

раздел ХИМИЯ

УДК 544.1, 544.7

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.3

**ИЗУЧЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ КЕТОКСИМОВ
С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**© Д. Ю. Карачевский^{1,2*}, А. Г. Мустафин¹¹УфИХ УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

²ООО «РН-БашНИПИнефть»

Россия, Республика Башкортостан, 450006 г. Уфа, ул. Ленина, 86, к. 1.

*Email: daniilkarachevskij@gmail.com

Малоизученными производными кетонов являются кетоксимы – продукт взаимодействия кетонов и аминоксидов. Важным достоинством в разрезе изучения ингибирующих свойств кетоксимов является наличие в их структуре функциональной группы $C=N-OH$ с электроотрицательными атомами N, O и двойной связью одновременно. Кетоксимы имеют хорошую растворимость в воде, нетоксичны и биоразлагаемы. Среди отобранных соединений рассмотрен, в частности, бутанон оксим (метилэтилкетоксим), который является достаточно распространенным органическим соединением, используемым в промышленности для ингибирования процесса полимеризации. Изучено влияние ряда кетоксимов (с длиной цепи C_4) на коррозионную стойкость углеродистой стали в имитате пластовой воды НАСЕ, насыщенной углекислым газом и сероводородом. Установлено влияние температуры среды и времени экспозиции на ингибирующие свойства. Исследовано влияние «структура-свойство», кинетические и физико-химические параметры взаимодействия, а также механизм адсорбции на поверхность металла.

Ключевые слова: кетоксим, ингибитор коррозии, диффузия, адсорбция.

Введение

С каждым годом увеличивается количество зрелых месторождений, важной характеристикой которых является большая обводненность добываемого флюида. Вместе с постоянным увеличением добычи нефти растет и количество потребляемой высокоэффективной химии [1–3]. Также растет потребность в импортозамещении активных основ различных ингибирующих композиций, поиск усложняется дорогостоящими технологиями приготовления базовых и самых распространенных имидазолинов.

Главной причиной, влияющей на разрушение оборудования, является недостаточная защита оборудования химическими и физическими методами, а также степень минерализации и солевой (анионный) состав пластовых вод, изменение (в основном увеличение) содержания H_2S , CO_2 , $CO-S$, $R-SH$, органических кислот, а также изменения температуры, pH среды и т.п. [4–5].

Важно отметить, что среди всех соединений сероводород обладает редкими агрессивными свойствами, вызывающими наиболее серьезные разрушения и повреждения оборудования. Для борьбы с данными осложнениями требуется применение ингибиторов коррозии [5–7].

Гетероатомные соединения являются наиболее эффективными органическими ингибиторами коррозии [1]. Органические ингибиторы обычно содержат кислород, азот и серу. Среди органических ингибиторов можно выделить летучие амины, органические кислоты и их соли, меркаптаны (тиолы), органические сульфиды и дисульфиды, такие как тиомочевина, бензотриазол, алифатические меркаптаны, дибензилсульфоксид, многоосновные спирты, включая этиленгликоль и глюконат натрия [2]. Принято считать, что органические соединения оказывают ингибирующее действие за счет адсорбции на поверхности через атомы N, S и O, а также атомы с тройной или сопряженной двойной связью или ароматическим кольцом в их молекулярной структуре.

Сырье для приготовления ингибиторов синтезируется на производствах мало- и среднетоннажной химии, поэтому их стоимость в связи с малым выпуском может быть достаточно высокой. При этом на НПЗ производится достаточно большой объем различных органических соединений, которые не находят технологического применения (являются отходами производства) или производятся крупнотоннажными партиями (спрос на которые меньше предложения). К таким соединениям относятся кетоны различного строения, из которых при взаимодействии с гидроксилами можно получить аналогичные по строению кетоксимы. Важным достоинством кетоксимов является наличие в их структуре функциональной группы $C=N-OH$ с электроотрицательными атомами N, O и двойной связью одновременно, они имеют хорошую растворимость в воде, нетоксичны и биоразлагаемы [3].

Эти факторы значительны в контексте текущего приоритета производства экологически чистых ингибиторов. Однако данных об использовании оксимных соединений в качестве ингибиторов коррозии практически нет.

В 1998 г. Мюллер и др. [4] исследовали влияние на ингибирование в водно-щелочной среде коррозии трех ароматических 2-гидроксиоксимных соединений: 2-гидроксибензальдоксима (салицилальдоксима), 2-гидроксиацетофеноноксима (НАО) и 2-гидроксипропиофенон-оксима (НРО) алюминия – результаты показали, что степень защиты образцов металла оксимными соединениями может достигать 99%. Эти превосходные ингибирующие свойства оксимных соединений подразумевают, что они обладают хорошим потенциалом для ингибирования коррозии.

Однако на данный момент важной задачей является защита от коррозии в сероводородсодержащих средах. Необходимо отметить, что информация о способности оксимных соединений к ингибированию в сильно коррозионно-агрессивных средах не изучена.

Материалы и методы

В настоящей работе была изучена ингибирующая способность трех кетоксимов различного строения (рис. 1): 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3). Данные соединения позволяют установить влияние структуры на ингибирующие свойства соединений.

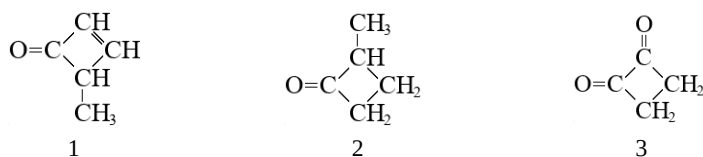


Рис. 1. Строение используемых кетоксимов.

Исследования проводились на стали Ст3 с составом (масс. %): Fe – 98.36; C – 0.2; Mn – 0.5; Si – 0.15; P – 0.04; S – 0.05; Cr – 0.3; Ni – 0.2; Cu – 0.2 – в имитате пластовой воды NACE состава: NaCl – 5 г/л, CH₃COOH – 0.25 мг/л. Среда насыщалась сероводородом и углекислым газом отдельно. Давление CO₂ составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль). Сероводород (400 мг/л) получали непосредственно в рабочем растворе (в среду вводились соответствующие количества Na₂S и HCl), концентрация которого контролировалась йодометрическим титрованием. Коррозионные испытания проводились в герметичных сосудах емкостью 1 л на образцах стали размером 30×15×3 мм продолжительностью 24, 240 и 720 ч.

Среднее арифметическое значение скорости коррозии двух или четырех пластин принимают за итоговый результат.

$$V_k = (m_1 - m_2) / (S * \tau), \quad (1)$$

где m_1 – масса образца до эксперимента, г;
 m_2 – масса образца после эксперимента, г;
 S – площадь поверхности образца, м²;
 τ – время эксперимента, ч.

Степень защиты представляет собой отношение разницы скорости коррозии стальных образцов в неингибированной среде и в среде с применением ингибитора по отношению к скорости коррозии в неингибированной среде:

$$Z = (V_{ko} - V_k) / V_{ko}. \quad (2)$$

Важным пунктом для установления механизма ингибирования является изучение адсорбции соединений на поверхности металла.

Энергия активации (E_a), энтальпия активации (ΔH°) и энтропия активации (ΔS°) – важные условия для осуществления взаимодействия между реагентом и активными центрами на поверхности стали, которые позволяют также установить характер взаимодействия ингибитора с металлической поверхностью в процессе коррозии [6].

Положительные значения энтропии и энтальпии активации часто указывают на диссоциативный механизм, в котором неустойчивый активированный комплекс, образованный ингибитором и активными центрами на поверхности стали, слабо связан и может диссоциировать (разложиться). Отрицательные значения энтропии и энтальпии активации указывают на то, что два партнера по взаимодействию образуют прочный активированный комплекс [6]. Энергия активации рассчитывалась согласно следующему уравнению:

$$\log C_R = \log A - \frac{E_a}{2.303 * R * T}, \quad (3)$$

где C_R – скорость коррозии, г/см²*ч;

E_a – энергия активации, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К);

T – температура среды, °С;

A – константа Аррениуса.

Для расчета энтальпии и энтропии адсорбции процесса коррозии в присутствии и отсутствии ингибитора в сероводородсодержащей среде использовалось уравнение (4) теории переходного состояния:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.5 K), \text{ кДж/моль}. \quad (4)$$

После построения зависимости $\log C_R/T$ от обратной температуры ($1/T$), по углу наклона определяли энергию активации процесса коррозии.

Результаты

Влияние концентрации кетоксимов на ингибирование

На *рис. 2* изображено влияние концентрации кетоксима на степень защиты металлической поверхности при 20 °С, время экспозиции – 24 ч.

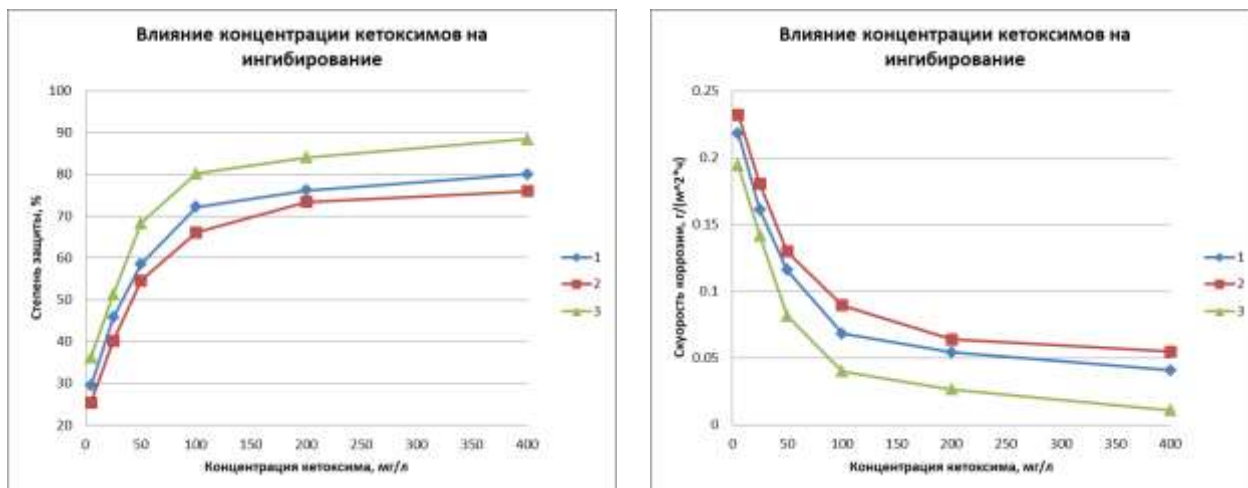


Рис. 2. Влияние концентрации кетоксимов на степень защиты для соединений: 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3). Температура среды – 20 °С, время экспозиции – 24 ч.

По представленным данным видно, что циклобутандион (3) лучше защищает поверхность металла от коррозии, чем соединения без наличия двух кратных связей (1) и (2), степень защиты которых достаточно близка. Наиболее эффективной дозировкой является 100 мг/л, после которой степень защиты растет не столь значительно.

Фундаментальные сведения по адсорбции ингибитора на поверхности металла можно определить по изотерме адсорбции. Несколько изотерм, включая Фрумкина, Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха, Бокриса-Свинкелса и Флори-Хаггинса, используются для изучения соответствия экспериментальным данным. В ходе изучения адсорбции кетоксимов были построены изотермы адсорбции Фрейндлиха, Темкина, Эль-Авади, установлено, что адсорбция изученных оксимных соединений на поверхности подчиняется модели изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K} + C, \quad (5)$$

где K – константа адсорбции;

C – концентрация ингибитора, мг/л;

θ – краевые значения смачивания.

Графики зависимости c/θ от концентрации дают прямые линии, как показано на *рис. 3*, и соответствующие параметры линейной регрессии перечислены в *табл. 1*. Коэффициент линейной корреляции (R) и наклон очень близки к 1, это указывает на то, что адсорбция трех оксимных соединений на поверхности подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра.

Также значение адсорбции следует порядку: (3) > (1) > (2).

Обычно большое значение K означает, что ингибитор легко и прочно адсорбируется на поверхности металла, что приводит к лучшей эффективности ингибирования. Это хорошо соотносится со значениями эффективности, показанными на *рис. 2*.

Таблица 1

Параметры адсорбции, полученные из изотермы адсорбции Ленгмюра

Соединение	Константа скорости адсорбции, моль/г	ΔG° , кДж/моль
1	5.81×10^3	-30.9
2	3.37×10^3	-29.6
3	9.00×10^3	-32.0

Значение адсорбции для соединения (3) является наиболее низким среди исследуемых соединений, это говорит о том, что соединение (3) имеет большую тенденцию к адсорбции на поверхности металла.

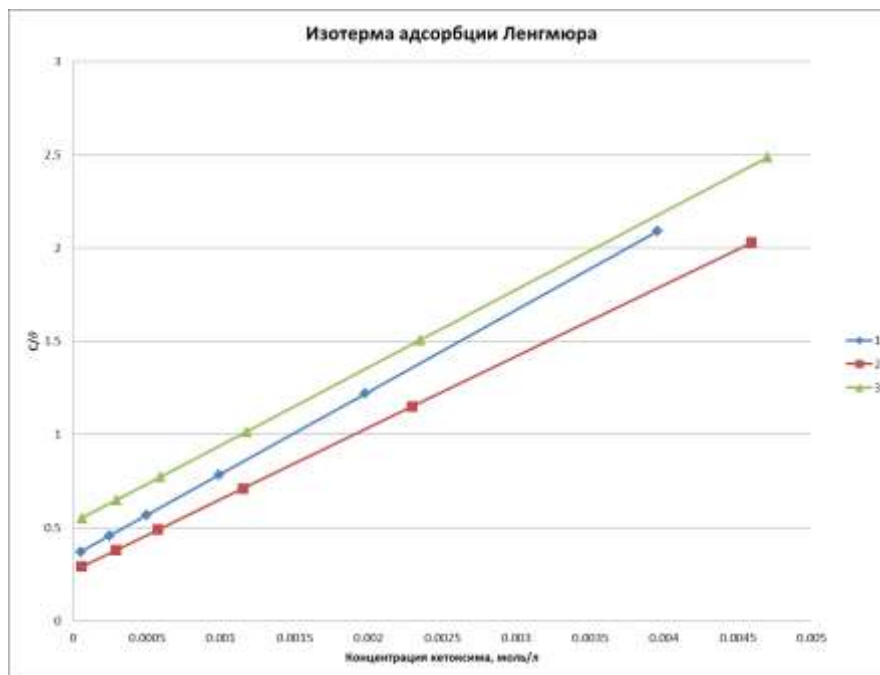


Рис. 3. Изотерма адсорбции Ленгмюра для соединений: 3-метибутанон-2- оксим (1), бутанон оксим (2), циклобутанон оксим (3). Температура среды – 20 °С.

Влияние температуры на ингибирующие свойства кетоксимов

На рис. 4 изображено влияние температуры на степень защиты металлической поверхности, концентрация – 100 мг/л, время экспозиции – 24 ч.

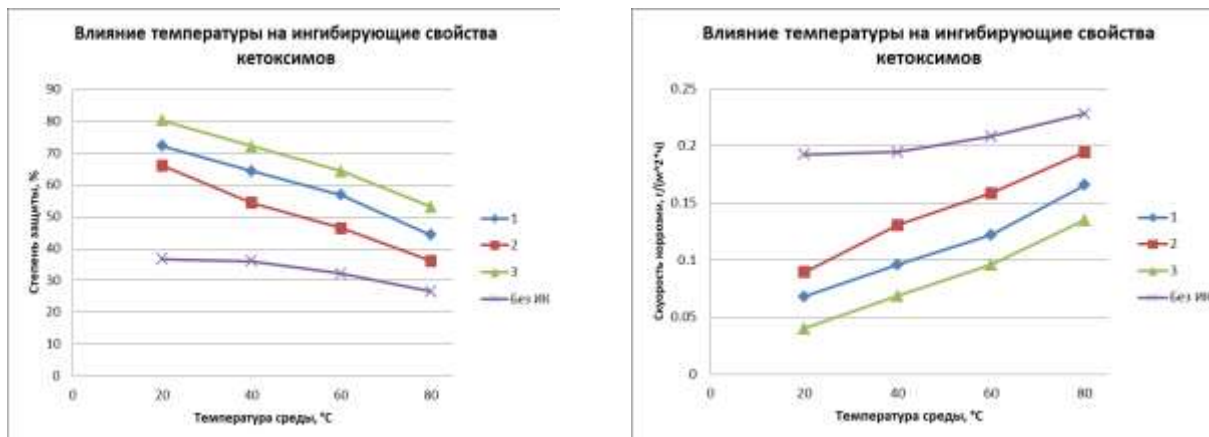


Рис. 4. Влияние температуры на ингибирующее свойство для соединений: 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3). Концентрация – 100 мг/л, время экспозиции – 24 ч.

Температура является важным кинетическим фактором, влияющим на скорость коррозии металла, и влияет на адсорбцию ингибитора на поверхности образца. Чтобы изучить влияние температуры на ингибирующие свойства кетоксимов, эксперименты проводились в интервале температур 20–80 °С с шагом 20 °С. На рис. 4 показана связь между степенью защиты и температурой (время погружения составляет 24 ч.). Очевидно, что эффективность ингибирования снижается по мере роста температуры, это особенно заметно при изменении температуры от 40 до 80 °С. Данное явление говорит о том, что более высокие температуры могут вызвать десорбцию молекулы ингибитора с поверхности металла.

Для изучения энергии активации построен график Аррениуса, который является отношением скорости коррозии к линейной функции $1/T$.

Параметры, полученные из графика Аррениуса, представлены на *рис. 5* и в *табл. 2*.

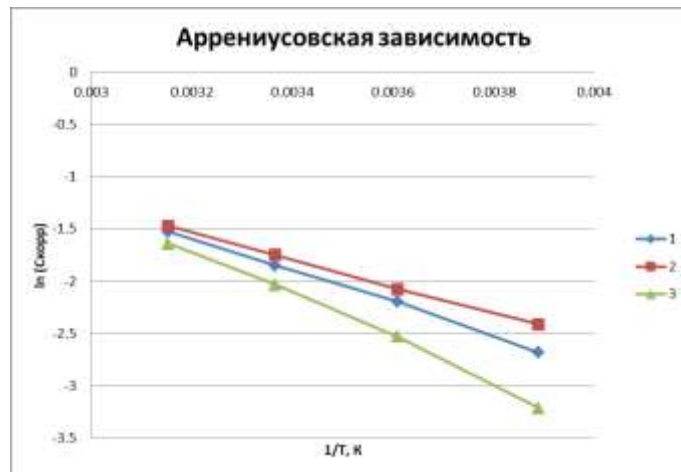


Рис. 5. Кривая Аррениуса для соединений 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3).

Таблица 2

Параметры, полученные из зависимости Аррениуса

Соединение	ΔG° , кДж/моль	E_a , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль×К)
1	-30.9	72.77	69.75	305.64
2	-29.6	63.44	60.11	266.45
3	-32.0	89.97	87.01	377.75

Известно, что низкие значения E_a (не более 10 кДж/моль) свидетельствуют о протекании физической сорбции за счет электростатических сил между активными сорбционными центрами на поверхности металла и реагентами (ингибиторами) [8]. В свою очередь, более высокие значения E_a , как правило, свидетельствуют о протекании хемосорбции. В данном случае наблюдаемые значения E_a в присутствии ингибитора можно объяснить протеканием химической сорбции наряду с одновременно протекающей физической сорбцией. При этом реакция коррозии будет подавляться на поверхности металла и происходить на непокрытых ингибитором металлических поверхностях, что приводит к эффекту увеличения E_a . Таким образом, в процессе взаимодействия кетоксимов с поверхностью стали в серосодержащих средах протекает как физическая, так и химическая сорбция.

Энтропия активации (ΔS°) в отсутствие и в присутствии ингибитора показала положительные значения. Наблюдаемые значения свидетельствуют о так называемом диссоциативном механизме, в котором нестабильный активированный комплекс, образованный ингибитором и активными центрами на поверхности стали, слабо связан и может диссоциировать. При этом чем выше концентрация ингибитора, тем большее количество активированного комплекса образуется на металлической поверхности, что также влияет на скорость коррозионного процесса. Следует отметить, что упорядоченность в системе повышается по мере перехода ингибиторов в активированный комплекс при взаимодействии с активными центрами на поверхности металла.

Значения энтальпии активации (ΔH°) в присутствии и в отсутствие ингибитора также показали близкие по значениям положительные величины, что указывает на протекание одновременно хемосорбции и физической сорбции кетоксимов с частью активных центров на поверхности стали, обладающих высоким сродством к молекулам ингибитора.

Влияние времени экспозиции на степень защиты

На *рис. 6* изображено влияние времени экспозиции на степень защиты металлической поверхности, концентрация – 100 мг/л, температура среды – 20 °С.

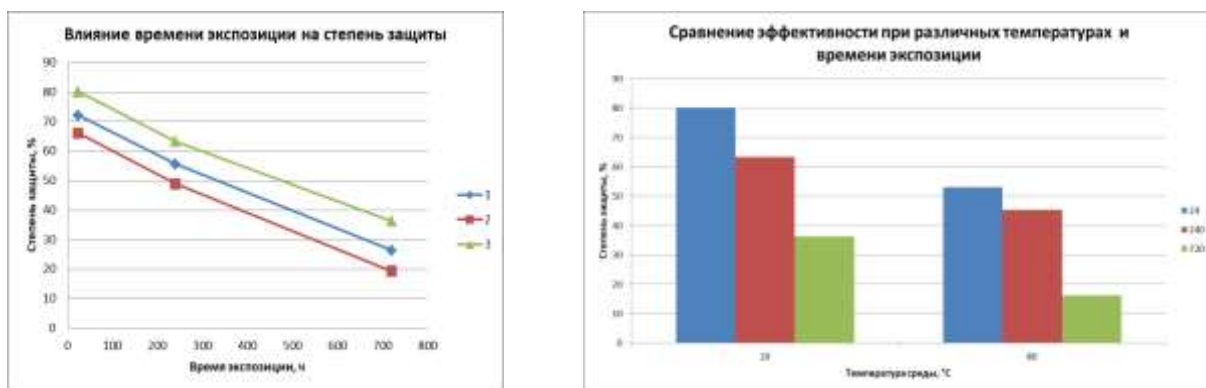


Рис. 6. Влияние времени экспозиции на степень защиты образцов, для соединений 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3). Концентрация соединений – 100 мг/л, температура среды – 20 °C.

Установлено, что время экспозиции значительно влияет на степень защиты. По итогам 720 ч. экспозиции степень защиты для каждого из соединений сокращается практически в 2 раза, что объясняется уменьшением значения энергии Гиббса. При этом до 24 ч. степень защиты растет, что объясняется хемосорбционным механизмом адсорбции, установленным выше. То есть долговременное нахождение кетоксимов приводит к десорбции с поверхности, что заметно по рис. 6. Соединение (3) при этом показывает лучшие ингибирующие свойства в отличие от соединений (1) и (2), вероятно, из-за циклического строения.

Дополнительно установлено, что при увеличении температуры степень защиты падает еще больше, что объясняется преобладанием процесса десорбции над адсорбцией.

Дальнейшее развитие работы предполагает, оценку влияния структуры на изменение ингибирующих свойств (оценка количества углерода в основной цепи, расположения метильных и этильных групп, наличие кратных связей). Благодаря данным исследованиям планируется установить влияние структуры соединения (расположение метильных, этильных групп, длины углеводородной цепи, класса кетоксимов) на ингибирующие свойства, установить механизм взаимодействия кетоксимов с поверхностью металла, в итоге предложить конечную группу соединений позволяющих использовать в качестве активных основ ингибиторов коррозии.

Заключение

В результате проведенной работы были установлены следующие закономерности:

1. Исследованные кетоксимы 4-метилциклобутенон-1 (1), 2-метилциклобутанон-1 (2), циклобутандион (3) обладают схожим строением и имеют перспективы в качестве ингибиторов коррозии в сероводородсодержащих средах.
2. Установлено, что нахождение в структуре метильной группы (1) незначительно влияет на степень защиты при сравнении его с соединением (2).
3. Наличие двух кратных связей (3) при этом влияет более значительно на ингибирующие свойства соединений.
4. Изучено влияние температуры на ингибирующие свойства, для промежутка температур от 20 до 40 °C степень защиты для всех исследуемых кетоксимов является достаточной, последующее увеличение температуры значительно увеличивает скорость коррозии.
5. Время экспозиции ухудшает ингибирующие свойства кетоксимов, т.к. не позволяет образовать прочную пленку на поверхности (возможно, из-за достаточно короткой длины цепи кетоксимы, имеющие длину цепи более 8, могут образовывать более крепкую пленку).

Полученные результаты позволят в дальнейшем использовать применять кетоксимы в качестве новой активной основы для ингибиторов коррозии. С учетом требований к защите оборудования можно выбирать кетоксимы различного строения, что позволит сократить экономические затраты на покупку ИК, т.к. кетоксимы различного строения обладают различной степенью защиты от коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ryl J., Wysocka J., Cieřlik M. et al. Understanding the origin of high corrosion inhibition efficiency of bee products towards aluminium alloys in alkaline environments: Preprint // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 304. P. 263–274.
2. Avdeev Ya. G., Kuznetsov Yu. I. Inhibitory protection of steels from high-temperature corrosion in acid solutions. A review. Part 1 // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020. Vol. 9. No. 2. P. 394–426. DOI: 10.17675/2305-6894-2020-9-2-2.
3. Veliev M. G., Shatirova M. I., Geidarova G. D., Aliyeva F. M. Aminosoderzhashchie atsetileny-ingibitory kislotoi korrozii stali [Amino-containing acetylenes-acid corrosion inhibitors of steel] // *Corrosion: Materials, Protection*. 2016. No. 5. P. 22–26. (In Russian).
4. Abdel-Rehim S. S., Sayyahb S. M., El-Deebb M. M., Kamalb S. M., Azoozb R. E. Electrochemical, DFT and Mont Carlo simulations studies to evaluate the inhibition effect of novel pyridazine derivatives on iron pitting corrosion in 3.5% NaCl // *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 123. P. 20–27.
5. Ткачева В. Э., Маркин А. Н. Локальная CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. Уфа: РН-БашНИПИнефть, 2022. 298 с.

6. Карачевский Д. Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Изучение ингибирующих свойств кетоксимов в сероводородсодержащих средах // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2024. Вып. 2(148). С. 86–98. URL: <http://doi.10.17122/ntj-oil2024-2-86-98>. EDN: WXURZG
7. Карачевский Д. Ю., Мустафин А. Г., Валекжанин И. В. Подбор оптимальной композиции ингибитора коррозии на основе имидазолина с кетоном или кетоксимом в кислотной среде // Экспозиция. Нефть. Газ. 2024. №3. С. 50–55. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-3-50-55.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир, 1984. 306 с.

Поступила в редакцию 07.08.2024 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2025.1.3

**STUDY OF THE INHIBITORY PROPERTIES OF KETOXIMES WITH MULTIPLE BONDS
IN HYDROGEN SULFIDE-CONTAINING MEDIA**© **D. Yu. Karachevsky^{1,2*}, A. G. Mustafin¹**¹*Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center of RAS
71 October ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan.*²*LLC "RN-BashNIPIneft"
Off. 1, 86 Lenin st., 450006 Ufa, Republic of Bashkortostan.***Email: daniilkarachevskij@gmail.com*

Ketoximes are poorly studied ketone derivatives, products of the interaction of ketones and amino compounds. An important advantage in the context of studying the inhibitory properties of ketoximes is the presence in their structure of a functional group C=N–OH with electronegative N, O atoms and a double bond at the same time, which have good solubility in water, are nontoxic and biodegradable. Selected compounds, in particular butanone oxime (methyl ethyl ketoxime), which is a fairly common organic compound used in industry to inhibit the polymerization process. The effect of a number of ketoximes (with a C₄ chain length) on the corrosion resistance of carbon steel in an imitation of NACE formation water saturated with carbon dioxide and hydrogen sulfide was studied. The influence of medium temperature and exposure time on inhibitory properties was established. The influence of the “structure–property”, kinetic and physico-chemical parameters of interaction, as well as the mechanism of adsorption on the metal surface are studied.

Keywords: ketoxime, corrosion inhibitor, diffusion, adsorption.

Received 07.08.2024.

Об авторах/About the authors**КАРАЧЕВСКИЙ Даниил Юрьевич**

ООО «РН-БашНИПИнефть»
(ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Россия.
Специалист отдела борьбы с осложнениями.
Уфимский Институт химии
Российской академии наук, Россия.
Аспирант.
Email: daniilkarachevskij@gmail.com

МУСТАФИН Ахат Газизьянович

Уфимский Институт химии
Российской академии наук, Россия.
Профессор, главный научный сотрудник.
Доктор. хим. наук.
Email: agmustafin@gmail.com

KARACHEVSKY Daniil Yuryevich

“RN-BashNIPIneft” LLC
(“Rosneft” PJSC Group Company), Russia.
Specialist of the Department of Complications Management.
Ufa Institute of Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Russia.
Postgraduate.
Email: daniilkarachevskij@gmail.com

MUSTAFIN Akhat Gazizyanovich

Ufa Institute of Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Russia.
Chief scientific officer, professor.
Doctor of Chemical Sciences.
Email: agmustafin@gmail.com