

**СИНТЕЗ НОВЫХ БИСИМИДАЗОЛИНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ
ИССЛЕДОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В
СОЛЯНОКИСЛЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ**

Голубев И.Ю., Фахретдинов П.С., Романов Г.В.,

Добрынин А.Б., Хамидуллин Р.Ф.

Учреждение Российской академии наук

Институт органической и физической химии

им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН

email: fakhretd@iopc.ru

На основе оксиэтилированных алкилфенолов и дикарбоновых кислот синтезированы новые функциональнозамещенные бисимидазолиниевые соединения, содержащие разрывы гидрофобности углеводородных радикалов полярными кислородсодержащими фрагментами. Установлено, что полученные вещества проявляют свойства ингибиторов коррозии в солянокислых средах.

Ключевые слова: *имидазолиниевые соединения, ингибиторы коррозии, солянокислотная коррозия.*

Кислотная обработка призабойных зон скважин является одним из распространенных методов интенсификации добычи нефти из низкопроницаемых карбонатных и смешанных коллекторов [1-2], но при этом сопровождающейся интенсивной коррозией используемого металлического оборудования. Наиболее простым, эффективным и во многих случаях экономически целесообразным методом борьбы с коррозией является применение ингибиторов кислотной коррозии [3-5].

Из используемых в настоящее время ингибиторов коррозии наибольший интерес представляют азотсодержащие поверхностно-активные вещества, в частности, четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), а также производные имидазолинов, вследствие их высокой эффективности и технологичности [3-7]. Как было показано ранее [8-11], высокой ингибирующей активностью обладают ЧАС, содержащие в своей структуре углеводородные радикалы, углеводородные цепи которых разрываются (фрагментируются) полярными гетероатомными группировками, например, кислородсодержащими (простыми эфирными, сложноэфирными, полиоксиэтильными и др.) фрагментами. Ранее синтезированы и исследованы ЧАС, в структуре которых в качестве оиевых центров выступают аммониевые центры алифатического, ароматического и гетероциклического ряда [8]. Кроме того, известно, что наличие нескольких атомов азота в структуре соединений

повышает их ингибирующую активность [12]. В данной работе представлен синтез аналогичных структур с двумя аммонийными центрами, в качестве которых используются имидазолиниевые циклы, которые при наличии двух атомов азота обладают более высокой полярностью.

Целью настоящей работы является синтез новых бисимидазолиниевых соединений и оценка их антикоррозионных свойств в солянокислых водных средах.

1. Синтез бисимидазолиниевых соединений

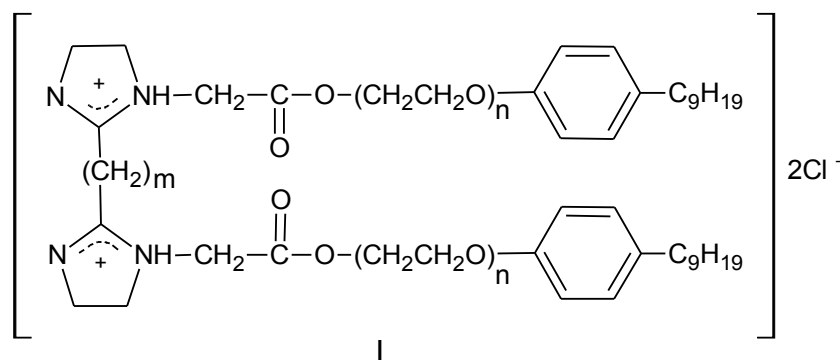
Для решения поставленной задачи молекулярный дизайн новых бисимидазолиниевых соединений осуществлен следующим образом:

— для создания имидазолиниевых соединений с двумя центрами в качестве источника имидазолиниевых центров использованы бисимидазолины с гептиленовым и октиленовым спейсерами в положении 2, имеющие структуру ω, ω -бис(2¹-имидазолин)алканов;

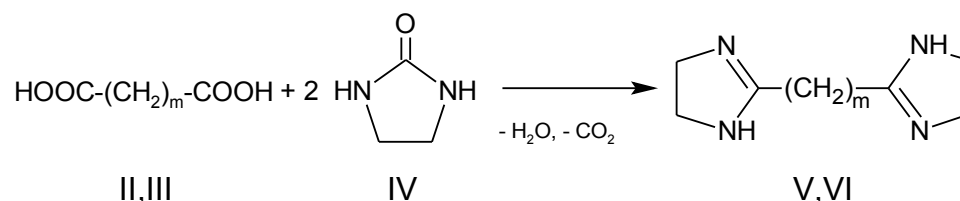
— для формирования длинноцепочечных углеводородных радикалов с разрывами их гидрофобности полярными доменами (фрагментами) взяты доступные оксиэтилированные алкилфенолы, выпускаемые промышленностью под названием Неолы АФ₉-п, являющиеся нонилфеноксиполиэтиленгликолями с различной средней степенью оксиэтилирования, что позволяет варьировать длину полярного полиоксиэтильного фрагмента;

— кроме полиоксиэтильных фрагментов в структуру этого радикала дополнительно введена полярная сложноэфирная группировка.

Итогом молекулярного дизайна являются бисимидазолиниевые соединения общей формулы (I), которые были получены нижеописанным способом.



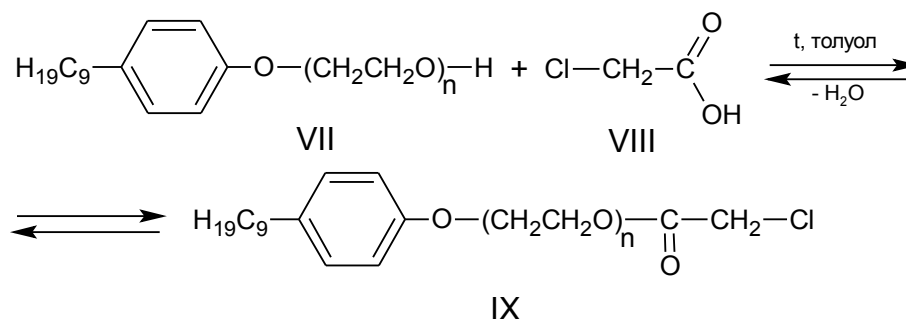
Для синтеза исходных ω,ω -бис(21-имидазолин)алканов с гептиленовым (V) и октиленовым спейсером (VI), которые являются в нашей схеме источниками имидазолиниевых центров, мы использовали описанную в работе [13] реакцию этиленкарбамида (IV) с дикарбоновыми кислотами, в частности азелаиновой (II) и себаценовой (III), в условиях удаления образующихся летучих продуктов реакции при температуре 300 °С в течении 5 - 6 часов по схеме:



где m – длина углеводородного спейсера, равная 7 (V) и 8 (VI).

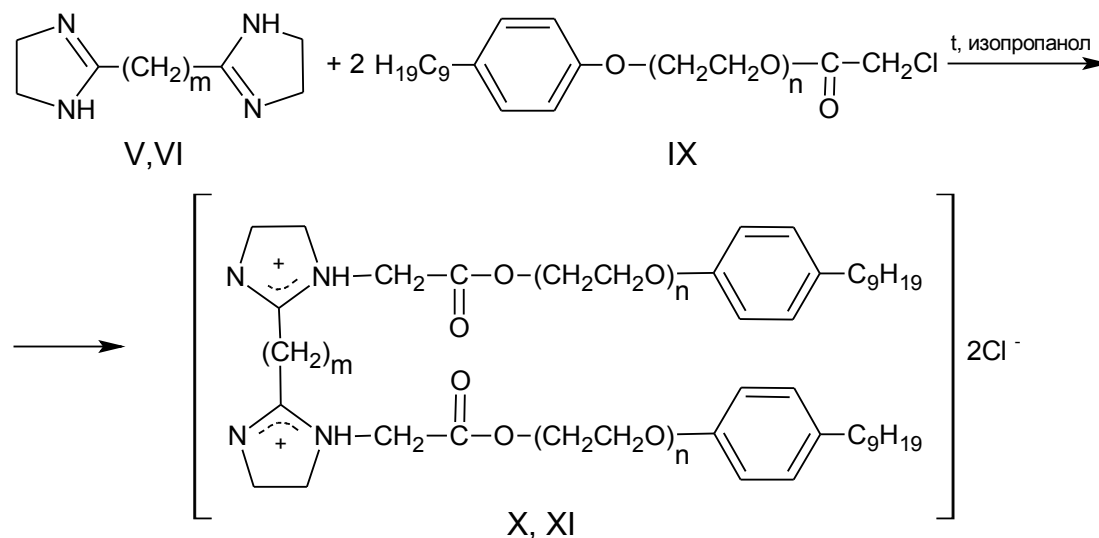
Характеристики полученных соединения соответствуют литературным данным [13].

При синтезе новых бисимидазолиниевых соединений для алкилирования имидазолинов в качестве функциональнозамещенных галоидных алкилов, содержащих полярные полиоксиэтильные фрагменты, разрывающие гидрофобность углеводородных радикалов, использовали нонилфеноксиполи-(этиленокси)хлориды (IX), получаемые по способу, предложенному ранее [8]. Для этого, промышленные оксиэтилированные нонилфенолы, выпускаемые под названием Неонолы АФ₉-п, являющиеся спиртами, включающими в свою структуру полярные полиоксиэтильные фрагменты различной длины, подвергали этерификации монохлоруксусной кислотой в условиях гетерогенного кислотного катализа и азеотропного удаления образовавшейся реакционной воды по схеме:



где n – средняя степень оксиэтилирования, равная 0 (а), 4 (б), 6 (с), 9 (д), 10 (е) и 12 (ф).

Синтез новых бисимидазолиновых соединений со спейсером, соединяющим два имидазолиновые центра в положении 2 осуществляли путем алкилирования ω,ω -бис(2¹-имидазолин)алканов (V, VI) двумя эквивалентами функциональнозамещенных галоидных алкилов – нонилфеноксиполи-(этиленокси)хлорацетатов (IX) по схеме:



Реакцию проводили в полярном растворителе (изопропанол) при температуре 65 - 75 °С в течении 8 - 12 часов. Контроль за полнотой превращения исходных веществ в бисимидазолиновые соединения осуществляли по количеству хлорид-иона, определяемого потенциометрическим титрованием раствором AgNO_3 , и по исчезновению в ИК-спектрах полученных веществ полосы колебания органического хлора $\nu_{(\text{C-Cl})} = 510 - 541 \text{ см}^{-1}$.

По окончании реакции растворитель удаляли в вакууме при нагревании не выше 85 °С. Полученные вещества представляют собой вязкие жидкости от желтого до темно-коричневого цвета, Ха - Хf являются 1,7-бис{2¹-[нонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]имидазолиний}гептан дихлоридами, а вещества Хia - ХIf – 1,8-бис{2¹-[нонилфеноксиполи-(этиленокси)карбонилметил]имидазолиний}октан дихлоридами. Их физико-химические характеристики представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики имидазолиновых соединений

| Вещество | n | n _D ⁷⁰ | ИК-спектры, см ⁻¹ | | | | | Элементный анализ, (найден./вычисл.) | |
|----------|----|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---|-----------|
| | | | V _(C=O) | V _(C-O ацикл.) | V _(C-O ацетатн.) | V _(N-H) | V _(N=C имидазолин) | N, % | Cl, % |
| Xa | 0 | 1,5113 | 1744 | 1106 | 1250 | 3302 | 1650 | 6,78/6,76 | 7,87/8,56 |
| Xb | 4 | 1,4997 | 1744 | 1108 | 1250 | 3302 | 1650 | 4,16/4,74 | 5,78/6,01 |
| Xc | 6 | 1,4959 | 1744 | 1108 | 1250 | 3302 | 1651 | 3,62/4,13 | 5,38/5,23 |
| Xd | 9 | 1,4842 | 1748 | 1110 | 1250 | 3303 | 1652 | 3,03/3,45 | 4,45/4,38 |
| Xe | 10 | 1,4823 | 1747 | 1110 | 1250 | 3303 | 1652 | 2,88/3,28 | 4,00/4,15 |
| Xf | 12 | 1,4820 | 1744 | 1108 | 1250 | 3302 | 1652 | 2,61/2,97 | 3,91/3,77 |
| XIa | 0 | 1,5053 | 1743 | 1108 | 1250 | 3295 | 1655 | 5,95/6,64 | 7,74/8,42 |
| XIb | 4 | 1,4997 | 1743 | 1107 | 1250 | 3298 | 1655 | 4,20/4,69 | 5,71/5,94 |
| XIc | 6 | 1,4910 | 1743 | 1108 | 1250 | 3293 | 1660 | 3,66/4,08 | 5,32/5,18 |
| XId | 9 | 1,4863 | 1743 | 1108 | 1250 | 3306 | 1654 | 3,07/3,43 | 4,23/4,34 |
| XIe | 10 | 1,4860 | 1742 | 1107 | 1250 | 3292 | 1660 | 2,91/3,25 | 3,97/4,12 |
| XIf | 12 | 1,4795 | 1743 | 1108 | 1250 | 3300 | 1655 | 2,64/2,95 | 3,88/3,74 |

2. Исследование ингибирующей эффективности

Полученные соединения Xa - Xf с гептиленовым и XIa - XIe с октиленовым спейсером исследованы в качестве ингибиторов кислотной коррозии гравиметрическим методом при дозировках 5, 10, 25, 50 и 100 мг/л. Коррозионные испытания проводили на стали Ст3 в ячейках объемом 500 мл при температуре 40 °С в течении 6 часов. В качестве исследуемой агрессивной среды был использован 3N раствор соляной кислоты. Испытания проводили в динамическом режиме при перемешивании механической мешалкой. Методика эксперимента и расчета скорости коррозии, коэффициента торможения и защитного эффекта исследуемых ингибиторов проведена согласно ГОСТ 9.505-86 [14].

Полученные результаты испытаний свидетельствуют о высокой активности исследуемых веществ в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали в солянокислых водных средах, так как они при дозировке 50 мг/л обеспечивают защитный эффект от 71 до 86 %.

Таблица 2
 Результаты исследования ингибирующих свойств синтезированных веществ

| вещество | дозировка, мг/л | скорость коррозии, г/м ² · ч | тормозящий коэффициент, γ | степень защиты Z, % |
|-------------|-----------------|---|---------------------------|---------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Xa | 50 | 2,67 | 4,07 | 75,4 |
| Xb | 5 | 2,01 | 5,42 | 81,5 |
| | 10 | 1,83 | 5,96 | 83,2 |
| | 50 | 1,72 | 6,34 | 84,2 |
| | 100 | 1,73 | 6,30 | 84,1 |
| Xc | 50 | 2,86 | 3,80 | 73,7 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Xd | 50 | 3,14 | 3,47 | 71,2 |
| Xe | 50 | 3,06 | 3,55 | 71,8 |
| Xf | 50 | 2,66 | 4,09 | 75,6 |
| XIa | 50 | 1,80 | 6,04 | 83,4 |
| XIb | 5 | 1,76 | 6,17 | 83,8 |
| | 10 | 1,62 | 6,71 | 85,1 |
| | 50 | 1,48 | 7,35 | 86,4 |
| | 100 | 1,56 | 7,00 | 85,7 |
| XIc | 50 | 1,79 | 6,09 | 83,6 |
| XId | 50 | 1,79 | 6,06 | 83,5 |
| XIe | 50 | 1,67 | 6,54 | 84,7 |
| XIf | 50 | 1,84 | 5,93 | 83,1 |
| V | 50 | 3,74 | 2,91 | 65,7 |
| VI | 50 | 3,17 | 3,44 | 70,9 |
| Nalco 4937R | 5 | 1,86 | 5,86 | 82,9 |
| | 10 | 1,63 | 6,69 | 85,1 |
| | 50 | 1,36 | 8,02 | 87,5 |
| | 100 | 1,29 | 8,47 | 88,2 |
| Nalco 3554 | 5 | 1,83 | 5,95 | 83,2 |
| | 10 | 1,58 | 6,90 | 85,5 |
| | 50 | 1,57 | 6,92 | 85,5 |
| | 100 | 1,45 | 7,49 | 86,7 |
| контроль | - | 10,88 | - | 0,00 |

Особо следует отметить, что в рядах синтезированных бисимидазолиниевых соединений вещества Xb (n = 4) и XIb (n = 4) обладают наиболее высокой активностью, так как они при дозировке 5 мг/л проявляют защитный эффект от 82 до 84 %. Необходимо обратить внимание на тот факт, что все синтезированные бисимидазолиниевые соединения ряда XI во всем интервале изученных концентраций (5 - 100 мг/л) обладают более высокой ингибирующей эффективностью, чем соответствующие им бисимидазолиниевые соединения ряда X (рис. 1). Данное явление можно объяснить более длинным углеводородным спейсером у

соединений ряда XI, который способствует образованию на поверхности металла более гидрофобной защитной пленки.

На рис. 1 показана зависимость ингибирующей активности бисимидазолиновых соединений от степени оксиэтилирования.

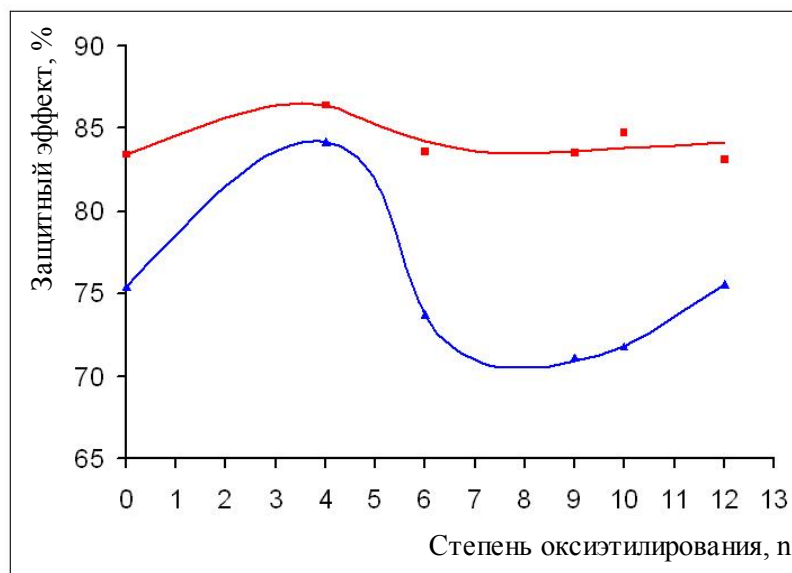


Рисунок 1. Зависимость ингибирующей активности соединений от степени оксиэтилирования

Рассматривая влияние длины полярного полиоксиэтильного фрагмента на ингибирующую активность бисимидазолиновых соединений, следует отметить, что для обоих рядов веществ введение в их структуру полиоксиэтильного фрагмента обеспечивает возростание ингибирующего эффекта с максимумом при $n = 4$ (рис. 1). Дальнейшее увеличение степени оксиэтилирования способствует некоторому снижению эффективности, возможно связанному со снижением концентрации ингибитора на межфазной границе за счет увеличения его растворимости в водной фазе. Установлено, что в случае бисимидазолиновых соединений серии X с октиленовым спейсером эти закономерности носят более выраженный характер (рис. 1).

При сравнении ингибирующей активности исследуемых веществ с исходными бисимидазолинами, видно, что как в случае 1,7-бис(имидазолин)гептана (V), так и 1,8-бис(имидазолин)октана (VI), введение в структуру бисимидазолиновых соединений функциональнозамещенных углеводородных радикалов с разры-

вами их гидрофобности полярными полиоксиэтильными фрагментами способствует повышению их ингибирующей активности. Так, исходный 1,7-бис(имидазолин)гептан при дозировке 50 мг/л проявляет 65 %-ный эффект, а бисимидазолиновые соединения на его основе – 71 - 84 %-ный эффект. Аналогичная тенденция также наблюдается для исходного 1,8-бис(имидазолин)октана (71 %) и бисимидазолиновых соединений на его основе (83 - 86 %).

Сопоставляя ингибирующую активность имидазолиновых соединений Xb и XIb с активностью лучших импортных промышленных ингибиторов коррозии Nalco 3554 и Nalco 4937R, следует отметить, что эффективность предлагаемых веществ во всем интервале исследованных дозировок (от 5 до 100 мг/л) находятся на уровне этих промышленных ингибиторов, обеспечивая практически такой же защитный эффект.

Эффективность синтезированных соединений при дозировке 50 г/т более наглядно можно оценить анализом микрофотографий поверхности металлических образцов, полученных при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 (рис. 2). Поверхность металлического образца после испытания без ингибитора в течении 6 часов в динамических условиях сильно повреждена (рис. 2b). В то же время, присутствие бисимидазолиновых соединений XIb (защитный эффект 86,4 %) и Xd (защитный эффект 71,2 %) существенно снижают степень разрушения металла (рис. 2c и 2d), причем вещество Xb по эффективности находится на уровне промышленного ингибитора коррозии Nalco 4937R (рис. 2e).

Таким образом, на основе дикарбоновых кислот и доступного нефтехимического сырья – оксиэтилированных нонилфенолов (Неонолов АФ₉-n) синтезированы серии новых функциональнозамещенных бисимидазолиновых соединений с углеводородными спейсерами в положении 2 и установлена их ингибирующая активность к коррозии стали Ст3 в растворах соляной кислоты. Лучшие защитные свойства обеспечивают бисимидазолиновые соединения Xb и XIb, которые при дозировке 5 мг/л проявляют более чем 80 %-ную ингибирующую эффективность. Они могут быть рекомендованы в качестве активной основы для создания высокоэффективных композиционных ингибиторов коррозии углеродистых сталей в солянокислых средах для различных отраслей народного хозяйства, в том числе и для нефтяной промышленности.

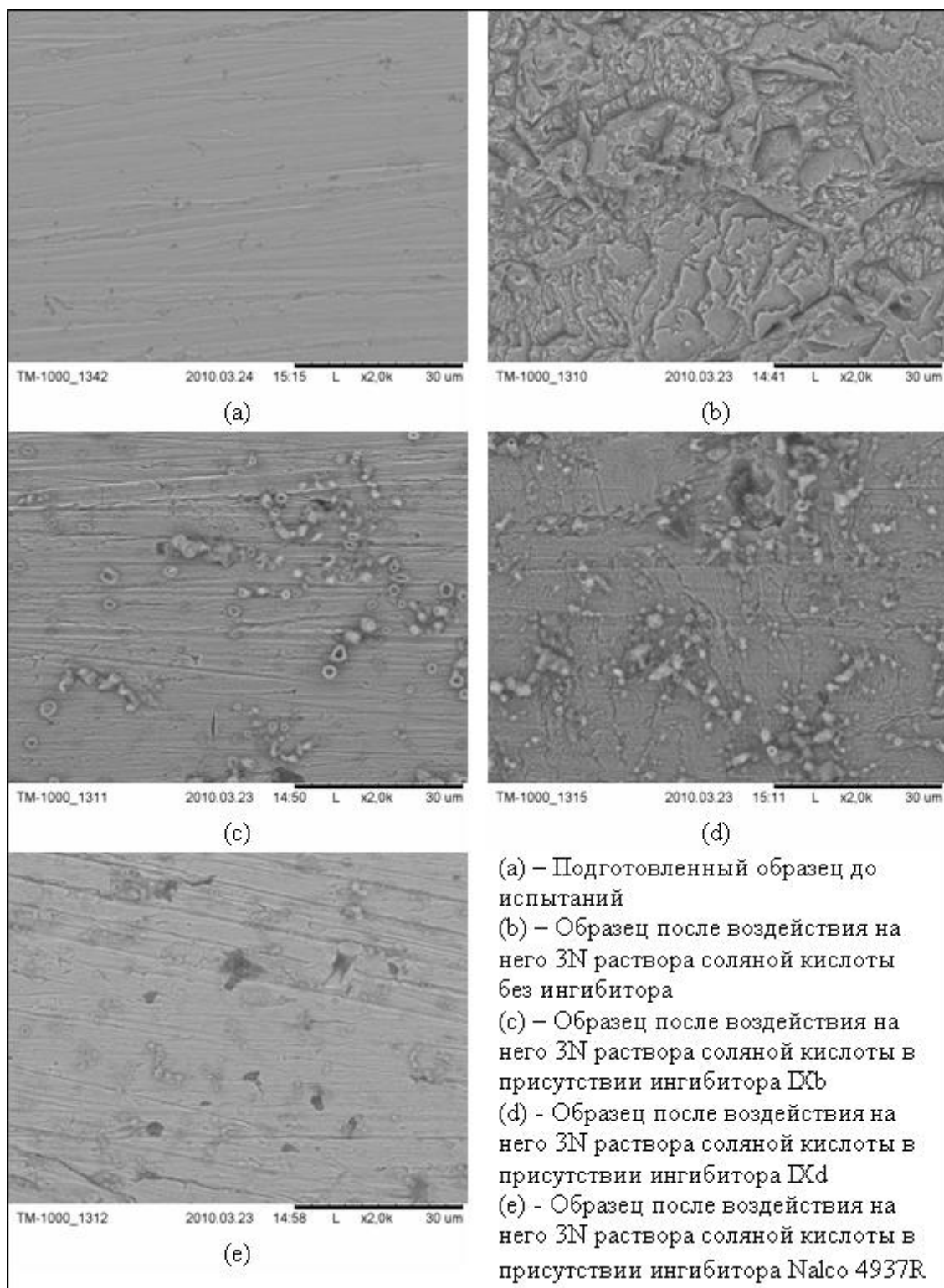


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности образцов углеродистой стали Ст3, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-1000 ($\times 2000$).

Литература

1. Сучков Б.М. Добыча нефти из карбонатных коллекторов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2005. 64 с.
2. Давлетшина Л.Ф., Магадов М.А., Силин М.А. Кислотная обработка нагнетательных скважин. Старые проблемы – новые решения // Территория Нефтегаз, 2009. №3.
3. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 352 с.
4. Рахманкулов И.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения. Уфа: Гос. Изд-во научн.-техн. лит-ры «Реактив». 1997. Т.1. 296 с.
5. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.: Металлургия. 1986. 175 с.
6. Wang D., Li S. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazolina derivatives // Corrosion Sc. 1999. v.41. P. 1911-1919.
7. Migahed M.A., Al-Sabagh A.M. Beneficial role of surfactants as corrosion inhibitors in petroleum industry: a review article // J. Chem. Eng. Comm. 2009. №196. P. 1054–1075.
8. Фахретдинов П.С. Функциональнозамещенные N-[поли(алкиленокси)карбонилметил]аммониевые соединения. Синтез, свойства и применение в нефтяной промышленности / Дисс. канд. хим. наук. Казань. 1997.
9. Фахретдинов П.С. Концепция неклассических катионных поверхностно-активных веществ / XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Москва: 2007. С. 483.
10. Пат. 1531416 Российская Федерация, МКП7 С 07 С 87/30. Способ получения ингибиторов коррозии углеродистых сталей в минерализованных сероводородсодержащих водных средах, проявляющих фунгистатическое, бактериостатическое и дезинфицирующее действие / Фахретдинов П. С. - 1995. Бюл. №1, - 6 с.
11. Угрюмов О.В., Ившин О.В., Фахретдинов П.С. Ингибиторы коррозии металлов ряда N-[изонилфеноксиполи(этиленокси)карбонилметил]аммоний хлоридов. Ингибирование коррозии стали в солянокислых водных средах // Защита металлов. 2001. Т.37. № 4. С. 380–385.

12. Migahed M.A., Abd-El-Raouf M. Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields // *Electrochimica Acta*. 2005. № 50. P. 4683–4689.

13. Kränzlein G. Bestian H. Process of preparing imidazolines / Patent 2210588 USA. Cl 260 – 309. Patented Aug. 6. 1940.

14. ГОСТ 9.505-86. Ингибиторы кислотной коррозии. Методы испытаний защитной способности при кислотном травлении металлов. Введ. 1986-18-9. М.: Изд-во стандартов. 1987. 15 с.