

ABSTRAK

OLIGOMER TURUNAN VINILPIRIDIN SEBAGAI INHIBITOR KOROSI BAJA LUNAK DALAM LARUTAN NaCl 3 % JENUH DENGAN KARBON DIOKSIDA

Oleh
Ilim
NIM : 30512012
Program Studi Doktor Kimia

Baja lunak digunakan secara luas sebagai material pipa penyalur fluida pada industri minyak dan gas alam basah karena aman digunakan, ramah lingkungan, dan harganya lebih murah dibandingkan *stainless steel* atau paduan logam lainnya. Minyak mentah dan gas alam basah pada saat ditambang hampir selalu tercampur dengan air dan gas-gas yang bersifat asam seperti gas karbon dioksida (CO_2) dan atau hidrogen sulfida (H_2S). Adanya gas CO_2 yang larut dalam air menghasilkan asam karbonat (H_2CO_3) yang sangat korosif terhadap permukaan bagian dalam pipa baja lunak, karenanya korosi akibat CO_2 telah menjadi masalah selama bertahun-tahun dalam industri minyak dan gas alam basah.

Pengendalian korosi pada permukaan bagian dalam pipa baja lunak pada umumnya dilakukan dengan menambahkan inhibitor korosi ke dalam lingkungan korosif. Inhibitor korosi mampu menurunkan laju korosi logam dengan membentuk lapisan tipis pelindung pada permukaan logam. Senyawa polimer memiliki multi gugus fungsi sehingga mampu membentuk lapisan pelindung permukaan logam yang lebih baik dibandingkan inhibitor korosi dengan molekul berukuran kecil. Selain itu, daya inhibisi suatu polimer juga didukung oleh struktur, terutama cincin siklik dan adanya heteroatom, terutama oksigen, fosfor, sulfur dan nitrogen. Karena kinerjanya yang baik, banyak senyawa polimer yang mengandung heteroatom terutama nitrogen telah diteliti kemampuannya sebagai inhibitor korosi, antara lain polivinilpiridin. Poli(4-vinilpiridin) atau P(4-VP) telah banyak digunakan sebagai inhibitor korosi untuk berbagai logam dalam lingkungan yang bervariasi, tetapi berdasarkan penelusuran literatur belum ditemukan studi tentang penggunaan P(4-VP) sebagai inhibitor korosi baja lunak dalam medium yang mengandung CO_2 . Penelitian ini difokuskan pada penggunaan senyawa oligomer (4-vinilpiridin) dan 2-vinilpiridin (2-VP) sebagai inhibitor korosi baja lunak dalam larutan korosif, yakni larutan NaCl 3 % yang jenuh dengan CO_2 .

Senyawa oligomer dari 4-vinilpiridin (4-VP) dan 2-vinilpiridin (2-VP) disintesis dengan menggunakan inisiator hidrogen peroksida yang jumlahnya divariasikan untuk menghasilkan empat (4) oligomer 4-vinilpiridin yang disimbolkan dengan O(4-VP)A, O(4-VP)B, O(4-VP)C, O(4-VP)D dan 4 oligomer 2-vinilpiridin; O(2-VP)A, O(2-VP)B, O(2-VP)C, O(2-VP)D. Dari semua senyawa hasil sintesis,

hanya O(4-VP)B yang berhasil ditentukan struktur dan berat molekulnya dengan MALDI-TOF MS, dan menunjukkan bahwa senyawa tersebut mempunyai massa (m/z) 200-2400 yang berhubungan dengan panjang rantai 2-22 unit monomer, dan spesi dengan populasi terbanyak adalah dimer ($n=2$). Fraksinasi oligomer 4-vinilpiridin menggunakan sephadex LH 20 dengan metanol sebagai eluen menghasilkan 6 (enam) fraksi. Masing-masing fraksi mengandung sejumlah senyawa dengan berat molekul bervariasi, F1 terdiri dari senyawa dengan berat molekul yang lebih besar sedangkan F6 terdiri dari mayoritas dimer. Selain delapan senyawa oligomer, disintesis juga senyawa oligomer 4-vinilpiperidin disingkat O(4-VPP) dengan cara hidrogenasi O(4-VP).

Penentuan struktur dan berat molekul dilakukan menggunakan MALDI-TOF MS untuk oligomer hasil sintesis dan *mass spectroscopy* (MS) untuk fraksi-fraksi oligomer. Penentuan daya inhibisi dilakukan dengan metoda kehilangan berat (*weight loss*) dan metoda elektrokimia; yaitu *linear polarization resistance* (LPR), *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS) dan aluran Tafel. Analisis permukaan dilakukan dengan spektroskopi Raman dan *scanning electron microscopy* (SEM)-*energy dispersive spectroscopy* (EDS). Sembilan oligomer hasil sintesis diuji daya inhibisinya terhadap korosi baja lunak dalam larutan korosif. Sebagai perbandingan dalam mengevaluasi kinerja senyawa-senyawa oligomer hasil sintesis digunakan beberapa senyawa inhibitor korosi komersial (IKK) yang mengandung nitrogen. Penelitian ini juga mempelajari karakteristik adsorpsi dan mekanisme proteksi dari masing-masing inhibitor. Untuk mengevaluasi kinerja inhibitor dalam medium berminyak, penelitian juga dilakukan dalam larutan korosif yang mengandung 20 % (v/v) kerosin.

Oligomer 4-vinilpiridin dan 2-vinilpiridin secara keseluruhan dapat menurunkan laju korosi baja lunak dalam larutan korosif, kemampuan proteksinya semakin baik dengan semakin meningkatnya konsentrasi. Pengaruh suhu pada kedua jenis senyawa oligomer ini berbeda, proteksi O(4-VP) semakin baik dengan naiknya suhu yang menyarankan bahwa oligomer tersebut berinteraksi dengan permukaan baja lunak secara kemisorpsi sedangkan O(2-VP) menunjukkan sebaliknya, yang berhubungan dengan fisorpsi. Hal ini didukung oleh besaran termodinamika masing-masing senyawa terutama ΔG_{ads} (sekitar -40 kJ mol^{-1}) dan ΔH_{ads} (sekitar 77 kJ mol^{-1}) serta nilai f dan K_{ads} semakin menurun dengan naiknya suhu untuk O(4-VP) sedangkan O(2-VP) mempunyai ΔG_{ads} (sekitar -20 kJ mol^{-1}) dan ΔH_{ads} bernilai negatif. Semakin negatif nilai ΔH_{ads} , semakin bersifat fisorpsi sedangkan semakin positif nilainya semakin mengarah ke kemisorpsi. Kedua monomer 2-vinilpiridin dan 4-vinilpiridin memberikan hasil yang berlawanan dengan oligomernya. Kedua monomer tidak bisa berfungsi sebagai inhibitor korosi, bahkan berperan mempromosi korosi.

O(4-VPP) yang disintesis juga dapat memproteksi baja lunak dalam larutan korosif secara kemisorpsi. Sifat kemisorpsi ini juga sesuai antara hasil percobaan *wheel test* yang dilakukan dengan kecepatan rendah dan hasil EIS dan LPR yang dilakukan dengan kecepatan tinggi. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa senyawa O(4-VP) dan O(4-VPP) memproteksi baja lunak secara kemisorpsi sedangkan O(2-VP) dan IKK memproteksi secara fisorpsi. Hasil percobaan

dengan penambahan kerosin menunjukkan bahwa secara umum senyawa inhibitor yang bersifat kemisorpsi lebih tahan terhadap kerosin dibandingkan dengan inhibitor yang bersifat fisorpsi, meskipun berdasarkan uji t perbedaan tidak signifikan. Enam fraksi O(4-VP) juga dapat menurunkan laju korosi tetapi hasil penelitian ini belum mampu menjelaskan hubungan berat molekul dengan kemampuan aktivitasnya sebagai inhibitor korosi karena masing-masing fraksi merupakan campuran dimer, trimer dan seterusnya. Analisis permukaan menunjukkan bahwa terjadinya perbedaan komposisi dan morfologi permukaan dengan adanya inhibitor korosi.

Kata kunci: Oligomer 4-vinilpiridin, baja lunak, larutan NaCl 3 %, inhibitor korosi, korosi CO₂

ABSTRACT

OLIGOMERS OF VINYLPRYRIDINE AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN 3 % BRINE SOLUTION SATURATED WITH CARBON DIOXIDE

By

Ilim

NIM: 30512012

Doctoral Program in Chemistry

Mild steels are widely used as fluid supply pipe materials in oil and natural gas industry because they are safe to use, environmentally friendly, and cheaper than stainless steel or other metal alloys. Crude oil and wet natural gas at the time of mining are almost always mixed with water and acidic gases such as carbon dioxide (CO₂) and/or hydrogen sulfide (H₂S) gases. The presence of water-soluble CO₂ gas produces carbonic acid (H₂CO₃) which can corrode the inner surface of the mild steel pipe, therefore corrosion of mild steel pipe due to CO₂ has been a problem for many years in the wet oil and natural gas industry.

The corrosion control on the inner surface of the mild steel pipe is generally accomplished by the addition of corrosion inhibitor into the corrosive environments. Corrosion inhibitors can decrease the corrosion rate of metals by forming a thin layer protector on metal surface. Polymer compounds have multi-functional groups with the ability to form better protective layer on metal surface compared to smaller molecules. In addition, the inhibition capabilities of polymers are also supported by structures, particularly cyclic rings and the presence of heteroatoms, in particular oxygen, phosphorus, sulphur and nitrogen. Because of their good performance as corrosion inhibitor, many polymer compounds containing heteroatoms primarily nitrogen have been investigated, including polyvinylpyridine. Poly (4-vinylpyridine) or P(4-VP) has been widely used as a corrosion inhibitor for various metals in various environments, but based on literature tracing, no specific report on the use of P(4-VP) as a mild steel corrosion inhibitor in a medium containing CO₂. This study focused on the use of oligomeric compounds (4-vinylpyridine) and 2-vinylpyridine (2-VP) as corrosion inhibitors of mild steel in a 3 % NaCl solution saturated with CO₂ gas.

The oligomers of 4-vinylpyridine (4-VP) and 2-vinylpyridine (2-VP) were synthesized using varied amounts of hydrogen peroxide initiator to produce four (4) 4-vinylpyridine oligomers symbolized as O(4-VP)A , O(4-VP)B, O(4-VP)C, O(4-VP)D and 4 oligomers 2-vinylpyridine; O(2-VP)A, O(2-VP)B, O(2-VP)C, O(2-VP)D. Of all the synthesized compounds, the O(4-VP)B was successfully characterized to study its structure and molecular weight with MALDI-TOF MS, and showed that the compound has a mass (m/z) of 200-2400, which in

accordance with chain length of 2-22 monomer units. Fractionation of 4-vinylpyridine oligomer using sephadex LH 20 with methanol as eluent yielded 6 (six) fractions. Each fraction contains a number of compounds with varying molecular weights, F1 composed of compounds with higher molecular weight while F6 consists of mainly dimers. The 4-vinylpiperidine oligomer was also synthesized by hydrogenation of 4-vinylpyridine oligomer.

The molecular weight of synthesized oligomers was determined using MALDI-TOF MS, and that of oligomeric fractions using mass spectroscopy (MS). The performance of oligomers as inhibitor was evaluated by weight loss or wheel test method and electrochemical methods include linear polarization resistance (LPR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS,) and Tafel plots. Surface analysis was performed with Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM)-energy dispersive spectroscopy (EDS). As a comparison, several commercial corrosion inhibitors were tested. This study also studied the characteristics of the adsorption and protection mechanisms of each of the corrosion inhibitors tested. To evaluate the performance of corrosion inhibitors in oily media, the study was also carried out in the corrosive solution containing 20% (v/v) of kerosene.

4-Vinylpyridine and 2-vinylpyridine oligomers can decrease the corrosion rate of mild steels in corrosive solution, their protection abilities are better at higher concentration. The effect of temperature on these two types of oligomeric compounds is different, in which the corrosion protection of O(4-VP) increased with temperatures, suggesting that the oligomers were chemically adsorbed by the mild steel surface while for the oligomer of O(2-VP), the opposite is true which is related to physisorption. This is supported by thermodynamic quantities of each compound, especially ΔG_{ads} (about -40 kJ mol^{-1}) and ΔH_{ads} (about 77 kJ mol^{-1}) and the value of f and K_{ads} decreases with increasing temperature for O(4-VP), while O(2-VP) has ΔG_{ads} (about -20 kJ mol^{-1}) and ΔH_{ads} is negative. The more negative the value of ΔH_{ads} , the more physisorption and the more positive the value leads to chemisorption. Both 2-vinylpyridine and 4-vinylpyridine monomers give opposite results to their oligomers, in which the monomers exhibit no inhibition activity, instead they promoted the corrosion of the mild steel.

O(4-VPP) synthesized protect the mild steel in a corrosive solution through chemisorption. The existence of chemisorption is also supported by the results of wheel test experiments performed at low speed and the results of EIS and LPR conducted at high speed. The results show that O(4-VP) and O(4-VPP) protect corrosion by chemisorption while O(2-VP) and IKK tested protect through physisorption. The experiments in the presence of kerosene show that in general, the inhibitors adsorbed chemically, O(4-VP) and (4-VPP), are more resistant to kerosene than the inhibitors involving physisorption, although the difference is not significant according t test (significant test. The six oligomer fractions of 4-vinylpyridine may also decrease the corrosion rate, but the relationship between molecular weight and corrosion inhibition activity has not been able to be explained, because each fraction is still a mixture of oligomers. The surface

analysis shows the differences in surface composition and morphology in the presence of corrosion inhibitors.

Keywords: Oligomer 4-vinylpyridine, mild steel, 3% NaCl solution, corrosion inhibitor, CO₂ corrosion.