

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PRODUCT OF CYCLOHEXANON  
CONDENSATION AND AMINATION AS CORROSION INHIBITOR IN ACIDIC MEDIA**

© 2012

**G. Ostapenko**, Doctor of chemistry, Professor of the chair “Chemistry & Chemical Technologies”  
**P. Glukhov**, Master of Science, Assistant lecturer of the chair “Chemistry & Chemical Technologies”  
*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*  
**A. Bunev**, Student, *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia*  
**S. Sadivskiy**, Head technologist  
*Joint-Stock Company KuibyshevAzot, Togliatti (Russia)*  
**N. Lytkin**, Post-graduate student of the chair «Ecology,  
technologies of electrochemical manufactures and the savings of resources»  
*South Russia State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk (Russia)*  
**M. Mityagina**, Teacher of the chair “Applied hydromechanics”  
**A. Orazov**, Teacher of the chair “Applied hydromechanics”  
*Ufa State Aviation Technical University*

*Keywords:* carbon steel, acid corrosion, inhibition, polarization, impedance spectroscopy.

*Annotation:* The inhibiting composition for strong-acidic mediums is synthesized at condensation of POD-oil (Product of Oxidizing and Dehydrogenation), which is the waste of caprolactam production, with formalin at the presence of the alkaline catalytic agent and under the amination of the condensation product. This composition is used as carbon steel inhibitor in 20 % hydrochloric acid solution. The inhibition efficiency reaches 92 – 93% at inhibitor concentration of 1 mass%.

УДК 620.197.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИМЕРА ЦИКЛОГЕКСАНОНА КАК ПОВЕРХНОСТНО-  
АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА ГРАНИЦЕ ВОЗДУХ – СОЛЯНОКИСЛЫЙ РАСТВОР**

© 2012

**Г.И. Остапенко**, доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»  
**П.А. Глухов**, кандидат химических наук, ассистент кафедры «Химия и химические технологии»  
*Институт химии и инженерной экологии, Тольяттинский государственный университет (Россия)*  
**А.С. Бунев**, студент, *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Россия)*  
**Е.Ю. Горовая**, ассистент кафедры «Экология, технология электрохимических производств  
и ресурсосбережение», *Южно-Российский государственный технический университет  
(Новочеркасский политехнический институт) (Россия)*  
**Н.В. Горшков**, научный сотрудник лаборатории «Ионика твердого тела»  
*Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (Россия)*  
**Е.В. Плеханова**, кандидат химических наук, ассистент кафедры «Электрохимия»  
*Южный федеральный университет (Россия)*

*Ключевые слова:* Димер циклогексанона, поверхностно-активное вещество, адсорбция.

*Аннотация:* Отходы производства капролактама (масло ПОД) исследованы как ингибитор коррозии сталей в 20% соляной кислоте методом электрохимического импеданса. Ингибитор исследован также в качестве поверхностно-активного вещества на границе солянокислый раствор – воздух методом П.А. Ребиндера. Показано, что на границах раствор – сталь и раствор – воздух имеет место ленгмюровская адсорбция. Величины константы адсорбции составляют  $(2,2 \pm 0,5) \times 10^2$  л/моль и  $(2,4 \pm 0,5) \times 10^2$  л/моль соответственно. Свободная энергия адсорбции в обоих случаях составляет  $(-23,0 \pm 0,5)$  кДж×моль<sup>-1</sup>. Близость величин констант адсорбции и совпадение свободных энергий адсорбции позволяет сделать вывод, что адсорбция ингибитора на обеих границах в основном определяется физическим взаимодействием молекул ингибитора с молекулами компонентов раствора.

## ВВЕДЕНИЕ

Ингибиторы коррозии значительно снижают скорость коррозии металлов в кислых средах [1]. В связи с широким применением ингибиторов коррозии представляет значительный интерес механизм их действия. Общеизвестно, что ингибирующий эффект обусловлен образованием плотного адсорбционного слоя молекул ингибитора на поверхности металла, т.е. ингибиторы коррозии являются сильными поверхностно-активными веществами (ПАВ) [2, 3].

В общем случае механизм адсорбции ПАВ на границе раздела раствор – металл может быть обусловлен физическим взаимодействием молекул ПАВ с поверхностью металла или гидрофобным вытеснением этих молекул из раствора.

Для выяснения этого вопроса в настоящей работе исследуются адсорбция ПАВ на границе солянокислый раствор – сталь электрохимическим методом и адсорбция на границе этого же раствора с воздухом методом П.А. Ребиндера. Путем сравнения параметров адсорбции на обеих границах можно сделать вывод о преимущественном механизме адсорбции.

В качестве модельного ПАВ здесь используются отходы производства капролактама – масло ПОД (Продукт Окисления и Дегидрирования). В работах [4–9] исследовано масло ПОД как ингибитор коррозии в 20% соляной кислоте. Основным ингибирующим компонентом масла ПОД является димер циклогексанола (дианон) [9].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### Квантово-химические вычисления

Моделирование молекулы дианона и вычисление ее размеров были проведены полумпирическим методом PM – 3 [10], реализованном в пакете программ Nupur Chem. 7 Professional.

*Электрохимические измерения на границе раствор – металл*

Электрохимические измерения были проведены посредством комплекса потенциостат – импедансметр ИРС-ProM (Производство Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН). Эксперименты осуществлялись в трехэлектродной стеклянной ячейке с платиновым противоэлектродом и насыщенным хлор-серебряным электродом в качестве электрода сравнения. Для минимизации сопротивления между рабочим электродом и электродом сравнения использовали капилляр Лугина. Эксперименты были проведены при температуре  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Электролитом служила 20% соляная кислота с добавкой исследуемого ингибитора.

Рабочий электрод (углеродистая сталь) представлял собой торец цилиндра диаметром 10 мм. Рабочий электрод шлифовали корундовыми порошками различной дисперсности, полировали окисью хрома и обезжиривали органическими растворителями. Перед поляризацией электрод выдерживали в электролите до стабилизации коррозионного потенциала  $E_k$  (не менее 15–20 минут). Импедансная спектроскопия была проведена в частотном интервале 50 кГц – 0,1 Гц при амплитуде напряжения  $\pm 10$  мВ.

*Измерения поверхностного натяжения на границе раствор – воздух*

Масло ПОД как ПАВ на границе раствор – воздух был исследован методом максимального давления в воздушном пузырьке (метод П.А. Ребиндера) [11]. Этот метод основан на пропускании в исследуемую жидкость через капилляр отдельных пузырьков газа (воздуха). Наибольшее давление, при котором происходит образование и отрыв пузырька в жидкости, пропорционально поверхностному натяжению жидкости на границе с воздухом:

$$\sigma = p \frac{r}{2},$$

где:  $r$  – радиус капилляра, т.е. наименьший радиус образующегося пузырька, соответствующий наибольшему давлению;  $p$  – наибольшее давление, при котором пузырек воздуха разрывает поверхностную пленку жидкости и проскакивает через нее. Измерения поверхностного натяжения проводились на границе раствор 20% соляной кислоты – воздух при различных концентрациях масла ПОД. Температура  $20^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны годографы импеданса границы раствор – сталь при различных массовых концентрациях  $C$  масла ПОД. Сопротивления коррозии (табл. 1) определялись как величины, отсекаемые при экстраполяции полуокружностей на ось активных сопротивлений. Пример экстраполяции приведен на рис. 1 пунктиром.

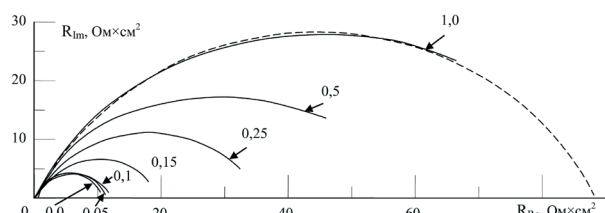


Рис. 1. Годографы импеданса при различных концентрациях масла ПОД (числа на кривых, масс. %).

Сплошные кривые – экспериментальные данные, пунктирная линия – экстраполяция

Таблица 1. Сопротивление коррозии при различной концентрации масла ПОД по импедансным измерениям

$C$ , масс %	0,0	0,05	0,10	0,15	0,25	0,50	1,00
$R_{корр}$ , Ом*см <sup>2</sup>	10,5	11,2	11,9	18,5	35,6	68,5	88,0

На рис. 2 показана изотерма поверхностного натяжения  $\sigma$  на границе раствор – воздух масла ПОД. Пересчет поверхностного натяжения в величины адсорбции  $\Gamma$  проводился по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\left(\frac{C}{RT}\right)\left(\frac{d\sigma}{dC}\right),$$

где  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

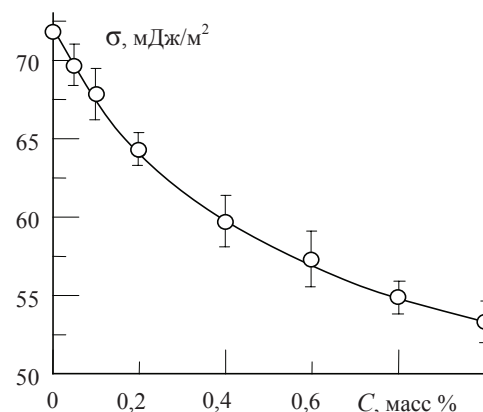


Рис. 2. Изотерма поверхностного натяжения на границе воздух – исследуемый раствор

Адсорбция на границах растворов – металл и раствор – газ очень часто описывается уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad \text{или} \quad \frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_{ad} C} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \quad (1)$$

где  $\Gamma_{\infty}$  – предельная адсорбция,  $K_{ad}$  – константа адсорбции.

На рис. 3 изображена изотерма адсорбции масла ПОД в координатах уравнения (1). Согласно этому рисунку, величина предельной адсорбции  $\Gamma_{\infty} = 4,0 \times 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>. Отсюда поверхность, занимаемая частицей ПАВ на границе раздела воздух – раствор:

$$S_0 = 1/\Gamma_{\infty} N_A,$$

где:  $N_A$  – число Авогадро, составляет  $42 \text{ \AA}^2$ . Теоретический расчет дает объем молекулы дианона около  $240 \text{ \AA}^3$ . При представлении молекулы дианона в качестве цилиндра с соотношением высоты к диаметру 2:1 (рис. 4), при перпендикулярном к поверхности векторе дипольного момента, расчетное значение  $S_0$  составляет около  $60 \text{ \AA}^2$ , что можно считать хорошим соответствием с экспериментальным значением.

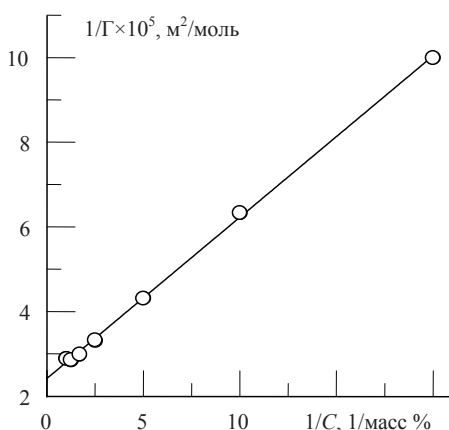


Рис. 3. Изотерма адсорбции масла ПОД на границе воздух – исследуемый раствор согласно уравнению (1)

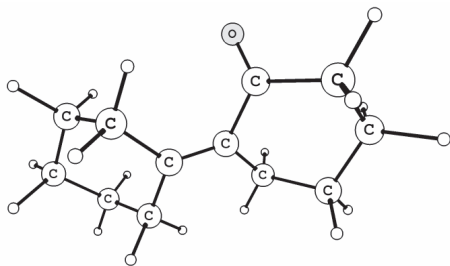


Рис. 4. Оптимизированная структура дианона

Уравнение (1) можно переписать через степень покрытия поверхности адсорбентом  $\theta$ :

$$\theta = \frac{K_{ad} C}{1 + K_{ad} C}, \quad \text{или} \quad \frac{\tilde{N}}{\theta} = \frac{1}{K_{ad}} + C \quad (2)$$

Для границы воздух – раствор:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}}$$

и для границы металл – раствор

$$(1 - \theta) = \frac{R_{corr}}{R_{corr(inh)}}$$

где  $R_{corr}$  – поляризационное сопротивление без ингибитора и  $R_{corr(inh)}$  – поляризационное сопротивление в присутствии ингибитора. Изотермы адсорбции масла ПОД на границах растворов – воздух и растворов – сталь

(Рис. 5) хорошо соответствуют уравнению (2). Наклоны прямых (0,92 и 0,90) достаточно хорошо соответствуют теоретическому (единичному) наклону. Следовательно, как на поверхности стали, так и на границе растворов – воздух имеет место ленгмюровская адсорбция.

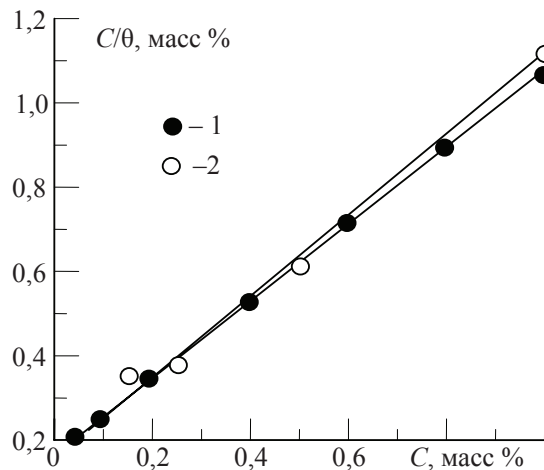


Рис. 5. Изотерма адсорбции масла ПОД на границах растворов – воздух (1) и растворов – сталь (2) согласно уравнению (2)

Величины  $K_{ad}$  для границы растворов – воздух и растворов – сталь практически совпадают и в пересчете на дианон составляют  $(2,2 \pm 0,5) \times 10^2$  л/моль и  $(2,4 \pm 0,5) \times 10^2$  л/моль соответственно. Поэтому можно сделать вывод, что адсорбция исследованного ингибитора, по-видимому, мало зависит от природы адсорбента. Следовательно, адсорбция в обоих случаях в основном определяется физическим взаимодействием молекул дианона с молекулами компонентов раствора, т.е. адсорбция дианона на стали из солянокислого раствора практически не зависит от его взаимодействия со сталью.

Соотношение между  $K_{ad}$  и свободной энергией Гиббса адсорбции  $\Delta G_{ad}^0$  дается [12] как

$$K_{ad} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ad}^0}{RT}\right),$$

Отсюда для обеих границ раздела можно получить  $\Delta G_{ad}^0 = (-23 \pm 0,5) \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ . Известно, что высокая величина  $\Delta G_{ad}^0$  (более  $40 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ) характерна для хемосорбции и низкая величина (менее  $20 \text{ кДж} \times \text{моль}^{-1}$ ) – для физической адсорбции Ван-дер-Ваальса [116]. Вычисленная величина  $\Delta G_{ad}^0$  показывает, что исследуемый ПАВ адсорбируется на поверхности стали преимущественно с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием.

### ВЫВОДЫ

1. Адсорбция исследованного ПАВ (дианона) на границах растворов – воздух и растворов – сталь подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра.

2. адсорбция дианона на обеих границах раздела в основном обусловлена гидрофобным Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием молекул ПАВ с молекулами компонентов раствора.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ 14.В37.21.2040).*

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (№ 14.В37.21.2040).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. Киев: Техника. 1981. – 181 с.
2. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. – 144 с.
3. Григорьев В.П., Экилик В.В. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. Ростов: Ростовский гос. Ун-т, 1978. – 184 с.
4. Остапенко Г.И., Глухов П.А., Садивский С.Я. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 12. С. 16–22.
5. Ostapenko G., Gloukhov P., Pisareva V., Sadvivskiy S., Sabitov S. В сборнике: ECS Transactions Corrosion (General) – 213<sup>th</sup> ECS Meeting. Сер. “ECS Transactions – Corrosion (General) – 213<sup>th</sup> ECS Meeting” sponsors: Corrosion. Phoenix, AZ, 2008. С. 33–39.
6. Ostapenko G., Gloukhov P., Pisareva V., Sadvivskiy S., Sabitov S. В сборнике: 213<sup>th</sup> ECS meeting Abstracts 2008
7. Ostapenko G., Gloukhov P., Sadvivskiy S. В сборнике: ECS Transactions Corrosion General Session – 215<sup>th</sup> ECS Meeting. Сер. “Corrosion (General) – 215<sup>th</sup> ECS Meeting” sponsors: Corrosion. San Francisco, CA, 2009. – С. 47–54.
8. Ostapenko G.I., Gloukhov P.A., Sadvivskiy S.Ya. В сборнике: European Corrosion Congress 2010 – EURO-CORR 2010 Moscow, 2010. – С. 1384–389.
9. Остапенко Г.И., Глухов П.А., Денисова Д.А., Капустин П.П., Трошина М.А., Садивский С.Я. // Вектор науки ТГУ. 2012. №1 (19). – С. 36–39.
10. Stewart J.J.P. // J. Comp. Chem. 1989. V. 10, 209 – 220.
11. Adamson A.W., Gast A.P. // Physical Chemistry of Surfaces. John Wiley & Sons, New York. 1997. p.784.
12. Popova A., Christov M., Vasilev A. // Corros. Sci. 2007. V. 49. P. 3276–3289.

## INVESTIGATION OF CYCLOHEXANON DIMER AS SURFACTANT ON AIR – HYDROCHLORIC ACID INTERFACE

© 2012

**G. Ostapenko**, Doctor of Chemistry, Professor of the chair “Chemistry & Chemical Technologies”

**P. Gloukhov**, Master of Science, Assistant lecturer of the chair “Chemistry & Chemical Technologies”

*Togliatti State University, Togliatti (Russia)*

**A. Bunev**, Student

*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow (Russia)*

**E. Gorovaya**, Post-graduate student of the chair “Ecology, technologies of electrochemical manufactures and the savings of resources”

**N. Gorshkov**, Master of Science, Scientific worker of “Solid state ionics” laboratory

*Saratov State University, Saratov (Russia)*

**E. Plekhanova**, Master of Science, Assistant lecturer of the chair “Electrochemistry”

*Southern Federal University, Rostov-on-Don (Russia)*

*Key words:* cyclohexanon dimer, surfactant, adsorption.

*Annotation:* Waste of the caprolactam production (POD-oil) is investigated by electrochemical impedance spectroscopy technique as a corrosion inhibitor of carbon steel in 20% hydrochloric solution. The inhibitor is investigated also as surfactant at the solution – air interface by means of the maximum bubble pressure technique. It is shown that the Langmuir adsorption of inhibitor takes place at solution – air and solution – steel interfaces. Equilibrium adsorption constant values make  $(2.2 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  and  $(2.4 \pm 0.5) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$  respectively. Free adsorption energy was estimated as  $-(23 \pm 0.5) \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  for both interfaces. The closeness of the adsorption constant and the agreement of the free adsorption energy values suggest that the inhibitor adsorption on steel is caused basically by the physical interaction of inhibitor with the solution and less depends on the interaction with steel.