

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

4 (72)

ОКТАБРЬ – ДЕКАБРЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТАБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

Г. Б. АУБАКИРОВА, Ұ. Ұ. ҚОЙЛЫБЕК, Т. М. СЕЙЛХАНОВ

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,
Петропавловск, Республика Казахстан
Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова,
Кокшетау, Республика Казахстан

СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГОРЧИЧНОГО МАСЛА

Аннотация. В настоящее время известно большое количество синтезированных ингибиторов коррозии, которые обладают высокими значениями защитного эффекта. Однако, все возрастающие требования к их качеству, доступности и дешевизне определяют необходимость проведения целенаправленного совершенствования существующих и поиска новых ингибиторов, обладающих высокой эффективностью, легко получаемых из доступного нефтехимического сырья и экономичных как с позиций их синтеза, так и использования. Поэтому синтез соединений, на основе которых могут быть получены эффективные ингибиторы коррозии, является актуальной задачей. Целью исследования явилась синтез ингибитора коррозии металла на основе триэтанолamina, хлористого бензила и горчичного масла, определение количественной оценки коррозии металла и эффективности защитного действия ингибитора. Нами был синтезирован новый ингибитор коррозии, определены оптимальные условия для проведения синтеза, установлена структура синтезированного вещества и изучены физические константы. Разработанный ингибитор благодаря низкой токсичности, водорастворимости и высокой эффективности имеет хорошие перспективы применения в системах водоснабжения, нефте- и газо-химической промышленности. Полученное вещество можно использовать как ингибитор кислотной коррозии стали. Эффективный и экономически целесообразный ингибитор коррозии стали на основе местного сырья, а также отходов и побочных продуктов химического производства является научной новизной данной работы.

Ключевые слова: триэтаноламин, хлористый бензил, аминоэферы, эруковая кислота, алкилирование, ингибирующая активность, спектральный анализ, ксантогеновая проба.

Введение. Из литературы известно, что соли триэтанолamina и высших жирных кислот используются в качестве моющих средств, эмульгаторов, смачивателей и замасливателей [1]. Триэтаноламин (ТЭА) применяется также в качестве ингибитора коррозии. Содержание этих компонентов в составе ингибитора коррозии может обеспечить повышение защитной способности при взаимодействии водной среды в присутствии активатора коррозии – хлорида натрия [2].

С целью получения новых веществ в этом направлении и изучения их антикоррозийных свойств нами была изучена реакция ТЭА с хлористым бензолом.

Четвертичные аммониевые соли обладают выраженной поверхностной активностью и легко образуются алкилированием третичного амина бензилхлоридом [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После проведения синтеза, основанного на реакции взаимодействия триэтаноламина с хлористым бензилом и растительным (горчичным) маслом, нами было получено соединение – четвертичная соль аммония (рисунок 1). Достоинствами данного синтеза является простота проведения эксперимента, реакция идет при комнатной температуре. Мольное соотношение, взятое в реакцию реагентов триэтаноламин, хлористый бензил и горчичное масло 3:3:1, соответственно.

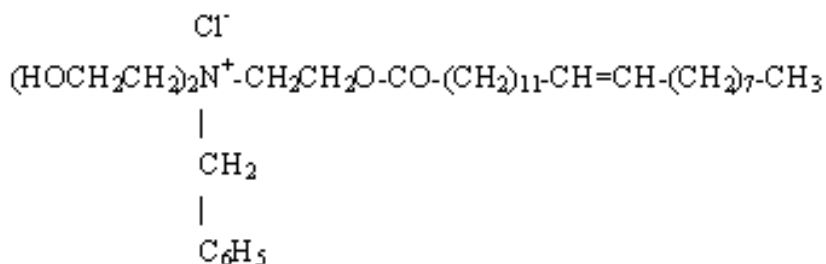


Рисунок 1 – Формула четвертичной соли бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты

В полученном аминоэфире атомы кислорода и азота обеспечивают высокую поверхностную активность, а углеводородные радикалы молекул увеличивают степень заполнения поверхности. Хорошая растворимость аминоэфиров в воде способствует проявлению ими ингибирующей активности в водной фазе.

Углеводородные радикалы, обладающие гидрофобными свойствами, направлены в сторону агрессивной среды и отталкивают воду и коррозионно-активные частицы, а также дополнительно экранируют поверхность металла и усиливают ее блокирование.

При определении структуры полученного соединения мы воспользовались литературными данными качественного и количественного состава горчичного масла, определенными методом газохроматографического анализа [4].

В исследуемых жировых композициях идентифицированы эруковая, олеиновая, линолевая, эйкозеновая кислоты (таблица 1) [5].

Таблица 1 – Жирно-кислотный состав горчичного масла

Условное обозначение жирных кислот	Массовая доля жирных кислот, %
Эруковая (C _{22:1})	42
Олеиновая (C _{18:1})	21
Линолевая (C _{18:2})	26
Эйкозеновая (C _{20:1})	11

Для определения и доказательства структуры полученного вещества использовали химические методы анализа – провели качественные реакции на отдельные группы, входящие в состав вещества.

Провели качественные реакции на доказательство в составе синтезированного соединения гидроксильной группы, сложной эфирной группы и бензольного кольца (таблица 2).

Таблица 2 – Характерные реакции на функциональные группы, в составе исследуемого вещества – алкилбензилтриэтаноламиноэфира

Качественные реакции	Реагент	Результаты
Сложные эфиры	В пробирке нагрели исследуемое вещество с насыщенным раствором солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставили стоять на 1 мин. Затем прибавили 1 каплю насыщенного раствора (спиртового) гидроксида калия и осторожно нагревали до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляли 1М соляной кислоты и добавили 3% раствора хлорида железа.	Возникает интенсивное розовое окрашивание.
Ароматические углеводы	К хлороформу (над хлоридом меди) прибавить исследуемое соединение, перемешали и пробирку слегка наклонили, чтобы смочить стенки. Затем добавили хлорид алюминия так, чтобы часть порошка попала на стенки пробирки.	Окраску порошка на стенке – красно-оранжевая, раствор – бесцветный.
Гидроксильная группа	Окисление хромовым ангидридом, окисление по Джонсу: к 1 мл ацетона добавить исследуемое вещество, затем раствор триоксида хрома в серной кислоте.	Положительная проба на первичный спирт дает помутнение раствора и появление зеленого окрашивания.
	Ксантогеновая проба: к исследуемому соединению прибавляют сероуглерод (CS ₂), затем добавляют немного едкого кали, нагревают и приливают раствор сульфата меди.	Возникает ксантогенат меди коричневого цвета.

Провели спектральный анализ полученного соединения методом ЯМР- и ИК-спектроскопии.

С помощью характеристических частот мы определили наличие в молекуле различных групп атомов и связей и тем самым провели функционально-групповой анализ.

Результаты исследований приведены на рисунках 2 и 3.

Анализ спектров протонного магнитного резонанса (рисунок 2), а также ядерного магнитного резонанса (рисунок 3) на ядрах углерода-13 (¹³C ЯМР-спектроскопия) продукта реакции взаимодействия триэтанолamina с хлористым бензилом получены следующие данные:

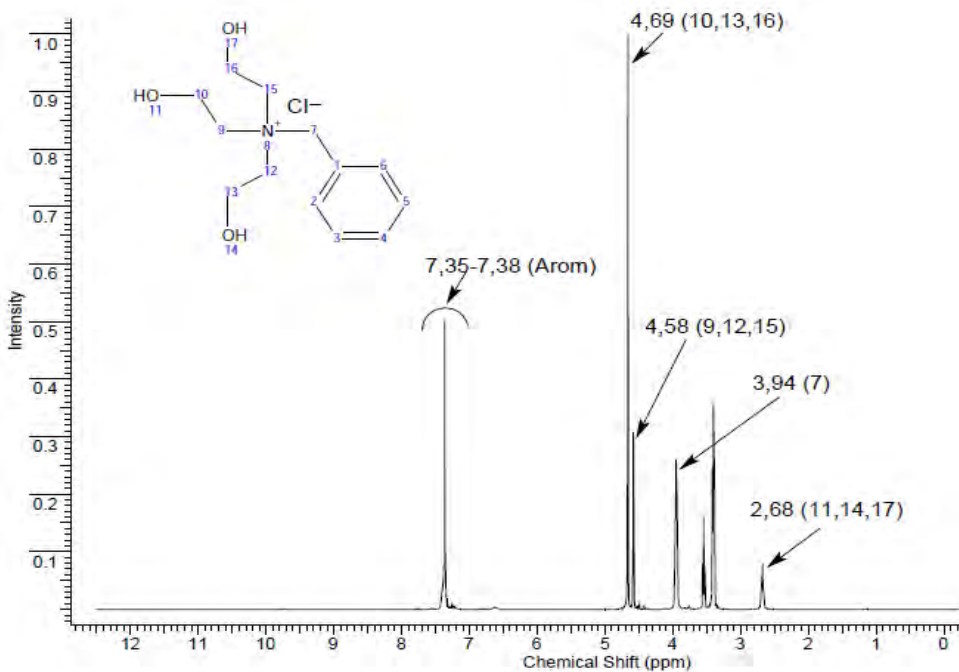


Рисунок 2 – ¹H спектр ЯМР

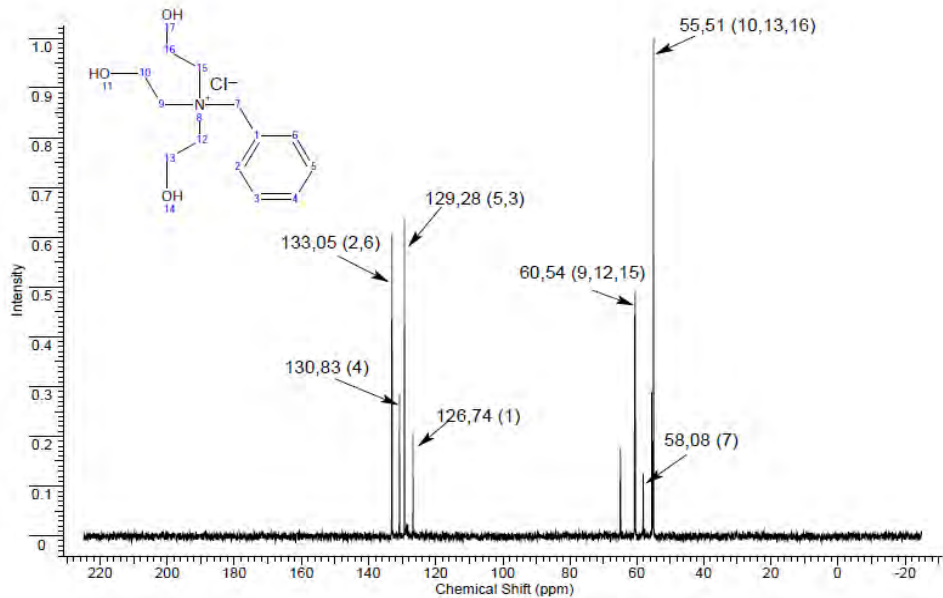


Рисунок 3 – ¹³C спектр ЯМР

В протонном спектре образца при $\delta = 4,69$ м.д. наблюдается триплетный сигнал, который можно отнести к шести протонам симметричных метиленовых групп (Н-10, Н-13, Н-16).

Менее интенсивный сигнал, химический сдвиг которого 4,58 м.д., отвечает протонам эквивалентных CH_2 -групп, непосредственно связанных с атомом азота (Н-9, Н-12, Н-15).

Синглет при 3,94 м.д. можно отнести к протонам Н-7 метиленовой группы. Симметричные гидроксильные группы дают один сигнал в области 2,68 м.д.

В области слабого поля ($\delta = 7,35$ -7,38 м.д.) резонируют протоны ароматического кольца.

При анализе ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 были выявлены следующие химические сдвиги:

В слабополюной части углеродного спектра проявляются сигналы ядер ^{13}C ароматического цикла: $\delta(\text{C-1}) = 126,74$ м.д., $\delta(\text{C-3,5}) = 129,28$ м.д., $\delta(\text{C-4}) = 130,84$ м.д., $\delta(\text{C-2,6}) = 133,05$ м.д.

Симметричным метиленовым группам (С-10,13,16 и С-9,12,15) отвечают сигналы при 55,51 и 60,54 м.д. соответственно. Сигнал при 58,08 м.д. относится к углероду С-7.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4.

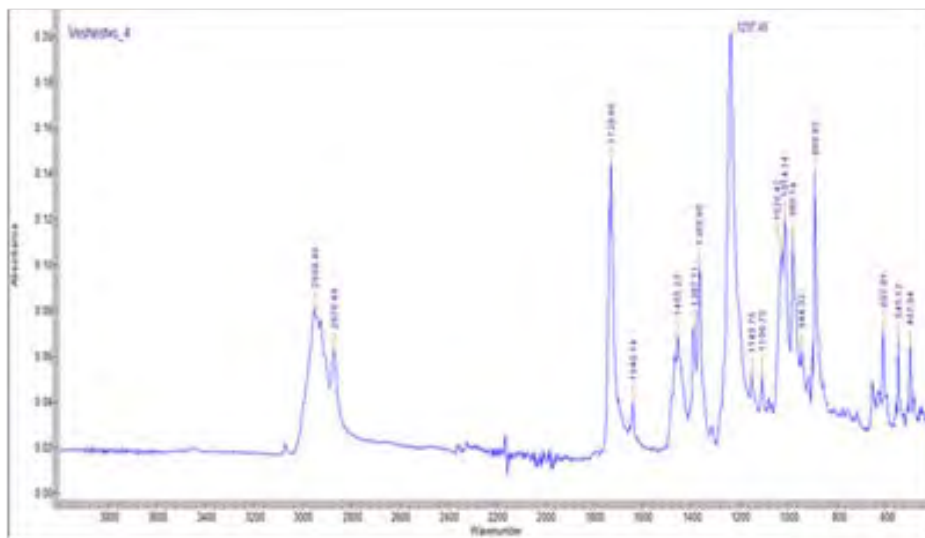
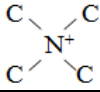


Рисунок 4 – ИК-спектр бензилтриэтаноламиноэфира

В синтезированном соединении спектроскопическим методом были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствует о положительном результате проведенной химической реакции.

Также структуру бензилтриэтаноламиноэфира эруковой кислоты доказали методом ИК-спектроскопии. Результаты приведены на рисунке 4. Были идентифицированы области колебания, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Данные ИК-спектра

Химическая связь	Диапазон частот, см ⁻¹	Значение инфицированного колебания, см ⁻¹
CH ₃	2975 - 2950 2885 - 2860	2950 - 2870
CH = CH	1310 - 1290	1237
R - COOR	1730 - 1715	1728
C ₆ H ₅ -	1225 - 950	1149 - 1026
	~1680	1640
C - Cl	750 - 410	607, 545, 497

В синтезированном соединении спектроскопическими методами были идентифицированы следующие функциональные группы: сложная эфирная, бензольное кольцо, четвертичная соль аммония, что свидетельствуют о положительном результате проведенной химической реакции.

Определили эффективность действия ингибитора в зависимости от pH среды (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние pH среды на антикоррозионную активность ингибитора, (%)

Ингибитор	Среда	
	Кислая (pH=0,9)	Нейтральная (pH=6,5)
Алкилбензилтриэтаноламиноэфиры	98,0	79,4

Выводы. По результатам проведенной работы можно сделать следующие выводы:

1. Синтезирован новый ингибитор коррозии на основе триэтанолamina, хлористого бензила и растительного масла;
2. На основании проведенных исследований разработали оптимальную методику синтеза алкилтриэтаноламиноэфира;
3. С помощью химических и спектральных методов анализа доказана его молекулярная структура;
4. Синтезированный ингибитор коррозии проявляет высокую активность в кислой среде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фудзия С. Органические ингибиторы коррозии // Коге кагаку дзасси. – 1965. – Т. 68, № 11. – С. 2035-2039.
- [2] Семенова И.В., Флореанович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2002.
- [3] Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011.
- [4] ГОСТ 51483-99 «Масла растительные и жиры животные. Определение методом газовой хроматографии массовой доли метиловых эфиров индивидуальных жирных кислот к их сумме». Масла растительные. Методы анализа. – М.: ИП Издательство стандартов, 2001. – С. 151-159.
- [5] Корнена Е.П., Калманович С.А., Мартовщук Е.В., Терешук Л.В., Мартовщук В.И., Позняковский В.М. Экспертиза масел, жиров и продуктов их переработки. Качество и безопасность. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2007. – 272 с.

REFERENCES

- [1] Fudziya S. Organicheskie inhibitory korrozii // Koge kagaku dzassi. 1965. Vol. 68, N 11. P. 2035-2039.
- [2] Semenova I.V., Floreanovich G.M., Horoshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii. M.: Fizmatlit, 2002.
- [3] Markin A.N., Nizamov R.E., Suhoverhov S.V. Neftepromyslovaya himiya: prakticheskoe rukovodstvo. Vladivostok: Dal'nauka, 2011.
- [4] GOST 51483-99 «Masla rastitel'nye i zhiry zhivotnye. Opredelenie metodom gazovoj hromatografii massovoj doli metilovyh efirov individual'nyh zhirnyh kislot k ih summe». Masla rastitel'nye. Metody analiza. M.: IP Izdatel'stvo standartov, 2001. P. 151-159.
- [5] Kornena E.P., Kalmanovich S.A., Martovshchuk E.V., Tereshchuk L.V., Martovshchuk V.I., Poznyakovskij V.M. Ekspertiza masel, zhirov i produktov ih pererabotki. Kachestvo i bezopasnost'. Novosibirsk: Sib. univ. izd-vo, 2007. 272 p.

Резюме

Г. Б. Әубәкірова, Ұ. Ұ. Қойлыбек, Т. М. Сейілханов

ҚЫША МАЙЫ НЕГІЗІНДЕ
КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЫН СИНТЕЗДЕУ

Қазіргі уақытта қорғау әсері жоғары болатын синтезделген коррозия ингибиторларының біразы белгілі. Алайда, олардың сапасына, қол жетімділігіне және арзандығына қойылатын барлық өсіп келе жатқан талаптар жоғары тиімділікке ие болу, қол жетімді мұнай-химия шикізатынан жеңіл алынатын және олардың синтезі тұрғысынан да тиімді, сондай-ақ пайдалану тұрғысынан да үнемді жаңа ингибиторларды мақсатты түрде жетілдіру және іздеу қажеттілігін анықтайды. Сондықтан коррозияның тиімді тежегіштері алынуы мүмкін қосылыстардың синтезі өзекті міндет болып табылады. Зерттеудің мақсаты – триэтанолламин, хлорлы бензил және қыша майы негізіндегі металл коррозиясының ингибиторын синтездеу, металл коррозиясының сандық бағалауын және ингибитордың қорғаныш әсерінің тиімділігін анықтау. Біз жаңа коррозия ингибиторын синтездедік, синтезді жүргізу үшін оңтайлы шарттарды анықтадық, синтезделген заттың құрылымы орнатылды

және тежегіштік тиімділігі зерттелді. Дайындалған ингибитордың төмен уыттылығы, суда ерігіштігі және жоғары тиімділігі арқасында сумен жабдықтау жүйелерінде, мұнай және газ-химиялық өнеркәсіптерде қолданылуының келешегі бар екені көрсетілді. Алынған затты болаттың қышқыл ортада коррозиясының ингибиторы ретінде пайдалануға болады. Жергілікті шикізат, сондай-ақ химиялық өндірістің қалдықтары мен жанама өнімдері негізінде болат коррозиясының тиімді және экономикалық тұрғыдан тиімді ингибиторы осы жұмыстың ғылыми жаңалығы болып табылады.

Түйін сөздер: триэтаноламин, хлорлы бензил, аминоэфир, эрук қышқылы, алкилдеу, тежейтін белсенділік, спектрлік талдау, ксантогендік сынама.

Summary

G. B. Aubakirova, U. U. Koilybek, T. M. Seilkhanov

SYNTHESIS INHIBITORS CORROSION ON THE BASIS OF MUSTARD OIL

Currently, a large number of synthesized corrosion inhibitors, which have high values of the protective effect, are known. However, the ever-increasing demands for their quality, availability and low cost determine the need for targeted improvement of existing and search for new inhibitors with high efficiency, easily obtained from affordable petrochemical raw materials and economical both from the point of view of their synthesis and use. Therefore, the synthesis of compounds on the basis of which effective corrosion inhibitors can be obtained is an important task. The aim of the study was the synthesis of a metal corrosion inhibitor based on triethanolamine, benzyl chloride and mustard oil, the determination of a quantitative assessment of metal corrosion and the effectiveness of the protective action of the inhibitor. We have synthesized a new corrosion inhibitor, determined the optimal conditions for the synthesis, determined the structure of the synthesized substance and studied the physical constants. The developed inhibitor due to its low toxicity, water solubility and high efficiency has good prospects for use in water supply systems, oil and gas and chemical industries. The resulting substance can be used as an inhibitor of acid corrosion of steel. An effective and cost-effective inhibitor of steel corrosion based on local raw materials, as well as waste and by-products of chemical production is the scientific novelty of this work.

Keywords: triethanolamine, benzyl chloride, amino esters, erucic acid, alkylation, inhibitory activity, spectral analysis, xanthogen assay.