

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА ФОРМАЛЬДЕГИДА

© 2024 г. Н. Н. Гибадуллина^{1,*}, Э. Р. Ишмияров², А. И. Волошин^{1,2}, Р. Ф. Галлямова¹,
А. Р. Мухамедьярова¹, В. А. Докичев¹

¹ Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук,
Уфа, 450054 Россия

² ООО «РН-БашНИПИнефть», Уфа, 450103 Россия

*e-mail: hetcom@anrb.ru

Поступило в редакцию 8 апреля 2024 г.

После доработки 26 апреля 2024 г.

Принято к печати 27 апреля 2024 г.

На основе взаимодействия параформа с метанолом и водой в концентрациях 10.8, 11.6 и 22.7 моль/л в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина разработан метод получения бактерицида, который в концентрации 500 мг/л полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре планктонной формы сульфатовосстанавливающих бактерий в количестве 10^6 кл/мл. Изучен состав полученного бактерицида, его эффективность и коррозионные свойства. С помощью сканирующей электронной микроскопии с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа показано, что образующиеся в процессе коррозионного воздействия бактерицида на сталь марки Ст-20 продукты коррозии представляют собой оксиды железа.

Ключевые слова: формальдегид, бактерицид, сульфатовосстанавливающие бактерии, коррозия, продукты коррозии

DOI: 10.31857/S00444460X24020111, **EDN:** GUOAEU

ВВЕДЕНИЕ

Формальдегид широко используется в качестве реагента и прекурсора при синтезе разнообразных химических полупродуктов, смол, полимеров, нанопористых органических гелей и биологически активных соединений [1–5]. Растворы формальдегида и его производных в воде и органических растворителях – метаноле, этиленгликоле, глицерине и пропиленгликоле служат эффективными средствами против вирусов, бактерий, различных микроорганизмов и широко применяются в нефтепромысловой химии в качестве бактерицидных агентов и нейтрализаторов сероводорода [6–13]. Природа формальдегида в растворах метанола и/или воды была предметом многочисленных исследований [14–22]. При растворении формальдегида (параформа – полиоксиметилена) происходит образование

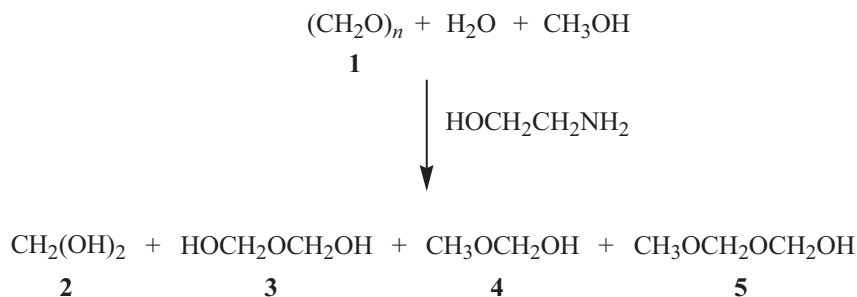
сложной равновесной смеси гидроксиметанола, метоксиметанола и низкомолекулярных олигомеров формальдегида (метиленгликолей и метоксигликолей), состав которой оказывает существенное влияние на физико-химические свойства, бактерицидные характеристики и на реакционную способность формальдегида, так как скорость диссоциации метоксигликолей формальдегида в 2–3 раза меньше скорости диссоциации метиленгликоля [16].

Как правило, данные растворы получают кипячением параформа в воде или алифатическом спирте. Ранее [16] нами было показано, что Et_3N катализирует превращение полиоксиметилена в метоксигликоли в растворе метанола.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе показано, что взаимодействие параформа **1** с метанолом и водой в концентрациях

Схема 1.



10.8, 11.6 и 22.7 моль/л в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина (0.15 моль/л) протекает при нагревании в течение 4 ч с образованием смеси метиленгликоля **2**, диметиленгликоля **3**, метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** в соотношении 2.5:1:15:1.5 соответственно с количественным выходом в расчете на параформ (схема 1). Предварительными экспериментами установлено,

что данное соотношение исходных реагентов и концентрации являются оптимальными для получения водно-метанольного раствора формальдегида с требуемой температурой застывания менее -50°C и вязкостью при температуре -40°C не более $500 \text{ мм}^2/\text{с}$ [23]. Например, раствор формальдегида в смеси метанола и воды в концентрациях 5.67, 8.51 и 36.4 моль/л соответственно застывает при -32°C .

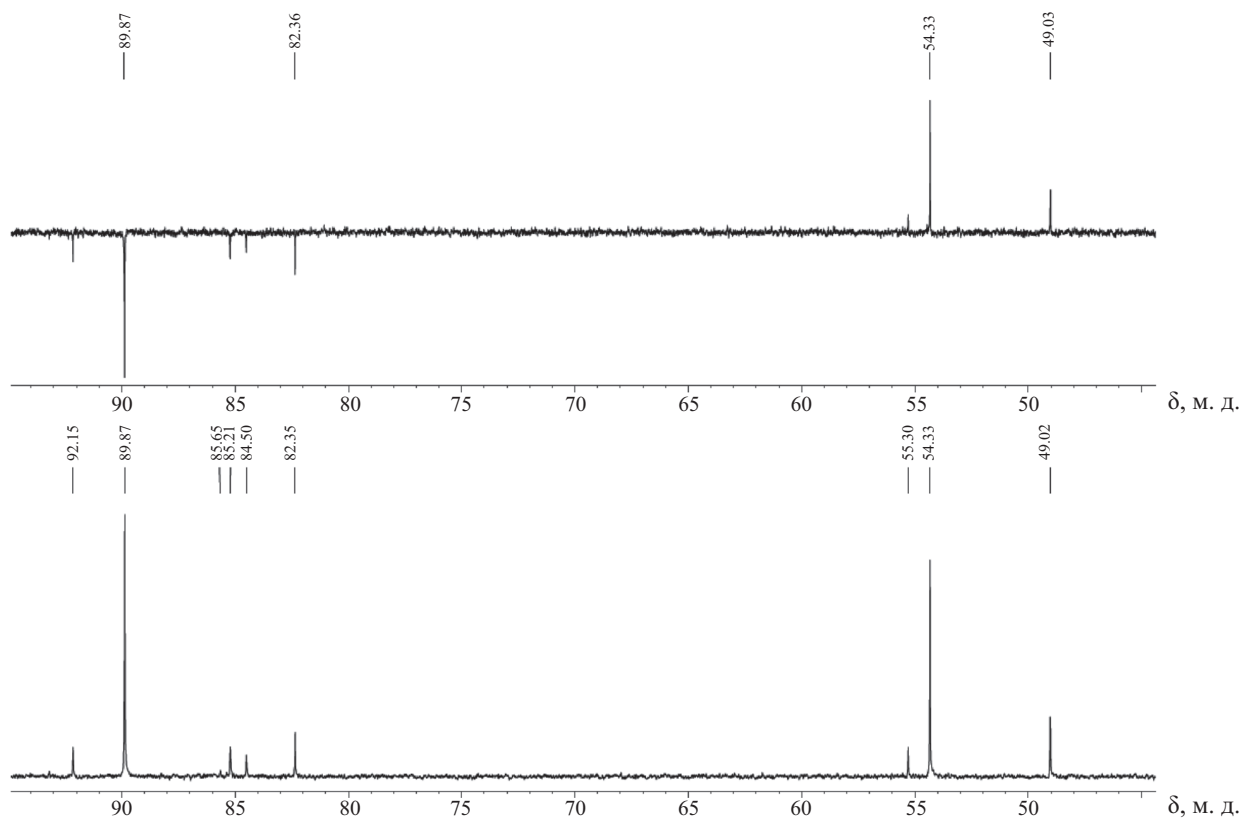


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C водно-метанольного раствора параформа в $\text{DMSO}-d_6$.

Количественный состав и строение образующихся продуктов устанавливали при 20°C методами ЯМР ^1H и ^{13}C с использованием литературных данных [15, 21]. Использование DEPT 135 спектра ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ позволяет выявить сигналы метильных и метиленовых групп (рис. 1). При этом сигналы групп CH_3 имеют положительную амплитуду, а сигналы групп CH_2 – отрицательную. Сигналы углеродов метильных групп метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** проявляются при δ_{C} 54.33 и 55.30 м. д. соответственно, а метиленовых фрагментов – при 89.87, 85.21 и 92.15 м. д.

В выбранных нами условиях, согласно данным ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии, свободный формальдегид, как и более высокомолекулярные метиленгликоли и метоксиметиленгликоли, в реакционной массе в отличие от работы [15] практически не наблюдались.

Известно, что одним из наиболее эффективных средством борьбы с бактериальной микрофлорой нефтепромысловых сред – сульфатвосстанавливающими бактериями, вызывающими коррозию нефтепромыслового оборудования, является применение химических реагентов – бактерицидов, среди которых широкое распространение получили нефтепромысловые реагенты на основе формальдегида [7, 8, 10]. В связи с этим мы изучили бактерицидную активность полученного раствора параформа.

Определение эффективности бактерицидного действия раствора параформа по отношению к планктонным формам сульфатвосстанавливающих бактерий проводили на накопительной культуре

штаммов микроорганизмов в соответствии с методикой [23].

Эффективность подавления жизнедеятельности бактерий (Z , %) рассчитывали по формуле (1):

$$Z = \frac{c - c_1}{c} \times 100. \quad (1)$$

Здесь c – среднее содержание H_2S в контрольных пробах, мг/л; c_1 – среднее содержание H_2S в пробах, содержащих заданное количество полученного раствора формальдегида, мг/л.

Результаты определения бактерицидной эффективности полученного водно-метанольного раствора параформа по снижению содержания сероводорода представлены в табл. 1. Установлено, что в концентрации 500 мг/л полученный состав полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре с количеством 10^6 кл/мл.

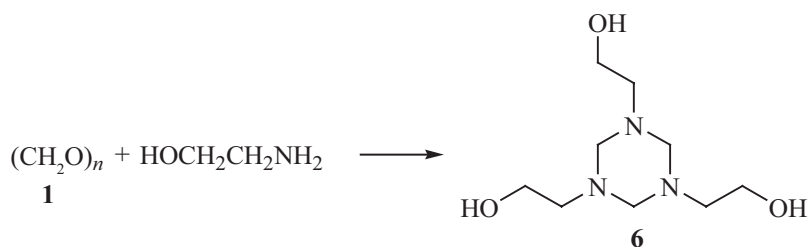
Следует отметить, что данный реагент помимо бактерицидной эффективности способен связывать сероводород, так как применяемый в качестве катализатора деструкции полиоксиметилена моноэтаноламин превращается при взаимодействии с формальдегидом в 1,3,5-три-(2-гидроксиэтил)-гексагидро-s-триазин **6** (схема 2), который не только связывает сероводород в результате реакции замещения, но и является низкотоксичным биоцидом эффективным против бактерий, грибов и дрожжей [11–13].

С целью определения коррозионного воздействия бактерицида на нефтепромысловое оборудование исследована коррозионная агрессивность данного

Таблица 1. Бактерицидная активность полученного раствора параформа.

Концентрация бактерицида, мг/дм ³	Количество H ₂ S, мг/дм ³								Защитное действие, %
	в исследуемых пробах				в контрольных пробах				
	1	2	3	среднее	1	2	3	среднее	
150	162.6	165.8	160.4	162.9	464	478	472	471	65.4
200	78.8	75.1	78.9	77.6	464	478	472	471	83.5
250	25.5	24.6	23.9	24.7	464	478	472	471	94.8
300	16.6	17.2	17	16.9	464	478	472	471	96.4
350	8.7	6.9	9.2	8.3	464	478	472	471	98.2
400	5.5	4.6	3.9	4.7	464	478	472	471	99.0
450	1.6	1.8	1.4	1.6	464	478	472	471	99.7
500	0	0	0	0.0	464	478	472	471	100.0

Схема 2.



реагента гравиметрическим методом по изменению массы образцов из углеродистой стали Ст-20 при 20°C в течение 24 ч по ГОСТ Р 9.905-2007, которая составила 0.008 г/м²·ч, что отвечает требованиям нефтяных компаний.

Методом сканирующей электронной микроскопии с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа и рассчитанного атомного соотношения кислорода и железа равного 1.3 установлено, что образующиеся в процессе коррозионного воздействия бактерицида на сталь продукты коррозии представляют собой смесь оксидов железа FeO и Fe₂O₃ (рис. 2, табл. 2).

ВЫВОДЫ

Таким образом, изучен состав продуктов реакции, образующихся при взаимодействии параформы с

метанолом и водой в присутствии каталитических количеств моноэтаноламина. Показано, что полученный состав обладает бактерицидными свойствами и в концентрации 500 мг/л полностью ингибирует образование сероводорода на накопительной культуре планктонной формы сульфатвосстанавливающих бактерий с количеством 10⁶ кл/мл.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы параформальдегид марки А (Метафракс Кемикалс), метанол (ХЧ, Вектон), вода дистиллированная и моноэтаноламин (98%, Alfa Aesar).

Спектры ЯМР ¹H, ¹³C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (США) (500 и 125 МГц соответственно) в ДМСО-*d*₆. Морфология поверхности пластины из углеродистой стали Ст-20

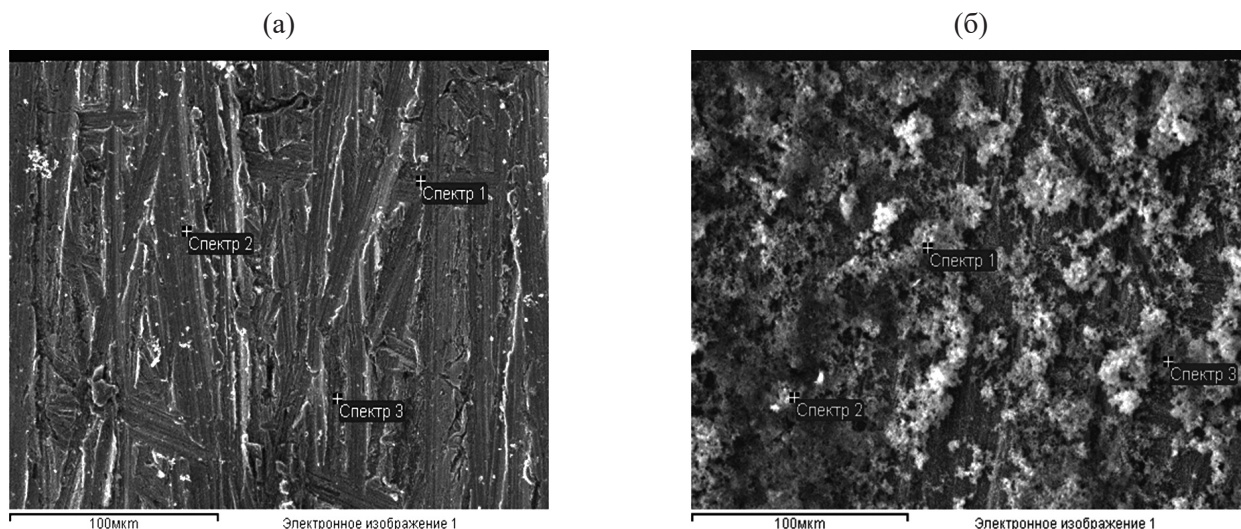


Рис. 2. СЭМ-Изображение поверхности пластины до (а) и после (б) эксперимента по коррозии.

Таблица 2. Элементный состав поверхности пластины до и после эксперимента по коррозии.

Спектр	До эксперимента	После эксперимента	
	Fe, мас%	O, мас%	Fe, мас%
Спектр 1	100.00	24.51	75.49
Спектр 2	100.00	32.31	67.69
Спектр 3	100.00	24.56	75.44
Среднее	100.00	27.13	72.87
Стандартное отклонение	0.00	4.49	4.49

исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа модели JSM-6490LV (JEOL, Япония) в режимах вторичных электронов с ускоряющими напряжениями 20 кВ. Количественная и качественная оценка содержания химических элементов проведена с использованием системы для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy.

Водно-метанольный раствор параформа. К 35 г (1.17 моль) параформа прибавляли 40 г (1.25 моль) метанола, 44 мл (2.44 моль) воды и 1 г (0.016 ммоль) моноэтаноламина. Полученную массу нагревали в течение 4 ч. Получили смесь метиленгликоля **2**, диметиленгликоля **3**, метоксиметанола **4** и метилового эфира диметиленгликоля **5** в соотношении 2.5:1:15:1.5. Выход 120 г, бесцветная жидкость. Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 54.33 (Ме, **4**), 55.30 (Ме, **5**), 82.35 (OCH_2O , **2**), 84.50 (OCH_2O , **3**), 85.21 (OCH_2 , **5**), 89.87 (OCH_2 , **4**), 92.15 (OCH_2OH , **5**). Температура застывания раствора составила менее -56°C по ГОСТ 20287-91.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гибатуллина Наталья Николаевна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0346-8560>

Волошин Александр Иосифович, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-2717-5930>

Ишмияров Эмиль Робертович, ORCID <https://orcid.org/0009-0006-2112-7977>

Галлямова Рида Фадисовна, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-6087-563X>

Мухамедьярова Айгуль Рафаиловна, ORCID <https://orcid.org/0009-0008-1299-2517>

Докичев Владимир Анатольевич, ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0150-4628>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Спектральные исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerberich H.R., Seaman G.C. Formaldehyde. Kirk–Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. New York: John Wiley & Sons, 2004.
2. Bahmanpour A.M., Hoadley A., Tanksale A. // Rev. Chem. Eng. 2014. Vol. 30. N 6. P. 583. doi 10.1515/revce-2014-0022
3. De Carvalho G.S.G., Dias R.M.P., Pavan F.R., Leite C.Q., Silva V.L., Diniz C.G., de Paula D.T.S., Coimbra E.S., Retaillieu P., da Silva A.D. // Med Chem. 2013. Vol. 9. N 3. P. 351. doi 10.2174/1573406411309030005
4. Муринов Ю.И., Голубятникова Л.Г., Хисамутдинов Р.А., Докичев В.А., Бадамшин А.Г. // ЖОХ. 2020. Т. 90. Вып. 11. С. 1667; Murinov Y.I., Golubyatnikova L.G., Khisamutdinov R.A., Badamshin A.G., Dokichev V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. Vol. 90. P. 2048. doi 10.31857/S0044460X20110050
5. Гибатуллина Н.Н., Докичев В.А. // ЖОХ. 2023. Т. 59. Вып. 4. С. 421; Gibadullina N.N., Dokichev V.A. // Russ. J. Org. Chem. Vol. 59. N 4. P. 553. doi 10.1134/S1070428023040012
6. Джекебеков К.К., Асанжанова Н.Н., Нурпейсова А.С., Рыскельдинова Ш.Ж., Абсатова Ж.С., Абай Ж.С., Шаяхметов Е.А., Омуртай А.Д., Молдагулова С.У., Калимолда Э.Ж., Садикалиева С.О., Шораева К.А., Закарья К.Д. // Вопросы вирусологии. 2023. Т. 68. № 2. С. 124. doi 10.36233/0507-4088-163
7. Булдакова Н.С., Новикова Н.В., Фахриева Г.В., Жуков А.Ю., Газизянова А.Р. // Нефтепромышленное дело. 2020. Т. 6. Вып. 618. С. 68. doi 10.30713/0207-2351-2020-6(618)-68-72
8. Дегтярева И.А., Давлетбаев А.М., Миникаев Д.Т. // Вестн. ПНИПУ. Хим. технол. и биотехнол. 2022. Т. 1. С. 121.
9. Бабаев Э.Р. // Изв. ТулГУ. Естественные науки. 2022. Вып. 4. С. 12. doi 10.24412/2071-6176-2022-4-12-23

10. Глуценко В.Н., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. М.: Интерконтакт Наука, 2010. Т. 3. 650 с.
11. Agbroko O.W., Piler K., Benson T.J. // ChemBioEng Rev. 2017. Vol. 4. N. 6. P. 339. doi 10.1002/cben.201600026
12. Fini M.N., Montesantos N., Maschietti M., Muff J. // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 277. Article ID 119641. doi 10.1016/j.seppur.2021.119641
13. Saji, Viswanathan S. // Rev. Chem. Eng. 2021. Vol. 37. N 6. P. 663. doi 10.1515/revce-2019-0049
14. Maiwald M., Fischer H.H., Ott M., Peschla R., Kuhnert Ch., Kreiter C.G., Maurer G., Hasse H. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. N 2. P. 259. doi 10.1021/ie0203072
15. Балашов А.Л., Данов С.М., Краснов В.Л., Чернов А.Ю., Рябова Т.А. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 5. С. 797; Balashov A.L., Danov S.M., Krasnov V.L., Chernov A.Yu., Ryabova T.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. Vol. 72. N 5. P. 744. doi 10.1023/A:1019512419592
16. Ишмияров Э.Р., Латыпова Д.Р., Спирихин Л.В., Галкин Е.Г., Кулешов С.П., Докичев В.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 592; Ishmiyarov E.R., Latypova D.R., Spirikhin L.V., Galkin E.G., Kuleshov S.P., Dokichev V.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. P. 837. doi 10.1134/S1070363215040118
17. Dwivedi S., Mushrif S.H., Chaffee A.L., Tanksale A. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 301. Article ID 112444. doi 10.1016/j.molliq.2020.112444
18. Dwivedi S., Mata J., Mushrif S.H., Chaffee A.L., Tanksale A. // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Vol. 12. P. 480. doi 10.1021/acs.jpcclett.0c03515
19. Winkelman J., Voorwinde O., Ottens M., Beenackers A., Janssen L. // Chem. Eng. Sci. 2002. Vol. 57. N 19. P. 4067. doi 10.1016/S0009-2509(02)00358-5
20. Rivlin M., Eliav U., Navon G. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 12. P. 4479. doi 10.1021/ie403252x
21. Gaca K.Z., Parkinson J.A., Lue L., Sefcik J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. N 22. P. 9262. doi 10.1021/ie403252x
22. Gaca-Zajac K.Z., Smith B.R., Nordon A., Fletcher A.J., Johnston K., Sefcik J. // Vib. Spectrosc. 2018. Vol. 97. P. 44. doi 10.1016/j.vibspec.2018.05.001
23. Положение компании ПАО НК «Роснефть» № П1-01.05 Р-0339 «Применение химических реагентов на объектах добычи углеводородного сырья Компании». М.: НК «Роснефть», 2019. Версия 2.00. С. 65.

Chemical Composition and Properties of Water-Methanol Solution of Formaldehyde

N. N. Gibadullina^{a,*}, E. R. Ishmiyarov^b, A. I. Voloshin^{a,b}, R. F. Gallyamova^a,
A. R. Mukhamedyarova^a, and V. A. Dokichev^a

^a Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Ufa, 450054 Russia

^b RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, 450103 Russia

*e-mail: hetcom@anrb.ru

Received April 8, 2024; revised April 26, 2024; accepted April 27, 2024

By reacting paraform with methanol and water at concentrations of 10.8, 11.6 and 22.7 mol/l in the presence of catalytic quantities of monoethanolamine, a method was developed for obtaining a bactericide that, at a concentration of 500 mg/l, completely inhibits the formation of hydrogen sulfide in an accumulative culture of planktonic form of sulfate-reducing bacteria with a quantity of 106 cells/ml. The composition of the resulting bactericide, its effectiveness and corrosion properties were studied. Using scanning electron microscopy using a system for energy-dispersive microanalysis, it was shown that the corrosion products formed during the corrosive action of the bactericide on St-20 steel are iron oxides.

Keywords: formaldehyde, bactericide, sulfate-reducing bacteria, corrosion, corrosion products