

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
имени академика Ю.Г. Мамадалиева**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА**

На правах рукописи

ИСМАИЛОВ ИСМАИЛ ТЕЙЮБ ОГЛЫ

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ РЕАГЕНТОВ С БИОЦИДНОЙ
АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
ПРИЕМЛЕМОГО СЫРЬЯ**

*2314.01 – Нефтехимия
3303.01 – Химическая технология и инженерия*

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Баку – 2017

Работа выполнена в Институте Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА и Московском Государственном Университете имени М.В. Ломоносова

Научные консультанты:

академик, доктор химических наук, профессор Аббасов В.М.
доктор биологических наук, профессор Ефременко Е.Н.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Капустин В.М.
доктор химических наук, профессор Ахмедов В.М.
доктор химических наук, профессор Гусейнов Г.З.

Ведущая организация:

Сумгаитский Государственный Университет,
кафедра “Нефтехимии и химической инженерии”

Защита диссертации состоится « 23 » июня 2017 г. в 10⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета D.01.031 при Институте Нефтехимических Процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Национальной Академии Наук Азербайджана по адресу: AZ1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института Нефтехимических Процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана

Автореферат разослан « 22 » мая 2017 г.

Ученый секретарь

Диссертационного Совета D.01.031,
доктор химических наук, профессор



М.Д. Ибрагимова

Общая характеристика работы

Актуальность работы:

Одной из важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и при дальнейшей транспортировке и переработке углеводородного сырья является обеспечение надежности и долговечности работы оборудования и трубопроводных систем, так как в процессе эксплуатации нефтепромысловое оборудование контактирует с разнообразными средами, обладающими коррозионно-агрессивными свойствами и в большинстве случаев, инициатор коррозионных процессов – нефтепромысловые воды.

Известно, что в последние годы основной объем нефти в мире добывают с применением искусственного заводнения нефтяных пластов речной, озерной, морской, сточной и минерализованной водой, в которой присутствуют сульфатвосстанавливающие и другие бактерии. За счёт жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ), которые способны использовать водород, выделяющийся при водородной деполяризации микроатома на поверхности металла, для восстановления сульфатов образуется свободный сероводород (СВ) в продукции нефтяных скважин. Именно этот СВ в момент его образования весьма агрессивен в отношении металлов и является основной причиной ускоренной сероводородной коррозии (СВК) трубопроводов и нефтепромысловой аппаратуры.

Также занимает значительное место на современном этапе развития нефтяной и газовой промышленности проблема борьбы с коррозией под действием диоксида углерода (углекислотная коррозия) в связи с применением методов интенсификации добычи нефти (углекислый газ закачивают в скважины) и разработкой новых месторождений с повышенным содержанием диоксида углерода. Углекислотная коррозия (УКК) обусловлена влиянием содержащегося в пластовой воде диоксида углерода на процессы анодного растворения железа.

Следует отметить, что в большинстве случаев при эксплуатации нефтепромыслового оборудования имеет место совместное проявление различных видов осложнений и в результате коррозия наносит огромный экономический и экологический ущерб. Повреждения оборудования приводят к засолению почв агрессивной пластовой водой, загрязнению почв и природных водоемов нефтью и нефтепродуктами. В связи с этим эксплуатация металлических

конструкций связана с необходимостью продления срока их службы посредством защиты от коррозии.

Одним из наиболее распространенных способов снижения уровня коррозионных потерь при эксплуатации промышленного оборудования и промышленных нефтегазопроводов является применение ингибиторов коррозии (ИК). К настоящему времени накоплен значительный практический опыт их использования. Однако различие в коррозионной агрессивности рабочих сред выдвигают новые требования к выбору реагентов. Поэтому, несмотря на имеющийся широкий ассортимент антикоррозионных реагентов, идет постоянный поиск новых ингибиторов и ингибирующих композиций, в основном способных обеспечить комплексное защитное действие, так как иногда одновременное введение в нефтяную систему нескольких присадок приводит к снижению эффективности их действия вследствие несовместимости и к вредному влиянию на дальнейшие процессы.

В качестве ИК, а также бактерицидов широкое распространение получили азотсодержащие соединения с длинной углеводородной цепью, так как данные вещества в указанных средах способны показывать достаточно высокую защитную эффективность за счет образования металлических комплексов, прочно связанных с поверхностью.

Потенциальными исходными продуктами для получения новых антикоррозионных реагентов, могут быть растительные масла (РМ) и отходы производства РМ. Получение на основе РМ более ценных продуктов, в частности поверхностно-активных веществ, всегда являющихся остродефицитными и востребованными реагентами в промышленности, с определением наиболее перспективных областей их использования – это важная задача, имеющая научное и практическое значение и является весьма актуальной задачей современной нефтехимии и экологии.

Основной целью работы является создание новых высокоэффективных многофункциональных антикоррозионных реагентов (МАР) с биоцидной активностью на основе экономически доступного, возобновляемого и экологически приемлемого сырья для процессов защиты стали от УКК и биозаражений, а также исследование их активности при ликвидации разливов нефти на водной поверхности.

Для достижения поставленной цели **определены следующие задачи:**

1. Произвести выбор сырья и подобрать оптимальные условия получения новых МАР на их основе;

2. Идентифицировать синтезированные продукты и определить их основные физико-химические показатели, а также константы характерные для поверхностно-активных веществ (ПАВ);

3. Провести исследования эффективности ингибирующего действия МАР на интенсивность процесса УКК стали в 1% растворе NaCl насыщенным CO₂, максимально отражающем условия эксплуатации оборудования в нефтяной промышленности;

4. Использовать биолюминесцентный метод (БЛМ) определения концентрации внутриклеточного аденозинтрифосфата (АТФ) для оценки биоцидного действия МАР по отношению к разным бактериальным клеткам, вызывающим развитие биокоррозии (БК);

5. Изучить нефтесобирающие (НС) и нефтедиспергирующие (НД) способности МАР на водной поверхности;

6. Предложить принципиальную технологическую схему, а также соответствующие материальные балансы стадийных процессов безотходного процесса получения (БПП) МАР;

Научная новизна:

В работе впервые:

- Синтезированы амидсодержащие (моно- и диэтаноламид высших карбоновых кислот) составы на основе некоторых РМ (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел) и азотсодержащих оснований, в качестве которых использовали моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА) с последующим синтезом сульфатпроизводных (СП) на их основе

- Синтезированы также СП моно- и диэтаноламидов олеиновой кислоты (ОК) и кислот подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел сульфатированием разбавленной серной кислотой этаноламидов ОК и высших карбоновых кислот (ВКК), выделенных из соответствующих РМ методом щелочного гидролиза

- Определены физико-химические характеристики моно- и диэтаноламидов ОК, ВКК, выделенных из РМ (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел), амидсодержащих составов, синтезированных аминлизом РМ (подсолнечного,

кукурузного, хлопкового и пальмового масел) и СП полученных после их сульфатирования

- Получены соли – сульфатсодержащие анионные ПАВ воздействием с основаниями (NaOH, KOH, NH₄OH, МЭА и ДЭА) на синтезированные СП продукты и охарактеризованы такими физико-химическими показателями как внешний вид, плотность, растворимость, коэффициент рефракции и температура застывания, а также их 10%-ные растворы

- Проведены систематические исследования по идентификации состава и структуры синтезированных веществ с использованием, в том числе методов: ИК-Фурье спектроскопия, ЯМР спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия, термический анализ

- Установлена высокая поверхностная активность синтезированных солей на границе вода-керосин и изучены основные параметры их мицеллообразующих и поверхностно активных свойств

- Исследованы синтезированные соли в качестве ингибиторов УКК стали и биоцидов по отношению к разным бактериальным клеткам, вызывающим развитие БК с изучением механизма их защитного действия в различных коррозионных средах, а также НС и НД реагентов на водной поверхности

- Предложены оптимальные условия и принципиальная технологическая схема БПП МАР на основе РМ и этаноламинов (МЭА и ДЭА) в промышленных условиях

- Развито новое научное направление по созданию высокоэффективных антикоррозионных реагентов с биоцидной активностью, обладающих одновременно НС и НД способностью на водной поверхности по БПП на основе РМ

Представленная работа охватывает новый подход решению очень важных экологических проблем в нефтяной промышленности – исследованию получения МАР на основе сульфатсодержащих анионных ПАВ с эффективностью действия таких реагентов по нескольким нефтепромышленным направлениям и является достаточно актуальной и перспективной в области нефтехимии.

Практическая ценность работы:

Предложены принципиальная технологическая схема, а также соответствующие материальные балансы стадийных процессов безотходного производства МАР на основе РМ и этаноламинов (МЭА и ДЭА).

Новая технологическая схема была апробирована на пилотной установке ООО «ИНКОР» на территории Опытно-промышленного завода Национальной Академии Наук Азербайджана с небольшими изменениями в технологической схеме с целью получения МАР условно наименованного PD₁ на основе пальмового масла (ПЛМ) и ДЭА. В диссертации приводится общий материальный баланс и экономические расчеты опытно-полупромышленного производства МАР PD₁ на основе ПЛМ и ДЭА.

Лабораторными испытаниями в Отделе биокатализа и физической химии биопроцессов Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской Академии Наук установлено что полученные МАР на основе ПЛМ и этаноламинов (МЭА и ДЭА) проявляют достаточно высокую бактерицидную активность по отношению к разным планктонным бактериальным клеткам и биопленкам на основе СВБ, вызывающим развитие БК.

Синтезированные МАР расширяют ассортиментный ряд используемых в настоящее время отечественных реагентов в качестве бактерицидов для подавления роста СВБ, ингибиторов УКК, НС и НД агентов на водной поверхности и позволит сократить импорт. Главным преимуществом полученных МАР является их безотходный процесс синтеза на основе экологически приемлемого сырья.

Апробация работы:

Материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на The European Corrosion Congress EUROCORR-2012 “Safer World Through Better Corrosion Control” (г. Стамбул, 2012), II Республиканской Научной Конференции «Современные проблемы химии мономеров и полимеров» (г. Сумгаит, 2012), Респ. Научной Конференции, посв. 100-летию юбилею ак. А.М. Кулиева (г. Баку, 2012), VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии (г. Баку, 2012), 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference “Corrosion Prevention and Environmental Protection of Materials for a New Era” (г. Гаосюн, 2012), 2nd International Scientific Conference "Ecology: Problems of Nature and Society" dedicated to the 105th anniversary of the prominent representative of Azerbaijan science, Academician Hasan Aliyev (г. Баку, 2012), The 1st International Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry (г. Александрия, 2012), NACE International's 68th annual Corrosion-2013 Conference & Expo (г. Орландо, 2013), The 1st Sohag Annual Chemistry

Workshop 2013-1 SACW (г. Сухаг, 2013), The 1st International Chemistry and chemical engineering conference dedicated to the 90th Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev (г. Баку, 2013), The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition PPM2013 (г. Измир, 2013), 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences” dedicated to the Oil workers’ day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the Contract of the Century (г. Баку, 2014), Респ. научно-практической конференции по нефтехимическому синтезу, посв. 100-летию юбилею Академика С.Д. Мехтиева (г. Баку, 2014), 13st Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry “Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future” (г. Хургада, 2015), III International Scientific Conference of young researchers dedicated to the 92nd Anniversary of the National leader of Azerbaijan, Heydar Aliyev (г. Баку, 2015), Респ. Научной Конференции “Смазочные материалы, горючие, специальные жидкости, присадки и реагенты”, посв. 50-летию Института Химии Присадок им. академика А.М. Кулиева (г. Баку, 2015), Республиканской Научной Конференции, посв. 90-летию юбилею академика Тогрула Шахтагинского (г. Баку, 2015), Academic Science Week -2015 International Multidisciplinary Forum (г. Баку, 2015), II International Conference "Actual problems of modern chemistry and biology" (г. Гянджа, 2016).

Публикации:

Основные результаты, полученные по теме диссертационной работы, изложены в 60 научных публикациях, в том числе в 38 статьях, 7 материалах конференции и 15 тезисах докладов на конференциях, симпозиумах и конгрессах.

Личный вклад автора в опубликованных в соавторстве работах состоит в постановке исследований, выборе и обосновании методик эксперимента и поставленных задач; личном участии в проведении экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении экспериментальных результатов, формулировке научных положений и выводов, сделанных на основании полученных данных.

Объем и структура работы:

Диссертационная работа состоит из введения, семи глав, выводов, списка использованной литературы и приложения.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и основные задачи исследования, изложена научная новизна, защищаемые положения и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации дан обзор литературных материалов о современном состоянии и основных производственных проблемах в нефтегазовой отрасли. Излагаются проблемы углекислотной и микробиологической коррозии и обсуждаются методы защиты от коррозии оборудования, применяемых в нефтяной промышленности.

Рассмотрены основные подходы к предотвращению процессов коррозии и проанализированы реагенты на основе ПАВ, нашедшие широкое применение в качестве бактерицидов, ингибиторов УКК, НС и НД агентов.

На основании критической оценки литературных данных в этой области обосновывается выбор направления исследований, составивших содержание данной диссертационной работы.

Во второй главе представлены используемые исходные материалы, реактивы, объекты исследования, условия проведения синтезов, методики экспериментов изучения их физико-химических характеристик, поверхностно активных показателей, НС и НД способностей на водной поверхности и современные высокочувствительные методы исследования антикоррозионных и бактерицидных свойств синтезированных продуктов.

Третья глава диссертации посвящена синтезу различных сульфатсодержащих анионных ПАВ на основе некоторых РМ (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел) и ОК, а также определению их физико-химических показателей (внешний вид, плотность, растворимость, коэффициент рефракции, температура застывания, кислотные и йодные числа и т.д.). Приводятся методы расчетов и результаты проведенных исследований по изучению поверхностно-активных свойств синтезированных продуктов. Измерением поверхностного натяжения сталагмометрическим методом на границе керосин-вода установлена их высокая поверхностная активность. Построены изотермы и рассчитаны ряд коллоидно-химических констант, характерных для ПАВ: критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностное давление (эффективность снижения поверхностного натяжения, $\pi_{\text{ККМ}}$), максимальная адсорбция ($\Gamma_{\text{м}}$), минимальная площадь поперечного

сечения полярной группы (A_0), длина молекулы (d), а также термодинамические показатели процесса мицеллообразования и адсорбции. Приводятся также данные по идентификации состава и структуры промежуточных и конечных продуктов реакции методами ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа.

В четвертой и пятой главах описаны результаты исследований сульфатсодержащих анионных ПАВ в качестве ингибиторов УКК стали и бактерицидов по отношению к гетеротрофным бактериям (ГБ) родов *Rhodococcus ruber* (*R. ruber*), *Pseudomonas putida* (*P. putida*) и СВБ *Desulfovibrio vulgaris* (*D. vulgaris*), провоцирующим развитие биокоррозии.

Электрохимическими методами сопротивления линейной поляризации (СЛП), импедансной спектроскопии, включая гравиметрический метод измерения потери веса (ИПВ), а также методом экстраполяции анодной и катодной кривых Тафеля изучен механизм адсорбционного на поверхности стали и защитного от УКК действия в среде имитирующей условия нефтяных месторождений (CO_2 -насыщенном 1% растворе NaCl при 50°C), а также в нефтепромысловой пластовой воде разработанных антикоррозионных реагентов. Показано, что адсорбция синтезированных сульфатсодержащих анионных ПАВ на поверхности стали подчиняется уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра и действуют как эффективные ингибиторы УКК стальных трубопроводов. Формирование устойчивого защитного слоя на поверхности металла также подтверждено методами рентгено-флуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии.

При исследовании биоцидной активности высокоэффективных ингибиторов УКК по отношению к различным бактериальным клеткам, провоцирующим развитие БК, с помощью БЛМ определения концентрации внутриклеточного АТФ были определены минимальные ингибирующие концентрации (МИК) реагентов, вызывающие снижение численности бактерий в образцах до недетектируемого уровня. Оказалось, что все полученные антикоррозионные реагенты обладают биоцидными свойствами по отношению к клеткам бактерий, катализирующим коррозионные процессы.

В шестой главе рассмотрены результаты исследования НС- и НД- способностей антикоррозионных реагентов с биоцидной активностью на примере тонких пленок азербайджанской нефти из

месторождений Пираллахи, Балаханы и Нафталан на поверхности вод с различной степенью минерализации. Установлено, что в основном все реагенты проявляют достаточно высокую НС и НД активность при удалении тонких нефтяных пленок с поверхности морской и обычной вод. В некоторых случаях имеет место смешанный эффект – соби́рание сменяется диспергированием или наоборот.

Выявлены образцы, обладающие максимальной НС активностью на водной поверхности. Сравнены наилучшие образцы синтезированных реагентов, обладающих максимальной НС способностью на водной поверхности по эффективности сырья и катиона и выведена определенная зависимость между активностью реагентов и их прикладными свойствами.

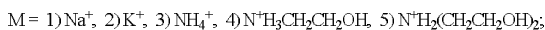
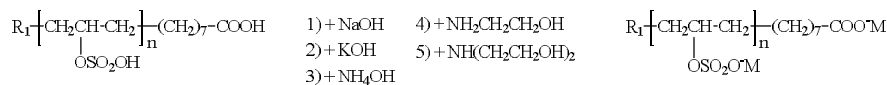
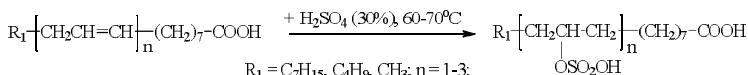
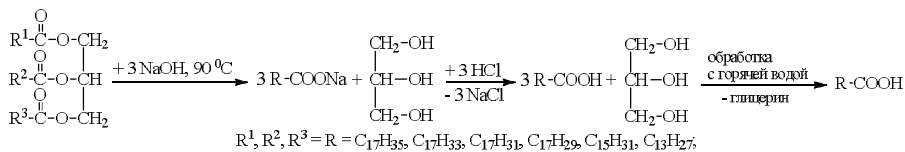
Седьмая глава посвящена разработке научных основ производства МАР на основе экологически приемлемого сырья. Предложены принципиальная технологическая схема, а также соответствующие материальные балансы стадийных процессов и экономические расчеты БПП МАР.

Работа завершается изложением полученных основных выводов по диссертации, списком литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

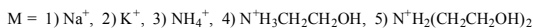
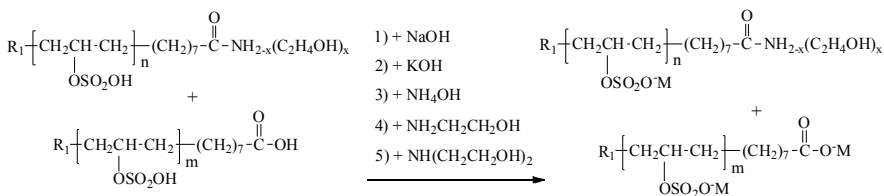
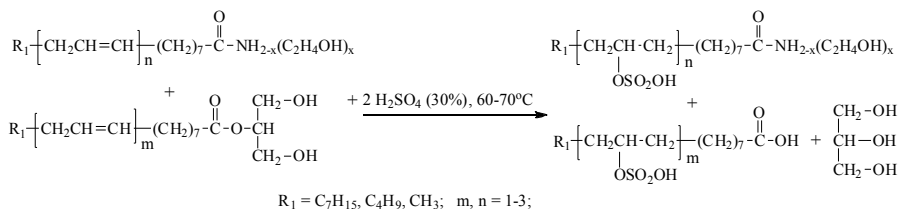
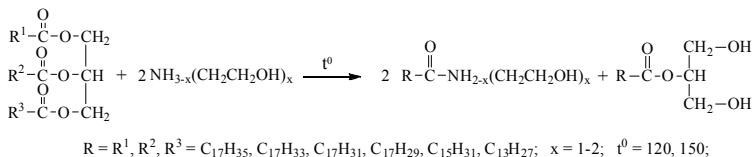
Синтез и свойства сульфатсодержащих анионных ПАВ на основе олеиновой кислоты и некоторых РМ

Реакции получения сульфатсодержащих анионных ПАВ на основе некоторых РМ (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел) схематически представлены следующим образом:

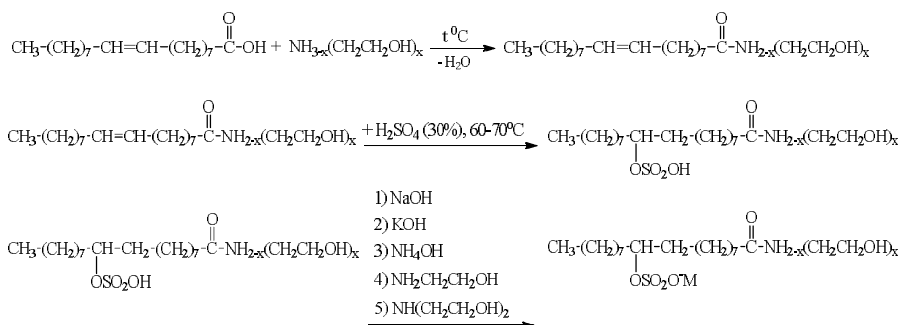


Как видно, взаимодействием оснований с СП ВКК, синтезированных сульфатированием разбавленной серной кислотой ВКК, выделенных из вышеперечисленных РМ методом щелочного гидролиза, синтезированы сульфатсодержащие анионные ПАВ.

Получены также сульфатсодержащие анионные ПАВ на основе этих же РМ и азотсодержащих оснований, в качестве которых использовали МЭА и ДЭА, с помощью безотходного синтеза состоящего, как правило, из трех основных стадий: аминирования растительных масел; введение в молекулу функциональной группы $-\text{OSO}_2\text{OH}$, при помощи процесса сульфатирования; и наконец получение солей, воздействием с основаниями на промежуточные продукты – сульфатпроизводные ВКК. Химизм реакций получения солей описаны на схеме:



Соответственно по этой реакционной схеме получены сульфатсодержащие анионные ПАВ при мольном соотношении исходных компонентов РМ:этаноламин = 1:3. Проводили также синтез сульфатсодержащих анионных ПАВ на основе индивидуальной ВКК, ОК и этаноламинов (МЭА и ДЭА). Реакций получения солей на основе ОК и этаноламинов, описаны на схеме:



M = 1) Na⁺, 2) K⁺, 3) NH₄⁺, 4) N⁺H₃CH₂CH₂OH, 5) N⁺H₂(CH₂CH₂OH)₂; x=1-2; t^o=120, 150;

Моноэтаноламид (МЭАД) ОК получен при температуре 120^oC, а диэтаноламид (ДЭАД) ОК при 150^oC. Продолжительность реакции при мольном соотношении исходных компонентов ОК:этаноламин = 1:1 три часа под действием катализатора – NaOH, взятого в количестве 3,0% моль от ОК. Реакцию сульфатирования этаноламидов ОК проводили в течение 15-16 часов при температуре 60-70^oC.

Как известно, взаимодействие олефинов с разбавленной серной кислотой представляет собой реакцию присоединения, промежуточные продукты, которой в работе охарактеризованы кислотным и йодным числами (табл. 1), а также расшифровками их ИК-спектров (рис. 1 и 2). После сульфатирования кислотное число увеличивается, а йодное число снижается до нулевых значений, т.е. реакции с йодом не происходит, что указывает на полное исчезновение кратных связей в процессе сульфатирования и получения СП.

Таблица 1
Некоторые физико-химические характеристики МЭАД и ДЭАД олеиновой кислоты и их сульфатпроизводных

Промежуточные продукты синтеза	Кислотное число КОН/г, мг	Йодное число I ₂ /100г, г	Плотность, г/см ³
Моноэтаноламид ОК	-	72,8	0,9758
СП моноэтаноламида ОК	125,5	-	1,4893
Диэтаноламид ОК	-	64,3	0,9940
СП диэтаноламида ОК	111,4	-	1,5248

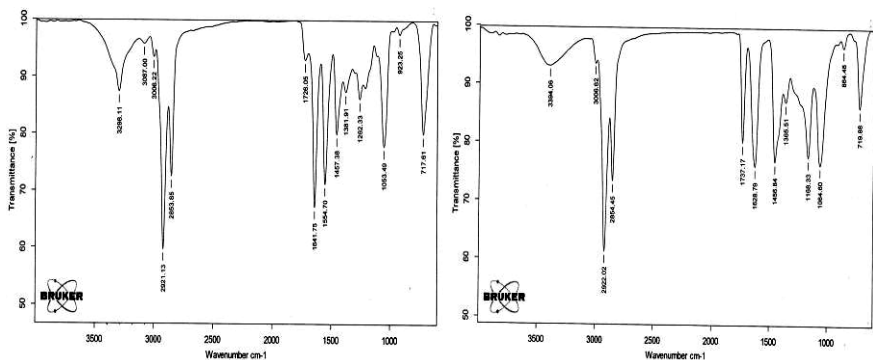


Рис. 1 ИК-спектры МЭАД (слева) и ДЭАД (справа) олеиновой кислоты

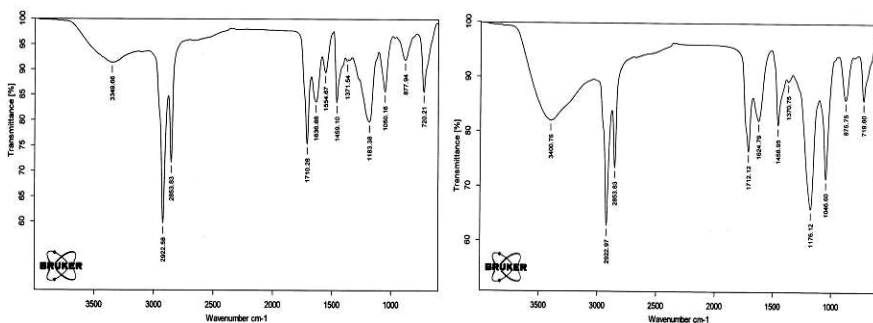


Рис. 2 ИК-спектры СП МЭАД (слева) и ДЭАД (справа) олеиновой кислоты

Идентификация состава и структуры промежуточных продуктов в спектральной области $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$ показывает, что после сульфатирования появляются следующие основные полосы поглощения: 877 и 875 см^{-1} (рис. 2), характерные для S-O связи, 1183 и 1176 см^{-1} (рис. 2), ответственные за S=O связи $\text{-OSO}_2\text{OH}$ групп, и исчезают полосы поглощения при 3006 см^{-1} (рис. 2) связанные с валентными колебаниями C-H связи в группах $\text{HC}=\text{CH}$. Эти данные также подтверждают, что в результате реакции сульфатирования происходит присоединение серной кислоты к двойной связи.

Определены наиболее важные физико-химические показатели, как внешний вид, плотность, коэффициент рефракции, температура застывания и растворимость синтезированных солей, а также их 10%-ных растворов. Полученные конечные продукты, как правило, вязкие

вещества с различной текучестью. Они полностью растворяются в изопропиловом спирте (ИПС) и хорошо растворяются в смеси вода:ИПС в разных соотношениях.

Соли, синтезированные на основе РМ и этаноламинов (МЭА и ДЭА) при мольном соотношении исходных компонентов РМ:этаноламин = 1:2, условно обозначены как реагенты: SM_I - SM_V , NM_I - NM_V , CM_I - CM_V , PM_I - PM_V , SD_I - SD_V , ND_I - ND_V , CD_I - CD_V и PD_I - PD_V . S указывает, что реагент синтезирован на основе подсолнечного масла, N – на основе кукурузного масла, C – на основе хлопкового масла, P – на основе пальмового масла, M – амилолиз РМ проводили с МЭА, D – амилолиз РМ проводили с ДЭА, I- Na^+ , II- K^+ , III- NH_4^+ , IV- $MЭА^+$, V- $ДЭА^+$.

Сталагмометрическим методом на межфазной границе вода-керосин также изучена поверхностная активность полученных реагентов. Известно, что межфазное натяжение на этой границе раздела фаз в отсутствие ПАВ при 22-24°C составляет 46,0-46,5 мН/м. Полученные данные при 22-25°C свидетельствуют о достаточно высокой поверхностной активности синтезированных реагентов. При сопоставлении значений поверхностных натяжений растворов установили, что соли NH_4^+ , $MЭА^+$ и $ДЭА^+$ катионов в исследуемом диапазоне концентраций уступают Na^+ и K^+ солям СП ВКК. Так, реагенты SM_I , SD_I , NM_I и CM_I на основе Na^+ - солей СП ВКК при концентрации 0,15-0,175% (мас.) снижают поверхностное натяжение на границе вода-керосин до 0,77, 1,55, 0,39 и 1,61 мН/м соответственно. Реагент PD_{II} на основе K^+ - соли СП ВКК при концентрации 0,175% (мас.) снижает поверхностное натяжение на границе вода-керосин до 1,60 мН/м. Максимальную поверхностную активность при всех концентрациях в интервале 0,005-0,2 % (мас.) из комплексных солей демонстрируют реагенты SM_{IV} и SM_V снижая поверхностное натяжение до 2,26 и 2,39 мН/м соответственно.

Исходя из результатов сталагмометрических измерений, построены изотермы поверхностного натяжения для реагентов, где зависимость поверхностного натяжения на границе вода-керосин от концентрации раствора анионного поверхностно активного реагента дана в координатах $\sigma - \ln C$. На графике (рис. 3) с увеличением концентрации реагента на начальном участке снижается поверхностное натяжение, связанное с процессом адсорбции анионного ПАВ на межфазной границе и дальнейшим уменьшением разности полярностей жидких фаз, благодаря их смешению. Точка

перехода к горизонтальному участку изотермы соответствует ККМ ($C_{\text{ККМ}}$).

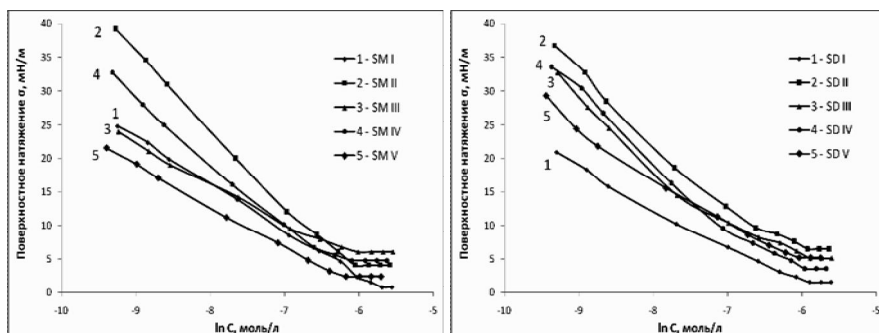


Рис. 3 Изотерма поверхностного натяжения реагентов синтезированных на основе подсолнечного масла и этаноламинов

На основании полученных данных проведены расчеты некоторых параметров для ПАВ. Рассчитанные значения коллоидно-химических параметров реагентов синтезированных на основе подсолнечного масла и этаноламинов приведены в табл. 2. По известным теоретическим формулам также рассчитаны термодинамические показатели процессов, как свободная энергия мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц.}}^{\circ}$) и свободная энергия адсорбции ($\Delta G_{\text{адс.}}^{\circ}$).

Таблица 2

Коллоидно-химические параметры реагентов синтезированных на основе подсолнечного масла и этаноламинов

Реагент	$C_{\text{ККМ}} \times 10^3$, моль/л	$\pi_{\text{ККМ}}$, мН/м	$\Gamma_{\text{M}} \times 10^{10}$, моль/см ²	$A_0 \times 10^2$, нм ²	d, нм	$\Delta G_{\text{миц.}}^{\circ}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{адс.}}^{\circ}$, кДж/моль
SM _I	3,39	45,23	2,79	59,5	1,42	-14,0	-30,2
SM _{II}	2,35	41,91	3,56	46,7	1,81	-14,9	-26,7
SM _{III}	2,45	40,0	2,28	73,0	1,15	-14,8	-32,4
SM _{IV}	2,26	41,21	3,59	46,2	1,66	-15,0	-26,5
SM _V	2,09	43,61	2,46	67,4	1,22	-15,2	-32,9
SD _I	2,75	44,45	2,32	71,6	1,05	-14,5	-33,6
SD _{II}	2,67	39,5	2,84	58,5	1,25	-14,5	-28,4
SD _{III}	2,78	40,88	2,54	65,5	1,14	-14,4	-30,6
SD _{IV}	2,57	42,42	2,81	59,2	1,38	-14,6	-29,7
SD _V	2,39	40,82	2,53	65,6	1,33	-14,9	-30,9

Сульфатсодержащие анионные ПАВ, синтезированные на основе РМ и этаноламинов (МЭА и ДЭА) как многофункциональные антикоррозионные реагенты с биоцидной активностью

Изучения эффективности МАР защиты стали в среде имитирующей пластовые воды насыщенной углекислым газом

Проведены исследования синтезированных солей в качестве антикоррозионных реагентов ингибирующей углекислотной коррозии. Для изучения антикоррозионных свойств использовали одно из самых современных устройств ACM GILL AC. Коррозионные испытания выполнены электрохимическими методами СЛП, импедансной спектроскопии, включая гравиметрический метод ИПВ, а также методом экстраполяции анодной и катодной кривых Тафеля. Все испытания проводились при температуре 50°C в CO₂-насыщенном 1% р-ре хлорида натрия в условиях турбулентности потока жидкости с различными концентрациями реагентов в течение 20 ч измерением скорости коррозии непосредственно в режиме реального времени. При изучении защитных свойств синтезированных реагентов были использованы электроды из низкоуглеродистой стали марки С1018.

На рис. 4 показано действие различных концентраций реагентов на изменение скорости коррозии низкоуглеродистой стали с течением времени в CO₂-насыщенном 1% р-ре хлорида натрия при температуре 50°C. При отсутствии ингибитора скорость коррозии в течение первых 20 ч имеет тенденцию к увеличению.

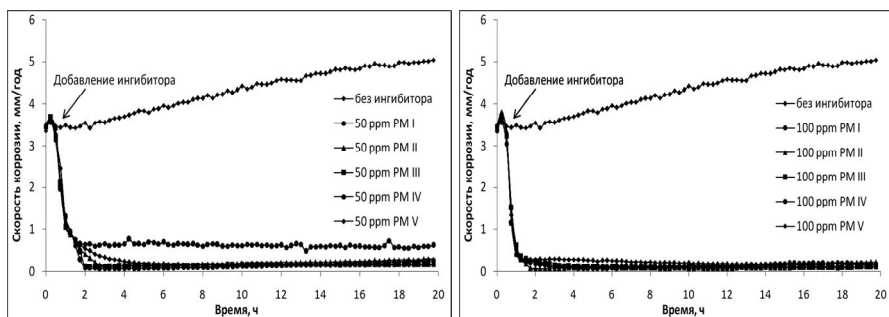


Рис. 4 Изменение скорости коррозии со временем для стали марки С1018 в CO₂-насыщенном 1% р-ре NaCl при концентрациях 50 и 100 ppm реагентов синтезированных на основе ПЛМ и этаноламинов

С добавлением реагентов скорость УКК резко снижается (рис. 4). Это означает, что с наличием в среде всех солей

образовывается стабильная защитная пленка на поверхности металлических электродов, которая изолирует поверхность металла от агрессивной среды, что приводит к уменьшению скорости коррозии.

Параметры углекислотной коррозии были рассчитаны, исходя из данных СЛП испытаний и представлены в таблице 3. Степень защиты (IE , %) и коэффициент торможения коррозии (Y) солей были рассчитаны в соответствии со следующими уравнениями:

$$IE, \% = (CR_o - CR_i) \times 100 / CR_o$$

$$Y = CR_o / CR_i$$

где CR_o - скорость коррозии без ингибитора и CR_i - скорость коррозии в присутствии ингибитора.

Данные таблицы 3 свидетельствует о том, что скорость коррозии и эффективность торможения находятся в зависимости от концентрации ингибиторов. Скорость коррозии уменьшается по мере увеличения концентрации для всех реагентов, и максимальная эффективность торможения колеблется между 90,3 и 99,5% при 100 ppm после 20 часов воздействия. Результаты исследований также показывают, что эффективность торможения в случае использования реагентов, полученных на основе кукурузного масла выше по сравнению с реагентами, полученными на основе остальных масел при тех же условиях и концентрации 100 ppm.

Потеря веса образцов из мягкой стали в 1% р-ре хлорида натрия, насыщенного CO_2 с добавлением различных концентраций реагентов в качестве ингибиторов УКК при $50^\circ C$ измерены и отображены на рис. 5. Видно, что присутствие всех реагентов уменьшает потерю веса исследуемого металла при температуре испытания.

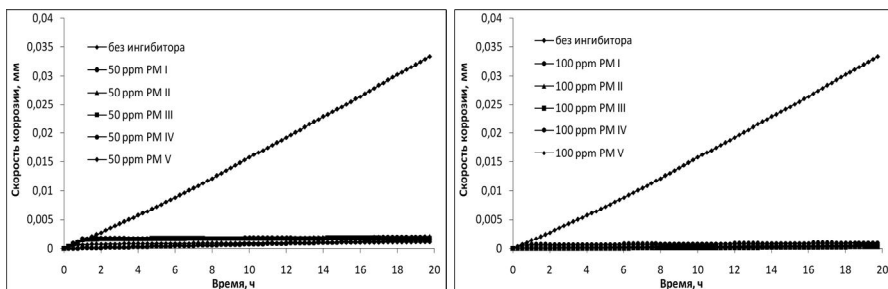


Рис. 5 Изменение потери массы от коррозии со временем для стали марки С1018 в CO_2 -насыщенном 1% р-ре $NaCl$ ($T=50^\circ C$) при концентрациях 50 и 100 ppm реагентов синтезированных на основе ПЛМ и этаноламинов

Таблица 3

Параметры углекислотной коррозии в присутствии МАР синтезированных на основе кукурузного масла и этаноламинов

Условное обозначение реагента	Углекислотная коррозия			
	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, мм/год	Коэффициент торможения коррозии	Степень защиты, %
Без ингибитора	0	5,0373	-	-
NM _I	50	0,1209	41,7	97,6
	100	0,0504	99,9	99,0
NM _{II}	50	0,1209	41,7	97,6
	100	0,0604	83,4	98,8
NM _{III}	50	0,1763	28,6	96,5
	100	0,0403	125,0	99,2
NM _{IV}	50	0,5491	9,2	89,1
	100	0,2972	16,9	94,1
NM _V	50	0,6951	7,2	86,2
	100	0,3929	12,8	92,2
ND _I	50	0,2015	25,0	96,0
	100	0,0957	52,6	98,1
ND _{II}	50	0,0705	71,5	98,6
	100	0,0252	200,0	99,5
ND _{III}	50	0,2216	22,7	95,6
	100	0,1612	31,2	96,8
ND _{IV}	50	0,2519	20,0	95,0
	100	0,1108	45,5	97,8
ND _V	50	0,2216	22,7	95,6
	100	0,1914	26,3	96,2

Действие синтезированных соединений на процесс коррозии низкоуглеродистой стали в CO_2 -насыщенном 1 % р-ре NaCl была исследована также с помощью методом экстраполяции Тафелевских кривых. С этой целью были сняты катодные и анодные поляризационные кривые влияние различных концентраций реагентов на электрохимическое поведение стали в исследуемой среде. На рис. 6 приведены экспериментальные результаты поляризационных кривых для стали как без, так и с добавлением различных концентраций реагентов при скорости сканирования 1 мВ с^{-1} .

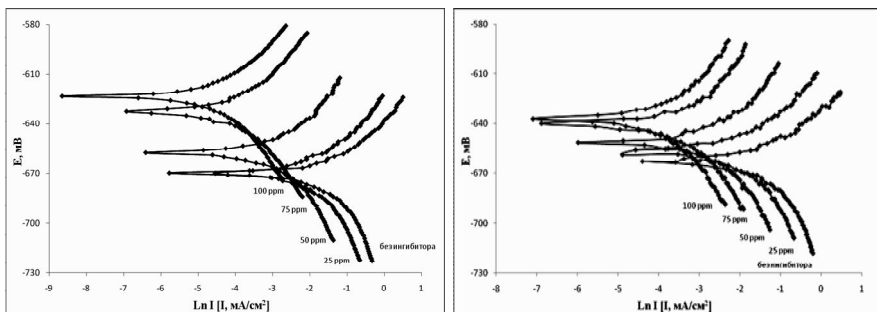


Рис. 6 Потенциостатические поляризационные кривые стали марки С1018 в CO_2 -насыщенном 1% р-ре NaCl ($T=50^\circ\text{C}$) при различных концентрациях реагентов PM_{III} (слева) и PM_{V} (справа)

В присутствии реагентов наблюдается заметный сдвиг в обеих катодных и анодных ветвях поляризационных кривых в сторону более низких плотностей тока. Это означает, что испытанные реагенты, замедляя скорость электродных реакций, повышают анодную и катодную поляризуемость стали. Изменения в $E_{\text{КОРР}}$ (потенциал коррозии) характерны для анодного и анодно/катодного типа ингибитора. В случае CO_2 -коррозии анодная реакция соответствует окислению железа, а катодная выделению водорода. Если считать, что активные участки на поверхности металла такие же, как для реакции до добавления ингибитора, логично изменение в $E_{\text{КОРР}}$, когда ингибитор присутствует, так как его адсорбция меняет эти активные участки и, следовательно, анодную и катодную скорости реакции.

Защитное действие исследованных реагентов объясняется адсорбцией на стальной поверхности и торможением электрохимических коррозионных процессов, протекающих на

анодных и катодных участках стали образующиеся защитной пленки эффективность, которой зависит от различных факторов.

Адсорбция молекулы ингибитора на металлических поверхностях квази процесс замещения, где адсорбированные молекулы воды на металлических поверхностях замещены молекулами ингибитора. Характер адсорбции ингибиторов на поверхности металла определяется природой активных функциональных групп ингибитора и природой металла. В молекуле синтезированных соединений атомы N, O и S имеют неподеленную электронную пару, которые взаимодействием со свободной d-орбиталью железа, адсорбируются на поверхности и образуют прочные хемосорбционные пленки. Высокая плотность электронов на функциональных группах приводит к более легкому образованию связи, большей адсорбции, и, следовательно, более высокой степени торможения коррозии. С увеличением концентрации ингибитора также возрастает адсорбция и покрытие поверхности, вследствие чего поверхность металла эффективно защищается от вредного воздействия среды.

Определение количества адсорбированных молекул на единицу площади очень важно и отношение их к концентрации называется изотермой адсорбции. Для того, чтобы получить изотермы должны быть найдены линейные зависимости между значениями $C_{инг.}$ (концентрация ингибитора) и θ (поверхностное покрытие). Несколько изотерм адсорбции могут использоваться для оценивания адсорбционного поведения ингибиторов. Однако изотерма Ленгмюра, в отличие от других наиболее полно описывает адсорбционное поведение молекул ингибитора. В соответствии с этой изотермой, θ связан с $C_{инг.}$ следующим уравнением:

$$C_{инг.}/\theta = C_{инг.} + 1/K_{адс.}$$

где $K_{адс.}$ константа равновесия процесса адсорбции ингибитора.

График зависимости $C_{инг.}/\theta$ от $C_{инг.}$ реагентов PM_I - PM_V прямые линии (рис. 7), которые показывает, что адсорбция на поверхности металла подчиняется изотерме Ленгмюра. Эта изотерма предполагает, что адсорбированные молекулы занимают только один слой и не происходит взаимодействия с другими адсорбированными молекулами. Соответственно, значение $K_{адс.}$ может быть вычислено от точки пересечения прямой линии на графике зависимости $C_{инг.}/\theta$ от $C_{инг.}$, и связанная стандартная свободная энергия адсорбции может быть представлена следующим уравнением:

$$K_{\text{адс.}} = \exp(-\Delta G^{\circ}_{\text{адс.}}/RT)/55.5$$

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

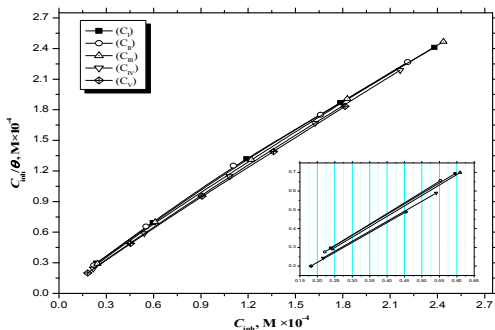


Рис. 7 Изотерма адсорбции Ленгмюра реагентов PM_I - PM_V на поверхности стали марки C1018 в CO_2 -насыщенном 1% р-ре NaCl ($T=50^{\circ}C$)

Высокое значение $K_{\text{адс.}}$ показывает, что ингибиторы молекулы обладают высокой адсорбционной способностью, а значение $\Delta G^{\circ}_{\text{адс.}}$ предоставляет информацию о механизме адсорбции молекул ингибитора на поверхности металла. Соответственно отрицательные значения $\Delta G^{\circ}_{\text{адс.}}$ (табл. 4), согласуются стабильностью адсорбционного слоя на поверхности стали. Как правило, значение минус 40 кДж/моль или выше, связаны с хемосорбцией в результате обмена или передачи электронов от молекул на поверхность металла с образованием координационной связи.

Таблица 4

Адсорбционные параметры реагентов PM_I - PM_V

Реагент	Наклон	Коэффициент регрессии, R^2	$K_{\text{адс.}}, M^{-1} \times 10^4$	$\Delta G^{\circ}_{\text{адс.}}, \text{кДж/моль}$
$PM_I (C_I)$	1.02	0.9976	8.23	-42.14
$PM_{II} (C_{II})$	1.01	0.9993	8.64	-43.99
$PM_{III} (C_{III})$	1.04	0.9992	11.99	-45.74
$PM_{IV} (C_{IV})$	1.06	0.9973	11.34	-43.79
$PM_V (C_V)$	1.08	0.9992	8.24	-44.62

Полученные данные свидетельствуют, о том, что при помощи реагентов создается физический барьер, предотвращающий поверхность металла от коррозии в агрессивной среде. Результаты позволяют рекомендовать эти вещества в качестве высокоэффективных антикоррозионных реагентов углекислотной коррозии.

Исследование биоцидного действия многофункциональных антикоррозионных реагентов по отношению к сульфатвосстанавливающим и гетеротрофным бактериям

С целью оценки биоцидной активности проводилось определение минимальной ингибирующей концентрации каждого МАР, приводящей к полной гибели клеток. Определение микробиологическим методом числа выживших клеток является довольно длительным и трудоемким процессом, не всегда позволяющим выявить выжившие клетки, находящиеся в некультивируемом состоянии, вызванном бактериостатическим воздействием реагентов. Поэтому при проведении исследований в рамках данной работы в качестве основного параметра, контроль которого позволил бы адекватно и быстро оценивать метаболическую активность клеток и их численность в среде, была выбрана концентрация внутриклеточного АТФ. Известно, что АТФ – соединение, которое присутствует только в живых клетках, и в случае возникновения неблагоприятных для клеток условий существования происходит затрата внутренних энергетических ресурсов на реализацию биохимических процессов, направленных на выживание клетки, что сопровождается снижением внутриклеточной концентрации АТФ в течение короткого периода времени, так как АТФ является основным связующим звеном между процессами, протекающими с потреблением энергии, и процессами, сопровождающимися выделением и накоплением энергии. Вместе с этим, концентрация АТФ в расчете на одну клетку является величиной практически постоянной, характерной для определенного типа клеток и тех метаболических процессов, которые осуществляются в клетке при определенных условиях (составе среды, аэробных или анаэробных условиях, физико-химических параметрах процесса: температуре, давлении, рН и т.д.). По изменению содержания внутриклеточного АТФ относительно установленного контрольного значения можно судить о метаболических процессах, происходящих в клетках микроорганизмов. В этой связи можно говорить о том, что концентрация внутриклеточного АТФ суммарно отражает процессы, происходящие в клетке, и может служить критерием ее жизнеспособности и метаболической активности.

Для оценки биоцидного действия МАР, по отношению к разным бактериальным клеткам в работе применялся билюминесцентный метод определения концентрации внутриклеточного АТФ с

использованием рекомбинантного фермента люциферазы светляков, который согласно ранее полученным данным, позволяет выявить и оценить биоцидные свойства реагентов экспрессно, достоверно и с высокой чувствительностью. Определения МИК проводилась линеаризация полученных данных с расчетом достоверности аппроксимации. При обработке всех экспериментальных данных рассчитывались средние значения величин и значения стандартного отклонения.

Оказалось, что все полученные МАР обладают биоцидными свойствами по отношению к клеткам бактерий, катализирующими коррозионные процессы. При этом ингибирующее действие МАР возрастает с увеличением концентрации в среде с клетками. Значения МИК для МАР на основе амидсодержащего состава были в 1,1-4,6 раза ниже, по сравнению с другими реагентами синтезированных на основе ВКК, выделенных из РМ методом щелочного гидролиза, то есть эффективность их биоцидного действия была выше, что могло быть связано с их способностью накапливаться на поверхности клеточных стенок бактерий и вызывать резкое снижение поверхностного натяжения, приводящего к нарушению нормального функционирования клеточной стенки и цитоплазматической мембраны.

Наилучшими биоцидными свойствами по отношению к бактериям *P. putida* и *R. ruber* обладали МАР, полученные на основе ВКК кукурузного и подсолнечного масел, что могло быть связано с тем, что ВКК с большим числом двойных связей (в данном случае линолевая и линоленовая), как правило, имеют хорошо известную ярко выраженную антибактериальную активность. Для клеток *P. putida* максимальным биоцидным свойством характеризовался реагент NM_V синтезированный на основе кукурузного масла (27 мг/л). В отношении клеток *R. ruber* лучшие биоцидные свойства проявлял SM_{II} синтезированного на основе подсолнечного масла (55 мг/л). При этом клетки грамотрицательных бактерий *P. putida* были более чувствительны ко всем исследованным в работе МАР, что могло быть связано со строением клеточных стенок данных бактерий. Известно, что в клеточной стенке грамположительных бактерий основным компонентом является многослойный пептидогликан, составляющий до 90% массы клеточной стенки, с которым ковалентно связан слой полисахарида арабиногалактана. Эта структура отличается повышенной стабильностью и крайне низкой проницаемостью для

всех высокомолекулярных и подавляющего большинства низкомолекулярных соединений, включая спирты, кислоты, щелочи. В то время как, грамотрицательные бактерии имеют тонкий пептидогликановый слой, который составляет 5-10% от веса клеточной стенки бактерий и большой липопротеиновый слой.

Наименьшими биоцидными свойствами в сравнении с другими МАР, характеризовались те, что были получены на основе ВКК из пальмового масла, вероятно, потому что в его составе насыщенных и ненасыщенных кислот одинаковое количество (по 50%), а известно, что ненасыщенные ВКК больше проявляют биоцидную активность, чем насыщенные.

По отношению к клеткам *D. vulgaris* самым эффективным биоцидом оказался ND_{II} синтезированного на основе кукурузного масла (114 мг/л). При этом сульфатовосстанавливающие клетки бактерий *D. vulgaris* были наименее чувствительны ко всем исследованным ИК, что могло быть связано с тем, что данные клетки образуют биопленки за счет синтезируемых ими экзополисахаридов, защищающие клетки от негативного воздействия ИК.

Значения МИК, установленные для большинства МАР, синтезированных на основе растительных масел, по отношению к исследованным клеткам попали в диапазон 100-170 мг/л. Такие концентрации свидетельствуют о невысокой токсичности данных соединений и их возможной экологической безопасности при применении. Следует отметить, что многие допустимые к применению на практике ИК применяются как раз в концентрациях 100-200 мг/л.

Таким образом, с помощью билюминесцентного люциферин-люциферазного метода была исследована биоцидная активность МАР, синтезированных на основе некоторых РМ (подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел) по отношению к разным бактериальным клеткам в концентрациях, допускающих их к применению на практике.

Нефтесобирающие и нефтедиспергирующие свойства многофункциональных антикоррозионных реагентов

Были проведены исследования НС и НД свойств синтезированных реагентов. НС способность характеризовалась временем исследования τ и кратностью собирания - $K_{\text{макс}}$. (отношение исходной площади поверхности разлитой нефтяной пленки к площади поверхности образовавшегося под влиянием реагента утолщенного

нефтяного пятна). НД способность оценивалась продолжительностью удержания нефти (τ) и процентом очищенной поверхности в диспергированном состоянии - K_d .

Среди образцов при использовании их 5%-ных растворов (реагенты растворены в смеси разных соотношений воды и изопропилового спирта) максимальный эффект собирания проявляет: по отношению нефти из месторождения Пираллахи в среде обычной воды PD_{III} ($K_{\text{макс.}}=30,9$, $\tau=24$ ч), в среде морской воды SM_{IV} ($K_{\text{макс.}}=44,4$, $\tau=24$ ч) и SM_V ($K_{\text{макс.}}=44,4$, $\tau=0-24$ ч); по отношению Балаханской нефти в среде обычной воды PD_{III} ($K_{\text{макс.}}=39,0$, $\tau=24$ ч), в среде морской воды SM_V ($K_{\text{макс.}}=44,4$, $\tau=72-96$ ч); по отношению Нафталанской нефти в среде обычной воды ND_{III} ($K_{\text{макс.}}=30,9$, $\tau=24$ ч), в среде морской воды CD_V ($K_{\text{макс.}}=33,3$, $\tau=48$ ч).

Можно заметить, что максимальная кратность собирания всех нефтяных пленок наблюдается в среде обычной воды у реагентов на основе аммониевых солей, а в среде морской воды на основе этаноламинных комплексных солей сульфатпроизводных ВКК. Из реагентов на основе этаноламинных комплексных солей сульфатпроизводных ВКК в среде морской воды самыми активными нефтесобирателями нефти из месторождения Пираллахи являются моно- и диэтаноламинные комплексные соли, а в случае Балаханской и Нафталанской нефти только диэтаноламинные комплексные соли. Самые активные НС реагенты PD_{III} и ND_{III} в среде обычной воды синтезированы на основе пальмового, кукурузного масел и диэтанолamina, а реагенты SM_{IV} , SM_V , CD_V и CM_V проявляющие максимальную активность в среде морской воды, кроме реагента CD_V синтезированного на основе хлопкового масла и диэтанолamina все остальные получены на основе подсолнечного и хлопкового масел и моноэтанолamina. Также следует отметить, что максимальная активность реагентов PD_{III} , SM_{IV} , SM_V и ND_{III} проявляется в начале воздействия через 24 часа, а у реагентов CD_V и CM_V через 48 и 72 часа соответственно.

В результате сравнительного анализа наилучших образцов синтезированных реагентов, обладающих максимальной НС активности по эффективности сырья и катиона установили, что более эффективным сырьем являются подсолнечное и хлопковое масла для синтеза сульфатпроизводных моноэтанолamида ВКК, кукурузное и пальмовое масла для синтеза сульфатпроизводных диэтанолamида ВКК. Среди этих образцов по активности и в среде обычной воды и в

среде морской вод особенно выделяются сульфатпризводные комплексных солей этаноламинов (МЭА и ДЭА). Анализ показывает, что в обоих исследуемых типах вод НС эффективность реагентов на основе этаноламинных комплексных солей сульфатпризводных ВКК синтезированных из растительных масел и этаноламинов, в целом, выше, чем у реагентов на основе Na^+ , K^+ и NH_4^+ солей.

Диспергирование нефтяных пленок происходит в основном в среде морской воды, а в среде обычной воды только некоторые реагенты проявляют нефтедиспергирующую активность. Таким образом, среди реагентов по активности (>95%) очистки поверхности выделяются в среде обычной воды от нефтяной пленки из месторождения Пираллахи SM_V ($K_d=95,0\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=97,5\%$, $\tau=24$ ч; $K_d=90,7\%$, $\tau=48$ ч;), от Нафталанской нефтяной пленки SM_{IV} ($K_d=96,3\%$, $\tau=24$ ч; $K_d=94,4\%$, $\tau=48$ ч; $K_d=92,6\%$, $\tau=72$ ч;). В среде морской воды эффективная (>95%) очистка нефтяной пленки из месторождения Пираллахи наблюдается у SM_{II} ($K_d=96,0\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=93,0\%$, $\tau=24$ ч; $K_d=90,3\%$, $\tau=48$ ч;), CM_{III} ($K_d=92,7\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=95,0\%$, $\tau=24$ ч; $K_d=73,0\%$, $\tau=48$ ч;), CM_{IV} ($K_d=94,8\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=96,7\%$, $\tau=24$ ч;) и CM_V ($K_d=95,2\%$, $\tau=0$ ч;), Балаханской нефтяной пленки у CM_V ($K_d=93,7\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=95,5\%$, $\tau=24$ ч;) и SM_{II} ($K_d=95,5\%$, $\tau=0$ ч; $K_d=91,9\%$, $\tau=24$ ч;). Следует также отметить, что реагенты, синтезированные на основе подсолнечного, хлопкового, пальмового масел и диэтаноламина в обоих исследуемых типах вод не проявляют нефтедиспергирующую способность.

По результатам можно сделать вывод о том, что в основном все реагенты проявляют достаточно высокую активность при удалении тонких нефтяных пленок с поверхности морской и обычной вод. В некоторых случаях имеет место смешанный эффект – собрание сменяется диспергированием или наоборот.

Разработка технологической схемы безотходного процесса получения многофункциональных антикоррозионных реагентов на основе растительных масел и этаноламинов

После проведенных успешных лабораторных испытаний создания многофункциональных антикоррозионных реагентов с биоцидной активностью была предложена технологическая схема полупромышленного производства реагентов по простому безотходному процессу синтеза на основе растительных масел и этаноламинов.

На рисунке 8 приведена принципиальная технологическая схема полупромышленного производства реагентов. Технологическая схема производства МАР включает следующие стадии:

- Получение амидсодержащего состава, состоящее из процесса аминолиза
- Получение их сульфатпроизводных, при помощи процесса сульфатирования
- Получение целевых продуктов воздействием с основаниями на синтезированные сульфатпроизводные

Процесс осуществляется следующим образом: растительное масло из резервуара 1 насосом 8 подается в дозировочную емкость 2. Когда в дозировочной емкости набирается необходимое количество растительного масла, насос 8 останавливается, и растительное масло самотеком поступает из емкости 2 в реактор 3, куда при интенсивном перемешивании из мерной емкости 4 постепенно подается этаноламин (моноэтанолламин или диэтанолламин) при параллельном нагревании реактора до 100°C. После завершения подачи этаноламина в реакционную смесь добавляется гидроксид натрия (3% моль от растительного масла) в качестве катализатора, постепенно поднимается температура до 120°C (в случае моноэтанолламина) или 150°C (в случае диэтанолламина) и продолжается перемешивание при этой температуре в течение 5 часов.

Далее полученную реакционную массу в реакторе 3 охлаждают до температуры 60-70°C, при перемешивании медленно самотеком подается расчетное количество 30%-ной серной кислоты из мерной емкости с мешалкой 5 и перемешивается еще 15 часов при этой температуре.

После завершения процесса сульфатирования охлаждается реактор 3 до комнатной температуры и при интенсивном перемешивании добавляется заранее подготовленные растворы щелочей из мерной емкости с мешалкой 4 в требуемом количестве и продолжается перемешивание в течение 30 мин.

Перед тем как выгружать готовые продукты реакции – многофункциональные антикоррозионные реагенты с биоцидной активностью в емкость 7 для подготовки и отправки потребителям, заранее подготовленный в мерной емкости с мешалкой 6 растворитель, смеси вода:ИПС подается в реактор 3 и путем перемешивания получают 10-20% растворы реагентов.

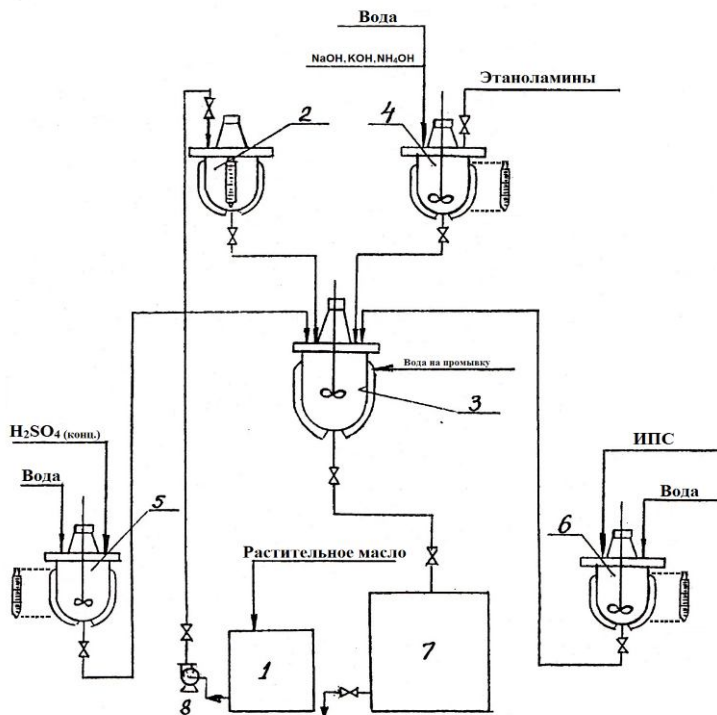


Рис. 8 Принципиальная технологическая схема полупромышленного производства реагентов по простому безотходному процессу синтеза на основе растительных масел и этаноламинов, где:

- 1 – резервуар для растительных масел
- 2 – дозировочная емкость для растительных масел
- 3 – реактор
- 4 – дозировочная емкость для МЭА, ДЭА, NaOH, KOH и NH₄OH
- 5 – дозировочная емкость для подготовки разбавленной H₂SO₄
- 6 – дозировочная емкость для подготовки растворителя (смесь ИПС и вода)
- 7 – емкость для готового продукта
- 8 – насос для закачки растительного масла

Таким образом, нами разработана новая технология безотходного получения МАР на основе растительных масел и этаноламинов, осуществляемая при оптимально подобранных

условиях. Технологические параметры по отдельным стадиям процесса приведены ниже:

получение МАР на основе растительных масел и моноэтаноламина

– аминолит растительных масел

мольное соотношение исходного сырья РМ : МЭА	1 : 2
начальная температура аминолита	100 °С
конечная температура аминолита	120 °С
время контакта	5 часа

– сульфатирования амидсодержащего состава

температура реакционной смеси после аминолита, не более	70 °С
температура процесса	60-70 °С
концентрация H ₂ SO ₄	30 % масс
время контакта	15 часов

– получение солей и подготовка конечных продуктов

температура в реакторе, не более	28 °С
время контакта	30 мин
содержание ИПС в растворителе (смесь воды и ИПС)	20-80 %
растворы конечных продуктов	10-20 %
растворы NaOH, KOH и NH ₄ OH	24-25 %

получение МАР на основе растительных масел и диэтаноламина

– аминолит растительных масел

мольное соотношение исходного сырья РМ : ДЭА	1 : 2
начальная температура аминолита	100 °С
конечная температура аминолита	150 °С
время контакта	5 часа

– сульфатирования амидсодержащего состава

температура реакционной смеси после аминолита, не более	70 °С
температура процесса	60-70 °С
концентрация H ₂ SO ₄	30 % масс.
время контакта	15 часов

– получение солей и подготовка конечных продуктов

температура в реакторе, не более	28 °С
время контакта	30 мин
содержание ИПС в растворителе (смесь воды и ИПС)	20-80 %
растворы NaOH, KOH и NH ₄ OH	24-25 %
растворы конечных продуктов	10-20 %

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе экологически приемлемого, растительного сырья – подсолнечного, кукурузного, хлопкового и пальмового масел, моно- и диэтаноламина синтезированы продукты для последующего использования их при получении анионных поверхностно-активных солей:

- ВКК, выделенные из соответствующих РМ методом щелочного гидролиза и их СП, сульфатированием разбавленной серной кислотой

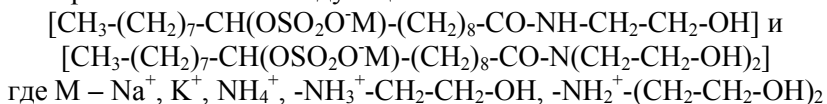
- амидсодержащий (МЭАД-, ДЭАД- ВКК) состав, методом аминолиза РМ с азотсодержащими основаниями, в качестве которых использовали МЭА и ДЭА в присутствии каталитических количеств NaOH и их СП, сульфатированием разбавленной серной кислотой

- МЭАД и ДЭАД олеиновой кислоты, амидированием ОК с МЭА и ДЭА при каталитическом действии NaOH и их СП, сульфатированием разбавленной серной кислотой

Полное исчезновение двойной связи при присоединении разбавленной серной кислоты в процессе реакции сульфатирования доказано кислотными и йодными числами и идентификацией ИК спектров. Определены составы и строение промежуточных продуктов реакции методами ИК-Фурье- и ЯМР- спектроскопии, а также их основные физико-химические показатели.

2. Воздействием со щелочными и азотсодержащими основаниями (МЭА и ДЭА) на СП ВКК, выделенных из растительных масел получены анионоактивные соли следующих катионов: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{NH}_2^+(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$. Структурные характеристики синтезированных солей подтверждены с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и термического анализа. Определены также основные физико-химические показатели солей.

3. В качестве моделей синтезированы соли СП МЭАД и ДЭАД олеиновой кислоты, исследованы их физико-химические, поверхностно активные, ингибирующие CO_2 коррозии, нефтесобирающие и нефтесодержащие свойства. В результате получены различные соли следующими составами:



Современными методами определены физико-химические показатели этих солей и их 10%-ных растворов. Измерениями поверхностного натяжения на границе вода-керосин обнаружена их высокая поверхностная активность (поверхностное натяжение для натриевых солей моно- и диэтаноламида олеиновой кислоты снижается от 46,5 мН/м (без солей) до 3,21 и 4,82 мН/м соответственно). Исследование показали, что синтезированные соли сульфатпроизводных этаноламидов олеиновой кислоты действуют как эффективные ингибиторы коррозии стали в CO_2 -насыщенном 1% р-ре хлорида натрия при температуре 50°C, а также проявляют достаточно высокую активность при удалении тонких пленок нефтей из месторождений Пираллахы, Балаханского и Нафталанского с поверхности обычной и морской вод.

4. По специальному трехстадийному безотходному синтезу по нижеследующей последовательностью получены MAP: аминлиз растительных масел в присутствии NaOH в качестве катализатора реакции; введение в молекулу функциональной группы $-\text{OSO}_2\text{OH}$, при помощи процесса сульфатирования; получение солей, воздействием с основаниями на СП ВКК. Полученные продукты и их 10%-ные растворы охарактеризованы наиболее важными физико-химическими показателями, как внешний вид, плотность, коэффициент рефракции и температура застывания. Результаты проведенных исследований показали, что образцы частично растворяются в воде, полностью в изопропиловом спирте и хорошо растворяются в смеси вода:изопропиловый спирт. Установлена высокая поверхностная активность на границе вода-керосин полученных MAP, среди которых в основном самые активные натриевые соли (снижение поверхностного натяжения от 46,5 мН/м (без солей) до 0,77 (SM_1), 0,39 (NM_1), 1,61 (CM_1), 4,34 (PM_1), 1,55 (SD_1), 3,50 (ND_1), 2,96 (CD_1) и 4,12 мН/м (PD_1)). Построены соответствующие изотермы и рассчитаны основные мицеллообразующие и поверхностно-активные параметры характерные свойствам ПАВ (ККМ, поверхностное давление, $d\sigma/d\ln C$, максимальная адсорбция, минимальная площадь поперечного сечения полярной группы, средняя длина молекулы). Рассчитаны также термодинамические показатели процесса мицеллообразования ($\Delta G_{\text{миц.}}^\circ$) и адсорбции ($\Delta G_{\text{адс.}}^\circ$).

5. Полученные MAP являются эффективными ингибиторами коррозии стали в CO_2 -насыщенном 1% р-ре хлорида натрия при 50°C. С повышением температуры и концентрации реагента их

эффективность защиты увеличивается, и их степень защиты при концентрации 100 ppm находятся в интервале 90,3-99,5%. Результаты показывают, что ингибирующие свойства реагентов, полученных на основе кукурузного масла, выше по сравнению с реагентами, полученными на основе других масел при тех же условиях. Экстраполяцией Тафелевских катодных и анодных кривых установлено, что синтезированные ингибиторы, замедляя скорость электродных реакций, повышают анодную и катодную поляризуемость стали. Защитное действие исследованных реагентов объясняется адсорбцией на стальной поверхности и торможением электрохимических коррозионных процессов, протекающих на анодных и катодных участках стали образующиеся защитной пленки.

6. Показано, что адсорбция синтезированных ПАВ на поверхности стали подчиняется уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра и величины свободной энергии процессов адсорбции ниже минус 40 кДж/моль, указывает на то, что исследуемые ПАВ адсорбируются на поверхности металла хемосорбцией.

7. Изучена поверхность электродов методами рентгенофлуоресцентной и сканирующей электронной микроскопии и показано, что на поверхности металла формируется устойчивый защитный слой, что подтверждает максимальную эффективность ингибирования коррозии реагентов. Методами УФ - и ИК- Фурье спектроскопии также показано, что ингибирование коррозии мягкой стали происходит за счет формирования защитного слоя на поверхности металла путем адсорбции ингибитора и что защитный слой состоит из комплекса железо – ПАВ.

8. Синтезированные реагенты – на основе комплексных солей действуют как эффективные ингибиторы коррозии стальных трубопроводов, изготовленных из стали марки С1018 в пластовых водах нефтяных месторождениях. Степень защиты стали в агрессивной среде пластовой воды реагента на основе диэтаноламиновой комплексной соли СП ВКК кукурузного масла составляет 96.22% при концентрации 500 ppm.

9. С помощью биолюминесцентного люциферин-люциферазного метода была исследована биоцидная активность МАР, по отношению к разным бактериальным клеткам в концентрациях, допускающих их к применению на практике и установлены минимальные ингибирующие концентрации при биокоррозии. Оказалось, что все полученные МАР обладают биоцидными свойствами по отношению к клеткам бактерий,

катализирующими коррозионные процессы. Наилучшими биоцидными свойствами по отношению к бактериям обладали МАР, полученные на основе ВКК кукурузного и подсолнечного масел, что могло быть связано с тем, что ВКК с большим числом двойных связей, как правило, имеют хорошо известную ярко выраженную антибактериальную активность. Значения МИК, установленные для большинства МАР, синтезированных на основе растительных масел, по отношению к исследованным клеткам попали в диапазон 100-170 мг/л. Такие концентрации свидетельствуют о невысокой токсичности данных соединений и их возможной экологической безопасности при применении.

10. Исследованиями НС- и НД- способностей МАР на примере тонких пленок нефтей из месторождений Пираллахы, Балаханского и Нафталанского в водах с различной степенью минерализации (пресная и морская вода) установлено, что эти анионные поверхностно активные соли обладают высокой эффективностью при удалении указанных пленок нефтей с водной поверхности. В результате сравнительного анализа наилучших образцов синтезированных реагентов, обладающих максимальной НС активностью и в среде обычной воды и в среде морской вод особенно выделяются сульфатпризводные комплексных солей этаноламинов (МЭА и ДЭА).

11. Результаты исследований проведенных в лабораторных условиях, показывают, что реагенты, полученные на основе растительных масел, являются высокоэффективными антикоррозионными реагентами с биоцидной активностью и могут быть рекомендованы к промышленному производству. С этой целью предложены принципиальная технологическая схема полупромышленного производства МАР, а также соответствующие материальные балансы стадийных процессов и экономические расчеты их получения по простому безотходному процессу синтеза на основе растительных масел и этаноламинов.

Основные результаты изложены в следующих публикациях:

1. Хани М. Абд-Эл-Ляtif, Л.И. Алиева, В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, Х.Р. Исмаилова Синтез и исследование ингибиторов коррозии на основе подсолнечного масла для защиты углеродистой стали от CO_2 коррозии // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2012, т. 13, № 1(49), с.3-20

2. Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov Development of inhibitors for CO₂ corrosion based on vegetable oils / The European Corrosion Congress EUROCORR-2012 “Safer World Through Better Corrosion Control”, Turkey, Istanbul, 9-13 September 2012, p. 501
3. 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 / II Республиканская Научная Конференция «Современные проблемы химии мономеров и полимеров», г.Сумгаит, октябрь 2012 года, с.221-224
4. 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 // Научные публикации – Фундаментальные науки, 2012, том 10(42), № 2, с. 176-183
5. Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.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, 2012, Vol. 1, No. 9, pp. 57-67
6. В.М. Аббасов, Хани М. Абд-Эл-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
7. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov, Mai M. Khalaf, E.E. Qasimov, T.U. Ahmadov 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, 2012, Vol. 14, No. 5(81), pp. 39-48
8. 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, Vol. 1, No. 1, pp. 22-29
9. Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, I.T. 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 Journal of Physical Chemistry, 2012, Vol. 3, No. 14, pp. 1-12
10. В.М. Аббасов, Хани М. Абд эль-Латиф, Л.И. Алиева, Э.Э. Гасымов, И.Т. Исмаилов, Мая М. Халаф Поверхностно-активные вещества 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
 11. 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 / Республиканская Научная Конференция, посвященная 100-летию юбилею академика А.М. Кулиева, Баку, 2012, с. 136
 12. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov A novel anionic surfactants based on vegetable oils: synthesis and effect on corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂ saturated solution / VIII Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference, Baku, 3-6 october 2012, p. 414-415
 13. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov Surface activity of some eco-friendly surfactants synthesized based on vegetable oils / VIII Baku International Mamedaliyev Petrochemistry Conference, Baku, 3-6 october 2012, pp. 416-417
 14. Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov Synthesis and study of corrosion inhibitors based on some vegetable oils for protection from CO₂ corrosion / 16th Asian Pacific Corrosion Control Conference “Corrosion Prevention and Environmental Protection of Materials for a New Era”, Taiwan, Kaohsiung, 21-24 October 2012, pp. 176-177
 15. Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov Corrosion inhibition of low carbon steel in CO₂ - saturated solution using Anionic surfactant // Advances in Applied Science Research, 2012, Vol. 3, No. 2, pp. 1185 – 1201
 16. 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, 2012, Vol. 1, No. 1, pp.4-14

17. В.М.Аббасов, Хани М. Абд Эл-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
18. 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 / 2nd International Scientific Conference «Ecology: Problems of Nature and Society», Baku, 7-8 November 2012, pp. 36-38
19. 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 / The 1st International Conference on Science Diplomacy and Developments in Chemistry, Egypt, Alexandria, 24-26 November 2012, pp. 93-94
20. Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov Synthesis and study of corrosion inhibitors based on sunflower oil for protection from CO₂ corrosion / NACE International, Corrosion 2013 Conference & Expo, USA, Florida, Orlando, 17-21 March 2013, pp. 75
21. 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 / The 1st Sohag Annual Chemistry Workshop, Egypt, Sohag, 24 march 2013, pp. 26
22. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, S.A. Mamedxanova, U.C. Yolchuyeva, Ch.K. Salmanova Anti-corrosion ability of some surfactants based on corn oil and monoethanolamine // American Journal of Applied Chemistry, 2013, Vol. 1, No. 5, pp. 79-86
23. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov, E.E. Qasimov, N.M. Mamedova 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, pp. 25-34
24. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, E.N. Efremenko, T.A. Ismayilov, S.A. Mamedxanova Inhibition effects of some novel surfactants based on corn oil and diethanolamine on mild steel corrosion in chloride solutions saturated

- with CO₂ // International Journal of Thin Film Science and Technology, 2013, Vol. 2, No. 2, pp. 91-105
25. Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov Application of Some Surfactants Based on Corn Oil as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO₂ Environments // NACE International, Corrosion 2013 Conference & Expo, 2013, paper No. 2129, pp. 1-10
 26. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov Anticorrosion Application of some novel surfactants-from the type of fatty acids on carbon steel C1018 in Carbon Dioxide environments / The 1st International Chemistry and chemical engineering conference, Baku, 17-21 april 2013, pp. 193-196
 27. 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, Vol. 9, No. 2, pp. 41-49
 28. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov Novel complex surfactant from the type of fatty acids as effective corrosion inhibitor for steel in CO₂-environments // Processes of Petrochemistry and Oil-refining, 2013, Vol. 14, No. 4(56), pp. 242-247
 29. I.T. Ismayilov, V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, S.A. Mamedxanova, U.C. Yolchuyeva, Ch.K. Salmanova Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steel by using some surfactants based on sunflower oil and monoethanolamine // Elixir international journal (Corrosion), 2013, Vol. 65, pp. 19830-19835
 30. 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, 2013, Vol. 2, No. 1, pp. 16-23
 31. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, I.T. Ismayilov Corrosion inhibition of carbon steel in oil field formation water containing CO₂ by some surfactants from the type of fatty acids / The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, Turkey, Izmir, 3-6 September 2013, pp. 30
 32. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, I.T. Ismayilov, Mai M. Khalaf A Study of the Corrosion Inhibition of mild steel C1018 in CO₂-saturated brine using some novel surfactants

- based on corn oil // Egyptian Journal of Petroleum, 2013, Vol. 22, No. 4, pp. 451-470
33. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, I.T. Ismayilov, Ahmed H. Tantawy, S.A.Mamedxanova Applicability of Novel Anionic Surfactant as a Corrosion Inhibitor of Mild Steel and for Removing Thin Petroleum Films from Water Surface // American Journal of Materials Science and Engineering, 2013, Vol. 1, No. 2, pp.18-23
 34. Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, E.E. Qasimov, I.T. Ismayilov Inhibition of carbon steel corrosion in CO₂-saturated brine using some newly surfactants based on palm oil: Experimental and theoretical investigations // Materials Chemistry and Physics, 2013, Vol. 142, No. 2-3, pp. 502-512
 35. V.M. Abbasov, Hany M. Abd El-Lateef, L.I. Aliyeva, T.A. Ismayilov, I.T. Ismayilov, S.A.Mamedxanova Evaluation of New Complex Surfactants Based on Vegetable Oils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO₂-Saturated 1.0% NaCl Solutions // Journal of Materials Physics and Chemistry, 2013, Vol. 1. No. 2, pp. 19-26
 36. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, E.N. Efremenko, S.A.Mamedxanova Adsorption and corrosion inhibitive properties of novel surfactants in the series of fatty acids based on palm oil on carbon steel in CO₂-containing solution // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 2014, Vol. 4, No. 3, pp. 299-314
 37. V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, Hany M. Abd El-Lateef, I.T. Ismayilov Corrosion inhibition of carbon steel in oil field formation water containing CO₂ by some surfactants from the type of fatty acids / The 1st International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition, 2013, pp. 953-965
 38. I.T. Ismayilov, V.M. Abbasov, E.N. Efremenko, L.I. Aliyeva, S.A.Mamedxanova, Hany M. Abd El-Lateef Preparation, Surface active properties, and Anticorrosion Application of some novel surfactants based on cottonseed oil and diethanolamine on carbon steel in CO₂ environments // Journal of Advances in Chemistry, 2013, Vol. 1, No. 1, pp. 5-17
 39. V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, S.F. Akhmadbeyova Anti-Corrosive Activities of Some Novel Surfactants Based on Vegetable Oils // European Chemical Bulletin, 2014, Vol. 3, No. 5, pp. 437-440

40. I.T. Ismayilov New environmental friendly surfactants as multifunctional reagents for petroleum industry / 1st International Scientific Conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences”, Baku, 15-16 October 2014, pp.360-361
41. И.Т. Исмаилов Анतिकоррозионные поверхностно-активные реагенты для применения в нефтяной промышленности / Республиканская научно-практическая конференция по нефтехимическому синтезу, посвященная 100-летию юбилею академика С.Д. Мехтиева, Баку, 2-3 декабря 2014, с. 185-187
42. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, E.N. Efremenko, L.I. Aliyeva, S.F. Akhmadbeyova Novel synthesized surfactants based on Palm Oil and Monoethanolamine as corrosion inhibitors for mild steel in CO₂ environments // American Journal of Chemistry, 2014, Vol. 4, No 5, pp. 155-165
43. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, E.N. Efremenko, L.I. Aliyeva, Ch.K. Salmanova Enhanced corrosion inhibition of mild steel in CO₂-saturated solutions containing some novel green surfactants based on cottonseed oil // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2015, Vol. 4, No. 1, pp. 57-74
44. I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, E.N. Efremenko, L.I. Aliyeva, Ch.K. Salmanova Novel synthesized surfactants based on Palm Oil and Monoethanolamine as corrosion inhibitors for mild steel in CO₂-saturated 1% NaCl solution / 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry, “Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future”, Egypt, Hurgada, 14-17 February 2015, pp. 170
45. V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov, Hany M. Abd El-Lateef, E.N. Efremenko, L.I. Aliyeva, Ch.K. Salmanova Enhanced Corrosion Inhibition of Mild Steel in CO₂-Saturated Solutions Containing Some Novel Green Surfactants Based on Cottonseed Oil / 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry “Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future”, Egypt, Hurgada, 14-17 February 2015, pp. 264
46. L.I. Aliyeva, V.M. Abbasov, I.T. Ismayilov, E.N. Efremenko, S.A.Mamedxanova, Hany M. Abd El-Lateef Preparation, Surface Active Properties and Anticorrosion Application of Some Novel Surfactants Based on Cottonseed Oil and Diethanolamine on Carbon

- Steel in CO₂ Environments / 13th Ibn Sina International Conference on Pure and Applied Heterocyclic Chemistry, "Heterocyclic Chemistry for Sustainable Future", Egypt, Hurgada, 14-17 February 2015, pp. 180
47. V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, Hany M. Abd El-Lateef, I.T. Ismayilov Some surfactants based on the vegetable oils as CO₂ corrosion inhibitors for mild steel in oilfield formation water // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2015, Vol. 4, No. 2, pp.162-175
 48. В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, Дж.И. Мусаев, Н.М. Мусаева, Л.И. Алиева, С.Ф. Ахмадбейова Нефтедиспергирующие и нефтесобирающие свойства солей сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты / Azərbaycan xalqının Ümummilli Lideri Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 illiyinə həsr olunmuş Gənc Tədqiqatçıların III Beynəlxalq Elmi Konfransı, Bakı, 17-18 Aprel 2015, s. 191-193
 49. В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, Дж.И. Мусаев, Х.Р. Исмаилова, Н.М. Мусаева, С.Ф. Ахмадбейова Синтез поверхностно-активных солей сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты и исследование их антикоррозионных и нефтесобирающих свойств / Akademik Ə. Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş "Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər" mövzusunda Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 13-14 Oktyabr 2015, s. 114
 50. I.T. Ismayilov, N.A. Stepanov, E.N.Efremenko, V.M. Abbasov Evaluation of biocidal properties of vegetable oil-based corrosion inhibitors using bioluminescent enzymatic method // Moscow University Chemistry Bulletin, 2015, Vol. 70, No. 4, pp. 197-201
 51. И.Т. Исмаилов Синтез и поверхностно-активные свойства солей сульфатированных амидов на основе олеиновой кислоты и этаноламинов // Химические проблемы, 2015 (13), № 2, с. 144-153
 52. I.T. Ismayilov Anionic surface-active salts of ethanolamides of oleic acid as oil-collecting and oil-dispersing anticorrosive reagents // Processes of Petrochemistry and Oil-refining, 2015, Vol. 17, No. 2(62), pp. 85-92
 53. В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, Дж.И. Мусаев, Л.И. Алиева, Ч.К. Салманова Антикоррозионные свойства анионных поверхностно-активных солей сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты / Akademik Toğrul Şahtaxtinskiyin 90 illik

yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı, Bakı, 22 Oktyabr 2015, s. 229

54. И.Т. Исмаилов Антикоррозионные реагенты комплексного действия на основе солей сульфатпроизводных высших карбоновых кислот, выделенных из пальмового масла // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, т. 16, № 3 (63), с. 201-218
55. I.T. Ismayilov, E.N. Efremenko Environmental issues in the oil industry and alternative solutions to questions of petrochemistry synthesis / Academic Science Week -2015 International Multidisciplinary Forum, Baku, 02-04 November 2015, pp. 370-372
56. В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, Л.И. Алиева, Н.Ш. Рзаева, Г.Т. Агамалиева, Н.Г. Пашаева, П.М. Ширинов Синтез анионных ПАВ на основе хлопкового масла и исследование их в качестве антикоррозионных реагентов комплексного действия // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2015, т. 16, № 4 (64), с. 299-311
57. Н.Ш. Рзаева, В.М. Аббасов, Н.И. Мурсалов, Л.И. Алиева, А.Г. Талыбов, И.Т. Исмаилов, А.А. Гулиев, Н.С. Ахмедов Композиционные ингибирующие составы имидазолина и аминных комплексов сульфопроизводной олеиновой кислоты // Практика противокоррозионной защиты, 2016, № 1 (79), с. 43-46
58. В.М. Аббасов, И.Т. Исмаилов, З.З. Агамалиев, Е.Н. Ефременко, Г.О. Рустамли, М.Б. Абдуллаева, Г.Т. Агамалиева, Н.Г. Пашаева Синтез новых анионных ПАВ на основе пальмового масла и этаноламинов, исследование их в качестве антикоррозионных реагентов комплексного действия / “Müasir Kimya və Biologiyanın aktual problemləri” Beynəlxalq konfrans, Gəncə, 12-13 May 2016, s.30-33
59. I.T. Ismayilov Synthesis and properties of the multifunctional anticorrosive reagents on the basis of sunflower oil and ethanolamines // Processes of Petrochemistry and Oil-refining, 2016, Vol. 17, No. 4, pp.331-345
60. И.Т. Исмаилов Синтез и исследование коллоидно-химических свойств ПАВ на основе пальмового масла и этаноламинов // Химические проблемы, 2017 (14), № 2, с.108-120

İsmayilov İsmayıl Teyyub oğlu

Ekoloji əlverişli xammallar əsasında korroziyaya qarşı çoxfunksiyalı, biosid aktivliyinə malik yeni reagentlərin yaradılması

XÜLASƏ

Dünyanın inkişaf etmiş ölkələrində sənayenin, xüsusən də neft-qaz çıxarma və emalı sənayesinin ən aktual problemlərindən biri korroziya prosesidir. Belə ki, bu proses nəticəsində birbaşa və dolayı yolla çox böyük itkilər baş verir, partlayış və yangın təhlükəsi artır, qəza nəticəsində xammallar, hazır və onların yanma məhsulları ətrafa tökülərək ekoloji gərginlik yaradır. Bu səbəbdən baş vera biləcək korroziya proseslərinin dərindən araşdırılması və həlli yollarının tapılması sənayenin vacib məsələlərindən biridir. Bu problemin həlli yollarından sadə və effektiv olanlarından biri korroziya inhibitorlarının istifadəsidir.

Təqdim edilən dissertasiya işi neft kimyasının bu aktual mövzusunda həsr edilmiş, poladın CO₂ korroziyası və biokorroziya proseslərindən qorunması üçün bərpa oluna bilən ekoloji əlverişli və iqtisadi cəhətdən sərfəli xammallar əsasında korroziyaya qarşı yüksək müdafiə effektivliyinə və biosid aktivliyinə malik çoxfunksiyalı, ekoloji zərərsiz, yeni reagentlərin yaradılmasından, həmçinin minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan suların səthindən nazik neft təbəqəsini təmizləmək üçün onların neftiyğma və neftdispersləmə qabiliyyətlərinin tədqiqindən ibarətdir.

İşdə ilk dəfə olaraq geniş şəkildə bitki yağları əsasında əlavə məhsullar alınmadan reagentlər sintez olunmuş, onların fiziki-kimyəvi göstəriciləri, su-kerosin sərhəddində mitsellaəmələgətirmə və səthi aktivlik xassələrinin əsas parametrləri öyrənilmiş və İQ-Furye spektroskopiya, NMR-spektroskopiya, rentgen difraktometriyası və termiki analiz metodlarından istifadə edərək sintez edilmiş maddələrin tərkibi və strukturunun müəyyənəndirilməsi üçün sistemativ tədqiqatlar aparılmışdır.

Sintez olunmuş reagentlərin CO₂ ilə doydurulmuş aqressiv mühitdə poladı müdafiə mexanizmini öyrənməklə CO₂ korroziya inhibitoru, biokorroziya törədən fərqli bakteriya hüceyrələrinə qarşı biosid və eyni zamanda neftiyğıcı və neftdispersləyici agentlər kimi tədqiq edilmişdir.

Sənaye miqyasında bitki yağları və etanolaminlər (mono- və di-) əsasında korroziyaya qarşı çoxfunksiyalı reagentlərin sadə və tullantısız alınması prosesinin prinsiplial texnoloji sxemi işlənmiş və optimal şəraitləri təklif olunmuşdur.

Ismayilov Ismayil Teyyub oglu

Development of novel biocide active multifunctional anticorrosive reagents based on eco-friendly raw materials

SUMMARY

One of the most up-to-date industrial problems, especially in the oil and gas extraction and processing industry, in developed countries of the world is corrosion process. As a result of this process, when the direct and indirect losses occur, the risk of explosion and fire increases and as a consequence, raw materials, ready-made and combustion products are poured into the surroundings to create environmental stress. Therefore, investigation of the corrosion processes and to find solutions for them is one of the important issues of the industry. One of the simplest and most effective ways for solving this problem is the using of corrosion inhibitors.

Novel environmental friendly surfactants were synthesized based on some vegetable oils. The structures of surfactants were characterized by physical-chemical spectroscopic methods. The surface activity of the synthesized surfactants solutions was determined using surface and interfacial tension measurements at 25°C. Some of physical and chemical properties of the prepared compounds such as solubility, acid and iodine numbers have been studied.

Surface active properties (interfacial tension) of the obtained surfactants were investigated by the stalogrammetric method and critical micelle concentration (CMC), maximum surface excess (Γ_{\max}), minimum surface area (A_{\min}), free energies of micellization (ΔG_{mic}^0), and adsorption (ΔG_{ads}^0) were calculated.

The efficiency of carbon steel corrosion inhibition in CO₂- saturated brine shown by the synthesized surfactants was studied using extrapolation of cathodic and anodic Tafel lines and electrochemical impedance spectroscopy at 50 °C. Adsorption of inhibitors was found to obey Langmuir isotherm and was chemisorption. Thermodynamic adsorption parameters (K_{ads} , ΔG_{ads}^0) of studied inhibitors were calculated using the Langmuir adsorption isotherm.

By using a bioluminescence ATP assay, we have determined the minimal concentrations of surfactants suppressing most common microbial corrosion inducers: *Desulfovibrio vulgaris*, *Pseudomonas putida*, *Rhodococcus ruber*.

The experimental results showed that the synthesized surfactants are good corrosion inhibitors reagents and the inhibition efficiency increased with increasing of surfactant concentration. Analysis of data obtained from bioluminescence method showed that various corrosion inhibitors have biocide influence on the different microorganisms in non-equal doses. From the results of petroleum-collecting and petroleum-dispersing ability studies of the synthesized surfactants, we found that synthesized compounds have good petro-collecting or dispersing effects.

Автор выражает искреннюю благодарность научным консультантам, академику НАН Азербайджана В.М. Аббасову и профессору, доктору биологических наук Е.Н. Ефренменко за неоценимую помощь и всестороннюю поддержку.

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

**M.V. LOMONOSOV ADINA
MOSKVA DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

Əlyazması hüququnda

İSMAYILOV İSMAYIL TEYYUB OĞLU

**EKOLOJİ ƏLVERİŞLİ XAMMALLAR ƏSASINDA
KORROZİYAYA QARŞI ÇOXFUNKSİYALI,
BİOSİD AKTİVLİYİNƏ MALİK
YENİ REAGENTLƏRİN YARADILMASI**

2314.01 – Neft kimyası

3303.01 – Kimya texnologiyası və mühəndisliyi

Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün
təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Bakı – 2017