

УДК 547.592.1.543.51

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ АЗОТ– И АЗОТ-СЕРОСОДЕРЖАЩИХ АЛКОКСИМЕТИЛХЛОРБУТАНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© 2008 Г.И. Байрамов¹

На основании α -хлорметилизооктилового, α -хлорметилундецилового эфиров и хлористого металила синтезированы новые азот– и азот-серосодержащие органические соединения III–VI. Номерованные соединения III–VI могут использоваться в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и наводораживания стали оборудования нефтяных и газоконденсатных скважин, в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также в качестве бактерицида сульфатвосстанавливающих бактерий. Получены высокоэффективные ингибиторы новых органических соединений.

Ключевые слова: азотсеросодержащие органические соединения, ингибитор.

На основе HCl, парформа, спиртов C₈H₁₇OH, C₁₂H₂₅OH были синтезированы α -хлорметил изооктиловый и ундециловый эфиры по известной методике [1–2]. Затем на основании α -хлорметилизооктилового, α -хлорметилундецилового эфиров и хлористого металила синтезированы новые производные алкоксиметил-хлорбутана (константы новых производных алкоксиметил-хлорбутана приводятся в табл. 1 общей формулой:



где R = изо C₈H₁₇, –C₁₂H₂₅; X = N(C₂H₅)₂; $\left(-\text{S} \cdots \text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)^+ \text{Cl}^-$

Синтезированные соединения используются в качестве ингибиторов сероводородной коррозии и наводораживания стали, а также бактерицида сульфатвосстанавливающих бактерий.

¹Байрамов Гияс Ильяс оглы, кафедра экологической химии Бакинского государственного университета, 370145, Азербайджан, Баку, ул.З.Халилова, 23.

Известен способ защиты стали от сероводородной коррозии с использованием в качестве ингибитора алкилпиридинийсульфата (соед. А) [3], изотиуруниевой соли (соед. Б) [4]. Недостатком этих аналогов является относительно низкая степень защиты и невозможность использования во всех случаях в качестве ингибиторов наводороживания стали.

Наиболее близким к описываемому ингибитору как по структуре, так и по достигаемому эффекту является 1-октокси-3-метил-5-диэтиламинопептен (соед. Б) [4].

Эффективность степени защиты стали нефтяных и газоконденсатных скважин у соединений А и Б значительно ниже эффективности описанных новых соединений III–VI в аналогичных условиях.

Исследовано, что синтезированные III–VI органические соединения являются новыми ингибиторами, обладающими высокой эффективностью против коррозии и наводороживания стали, а также бактерицидностью против сульфатвосстанавливающих бактерий.

Описываемые ингибиторы были испытаны против коррозии в среде, имитирующей условия сероводородосодержащих нефтяных газоконденсатных скважин, против коррозии, вызываемой наводороживанием стальных образцов. Результаты приведены в таблицах 2–4.

Как видно из данных табл. 3, степень защиты стали от абсорбции водорода при использовании веществ-аналогов соединений А и Б в условиях нефтяных и газоконденсатных скважин составляет соответственно 8; 46,1 и 29; 60,3, что значительно ниже чем у новых синтезированных соединений.

Полное уничтожение бактерий в случае использования аналогов соединений А и Б происходит при концентрациях в 2–8 раз меньших, чем в случае исследованных новых синтезированных соединений (III–VI). Бактерицидность испытана на сульфатвосстанавливающих бактериях.

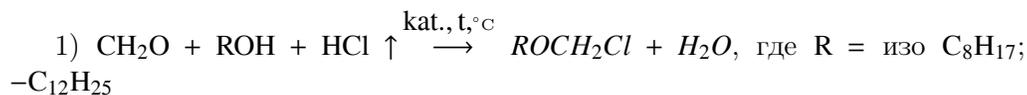
Бактерицидность соединений (III–VI) против коррозии, вызываемой сульфатвосстанавливающими бактериями, определяли на минеральной среде постенга "β" по развитию чистой культуры бактерий "Десульфобрио оксилфурианс вар астелурии". Количество выделяемого сероводорода определяли йодометрическим титрованием. Концентрация препаратов 0,5–0,0025%. В водные растворы соединений III–VI добавлен эмульгатор ОП-10, количество которого составляло 0,125% от исходного веса.

Коррозионные испытания соединений III–VI в условиях нефтяных и газоконденсатных скважин проводили в четырехгорлых колбах при постоянном перемешивании (600 об/мин) коррозионной смеси при 22–23 °С. Поверхностью испытываемых образцов была ст. 3. Пластинки размером 40×20×2 мм были заранее отшлифованы и обезжирены.

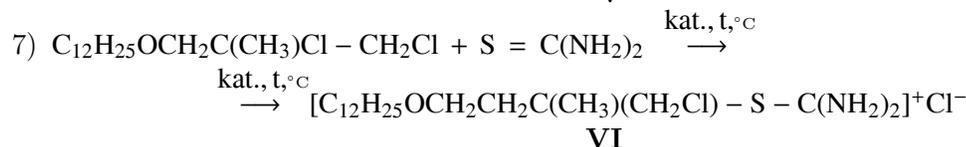
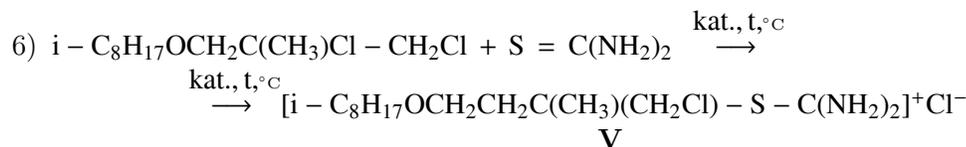
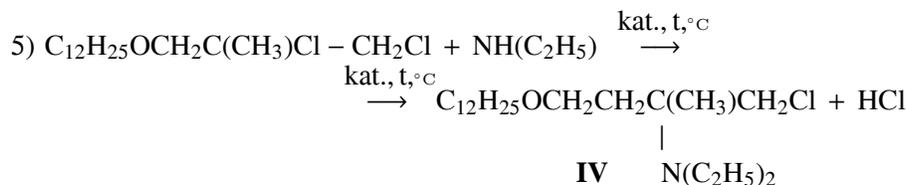
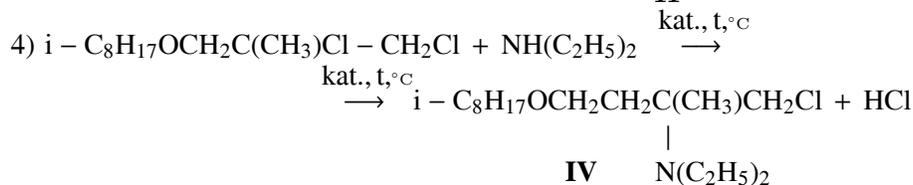
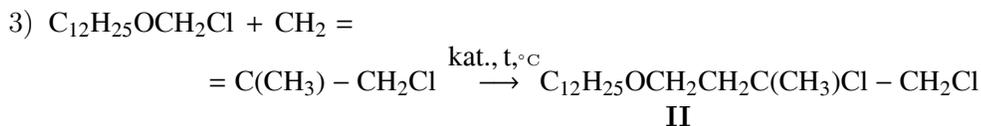
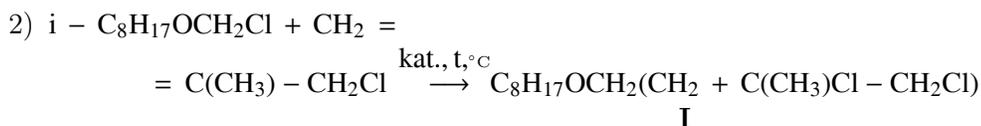
Время испытания 3 ч. Расход ингибитора рассчитывали на 1 л коррозионной среды. Скорость коррозии и защитный эффект ингибитора определяли гравиметрическим методом [6] по потере массы металла, а коэффициент торможения — отношением скорости коррозии без ингибитора и при наличии ингибитора.

Экспериментальная часть

Синтез был проведен по нижеследующим схемам:



-C₁₂H₂₅



Синтез 1-изо-октокси-3-метил-3,4-дихлорбутана (соед. I)

К смеси 178,5 г α-хлорметил-изо-октилового эфира, 3,57 г (2 % от веса α-галоген эфира) порошкообразного ZnCl₂ и 200 мл этилового спирта при температуре 65–70 °С прибавляют 90,5 г хлористого метиллила. Смесь перемешивают 6 ч, промывают водой, сушат, отгоняют растворитель. Остаток переносят на вакуумную установку, где получают 142,8 г (с выходом 80 %) 1-изооктокси-3-метил-3,4-дихлорбутана (соединение I).

Известным методом определены химические структуры и состав синтезированных соединений I–VI. Физико-химические константы и элементный анализ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические константы и элементный анализ соединений I-VI

№ соединения	Т кип. °С (мм.рт.ст) или Т.пл. °С	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	MR _D		Брутто формула	Элементный анализ		
				най-дено	вычис-лено		Найдено/вычислено, %		
							С	Н	Cl
I	129-131 (1)	1,0420	1,4809	73,61	73,86	C ₁₃ H ₂₆ OCl ₂	57,81/ 57,99	10,04/ 9,66	26,74/ 26,74
II	169-171 (1)	0,9969	1,4772	92,13	92,43	C ₁₇ H ₃₄ OCIN	63,08/ 62,77	10,50/ 10,46	22,10/ 21,85
III	156-157 (2)	0,9460	1,4759	90,98	91,47	C ₁₇ H ₃₆ OCIN	66,98/ 66,77	11,36/ 11,78	11,31/ 11,62
IV	195-197 (1)	0,9090	1,4634	109,05	110,04	C ₂₃ H ₄₄ OCIN	69,38/ 69,71	12,51/ 12,17	10,31/ 9,82
V	119-120	-	-	-	-	C ₁₃ H ₃₀ OCl ₂ N ₂ S	47,08/ 45,85	9,29/ 9,00	21,76/ 21,32
VI	131-132	-	-	-	-	C ₁₇ H ₃₈ OCl ₂ N ₂ S	52,76/ 52,44	10,16/ 9,76	18,51/ 18,25

Таблица 2

Исследование эффекта ингибирования в условиях, имитирующих условия сероводородосодержащих нефтяных и газоконденсатных скважин

Ингибитор	Концентрация мг/л	0,04 % CH ₃ COOH+ОКТАН (1:1) H ₂ S 1000 мг/л			3 % NaCl+нефть (7:1) H ₂ S 500 мг/л		
		Скорость коррозии, г/м ² .ч.	Степень защиты, %	Коэффициент торможения	Скорость коррозии, г/м ² .ч.	Степень защиты, %	Коэффициент торможения
Без ингибитора	-	6,5	-	-	3,4	-	-
соед. III	100	0,06	99,2	108,33	0,13	96,18	26,15
соед. V	100	0,43	93,0	15,12	0,21	93,82	16,19
соед. IV	50	0,36	94,4	18,06	0,34	90,0	10
	100	0,18	97,23	36,11	0,1	97,05	34
VI	50	0,54	91,7	12,04	0,6	82,35	5,67
	100	0,32	95,0	20,31	0,17	95	20
Без ингибитора	-	2,2	-	-	2,8	-	-
соед. А [3]	100	0,6	73	4	0,53	81,07	5,28
соед. Б [4]	100	0,2	91	11	-	100	-

Таблица 3

**Сравнительные свойства наводораживания синтезированных
новых соединений в качестве ингибиторов коррозии
и известных аналогов**

Ингибитор	Концентрация, мг/л	3 % NaCl+ нефть (15:1), H ₂ S 500 мг/л		0,04 % CH ₃ CH+ Бензин (1:1), H ₂ S 1000 мг/л	
		Объем абсорбированного водорода, см ³ /100г	Степень защиты от абсорбированного водорода, %	Объем абсорбированного водорода, см ³ /100 г	Степень защиты от абсорбированного водорода, %
Без ингибитора	-	3,9	-	5,8	-
соед. III	100	1,65	57,69	1,3	77,58
соед. IV	100	0,88	77,44	1,04	82,07
соед. V	100	1,92	50,8	2,06	64,48
соед. VI	100	1,48	62,05	1,41	75,7
Без ингибитора	-	2,5	-	3,8	-
соед. А [3]	100	2,3	8	2,7	29
Без ингибитора	-	3,1	-	4,08	-
соед. Б[4]	100	1,67	46,13	1,52	62,75

Синтез 1-ундецокси-3-метил-3,4-дихлорбутана (соед. II)

Синтез проведен аналогично синтезу соединения I. Для проведения синтеза и получения соединения II использовано 234,5 г α-хлор-метилундецилового эфира, 90,5 г хлористого металлила в присутствии 4,7 г катализатора ZnCl₂. В результате синтеза получено 192,29 г 1-ундецокси-3-метил-3,4-дихлорбутана (соединение II) (с выходом 82 %).

Синтез 1-изооктоксокси-3-метил-4-хлор-3-диэтиламин-бутана (соед. III)

К смеси 150 мл бензола и 135 г (0,5 моль) соединения I, нагретой до 60-65° С, прибавляют 52 г (0,7 моль) диэтиламина, перемешивают при этой температуре еще 6 ч, потом промывают, сушат CaCl₂, отгоняют бензол.

Таблица 4

**Сравнительные свойства наводораживания синтезированных
новых соединений в качестве ингибиторов коррозии
и известных аналогов**

№ соед.	Соединения	Концен- трация, %	Количество H ₂ S, мг/л	
			При наличии препарата	В кон- троле
Синтезированные				
III	изо- C ₈ H ₁₇ OCH ₂ CH ₂ C $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	0,05 0,0025	0 255	255
IV	изо- C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH ₂ C $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	0,1 0,05 0,0025	0 154 255	255
V	[i - C ₈ H ₁₇ OCH ₂ CH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ Cl) - S - - C(NH ₂) ₂] ⁺ Cl ⁻	0,05 0,0025	0 255	255
VI	[C ₁₂ H ₂₅ OCH ₂ CH ₂ C(CH ₃)(CH ₂ Cl) - S - - C(NH ₂) ₂] ⁺ Cl ⁻	0,1 0,05 0,0025	0 108 255	255
A[3]	Эталонные	0,3 0,2 0,1 0,05	0 101 160 255	255
B[4]	Эталонные	0,4 0,3 0,2 0,1	0 156 192 255	255

Остаток перегоняют под вакуумом. Получают 113,4 г (с выходом 84 %) 1-изо-октоксид-3-метил-4-хлор-3-диэтил-аминбутана (соединение III).

Синтез 1-ундецоксид-3-метил-4-хлор-3-диэтиламинбутана (соед. IV)

К смеси 200 мл бензола и 181 г (0,5 моль) соединения II, нагретой до 70-75 °С прибавляют 52 г (0,7 моль) диэтиламина, перемешивают при этой температуре еще 6 ч, потом промывают дистиллированной водой, сушат над CaCl₂, отгоняют бензол. Остаток перегоняют под вакуумом. Получено 147,52 г (с выходом 81,5 %) 1-ундецоксид-3-метил-4-хлор-3-диэтиламинбутана (соединение IV).

Синтез изотиуруниевого соли 1-изо-октоксид-3-метил-3,4-дихлорбутана (соед. V)

Смесь, состоящая из 17,5 г (0,23 моль) тиомочевины, 50 мл этилового спирта, 67,2 г (0,25 моль) 1-изооктоксид-3-метил-3,4-дихлорбутана перемешивают при 65-70° С в течении 8 ч. Затем реакционная масса охлаждается. Образованный остаток отделяют и промывают эфиром, сушат под вакуумом до постоянного веса.

Полученная изотиуруниева соль 1-изооктоксид-3-метил-3,4-дихлорбутан (соединение V) является хорошо растворимым в воде белым кристаллическим соединением. Выход ее составляет 53,43 г. (79,5 %).

Синтез изотиуруниевого соли 1-ундецоксид-метил-3,4-дихлорбутана (соед VI).

Синтез проводится аналично синтезу соединения V. Полученная изотиуруниева соль 1-ундецоксид-3-метил-3,4-дихлорбутана (соединение VI) является хорошо растворимым в воде белым кристаллическим веществом. Выход ее составляет 63,18 г. (78 %).

Литература

- [1] Мамедов, Ш.А. Простые эфиры и их биологическая активность / Ш.А. Мамедов. – Баку: Азернешр, 1966. – С. 142.
- [2] Поконова, Ю.В. Химия и технология галогенэфиров / Ю.В. Поконова. – Ленинград: Изд-во ЛГУ, 1982. – С. 250.
- [3] А.С. СССР. С 23 Ф. 11/04 / Ш.А. Мамедов [и др.]. – №273979. – 1969.
- [4] А.С. СССР. С 23 Ф. 11/10 / А.З. Шихмамедбекова [и др.]. – №477646. – 1975.
- [5] А.С. СССР. С 06 С. 93/10 / А.З. Шихмамедбекова [и др.]. – № 563798. – 1977.

- [6] А.С. СССР. С 23 F. 11/14 С 07 С 154/14; С 07 С 93/04 / А.З. Шихмамедбекова [и др.]. – №1085201. – 1983.

Поступила в редакцию 26/XII/2006;
в окончательном варианте — 26/XII/2006.

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF NEW NITROGEN- AND NITROGEN-SULFUR-CONTAINING ALCHOOXYMETHYLOLCHLORBUTANE COMPOUNDS

© 2008 G.I. Bairamov²

Based on α -chlorine-methyl-isoocetyl, α -chlorine-methyl-undecenol ether and chlorous metalil new nitrogen- and nitrogen-containing organic compounds III-VI are synthesized. Enumerated compounds III-VI can be used as a sulfurated hydrogen corrosion inhibitors and hydrogen corrosion steel of the instrumentation oil and gas-condensate drillings petroleum-refining and petrochemical industry and as a bactericide sulphate-reducing bacterium. High-performance inhibitors of new organic compounds were found.

Keywords: *nitrogen-containing organic compound, inhibitor, sulfurated hydrogen corrosion.*

Paper received 26/XII/2006.
Paper accepted 26/XII/2006.

²Bairamov Gıyas İlyasovich., Dept. of Ecological Chemistry, Baku State University, Baku, 370145, Azerbaijan.