

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

на правах рукописи

УДК 547.834. 27:661.714.4.

Разработка антикоррозионных ингибиторов для производства
переработки нефти и газа

Диссертация

на соискание академической степени магистра

5А321302-Химическая технология переработки нефти и газа

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Глава I. Литературный обзор. Современное состояние производства и применения ингибиторов коррозии.....	8
1. Коррозия и способы защиты от коррозии.....	8
2. Коксохимическое сырье для синтеза ингибиторов коррозии.....	13
3. Строение ингибиторов коррозии и их защитные свойства.....	15
4. Выводы по I главе.....	28
Глава II. Синтез и свойства азотсодержащих соединений на основе коксохимического сырья.....	29
1. Синтез N-[алкилбензил]пиридиниевых и N-[арилоксикарбонилметил] пиридиниевых соединений.....	31
2. Синтез пиридилглиоксиловых кислот на основе этилпиридинов.....	32
3. Синтез арилоксимонохлорацетатов на основе алкилфенолов.....	35
4. Синтез функциональнозамещенных N-[алкилбензил]-карбокси-карбпиридиний хлоридов и N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбок-сикарбпиридиний хлоридов.....	39
5. Антикоррозионные свойства функциональнозамещенных N-[алкилбензил]-карбоксикарбпиридиний хлоридов и N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксикарбпиридиний хлоридов соединений синтезированных на основе пиридилглиоксиловой и пиридинкарбоновой кислот.....	44
6. Технология производства ингибитора коррозии - ПГК-5.....	57
7. Характеристика готового продукта.....	57
8. Описание технологического процесса и схемы.....	60
9. Выводы по II главе.....	64
Основные результаты и выводы.....	65
Список литературы.....	66
Приложения	77

Введение

Актуальность темы. Внедрение интенсивных методов воздействия на нефтяные пласты с целью повышения нефтеотдачи ведет к росту обводненности добываемых нефтей и порождает серьезные коррозионные проблемы, связанные с разрушением оборудования скважин: насосно-компрессорных труб и обсадных колонн, а также наземного оборудования и коммуникаций. Металлоемкое подземное и наземное нефтепромысловое оборудование и трубопроводы подвержены интенсивной коррозии под действием таких агрессивных агентов, как сероводород, углекислый газ, кислород, органические кислоты, а также в результате жизнедеятельности сульфатовосстанавливающих бактерий. Ущерб от коррозии исчисляется многими миллионами суммами.

Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов коррозии. Применение ингибиторов является одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией.

Несмотря на привлечение к проблеме коррозии значительных научных сил и организацию промышленного производства ингибиторов на ряде заводов, потребность в ингибиторах коррозии в нефтегазодобывающей промышленности удовлетворяется только на 60-70 % (потребность свыше 100 тысяч тонн в год).

Одним из потенциальных видов сырья для получения новых марок ингибиторов коррозии, могли бы быть продукты коксохимического синтеза – изохинолиновая фракция и каменноугольные хинолиновые основания (КХО), содержащие в своем составе пиридиновые и хинолиновые основания. Так, производство этих продуктов организовано на коксохимическом производстве Нижнетагильского металлургического комбината.

Алкилирование аминов различными галоидными алкилами получаемыми по реакции хлорметилирования, до недавнего времени было основным способом получения четвертичных аммониевых солей и ингибиторов коррозии

на их основе. Подобным образом получают ингибиторы коррозии типа «Катамин» и «Катапин».

Нам представляется интересным произвести синтез соответствующих четвертичных аммониевых солей на основе аминов гетероциклического ряда и получить пиридиновые соли на основе хлорметилованных алкилбензолов и алкилфеноксимонохлорацетатов и их оксиэтилированных производных, а также сопоставить антикоррозионное действие полученных соединений.

Ранее были получены индивидуальные модельные соединения на основе хинолина, изохинолина, о- и м-толуидинов и установлена их высокая эффективность как ингибиторов коррозии в солянокислотных и сероводородсодержащих водных средах.

Представляет большой научный интерес систематическое исследование антикоррозионных свойств получаемых пиридиновых и карбоксикарбпиридиновых солей алкилфеноксимонохлорацетатов и их оксиэтилированных производных от их структуры: длины углеводородных радикалов в фенильной группировке и степени оксиэтилирования.

В связи с этим, синтез и исследование свойств неизвестных ранее пиридиновых и карбоксикарбпиридиновых соединений на основе коксохимического сырья и алкилфенолов, а также путей их практического применения представляет собой проблему, имеющую теоретическое и прикладное значение.

Объекты и предметы исследования

Пиридилкетокрбонные и карбоновые кислоты, алкилфенолы, фенолы, алкилароматические углеводороды и ингибиторы коррозии, синтез и определение антикоррозионных свойств соединений.

Цели задачи исследования:

- Разработка новых экологически чистых энерго- и ресурсосберегающих и экспортоориентированных продуктов.
- Исследование процесса синтеза новых ингибиторов коррозии.

- Исследование процесса новых ингибиторов отложений минеральных солей на базе местного сырья.

- Разработка технологии производства новых ингибиторов коррозии.

Научная новизна.

Синтезированы серии функциональнoзамещенных N-[алкилбензил]карбокcикарбпиридиний хлоридов и N-[алкил-феноксикарбонилметил]-карбокcикарбпиридиний хлоридов и проведены систематические исследования их синтеза и свойств.

Установлено, что ряд синтезированных аммониевых соединений обладает высокими антикоррозионными свойствами в солянокислых водных средах, а также высокоминерализованных сероводородсодержащих водных средах.

Основные задачи и гипотеза исследования.

Металлоемкое подземное и наземное нефтепромысловое оборудование и трубопроводы подвержены интенсивной коррозии под действием таких агрессивных агентов, как сероводород, углекислый газ, кислород, органические кислоты, а также в результате жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Ущерб от коррозии исчисляется многими миллионами сумов.

Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов коррозии.

В связи с этим, синтез и исследование антикоррозионных свойств неизвестных ранее пиридиновых и карбокcикарбпиридиновых соединений и нахождению путей их рационального использования является актуальной задачей.

Обзор литературы по теме исследования:

Для выполнения данной темы была анализирована литература зарубежных и отечественных стран в данной области за последние 15 лет.

Материалы данной работы были опубликованы и обсуждались на лабораторных семинарах и заседаниях УзКФИТИ. Результаты работы опубликованы в:

1. Тезис-докладе «Синтез производных фентилглиоксиловой кислоты и исследование их ингибирующих свойств в процессах солеотложений» в XXIV – научно-технической конференции молодых ученых, магистрантов и студентов бакалавриата. <<Умидли кимёгарлар-2015>>.

2. Тезис-докладе «Ингибиторы коррозии для защиты нефтеперерабатывающего оборудования на основе коксохимического сырья» в Республиканском межвузовском сборнике (ЧАСТЬ I), посвященном актуальным вопросам в области технических и социально-экономических наук. Ташкентский химико-технологический институт, 2015.

Характеристики методик, применяемых в исследовании:

Эксперименты по синтезу органических соединений проводились по утвержденном методом в лаборатории органического синтеза. Физико-химические исследование синтезированных соединений проводились современными методами ГЖХ анализа и ИК-спектроскопии.

Теориретического и практического значения результатов исследования. Полученные результаты по синтезу новых органических осединений могут быть использование при подготовки кадров по специальности технологии органического синтеза. Показана перспективность синтезированных соединений в качестве ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования в сероводородсодержащих водных средах и в солянокислых водных средах с высокой степенью антикоррозионной защиты.

Разработана технологическая схема получения нового высокоэффективного ингибитора коррозии.

Объем и структура работы. Основное содержание работы изложено на 77 страницах компьютерного текста и состоит из введения, литературного обзора (Гл. I), экспериментальной части (Гл. II), полученные результаты и их выводов, приложения, список использованной литературы, содержит 13 таблиц и 26 рисунков.

Глава I. Литературный обзор

Современное состояние производства и применения ингибиторов коррозии

1. Коррозия и способы защиты от коррозии

Общая добыча и переработка нефти в мире достигает 3 млрд. тонн/год, газа – два триллиона м³/год, производство металла до 500 млн. тонн/год, общий металлофонд – десятки млрд. тонн/год [1]. В СНГ добывается около 500 млн. тонн нефти в год (с тенденцией к сокращению). За последнее десятилетие металлофонд страны удвоился и достигает в настоящее время более 50 млн. тонн. За то же время производство ингибиторов коррозии и других средств защиты выросло только на 15 % [2].

Значительная часть металлофонда, ориентировочно до 70-80 %, контактирует с нефтью, газом, нефтепродуктами и защищается от коррозии и коррозионно-механического износа с помощью продуктов переработки нефти и продуктов нефтехимического синтеза.

Ежегодные убытки от коррозии в США составляют 15 млрд. долларов, в ФРГ – 7 млрд. марок, в Англии – более 1 млрд. фунтов стерлингов. Соответствующие цифры для Австралии равны 160 млн. фунтов стерлингов, для Индии – 1,5 млрд. рупий. В России в результате коррозии теряются 16-18 млн. тонн стали и чугуна в год [3].

Огромные потери от коррозии – материальные, экономические и особенно экологические (более 30-35 %) связаны непосредственно с добычей, хранением, транспортировкой и переработкой нефти. [4-6].

Согласно Международному стандарту ИСО 8044, коррозия – это физико-химическое взаимодействие между металлом и средой, в результате которого изменяются свойства металла и часто происходит ухудшение функциональных характеристик металла, среды или включающей их технической системы.

Среди антикоррозионных мероприятий особое внимание заслуживает способ защиты металлов от коррозии путем введения в коррозионно-агрессивную среду ингибиторов коррозии. Применение ингибиторов является

одним из наиболее эффективных и экономически целесообразных методов борьбы с коррозией.

Под термином ингибиторы коррозии (от латинского *inhibit* – сдерживать, останавливать, предотвращать) понимаются химические вещества, влияющие на физико-химические процессы в коррозионной системе и способные предотвращать, сдерживать или останавливать коррозию, уменьшать наносимый ею вред. То есть это вещества, способные сохранять функциональные свойства (функцию желательности, полезности, потребительскую стоимость) металла, металлических поверхностей и металлоизделий.

Ингибиторы, введенные в агрессивную среду в очень малых количествах, способны уменьшать скорость коррозии во много раз. Использование ингибиторов и ингибированных материалов позволяет подавлять коррозию практически в любых средах: в воздушной атмосфере и в атмосфере агрессивных газов; в пресной и морской воде; в охлаждающих жидкостях; в гетерогенных системах типа вода - углеводороды; в моторных маслах; при воздействии кислот, оснований и сильных окислителей.

Применение ингибиторов стабилизирует ход процесса, сокращает простои, связанные с ремонтом оборудования, позволяет использовать более дешевые конструкционные материалы, например, низкоуглеродистые стали вместо легированных, улучшает санитарно-гигиенические условия труда. Применение ингибиторов не требует существенной переделки технологических схем и процессов, а в ряде случаев даже упростить их.

Основным сырьем для производства ингибиторов коррозии в настоящее время являются пиридиновые основания, низкомолекулярные и высокомолекулярные амины и оксиамины, жирные синтетические кислоты, высокомолекулярные спирты, хинолиновые основания, имидазолины, производные тиомочевины, уротропина, фосфорсодержащие соединения, а также побочные продукты производства синтетических каучуков, коксохимического и нефтехимического производства.

В подавляющем большинстве органические ингибиторы коррозии – поверхностно-активные вещества (ПАВ), т.е. соединения, проявляющие поверхностную активность – меняющие термодинамические характеристики (свободную поверхностную энергию, энтальпию, энтропию, энергию активации, изобарно-изотермический потенциал) на различных фазовых поверхностях раздела [7-9, 10-15].

По «происхождению» (также аналогично ПАВ) ингибиторы коррозии можно разделить на естественные – содержащиеся в нефти, нефтепродуктах, продуктах переработки сланцев, углей, торфа, древесины и другие; на специально синтезируемые на базе химического и нефтехимического сырья и на ингибиторы, извлекаемые как побочные продукты основных производств и из отходов производства.

По механизму действия водорастворимые ингибиторы коррозии делятся на анодные, катодные и анодно-катодные (смешанные), в зависимости от того, какую реакцию коррозионного процесса они тормозят. Как ПАВ, водорастворимые органические ингибиторы коррозии, в зависимости от химического строения, наличия тех или иных активных групп, молекулярной массы, длины углеводородных радикалов, гидрофильно-липофильного (ГЛБ) и олеофильно-гидрофильного (ОГ) баланса могут принадлежать к неполноценным ПАВ – смачивателям металла и к полноценным ПАВ – гидрофобизаторам металлических поверхностей в полярных жидкостях (вода, электролиты) [10-15,31,32]. Аналогично всем ПАВ, водорастворимые ингибиторы коррозии также делятся на анионоактивные (олефин-сульфонаты, сульфаты и другие), катионоактивные (четвертичные аммониевые основания и другие), амфолитные-амфотерные (сульфоамины и другие), и неионогенные (оксиэтилированные алкилфенолы, спирты, амины и другие) [10,13,30,31]. Водомаслорастворимые ингибиторы коррозии, гидрофильные группы в молекулах которых, обеспечивают растворимость (разбавляемость, микроэмульгирование) в воде, а достаточно длинные углеводородные радикалы – растворимость в неполярных углеводородах (маслах), относятся к ПАВ

третьей группы и имеют максимальную поверхностную активность на границе раздела масло – вода - металл.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии имеют разветвленную углеводородную часть, обеспечивающую растворимость всей молекулы в маслах, и одну, две или более гидрофобные или гидрофильные группы, чаще всего карбоксильную, сульфо -, нитро -, amino -, амидо -, и имидосложно-эфирные и прочие группы [8, 9, 10, 13, 31]. Маслорастворимые ПАВ слабо поверхностно-активны или инактивны на границе раздела масло-воздух, но весьма активны на границах раздела в системе металл – электролит – масло - воздух. Маслорастворимые ингибиторы коррозии относятся к четвертой группе полноценных (большинство) или к пятой группе неполноценных ПАВ, – например, высокомолекулярные ингибиторы – пленкообразователи, используемые в ПИНСах и ЛКМ, некоторые естественные ингибиторы типа асфальтенов, битумов и другие [8-10, 13, 31, 32].

Проведенные исследования позволили классифицировать маслорастворимые ингибиторы коррозии на защитные присадки хемосорбционного типа – доноры электронов и акцепторы электронов; защитные присадки экранирующего, адсорбционного типа, быстродействующие и водо-вытесняющие компоненты, противокоррозионные присадки, обладающие, как правило, и противоокислительным действием [5-10, 13].

«Сырая» нефть представляет собой коллоидную жидкость от светлого до темного (черного) цвета с содержанием серы от сотых долей процента до 2-3 % и более. Общее потенциальное содержание сернистых соединений составляет 10-15 % от общего количества добываемой нефти, азотистых соединений от 0,4 до 1,0 %. Количество пластовой воды в добываемой сырой нефти может достигать 80-90 %, сероводорода – до 10-25 % [9, 32].

Нефть, помимо коррозионно-агрессивных неорганических и органических веществ, стимуляторов коррозии, содержит значительные количества естественных ингибиторов коррозии – водо-, водомасло-, и маслорастворимых. К естественным ингибиторам коррозии относятся, прежде всего,

высокомолекулярные асфальто-смолистые вещества – нейтральные смолы, асфальтены, содержащиеся в нефтях от 1-2 до 20 % и более. Эти вещества и продукты их дальнейших термических и термоокислительных превращений концентрируются в дальнейшем в тяжелых продуктах переработки нефти (гудронах, битумах) и используются как эффективные средства защиты от коррозии [9, 32].

Эффективными естественными ингибиторами коррозии являются основные и нейтральные азотистые соединения нефти – гомологи пиридина, хинолина, акридина и другие [35].

Естественные азотистые гетероциклические соединения и их производные – пиридиновые основания, оксипиридины, хинолины, изо - и оксихинолины, имидазолины, оксазолины и другие являются теми природными маслорастворимыми ингибиторами, которые, наряду со смолистыми соединениями, защищают металл от коррозии при добыче, хранении, транспортировании и переработке нефти [23-26, 31]. Кроме того, выделенные основные азотистые соединения нефти широко используются как ингибиторы коррозии или как компоненты комбинированных ингибиторов коррозии и ингибированных нефтепродуктов.

К важнейшим естественным ингибиторам коррозии относятся нафтеновые кислоты и другие кислородсодержащие соединения нефти. Нафтеновые кислоты концентрируются при переработке нефти в легких и средних масляных фракциях. Выделенные нафтеновые кислоты и их производные (мыла, амиды, сложные эфиры) широко используются в качестве ингибиторов коррозии в топливах, маслах, смазочно-охлаждающих жидкостях, моюще-консервационных шампунях, ПИНСах, ЛКМ [32-35].

Из вышеизложенного следует, что актуальной задачей является производство высокоэффективных ингибиторов коррозии на основе дешевого и недефицитного сырья. В качестве такого сырья могут быть использованы продукты коксохимического синтеза.

2. Коксохимическое сырье для синтеза ингибиторов коррозии

Каменные угли являются крупным источником органического сырья. Значимость его в ближайшее время существенно возрастет в связи с истощением запасов нефти, что приведет к необходимости расширения применения углей для получения химических продуктов и жидкого топлива, потребует более рационального использования углей в процессах пиролиза.

Основными процессами, с помощью которых уголь может быть превращен в ценные компоненты для химической промышленности, являются экстракция, окисление, полукоксование и коксование, газификация, терморазложение и гидрогенизация. Существуют и специальные методы химической переработки угля, находят также широкое применение отходы его добычи и переработки [16].

Высокотемпературное коксование углей является наиболее распространенным в настоящее время процессом термической переработки угля. Суммарная производительность коксохимических заводов мира превышает 350 млн. тонн кокса в год, а перерабатывается ежегодно около 500 млн. тонн обогащенных коксующихся углей [17].

Продукты, выделяемые при коксовании угля, широко используются в производстве пластмасс, красок, средств защиты растений, пластификаторов и связующих веществ, ингибиторов коррозии металлов, стабилизаторов, адсорбентов и углеродных материалов, в органическом синтезе для получения гетероциклических и ароматических полициклических углеводородов, фенолов и оснований [19, 21, 22].

При коксовании 1 тонны угля образуется: 120-150 кг коксового газа, 10-11 кг сырого бензола, 80-90 кг аммиачной воды и другие продукты, выход которых зависит от типа угля, глубины его помола, а также параметров процесса [20, 21].

При коксовании, вследствие того, что в зоне пиролиза температура достигает 900°C , продукты термического разложения угля претерпевают существенные изменения в результате протекания реакций крекинга и ароматизации. Основными компонентами коксового газа являются метан и

водород, а также относительно небольшие количества аммиака, сероводорода, цианистого водорода и оксидов углерода.

В жидких продуктах – сыром бензоле, улавливаемом из коксового газа поглотительным маслом, и каменноугольной смоле, конденсирующейся после охлаждения газа, - присутствуют в основном ароматические углеводороды [17].

Каменноугольная смола, получаемая при коксовании углей, представляет собой вязкую жидкость темного цвета с плотностью более единицы, обладающую специфическим запахом. Выход смолы составляет 2,8-3,5% от веса сухой угольной шихты [18].

В состав смолы входит несколько тысяч разнообразных соединений, большинство из которых содержится в незначительных количествах. В настоящее время выделено лишь около 300 индивидуальных соединений. Основная масса смолы состоит из многоядерных ароматических углеводородов, содержащих в молекуле два и более бензольных колец. К ним относятся нафталин $C_{10}H_8$, антрацен $C_{14}H_{10}$, хризен $C_{18}H_{12}$ и многие другие. Содержание парафиновых и нафтеновых углеводородов в смоле очень мало. Кислородсодержащие соединения представлены фенолом C_6H_5OH , крезолами $C_6H_4CH_3OH$, ксилолами $C_6H_3(CH_3)_2OH$, а также многоатомными фенолами и нейтральными кислородными соединениями. Азотсодержащие соединения смолы состоят из соединений основного и нейтрального характера. Азотистые основания представлены пиридином C_5H_5N , хинолином C_9H_7N и их метилированными гомологами. Из нейтральных соединений в заметных количествах имеются индол C_8H_7N , карбазол $C_{12}H_9N$ и другие. Тиофен C_4H_4S , тиофтен C_8H_6S и их гомологи составляют значительную часть серосодержащих соединений смолы.

3. Строение молекул ингибиторов коррозии и их защитные свойства

За последние пятнадцать – двадцать лет появилось много работ, в которых делается попытка найти корреляцию между защитным действием и самыми различными характеристиками молекул ингибитора: объемом радикала,

площадью поверхности перекрываемой радикалом и его разветвленностью, растворимостью ингибитора, диэлектрической проницаемостью, дипольным моментом, потенциалом ионизации молекул ингибитора, электронодонорными и электроноакцепторными свойствами заместителей и т.п. [37].

Многочисленные данные по влиянию строения молекул ингибитора на их защитные свойства можно условно разделить на две группы: 1) влияние химической структуры молекул на их защитные свойства; 2) влияние электронной структуры молекул на их защитные свойства.

Первая группа зависимостей связывает защитные свойства органических ингибиторов с такими структурными характеристиками молекул как длина и разветвленность радикала, его объем, площадь поверхности металла, перекрываемой молекулой ингибитора при его адсорбции, местоположением и количеством кратных связей в молекуле ингибитора и т.п. Вторая группа зависимостей связывает защитные свойства ингибиторов с электронной плотностью на адсорбционном центре молекулы, на которую существенное влияние оказывают природа и положение различных заместителей. Влияние природы заместителя на электронную плотность адсорбционного центра молекулы ингибитора может быть учтено G - константами Гаммета – Тафта [37].

Влияние химической структуры молекул ингибиторов на их защитные свойства

В первых работах по ингибиторам найдено, что защитные свойства большинства из них существенно зависят от их химического строения молекул. Было установлено, что в сходных гомологических рядах замещенных анилинов, алкилпиридинов, имидазолинов, алифатических и ароматических аминов, производных хинолинов, акридинов, бензимидазолов, гексаметиленаминов, продуктов конденсации аминов и других соединений, эффективность ингибирования увеличивается с увеличением молекулярной массы заместителя. Так, например, эффект ингибирования коррозии железа в соляной кислоте

продуктами конденсации алифатических аминов $(C_nH_{2n+1})_2NH$ с жирными кислотами $C_nH_{2n+1}COOH$ возрастал с увеличением числа атомов углеводородной цепи продукта конденсации [27].

Л.И.Антропов [32] на примере замещенных пиридина показал, что их эффективность по отношению к железу в 0,5 М H_2SO_4 зависит от числа атомов углерода в боковой цепи молекулы пиридина.

На примере гомологического ряда диэтилалкиламинов $RN(C_2H_5)_2$, показано [33], что длина алкильного заместителя, а также связанная с ней поверхностная активность оказываются решающими факторами, определяющими защитные свойства аминов в кислых средах. Между логарифмом скорости коррозии и числом углеродных атомов в молекуле заместителя наблюдается линейная зависимость.

Наличие подобных зависимостей связывается с экранирующим (блокировочным) действием такого рода ингибиторов, причем углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, обычно направлены в сторону раствора и отталкивают воду и частицы агрессивной среды от поверхности металла. При этом наряду с гидрофобностью, эти группы обеспечивают экранирование значительных участков поверхности.

Существенное влияние на ингибирование может оказывать пространственное строение молекул органических ингибиторов. Поскольку радиус действия химических сил между адсорбированной молекулой и поверхностью металла мал, то это требует минимальных стерических помех [33]. Поэтому при адсорбции, например, аминов, стерические помехи будут возрастать от первичных к вторичным и третичным аминам и, следовательно, эффективность защитного действия этих аминов будет убывать в ряду: $RNH_2 > R_2NH > R_3N$, что наблюдается на практике.

В [32] подчеркнута важная роль стерических факторов при ингибировании кислотной коррозии четвертичными солями аммония, в которых атом азота с заместителями имеет форму тетраэдра. Экранирование атома азота заместителями может значительно затруднить его взаимодействие с

поверхностными атомами железа. Сопоставление защитных свойств четвертичных солей аммония с имеющими аналогичное строение солями сульфония, но у которых атом серы пространственно не затруднен, показывает более высокую эффективность последних.

Значительная роль стерического фактора установлена и в случае ингибирования коррозии стали замещенными четвертичными солями фосфония [32,34]. Среди солей $[(C_6H_5)_3PCN_3]I$, $[(C_6H_5)_3PC_6H_{11}]I$ и $[(C_6H_5)_3PCN_2C_6H_5]I$ при ингибировании коррозии стали в H_2SO_4 наиболее эффективным является метильное производное, наименее – бензильное. Это обусловлено тем, что метильный радикал наименее искажает структуру тригональной бипирамиды трифенилметилфосфонийиодида, что способствует созданию более прочной связи металл – ингибитор за счет эффективного использования d – орбиталей фосфора. Бензильный радикал создает наибольшее искажение направлений валентных связей в молекуле трифенилбензилфосфонийиодида, что приводит к стерическим и энергетическим затруднениям при адсорбции.

В ряде работ, обзор которых дан в [34], установлены закономерности, связывающие защитные свойства ингибиторов с такими особенностями химической структуры молекул, как изомерия, разветвленность углеродистых цепей, конформационные и геометрические особенности молекул, объем заместителя, радикала и т.п. Однако существуют и многочисленные примеры нарушения установленных закономерностей, применение этих закономерностей ограничено небольшим кругом соединений, а объяснение их носит во многом эмпирический характер.

Эти недостатки заставили искать более универсальный подход, основанный на электронных представлениях органической химии и теории поверхностных явлений.

Влияние электронной структуры органических соединений на их ингибирующие свойства

Защита металлов от коррозии ингибиторами часто связана с химической адсорбцией, включающей изменение заряда адсорбирующегося вещества и перенос заряда с одной фазы на другую. Вступая во взаимодействие с незавершенными d – орбиталями, гетероатом молекулы ингибитора выступает в качестве донора электронов. Очевидно, что прочность связи металл – ингибитор будет зависеть от величины электронной плотности на адсорбционно-активном атоме ингибитора. Поэтому особое значение приобретает электронная структура ингибиторов. Электронная плотность на атомах функциональных групп, являющихся реакционным центром, влияет на прочность адсорбционной связи. Кроме того, прочность связи зависит и от свойств металла, а также от поляризуемости функциональной группы [29, 30].

В состав большей части органических ингибиторов входит, по крайней мере, одна полярная группа с атомом азота, серы, кислорода, а в некоторых случаях селена и фосфора.

В связи с этим большой интерес представляют работы, в которых пытаются связать ингибирующие свойства органических соединений с их структурными особенностями. В этой области обширные исследования были проведены Хаккерманом [39], который сформулировал основные положения адсорбционной теории органических ингибиторов. По этой теории ингибирующие свойства многих соединений определяются электронной плотностью на атоме, являющемся основным реакционным центром. С увеличением электронной плотности у реакционного центра хемосорбционные связи между ингибитором и металлом усиливаются. Исследуя ингибирующие свойства пиридина и его производных, Хаккерман установил, что защитные свойства этих соединений, т.е. способность уменьшать коррозию, действительно увеличиваются по мере увеличения электронной плотности на атоме азота в ряду: пиридин < 3 –метилпиридин < 2 –метилпиридин < 4 –метилпиридин.

То же наблюдается у алифатических и циклических аминов: чем больше электронная плотность на атоме азота, тем более эффективен ингибитор.

Циклические амины – лучшие ингибиторы по сравнению с алифатическими аминами, у которых электронная плотность на азоте существенно меньше.

Аналогичные исследования ингибирующих свойств аминов и тиолов и их производных было выполнено Риггсом [40], который в согласии с теорией получил хорошее совпадение экспериментальных результатов с теоретическими предпосылками, связывающими защитные свойства ингибиторов с электронной структурой.

Трабанелли, Фисупа и Карассити [41] распространили эти воззрения на механизм действия летучих ингибиторов коррозии. Изучая алициклические амины (циклогексиламин и дициклогексиламин) и их производные, авторы установили, что эффективность ингибиторов заметно растет с увеличением электронной плотности на атоме азота, которая определяется электронно-отталкивающим эффектом заместителей.

В связи с этим особый интерес представляет определение электронной плотности на атоме, являющимся центром реакции, а также установление основных закономерностей ее изменения. Особое значение последнее имеет для ароматических и гетероциклических соединений, поскольку у них электронная плотность на реакционном центре может сильно меняться при введении различных заместителей.

Эффективность функционального атома в адсорбционных процессах при равной стабильности соединений изменяется в следующем ряду: селен > сера > фосфор > азот > кислород, что, по мнению Трабанелли и Карассити [41], может быть объяснено меньшей электроотрицательностью элементов слева, вследствие чего их соединения легче поляризуются. Многочисленными экспериментами установлено, что амины и другие азотсодержащие ингибиторы обладают лучшими защитными свойствами, чем кислородсодержащие соединения (спирты, органические кислоты, альдегиды). В свою очередь серусодержащие соединения (тиокарбаматы, тиосемикарбазиды, тиоцианаты) эффективнее соответствующих азотсодержащих соединений (карбаматов,

семикарбазидов, цианатов). Селенфосфорорганические соединения эффективнее тиофосфорорганических [41].

Если допустить, что у органических соединений при первой ионизации происходит отрыв одного из электронов неподеленной пары, то мерой электронной плотности на атоме азота может служить ионизационный потенциал. Хаккерман и Макрайдис предлагают в связи с этим считать: чем меньше ионизационный потенциал, тем лучше должно адсорбироваться соединение: этиламин ($I_{\text{ион}}=3,32$ эВ) лучше адсорбируется, чем этиловый спирт ($I_{\text{ион}}=10,6$ эВ).

Для соединений с одинаковыми гетероатомами, но с различной структурой, определяющую роль в защитном эффекте играет природа функциональной группы. Так спирты менее эффективны, чем альдегиды и кетоны, органические кислоты, что связано с электронной плотностью на карбонильном атоме кислорода.

Важная роль электронной плотности на адсорбционно-активном гетероатоме, подтверждена в работах Антропова. Л.И. [43]. Найдена корреляция между защитной концентрацией алифатических аминов RNH_2 , R_2NH , R_3N и величиной pK_a , являющейся мерой основности амина и зависящей от величины зарядов на атомах азота в свободном и адсорбированном состоянии. Эта зависимость имеет вид:

$$\lg C_{\text{защ}} = a + b + pK_a,$$

где a и b – константы.

Установлено, что величина b снижается в ряду: первичные, вторичные, третичные амины, что обусловлено стерическими затруднениями при адсорбции аминов.

В работах [44, 45] был проведен ряд теоретических расчетов зарядов на атомах азота в молекулах азотсодержащих ингибиторов и получено качественное соответствие между эффективностью действия ингибитора и зарядом на атоме азоте.

Квантово – химические расчеты электронных структур молекул азотсодержащих ингибиторов в свободном и адсорбированном состоянии показывают, что они значительно отличаются. Установлено, что в адсорбированном комплексе ингибитор – металл заряд перераспределен на атомы металла, что соответствует донорно-акцепторной связи. Молекулы ингибитора проявляют в этом случае донорную функцию.

Было установлено, что введение в молекулы ингибиторов, содержащих адсорбционно-активный гетероатом функциональных групп NH_2 , - CO_2 , - COO , - CNS , - CN и другие, являющихся донорами электронов по отношению к гетероатомам значительно усиливает защитные свойства.

Донею с сотрудниками [42], излагая свои взгляды на механизм действия органических ингибиторов коррозии, показал, что защитные свойства органических соединений при коррозии железа в серной кислоте являются функцией констант Гаммета и Тафта, определяющих электронную плотность на реакционном центре.

Обширные исследования в этом направлении выполнил также Григорьев с сотрудниками [44], который также связал ингибирующий эффект органических соединений с природой заместителей, используя при этом уравнение Гаммета, применяющееся в органической химии для оценки скоростей реакции.

Уменьшение электронной плотности на адсорбционном центре ингибитора должно снижать специфическую адсорбцию. От взаимодействия этих двух факторов и зависит ингибирующий эффект. Падение защитного эффекта аминов при снижении нуклеофильности заместителей (от $G < 0$ до $G = 0$) объясняется, вероятно, одновременным изменением физической адсорбции и поверхностной концентрации специфически адсорбированных частиц. Насколько это объяснение правомерно, сказать трудно, так как в основу рассуждений авторов положено, что потенциал нулевого заряда железа равен 0, а это оспаривается многими исследователями и не без оснований. При рассмотрении зависимости ингибирующих свойств органических соединений от

молекулярной структуры следует также упомянуть работы Хаккермана [47] по адсорбции органических веществ с длинной углеводородной цепью из органических растворителей. Эти работы показали, что между адсорбируемостью соединений и их способностью ингибировать коррозионный процесс в кислотах имеется аналогия: чем лучше адсорбируется вещество, тем сильнее его защитные свойства. Из работ других исследователей вытекает, что по степени адсорбируемости алифатические соединения различных классов располагаются в следующий ряд: кислоты > амины > спирты > эфиры. Молекулы органических веществ, содержащие активные группы – доноры электронов (- CN, - CNS, - CNO, - CO, - CHO, - NH₂) адсорбируются химически на поверхности металлов, имеющих незаполненные электронные орбитали. Высокой адсорбционной способностью отличаются этиленовые и особенно ацетиленовые производные, вследствие взаимодействия ПИ – электронов с поверхностными атомами металла. Адсорбция поверхностно-активных веществ возрастает с увеличением их молекулярного веса и дипольного момента.

Джонс [30] запатентовал реакцию диаминов с кислотами, которые получают частичным окислением некоторых жидких углеводородов.

Линдберг запатентовал соль, представляющую собой аминопропилаллоамин, нейтрализованный нефтяной сульфокислотой. В эту композицию добавляется небольшое количество препарата, бактерицидного по отношению к действию сульфатовосстанавливающих бактерий.

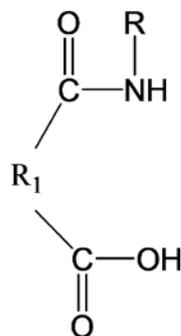
Гандерсон и Керст [30] запатентовали олеилтриацетилтриэтилентетрамин, олеилдистеароилпропилендиамин, нафтеноилтриацетил – триэтилентетрамин и другие подобные соединения, которые эффективны в сернистых нефтях при концентрации 0,006 %.

В одном английском патенте [30] предлагается использовать жирный нефтерастворимый амид алифатического диамина, например моноамид олеиновой кислоты этилендиамина.

Моноамины с прямой цепью менее эффективны, чем диамины, и не находят широкого применения в качестве ингибиторов коррозии.

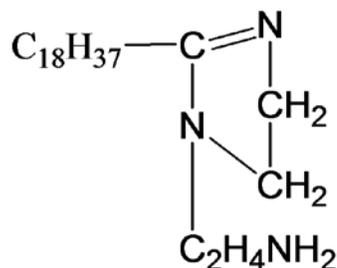
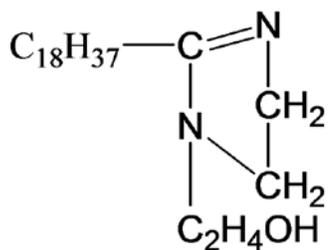
Полиэтокселированные материалы имеют то преимущество, что можно получить ингибитор с почти требуемой степенью растворимости. Степень растворимости или диспергируемости в соответствующей фазе имеет важное значение, определяя шансы ингибитора достичь и закрепиться на поверхности. Растворимость в воде возрастает с увеличением в молекуле числа групп окиси этилена. Это позволяет придать соединениям, являющимся хорошими потенциальными ингибиторами, но нерастворимыми и поэтому малоэффективными, достаточную растворимость и обеспечивает возможность достигнуть поверхности. Этокселированные диамины являются хорошими ингибиторами.

Амфотерные материалы – производные жирных алифатических кислот – дают хорошие результаты при применении их в качестве ингибиторов коррозии. Найдено, что соединения со структурой $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{COOM}$ или $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM})_2$, где R – C_{18} и M – щелочной металл или водород, являются особенно эффективными ингибиторами коррозии. Андерсен [30] запатентовал соединения этого типа, а также соли щелочноземельных металлов этих соединений. Стромберг и Хьюз [30] запатентовали амидокислоты с общей формулой:



где R – 6 – 12 атомов углерода, а R_1 – CH_2 .

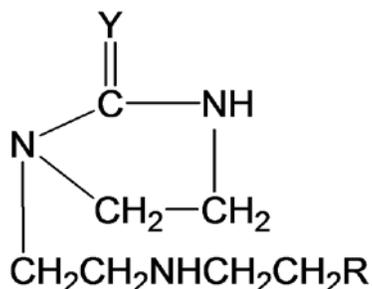
Второй класс ингибиторов – имидазолины – используются непосредственно, или в виде их солей и производных. Большое число различных имидазолинов, применяемых в качестве ингибиторов коррозии, описано в патентной литературе. Примеры типичных представителей имидазолинов следующие:



Прие [30] сконденсировал 1-этиламино-2-гептадецилимидазолин с окисью этилена. Далее, взаимодействием с P_2S_5 он модифицировал этот продукт и получил ингибиторы, которые, как показали лабораторные испытания, эффективны при концентрации 10 мг/л.

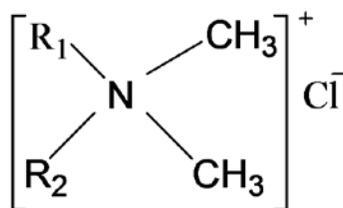
Подобным образом Хьюз [30] получил бис – имидазолин реакцией полиамина с дикарбоновой кислотой с последующим присоединением окиси этилена. Стерлин [30] приводит способ получения имидазолинов при реакции олеиновой кислоты с аминоэтилэтаноломином. Литл [30] получил ингибиторы при взаимодействии триэтаноламина с димерной кислотой, Хьюз [30] синтезировал ингибиторы, содержащие как имидазолин, так и имидазолиновое кольцо, используя реакцию этоксилированного амина с альдегидом и кислотой; при концентрации 10 мг/л эти ингибиторы эффективны в кислых нефтяных средах.

Соли имидазолинов – эффективные ингибиторы коррозии – описаны Стерлином и Лавизи [30], причем Стерлин считает, что эффективными ингибиторами коррозии являются имидазолиновые соли себаценовой, Лавизи – салициловой, а Хьюз [30] - олеиновой кислоты. Хьюз [30] получил имидазолидиноны и имидазолидинтионы взаимодействием тетраэтиленпентамина с мочевиной или с тиомочевиной. Получившимся продуктам дают возможность снова реагировать с мочевиной или с тиомочевиной, либо же с монокарбоновой кислотой или альдегидом. Конечный продукт имеет структуру:



где Y – O₂ или S; R – замещенный имидазолидинон или его соль или замещенный имидазолидин.

Хьюз также упоминает об использовании в качестве ингибиторов коррозии имидазолиноксалинов, амидов или имидазолиновых производных диимидазолинов [30]. Он получил эффективные ингибиторы при взаимодействии малеинового ангидрида с имидазолинами [30]; эффективными ингибиторами коррозии считаются также и имидазолинимидазолидины. Производные четвертичного аммония, которые проявляют хорошие ингибирующие свойства, обычно получают на основе описанных выше соединений. Например, соединение:



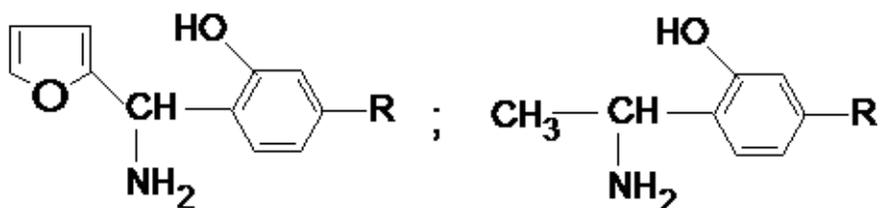
Где R₁ и R₂ – длинные углеводородные цепи (от C₁₂ до C₁₈), часто используется как ингибитор коррозии. Алифатические четвертичные производные аммония, запатентованные компанией Эссо [30], например, додецилдиметилбензиламмоний хлорид или диоктадецилдиметиламмоний хлорид, эффективны для сырой нефти при концентрации 0,001 %. Чиддикс, Макси и Сандберг [30] при реакции алкилированных диамидаминов с хлористым бензилом получили четвертичные производные аммония, обладающие хорошими ингибирующими свойствами. Литл [30] синтезировал двойные четвертичные производные аммония с длинными углеводородными цепочками, отвечающие формуле: (RNR₂¹ANR₂¹R)²⁺X₂. В качестве примеров таких соединений можно назвать бис – декаметилен (диметил-

гексадециламмоний бромид) и бистетраметилен (нонабензилдиметиламмоний хлорид). Они эффективны при концентрации 0,001 %.

В последнее время в нефтяной и газовой промышленности в качестве ингибиторов коррозии находят применение соединения, содержащие атом азота и фенольный гидроксил.

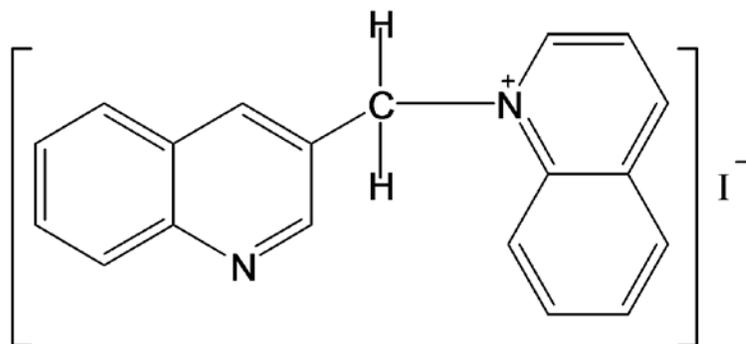
К таким соединениям относят орто-аминофенолы (АМФ), так называемые фенольные основания Манниха, которые получают по реакции Манниха тройной конденсацией замещенных фенолов, альдегидов и аминов [58, 59, 60].

Конденсацией фенолов с фурфуролом или ацетальдегидом и аммиаком получают АМФ формул:



где: R-алкил.

Параузан [49] запатентовал способ получения четвертичных солей пиридиния формулы $ZN^+(CH_2)_n - (COOCH_2 - CH_2(C_2H_4O)_m - C_6H_4R)X^-$, где ZN^+ - остаток пиридиния; R - алкил $C_2 - C_{12}$; X = Cl, Br или I, которые являются ингибиторами коррозии в HCl. Авилов В.О. [50] получил четвертичные аммониевые соли взаимодействием полибензилхлорида с аминами алифатического и ароматического ряда, которые проявляют ингибирующее и бактерицидное действие. Крету [51, 56] запатентовал четвертичные соли хинолина формулы $R = CH_2COO - (C_2H_4O)_nH$, где n = 0 или 4 – 14, которые являются эффективными ингибиторами коррозии металлов, а также запатентовал четвертичные соли – производные хинолина и способ их получения. Петренко Д.С. с сотрудниками [52] провел синтез соединений из пиридиновых оснований и полибензилхлоридов различного молекулярного веса, которые являются эффективными ингибиторами кислотной коррозии и проявляют бактерицидные свойства. Соединения формулы:



ингибиторы кислотной коррозии описаны Бабенко А.М. [53]. Балакин В.М. [54] синтезировал четвертичные алкилизохинолиновые соли на основе алкилхлоридов и изохинолина. Они являются эффективными ингибиторами сероводородной коррозии. Оганесян Г.П. с сотрудниками [55] получил четвертичные аммониевые соли реакцией хинолина с алкенилгалогенидами. Установлено, что они обладают высоким защитным действием (примерно 98 %) в соляной кислоте. В японской заявке [57] сообщается о синтезе N – замещенной изохинолиновой соли, которая проявляет хорошие ингибирующие, фунгицидные и бактерицидные свойства. В литературе исследовались галоидные соли N – алкилхинолиния. Установлено, что они являются эффективными ингибиторами коррозии в кислых средах и проявляют защитный эффект 98 – 99 %.

Вывод по I главе

Таким образом, из приведенных выше примеров видно, что ингибиторы коррозии, полученные на основе хинолиновых и пиридиновых производных, проявляют высокий защитный эффект в кислых и сероводородсодержащих средах. То есть можно сделать вывод, что хинолиновые и пиридиновые производные являются перспективным сырьем для производства ингибиторов коррозии.

Глава II. Синтез и свойства азотсодержащих соединений на основе коксохимического сырья

Из данных литературного обзора следует, что гетероциклические аммониевые соединения представляют интерес для использования их в процессах нефтедобычи, нефтетранспортировки и нефтепереработки.

Доступным сырьем, для получения гетероциклические амины, получившими широкое распространение в нефтяной промышленности, являются продукты коксохимического производства: изохинолиновая фракция и каменноугольные хинолиновые основания (КХО).

Для синтеза нами были использованы кубовые остатки ректификации пиридиновых оснований производства Нижнетагильского металлургического комбината по ТУ 14-102-64-88, состав которых приведен в таблице 1.

Таблица 1

Состав кубовых остатков ректификации пиридиновых оснований

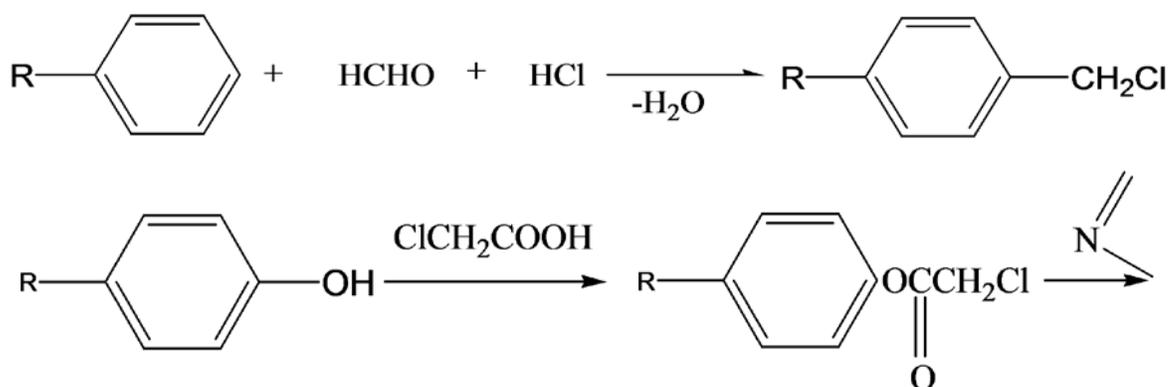
Состав кубовых остатков ректификации пиридиновых оснований	Масс. %.
Бензол	0,03
Пиридин	1,85
2-метилпиридин	1,70
3,4-метилпиридины	3,61
Диметилпиридины и этилпиридины	11,63
Фенол, крезолы	7,83
О-, м- толуидины	16,28
Нафталин	27,15
Хинолин	24,25
Изохинолин	0,66
2-метилхинолин	0,58
Неидентифицируемые тяжелые компоненты	4,43

Наличие атома азота способного к кватернизации в структуре большинства аминов коксохимического сырья позволяет провести синтез с целью получения функциональнозамещенных четвертичных аммониевых солей.

Например, на основе алкилпиридинов можно синтезировать ряд соединений с различными функционально активными группами.

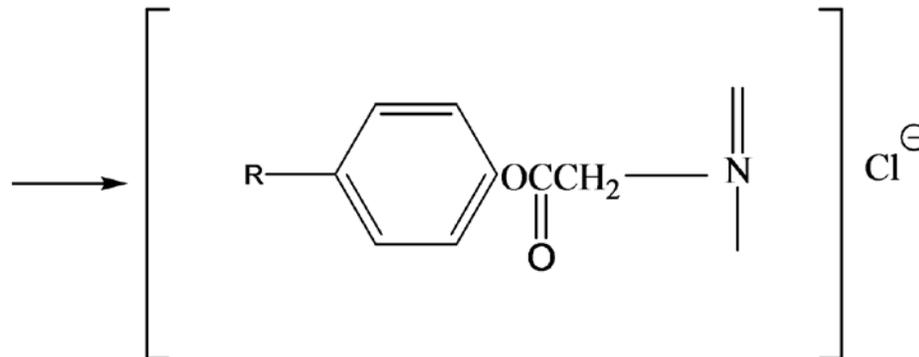
Как видно из данных, представленных в таблице 1 основными соединениями способными к синтезу кислород, азот и серусодержащих гетероциклических продуктов в каменноугольном аминном сырье представляют соединения - алкилпиридинового ряда. поэтому далее в работе для удобства, полученные соединения будут представлены как производные хинолина. На основе алкилпиридинов можно синтезировать много соединений с различными функционально активными группами.

В качестве алкилирующих агентов могут быть использованы галоидные алкилы получаемые путем введения хлорметильной группы в ароматическое ядро при действии формальдегида и соляной кислоты на ароматический углеводород, например линейный алкилбензол:



Алкилирование аминов различными галоидными алкилами получаемыми по реакции хлорметиления, до недавнего времени был основным способом получения четвертичных аммониевых солей и ингибиторов коррозии на их основе. Подобным образом получают ингибиторы коррозии типа «Катамин» и «Катапин». Альтернативным перспективным путем синтеза функциональнозамещенных галоидных алкилов нам представляется этерификация алкилфенолов и их оксиэтилированных производных монохлоруксусной кислотой с получением алкилфеноксимонохлорацетатов и алкилфеноксиполи(этиленокси)монохлорацетатов.

Получаемые монохлорацетаты, которые также представляют собой галоидные алкилы с функциональной карбоксильной группировкой могут быть использованы для алкилирования аминов различного строения:



Предложенная схема синтеза позволяет конструировать функциональнозамещенные аммониевые соединения с предполагаемым комплексом полезных свойств (ингибиторов коррозии, ингибиторов АСПО и т.д.) варьированием баланса и последовательности гидрофильных и липофильных частей молекулы и типом заместителей у атома азота.

1. Синтез N-[алкилбензил]пиридиниевых и N-[арилоксикарбонилметил] пиридиниевых соединений

Функциональнозамещенные аммониевые соединения получают, главным образом, путем алкилирования первичных, вторичных и третичных и гетероциклических аминов алкилгалогенидами. Функциональнозамещенные группировки могут быть как в молекуле амина, так и в молекуле алкилгалогенида.

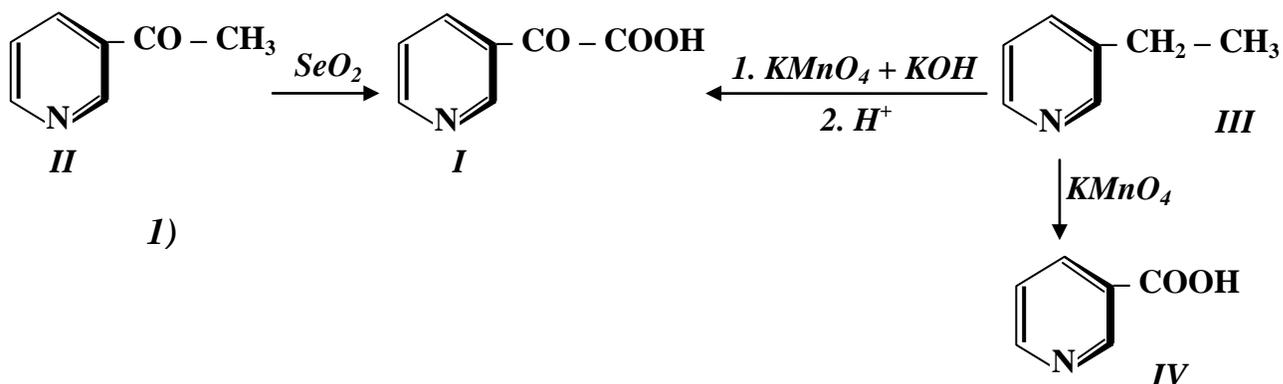
В качестве функциональнозамещенных галоидных алкилов использовались алкилбензилхлорид и арилоксимонохлорацетаты, полученные каталитической этерификацией алкилфенолов монохлоруксусной кислотой.

Синтез функциональнозамещенных N-[алкилбензил]пиридиниевых и N-[арилоксикарбонилметил]пиридиниевых соединений мы проводили по реакции взаимодействия функциональнозамещенных галоидных алкилов с

пиридилглиоксильными и пиридинкарбоновыми кислотами, полученными на основе метил и этилпиридинов.

2. Синтез пиридилглиоксильных кислот на основе этилпиридинов

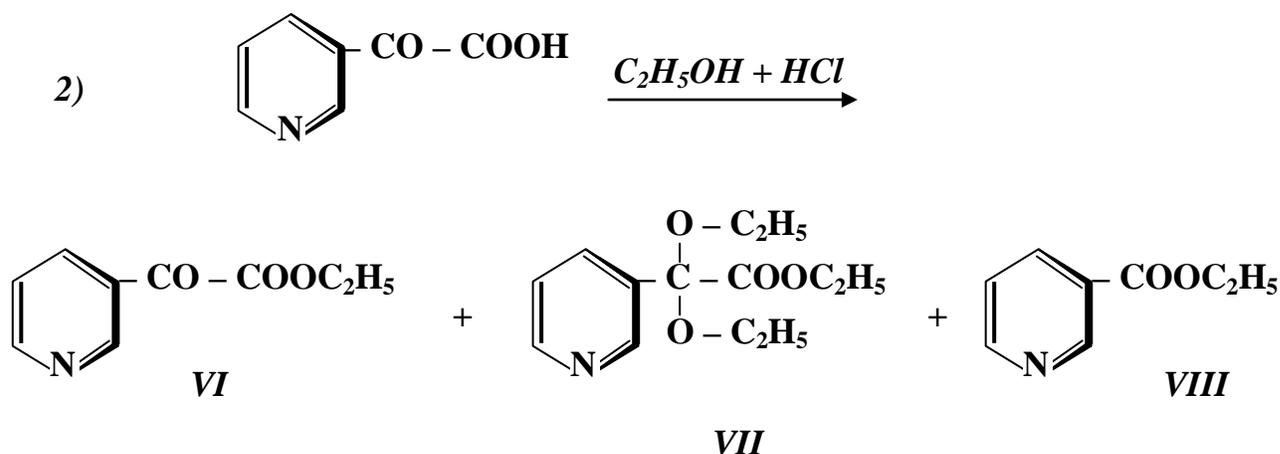
Синтез (пиридил-3-)-глиоксильной кислоты (I) был осуществлен двумя способами: - окислением соединения II двуокисью селена и по новому предложенному нами методу – окислением 3-этилпиридина (III) перманганатом калия в водно-щелочной среде.



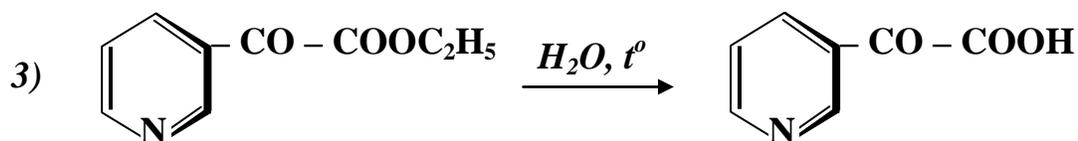
Прибавление к нагретому до $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1%-ному водному раствору перманганата калия в один прием удвоенного от рассчитанного количества чистого этилпиридина (III) и 10%-ного раствора едкого калий с выдержкой 10 мин при той же температуре дало возможность получить до 50% α -кетокислоты (I), считая на выделенный из продуктов реакции фенилгидразон, или около 20%, считая на получаемую препаративно кетокислоту (I). Выход второго продукта окисления – никотиновой кислоты (IV) – в этом случае составляет 40%. Препаративное выделение свободной α -кетокислоты (I) осуществляли подкислением осторожно подпаренных водных растворов калиевых солей продуктов окисления до pH 3-3,5 с дальнейшим отделением выпавшей в осадок никотиновой кислоты (IV). Водный фильтрат, при температуре не выше 50° в вакууме упаривают досуха и хроматографически на колонке с силикагелем в системе хлороформ – матенол 4:1 отделяют α -кетокислоту (I) от примеси пиридинкарбоновой кислоты IV.

Кетокислота (I), синтезированная обоими методами, имела одни и те же константы, полностью совпадающие ИК-спектры и оказалась достаточно устойчивым соединением. Только при нагревании до 150°C она способна декарбоксилироваться.

Кислота (I) была проэтерифицирована двукратным нагреванием с этанольным раствором хлористого водорода с выходом 47%. Опыты этерификации α -кетокислоты (I) спиртовым раствором хлористого водорода без препаративного выделения кетоэфира VI с анализом продуктов реакции методом хромато-массспектрометрии позволили установить, что наряду с кетоэфиром VII (76%), в реакционной массе присутствует диэтилацеталь последнего (VII) (23%) и около 1% этилового эфира никотиновой кислоты (VIII).



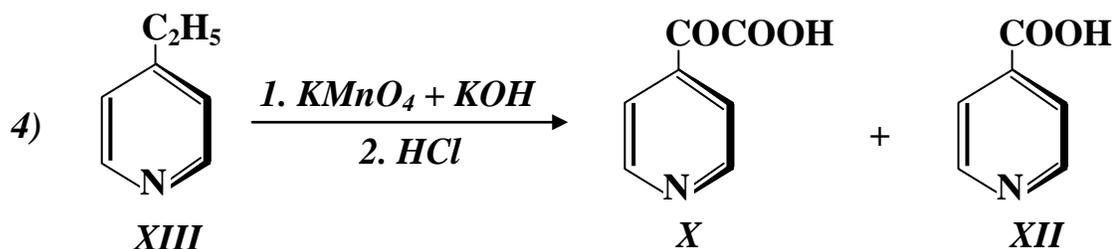
Применение в качестве катализатора этерификации серной кислоты снижает выход этилового эфира (придил-3) глиоксиловой кислоты (VI) до 18%. Эфир (VI) гидролизуется до кислоты (I) при одночасовом кипячении с водой.



Синтез (пиридил-4) глиоксиловой кислоты (X)

Свободная (пиридил-4) глиоксиловая кислота (X) в литературе не была описана. Попытка синтезировать эту кислоту окислением 4-ацетилпиридина (IX) двуокисью селена, аналогично синтезу (пиридил-3) глиоксиловой кислоты (I) из 3-ацетилпиридина, не увенчалась успехом.

Нами была изучена возможностью синтеза (пиридил-4) глиоксиловой кислоты (X) исходя из 4-этилпиридина (XIII) по методу, успешно использованному для получения соответствующей 3-кетокислоты (I) 3-этилпиридина (III).



Процесс окисления 4-этилпиридина (XIII) перманганатом калия проводился аналогично описанному выше окислению 3-этилпроизводного III, но окисление соединения XIII при этом протекает более глубоко. Выход изоникотиновой кислоты (XII) составляет 75%, а α -кетокислоту X удается получить с выходом около 25%, считая на фенилгидразон, или 5% - на препаративно выделенную α -кетокислоту X.

Препаративное выделение свободной α -кетокислоты X, также как и (пиридил-3) глиоксиловой кислоты, осуществляли осторожным подпариванием водного раствора калиевых солей продуктов окисления, подкислением соляной кислотой до pH 3-3,5, отделением выпавшей в осадок изоникотиновой кислоты, последующим упариванием водного фильтрата при температуре не выше 50 С° в вакууме досуха и дополнительной хроматографической очисткой на колонке с силикагелем. Получающаяся при этом (пиридил-4)-глиоксиловая кислота (X) содержит по данным ПМР-спектра около 20% побочных продуктов.

В отличие от описанной этерификации (пиридил-3) глиоксиловой кислоты (I) раствором хлористого водорода в этаноле при кипении, (пиридил-4)

глиоксиловую кислоту (X) в этих условиях по данным хроматомассспектрометрии не удается превратить в ее этиловый эфир.

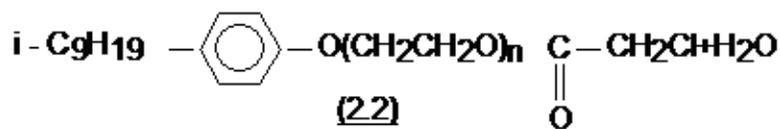
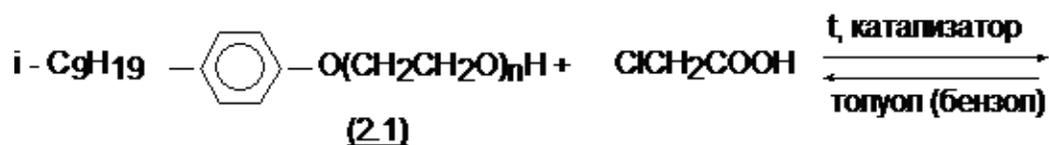
3. Синтез арилоксимонохлорацетатов на основе алкилфенолов

Наиболее часто для получения сложных эфиров применяют этерификацию - взаимодействие спиртов с кислотами.



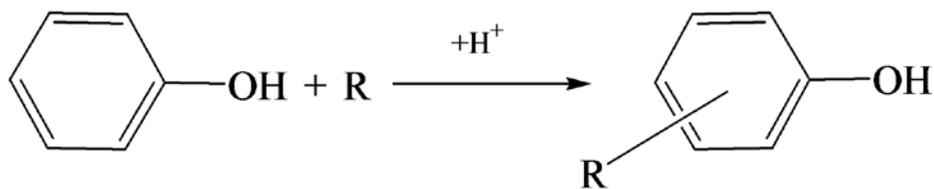
Это - обратимая реакция, в которой положение равновесия зависит от природы и количества кислоты и спирта и характеризуется равновесной концентрацией продуктов этерификации (так называемый предел этерификации). На скорость достижения предела этерификации влияют температура и катализаторы. Для повышения выхода воду из реакционной смеси удаляют азеотропной дистилляцией [62-64].

В работе [65] описывался синтез арилоксиполи(этиленокси)-монохлорацетатов путем взаимодействия арилоксиполиэтиленгликолей с монохлоруксусной кислотой в присутствии гетерогенных катализаторов - сульфокатионитов, в среде органических растворителей с азеотропной отгонкой образовавшейся воды по следующему уравнению:



где: n=6,10,12

Полученные по данному способу галоидные алкилы использовались для получения четвертичных аммониевых солей, обладающих свойствами ингибиторов коррозии.



Для синтеза алкилфенолов нами использовался фенол производства ОАО “Казаньоргсинтез” и различные фракции -олефинов производства ОАО “Нижнекамскнефтехим”. Данный процесс условно описывается уравнением:

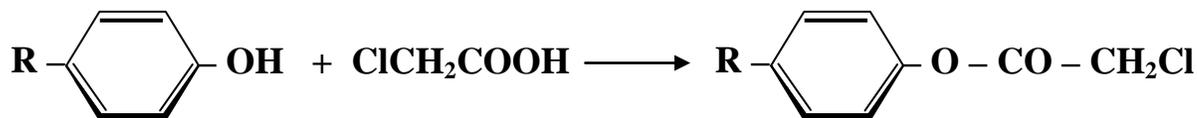
При алкилировании фенола -олефинами образуется сложная смесь продуктов, где кроме основного продукта - алкилфенола, содержатся еще не вступившие в реакцию исходные продукты и диалкилфенолы. Методом газожидкостной хроматографии мы контролировали процесс алкилирования фенола как по выходу моно- и диалкилфенолов, так и по остаточному содержанию – олефинов и фенола.

Полученные алкилированием фенола алкилфенолы были исследованы ИК-спектральным методом.

ИК-спектры исследуемых алкилфенолов измерялись на ИК-спектрофотометре UR-20, в области 400-4000 см⁻¹. Данные алкилфенолы представляют собой концентраты изомерного состава с содержанием основного вещества - моноалкилфенола 75-80 %, побочного продукта – диалкилфенола – 10-15% и не прореагировавшего фенола 5-10%.

Синтезированные алкилфенолы использовались нами для получения арилоксимонохлорацетатов с различным числом атомов (от 6 до 18) в боковой углеродной цепи.

Синтез данных соединений можно условно описать следующими реакциями:



где: R – алкильный радикал C₆; C₉; C₁₀₋₁₂; C₁₆₋₁₈.

В ИК-спектрах синтезированных соединений присутствуют полосы поглощения в области (C=O) 1740-1755 см⁻¹ и (C-O) 1110-1355 см⁻¹. Данные

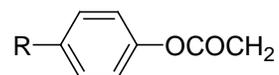
элементного анализа, ИК-спектров позволяют придать этим соединениям структуру алкилфеноксиполи(этиленокси)монохлорацетатов и алкилфеноксимонохлорацетатов. Физико-химические характеристики, данные элементного анализа приведены в табл. 2.

Таким образом, нами получен ряд функциональнозамещенных арилоксимонохлорацетатов которые использовались для алкилирования гетероциклических аминов с целью получения соответствующих пиридиниевых солей.

Таблица.2

Физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных веществ.

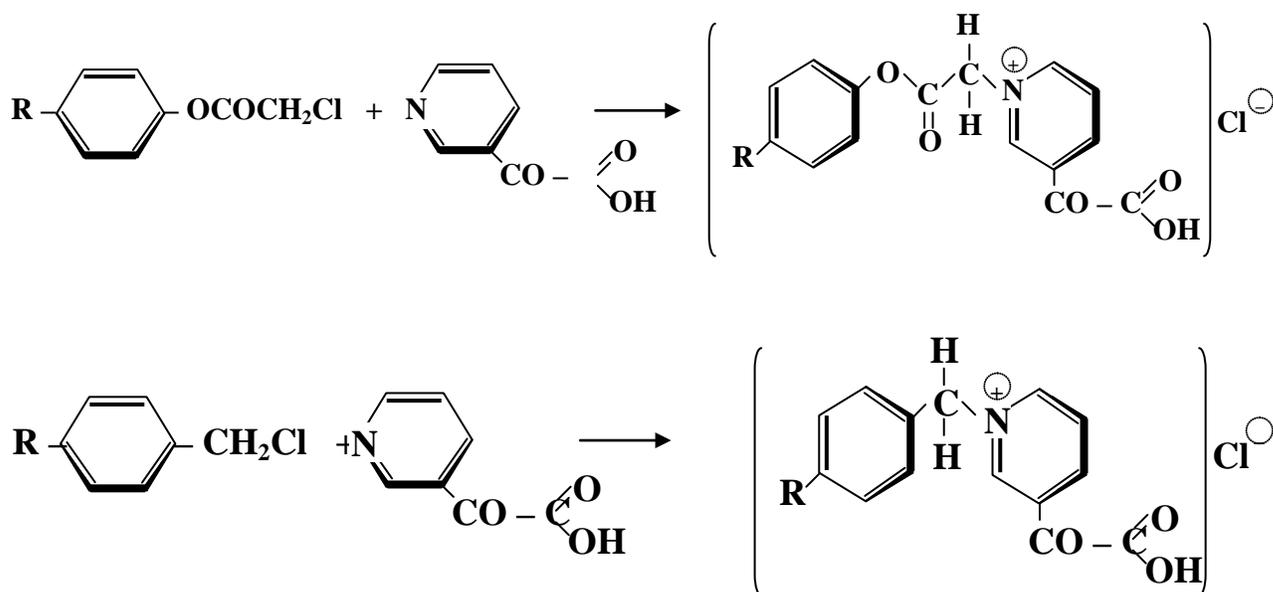
Алкилфеноксимонохлорацетаты общей формулы:



№ п/п	R	Выход, %	n_d^{70}	Найдено, %		
				Вычислено, %		
				C	H	Cl
1	2	3	4	5	6	7
1	C ₆	98,2	1,4725	<u>65,24</u> 66,01	<u>7,45</u> 7,52	<u>12,74</u> 13,92
2	C ₉	98,34	1,4487	<u>66,72</u> 68,79	<u>8,36</u> 8,49	<u>11,36</u> 11,94
3	C ₁₀ -C ₁₂	98,56	1,4528	<u>69,75</u> 70,24	<u>8,88</u> 9,00	<u>10,05</u> 10,91
4	C ₁₆ -C ₁₈	98,45	1,4568	<u>72,84</u> 73,41	<u>9,87</u> 10,10	<u>8,12</u> 8,67

4. Синтез функциональнозамещенных N-[алкилбензил]-карбоксикарбпиридиный хлоридов и N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксикарбпиридиный хлоридов

Полученные алкилгалогениды - алкилфеноксимонохлорацетаты и алкилбензилхлорид использовались для алкилирования гетероциклических аминов с целью получения функциональнозамещенных N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксикарбпиридиный хлоридов и N-[алкилбензил]-карбоксикарбпиридиный хлоридов по уравнениям:



где: R – алкильный радикал C₆; C₉; C₁₀₋₁₂; C₁₆₋₁₈.

Реакцию пиридинглиоксиловых кислот (ПГК) с алкилбензилхлоридами и алкилфеноксикарбонилметилхлоридами проводили в толуоле при температуре 110-120°C в течение 8-10 часов. Соотношение исходных веществ: 1 моль эфира на 1,1 моль (ПГК) (в пересчете на гетероциклические азотсодержащие соединения). Выходы веществ составляли 85,5 - 88,5% от теоретического.

Массовые доли основного вещества в препаратах определяли потенциометрическим титрованием 0,01 н раствором азотнокислого серебра. Для этих определений разработана и согласована с заводом-изготовителем методика определения массовой доли ионного хлора в активной основе ингибитора коррозии.

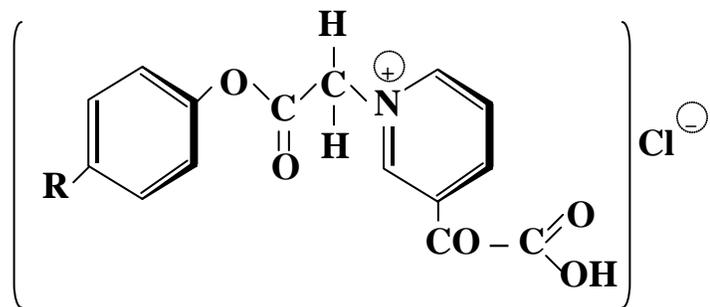
Для того чтобы оценить какую роль играет наличие диалкилфенола и не прореагировавшего фенола на целевое действие продукта для алкилфенольного ряда пиридиновых соединений были получены образцы на чистом моноалкилфеноле и его оксиэтилированных производных, а также алкилфенолах содержащих смесь моно- и диалкилфенолов и непрореагировавшего фенола (алкилфенолы СНПХ-АФ-1).

Полученные продукты представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета. В ИК - спектрах присутствуют полосы поглощения в области $(\text{C}=\text{O})$ $1740-1760 \text{ см}^{-1}$, $(\text{C}-\text{O})$ $1110-1135 \text{ см}^{-1}$.

Физико-химические характеристики, данные элементного анализа приведены в табл. 3.

Данные элементного анализа, ИК-спектров позволяют приписать этим соединениям строение N-[алкилбензил]карбоксивалерьянидий хлоридов и N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксивалерьянидий хлоридов.

N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксивалерьянидий хлориды общей формулы:



N-[алкилбензил]карбокскарбпиридиний хлориды:

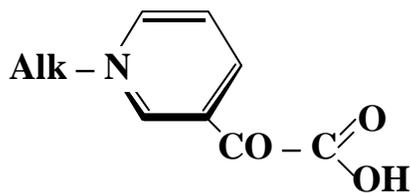


Таблица 3

Физико-химические характеристики и данные элементного анализа синтезированных веществ.

№	Шифр Соед.	R	Гетероциклический аминный компонент	Выход, %	n _d ⁷⁰	Найдено, % Вычислено, %			
						C	H	Cl	N
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	ПГК-1	C ₆	Пиридилглиокси ловая кислота	82,6	1,7250	<u>62,18</u> 62,17	<u>5,93</u> 5,92	<u>8,75</u> 8,76	<u>3,45</u> 3,54
2	ПКК-2	C ₆	Пиридинкарбоно вая кислота	83,21	1,7495	<u>63,66</u> 63,76	<u>6,36</u> 6,54	<u>9,40</u> 9,49	<u>3,71</u> 3,73
3	ПГК-5-н	C ₉	Пиридилглиокси ловая кислота	82,76	1,7787	<u>66,72</u> 66,70	<u>7,00</u> 7,07	<u>8,21</u> 8,32	<u>3,24</u> 3,29
4	ПКК-4	C ₉	Пиридинкарбоно вая кислота	84,34	1,7637	<u>68,39</u> 68,43	<u>7,48</u> 7,55	<u>8,77</u> 8,71	<u>3,46</u> 3,44
5	ПГК-5	C ₉	Пиридилглиокси ловая кислота	83,23	1,7679	<u>66,72</u> 66,68	<u>7,00</u> 7,10	<u>8,21</u> 8,32	<u>3,24</u> 3,29
6	ПКК-6-н	C ₉	Пиридинкарбоно	86,17	1,7589	<u>68,39</u>	<u>7,48</u>	<u>8,77</u>	<u>3,46</u>

			вая кислота			68,46	7,55	8,71	3,44
7	ПГК-7	C ₁₀₋₁₂	Пиридинкарбоно вая кислота	83,55	1,7789	<u>67,97</u> 67,94	<u>7,40</u> 7,55	<u>7,72</u> 7,80	<u>3,05</u> 3,19
8	ПКК-8	C ₁₀₋₁₂	Пиридинкарбоно вая кислота	81,95	1,7498	<u>69,60</u> 69,67	<u>7,88</u> 7,89	<u>8,22</u> 8,29	<u>3,24</u> 3,31
9	ПГК-9	C ₁₆₋₁₈	Пиридилглиокси ловая кислота	83,28	1,7477	<u>69,19</u> 69,16	<u>7,57</u> 7,47	<u>6,38</u> 6,44	<u>2,52</u> 2,54
10	ПКК-10	C ₁₆₋₁₈	Пиридинкарбоно вая кислота	84,54	1,7567	<u>70,58</u> 70,48	<u>7,96</u> 7,86	<u>6,72</u> 6,65	<u>2,66</u> 2,62
11	ПГК-11	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридилглиокси ловая кислота	83,25	1,7577	<u>68,48</u> 68,37	<u>7,44</u> 7,56	<u>8,79</u> 8,66	<u>3,47</u> 3,61
12	ПКК-12	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридинкарбоно вая кислота	85,22	1,7674	<u>70,40</u> 70,50	<u>8,00</u> 8,08	<u>9,45</u> 9,36	<u>3,73</u> 3,81

5. Антикоррозионные свойства N-[алкилбензил]-карбоксихарб- пиридиновых и N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксихарб- пиридиновых соединений синтезированных на основе пиридилглиоксиловой и пиридинкарбоновой кислот

Нефтяная промышленность ежегодно несет огромные потери, связанные с сокращением срока службы и коррозионными разрушениями оборудования, происходящими при добыче, подготовке, транспортировке и хранении нефти. Эти разрушения могут быть вызваны, например, агрессивными средами, содержащими кислотные продукты (при кислотной обработке нефтяных и газовых скважин, проводимой для восстановления или повышения фильтрационных характеристик призабойной зоны пласта), а также при использовании нефтепромысловых вод, содержащих кислород, двуокись углерода и сероводород, для воздействия на пластовую систему с целью обеспечения высоких темпов добычи нефти по методу нагнетания воды.

Существующие в нефтегазовой промышленности нефтепромысловые воды являются высокоминерализованными и коррозионно-активными средами.

Многие ингибиторы, используемые с высокой эффективностью в других средах, при высокой минерализации, высоких скоростях агрессивных потоков и большом содержании сероводорода в нефтепромысловых водах проявляют небольшой защитный эффект.

Одними из условий зарождения и развития локальных коррозионных разрушений технологического оборудования является присутствие в нефтепромысловой воде большого количества ионов хлора [73, 74], кислорода и других окислителей [75-78], наличие сероводорода [74-80] и углекислого газа [74-83]. Действие перечисленных компонентов усугубляется влиянием масштабного фактора [84], существованием дефектов поверхности

металлургического типа [85] и длительной эксплуатацией нефтяного оборудования [86-88].

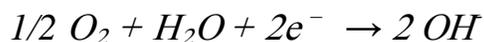
Известно, [89-94] что амины и аммонийные соли используются как ингибиторы коррозии во многих агрессивных средах. В нефтяной промышленности из этой группы соединений нашли широкое применение следующие реагенты: ингибитор коррозии И-1-А, ингибитор АНП-2, Север-1, ИФХАНГАЗ-1, ИКБ-8, ДОН-11, Карбозолин-0, Катамамин-А и т.д.

Ингибиторы подразделяются на три типа: анодные, влияют на анодную реакцию (увеличение поляризуемости анодного процесса), катодные, влияют на катодную реакцию (увеличение поляризуемости катодного процесса, уменьшение окислительно-восстановительного потенциала системы) и смешанные ингибиторы, которые влияют на оба типа реакций.

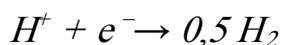
Процессы, протекающие при электрохимической реакции:



Для электрохимической коррозии необходимо присутствие окислителя, способного восстанавливаться. В большинстве случаев роль окислителя играет растворенный в воде кислород или ионы H^{+} . При этом катодная реакция выражается уравнением:



или

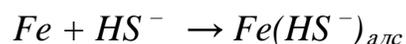


В работе [28] описано, что катионные ингибиторы, в частности амины, которые при протонировании превращаются в катионы R^{+} являются слабыми ингибиторами в чистой кислоте, но при наличии сероводорода их защитный

эффект возрастает, так, трибутиламин в присутствии H_2S активнее в качестве ингибитора в 10 раз.

Синергизм такого действия объясняется тем, что адсорбированные на железе анионы HS^- выполняют роль анионных мостиков, облегчающих адсорбцию ингибиторов катионного типа.

В результате взаимодействия с органическими катионами промежуточного комплекса, образованного по реакции:



Возникает относительно прочное соединение $Fe(HS^-)_{адс}$, которое затрудняет анодную реакцию и, кроме того, не способно поставлять протоны для катодного процесса.

Существует два механизма защитного действия ингибиторов коррозии [28,78]:

1) Электрохимический - адсорбированное вещество изменяет распределение заряда в двойном электрическом слое, в результате чего происходит замедление или ускорение одного из элементарных актов электрохимического растворения металла.

2) Экранирующий - адсорбция вещества вызывает торможение электрохимической реакции вследствие блокирования (сокращения) активной поверхности металла. При полном или частичном покрытии поверхности и достаточно прочной (необратимой) адсорбции тормозящих частиц электрохимическое растворение металла прекращается и может начаться вновь лишь при частичном или полном освобождении этой поверхности от адсорбированного вещества.

Большинство исследователей склоняется к сочетанию этих двух механизмов [28].

Эффективность ингибитора может быть выражена следующим уравнением:

$$Z = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \cdot 100\%$$

где: V_0 -скорость коррозии без ингибитора;

V_1 - скорость коррозии с ингибитором

Испытания синтезированных нами веществ в качестве ингибиторов коррозии проводились в трех типах сред:

- 1) в 15% и 24% водном растворе HCl;
- 2) в модели минерализованной сероводородсодержащей обескислороженной пластовой воды состава, г/л: $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ - 23,0; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - 22,0; $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 1,4; NaCl - 144,0; H_2S - 0,1; уайт-спирит - 0,5;
- 3) в пластовых водах с ряда нефтяных месторождений Российской Федерации.

Ингибирующие свойства синтезированных веществ в модели сероводородсодержащих нефтепромысловых вод, определяли гравиметрическим (табл.2.4.) и электрохимическим (табл.2.5.) методами.

Гравиметрическое определение осуществлялось на образцах Ст.3 в виде пластинок 20×25×0,5 мм, предварительно подготовленных по ОСТ39-099-79 при температуре 20 ± 2 °С и постоянном перемешивании в течении 6 часов.

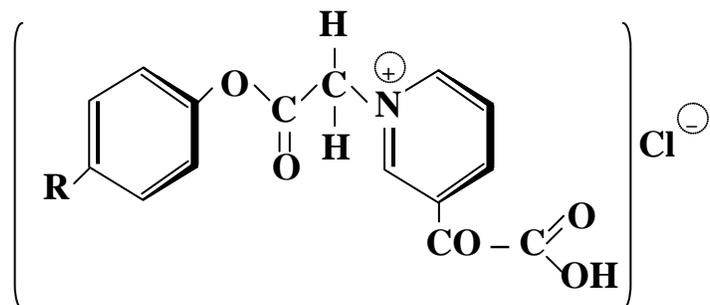
Скорость коррозии определенная гравиметрическим методом, в модели минерализованной воды составила 0,1717 г/м² × час.

Результаты определений ингибирующих свойств электрохимическим методом, представлены в табл. 2.5. В качестве инструментального обеспечения использовался индикатор скорости коррозии «Монитор-1М».

Скорость коррозии определенная электрохимическим методом, в модели минерализованной воды составила 0,195 мм/год.

Соединения дозировались из 35 % спиртовых растворов.

N-[алкилфеноксикарбонилметил] карбоксикарбпиридиний хлориды общей формулы



N-[алкилбензил] карбоксикарбпиридиний хлориды

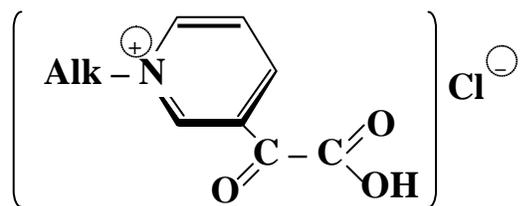


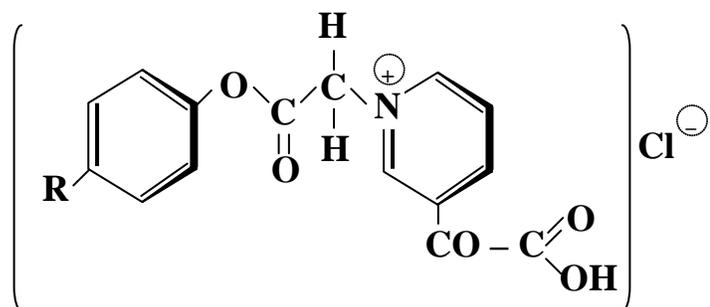
Таблица 4

Защитное действие синтезированных соединений в сероводородсодержащей модели пластовой воды
(гравиметрические исследования):

№ П/п	Шифр Соед.	R	Гетероциклическая аминная компонента	Скорость коррозии, $\text{г/м}^2 \times \text{час}$ Защитный эффект %, при концентрации	
				30 г/т	50 г/т
1	2	3	4	5	6
1	ПГК-1	C ₆	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0361}{78,9}$	$\frac{0,0223}{88,8}$
2	ПКК-2	C ₆	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0750}{57,6}$	$\frac{0,0552}{68,5}$
3	ПГК-3	C ₉	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0247}{85,7}$	$\frac{0,0100}{95,0}$
4	ПКК-4	C ₉	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0362}{78,7}$	$\frac{0,0201}{87,9}$
5	ПГК-5-н	C ₉	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0249}{84,7}$	$\frac{0,0109}{92,9}$

6	ПКК-6-н	C ₉	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0336}{81,1}$	$\frac{0,0191}{88,9}$
7	ПГК-7	C ₁₀₋₁₂	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0198}{88,7}$	$\frac{0,0167}{96,4}$
8	ПКК-8	C ₁₀₋₁₂	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0279}{85,7}$	$\frac{0,0195}{89,3}$
9	ПГК-9	C ₁₆₋₁₈	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0270}{85,3}$	$\frac{0,0119}{90,8}$
10	ПКК-10	C ₁₆₋₁₈	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0352}{80,4}$	$\frac{0,0245}{86,7}$
11	ПГК-11	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридилглиоксиловая кислота	$\frac{0,0189}{89,6}$	$\frac{0,0168}{89,9}$
12	ПКК-12	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридинкарбоновая кислота	$\frac{0,0257}{85,9}$	$\frac{0,0114}{94,6}$

N-[алкилфеноксикарбонилметил] карбоксикарбпиридиний хлориды общей формулы



N-[алкилбензил] карбоксикарбпиридиний хлориды

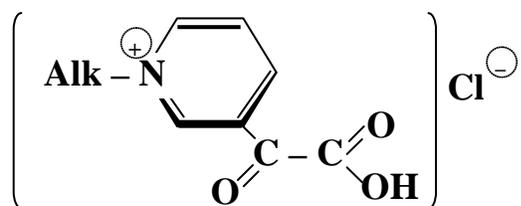


Таблица 5

Защитное действие синтезированных соединений в сероводородсодержащей модели пластовой воды
(электрохимические исследования):

№	Шифр Соед.	R	Гетероциклическая аминная компонента	Защитный эффект %, при концентрации	
				30 г/т	50 г/т
1	2	3	4	5	6
1	ПГК-1	C ₆	Пиридилглиоксиловая кислота	76,9	87,7
2	ПКК-2	C ₆	Пиридинкарбоновая кислота	60,2	67,5
3	ПГК-3	C ₉	Пиридилглиоксиловая кислота	94,0	98,1
4	ПКК-4	C ₉	Пиридинкарбоновая кислота	85,3	91,8
5	ПГК-5-н	C ₉	Пиридилглиоксиловая кислота	91,1	97,6

6	ПКК-6-н	C ₉	Пиридинкарбоновая кислота	86,2	92,7
7	ПГК-7	C ₁₀₋₁₂	Пиридилглиоксиловая кислота	94,6	98,9
8	ПКК-8	C ₁₀₋₁₂	Пиридинкарбоновая кислота	87,7	86,9
9	ПГК-9	C ₁₆₋₁₈	Пиридилглиоксиловая кислота	70,7	92,3
10	ПКК-10	C ₁₆₋₁₈	Пиридинкарбоновая кислота	62,4	67,3
11	ПГК-11	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридилглиоксиловая кислота	89,9	97,9
12	ПКК-12	Ar (C ₈₋₁₀)	Пиридинкарбоновая кислота	87,1	90,8

Анализ результатов исследований представленных в таблицах 4. и 5 позволяет сделать вывод, что все рассматриваемые вещества ведут себя как ингибиторы коррозии. Причем, защитное действие рассматриваемых соединений зависит от их структуры.

Защитный эффект обсуждаемых N-[алкилфеноксикарбонилметил] карбоксикарбпиридиний хлоридов, обусловлен прежде всего, наличием в молекуле ряда адсорбционных центров: в электронном взаимодействии с поверхностными кластерами атомов железа участвуют гетероциклический атом азота, кислород карбонила и карбоксила. Кроме того, эффективность этих веществ как ингибиторов коррозии зависит также от длины углеводородных радикалов в фенильной группировке, степени оксиэтилирования, стерических и других факторов.

Для всех N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксикарбпиридиний хлоридов общим является то, что в функциональнозамещенном радикале, содержится алкилфенильный радикал. Дисперсионные составляющие сил Ван-дер-Ваальса s-электронов алифатических углеводородных радикалов обеспечивают гидрофобное адсорбционное взаимодействие с поверхностью металла (физическую адсорбцию) (свободная энергия отдельной СН- группы с водой $G^{\cdot} = 0,510^6$ Дж/кмоль, значение силового поля этой группы составляет $G^{\cdot}_u/s^{\cdot} = 1,8410^{-2}$ Дж/м²). Фенильная группа наряду с Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, включающем дисперсионные силы ($G^{\cdot} = 1,2610^6$ Дж/кмоль, $G^{\cdot}_u/s^{\cdot} = 2,0110^{-2}$ Дж/м²) проявляет хемсорбционное связывание высокополяризуемых -электронов бензольного кольца с незамещенными 3d-орбиталями атомов железа, что приводит к её ориентации параллельно поверхности металла.

Рассмотрим влияние степени оксиэтилирования на защитный эффект синтезированных соединений на примере производных содержащих в

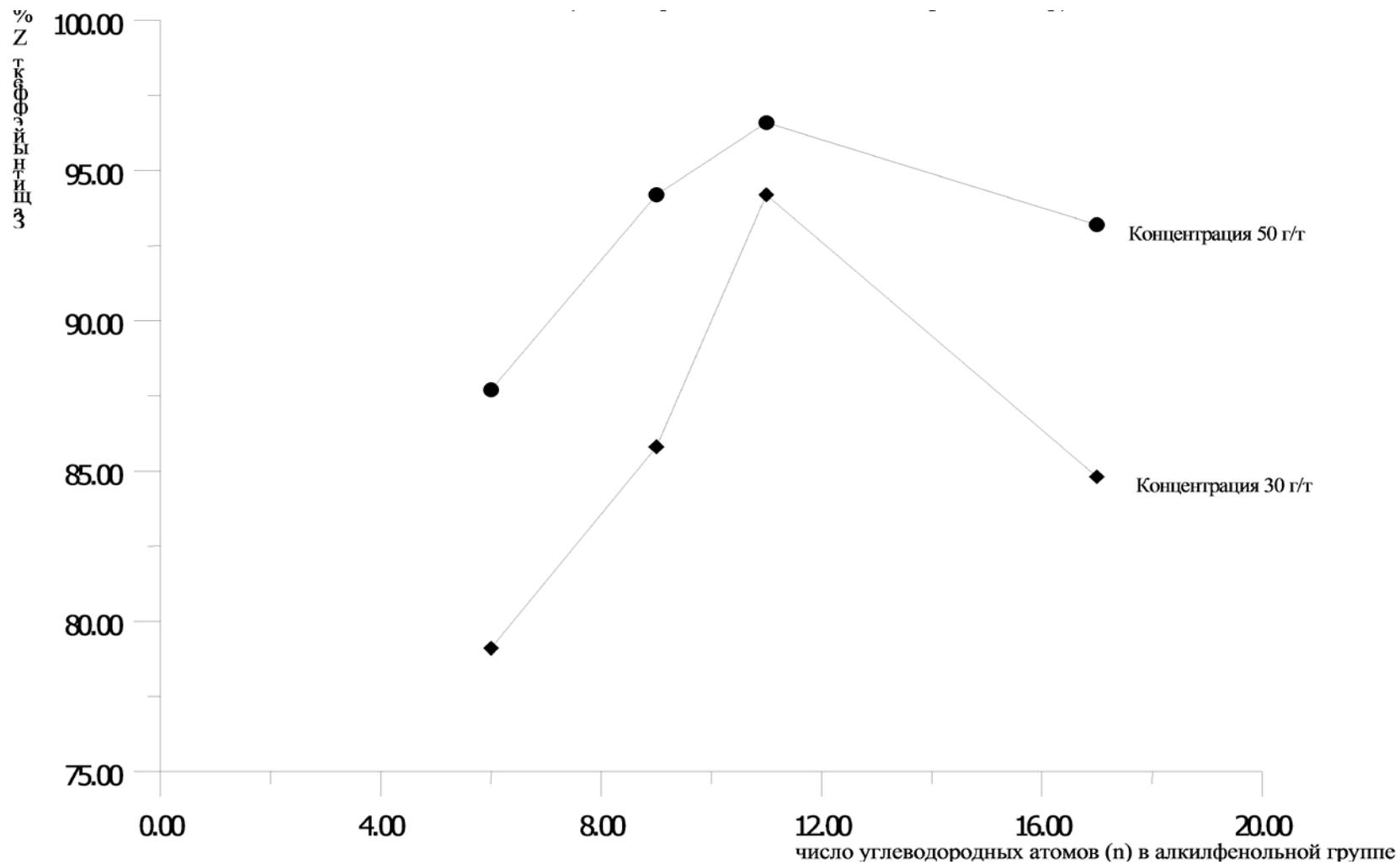
алкильном заместителе фенольной группы 9 атомов углерода (изононилфенольный ряд).

Самая большая ингибирующая активность достигнута у соединения, не содержащего в своей структуре оксиэтильных группировок - N-[алкилфеноксикарбонилметил]изохинолиний хлорида (ПГК-5).

Полученный нами экспериментальный факт можно объяснить таким образом. Хотя увеличение длины углеводородного радикала, как правило, способствует росту адсорбции органического вещества из раствора, введение оксиэтиленовой группы (из-за гидрофильности этиленоксидного звена) приводит к понижению адсорбции и лиофильности образовавшихся радикалов.

Помимо этого важное значение имеют и стерические факторы. На пространственной модели N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксиварб-пиридиний хлорида фенольная группировка N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксиварбпиридиний хлорида и гетероциклическая группировка карбоксиварбпиридиний хлорида ориентированы примерно в одной плоскости. Разность углов составляет не более 8-9 градусов. Это позволяет молекуле соединения за счет электронно-донорного взаимодействия неподеленных электронных пар в бензольном кольце на атоме азота и карбоксивильной группировке при небольшой деформации легко адсорбироваться на поверхности металла обеспечивая ему защиту за счет электронно-донорного взаимодействия и экранирующего (блокировочного) действия.

Рисунок 1. Зависимость защитного антикоррозионного действия (Z,%) синтезированных соединений от числа углеводородных атомов (n) в алкилфенольной группе



Из анализа таблиц 4 и 5 можно сделать вывод, что содержание в диалкилфенольных производных в составе сырья для синтеза N-[алкилфеноксикарбонилметил]карбоксихидропиридиний хлоридов не оказывает отрицательного действия на ингибирующие свойства соединений, а наоборот приводит к их улучшению. Нами были синтезированы образцы соединений на основе моноалкилфенола и его оксиэтилированных производных и алкилфенолах марки «СНПХ-АФ-1», которые содержат в своем составе около 70-75% моно- и 15-20 % диалкилфенолов. Как видно на примере изононилфенольного ряда соединений наличие дополнительной гидрофобной группировки в бензольном кольце дает, хотя и незначительный, но положительный эффект.

Из данных таблиц 4 и 5 можно также сделать заключение и о зависимости защитного антикоррозионного действия синтезированных соединений от числа углеводородных атомов в алкилфенольной группе (Рис.4).

Для примера нами выбраны соединения, не содержащие в своей структуре оксиэтильные группировки, как наиболее активные. Наблюдается нелинейная зависимость антикоррозионного действия соединений от числа углеродных атомов в алкилфенольной группировке при концентрации 30 и 50 г/т с максимумом защитного действия при 10-12 атомах углерода в алкилфенольной группе.

Анализ таблиц также показывает, что наиболее эффективны образцы ингибиторов синтезированные на основе пиридилглиоксиловой кислоты, а не на основе пиридинкарбоновой кислоты. Это объясняется тем, что в структуре пиридинкарбоновой кислоты намного меньше функционально-активных групп способных к кватернизации. Поэтому синтез на основе фенилглиоксиловой кислоты для разработки ингибитора коррозии наиболее предпочтителен.

Таким образом, на основании проведенных исследований нами были выбраны наиболее эффективные образцы N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксивалерониум хлоридов с 9 и 10-12 атомами углерода в алкилфенольной группе синтезированные на основе пиридилглиоксиловой кислот. Защитный эффект полученных соединений при концентрации 50 мг/л составляет 94,2 % и 96,6 %, соответственно.

Эти соединения использовались для дальнейшей разработки ингибитора коррозии.

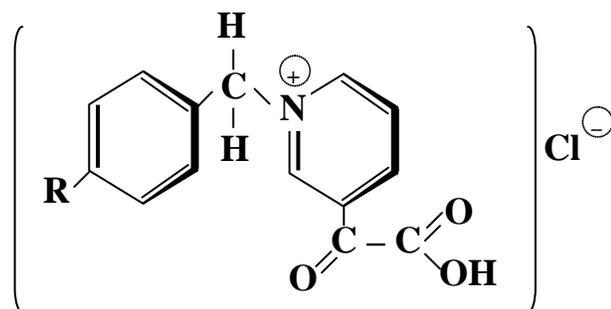
6. Технология производства ингибитора коррозии ПГК-5.

На основании проведенных исследований был разработан лабораторный регламент и технологическая карта производства ингибитора коррозии ПГК-5.

7. Характеристика готового продукта.

Ингибитор коррозии ПГК-5 - маслорастворимый вододиспергируемый ингибитор коррозии ПГК-5 представляет собой смесь аммониевых солей и поверхностно-активных веществ в смеси растворителей – ПГК-5.

Ингибитор коррозии относится к четвертичным аммониевым солям, которые можно условно представить формулой



Производство ПГК-5 заключается в получении эфира монохлоруксусной кислоты с алкилфенолами СНПХ-АФ-1 и алкилировании пиридилглиоксиловой кислоты эфиром монохлоруксусной кислоты с целью получения четвертичной

аммониевой соли. Далее готовится товарная форма ингибитора коррозии путем смешивания активной основы – четвертичной аммониевой соли с диспергаторами в смеси растворителей – нефраса А-120/200 и метанола-яда.

По физико-химическим показателям ингибитор коррозии ПГК-5 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 6.

Таблица 6

Физико-химические нормы и требования к ингибитору коррозии ПГК-5

Наименование показателя	Норма		Метод анализа
	Марка А	Марка Б	
1 Внешний вид	Однородная подвижная жидкость темно – коричневого цвета	Однородная подвижная жидкость темно – коричневого цвета	ГЖХ
2 Массовая доля активной основы, %, в пределах	35-45	75-85	ГЖХ
3 Температура застывания, °С, не выше	минус 50	минус 50	ГЖХ
4 Массовая доля фосфора, %	0,20-0,30 в пределах	0,30 не менее	ГЖХ
5 Плотность при 20 °С, г/см ³	0,9100-0,9500	-	-

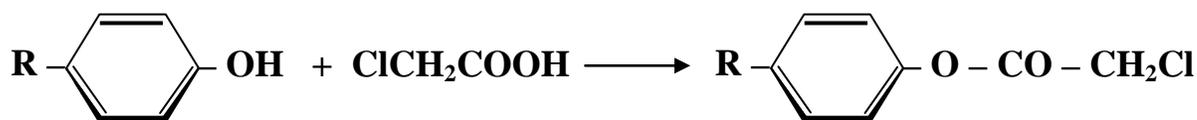
8. Описание технологического процесса и схемы.

Ингибитор коррозии ПГК-5 получают в четыре стадии:

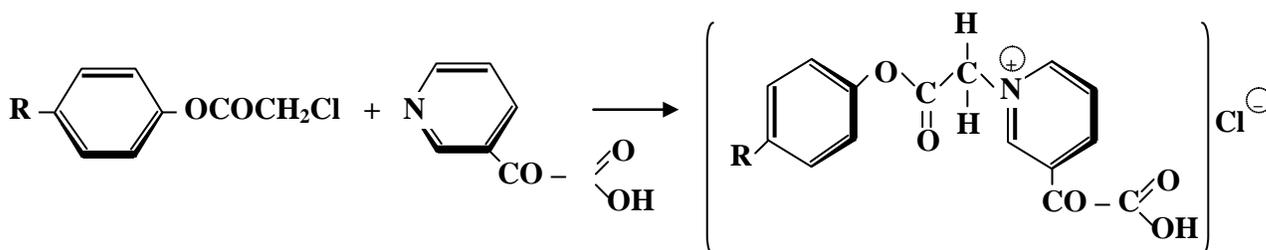
- прием сырья;
- получение монохлорацетата;
- получение четвертичной аммониевой соли;
- приготовление товарной формы ингибитора коррозии -ПГК-5.

Монохлорацетат получают взаимодействием монохлоруксусной кислоты с алкилфенолом СНПХ-АФ-1.

Данный процесс описывается следующим уравнением реакции:



Четвертичную аммониевую соль – активную основу ПГК-5 получают взаимодействием монохлорацетата с пиридилглиоксиловой кислотой. Данный процесс условно описывается следующим уравнением реакции:



Товарная форма ингибитора коррозии ПГК-5 готовится путем смешивания активной основы – четвертичной аммониевой соли с диспергаторами в смеси растворителей – нефраса А 120/200 и метанола.

Описание технологической схемы

Алкилфенолы СНПХ-АФ-1 нарабатываются в опытно-экспериментальном цехе в реакторах Р-2 и Р-3 по технологической карте производства алкилфенолов СНПХ-АФ-1 непосредственно для выпуска ингибитора коррозии ПГК-5.

Монохлоруксусная кислота (МХУК) поступает в цех в барабанах. Через люк расчетное количество МХУК загружается в смеситель С-4.

Толуол нефтяной поступает в цех в бочках или в автоцистерне. с помощью вакуума, создаваемого насосом Н-5, толуол принимается в емкость Е-6 и используется в качестве растворителя. Из емкости Е-6 расчетное количество толуола давлением азота через счетчик подается в смеситель С-4. После этого включается мешалка смесителя С-4, в рубашку подается пар для нагрева смесителя до температуры 60-70 °С и при перемешивании в течение 1 часа готовится раствор монохлоруксусной кислоты в толуоле.

Фракция пиридилглиоксиловой кислоты поступает в цех в бочках.

Сольвент нефтяной тяжелый (Нефрас А120/200) поступает в цех в железнодорожных вагон-цистернах. С помощью вакуума, создаваемого насосом Н-7 сольвент принимается в емкость Е-8. Расчетное количество сольвента из емкости Е-8 давлением азота через счетчик загружается в реактор Р-3 или Р-2.

Ингибитор коррозии ПГК-5, предназначен для защиты нефтепромыслового оборудования от сероводородной коррозии и подавления роста сульфатовосстанавливающих бактерий.

Метанол технический поступает в цех по трубопроводу из цеха в емкость Е-9. Давлением азота из емкости Е-10 расчетное количество метанола - яда подается в емкость Е-11, количество замеряется метроштоком.

С помощью вакуума, создаваемого вакуум насосом 1007, раствор монохлоруксусной кислоты в толуоле из смесителя С-4 подается через счетчик

в реактор Р-3 или Р-2, после этого реактор нагревают подачей пара в рубашку до температуры 80-90 °С и в течение 30 мин ведут перемешивание реакционной массы.

После перемешивания реактор нагревается до температуры 100- 110 °С и начинается азеотропная отгонка воды.

Азеотропные пары толуола и воды конденсируются в холодильнике Х-12 или Е-6 и поступают в сепаратор СЕ-13. В сепараторе СЕ-13 азеотропная смесь разделяется на воду и толуол. Толуол возвращается самотеком в реактор Р-3 или Р-2, а вода поступает в емкость Е-14.

Азеотропную отгонку воды ведут, постепенно повышая температуру до 160 – 170 °С, до полного окончания выделения воды (около 4 часов) до 0,02 %масс.

После окончания азеотропной отгонки воды реактор Р-3 или Р-2 охлаждают до температуры 60-70 °С и отбирают пробу продукта реакции на анализ для определения кислотного числа.

Реакция считается завершенной, если кислотное число составляет не более 80 мг КОН/г продукта.

После завершения реакции температуру в реакторах поднимают до 160 – 170 °С и ведут отгон толуола в емкость Е-15 в течение 3 часов. Из емкости Е-15 с помощью вакуума толуол откачивается в емкость Е-6 для многократного использования в технологическом цикле.

После отгонки толуола реактор Р-3 или Р-2 охлаждают до температуры 60-70 °С и отбирают пробу продукта реакции (монохлорацетата) на анализ для определения массовой доли активного вещества, которая должна составлять не менее 85%.

В реактор Р-3 или Р-2 при включенной мешалке через верхний патрубок подаётся пиридилглиоксиловая кислота.

После окончания подачи расчетного количества пиридилглиоксиловой кислоты температуру в реакторе поднимают до 120-130 °С и ведут алкилирование пиридилглиоксиловой кислоты.

По истечении 10 часов реактор охлаждают до температуры 60-70 °С и отбирают пробу четвертичной аммониевой соли для определения массовой доли ионного хлора, которая должна быть не менее 80 %.

После того, как реакция алкилирования завершена в реактор Р-3 или Р-2 принимают расчетное количество метанола-яда, после чего ведут перемешивание четвертичной аммониевой соли с метанолом - ядом при температуре 60-70 °С в течение 30 минут.

После перемешивания четвертичной аммониевой соли с метанолом-ядом продукт из реактора Р-3 или Р-2 выгружается в емкость Е-16.

После выгрузки четвертичной аммониевой соли с метанолом-ядом из реактора Р-3 или Р-2 в емкость Е-16 из емкости Е-17 подается расчетное количество диспергаторов.

После подачи вышеперечисленных компонентов в емкость Е-16 давлением азота загружается расчетное количество сольвента нефраса А120/200 из емкости Е-8 и метанола из емкости Е-11.

Погружным насосом, установленным на емкости Е-16, путем циркуляции проводится перемешивание продукта с сольвентом и метанолом-ядом.

После приготовления товарной формы отбирают пробу на анализ на соответствие показателям ПГК-5 А или ПГК-5 Б.

При положительном результате анализа партия готового продукта из емкости Е-16 насосом сливается в бочки, в железнодорожные или авто - цистерны. После слива ПГК-5 в тару из нее отбирается проба продукта для анализа внешнего вида и плотности при 20 °С.

Хранят ПГК-5 в емкости Е-16 при температуре 50-60 °С.

9. Выводы по II главе

Установлена наиболее эффективны образцы ингибиторов синтезированные на основе пиридилглиоксиловой кислоты, а не на основе пиридинкарбоновой кислоты. Это объясняется тем, что в структуре пиридинкарбоновой кислоты намного меньше функционально-активных групп способных к кватернизации. Поэтому синтез на основе фенилглиоксиловой кислоты для разработки ингибитора коррозии наиболее предпочтителен.

Таким образом, на основании проведенных исследований нами были выбраны наиболее эффективные образцы N-[алкилфеноксикарбонилметил]-карбоксихлоридов с 9 и 10-12 атомами углерода в алкилфенольной группе синтезированные на основе пиридилглиоксиловой кислот. Защитный эффект полученных соединений при концентрации 50 мг/л составляет 94,2 % и 96,6 %, соответственно.

Основные результаты и выводы

Список литературы

1. Оше, Е. К. Влияние сероводорода на коррозионное поведение алюминиевых сплавов / Е.К. Оше, Л.С. Саакян, А.П. Ефремов // Защита металлов- 2001.-Т. 37.- №6.- С. 633-635.
2. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. / Б.П. Туманян. М.: ООО «ТУМА ГРУПП». Изд-во «Техника», 2000 - 336 с.
3. Синайский, Э. Г. Сепарация многофазных многокомпонентных систем. / Э. Г. Синайский, Е. Я. Лапига, Ю. В. Зайцев М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. - 621 с.
4. Айнштейн, В. Г. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник: в 2 кн.:/ В.Г. Айнштейн, М. К. Захаров, Г. А. Носов и др.; под ред. В. Г. Айнштейна. М.: Университетская книга; Логос; Физмат-книга, 2006. - 1757 с.
5. Вигдорович, В. И. Влияние оксиэтилированных аминов на коррозию и наводороживание углеродистой стали / В.И. Вигдорович, С.Е. Синютина, Л.Е. Цыганкова, Е.К. Оше // Защита металлов. 2004. - Т. 40. - № 3. -С. 288-294.
6. Yang Huaiyu, Chen Jiajian, Cao ChiTChunan , Cao Dianzhen. Metals Res. Zhongguo fushi yu fanghu xuebao = J. Chin. Soc. Corros. and Prot. 2002. -V. 22. -№ 6. -С. 321 -325.
7. ПЗ.Гафуров Р. Р. Формирование адсорбционных пленок ингибиторов сероводородной коррозии на основе солей оксиалкилированных аминов / Р.Р. Гафуров, В.К. Половняк, И.Ю. Чумак // Защита металлов. 2003. - Т. 39. -№ 3.-С. 324-327.
8. Шейн, А. Б. Выбор эффективных ингибиторов кислотной коррозии для поддержания оптимальных значений технологических параметров в процессе кислотных обработок скважин / А.Б. Шейн, А.В. Денисова // Вестн. Удмуртского ун-та. 2004. - № 9. - С. 61 - 67.

9. Волошин, В.Ф. Исследование влияния на электродные процессы четвертичных солей 2-алкилимидазолинов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Вопр. химии и хим. технол. 2003. -№ 5. - С. 105 - 108.
10. Авдеев, Я.Г. Применение хлоридов трибензилэтаноламмония и бензилтриэтаноламмония для защиты стали от коррозии в растворе серной кислоты / Я.Г. Авдеев, П.А. Белинский, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: матер., защита. 2006. - №4. - С 35-40.
11. Кузнецов, Ю.И., Вагапов Р.К. О защите стали в сероводородсодержащих средах летучими ингибиторами / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов // Защита металлов. 2000. - Т 36. - №5 - С. 520 - 524.
12. Подобаев, Н.И. Об участии сероводорода в катодном процессе на железе в кислых растворах / Н.И. Подобаев, О.Г. Баринов // Защита металлов. -2000.- Т. 36.-№2.- С.203-205.
13. Zhou Qi, Xu Hong-lin. Lanzou lingong daxue xuebao = J. Lanzou Univ. Technol. 2005. 31. № 1. - С. 31 - 34.
14. Оше, Е. К. Влияние сероводорода на коррозионное поведение алюминиевых сплавов / Е.К. Оше, Л.С. Саакян, А.П. Ефремов // Защита металлов- 2001.-Т. 37.- №6.- С. 633-635.
15. Рудин, М. Г., Сомов В. Е., Фомин А. С. Карманный справочник нефтепереработчика / М.Г. Рудин, В.Е. Сомов, А.С. Фомин ; под ред. М. Г. Руди-на. -М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 336 с.
16. Шехтер Ю.Н., Кардаш Н.В., Ребров И.Ю. Нефть и ингибиторы // Обзорн. информ.: Сер. Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1993. - №1. с.15-19
17. Шимбан Н.П. Новые ингибиторы коррозии. Обзоры по отдельным производствам химической промышленности. - М.: НИИТЭХим, 1973, вып. 43.

18. Школьников В.М., Шехтер Ю.Н., Фуфаев А.А., Ребров И.Ю. Масла и составы против износа автомобилей. - М.: Химия, 1988. – с.96
19. Защитные смазочные материалы. / Шехтер Ю.Н. и др. - Тр. ВНИИНП. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990, вып. 58, - с. 140.
20. Эстерлис И.З., Шехтер Ю.Н., Калинина Э.В. и др. Пути повышения экономической эффективности ингибированных смазочных материалов. - М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1989. – с. 96
21. Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданов Т.И., Милованов В.Д. Рабоче-консервационные смазочные материалы. - М.: Химия, 1984. – 256с.
22. Богданова Т.И., Шехтер Ю.Н. Ингибированные нефтяные материалы для защиты от коррозии. – М.: Химия, 1984. – 248 с.
23. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э., Тетерина Л.Н. Маслорастворимые поверхностно-активные вещества. – М.: Химия, 1978. – 304 с.
24. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. // Коллоидная химия. – М.: Наука, 1978. – 368 с.
25. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. // Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384 с.
26. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник / Под ред. Абрамзона А.А., Щукина Е.А. – Л.: Химия, 1984. – 392 с.
27. Коллоидные поверхностно-активные вещества; под ред. А.Б. Таубмана: пер. с англ. Коноваловой Н.А. – М.: Мир, 1966. – 319 с.
28. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии; под ред. К. Миттел: пер. с англ. М.Г. Гольдфельда. – М.: Мир, 1980. – 598 с.
29. Шерстнев Н.М., Гурвич Л.М., Булина И.Г. и др. Применение композиций поверхностно-активных веществ при эксплуатации скважин. – М.: Недра, 1988. – 184 с.

30. Физико-химические основы применения поверхностно-активных веществ / Под ред. А.С. Садыкова, Г.И. Фукса. – Ташкент: Фан, 1977. – 315 с.
31. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
32. Липович В.Г., Калабин Г.А., Калечиц И.В. и др. Химия и переработка угля. – М.: Химия, 1988. – 336 с.
33. Сысков К.И., Королев Ю.Г. Коксохимическое производство. – М.: Высшая школа, 1969. – 150 с.
34. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. – М.: Недра, 1978. – 216 с.
35. Печуро Н.С., Капкин В.Д., Песин О.Ю. химия и технология синтетического жидкого топлива и газа. – М.: Химия, 1986. с. 59 – 95
36. Химическая технология твердых горючих ископаемых / Под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. М.: Химия, 1986. с. 223-287
37. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых: Межвуз.сб.научн.тр. Л.: ЛТИ, 1982. – 152 с.
38. Химические реагенты в добыче и в транспорте нефти: Справочник / Д.Х. Рахмансулов, С.С. Злотский, В.Н. Мархасин. – М.: Химия, 1987. – 144 с.
39. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предотвращения. – М.: Недра, 1966. – 176 с.
40. Гутман Э.М., Гетманский М.Д., Кланчук О.В., Кригман Л.Е. Защита газопроводов от сероводородной коррозии. – М.: Недра, 1988. – 200 с.
41. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов. – М.: Госхимиздат, 1958. – 184 с.
42. Балезин С.А., Подобаева Н.И. Ингибиторы коррозии металлов // Тр. МГПИ им. Ленина, - М.: 1971. – с. 416; 1972. – с. 275; 1980. – с. 124; 1982. – с. 145; 1985. – с. 180; 1987. – с. 142.
43. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

44. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
45. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии; под ред. Л.И.Антропова: пер. с англ. Н.Н. Вржосек. – Л.: Химия, 1966. – 309 с.
46. Алцыбеева А.А., Левин С.П. Ингибиторы коррозии металлов: Справочник. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
47. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 183 с.
48. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.
49. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах: Справочник. – М.: Metallurgy, 1986. – 175 с.
50. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1972. – 448 с.
51. Правдин В.Г., Полковниченко И.Г., Чистяков Б.Е. и др. Поверхностно-активные вещества в народном хозяйстве. – М.: Химия, 1989. – 48с.
52. Григорьев В.П., Экилик В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии. – Ростов: Ростовский гос. Университет, 1978. – 184 с.
53. Иванов Е.С., Балезин С.А., Аганесян Г.К. Ингибиторы коррозии металлов // Коррозия и защита от коррозии в нефтегазовой промышленности. Реф. научно-техн. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1978. - №2. – с.14-17
54. Annand R.R., Hurd R.M., Nakerman N.J. Elektrochem.Soc. – 1965. – v. 112. – №2. – p.138.
55. Riqqs O.L., Everi R.L. “Corrosion”. – 1962. – v.12. - №7. – p.262.
56. Trabanelli G., Carassiti V. “Advances in Corrosion Science and Technology” Plenum press. – 1970. – v.1.
57. Donahue F.M., Nobe K.J. Elektrochem.Soc. – 1965. – v.112. - №9. – p.886.

58. Антропов Л.И., Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. Защитное действие производных аминов при коррозии железа // Защита металлов. – 1973.- т.9.- №2. – с. 166-169
59. Григорьев В.П., Экилик В.В. Ингибиторы коррозии металлов // Защита металлов. – 1968. – т.4. - №1. – с. 31-35
60. Hammet L.P. Chem.rev. – 1955. – v.17. - №1. – p.125.
61. Cook E.Z., Hackerman N.J. Phys.Colloid.Chem. – 1951. – v.55. - №4. – p.549.
62. Bordeaux J., Hackerman N.J. Phys.Colloid.Chem. – 1957. – v.61. - №10. – p.1329.
63. Розенфельд И.Л., Персианцева В.И., Дамаскина Т.Н. Защитное действие бутиламина и его производных при сероводородной коррозии железа // Защита металлов. – 1973. – т.9. – с. 687-690
64. Пат. 86593 ССР. Четвертичные соли пиридиния и способ их получения / V. Parausan // РЖ. Хим. – 1985. - №11. – Н140П.
65. Авилов В.О. и др. Исследование ингибирующих свойств аммонийных солей на основе полибензилхлорида // Коррозия и защита металлов в химической, нефтехимической промышленности и машиностроении: Тез. докл. 6 Омской научно-практ. конф. – Омск. – 1990. – с. 58-59
66. Пат. 88694 ССР. Четвертичные соли хинолиния и способ их получения / Cretu Steliana // РЖ.Хим. – 1986. - №11. – К243П.
67. Петренко Д.С., Дубинина В.К., Хаскин И.Г. Синтез и применение аналогов Катапина на основе фракции пиридиновых оснований // Химическая технология. – 1983. - №3. – с. 38-39
68. Бабенко А.М., Безгудова Ж.И., Шевченко И.Б. Ингибирующее действие некоторых галоидных алкилхинолинов // Защита металлов. – 1988. – т.24. - №2. – с. 331-332

69. Балакин В.М., Буриндин В.Г., Завьялова Е.Я. Ингибиторы сероводородной коррозии на основе вторичного сырья коксохимпроизводства // Проблемы освоения нефтегазоносных ресурсов Зап. Сибири / Тюм. гос. универ. – 1990. – с. 70-73
70. Оганесян Г.П., Меликян Т.Г., Рафаэлян Д.Г. и др. Синтез и исследование ингибирующих свойств хинолиниевых и уротропиниевых солей, полученных на основе непредельных трихлоридов // Химия и химическая технология. – 1987. - №4. – с. 77-83
71. Пат. 88693 ССР. Четвертичные соли – производные хинолина и способ их получения / Cretu Steliana // РЖ.Хим. – 1986. - №6. – К250П.
72. Заявка 144260 Япония. МКИ С07Д217/04. N-замещенная изохинолиновая соль / Окадзаки Хироси и др. // РЖ.Хим. – 1982. - №9. – Н57П.
73. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – М.: Химия, 1972. – 360 с.
74. Reichert В. Die Mannich Reaction. – 1959. – 192 p.
75. Кулиев А.М., Мамедов Ф.Н. Производные фенолов и тиофенолов. – Баку: ЭЛМ, 1981. – 225 с.
76. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. – Л.: Химия, 1975. – 248 с.
77. Общая органическая химия: пер. с англ. М.: Химия, 1983. – т.4. – с. 288-388
78. Kirk-Othmer encyclopedia, 3 ed., N.Y. 1980. – v.9. – p. 311-337
79. Химическая энциклопедия: в 5 т. – М.: Большая Российская энцикл., 1998. – т.5. – 783 с.
80. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)-карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности. Дисс. канд. хим. наук. – Казань, 1997. – с. 86-90
81. ТУ 00001910-06-08-93 «Препарат Ф-761 для медицинских целей».

82. Худяков Г.Г., Петров В.В. Лабораторная установка для динамических кооррозионных испытаний // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Реф. научно-техн. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1974. - №1. - С. 27-28
83. Эфендиева С.Г. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии при транспортировке промысловых сточных вод // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1974. - №9. - С. 24-26
84. Кузнецов В.С. Подготовка сточных вод для заводнения продуктивных пластов в НПУ «Туймазанефть» // Нефтепромысловое дело. Научно-техн. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1970. - №6. - С. 26-29
85. Повышение нефтеотдачи путем использования сточных вод нефтепромыслов в качестве нефтесодержащего агента / У.М. Байков, Н.И. Скоморовская, Л.Н. Страде и др. // Нефтепромысловое дело. Научно-техн. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1970. - №12. - С. 34-37
86. Алсынбаева Ф.Л., Густов Б.М. Подготовка промысловых сточных вод Арланского месторождения // Нефтепромысловое дело. Научно-техн. сб. М.: ВНИИОЭНГ, 1970. - №10. - С. 27-28
87. Миронов Е.А. Закачка сточных вод нефтяных месторождений в продуктивные и поглощающие горизонты. - М.: Недра, 1976. - 169 с.
88. Е. Легезин, Н.П. Базов, У.С. Кесельман, А.А. Крутовая. Защита от коррозии промысловых сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности / - М.: Недра, 1973. - 168 с.
89. Алиев К.А., Кликштейн Е.Д. Коррозия стали в пластовых водах нефтяных месторождений Апшерона // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1970. - №6. - С. 6-10.
90. Гоник А.А., Тихова Е.М. Коррозия нефтепромыслового оборудования в пластовых водах и борьба с ней // Нефтяное хозяйство- 1964- №2.- С.43.

91. Гоник А.А., Бабалян Г.А., Пелевин Л.А. и др. Теория и практика антикоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и добычи нефти / Труды Уфимского Нефт. НИИ. - Уфа, 1968, вып. 21. - С.8-33
92. Гоник А.А. Коррозия резервуаров на нефтепромыслах Башкирии и борьба с ней. // Нефтяное хозяйство.- 1964.- №3. - С.42-49.
93. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры её предупреждения. - М.: Недра, 1976. - 192 с.
94. Гоник А.А. Коррозия железа в присутствии сероводорода в двухфазной системе электролит - углеводород // Докл АН СССР, 1960. - Т. 135, №2. -С. 381-384.
95. Оводов А.И., Гоник А.А. Исследование коррозионного поведения углеродистой стали в водных растворах CO_2 // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1968. - №3. - С. 3-9.
96. Техника добычи нефти; Под ред. Дж. Чиллигера: пер. с англ.- М.: Недра, 1973. - С.108-118.
97. Низамов К.Р. Некоторые кинетические закономерности коррозии стали в сточной воде девонских месторождений // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1972. - №1. - С. 8-10.
98. Оводов А.И. Исследование механизма углекислотной коррозии стали // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. М.: ВНИИОЭНГ, 1978. - №6. - С. 45-49.
99. Кушнир В.Н. Исследование коррозионного разрушения нефтепромысловых резервуаров и их защита методами катодной поляризации // Дисс. ... канд. техн. наук. - М.: МИНХ и ГП, 1974. - 250 с.
100. Гутман Э.М., Мацкевич А.С., Галлямов М.Н. Повышение коррозионной стойкости сварных соединений трубопроводов технологическими материалами.

- Методы оценки и пути повышения качества сварных труб и надежности нефтегазопроводов. / Научн.-техн. семинар. - Тезисы докл. Уфа, 1978. - С.73-74.
101. Byars H.G., Gallop B.R. An approach to the reporting and evaluations of corrosion coupon exposure results // *Materials Performance*. - 1975.- V.14.- №8. - P.9-16
102. Efirid K.D., Andersen D.B. Sea water corrosion of 90-10 and 70-30 Cu-Ni: 14 years exposures // *Materials Performance*. - 1975.- V.14.- №11. - P.37-40.
103. Шахназаров А.А., Хейфец И.В. Определение коррозионных свойств пластовых вод // *Нефтяная и газовая промышленность*. - 1968. - №2. - С.36-38
104. Ибрагимов Г.З., Фазлутдинов К.С., Хисамутдинов Н.И. Применение химических реагентов для интенсификации добычи нефти: Справочник. – М.: Недра, 1991. – с. 22-32
105. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов: Пер с англ. под ред. И.Л. Розенфельда. - М.: Машгиз, 1962. -856 с.
106. Богоявленская Н.В. Травление и обезжиривание труб из сталей и сплавов.- М.: Metallurgy, 1967. - 214 с.
107. Каталог нормативных материалов по ингибиторам коррозии и бактерицидам. МНП. – Казань.: ВНИПИнефтепромхим, 1969. – 50 с.
108. Фокин А.В., Поспелов И.В., Левичев А.Н. Защитная способность некоторых ингибиторов коррозии стали в электролитах с H_2S // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. – 1984. – т 10. - №1. – с. 3-7
109. Саакян Л.С., Ефремов А.П. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии . – М.: Недра, 1982. – 227 с.
110. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтепромыслового оборудования. – М.: Недра, 1988. – 211 с.
111. Хусанов, Б., Исмаев. Д.Н. Ингибиторы коррозии для защиты нефтеперерабатывающего оборудования на основе коксохимического сырья

(ТХТИ)/ Актуальные вопросы в области технических и социально-Экономических наук// - 2015 – 337 с.

112.Хусанов Б.,Исмаев Д.Н.Синтез производных фенилглиоксиловой кислоты и исследование их ингибирующих свойств в процессах солеотложений (ТХТИ) // Умидли кимёгар-2015// - 2015 – 230 с.

Приложения