

УДК 665.7.033.620

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ И КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛОВОГО ЭФИРА НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ

© 2019 г. Н. А. Мамедова^{1, *}, С. А. Мамедханова¹, А. Г. Шахмамедова¹

¹Азербайджанский Государственный Университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

*E-mail: n.a.mamedova@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.11.2017 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Изучена реакция этерификации природных нефтяных кислот с аллиловым спиртом в присутствии ионной жидкости – N-метилпирролидон гидросульфата. Получен аллиловый эфир природной нефтяной кислоты, на основе которого синтезированы нитропроизводные, а также соли и комплексы нефтяных кислот, которые были испытаны в качестве ингибиторов кислотной коррозии. Показано, что калиевая соль и моноэтаноламинный комплекс, полученные на основе нитропродукта природных нефтяных кислот, дают наивысший эффект защиты (98.4 и 98.9%, соответственно) при концентрации 300 ppm и могут быть предложены в качестве ингибиторов CO₂-коррозии.

Ключевые слова: нефтяная кислота, аллиловый спирт, N-метилпирролидон гидросульфат, ингибиторы коррозии.

DOI: 10.1134/S0028242119020114

Известно, что в бакинских нефтях содержится достаточное количество нефтяных кислот и наличие их в нефтепродуктах создает серьезные проблемы. Поэтому эти кислоты обрабатывают слабым раствором гидроксида натрия и извлекают в виде соли, которую затем обрабатывают серной кислотой, получая смесь природных нефтяных кислот (ПНК) [1]. ПНК являются ценным нефтехимическим сырьем и применяются в различных отраслях в качестве пластификаторов, модификаторов, поверхностно-активных веществ, присадок к топливам и маслам, а также в качестве ингибиторов коррозии стали [2–5].

Защита металлических оборудования – одна из актуальных проблем в нефтегазовой промышленности. Наиболее эффективным методом защиты является использование ингибиторов. Известно, что углекислотную коррозию, как самостоятельный раздел науки о коррозии, выделили сравнительно недавно. Поэтому и ассортимент ингибиторов для торможения этого вида поражения металлов сравнительно невелик, в том числе и применительно к условиям нефтеперерабатывающей и нефтегазовой промышленности. В настоящее время идут интенсивные исследования в области синтеза ингибиторов CO₂-коррозии [6–8]. Главная цель влияния ингибиторов, используемых для защиты от углекислотной коррозии при добыче нефти и газа, – органические азотсодер-

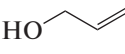
жащие соединения с длинными углеводородными цепями, амины, амиды и азотсодержащие гетероциклические соединения, четвертичные аммониевые соли. Такие ингибиторы действуют преимущественно на анодный процесс растворения железа. Таким образом, одним из эффективных направлений в борьбе с CO₂-коррозией является использование органических ингибиторов, эффективно тормозящих катодный процесс [9–11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы. В качестве объекта исследования выбрана нефтяная кислота, выделенная из керосино-газойлевых фракций Бакинских нефтей и очищенная с помощью бинарных растворителей. В качестве бинарных растворителей были использованы: смеси ацетон–петролейный эфир, ацетон–бензол и метилэтилкетон (МЭК), а также легкий бензин [12, 13]. В качестве реагента использовали аллиловый спирт, который предварительно перед использованием подвергали вакуумной перегонке и определяли его физико-химические показатели (табл. 1). Катализатор в реакции этерификации – протонная ионная жидкость – N-метилпирролидон гидросульфат.

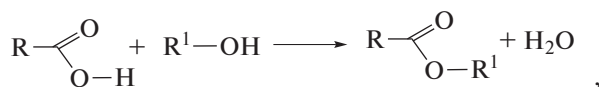
Приготовление катализатора. Катализатор был получен в лабораторных условиях с использованием N-метилпирролидона и 98%-ной серной


Таблица 1. Физико-химические показатели исходных соединений

Показатели	Природная нефтяная кислота (ПНК) RCOOH	Аллиловый спирт 	Аллиловый эфир ПНК RCOOCH ₂ CH=CH ₂
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	120–190/ 6.65×10^{-4} МПа	97	120–185/ 3.99×10^{-4} МПа
n_D^{20}	1.4592	1.4132	1.4580
d_4^{20} , г/см ³	0.9544	0.7580	0.9256
$K_{\text{ц}}$, мг КОН/г	272.5	–	0.03
Вязкость, мм ² /с	18.40	–	2.75
$T_{\text{заст}}, ^\circ\text{C}$	–45	–	>–60 $^\circ\text{C}$
Молекулярная масса, г	205.5	58	245.5

кислотой. Реакцию проводили в трехгорлой колбе, снабженной термометром, капельной воронкой, механической мешалкой и холодильником в ледяной бане. В течение часа в стехиометрическом количестве к N-метилпирролидону добавляли по каплям 98%-ную серную кислоту при температуре 0 $^\circ\text{C}$, а затем проводили реакцию в течение 24 ч при перемешивании при комнатной температуре. Полученный катализатор промывали этилацетатом и высушивали под вакуумом в течение 24 ч при давлении 2 мм рт. ст. [14, 15].

Методика проведения реакции этерификации. Этерификацию ПНК аллиловым спиртом проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и водоотделителем (насадкой Дина–Старка), улавливающей азеотропную смесь бензола с водой. В колбу загружали ПНК с аллиловым спиртом (мольное соотношение компонентов 1 : 1.2) в присутствии азеотропобразующего растворителя – бензола (100–150 мл). Катализатор – ионная жидкость N-метилпирролидон гидросульфат в количестве 3 мол. % от кислоты. Условия реакции: температура 80–90 $^\circ\text{C}$, продолжительность реакции 2 ч; завершение реакции этерификации определяется прекращением выделения реакционной воды и постоянством определяемого кислотного числа:



где R – нафтенный радикал, R¹ – .

Полученный эфир освобождали от не вступившей в реакцию кислоты промыванием слабым раствором 2%-ного едкого калия, а затем водой до нейтральной реакции (по фенолфталеину). После отгонки растворителя из реакционной смеси проводили вакуумную перегонку, при 6.65×10^4 МПа. Выход полученного сложного эфира составил 85–90 мас. %.

Идентификацию химического строения аллилового эфира ПНК проводили на приборе ИК-Фурье

спектрометре ALPHA (фирма BRUKER Германия) в диапазоне волновых частот 600–4000 см⁻¹ на кристалле SeZn. Спектры ¹H и ¹³C ЯМР регистрировали на приборе Bruker WP-300 (300 МГц), растворитель – CD₃COCD₃, химические сдвиги приведены относительно ТМС. На рис. 1, 2 представлены спектры ИК и ¹H ЯМР аллилового эфира природной нефтяной кислоты.

Как видно, спектры полностью подтверждают предложенную структуру аллилового эфира природной нефтяной кислоты. В ИК-спектре аллилового эфира ПНК имеются следующие полосы поглощения: 2924, 1455 см⁻¹ характерная для С–Н-связи СН₂-групп; 2862, 1375 см⁻¹ для С–Н-связи СН₃-групп; 988, 926 см⁻¹ для С=C-связи (в α положении); 3086, 1648 см⁻¹ для СН₂-групп при С=C-связи, 1239, 1162 см⁻¹ для С–О; 1736 см⁻¹ для С=О-связи сложного эфира.

¹H ЯМР спектр аллилового эфира ПНК, (δ, м.д., CD₃COCD₃): протоны нафтенных циклов проявляются в области от 0.897 до 2.804 м.д., сигналы группы (ОСН₂) проявляются в виде дублета с химическими сдвигами при 4.57 м.д., сигналы протонов группы =СН₂ имеют вид два дуплета с химическими сдвигами в области 5.181–5.343 м.д., сигнал протона в СН-группе наблюдаются в виде мультиплета в области 5.958 м.д.

Методика проведения реакции нитрования. Для получения нитропроизводных синтезированного аллилового эфира ПНК эфир подвергали нитрованию [16] в реакторе при атмосферном давлении и температуре 80 $^\circ\text{C}$ в течении 11 ч в присутствии инициатора NaNO₂ и азотной кислоты. Полученный нитропродукт темно-коричневого цвета обладает следующими физико-химическими свойствами: $M_w = 335$; $d_4^{20} = 1.0329$; $n_D^{20} = 1.4808$; иодное число 0.06.

На рис. 3 представлены ИК-спектры нитроаллилового эфира ПНК. Сравнивая ИК-спектры

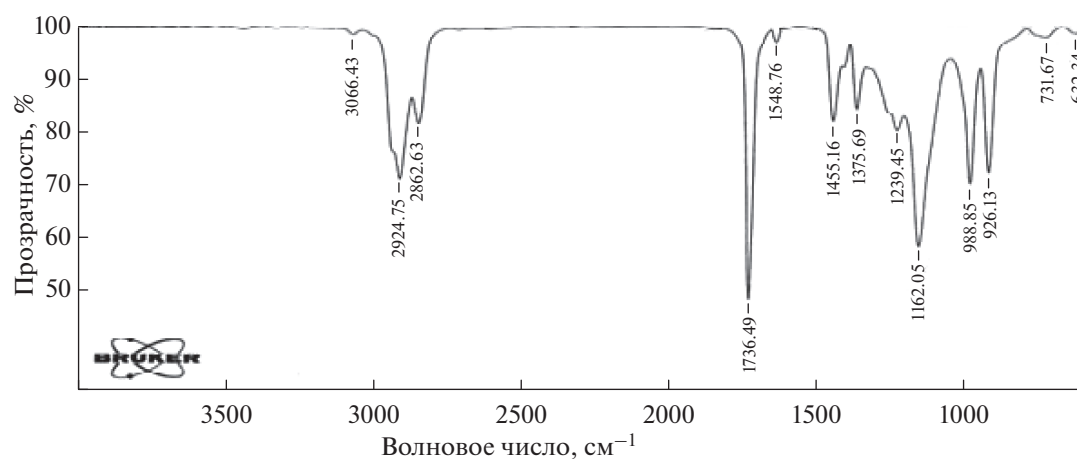


Рис. 1. ИК-спектр аллилового эфира природной нефтяной кислоты.

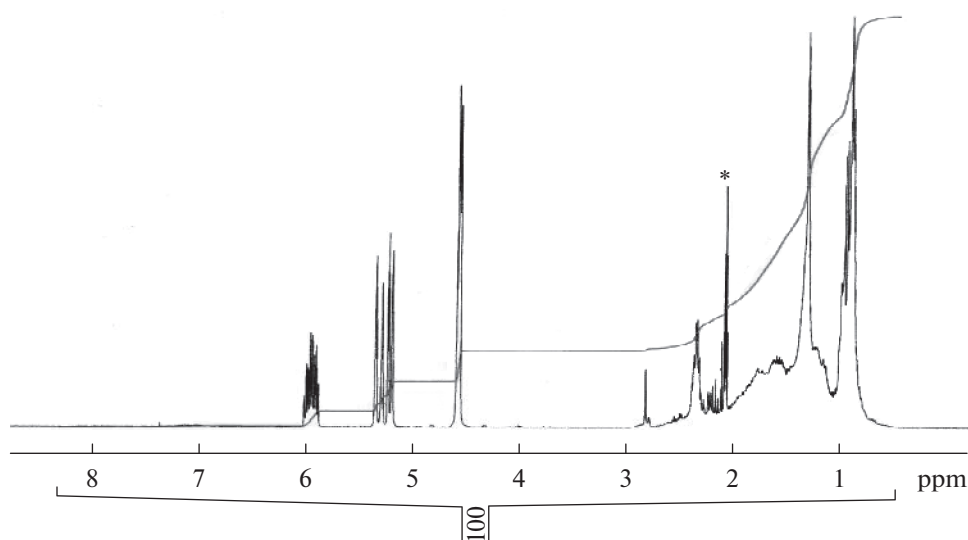


Рис. 2. ¹H ЯМР-спектр аллилового эфира природной нефтяной кислоты.

аллилового эфира ПНК и его нитроаллилового эфира можно заключить, что в спектре последнего появляется полоса поглощения при 1557.7 см^{-1} , характерная валентным ассиметричным колебаниям NO-связи в группе NO_2 . Кроме того, в спектре наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения при $988.86, 930.45\text{ см}^{-1}$ ответственные за C=C-связи в α -положении. Рассчитаны оптические плотности (D) полос поглощения

C=C-связи в α -положении. Полученные данные представлены в табл. 2.

Приготовление солей и комплексов. Были приготовлены 20%-ные растворы натриевых, калиевых солей и комплексов в 50%-ном водном растворе изопропилового спирта синтезированных нитропроизводных. Для получения нитропродуктов (НП) соответствующих солей (НПNa-1, НПК-2), были взяты NaOH, KOH, а для нитро-

Таблица 2. Оптические плотности полученных образцов

Название образцов	$D_{928}(\text{C}=\text{C})$	$D_{988}(\text{C}=\text{C})$
Аллиловый эфир природной нефтяной кислоты	0.130	0.150
Нитроаллиловый эфир природной нефтяной кислоты	0.070	0.075

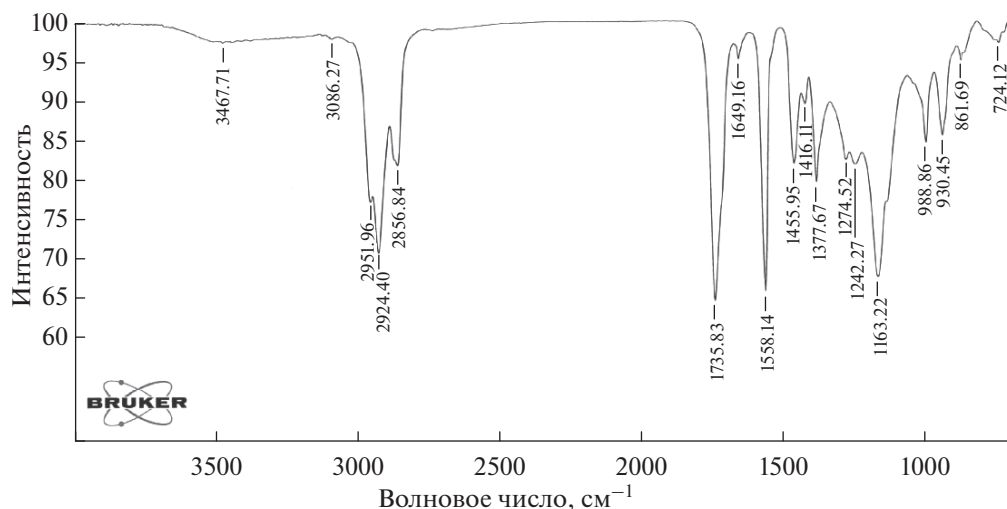


Рис. 3. ИК-спектр нитроаллилового эфира ПНК.

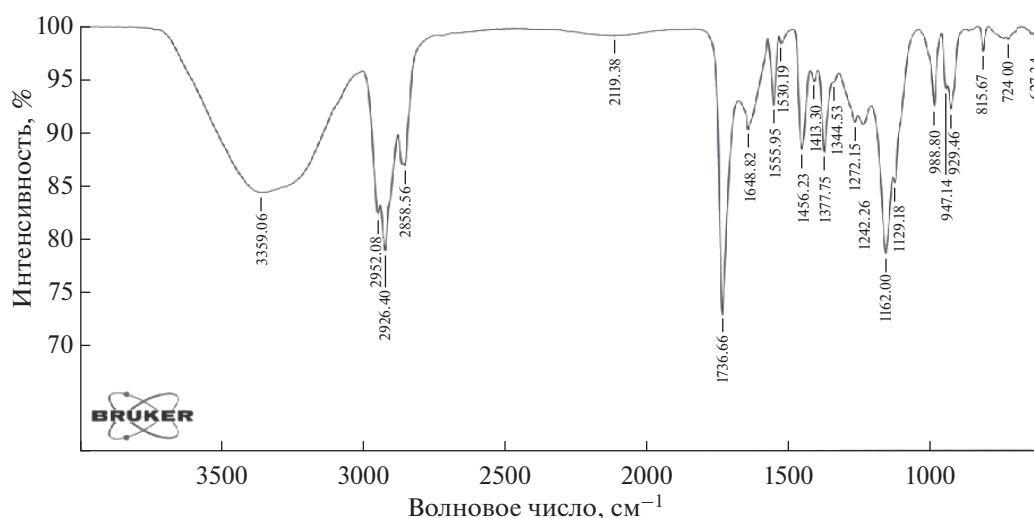


Рис. 4. ИК-спектр 20%-ного раствора калиевых солей до проведения процесса коррозии.

продуктов моноэтанол- и диэтаноламинных комплексов (НП МЭА-3, НП ДЭА-4) моноэтанол-амин (МЭА) и диэтанол-амин (ДЭА) с нитропроизводными ПНК. Были сняты ИК-спектры полученных растворов (рис. 4, 5). На ИК-спектрах наблюдаются наложение областей поглощения натриевых и калиевых солей, поэтому они были показаны на одном рисунке (рис. 4), а на рис. 5 даны полосы поглощения ИК-спектров для моноэтанол-амин и диэтанол-аминных комплексов, так как их спектры тоже почти идентичны.

Методика для исследования кинетики коррозии.

Для исследования кинетики процесса CO_2 -коррозии применялся прибор ACMGL. Процесс проводили при температуре 50°C с участием электрода из малоуглеродистой стали С1018 в те-

чении 20 ч. В этот период измеряли ток коррозии, потерю металла и автоматически рассчитывали скорость коррозии (мм/год) каждые 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В представленной работе в присутствии катализатора протонной ионной жидкости гидросульфата N-метилпирролидона [8] была осуществлена реакция этерификации ПНК с аллиловым спиртом. Следует отметить, что обычно в реакциях этерификации используются традиционные кислотные катализаторы, такие как H_2SO_4 и K_2O ; в работе [12] нами тоже были использованы вышеуказанные катализаторы. Использованный же в данной работе ионно-жидкостной катализатор N-метилпирролидон гидросульфат способ-

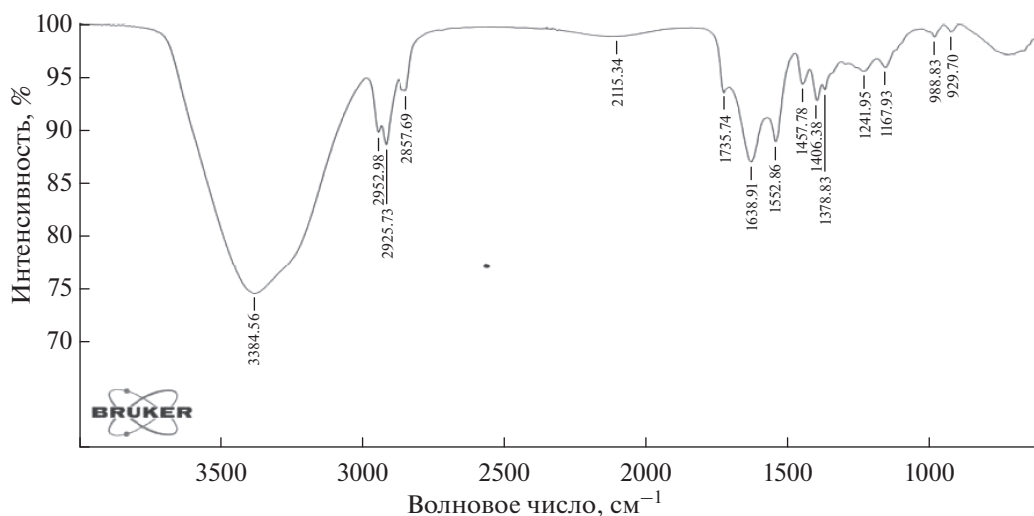
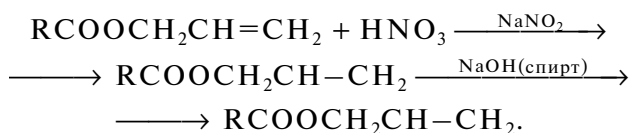


Рис. 5. ИК-спектр 20%-ного раствора МЭА-комплекса до проведения процесса коррозии.

ствует наименьшей продолжительности реакции и высокому выходу эфира.

На основе синтезированного нитропродукта ПНК были получены соли и комплексы, которые были испытаны, а затем предложены в качестве ингибиторов CO₂-коррозии:



Было исследовано влияние растворов этих соединений на кинетику коррозионного процесса по известной методике [2] и была изучена кинетика скорости коррозии стали С1018 синтезированными соединениями. На рис. 6 и 7 показано влияние солей и комплексов нитропродукта ПНК в 50%-ом водном растворе изопропилового

спирта на кинетику CO₂-коррозии в 1%-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO₂.

Как видно из рис. 6 и 7, наибольшее влияние на кинетику CO₂-коррозии в 1%-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO₂, оказывает калиевая соль (100 ppm – 53%, 200 ppm – 92%). Самые низкие показатели были выявлены у ДЭА, который с целью повышения эффекта влияния на кинетику CO₂-коррозии был заменен натриевой солью. Остальные 2 опыта проводили с использованием калиевой, натриевой солей и МЭА- комплекса. Как видно из рис. 6 при концентрации 100 ppm комплекс моноэтаноламина, обеспечивает 83% защиты, а комплекс диэтаноламина проявил защиту всего на 9,5%; с другой стороны, комплекс моноэтаноламина по сравнению с калиевой солью обладает высоким эффектом защиты. При повыше-

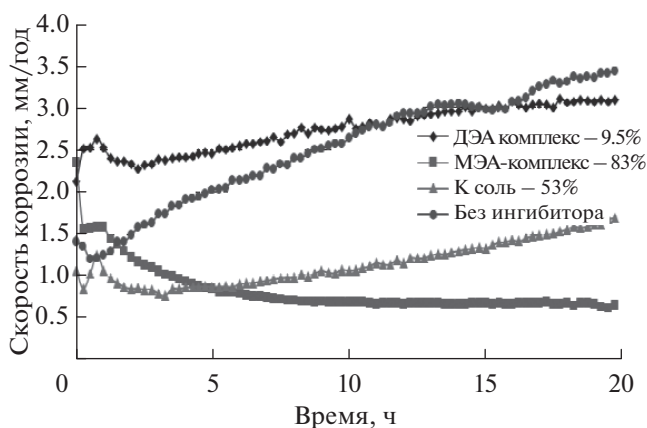


Рис. 6. Зависимость скорости коррозии от времени для различных растворов при концентрации 100 ppm.

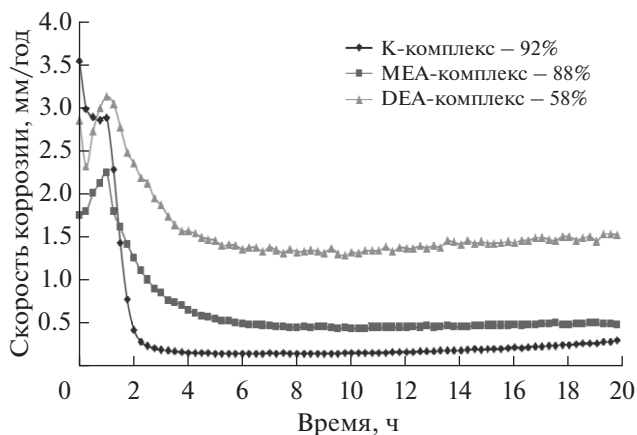


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии от времени для различных растворов при концентрации 200 ppm.

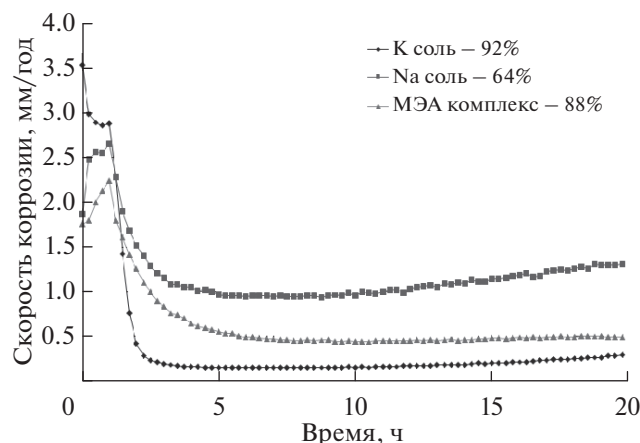


Рис. 8. Зависимость скорости коррозии от времени для различных растворов при концентрации 200 ppm.

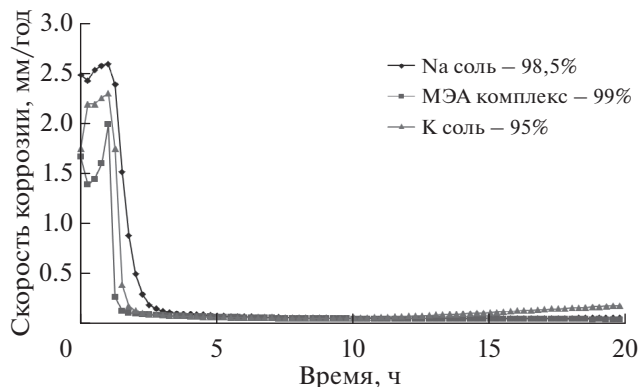


Рис. 9. Зависимость скорости коррозии от времени для различных растворов при концентрации 300 ppm.

Таблица 3. Влияние солей и комплексов на кинетику коррозионного процесса в среде 1%-го водного раствора NaCl насыщенного CO₂

Наименование растворов	Ток коррозии, мА/с	Скорость коррозии, мм/год	Потеря металла, г	Степень перекрытия поверхности, θ	Степень защиты, z, %
НПNa-1	0.005020	0.058168	0.000588	0.984	98.5
НПНК-2	0.015067	0.174612	0.000519	0.949	95
НП МЭА-3	0.004156	0.0399	0.000182	0.989	99
НП ДЭА-4	0.131283	1.5216	0.003669	0.564	56

нии концентрации 220 ppm ингибитора эффект защиты меняется. Способность защиты меняется по нижеприведенному порядку: калиевая соль нитропродукта аллилового эфира ПНК > моноэтаноламинный комплекс нитропродукта аллилового эфира ПНК > диэтанолламинный комплекс нитропродукта аллилового эфира ПНК. Эффект защиты калиевой соли, моноэтаноламинного и диэтанолламинного комплексов с нитропродуктом нефтяной кислоты при концентрации 200 ppm составляет соответственно 92.88 и 58%.

Как видно из рис. 8 калиевая соль нитропродукта аллилового эфира ПНК оказывает наиболее сильное влияние на кинетику CO₂-коррозии в 1%-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO₂, чем натриевая соль и МЭА-комплекс. Среди растворов солей и комплексов более эффективными являются МЭА-комплекс и калиевая соль, так как при концентрации, равной 300 ppm, степень защиты составляет 95 и 99% (рис. 9). Одновременно без добавки ингибиторов была изучена скорость коррозии стали С 1018, которая составляла 3.43 мм/год.

В табл. 3 показаны данные влияния солей и комплексов на кинетику коррозионного процес-

са в среде 1%-ного водного раствора NaCl насыщенного CO₂.

Таким образом, можно сделать вывод, что моноэтаноламинный комплекс и калиевая соль, полученные из нитропродукта аллилового эфира ПНК при концентрации 300 ppm дают наивысший эффект защиты от коррозии по требованиям международных стандартов (99 и 98.5% соответственно). По результатам проведенных исследований эти соединения могут быть предложены в качестве ингибиторов CO₂-коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аббасов В.М., Зейналов Э.Б., Велиев М.Г., Мустафеев С.А., Мамедова Н.А., Эфендиева Л.М., Шахмamedова А.Г. Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и свойства, синтетические и прикладные аспекты. Монография. Баку: Эльм, 2014. 232 с.
2. Аббасов В.М. Коррозия. Б: Эльм, 2007. 355 с.
3. Аббасов В.М., Мурсалов Н.И., Алиева Л.И., Абдуллаева Э.Г., Махмудова Л.А. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. Баку. 2007. № 3 (30) (спец. выпуск). С. 19.

4. *Абдуллаева Э.Г., Алиева Л.И., Аббасов В.М., Мамедова С.Е., Джабраилзаде Ш.З.* // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. Баку. 2011. № 12 (45). С. 49.
5. *Вигдорович В.И., Шель Н.В., Ульянов В.Ф., Земсков А.Е.* // Практика противокоррозионной защиты. 2000. № 3 (17). С. 47.
6. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность. Справ. издат. // Под ред. Ю.И. Арачакова, А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1990. 302 с.
7. *Куренко С.Б., Куренко А.Б.* // Практика противокоррозионной защиты. 2005. № 3 (37). С. 24.
8. *d'Ischia M., Rega N., Barone V.* // Tetrahedron. 1999. V. 55. P. 9297.
9. *Lopez D.A., Perez T., Simison S.N.* // Mater. Des. 2003. V. 24. P. 561.
10. *Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdasa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, Zaheer Khan* // Int. J. Electrochem. Sci. 2011. V. 6. P. 1927.
11. *Abbasov V.M., Hany M. Abd EL-Lateef, Aliyeva L.I., Ismayilov I.T., Mai M.Khalaf* // Science Ia-Fand. Science. 2012. V. 42. № 2 X. P. 176.
12. *Мамедова Н.А.* Автореф. дис. ... канд. хим. Баку: Институт нефтехимических процессов, 2000. 23 с.
13. *Мустафаев С.А.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Баку: Институт нефтехимических процессов, 2007. 39 с.
14. *Freemantle M.* Eyes on Ionic Liquids // Chem. and Engin. News. 2000. V. 78. № 20. P. 37.
15. *Мамедова Н.А., Аббасов В.М., Ахмедова С.З., Талыбов А.Г., Рзаева Н.Ш., Керимов П.Н., Шахмamedова А.Г.* // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2015. № 8. С. 26.
16. *Степанов А.В., Веселовский В.В.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 4. С. 363.