

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2-ИМИДАЗОЛИНА – АКТИВНОЙ ОСНОВЫ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ ИМИДАЗОЛИНОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 620.197.3

SYNTHESIS OF 1,2-IMIDAZOLINE DERIVATIVES – AN ACTIVE BASE OF CORROSION INHIBITORS. THE COMPLEX APPROACH TO ANALYSIS OF IMIDAZOLINE ON THE EXAMPLE OF THE PRODUCED COMPOUNDS

**А.В. Абутков, И.Ф. Садретдинов,
А.С. Алябьев, А.К. Арсланов**
ООО «Научно-технический центр
Салаватнефтеоргсинтез»,
ОАО «Газпром нефтехим Салават»

**A.V. Abutkov, I.F. Sadretdinov,
A.S. Alyabyev, A.K. Arslanov**
LLC «Scientific and technical center
Salavatnefteorgsintez»,
JSC «Gazprom neftekhim Salavat»

Синтез производных 1,2-имидазолина – активной основы ингибиторов коррозии – из диэтилентриамина (ДЭТА) и жирных кислот таллового масла (ЖКТМ) при различных температурах и в условиях кислотного катализа. Качественный и количественный анализ полученных продуктов, в том числе методами ИК-Фурье спектроскопии и потенциометрического титрования.

Synthesis 1,2-imidazoline derivatives – an active base of corrosion inhibitors – from diethylentriamine (DETA) and tall oil fatty acids (TOFA) at various temperatures and under the acid catalysis conditions. The qualitative and quantitative analysis of the compounds by methods of Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and potentiometric titration.

Ключевые слова: синтез, имидазолин, производные 1,2-имидазолина, ингибитор коррозии, третичные амины, потенциометрическое титрование, ИК-спектр, степень конверсии.

Keywords: synthesis, imidazoline, 1,2-imidazoline derivatives, corrosion inhibitors, tertiary amines, potentiometric titration, the IR-spectrum, conversion degree.

Для защиты технологического оборудования в процессах нефтедобычи и нефтепереработки в качестве основы пленкообразующих углеводородорастворимых ингибиторов коррозии широкое распространение получили 1,2-дизамещенные имидазолины [1]. Способы получения данного продукта хорошо известны и описаны в литературе [2,3]. Их получают конденсацией полиэтиленполиаминов с карбоновыми кислотами при различном соотношении реагентов при температурах 220-250 °С. Промышленные имидазолиновые ингибиторы, как правило, не являются индивидуальными соединениями. В их состав помимо производных 1,2-имидазолина входят промежуточные продукты конденсации кислот и полиаминов, представляющие собой амиды соответствующих кислот линейного строения. Присутствующие в продуктах амиды значительно отличаются по физико-химическим свойствам от 1,2-имидазолинов, в частности по растворимости в различных органических растворителях, особенно при отрицательных темпе-

ратурах. При промышленном применении имидазолиновых ингибиторов коррозии с высоким содержанием линейных амидов, нередко наблюдается выпадение последних в осадок в технологическом оборудовании и в процессе хранения. Кроме того, под воздействием различных факторов имидазолиновые ингибиторы могут подвергаться гидролизу, превращаясь в амиды линейного строения, так называемый процесс «старения» ингибитора [4, 5].

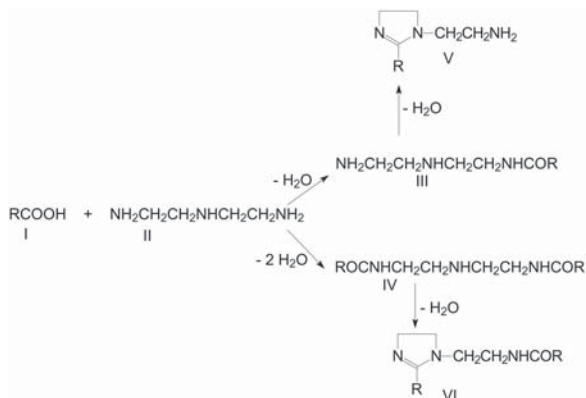
В ряде случаев температурный диапазон 220-250 °С для уверенной циклизации в 1,2-имидазолины не достижим на отдельных установках малой мощности вдали от крупных промышленных предприятий, что не позволяет получать качественную активную основу для производства ингибиторов коррозии с высокими эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, изучение реакции конденсации высших жирных карбоновых кислот с полиаминами с образованием производных 1,2-имидазолина и усовершенствование методов идентификации полученных продуктов представляется актуальной задачей по сей день.

Целью данной работы является изучение реакции конденсации ЖКТМ и ДЭТА при различных условиях (температура 190 °С, 230 °С, в присутствии катализатора), анализ полученных продуктов различными методами, включая ИК-Фурье спектроскопию, определение степени конверсии в 1,2-имидазолины и состава смеси методом потенциометрического титрования.

Синтез производных 1,2-имидазолина при различных условиях

Синтез 1,2-имидазолинов проводили при эквимольном соотношении ЖКТМ (I) и ДЭТА (II) согласно следующей схеме реакции:



Очевидно, что образование 1,2-имидазолинов происходит через стадию образования линейных амидов. В зависимости от условий реакций можно ожидать, что на первой стадии образуется моноамид (III) или диамид (IV) жирных кислот таллового масла, которые затем способны циклизироваться в целевые 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолин (V) и 1-амидо-2-алкил(алкенил)имидазолин (VI), соответственно. Для изучения влияния температуры на состав продуктов конденсации проводили синтез 1,2-имидазолина при температурах 190 °С и 230 °С в отсутствие растворителя. При этом процесс разделяли на две стадии. После загрузки исходных компонентов температуру реакционной массы поднимали до 160 °С и перемешивали содержимое колбы в течение 3 часов до окончания отгона воды в насадку Дина-Старка. Затем температуру реакционной смеси поднимали до 190 °С и выдерживали при данной температуре 6 часов. Реакцию проводили в токе азота при атмосферном давлении. По окончании процесса реакционную массу остужали в токе азота, измеряли суммарное количество выделившейся воды, отмечали внешний вид полученного продукта и проводили его дальнейший анализ.

Синтез производных 1,2-имидазолина при 230 °С проводили аналогичным образом, с тем отличием, что время выдержки при 230 °С составило 3 часа.

На следующем этапе проводили конденсацию ЖКТМ с ДЭТА в присутствии катализатора ионообменной смолы КУ-2-8, в качестве растворителя использовали смесь изомеров ксилола [6, 7]. Катализатор, растворитель и исходные компоненты загружали в реактор одновременно при комнатной температуре. Затем реакционную массу нагревали до температуры кипения растворителя (135-140 °С)

и выдерживали 4 часа. При помощи насадки Дина-Старка осуществлялся постоянный возврат отгоняемого растворителя в процесс. После окончания процесса реакционную массу остужали, катализатор отфильтровывали, растворитель отгоняли.

Методы идентификации производных 1,2-имидазолинов

Создание и совершенствование надежных методов качественного и количественного анализа продуктов конденсации высших жирных кислот и полиэтиленполиаминов позволит исследователям изучить зависимость защитных свойств полученных ингибиторов от строения и состава активной основы; получать продукты известного строения с заданными свойствами; оценивать качество продукции для целей входного (выходного) контроля и стабильность ингибитора коррозии в процессе хранения.

Существующие методы физико-химического анализа органических соединений многообразны. Определенные ограничения на использование того или иного метода накладывают высокая температура кипения и сложный состав полученных продуктов.

Широко распространенный и хорошо изученный метод газо-жидкостной хроматографии малоприменен для количественной оценки 1,2-имидазолинов, вследствие высокой температуры кипения компонентов смеси.

Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии представляется более предпочтительным. Недостатками метода является дорогое и более сложное аппаратное оформление, использование высокочистых растворителей. Кроме этого, существуют определенные сложности с идентификацией компонентов столь сложной смеси, если в качестве исходных компонентов используются ЖКТМ, представляющие собой смесь C_8 - C_{24} -линейных насыщенных и ненасыщенных кислот, или полиэтиленполиамины (смесь различных аминов).

В исследовательских центрах большее распространение получил метод ИК-Фурье спектроскопии, который позволяет проводить качественный анализ по наличию и интенсивности характеристических полос поглощения $\nu_{\text{C=N}}$ имидазолинового кольца и $\nu_{\text{C=O}}$ карбонильной группы. В тоже время, при анализе сложных смесей (например смесь амидов и производных 1,2-имидазолина) на ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения всех имеющихся в продуктах функциональных групп.

Другим перспективным методом количественной оценки имидазолинов является метод потенциометрического титрования, основанный на раздельном определении содержания первичных, вторичных и третичных аминов в ингибиторах коррозии или активной основе, используемой для приготовления ингибитора [8]. К достоинствам метода можно отне-

сти однозначность интерпретации полученных данных, возможность использования автоматических титраторов. Среди недостатков стоит отметить использование специфических реагентов, необходимость адаптации методики к выбранному оборудованию.

В качестве специфических реагентов применяют различные вещества, которые селективно взаимодействуют при титровании с определяемым атомом азотом. Таким способом определяют суммарное содержание аминов, содержание вторичных и третичных аминов, и только третичных. После проведения несложных расчетов получают значения раздельного содержания (% моль) в продукте первичных, вторичных и третичных атомов азота. По содержанию третичных атомов азота, который присутствует только в молекуле имидазолинов, можно сделать вывод о содержании имидазолина в смеси. Кроме того, метод позволяет проводить качественную оценку состава полученного продукта. Например, отсутствие первичных аминов в продукте указывает на то, что в состав полученной смеси входит либо диамид (IV), либо 1-амидо2-алкил(алкенил)имидазолин (VI), после определения количества третичных аминов состав продукта и количественное соотношение компонентов устанавливаются окончательно.

Методика количественного определения производных имидазолина в ингибиторах коррозии методом потенциометрического титрования была разработана и внедрена в лабораторную практику специалистами ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез».

Полученные в серии лабораторных экспериментов производные 1,2-имидазолина были проанализированы (данные представлены в таблице 1). Первоначально отмечали внешний вид и состояние продуктов. Полученный при 190 °С аддукт представлял собой жидкость коричневого цвета, содержащую более 50%, об. твердого осадка белого цвета. Наличие осадка свидетельствует о большом количестве линейных амидов в продукте реакции. Продукты реакции конденсации, полученные при температуре 230 °С и в присутствии катализатора, представляли собой гомогенные жидкости коричневого цвета без осадка.

На следующем этапе измеряли суммарное количество воды, выделившееся в процессе, и сравнивали его с расчетным (в расчете на полную конверсию в 1,2-имидазолин). Близость значений отогнанной воды к расчетным величинам подтверждают высокую степень конверсии исходных компонентов в целевой 1,2-имидазолин. В случае опыта при 190 °С различие между фактической и расчетной величинами было максимальным, в отличие от синтезов при 230 °С и в присутствии катализатора, что говорит о невысокой степени конверсии в целевой продукт при температуре 190 °С.

Далее определяли кислотное число полученных смесей, которое является показателем степени конверсии высших жирных кислот (в нашем случае ЖКТМ) в продукты реакции. Кислотное число можно измерять на разных стадиях процесса, контролируя расход ЖКТМ, что может быть полезно в целях оптимизации процесса по времени в зависимости от условий реакции при усовершенствовании технологии производства активной основы ингибитора на действующих промышленных установках. Кислотное число для опытов при 190 °С и 230 °С составило 4-5 мг КОН/г, для продукта, полученного в присутствии катализатора, КЧ=8,2 мг КОН/г, что связано с кислотным характером катализа.

Следующим необходимым этапом идентификации является анализ методом ИК-Фурье спектроскопии. На рисунках 1-3 представлены ИК-спектры полученных продуктов.

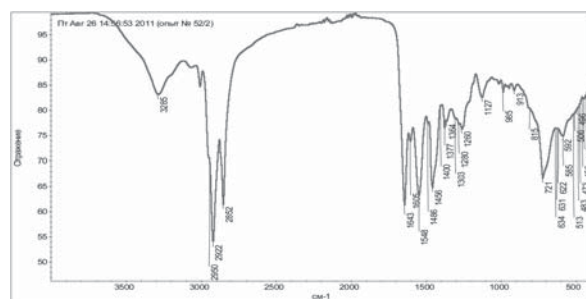


Рисунок 1. ИК-спектр продукта, полученного при 190 °С

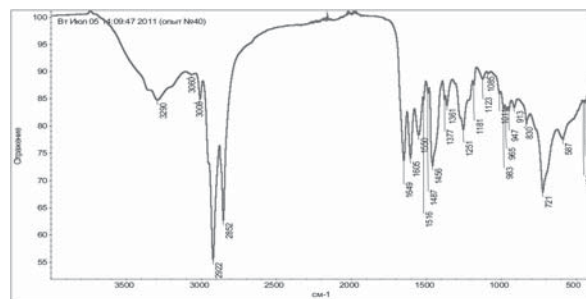


Рисунок 2. ИК-спектр продукта, полученного при 230 °С

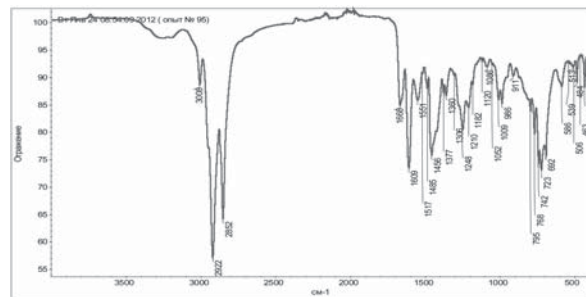


Рисунок 3. ИК-спектр продукта, полученного в условиях кислотного катализа

На ИК-спектрах отмечали наличие полос поглощения C=N связи, присутствующей в имидазолинах, в области 1605 см⁻¹, а также полос поглощения группы C=O линейного амида в областях 1650 и

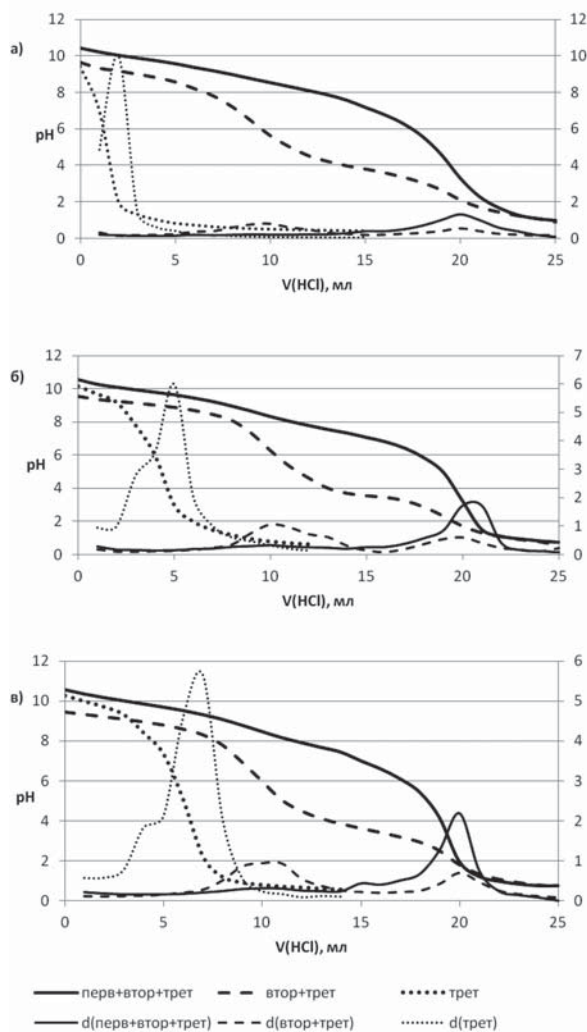


Рисунок 4. Кривые титрования продукта, полученного а) при 190 °С, б) при 230 °С, в) в условиях кислотного катализа.

1550 см^{-1} . На ИК — спектре продукта, полученного при 190 °С, полоса поглощения $\text{C}=\text{N}$ связи выражена слабо (рисунок 1), в отличие от продуктов, синтезированных при 230 °С и в присутствии катализатора (рисунки 2 и 3, соответственно). Наибольший по интенсивности пик $\text{C}=\text{N}$ имидазолина наблюдается для соединения, полученного в условиях кислотного катализа (рисунок 3). Немаловажно, что интенсивности полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей взаимосвязаны между собой, при увеличении интенсивности полосы одной из связей падает интенсивность другой. Таким образом, сравнивая интенсивности полосы поглощения $\text{C}=\text{N}$ связи на ИК - спектрах различных продуктов синтеза возможно сделать выводы о наличии производных 1,2-имидазолина в продуктах и предварительно оценить их содержание.

Для количественного определения содержания 1,2-имидазолинов в полученных продуктах пригоден метод потенциометрического титрования, теорети-

ческие основы которого были изложены выше. Полученные продукты были проанализированы данным методом. Для каждого соединения были построены кривые потенциометрического титрования (интегральная и дифференциальная), определены положения скачков pH на кривых титрования (рисунки 4-6).

Для продукта синтеза при 190 °С (рисунок 4) скачок pH при титровании третичных аминов отмечен при расходе соляной кислоты – 3 мл, вторичных и третичных при расходе HCl – 10 мл, для суммы всех аминов – 20 мл. После проведенных расчетов содержание 1,2-имидазолинов для продукта, полученного при 190 °С, установлено в пределах 15-20%, моль. Аналогичные расчеты были проведены для других опытов. Содержание имидазолина в смеси, полученной при 230 °С, и в условиях кислотного катализа составило 50-55% и 70-75%, моль, соответственно. Данные, полученные методом потенциометрического титрования, хорошо коррелируют с данными ИК-Фурье спектроскопии, а именно: значительное увеличение интенсивности полос поглощения на ИК-спектрах в продуктах, полученных при 230 °С и в условиях кислотного катализа, хорошо согласуется с высоким содержанием 1,2-имидазолинов в них, измеренным методом потенциометрического титрования.

С помощью метода потенциометрического титрования возможно также сделать выводы о строении полученных соединений. Так, высокая доля первичных аминов и их примерно одинаковое содержание во всех полученных продуктах свидетельствует о том, что все смеси состоят из моноамида (III) и 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолина (V) в различных соотношениях.

Заключение

Синтезированы производные 1,2-имидазолина в лабораторных условиях. Показано, что при эквимолярном соотношении исходных реагентов ЖКТМ и ДЭТА реакция идет с образованием моноамида (III) и 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолина (V), причем их соотношение в продукте зависит от условий реакции. 1,2-Замещенные имидазолины получены с высоким выходом при проведении реакции при температуре 230 °С и в условиях кислотного катализа при температуре кипения растворителя - ксилола (приблизительно 140 °С).

Выполнено сравнение различных методов качественного и количественного анализа на предмет их пригодности для установления состава продуктов и количественного содержания 1,2-имидазолинов в смеси.

Проведен комплексный анализ полученных соединений, отмечен внешний вид продуктов и наличие осадка, определено количество фактической и расчетной воды (в расчете на полную конверсию в

Таблица 1. Условия синтеза и результаты анализа продуктов синтеза производных 1,2-имидазолинов

№	Условия реакции	Количество фактическое воды, мл	Количество расчетное воды, мл	КЧ, мг КОН/г	Наличие осадка	ИК-спектр, $\nu_{C=N}$, см ⁻¹	Количество 1,2-имидазолина в смеси, %, моль	Состав смеси
1	1 без растворителя; 2 температура циклизации в 1,2-имидазолины - 190 °С; 3 общая продолжительность 9 ч	4,3	7,2	4,2	более 50%, об.	1605 (слабая интенсивность)	15-20	моноамид (III) 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолин (V)
2	1 без растворителя; 2 температура циклизации в 1,2-имидазолины - 230 °С; 3 общая продолжительность 6 ч	5,3	7,2	4,4	-	1605	50-55	моноамид (III) 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолин (V)
3	1 растворитель – ксилол; 2 катализатор – ионообменная смола КУ-2-8; 3 общая продолжительность 4 ч	6,5	7,2	8,2	-	1609	70-75	моноамид (III) 1-амино-2-алкил(алкенил)имидазолин (V)

1,2-имидазолин), выделившейся в процессе. Измерено кислотное число, и сняты ИК-спектры полученной смеси. Установлено количественное содержание (% , моль.) производных 1,2-имидазолина в продуктах, сделаны выводы о строении полу-

ченных соединений с помощью метода потенциометрического титрования. Показано, что комплексный анализ позволяет сделать однозначные выводы о строении продуктов в смеси и их количественном содержании.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парлуц И.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. СПб.: Химиздат, 2005.248с.

2. Загидуллин Р.Н., Рахманкулов Д.Л., Рысаев У.Ш., Рысаев Д.У., Козырева Ю.П., Мазитова И.Ш. Многоосновные амины. Сообщение V. Синтез производных 1,2-имидазолина // Баш. хим. ж.-2007.- Т.14, №4, С.21.

3. Белов П.С., Фролов В.И., Чистяков Б.Е. Новые поверхностно-активные вещества на основе замещенных имидазолинов. -М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1975. 56с.

4. Особенности поведения амидоимидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах / Алцыбеева А.И., Бурлов В.В., Кузинова Т.М. и др. // Коррозия: материалы, защита. 2006, №1. С. 25-30.

5. O.Lahodny-Sarc O. Corrosion inhibitors in oil and gas production // Proc. of the 6th Europ. Symp. on Corrosion Inhibitor.

16-20th September. Ferrara.1985. P. 1313-1329.

6. Авт. свид. 189437 СССР МКИ С 07d. Способ получения замещенных имидазолинов / Исагулянц В. И., Боева Р. С., Белов П. С. Заявл. 11.12.1965. Оpubл. 30.11.1966. Б.И. №24. С.25

7. Исагулянц В.И. Ануфриева Н.М. Синтез 2-замещенных бензимидазолов с применением катионообменной смолы КУ-2 / Журн. прикл. химии. Т.11. №5. 1971. С 1195-1197.

8. ГОСТ 17444-76 Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот (с Изменением N 1). Реактивы. Методы определения примесей: Сб. ГОСТов. - М.: ИПК Издательство стандартов. 2003. С.164.

Абутков А.В., канд.хим.наук, ведущий специалист лаборатории проблемных исследований, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»

Abutkov A.V., cand.chem.sci., leading specialist of laboratory of problem research, LLC «R&D centre Salavatmeteorgsintez»
Садретдинов И.Ф., канд.хим.наук, начальник лаборатории проблемных исследований, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»
Sadretdinov I.F., cand.chem.sci., director of laboratory of problem research, LLC «R&D centre Salavatmeteorgsintez»
Алябьев А.С., канд.хим.наук, директор, ООО «НТЦ Салаватнефтеоргсинтез»
Alyabev A.S., cand.chem.sci., director, LLC «R&D centre Salavatmeteorgsintez»

e-mail: 28sif@snos.ru

Арсланов А.К., магистрант кафедры «Технология нефти и газа», ФГБОУ ВПО УГНТУ

Arslanov A.K., undergraduate of chair «Technology of oil and gas», FSBEI USPTU

e-mail: 31aak@snos.ru