

<https://doi.org/10.3176/oil.1998.4.06>

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING CORROSION INHIBITORS BASED ON BENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

Л. С. ГРИГОРЬЕВА
С. Н. ПАСТУШКОВА
А. И. ЧЕПЕЛЕВИЧ

L. GRIGORYEVA
S. PASTUSHKOVA
A. TSHEPELEVICH

Институт сланцев
Ярвекула 12, Кохтла-Ярве,
30198 Эстония

Oil Shale Research Institute
12 Järveküla St., Kohtla-Järve
30198 Estonia

Synthesis methods for new corrosion inhibitors for neutral and acid media have been developed based on benzoic acid and its derivatives (benzyl benzoate, biphenylcarboxylic acid, benzoic acid, distillation residue) and amino alcohols (monoethanolamine, diethanolamine). The conditions required for synthesis have been optimized. The action mechanism of the inhibitor in 5% hydrochloric acid has been studied by the method of polarization curves. Possible applications for the novel inhibitor have been determined.

С коррозией металлов в кислых средах приходится сталкиваться в процессах травления углеродистых и легированных сталей в растворах соляной и серной кислот, при подготовке поверхностей перед нанесением гальванических и лакокрасочных покрытий в машиностроении, кислотной очистке теплообменного, теплоэнергетического и другого оборудования, обработке нефтяных скважин. Кислотная коррозия возникает также при транспортировке, производстве и хранении кислот, кислых фосфатных связующих, применяемых при изготовлении фосфатных водоэмульсионных красок и т.д.

Во всех этих случаях для защиты металлов от коррозии технически целесообразно и экономически выгодно применять ингибиторы коррозии. Среди них одно из ведущих мест занимают азотсодержащие соединения

различного класса (амины, амиды, эфиры аминоспиртов и органических кислот и другие).

Ранее в Институте сланцев путем конденсации фракций сланцевых водорастворимых фенолов с пределами кипения 180–280, 180–235, 180–250 °С с моноэтаноламином и формальдегидом при температуре кипения реакционной смеси был синтезирован ингибитор кислотной коррозии СФМФ [1]. Его мольное соотношение фракции фенолов, моноэтаноламина и формалина составляет 100 : (62–74) : (54–70) соответственно. Ингибитор представляет собой легкоподвижную жидкость темно-коричневого цвета, он хорошо растворяется в полярных органических растворителях и ограниченно в кислотах, в воде практически нерастворим.

СФМФ применяют в кислых средах в интервале концентраций 1–30 г/л в зависимости от температуры и кислотности среды. Такая концентрация является высокой для эффективных ингибиторов. Для ее снижения, а вместе с тем и расширения областей применения ингибитора СФМФ разработаны его синергетические смеси с различными органическими и неорганическими присадками. Однако стойкий неприятный запах СФМФ, обусловленный низким порогом чувствительности остаточных сланцевых фенолов, препятствует его широкому использованию.

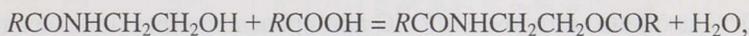
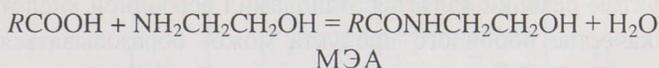
С целью устранения перечисленных выше недостатков на базе производных бензойной кислоты синтезирован новый ингибитор кислотной коррозии [2]. Сырье для его производства в Эстонии имеется.

В качестве сырьевых компонентов для получения ингибитора кислотной коррозии, названного нами КБМ, использованы моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и кубовый остаток производства бензойной кислоты (КО).

Кубовый остаток является отходом производства бензойной кислоты, получаемой методом жидкофазного окисления толуола воздухом или кислородо-воздушной смесью в присутствии кобальт-марганцевого катализатора. Его состав не регламентируется и колеблется в следующих пределах, %мол.: бензойная кислота (БК) 32–60, бензилбензоат (ББ) 12–32, дифенилкарбоновая кислота (ДФК) 5–14, дикарбоновая кислота (терефталевая, изофталевая, ортофталевая) 1–5, смолистые и неидентифицированные соединения – остальное до 100. Температура плавления кубового остатка составляет 50–70 °С, условная вязкость (сек) и плотность (г/см³) при температуре 700 °С равны 3,6 и 1,1–1,2 соответственно.

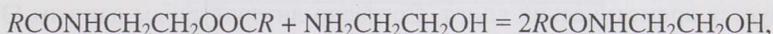
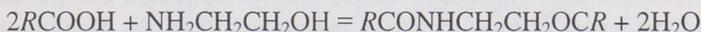
Синтез проводили путем нагревания смеси сырьевых компонентов при температуре 170 °С в течение 5–6 часов до прекращения выделения воды как для индивидуальных соединений: бензойная кислота, бензил-бензоат, дифенилкарбоновая кислота, – так и для их смеси в виде кубового остатка производства бензойной кислоты. Реакции, протекающие при синтезе, описываются следующими уравнениями:

с МЭА



где $R = C_6H_5-$

(схема 1)



где $R = C_6H_5-$

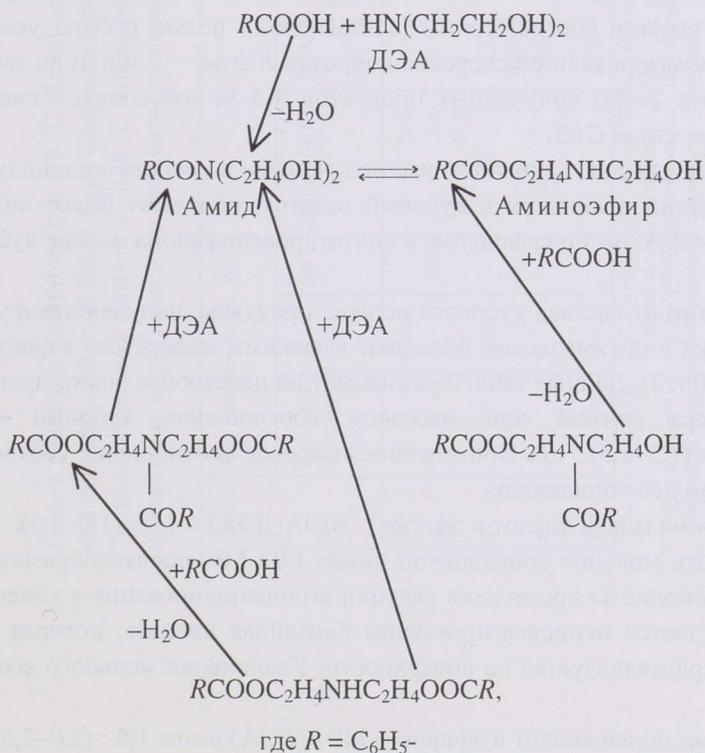
(схема 2)



где $R = C_6H_5, CH_3C_6H_4-$

(схема 3)

с ДЭА



(схема 4)

Как следует из приведенных схем 1–3, в случае реакции с МЭА основным продуктом реакции является этаноламид бензойной кислоты. Наряду с этим в качестве побочного продукта может образовываться сложный эфир (схемы 1 и 2). Образование этаноламида бензойной кислоты с выходом 80 % доказано методом ЯМР ^{13}C при проведении реакции между БК и МЭА в течение 5 часов при температуре 170 °С и мольном соотношении БК : МЭА = 1 : 1,1.

Реакция образования этаноламидов на основе дифенилкарбоновой и дикарбоновых кислот протекает аналогичным образом. Бензиловый эфир бензойной кислоты в этих условиях реагирует на 90 %. Наряду с амидом образуется ароматический спирт. Согласно литературным данным [3], моноэтаноламид кислоты можно получить с 99 %-ным выходом в том случае, если сначала 2 моля органической кислоты и 1 моль МЭА реагируют с образованием ациламиноэтилового эфира органической кислоты, а кислота затем трансэтерифицируется с еще одним молем МЭА (схема 2).

Реакция с ДЭА еще сложнее. Кроме этаноламида образуется аминокэфир, который реагирует с избытком ДЭА непосредственно или через другие промежуточные соединения (схема 4). Избыток ДЭА в реакционном продукте ведет к образованию аминовой соли бензойной кислоты.

Условия синтеза ингибиторов коррозии типа КБМ и их защитные характеристики приведены в табл. 1. Ввиду сложности состава продуктов реакции, а также в соответствии с поставленной целью работы условия синтеза оптимизировали по скорости коррозии K ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) и/или по защитному эффекту Z (%) полученных продуктов в 5 %-ной соляной кислоте относительно стали Ст.3.

Как видно из табл. 1, ингибиторы, полученные на основе индивидуальных соединений, входящих в кубовый остаток, обладают более низким защитным эффектом по сравнению с синтезированными на основе кубового остатка.

Независимо от состава кубового остатка продукты, полученные в условиях, близких к оптимальным, обладают высокими защитными характеристиками (табл. 2). Данные табл. 2 указывают на целесообразность проведения процесса синтеза при массовом соотношении кубовый остаток : МЭА = (1,5–3,5) : 1,0. Приведенное массовое соотношение соответствует мольному соотношению:

$$(\text{сумма молей кислот и эфиров}) : \text{МЭА(ДЭА)} = 1,0 : (1,0\text{--}2,3).$$

Уменьшать мольное соотношение ниже 1,0 : 1,0 нецелесообразно, так как ввиду неполноты протекания реакции аминокислотирования в конечном продукте остается непрореагировавшая бензойная кислота, которая впоследствии кристаллизуется на поверхности. Увеличение мольного соотношения:

$$(\text{сумма молей кислот и эфиров}) : \text{МЭА(ДЭА)} \text{ выше } 1,0 : (2,0\text{--}2,5)$$

также не приводит к положительному эффекту.

Table 1. Synthesis Conditions ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, Reaction Time $\tau = 5\text{--}6\text{ h}$) and Protective Effect of KBM-Type Corrosion Inhibitors

Таблица 1. Условия синтеза ($t = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$, время реакции $\tau = 5\text{--}6\text{ ч}$) и защитные характеристики ингибиторов коррозии типа KBM

Опыт	Загрузка реагентов, г						Мольное соотношение : ММА(ДЭА) : кислота(эфир)	Масовое соотношение КО : ММА(ДЭА)	Выход продукта, % от загрузки	Результаты коррозионных испытаний*1				
	Кубовый остаток (КО)		БК	ББ	ДФК	МЭА				ДЭА	20 $^{\circ}\text{C}$		80 $^{\circ}\text{C}$	
	K, г/м ² ч	Z, %									K, г/м ² ч	Z, %		
1	-	100,0	-	-	-	55,0	-	-	91,0	0,46	92,8	71,81	75,0	
2	-	-	100	-	-	28,8	-	-	98,6	0,55	91,5	57,5	80,0	
3	-	-	-	100	-	34,0	-	-	93,3	4,15	35,7	197,71	31,2	
4	-	100	-	-	-	-	86,0	-	92,5	0,40	93,8	71,8	72,0	
5	-	-	100	-	-	-	49,5	-	98,3	0,37	94,3	76,1	73,5	
6	-	-	-	100	-	-	58,3	-	94,1	4,05	37,2	193,61	32,6	
7*2	100	-	-	-	-	38,5	-	2,6 : 1,0	94,5	0,21	97,4	7,52	97,4	
8*2	100	-	-	-	-	-	38,5	2,6 : 1,0	94,7	0,34	94,7	6,61	97,6	

*1 Здесь и в табл. 2: Без ингибитора в 5 %-ной HCl $K_0 = 6,45\text{ г/м}^2$ ч при 20 $^{\circ}\text{C}$ и $K_0 = 287,3\text{ г/м}^2$ ч при 80 $^{\circ}\text{C}$. Концентрация ингибитора 1,0 г/л.

*2 Состав кубового остатка, масс %: бензойная кислота – 36,9; бензилбензоат – 22,5; дифенилкарбонная кислота – 10,3; дикарбоновая кислота – 2,3; смолистые и неидентифицированные соединения – остальное.

Table 2. Synthesis Conditions and Protective Effect of KBM-Type Corrosion Inhibitors Produced on the Basis of Distillation Residues of Different Composition
 Таблица 2. Условия синтеза и защитные характеристики ингибиторов коррозии типа KBM для кубового остатка различной состава

Опыт	Загрузка реагентов, г						Условия синтеза			Выход продукта, % от загрузки	Результаты коррозионных испытаний			
	Кубовый остаток (КО)						ДЭА	Температура, °С	Массовое соотношение КО : МЭА(ДЭА)		20 °С		80 °С	
	БК	ББ	ДФЖ	ДК	Остальное	МЭА					К, г/м ² ч	Z, %	К, г/м ² ч	Z, %
1	60,0	12,0	5,0	1,0	22,0	38,5	-	170	2,6 : 1,0	0,28	95,7	15,43	94,6	
2	32,0	30,8	11,2	2,6	23,4	38,5	-	170	2,6 : 1,0	0,23	96,3	15,84	94,5	
3	49,0	32,0	7,0	1,2	10,8	38,5	-	170	2,6 : 1,0	0,36	94,4	13,71	95,2	
4	38,8	18,9	14,0	2,2	26,1	38,5	-	170	2,6 : 1,1	0,36	94,4	13,71	95,2	
5	35,0	19,3	9,2	5,0	31,5	38,5	-	170	2,6 : 1,0	0,29	95,5	11,63	95,7	
6	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	38,5	-	170	2,6 : 1,0	0,21	97,4	7,52	97,4	
7	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	-	38,5	170	2,6 : 1,0	0,34	94,7	6,61	97,5	
8	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	38,5	-	145	2,6 : 1,0	0,96	85,1	30,5	89,3	
9	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	38,5	-	150	2,6 : 1,0	0,69	89,3	21,35	92,6	
10	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	38,5	-	180	2,6 : 1,0	0,23	96,7	7,65	97,3	
11	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	66,7	-	170	1,5 : 1,0	0,71	88,9	23,2	91,9	
12	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	28,6	-	170	3,5 : 1,0	1,55	76,0	46,4	83,8	
13	36,9	22,5	10,3	2,3	28,0	100	-	170	1,0 : 1,0	0,70	88,7	23,1	91,5	

Кроме того, избыточное количество МЭА, усиливает токсичность продукта реакции и требует его дополнительной очистки, а защитный эффект ингибитора в данном случае не выше, чем при использовании более низких мольных соотношений реагирующих веществ.

Температурный интервал синтеза ингибиторов типа КБМ 170–180 °С. При температуре выше 180 °С наблюдается осмоление конечного продукта. При температуре ниже 170 °С снижается защитный эффект (табл. 2).

Синтезированный ингибитор коррозии представляет собой жидкость темно-коричневого цвета, прозрачную в проходящем свете, со слабым запахом горького миндаля. Плохо растворяется в воде, толуоле, ацетоне. Хорошо растворяется в спирте. Стабилен при хранении. Плотность при 20 °С 1,2–1,3 г/см³, динамическая вязкость при 20 °С 3,3 Па · с, температура застывания не выше минус 35 °С.

Торможение коррозии под влиянием ингибитора КБМ изучали с помощью метода гальваностатических поляризационных кривых. Коррозионной ячейкой при этом служил стеклянный стакан объемом 100 см³. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод (НХСЭ) марки ЭВМ-М1.

Измерения проводили на двух цилиндрических электродах площадью 0,2 см², один из которых поляризовали анодно, а другой – катодно. Электрохимические исследования проводили в 5 %-ной соляной кислоте при 20(±1) °С в статических условиях при концентрации ингибитора 1 г/л.

Под действием ингибитора КБМ поляризуемость (торможение) по сравнению с 5 %-ной соляной кислотой возрастает: катодная с 66 до 280 мВ, анодная с 88 до 160 мВ, то есть наблюдается увеличение поляризуемости обоих электродных процессов.

Таким образом, полученный ингибитор можно отнести к классу смешанных ингибиторов с преимущественным торможением катодного процесса, на что указывает смещение стационарного потенциала стали в 5 %-ной соляной кислоте в положительную сторону с 484 до 450 мВ.

Определены области использования ингибитора КБМ. Одна из них – химическая очистка теплоэнергетического оборудования соляной кислотой 2–6 %-ной концентрации при температуре отмывочных растворов 20–80 °С. Оптимальная концентрация ингибитора КБМ для 5 %-ной соляной кислоты и температуры 60 и 80 °С равна 1,0 г/л (защитный эффект 96,0 и 97,5 % соответственно).

Другая область использования – ингибиторная обработка воды в системах горячего водоснабжения. Защитный эффект ингибитора КБМ при его концентрации 1 г/л в дистиллированной воде с температурой 85–90 °С и скорости движения среды 0,5 м/с составляет 98 %, скорость коррозии – 0,04 г/м²ч.

Выводы

На основе отхода промышленного производства бензойной кислоты – кубового остатка и аминок спиртов (моноэтаноламина и диэтаноламина) синтезирован новый ингибитор коррозии КБМ для нейтральных и кислых сред.

Поскольку кубовый остаток до сих пор не находит квалифицированно-го использования и загрязняет окружающую среду, его использование для получения ингибиторов коррозии представляет собой одно из возможных направлений его утилизации.

SYNTHESIS OF NITROGEN-CONTAINING CORROSION INHIBITORS (KBM) BASED ON BENZOIC ACID AND ITS DERIVATIVES

L. GRIGORYEVA, S. PASTUSHKOVA,
A. TSHEPELEVICH

Summary

Synthesis was studied on the basis of benzoic acid and its derivatives (benzyl benzoate, biphenyl carboxylic acid) and amino alcohols (monoethanolamine, diethanolamine) with testing the synthesis products under laboratory conditions as corrosion inhibitors.

As initial material for the synthesis with monoethanolamine the residue of benzoic acid commercial distillation was used. The latter was characterized by the following chemical composition, mass %: benzoic acid 32-60, benzyl benzoate 12-32, biphenyl carboxylic acid 5-14, dicarboxylic acids (terephthalic and isophthalic acid, and orthophthalic acids) 1-5, unidentified compounds - balance.

The optimum conditions for the above synthesis to produce the KBM corrosion inhibitor were determined: temperature 170 °C, reaction time 5-6 hours, mass ratio of distillation residue to monoethanolamine 2.6 : 1.0.

The product of synthesis (KBM inhibitor) was tested for protective effect on carbon steel in acid medium by the gravimetric method. Testing results showed that by adding the inhibitor in a concentration of 1 g/l to 5 % aqueous solution of hydrochloric acid the protective effect was as high as 97 % both at 20 and 80 °C.

The action mechanism of the KBM inhibitor on corrosion inhibition was studied by the method of galvanostatic polarization curves. Electrochemical studies were performed in 5 % hydrochloric acid under static conditions at 20(±1) °C at an inhibitor concentration of 1 g/l.

It was shown that cathodic polarizability in comparison with 5 % hydrochloric acid increased from 66 to 280 mV with anodic polarizability growing from 88 to 160 mV. The product is a mixed-type inhibitor with an inhibiting effect predominantly for the cathode process.

Fields of application for the produced inhibitor have been determined. It can be used, for example, in the process of chemical cleaning of thermal energy equipment with 2-6 % hydrochloric acid at 20-80 °C. The optimum concentration for the KBM inhibitor was shown to be 1 g/l in 5 % aqueous solution of hydrochloric acid at 60 and 80 °C. The protective effect of the inhibitor equalled to 96.0 and 97.5 %, respectively.

The product can also be used for inhibitor treatment of water in hot water supply systems. In this case, the protective effect of the KBM inhibitor at a concentration of 1 g/l in distilled water at 85-90 °C and a velocity of the medium of 0.5 m/s equals to 98 %.

In the present study, one of the possible ways is shown of utilizing the benzoic acid distillation residue - an environmentally harmful waste product which has no useful application so far.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 1417420 СССР, МКИ С 07с 215/00, 1986.
2. А.с. 1790165 СССР, МКИ С 07с 233/69, С 23F 11/4, 1992.
3. Fatty Acid Derivatives: Important Surfactants for Household, Cosmetic and Industrial Purposes. U. Maag. Chemische Werke Hülls AG, GB 2, Postfach 1320, 4370 Marl, West Germany, JAOCS, 1984. V. 61, No. 2. S. 259-267.

Presented by V. Yefimov

Received August 5, 1997