

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 «Нижнекамскнефтехим», 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 повышения 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-изононилфенола, а так же определение антикоррозионной активности полученных соединений. Аминометилированные 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 аминометилирования 4-изононилфенола формальдегидом и аминами. В связи с этим нами была изучена возможность конденсации 4-изононилфенола с формальдегидом и моноэтаноламином. 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-изононилфенола (I) с формальдегидом и моноэтаноламином ожидаемый 2-(гидроксиэтиламинотетил)-4-изононилфенол (II) образуется только при использовании формальдегида в виде параформа по схеме: Однако 4-изононилфенол 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 аминотетилирования фенолов можно использовать смесь формальдегида и амина или конечный продукт их конденсации. Поэтому в качестве аминотетилирующего агента вместо смеси формальдегида и моноэтаноламина можно использовать продукты их взаимодействия, представляющие собой равновесную смесь N,N',N''-триоксиэтилгексагидротриазина (III) и N,N'-метилтен-бис-оксозалидина (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 триазиновое производное (III) в условиях реакции может превращаться в ,N'-метилтен-бис-оксозалидин (IV), который возможно и является аминотетилирующим производным при синтезе II. Аминотетилирование 4-изононилфенола протекает в диапазоне pH = 4÷8. Для достижения высокой степени конверсии необходимо применение избытка аминотетилирующих агентов. Изменение соотношения моноэтаноламин: формальдегид от 1:1 до 1:1,5 не приводит к изменению структуры конечного продукта. Так как реакцию аминотетилирования фенолов можно рассматривать как частный случай реакции Манниха, и в соответствии с этим можно было полагать, что с пара-изононилфенолом 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-изононил (C₉H₁₉); R', - H; R''-CH₂CH₂OH. Однако нам не удалось получить экспериментальные доказательства образования аминотетильных эфиров фенолов. Поэтому наиболее вероятным нам представляется, что аминотетилирование 4-изононилфенола протекает по общему механизму электрофильного замещения при ароматическом ядре: где R-изононил (C₉H₁₉); R', - H; R''-CH₂CH₂OH. В пользу данного утверждения свидетельствует то, что аминотетилированию подвергаются не только 4-изононилфенол, но и его полиоксиэтилированное производное Неонол АФ-9-6: где R - изононил (C₉H₁₉); Процесс получения 2-(гидроксиэтиламинотетил)-4-изононилфенола 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-изононилфенолом. 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 конденсации моноэтаноламина и формалина, образуется конденсат реакционной воды, содержащий до 10% исходного амина. Проведенные исследования показали, что причиной, препятствующей прохождению реакции аминометилирования 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 аминометилировании реагентов (моноэтаноламин, формалин), для изменения свойств поверхности раздела фаз реакционной системы нами были выбраны неионогенные ПАВ полиоксиэтилированные алкилфенолы (Неонолы): где R – изо-C₉H₁₉, n = 6, 12. Исследования показали, что для ускорения аминометилирования 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 аминометилированию моноэтаноламином и формальдегидом. Реакция завершается в течение 6–8 часов. Аминометилированный 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].

Аминометилирование 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 получаются при аминометилировании 4-изононилфенола продуктами конденсации моноэтаноламина с параформом. Аминометилирование 4-изононил-фенола 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) неонола 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.