СТРАНИЧКА МОЛОДОГО УЧЕНОГО

УДК 547.447.3

DOI: 10.15372/KhUR2022363

Амиды дитиофосфатов металлов – ингибиторы коррозии в составе консервационных масел

В. И. БАХШИЕВА

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку (Азербайджан)

E-mail: vusale_ismaylova@mail.ru

(Поступила 27.12.20; после доработки 10.03.21)

Аннотация

Проведен синтез амидных комплексов O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов (Co, Cu, Zn) с ацетамидом, бензамидом и салициламидом. Установлено, что одним из преимуществ синтезированных амидокомплексов является отсутствие запаха, характерного для аминов, и возможность их использования в нейтральных, кислых и углеводородных средах. Состав и строение синтезированных амидокомплексов подтверждены аналитическими методами и ИК-спектроскопией. Защитные свойства консервационных жидкостей на основе композиций синтезированных амидокомплексов с отработанным турбинным маслом Т-30 изучены на стальных пластинах в трех средах: 1) гидрокамера Г-4 (температура 40±2 °С, влажность 95±3 %); 2) морская вода; 3) 0.001 % раствор серной кислоты. Установлена их высокая эффективность против коррозии.

Ключевые слова: дитиофосфаты металлов, амиды, комплексы, ингибиторы коррозии, консервационные жидкости

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших и широко применяемых методов защиты металлов от коррозии в различных отраслях промышленности является использование ингибиторов. По мере появления новых технологий в металлургии, нефтехимии и нефтепереработке область применения и ассортимент ингибиторов постоянно расширяются, поэтому исследования по созданию и изучению их свойств не утрачивают своей актуальности [1]. На сегодня для решения проблем защиты оборудования в различных отраслях промышленности исследовано несколько тысяч эффективных ингибиторов и ингибирующих композиций [2].

Наличие в молекулах различных соединений функциональных групп открывает возможности получения на их основе широкого круга новых веществ с требуемыми свойствами и перспективы применения их в качестве присадок к моторным маслам, стабилизаторов полимерных материалов, ингибиторов коррозии, флотоагентов и т. д. [3–5]. Известно, что композиции органических дитиофосфатов с аминами и амидами являются эффективными антиоксидантами в составе масел и ингибиторами коррозии металлов [6, 7].

Большой интерес представляют соединения, имеющие в молекуле одновременно гетероатомы фосфора, серы и азота, среди которых мало изучены амидокомплексы металлических солей

© Бахшиева В. И., 2022

дизамещенных дитиофосфатов. Реакция взаимодействия солей дизамещенных дитиофосфатов с амидами протекает неоднозначно, в зависимости от условий реакции и структуры исходного амида могут быть получены как соли, так и сложные комплексы этих соединений [8].

Цель настоящей работы – разработка методики синтеза различных амидных комплексов (ацетамидных, бензамидных, салициламидных) O,O-ди(алкил)-арилдитиофосфатов металлов (Co, Cu, Zn) и их испытания в качестве ингибитора коррозии в составе консервационных жидкостей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез амидов ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов

Синтез ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов (Co, Zn и Cu), выступающих в качестве реагентов для получения их амидных комплексов, осуществляли по методике описанной в [9]:

$$ROH \xrightarrow[-H_2S]{P_2S_5} (RO)_2P(S)SH \xrightarrow[-HOH]{NaOH}$$

$$(RO)_2P(S)SNa \xrightarrow{Me^{2+}} [(RO)_2P(S)S]_2Me$$

где R = , ; Me = Co, Zn, Cu

Методика включает реакцию соответствующих алкил(арил)фенолов (например, O,O-дикрезилдитиофосфат) с P_2S_5, получение соответствующих солей Na (K) (дитиофосфаты натрия или калия) и дальнейшую обменную реакцию с солями металлов (Co, Zn, Cu). Ацетамид, салициламид и бензамид (Мерк) использованы без дополнительной очистки.

Нами разработан метод синтеза амидных комплексов O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов (Co, Zn, Cu), который осуществляется в стеклянном реакторе, снабженном мешалкой, обратным холодильником и линией подачи сырья. При комнатной температуре к спиртовому раствору соответствующих солей Co, Zn, Cu (хлориды, нитраты и т. д.) O,O-ди(алкил)арилдитиофосфорных кислот при перемешивании по каплям добавляли раствор соответствующего амида (ацетамида, бензамида или салициламида) в спирте. После подачи всего раствора амида реакционную массу нагревали до 70 °C и выдерживали при данной температуре в течение 2–2.5 ч. Молярное соотношение реагентов – дитиофосфатов металлов к амидам – составляло 1 : 1 и 1 : 2. Обнаружено, что при соотношении 1 : 1 в образовании двойного комплекса участвует 2 моля амида. Затем реакционную смесь охлаждали и полученный осадок отфильтровывали. Далее 1/3 раствора выпаривали, выпавший осадок смешивали с предыдущим, перекристаллизовывали и, промывая несколько раз спиртом, сушили в вакууме при температуре 55–60 °C. Одним из преимуществ полученных амидных комплексов является отсутствие запаха, характерного для аминов, и возможность их использования в нейтральных, кислых и углеводородных средах.

Структуру и чистоту исходных O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов Co, Zn, Cu и их амидных комплексов исследовали методом ИК-спектроскопии и элементного анализа. Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре LUMOS (Bruker, Германия) в диапазоне волновых чисел 600–4000 $см^{-1}$. Методом элементного анализа в полученных амидных комплексах O,O-диалкил(арил) дитиофосфатов металлов Co, Zn, Cu определяли элементный состав фосфора и серы по ГОСТ-7200–78 (п.п. 4.3 и 4.4) и элементный состав металлов на CHNSO-анализаторе TruSpec Micro (Leco, США).

Получение консервационных жидкостей и исследование их антикоррозионных свойств

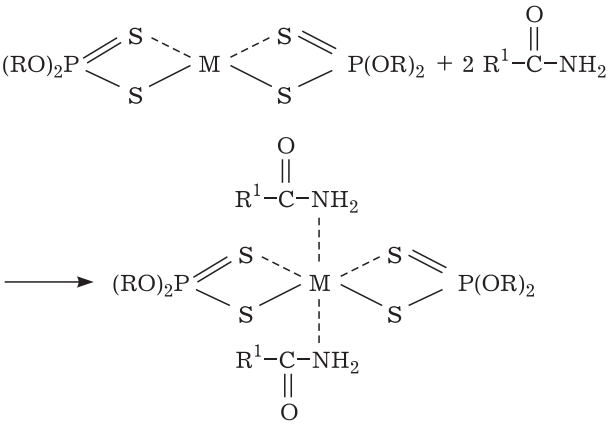
На основе синтезированных соединений были получены 5 %-е консервационные жидкости. Для их получения в колбу, снабженную механической мешалкой, добавляли 95 г отработанного турбинного масла Т-30 (ОТМ Т-30) и 5 г соответствующего амидного комплекса O,O-ди(алкил)арилдитиофосфофосфатов Co, Zn, Cu (например, салициламида O,O-дикрезилдитиофосфата кобальта). Механическое перемешивание осуществляли при комнатной температуре до получения однородной массы. Аналогично были приготовлены растворы консервационных жидкостей, включающие другие синтезированные амидные комплексы. Турбинное масло Т-30 (ОТМ) (ГОСТ 32–74) вырабатывают из высококачественных малосернистых беспарафинистых бакинских нефтей путем кислотной очистки. Необходимые эксплуатационные свойства масел достигаются выбором сырья и оптимальной глубиной очистки. Масла различаются вязкостью и областями использования, не содержат присадок.

Композиции на основе отработанного турбинного масла Т-30 и амидных комплексов Co,

Zn и Cu солей O,O-ди(алкил)арилдитиофосфорных кислот были испытаны в гидрокамере Г-4, морской воде и 0.001 %-м растворе серной кислоты. Исследования способности защиты от коррозии консервационных жидкостей проведены согласно ГОСТ 9.054–75. Испытания проведены на металлических пластинках марки "Сталь-3" в жестких условиях: при высокой влажности (98–100 %) и температуре (40±2 °C). Способность защиты отмечалась при визуальном осмотре (появление коррозионных точек на поверхности металлических пластинок) и оценивалась сутками. Для сравнения металлические пластинки были испытаны в масле Т-30 без ингибитора.

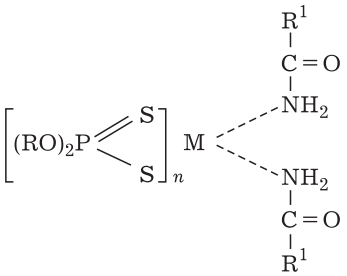
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Реакция получения комплексов O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов с соответствующими амидами осуществляется по реакции



R = C_6H_5O-; C_6H_5-; M = Co, Cu, Zn, n = 2

Общую формулу синтезированных комплексов можно представить как



R^1 = CH_3-; C_6H_5- ; HO–C_6H_4-, n = 2

Амидные комплексы Co, Zn и Cu солей O,O-ди(алкил)арилдитиофосфорных кислот хорошо растворяются в диоксане, ацетоне, хлороформе, диметилформамиде, дихлорэтане, толуоле.

Метод ИК-спектроскопии подтвердил наличие соответствующих функциональных групп в структуре синтезированных амидных комплексов. В частности, в спектрах комплексов O,O-дикрезилдитиофосфата кобальта с ацетамидом, салициламидом и бензамидом наблюдаются полосы поглощения деформационных (1389, 1378, 1398 $см^{-1}$) и валентных (2982, 2917, 2964 $см^{-1}$) колебаний связи C–H в CH_2- и CH_3-группах; деформационных (1497, 1480, 1447 $см^{-1}$) и валентных (3023, 3062, 3024 $см^{-1}$) колебаний связи C–H замещенного бензольного кольца. Кроме того, имеются полосы валентных (1655, 1651, 1644 $см^{-1}$) колебаний связи C=O амида; деформационных (1579, 1570 $см^{-1}$) и валентных (3166, 3360, 3164 $см^{-1}$) колебаний связи N–H. В то же время наблюдались валентные (1187, 1183, 1151 $см^{-1}$) колебания связи C–O в группе P–O–$C_{ар}$, а также валентные (688, 659, 690 $см^{-1}$) колебания связи P=S и валентные (816, 839, 810 $см^{-1}$) колебания связи P–S в группе RO–P(=S)(–S)–.

Некоторые основные физико-химические и аналитические данные синтезированных амидных комплексов представлены в табл. 1. Видно, что элементный состав амидных комплексов, полученных с выходами 65–81 %, полностью соответствует расчетным значениям (см. табл. 1).

Результаты испытания защитных свойств композиций на основе турбинного масла Т-30 и амидных комплексов O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов Co, Zn и Cu приведены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, консервационные жидкости, полученные на основе ОТМ Т-30 и амидных комплексов O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов Co, или Zn, или Cu, защищают от коррозии металлические пластинки марки "Сталь-3" в гидрокамере Г-4 от 190 до 286 сут, в морской воде 61–110 сут, в сернокислотной среде 0.001 %-го раствора H_2SO_4 59–97 сут. Необходимо подчеркнуть, что салициламидные комплексы O,O-дикрезилдитиофосфата кобальта, O,O-дифенилдитиофосфата цинка и O,O-дифенилдитиофосфата меди лучше, чем другие комплексы, оберегают стальные пластины против коррозии: в гидрокамере – в течение 286, 269, 253 сут; в морской воде – 110, 85, 90 сут; в сернокислотной среде – 97, 67, 83 сут. Полученные результаты сопоставлены с литературными данными. Обнаружено, что амидные комплексы O,O-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов (Co, Zn и Cu) по сравнению с диэтилоламидофосфатными комплексами на основе

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические и аналитические данные амидных комплексов O,O-диалкил(арил)дитиофосфатов Co, Zn и Cu

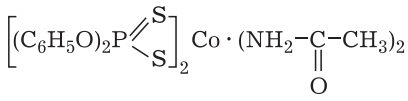
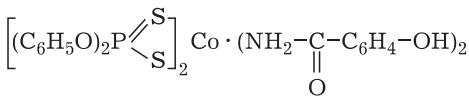
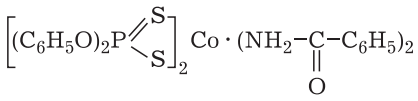
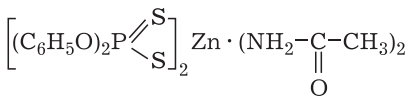
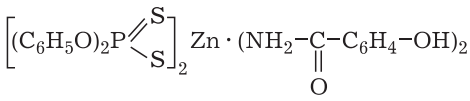
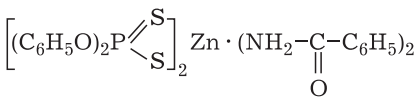
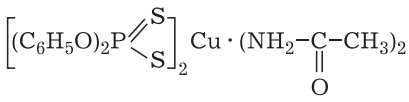
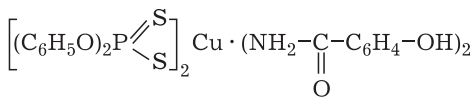
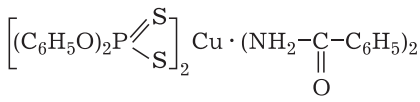
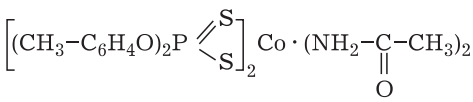
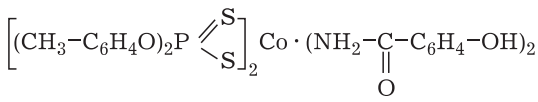
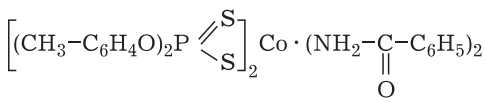
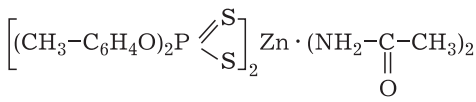
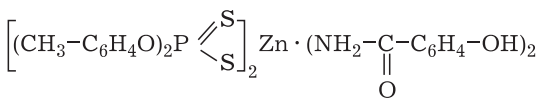
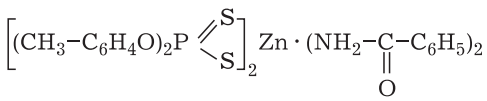
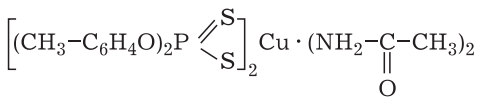
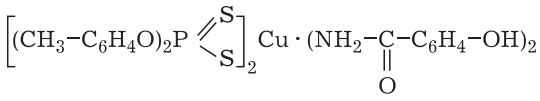
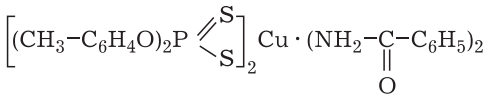
Структурная формула	Выход, мас. %	Молекулярная масса	Элементный состав, %					
			P		S		Me	
			В	Н	В	Н	В	Н
	74	739	8.38	8.32	17.32	17.30	7.98	7.97
	66	895	6.92	6.91	14.30	14.34	6.59	6.55
	69	863	7.18	7.16	14.83	14.81	6.83	6.84
	81	745	8.32	8.34	17.18	17.15	8.72	8.70
	79	901	6.88	6.87	14.20	14.22	7.21	7.23
	65	869	7.13	7.15	14.72	14.71	7.47	7.44
	78	744	8.33	8.32	17.20	17.18	8.60	8.61
	75	900	6.88	6.89	14.22	14.20	7.11	7.09
	78	868	7.14	7.13	14.74	14.72	7.37	7.35
	81	795	7.79	7.77	16.10	16.11	7.42	7.40
	79	951	6.51	6.52	13.45	13.43	6.20	6.18
	77	919	6.74	6.71	13.92	13.91	6.42	6.41
	80	801	7.74	7.72	15.98	15.94	7.99	7.97
	76	957	6.47	6.46	13.37	13.36	6.68	6.66

ТАБЛИЦА 1 (Окончание)

Структурная формула	Выход, мас. %	Молекулярная масса	Элементный состав, %					
			P		S		Me	
			В	Н	В	Н	В	Н
	69	925	6.70	6.72	13.83	13.81	6.91	6.89
	66	800	7.71	7.69	15.92	15.90	7.96	7.97
	78	956	6.48	6.47	13.38	13.36	6.69	6.68
	82	924	6.70	6.71	13.85	13.83	6.92	6.94

Примечание. В – вычислено; Н – найдено экспериментально.

ТАБЛИЦА 2

Защитные свойства консервационных жидкостей на основе ОТМ Т-30 и амидных комплексов О,О-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов Co, Zn и Cu

Состав композиций	Общая концентрация ингибиторов в масле, %	Защитные свойства в условиях испытаний, сут		
		Гидрокамера Г-4	Морская вода	0.001 % раствор H_2SO_4
ОТМ Т-30	–	26	15	9
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Zn · салициламид	5	267	85	67
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Zn · бензамид	5	269	61	59
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Zn · ацетамид	5	197	95	86
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Cu · ацетамид	5	205	83	78
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Cu · салициламид	5	253	90	83
ОТМ Т-30 + О,О-дифенилдитиофосфат Cu · бензамид	5	190	77	68
ОТМ Т-30 + О,О-дикрезилдитиофосфат Co · салициламид	5	286	110	97
ОТМ Т-30 + О,О-дикрезилдитиофосфат Co · бензамид	5	237	87	91
ОТМ Т-30 + О,О-дикрезилдитиофосфат Co · ацетамид	5	249	105	96

растительного масла обладают достаточно высокими ингибирующими свойствами. Так, диэтилоламидофосфатные комплексы на основе растительного масла защищают металлические пластинки марки “Сталь-3” от коррозии в гидрокамере Г-4 на протяжении 147–188 сут, в морской воде – 58–76 сут, в сернокислотной среде 0.001 %-го раствора H_2SO_4 – 52–77 сут [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы двойные комплексообразующие реакции синтеза амидных комплексов О,О-ди(алкил)арилдитиофосфатов металлов (Co, Zn и Cu) бензамидом, ацетамидом и салициламидом.

Структура и чистота полученных амидокомплексов подтверждена аналитическим методом и ИК-спектроскопией. Синтезированные амидные комплексы О,О-ди(алкил)арилдитиофосфатов Co, Zn и Cu совместно с отработанным турбинным маслом Т-30 демонстрируют высокие ингибирующие свойства в составе консервационных масел и могут применяться в качестве ингибиторов коррозии, особенно салициламидные комплексы О,О-ди(алкил)арилдитиофосфатов Co, Zn и Cu.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Хайдерсбах Р. Защита от коррозии и металловедение оборудования для добычи нефти и газа. Пер. с англ. СПб.: Профессия, 2015. 480 с.
2 Бурлов В. В., Алцыбеева А. И., Парпуц И. В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. Спб.: Химиздат, 2005. 248 с.
3 Насиров Ф. А. Органические дитиопроизводные металлов – компоненты и модификаторы катализаторов нефтехимических процессов // Нефтехимия. 2001. Т. 41, № 6. С. 403–416.
4 Джанибеков Н. Ф., Маркова Е. И., Рафиева С. Р., Мамедов М. Х., Асадова Г. Г., Тагиева А. М. Новые металлдитиофосфатные присадки к моторным маслам // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2009. № 10. С. 66.
5 Аббасов В. М., Алиева Л. И., Гасанов Е. К., Назаров И. Г., Бахадурлу Н. И. Разработка и создание консервационных жидкостей на основе турбинного масла Т-30 и нитроалканов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 1. С. 36–40.
6 Тагиева А. М., Мамедов М. Х., Бахшиева В. И., Джанибеков Н. Ф. Ингибиторы коррозии на основе азотсодержащих дитиофосфатов // Материалы конф. “Актуальные проблемы современной биологии и химии”. Гянджа, 5–6 мая 2015. С. 93.
7 Тагиева А. М., Мамедов М. Х., Маркова Е. И., Джанибеков Н. Ф. Синтез и исследование аминодитиофосфатов // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2002. № 3. С. 75.
8 Pat. AZ No. i 2020 0035, 2020.
9 Насиров Ф. А., Азизов А. Г., Джанибеков Н. Ф. Органические дитиопроизводные металлов в процессах нефтехимии // Азербайджанское нефтяное хозяйство. 2008. № 8. С. 53–59.
10 Аббасов В. М., Асадов З. Г., Сулейманова С. С., Абдуллаев Э. Ш., Рагимов Р. А. Комплексные соли на основе диэтилоламидофосфата кислотной фракции подсолнечного масла и их антикоррозионные свойства // Мир нефтепродуктов. 2016. № 2. С. 10–15.