

УДК 547.233.4:665.622.43.065.6

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ИМИДАЗОЛИНОВ – ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

© 2016 г. А. Д. Бадикова, А. А. Галяутдинова, С. Р. Кашаева, Ф. Х. Кудашева,
М. А. Цадкин, **Е. С. Мортиков**¹

Башкирский государственный университет, Уфа

¹*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

E-mail: badikova_albina@mail.ru

Поступила в редакцию 10.12.2015 г.

Получены имидазолиновые ингибиторы коррозии из отхода производства растительного масла (ОПРМ) и полиэтиленполиамины (ПЭПА). Определены защитная способность и скорость коррозии полученных имидазолиновых продуктов гравиметрически и энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа. Наилучший защитный эффект наблюдается при скорости коррозии 0.2 г/мм² ч. Полученные имидазолиновые продукты на основе ОРС по основным характеристикам соответствуют промышленным аналогичным соединениям, что дает возможность в дальнейшем рассматривать их в составе промышленных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: имидазолиновые ингибиторы коррозии, отход производства растительных масел, скорость коррозии, аминное число.

DOI: 10.7868/S0028242116040031

Технологическое оборудование процессов добычи, переработки нефти, нефтехимии и эксплуатации продуктопроводов, находящееся под действием агрессивных сред, всегда подвергается коррозии. Создание новых промышленных ингибиторов коррозии связано с определенным набором технологических и экологических свойств, возможностью проявления пассивирующей способности. Основное требование к ингибиторам – многофункциональность, позволяющая не только снижать скорость коррозии, но и замедлить процессы взаимодействия металлических поверхностей с сероводородсодержащей, кислотной или комбинированной средами, в том числе в двухфазных системах “водный раствор – углеводородная фаза”.

В качестве ингибиторов коррозии предлагаются имидазолины, представляющие собой термостабильные азотсодержащие органические соединения, обладающие пленкообразующими и антикоррозионными свойствами [1].

В качестве пленкообразующего ингибитора в промышленном масштабе выпускается и успешно применяется на предприятиях нефтехимии разработанный в ИП НХП ингибитор коррозии ИКБ-2-2. Последний производится на основе смеси аминомидов и имидазолина и представляет собой жидкость темно-коричневого цвета с температурой застывания ниже минус 30°С [2]. Для уменьшения коррозии оборудования колонн установок первичной перегонки широко приме-

няется пленкообразующий высокомолекулярный ингибитор.

Проблема защиты металлов в минеральных средах все более актуальна в настоящее время. Ведется широкий поиск ингибирующих добавок, не только эффективно уменьшающих скорость растворения металла, но и защищающих его от коррозии при сохранении механических свойств; первостепенное значение имеет доступность использования в промышленном масштабе.

Имидазолины относятся к ингибиторам коррозии смешанного типа, поскольку снижают скорость анодного растворения железа и катодного восстановления водорода. Известен ряд достаточно эффективных ингибиторов коррозии на их основе: АМДОР ИК-6, представляющий собой смесь 10% аминопарафина (с длиной углеродных цепочек 12–18 атомов) и 10% имидазолина в комплексном апротонном растворителе; АМИК-2, представляющим собой смесь полиаминоамидов с полиаминоимидазолинами (20%), неонол (5%), промышленные композиции ФЛЭК ИК-201А и ФЛЭК ИК-201Б, представляющие комбинации имидазолинов с длиной углеводородного радикала C₁₀₋₁₄ в смеси полярных растворителей; ИНКОРГАЗ-21Т-А (смесь третичных аминов и имидазолинов на основе ПЭПА и нафтеновых кислот в смеси органических растворителей) и ИНКОРГАЗ-21Т-Б (смесь имидазолинов на ос-

Таблица 1. Физико-химические показатели отходов производства растительных масел (ОПРМ) и ПЭПА [13]

Показатель	Характеристика и норма	
	ОПРМ	ПЭПА
Температура вспышки в открытом тигле, °С	145–155	118
Массовая доля общего жира, % (не менее)	90–100	–
Массовая доля воды и летучих веществ, %, не более	2.5–3.5	2
Кислотное число, мгКОН/г, не менее	70–80	20
Плотность при 20°С, г/см ³	1.08 ± 0.03	1.02 ± 0.05
Цветность, мг I ₂ /100 см ³	30–60	–
Молекулярная масса, г/моль	275–286	220–250

нове ПЭПА и жирных кислот C₁₀–C₁₈ и четвертичных аммониевых соединений); ингибитор коррозии производства фирмы Baker Petrolite (в состав входит 30–60% моноэтиленгликоля, 10–30% солей имидазолинов и 1–5% меркаптоэтанола); ПКУ, БА-6, КПИ-1, КПИ-3 и т.д. [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Получают имидазолины реакцией между органической кислотой (как правило, жирной кислотой) и ПЭПА [9, 10]; ниже приведена схема синтеза имидазолинов из органической кислоты и диэтилентриамин (ДЭТА): Изменяя соотношение жирная кислота : ПЭПА, можно получить широкий спектр соединений со свойствами, широко используемых в рецептурах ингибиторов коррозии для нефтепереработки и нефтедобычи [9, 12].

Цель настоящего исследования: разработка способа получения имидазолиновых реагентов на основе ОПРС, а именно масел, и ПЭПА, подбор рабочего соотношения реагентов, выбор температуры и времени процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 приведены некоторые показатели отходов производства растительных масел и ПЭПА.

Имидазолиновые продукты получали на лабораторной установке периодического действия: в реакционную колбу при перемешивании помещали ОПРМ и ПЭПА в массовом соотношении (0.5–2) : 1. Процесс конденсации проводили поэтапно при трехступенчатом режиме нагревания, первый этап конденсации проводили при 60–70°С в течение 1 ч, второй – при 140–150°С в течение 2 ч, и третий при 220–240°С в течение 3ч. При конденсации отгоняли легкокипящую фракцию и воду [14, 15].

Полученные образцы анализировали по основным качественным характеристикам – аминное число, плотность [16, 17]; функциональные группы определяли методом ИК- спектрометрии на приборе FTIR-8400S с Фурье-преобразовани-

ем в области 700–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ на кюветах NATR компании PIKE Technologies.

Из полученного имидазолинового продукта составляли композиции ингибиторов коррозии, определяли их защитную способность [18, 19] гравиметрическим и энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа [20]. Последний осуществляли на спектрометре EDX-800HS фирмы Shimadzu. Калибровку прибора проводили по стандартному образцу A750, анализ осуществляли методом фундаментальных параметров в вакууме; напряжение 15–100 кВ, ток 20–1000 мкА, коллиматор 1–10 мм, время измерения составило 10–40 мин, при использовании каналов [Ti–U], [C–Sc], [S–K].

В гравиметрии анализу подвергали металлические пластинки Ст3, выдержанные в коррозионной среде [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведен ИК-спектр ОПРМ. Он характеризуется следующими полосами поглощения: 719 см⁻¹ колебания для –СН=СН–; незначительные пики в области 650–900 см⁻¹ характерны для первичных аминов (–NH); пики в области 1650–1780 см⁻¹ характерны для С=О карбонильных групп; 2846–3006 см⁻¹ СН₂, СН₃ алифатическим связям; 3473 см⁻¹ характерен для колебаний –ОН группы; 3523 см⁻¹ – для NH₂ [21].

Кривые зависимости выхода имидазолинового продукта (соотношение ОПРМ:ПЭПА – 2 : 1) от температуры и времени проведения процесса приведены на рис. 2. Видно, что при повышении температуры процесса до 240°С выход продукта увеличивается, а затем имеет тенденцию к падению, что, возможно, связано с нестабильностью циклических структур имидазолиновых продуктов при более высоких температурах. С увеличением времени процесса синтеза максимальный выход наблюдается около 6 ч.

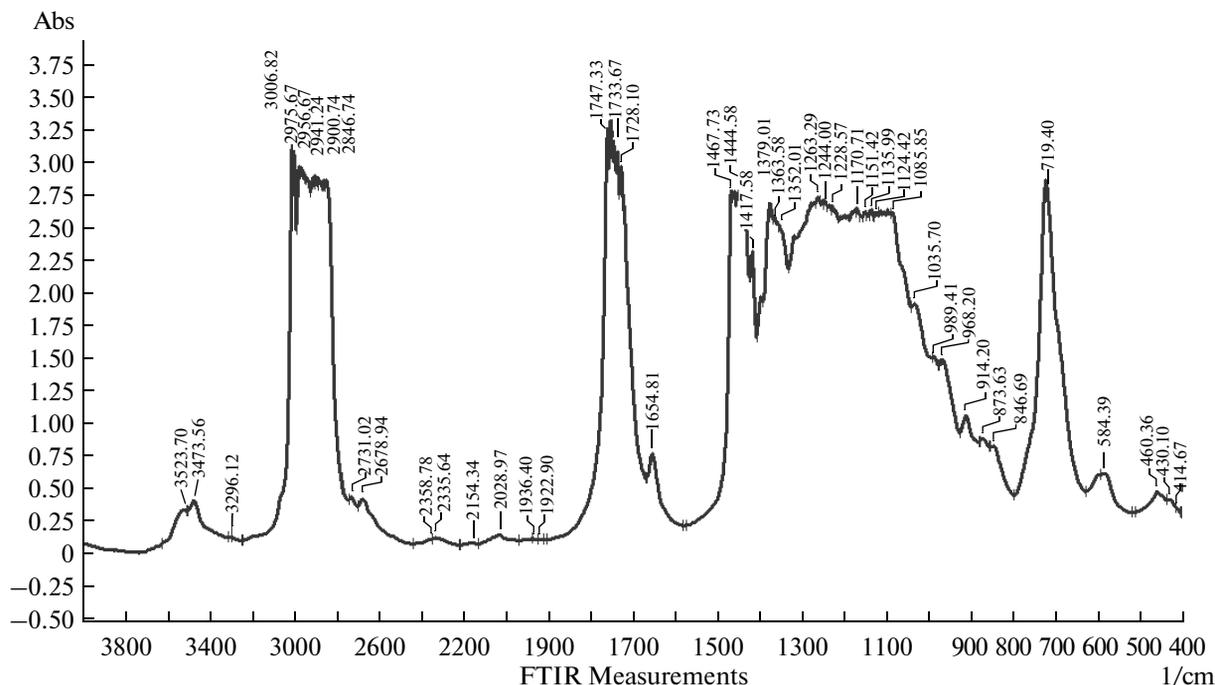


Рис. 1. ИК-спектр отходов производства растительных масел.

Рабочими условиями получения имидазолиновых продуктов из ОПРМ были выбраны: температура 220–240°C и время – 6 ч. В табл. 2 приведены характеристики полученных продуктов.

Из табл. 2 видно, что значения аминного числа проб колеблются в пределах 77–200 мг HCl/г продукта, а численные значения плотности варьируются от 0.8501 до 0.9512 г/см³. Максимальные значения 200 и 170 мг HCl/г наблюдаются у образцов № 8 и № 7, соответственно.

В целом по основным качественным характеристикам экспериментальные имидазолиновые продукты соответствуют известным промышленным аналогам. Все образцы имеют практически аналогичные функциональные группы. В качестве примера представлен ИК-спектр образца № 8 (рис. 3). На спектрах проявляются пики сильной интенсивности при длине волны 1610–1608 см⁻¹, которые являются характерными для –N=C–. Выявлены пики с длинами волн 3005–2852 см⁻¹, определяющие –СН-группу. В интервале 3296–3213 см⁻¹ наблюдаются колебания свойственные для связанной –ОН-группы. Наблюдается пик при длине волны 1737см⁻¹, характерный для альдегидных групп [19].

Композиции ингибиторов готовили на основе ОПРМ опытных имидазолиновых продуктов № 6, № 7, № 8 (табл. 1) и органических соединений. В табл. 3 приведен состав опытных образцов ингибиторов.

Определена защитная способность и скорость коррозии экспериментальных имидазолиновых продуктов (№ 6, № 7, № 8) гравиметрическим методом (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что хороший защитный эффект достигается с использованием в составе композиции ингибитора образцов ингибиторов Б и В, при этом защитная способность составляет 82.1–95.7 и

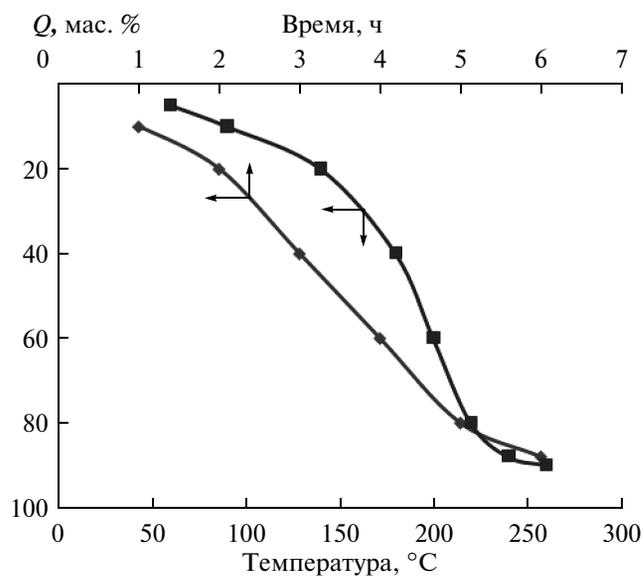


Рис. 2. График зависимости выхода продукта от времени и температуры.

Таблица 2. Некоторые характеристики образцов имидазолиновых продуктов

№ пробы	Соотношение ОПРМ : ПЭПА	Плотность, г/см ³	Аминное число, мг HCl/г
Экспериментальные образцы			
1	0.5 : 1	0.8590	77
2	0.8 : 1	0.8511	80
3	0.9 : 1	0.8501	88
4	1.0 : 1	0.9045	108
5	1.0 : 1	0.8512	109
6	1.2 : 1	0.9295	154
7	1.5 : 1	0.9003	170
8	2.0 : 1	0.9512	200
Промышленные аналоги			
Олазол-2	1.5 : 1	0.8890	131
ФЛЭК-ИК-001	—	0.88–0.96	Не менее 80

85.2 и 95.0%, соответственно, при концентрациях ингибитора 0.5–1.0 мг/л

В табл. 5 представлены результаты определения защитной способности имидазониновых продуктов энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектральным методом анализа.

Данные рентгенофлуоресцентного метода анализа показывают, что композиции ингибиторов коррозии с использованием полученных имидазо-

линовых продуктов обладают высокими ингибирующими свойствами, сопоставимыми с промышленными аналогами.

Таким образом, полученные имидазолиновые продукты на основе отходов растительных масел по их основным характеристикам – аминное число, плотность, функциональный состав и их ингибирующая способность – соответствуют промышленным аналогам данных соединений, что

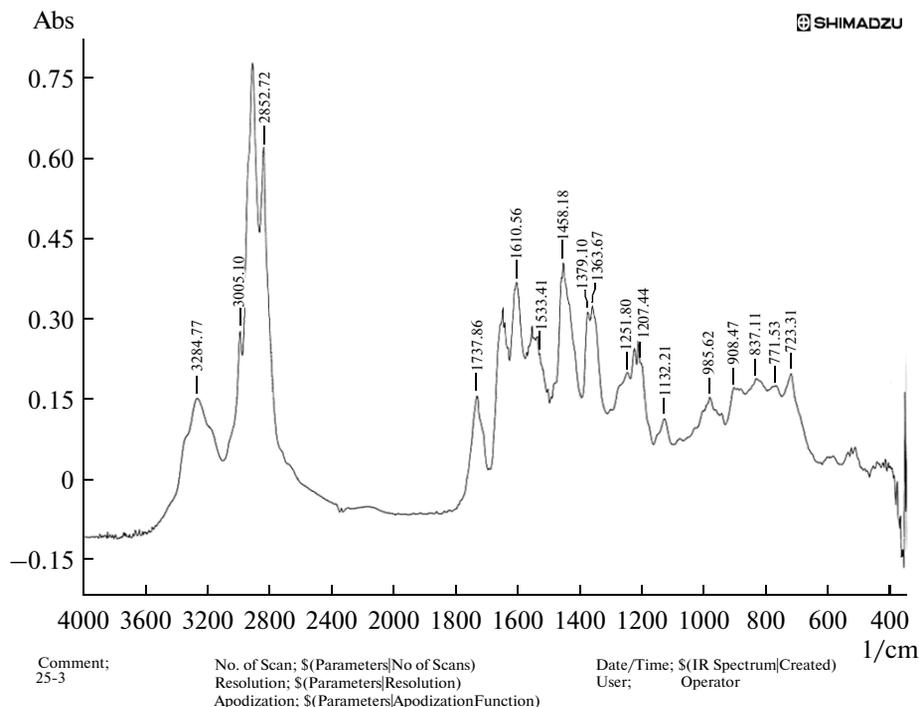
**Рис. 3.** ИК-спектр опытного образца № 8.

Таблица 3. Состав опытных образцов ингибиторов

№ образца	Состав	Соотношение (масс.)
А	Имидазолиновый продукт (№ 6): (уксусная кислота : толуол -1 : 1): неонол	15 : 82 : 3
Б	Имидазолиновый продукт (№ 7): (уксусная кислота : этиловый спирт – 1 : 1) : неонол	15 : 81 : 4
В	Имидазолиновый продукт (№ 8): (уксусная кислота : фракция кубового остатка производства бутиловых спиртов – 1 : 1) : неонол	16 : 80 : 4

Таблица 4. Результаты определения защитной способности и скорости коррозии экспериментальных образцов ингибиторов гравиметрическим методом

Образец	Концентрация, мг/л	Защитная способность, %	Скорость коррозии, г/м ² ч
Без ингибитора	–	–	1.5
А	0.25	65.0	1.2
	0.50	80.2	0.9
	1.00	94.1	0.4
Б	0.25	70.0	1.0
	0.50	82.1	0.8
	1.00	95.7	0.2
В	0.25	69.3	1.1
	0.50	85.2	0.7
	1.00	95.0	0.2

Таблица 5. Защитная способность ингибитора коррозии спектральным методом анализа

Образец	Концентрация, мг/л	Содержание железа, мас. %	Защитная способность, %
Исходная пластинка		99.3	
Без ингибитора	–	88.4	Отс.
А	0.25	91.0	65.0
	0.50	95.6	80.2
	1.00	98.6	94.1
Б	0.25	94.6	69.3
	0.50	96.8	85.2
	1.00	98.9	96.0
В	0.25	94.2	67.9
	0.50	95.3	82.1
	1.00	98.7	94.2
Олазол-2	–	–	79.5
ФЛЭК-ИК-001	–	–	60–80

дает возможность в дальнейшем применять их в промышленном масштабе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Иванский В.И.* Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978. 560 с.
2. *Умутбаев В.Н., Савкова В.Т.* //Химия и технология топлив и масел. 1990. № 10. С.4.
3. *Иванищенков С.С., Цыганкова Л.Е., Можаров А.В.* // Вестник Тамбовского университета. 2004. Т. 2. № 9. С. 197.
4. *Цыганкова Л.Е., Можаров А.В. Иванищенков С.С., Косьяненко Е.С.* // Вестник Тамбовского университета. 2002. Т. 7. № 2. С. 286.
5. *Плотникова М.Д., Пантелеева М.И., Шейн А.Б.* // Вестник Тамбовского университета. 2013. Т. 18. № 5. С. 2309.
6. *Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Есина М.Н.* // Вестник Тамбовского университета. 2013. Т. 18. № 5. С. 2285.
7. *Задорожный П.А.* // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80.
8. *Иванов Е.С.* // Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. 175 с.
9. *Веролайн Н.В., Петрова В.Е., Темникова С.А.* // Вестник ТвГУ, серия "Химия". 2014. № 1. С. 36.
10. *Абутков А.В., Садретдинов И.Ф., Алябьев А.С., Арсланов А.К.* // Нефтегазовое дело. 2012. Т. 10. № 1. С. 180.
11. *Дубинская Е.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е.* // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 5. С. 2285.
12. *Мухаматдинов И.З.* //Автореферат на соискание ученой степени канд. техн. наук. Казанский (Приволжский) федеральный университет. Казань. 2015.
13. *Курзин А.В. Евдокимов А.Н., Павлова О.С. и др.* // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 177.
14. *Галяутдинова А.А., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.* // Материалы второй международной научно-практической конференции. Фундаментальные и прикладные науки сегодня. Москва. 2013.
15. *Галяутдинова А.А., Бадикова А.Д., Кудашева Ф.Х.* // Тезисы докладов IV Всероссийской научно-практической конференции "Практические аспекты нефтепромышленной химии". Уфа. 2014.
16. *Кошевой Е.П.* Технологическое оборудование предприятий производства растительных масел. СПб: ГИОРД, 2001. С. 368.
17. *Васильев В. П.* Аналитическая химия. Т. 1. М., 2010. 320 с.
18. ГОСТ 9.502-82. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний.
19. ГОСТ 9.506-87. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.
20. *Блохин М.А.* Методы рентгеноспектральных исследований. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. 390 с.
21. *Казичына Л.А., Куплетская Н.Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. 240 с.