

Caspian Corrosion Control



2019 - 1

Caspian Corrosion Control

REDAKSIYA HEYƏTİ

İsmayilov Fəxrəddin Səttar oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Süleymanov Bağır Ələkbər oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Fazıl Qurban oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Tağıyev Dilqəm Babir oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Fərzəliyev Vəqif Məcid oğlu – Azərbaycan MEA Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
Abbasov Vəqif Məhərrəm oğlu – Azərbaycan MEA Y.Məmmədaliyev adına Neft Kimiya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan
Babanlı Məhəmməd Baba oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Məcidov Əjdər Əkbər oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
İsmayilov Rəyyat Hüseyn oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Vəliyev Fəmil Qələndər oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Xudayar İsmayıl oğlu – «Neftqazelmitədqıqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Təhirlil Hilal Muradxan oğlu – Azərbaycan MEA M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya institutu, Bakı, Azərbaycan
Əhmədov Eldar İsa oğlu – Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan
Shie-Ming Peng – Milli Tayvan Universiteti, Taypey, Tayvan Çin Respublikası
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, Çin Respublikası
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa Universiteti, Tokat, Türkiyə
Murat Ateş – Namık Kamal Universiteti, Tekirdağ, Türkiyə
Ahmet Tutar – Sakariya Universiteti, Sakariya, Türkiyə

EDITORIAL BOARD

Ismayilov Fakhreddin Sattar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Suleymanov Bagir Alekper – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Hasanov Fazil Gurban – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Tagiyev Dilgam Babir – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Farzaliev Vagif Mejid – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Chemistry of Additives, Baku, Azerbaijan
Abbasov Vanif Mahərram – NAS of Azerbaijan, Institute of oil-and-chemical processes after Y.H.Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan
Babanlı Mahəmməd Baba – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Majidov Ajdar Akper – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Ismailov Rəyyat Hüseyn – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Vəliyev Fəmil Galəndər – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Hasanov Xudayar İsmail – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Təhirlil Hilal Muradkhan – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Ahmadov Eldar İsa – Baku State University, Baku, Azerbaijan
Shie-Ming Peng – National Taiwan University, Taipei, Taiwan Republic of China
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, China
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa University, Tokat, Turkey
Murat Ateş – Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey
Ahmet Tutar – Sakarya University, Sakarya, Turkey

СОСТАВ РЕДКОЛЛЕГИИ

Исмаилов Фахреддин Саттар оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Сулейманов Багир Алекпер оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Фазил Курбан – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тагиев Дилгəм Бабир – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Фарзалиев Вагиф Меджид оглы – НАН Азербайджана, Институт химии присадок, Баку, Азербайджан
Аббасов Вагиф Мəзəррəм оглы – НАН Азербайджана, Институт Нефтехимических процессов им.Ю.Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Бабанлы Магомед Баба оглы – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Меджидов Аждар Акпер оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Исмаилов Рəййат Гүсейн оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Велиев Фəмиль Гəлəндəр оглы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Худаяр Исмаил – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тахирли Хилал Мурадхан оглы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Ахмедов Əльдəр Исə – Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
Shie-Ming Peng – National Taiwan University, Taipei, Taiwan Republic of China
You Song – Nanjing University, Nanjing, Jiangsu, China
Ramazan Erenler – Gaziosmanpasa University, Tokat, Turkey
Murat Ateş – Namık Kemal University, Tekirdağ, Turkey
Ahmet Tutar – Sakarya University, Sakarya, Turkey

Jurnal korroziyadan mühafizə sahəsində mütəxəssislərə informasiya dəstəyi göstərəcək və sənayenin müxtəlif sahələrinin mütəxəssisləri arasında təcrübə mübadiləsinin aparılmasına kömək edəcək.

Nəzərinizə çatdırırıq ki, jurnalda elmi məqalələrin dərci pulsuzdur.

Məqalələr 3 dildə (azərbaycan, rus, ingilis) dilində çap olunur. Redaksiya yalnız əvvəllər dərc olunmamış məqalələri qəbul edir. Məqalələrdə konkret (perspektiv eksperimental, nəzəri və analitik) dəlillər şərh olunmalıdır.

The journal will provide information support to specialists of enterprises in the organization of anti-corrosion protection, as well as in the exchange of experience between specialists in various industries.

Publication in the journal for authors of scientific articles is free!

Articles are accepted in three languages (Azerbaijani, Russian, English). The editorial receives works not published before. In the articles there should be discussed the issues on which have the concrete (experimental, theoretical, survey analytical with planned prospects) results.

Журнал окажет информационную поддержку специалистам предприятий в организации противокоррозионной защиты, а также в обмене опытом между специалистами различных отраслей промышленности.

Обращаем ваше внимание на то, что публикация в журнале для авторов научных статей бесплатна!

Статьи принимаются на трех языках (азербайджанский, русский, английский) Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаться должны только те вопросы, по которым имеются конкретные результаты (экспериментальные, теоретические и т.д.).

Tel.: (+994 12) 521 15 32 Fax: (+994 12) 431 87 08

E-mail: Famil.Valiyev@socar.az <http://ccc-az.com>

Address: Baku, AZ1122, H.Zardabi av.88a

Caspian Corrosion Control	2019 №1
M Ü N D Ə R İ C A T	
6	QEYRI-ÜZVI OKSIDLƏŞDIRICILƏRİN VƏ MONOETANILAMİNİN İKİFAZALI ELEKTROLİT-KARBOHİDROGEN MÜHİTİNDƏ POLADIN KORROZİYASINA BİRGƏ İNHİBİRLƏYİCİ TƏSİRİNİN TƏDQIQI S.Ç.Verdiyev, M.Q.Taqirli, T.A.Aqalarova, S.M.Vəliyeva, A.S.Hüseynova
11	AĞIR DUZ MƏHLULLARI ÜÇÜN KOROZIYA İNHİBİTORU F.Q.Vəliyev, Z.A.Şabanova, E.F.Sultanov, S.B.Əlyeva, U.E.Həsənova
17	PLATİN (II) VƏ PALLADIUMUN (II) BIOLOJİ FƏAL LIQANDLARLA ÇOXNÜVƏLİ KOMPLEKSLƏRİ F.S.İsmaylov, X.İ.Həsənov, Q.İ.Acalova
28	KSANTOGENATMETİLLƏŞMİŞ 1.3-DIOKSALANLAR ƏSASLI SÜRTÜK YAĞLARI AŞQARLARI N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, H.H.İsmaylova, B.İ.Musayev, M.R.Safarova, Q.A.Qəhrəmanova, İ.P.İsmaylov
35	DESTURUKSIYAYA MƏRUZ QALMIŞ POLİİZOBUTİLENİN SPEKTROSKOPIK TƏDQIQATLARI F.Ə.Novruzova, X.Ş.Hacıəhmədşadə, E.T.Bağırova
44	MOTOR YAĞLARINA ÇOXFNKSIYALI AZOTSAXLAYAN ALKILFENOLYAT AŞQARI Ə.K.Kazımşadə, E.Ə.Nağıyeva, Ə.Ə.Qədirov, R.Ə.Məmmədova, B.İ.Abdullayev, M.Ə.Mirzoyeva
48	MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİT KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ NAFTEN KARBOHİDROGENLƏRİNİN OKSIDLƏŞDIRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏ MEXANİZMİ Z.A.Şabanova

Jurnal redaksiyası:

Baş redaktor
F.S.İsmaylov

Baş redaktorun müavini
B.Ə.Süleymanov

İcraedici redaktor
F.Q.Vəliyev

Nəşrə məsul redaktor
G.M.Gözalov

Dizayn/Qrafika
T.M.Həsənov,
R.C.Urucov

Veb-redaktor
E.N.Əmirov

Caspian Corrosion Control Jurnalı, əsas tematikası materialların və səthlərin korroziyası və onların korroziyadan mühafizəsi sahəsində yeni tədqiqatlar və qabaqcıl texnologiyalar olan elmi-texniki və elmi-praktiki mətbu vasitəsidir.

Jurnal korroziya elmi və sənayenin neft kimyası, neft qaz emalı, metallurgiya, maşınqayırma və digər sahələrində korroziya ilə mübarizə metodları sahəsində ən mühüm nailiyyətləri özündə əks etdirən və həmçinin korroziyanın ekoloji problemlərinə həsr olunmuş məqalələri çap edir. Jurnalda materialların korroziyası və onların korroziyadan mühafizəsinin nəzəri, iqtisadi və ekoloji aspektləri, korroziyaya nəzarət və proqnozlaşdırılmasının müxtəlif metodları təsvir olunur.

Əsas tematik bölmələr:

- Korroziyanın ümumi məsələləri
- Yüksəktemperaturlu korroziya
- Korroziya çatlamaları və metal və ərintilərin korroziya yorğunluğu
- Elektrokimyəvi korroziya
- Korroziya inhibitorları
- Mikrobioloji korroziya
- Metal mühafizə örtükləri
- Polimer və lak-boya örtükləri
- Qeyri-metal korroziyaya davamlı materiallar
- Tədqiqat metodları və korroziya monitorinqi
- Neftin və qazın emalı prosesləri. Neft kimyası
- Neft və qaz sənayesi üçün tətbiqi əhəmiyyəti olan fundamental elmi tədqiqatlar
- Kimya texnologiyası
- Materialşünaslıq və s.

Caspian Corrosion Control	2019 №1
CONTENTS	
6	THE INVESTIGATION OF THE IMPACT OF JOINTLY INHIBITING ACTION OF INORGANIC OXIDIZERS AND MONOETHANOLAMINE ON CORROSION OF STEEL IN A TWO-PHASE ELECTROLYT-HAYDROCARBON MEDIUM <i>S.Ch.Verdiyev, M.G.Tagirli, T.A.Agalarova, S.M.Valiyeva, A.S.Huseynova</i>
11	CORROSION INHIBITOR FOR HEAVY BRINES <i>F.V.Valiyev, Z.A.Shabanova, E.F.Sultanov, S.B.Alyeva, U.E.Hasanova</i>
17	POLYNUCLEAR PLATINUM (II) AND PALLADIUM (II) COMPLEXES WITH A BIO-LOGICALLY ACTIVE LIGAND <i>F.S.Ismailov, X.I.Hasanov, G.I.Ajalova</i>
28	XANATOGENATE METHYLATED 1,3-DIOXOLANE AS ADDITIVES TO LUBRICATING OILS <i>N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, Q.Q.Ismailova, B.I.Musayeva, M.R.Safarova, Q.A.Qahramanova, I.P.Ismailov</i>
35	SPECTROSCOPIC RESEARCH OF POLYIZOBUTYLENE DESTROYED BY DESTRUCTION <i>F.A.Novrusova, Kh.Sh.Hajiahmadzadeh, E.T.Bagirova</i>
44	MULTIFUNCTIONAL NITROGEN CONTAINING ALKYLPHENOLATE ADDITIVE FOR MOTOR OILS <i>A.K.Kazim-zadeh, E.A.Nagiyeva, A.A.Gadirov, R.A.Mammadova, B.I.Abdullayev, M.A.Mirzoyeva</i>
48	MECHANISM OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF NAPHTHENIC HYDROCARBONS OVER MODIFIED ZEOLITES <i>Z.A.Shabanova</i>

Editorial staff:

Editor-in-Chief
F.S.Ismayilov

Founding Editor
B.A.Suleimanov

Managing Editor
F.Q.Valiyev

Executive Editor
G.M.Gezalov

Design/Graphics
T.M.Hasanov, R.J.Urujov

Web-Editor
E.N.Amirov

Scientific-practical and scientific-technical publication, the main themes of which are new research and advanced technologies in the field of corrosion of materials and surfaces and their protection against corrosion.

The journal contains information on the latest achievements of corrosion science and methods of dealing with corrosion in the petrochemical, oil and gas, metallurgical, engineering, and other industries and environmental problems of corrosion. The journal presents theoretical, economic and environmental aspects of corrosion of materials and their protection, a variety of methods for monitoring and predicting corrosion, the most effective methods to combat it.

The main thematic sections:

- general corrosion issues
- high temperature corrosion
- corrosion cracking and fatigue of metals and alloys
- electrochemical corrosion
- corrosion inhibitors
- microbiological corrosion
- protective metal coatings
- polymer and paint coatings
- non-metallic corrosion-resistant materials
- research methods and corrosion monitoring
- Processes of oil and gas refining. Petroleum chemistry
- fundamental research in the field of oil and gas industry
- Chemical Technology
- Materials Science

Редакция журнала:

Главный редактор
Ф.С.Исмаилов

Зам.главного редактора
Б.А.Сулейманов

Управляющий редактор
Ф.Г.Велиев

Выпускающий редактор
Г.М.Гезалов

Дизайн/Графика
Т.М.Гасанов,
Р.Д.Уруджев

Веб-редактор
Э.Н.Амиров

Научно-практическое и научно-техническое издание, основной тематикой которого являются новые исследования и передовые технологии в области коррозии материалов и поверхностей и их защиты от коррозии. Журнал содержит информацию о новейших достижениях коррозионной науки и методах борьбы с коррозией в нефтехимической, нефтегазодобывающей, металлургической, машиностроительной, ой и других отраслях промышленности и о экологических проблемах коррозии. В журнале представлены теоретические, экономические и экологические аспекты коррозии материалов и их защиты, разнообразные методы контроля и прогнозирования коррозии, наиболее эффективные методы борьбы с ней.

- Основные тематические разделы:
- общие вопросы коррозии
 - высокотемпературная коррозия
 - коррозионное растрескивание и усталость металлов и сплавов
 - электрохимическая коррозия
 - ингибиторы коррозии
 - микробиологическая коррозия
 - защитные металлические покрытия
 - полимерные и лакокрасочные покрытия
 - неметаллические коррозионно-стойкие материалы
 - методы исследования и коррозионный мониторинг
 - Переработка нефти и газа. Нефтехимия
 - фундаментальные научные исследования в области нефтегазовой промышленности
 - Химическая технология
 - Материаловедение

СОДЕРЖАНИЕ

6

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНО ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И МОНОЭТАНОЛАМИНА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ В ДВУХФАЗОВОЙ СРЕДЕ ТИПА ЭЛЕКТРОЛИТ-УГЛЕВОДОРОД
С.Ч.Вердиев, М.Г.Тагирли, Т.А.Агаларова, С.М.Велиева, А.С.Гусейнова

11

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ РАССОЛОВ
Ф.Г.Велиев, З.А.Шабанова, Э.Ф.Султанов, С.Б.Алиева, У.Э.Гасанова

17

ПОЛИАДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II) С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ
Ф.С.Исмаилов, Х.И.Гасанов, Г.И.Аджалова

28

КСАНТОГЕНАТОМЕТИЛИРОВАННЫЕ 1.3-ДИОКСОЛАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ
Н.П.Мустафаев, Н.Н.Новоторжина, Г.Г.Исмаилов, Б.И.Мусаева, М.Р.Сафарова, Г.А.Гахраманова, И.П.Исмаилов

35

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА РАЗРУШЕННОГО ДЕСТРУКЦИЕЙ
Ф.А.Новрузова, Х.Ш.Гаджихмедзаде, Э.Т.Багирова

44

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АЗОТСОДЕРЖАЩАЯ АЛКИЛФЕНОЛЯТНАЯ ПРИСАДКА К МОТОРНЫМ МАСЛАМ
А.К.Кязим-заде, Э.А.Нагиева, А.А.Гадиров, Р.А.Мамедова, Б.И.Абдуллаев, М.А.Мирзоева

48

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
З.А.Шабанова

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНО ИНГИБИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И МОНОЭТАНОЛАМИНА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ В ДВУХФАЗОВОЙ СРЕДЕ ТИПА ЭЛЕКТРОЛИТ–УГЛЕВОДОРОД

**С.Ч.Вердиев*, М.Г.Тагирли, Т.А.Агаларова,
С.М.Велиева, А.С.Гусейнова**

*Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

**The Investigation of the Impact of Jointly Inhibiting Action of Inorganic
Oxidizers and Monoethanolamine on Corrosion of Steel in a Two-Phase
Electrolyt-Hydrocarbon Medium**

S.Ch.Verdiyev, M.G.Tagirli, T.A.Agalarova, S.M.Valiyeva, A.S.Huseynova

Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry Named After acad. M.F.Nagiyev ANAS, Baku, Azerbaijan

Abstract

The synergistic effect of oxidizing agents mixed with amines in single and two-phase electrolyte – hydrocarbon media has been studied and it has been shown that the simultaneous introduction of potassium chromate, sodium molybdate, sodium nitrite and sodium iodate and monoethanolamine into a corrosive environment increases the degree of protection (15–20%). It has been established that monoethanolamine mixed with oxidizing agents in 3% NaCl solution plays the role of a synergist.

Keywords:

Inhibitor;
Synergism;
Two-Phase Medium.

Введение

Нами были исследованы кислородсодержащие неорганические соединения совместно с аминами в качестве синергетических ингибиторов коррозии стали в нейтральных средах, а также в охлаждающих средах оборотного водоснабжения [1–4].

Поскольку в реальных производственных условиях не исключена возможность попадания в охлаждающую среду углеводородов, а также образование в оборотной воде сероводорода, который является продуктом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий, представляет интерес выявление влияния наличия углеводородной фазы и сероводорода (300 мг/л H_2S) на эффективность предлагаемых смесей. Двухфазные системы электролит–углеводород–сероводород характерны также и для коррозионных сред нефтегазодобывающей промышленности [5,6].

С этой целью ингибирующие действие исследуемых окислителей (хромата калия, нитрита натрия, молибдата натрия и йодата натрия) и моноэтаноламина, а также их смесей изучено в двухфазных системах: электролит–углеводород, состоящий из 3% раствора NaCl и октана в объемном соотношении 1:1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследование проводили на стационарной установке, обеспечивающей равномерный поток жидкости со скоростью 1.5 м/с. Скорость коррозии Ст–3 оценивали гравиметрическим методом. Опыты проводили при комнатной температуре.

Как видно из таблицы 1 наличие углеводородной фазы, при отсутствии ингибитора, уменьшает скорость коррозии Ст–3 в растворе 3% NaCl. Кроме того, было выявлено, что при наличии углеводорода, ингибирующая способность хромата в указанном электролите увеличивается. В интервале концентраций

*E-mail: itpcht@lan.ab.az

Таблица 1
Влияние наличия углеводородной фазы (3% раствор NaCl+октан (1:1))
на ингибирующее действие исследуемых смесей

№	Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Среда: 3% NaCl раствор+октан (1:1)	
			К, г/м ² ·час	Z, %
1	Без ингибитора	–	2.8	–
2	K ₂ CrO ₄	25	0.40	85.7
		50	0.36	87.1
		100	0.30	89.2
		200	0.11	96.1
		500	0.14	95.0
3	МЭА	25	1.23	56.1
		50	0.93	66.7
		100	0.50	82.1
		200	0.11	96.1
		500	0.03	99.0
4	Смесь K ₂ CrO ₄ +МЭА	25+25	0.14	95.0
		50+50	0.14	95.0
		75+25	0.03	99.0
		25+75	0.11	96.1
		10+90	0.19	94.0
		100+100	0.11	96.1

25÷500 мг/л хромата калия в двухфазной системе защитный эффект колеблется в пределах 85.7÷95.0% соответственно, но при этом наблюдается отдельные очаги коррозионного поражения на поверхности образцов.

С изменением концентрации МЭА в пределах от 25 до 500 мг/л защитный эффект увеличивается от 56.1 до 99.0% (табл.1). При низкой концентрации (25 мг/л) МЭА имеет место точечной коррозии. При использовании смеси K₂CrO₄ и МЭА в двухфазной среде закономерность защитного действия остается такой же, как и в однофазной системе, т.е. наибольший защитный эффект Z=96.5% наблюдается в случае, когда хромата в смеси в 3 раза больше, чем МЭА, а в двухфазной среде в тех же условиях этот эффект равен 99.0%. Экономически выгодными можно считать смеси, содержащие 10–25 мг/л K₂CrO₄ и 25–90 мг/л МЭА, обеспечивающие достаточно высокую степень защиты (Z=94+95%).

В случае использования NaNO₂ в качестве ингибитора коррозии Ст-3 в двухфаз-

ной системе, скорость коррозии уменьшается в 2–3 раза по сравнению с результатами однофазной системы, а в смеси, с МЭА сохраняется ингибирующий эффект и в двухфазной системе. Наилучшим соотношением компонентов, при суммарной концентрации 100 мг/л, является 3:1, т.е. 75 мг/л NaNO₂ и 25 мг/л МЭА. При этом защитный эффект достигает 96.1%.

Таким образом, в двухфазной системе, состоящей из 3%-го раствора NaCl и октана в объемном соотношении 1:1 испытанные соединения K₂CrO₄+NaNO₂ в смеси с МЭА проявляют более высокие ингибирующие свойства, чем каждый в отдельности.

Как известно, МЭА является ингибитором сероводородной коррозии. Поэтому представлял интерес исследования наиболее эффективных смесей K₂CrO₄, NaNO₂, Na₂MoO₄, KJO₃ с МЭА в различных соотношениях в вышеуказанной двухфазной системе, содержащей до 300 мг/л сероводорода.

Как видно из полученных результатов, приведенных в таблице 2, испыта-

Таблица 2

Влияние сероводорода на ингибирующие свойства исследуемых смесей

№	Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Среда: 3% NaCl октан (1:1)+ 300 мг/л H ₂ S	
			K, г/м ² ·час	Z, %
1	Без ингибитора	–	8.0	–
2	K ₂ CrO ₄	100	5.6	30.0
		200	1.95	75.6
3	NaNO ₂	100	4.3	46.2
4	Na ₂ MoO ₄	100	4.8	40.0
5	KJO ₃	100	6.6	17.5
6	МЭА	100	3.5	56.2
		200	3.4	57.5
7	K ₂ CrO ₄ +МЭА	10+90	4.0	50.0
		20+180	0.42	94.7
		180+20	0.85	89.4
8	NaNO ₂ +МЭА	100+200	1.9	76.2
9	KJO ₃ + МЭА	100+200	1.5	81.2
10	Na ₂ MoO ₄ +МЭА	100+200	0.4	95.0

ние каждого ингибитора в отдельности при концентрации 100 мг/л показывает низкий ингибирующий эффект (30.0–56.2%). При концентрации K₂CrO₄ 200 мг/л эффект достигает 75.6%, а МЭА при этой же концентрации показывает защиту Ст–3 57.5%.

В случае смеси K₂CrO₄ с МЭА при общей концентрации 100 мг/л (10 мг/л K₂CrO₄ и 90 мг/л МЭА) степень защиты недостаточно высока (50.0%). С увеличением суммарной концентрации данной смеси до 200мг/л при соотношении 1:9 (K₂CrO₄ кМЭА) степень защиты резко повышается до 94.7%. Изменение соотношения компонентов в смеси в пользу хромата (соотношение 9:1) при той же концентрации добавки (200 мг/л) приводит к заметному снижению эффективности синергетической смеси.

Таким образом, и в двухфазных системах наиболее эффективными и оптимальными являются смеси, содержащие низкие концентрации хромата (20 мг/л). Достаточно высокий эффект (95%) защиты Ст–3 в двухфазной системе достигает-

ся в случае использования смеси Na₂MoO₄ с МЭА. Оптимальной ее концентрацией является 100 мг/л Na₂MoO₄ +200 мг/л МЭА.

При замене молбидата в указанной смеси на NaNO₂ или KJO₃ с соблюдением соотношений с МЭА и суммарной концентрации добавок, степень защиты заметно снижается до 76.2 и 81.2%, соответственно.

Необходимо отметить, что состояние поверхности образцов в случае выше указанных условиях были удовлетворительными.

Таким образом, исследованные смеси, особенно смеси с хроматом и молибдатом в двухфазных системах (как в присутствии, так и в отсутствии H₂S), характеризующих агрессивность среды нефтегазодобычи, проявляют высокие защитные свойства.

Следовательно, эти смеси могут быть рекомендованы для защиты стального оборудования не только оборотных-охлаждающих системах, но также и при добычи нефти.

Литература

1. И.Л.Розенфельд, С.Ч.Вердиев, А.М.Кязимов, А.Х.Байрамов. Синергетический эффект при защите стали от коррозии аминами и молбидатом натрия в растворах хлористого натрия //Журнал защиты металлов. -1982. -Т.18. -№6. -С.866-870.
2. И.Л.Розенфельд, С.Ч.Вердиев, А.М.Кязимов, Ю.Ю.Юсупов. Совместные ингибиторные действие хромата калия и этаноламинов на коррозию стали в растворах хлорида натрия //Журнал защиты металлов. -1983. -Т.19. -№1. -С.129-131.
3. А.М.Кязимов, Р.К.Велиева, С.Ч.Вердиев и др. Коррозия стали Ст-3 в оборотной воде //Журнал защиты металлов. -1983. -Т.19. -№6. -С.434-436.
4. А.Х.Байрамов, С.Ч.Вердиев. Oxidising type inhibitors for protection of aluminum and Steel Surfaces in Sodium chloride solutions //British Corrosion Journal. -1992. -Vol.27. -№2. -P.128-134.
5. И.Л.Розенфельд, С.Ч.Вердиев, А.М.Кязимов, Ю.Ю.Юсупов. Изучение совместного влияния неорганических окислителей и аминов на скорость коррозии стали в одно- и двухфазных средах //Азерб. хим. журнал. -1980. -№4. -С.121-126.
6. С.Ч.Вердиев. Изучение совместного ингибирующего действия неорганических окислителей и моноэтаноламинам в двухфазных сероводородных средах //Материалы респ. Конференции молодых ученых-химиков, посвященной 150-летию Д.И.Менделеева. Баку, 1984.

References

1. I.L.Rozenfel'd, S.Ch.Verdiev, A.M.Kyazimov, A.H.Bajramov. Sinergeticheskij `effekt pri zaschite stali ot korrozii aminami i molbidatom natriya v rastvorah hloristogo natriya //Zhurnal zaschity metallov. -1982. -T.18. -№6. -C.866-870.
2. I.L.Rozenfel'd, S.Ch.Verdiev, A.M.Kyazimov, Yu.Yu.Yusupov. Sovmestnye ingibitornye dejstvie hromata kaliya i `etanolaminov na korroziyu stali v rastvorah hlorida natriya //Zhurnal zaschity metallov. -1983. -T.19. -№1. -C.129-131.
3. A.M.Kyazimov, R.K.Velieva, S.Ch.Verdiev i dr. Korroziya stali St-3 v oborotnoj vode //Zhurnal zaschity metallov. -1983. -T.19. -№6. -C.434-436.
4. A.Kh.Bayramov, S.Ch.Verdiev. Oxidising type inhibitors for protection of aluminum and Steel Surfaces in Sodium chloride solutions //British Corrosion Journal. -1992. -Vol.27. -№2. -P.128-134.
5. I.L.Rozenfel'd, S.Ch.Verdiev, A.M.Kyazimov, Yu.Yu.Yusupov. Izuchenie sovmestnogo vliyaniya neorganicheskikh okislitelej i aminov na skorost' korrozii stali v odno- i dvuhfaznyh sredah //Azerb. him. zhurnal. -1980. -№4. -C.121-126.
6. S.Ch.Verdiev. Izuchenie sovmestnogo ingibiruyuschego dejstviya neorganicheskikh okislitelej i mono`etanolaminam v dvuhfaznyh serovodorodnyh sredah //Materialy resp. Konferencii molodyh uchenyh-himikov, posvyaschennoj 150-letiyu D.I.Mendeleeva. Baku, 1984.

**Исследование влияние совместно ингибирующего действия
неорганических окислителей и моноэтаноламина на коррозию
стали в двухфазовой среде типа электролит-углеводород**

**С.Ч.Вердиев, М.Г.Тагирли, Т.А.Агаларова,
С.М.Велиева, А.С.Гусейнова**

Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучен эффект синергетического действия окислителей в смеси с аминами в одно и двух-фазных средах типа электролит-углеводород и показано, что совместное введение в коррозионную среду хромата калия, молибдата натрия, нитрита натрия и йодата натрия и моноэтаноламина увеличивает степень защиты на 15–20%. Установлено, что моноэтаноламин в смеси с окислителями в 3%-ном растворе NaCl играет роль синергиста.

Ключевые слова: ингибитор; синергизм; двухфазная среда.

**Qeyri-üzvi oksidləşdiricilərin və monoetanilaminin ikifazalı
elektrolit-karbohidrogen mühitində poladın korroziyasına
birgə inhibirləyici təsirinin tədqiqi**

**S.Ç.Verdiyev, M.Q.Taqirli, T.A.Aqalarova,
S.M.Vəliyeva, A.S.Hüseynova**
Akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Kimya
İnstitutu AMEA, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Bir və ya ikifazalı elektrolit-karbohidrogen mühitində oksidləşdiricilərin aminlərlə birlikdə sinergetik təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, korroziya mühitinə kalium-xromat, natrium-molibdat, natrium-nitrit, natrium yodat və monoetanilaminin birlikdə daxil edilməsi mühafizə effektini 15-20% artmasına səbəb olur. Müəyyən olunmuşdur ki, monoetanilamin oksidləşdiricilərlə birlikdə, 3%-li NaCl məhlulunda sinergist rolunu oynayır.

Açar sözlər: inhibitor; sinergizm; ikifazalı mühit.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ ДЛЯ ТЯЖЕЛЫХ РАССОЛОВ

**Ф.Г.Велиев*, З.А.Шабанова, Э.Ф.Султанов,
С.Б.Алиева, У.Э.Гасанова**

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Corrosion Inhibitor for Heavy Brines

F.Q.Valiyev, Z.A.Shabanova, E.F.Sultanov, S.B.Aliyeva, U.E.Hasanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

On the basis of amines and thio compounds new type inhibitor compositions for zinc bromide and calcium bromide based brines have been developed. By the method of gravimetric testing in the laboratory in the temperature range of 120-150 °C investigated the inhibiting properties of the developed inhibitor compositions. Tests have shown that the synthesized corrosion inhibitors can effectively control the corrosion of carbon steel in high density brines at high temperatures. It was found that the effectiveness of inhibition of the developed inhibitor compositions after 72 hours of testing is 93-98%, respectively.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Heavy Brines.

Введение

Известно, что галогениды щелочных и щелочноземельных металлов используются в качестве буровых, наполняющих и перфорирующих сред в нефтяных и газовых скважинах [1, 2]. Не содержащие твердой фазы технологические жидкости плотностью 1.7 - 2.3 г/см³ обычно представляют собой композицию насыщенных водных растворов (рассолов) бромидов цинка и кальция. Рассолам на основе солей брома в настоящее время отдают предпочтение множество нефтяных компаний. Несмотря на то, что рассолы бромидов цинка и кальция успешно используются, остаётся целый ряд вопросов, решение которых в значительной степени повысило бы эффективность их применения. Высокая температура, высокие концентрации растворенного кислорода, утяжеленные растворы солей вызывают высокую степень коррозии буровых труб и другого внутрискважинного оборудования, работающего в этих условиях. Поставляемые зарубежными сервисными компаниями ингибиторы коррозии обладают защитными свойствами

только при определенных температурах и интервалах pH и не обеспечивают необходимой защиты оборудования при температурах выше 90 °C [3, 4]. Изменения температуры и pH вызывают снижение активности ингибитора. Кроме того многие ингибиторы коррозии, такие как тиосульфаты, четвертичные амины, сложные эфиры полифосфатов осаждаются при взаимодействии с галогенидами цинка. Поэтому разработка ингибитора, который не изменяет защитные и эксплуатационные свойства в зависимости от температуры и pH, имеет решающее практическое значение.

Целью настоящего исследования является получение новых ингибиторов коррозии с высокими антикоррозионными и эксплуатационными свойствами для коррозии труб и оборудования от воздействия рассолов высокой плотности (ZnBr₂ / CaBr₂), используемых в качестве буровых и перфорационных растворов.

Экспериментальная часть

Методика коррозионных испытаний была общепринятой по ГОСТ-9.506-87. Эксперименты по определению скорости коррозии проводились в автоклаве для создания реалистичных рабочих усло-

*E-mail: famil.valiyev@socar.az

вий для оборудования с температурой и давлением. Использовали прямоугольные пластины размером $2 \times 4 \times 0.4$ мм, которые зачищали и полировали на шлифовальных кругах разных размеров. Перед испытаниями образцы обезжиривали ацетоном и степень обезжиривания контролировали по полному смачиванию водой поверхности образца. Для активации поверхности образца перед испытанием его погружали на 1 мин в раствор 15%-ной соляной кислоты, затем тщательно промывали проточной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой, выдерживали в эксикаторе с влагопоглотителем в течение 1 ч и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0.0001 г. Объем раствора составлял не менее 15 см^3 на 1 см^2 площади образца. Продолжительность опытов - 12–72 часов.

Результаты и их обсуждение

Исследованы коррозионные активности рассолов бромидов цинка и кальция. Скорость коррозии изучалась в зависимости от плотности рассолов, температуры, времени экспозиции, и значений величины pH.

На рисунке 1 представлены зависимости скорости коррозии от температуры в рассолах различной плотности. При температуре 20°C скорость коррозии в рассолах бромидов в диапазоне плотностей $1.70 - 2.30 \text{ г/см}^3$ не превышает величины $3 \text{ г/м}^2\cdot\text{час}$. При температурах выше 90°C отмечено резкое увеличение ско-

рости коррозии в рассолах, содержащих в своём составе бромид цинка и бромид кальция. Резкое увеличение скорости коррозии связано с тем, что в водном растворе бромид цинка гидролизует, величина показателя pH не превышает 4.5. При таком значении pH плёнка оксида железа растворяется, и сталь постоянно находится в непосредственном контакте с коррозионной средой. Таким образом, доминирующим фактором высокой скорости коррозии стали в рассолах, содержащих в своём составе бромид цинка, особенно при температурах выше 90°C , является величина показателя pH - не выше 4.5.

Были разработаны ингибиторные композиции на основе тиоцианата натрия, тиоглюконата натрия и добавок диэтанолamina, (масс.%):

Тиоцианат натрия (NaTS)	- 10-15
Тиоглюконат натрия (NaTQ)	- 10-20
Диэтаноламин (DEA)	- 5-10
Вода	- оставшаяся часть

Определены физико-химические показатели разработанных ингибиторных композиций (плотность – ГОСТ 3900-85, температура застывания – ГОСТ 20287-91, кинематическая вязкость – ГОСТ 33-2000) (табл.1).

Для оценки оптимального состава реагента были приготовлены композиции с изменением массовых соотношений компонентов.

Результаты экспериментов по тести-

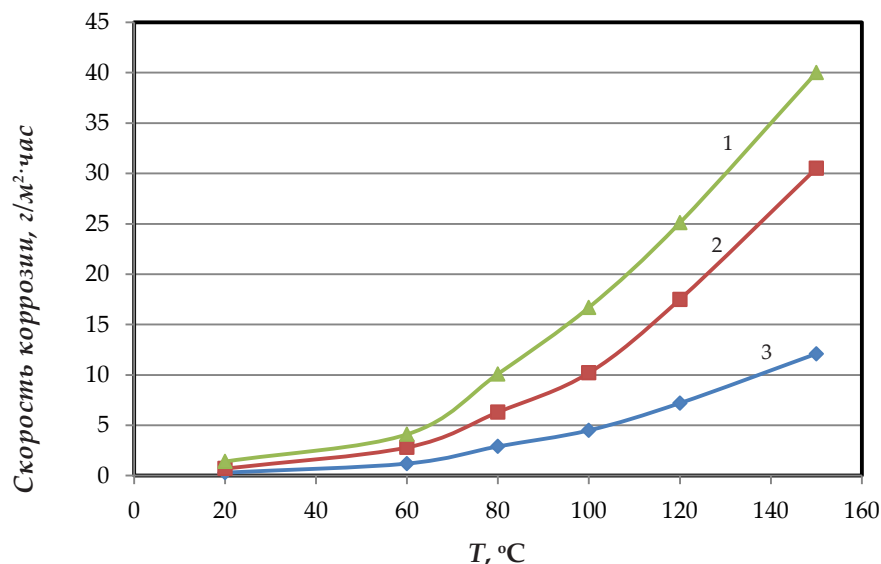


Рис.1. Зависимость скорости коррозии стали от температуры в рассолах бромидов цинка и кальция различной плотности. 1 – 1.3 г/см^3 ; 2 – 1.5 г/см^3 ; 3 – 1.6 г/см^3 . Время выдержки 36 часов

Таблица 1				
Физико-химические характеристики ингибиторных композиций				
Внешний вид	Плотность при 20 °С, г/см³	Температура застывания, °С	Кинематическая вязкость при 20 °С, мм²/с (сSt)	pH
От светло-коричневого до темно коричневого	1.1-1.25	< -30	3.5-4.5	8-10

рованию различных ингибиторных композиций приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, в зависимости от состава и концентрации ингибитора и плотности рассола защитная эффективность от коррозии достигает

Таблица 2								
Защитные свойства разработанного ингибитора для стали марки Ст -20								
№	Состав ингибитора, масс.%				Концентрация ингибитора, масс.%	Скорость коррозии, г/м²· час	Защитная эффективность, %	Коэффициент торможения
	NaTQ	NaTS	DEA	H ₂ O				
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
1	-	-	-	-	-	48.53		
2	15	20	-	65	0.3	36.83	24.10	1.31
3					0.5	22.54	53.55	2.15
4					1.0	13.91	71.34	3.49
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
5	-	-	-	-	-	46.95	-	-
6	15	20	10	55	0.3	7.11	84.85	6.60
7					0.5	1.36	97.10	34.52
8					1.0	0.81	98.27	57.96
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
9	-	-	-	-	-	47.31		
10	15	10	5	70	0.3	13.68	64.36	2.80
11					0.5	4.57	88.09	8.39
12					1.0	3.02	92.14	12.71
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
13	-	-	-	-	-	48.41		
14	10	20	10	60	0.5	14.2	70.66	3.41
15					1.0	6.3	86.98	7.68
16	5	5	3	87	1.0	8.9	85.74	5.4
17	20	25	15	40	1.0	10.3	78.72	4.7
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 1.3 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
18	-	-	-	-	-	47.9	-	
19	10	10	10	-	1.0	3.3	93.11	14.51
ZnBr ₂ , ρ = 1.6 г/см³, t = 150 °С, 30 час								
20	-	-	-		-	55.6		
21	15	20	10	55	0.3	35.7	35.79	1.55
22					0.5	15.9	71.42	3.49
23					1.0	7.8	85.97	7.12
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 2.0 г/см³, t = 150 °С, 48 час								
24	-	-	-	-	-	54.95		
25	15	20	10	55	0.5	7.66	86.01	7.17
26					1.0	4.64	91.55	11.84
ZnBr ₂ /CaBr ₂ , ρ = 2.0 г/см³, t = 150 °С, 72 час								
27	-	-	-	-	-	56.42		
28	15	20	10	55	0.5	8.11	85.62	6.95
29					1.0	4.98	91.17	11.32

93-98%. Оптимальная концентрация компонентов в составе ингибитора составляет, масс. %: тиоцианат натрия (NaTS) - 20, тиоглюконат натрия (NaTQ) – 15, диэтиламин (DEA) – 10, вода – 55.

В дальнейших исследованиях были проведены сравнительные испытания разработанного ингибитора (Нефтегаз - 2016 БР) с ингибитором компании Ashland «COR 350» (табл.3 и рис.2). Исследования проводились на образцах марки стали P110 в течение 3-х суток

при температуре 150 °С.

Установлено, что в солевых растворах с плотностью 1300 кг/м³ и 1600 кг/м³ разработанный нами ингибитор показал лучшие результаты и значительно меньшую скорость коррозии, чем ингибитор коррозии компании Ashland «COR 350». Ниже представлены фото образцов после лабораторных испытаний.

Высокая защитная эффективность разработанного ингибитора связано с тем, что тиоцианат натрия и тиогликонат

Таблица 3

**Результаты сравнительного испытания ингибитора Нефтегаз - 2016 БР
в среде ZnBr₂ ($\rho = 1.3$ и $\rho = 1.6$ г/см³) и сравнение с ингибитором Ashland «COR 350»**

Состав	Тест 1			Повторный тест			Примечания
	Масса образца до теста, г	Масса образца после теста, г	Коррозия, мм/год	Масса образца до теста, г	Масса образца после теста, г	Коррозия, мм/год	
РГС 1.3	14.3100	14.2621	0.3274	15.3611	15.3198	0.2823	Жидкость в ячейке черного цвета, на дне чёрный осадок
РГС 1.6	15.1091	15.0256	0.571	15.3210	15.241	0.5468	Жидкость в ячейке прозрачная. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.3 + 0.5% Ashland «COR 350»	15.0099	15.0079	0.0137	14.9617	14.9594	0.01572	Жидкость в ячейке прозрачная. Осадок отсутствует
РГС 1.3 + 1% Ashland «COR 350»	15.1255	15.1239	0.01094	15.1264	15.1244	0.01367	Жидкость в ячейке прозрачная. Осадок отсутствует
РГС 1.3 + 0.5% Нефтегаз – 2016 БР	14.9047	14.9024	0.0157	15.4032	15.0058	0.01435	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество чёрного осадка
РГС 1.3 + 1% Нефтегаз – 2016 БР	14.2642	14.2631	0.0075	15.0079	15.0068	0.00752	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество чёрного осадка
РГС 1.6 + 0.5% Ashland «COR 350»	15.4809	15.4381	0.2926	14.6218	14.5753	0.3178	Жидкость прозрачная, на дне коричневый осадок. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.6 + 01% Ashland «COR 350»	14.6854	14.6504	0.2392	14.8971	14.8613	0.2447	Жидкость прозрачная, на дне коричневый осадок. На образце явная питтинговая коррозия
РГС 1.6 + 0.5% Нефтегаз – 2016 БР	15.0446	15.4035	0.0075	14.9021	14.9009	0.00820	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество серого осадка
РГС 1.6 + 1% Нефтегаз – 2016 БР	14.9421	14.9415	0.0041	14.2625	14.2617	0.00547	Жидкость в ячейке прозрачная. На дне небольшое количество серого осадка

натрия при взаимодействии с ионами железа образуют на поверхности защитный покров и снижают количество растворенного кислорода в среде и в результате снижается скорость коррозии. Диэтаноламина влияет на катодные участки, на поверхности металла и способствует уменьшению скорости коррозии. Катодное ингибирующее действие может быть результатом, как физической адсорбции, так и хемосорбции. Хемосорбция ингибитора происходит через образование координационных ковалентных связей с поверхностными атомами металла, в силу чего ингиби-

тор действует как донор электронов, а металл – как их акцептор. В результате образовавшийся комплекс образует защитный покров на поверхности защищаемого металла и препятствует контакту агрессивного компонента с металлом и в результате снижается скорость коррозии. Диэтаноламин также снижает температуру застывания, и улучшаются эксплуатационные свойства ингибитора.

Таким образом, разработанные ингибирующие составы могут быть рекомендованы для использования при нефтедобыче для защиты нефтепромыслового оборудования.

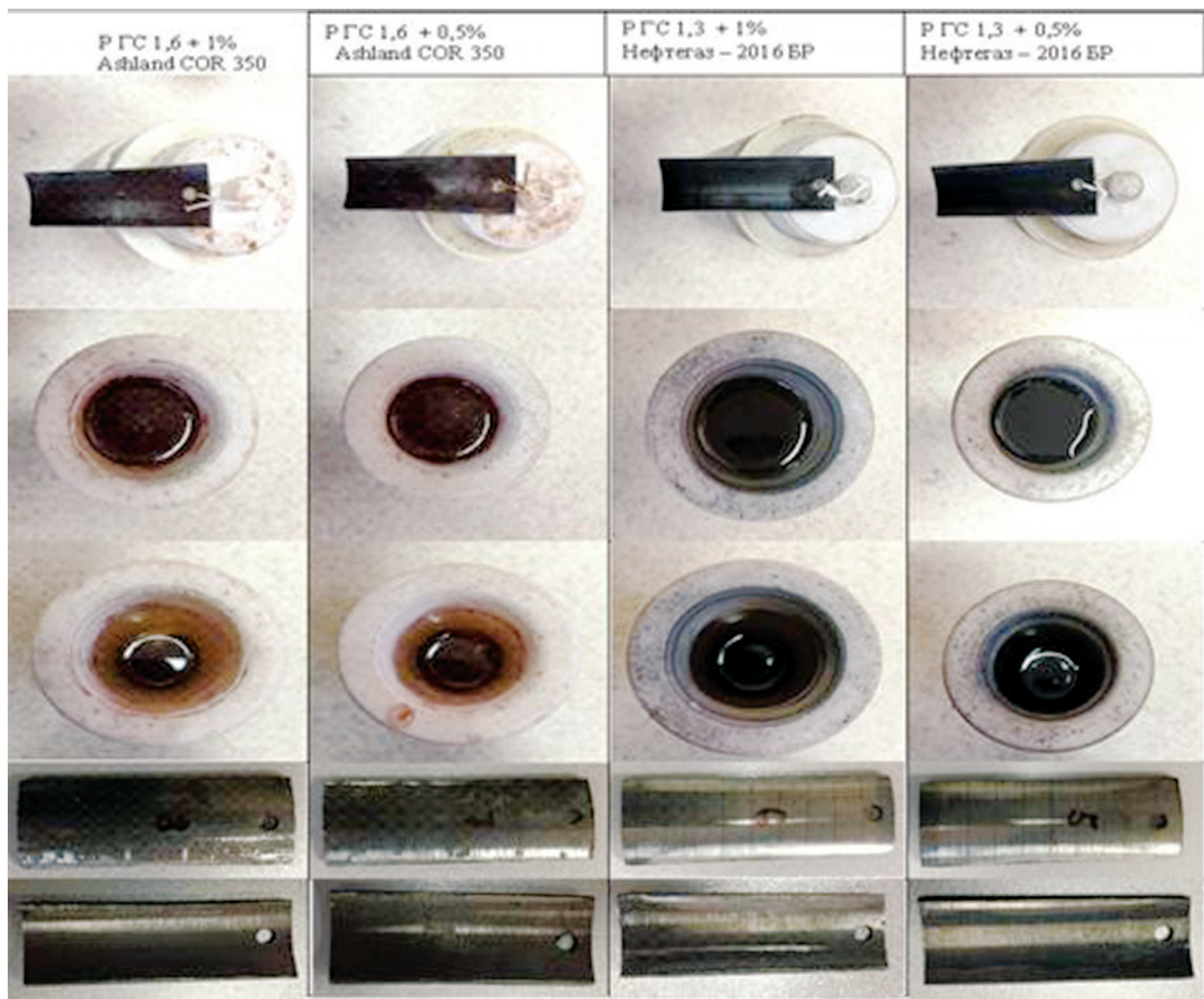


Рис.2. Фото образцов после окончания лабораторных испытаний ингибитора Нефтегаз - 2016 БР в среде $ZnBr_2$ ($\rho = 1.3$ и $\rho = 1.6$) и сравнение с ингибитором Ashland «COR 350»

Литература

1. https://www.slb.com//media/Files/resources/oilfield_review/russia07/spr07/02_perforating.pdf
2. А.А.Исламутдинова, Г.Р.Хайдарова, Ю.К.Дмитриев. Синтез ингибитора коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств //Современные проблемы науки и образования. -2015. -№ 1.
3. <https://doi.org/10.2118/14832-MS>
4. G.H.Zaid, D.P.Horton, K.Brashear. Corrosion inhibitors for drilling fluid brines //US Patent No: 1,662,441. 2016.

References

1. https://www.slb.com//media/Files/resources/oilfield_review/russia07/spr07/02_perforating.pdf
2. A.A.Islamutdinova, G.R.Hajdarova, Yu.K.Dmitriev. Sintez ingibitora korrozii na osnove chetvertichnyh ammonievyyh soedinenij i analiz zaschitnyh svojstv //Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya. -2015. -№ 1.
3. <https://doi.org/10.2118/14832-MS>
4. G.H.Zaid, D.P.Horton, K.Brashear. Corrosion inhibitors for drilling fluid brines //US Patent No: 1,662,441. 2016

Ингибитор коррозии для тяжелых рассолов

**Ф.Г.Велиев, З.А.Шабанова, Э.Ф.Султанов,
С.Б.Алиева, У.Э.Гасанова**
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

На основе аминов и тисоединений разработаны ингибиторные композиции нового типа для рассолов на основе бромида цинка и бромида кальция. Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях в интервале температур 120-150 °С исследованы ингибирующие свойства разработанных новых ингибиторных композиций. Испытания показали, что синтезированные ингибиторы коррозии могут эффективно контролировать коррозию углеродистых сталей в рассолах высокой плотности при высоких температурах. Было установлено, что эффективность ингибирования разработанных ингибиторных композиций после 30-72 часов испытаний составляет 93-98%, соответственно.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, тяжелые рассолы.

Ağır duz məhlulları üçün koroziya inhibitoru

**F.Q.Vəliyev, Z.A.Şabanova, E.F.Sultanov,
S.B.Əliyeva, U.E.Həsənova**
«Neftqazelmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Aminlər və tio birləşmələr əsasında, sink bromid və kalsium bromid əsaslı ağır perforasiya mayeləri üçün yeni növün inhibitor tərkibləri hazırlanmışdır. Laboratoriyada gravimetrik üsul ilə 120-150 °C temperatur intervalında hazırlanmış yeni inhibitor kompozisiyaların inhibirləmə xüsusiyyətlərini araşdırılmışdır. Aparılan sınaqlar sintez edilmiş korroziya inhibitorlarının poladın yüksək temperaturda yüksək sıxlıqlı duz məhlullarında korroziyasını effektiv şəkildə idarə edə biləcəyini göstərmişdir. 72 saat sınaqdan sonra hazırlanmış inhibitor kompozisiyalarının mühafizə effektivinin müvafiq olaraq 93-98% olduğu müəyyən edilmişdir.

Açar sözlər: korroziya, inhibitor, ağır duz məhlulları.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

ПОЛИЯДЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ (II) И ПАЛЛАДИЯ (II) С БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Ф.С.Исмаилов¹, Х.И.Гасанов¹, Г.И.Аджалова²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

Polynuclear Platinum (II) and Palladium (II) Complexes with a Bio-Logically Active Ligand

F.S.Ismailov¹, X.I.Hasanov¹, G.I.Ajalova²

¹«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan;

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan

Abstract

The interaction of platinum (II) and palladium (II) salts under certain conditions with such ligands as cysteamine- (mercamine) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ and 2-mercaptoethanol - $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ results in the formation of polynuclear complexes: $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$, $[\text{Pd}_6]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Based on a comparison of the IR and X-ray spectra of the synthesized complexes and ligands, as well as the X-ray results, it was found that in palladium (II) complex sulfur atoms of 2-mercaptoethanol occupy a bridging position with a displaced coordination of ligands. In the platinum (II) complexes, the bidentate coordination of ligands with sulfur and nitrogen atoms is realized. The synthesized complexes in spite of having the same compositions but differ greatly in structure.

Keywords:

2-mercaptoethanol;
Cysteamine;
Mercamine;
Cluster;
Chelation;
Platinum and palladium complexes;
Mixed coordination;
Bridge position;
Structure.

Соединения палладия (II) кластерного типа получили широкое распространение в нанотехнологии [1], катализе [2] и используются при очистке и разделении изотопов различных радиоактивных элементов [3]. Среди полиядерных комплексов палладия(II) кластерного типа наиболее известны гетерометаллические карбонильные соединения, однако, полигомометаллические карбонильные соединения палладия нестабильны. Металлокластеры обычно синтезируют с лигандами - халькогенидами, играющими роль мостиков между атомами палладия. Известно комплексообразование ионов палладия с меркаптогруппами образующейся тиолаты палладия обладают необычной слоистой структурой, стабильной только в органической среде [4].

В последнее время большое внимание исследователей привлекает вза-

имодействие металлов с серо-, азот- и кислородсодержащими органических биоллигандами различного класса. Такие лиганды могут образовывать хелатные комплексные соединения с различными металлами и обладают разными биологическими свойствами. Подобные реакции могут рассматриваться как модели взаимодействия металл-белок в живом организме. К таким хелатирующим молекулам относятся β -меркаптоэтиламин (меркамин) – $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, цистамин – $(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2$ и β -меркаптоэтанол – $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

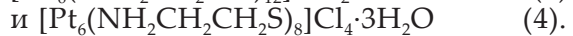
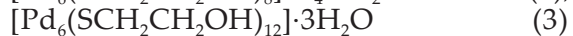
Ранее было показано, что при взаимодействии соединений платины (II) и палладия (II) с меркамином и β -меркаптоэтанолом в разных соотношениях и средах получают моно-, би- и трехядерные комплексы различного состава и строения [5, 6]. В этих комплексах меркамин координируется моно- и бидентатно, а меркаптоэтанол – только монодентатно по атому серу [5, 6].

*E-mail: vv@of.ugntu.ru

Изучение взаимодействия цистамина с соединениями платины и палладия, показало, что происходит расщепление дисульфидной связи координацией с металлом образующихся депротонированных молекул β -меркаптоэтиламина. При этом образуются моно- и полиядерные комплексы платины и палладия с продуктом расщепления цистамина [7-9].

При исследовании процесса комплексобразования платины (II) и палладия (II) с меркамином и β -меркаптоэтанолом установлено, что условия проведения синтеза, строение исходных солей и соотношение реагирующих веществ сильно влияют на состав и строение синтезированных комплексов.

В результате взаимодействия меркамина и β -меркаптоэтанола с солями платины (II) и палладия (II) в щелочной среде при различных соотношениях металл-лиганд-синтезированы шестиядерные комплексы различного строения:



β -Меркаптоэтанол $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (L) имеет донорные атомы S и O, который в зависимости от природы металла может координироваться как моно-, так и бидентатно. Обычно сначала происходит депротонирование группы SH лиганда и затем его монодентатная координация через атом серы [6].

Впервые нами получен шестиядерный металлокраун-комплекс палладия с β -меркаптоэтанолом некластерного типа $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3) в водной среде, структура которого установлена методом РСА.

А так же изучено поведение меркамина в щелочной среде в присутствии платины (II). При этом установлено, что меркамин с атомами платины образует гексаядерные комплексы состава – $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4). Некоторые предварительные ИК и РСА результаты исследования комплекса опубликованы в работе [9]. В данной работе проведены результаты по синтезу, ИК спектроскопическому и полному рентгеноструктурному исследованию полученных комплексов.

Экспериментальная часть

В качестве лигандов использовали меркамин и меркаптоэтанол производства фирм «Serva» и «Ferak» соответственно. ИК спектры сняты на спектрометрах

Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS-113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а также в виде таблеток с KBr. Электропроводность комплексов измерена на кондуктометре КЭЛ-1М2 в водных и водно-спиртовых растворах при 25°C. Термическое поведение комплексов исследовано на дериватографе STA 449 F3 Jupiter NETZSCH при скорости нагрева 10 град/мин до 800 °C. Рентгеновские фотоэлектронные спектры сняты на спектрометре Varian VIEE-15 с Mg-анодом в вакууме. Элементный анализ выполнен на анализаторе CHNSOE Carlo ERBA.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 Apex, оснащенном двухкоординатным CCD-детектором, при 298(2) К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике.

Экспериментальный материал составил 5290 независимых ненулевых отражений с $I \geq 2\sigma$. Для расшифровки структуры использованы обостренная функция Паттерсона и серия Фурье-синтезов, в том числе разностные. Атомы Н частично локализованы из разностного синтеза Фурье.

Синтез комплекса $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$ (1).

Раствор 0.64 г (1.53 ммоль) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ в 20 мл воды фильтровали и затем нагревали до 70 °C. Раствор 0.35 г (3.06 ммоль) меркаптоэтиламина гидрохлорида (меркамина) в 15 мл горячей воды фильтровали и смешивали с горячим раствором $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$. Наблюдалось образование осадка желтого цвета. Реакционную смесь переносили в колбу и перемешивали при 70 °C в течение 3 ч. При этом осадок растворялся и раствор становился прозрачным. Гомогенный раствор фильтровали и подщелачивали 20%-ным водным раствором аммиака до pH 9.5. Реакционную смесь медленно упаривали на водяной бане при 50 °C до объема 15 мл и охлаждали. При этом из раствора выпадало мелкокристаллическое вещество желтого цвета; кристаллы отфильтровывали и промывали сначала спиртом, затем эфиром и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 0.70 г (39%).

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{S}_8\text{Cl}_4\text{Pt}_6$.

Найдено, %: C – 20.44; H – 5.21; Cl – 15.17; N – 11.69; Pt – 60.61; S – 27.33.

Вычислено %: N – 11.84; C – 20.32; H – 5.07; Cl – 14.99; Pt – 60.92; S – 27.12.

Вещество хорошо растворяется в воде.

Синтез комплекса $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (2). К раствору 0.64 г $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ в 20 мл воды при перемешивании добавляли избыток концентрированного водного раствора KOH . При этом выпадают хлопьевидный осадок $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ коричневого цвета, который промывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора с AgNO_3 . Выход комплекса $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{OH})_4]$ составлял 0.49 г (1.96 ммоль). К суспензии полученного комплекса в воде (20 мл) добавляли 0.61 г (7.82 ммоль) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ при интенсивном перемешивании. При этом реакционная смесь становилась прозрачной, и наблюдалось образование осадка оранжевого цвета. Реакционную смесь подщелачивали раствором NH_4OH до pH 9.5, переносили в закрытую фарфоровую чашку и нагревали на водяной бане при 60 °С. Через 1.5 ч наблюдалось растворение осадка. Полученный прозрачный раствор фильтровали, упаривали до объема 10 мл, охлаждали и переносили в колбу, затем добавляли хлороформ и охлаждали (6 °С). Через 3 сут наблюдалось образование кристаллов светло-оранжевого цвета, которые отфильтровывали, неоднократно промывали хлороформом и сушили на воздухе до постоянной массы. Выход 1.04 г (36%).

Для $\text{C}_{16}\text{H}_{50}\text{S}_8\text{O}_{13}\text{Cl}_4\text{Pd}_6$

Найдено, %: C – 12.39; H – 3.17; Cl – 9.26; Pd – 42.64; S – 17.01.

Вычислено, %: C – 12.92; H – 3.36; Cl – 9.53; Pd – 42.93; S – 17.25.

Вещество хорошо растворимо в воде, слабо – в этаноле.

Синтез комплекса – $[\text{Pd}_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3).

К суспензии 0.64 г (0.87 ммоль) комплекса $\text{Pd}_3(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_4(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ в 25 мл воды прибавляли моноэтаноламин до pH 12, затем реакционную смесь нагревали до 80 °С для растворения осадка. К полученному раствору добавляли 0.31 г (3.99 ммоль) лиганда $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ до образования светло-красного раствора. При понижении температуры до 20 °С в течение 24 ч выпадали красные кристаллы. После полного осаждения кристаллы отфильтровывали, промывали вначале спиртом, затем диэтиловым эфиром и сушили в вакууме над CaCl_2 до постоянной массы. Выход 0.55 г (42%).

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{66}\text{O}_{15}\text{Pd}_6\text{S}_{12}$

Найдено, %: C – 17.69; H – 4.22; Pd – 39.21; S – 23.56.

Вычислено %: C – 17.82; H – 4.08; Pd – 39.47;

S – 23.78.

Синтез комплекса – $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4). Из $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ путем восстановления получается – $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, к нему при перемешивании медленно по порциям добавляют 40%-ый водный раствор меркамина. При этом выпадает осадок, который отфильтровывают и из него приготавливают водную суспензию. К этой суспензии при перемешивании добавляют 25%-ный водный раствор аммиака до pH=10; при этом осадок растворяется. Полученный прозрачный раствор отфильтровывают и оставляют при комнатной температуре на медленную кристаллизацию. Через некоторое время из раствора выпадают монокристаллы желтого цвета, которые отфильтровывают, промывают этиловым спиртом, затем эфиром и высушивают в вакууме до постоянного веса.

Для комплекса $\text{Pt}_6\text{C}_{16}\text{H}_{58}\text{N}_8\text{S}_8\text{O}_5\text{Cl}_4$

Найдено, %: Pt – 59.42; S – 13.18; N – 5.79; C – 9.91; H – 2.77;

Вычислено, %: Pt – 59.26; S – 12.98; N – 5.67; C – 9.72; H – 2.63.

Результаты и их обсуждение

Основу структуры составляют центросимметричные гексаядерные комплексные катионы $[\text{Pt}_6(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]^{4+}$ (рис.1), ионы Cl^- и молекулы воды. Шесть атомов платины расположены по вершинам октаэдра, с четырьмя из них координируются 8 молекул депротонированного β -меркаптоэтиламина с цис-

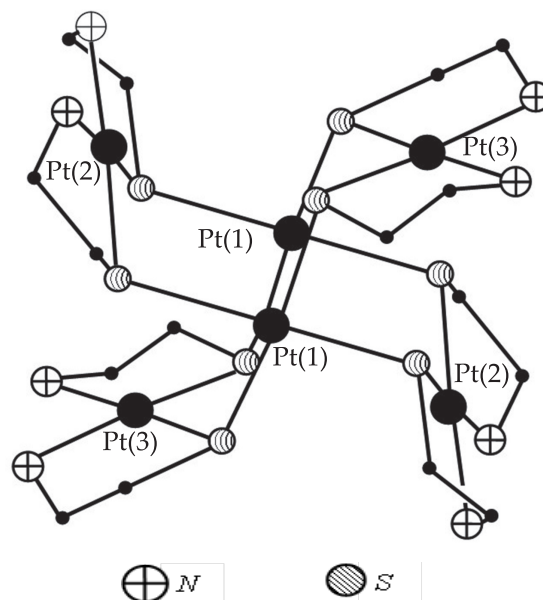


Рис.1. Общий вид молекулы шести-ядерного комплекса $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_4$

расположением атомов азота и тиолатных атомов серы. Каждый атом $Pt(2)$ и $Pt(3)$ замыкает два пятичленных металлоцикла $PdSCCN$. В координационную сферу каждого из двух атомов $Pt(1)$ и $Pt(1)'$ входят четыре мостиковых атома серы.

Атомы серы образуют вокруг $Pt(1)$ практически плоский неискаженный квадрат с расстояниями $Pt(1)-S$ в интервале 2.16(2)–2.19(2) Å при среднем значении 2.175 Å. Углы при атоме $Pt(1)$ незначительно отклоняются от идеальных значений (89.58(6)–90.44(5)). Наблюдаются незначительные отклонения атомов серы от средней плоскости координационного узла PdS_4 , которые составляют ± 0.002 , атом $Pt(1)$ отклонен от этой плоскости на 0.04 Å.

ИК-спектры комплекса $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8Cl_4 \cdot 3H_2O]$, а также ИК-спектры β -меркаптоэтиламин-гидрохлорида измерены в спектральном диапазоне 200–500 и 500–4000 cm^{-1} на ИК-Фурье-спектрометре.

Доказательством бидентатной координации меркамина с образованием пятичленного хелатного металлоцикла по атому азота аминогруппы и тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, является, по данным ИК-спектров комплекса $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4 \cdot 3H_2O$, $\nu_{Pt-S}^{мост} = 286 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{NH_2}^{коорд.} = 3170 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{Pt-N} = 378 \text{ см}^{-1}$.

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [6] по ИК-спектрам моноядерного комплекса платины (II) состава $[PtL_2]$, где в качестве лиганда – L был взят бидентатно – координированный β -меркаптоэтиламин, а также с данными, полученными нами ранее для трехъядерного комплекса $[Pt_3(SCH_2CH_2NH_2)_4]Cl_2$, для которого мостиковое положение тиолатного атома серы установлено методом рентгеноструктурного анализа [6].

В ходе расшифровки структуры было установлено статически неупорядоченное расположение одного из двух кристаллографически неэквивалентных атомов хлора по двум позициям $Cl(2)$ и $Cl(3)$ и одного из атомов кислорода молекул воды в позиции $O(3)$ с кратностью 0.5. Для всех неводородных атомов проведено анизотропное уточнение. Окончательное значение $R=0.044$. Все расчеты выполнены по комплексу программ PC-SHELX.

Основные длины связей и валентные углы приведены в таблице 1.

В металлхелатах $Pt(2)$ и $Pt(3)$ координационный узел PtS_2N_2 , имеющий в обоих

случаях цис-строение, испытывает существенное искажение. Отклонение атомов S и N от средней плоскости координационного узла $Pt(2)S_2N_2$ составляют ± 0.004 и ± 0.003 соответственно, атома $Pt(2) - 0.374$ Å. Длины связей $Pt(2) - S$ и $Pt(2) - N$ равны 2.206 (2), 2.211(1) Å и 2.033(8), 2.030 (6) Å соответственно. Наблюдается более значительный разброс в валентных углах при атоме $Pt(2)$ (от 86.7(2) до 94.4(5) Å) по сравнению с таковыми при атоме $Pt(1)$.

В координационном узле $Pt(3)S_2N_2$ отклонения атомов азота и серы от средней плоскости составляют ± 0.010 и ± 0.010 Å соответственно, а атома $Pt(3) - 0.356$ Å. Длины связей $Pt(3) - S$ и $Pt(3) - N$ имеют значения 2.12(2), 2.11(2) Å и 2.101(4), 2.101(4) Å соответственно. Валентные углы при атоме $Pt(3)$ изменяются от 95.8(3) до 85.7(3)°.

Следует отметить, что в металлхелатах длины связей $Pt-S$ (сред. 2.115 Å) уменьшены по сравнению со связями $Pt(1)-S$ примерно на 0.06 Å.

В структурах ранее изученных комплексов платины (II) со связями $Pt-S$ и $Pt-N$ их длины изменяются в пределах 1.938(3)–2.088(2) Å [10–13] и 2.282(3)–2.342(2) Å, соответственно [10].

Следует отметить, что наблюдаемое в металлхелатах PtS_2N_2 упрочнение связи $Pt-S$ по сравнению с таковой в координационном узле PtS_4 связано с наличием атомов серы, обладающих π -акцепторными свойствами, и способностью второго донорного атома азота, расположенного в транс-положении к атому серы, передавать на соответствующие атомные орбитали металла избыточную электронную плотность.

В металлхелатах наблюдается существенное искажение координационного узла: двугранные углы между плоскостями $Pt(2)S(1)N(3)/Pt(2)S(2)N(2)$ и $Pt(3)S(3)N(4)/Pt(3)S(4)N(1)$ равны 11.10 и 10.40, соответственно.

Наблюдаемое значительное искажения координационного узла в металлхелатах является, вероятно, следствием стерических напряжений, возникающих в результате ряда особенностей его строения таких, как сокращение цис-связи $Pt-S$ и укорочение расстояний $S-S$ и $N-S$ примерно на 0.5–0.6 Å по сравнению с суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов серы и азота.

В гексаъядерном комплексе можно выделить два взаимно перпендикулярных восьмичленных металлоцикла, проходящих через атомы $Pt(1)$ и $Pt(1)'$. Кратчайшее расстояние между атомами платины

Таблица 1

Межатомные расстояния $d(\text{\AA})$ и валентные углы ω (град)
для комплекса $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4 \cdot 3H_2O$

Связь	$d, \text{\AA}$	Связь	$d, \text{\AA}$	Угол	ω , град	Угол	ω , град
Pt(1)–Pt(1)'	3.204(1)	Pt(1)–Pt(2)	3.720(1)	S(1)Pt(1)S(2)	177.71(6)	S(1)Pt(1)S(4)	89.82(6)
Pt(1)–Pt(3)	3.680(1)	Pt(2)–S(1)	2.206(2)	S(1)Pt(1)S(3)	89.58(6)	S(2)Pt(1)S(4)	89.90(7)
Pt(1)–S(1)	2.18(1)	Pt(2)–S(2)	2.211(1)	S(2)Pt(1)S(3)	90.44(5)	S(3)Pt(1)S(4)	177.59(6)
Pt(1)–S(2)	2.19(2)	Pt(2)–N(2)	2.033(8)	S(1)Pt(2)S(2)	92.12(4)	S(2)Pt(2)N(2)	86.7(2)
Pt(1)–S(3)	2.16(2)	Pt(2)–N(3)	2.030(6)	S(1)Pt(2)N(2)	175.1(2)	S(2)Pt(2)N(3)	176.6(3)
Pt(1)–S(4)	2.17(1)	Pt(3)–N(1)	2.101(4)	S(1)Pt(2)N(3)	86.7(2)	N(2)Pt(2)N(3)	94.4(5)
Pt(3)–S(3)	2.12(2)	Pt(3)–N(4)	2.101(4)	S(3)Pt(3)N(1)	178.1(1)	S(4)Pt(3)N(1)	85.8(3)
Pt(3)–S(4)	2.11(2)	S(1)–C(5)	1.801(1)	S(3)Pt(3)S(4)	92.31(6)	S(4)Pt(3)N(4)	176.8(4)
S(1)–S(2)	3.281(2)	C(5)–C(8)	1.51(2)	S(3)Pt(3)N(4)	86.29(2)	N(1)Pt(3)N(4)	95.7(3)
S(1)–S(4)	3.293(1)	C(8)–N(3)	1.45(1)	Pt(2)S(1)C(5)	98.4(2)	Pt(2)S(2)C(1)	98.4(1)
S(1)–S(3)	3.296(2)	S(2)–C(1)	1.821(7)	S(1)C(5)C(8)	109.7(1)	S(2)C(1)C(4)	107.5(3)
S(2)–S(3)	3.316(3)	C(1)–C(4)	1.52(1)	C(5)C(8)N(3)	110.6(8)	C(1)C(4)N(2)	108.5(6)
S(2)–S(4)	3.306(2)	C(4)–N(2)	1.46(1)	C(8)N(3)Pt(2)	111.6(3)	C(4)N(2)Pt(2)	110.4(4)
S(3)–S(4)	3.286(2)	S(3)–C(2)	1.866(6)	Pt(3)S(4)C(6)	98.1(7)	Pt(3)S(3)C(2)	98.6(2)
S(4)–C(6)	1.846(2)	C(2)–C(7)	1.48(2)	S(4)C(6)C(3)	110.0(8)	S(3)C(2)C(7)	108.10(4)
C(6)–C(3)	1.42(1)	C(7)–N(4)	1.51(1)	C(6)C(3)N(1)	109.4(5)	C(2)C(7)N(4)	109.5(5)
C(3)–N(1)	1.47(2)			C(3)N(1)Pt(3)	110.5(3)	C(7)N(4)Pt(3)	109.4(6)

составляет 3.204(1) $\text{\AA}$, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия металл-металл (табл.1).

Каждый цикл включает четыре атома платины и четыре атома серы и имеет конформацию типа кресла. В плоском фрагменте одного из металлоциклов Pt(1)Pt(1)'S(3)S(3)'S(4)S(4)' отклонения атомов Pt(1), S(3) и S(4) от средней плоскости составляют ± 0.005 , ± 0.003 и ± 0.003 $\text{\AA}$ соответственно. Атомы Pt(3) и Pt(3)' отклонены от этой плоскости в противоположные стороны таким образом, что угол между плоскостями Pt(1)Pt(1)'S(3)S(3)'S(4)S(4)' и S(3)S(4)'Pt(3) равен 51.30. Во фрагменте второго металлоцикла Pt(1)Pt(1)'S(1)S(1)'S(2)S(2)', отклонения соответствующих атомов Pt(1), S(1) и S(2) от средней плоскости составляют ± 0.005 , ± 0.002 и ± 0.02 . Атомы Pt(2) и Pt(2)' также отклонены в противоположные стороны, угол между плоскостями Pt(1)Pt(1)'S(1)S(1)'S(2)S(2)' и S(1)S(2)'Pt(2) равен 69.20. Угол между плоскостями составляет 89.30.

В металлхелатах PtSCCN длины связей S–C, C–C и C–N находятся в интервале 1.801(1)–1.866, 1.42(1)–1.52(1), 1.45(1)–1.51(1) $\text{\AA}$ соответственно. Эти расстояния сопоставлены с известными, например, в трехъядерном комплексе никеля $Ni[Ni(H_2NCH_2CH_2S)_2]_2Cl_2$ [11].

Валентные углы между указанными связями отклоняются от тетраэдриче-

ских не более, чем на ± 20 и находятся в интервале 107.5(3)–111.6(5). Все молекулы β -меркаптоэтиламина имеют твист-конформацию, торсионные углы SCCN составляют 52.7–57.6.

Ионы хлора и молекулы воды образуют с гексаядерными катионами водородные связи, при этом ионы хлора участвуют в водородных-связях с атомами азота аминогрупп и кислорода молекул воды в качестве акцепторов протонов. Расстояния $N \cdots Cl$ находятся в интервале 3.01(1)–3.53(2) $\text{\AA}$, расстояние $O \cdots Cl$ равно 2.97(1) $\text{\AA}$ (табл.2).

Водородные связи образуются между молекулами воды, а также между молекулами воды и аминогруппами лиганда. В этом случае атомы кислорода выступают как в роли донора, так и акцептора протонов. Расстояния $O \cdots O$ и $O \cdots N$ равны 2.91(1) и 3.14(2) $\text{\AA}$, соответственно.

Наличие относительно коротких расстояний $N \cdots Cl$ 3.01(2) – 3.32(1) $\text{\AA}$ позволяет предположить, что структура частично стабилизируется с помощью системы водородных связей.

В ИК спектрах синтезированных комплексов 1, 2, 3 и 4 отсутствует характерная полоса поглощения валентного колебания SH-группы лиганда в области 2513–2568 cm^{-1} , что указывает на депротонирование этой группы и ее координацию с металлом по атому серы [11]. В комплексе

Таблица 2
Водородные связи в структуре $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4 \cdot 3H_2O$

Связь D–H...A	Расстояние, Å			Угол DHA град
	D...A	D–H	H...A	
N(3)–H(17) ...Cl(3)	3.32(2)	1.05	2.78	165
N(1)–H(19) ...Cl(1)	3.53(2)	1.01	2.59	154
N(1)–H(14) ...Cl(2)	3.01(1)	0.98	2.10	153
N(1)–H(19) ...Cl(2)	3.28(3)	1.01	2.66	118
O(2)–H(1) ...Cl(3)	2.97(1)	0.59	2.39	173
O(2)–H(2) ...O(1)	2.91(1)	0.57	2.49	133
N(3)–H(13) ...O(3)	3.14(2)	0.94	2.78	102

1 о мостиковом положении и бидентатной координации лиганда свидетельствует наличие в ИК спектрах полос поглощения валентного колебания мостиковой связи металл–сера при 296, 284 и 241 см⁻¹ и концевой связи металл–азот при 380 и 314 см⁻¹ [8]. Координированная аминогруппа характеризуется полосами поглощения при 3182 и 3117 см⁻¹. Наличие трех полос поглощения для мостиковой связи Pt–S свидетельствует о том, что цикл Pt–S–S–Pt имеет неплоское строение [8]. Три полосы поглощения для одной мостиковой связи Pt–S позволяют предположить пирамидальное строение атомов серы. Данные рентгеновской электронной спектроскопии согласуются с наличием в комплексе $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$ координированных с платиной(II) атомов азота

[*E*_{св}(N_{1s}) 400.1 эВ] и серы [*E*_{св}(S_{1р}) 163.5 эВ]. Методом РСА установлено наличие в комплексе $[Pt_6(SCH_2CH_2NH_2)_8]Cl_4$ четырех атомов платины с координационным узлом PtS₃N. Остальные атомы платины(II) с лигандом образуют пятичленный металлохелатный цикл и имеют одинаковое окружение из двух атомов серы и двух атомов азота [12]. Надо отметить, что по два атома серы и азота в окружении платины(II) находятся в цис-положении относительно друг друга (рис.2).

Ранее впервые в водной среде нами был получен шестиядерный краун-комплекс палладия (II) с β-меркаптоэтанолом некластерного типа $[Pd_6(SCH_2CH_2OH)_{12}] \cdot 3H_2O$, строение которого доказано методом РСА [13]. В данной работе при изменении условий синтеза и соотношения реагирующих веществ получен шестиядерный комплекс палладия (II) с β-меркаптоэтанолом иного состава и строения, $[Pd_6(SCH_2CH_2OH)_8]Cl_4 \cdot 5H_2O$.

Факт о монодентатной координации меркаптоэтанола по тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, подтвержден данными ИК спектроскопии (*ν*_{*мост*_{Pd–S}} 280, 284 и 286 см⁻¹). Три полосы поглощения одной валентной связи свидетельствуют о неплоском мостиковом положении атомов серы лиганда.

Для спиртовой гидроксильной группы характерная полоса поглощения в ИК спектре очень уширена, поэтому однозначно утверждать ее участие в координации в комплексе $[Pd_6(SCH_2CH_2OH)_8]Cl_4 \cdot 5H_2O$ невозможно. Результаты рентгеновской электронной спектроскопии [*E*_{св}(S_{2р}) 163.1 эВ] показывают, что β-меркаптоэтанол координируется монодентатно по атому серы.

Учитывая полученные данные распределения по длинам связей в металло-

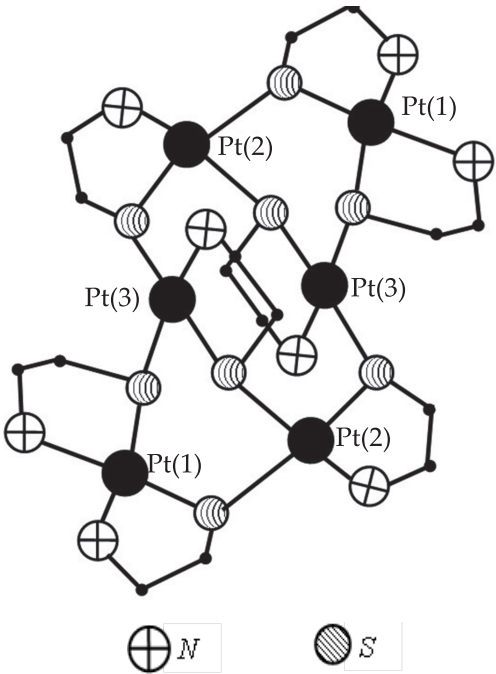


Рис.2. Общий вид молекулы шестиядерного комплекса платины (II) с меркамином (1) в кристалле

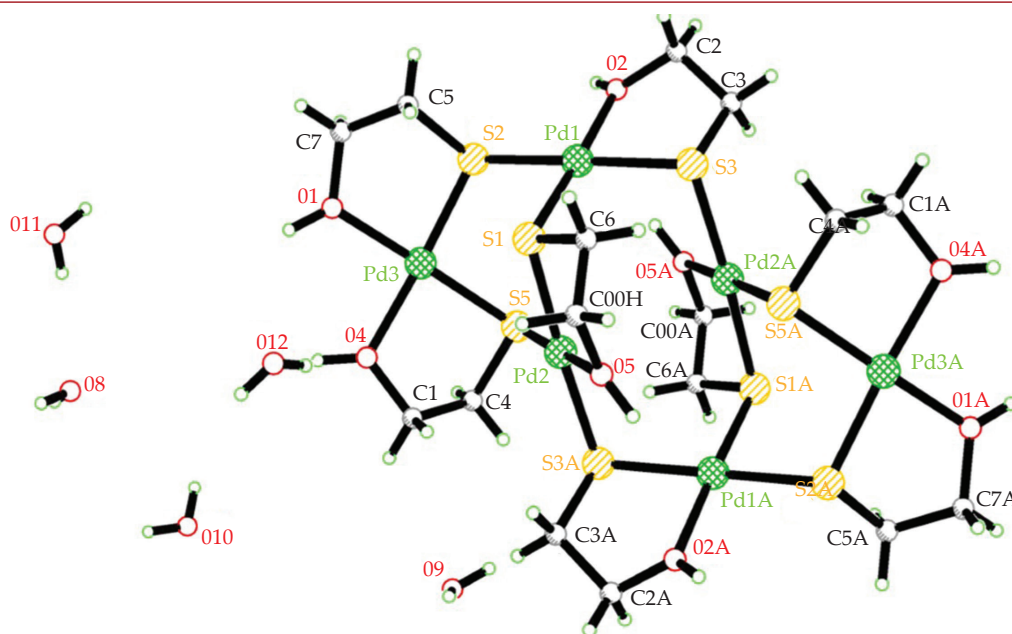


Рис.3. Общий вид молекулы шестиядерного комплекса палладия (II) с β -меркаптоэтаноном (2) в кристалле

органических соединениях с палладием (по данным Кембриджской базы данных), можно полагать, что атомы водорода в исследованном комплексе (рис.3) располагаются на атомах кислорода O^2 и O^4 , формально имеющих несколько большую длину связи Pd–O (координационную), чем две другие Pd³–O¹, Pd²–O⁵, которые, видимо, следует считать ковалентными.

Исходя из данных Кембриджской базы данных, разница в расстояниях тоже не очень велика, хотя бимодальный характер распределения виден отчетливо. Однако следует иметь в виду, что во многих экспериментах положение атомов водорода вообще не указывалось и нет гарантии в достоверности данных, поэтому распределение связей Pd–O имеет несколько иной вид.

Изучение электропроводности водных растворов обоих комплексов показало, что они являются пятиионными электролитами [432 (1), 438(2) Ом⁻¹см²мол⁻¹]. Этот факт также подтверждает достоверность приведенных формул координационных соединений 1 и 2. Исследование комплекса 1 методом ТГА показало, что оно устойчиво до 204 °С. При увеличении температуры происходит разложение комплекса, что сопровождается неглубоким, но четким эндотермическим эффектом в температурном интервале 238–250 °С. Начиная с 250 °С происходит разложение и выгорание остаточного продукта, что сопровождается широким эндотермическим эффектом в температурной области

250–470 °С. Термическое разложение комплекса 2 происходит более сложно. На первом этапе потеря массы начинается при 140 °С. Эта температура определяет начало отщепления кристаллизационной молекулы воды. Отщепление всех пяти молекул воды завершается при 180 °С. Разложение комплекса и лиганда начинается при 275 °С и завершается при 586 °С. Разложение обоих комплексов в температурном интервале 470–586 °С приводит к образованию сульфида соответствующего металла. Этот факт подтвержден данными элементного анализа образцов комплексов, прогретых в изотермическом режиме при 250–600 °С. В интервале температур 600–1000 °С сульфиды платины и палладия разлагаются, и конечными продуктами термолитиза являются чистые металлы. Относительная устойчивость комплексов обусловлена природой химических связей.

Таким образом, взаимодействие солей платины (II) и палладия (II) с меркаином и β -меркаптоэтаноном в зависимости от рН среды и соотношения реагирующих веществ приводит к образованию шестиядерных комплексов некластерного типа с различным способом координации лигандов в них. В обоих комплексах два атома металла образуют пятичленный металлохелатный цикл, остальные атомы – по одному металлохелатному циклу. В комплексе палладия депротонизация гидроксильной группы лиганда не происходит и образуется связь типа Pd...O–R.

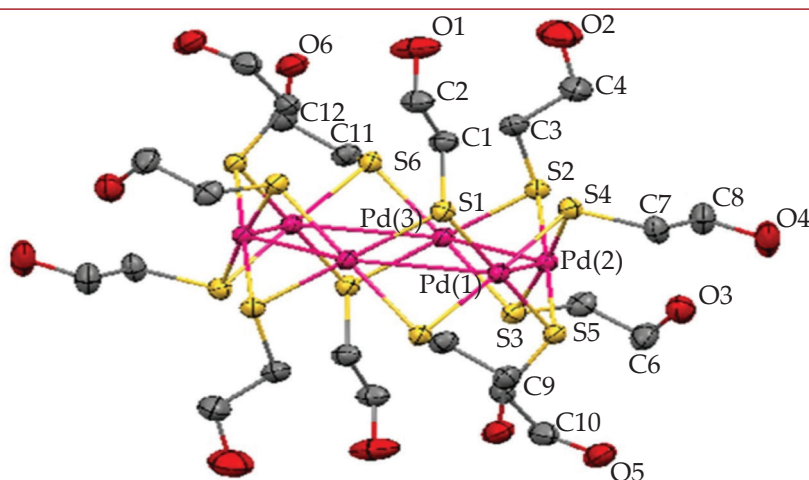


Рис.4. Общий вид молекулы комплекса $[\text{Pd}_6(\mu\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в кристалле

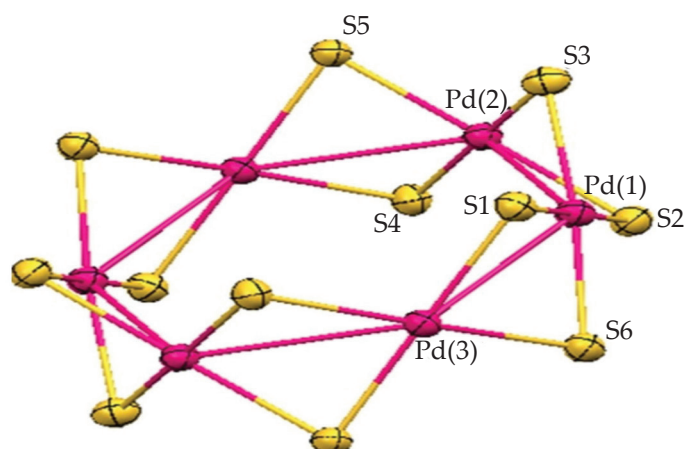


Рис. 5. Общий вид фрагмента $\text{Pd}_6(\mu_2\text{-S}_{12})$ молекулы $[\text{Pd}_6(\mu\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в кристалле

Заключение о монодентатной координации β -меркаптоэтанола по тиолатному атому серы, занимающему мостиковое положение, сделано на основании данных ИК спектроскопии комплекса ($\nu_{\text{Pd-S}}^{\text{коорд}}$ 284 и 280 cm^{-1}). Две полосы поглощения одной валентной связи свидетельствуют о мостиковом положении атомов серы [14]. Полосы поглощения в области 3586–3620 cm^{-1} указывают на неучастие спиртовой гидроксильной группы лиганда в координации. Результаты ИК спектроскопии, согласующиеся с литературными данными [14], подтверждены методом РСА.

В кристалле комплекса полученного иными способами centrosymmetric молекулы $[\text{Pd}_6(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 2° каждый атом палладия координирован с четырьмя атомами серы четырех лигандов ($\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) по вершинам искаженного квадрата (рис.4, 5). Фрагменты Pd_4 не строго плоские, углы SPdS лежат в диапазоне от 81.23(2) до 98.98(2) $^\circ$. Длины

связей Pd-S находятся в интервале 2.3094–2.3378(5) $\text{\AA}$ (табл.3). Шесть атомов палладия образуют плоский шестиугольник (± 0.001 $\text{\AA}$). Расстояние $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ находится в диапазоне 3.0931(2)–3.1098(2) $\text{\AA}$, интервал углов PdSPd 119.613(6)–120.659(6). Среднее расстояние между двумя противоположными атомами палладия в шестиугольной короне составляет 6.22 $\text{\AA}$ (табл.3).

Мостики $\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ располагаются один выше, а другой ниже плоскости Pd_6 . Локальная симметрия фрагмента C_6Pd_6 в комплексе $[\text{Pd}_6(\mu_2\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]$ аналогична таковой для комплекса с этантиолом $\text{Pd}_{37}(\text{CO})_{28}[\text{P}(\text{p-Tolyl})_3]_{12}$, $\text{Pd}_{10}(\text{CO})_{12}[\text{P}(\text{p-Tolyl})_3]_6$ [15]. В цикле Pd_6 среднее расстояние $\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ (3.1078 $\text{\AA}$) значительно больше, чем в мостиковом ацетатном комплексе палладия(II) ($\text{Pd}\cdots\text{Pd}$ 2.72 $\text{\AA}$) [16], и в кластере никеля с β -меркаптоэтанолом (Ni-Ni 2.9276 $\text{\AA}$) [15].

Важной особенностью кристаллической упаковки соединения является то, что гидроксильные группы β -меркаптоэтанола

Таблица 3
Межатомные расстояния и углы в комплексе $[Pd_6(\mu-SCH_2CH_2OH)_{12}] \cdot 3H_2O$

Связь	d, Å	Угол	ω, град
Pd ¹ ...Pd ²	3.1086 (2)	Pd ² Pd ¹ Pd ³	119.613 (6)
Pd ¹ ...Pd ³	3.1098 (2)	Pd ² Pd ³ Pd ¹	120.659 (6)
Pd ² ...Pd ³	3.0931 (2)	Pd ³ Pd ² Pd ¹	119.728 (6)
Pd ¹ -S ⁶	2.3182 (5)	Pd ¹ S ⁶ Pd ³	84.165 (17)
Pd ¹ -S ²	2.3235 (5)	Pd ² S ² Pd ¹	84.158 (17)
Pd ¹ -S ³	2.3314 (5)	Pd ² S ³ Pd ¹	83.700 (17)
Pd ¹ -S ¹	2.3220 (5)	Pd ² S ⁴ Pd ³	82.997 (17)
Pd ² -S ²	2.3151 (5)	Pd ³ S ¹ Pd ¹	83.715 (17)
Pd ² -S ³	2.3278 (5)	Pd ³ S ⁵ Pd ²	83.671 (16)
Pd ² -S ⁴	2.3303 (5)	S ¹ Pd ³ S ⁴	98.188 (18)
Pd ² -S ⁵	2.3279 (5)	S ² Pd ¹ S ¹	178.996 (19)
Pd ³ -S ¹	2.3284 (5)	S ² Pd ¹ S ³	81.229 (18)
Pd ³ -S ⁴	2.3378 (5)	S ² Pd ² S ³	81.481 (18)
Pd ³ -S ⁵	2.3094 (5)	S ² Pd ² S ⁴	97.753 (18)
Pd ³ -S ⁶	2.3219 (5)	S ² Pd ² S ⁵	179.047 (18)
		S ³ Pd ¹ S ¹	98.872 (18)
		S ³ Pd ² S ⁴	175.053 (18)
		S ³ Pd ² S ⁵	98.976 (18)
		S ⁵ Pd ³ S ¹	179.256 (19)
		S ⁵ Pd ² S ⁴	81.720 (18)
		S ⁵ Pd ³ S ⁴	81.953 (18)
		S ⁵ Pd ³ S ⁶	97.728 (18)
		S ⁶ Pd ¹ S ¹	82.212 (18)
		S ⁶ Pd ³ S ¹	82.210 (18)
		S ⁶ Pd ¹ S ²	97.575 (18)
		S ⁶ Pd ¹ S ³	173.474 (19)
		S ⁶ Pd ³ S ⁴	173.961 (19)

образуют межмолекулярные водородные связи [O...O 2.676(3)–3.454(2) Å], что при-

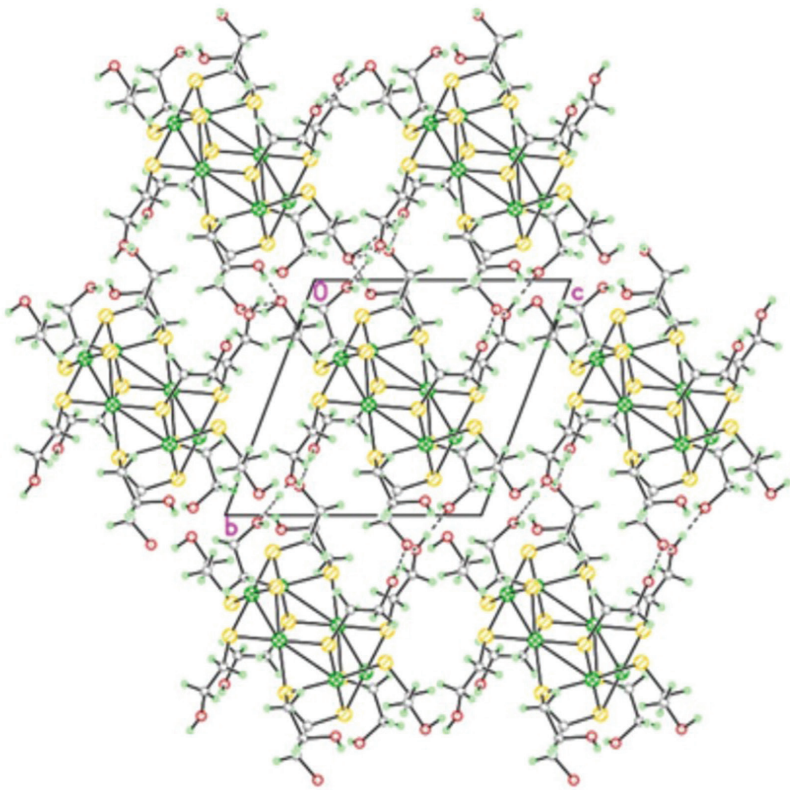


Рис.6. Супрмолекулярная 3D каркаса

водит к образованию супрамолекулярного 3D каркаса (рис.6).

Результаты термической обработки комплекса на воздухе показали, что до 140 °С удаляются все три кристаллизационные молекулы воды. При нагревании комплекса до 250 °С на термограмме комплекса наблюдаются некоторые эндопики. Эндопик при 510 °С свидетельствует об образовании сульфида палладия. Дальнейшее нагревание приводит к образованию оксида палладия, который выше 800 °С разлагается до металлического Pd.

Кристаллографические данные для

комплекса $[\text{Pd}_6(\mu\text{-SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. М 1617.36, триклинная пространственная группа, a 10.6659(4), b 11.1994 (4), c 11.3560(4) Å, α 106.8170(10), β 103.4670(10), γ 101.3560(10)°, Z 1, V 1210.82(8) Å³, $d_{\text{выч}}$ 2.145 г/см³, $F(000)$ 768, μ 2.746 мм⁻¹.

Таким образом, впервые синтезировано шестиядерное комплексное соединение палладия с β -меркаптоэтанолом не кластерного типа. Установлено, что гидроксильная группа лиганда не участвует в координации. Лиганд координируется в бидентатно-мостиковом положении только по атому серы, который связывает два атома палладия.

Литература

1. C.Femoni, M.C.Iapalucci. Kaswalder //Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 1580.
2. J.A.Alonso. //Chem. Rev. -2000. -Vol. 100. -P. 637.
3. S.Behrens, G.Spittel. //Dalton Trans. -2005. -P. 868.
4. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 209.
5. Х.И.Гасанов, С.С.Фатуллаева, Д.Б.Тагиев, Дж.И.Мирзаи. //Азерб. хим. ж. -1998. -№ 3. -С. 38.
6. Х.И.Гасанов // Журнал химии и химической технологии. -2000. -Т. 43. -№ 33. -С. 133.
7. И.А.Ефименко, Х.И.Гасанов, Ю.Е.Горбунова, А.П.Курбакова, Ю.Н.Михайлов. ДАН. -1992. -Т.326. -№ 4. -С.654-657.
8. И.А.Ефименко, Х.И.Гасанов, Н.А.Иванова, Б.В.Локшин, А.А.Захаров, Л.Г.Кузмина. Коорд. химия, -2000. -Т. 26. -№ 2. -С. 117-124.
9. A.N.Azizova, D.B.Tagiyev, S.G.Gasimov, Kh.I.Gasanov //Advances in Chemical Engineering and Sciences, -2016. -No. 6. -P. 29-33.
10. P.Brandi, M.P.Sant, B.Muller, E.G.Bardaji, M.Willerman, B.Lippert //Inorg. Chem. -2009. -48. -No 12. -P. 5208.
11. P.C.Jocelyn. Biochemistry of the SH Group. New York: Academic Press. -1972. -P.347.
12. Д.Браун, А.Флайд, М.Сеинзбери. М.: Мир. -1992. -С.375.
13. A.N.Azizova, K.M.Makhmudov, Kh.I.Gasanov, A.M.Magerramov, K.G.Rashidov, R.K.Asgerov, M.N.Kapilovich, Zen Ma, A.J.L.Pompeyro. //Inorg. Chem. Commun. -2013. -Vol. 29. -P. 37.
14. E.G.Mednikov, L.F.Dahl. //J. Am. Chem. Soc. -2008. -Vol. 130. -P. 14813.
15. E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl. //Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -Vol. 42. -P. 323.
16. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 217.

References

1. C.Femoni, M.C.Iapalucci. Kaswalder //Coord. Chem. Rev. 2006. Vol. 250. P. 1580.
2. J.A.Alonso. //Chem. Rev. -2000. -Vol. 100. -P. 637.
3. S.Behrens, G.Spittel. //Dalton Trans. -2005. -P. 868.
4. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 209.
5. H.I.Gasanov, S.S.Fatullaeva, D.B.Tagiev, Dzh.I.Mirzai. //Azerb. him. zh. -1998. -№ 3. -S. 38.
6. H.I.Gasanov // Zhurnal himii i himicheskoy tehnologii. -2000. -Т. 43. -№ 33. -S. 133.
7. I.A.Efimenko, H.I.Gasanov, Yu.E.Gorbunova, A.P.Kurbakova, Yu.N.Mihajlov. DAN. -1992. -Т.326. -№ 4. -С.654-657.
8. I.A.Efimenko, H.I.Gasanov, N.A.Ivanova, B.V.Lokshin, A.A.Zaharov, L.G.Kuzmina. Koord. himiya, -2000. -Т. 26. -№ 2. -С. 117-124.
9. A.N.Azizova, D.B.Tagiyev, S.G.Gasimov, Kh.I.Gasanov //Advances in Chemical Engineering and Sciences, -2016. -No. 6. -P. 29-33.
10. P.Brandi, M.P.Sant, B.Muller, E.G.Bardaji, M.Willerman, B.Lippert //Inorg. Chem. -2009. -48. -No 12. -P. 5208.
11. P.C.Jocelyn. Biochemistry of the SH Group. New York: Academic Press. -1972. -P.347.
12. D.Braun, A.Flajd, M.Seinzberi. M.: Mir. -1992. -С.375.
13. A.N.Azizova, K.M.Makhmudov, Kh.I.Gasanov, A.M.Magerramov, K.G.Rashidov, R.K.Asgerov, M.N.Kapilovich, Zen Ma, A.J.L.Pompeyro. //Inorg. Chem. Commun. -2013. -Vol. 29. -P. 37.
14. E.G.Mednikov, L.F.Dahl. //J. Am. Chem. Soc. -2008. -Vol. 130. -P. 14813.
15. E.G.Mednikov, S.A.Ivanov, L.F.Dahl. //Angew. Chem. Int. Ed. -2003. -Vol. 42. -P. 323.
16. N.T.Tran, D.R.Powell, L.F.Dahl. //Dalton Trans. -2004. -P. 217.

Полиядерные комплексы платины (II) и палладия (II) с биологически активными лигандами

Ф.С.Исмаилов¹, Х.И.Гасанов¹, Г.И.Аджалова²

¹НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан;

²Азербайджанский медицинский университет,
Баку, Азербайджан

Реферат

При взаимодействии в определенных условиях солей платины (II) и палладия (II) с такими лигандами как цистеамин-(меркамин) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и 2-меркаптоэтанол $\text{-HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ получают полиядерные комплексы состава: $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_{14}$, $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. На основе сравнения ИК- и рентгенэлектронных спектров синтезированных комплексов и лигандов, а также результатов РСА установлено, что в комплексе палладия(II) атомы серы 2-меркаптоэтанола занимают мостиковое положение со смешанной координацией лигандов. В комплексах платины (II) реализуется бидентатная координация лигандов с атомами серы и азота. Синтезированные комплексы несмотря имеют одинаковые составы но сильно отличаются по структуре.

Ключевые слова: 2-меркаптоэтанол; цистеамин; меркамин; кластер; хелатообразование; комплексы платины и палладия; смешанная координация; мостиковое положение; структура.

Platin (II) və palladiumun (II) bioloji fəal liqandlarla çoxnüvəli kompleksləri

F.S.İsmayilov¹, X.İ.Həsənov¹, Q.İ.Acalova²

¹«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Müəyyən şəraitdə sisteamin(merkamin) $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ və 2-merkaptotanolun- $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ iki valentli platin və palladiumla çoxnüvəli $[\text{Pt}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_8]\text{Cl}_{14}$, $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_8]\text{Cl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Pd}_6(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_{12}]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Pt}_6(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_8]\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. tərkibli kompleksləri alınaraq tədqiq edilmişdir. Sintez edilmiş komplekslərin və liqandların İQ-və rentgenelektron spektrlərinin müqayisəli təhlilinə, həmçinin RQA-analizinə əsasən müəyyən edilmişdir ki, 2-merkaptotanol qarışıq koordinasiya edir və liqandın kükürd atomu körpü rolunu oynayır. Platinin komplekslərində isə liqand kükürd və azot atomları ilə bidentatlı koordinasiya edir və hər iki halda kükürd atomu körpü rolunu oynayır. Sintez edilmiş komplekslər eyni tərkibdə olmalarına baxmayaraq quruluşca biri-birindən kəskin fərqlənirlər.

Açar sözlər: 2-merkaptotanol; sisteamin; merkamin; klaster; helatəmələgəlmə; körpü vəziyyəti; quruluş.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

КСАНТОГЕНАТОМЕТИЛИРОВАННЫЕ 1.3-ДИОКСОЛАНЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Н.П.Мустафаев, Н.Н.Новоторжина, Г.Г.Исмаилова, Б.И.Мусаева,
М.Р.Сафарова, Г.А.Гахраманова, И.П.Исмаилов

Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева

НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Xanathogenatemethylated 1.3-Dioxolane as Additives to Lubricating Oils

N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, Q.Q.Ismailova, B.I.Musayeva,

M.R.Safarova, Q.A.Qahramanova, I.P.Ismailov

Institute of Chemistry of Additives named after acad.A.M.Guliyev, Baku, Azerbaijan

Abstract

By xanthogenate methylation of dioxolanes was obtained 2.2-dialkyl-4-butoxy (ethoxy) thiocarbonylthiomethyl-1.3-dioxolane in the presence of p-toluenesulfonic acid catalyst ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$). A study of the synthesized compounds as additives to industrial oils has been carried out, their high anti-seize efficiency and the possibility of being used as acceptable components in the manufacture of industrial oil INSP-40, used for lubricating light and medium-loaded horizontal guides and gear oil ITD-32 for lubricating gears and other elements of industrial equipment.

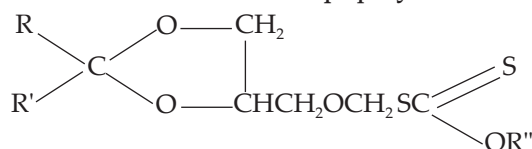
Keywords:

Xanthogenomethylation;
Glycerin;
Acetal;
Additives.

1.3-ДВ научной литературе различные производные циклических ацеталей или так называемых 1.3-диоксоланов широко предлагаются для использования в фармацевтике, в качестве растворителей [1], добавок к напиткам и продуктам питания [2], применяются они также в современной топливной промышленности в качестве компонентов, улучшающих свойства моторных топлив [3-5]. В связи с возникновением большого избытка глицерина на мировом рынке [6], образующегося в качестве побочного продукта (10% по массе) в производстве биодизельного топлива переэтерификацией растительных масел метанолом, использование его к качестве исходного реагента для получения диоксоланов с последующим применением для синтеза их серосодержащих производных и исследование полученных соединений в качестве присадок к минеральным маслам представляло большой интерес.

*E-mail: aki05@mail.ru

В настоящей работе с целью выявления новых высокоэффективных присадок к смазочным маслам на основе 1.3-диоксоланов и оксиметилловых эфиров ксантогеновых кислот синтезированы и исследованы в качестве присадок 2.2-диалкил-4-бутоксид (этоксид) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы общей формулы:



где,

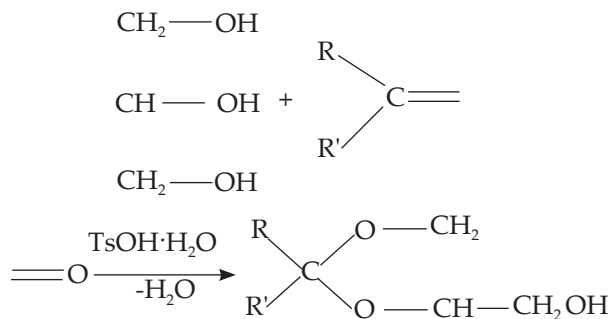
$\text{R} - \text{CH}_3$; $\text{R}' - \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R}'' - \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$

Экспериментальная часть

Описаны методы получения исходных 2.2-диалкил-4-гидроксиметил-1.3-диоксоланов на основе этиленгликоля, глицерина, окиси олефинов и карбонильных соединений с применением различных катализаторов, растворителей, определенной продолжительностью реакции и температуры [7-9]. Нами эти соединения были получены самым приемлемым

способом на основе сравнительно легкодоступного и дешевого сырья – глицерина.

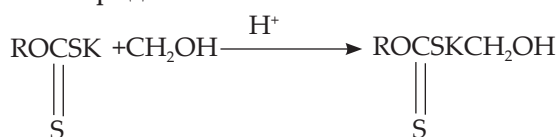
Ввиду того, что в присутствии воды реакция обратима, применялись ловушка Дина-Старка и безводный сульфат натрия для выведения воды из реакционной массы.



где R – CH₃; R' – CH₃, C₂H₅

Эксперименты по синтезу исходных 1,3-диоксоланов производили на реакционной установке, включающей в себя стеклянную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и водоотделителем. Реакцию проводили в течение 4 часов при температуре 45 °С, и активном перемешивании, в качестве катализатора была использована п-толуол сульфокислота (TsOH·H₂O), а также Na₂SO₄ для связывания воды, нейтрализация реакционной массы, после завершения реакции производилась ацетатом натрия (CH₃COONa).

В качестве второго исходного компонента были синтезированы оксиметиловые эфиры этил- и бутилксантогеновых кислот, по ранее разработанной нами методике [10], взаимодействием бутил- и этилксантогенатов калия с формалином, в кислой среде.



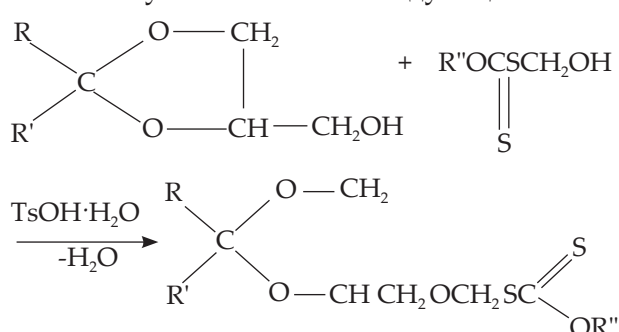
где, R – C₂H₅, C₄H₉

Оксиметилирование ксантогенатов, проводили на установке, состоящей из стеклянной колбы, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, для подачи соляной кислоты при температуре –2 °С; –5 °С в течение 4 часов, полученный оксиметиловый эфир ксантогеновой кислоты дважды промывался охлажденной водой и сушился под вакуумом.

Нами рекомендуется использование оксиметиловых эфиров свобод-

ных от влаги, свежеполученных и высушенных под вакуумом, так как изучение ИК-спектров оксиметиловых эфиров показало, что при хранении, в их составе увеличивается количество свободного формальдегида, что может повлиять на течение реакции.

Ксантогенатометилированные диоксоланы получены по нижеследующей схеме:



где, R – CH₃; R' – CH₃, C₂H₅; R'' – C₂H₅, C₄H₉

2.2-Диметил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксолан

К 29.5 г (0.164 мол) оксиметилового эфира бутилксантогеновой кислоты, подавали 21.7 г (0.164 мол) 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана, 0.5 г толуолсульфокислоты (TsOH) и 5 г Na₂SO₄ (безводного). В течение 10 минут перемешивали при комнатной температуре (18 °С) и 5 часов при 35 °С. К полученному продукту добавляли 50 мл бензола и промывали водой. Отгоняли бензол, продукт сушили под вакуумом. Аналогично получены другие представители этого ряда соединений.

2,2-диалкил-4-алкокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланы разделялись и очищались жидкостной колоночной хроматографией. Элементный состав синтезированных соединений представлен ниже:

C₁₀S₂O₄H₁₈: Найдено, %: С – 44.96; Н – 7.87; S – 23.85

Вычислено, %: С – 45.09; Н – 8.02; S – 24.08

C₁₂S₂O₄H₂₂: Найдено, %: С – 48.76; Н – 7.47; S – 21.60

Вычислено, %: С – 48.96; Н – 7.53; S – 21.78

C₁₃S₂O₄H₂₄: Найдено, %: С – 50.41; Н – 7.59; S – 20.49

Вычислено, %: С – 50.63; Н – 7.84; S – 20.79

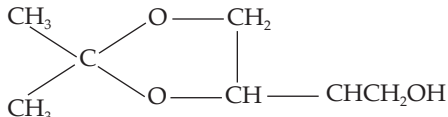
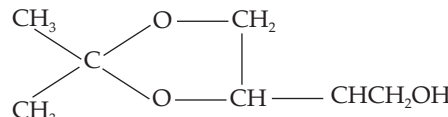
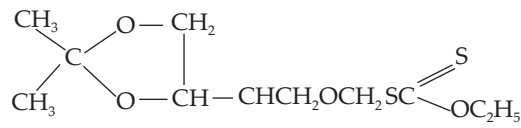
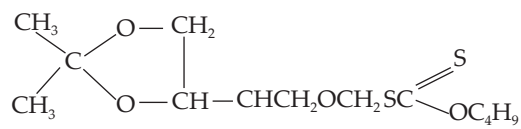
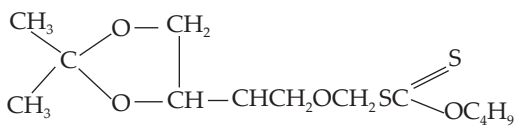
Другие физико-химические свойства соединений даны в таблице 1.

Синтезированные 2,2-диалкил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланы были исследованы в качестве противозадирных присадок.

Исследования проводились на четырехшариковой машине трения (ЧМТ-1). Противозадирные свойства оценивались по ГОСТ 9490-75 по индексу задира (ИЗ), по нагрузке сварки шаров (P_c), и по нагрузке

Таблица 1

Физико-химические показатели синтезированных соединений

Формулы соединений	$T_{\text{кип}},$ °C/мм	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D	
					Найд.	Выч.
	83/3	68	1.4338	1.0673	32.30	32.52
	95/3	70	1.4370	1.0499	36.50	37.14
	–	80	1.5643	1.2288	40.25	40.47
	–	82	1.5441	1.1458	49.60	49.77
	–	71	1.4968	1.1381	68.50	69.33
	–	70	1.4686	1.0408	78.72	78.57
	–	66	1.4652	1.0302	82.80	83.19

перехода к заеданию (P_k), противоизносные свойства масел исследовались также на ЧМТ-1 при постоянных осевых нагрузках 137Н, скорости вращения верхнего шара 1420 об/мин. Длительность испытания 1 час.

Коррозионность масел с присадками изучали по двум разным методикам в присутствии медных пластин: по ГОСТ 2917-76 и в аппарате ДК-НАМИ (ГОСТ 11063-77). При определении коррозионности масел по ГОСТ 2917-76 критерием является внешнее состояние поверхностей медных пластин, не допускается появление зеленой, фиолетовой и серой побелости пластинки, оценка в баллах.

Критерием коррозионности на аппарате ДК-НАМИ является величина потери веса медной пластинки.

Результаты и их обсуждение

На основе глицерина и кетонов, различного состава, получен ряд 1.3-диоксоланов, с последующим взаимодействием их с оксиметиловыми эфирами ксантогеновых кислот, приводящем к получению серосодержащих 1.3-диоксоланов, с последующим исследованием их в промышленных маслах в качестве присадок. Результаты исследований смазывающих свойств синтезированных соединений приведены в таблице 2.

Таблица 2

Смазывающие свойства синтезированных ксантогенатометилированных 1,3-диоксоланов

[illegible]

** Характеристики масел ИНсп-40 для направляющих скольжения. ** Характеристики редукторных масел ИТД. *** сделано в ИХП*

Как следует из результатов таблицы 2, увеличение длины радикала в алкокси группе у α -углеродного атома относительно тиольной серы несколько снижает противозадирные свойства соединений, это по видимому объясняется более компактной адсорбцией соединений с относительно короткими радикалами. В то же время на противозадирные свойства масел с предлагаемыми присадками влияет их концентрация: противозадирная эффективность усиливается с увеличением концентрации, чем больше концентрация соединения в масле, тем более прочный, защитный слой образуется на поверхности металла.

Изучение противоизносной эффективности показало, что 2.2-диалкил-4-алкокситиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы не обладают удовлетворительными противоизносными свойствами. Одним из верных способов улучшения противоизносных свойств масел с присадками, является использование последних в сочетании с противоизносными присадками.

К нашедшим широкое применение противоизносным присадкам относится присадка ДФ-11, обладающая одновременно антикоррозионными и антиокислительными свойствами. Совместное применение присадки ДФ-11 с 2.2-диметил-

4-бутокситиокарбонилтиометил-1,3-диоксоланом показало, что они довольно удачно сочетаются: диаметр пятна износа (Ди) снижается до 45 мм, что находится в пределах допустимых норм.

На основании положительных результатов исследований можно судить о перспективности использования синтезированных соединений в качестве присадок к индустриальным маслам, что так же подтверждается, сравнительными испытаниями с товарными маслами ИНСП-40 и редуторным маслом ИТД-32, результаты трибологических свойств которых представлены в таблице, так предлагаемая нами композиция:

И-40А + 5% 2.2-диметил-4-бутокситиокарбонилтиометил-1.3-диоксолан + 1.5% ДФ-11 по основным показателям качества несколько превосходит указанные товарные масла. Следовательно, ксантогенатометилированные 1.3-диоксоланы могут быть использованы как качественные компоненты масел ИНСП-40 (ТУ 0253-007-00151911-93) и ИТД-32 (ГОСТ 174794-87).

Изучение коррозионности синтезированных соединений по ГОСТ 2917-76 показало, что эти соединения коррозионно не агрессивны, так как коррозия находится в пределах допустимых норм 2а.

Выводы

Таким образом, получены новые 2.2-диалкил-4-бутокси (этокси) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы, на основе легкодоступного и дешевого сырья- глицерина.

Исследованием смазывающей эффективности соединений было установлено, что противозадирные свойства зависят от длины радикалов, связанных с основным фрагментом молекулы и концентраций соединений в масле. Противоизносные свойства соединений можно улучшить, сочетанием их с многофункциональной присадкой ДФ-11. На основании сравнительных исследований с товарными маслами ИНСП-40 и ИТД-32 2.2-диалкил-4-бутокси (этокси) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы могут быть успешно использованы для изготовления индустриальных масел этих марок.

Литература

1. R.T.Dickenstaff, S.M.Brandstadter, E.Foster, S.Reddy, R.Witt. Potential radioprotective agents. 3. Ketals, monothioketals, and dithioketals //Eng. Chem. Res. -1993. -V. 32. -№ 11. -P. 2455-2456.
2. S.V.Ley, H.W.M.Priepke. Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von Streptococci der Gruppe B unter Verwendung Cyclohex-an-1.2-diacetal (CDA)-geschützter Rhamnoside //Angew. Chem. -1994. -Issue 21. -V.106. -P. 2412-2414.
3. E.Garcia, M.Laca, E.Perez, A.Garrido, I.Peinado. New Class of Acetal Derived from Glyc-erin as a Biodiesel Fuel Component //Energy&Fuels. -2008. -V. 22. -№ 6. -P. 4274-4280.
4. Пат. РФ №2365617. Октаноповышающая добавка к бензину /С.Д.Варфоломеев, Г.А.Никифоров, В.Б.Вольева, Г.Г.Макаров, Л.И.Трусов. 2009.
5. А.Л.Максимов, А.И.Нехаев, Д.С.Шляхтицев, С.Д.Варфоломеев, В.Б.Вольева, Г.А.Никифоров. Синтез компонентов моторных топлив на основе возобновляемого сырья: тенденции и перспективы // Нефтехимия. -2010. -Т. 50. -№ 5. -С. 339-345.
6. Д.Н.Рамазанов, А.Джумбе, А.И.Нехаев, В.О.Самойлов, А.Л.Максимов, Е.В.Егорова. Взаимодействие глицерина с ацетоном в присутствии этиленгликоля // Нефтехимия. -2015. -Т. 55. -№ 2. -С. 148.
7. М.В.Рубцов, А.Г.Байчиков. Синтетические химико-фармацевтические препараты. М.: Изд. «Медицина». 1971, С. 11.
8. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия. 1968, С. 356.
9. Справочник химика. Химия и технология. С.40
10. А.с. №671241. Способ получения замещенных оксиметилловых эфиров ксантогеновых кислот /Н.П.Мустафаев, М.Р.Сафарова. Новоторжина. 1979 (СССР).

References

1. R.T.Dickenstaff, S.M.Brandstadter, E.Foster, S.Reddy, R.Witt. Potential radioprotective agents. 3. Ketals, monothioketals, and dithioketals //Eng. Chem. Res. -1993. -V. 32. -№ 11. -P. 2455-2456.
2. S.V.Ley, H.W.M.Priepke. Eintopfsynthese einer Trisaccharideinheit des gemeinen Polysaccharid-Antigens von Streptococci der Gruppe B unter Verwendung Cyclohex-an-1.2-diacetal (CDA)-geschützter Rhamnoside //Angew. Chem. -1994. -Issue 21. -V.106. -P. 2412-2414.
3. E.Garcia, M.Laca, E.Perez, A.Garrido, I.Peinado. New Class of Acetal Derived from Glyc-erin as a Biodiesel Fuel Component //Energy&Fuels. -2008. -V. 22. -№ 6. -P. 4274-4280.
4. Pat. RF №2365617. Oktanopovyshayuschaya dobavka k benzinu /S.D.Varfolomeev, G.A.Nikiforov, V.B.Vol'eva, G.G.Makarov, L.I.Trusov. 2009.
5. A.L.Maksimov, A.I.Nehaev, D.S.Shlyahitsev, S.D.Varfolomeev, V.B.Vol'eva, G.A.Nikiforov. Sintez komponentov motornyh topliv na osnove vozobnovlyаемого syr'ya: tendencii i perspektivy // Neftehimiya. -2010. -T. 50. -№ 5. -S. 339-345.
6. D.N.Ramazanov, A.Dzhumbe, A.I.Nehaev, V.O.Samajlov, A.L.Maksimov, E.V.Egorova. Vzaimodejstvie glicerina s acetonom v prisutstvii `etilenglikolya // Neftehimiya. -2015. -T. 55. -№ 2. -S. 148.
7. M.V.Rubcov, A.G.Bajchikov. Sinteticheskie himiko-farmaceuticheskie preparaty. M.: Izd. «Medicina». 1971, S. 11.
8. Vejgand-Hil'getag. Metody `eksperimenta v organicheskoy himii. M.: Himiya. 1968, S. 356.
9. Spravochnik himika. Himiya i tehnologiya. S.40
10. A.s. №671241. Sposob polucheniya zameschennyh oksimetilovyh `efirov ksantogenovyh kislot /N.P.Mustafaev, M.R.Safarova. Novotorzhina. 1979 (SSSR).

Ксантогенатометилированные 1.3-диоксоланы в качестве присадок к смазочным маслам

*Н.П.Мустафеев, Н.Н.Новоторжина, Г.Г.Исмаилова, Б.И.Мусаева,
М.Р.Сафарова, Г.А.Гахраманова, И.П.Исмаилов*
Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Впервые в присутствии катализатора п-толуолсульфокислоты ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) получены 2.2-диалкил-4-бутокси (этоксид) тиокарбонилтиометил-1.3-диоксоланы ксантогенатометилированием диоксолонов. Проведено исследование синтезированных соединений в качестве присадок к промышленным маслам, выявлена их высокая противозадирная эффективность и возможность использования в качестве приемлемых компонентов при изготовлении промышленного масла ИНСП-40, применяемого для смазывания легко- и средненагруженных горизонтальных направляющих и редукторного масла ИТД-32 для смазывания зубчатых передач и других элементов промышленного оборудования.

Ключевые слова: ксантогенатометилирование; глицерин; ацеталь; присадки.

Ksantogenatmetilləşmiş 1.3-dioksalanlar əsaslı sürtük yağları aşqarları

*N.P.Mustafayev, N.N.Novotorjina, H.H.İsmaylova, B.İ.Musayev,
M.R.Safarova, Q.A.Qəhrəmanova, İ.P.İsmaylov*
Akad. A.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu AMEA,
Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Dioksalanların ksantogenatmetilləşdirilməsi ilə ilk dəfə olaraq p-toluolsulfoturşu katalizatoru ($\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) iştirakında 2.2-dialkil-4-butoksi (etoksi) tiyokarboniltiometil-1.3-dioksolan alınmışdır. Sintez edilmiş birləşmələrin sənaye yağları üçün aşqarlar kimi tədqiq olunmuş, onların parçalanma əleyhinə yüksək effektivliyi və INSP-40 sənaye yağı istehsalında, ITD-32 reduktor yağı istehsalında münasib komponentlər kimi istifadə olma imkanı verilmişdir.

Açar sözlər: ksantogenatmetilləşmə; qliserin; asetal; aşqarlar.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

SPECTROSCOPIC RESEARCH OF POLYISOBUTYLENE DESTROYED BY DESTRUCTION

F.A.Novrusova, Kh.Sh.Hajiahmadzadeh*, E.T.Bagirova

*M.F.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry,
NAS of Azerbaijan Baku, Azerbaijan*

Abstract

The temperature dependence of specific heat of poly(isobutene) degraded under the action of strong Lewis acids has been investigated. From the calculated thermodynamic parameters have been drawn conclusions on the structural conversions of the macromolecules in the process of catalytic degradation. By means of ^{13}C NMR the formation of branched macro- molecules was shown. On the basis of the results a degradation mechanism for poly (isobutene) is suggested.

Keywords:

^{13}C nuclear magnetic resonance spectra;
Catalyst;
Polyisobutylene;
Lewis acids;
Polyolefin; Cationic;
Ion-coordination;
Free radical;
Carbocation.

Introduction

Previously in [1] we found out that catalytic degradation of poly(isobutene) (PIB) under the action of strong Lewis acids (LA) (AlBr_3 , AlCl_3 , AlEtCl_2) under mild conditions of 20 to 60 °C takes place according to the radical-chain mechanism. It is known that in radical-chain polymerization, together with the primary reaction, secondary reactions of chain branching take place, which result in substantial structural conversions [5-7]. To identify the peculiarities of structure formation in the process of PIB catalytic degradation under LA action calorimetric and ^{13}C NMR investigations of degradation PIB were carried out.

From calorimetric studies, it is clear that the process of weakening of the catalyst layer with the help of powerful Lewis acids is subjected to a continuous structural change from the line of polyisobutylene structure and branched macromolecules.

The importance of work confirms ^{13}C nuclear magnetic resonance information, the origin of branched macromolecules and the presence of segregated polyisobutylenes in macromolecules the radical-chain

mechanism of macromolecules disintegration with the action of Lewis acids. [2]

Experimental

Experiments were conducted at 20-60 °C in a vacuum. Pressure is ($\approx 10^{-3}$ mmHg). The solvents are hexane and decane. Catalysts (AlEtCl_2 , AlBr_3 , AlCl_3) were used. For 20 °C solvent n-hexane was taken, but for 40 °C solvent decane was taken. [PIB] is – 0.8 g, total volume is 34 ml τ - 1, 3, 5 hours. Density of the catalyst was equal to 0.013 mol/l and $2 \cdot 10^{-2}$ mol/l and $2.7 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Deactivation of the reaction system was carried out with methanol. Precipitated polymer was separated from substrate in a glass filter. Then rubber-like polymer was filtered using water pump, dissolved in normal hexane. Such precipitation process was repeated 3-4 times. Separated polymer was dried in a furnace at 40 °C in $\approx 10^{-3}$ mmHg. After separation of a substrate polymer it was analyzed to check the formation of oligomer products. This was conducted by evaporation of a solvent and NMR method.

Calorimetric and (NMR) studies have been conducted to investigate the changes of the structure of product. The temperature dependence of C_p was studied in a low temperature vacuum adiabatic calorimeter

*E-mail: heyat_mm@mail.ru

with automatic control of adiabatic conditions within the temperature range of 55 to 300 K. The procedure for C_p measurement and the apparatus were described in [6]. The mass of the copper cell was equal to $\approx 6 \cdot 10^{-3}$ kg; the batches of studied PIB samples were about 10^{-3} kg. The error of C_p determination was less than 1%. By means of graphic integration of $C_p = f(T)$ and

$C_p = f(\ln T)$ the functions $H(T) - H(O)$ and $S(T) - S(0)$ were calculated. T_g was calculated from the relation $S(T) - S(0) = f(T)$.

^{13}C NMR spectra were recorded with the spectrometer «Bruker» WP3-200 SU (200.13 MHz). Tetramethylsilane and deuterobenzene were used as internal standard and solvent, respectively.

Results and discussion

The thermodynamic properties of the studied PIB, which were different from each other only in their treatment conditions, were correlated with AlEtCl_2 concentration and degradation duration. Temperature dependence of C_p for the studied PIB samples and calculated thermodynamic parameters are presented in figure 1 and table 1.

The analysis of the C_p curves for initial and degraded PIB shows their sharp distinctions, in particular in the viscoelastic state (≈ 200 to 300 K). C_p of degraded PIB (2 to 5) have low values in comparison with C_p of the initial PIB (O), while C_p of the degraded PIB (1, 6 to 9) have high values in comparison with C_p of samples 2 to 5 and initial PIB. Such sharp distinction in C_p of the degraded and initial samples apparently indicate that in the degradation process

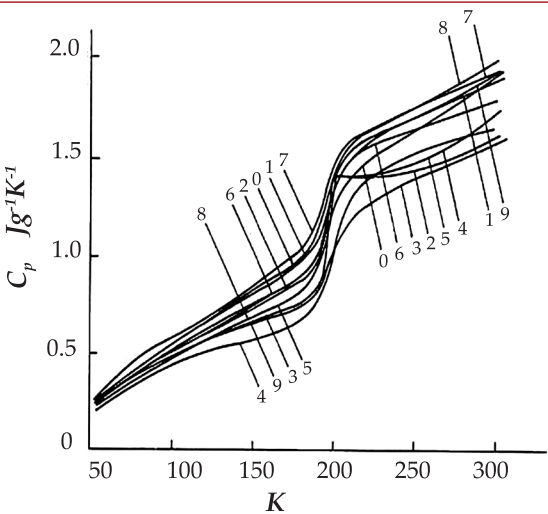


Fig.1. Temperature dependences of C_p for initial and degraded PIB samples. Numbers on the curves correspond to the numbers in table 1

the PIB structure undergoes substantial changes. It may be supposed that in the degradation process the production of branched macromolecules takes place, as well as decomposition of longer linear macromolecules into some smaller linear macromolecules, which can also differ by the bond type of repeated monomer segments. The origin of such morphological structures is likely to determine the thermodynamic parameters of the studied PIB samples (tabl.1). The production of crosslinking (gels) in the degradation process under the investigated conditions has not been observed [9-10].

The well-known fact that the thermodynamic parameters of macromolecules are directly connected with

Experimental data and thermodynamic parameters of initial degraded PIB [PIB] = 3.8 wt %; T = 20 °C Initial PIB: $C_p(300) = 1.823$ J/g.K; $H(300) - H(55) = 263.8$ J/g; $S(300) - S(55) = 1.430$ J/g.K; T = 200 K								Table 1
Nº	[AlEtCl ₂] × 10 ² mol/l	Reaction time, in h	T = 60 KJ/g .K	C_p T = 150 KJ/g .K	T = 250 KJ/g .K	S(300) - S(55) J/g .K	H(300) - H(55) J/g	T _s K
1	0.05	1	0.275	0.731	1.643	1.382	256.7	201
2	0.27	1	0.195	0.842	1.707	1.510	276.2	200
3	1.3	1	0.254	0.558	1.545	1.206	225.0	202
4	0.5	3	0.285	0.794	1.756	1.469	273.7	200
5	0.27	3	0.233	0.749	1.445	1.297	237.6	202
6	1.3	3	0.275	0.734	1.478	1.335	242.5	200
7	0.05	10	0.251	0.730	1.709	1.375	260.4	201
8	0.27	10	0.205	0.644	1.377	1.182	218.6	203
9	1.3	10	0.283	0.835	1.725	1.487	273.8	201

their dynamic and morphological structures [4-7] allows to explain the difference of the calculated thermodynamic parameters of the studied PIB samples. High C_p values of degraded samples (1, 6 to 9) in comparison with the initial PIB can evidence that the intermolecular interaction forces in these samples decrease due to the decomposition of long linear macromolecules into linear macromolecules of smaller size. Temperature increase results in the intensification of relaxation processes, which predetermine a labile dynamic structure and rising of C_p both in Tg region and in viscoelastic state. Low C_p values of degraded PIB samples (2 to 5) in relation to C_p of the initial (0) and degraded samples (1, 6 to P) can be attributed to the growth of intermolecular interaction. The growth of intermolecular interaction in saturated polyolefines including PIB can be explained only by the production of branching's leading to the so-called physical crosslinking, which imparts some hardness to the macromolecular structural elements due to the decrease of the frequencies of their oscillating motion. The more branching's there are in the macromolecule and the harder is the macromolecule, the lower is its specific heat [9-10]. Branching's that determine the physical crosslinking result also in the

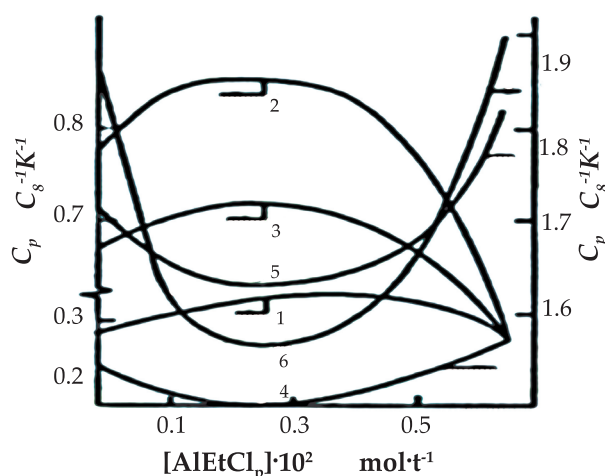


Fig.2. Dependence of C_p of degraded PIB produced at various catalyst concentrations, reaction times, and temperatures.

1 - 60 K, 1 h; 2 - 150 K, 1 h; 3 - 250 K, 1 h;
4 - 60 K, 10 h; 5 - 150 K, 10 h; 6 - 250 K, 10 h

diminishing of the entropy parameter, for example in the samples 2 to 5.

On the contrary, in the samples 1.6 to 9 the entropy value grows, and this can be explained by the fact that in them the atomic-molecular motion of both structural elements

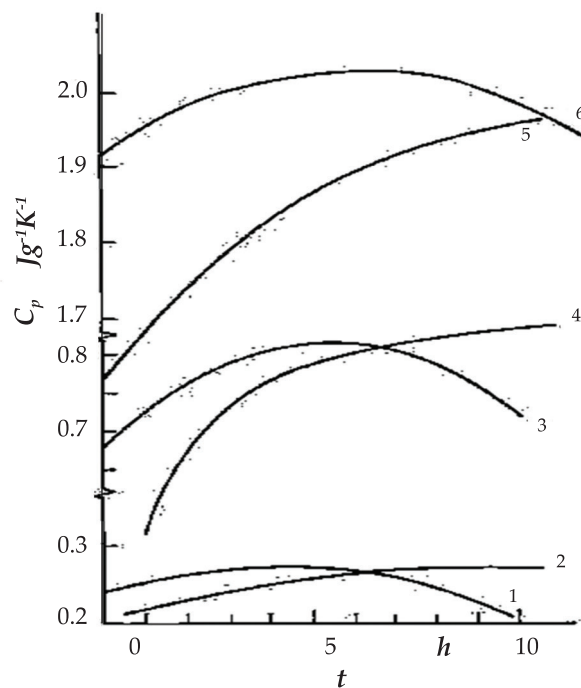


Fig.3. Dependence of C_p of degraded PIB on degradation time.

1, 3, 5 - $[AlEtCl_2]=9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}^{-1}$,
2, 4, 6 - $[AlEtCl_2]=2.3 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}^{-1}$.
1, 2 - $T=60 \text{ K}$; 3, 4 - $T=150 \text{ K}$; 5, 6 - $T=300 \text{ K}$

and macromolecules on the whole is not hindered due to the labile dynamic structure.

The structural variations in the PIB macrochain are in direct relation both to the degradation duration and to the catalyst concentration (tbl.1).

According to the data for C_p changes, the optimization of catalytic degradation becomes possible depending on the above mentioned degradation parameters. That is of great importance for the control of structure formation processes.

Figures 2 and 3 show C_p diagrams for degraded PIB versus catalyst concentration and degradation time, respectively. On the C_p diagram in figure 2, plotted for three temperatures of 60, 150 and 250 K one can see distinctly the extremal dependences of C_p , maximum and minimum of which fall on the average catalyst concentration $0.27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$. If one takes into account that the less C_p the stronger is the macromolecule interaction [3], then the conclusion can be drawn from this diagram that to get a stable structure at the degradation time of 1 h a high catalyst concentration of $0.13 \cdot 10^{-1} \text{ mol/l}$ is required. During 10 h more stable PIB is formed at the average catalyst concentration of $0.27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Figure 3 shows C_p diagrams for the two

extreme catalyst concentrations $0.5 \cdot 10^{-3}$ and $0.13 \cdot 10^{-1}$ mol/l. C_p curves of PIB samples produced at a low catalyst concentration have a maximum at the degradation duration of 5 h, but C_p of PIB samples produced at high catalyst concentration exhibit monotonous C_p rise with degradation duration. The analysis of these curves (fig.3) allows drawing the conclusion that at low catalyst concentration PIB undergoes considerable degradation (i.e. structure conversions) at the degradation duration 5h, but at high catalyst concentration the longer degradation duration, the greater are the structure conversions. Thus, it becomes obvious from the calorimetric investigations that PIB structure in the process of catalytic degradation under the action of strong LA undergoes substantial structural transformations to form both linear and branched macromolecules.

To study the peculiarities of structural transformations, investigations of degraded PIB microstructure have been carried out by means of ^{13}C -NMR. It is known that for polymers with a high stereo regularity interpretation of ^{13}C -NMR spectra can be based on the structure of a single repeating segment. [7] In this case, as the experience shows, the chemical shifts of carbon atoms reflect some averaged segment surrounding conditions over all conformation states. When analyzing monomer sequences the procedure of shift prediction can be successfully applied by calculation of the following *Lindeman-Adams* scheme with the help of the relationship

$$\delta(k) = \beta_s + \sum_{M=2}^4 D_M A_{SM} + \lambda_s N_{kp} + \Delta_s N_{kp}$$

where $\delta(k)$ is the chemical shift of the k -th carbon atom, β_s , A_s , γ_s and Δ_s are constants, D_M is the number of carbon atoms which have M attached carbon atoms and are bonded to the k -th carbon atom; S is the number of carbon atoms, bonded to the k -th atom, N_{kp} is the number of carbon atoms within the distance of P bonds from the k -th carbon atom.

Table 2 shows experimental and calculated values of chemical shifts for the carbon atoms of the PIB elementary segment. The difference between calculated and experimental values of chemical shifts with respect to the data for the carbon atoms $-\text{CH}_2-$, $>\text{C}<$, and $-\text{CH}_3$ is 5.3, 1.8, and 2.1 ppm, respectively. The experimental chemical shifts are displaced towards weak field, and if one takes into consideration that large shifts towards weak

field are typical of α - and β - substitution and that in case of γ - substitution the shift must take place in the opposite direction, then

Table 2
Experimental and calculated values of chemical shifts of carbon atoms of the PIB elementary segment

carbon atom	Chemical shifts		
	experimental ⁽¹⁾ ppm	calculated ⁽¹⁾ ppm	experimental ⁽²⁾ ppm
$-\text{CH}_2-$	59.6	54.3	59.5
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	38.2	36.4	38.3
$-\text{CH}_3$	31.3	29.2	31.6

these differences between experimental and calculated chemical shifts can be attributed to the absence of correction both for the polymer chain length and its confirmation in the calculation.

Nevertheless, ^{13}C -NMR spectra of PIB are well interpreted within the model of one repeated segment, in which the contributions of monomer units to the chemical shifts are additive. Figure 4 illustrates ^{13}C -NMR spectra of degraded PIB. The spectra of the initial and of the degraded PIB are substantially different. The resonance signals of carbon atoms of the repeating unit display slight shifts towards weak field. The value of this shift changing from sample to sample is not equal for various atoms of one unit. It is 0.8, 0.6 and 0.4 ppm for groups $-\text{CH}_2-$, $>\text{C}<$, and $-\text{CH}_3$, respectively (table 3). The fact that the value of resonance signal shift does not change from sample to sample seems to demonstrate, first, a single degradation mechanism and, second, this can result from conformation changes in PIB microstructure as well, the occurrence of which is also a consequence of a single mechanism of catalytic polymer conversion.

Taking into account the radical-chain mechanism of PIB macromolecule decomposition under the action of LA as established previously [1-3], one can suppose the realization of probable structures shown in Scheme 1.

Table 4 illustrates the values of chemical shift for carbon atoms of all tree structures, calculated after the *Lindeman-Adams* equation and values of chemical shift corrected with experimental data by the method of graphic

Table 3

Chemical shifts of resonance signals in the ^{13}C -NMR spectra of degraded

Signal №	Chemikal shift			
	Initial PIB ppm	I ppm	II ppm	III ppm
1	59.9 ⁽¹⁾	60.2	60.3 ⁽¹⁾	60.3 ⁽¹⁾
2	38.3 ⁽¹⁾	60.0	59.8	59.9
3	31.6 ⁽¹⁾	57.4	51.5	50.0
4		51.7	45.0	43.1
5		48.2	38.9 ⁽¹⁾	39.7
6		40.8	38.4	39.4
7		39.1	32.0 ⁽⁰⁾	38.9 ⁽¹⁾
8		38.9 ⁽¹⁾	31.2	32.9
9		38.6		32.5
10		32.0 ⁽¹⁾		32.0 ⁽¹⁾
11		31.6		
12		25.5		

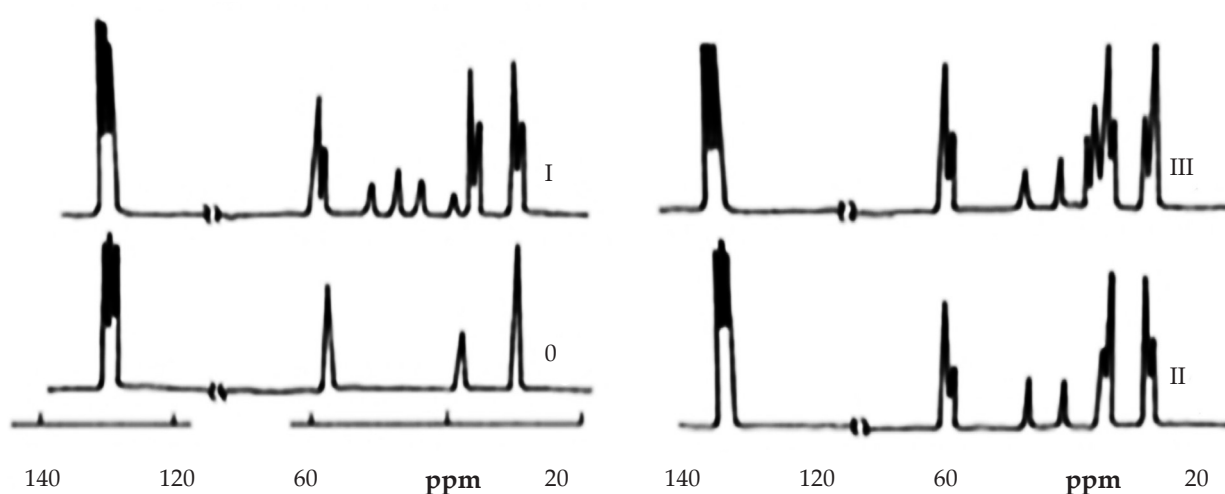


Fig.4. ^{13}C -NMR spectra of the initial PIB (0) and of degraded PIB
Degradation conditions:

I - $[\text{PIB}] = 1.43 \text{ wt } \%$; $[\text{AlEtCl}_2] = 0.27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1 \text{ h}$

II - $[\text{PIB}] = 3.8 \text{ wt } \%$; $[\text{AlEtCl}_2] = 0.27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$

III - $[\text{PIB}] = 3.8 \text{ wt } \%$; $[\text{AlEtCl}_2] = 0.27 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 3 \text{ h}$

extrapolation with respect to the carbon atom signals of a repeated segment [8].

Analyzing the data of tables 3 and 4 one can affirm that in the samples under study the structure (2) is mainly realized. It is particularly distinctly confirmed for the PIB1 sample.

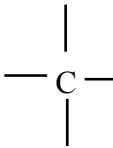
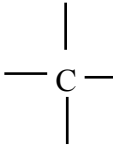
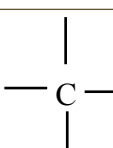
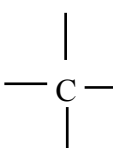
For the PIBIII sample realization of structure (3) can be probably considered. A thorough analysis of ^{13}C -NMR spectra for degraded PIB allows to conclude that in the process of catalytic degradation the PIB structure undergoes considerable changes confirming

the results of calorimetric investigations to form branched macromolecules [4].

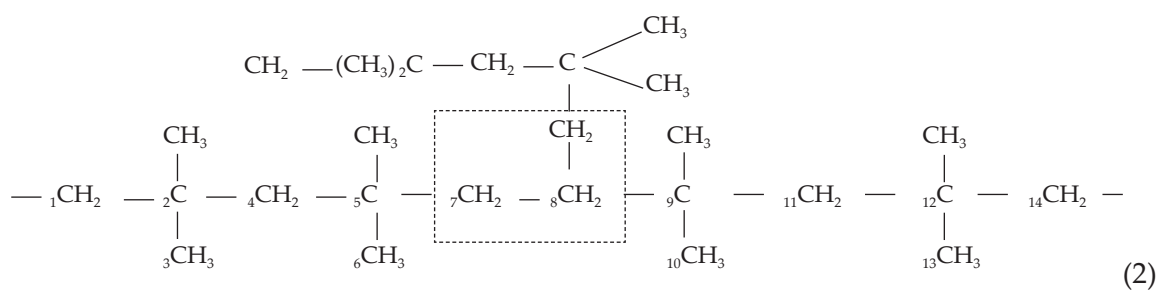
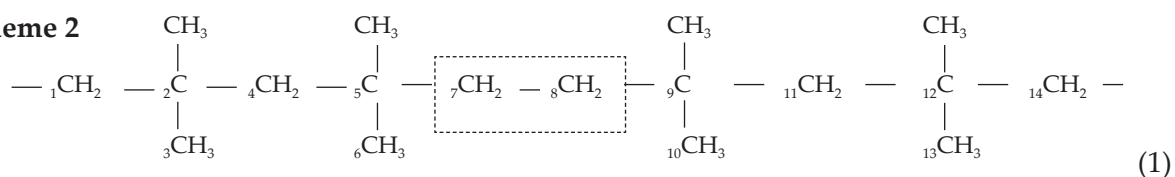
Structures (2) and (3) are derivatives of structure (1) and therefore their production can be shown by the structural conversions of PIB as a result of catalytic decomposition (Scheme 2). Thus, the ^{13}C -NMR data, namely production of branched macromolecules and occurrence of degradative PIB segments in the macromolecules, confirm a radical chain mechanism of catalytic decomposition of the macromolecule under the action of strong Lewis acids [2] (Scheme 3).

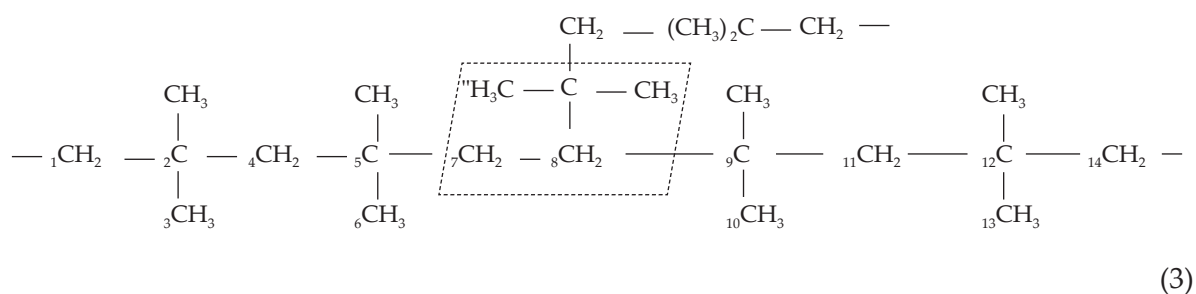
Table 4

Calculated values of chemical shifts of carbon atoms

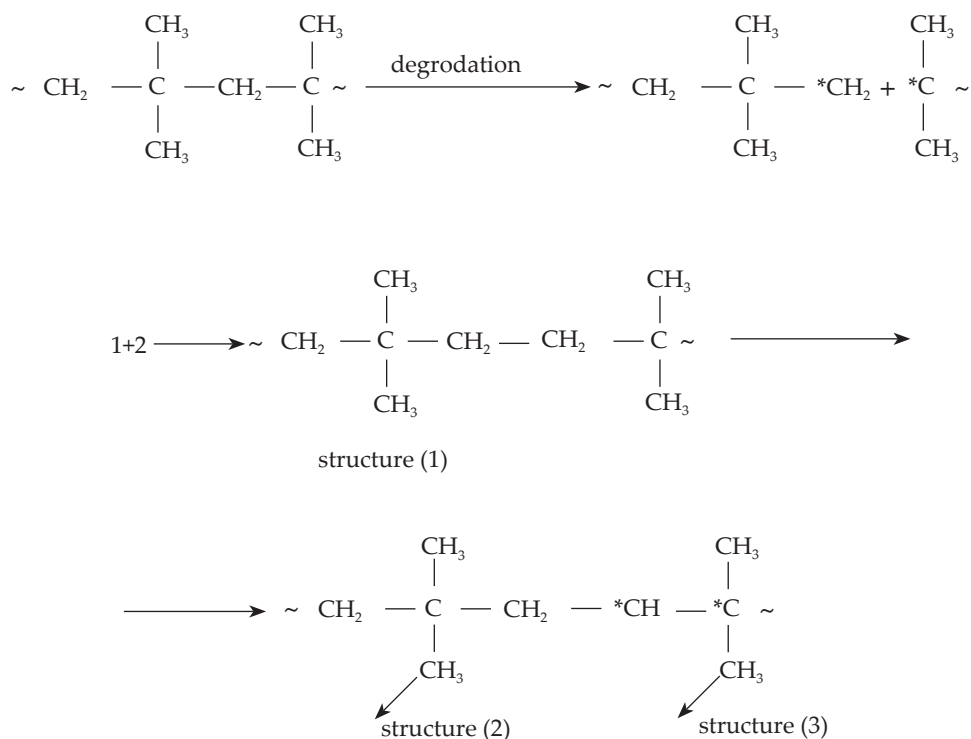
Carbon atom	Fragment	Chemikal shifts					
		Structure (1)		Structure (2)		Structure (3)	
		calculated ppm	graphic extrapol-on ppm	calculated ppm	graphic extrapol-on ppm	calculated ppm	graphic extrapol-on ppm
C ₁	—CH ₂ —	54.32	59.3	59.32	59.3	54.32	59.3
C ₂		36.37	39.4	36.37	39.4	36.37	39.4
C ₃	—CH ₃	29.24	31.2	29.24	31.2	29.24	31.2
C ₄	—CH ₂ —	53.82	58.8	54.09	59.2	54.07	59.1
C ₅		35.01	37.9	35.69	38.6	35.69	38.6
C ₆	—CH ₃	28.26	30.03	28.75	30.8	28.75	30.08
C ₇	—CH ₂ —	36.76	40.0	41.77	45.6	35.89	38.9
C ₈	—CH	—	—	36.87	40.01	49.11	53.7
C ₉		—	—	37.39	40.5	38.75	42.2
C ₁₀	—CH ₃	—	—	25.76	27.5	26.74	28.5
C ₁₁	— CH ₂ —	—	—	51.38	56.3	51.88	56.8
C ₁₂		—	—	36.37	39.4	36.37	39.4
C ₁₃	—CH ₃	—	—	29.24	31.2	29.24	31.2
C ₁₄	—CH ₂ —	—	—	54.32	59.3	54.32	59.3

Scheme 2

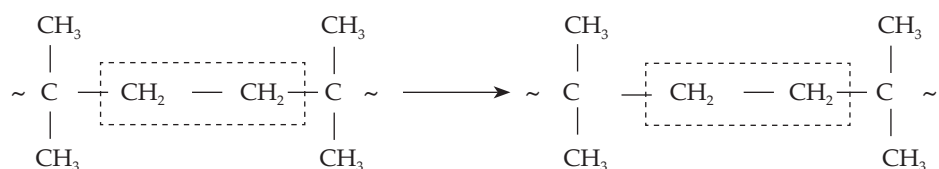




Scheme 2



Scheme 3



Result

1. It is known that to the initial reaction of polymerization with the radical chain mechanisms, secondary reactions occur resulting in a strong structural change occur.

2. By the effects of Lewis acids calorimetric and ^{13}C -NMR nuclear magnetic resonance studies have been conducted to detect the characteristics of structural formation in the process of catalytic destruction of polyisobutylene

Литература

1. В.С.Бырихин, А.И.Несмелов, Е.В.Лузганова, Е.А.Федрова, В.П.Зубов. О механизме низкотемпературной катионной полимеризации углеводородных мономеров под действием каталитических систем, состоящих из кислот Льюиса и катиногенных сокатализаторов //Высокомолек.соед. -2005. -Т.47. -№9. -С.1613-1620.
2. Q.İ.Kəlbəliyev, F.Ə.Novruzova, X.Ş.Hacıəhmədşadə. Poliizobutilenin katalitik destruksiyasında özlülüyün müxtəlif parametrlərdən asılılığı. //Azərbaycan Neft təsərrüfatı. -2012. -№ 1. -С.64-66.
3. Н.Г.Гейлорд, Г.Ф.Марк. Линейные и стереорегулярные полимеры. М., 1962. с.342
4. Энциклопедия Полимеров. Т.3.М.,1977. с.1002
5. Н.Грасси, Д.Ж.Скотт. Деструкция и стабилизация полимеров: Пер. с англ., М.: Мир, 1988.
6. F.R.Khalafov, F.A.Novruzova, B.A.Krentsel, E.A.Agaeva, O.I.Jafarov. Catalyticdegradationofpolyolefinsundertheactionof Friedel-Craftscatalystsin solution 2.Investigationof structural peculiarities of deg-raided polyisobutene by lowtemp. calorimetric and ^{13}C -NMR. To «Act Polymerica» -1992. -B 43,2. -P.102—106. FRG.
7. Y.M.Bilalov, F.İ.Hüseynov, L.M.Abbasova. Modifikasiya edilmiş polimer kompozisiyaları. Bakı: 2002, -S.8-14.
8. А.В.Суворов, А.Б.Никольский. Общая химия. М., 1995, С.624
9. Н.Грасси, Д.Ж.Скотт. Деструкция и стабилизация полимеров: Пер. с англ., М.: Мир, 1988, С.246
10. Б.Г.Беленький, Л.З.Виленчик. Хроматография полимеров. – М.: Химия, 1978, С.189.

References

1. V.S.Byrihin, A.I.Nesmelov, E.V.Luzganova, E.A.Fedrova, V.P.Zubov. O mehanizme nizkotemperaturnoj kationnoj polimerizacii uglevodorodnyh monomerov pod dejstviem kataliticheskix sistem, sostoyaschih iz kislot L'yuisa i kationogennyh sokatalizatorov //Vysokomolek.soed. -2005. -T.47. -№9. -S.1613-1620.
2. Q.İ.Kəlbəliyev, F.Ə.Novruzova, X.Ş.Hacıəhmədşadə. Poliizobutilenin katalitik destruksiyasında özlülüyün müxtəlif parametrlərdən asılılığı. //Azərbaycan Neft təsərrüfatı. -2012. -№ 1. -С.64-66.
3. N.G.Gejlord, G.F.Mark. Linejnye i stereoregulyarnye polimery. M., 1962. s.342
4. `Enciklopediya Polimerov. T.3.M.,1977. s.1002
5. N.Grassi, D.Zh.Skott. Destrukciya i stabilizaciya polimerov: Per. s angl., M.: Mir, 1988.
6. F.R.Khalafov, F.A.Novruzova, B.A.Krentsel, E.A.Agaeva, O.I.Jafarov. Catalyticdegradationofpolyolefinsundertheactionof Friedel-Craftscatalystsin solution 2.Investigationof structural peculiarities of deg-raided polyisobutene by lowtemp. calorimetric and ^{13}C -NMR. To «Act Polymerica» -1992. -B 43,2. -P.102—106. FRG.
7. Y.M.Bilalov, F.İ.Hüseynov, L.M.Abbasova. Modifikasiya edilmiş polimer kompozisiyaları. Bakı: 2002, -S.8-14.
8. А.В.Суворов, А.Б.Никольский. Obschaya ximiya. M., 1995, C.624
9. N.Grassi, D.Zh.Skott. Destrukciya i stabilizaciya polimerov: Per. s angl., M.: Mir, 1988, C.246
10. B.G.Belen'kij, L.Z.Vilenchik. Hromatografiya polimerov. - M.: Himiya, 1978, C.189.

Спектроскопические исследования полиизобутилена разрушенного деструкцией

Ф.А.Новрузова, Х.Ш.Гаджихмедзаде, Э.Т.Багирова
Институт катализа и неорганической химии
им. акад. М.Нагиева НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Изучены термодинамические функциональные исследования деструктированного полиизобутилена под действием сильных кислот Льюиса при низкотемпературной и вакуумной адиабатической калориметрии. Структурные изменения макромолекул при низкой плотности катализатора основаны на вычисленных термодинамических результатах. ^{13}C -NMR показана структура разветвленных макромолекул через углерод-ядерный магнитный резонанс. В соответствии с результатами предлагается изменение механизма полиизобутилена.

Ключевые слова: ^{13}C -NMR спектры; катализатор; полиизобутилен; кислоты Льюиса; полиолефины; катион; ионная координация; свободные радикалы; карбокатион.

Desturuksiyaya məruz qalmış poliizobutilenin spektroskopik tədqiqatları

F.Ə.Novruzova, X.Ş.Hacıəhmədzaadə, E.T.Bağirova
Akad. M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-Kimya
İnstitutu AMEA, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Güclü Lyuis turşularının təsiri ilə desturuksiya olunmuş poliizobutilenin termodinamiki funksional araşdırmaları aşağı temperaturalı vakuum adiobatik kalorimetrdə öyrənilmişdir. Katalizatorun aşağı qatılığında makromolekullardakı struktur dəyişikliyi hesablanmış termodinamik nəticələr əsasında əldə edilir. ^{13}C -NMR karbon-nüvə maqnit rezonansı vasitəsilə şəxələnməmiş makromolekulların quruluşu göstərilir. Nəticələrə əsasən poliizobutilenin mexanizmindəki dəyişiklik təklif edilir.

Açar sözlər: ^{13}C -NMR spektri; katalizator; poliizobutilen; Lyuis turşuları; poliolefin; kation; ion-koordinasiya; sərbəst radikal; karbokation.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНАЯ АЗОТСОДЕРЖАЩАЯ АЛКИЛФЕНОЛЯТНАЯ ПРИСАДКА К МОТОРНЫМ МАСЛАМ

**А.К.Кязим-заде*, Э.А.Нагиева, А.А.Гадиров,
Р.А.Мамедова, Б.И.Абдуллаев, М.А.Мирзоева**

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

Multifunctional Nitrogen Containing Alkylphenolate Additive for Motor Oils

*A.K.Kazim-zadeh, E.A.Nagiyeva, A.A.Gadirov, R.A.Mammadova,
B.I.Abdullayev, M.A.Mirzoyeva*

Institute of Chemistry of Additives named after acad. A.M.Guliyev, Baku, Azerbaijan

Abstract

New multifunctional nitrogen containing alkylphenolate AKI-136 additive, preseviting itself as carbonated calcium salt of alkylphenol, formaldehyde and 4-aminopiridine was synthesis and research. AKI-136 additive was researched both in an individual form, and in the composition of M-10G2 engine oil. The research showed that AKI-136 additive possesses high thermooxidative, anticorrosion and detergent properties. It has been established that motor oil M-10G2 with AKI-136 additive possesses high functional properties and meets the requirements of GOST for this oil. The high functional properties of AKI-136 additive allow it to use for preparing modern motor oils.

Keywords:

Alkylphenol;
Formaldehyde;
4-Aminopiridine;
Additive;
Motor oil.

Введение

В условиях непрерывного совершенствования конструкций двигателей внутреннего сгорания приводит к ужесточению условий их эксплуатации, в связи с этим одновременно повышаются требования и к современным смазочным маслам.

Следует заметить, что выполнение повышенных норм на смазочные масла невозможно без применения каких-либо эффективных добавок или присадок, которые существенно изменяют их эксплуатационные свойства.

Одной из наиболее распространенных групп присадок, получивших промышленное применение, являются производные алкилфенолов. интерес к которым не ослабевает по настоящее время [1-3]. Это связано с тем, что высокощелочные алкилфенолятные присадки широко используются в качестве основного компонента при создании моторных масел различных групп [4-6].

Экспериментальная часть

В настоящей статье приведены результаты синтеза и исследования новой многофункциональной присадки АКІ-136, представляющей собой карбонатированную кальциевую соль продукта конденсации алкилфенола, формальдегида и 4-аминопиридина.

Синтез присадки АКІ-136 состоит из следующих стадий:

- последовательная конденсация додецилфенола, формальдегида и 4-аминопиридина (соотношение реагентов алкилфенол:формальдегид: 4-аминопиридин, г –100:30:9.4);
- нейтрализация продукта конденсации ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, г –40);
- карбонатация продукта нейтрализации (5 г промотора, подача CO_2 в течение 4.5 часов);
- сушка продукта карбонатации и центрифугирование (отделение от механических примесей) (рис.).

Присадка представляет собой коллоидные дисперсии, стабилизированные алкилфенолятом кальция с щелочным числом

*E-mail: aki05@mail.ru

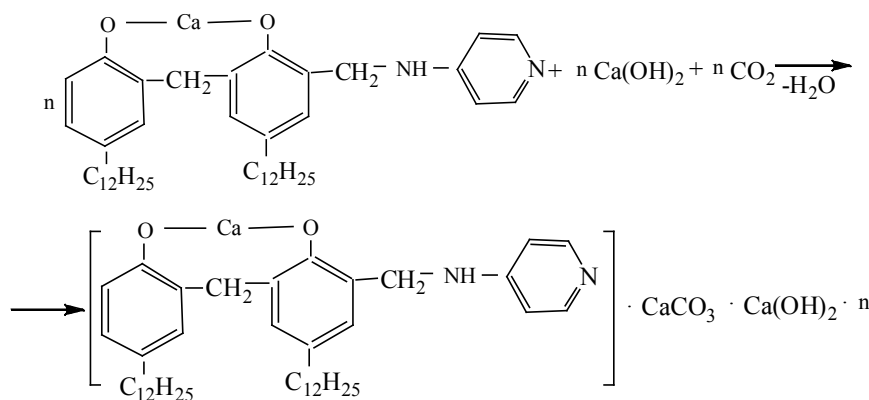


Рис. Предполагаемая схема реакции

135-160 мгКОН/г.

Обсуждение результатов

Физико-химические и функциональные свойства присадки АКІ-136 представлены в таблице 1, в которой для сравнения приведены результаты испытаний товарных присадок ВНИИНП-714, ОЛОА-218А (карбонатированные сульфиды алкилфенолята кальция)

Как видно из данных таблицы 1, присадка АКІ-136 по антиокислительным, антикоррозионным свойствам превосходит присадки ВНИИНП-714 и ОЛОА-218А.

Так, в случае применения присадки АКІ-136 коррозия масла составляет 0.2-0.5г/м², количество осадка окисленного

масла 0.1-0.05%, в то время как для присадок ВНИИНП-714 и ОЛОА-218А коррозия 7.5 и 9.6г/м², количество осадка 0.47, 0.45% соответственно.

Испытания проводились стандартными методами (табл.2.).

Присадка АКІ-136 изучена также в составе смазочной композиции М-10Г2, где для сравнения даны результаты лабораторных испытаний масла этой же серии фирмы «Shell».

Как видно из данных таблицы 2, масло М-10Г2 с присадкой АКІ-136 отличается хорошими функциональными свойствами, отвечает требованиям ГОСТ 8581-92 на это масло и не уступает по качеству зарубежному аналогу фирмы «Shell».

Физико-химические и функциональные свойства присадки АКІ-136 в сравнении с аналогами

Таблица 1

Присадки	Щелочное число, мгКОН/г	Сульфатная зольность, %	Кинематическая вязкость мм ² /с	Масло М-8 + 5% присадки		
				Коррозионность (на свинцовых пластин-ках), г/м ²	Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО 30 ч осадок,%)	Моющее свойства (по ПЗВ) балл
АКІ-136	158.2	17.2	58.8	0.2	0.05	0.5
АКІ-136	149.4	16.1	55.4	0.5	0.1	0.5
ВНИИНП-714	155	20.5	65.8	7.5	0.47	0.5
ОЛОА-218А	147	17.6	—	9.6	0.45	0.5

Выводы

Исследования показали, что присадка АКІ-136 обладает высокими антикоррозионными, антиокислительными и моющими свойствами и в сочетании с другими товарными присадками позволяет создать моторные масла на уровне зарубежных аналогов.

Таблица 2

Физико-химические и функциональные свойства моторного масла М-10Г₂

Показатели	ГОСТ 8581-92 (норма)	Опытное масло	Товарное масло М-10Г ₂	Shell Rimula C30	Методы испытаний	
					ГОСТ	АСТМ
Вязкость кинематическая, при 100 °С, мм ² /с	11.0±0.5	11.48	11.5	10.8	33	Д 445
Индекс вязкости, не менее	85	92	90	102	25371	Д 2270
Щелочное число, мгКОН/г, не менее	6.0	8.1	7.2	9.4	11362	Д 2896
Зольность сульфатная, %, не менее	1.65	1.3	1.28	1.3	12417	Д 874
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	205	220	220	202	4333	Д 92
Температура застывания, °С, не ниже	Минус 15	Минус 15	Минус 15	Минус 15	20287	Д 97
Индукционный период осадкообразования (ИПО 40 ч), выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	Выдерж.	11063	–
Коррозионность на свинцовых пластинках, г/м ² , не более	20	Отс.	5.2	Отс.	20502	Д 665 Вар.2
Моющие свойства (по ПЗВ), Балл. не более	1.0	0.5	0.5	0.5	5726	Д 892

Литература

1. Г.Н.Кириченко, В.И.Глазунова, А.А.Десяткин, А.Г.Ибрагимов, У.М.Джамиллов. Синтез новых полифункциональных присадок к смазочным маслам // Журнал прикладной химии. -2009. -Т 82. -№1. -С. 94-98
2. Л.С.Моисеева. Присадки многофункционального назначения-алкилфеноляты: совершенствование способов получения //Технология машиностроения. -2012. -№10. -С. 37-47
3. И.Е.Селезнева, А.Я.Левин, С.В.Монин. Дeterгентно-диспергирующие присадки к моторным маслам //Химия и технология топлив и масел. -1999. -№6. -С. 39-43
4. И.Е.Селезнева, А.Я.Левин, Г.Л.Трофимова, О.В.Иванова, Г.А.Будановская. Новая сверхщелочная алкилфенольная присадка к моторным маслам // Химия и технология топлив и масел. -2009. -№4. -С. 10-12.
5. А.К.Кязим-заде, Э.А.Нагиева, В.М.Фарзалиев. Моюще-диспергирующая алкилфенолятная присадка к моторным маслам //Нефтепереработка и нефтехимия. -2012. -№12. -С. 44-46.
6. Ə.K.Kazımzadə, E.Ə.Nağıyeva, Ə.Ə.Qədirov, R.Ə.Məmmədova, S.İ.Nəsirova. Çoxfunksiyalı alkilfenolyat aşqarı modifikasiyası //Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. -2016. -№5. -S. 44-46.

References

1. G.N.Kirichenko, V.I.Glazunova, A.A.Desyatkin, A.G.Ibragimov, U.M.Dzhamilov. Sintez novykh polifunktsional'nyh prisadok k smazochnym maslam //Zhurnal prikladnoy himii. -2009. -T 82. -№1. -S. 94-98
2. L.S.Moiseeva. Prisadki mnogofunktsional'nogo naznacheniya-alkilfenolyaty: sovershenstvovanie sposobov polucheniya //Tehnologiya mashinostroeniya. -2012. -№10. -S. 37-47
3. I.E.Selezneva, A.Ya.Levin, S.V.Monin. Detergentno-dispergiruyushchie prisadki k motornym maslam //Himiya i tehologiya topliv i masel. -1999. -№6. -S. 39-43
4. I.E.Selezneva, A.Ya.Levin, G.L.Trofimova, O.V.Ivanova, G.A.Budanovskaya. Novaya sverhschelochnaya alkilfenol'naya prisadka k motornym maslam // Himiya i tehnologiya topliv i masel. -2009. -№4. -S. 10-12.
5. A.K.Kyazim-zade, E.A.Nagieva, V.M.Farzaliyev. Moyusche-dispergiruyushchaya alkilfenolyatnaya prisadka k motornym maslam //Neftepererabotka i neftehimiya. -2012. -№12. -S. 44-46.
6. Ə.K.Kazımzadə, E.Ə.Nağıyeva, Ə.Ə.Qədirov, R.Ə.Məmmədova, S.İ.Nəsirova. Çoxfunksiyalı alkilfenolyat aşqarı modifikasiyası //Azərbaycan Neft Təsərrüfatı. -2016. -№5. -S. 44-46.

Многофункциональная азотсодержащая алкилфенолятная присадка к моторным маслам

**А.К.Кязим-заде, Э.А.Нагиева, А.А.Гадиров,
Р.А.Мамедова, Б.И.Абдуллаев, М.А.Мирзоева**
Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева НАН
Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

Синтезирована и исследована новая многофункциональная азотсодержащая алкилфенолятная присадка АКІ-136, представляющая собой карбонатированную кальциевую соль продукта конденсации алкилфенола, формальдегида и 4-аминопиридина. Присадка АКІ-136 исследована как в индивидуальном виде так и в составе моторного масла М-10Г₂. Исследования показали, что присадка АКІ-136 обладает высокими антиокислительными, антикоррозионными и моющими свойствами. Установлено, что моторное масло М-10Г₂ с присадкой АКІ-136 обладает высокими функциональными свойствами и отвечает требованиям современной техники. Высокие эксплуатационные свойства присадки АКІ-136 позволяют использовать ее для работы современных моторных масел.

Ключевые слова: додецилфенол; формальдегид; 4-аминопиридин; присадка; моторное масло.

Motor yağlarına çoxfunksiyalı azotsaxlayan alkilfenolyat aşqarı

**Ə.K.Kazımzadə, E.Ə.Nağıyeva, Ə.Ə.Qədirov,
R.Ə.Məmmədova, B.İ.Abdullayev, M.Ə.Mirzoyeva**
Akad. A.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu AMEA,
Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Məqalədə yeni çoxfunksiyalı azotsaxlayan alkilfenolyat AKİ-136 aşqarı – alkilfenol, formaldehid və 4-aminopiridin kondensləşmə məhsulunun karbonatlaşmış kalsium duzunun sintezi və tədqiqinin nəticələri verilir. AKİ-136 aşqarı həm individual, həm də M-10Г₂ motor yağının tərkibində tədqiq edilmişdir. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, AKİ-136 aşqarı yüksək korroziya, oksidləşməyə qarşı və yuyuculuq xassələrinə malik aşqardır. Müəyyən edilmişdir ki, AKİ-136 aşqarı ilə M-10Г₂ motor yağı yüksək funksional xassələrə malikdir, yağın ГОСТ və müasir texnikanın tələblərinə cavab verir. AKİ-136 aşqarının yüksək xassələri onu müasir motor yağlarının hazırlanmasında istifadə etməyə imkan verir.

Açar sözlər: alkilfenol; formaldehid; 4-aminopiridin; aşqar; motor yağı.

Caspian Corrosion Control

journal home page: <http://ccc-az.com>

МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Mechanism of Oxidative Dehydrogenation of Naphthenic Hydrocarbons Over Modified Zeolites

Z.A.Shabanova

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

It has been suggested the general kinetic scheme of mechanism and theoretically based kinetic model of oxidative dehydrogenation of naphthenic hydrocarbons over modified zeolites, which described formation of the main and by-products. Numerical values of kinetic parameters have been calculated.

Keywords:

Mechanism;
Model;
Oxidative dehydrogenation;
Zeolite;
Naphthenes.

Введение

Окислительное дегидрирование нафтен с получением алициклических диеновых углеводородов относится к малоизученным гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим с участием кислорода [1, 2]. Механизм образования диеновых углеводородов в условиях гетерогенного окислительного дегидрирования нафтенных углеводородов уже продолжительное время является предметом дискуссии.

В литературе [3, 4] существует много конфликтов и разногласий относительно кинетического механизма окислительного дегидрирования нафтенных углеводородов в соответствующие диеновые углеводороды. Поэтому возникает необходимость детального и строгого кинетического анализа экспериментальных данных.

В ранее опубликованных работах нами было показано, что активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен – 1.3 является природный клиноптилолит, содержащий; Cu^{2+} - 0.5%, Zn^{2+} - 0.2%, Co^{2+} - 0.1% и Cr^{3+} - 0.1 масс.%, а клиноптилолит содержащий; Co^{2+} - 0.5 масс.% и Cr^{3+} - 0.25 масс.% является активным катализатором для реакции

окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1.3 [5, 6].

Целью настоящей работы является выявление роли компонентов каталитической системы в реакции окислительного дегидрирования циклогексановых углеводородов, изучение кинетики и механизма реакций и разработка общей кинетической модели процесса.

Экспериментальная часть

Опыты по изучению активности приготовленных образцов проводили на точной установке со стеклянным интегральным реактором над стационарным слоем катализатора в температурном интервале 280 - 390 °C, объемной скорости газовой смеси 1000 - 3000 ч⁻¹ и мольном соотношении циклан: $\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:(0.24-1):5.3$.

Были использованы синтетические (NaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = \lambda = 4.2$), NaX ($\lambda=2.9$), NaA ($\lambda = 2.0$)) и природные цеолиты азербайджанского месторождения, (клиноптилотит ($\lambda=8.68$) и морденит ($\lambda=9.6$)) модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn , Cu , Co , Cr , Mn , Fe , Mg , Mo и т.д.).

Катализаторы были синтезированы ионообменным методом. Перед ионным обменом природные цеолиты были

E-mail: zumrud-042425@mail.ru

обработаны 0.5 N HCl. Количество введенных элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на ICP-MS Agilent 7700 и составляло 0.1-2% от массы цеолита. В работе использовались катализаторы с размером частиц 0.25-0.63 мкм и исходные реагенты с чистотой 99.5%.

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе, непосредственно соединённом с реакционным узлом. Разделение продуктов реакции осуществляли в колонке длиной 3 м, заполненной паропакетом-Т в условиях линейно-программированного подъёма температуры термостата хроматографа от 50 до 200 °С. Анализ продуктов реакции проводился также на газовом хроматографе «Agilent 7890» с массовым детектором «Agilent-5975» с колонкой HP-5 MS длиной 30 м. Полученные диены были идентифицированы хромато-, ИК и УФ спектроскопией.

Результаты и обсуждение

Было выявлено, что оптимальной для приготовления катализаторов окислительного дегидрирования нафтяных углеводородов является структура клиноптилолита [6]. Плоская молекула циклогексана, представляющая собой шестичленный цикл, прочно адсорбируется на гексагональных плоскостях в структуре клиноптилолита, которые окружены обменными катионами.

В клиноптилолите имеется 4 типа мест локализации обменных катионов: M_1 -в канале А; M_2 -в канале В, M_3 -в канале С, расположенном вдоль оси а около центра шестичленного кольца, и M_4 -место расположения в канале А в центре инверсии. Количество их невелико. M_3 расположено вблизи M_1 [7,8].

Роли компонентов каталитической системы в реакции окислительного дегидрирования циклогексана можно объяснить путем анализа окружения адсорбированных молекул циклогексана обменными катионами с диссоциативно адсорбированным кислородом, учитывая их энергии связи, которые можно определить по формуле [9]:

$$q_0 = 1/2 (q_{адс} + 500),$$

где 500 кДж/моль - энергия диссоциации молекулярного кислорода на атомы, $q_{адс}$ - теплота адсорбции кислорода на чистых поверхностях поликристаллических образцов переходных металлов; $q_{адс}(Cu) = 478$ кДж/моль, $q_{адс}(Zn) = 240$ кДж/моль, $q_{адс}(Co) = 418$ кДж/моль,

$q_{адс}(Cr) = 753$ кДж/моль.

С использованием этих данных можно вычислить энергии связи компонентов катализатора с кислородом по формуле; $q_0(Cu) = 489$ кДж/г-атом, $q_0(Zn) = 370$ кДж/г-атом, $q_0(Co) = 459$ кДж/г-атом, $q_0(Cr) = 612$ кДж/г-атом. В зависимости от прочности этих связей меняется сила оттягивания водородных атомов циклогексана. Наибольшей силой оттягивания водородных атомов циклогексана обладают атомы кислорода, связанные с компонентом катализатора Cr^{3+} .

На основе экспериментальных данных [5, 6], и с учетом энергии связи компонентов катализатора с атомарным кислородом можно сгруппировать активные центры из компонентов катализатора для реакции окислительного дегидрирования циклогексана, которые ответственны за образование циклогексадиена-1,3, циклогексена и бензола. Общая схема окислительного дегидрирования циклогексана на этих активных центрах представлена на рисунке 1.

Для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексадиен-1,3 существуют два типа активных центров: $\{M_1(1), M_2(2), M_3(3)\}$ и $\{M_1(1), M_2(4), M_3(3)\}$. Из-за прочности связей катионов Cr^{3+} , Cu^{2+} и Co^{2+} с атомарным кислородом они сильнее оттягивают водородные атомы, образуя молекулы циклогексадиена-1,3, стабилизируемые оксидом цинка, который обладает относительно меньшей энергией связи, $Zn=0$.

Путём анализа экспериментальных данных и энергий связей компонентов катализатора с атомарным кислородом можно предложить три типа активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в бензол $\{M_1(1), M_2(1), M_3(1)\}$, $\{M_1(2), M_2(2), M_3(2)\}$ и $\{M_1(4), M_2(4), M_3(4)\}$, а также 3 типа активных центров для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в циклогексен: $\{M_1(1), M_2(3), M_3(3)\}$, $\{M_1(2), M_2(3), M_3(3)\}$ и $\{M_1(4), M_2(3), M_3(3)\}$.

Экспериментальные данные по изучению кинетических закономерностей реакций окислительного дегидрирования циклогексановых углеводородов на активных каталитических системах свидетельствуют о том, что эти реакции протекают не по последовательному механизму. На рисунках 2 и 3 представлено влияние условного времени контакта на ход протекания реакций окислительного дегидрирования: циклогексана на катализаторе CuCrCoZn-клиноптилолит и

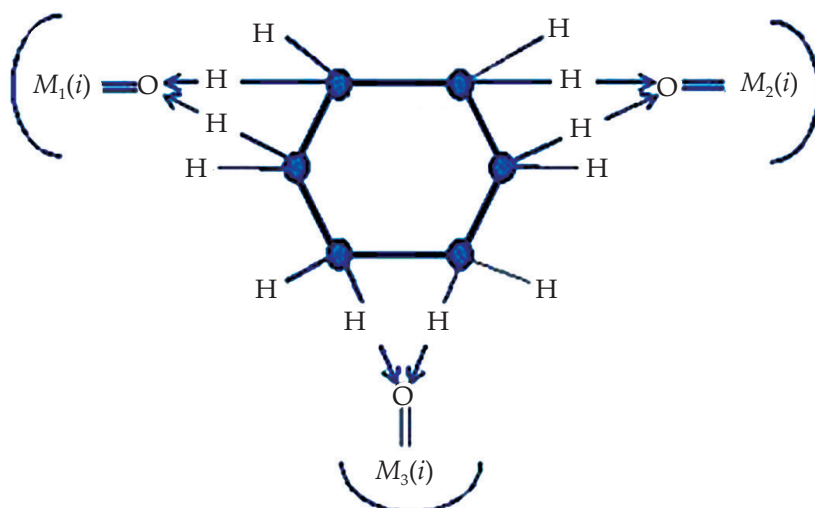


Рис.1. Общая схема окислительного дегидрирования циклогексана на модифицированном клиноптилолите КЛ-CuCrCoZn (i - обменный катион, $i = 1-4$; 1 - Cr^{3+} , 2 - Cu^{2+} , 3 - Zn^{2+} , 4 - Co^{2+}) на активном центре

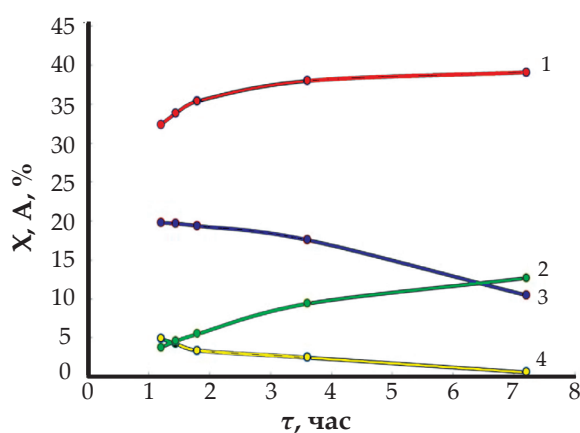


Рис.2. Зависимости конверсии (X) циклогексана (1) и выходов (A) продук-тов реакции циклогексена (2), цикло-гексадиена (3) и бензола (4) от условного времени контакта при мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:5.3$ и $T = 380^\circ\text{C}$

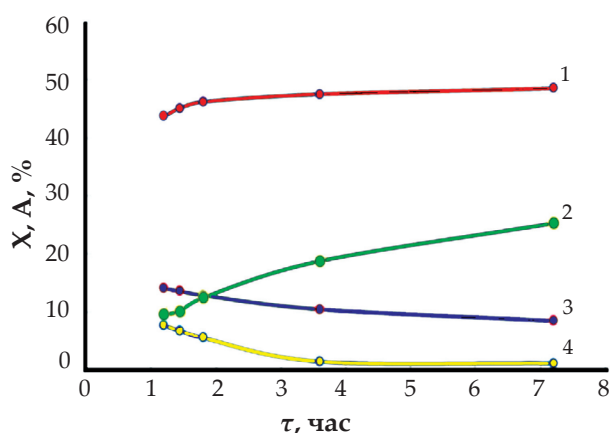


Рис.3. Зависимости конверсии (X) метилциклогексана (1) и выходов (A) продук-тов реакции метилциклогексена (2), метилциклогексадиена (3) и толуо-ла (4) от условного времени контакта при мольном соотношении $\text{C}_6\text{H}_{12}:\text{O}_2:\text{N}_2 = 1:1:5.3$ и $T = 380^\circ\text{C}$

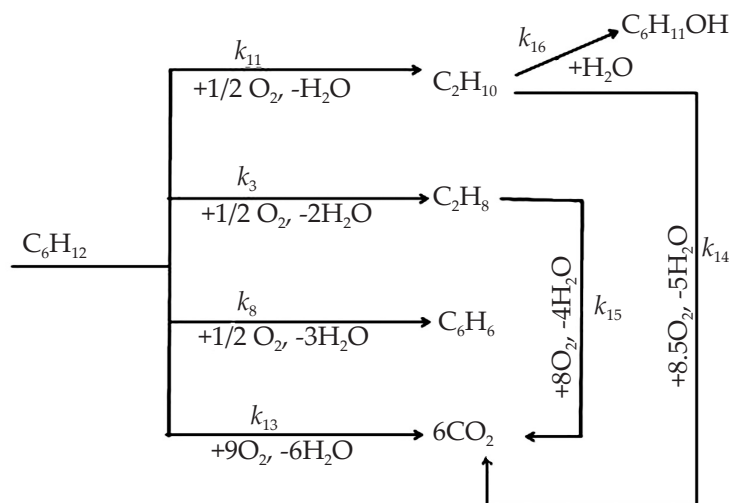
метилциклогексана на катализаторе CoCr-клиноптилолит, соответственно.

Если принять, что эти реакции протекают по последовательному механизму с образованием бензола и толуола соответственно, то для реакции окислительного дегидрирования циклогексана – циклогексен и циклогексадиен-1,3, а для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана-метилциклогексен и метилциклогексадиен-1,3 явля-

ются промежуточными продуктами. Из рисунков 4 и 5 видно, что характеры кривых зависимостей выходов промежуточных и конечных продуктов от условного времени контакта не соответствуют последовательному механизму протекания реакции. Таким образом, на основе этих экспериментальных данных можно заключить, что на поверхности катализаторов имеются разные активные центры, состоящие из их компонентов, которые

ответственны за образование продуктов реакции, что согласуется с вышеприведенными активными центрами.

Таким образом, можно предположить следующую кинетическую схему протекания реакции окислительного дегидрирования циклогексана на вышеуказанном катализаторе:



Предполагая элементарность стадий в условиях стационарности $r_1=r_2=r_3=r_4$ и постоянства общего числа поверхностных участков $\sum \theta_i=1$, уравнения для скорости образования продуктов реакции имеют следующий вид:

$$r = r_{C_6H_8}^1 = k_3 P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \left(\sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_1 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_2 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}}}{2 \frac{k_3 P_{C_6H_{12}}}{k_4}} \right]^2$$

$$r = r_{C_6H_6}^1 = k_8 P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \left(\sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right) + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_5 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_6 P_{O_2}}} + \sqrt{\frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_7 P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}}}{2 \frac{k_8 P_{C_6H_{12}}}{k_9}} \right]^2$$

$$r = r_{C_6H_{10}}^1 = k_{11} P_{C_6H_{12}} \cdot \left[\frac{- \sqrt{\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{10} P_{O_2}}} + \sqrt{\left(\sqrt{\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{10} P_{O_2}}} \right)^2 + 4 \left(\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)}}{2 \left(\frac{k_{11} P_{C_6H_{12}}}{k_{12}} + 1 \right)} \right]^2$$

$$r_{CO_2}^1 = \frac{k_{13} K_1 P_1 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{CO_2}^2 = \frac{k_{14} K_3 P_3 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{CO_2}^3 = \frac{k_{15} K_4 P_4 K_6 P_2}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)^2}$$

$$r_{C_6H_{11}OH}^1 = \frac{k_{16} K_3 P_3 P_6}{\left(1 + K_1 P_1 + \sqrt{K_2 P_2} + K_3 P_3 + K_4 P_4 + K_5 P_5 + K_6 P_2 \right)}$$

$$r_{C_6H_{10}} = r_{C_6H_{10}}^1 - r_{CO_2}^2 - r_{C_6H_{11}OH}^1 \tag{1}$$

$$r_{C_6H_8} = r_{C_6H_8}^1 - r_{CO_2}^3 \tag{2}$$

$$r_{C_6H_6} = r_{C_6H_6}^1 \tag{3}$$

$$r_{CO_2} = r_{CO_2}^1 + r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3 \tag{4}$$

$$r_{C_6H_{11}OH} = r_{C_6H_{11}OH}^1 \tag{5}$$

Уравнения (1)-(5) составляют кинетическую модель процесса окислительного дегидрирования циклогексана. Разработанная кинетическая модель подвергнута статистическому анализу на осно-

вании кинетических данных. Рассчитаны численные значения констант кинетической модели представлены в таблице.

Аналогичные исследования по разработке кинетической модели были проведены для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в 1-метил-1,3-циклогексадиен [5].

Таким образом, кинетический метод поддерживает существующие на поверхности различные активные центры металлоцеолитных катализаторов для реакции окислительного дегидрирования циклогексана в 1,3-циклогексадиен и метилциклогексана в 1-метил-1,3-циклогексадиен, которые состоят из вышеуказанных групп обменных катионов, ответственные за образование продуктов реакций.

Таблица			
Численные значения констант кинетических моделей процесса окислительного дегидрирования циклогексана			
$\ln k_i^0(\ln K_i^0)$		$E_i(Q_i), \text{ kcal/mole}$	
$\ln k_1^0$	15.71	E_1	8.30
$\ln k_2^0$	4.56	E_2	11.0
$\ln k_3^0$	-0.16	E_3	10.99
$\ln k_4^0$	-2.63	E_4	6.73
$\ln k_5^0$	7.10	E_5	4.46
$\ln k_6^0$	11.9	E_6	6.06
$\ln k_7^0$	29.72	E_7	7.67
$\ln k_8^0$	3.93	E_8	4.00
$\ln k_9^0$	-2.39	E_9	3.99
$\ln k_{10}^0$	12.44	E_{10}	8.39
$\ln k_{11}^0$	16.37	E_{11}	4.00
$\ln k_{12}^0$	6.94	E_{12}	7.37
$\ln k_{13}^0$	20.86	E_{13}	35.15
$\ln k_{14}^0$	-10.51	E_{14}	39.79
$\ln k_{15}^0$	41.52	E_{15}	21.55
$\ln k_{16}^0$	23.17	E_{16}	17.82
$\ln K_1^0$	23.16	Q_1	2.49
$\ln K_2^0$	1.02	Q_2	11.00
$\ln K_3^0$	8.75	Q_3	8.57
$\ln K_4^0$	6.84	Q_4	11.00
$\ln K_5^0$	25.48	Q_5	3.19
$\ln K_6^0$	3.027	Q_6	2.49

Литература

1. В.Д.Ягодовский, З.В.Псху, Н.Ю.Исаева и др. // Журнал физической химии. -2009. -Т. 83. -№ 5. -С. 847.
2. E.K.Bruce, A.B.David, A.C.Emily. Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces //J. of Molecular Catalysis A. -1998. .Vol. 131 (1-3). -P. 39.-53.
3. B.B.Rajesh, K.Nobuko, I.Masaru. Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt //Catalysis Letters. -2005. -№ 105. -P. 83-87.
4. Д.Б.Тагиев, Х.М.Миначев. Каталитические свойства цеолитов в реакции окисления //Успехи химии, -1981. -Т. 50 (11). -С.1929-1959.
5. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, А.И.Керимов. Синтез и исследование цеолитов, модифицированных катионами металлов, в качестве катализаторов в реакции окислительного дегидрирования нафтяных углеводородов //Журнал прикладной химии, -2017. -Т. 90. -№ 5. -С. 591-597.
6. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Кулиев и др. Селективное окислительное дегидрирование циклогексана в циклогексадиен-1.3 на модифицированных цеолитных катализаторах //Нефтепереработка и нефтехимия. -2013. -№ 5. -С.27-31.
7. K.Koyama, Y.Takeushi. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability //Z. Kristallogr. -1977. -№145. -С. 216-239.
8. Th.Armbruster. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of. Na-poor or Ca, K, Mg-rich clinoptilolite at 100 K // American Mineralogist. -1993. -№ 78. -P. 260-264.
9. Г.К.Боресков. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.

References

1. V.D.Yagodovskij, Z.V.Pshu, N.Yu.Isaeva i dr. // Zhurn. fizicheskoy himii. -2009. -Т. 83. -№ 5. -S. 847.
2. E.K.Bruce, A.B.David, A.C.Emily. Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces //J. of Molecular Catalysis A. -1998. .Vol. 131 (1-3). -P. 39.-53.
3. B.B.Rajesh, K.Nobuko, I.Masaru. Dehydrogenation of Cyclohexane Over Ni Based Catalysts Supported on Activated Carbon using Spray-pulsed Reactor and Enhancement in Activity by Addition of a Small Amount of Pt //Catalysis Letters. -2005. -№105. -P. 83-87.
4. D.B.Tagiev, H.M.Minachev. Kataliticheskie svoystva ceolitov v reakcii okisleniya //Uspehi himii, -1981. -Т. 50 (11). -S.1929-1959.
5. A.M.Aliev, Z.A.Shabanova, A.I.Kerimov. Sintez i issledovanie ceolitov, modificirovannyh kationami metallov, v kachestve katalizatorov v reakcii okislitel'nogo degidrirovaniya naftenovyh uglevodorodov //Zhurnal prikladnoj himii, -2017. -Т. 90. -№ 5. -С. 591-597.
6. A.M.Aliev, Z.A.Shabanova, U.M.Nadzhaif-Kuliev i dr. Selektivnoe okislitel'noe degidrirovanie ciklogeksana v ciklogeksadien-1.3 na modificirovannyh ceolitnyh katalizatorah //Neftepererabotka i neftehimiya. -2013. -№ 5. -С.27-31.
7. K.Koyama, Y.Takeushi. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability //Z. Kristallogr. -1977. -№145. -S. 216-239.
8. Th.Armbruster. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite: Single-crystal X-ray study of. Na-poor or Ca, K, Mg-rich clinoptilolite at 100 K // American Mineralogist. -1993. -№ 78. -P. 260-264.
9. G.K.Boreskov. Geterogenyj kataliz. M.: Nauka, 1986.

Механизм окислительного дегидрирования нафтовых углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах

З.А.Шабанова

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Предложена общая кинетическая схема механизма и разработана теоретически обоснованная кинетическая модель окислительного дегидрирования нафтовых углеводородов на модифицированных цеолитных катализаторах, описывающая скорость образования основных и побочных продуктов реакций. Рассчитаны численные значения констант кинетической модели.

Ключевые слова: механизм; модель; окислительное дегидрирование; цеолит; нафты.

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə mexanizmi

Z.A.Şabanova

«Neftqazəlmətdəqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində naften karbohidrogenlərinin oksidləşdirici dehidrogenləşmə mexanizminin ümumi kinetik sxemi təklif olunmuş, əsas və əlavə reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsini təsvir edən və nəzəri cəhətdən əsaslandırılmış kinetik model işlənib hazırlanmışdır. Kinetik modelin parametrlərinin ədədi qiymətləri hesablanmışdır.

Açar sözlər: mexanizm; model; oksidləşdirici dehidrogenləşmə; seolit; naften.

МÜƏLLİFLƏR ÜÇÜN

1. Jurnal korroziya, kimya texnologiyası, materialşünaslıq və s. aktual problemləri haqqında məqalələr dərc edir.
2. Əvvəllər dərc olunmamış məqalələr qəbul olunur. Yalnız konkret eksperimental, nəzəri və s. kimi nəticələri olan məsələlər müzakirə olunur.
3. Məqalələr redaksiyaya elektron formada göndərilməlidir. Müəssisədə yerinə yetirilən işlərin nəticələrini əhatə edən məqalələr müəssisə rəhbərliyi tərəfindən imzalanmış məktub ilə müəyyat olunmalıdır.
4. Məqalə Microsoft Word for Windows, şrift ölçüsü 12 pt, Times New Roman şrifti ilə bir interval məsafə ilə A4 formatında çap olunmalıdır. Məqalənin mətni (.doc) və qrafiki materiallar ayrı-ayrı fayllarla redaksiyanın elektron ünvanına da göndərilməlidir. Məqalə mətninin çərçivə ölçüləri: soldan – 2.0 sm, sağdan – 2.0 sm, yuxarıdan – 3.0 sm, aşağıdan – 3.0 sm.
5. Səhifənin ortası ilə məqalənin adı, onun altında müəlliflərin inisialları və familiyaları, familiyaların altında məqaləni təqdim edən institutun (müəssisənin və s.) tam adı, elektron ünvanı verilməlidir (bir interval boş saxlamaqla). Sonra xırda şriftlə (11 pt) əsas mətndən bir interval sonra annotasiya, bir interval sonra açar sözlər verilməlidir.
6. Məqalə giriş hissəni (əsaslandırma), işin məqsədini, eksperimentin təsvirini, nəticələri, onların müzakirəsini və xülasəni əhatə etməlidir. GİRİŞ, EKSPERİMENTAL HİSSƏ (EKSPERİMENTİN METODİKASI), NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ başlıqları olmalıdır.
7. Məqalənin ardınca ƏDƏBİYYAT SİYAHISI verilməlidir. Sonra müəlliflərin inisialları, familiyaları və müvafiq dillərdə annotasiya verilməlidir. Hər annotasiyadan sonra müvafiq dildə açar sözlər verilməlidir.
8. Riyazi və kimyəvi formullar mötərizədə ərəb rəqəmləri ilə, kimyəvi birləşmələr isə rum rəqəmləri ilə nömrələnir. Yalnız mətndə istinad verilən formullar nömrələnir.
9. Riyazi formullar kompüterdə kimyəvi formullar Chem Draw proqramı ilə kiçik və böyük hərflərin aydın fərqlənməsi şərti ilə yazılmalıdır. İndekslər və dərcələr aid olduqları simvolların ciddi surətdə yuxarıda, ya da aşağıda yazılmalıdır. Yunan əlifbası ilə işarələr simvol cədvəlindən qoyulmalıdır.
10. Mətnə bir kimyəvi birləşmənin adı bir dəfədən çox xatırlanırsa, birinci dəfə onun tam adı və mötərizədə qısaldılmış adı, daha sonra isə mötərizəsiz yalnız qısa adı göstərilməlidir.
11. Fiziki ölçü vahidləri q/m²-saat, kkal/mol, kq m⁻²saat⁻¹ və s. kimi verilməlidir.
12. Kimyəvi birləşmələrin (alkil – Alk, aril – Ar, heterosikl – Het, Halogen – Hal və s.) və fiziki-kimyəvi analiz metodlarının (NMR – nüvə-magnit rezonansı, MQX – maye-qaz xromatografiyası və s.) işarələnməsi üçün standart ixtisarlardan istifadə etmək olar.
13. Müəllif tərəfindən qəbul olunmuş qeyri-standart işarələr və ixtisarlər özü tərəfindən ilk işlənmə zamanı izah olunmalıdırlar.
14. Qrafiki materiallar .jpg formatında, excel və digər qrafiki proqramlarla hazırlanmışsa originalı verilməlidir. Şəkillərdəki işarələr və ölçülər mətnə və şəkildəki yazılara uyğun olmalıdır.
15. Cədvəllərin adı cədvəlin çərçivəsinə qədər çap olunur.

GUID FOR AUTHORS

1. The journal prints articles on current problems of corrosion, chemical technology, materials science, etc. Articles are accepted in English only.
2. Accepted work, not published previously. Only those questions on which there are concrete experimental, theoretical, etc. results should be discussed.
3. The article must be submitted in electronic form. The article describing the results of the work carried out in the institution should have a covering letter from the head of this institution.
4. The main text of the article, tables and figure captions must be provided in Microsoft Word for Windows format. When typing, use Times New Roman font with a size of 12 pt, spacing 1, margins on the left – 2.0 cm, on the right – 2.0 cm, on the top – 3.0 cm, on the bottom – 3.0 cm.
5. In the middle of the sheet are the name of the article, under it the initials and the names of the authors, under the names of the full name of the institution (organization, etc.) that submitted the article, the email address. Then a brief summary of small type (11 pt), then keywords.
6. The article should contain the introductory part (justification), the purpose of the work, a description of the experiment, the results and conclusion. INTRODUCTION, EXPERIENCE AND MENTAL PART (EXPERIMENTAL TECHNIQUE), RESULTS AND THEIR DISCUSSION are divided into headings.
7. Following the article: LIST OF LITERATURE. Then – the initials, the names of the authors and a brief summary in the respective languages. Behind them are keywords.
8. Mathematical and chemical formulas are numbered in Arabic numerals in parentheses, chemical compounds – Roman. Only formulas referenced in the text are numbered.
9. Mathematical formulas should be typed on a computer using Microsoft equation 3, chemical formulas should be Chem Draw with a clear distinction between small and large letters. Indices and degrees must be written strictly below, or above the characters to which they relate. Characters with the Greek alphabet are put from the symbol table.
10. If a chemical compound is mentioned more than once in the text, its first name is given for the first time, its name is given next in brackets, then only the symbol without brackets is given.
11. Dimensions of physical quantities are expressed as: g / m² · hour, kcal / mol, kg m⁻² h⁻¹, etc.
12. Conventional standard abbreviations can be used to denote chemical compounds (alkyl – Alk, aryl – Ar, heterocycle – Het, halogen – Hal, etc.) and physico-chemical methods of analysis (NMR – nuclear magnetic resonance, GLC – gas-liquid chromatography, etc.).
13. Non-standard designations and abbreviations accepted by the authors are explained in the text at their first mention.
14. Graphic materials are provided in .jpg format or in the original, if done with the help of excel programs or other graphic ones.
15. The name of the table is printed in continuous text from the beginning of the table frame.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. Журнал печатает статьи по актуальным проблемам коррозии, химической технологии, материаловедении и т.д. Статьи принимают-ся только на английском языке
2. Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаться должны только те вопросы, по которым имеются конкретные экспери-ментальные, теоретические и т.д. результаты.
3. Статья должна быть представлена в электронной форме. Статья, излагающая результаты работы проведенной в учреждении, должна на-мечь сопроводительное письмо руководителя этого учреждения.
4. Основной текст статьи, таблицы и подписанные подписи необходимо предоставлять в формате Microsoft Word for Windows. При на-боре следует использовать шрифт Times New Roman с размером 12 пт, интервал 1, поля слева – 2.0 см, справа – 2.0 см, сверху – 3.0 см, снизу – 3.0 см.
5. В середине листа приводятся название статьи, под ним инициалы и фамилии авторов, под фамилиями полное название института (пред-приятия и т.д.), представившие статью, электронный адрес. Далее краткая аннотация мелким шрифтом (11 pt), затем ключевые слова.
6. Статья должна содержать вводную часть (обоснование), цель работы, описание эксперимента, результаты и заключение. ВВЕДЕНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА), РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ выделяются заголовками.
7. Следом за статьей: СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ. Затем – инициалы, фамилии авторов и краткая аннотация на соответствующих языках. За ними – ключевые слова.
8. Математические и химические формулы нумеруются арабскими цифрами в круглых скобках, химические соединения – римскими. Ну-меруются только формулы, на которые имеются ссылки в тексте.
9. Математические формулы должны быть набраны на компьютере с помощью Microsoft equation 3, химические формулы – Chem Draw с ясным различием малых и больших букв. Индексы и степени должны быть написаны строго ниже, либо выше символов, к которым они относятся. Знаки с греческим алфавитом ставятся из таблицы символов.
10. В случае упоминания в тексте химического соединения более одного раза при первом упоминании приводится его полное название, рядом в скобках дается обозначение, далее приводится только обозначение без скобок.
11. Размерности физических величин выражаются в виде: г/м²·час, ккал/моль и т.д.
12. Общепринятые стандартные сокращения можно использовать для обозначения химических соединений (алкил – Alk, арил – Ar, гете-роцикл – Het, галоген – Hal и т.п.) и физико-химических методов анализа (ЯМР – ядерно-магнитный резонанс, ГЖХ – газо-жидкостная хроматография и т.д.).
13. Нестандартные, принятые авторами обозначения и сокращения, поясняются в тексте при первом их упоминании.
14. Графические материалы предоставляются в формате .jpg или же в оригинале, если выполнены с помощью программ excel или других графических.
15. Название таблицы печатается сплошным текстом от начала рамки таблицы

