

Ю. Б. Баранова, А. Н. Гафаров, А. С. Аглиуллина

АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЕ 4-ИЗОНОНИЛФЕНОЛА

Ключевые слова: аминотетилирование, 4-изонилфенол, формальдегид, этаноламин, ПАВ, ингибиторы коррозии.

С целью синтеза активных компонентов ингибиторов коррозии изучена реакция аминометилирования 4-изонилфенола. Изучено аминометилирование 4-изонилфенола формальдегидом и моно- и диэтанолaminaми. Показано, что реакция протекает с промежуточным образованием 3-оксазалидина и его N-гидроксиэтилового производного, выступающих в качестве аминометилирующего агента. Реакция протекает в слабокислой среде и ускоряется неионогенными ПАВ. Полученные аминометильные производные 4-изонилфенола являются катионактивными ПАВ и обладают относительно высокой антикоррозионной активностью в составах ингибиторов коррозии нефтедобывающего оборудования.

Keywords: aminomethylation, 4-isononylphenol, formaldehyde, ethanolamine, SSA, corrosion inhibitors.

For the purpose of synthesis of active components of corrosion inhibitors reaction of aminomethylation of 4-Isononylphenol is studied. Aminomethylation of 4-Isononylphenol by formaldehyde both mono - and diethanol amides is studied. It is shown that reaction proceeds with intermediate education 3-oxazolidine and its N-hydroxyethyl derivative, acting as the aminomethylating agent. Reaction proceeds in the subacidic environment and is accelerated nonionic SSA. The received aminomethyl derivatives of 4-Isononylphenol are kationactive SSA and possess rather high anticorrosive activity in compositions of corrosion inhibitors of the oil-extracting equipment.

Проблема борьбы с коррозией для нефтедобывающей промышленности является весьма актуальной, так как надежность оборудования нефтепромыслов в значительной мере определяется эффективностью защиты их от коррозии. В настоящее время для защиты нефтедобывающего оборудования от агрессивного воздействия пластовых вод широко используются ингибиторы коррозии (ИК), защитный эффект которых обусловлен в зависимости от химической природы активных компонентов ИК: образованием гидрофобизирующей пленки на поверхности металлов или подавлением электрохимических коррозионных процессов [1,2].

Известно, что алкилфенолы и их функционально замещенные производные обладают антиоксидантными и антикоррозионными свойствами и применяются в качестве активных компонентов защитных присадок и ингибиторов коррозии [1,3]. В этом плане значительный интерес представляет 4-изононилфенол, производства ОАО «Нижекамскнефтехим», в качестве субстрата для синтеза активных компонентов ингибиторов коррозии. Наличие в молекуле 4-изононилфенола нуклеофильной гидроксильной группы и гидрофобного алкильного заместителя обуславливает его способность к образованию комплексов с атомами и ионами металла и гидрофобизации его поверхности. Однако нами было установлено, что хотя 4-изононилфенол обладает относительно высокой антикоррозионной активностью (71,23%) [4], но все же существенно уступает в этом отношении антикоррозионным соединениям, применяемым в настоящее время в составе ингибиторов коррозии.

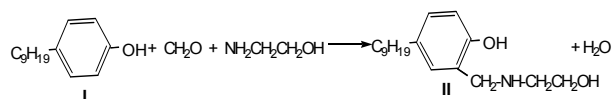
Из литературных источников известно, что в качестве химических процессов обеспечивающих повышений антикоррозионных свойств алкилфенолов могут использоваться реакции функционального метилирования, в частности, высокие антикоррозионные свойства были обнаружены у сульфометильных производных алкилфенолов.

В данной работе была изучена возможность синтеза аминометильных производных 4-изонилфенола, а так же определение антикоррозионной активности полученных соединений.

Аминотетилированные производные алкилфенолов являются катионактивными маслорастворимыми ПАВ. Широкое применение этих соединений в качестве активных компонентов антиокислительных присадок и ингибиторов коррозии объясняют в первую очередь их способностью образовывать аммониевые ионы, которые взаимодействуют с отрицательно заряженными участками металла, образуя плохо растворимые комплексные соединения типа двойных солей [6]. Поэтому практически важным направлением для создания ИК на базе алкилфенолов является исследование возможности аминотетилирования 4-изонилфенола формальдегидом и аминами.

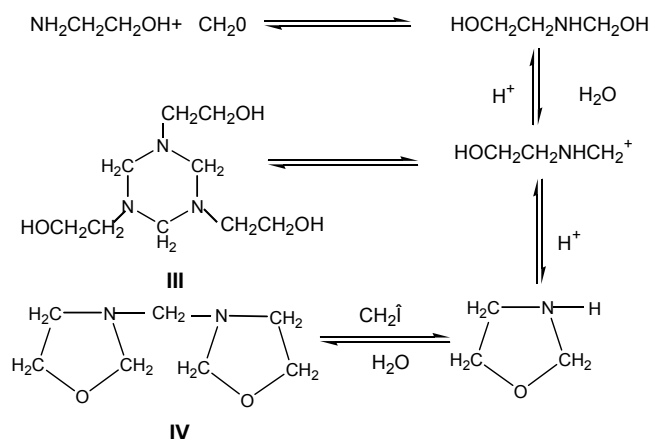
В связи с этим нами была изучена возможность конденсации 4-изононилфенола с формальдегидом и моноэтаноламинном. Выбор моноэтаноламина в качестве аминного компонента обосновывается его доступностью (производство этаноламинов, и в частности моноэтаноламина, организовано в крупном масштабе на ОАО «Оргсинтез»), а так же возможностью введения в леофильную часть молекулы субстрата дополнительной гидроксильной группировки.

Исследования показали, что при конденсации 4-изонилфенола (I) с формальдегидом и моноэтаноламином ожидается 2-(гидроксиэтиламинотетил)-4-изонилфенол (II) образуется только при использовании формальдегида в виде параформа по схеме:



Однако 4-изонилфенол практически не растворим в воде, поэтому в водной среде, например, при применении формалина реакция не идет. Попытки активировать процесс в водной среде добавлением каталитических количеств кислот не привели к успеху.

Известно, что для аминотетирования фенолов можно использовать смесь формальдегида и амина или конечный продукт их конденсации. Поэтому в качестве аминотетизирующего агента вместо смеси формальдегида и моноэтаноламина можно использовать продукты их взаимодействия, представляющие собой равновесную смесь N,N',N'' -триоксиэтилгексагидротриазина (III) и N,N' -метилден-бис-оксоэалидина (IV). Химизм процесса можно представить схемой [7]:



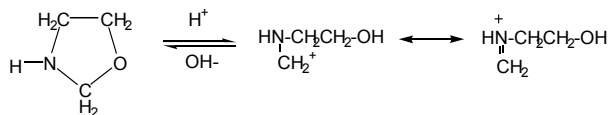
Нами было установлено, что III и IV, после удаления воды отгонкой под вакуумом, при 90°C реагируют с I с образованием II.

Эксперименты показали, что триазинное производное (III) в условиях реакции может превращаться в N,N' -метилден-бис-оксоэалидин (IV), который возможно и является аминотетизирующим производным при синтезе II.

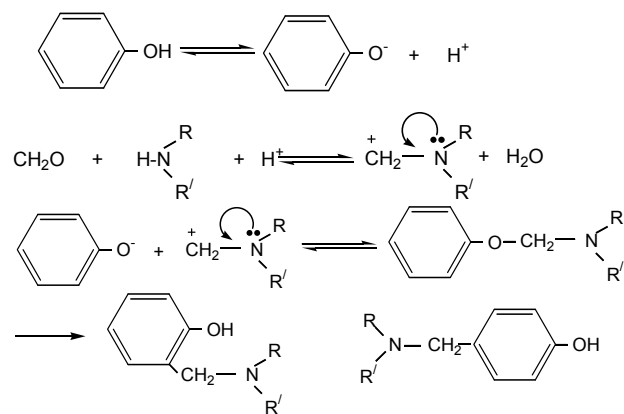
Аминотетирование 4-изонилфенола протекает в диапазоне pH = 4÷8.

Для достижения высокой степени конверсии необходимо применение избытка аминотетизирующих агентов. Изменение соотношения моноэтаноламин: формальдегид от 1:1 до 1:1,5 не приводит к изменению структуры конечного продукта.

Так как реакцию аминотетирования фенолов можно рассматривать как частный случай реакции Манниха, и в соответствии с этим можно было полагать, что с пара-изонилфенолом с замещением атома водорода в орто-положении к гидроксильной группе фенильного ядра, будет реагировать образующийся при взаимодействии формальдегида с моноэтаноламином, карбений-иммуниевый ион, обладающий свойствами электрофильного реагента:

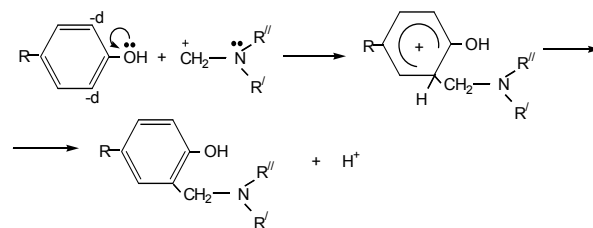


Можно полагать, что в качестве промежуточного соединения при конденсации фенолов с аминами и формальдегидом образуется аминотетильные эфиры фенолов, которые затем перегруппировываются в аминотетильные фенолы:



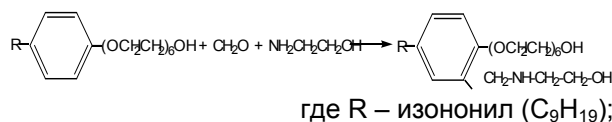
где R-изонил (C_9H_{19}); R', -H; R'', - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Однако нам не удалось получить экспериментальные доказательства образования аминотетильных эфиров фенолов. Поэтому наиболее вероятным нам представляется, что аминотетирование 4-изонилфенола протекает по общему механизму электрофильного замещения при ароматическом ядре:



где R-изонил (C_9H_{19}); R', -H; R'', - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

В пользу данного утверждения свидетельствует то, что аминотетированию подвергаются не только 4-изонилфенол, но и его полиоксиэтилированное производное Неонол АФ-9-6:

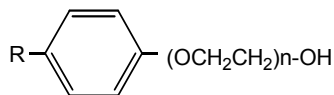


Процесс получения 2-(гидроксиэтиламинотетил)-4-изонилфенола с использованием формалина заключался в проведении на первой стадии конденсации моноэтаноламина с формальдегидом (формалином), с отгонкой воды под вакуумом из реакционной смеси образующихся продуктов конденсации, с последующим их взаимодействием с 4-изонилфенолом. Исследования выявили определенные недостатки процесса синтеза. В частности было установлено, что при такой схеме увеличиваются расходные коэффициенты в связи с тем, что при выделении продуктов кон-

денсации моноэтаноламина и формалина, образуется конденсат реакционной воды, содержащий до 10% исходного амина.

Проведенные исследования показали, что причиной, препятствующей прохождению реакции аминотетилирования при непосредственном взаимодействии 4-изононилфенола с формалином и моноэтаноламином, является фазовая термодинамическая несовместимость 4-изононилфенола с водными растворами реагентов. Для преодоления барьера термодинамической несовместимости реагентов нами было изучено влияние на реакцию неионогенных ПАВ.

Учитывая природу исходного 4-изононилфенола и используемых при его аминотетилировании реагентов (моноэтаноламин, формалин), для изменения свойств поверхности раздела фаз реакционной системы нами были выбраны неионогенные ПАВ полиоксиэтилированные алкилфенолы (Неонолы):



где R – изо- C_9H_{19} , $n = 6, 12$.

Исследования показали, что для ускорения аминотетилирования 4-изононилфенола моноэтаноламином и формалином целесообразно применение Неонола АФ-9-6.

Было установлено, что в условиях реакции при 90°C Неонол АФ-9-6 достаточно легко подвергается аминотетилированию моноэтаноламином и формальдегидом. Реакция завершается в течение 6–8 часов. Аминотетилированный Неонол АФ-9-6 обладает антикоррозионными свойствами, но по своей эффективности уступает гидроксиэтиламинотетильному производному 4-изононилфенола. При использовании Неонола АФ-9-6 конденсация 4-изононилфенола с формалином и моноэтаноламином завершается за 12–14 ч [7,9].

Экспериментальная часть

Аминотетилирование 4-изононилфенола продуктами конденсации моноэтаноламина с формалином

Процесс проводят в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром. В колбу помещают моноэтаноламин и формалин в молярном соотношении 2:3. Реакционную смесь перемешивают без нагревания в течение 30 мин, после чего колбу подсоединяют к низходящему холодильнику с

приемником и под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом при нагревании отгоняют воду до тех пор, пока не прекращается поступление воды в приемник. Затем в колбу вносят 1 моль 4-изононилфенола и перемешивают при 95–100°C в течение 12 ч. Контроль за глубиной протекания процесса проводят по растворимости продукта реакции в 5% водном растворе соляной кислоты.

Выделение продукта проводят растворением реакционной массы в бензоле, после чего полученный бензольный раствор 2–3 раза промывают водой.

В отогнанной из реакционной массы воде содержится 10–20% исходных моноэтаноламина и формалина.

Аналогичные продукты получают при аминотетилировании 4-изононилфенола продуктами конденсации моноэтаноламина с параформом.

Аминотетилирование 4-изононилфенола моноэтаноламином и формалином в присутствии Неонола АФ-9-6.

В трехгорлую круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром, помещают 11,0 г (0,05 моль) 4-изононилфенола и 6,0 г (0,012 моль) неонла АФ-9-6. Затем при работающей мешалке добавляют 4,2 г (0,07 моль) моноэтаноламина, после этого прикапывают 5,5 г (0,07 моль) формалина. Далее дают выдержку в течение 12 ч при температуре 90–95°C.

$C_{18}H_{33}O_2N$ - выход составляет 98%; молекулярная масса 293 г/моль. Вычислено N (%) 4,78. Найдено N (%) 5,09; 4,95.

Литература

1. М.А. Кобдев, М.А. Симонов, Л.М. Романуевич Журнал прикладная химия Т.64, №7, 1529 (1991).
2. С.С. Виноградова, Р.А. Кайдриков., Б.Л. Журавлев. Вестник КТУ, №11, 167 (2011)
3. Итоговый отчет НИР/ руков. А.Н. Гафаров. Казань. Договор № 192-95 от 18.05.95
4. Ю.Б. Баранова Дисс. канд.техн.наук. Казанский гос. технол ун-т, Казань. 2006. 150с.
5. Ю.Н.Шехтер, С.Э. Крейн, Л.Н. Тетерина Маслорастворимые поверхностно активные вещества.М. Химия. 1978. С.60-62,70,301
6. Т.И.Богданова, Ю.Н.Шехтер Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии.М.Химия. 1984. С.135-134,162-163,169-170.
7. Пат.РФ 2137863. 1999
8. П.С. Фахретдинов, И.Ю. Голубев, Р.Ф.Хамидуллин, Г.В. Романов Вестник КТУ, №1, 280 (2010)

© Ю. Б. Баранова – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии органических соединений азота КНИТУ, yulya-sama@yandex.ru; А.Н. Гафаров – д-р хим. наук, проф. той же кафедры; А. С. Аглиуллина – магистр КНИТУ.