УДК 627.257

ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ АСМОЛА

ORGANIC ACIDS OF ASMOL

Гладких И.Ф., Даниленко Ю.В., Пестриков С.В.

ООО «Научно-исследовательский центр «Поиск»,

г. Уфа, Российская Федерация

I.F. Gladkikh, Yu.V. Danilenko, S.V. Pestrikov,

LLC Research Center “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru

Аннотация. На основании кривых рН-метрического титрования асмола, применяемого для антикоррозионной защиты нефтегазопроводов, изопропанольным раствором КОН в толуольно-изопропанольной смеси установлено наличие двух скачков рН, что свидетельствует о присутствии как сильных, так и слабых кислот. Кислотное число асмола по сильным кислотам составило 28,9 мг КОН/1г, по слабым 7,2 мг КОН/1г. Проведена экстракция полярных компонентов асмола водой и исследованы ИК спектры неполярной и водной фаз. Установлено, что неполярная фаза асмола представлена нефтяными углеводородами с пониженным содержанием ароматических компонентов исходного сырья. Полярная часть асмола, переходящая при экстракции в водную фазу характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3420 см^{-1} . В спектре экстракта водной фазы самая сильная полоса поглощения находится при 1200 см^{-1} . Присутствуют также две полосы поглощения, соответствующие максимумам при 1020 см^{-1} и 1050 см^{-1} , а также полоса поглощения средней интенсивности при 600 см^{-1} и слабая при 935 см^{-1} . Таким образом, при синтезе асмола сульфированием

тяжелых нефтяных остатков серной кислотой, сильные кислоты можно идентифицировать как сульфокислоты, а слабые как карбоновые кислоты и фенолы. Полярными группами в асмоле являются также гидроксильные группы спиртов, карбонильные группы альдегидов и кетонов, группа SO_2 в сульфонах, которые могут входить в состав молекул сильных и слабых кислот, а также быть функциональными группами нейтральных смол и асфальтенов. Полученные результаты позволяют объяснить формирование многобарьерной антикоррозионной защиты стальной поверхности материалами на основе асмолы.

Abstract. Based on the curves of pH- metric titration of the asmol used for anticorrosive protection of oil and gas pipelines, isopropanol solution of KOH in toluene - isopropanol mixture established the presence of two jumps pH, which indicates the presence of both strong and weak acids. Acid number of asmol on strong acids made 28.9 mg KOH/1g on weak 7.2 mg KOH/1g. Extraction of polar components of an asmol by water is carried out and the IR spectrums of the nonpolar and water phases are investigated. It is established that the nonpolar phase of an asmol is presented by oil hydrocarbons with a lowered content of aromatic components of the feedstock. The polar part of an asmol, passing at extraction into a water phase is characterized by the presence of a wide absorption band in the area 3300 - 3600 cm^{-1} with a maximum at 3420 cm^{-1} . The strongest absorption band in the spectrum of the water extract phase located at 1200 cm^{-1} . There are also two absorption bands corresponding to maxima at 1020 cm^{-1} and 1050 cm^{-1} and also an absorption band of medium intensity at 600 cm^{-1} and a weak at 935 cm^{-1} . Thus, at synthesis of an asmol sulfonation heavy oil residues sulfuric acid, strong acids can be identified as sulfonic acid and weak as carbonic acids and phenols. Polar groups in the asmol are also hydroxyl groups as alcohols, carbonyl groups of aldehydes and ketones, SO_2 group in the sulfone, which can be a part of the molecules of strong and weak acids, and also to be functional groups of neutral resins and asphaltenes.

The received results allow explaining the formation of multibarrier anticorrosive protection of steel surface with materials based on asmol.

Ключевые слова: асмол, антикоррозионная защита газонефтепроводов, кислотно-основное титрование, ИК спектры, слабые и сильные кислоты.

Key words: asmol, anticorrosive protection of gas and oil pipelines, acid-base titration, IR spectra, weak and strong acids.

Тяжелые остатки переработки нефти обладают высокой реакционной способностью и их химические реакции целенаправленно изучаются [1].

К числу промышленно важных химических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков следует отнести получение окисленных битумов [2], облагораживание методами гидрирования и гидрокрекинга [3], коксование [4] и другие процессы, что составляет основу вторичной переработки нефти.

Установлено, что тяжелые нефтяные остатки при действии ряда химических реагентов, вступают в реакции хлорметилирования, галогенирования, конденсации с формальдегидом и фурфуролом, нитрования, сульфирования, сульфометилирования и других [1]. Это открывает новые возможности для их более квалифицированного использования с целью получения практически важных продуктов.

К числу новых изоляционных материалов для подземных газонефтепроводов относится асмол, получаемый сульфированием асфальтов деасфальтизации или дорожных битумов серной кислотой при температуре 100-150 °С [5]. Асмол, в отличие от битумных антикоррозионных мастик, обеспечивает многобарьерную антикоррозионную защиту стальной поверхности, в результате химических реакций продуктов сульфирования асмола с поверхностью стали и ржавчиной [6].

Сложность и многокомпонентность тяжелых нефтяных остатков не позволяет установить точную природу конечных продуктов сульфирования. Однако, исследованиями по сульфированию смол и асфальтенов установлено наличие в продуктах реакции сульфо-, сульфоно-, фенольно-гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп [1, 7].

Таким образом, с вероятностью, необходимой для практического применения, описание продуктов химических превращений при получении асмола становится возможным.

Целью настоящей работы является количественное определение в асмоле кислотных групп и выявление по инфракрасным спектрам поглощения функциональных групп в продуктах разделения асмола методом водной экстракции.

Кислотные группы асмола определяли методом рН-метрического титрования [8] на рН-метре «Эксперт-001-3» с комбинированным стеклянным электродом марки ЭСК-10601/4. В качестве растворителя для асмола использовали смесь изопропанола и толуола в объемном отношении 1:1 [5]. Титрование проводим 0,102 N изопропанольным раствором КОН. Кривые рН-метрического титрования получены в лаборатории отдела фундаментальных исследований ГУП «Институт нефтепереработки РБ».

Разделение асмола водой на неполярную и полярную части проводили в делительной воронке встряхиванием 20 мл 25% -ного раствора асмола в ксилольной фракции с 20 мл дистиллированной воды с последующим отстаиванием образовавшейся эмульсии в течение 60 суток. При отстаивании получено 17 мл углеводородной фазы и 23 мл водной фазы. В водной фазе постепенно формировалась черная гелеобразная масса, занимающая 80% объема. Углеводородную фазу высушивали при температуре 140 °С до постоянной массы, водную фазу, имеющую рН = 4, фильтровали через бумажный фильтр, массу на фильтре также высушивали при 140 °С. В результате водной экстракции было получено

80% неполярной части асмола и 20% полярной. Полярная часть асмола до высушивания содержала ксилольную фракцию в массовом соотношении 1:2.

ИК - спектры асмола, неполярной и полярной частей, снимали в ФГБУН «Институт органической химии» УНЦ РАН на ИК-Фурье спектрометре IR Prestige 21 (SHIMADZU) в виде пленок на пластинках из KBr.

На рисунке 1 приведены кривые рН-метрического титрования асмола.

Рисунок 1. Кривая рН-метрического титрования асмола 0,102N раствором KOH; Навеска, г: 1 – 0,3200, 2 – 0,4520

Наличие двух скачков рН на кривых титрования свидетельствует о присутствии в асмоле как сильных, так и слабых кислот [5]. Сильные кислоты титрируются в интервале рН от ~1 до 8, слабые – в интервале от 8 до 12. Поскольку скачки рН имеют пологий характер проводили условное определение кислотных чисел КЧ, полагая что конец титрования соответствует рН = 8 для сильных кислот (КЧ₁), и рН = 12 для слабых (КЧ₂).

Кислотные числа определяли по формуле:

$$KЧ = \frac{56,1 \cdot N_{\text{KOH}} \cdot V_{\text{KOH}}}{m};$$

где 56,1 – грамм- эквивалент KOH;

N_{KOH} – нормальность раствора;

V_{KOH} – объем раствора KOH на титрование, мл;

m – масса анализируемой пробы, г.

По результатам, представленным на рисунке 1, кислотное число асмола по сильным кислотам составило 28,9 мг KOH/1 г, по слабым 7,2 мг KOH/1 г.

Полагая, что молекулярные массы слабых и сильных кислот приблизительно равны, по полученным значениям кислотных чисел можно рассчитать соотношение слабых и сильных кислот асмола, которое составило 20:80, т.е. относительное количество сильных кислот в 4 раза больше, чем слабых.

При аналогичном титровании битумов (дорожного и строительного) установлено отсутствие сильных и наличие только слабых кислот. Кислотное число битумов по слабым кислотам находится на уровне 1 мг KOH/1 г.

На рисунках 2 и 3 приведены ИК спектры асмола и экстрактов углеводородной (неполярной части) и водной фаз (полярной части асмола).

Из рисунка 2 следует, что при экстракции из асмола удаляются компоненты, которые поглощают в области 3400 см^{-1} , 1200 см^{-1} , 1040 см^{-1} . Поглощение при 1600 см^{-1} и в области ниже 900 см^{-1} становится заметно слабее.

Характерное для углеводородов поглощение при $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ $1370 - 1470 \text{ см}^{-1}$ остается. Из полученных данных следует, что неполярная часть асмола представлена нефтяными углеводородами, обедненными ароматическими компонентами исходного сырья.

Таким образом, в реакцию сульфирования вступает главным образом его ароматизированная часть.

Рисунок 2. ИК-спектры асфола (1) и экстракта углеводородной фазы (2)

Рисунок 3. ИК-спектры асфола (1) и экстракта водной фазы (2)

Полярная часть асмолы, переходящая при экстракции в водную фазу (рисунок 3) характеризуется наличием широкой полосы поглощения в области $3300 - 3600 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3420 см^{-1} . На полосе поглощения углеводородной составляющей асмолы в области $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ следует отметить наличие плеча при 3050 см^{-1} и 2790 см^{-1} . Заметная полоса поглощения появилась при 2450 см^{-1} . Поглощение при 1600 см^{-1} , характерное для асмолы, для экстракта водной фазы стало более сильным, а максимум сместился до 1615 см^{-1} . В спектре экстракта водной фазы самая сильная полоса поглощения находится при 1200 см^{-1} . Поглощение при 1040 см^{-1} по сравнению с асмолом заметно усилилось и соответствует двум максимумам – при 1020 см^{-1} и 1050 см^{-1} .

Характер поглощения в области $900 - 700 \text{ см}^{-1}$ также заметно изменился. Следует отметить наличие слабой полосы поглощения при 935 см^{-1} и полосы при 600 см^{-1} средней интенсивности, отсутствующих в ИК спектре асмолы.

В таблице 1 приведено отнесение полос поглощения в спектре полярной части асмолы [9].

Таблица 1. Отнесение полос поглощения в ИК-спектре полярной части асмолы

Полоса поглощения, см^{-1} , интенсивность	Отнесение
600 (средняя)	сульфоны
935 (слабая) 1020 (средняя) 1052 (средняя)	сульфокислоты
1200 (сильная)	ОН-группа в фенолах, SO_2 -группа в сульфонах и сульфокислотах.
1615 (средняя, широкая)	карбонильная группа альдегидов, кетонов и карбоновых кислот; ароматические углеводороды.
2450 (слабая, широкая)	ОН-группа в сульфокислотах
2790 (плечо)	ОН-группа в карбоновых кислотах
3050 (плечо)	ОН-группа в сульфокислотах
3420 (сильная, широкая)	межмолекулярные Н-связи групп ОН в спиртах и фенолах

На основании полученных данных следует полагать, что сильные кислоты асмола представлены главным образом сульфокислотами, слабые – карбоновыми кислотами и фенолами. Полярными группами являются также гидроксильные группы спиртов, карбонильные группы альдегидов и кетонов, группа SO_2 в сульфонах, которые могут, как входить в молекулы кислот, так и быть функциональными группами нейтральных смол и асфальтенов.

В таблице 2 приведен основной перечень сильных и слабых кислот, как главных компонентов полярной части асмола.

Таблица 2. Органические кислоты асмола

Сильные кислоты	Слабые кислоты
$\text{R-Ar-SO}_3\text{H}$ Сульфокислоты	R-Ar-COOH карбоновые кислоты
$\text{R-Ar}(-\text{SO}_3\text{H})_n$ Полисульфокислоты	$\text{R-SO}_2\text{-Ar-COOH}$ сульфонкарбоновые кислоты
$\text{Ar-SO}_2\text{-Ar-SO}_3\text{H}$ Сульфонсульфокислоты	HO-Ar-Ar-COOH фенолкарбоновые кислоты
$\text{HO-Ar-Ar-SO}_3\text{H}$ Фенолсульфокислоты	R-Ar-OH фенолы
$\text{HOOC-Ar-Ar-SO}_3\text{H}$ Карбоновые сульфокислоты	$\text{Ar-SO}_2\text{-Ar-OH}$ сульфонфенолы

Выводы

Можно полагать, что ингибирующие свойства асмола в коррозионно-активной среде связаны с наличием слабых кислот. Сильные сульфокислоты асмола являются преобразователями ржавчины в результате превращения их в сульфонаты железа. Сульфонаты железа являются составной частью промежуточного слоя стали вследствие более высокой реакционной способности перлита по сравнению с ферритом. Формируемый во времени с участием сульфокислот асмола промежуточный слой стали глубиной до 50 мкм, является дополнительным

барьером для коррозии магистральных трубопроводов [6]. Отмеченный выше процесс гелеобразования воды полярными компонентами асмола указывает на существенное снижение ее коррозионной активности.

Список используемых источников

- 1 Поконова Ю.В., Спейт Дж.Г. Использование нефтяных остатков. СПб.: ИК СИНТЕЗ, 1992. 292 с.
- 2 Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия, 1983. 192 с.
- 3 Берг Г.А., Хабибуллин С.Г. Каталитическое облагораживание нефтяных остатков. Л.: Химия, 1986. 189 с.
- 4 Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. 180 с.
- 5 Асмор и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов/ Черкасов Н.М.[и др.]. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2005. 205 с.
- 6 Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Филимонов В.А. Многобарьерная антикоррозионная защита стальной поверхности материалами на основе асмола // Коррозия территории Нефтегаз, 2014. С. 58-62.
- 7 Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
- 8 Васильев В.П. Аналитическая химия. Ч.1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа: учебник для химико-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1989. 320 с.
- 9 Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.

References

- 1 Pokonova Iu.V., Speit Dzh.G. Ispol'zovanie neftiannykh ostatkov. SPb.: IK SINTEZ, 1992. 292 s. [in Russian].
- 2 Grudnikov I.B. Proizvodstvo neftiannykh bitumov. M.: Khimiia, 1983. 192 s. [in Russian].
- 3 Berg G.A., Khabibullin S.G. Kataliticheskoe oblagorazhivanie neftiannykh ostatkov. L.: Khimiia, 1986. 189 s. [in Russian].
- 4 Akhmetov M.M. Poluchenie malosernistykh koksov iz sernistykh neftei. Ufa: Izdatel'stvo GUP INKhP RB, 2010. 180s. [in Russian].
- 5 Cherkasov N.M., Gladkikh I.F., Gumerov K.M., Subaev I.U. Asmol i novye izoliatsionnye materialy dlia podzemnykh truboprovodov. M.: ООО «Nedra-Biznestsentr», 2005. 205 s. [in Russian].
- 6 Cherkasov N.M., Gladkikh I.F., Filimonov V.A. Mnogobar'ernaia antikorroziionnaia zashchita stal'noi poverkhnosti materialami na osnove asmola // Korroziia territorii Neftegaz, 2014. s. 58-62. [in Russian].
- 7 Sergienko S.R., Taimova B.A., Talalaev E.I. Vysokomolekuliarnye neuglevodorodnye soedineniia nefi. Smoly i asfal'teny. M.: Nauka, 1979. 269 s. [in Russian].
- 8 Vasil'ev V.P. Analiticheskaiia khimiia. Ch.1. Gravimetricheskii i titrimetricheskii metody analiza: Ucheb. Dlia khimiko-tekhnol. spets. vuzov.M.: Vyssh. Shk. 1989. 320 s. [in Russian].
- 9 Tarasevich B. N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenii. Spravochnye materialy. M.: MGU im. M.V. Lomonosova. 2012. 55 s. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Гладких И. Ф., д-р техн. наук, доцент, директор по технологии
ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа, Российская Федерация

I.F. Gladkikh, Doctor of Engineering Sciences, Associate Professor, the
Director for Technology of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

Даниленко Ю. В., инженер-технолог ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа,
Российская Федерация

Iu.V. Danilenko, Process Engineer of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian
Federation

Пестриков С. В., д-р хим.наук, профессор, научный консультант
ООО «НИЦ «Поиск», г. Уфа, Российская Федерация

S.V. Pestrikov, Doctor Chemical Sciences, Professor, Scientific Consultant
of LLC SRC “Poisk”, Ufa, the Russian Federation

E-mail: srcpoisk@ufanet.ru