1st Sohag Annual Chemistry Workshop 2013 – SACW (24 March 2013, Sohag, **Egypt**).

Публикация работы: Результаты этой диссертации опубликованы в 21 научных статьях в республиканских и международных журналах; две статьи в Chemistry Journal; статья в Advances in Applied Science Research; статья в Global Journal of Physical Chemistry; статья в Advances in Materials and Corrosion; статья в Caspian Journal of Applied Sciences Research; статья в Material science journal; статья в American Journal of Physical Chemistry; статья в Journal of Surfaces and Interfaces of Materials; пяти статьях в Petrochemical and refining processes; две статьи в Sciences of Fundamental Scientific Works; статья в News of Azerbaijan high technical educational institutions; статья в The Journal of the Korean Chemical Society; статья в 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference; статья в NACE Corrosion/2013 (Florida, **USA**); В сборнике обзорных статей- Баку. Элм. 2013 и монографии в Lambert Academic Publishing (LAP 2012, Germany), ISBN-13: 978-3-659-27923-2.

Объём и структура работы: Диссертация изложена на **200** стр., включает **34** таблицы и **77** рисунков. Состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы из **253** наименований.

Достоверность результатов: подтверждается применением современных химических и физико-химических методов исследования, выполненных с высокой точностью.

Во введении. Обоснована актуальность, практическая значимость и научная ценность работы, кратко изложено содержание диссертации.

В первой главе. (Литературный обзор) критически проанализированы литературные данные по общей теории коррозии в присутствии диоксида углерода, его механизм и факторы, влияющие на этот тип коррозии.

Во второй главе. Приведено описание объектов исследования, методик проведения эксперимента и анализа.

В третьей главе. Изложены результаты работ по определению структурных характеристик, физико-химических свойств ингибиторов и их тормозящего действия на углекислотную коррозию стали.

В четвертой главе. Изложены результаты синтезов по получению комплексов ПАВ, выявлены их структурные особенности и эффективность действия в качестве ингибиторов коррозии.

В пятой главе. Описываются результаты работ по исследованию ингибирующих, нефтесобирающих и нефтедиспергирующих свойств синтезированных ПАВ в CO_2 содержащей среде, имитирующей условия нефтяных месторождений.

В шестой главе. Представлены теоретические квантово- химические исследования зависимости эффективности действия ингибиторов коррозии от их молекулярной структуры.

Выводы отражают основные результаты работы и достижение поставленной цели.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве исходных продуктов синтеза были использованы различные растительные масла (подсолнечное, кукурузное, хлопковое, пальмовое), из которых были выделены жирные кислоты (схема 1). Химическая структура синтезированных кислот была подтверждена ИК-Фурье спектроскопией и физико-химическими методами анализа (табл.1).

На основе полученных жирных кислот, проведено сульфатирование. Продукт сульфатирования жирных кислот также охарактеризован ИК-Фурье спектроскопией и физико-химическими методами.

Ингибиторы были синтезированы на основе сульфатированных жирных кислот. Сульфатированную жирную кислоту брали в эквимолярном соотношении с растворами NaOH , KOH , NH_4OH и моно - и диэтанололамином при комнатной температуре с образованием солей натрия, калия, аммония и моно, диэтанолламинных комплексов, соответственно. Были синтезированы пять поверхностно-активных веществ типа сульфатированных жирных кислот с высокой степенью чистоты следующего состава: $[R\text{-CH}(\text{OSO}_3M)\text{-COOM}]$ (где $M = \text{Na}$ (I), K (II), NH_4 (III), $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (IV) и $-\text{N}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH})_2$ (V)) (схема 1).

При получении комплексов ПАВ, сульфокислоты были взяты в мольном соотношении 1:2 с этиламином, диметиламином и диэтиламином. Полученные комплексы, как правило, вязкие жидкости (схема 2).

Химическая структура синтезированных ингибиторов

ИК - Фурье спектроскопия

Структурная характеристика очищенных продуктов выделенных и синтезированных кислот (жирные кислоты и сульфатированные жирные кислоты) была подтверждена ИК- Фурье спектроскопией в диапазоне частот $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$ (рис. 1). Максимум при 1709 см^{-1} соответствует $\text{C} = \text{O}$

карбоновой группы, в то время как пик при 1550 см^{-1} возникает из-за связи $\text{C}=\text{C}$. Эта связь была нарушена после процесса сульфатирования. Пик при 1377 см^{-1} связан с $\text{S}-\text{O}$ группой.

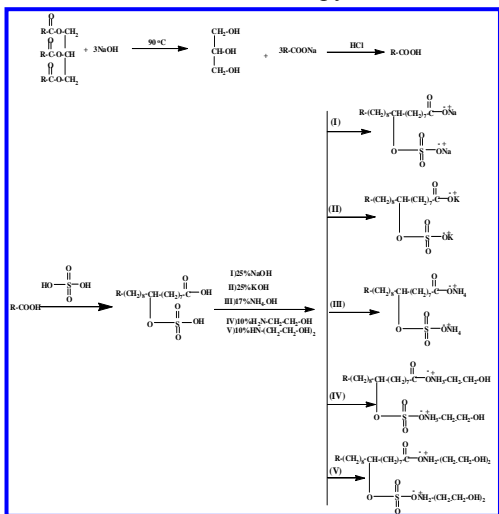


Схема 1: Синтез анионных поверхностно-активных веществ.

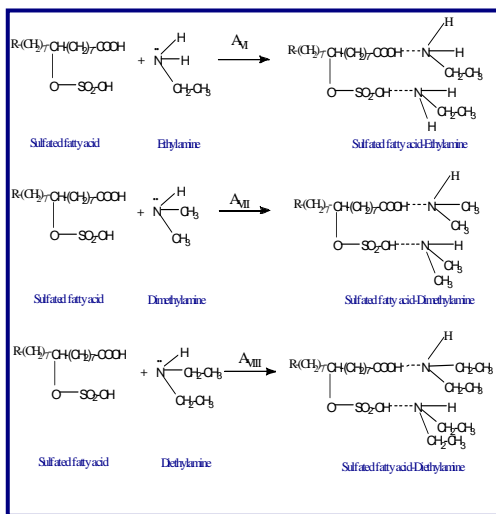


Схема 2.: Получение комплексов ПАВ

Физико-химические свойства

Физико-химические свойства жирных кислот и сульфокислот, приведены в таблице 1. Как видно, кислотное число увеличивается с 142,5 до 294, а непредельность отсутствует. Эти результаты подтвердили полное удаление связи $\text{C}=\text{C}$ в процессе сульфатирования и получение сульфатированных жирных кислот.

Точка замерзания синтезированных ингибиторов колеблется от +1 до $-29\text{ }^\circ\text{C}$, так что можно использовать эти ингибиторы в регионах с низкой температурой.

Термический анализ

На рис. 2 представлены данные термического анализа Na-соли сульфатированных жирных кислот на основе подсолнечного масла (ингибитор А_I),

- I. Полная потеря воды происходит при $140\text{ }^\circ\text{C}$.
- II. при $430\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение карбоновой кислоты и разрыв алкильной цепи
- III. При более высокой температуре ($578\text{ }^\circ\text{C}$) происходит распад сульфо- групп ($-\text{O}-\text{SO}_3$)

На кривых ДСК до $600\text{ }^\circ\text{C}$ нет резких пиков, значит эта соль не претерпевает значительных изменений после этой температуры.

Рентгеновская дифрактометрия (РД)

Для подтверждения химической структуры синтезированных ПАВ, проводились РД измерения при комнатной температуре. Был снят рентгено - дифракционный спектр ингибитора A_I (натриевая соль сульфатированных жирных кислот). Характеристические пики соединения A_I соответствуют сигналам солей жирных кислот (37-1810 и 24-1855).

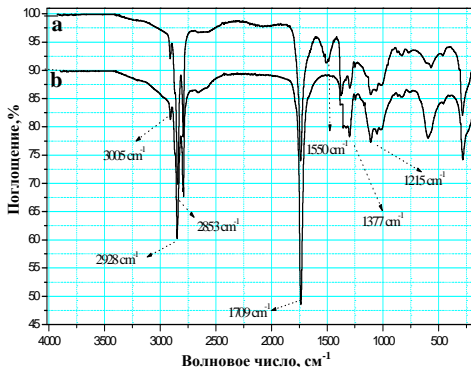


Рис. 1: ИК-спектр (а) жирных кислот, выделенных из подсолнечного масла, (б) жирных кислот после процесса сульфатирования.

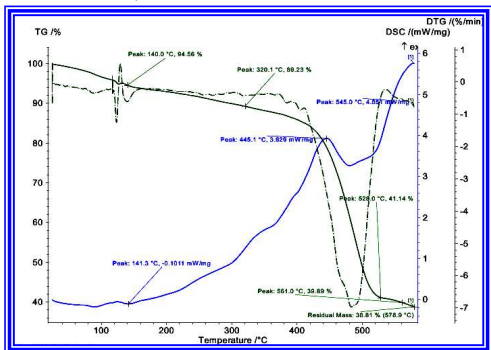


Рис. 2: ТГ, ДТГ и ДСК кривые Na-соли сульфатированных жирных кислот на основе подсолнечного масла (в потоке газа N_2).

Исследование торможения коррозии стали в 1% растворе NaCl, насыщенного CO_2 , в присутствии синтезированных ПАВ

Линейная поляризация сопротивления скорости коррозии.

Метод испытаний линейной поляризации сопротивления скорости коррозии (ЛПС) “bubble-test” включает в себя оценку коррозии данного металла в моделируемых CO_2 -содержащих рассолах при различных температурах. Скорость коррозии определяется мгновенно на основании ЛПС измерений, когда небольшое напряжение постоянного тока подается на пару одинаковых электродов и измеряется конечный ток.

На рис. 3 представлено изменение скорости коррозии (СК) с течением времени для низкоуглеродистой стали в 1% растворе хлористого натрия, насыщенного CO_2 при различных концентрациях ингибиторов при 50 °С. Начальная скорость коррозии (СК) без ингибитора колеблется между 2.59 и 3.78 мм/год (рис. 3). В отсутствие ингибитора скорость коррозии имеет тенденцию к увеличению с течением времени. Повышение скорости коррозии относят к гальваническому эффекту между ферритной фазой и цементитом (Fe_3C), который входит в состав углеродистых сталей. Fe_3C , как известно, менее активен, чем ферритная фаза. Как видно, при наличии ингибиторов скорость коррозии резко снижается. Скорость коррозии уменьшается по мере увеличения концентрации ингибитора, и максимальная

эффективность торможения колеблется между 96,16 и 99,95% при 100 ppm после 20 часов воздействия (табл. 2).

На рис. 4 показано изменение скорости коррозии мягкой стали в CO₂-насыщенном растворе 1% NaCl с течением времени при 100 ppm различных ингибиторов, синтезированных на основе растительных масел и температуре 50 °C. Этот график показывает, что наличие различных ингибиторов снижает скорость коррозии. Эффективность торможения исследуемых ингибиторов, которые синтезированы на основе подсолнечного масла повышается в следующем порядке: A_{IV} > A_V > A_{III} > A_I > A_{II}, а для ингибиторов, синтезированных на основе хлопкового, кукурузного и пальмового масел повышается в следующем ряду: V > IV > III > I > II (после 20 часов). Это может быть связано с увеличением числа активных центров, электронной плотности и размера молекул. Результаты также показывают, что эффективность торможения в случае использования ингибиторов, полученных на основе кукурузного масла выше по сравнению с ингибиторами, полученными на основе остальных масел при тех же условиях и концентрации 100 ppm.

ТАБЛИЦА 1:

Физико-химические свойства жирных кислот, выделенных из растительных масел и сульфокислот.

Масло	Кислоты	Кислотное число, мг КОН / г	Ср. мол. вес	Йодное число, 100 г J / г прод.	Плотность, кг/м ³ d_4^{20}	Кэфф. рефракц, n_{20}^D
подсолнечное (А)	Жирные кислоты	145.6	279	112	907.5	1.4680
	Сульфокислоты	280	377	----	901.1	1.4610
хлопковое (В)	Жирные кислоты	142.5	275	115	911	1.4670
	Сульфокислоты	269	373	----	917	1.4590
кукурузное (С)	Жирные кислоты	147.5	278	103	910	1.4660
	Сульфокислоты	284	376	----	915	1.4580
пальмовое (D)	Жирные кислоты	155.8	269	43	901.7	1.4644
	Сульфокислоты	294	367	----	917	1.4571

Таблица 2:

Параметры коррозии электрода из углеродистой стали в 1% растворе NaCl, насыщенного CO₂ в отсутствие и в присутствии различных концентраций ингибиторов (на основе подсолнечного масла) при температуре 50 °С.

Ингибитор	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, (мм/год)	Поверхностное покрытие, θ	Эффективность торможения, $\eta\%$
Blank	0.0	3.784	----	----
A _I	10	0.661	0.8251	82.51
	25	0.223	0.9410	94.10
	50	0.132	0.9650	96.50
	75	0.107	0.9715	97.15
	100	0.066	0.9825	98.25
A _{II}	10	0.789	0.7912	79.12
	25	0.404	0.8931	89.31
	50	0.315	0.9166	91.66
	75	0.173	0.9542	95.42
	100	0.110	0.9708	97.08
A _{III}	10	0.611	0.8385	83.85
	25	0.297	0.9214	92.14
	50	0.148	0.9608	96.08
	75	0.104	0.9723	97.23
	100	0.030	0.9920	99.20
A _{IV}	10	0.441	0.8833	88.33
	25	0.109	0.9710	97.10
	50	0.059	0.9842	98.42
	75	0.037	0.9900	99.00
	100	0.003	0.9992	99.92
A _V	10	0.585	0.8452	84.52
	25	0.218	0.9420	94.20
	50	0.102	0.9730	97.30
	75	0.048	0.9871	98.71
	100	0.027	0.9928	99.28

Измерения потери веса.

Изучено изменение потери веса и эффективности торможения коррозии в зависимости от концентрации ингибиторов в CO₂- насыщенном 1% растворе хлористого натрия при температуре 50 °С. Показано, что присутствие всех ингибиторов уменьшает потерю веса исследуемого металла при температуре испытания.

Эффективность действия этих ПАВ в качестве ингибиторов коррозии зависит от их структуры. Ингибирование коррозии образцов из мягкой стали в CO_2 -насыщенном солевом растворе этими ингибиторами может быть объяснено на основе молекулярной адсорбции. Как видно из молекулярной структуры, это ПАВ способны адсорбироваться на поверхности металла через неподеленную электронную пару атомов N и O, C=O группы. Полученные данные свидетельствуют о том, что максимальное снижение потери веса наблюдается для ингибиторов **IV** и **V** (моно- и диэтаноламинные комплексы) на основе всех исследованных масел. Высокая эффективность торможения ингибиторов **IV** и **V** может быть по следующим причинам:

- высокая плотность электронов на функциональных группах (O, N и S) приводит к более легкому образованию связи, большей адсорбции, и, следовательно, более высокой степени торможения коррозии;
- увеличение длины углеводородной цепи молекул ПАВ способствует повышению объема молекулы, которые экранируют поверхность металла.

Адсорбция ингибиторов **I**, **II** и **III** (Na, K и NH_4 солей) на поверхности металла может происходить либо непосредственно на основе донорно-акцепторных взаимодействий между кислород и серосодержащими группами и свободной d-орбиталью атомов на поверхности стали или взаимодействием азотсодержащих групп (ингибиторы **IV** и **V**) с уже адсорбированными группами. Экспериментальные данные также показали, что максимальное снижение потери веса наблюдалось в присутствии ингибиторов, синтезированных на основе кукурузного масла. При коррозии происходит образование комплексов $\text{Fe-O}(\text{COO}^-)$ и $\text{Fe-O}(\text{OSO}_3^-)$, что было подтверждено также данными ИК-спектроскопии.

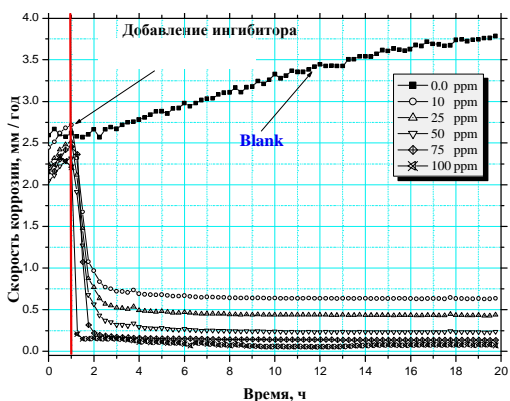


Рис. 3: Изменение скорости коррозии углеродистой стали со временем в 1% растворе хлористого натрия, насыщенного CO_2 , при различных концентрациях ингибитора A_1 , 50 °C.

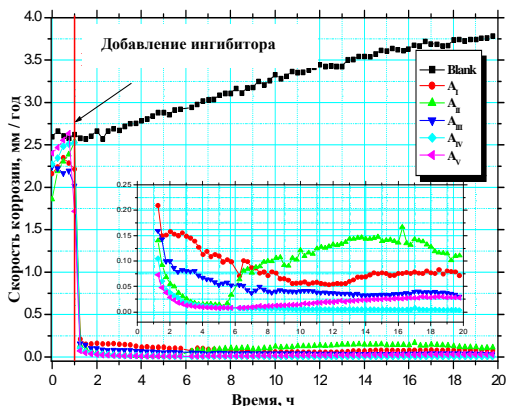


Рис. 4: Изменение скорости коррозии углеродистой стали со временем в 1% растворе хлористого натрия, насыщенного CO_2 , при содержании 100 ppm ингибиторов A_1 - A_V (на основе подсолнечного масла) и температуре 50 °C.

Экстраполяция тафельских катодных и анодных кривых

На рис. 5 приведены поляризационные кривые мягкой стали в CO_2 -насыщенном солевом растворе как без, так и с добавлением различных концентраций ингибитора A_1 при скорости сканирования 1 мВ с^{-1} и температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Как видно, в присутствии молекул ПАВ наблюдается заметный сдвиг в обеих катодных и анодных ветвях поляризационных кривых в сторону более низких плотностей тока. Это означает, что ингибиторы влияют как на катодную, так и анодную реакции. Было установлено, что как анодная, так и катодная коррозия электродов из стали затормаживаются с увеличением концентрации синтезированных ингибиторов. Эти результаты позволяют предположить, что синтезированные ингибиторы не только снижают анодное растворение, но и замедляют реакцию выделения водорода. Результаты показали, что ингибирующее действие этих ПАВ на обе-катодные и анодные процессы, примерно равны.

Исследование коррозии и защиты стали методом импедансной спектроскопии

Диаграмма Найквиста электродов из мягкой стали как в CO_2 -насыщенном растворе NaCl , так и в присутствии различных концентраций ингибитора D_V отображается в виде полукруглых частей, как показано на рис. 6. Этот график показывает, что сопротивление электрода из мягкой стали значительно изменено путем добавления синтезированных ингибиторов. Диаметр участков Найквиста увеличивается с увеличением концентрации ингибиторов и указывает на повышение сопротивления. Данные показывают, что емкость двойного слоя увеличивается с увеличением концентрации ингибитора, достигая самого низкого значения при концентрации ингибитора 100 ppm , тогда как сопротивление переноса заряда увеличивается с концентрацией ингибитора, достигнув наивысшего значения при 100 ppm ингибитора, соответствующее максимальной эффективности ингибитора.

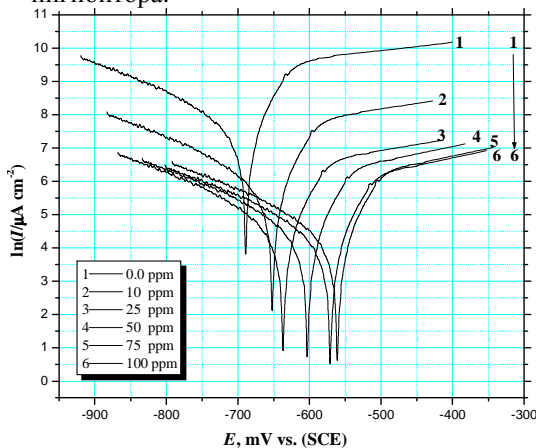


Рис. 5: Поляризационные кривые Тафеля стали в CO_2 -насыщенной минерализованной среде в присутствии ингибитора A_1 (Na -соль) при $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

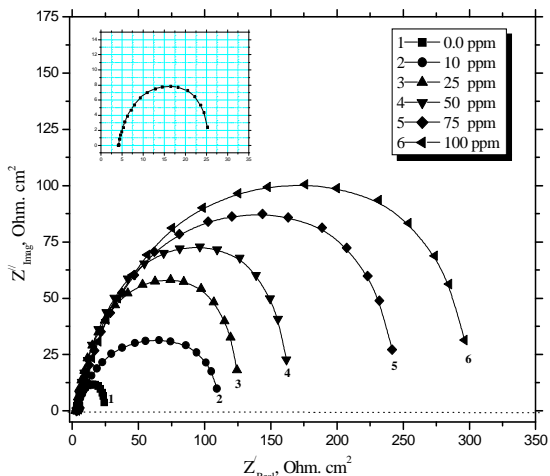


Рис. 6: Вид диаграммы Найквиста, полученной на стали в CO_2 -насыщенном рассоле в присутствии различных концентраций ингибитора D_1 (Na-соль) (частота-от 100 кГц до 5 Гц, $t = 50^\circ \text{C}$, амплитуда 5 мВ)

Поверхностное натяжение и поверхностно-активные свойства

Значения поверхностного натяжения (γ) были измерены при 298 К и различных концентрациях ингибиторов (рис. 7). Как видно, при низких концентрациях происходит непрерывное снижение значений поверхностного натяжения при адсорбции молекул ПАВ на границе раздела фаз. Вторая область расположена при более высоких концентрациях ПАВ, где значения поверхностного натяжения почти стабильны. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), когда происходит насыщение поверхности адсорбционным слоем, соответствует точке пересечения кривых.

Скопление молекул ПАВ на границе воздух-вода рассчитывается в соответствии с зависимостью $\partial\gamma/\partial\ln C$. Увеличение давления на поверхности системы свидетельствует о высоком скоплении молекул ПАВ на границе раздела фаз. Поверхностно-активные свойства ПАВ, эффективность ($\pi_{\text{смс}}$), максимальное увеличение поверхности (Γ_{max}) и минимальная площадь молекулы (A_{min}) были рассчитаны по соответствующим уравнениям.

Стандартная свободная энергии мицеллообразования (ΔG_{mic}^o) и адсорбции (ΔG_{ads}^o) играют важную роль в процессе изучения процесса мицеллообразования.

$$\Delta G_{\text{mic}}^o = RT \ln CMC \quad (1)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^o = \Delta G_{\text{mic}}^o - 0.6023\pi_{\text{смс}} A_{\text{min}} \quad (2)$$

Из анализа данных $\pi_{\text{смс}}$ при 298К видно, что приготовленные соединения значительно снижают поверхностное натяжение и они действуют как эффективные ингибиторы коррозии углеродистой стали в 1% растворе хлористого натрия, насыщенного CO_2 .

Как видно, изменения свободной энергии мицеллообразования и адсорбции отрицательные, что указывает на спонтанность двух процессов

при 298 К. Кроме того, (ΔG_{ads}^0) более отрицательные, чем (ΔG_{mic}^0) и указывают на тенденцию молекул к адсорбции на границе. На рис.8 показано схематическое изображение молекулярной ориентации на положительно заряженной поверхности углеродистой стали.

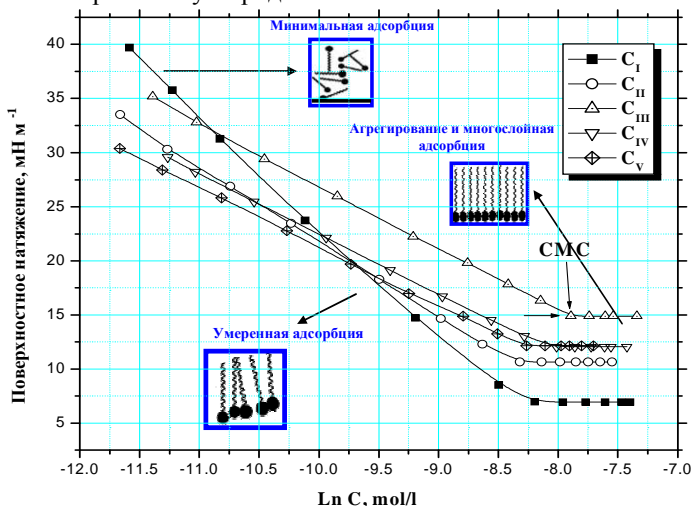


Рис.7: Зависимость изменения поверхностного натяжения (γ) от концентрации ингибиторов на основе кукурузного масла при $25 \pm 0,1$ °С.

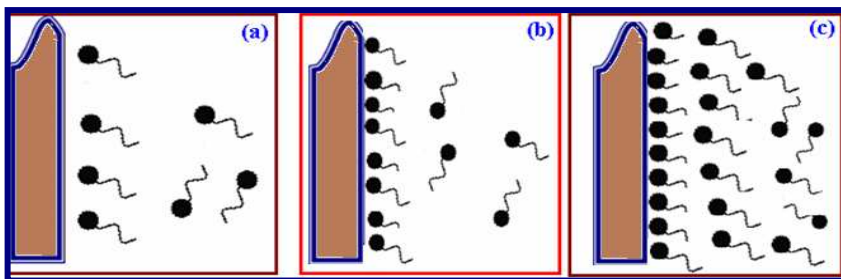


Рис. 8. Схематическое изображение адсорбции ингибитора на поверхности углеродистой стали. (а) адсорбция одиночных молекул при низких концентрациях.;(b) геми-мицеллообразование при более высоких концентрациях;(c) многослойное формирование при очень высоких концентрациях

Изотермы адсорбции и термодинамические параметры процесса коррозии

Основные сведения о взаимодействии между ингибитором и поверхностью углеродистой стали могут быть предоставлены по изотерме адсорбции. Для того, чтобы получить изотермы должны быть найдены линейные зависимости между значениями θ и C_{inh} . Изотерма Ленгмюра, в отличие от изотерм Темкина, Фрумкина, Флори-Хага наиболее полно

описывает адсорбционное поведение молекул ингибитора. В соответствии с этой изотермой, θ связан с C_{inh} следующим уравнением:

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = C_{inh} + \frac{1}{K_{ads}} \quad (3)$$

где K_{ads} константа равновесия процесса адсорбции ингибитора; C_{inh} - концентрация ингибитора.

График зависимости C_{inh} / θ от C_{inh} прямая линия (рис. 9), который показывает, что адсорбция ингибитора на поверхности металла подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Эта изотерма предполагает, что адсорбированные молекулы занимают только один слой и не происходит взаимодействия с другими адсорбированными молекулами. Корреляция линейных коэффициентов регрессии ($R^2 > 0.9597$) показала, что защита поверхности образцов из углеродистой стали этими ингибиторами происходит путем адсорбции поверхностно-активных молекул. Тем не менее, зависимость C_{inh}/θ от C_{inh} прямая с наклоном, близким к 1 и небольшим отклонением от единицы, что означает незначительное отклонение от изотермы адсорбции Ленгмюра. Это может быть результатом взаимодействия между адсорбированными молекулами на поверхности металла.

Высокое значение K_{ads} показывает, что ингибиторы молекулы обладают высокой адсорбционной способностью на поверхности металла. Высокие значения K_{ads} для ингибиторов **V** и **IV** указывают на сильную адсорбционную способность на поверхности из углеродистой стали. Это может быть объяснено наличием дополнительных донорных азотсодержащих функциональных групп. Соответственно, значение K_{ads} может быть вычислено от точки пересечения прямой линии на графике зависимости C_{inh}/θ от C_{inh} , и связанная стандартная свободная энергия адсорбции (ΔG_{ads}°) может быть представлена следующим уравнением

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}^{\circ}}{RT}\right) \quad (4)$$

где значение 55.5 является молярной концентрацией воды в растворе, R - универсальная газовая константа, T - абсолютная температура

Отрицательные значения, рассчитанные по формуле (4), согласуются со спонтанностью процесса адсорбции и стабильностью адсорбционного слоя на поверхности стали. Как правило, значения до -20 кДж моль⁻¹ характеризуют типы адсорбции, относящиеся к физическим, когда торможение происходит из-за электростатического взаимодействия между молекулами ингибитора и поверхностью металла, в то время как значение -40 кДж моль⁻¹ связано с хемосорбцией органических молекул на поверхности металла. Значения ΔG_{ads}° колеблются от -41.18 до -47.76 кДж моль⁻¹, что указывает на то, что механизм адсорбции ПАВ на поверхности углеродистой стали в 1% растворе хлористого натрия, насыщенного CO₂, соответствует хемосорбции молекул ингибитора.

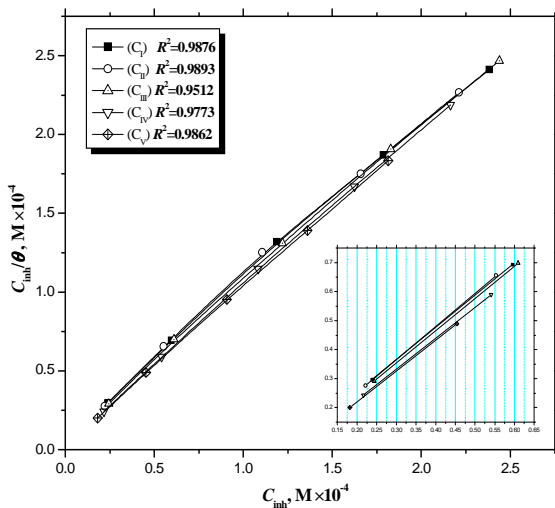


Рис. 9. Изотермы адсорбции Ленгмюра углеродистой стали в 1% растворе NaCl, насыщенного CO_2 в присутствии ингибиторов C_I - C_V (на основе кукурузного масла) при температуре 50 °С.

Поверхностные характеристики

Для подтверждения формирования пленок на поверхности стали были использованы РФМ и СЭМ методы анализа. В отсутствие ингибиторов (рис. 10а) видны пики, которые связаны с наличием элементов Fe, Mn, P, Cr и кислорода. Это свидетельствует о том, что продуктом коррозии на поверхности мягкой стали являются оксиды металла. Тем не менее, спектр на рис. 11а, снятый в присутствии 100 ppm ингибитора C_I показал дополнительные пики, характерные для элементов Na и снижение пиков Fe. Это доказывает, что адсорбция молекулы ингибитора на поверхности мягкой стали приводит к уменьшению слоя оксида металла, и повышение концентрации ингибитора приостанавливает процесс коррозии.

На рис. 10b, 11b представлена СЭМ микрофотография пассивной пленки, образующейся на поверхности мягкой стали после погружения в 1% раствор NaCl, насыщенный CO_2 в течение 6 дней в отсутствие и в присутствии ингибитора C_I . В отсутствие ингибитора (рис. 10b), видно, что толстый пористый слой продуктов коррозии (оксидной пленки) охватывает всю поверхность электрода. На рис. 11b показано СЭМ изображение поверхности электрода в присутствии 100 ppm ингибитора C_I . Как видно, большая часть поверхности электродов покрыта защитным слоем и поверхность стали свободна от повреждений и гладкая. Это говорит о том, что ингибитор сильно адсорбирован на поверхности мягкой стали и это затрудняет процесс коррозии, а также подтверждает высокую эффективность торможения коррозии синтезированными ПАВ.

Количественный анализ показал, что происходит резкое уменьшение толщины слоя железа по глубине после процесса коррозии в агрессивной среде без ингибиторов (11,89), но в присутствии 100 ppm ингибитора C_I , она

увеличилась до 13,27. Наличие ингибиторов в CO₂-насыщенном рассоле способствует образованию на поверхности металла адсорбированного слоя, который успешно подавляет процесс коррозии.

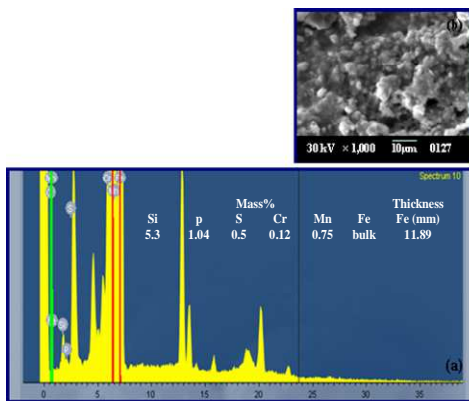


Рис. 10: РФМ анализ поверхности стального электрода после погружения в CO₂-насыщенный солевой раствор в течение 6 дней без ингибитора (а) и СЭМ изображение в тех же условиях при увеличении $x = 1000$ (b).

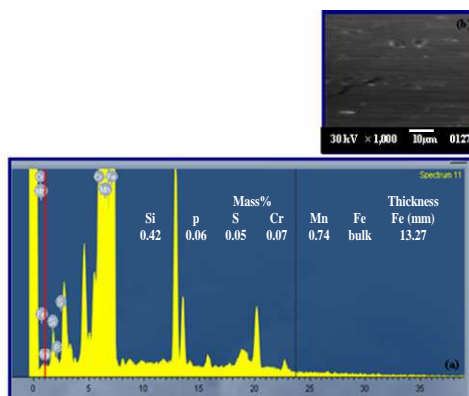


Рис. 11: РФМ анализ поверхности стального электрода после погружения в CO₂-насыщенный раствор соли + 100 ppm ингибитора C₁ в течение 6 дней (а) и СЭМ изображение в тех же условиях при увеличении $x = 1000$ (b).

Комплексные ПАВ на основе подсолнечного масла - ингибиторы CO₂ коррозии стали

Эффективность трех комплексных ПАВ на основе подсолнечного масла и азотсодержащих соединений в качестве ингибиторов коррозии для мягкой стали в CO₂-насыщенном 1% растворе NaCl, была определена методом потери веса и измерениями ЛПС скорости коррозии (рис.12). Рис. 13 показывает рассчитанные значения скорости коррозии и эффективности ингибирования в отсутствии и присутствии различных концентраций комплексных ПАВ. Эффект ингибирования ПАВ объясняется адсорбцией молекул ПАВ через их функциональные группы на поверхность металла. Скорость адсорбции обычно велика и, следовательно, металл защищен от агрессивной окружающей среды. При одинаковой концентрации ингибитора эффективности ингибирования этих исследуемых комплексных ПАВ: увеличиваются в следующем ряду: A_{VIII} (99.72%) > A_{VII} (99.06%) > A_{VI} (98.51%) по следующим причинам:

- щелочное число ингибиторов A_{VI} , A_{VII} , A_{VIII} равны 0.89, 1.03 и 1.38, соответственно. Щелочность увеличивается и, следовательно, эффективность ингибирования этих соединений увеличивается: $A_{VIII} > A_{VII} > A_{VI}$. Повышение щелочности ПАВ увеличивает их сродство к протону и заряду. Таким образом, с замещением в исходной молекуле ингибитора достигнуто улучшения степени ингибирования коррозии.

- известно, что величины $\eta\%$ ингибиторов зависят от их молекулярного размера. Величины $\eta\%$ ингибитора A_{VIII} выше, чем у ингибиторов A_{VII} и A_{VI} , из-за большего молекулярного размера A_{VIII} по сравнению с A_{VII} и A_{VI} .

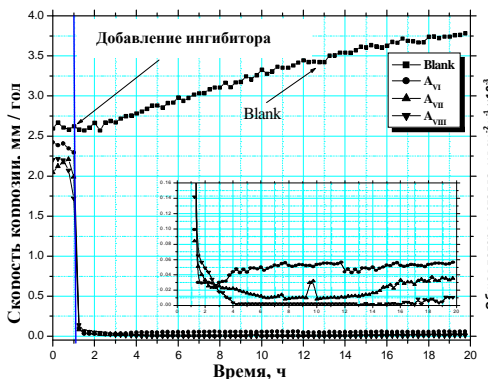


Рис. 12: Изменение скорости коррозии мягкой стали со временем в CO_2 -насыщенном рассоле, содержащем 100 ppm различные комплексы при 50 °С.

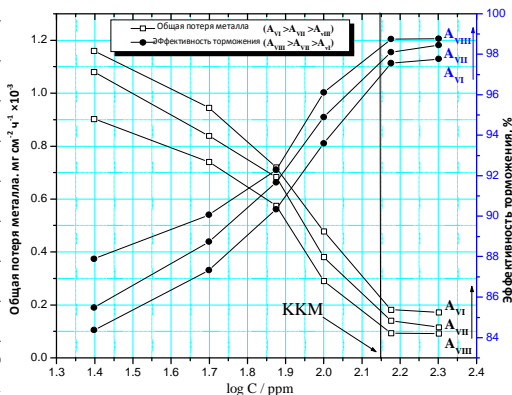


Рис. 13: Зависимость эффективности торможения и потери веса образцов из мягкой стали от концентрации комплексных ПАВ в CO_2 -насыщенном рассоле при 50 °С.

ПАВ на основе жирных кислот в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в пластовых водах, содержащих CO_2

Большинство нефтепромысловых вод содержат $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, Na_2SO_4 , $CaCl_2$ и $NaHCO_3$. Изучено влияние различных концентраций C_{IV} ПАВ (ДЭА комплекс на основе кукурузного масла) на коррозию углеродистой стали С1018 в CO_2 насыщенной пластовой воде (рис. 14). Как видно, в результате наличия ингибиторов скорость коррозии резко уменьшается. Эффективность ПАВ возрастает с увеличением их концентрации, достигая максимального значения вблизи ККМ. Для C_{IV} и C_V ККМ определены при 25 °С и составляют 468 и 457 ppm, соответственно.

С увеличением концентрации ПАВ, дальнейшего снижения скорости коррозии углеродистой стали не наблюдается. Максимальная эффективность торможения ($\eta\%$) наблюдается при концентрации 500 ppm. Этот факт, свидетельствует о том, что при адсорбции этих комплексов образуется тонкая пленка ингибитора на металлической поверхности, которая изолирует поверхность металла от агрессивной среды и намного уменьшает скорость коррозии. Эффективность торможения этих пленок зависит от различных факторов, включая коррозионную среду, концентрацию ПАВ, синергетический эффект с другими молекулами, присутствующими в окружающей среде.

Данные показывают, что эффективности торможения в случае использования ингибиторов C_{IV} и C_V возрастают с увеличением концентрации ПАВ и достигают максимальных значений - 93.82 и 96.22%, соответственно при их ККМ.

На рис 15 представлена морфология поверхности образца углеродистой стали, погруженного в CO_2 - насыщенный раствор пластовых вод без ингибитора (рис. 15а) и с содержанием 500 ppm ингибитора C_V (ДЭА - комплекс) в течение 24 ч при температуре 50 °С (рис. 15б).

Как видно, поверхность металлического образца сильно повреждена (участки точечной коррозии) – рис. 15а. С добавлением 500 ppm ингибитора C_V поверхность металлического образца полностью защищена, за исключением незначительных точечных дефектов, что обусловлено формированием и стабилизацией защитной пленки (рис. 15б). Эти результаты доказывают вероятность использования синтезированных ПАВ в качестве хороших и доступных ингибиторов для защиты трубопроводов нефтяных месторождений.

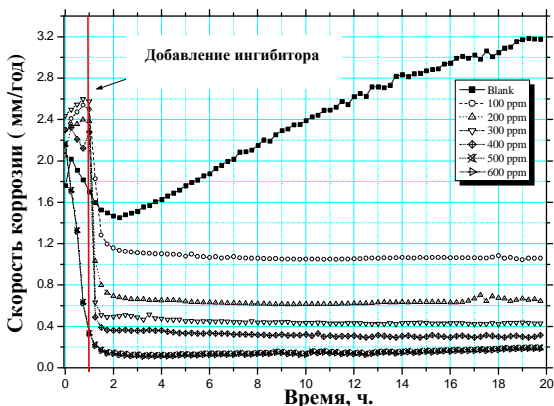


Рис. 14: Изменение скорости коррозии углеродистой стали в CO_2 насыщенной пластовой воде, содержащей различные концентрации C_{IV} с течением времени при температуре 50 °С.

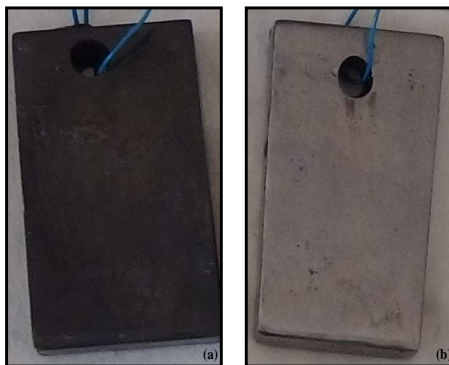


Рис. 15: Фотография образца углеродистой стали, погруженного в (а) CO_2 - насыщенную пластовую воду без ингибитора и (б) CO_2 - насыщенную пластовую воду, содержащую 500 ppm ингибитора C_V (ДЭА - Комплекс) после 24 ч при 50 °С.

Нефтесобирающие и диспергирующие свойства ПАВ

Изучены нефтесобирающие и нефтесепарационные свойства ПАВ, с использованием в качестве образцов сырой нефти из месторождения Раманы на поверхности дистиллированной, обычной и морской вод. Поверхностно-активные вещества взяты как в неразбавленном, так и в виде 5-15% мас. растворов. Показано, что синтезированные вещества обладают хорошими нефтесобирающими и нефтесепарационными свойствами во всех случаях, особенно в разбавленном виде (рис. 16)

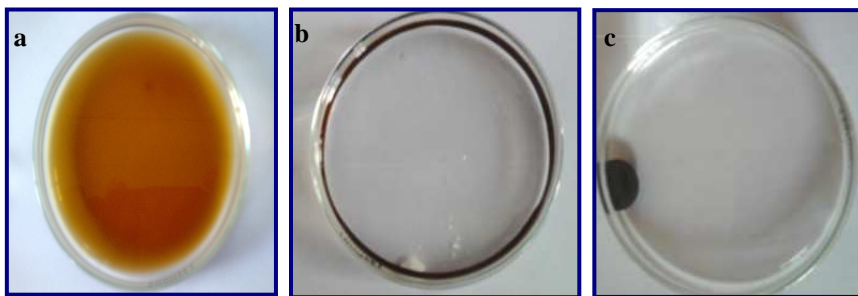


Рис. 16: Форма нефтяной пленки на поверхности воды перед добавлением реагента (а), различные формы агрегирования после добавления реагентов (нефтесобирающие) (b), различные формы дисперсии после добавления реагентов (нефтедиспергирующие) (с).

Теоретические квантово-химические исследования

Для установления корреляции между молекулярной структурой исследуемых ПАВ и тормозящим действием были проведены квантово-химические расчеты. Энергия граничных орбиталей, дипольные моменты и геометрическая структура молекул ПАВ, используемых в качестве ингибиторов коррозии, рассчитаны полумпирическим методом при использовании программы Gaussian03 пакет с 6-31G**. Приведены оптимизированные структуры с атомным распределением зарядов для всех моделей (рис.17). Были рассчитаны квантово-химические показатели $E_{\text{НОМО}}$, $E_{\text{ЛУМО}}$, ΔE и дипольный момент (μ).

Данные показывают, что значение дипольного момента (μ) для ингибитора **V** выше по сравнению с другими ингибиторами. Однако, влияние дипольного момента на процесс коррозии однозначно не установлено. Некоторые авторы утверждают, что увеличение дипольного момента приводит к уменьшению торможения процесса коррозии и, наоборот, предполагая, что более низкие значения дипольного момента могут способствовать скоплению ингибиторов в поверхностном слое. В отличие от этого, увеличение дипольного момента может привести к увеличению торможения, и наоборот, это может быть связано с диполь - дипольным взаимодействием молекул с поверхностью металла. Дипольный момент (μ) наиболее высокий (6.87) у ингибитора **V** (ДЭА- Комплекс), что можно объяснить сильным диполь-дипольным взаимодействием молекул этого ПАВ с металлической поверхностью. Соответственно, можно сделать вывод, что проведенные квантово-химические расчеты подтверждают экспериментальные данные, где эффективность увеличивается в следующем ряду: **V** (ДЭА- Комплекс, **99.95 %**) > **IV** (МЭА- Комплекс, **99.92 %**) > **III** (NH_4 - соль, **99.88 %**) > **I** (Na- соль, **99.72 %**) > **II** (К- соль, **98.55%**).

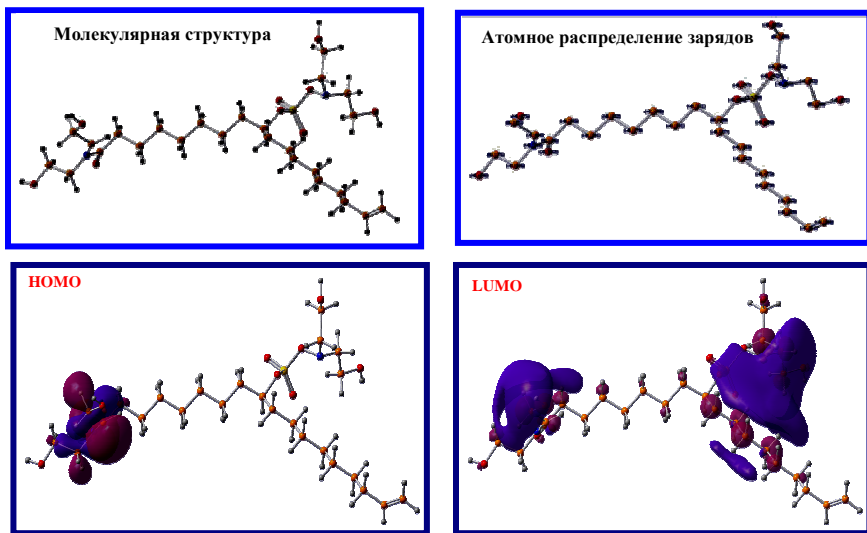


Рис. 17: Оптимизированная структура с HOMO и LUMO орбитальной занятостью орбитальными для модели ингибитора V (ДЭА - комплекс).

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе растительных масел (подсолнечное, хлопковое, кукурузное и пальмовое) синтезированы новые, экологически безопасные эффективные ингибиторы коррозии для защиты оборудования и трубопроводов, транспортирующих многофазные системы в нефтегазовой промышленности. Структурные характеристики синтезированных ингибиторов были подтверждены с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии в диапазоне $4000\text{--}500\text{ см}^{-1}$, физико-химического, термического анализа и рентгеновской дифракции. На основе полученных данных установлена химическая структура синтезированных ингибиторов. Полученные соединения ПАВ и являются эффективными ингибиторами коррозии мягкой стали в CO_2 -насыщенных солевых растворах при $50\text{ }^\circ\text{C}$. С повышением температуры и концентрации ингибитора эффективность ингибирования увеличивается. Максимальные значения эффективностей ингибирования при 100 ppm находятся в интервале $98.25\% - 99.95\%$. Установлено, что эффективность ингибирования соединений располагается в следующем ряду: **V** (ДЭА - комплекс, 99.95%) > **IV** (МЭА - комплекс, 99.92%) > **III** (NH_4 -соль, 99.88%) > **I** (Na-соль, 99.72%) > **II** (K-соль, 98.55%).
2. Установлено, что эффективность защиты ингибиторов, полученных на основе кукурузного масла, выше по сравнению с ингибиторами, полученными на основе других масел при тех же условиях (степень защиты ДЭА - комплекса на основе кукурузного масла > 99.95%), что может быть связано с различием в структуре и составе жирных кислот исследуемых масел.

3. Электрохимическими методами и экстраполяцией Тафелевских катодных и анодных кривых показано, что синтезированные ингибиторы обладают смешанным типом действия.
4. Установлено, что адсорбция синтезированных ПАВ на поверхности мягкой стали подчиняется уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра. Величины свободной энергии процессов адсорбции > 40 кДж/моль, что указывает на то, что исследуемые ПАВ химически адсорбируются на поверхности металла.
5. Изучены поверхностно-активные свойства и вычислены термодинамические параметры процессов мицеллообразования и адсорбции. Полученные данные показывают, что синтезированные соединения значительно снижают поверхностное натяжение при критической концентрации мицеллообразования (ККМ), поэтому действуют как эффективные ингибиторы коррозии мягкой стали в CO_2 -насыщенном 1% растворе NaCl.
6. Методами рентгено-флуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии изучена поверхность электродов и показано, что на поверхности металла формируется устойчивый защитный слой, что подтверждает максимальную эффективность ингибирования приготовленных ПАВ. Методами УФ - и ИК-Фурье спектроскопии также показано, что ингибирование коррозии мягкой стали происходит за счет формирования защитного слоя на поверхности металла путем химической адсорбции ингибитора и что защитный слой состоит из комплекса Fe^{2+} -ПАВ.
7. Синтезированные ПАВ действуют как очень хорошие ингибиторы коррозии стальных трубопроводов, изготовленных из стали марки С1018 в пластовых водах нефтяных месторождениях. С повышением концентрации ингибитора эффективность ингибирования увеличивается и достигает максимального значения 97.60% при концентрации 500 ppm, вблизи к ККМ.
8. Фотография поверхности стали показывает формирование гладкого, плотного защитного слоя на поверхности металла в присутствии синтезированного ингибитора. Эти результаты гарантируют вероятность использования синтезированных комплексных ПАВ в качестве более доступных реагентов для защиты трубопроводов, эксплуатируемых на нефтяных месторождениях.
9. Синтезированные ПАВ обладают хорошими нефтесобирающими и нефтедиспергирующими свойствами во всех испытуемых средах (питьевая, дистиллированная и морская воды) в разбавленном виде. Повышение концентрации исследуемых ПАВ приводит к усилению нефтесобирающих и нефтедиспергирующих действий в интервале времени 20-70ч.

10. Теоретические квантово-химические расчеты находятся в согласии с экспериментальными данными и подтверждают, что эффективность действия ингибиторов повышается в следующем ряду:
ДЭА - Комплекс > МЭА - Комплекс > NH₄-соль > Na-соль > K-соль.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, Novel corrosion inhibitors for protection from CO₂ corrosion // LAP Lambert Academic Publishing (2012), ISBN-13: 978-3-659-27923-2, 218p.
2. Хани М. Абд Эл-Лятиф, Л.И.Алиева, В.М. Аббасов, Н.С.Ахмедов, Коррозионное поведение стали в углекислотных средах // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2011, том 12, № 4 (48), с. 231-247.
3. Хани М. Абд Эл-Лятиф, Л.И. Алиева, В. М. Аббасов, Т.И. Исмаилов, Х. Р. Исмаилова, Синтез и исследование ингибиторов коррозии на основе подсолнечного масла для защиты углеродистой стали от CO₂-коррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, №1(49), с. 3-21.
4. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov, I. T. Ismayilov and X. R. Ismayilova, Development of New Eco-Friendly Corrosion Inhibitors Based on Vegetable Oils for Protection from CO₂ Corrosion // Chemistry Journal, 2012, Vol. 02, Issue 02, p. 37-51.
5. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, T. I. Ismayilov, E. E. Qasimov, T. U. Ahmadov, Novel anionic surfactants based on cottonseed oil and their corrosion inhibition efficiency for carbon steel in CO₂ saturated solution // Global J. Phys. Chem. 2012, 3: 14, p. 1-12.
6. V. M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Mai M. Khalaf, Inhibitive performance of sulfated fatty acid sodium salt as corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-saturated solutions// Elmi Əsərlər- Fundamental Elmlər, 2012 № 2 cild X (42) p. 176-183.
7. Hany M. Abd El-Lateef, Vagif M. Abbasov, Leylufər I. Aliyeva, E. E. Qasimov, I. T. Ismayilov, Ahmed H. Tantawy, Application of Complex Surfactant Based on Cottonseed Oil as CO₂-Corrosion Inhibitor and for Removing Thin Oil Slicks from Water Surface // Caspian Journal of Applied Sciences Research, 1(9), 2012, p. 57-67.
8. V. M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, E. E. Qasimov, T. U. Ahmadov, Development of novel anionic surfactants based on different vegetable oils for protection of carbon steel from CO₂ corrosion// Materials Science : An Indian Journal, 2013, 9(2), p. 41-49.
9. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, Localized corrosion for steel pipelines in carbon dioxide environments- a review // Elmi Əsərlər- Fundamental Elmlər, 2011 № 4 cild X (40) p. 135-140.
10. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov, T. I. Ismayilov, Corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂ -saturated solution using Anionic surfactant // Advances in Applied Science Research, 2012, 3 (2), p.1185-1201.
11. В. М. Аббасов, Хани М. Абд Эль-Лятиф, Л. И. Алиева, Э.Э. Гасымов, И.Т.Исмаилов, Теоретическое исследование новых поверхностно- активных веществ, полученных на основе жирных Кислот и оценка их потенциальной

- активности в качестве ингибиторов коррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, № 4(52), с.351-357.
12. В.М. Аббасов, Хани М. Абд – Эль-Лятиф, Л.И. Алиева, И.Т. Исмаилов, Э.Э. Гасымов, Т.У. Ахмедов, Анионные ПАВ на основе хлопкового масла - ингибиторы CO₂ коррозии стали// Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, №2,(50) с.120-138
 13. Hany M. Abd El-Lateef , V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, E. E. Qasimov, I. T. Ismayilov, LPR Corrosion Rate, Weight Loss Measurements and SEM Studies of the Effect of the Some Novel Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO₂ -Saturated 1% NaCl Solutions // Journal of Surfaces and Interfaces of Materials Vol. 1, 2012ç p. 1–11.
 14. Abbasov V. M., Hany M. Abd El-Lateef, Aliyeva L. I. Ismayilov I. T., Mai M. Khalaf, Qasimov E. E., Ahmadov T. U., Adsorption and inhibition properties of some inhibitors based on acids obtaining from vegetable oils for CO₂ metal corrosion //News of Azerbaijan high technical educational institutions, 2013, № 5(81), p. 39-48.
 15. В. М. Аббасов, Хани М. Абд эль-Латиф Л. И. Алиева, Э.Э. Гасымов, И.Т.Исмаилов, Мая М. Халаф, Некоторые ПАВ на основе жирных кислот в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в пластовых водах, содержащих CO₂ // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, том 13, № 3(51), с. 219-232
 16. Hany M. Abd El-Lateef, Vagif M. Abbasov, Leylufer I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Corrosion Protection of Steel Pipelines against CO₂ Corrosion-A Review// Chemistry Journal (2012), Vol. 02, Issue 02, p. 52-63.
 17. V. M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, E. E. Qasimov, Efficient Complex Surfactants from the Type of Fatty Acids as Corrosion Inhibitors for Mild Steel C1018 in CO₂-Environments // Journal of the Korean Chemical Society, 2013, Vol. 57, No. 1, p. 25-34.
 18. V. M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Application of Some Surfactants Based On Corn Oil as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO₂ Environments // NACE corrosion 2013, Florida, USA, paper No. 2129, p.1-10.
 19. I. T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, E. N. Efremenko, E. E. Qasimov, S. A. Mamedxanova, A novel sulfated Fatty acid amides -based surfactants: synthesis and effect on the corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-saturated 1% NaCl solution // Advances in Materials and Corrosion, 2012, 1, p. 22-29.
 20. Hany M. Abd El-Lateef, I. T. Ismayilov, V. M. Abbasov, E. N. Efremenko, L. I. Aliyeva, E. E. Qasimov, Green Surfactants from the Type of Fatty Acids as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO₂- Saturated NaCl Solution// American Journal of Physical Chemistry. Vol. 2, No. 1, 2013, p. 16-23.
 21. В. М. Аббасов, Хани М. Абд Эль-Латиф, Л. И. Алиева, Т. А. Исмаилов, Мая М. Халаф, С. А. Мамедханова, Перспективные направления исследований в области нефтепереработки и нефтехимии (Сборник обзорных статей), Ингибиторы CO₂-коррозии на основе смеси жирных кислот, выделенных из хлопкового и подсолнечного масел, Баку.Элм.2013, с. 112-152.

22. Hany M. Abd El-Lateef, Sulfated fatty acid potassium salt (PS) as novel anionic surfactant: synthesis, characterization and applicability as corrosion inhibitor for mild steel and Petroleum-Collecting and Dispersing agent, 1st International Chemistry and Chemical Engineering Conference, CCE2013, p. 202-204.
23. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Adsorption and corrosion inhibitive properties of some surfactants based on sulfated fatty acids on carbon steel in CO₂ -saturated brine/1st Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry 24 - 26 November 2012, Alexandria – Egypt, p. 93-94.
24. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov, T. I. Ismayilov, Development of inhibitors for CO₂ corrosion based on vegetable oils /EUROCORR 2012, 9 - 13 September 2012, Istanbul Turkey, p. 501.
25. Хани М. Абд Эл-Лятиф, Л. И. Алиева, В.М. Аббасов, И. Т. Исмаилов, Э. Э. Гасымов, Н. С. Ахмедов, Разработка ингибиторов CO₂-коррозии металлов на основе растительных масел./ Респ. научн. конф., посвященная 100-летию юбилею акад. А. М. Кулиева, Баку. 2012, с.136.
26. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov and T. I. Ismayilov, A novel anionic surfactants based on vegetable oils: synthesis and effect on corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂ saturated solution/ New processes, technologies, materials, 8th Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference, Baku, Azerbaijan Republic, 3 – 6 October. 2012, p. 414-415.
27. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov and T. I. Ismayilov, Surface activity of some eco-friendly surfactants synthesized based on vegetable oils/ new processes, technologies, materials, 8th Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference, Baku, Azerbaijan Republic, 3 – 6 October 2012, p. 416-417.
28. Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, V. M. Abbasov and T. I. Ismayilov, Synthesis and study of corrosion inhibitors based on sunflower oil for protection from CO₂ corrosion/16th Asian Pacific Corrosion Control Conference (16 th APCCC), October 21-24, 2012, Crowne Plaza, Kaohsiung, Taiwan, p. 176-177.
29. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Synthesis and study of corrosion inhibitors based on sunflower oil for protection from CO₂ corrosion // NACE corrosion 2013, March 17-21, 2013 Orlando, Florida, USA, p. 75.
30. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Inhibiting properties and adsorption of surfactants-from the type of fatty acids on carbon steel C1018 in carbon dioxide environments / Респ. научн. Конф. "Совр.проблемы химии мономеров и полимеров". Сумгаитский Госуд. Ун-т, 2012, окт. с. 221-224.
31. V. M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Experimental and theoretical studies of some surfactants as corrosion inhibitors for mild steel C1018 in CO₂-saturated brine/ Межд. научная конф. "Экология: проблемы природы и общества" БГУ. Баку, 7-8 ноябрь 2012 г., с.36-38.
32. Hany M. Abd El-Lateef, V. M. Abbasov, L. I. Aliyeva, I. T. Ismayilov, Some eco-friendly complex surfactants as corrosion inhibitors for steel pipelines in CO₂-saturated oilfield formation water/ 1st Sohag Annual Chemistry Workshop 2013 – SACW, 24 March 2013, Sohag university, Sohag, Egypt, P. 26.

Hani Məhəmməd Abd Əl-Lətif Əhməd

CO₂ korroziyasından müdafiə üçün bəzi bitki yağları əsasında korroziya inhibitorlarının sintezi və tədqiqi

Kimya elmi üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün dissertasiyanın avtoreferatı

XÜLASƏ

Metalların korroziyası avadanlıqların yararsız hala düşməsinə, neft-qaz boru kəmərlərinin sıradan çıxmasına səbəb olaraq, bir cəhətdən inkişaf etmiş ölkələrin iqtisadiyyatına böyük zərər verir. Bu problemi həll etmə yollarından ən vacibi effektiv korroziya inhibitorların yaradılması sahəsində nəzərdə tutulmuşdur. Korroziya inhibitorların istifadə sahəsi çox genişdir: neftin və qazın çıxarılması və emalı, kimya sənayesi, yunqul sənayesi, suların təmizlənməsi və s.

Üzvi korroziya inhibitorları qeyri-üzvilərə nisbətən ekoloji cəhətdən daha təhlükəsizdir. Təqdim edilən dissertasiya işində ilk dəfə olaraq bitki yağları əsasında polad avadanlıqların karbonat turşulu korroziyanın qarşısını alan ekoloji cəhətdən zərərsiz korroziya inhibitorları alınmışdır. Müxtəlif bitki yağlarının (günəbaxan, pambıq, qarğıdalı və palma) tərkibindən yağ turşularını ayırılmış və sulfatlaşdırılmış yağ turşuları əsasında yüksək təmizliyə malik aşağıda göstərilən maddələr alınmışdır: $[R-CH(OSO_3M)-COOM]$ ($M = Na, K, NH_4, -NH-CH_2-CH_2-OH$ və $N-(CH_2-CH_2-OH)_2$).

Sintez edilmiş inhibitorların fiziki-kimyəvi xassələri və kimyəvi strukturu Furiye İnfraqırmızı Spektroskopiya, termiki və rentqenflüoresent analiz üsulları ilə təsdiqlənmişdir.

CO₂ ilə doymuş 1%-li NaCl su məhlulunda 50 °C inhibitorun miqdarından asılı olaraq poladın çəki itkisi, korroziyadan müdafiə effekti və korroziya sürəti poliarizasiya-müqavimət əyri-lərinin öyrənilməsi üsulu ilə müəyyən temperaturda tədqiq edilmişdir. Təyin edilmişdir ki, inhibitorların 100 ppm qatılıqda müdafiə effekti 98.55-99.95% təşkil edir. Sintez edilmiş birləşmələrin korroziya prosesinin ləngidilməsi mexanizmi onların adsorbsiya xassələri ilə bağlıdır. Bu da polad səthində davamlı təbəqə əmələ gətirməklə onu ətraf mühitin təsirindən qoruyur.

Metal səthində birləşmələrin adsorbsiyası Ləngmür izoterminə tabedir. Azad enerjinin göstəricilərinin ölçüləri xemosorbsiya prosesinin gedişini təsdiqləyir. Metal səthində əmələ gələn təbəqənin və həmçinin karbonat turşulu minerallaşdırılmış mühitdə inhibitorun daxil edilmə zamanı polad nümunələrin səthi rentqenflüoresent mikroskopiya, rentqenfaza analizi və skanedici elektron mikroskopiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Kvant kimyəvi hesablamaları vasitəsilə sintez edilmiş səthi –aktiv maddələrin (SAM) quruluşu və korroziya prosesini ləngitməsi arasında korrelyasiya əlaqəsi müəyyən edilmişdir. Sintez edilmiş SAM-lərin səthi-aktiv xassələri 298 K səthi və fazaarası gərilmələrinin istifadəsi ilə müəyyən edilmişdir. Müxtəlif sularda (dəniz, distillə, içməli) sintez edilmiş SAM-rin neftiyyəci və neftdispersləyici xassələri təyin edilmişdir. Alınan nəticələr əsasında göstərilmişdir ki, sintez edilmiş SAM-lər yüksək neftiyyəci və neftdispersləyici xassələrə malikdirlər və neft təbəqəsini 20-70 saat müddətində saxlamağa qadirdirlər.

Hany Mohamed Abd El-Lateef Ahmed

Synthesis and study of corrosion inhibitors based on some vegetable oils for protection from CO₂ corrosion

**Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in chemistry
(Chemistry)**

ABSTRACT

The corrosion process of steel pipelines and tanks induced by the presence of water has been a serious problem for decades. The effective control of corrosion extends the life of industrial equipment and decreases the related industrial costs dramatically. A particular advantage of corrosion inhibition is that it can be implemented or changed in situ without disrupting a process. The major industries using corrosion inhibitors are the oil and gas exploration and production industry, the petroleum refining industry, the chemical industry, heavy industrial manufacturing industry, water treatment facilities, and the product additive industries. Organic corrosion inhibitors are generally more environmentally friendly than inorganic corrosion inhibitors. Therefore, in this work we have developed new Eco-friendly effective corrosion inhibitors for oil and gas industry in the protection of equipment and pipelines transporting multiphase systems based vegetable oils. We have synthesized different inhibitor types from sulfated fatty acids isolated from sunflower, cottonseed, corn and palm oils with the following compositions: $[R-CH-(OSO_3X)-COOH]$ and/or $[R-CH-(OSO_3X)-COOX]$; where $X=Na^+, K^+, NH_4^+, -HN-CH_2-CH_2-OH, -N-(CH_2-CH_2-OH)_2$. The structures of synthesized surfactants were confirmed by FT-IR spectroscopy, thermal analyses, X-ray diffraction and physical-chemical methods.

The ability of these synthesized inhibitors to protect steel pipelines in 1% NaCl and oilfield formation water saturated with CO₂ was investigated by using gravimetric and electrochemical methods. The experimental results showed that these inhibitors revealed a very good corrosion inhibition for mild steel even at low concentrations. The maximum inhibition efficiencies ranged between **98.55 %** and **99.95 %** at 100 ppm. The inhibition process was attributed to the formation of an adsorbed film on the metal surface that protects the metal against corrosive agents. Adsorption of inhibitors was found to obey Langmuir isotherm and chemisorption. Scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray fluorescence (EDRF) observations of the electrode surface confirmed the existence of such an adsorbed film. The correlation between the inhibition efficiencies of studied surfactants and their molecular structure has been investigated using quantum chemical calculations. The obtained theoretical results have been supported our experimental data. The surface activity of the synthesized surfactant solutions was determined using surface and interfacial tension measurements at 298 K.

Petroleum-collecting and dispersing properties of the synthesized surfactants in diluted and undiluted form in waters of varying salinity (distilled, fresh and sea waters) have been studied. The results showed that, the synthesized surfactants gave better petro-collecting and petro-dispersing properties and the petro-collecting and petro-dispersing effect increases with the concentration at time ranging from **20-70h**.

H. M. Abd El-Lateef

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI
AKADEMİK Y.H. MƏMMƏDƏLİYEV ADINA
NEFT KİMYA PROSESLƏRİ İNSTİTUTU

Əlyazma hüququnda

Hani Məhəmməd Abd Əl-Lətif Əhməd

**CO₂ korroziyasından müdafiə üçün bəzi bitki yağları əsasında
korroziya inhibitorlarının sintezi və tədqiqi**

İxtisas: **23 14.01** - Neft kimyası

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş
dissertasiyanın

AVTOREFERATI

Bakı-2013