

Caspian Corrosion Control



2020 - 2

Caspian Corrosion Control

REDAKSİYA HEYƏTİ

İsmayilov Fəxrəddin Səttar oğlu – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Süleymanov Bağır Ələkbər oğlu – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Fazil Qurban oğlu – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Tağıyev Dilqəm Bəbir 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.Məmmədəliyev 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 – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Vəliyev Fəmil Qələndar oğlu – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Həsənov Xudayar İsmayil oğlu – «Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan
Tahirli 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 Fəxrəddin Səttar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Suleymanov Bagir Alekper – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Hasanov Fazil Gurban – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan
Tagiyev Dilqam Babir – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Baku, Azerbaijan
Farzaliyev Vagif Mejid – National Academy of Sciences of Azerbaijan, Institute of Chemistry of Additives, Baku, Azerbaijan
Abbasov Vanif Mahərrəm – NAS of Azerbaijan, Institute of oil-and-chemical processes after Y.H.Mammadaliyev, Baku, Azerbaijan
Babanly 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 Galəndar – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Hasanov Xudayar İsmail – «Oilgasscientificresearchproject» Institute, Baku, Azerbaijan
Tahirli Hilal Muradxan – 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 Фəхрəддин Сəттар оғлы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Сулєйманов Бағир Алєкпер оғлы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Фазил Курбан – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тағиев Дильгам Бəбир – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Фарзалиев Вəғиф Мəджид оғлы – НАН Азербайджана, Институт химии присадок, Баку, Азербайджан
Аббасов Вəғиф Мəзррəм оғлы – НАН Азербайджана, Институт Нефтехимических процессов им.Ю.Мамедалиева, Баку, Азербайджан
Бабанлы Мəгомəd Бəба оғлы – НАН Азербайджана, Институт Катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Мəджидов Аждар Акпер оғлы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Исмаилов Рəййат Гүсєйн оғлы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Вєлиев Фəзмилъ Галəндар оғлы – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Гасанов Худаяр Исмаил – НИПИ «Нефтегаз» SOCAR, Баку, Азербайджан
Тахирли Хилал Мурадхан оғлы – НАН Азербайджана, Институт катализа и неорганической химии, Баку, Азербайджан
Ахмєдов Əльдар 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 korrozijadan 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 19-29 Fax: (+994 12) 431 87 08

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

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

Jurnal redaksiyası:

Baş redaktor
F.S.İsmayılov

Baş redaktorun müavini
B.Ə.Süleymanov

İcraedici redaktor
F.Q.Vəliyev

Dizayn/Qrafika
T.M.Həsənov

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, metallurjiya, 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.

M Ü N D Ə R İ C A T

6 - 15

N, N-Dİ (9H-FLUOREN-9-İLİDEN) BENZOL-1,4-DİAMİN VƏ N, N-Dİ (9H-FLUOREN-9-İLİDEN) 1,5-NAFTALİN-DİAMİNİN SİNTEZİ VƏ İNHİBİTOR-BİOSİD XASSƏSİ

F.Q.Vəliyev

16 - 22

PALLADIUMUN(II) 2-ETİL-6METİL-3-HİDROKSİPİRİDİNLƏ KOMPLEKSİNİN SİNTEZİ VƏ QURULUŞU

X.İ.Həsənov, G.İ.Acalova, C.İ.Mirzai, Ş.H.Qasımov

23 - 29

NEFT QAZ AVADANLIQLARININ KORROZİYA SƏBƏBLƏRİNİN ARAŞDIRILMASI VƏ İNHİBİTOR MÜHAFİZƏSİNİN TƏTBİQİ

E.F.Sultanov, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva, R.K. Kaziyeva

30 - 35

HİDROGEN-SULFİD AQRƏSSİYASI ŞƏRAİTİNDƏ TAMPONAJ MƏHLULLARININ KORROZİYA AQRƏSSİVLİYİNİN ARAŞDIRILMASI VƏ İNHİBİTOR MÜHAFİZƏSİNİN TƏTBİQİ

Z.A.Şabanova, S.B.Əliyeva, İ.Quliyev, V.Şamilov, A.Abdulayev, F.Q.Vəliyev

36 - 42

DAVAMLI NEFT EMULSIYASININ YENİ KOMPOZİSİYA İLƏ PARÇALANMASI

Ə.D.Ağa-zadə, X.İ.Həsənov, A.M.Səmədov, M.E.Əlsəfərova, O.D.Ağazadə

43 - 46

FİLLİPSİT, ERİONİT VƏ ANALSİM SEOLİTLƏRİNİN SİNTEZİ

S.B.Əliyeva

47 - 51

MODİFİKASIYA OLUNMUŞ SEOLİT KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ NAFTEN KARBOHİDROGENLƏRİNİN OKSİDLƏŞDİRİCİ DEHİDROGENLƏŞMƏ MEXANİZMİ

Ə.İ.Kərimov

CONTENTS

6 - 15

SYNTHESIS, INHIBITOR- BIOCIDE ACTIVITY OF N,
N-DI (9H-FLUOREN-9-YLIDENE) BENZENE-1,4- AND N,
N-DI (9H-FLUOREN-9-YLIDENE) NAPHTHALENE-1,5-DIAMINES
F.G.Valiyev

16 - 22

SYNTHESIS AND STRUCTURE COMPLEX OF PALLADIUM (II)
WITH 2 - ETHYL - 6 METHYL - 3 - HYDROXYPYRIDINE
*Kh.I.Hasanov, G.I.Ajalova, C.I.Mirzai,
Sh.H.Kasumov*

23 - 29

INVESTIGATION OF CORROSION REASONS OF
OIL AND GAS EQUIPMENT AND USE OF
INHIBITOR PROTECTION
*E.F.Sultanov, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva,
R.K.Kaziyeva*

30 - 35

THE INVESTIGATION OF CORROSION AQRESSION
OF CEMENT SLURRY UNDER HYDROGEN
SULFIDE AGGRESSION AND USE INHIBITOR
PROTECTION
*Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva, I.Kuliev,
V.Shamilov, A.Abdullaev, F.G.Valiyev*

36 - 42

THE DESTRUCTION OF PERSISTENT OIL EMULSIONS
WITH A NEW COMPOSITE COMPOSITIONS
*A.D.Aga-zade, Kh.I.Hasanov, A.M.Samadov,
M.E.Alsafarova, O.D.Aga-zade*

43 - 46

THE SYNTHESIS OF ZEOLITES OF PHILLIPSITE,
ERIONITE AND ANALCIME
S.B.Aliyeva

47 - 51

OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF
METHYLCYCLOHEXANE OVER MODIFIED ZEOLITES
A.I.Kerimov

Editorial staff:

Editor-in-Chief
F.S.Ismayilov

Founding Editor
B.A.Suleimanov

Managing
Editor
F.Q.Valiyev

Design/Graphics
T.M.Hasanov

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.Судейманов

Управляющий редактор
Ф.Г.Валиев

Дизайн/Графика
Т.М.Гасанов

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 - 15

СИНТЕЗ, ИНГИБИТОРНО-БИОЦИДНАЯ АКТИВНОСТЬ N, N-DI (9Н-ФЛУОРЕНИЛИДЕН-9) БЕНЗОЛ-1,4-ДИАМИНА И N, N-DI (9Н-ФЛУОРЕНИЛИДЕН-9) НАФТАЛИН-1,5-ДИАМИНА
Ф.Г.Валиев

16 - 22

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С 2-ЭТИЛ, - 6 МЕТИЛ - 3 - ГИДРОКСИПИРИДИНОМ
Х.И.Гасанов, Г.И.Аджалова, Дж.И.Мирзай, Ш.Г.Касумов

23 - 29

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН КОРРОЗИИ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ
Э.Ф.Султанов, Р.К.Газиева, З.А.Шабанова, С.Б.Алиева

30 - 35

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ
З.А.Шабанова, С.Б.Алиева, И.Кулиев, В.Шамилов, А.Абдуллаев, Ф.Г.Валиев

36 - 42

РАЗРУШЕНИЕ СТОЙКОЙ НЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ С НОВЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОСТАВАМИ
А.Д.Ага-заде, Х.И.Гасанов, А.М.Самедов, М.Э.Алсафарова, О.Д.Ага-заде

43 - 46

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕОЛИТОВ ФИЛЛИПСИТА, ЭРИОНИТА И АНАЛЬЦИМА
С.Б.Алиева З.А.Шабанова

47 - 51

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ
А.И.Керимов

Caspian Corrosion Control

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

SYNTHESIS, INHIBITOR-BIOCIDE ACTIVITY OF N, N-DI (9H-FLUOREN-9-YLIDENE) BENZENE-1,4- AND N, N-DI (9H-FLUOREN-9-YLIDENE) NAPHTHALENE-1,5-DIAMINES

F.G.Valiyev

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Schiff bases of N1,N4-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine (1) and N1,N5-di(9H-fluoren-9-ylidene)naphthalene-1,5-diamine(2) were synthesized by new simple and high yield synthetic procedure. The structures of the synthesized compounds of 1 and 2 were confirmed by elemental, ¹H NMR, mass spectroscopic and Single-crystal X-ray analyses. The prepared compounds were evaluated as antibacterial agents against sulfate-reducing bacteria using the serial dilution method, which showed good biocide action. The compounds were tested as corrosion inhibitors against the corrosion of carbon steel in a model of mineralized produced water containing hydrogen sulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂) using weight loss methods. The results revealed that these compounds have significant inhibiting effects on the corrosion of carbon steel.

Keywords:

Schiff bases;
NMR analysis;
Corrosion inhibition;
Microbial corrosion;
Antibacterial activity.

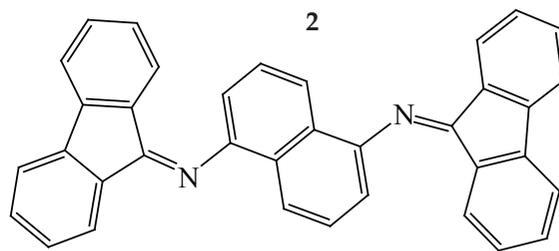
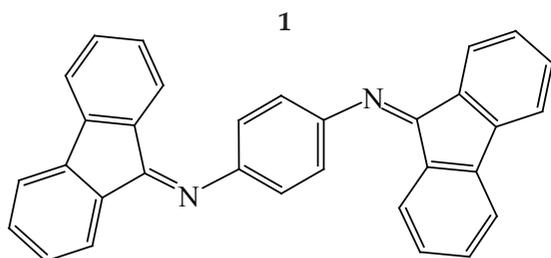
Introduction

Metals and its alloys are easily undergone to the corrosion when they exposed to harsh condition such acidic, basic, saline water and other corrosion gases like CO₂, SO₂ etc. Corrosion inhibitors were played an important role to prevent corrosion in different corrosive media [1]. The applications of organic compounds have been widely studied as corrosion inhibitors for metals and its alloys [2]. Many organic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur have been studied as corrosion inhibitors for metal. Compounds with π -bonds also generally exhibit good inhibitive properties due to interaction of π -orbital with the metal surface. The corrosion inhibition is a surface which involves the adsorption of the organic compounds on metal surface. Schiff base with -CH=N- linkage (azomethine) have both the above features combined with their structure which make them effective potential corrosion inhibitors. Schiff bases are the condensation products of carbonyls and amines. Although most of the commercial formulations of inhibitors include aldehydes and amines as essential ingredients, Schiff bases have been found to possess more

inhibition efficiency than their constituent carbonyls and amines. Certain authors have attributed this considerably stronger inhibition efficiencies to the presence of unoccupied p*-orbitals in the Schiff base molecules, which enable electron back donation from the transition metal d-orbitals and thereby stabilise the existing metal-inhibitor bond, which is not possible with the constituent amines [3]. Several Schiff have been investigated as corrosion inhibitors for the protection of different important metals such as aluminum, carbon steel, iron steel, stainless steel, steel, copper, magnesium and some examples on their alloys [4]. Thus, the synthesis of new Schiff bases, which contains many π -orbitals and an aromatic ring, is of particular importance.

This paper reports the synthesis and characterization of N,N-di(9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) and N,N-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamines (2). The effects of these Schiff bases on the corrosion behavior of mild steel in produced water containing hydrogen sulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂) were studied by weight loss method. Furthermore, antibacterial activities of the synthesized Schiff bases were evaluated against the sulfate reducing bacteria (SRB).

E-mail: famil.valiyev@socar.az



Experimental part

All starting materials were purchased from Aldrich, TCI and Across. ^1H NMR spectra were recorded with Bruker AMX400, proton chemical shifts (δ) are reported in parts per million (ppm) relative to the methine singlet at 7.24 ppm for the residual CHCl_3 in the deuterio chloroform. Mass spectra were obtained with a FAB JMS-700 double focusing mass spectrometer (JEOL, Tokyo, Japan). Elemental analyses were done by FlashEA 1112 Series CHNS-O Analyzer. To investigate the molecular structure we performed single-crystal structure analysis using Bruker X8APEX X-ray diffractometer with Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda=0.71073 \text{ \AA}$). The data were collected at 100(2) K and the structure was solved by SHELXS-97 program.

Procedure for synthesis of Schiff bases of 1 and 2.

0.24 mol of 9H-fluoren-9-one, 0.1 mol of benzene-1,4-diamine (or naphthalene-1,5-diamine) and 100 ml glacial acetic acid were placed in a 250 ml two-neck round bottom flask equipped with stirrer, thermometer, reflux condenser and was refluxed for 30 minutes. The reaction mixture was cooled to room temperature; 100 ml of water was added. The solid was filtered off, washed with water (100 ml), 2% Na_2CO_3 solution (100 ml), then again 100 ml of distilled water, ethanol and dried over vacuum, to give Schiff bases of 1 and 2 as an orange solids.

N^1, N^5 -di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1). 80% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=7.94-7.92$ (d, $J=7.44 \text{ Hz}$, 2H); $7.62-7.60$ (d, $J=7.54 \text{ Hz}$, 4H); $7.49-7.45$ (t, $J=7.44 \text{ Hz}$, 2H); $7.38-7.33$ (t, $J=7.44 \text{ Hz}$, 4H); 7.09 (s, 4H); $7.01-6.95$ (m, 4H); MS (EI, 70 eV) 432.16 (M^+ , 100%), Elemental Analysis: C, 88.55%; H, 4.43%; N, 6.62%.

N^1, N^5 -di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2). 76% yield. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta=8.17-8.15$ (d, $J=7.36 \text{ Hz}$, 2H); $7.73-7.71$ (d, $J=8.48 \text{ Hz}$, 2H); $7.64-7.62$ (d, $J=7.43 \text{ Hz}$, 2H); $7.60-7.58$ (d, $J=7.46 \text{ Hz}$, 2H); $7.54-7.50$ (t, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H); $7.44-7.40$ (t, $J=7.45 \text{ Hz}$, 2H); $7.40-7.36$ (t, $J=7.75 \text{ Hz}$, 2H); $7.31-7.27$ (t, $J=8.4 \text{ Hz}$, 2H); $7.08-7.06$ (d, $J=7.11 \text{ Hz}$, 2H); $6.79-6.75$ (t, $J=7.62 \text{ Hz}$, 2H); $6.35-6.33$ (d, $J=7.62 \text{ Hz}$, 2H); MS (EI, 70 eV) 482.18 (M^+ , 100%), Elemental

Analysis: C, 89.24%; H, 4.87%; N, 5.46%.

Antibacterial Activity Measurements

The growth inhibition of the two prepared compounds on the SRB was measured using the serial dilution method. SRB-contaminated water was supplied from well No. 3879 of «Bibiheybatneft» OGPD («Azneft» Production Union, SOCAR). This water was used for the microbial inhibition test. The test was conducted according to NACE TM0194-2014 [6]. The tested water was subjected to growth of about 10,000,000 bacteria cells/ml. The prepared compounds were tested as a biocide for the SRB by doses of 50, 100 and 200 ppm. The system was incubated with a contact time of 6.0 h and 24 h; each system was cultured in SRB specific media (Postgate B) for 30 days at 35–40 °C. The amount of bacterial cells is calculated according to the following formula:

$$N = \frac{10^{n-1}}{V} \quad (1)$$

where:

N - Amount of bacterial cells in the test water;

10 - Dilution coefficient;

n - Serial number of the dilution in the last glass container in which the growth of the bacteria is recorded;

V - Amount of water taken for test (ml).

Activity of synthesized biocides (Z , %) calculated according to the following formula:

$$Z (\%) = 100 (\lg N_0 - \lg N_b) / \lg N_0 \quad (2)$$

where -

N_0 - amount of bacteria in absence of biocides;

N_b - amount of bacteria in presence of biocides.

Corrosion Measurements

The anticorrosive properties of the synthesized compounds against H_2S and CO_2 corrosion of St 20 steel were performed by weight loss measurements at room temperature according to GOCT 9.506-87 [7]. A model of mineralized formation water

with a density of 1.12 g/cm³ was used as an aggressive medium. Model water is deoxygenated with an inert gas (nitrogen), and hydrogen sulfide (H₂S) is added to the medium after being saturated with carbon dioxide (CO₂). H₂S gas was obtained as a result of the interaction of Na₂S and HCl in a Kipp apparatus.

Corrosion tests were carried out on plates 50×50×0.3 mm size made from samples of steel St 20 according to ГОСТ-9.905-82 (Methods of corrosion tests) [8]. The tests were carried out for 24 hours, provided that the volume of the medium was at least 20 cm³ for every 1 (one) cm² of the sample area.

The test was repeated three times and the weight loss was their average. The corrosion rate (*V*) and the inhibition efficiency (*Z*, %) were calculated using formula 3,4.

$$V = m/S \cdot t \quad (3)$$

$$Z (\%) = (V_0 - V) \times 100/V_0 \quad (4)$$

where:

m - average weight loss of three parallel carbon steel plates, gr;

S - total surface area of the specimen, m²;

t - test time, h;

V and *V*₀ - corrosion rate in presence and absence of inhibitor, respectively.

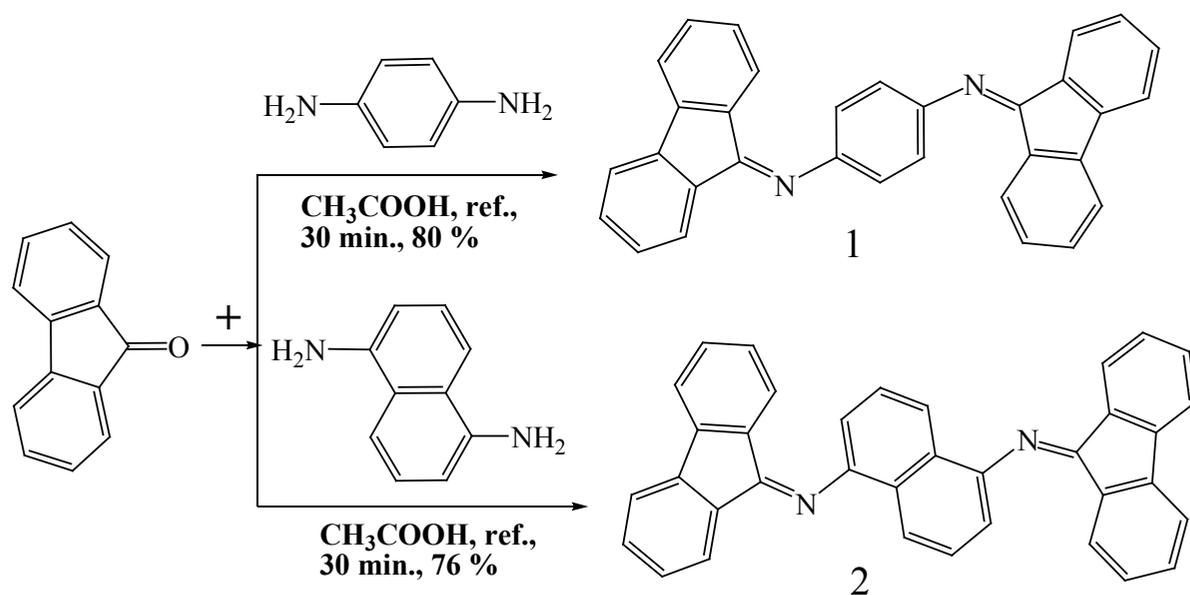
Results and discussion

Synthesis. In the literature was reported synthetic procedure for compound 1, but proposed method characterized by low yield and complex purification [5]. For synthesis

of Schiff bases of N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) and N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2) we introduce new simple and high yield synthetic procedure. Scheme 1 shows synthetic route of compounds 1 and 2.

Reaction of commercial available p-phenylenediamine with 2.4 equivalent 9H-fluoren-9-one in acetic acid at refluxing 30 minutes resulted compound of 1 for 80% yield. The same reaction condition reaction of naphthalene-1,5-diamine with fluoren-9-one N¹,N⁵-di(9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine was obtained for 76% yield. Compounds 1 and 2 characterized by ¹H NMR, mass-spectrometric and elemental analysis. Additionally N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine characterized by Single-crystal X-ray data analyses.

¹H MNR spectra. The ¹H NMR spectrum of N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine is given in figure 1. The four symmetrical protons present in the central benzene ring designated as 'i' appeared as a singlet at 7.086 ppm. Since two fluorene-9-ylidene groups in the molecule bonded with nitrogen atoms in the Trans orientation of the benzene ring, there are eight pair of 9H-fluorene protons in the 1H NMR spectrum. Four pair of 9H-fluorene aromatic doublet protons designated as 'a,e,d,h' appeared in the range 7.92 ppm, 7.60 ppm and 6.97 ppm ppm. Four pair aromatic protons present in the second, third, sixth and seventh positions in the 9H-fluorene rings designated as 'c,b,f,g' appeared as a triplets with chemical shifts at 7.45 ppm, 7.33 ppm and 6.95 ppm. The protons of g and h mixed



Scheme 1. Synthetic scheme of compounds 1 and 2

and gives multiplet signals. The peaks at 7.24 ppm are to the deuterio chloroform(CDCl₃).

The ¹H NMR spectrum of N¹, N⁵-di(9H-fluoren-9-ylidene)naphthalene-1,5-diamine is given in figure 2. 400 MHz¹H NMR spectrum fully characterized structure of this compound. Thus, two aromatic protons present in the second and sixth positions in the naphthalene ring and ortho to nitrogen atoms designated as 'k' appeared as a doublet at 6.33–6.35 ppm. The protons present at third and seventh positions in the naphthalene ring and metha to nitrogen atoms designated as 'j' appeared as a triplet

at 7.27–7.31 ppm. The protons present in the naphthalene ring para to the nitrogen atoms designated as 'i' appeared farthest downfield signal as a doublet at 8.15–8.17 ppm. The ¹H NMR spectrum of N¹, N⁵-di(9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine molecule eight different signals of sixteen 9H-fluorenone rings protons are clearly visible. The two protons present on the 9H-fluorene rings designated as 'a' appeared as a doublet signals in the range 7.71-7.73 ppm. The six protons present on the two 9H-fluorene rings designated as 'e, d, h' gives three different doublet signals

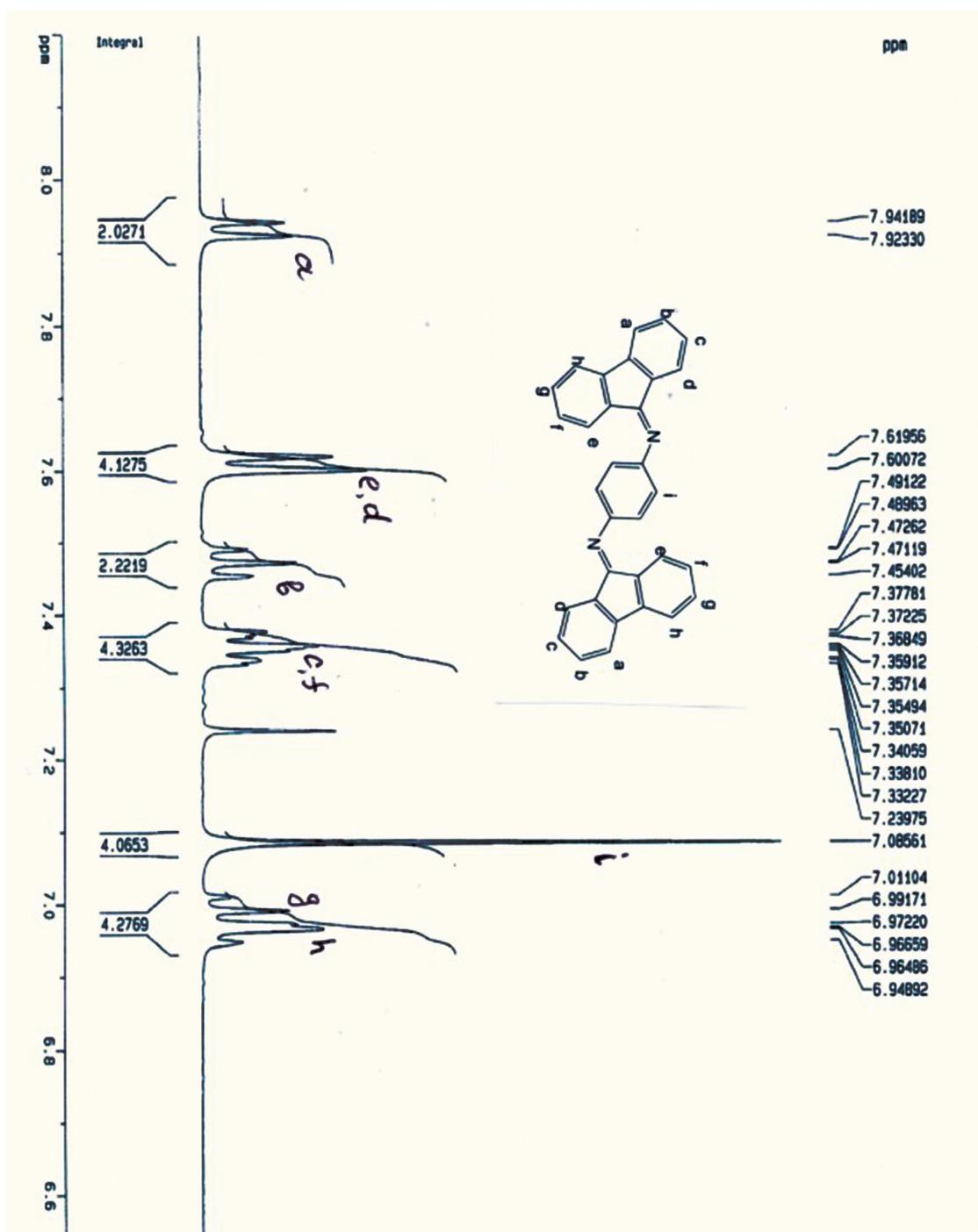


Fig.1. ¹H NMR spectrum of N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine

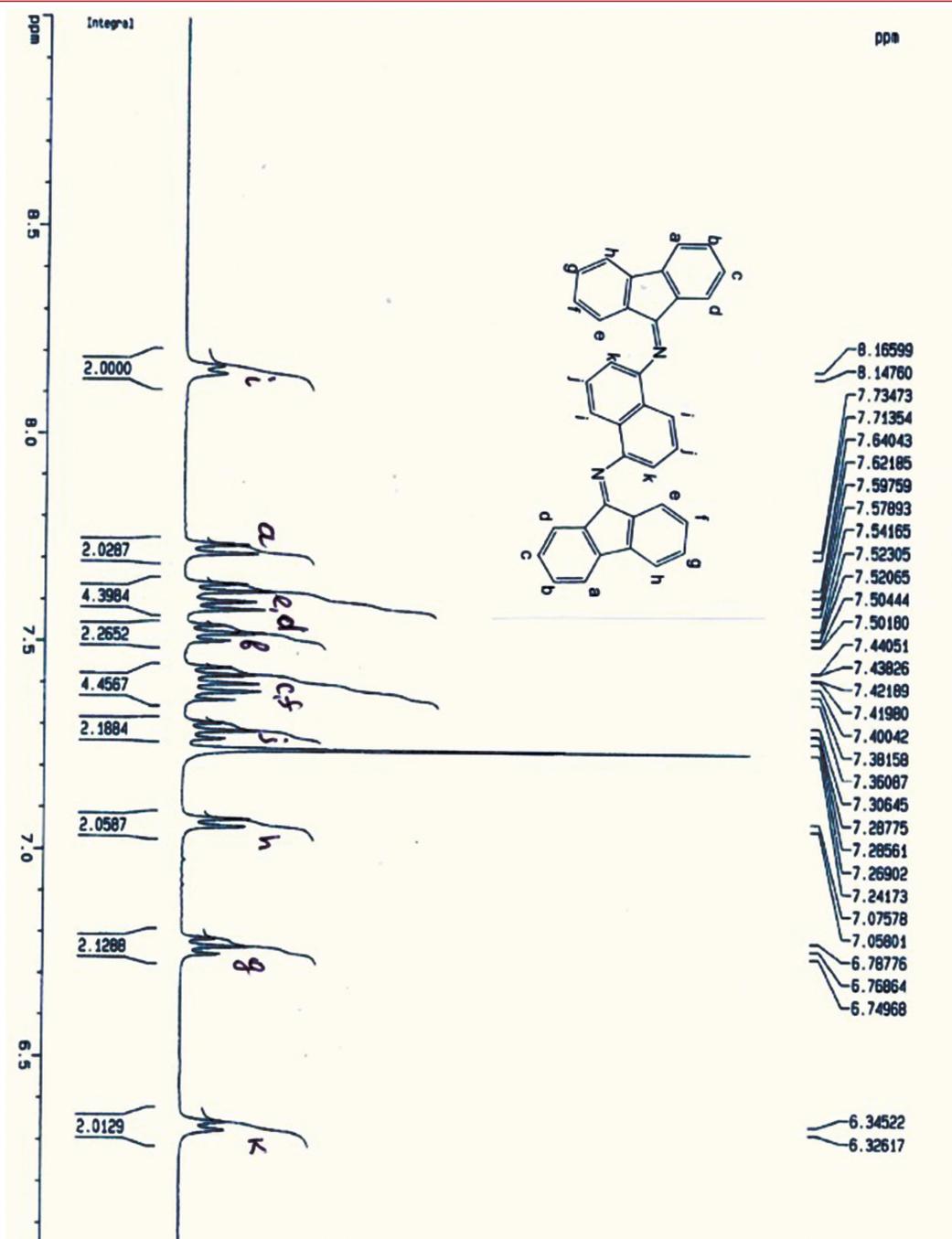


Fig.2. ^1H NMR spectrum of N^1,N^5 -di(9H-fluoren-9-ylidene)naphthalene-1,5-diamine

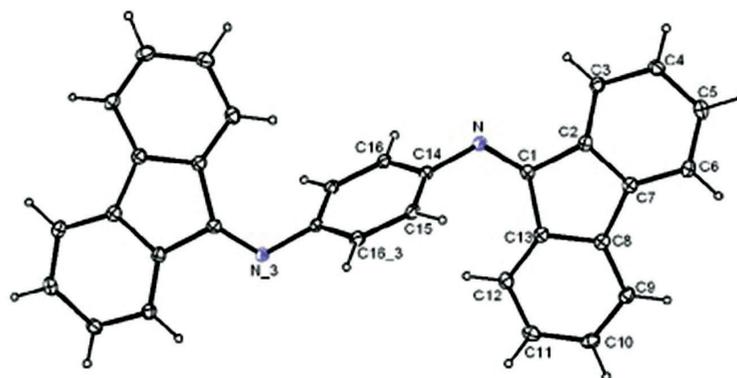


Fig.3. The molecular structure of N^1,N^4 -di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine, thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level

Table 1

Crystal data of 1		
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₀ N ₂	Theta range for data collection
Formula weight	432.50	1.99 to 25.03°
Temperature	100(2) K	Index range
Wavelength	0.71073 Å	-6<=h<=6, 0<=k<=17, 0<=l<=17
Crystal system	Monoclinic	Reflections collected
Space group	P2(1)/n	1877
Unit cell dimension	a = 5.0791(2) Å b = 14.4635(5) Å c = 14.6089(5) Å	Independent reflections
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 96.192(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	1877 [R(int) = 0.0353]
Volume	1066.93(7) Å ³	Completeness to theta = 25.03°
Z	4	100.0%
Density (calculated)	1.346 Mg/m ³	Absorption correction
Absorption coefficient	0.079 mm ⁻¹	None
F(000)	452	Refinement method
Crystal size	0.14×0.12×0.08 mm ³	Full-matrix least-squares on
		Data / restraints / parameters
		1877/2/163
		Goodness-of-fit on F ²
		1.073Final
		R indices [I>2sigma(I)]
		R1=0.0308,
		wR2=0.0763
		R indices (all data)
		R1=0.0406,
		wR2=0.0804
		Extinction coefficient
		0.013(2)
		Largest diff. peak and hole
		0.212 and -0.138 e.Å ⁻³

with chemical shifts at 7.62-7.64 ppm, 7.58-7.60 ppm, 7.06-7.08 ppm respectively. Eight aromatic protons present 9H-fluorene rings designated as 'b,c,f,g' appeared as a four triplets with chemical shifts at 7.50-7.54 ppm, 7.40-7.44 ppm, 7.36-7.40 ppm and 6.75-6.79 ppm respectively. The peaks at 7.24 ppm are to the deuterio chloroform(CDCl₃).

Crystal structure. In the range of ~0.6–0.5 sm long and ~0.10-0.06 mm wide needle like bright orange single-crystals of N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine (1) were obtained by recrystallization from CHCl₃-ethyl ether solution. Single-crystal X-ray analyses of (I) revealed that a Trans orientation of the fluoren-9-ylidene groups attached to the central ring (fig.1).

The crystal data for compound 1 are listed in Table 1 and the selected bond lengths and angles are listed in table 2.

Anti-bacterial performance. The evaluation of biocide activity of the synthesized 1 and 2 Schiff bases against planktonic bacteria was tested on their 50, 100, və 200 mg/dm³ concentrated solutions. For this purpose 5 sterile serum vials with 200 mL nominal capacity and maintaining an inert gas atmosphere (e.g., nitrogen or argon) were prepared. Three of these vials were filled with 1, 2 and 4 ml of the studied 1 and 2 compounds solution in 10 g/l ethanol consistently by using a sterile syringe. To evaluate the influence of ethanol the fourth vial was filled with 4 ml of ethanol, the fifth vial was filled with 4ml of distilled water for comparison. Produced water supplied from the well No. 3879 of «Bibiheybatneft» OGPD («Azneft» Production Union, SOCAR) was added to all the vials to the measuring line. To prevent oxygen contact special screens (septium seals) were used. The vials were

sealed with stoppers and shaken up well. To evaluate the exposure time of the prepared biocides 1ml of this well-mixed broth was withdrawn from each vial after 6 and 24 h and cultured in SRB specific media within 30 days by serial dilution method. Then the amount of survived bacteria was determined. The results of laboratory studies for the compounds of 1 and 2 were shown in table 3.

As seen from the carried studies (tabl.1) no biocide effect of ethanol was determined. In a control sample of produced water in absence of inhibitor the rapid growth of bacteria in corresponding growth mediums was observed and the amount of SRB was 107 cell/ml. The addition of N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) reagent in 50 mg/l concentration to the system showed 28.6% of inhibition efficiency in first 6 h and 57.1% in 24 h. When the concentration of this reagent is increased to 100 mg/l and 200 mg/l the inhibition efficiency was 85.7% and 100%, respectively in 24 hours for SRB bacteria.

The addition of N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2) reagent in 50 mg/l concentration to the system showed 42.9% of inhibition efficiency in the first 6h and 85.7% in 24h. When the concentration of this reagent is increased to 100 mg/l the inhibition efficiency was 100%.

It should be noted that the obtained results show that the biocide properties of N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2) reagent is higher than that of N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) reagent. That is, 100% killing of SRB bacteria was in 200 mg/l of concentration for the first compound, whereas it was obtained in 100 mg/l of concentration for the second compound. It

Table 2

Bond lengths [Å] and angles [°] for 1			
C(1)-N	1.2824(15)	C(5)-C(4)-C(3)	120.50(12)
C(1)-C(2)	1.4796(17)	C(5)-C(4)-H(4)	119.7
C(1)-C(13)	1.4979(17)	C(3)-C(4)-H(4)	119.7
C(2)-C(3)	1.3830(18)	C(4)-C(5)-C(6)	121.52(12)
C(2)-C(7)	1.4004(17)	C(4)-C(5)-H(5)	119.2
C(3)-C(4)	1.3891(18)	C(6)-C(5)-H(5)	119.2
C(3)-H(3)	0.9300	C(7)-C(6)-C(5)	118.09(12)
C(4)-C(5)	1.3870(18)	C(7)-C(6)-H(6)	121.0
C(4)-H(4)	0.9300	C(5)-C(6)-H(6)	121.0
C(5)-C(6)	1.3942(19)	C(6)-C(7)-C(2)	120.13(12)
C(5)-H(5)	0.9300	C(6)-C(7)-C(8)	131.95(11)
C(6)-C(7)	1.3860(18)	C(2)-C(7)-C(8)	107.91(11)
C(6)-H(6)	0.9300	C(9)-C(8)-C(13)	120.67(12)
C(7)-C(8)	1.4743(18)	C(9)-C(8)-C(7)	130.17(12)
C(8)-C(9)	1.3856(18)	C(13)-C(8)-C(7)	109.15(11)
C(8)-C(13)	1.4079(17)	C(8)-C(9)-C(10)	118.63(12)
C(9)-C(10)	1.3906(19)	C(8)-C(9)-H(9)	120.7
C(9)-H(9)	0.9300	C(10)-C(9)-H(9)	120.7
C(10)-C(11)	1.3882(19)	C(11)-C(10)-C(9)	120.93(12)
C(10)-H(10)	0.9300	C(11)-C(10)-H(10)	119.5
C(11)-C(12)	1.3932(18)	C(9)-C(10)-H(10)	119.5
C(11)-H(11)	0.9300	C(10)-C(11)-C(12)	120.72(12)
C(12)-C(13)	1.3892(18)	C(10)-C(11)-H(11)	119.6
C(12)-H(12)	0.9300	C(12)-C(11)-H(11)	119.6
C(14)-C(16)	1.3912(17)	C(13)-C(12)-C(11)	118.74(12)
C(14)-C(15)	1.3941(18)	C(13)-C(12)-H(12)	120.6
C(14)-N	1.4130(15)	C(11)-C(12)-H(12)	120.6
C(15)-C(16)#1	1.3815(18)	C(12)-C(13)-C(8)	120.23(11)
C(15)-H(15)	0.963(11)	C(12)-C(13)-C(1)	131.69(11)
C(16)-C(15)#1	1.3815(18)	C(8)-C(13)-C(1)	107.97(11)
C(16)-H(16)	0.977(11)	C(16)-C(14)-C(15)	119.11(12)
N-C(1)-C(2)	121.43(11)	C(16)-C(14)-N	120.12(11)
N-C(1)-C(13)	133.26(12)	C(15)-C(14)-N	120.54(11)
C(2)-C(1)-C(13)	105.30(10)	C(16)#1-C(15)-C(14)	120.83(12)
C(3)-C(2)-C(7)	121.60(11)	C(16)#1-C(15)-H(15)	120.7(8)
C(3)-C(2)-C(1)	128.65(11)	C(14)-C(15)-H(15)	118.5(8)
C(7)-C(2)-C(1)	109.61(11)	C(15)#1-C(16)-C(14)	120.03(12)
C(2)-C(3)-C(4)	118.15(12)	C(15)#1-C(16)-H(16)	121.2(8)
C(2)-C(3)-H(3)	120.9	C(14)-C(16)-H(16)	118.7(8)
C(4)-C(3)-H(3)	120.9	C(1)-N-C(14)	120.65(11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+2,-z+2

Table 3

The amount of bacteria in different concentrations of N¹, N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) and N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2) reagents in formation water and their inhibition efficiency (Z, %)

C _{ing} , mg/l	Biocides	Compound 1		Compound 2	
		cell/ml	Z, %	cell/ml	Z, %
6 (six) hours					
0		10 ⁷	-	10 ⁷	-
0 (Ethanol)		10 ⁷	-	10 ⁷	-
50		10 ⁵	28.6	10 ⁴	42.9
100		10 ⁴	42.9	10 ³	57.1
200		10 ³	57.1	10 ²	71.4
24 (twenty four) hours					
50		10 ²	71.4	10 ¹	85.7
100		10 ¹	85.7	-	100
200		-	100	-	100

Table 4

Corrosion effects (Z,%) of N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine (1) and N¹,N⁵-di(9H-fluoren-9-ylidene)naphthalene-1,5-diamine(2) reagents in the formation water model with different H₂S concentrations.

C _{ing,r} mg/l	C _{H₂S} mg/l	250 mg/l		500 mg/l	
		K, g/m ² h	Z, %	K, g/m ² h	Z, %
N ¹ ,N ⁴ -di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine					
0		0.8576	-	1.3387	-
50		0.4401	48.7	0.4632	65.4
100		0.0832	90.3	0.1178	91.2
200		0.0292	96.6	0.0211	98.4
N ¹ ,N ⁵ -di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine					
50		0.5368	37.4	0.5850	56.3
100		0.1861	78.3	0.1981	85.2
200		0.0798	90.7	0.0905	93.2

can be explained that the biocide properties of the naphthalene nucleus in N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine (2) compound is higher than the biocide properties of the benzene nucleus in N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) compound.

Anti-corrosive inhibition performance. Anti-corrosive effect of the synthesized compounds was tested and determined on their 50, 100, and 200 mg/dm³ concentrated solutions. The corrosion rate was evaluated for the weight loss of the samples for three parallel tests. Corrosion effects (Z, %) of the compounds 1 and 2 of the model produced water in 250 mg/l and 500 mg/l concentrations

of H₂S on St 20 steel samples were shown in the table 4.

As seen from the table, corrosion effects of 100 mg/l of N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine and N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine reagents in the model produced water with 250 mg/l concentration of H₂S were 90.3% and 78.3%, respectively. When the concentration of H₂S was increased to 500 mg/l corrosion effects were 91.2% and 85.2% respectively. 200 mg/l concentration of both compounds in both concentrations of H₂S (250 mg/l and 500 mg/l) show high inhibition performance (>90%) against H₂S and CO₂ corrosion in carbon steel.

Conclusions:

Schiff bases of N¹,N⁴-di (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1,4-diamine (1) and N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene) naphthalene-1,5-diamine(2) were synthesized by new synthetic methods. The structures of the synthesized compounds were confirmed by elemental, ¹H NMR, mass spectroscopic analyses. In addition N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine (1) were characterized by Single-crystal X-ray diffraction analyses. The prepared compounds were evaluated as antibacterial agents against sulfate-reducing bacteria using the serial dilution method, which in 100 ppm doses N¹,N⁵-di (9H-fluoren-9-ylidene)naphthalene-1,5-diamine killed all the bacteria within 24 h (as contact time), but N¹,N⁴-di(9H-fluoren-9-ylidene)benzene-1,4-diamine shows 85.7% efficiency at the same condition. The compounds were tested as corrosion inhibitors against the corrosion of carbon steel in a model of mineralized produced water containing hydrogen sulfide (H₂S) and carbon dioxide (CO₂) using weight loss methods. The results revealed that these compounds have significant high (90.7- 98.4%) inhibition efficiency on the corrosion of carbon steel at the 200 ppm concentration.

References

1. Raja P. B., Ismail M., Ghoreishiamiri S. et al. (2016). Reviews on corrosion inhibitors. A short view. Chem Engg Commun. 203 (9), 1–55.
2. Matjaž Finšgar, Jennifer J. (2014) Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry. A review. Corros Sci. 86, 17–41.
3. Chitra1 S., Parameswari1 K., Selvaraj A. (2010). Dianiline Schiff Bases as Inhibitors of Mild Steel Corrosion in Acid Media. Int. J. Electrochem. Sci. 5, 1675 – 1697.
4. Pragnesh N. D., Lakha V Ch. (2018) Schiff based corrosion inhibitors for metals in acidic environment: A review, MOJ Mining Met. 1 (1), 43–52
5. Donna K. B., Jorge F. F., Guy C., Neil M. G. (2006). N, N-Bis (9H-fluoren-9-ylidene) benzene-1, 4-diamine, Acta Cryst. 62, 1639–1640
6. NACE TM0194-2014, Standard Test Method, Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems.
7. GOST 9.506-87, Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion inhibitors of metals in water-petroleum media. Methods of protective ability evaluation.
8. GOST-9.905-82, Unified system of corrosion and ageing protection. Corrosion test methods. General requirements.

**Синтез, ингибиторно-биоцидная активность N, N-di
(9h-флуоренилиден-9) бензол-1,4-диамина и N, N-di
(9h-флуоренилиден-9) нафталин-1,5-диамина**

Ф.Г.Велиев

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Основания Шиффа N¹, N⁴-ди (9H-флуорен-9-илиден) бензол-1,4-диамина (1) и N¹, N⁵-ди (9H-флуорен-9-илиден) нафталин-1,5-диамин (2) синтезированы по новой простой и высокопроизводительной методике синтеза. Структуры синтезированных соединений 1 и 2 подтверждены элементным, ¹H ЯМР, масс-спектроскопическим и рентгеноструктурным анализами. Полученные соединения были оценены как противомикробные средства против сульфатредуцирующих бактерий с использованием метода серийных разведений, который показал хорошее биоцидное действие. Синтезированные соединения также были испытаны в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали на модели минерализованной пластовой воды, содержащей сероводород (H₂S) и диоксид углерода (CO₂), с использованием гравиметрического метода. Результаты показали, что эти соединения обладают значительным ингибирующим эффектом на коррозию углеродистой стали.

Ключевые слова: основания Шиффа; ЯМР анализ; ингибирование коррозии; микробиологическая коррозия; антибактериальная активность.

**N, N-di (9h-fluoren-9-iliden) benzol-1,4-diamin və N,
N-di (9h-fluoren-9-iliden) 1,5-naftalin-diaminin sinthezi
və inhibitor-biosid xassəsi**

F.Q.Vəliyev

«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Yeni sadə və yüksək çıxımlı sintez metodu ilə N¹, N⁴-di (9H-fluoren-9-iliden) benzol-1,4-diamin (1) və N¹, N⁵-di (9H-fluoren-9-iliden) nafalin-1,5-diamin (2) Şiff əsasları sintez edilmişdir. Sintezi edilmiş 1 və 2 birləşmələrinin strukturları element analizi, ¹H NMR, kütlə spektroskopiyası və rentgenquruluş analizləri ilə təsdiqlənmişdir. Ardıcıl durulaşma metodu ilə alınan birləşmələrin, sulfatreduksiyaedici bakteriyalara qarşı antibakterial xassələri öyrənilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələr yüksək biosid xassəsinə malikdir. Eyni zamanda sintez olunmuş birləşmələr qravimetrik metoddan istifadə edərək hidrogen sulfid (H₂S) və karbon dioksid (CO₂) olan mineralaşdırılmış lay suyu modelində karbonlu poladın korroziyasına qarşı inhibitor kimi sınaqdan keçirilmişdir. Nəticələrdən müəyyən olunmuşdur ki, bu birləşmələr karbonlu poladın korroziyasında yüksək mühafizə effektinə malik olur.

Açar sözlər: Shiff əsasları; NMR analizi; korroziyanın inhibirə olunması; mikrobioloji korroziya; antibakterial aktivlik.

Caspian Corrosion Control

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

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С 2-ЭТИЛ, - 6 МЕТИЛ - 3 - ГИДРОКСИПИРИДИНОМ

Х.И.Гасанов*¹, Г.И.Аджалова², Дж.И.Мирзай³, Ш.Г.Касумов²

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

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан;

³Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

Synthesis and Structure Complex of Palladium (II) with 2 - Ethyl - 6 Methyl - 3 - Hydroxypyridine

Kh.I.Hasanov¹, G.I.Ajalova², S.I.Mirzai³, Sh.H.Kasumov²

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

²Azerbaijan Medical University, Baku, Azerbaijan; ³Baku State University, Baku, Azerbaijan;

Abstract

New complex compounds of palladium (II) with biologically active ligand 2-ethyl-6-methyl-3-hydroxy-pyridine-mexidol in acidic medium (pH=5.3) of the following composition have been synthesized – $(C_8H_{12}ON)_2[PdCl_4]$. In this case, the ligand is protonated and as a single-charged cation occupies an external coordination sphere. The structure of the complex is proved by X-ray structure analysis. It is shown that the structure is constructed of an isolated complex anion – $[PdCl_4]^{2-}$ and cation $C_8H_{12}ON^+$. The square planar coordination of the palladium atom is formed from three chlorine atoms and the formed tetraaquoanion ligand forms a hydrogen bond. The average length of Pd-Cl bond is 2.3030 Å, there are no deviations from 90° valence angles of Cl-Pd-Cl. The palladium atom is not shifted from the plane coordination polyhedron (square) and therefore trans angles of Cl-Pd-Cl are 180°. Two different lengths – 2.289 Å and 2.713 Å of hydrogen bonds are related to the geometric location of the ligand functional group. The obtained 2-ethyl-6-methyl-3-hydroxypyridinetetrachloro-palladium - mexidazole was tested for radioprotective properties. Toxicity of the preparation is LD50 - 240 mg/kg of animal weight. Toxicological studies of mexidazole in mice, rats and dogs did not reveal cardiotoxic, immunotoxic, embryonic, nephrotoxic, hematotoxic and other types of side effects. Mexidazole is removed from the body with urine 5-8 hours after intravenous injection. The carried out biological test showed that the compound, along with radioprotective properties, has some antitumor activity.

Keywords:

Palladium (II);
Mexidol;
Tetraaquoanion;
Hydrogen bond;
Coordination;
Ligand;
Dentation;
X-ray structure - analysis.

Введение

В последние годы получены убедительные данные, свидетельствующие о том, что нарушение систем регуляции свободно – радикальных процессов в организме может приводить к развитию различных патологических состояний (лучевое поражение, злокачественный рост, гипоксия, и т.д.).

В живом организме свободные радикалы образуются в результате естественного метаболизма кислорода, а также в процессах окислительно – восстановительных превращений различных эндогенных субстратов, лекарств, ксенобиотиков. Первичные ради-

калы, специально вырабатывающиеся организмом, выполняют важнейшие функции, а вторичные радикалы, оказывающие цитотоксическое действие, как правило, наносят организму большой вред [1,2].

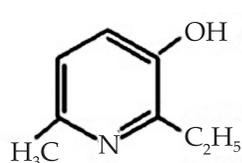
В силу высокой реакционной способности многих свободных радикалов их действие в организме контролируется эндогенными и экзогенными антиоксидантами, а также комплексными соединениями полученных на их основе с разными металлами [3-5].

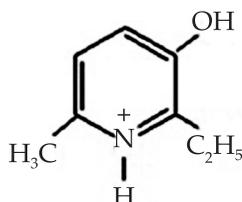
Успехи химии координационных соединений открывают широкие перспективы поиска новых, более совершенных методов диагностики и лечения различных заболеваний с исследованием подобных соединений.

*E-mail: x.qasanov58@gmail.com

Комплексные соединения некоторых металлов, в том числе платины (II) и палладия (II) со многими биоактивными лигандами, а также с гетероциклическими аминами, обладают различными биологическими свойствами [6,7]. При этом немаловажную роль играют строение и функциональные группы, входящие в состав самого биологически активного лиганда.

В данной работе в качестве комплексобразующего биологически активного лиганда был взят 2 – этил – 6 метил – 3 – гидроксипиридина – мексидол.



$$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} - \text{L}$$


$$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON} - \text{HL}$$

Мексидол–ингибитор свободнорадикальных процессов является мембрано-протектором, который обладает также антигипоксическими и антиоксидантными свойствами [8-10].

В литературе имеются данные о том, что комплексы таких лигандов обладают синергическими свойствами [11,12].

В связи с этим актуальное значение имеет поиск новых биологически активных веществ среди солей палладия с 2–этил–6 метил–3– гидроксипиридином.

В литературе отсутствуют сведения о комплексных соединениях мексидола с металлами. Впервые нами в широком интервале рН–среды и различных соотношениях реагирующих веществ (М:Л) синтезировано комплексное соединение палладия с мексидолом в составе $(\text{HL})_2[\text{PdCl}_4]$.

Экспериментальная часть

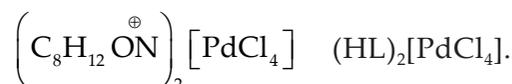
В качестве лиганда использованный мексидол подвергался дополнительной очистке от вспомогательных веществ.

ИК – спектры сняты на спектрометрах Thetmoscientific, Nicoletis 10 и Bruker IFS–113V в вазелиновом или в суспензии фторированных масел, а так же в виде таблеток

с КВr. Термическое поведение комплекса исследовано на дериватографе STA 449 F3 Jupiter NETZSCH при скорости нагрева 10 град/мин. до 800 °С. Электропроводность комплекса была измерена на кондуктометре КЭЛ–1М2 в водных растворах при 25 °С.

РСА проведен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker X8 APEX, оснащенный двух координатным ССД – детектором, при 273(2)К с использованием молибденового излучения и графитового монохроматора по стандартной методике.

Синтез комплекса



PdCl_2 с массой 0.33 г (1.86ммоль) при перемешивании и нагревании до 60 °С растворяют в смеси 20 мл воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Затем прозрачный раствор красного цвета отфильтровывают от частично восстановленного металлического палладия. При той же температуре к отфильтрованному раствору добавляют 0.51 г (3.71 ммоль) мексидола, растворенного в 15 мл воды и перемешивают.

Полученную реакцию смесь помещают на водяной бане с температурой 50 °С и рН раствора доводят до 5.3. Реакционную смесь упаривают на водяной бане при той же температуре до малого объема и охлаждают на ледяной (+2 °С) бане, в течение 40 минут из раствора выпадают игольчатые кристаллы светло-коричневого цвета. Кристаллы отфильтровывают, промывают холодным этанолом, затем серным эфиром. Вещество высушивают сначала на воздухе, затем в вакууме до постоянного веса. Выход: 0.81г (83%).

Результаты и их обсуждение

В результате взаимодействия мексидола с солью палладия (II) в кислой среде при соотношении металл–лиганд–1:2 синтезирован новый комплекс состава -



Таблица 1

Результаты элементного анализа комплекса - $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}\right)_2 \left[\text{PdCl}_4\right]$.												
Комплекс	Pd		N		Cl		C		H			
	Най.	Выч.	20.41	20.29	5.52	5.33	27.21	27.04	36.78	36.64	4.70	4.57

Таблица 2

Координаты атомов				
Атом	x	y	z	U экв.
Pd(1)	5000	5000	5000	40(1)
Cl(1)	7558(3)	4742(1)	4213(3)	61(1)
Cl(2)	4347(3)	6083(1)	3330(3)	54(1)
N(1)	3994(8)	8575(3)	8660(8)	49(1)
O(1)	4133(12)	7627(4)	5022(7)	82(2)
C(1)	3903(10)	8014(4)	9718(10)	49(2)
C(2)	3875(12)	7276(4)	9160(11)	57(2)
C(3)	3945(12)	7121(4)	7574(11)	62(2)
C(4)	4063(11)	7724(4)	6571(10)	55(2)
C(5)	4104(9)	8474(4)	7114(10)	46(2)
C(6)	4209(12)	9182(4)	6127(11)	56(2)
C(7)	2315(14)	9407(6)	4962(13)	82(3)
C(8)	3841(15)	8264(6)	11356(12)	73(2)

Результаты элементного анализа приведены в таблице 1.

Для точной идентификации полученных ИК-спектроскопических данных были сняты ИК-спектры исходных солей палладия, лиганда и синтезированного комплекса, затем сделано сравнительное соответствующее отнесение полосы поглощения на ИК-спектрах. Сравнение результатов ИК-спектров свободного лиганда и синтезированного комплекса (HL)₂[PdCl₄] позволяют однозначно определить строение и способ координации лигандов в них.

В ИК-спектре свободной молекулы лиганда наблюдается асимметричная полоса поглощения валентного колебания при 1236 см⁻¹, относящаяся к группе C–O. При комплексообразовании за счет водородных связей данная полоса понижается до 1615 см⁻¹, что сопровождается уменьшением интенсивности полосы. В комплексе существование водородных связей также доказано посредством РС анализа. Поглощение в области 1235 и 1290 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям свободной OH – группы [8,13]. Эти факты свидетельствуют о неучастии спиртовой гидроксильной группы лиганда в координации с палладием.

В ИК-спектре некоординированного лиганда имеющаяся широкая полоса поглощения при 3440–3400 см⁻¹ отнесена к C–N связи ароматического кольца. При комплексообразовании в кислой среде пиридиновый атом азота лиганда протонируется и как однозарядный ион занимает внешнюю сферу. Об этом свидетельствуют полосы поглощения при 3250 см⁻¹ [13,14].

Для плоскоквadrатного аниона [PdCl₄]²⁻ симметрии D_{4h} правила отбора требуют наличия в ИК-спектре трех полос: валентного колебания Pd–Cl

– класса симметрии E_u (ν_{Pd-Cl}^{as}) и двух деформационных колебаний классов E_u и A_{2u} (δ_{PdCl₂}^{as} и γ_{ClPdCl} соответственно).

В ИК-спектре комплекса (HL)₂[PdCl₄] наблюдаются полосы с частотами 338, 180 и 172 см⁻¹, относящиеся соответственно к колебаниям ν_{Pd-Cl}^{as}, ν_{PdCl₂}^{as} и ν_{ClPdCl} плоскоквadrатного аниона [PdCl₄]²⁻, которые хорошо согласуются с литературными данными [15].

Кристаллографические данные a=7.5927 (2), b=17.3196 (5), c=8.5412 (3) °A, α=900, β=108.7580 (10)°, γ=900, пр.гр. P21/n, V=1063.53 (6) °A, Z=4, d_{выч.}=1.638 г/см³. Кристаллическая структура расшифрована стандартным прямым методом. Было установлено, что синтезированная

фаза имеет состав (C₈H₁₂ON)₂⁺[PdCl₄].

Окончательное уточнение проведено в полноматричном приближении по 2355 независимым отражениям CI≥2σ. Окончательное значение R=0.0671. Все расчеты выполнены по комплексу программ РС-SHELX. Координаты атомов приведены в таблице 2, а основные длины связей и валентные углы - в таблице 3.

Рентгенографическое исследование кристаллов, проведенное на дифрактометре ДРОН-3М показало, что синтезированный комплекс является однофазным.

Структура комплекса построена из изолированных комплексных анионов [PdCl₄]²⁻ и катиона мексидола. Строение комплекса показано на рисунке 1. Атом палладия координирует четыре атома хлора с образованием тетрацидоаниона. Средняя длина связей Pd–Cl составляет 2.3030 °A, отклонения валентных углов Cl–Pd–Cl от 900 не происходит. Атом палладия не смещен из плоскости координа-

Таблица 3

Длины связей d , $^{\circ}\text{A}$ и валентные углы ω , град. в комплексе $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}\right)_2 [\text{PdCl}_4]$.

СВЯЗЬ	d	СВЯЗЬ	d	Водородная связь	d
Pd(1) – Cl(1)	2.2949(19)	O(1) – C(4)	1.352(10)	H(3A) – Cl(1)	2.713
Pd(1) – Cl(1) ¹	2.2949(19)	O(1) – H(101)	0.8498	H(101) – Cl(2)	2.289
Pd(1) – Cl(2)	2.3110(17)	C(1) – C(2)	1.362(10)		
Pd(1) – Cl(2) ¹	2.3110(17)	C(1) – C(8)	1.479(12)		
N(1) – H(1N1)	0.8997	C(2) – C(3)	1.398(12)		
N(1) – C(1)	1.344(9)	C(2) – H(2A)	0.9300		
N(1) – C(5)	1.361(9)	C(3) – C(4)	1.371(12)		
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(1)	180.0	C(1)-N(1)-C(5)	126.2(6)	N(1)-C(5)-C(6)	118.0(7)
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(2) ¹	90.64(7)	C(1)-N(1)-N(1N1)	142.5	O(1)-C(4)-C(3)	123.2(7)
Cl(1)-Pd-Cl(2) ¹	89.36(7)	C(5)-N(1)-H(1N1)	91.1	O(1)-C(4)-C(5)	116.3(7)
Cl(1) ¹ -Pd-Cl(2)	89.36(7)	C(4)-O(1)-N(11)	112.1	C(3)-C(4)-C(5)	120.4(8)
Cl(1)-Pd-Cl(2)	90.64(7)	N(1)-C(1)-C(2)	116.2(7)	C(4)-C(5)-C(6)	125.5(7)
Cl(2) ¹ -Pd-Cl(2)	180.0	N(1)-C(1)-C(8)	116.6(7)	C(5)-C(6)-C(7)	111.5(7)

ционного полиэдра (квадрата) и поэтому транс – углы Cl–Pd–Cl составляют 1800 [14,5].

Также имеются факты о водородной связи между атомами водорода внешней сферной гидроксильной группы и одного из атомов водорода пиридинового кольца с атомом хлора формированного тетрааццидоаниона. Две разные длины (2.289 $^{\circ}\text{A}$ и 2.713 $^{\circ}\text{A}$) водородных связей связаны с геометрическим расположением функциональной группы лиганда [15].

Строение комплекса показано на рисунке 1.

Термическое разложение комплекса происходит более сложно (рис.2). На первом этапе потеря массы начинается при 140 $^{\circ}\text{C}$.

Отщепление двух молекул лиганда

завершается при 315 $^{\circ}\text{C}$. Разложение комплекса и лиганда начинается при 355 $^{\circ}\text{C}$ и завершается при 410 $^{\circ}\text{C}$ без плавления [12]. При этой температуре не происходит дегидрогалогенирование с миграцией во внутреннюю сферу лиганда.

Таким образом, результаты ИК–спектроскопического, РСА, элементного анализа и молярной электропроводности (μ) $\cdot 10^{-3}$ М водного раствора комплекса (224.7 Ом $^{-1}$ см 2 моль $^{-1}$) показывают, что формируется тетрааццидоанион - [PdCl $_4$] $^{2-}$. При этом пиридиновый атом азота мексидола в кислой среде протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу.

Полученный 2–этил–6–метил–3–гидроксипиридин тетрахлоропалладиевокислый-мексидазол был подвергнут испы-

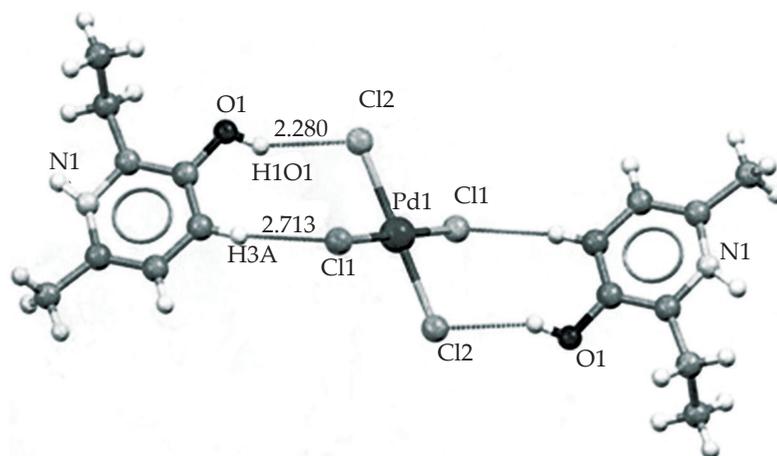


Рис.1. Строение комплекса $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ON}^{\oplus}\right)_2 [\text{PdCl}_4]$

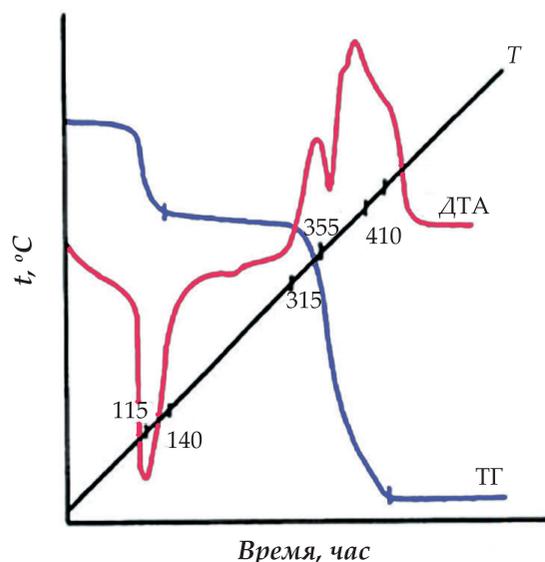
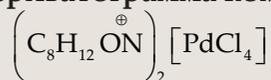


Рис.2. Дериватограмма комплекса



танию на радиопротекторные свойства. Изучение радиопротекторных свойств проводили на белых мышах. Токсичность препарата составляет ЛД50 – 240 мг/кг

массы животного.

Широкие токсикологические исследования мексидазола на мышах, крысах и собаках не выявили кардиотоксического, иммунотоксического, эмбриотоксического, нефротоксического, гематоксического и других видов побочного действия. Из организма мексидазол выводится с мочой через 5 – 8 часов после внутривенного введения.

Установлено, что мексидазол наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью, что очень важно при лучевой терапии. Сочетание выраженных радиопротекторных свойств и противоопухолевой активности характеризует мексидазол с лучшей стороны.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования мексидазола в качестве радиопротектора, а также при лечении злокачественных новообразований. Исходя из вышесказанного мексидазол может быть рассмотрен и рекомендован как перспективное соединение в качестве химиотерапевтического агента.

Заключение

Результаты ИК-спектроскопического, РСА, элементного анализа и молярной электропроводности показали, что формируется тетраацидоанион - $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и пиридиновый атом азота мексидола в кислой среде протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу. Полученный 2-этил-6-метил-3-гидрокси-пиридин тетрахлолопалладиевокислый-мексидазол наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью.

Литература

1. Власов А.П., Бунятов Н.Д., Быханова О.Н. (2013). Восстановление детоксикационной способности организма при эндотоксикозе на основе антиоксидантной терапии. *Клин. фармакол. и терапия*. 1, 51 – 54.
2. Левченкова О.С., Новиков В.Е., Пожилова Е.В. (2012) Фармакодинамика и клиническое применение антигипоксантов. *Обзоры по Клин. фармакол. и лек. терапии*. 10 (3), 3 – 12.

References

1. Vlasov A.P., Bunyatov N.D., Bixanova O.N. (2013). Vosstanovleniye detoksikatsionnoy sposobnosti organizma pri endotoksikoze na osnove antioksidantnoy terapii. *Klin. farmokol. i terapiya*. 1, 51 – 54.
2. Levchenkova O.S., Novikov B.E., Pojilova E.V. (2012). Farmakodinamika i klinicheskoye primeneniye antiqipoksantov. *Obzori po Klin. farmokol. i terapii*. 10 (3), 3 – 12.

3. Ефименко И.А., Иванова Н.А. (2008). Координационные соединения палладия и способ его получения. Евразийский патент № 010431 от 29.08.2008.
4. El-Sherif A.A. (2011). Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium (II) complexes of 2-aminomethylbenzimidazole and amino acids. *Journal of Coordination Chemistry*. 64 (12). 2035 – 2055.
5. S.B. Deepthi, P. Ramech, R.Trivedi (2015). Carbohydrate triazole tethered 2-pyridyl-benzimidazole ligands: Synthesis of their palladium (II) complexes and antimicrobial activities. *Inorganica Chimica Acta*. 435. 200 – 205.
6. M.Z. Ghdhayeb, R.A. Haque, S.Budagumoi. (2017) Mono- and bis-N-heterocyclic carbene silver (I) and palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies. *Polyhedron*. 121. 222 – 230
7. Новиков В.Е., Левченкова О.С. (2013) Новые направления поиска лекарственных средств – антигипоксической активностью и ишемии головного мозга. *Эксперим. клин. фармакология*. 76(5), 37 – 47
8. Столярова В.В. (2001) Исследование кардиопротекторного действия препаратов с антиоксидантной активностью при острой ишемии головного мозга. *Эксперим. клин. фармакология*. 64(6), 3 – 6.
9. Синров А.В., Ингинс В.И., Кинзирский А.С., Кинзирская Ю.А. (2007). Изучение влияния мексидола на гемотоксичность, противоопухолевую и антиметастатическую эффективность циклофосфана. *Вопросы онкологии*, 53(6), 711 – 714.
10. Winterbourn C.C., Kettle A.J. (2003) Radical-radical reactions of superoxide; a potential route to toxicity. *Biochem Biophys Res Commun*. 305(3), 729 – 736.
11. S.Tetteh, D.K.Dodgo, R. Appiah – Opong, I. Tuffour. (2014) Cytotoxicity, antioxidant and glutathione S-transferase inhibitory activity of palladium(II) chloride complexes bearing nucleobase ligands. *Transition Met. Chem*. 39, 667 – 674.
12. I.Mitr, S.Mukherjee. (2018). Synthesis, biological evaluation, substitution behaviour and DFT study of Pd (II) complexes incorporating benzimidazole derivative. *New J.chem*. 42, 2574 – 2589.
13. Касьяненко Н.А., Левыкина Е.В., Ерофеева О.С., Иванова Н.А., Ефименко И.А. (2009) Изучение влияния асидокомплексов палладия (Ln)_m [PdX₄] на конформацию ДНК in vitro. *Журнал Структурной химии*. 50 (5), 1034 – 1044.
14. С.Л.Храненко, И.А.Байдина, Н.В.Куратьева, С.А.Громилов. (2009). Рентгеноструктурное исследование K₂Cs[Pd(NO₃)₄]·0.5H₂O // *Журнал структурной химии*. 51 (1). 173 – 176.
15. C. Biswas, M. Zhu, L.Lu. (2013) A palladium(II) complex: Synthesis, structure, characterization, electrochemical behavior, thermal aspects, BVS calculation and antimicrobial activity. *Polyhedron*. 56, 211 – 220.
3. Yefimenko I.A., Ivanova N.A. (2008). Koordinatsionniye soyedineniye palladiya I sposob ego polucheniya. Evraziyskiy patent № 010431 ot 29.08.2008.
4. El-Sherif A.A. (2011). Synthesis and characterization of some potential antitumor palladium (II) complexes of 2-aminomethylbenzimidazole and amino acids. *Journal of Coordination Chemistry*. 64 (12). 2035 – 2055.
5. S.B. Deepthi, P. Ramech, R.Trivedi (2015). Carbohydrate triazole tethered 2-pyridyl-benzimidazole ligands: Synthesis of their palladium (II) complexes and antimicrobial activities. *Inorganica Chimica Acta*. 435. 200 – 205.
6. M.Z. Ghdhayeb, R.A. Haque, S.Budagumoi. (2017). Mono- and bis-N-heterocyclic carbene silver (I) and palladium (II) complexes: Synthesis, characterization, crystal structure and in vitro anticancer studies. *Polyhedron*. 121. 222 – 230.
7. Novikov V.E., Levchenkova O.S. (2013). Noviye napravleniya poiska lekarstvennix sredstv – antiqipoksicheskoy aktivnostyu i ishemii qolovnoqo mozqa. *Ekspieriment. i klinicheskaya farmokol*. 76(5), 37 – 47.
8. Stolyarova V.V. (2001). Issledovaniye kardioprotekturnoqo deystviya preparatov s antioksidantnoy aktivnostyu pri ostroy ishemii qolovnoqo mozqa. *Ekspieriment. i klinicheskaya farmokol*. 64(6), 3 – 6.
9. Sinrov A.V., Ingins V.I., Kinzirskiy A.S., Kinzirskaya Y.A. (2007). Izucheniye vliyaniya meksidola na qematotiksichnost protivopuxolevuyu i antimetasticheskuyu effektivnost tsiklofosfana. *Voprosi onkologii*, 53(6), 711 – 714.
10. Winterbourn C.C., Kettle A.J. (2003) Radical-radical reactions of superoxide; a potential route to toxicity. *Biochem Biophys Res Commun*. 305(3), 729 – 736.
11. S.Tetteh, D.K.Dodgo, R. Appiah – Opong, I. Tuffour. (2014) Cytotoxicity, antioxidant and glutathione S-transferase inhibitory activity of palladium(II) chloride complexes bearing nucleobase ligands. *Transition Met. Chem*. 39, 667 – 674.
12. I.Mitr, S.Mukherjee (2018). Synthesis, biological evaluation, substitution behaviour and DFT study of Pd (II) complexes incorporating benzimidazole derivative. *New J.chem*. 42, 2574 – 2589.
13. Kasyanenko N.A., Levikina E.V., Yerofeyeva O.S., Ivanova N.A., Efimenko I.A. (2009) Izucheniye vliyaniya asidokompleksov palladiya (Ln)_m [PdX₄] na konformasiyu DNK in vitro. *Jurnal strukturnoy ximii*. 50 (5), 1034 – 1044.
14. Xranenko S.L., Baydina I.A., kuratyeva N.V., Qromilov S.A. (2009). Rentgenostrukturnoye issledovaniye K₂Cs[Pd(NO₃)₄]·0.5H₂O. *Jurnal strukturnoy ximii*. 51 (1). 173 – 176.
15. C. Biswas, M. Zhu, L.Lu. (2013) A palladium(II) complex: Synthesis, structure, characterization, electrochemical behavior, thermal aspects, BVS calculation and antimicrobial activity. *Polyhedron*. 56, 211 – 220.

Синтез и структура комплекса палладия (ii) с 2-этил-, 6 метил – 3 -гидроксипиридином

Х.И.Гасанов¹, Г.И.Аджалова², Дж.И.Мирзай³, Ш.Г.Касумов²

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

²Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан;

³Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан

Реферат

Синтезированы новые комплексные соединения палладия (II) с биологически активным лигандом 2 – этил – 6 метил – 3 – гидроксипиридином – мексидолом

в кислой среде (pH = 5.3) следующего состава – $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{N}\right)_2\left[\text{PdCl}_4\right]$. В данном

случае лиганд протонируется и как однозарядный катион занимает внешнюю координационную сферу. Строение комплекса доказано рентгеноструктурным анализом. Показано, что структура построена из изолированного комплексного аниона – $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и катиона $\text{C}_8\text{H}_{12}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{N}$. Плоскоквадратная координация атома палладия образована из четырех атомов хлора и формированным тетраацидоанионом лиганд образует водородную связь. Две разные длины -2.289 \AA и 2.713 \AA водородных связей связаны с геометрическим расположением функциональной группы лиганда. Полученный 2–этил–6–метил–3–гидроксипиридин тетрахлооропалладиевокислый-мексидазол был подвергнут испытанию на радиопротекторные свойства. Токсичность препарата составляет $LD_{50} - 240 \text{ мг/кг}$ массы животного. Проведенное биологическое испытание показало, что соединение наряду с радиопротекторными свойствами обладает и некоторой противоопухолевой активностью.

Ключевые слова: палладий (II); мексидол; тетраацидоанион; водородная связь; координация; лиганд, денатность; РС – анализ.

Palladiumun(II) 2-etil-6metil-3-hidroksipiridinlə kompleksinin sintezi və quruluşu

Х.İ.Нәсәнов¹, Г.İ.Асәлова², С.İ.Мирзәй³, Ş.Н.Қасымов²

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

²Azərbaycan Tibb Universiteti, Bakı, Azərbaycan;

³Bakı Dövlət Universiteti, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Palladiumun (II) 2-etil-6-metil-3-hidroksipiridinlə-meksidolla turş mühitdə

(pH=5.3) - tərkibli $\left(\text{C}_8\text{H}_{12}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{N}\right)_2\left[\text{PdCl}_4\right]$ yeni kompleks birləşməsi alınmışdır.

Alınmış kompleksdə liqand protonlaşaraq biryüklü kation kimi xarici sferanı təşkil edir. Kompleksin quruluşu rentgen quruluş analizi üsulu ilə sübut olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, kompleks izolə olunmuş $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ anionundan və $\text{C}_8\text{H}_{12}\overset{\oplus}{\text{O}}\text{N}$ kationundan təşkil olunmuşdur. Palladium atomunun yastıkvadrat koordinasiyası dörd xlor atomundan təşkil olunmuşdur və liqandla hidrogen rəbitəsi yaratmışdır. Hidrogen rəbitəsinin iki müxtəlif uzunluqda -2.289 \AA və 2.713 \AA olması funksional qrupların geometrik yerləşməsi ilə bağlıdır. Alınmış palladium 2-etil-6-metil-3-hidroksipiridinammonium–meksidazolun radioprotektor xassəsi sınaqdan keçirilmişdir. Preparatın toksikliyi $LD_{50} - 240 \text{ mq/kg}$ təşkil edir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, kompleks radioprotektor xassəsilə yanaşı yaman şişlərə qarşı müalicəvi xassəyədə malikdir.

Açar sözlər: palladium(II); meksidol; tetraasidoanion; hydrogen rəbitəsi; koordinasiya liqand; dentatlılıq; RQ-analiz.

Caspian Corrosion Control

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН КОРРОЗИИ НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

Э.Ф.Султанов*, Р.К.Гагиева, З.А.Шабанова,
С.Б.Алиева

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Investigation of Corrosion Reasons of Oil And Gas Equipment and Use of Inhibitor Protection

E.F.Sultanov*, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva, R.K.Kaziyeva

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The reasons for the corrosion of equipment operating in oil and gas condensate wells at the Gunashli oilfield of «May 28» OGPD SOCAR were clarified. It was found that corrosion is caused by aggressive components (H_2S , O_2 , CO_2) and microorganisms in the gas and at the same time in the water-condensate mixture. The possibility of using inhibitor bactericides to protect the studied objects from corrosion was studied, and it was shown that the synthesized inhibitors shows a high protective effect in preventing corrosion.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Efficiency;
Imidazoline aсетat;
Fatty acids

Введение

Надежность и целостность нефтедобывающего оборудования напрямую связана со сроком его эксплуатации. Большинство месторождений, находящихся сегодня в разработке, открыты несколько десятков лет назад, что значительно осложняет процесс добычи нефти. В период падающий добычи наблюдается увеличение объема выносимой воды, что приводит к усугублению процессов коррозии и существенно осложняет эксплуатацию скважин [1, 2].

В настоящее время важнейшей научно-технической проблемой является продление срока службы и повышение устойчивости металлических материалов и конструкций к процессам коррозионного разрушения. Именно поэтому защите скважинного оборудования от коррозии следует уделять особое внимание. Для выбора определенного метода защиты следует придерживаться научного подхода, позволяющего разобраться в видах коррозионного воздействия и причинах, вызывающих его. Чтобы прояснить это, необходимы химические и микробиоло-

гические исследования среды, в которой оборудование находится в контакте.

В статье выясняются причины коррозии оборудования, эксплуатируемых в нефтяных и газоконденсатных скважинах, на месторождении «Гюнешли», НГДУ «28 Май», и результаты исследований по разработке мер защиты. Проведены исследования коррозии эксплуатационных скважин, возникающей под воздействием добываемой продукции, выполнена экспериментальная проверка ингибиторной противокоррозионной защиты скважин и трубопроводов.

Экспериментальная часть

Работа включала в себя следующие этапы:

- анализ коррозионного фонда скважин и факторов, влияющих на коррозию;
- подбор ингибиторов коррозии на базе лабораторных испытаний;

Были взяты пробы продукции из эксплуатационных скважин, на месторождении «Гюнешли» НГДУ «28 Май», и были проведены их химические и микробиологические исследования. Объектом исследования являются обводненные скважины 111, 117, 66, 292, 245, 3, 43, 160, 172, 177, 218,

*E-mail: elshansultanov@rambler.ru

314, 259, 305 и 283 эксплуатируемых в 3, 4, 5, 9, 10, 11, 13, 14 и 15-х платформах.

Исследования проводились в соответствии со стандартами: агрессивные ионы (ГОСТ 26449.1-85), количество различных видов бактерий (НАСЕ ТМ0194-2014), скорость коррозии и защитное действие разработанного ингибитора (ГОСТ 9.506-87). Количество сероводорода (H_2S) в пластовых водах определяли йодометрически в соответствии со стандартом ОСТ39-234-89.

Химический состав газов определяли в соответствии с ISO 6974-4 методом газовой хроматографии на хроматографе Agilent 7890A, количество влаги определяли с помощью устройства, Condumax II, и количество H_2S в газе определяли в соответствии с ГОСТ 22387.2-97.

Результаты и обсуждение

Месторождение характеризовалось поздней стадией эксплуатации с высокой обводненностью продукции. Присутствие в добываемой и транспортируемой продукции воды, диоксида углерода, бикарбонат, хлорид-гидроксид ионов определяет механизм коррозионного процесса, вызывая специфические разрушения металла оборудования: язвенные, питтинговые и т.д.

Было установлено, что количество диоксида углерода (CO_2) в газе, транспортируемом по газлифтной линии исследуемого

объекта, составляет 1.76-2.5%, а количество кислорода (O_2) колеблется от 0.04 до 1.0%. Верхний предел теплоемкости образцов газа составляет 927.21 кДж/моль, нижний предел - 837.20 кДж/моль, коэффициент сжатия - 0,9978, средняя молекулярная масса - 17.51, плотность - 0.7295 кг/м³.

В таблице 1, представлены результаты анализа количества сероводорода (H_2S) и меркаптанов в газе, отбираемого газа из линий газлифта исследуемых скважин.

Как следует из результатов анализа газа, подаваемого на газлифтную линию исследуемых скважин, количество сероводорода составляет 0.5-5.1 мг/м³, а количество меркаптанов 0.64-12.8 г/м³.

Наличие определенного количества H_2S и CO_2 в среде скважины и увеличение парциального давления в колонне приводят к интенсификации процесса коррозии.

При разработке нефтяных месторождений практикуется технология поддержания пластового давления путем нагнетания воды в продуктивные пласты. Смешение пластовых и нагнетательных вод, часто несовместимых по своему компонентному составу, может привести к усилению коррозионной обстановки и осложнить технологический процесс. Необходимо отметить наличие особой специфики коррозионных процессов на месторождении «Гюнашли», определяется объемом выно-

симой воды и ее ионно-солевым составом. Изучение состава добываемой воды дает обширную информацию об интенсивности электрохимических и биологических процессов коррозии в нефтепромысловом оборудовании.

Для определения агрессивности добываемой воды, проводился химический анализ воды в соответствии со стандартными методами и результаты приведены в таблице 2.

Как установлено экспериментами, пластовая вода, контактирующая с нефтью, представляет собой минерализованную среду, содержащую 5–288 г/л ионов хлора (Cl^-); 0.4–1.4 г/л кальция (Ca^{2+}); 0.08–0.19 г/л магния (Mg^{2+}); 2.8–7.5 г/л калия и натрия (K^+ , Na^+); 0.7–1.4 г/л карбонатов и бикарбонатов; 0.01–0.12 г/л сульфатов кальция, магния, натрия, калия и железа. Как видно, слабоминерализованная водная фаза относится к натрий-гидрокарбонатным и хлоридно-кальциевому типу, в ней преобладают хлориды натрия и кальция, гидрокарбонаты кальция, содержится небольшое количество сульфатов

Таблица 1
Результаты анализа сероводорода (H_2S) и меркаптанов в газовых образцах

Место отбора проб		Количество H_2S , мг/м ³	Количество меркаптанов, мг/м ³
Платформа	Скважина		
3	111	4.1	7.4
	117	3.2	9.6
4	66	1.7	9.6
	292	1.7	9.6
5	241	4.8	12.8
9	3	5.1	16.1
10	43	0.5	4.6
	160	0.5	4.6
11	172	0.8	3.2
	177	0.8	3.2
13	218	4.3	6.4
	314	4.3	6.4
14	259	0.5	1.3
	305	0.5	1.3
15	283	0.5	0.64

Таблица 2

Результаты химического анализа воды

Платформа	3		4		5		9		10		11		13		14		15	
	111	117	66	292	241	3	43	160	172	177	218	314	259	305	283			
Концентрация ионов г/дм ³																		
Na ⁺ +K ⁺	17.12	14.91	9.43	20.02	13.2	16.78	16.25	15.26	14.27	12.60	22.96	11.76	16.57	25.22	9.56			
Ca ²⁺	0.02	0.08	0.04	0.04	0.48	1.28	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.12	0.02			
Mg ²⁺	0.13	0.19	0.09	0.05	0.31	0.68	0.05	0.07	0.05	0.02	0.09	0.05	0.09	0.15	0.11			
Cl ⁻	23.75	20.21	12.41	27.65	20.91	27.65	16.31	17.73	18.08	15.95	29.07	9.93	18.43	31.55	13.47			
SO ₄ ²⁻	0.15	1.03	1.01	0.89	0.03	1.34	0.87	0.43	0.23	0.06	1.24	0.39	0.89	1.16	0.06			
CO ₃ ²⁻	0.27	0.00	0.09	0.15	0.00	0.00	0.72	0.45	00.00	0.00	0.03	0.36	0.00	1.23	0.00			
HCO ₃ ⁻	2.62	3.05	1.77	2.87	0.61	0.61	11.04	7.32	5.25	4.76	7.32	11.96	9.88	6.95	1.65			
Fe ³⁺	2.24	1.15	0.29	0.13	0.64	2.56	2.24	2.56	0.38	0.26	1.79	2.31	1.92	1.19	0.88			
Растворенный кислород, мг/ дм ³	0.5	0.8	0.6	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	0.8			
Общая минерализация, г/дм ³	46.67	41.42	25.13	51.89	36.14	50.91	48.42	43.86	38.31	34.29	63.24	36.88	47.82	67.57	25.75			
pH	7.0	7.5	7.0	7.0	7.0	5.0	8.02	8.0	6.4	7.0	7.5	8.5	8.0	8.0	7.0			
Плотность при 20 °С, г/см ³	1.029	1.026	1.015	1.03	1.024	1.035	1.032	1.03	1.023	1.021	1.041	1.022	1.032	1.047	1.015			
Классификация по Сулину	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	IV тип (КХ)	IV тип (КХ)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)	II тип (ННК)			

Таблица 3

Результаты анализа сероводорода (H₂S) и агрессивных микроорганизмов в пробах пластовой воды

Место отбора проб		Количество H ₂ S, мг/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Количество микроорганизмов, клетка/мл		
Платформа	Скважина			SRB	FeB	GAB
3	111	12.3	0.177	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
	117	15.7	0.141	10 ³	10 ⁷	10 ⁶
4	66	12.64	0.141	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
	292	11.7	0.200	10 ³	10 ⁷	10 ⁷
5	241	15.7	0.149	10 ²	10 ⁶	10 ⁶
9	3	17.04	0.242	10 ⁶	10 ⁶	10 ⁷
10	43	25.56	0.144	10 ⁴	10 ⁷	10 ⁷
	160	17.04	0.118	10 ³	10 ⁶	10 ⁷
11	172	28.4	0.275	10 ⁷	10 ⁵	10 ⁴
	177	21.8	0.200	10 ⁸	10 ⁴	10 ⁴
13	218	15.336	0.210	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁷
	314	17.04	0.121	10 ²	10 ⁶	10 ⁷
14	259	12.64	0.149	10 ²	10 ⁵	10 ⁷
	305	11.7	0.180	10 ²	10 ⁵	10 ⁶
15	283	0.0	0.086	10 ¹	10 ⁵	10 ³

при практически нейтральной реакции (pH=6.5÷8.0). Кроме того, в результате анализа было определено, что количество растворенного кислорода в образцах составляло 0.5-1.0 мг/л.

В следующих исследованиях для определения агрессивности добываемой воды, был проведен микробиологический анализ воды в соответствии со стандартными методами и определено содержание сероводорода (H₂S) в образцах добываемой воды. Результаты этих исследований представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, количество сероводорода в пробе добываемой воды был определен в количестве до 28.4 мг/л. Содержащийся в водонефтяной смеси сероводород вызывает интенсивную сероводородную коррозию. Сероводород в нефтяных пластах имеет главным образом биологическое происхождение и примерно 80% коррозионных поражений колонн труб в скважинах и трубопроводах связано с деятельностью бактерий.

Результаты микробиологического анализа свидетельствуют о наличии большого количества физиологических групп микроорганизмов, вовлеченных в процесс коррозии, в пробах добываемой воды.

Как следует из результатов микробиологического анализа воды, количество сульфатвосстанавливающих бактерий (SRB), составляет 10¹ - 10⁸ кл/мл, количество железобактерий (FeB) – 10⁴ - 10⁷ кл/мл, количество гетеротрофных бактерий (GAB) – 10³ - 10⁷ кл/мл.

Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях определена линейная скорость коррозии стали в течение 3-х суток. Как видно из таблицы 2, скорость коррозии варьируется от 0.086 г/м²·час до 0.275 г/м²·час соответственно. Изучение поверхности стали после коррозионных опытов в пластовой воде показало, что в этих средах проявляются питтингообразование и трещинообразование.

Одним из эффективных способов антикоррозионной защиты промышленного оборудования является применение ингибиторов коррозии. Изменяя дозировку ингибитора или применяя ингибиторы с различными противокоррозионными свойствами, можно добиться снижения скорости коррозии до приемлемого уровня без принципиального изменения существующих технологических схем. В промышленных скважинах в качестве ингиби-

Таблица 4

Защитные свойства ингибитора бактерицида

Скважина №	Расход реагента, мг/л	Скорость коррозии, г/м ² ·час	Защитный эффект, %
172	-	0.275	-
	60	0.045	83.63
	100	0.012	95.6
292	-	0.200	-
	60	0.025	87.5
	100	0.015	92.5
3	-	0.242	-
	60	0.047	80.6
	100	0.019	92.1

торов используются самые разнообразные материалы. В настоящее время наибольшее применение имеют азотсодержащие органические ингибиторы коррозии, которые считаются наиболее эффективными. В частности таковыми являются имидазолины, амины и соединения некоторых других классов [3, 4].

Нами были разработаны универсальный ингибиторные композиции «НЕФТЕГАЗ» на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных из аминоэтилэтаноламина (АЭЭА) и жирных кислот (ЖК) [5, 6]. Методом гравиметрических испытаний исследованы ингибирующие свойства полученной новой композиции «НЕФТЕГАЗ» при коррозии стали в вышеизученных средах различного состава (табл.3). Методика проведения исследований представлена в [6].

Как видно из таблицы, в зависимости от концентрации ингибитора его защитный эффект от сероводородной коррозии составляет 80-96%. Из таблицы следует, что защитный эффект Z возрастает с увеличением концентрации ингибитора и уже при содержании 100 мг/л достигается очень низкая скорость коррозии, что соответствует величине порядка 0.05 мм/год, которая предлагается в качестве эталона для характеристики достаточной эффек-

тивности ингибитора в изученных средах.

В последующих исследованиях был изучен защитный эффект ингибитора-бактерицида против агрессивных бактерий. Установлено, что защитный эффект ингибитора против микробной коррозии при концентрации ингибитора 100 мг/л составляет 99%. Характер влияния исследуемого ингибитора на число бактериальных клеток степень подавления их жизнедеятельности свидетельствует о его преимущественной бактерицидном действии. Имидазолины и амидоамины, входящие в состав ингибирующей композиции, очевидно, угнетают ферментативные реакции, отвечающие за восстановление сульфатов.

Установлено, что оптимальной эффективной концентрацией ингибитора, позволяющей одновременно предотвращать микробиологическую и сероводородную коррозию с эффективностью не менее 90%, является значение 100 мг/л.

Разработанный ингибитор-бактерицид не отстает от своих аналогов в отношении бактерицидно-ингибирующего защитного эффекта, и его целесообразно использовать для предотвращения коррозии в газлифтных установках, работающих в нефтяных и газоконденсатных скважинах.

Литература

1. *Kermani M.B., Harrop D.* (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production Facilities*. 11, 186–190.
2. *Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Велиев Ф.Г.* (2018). Анализ причин развития осложнений на нефте-газопромысловых объектах. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 7, 49-54.
3. *Вагапов Р.К.* (2007) Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах. *Коррозия: материалы, защита*. 1, 9-13.
4. *Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev Kh. R., Kasamanli Kh. H.* (2015) Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 4, 33-39.
5. *Ismayilov O.D., Shabanova Z.A., Valiyev F.V.* (2019). The development of corrosion inhibitors on the basis of nitrogen containing compounds. 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sakarya, Turkey. 19.
6. *Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Султанов Э.Ф., Велиев Ф.Г.* (2019). Разработка и защитные свойства ингибитора бактерицида сероводородной и микробиологической коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. *SOCAR Proceedings*, 3, 29-33.

References

1. *Kermani M.B., Harrop D.* (1996). The impact of corrosion on the oil and gas industry. *SPE Production Facilities*. 11, 186–190.
2. *Ismailov O.D., Shabanova Z.A., Veliyev F.G.* (2018). Analiz prichin razvitiya oslojneniy na neftepromislovix obyektax. *Neftepererabotka I nefteximiya*. 7, 49-54.
3. *Vaqarov R.K.* (2007). Vibor inqibitorov dlya antikorrozionnoy zashiti stalnoqo oborudovaniya na neftepromislah. *Korroziya: materiali, zashita*. 1, 9-13.
4. *Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev Kh. R., Kasamanli Kh. H.* (2015) Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels. *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 4, 33-39.
5. *Ismayilov O.D., Shabanova Z.A., Valiyev F.V.* (2019). The development of corrosion inhibitors on the basis of nitrogen containing compounds. 5th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies, Sakarya, Turkey. 19.
6. *Ismailov O.D., Shabanova Z.A., E.F. Sultanov, Veliyev F.G.* (2019). Razrabotka i zashitniye svoystva inqibitora bakterisida serovodorodnoy i mikrobiologicheskoy korrozii stali na osnove azotsoderjashix soyedineniy. *SOCAR Proceedings*, 3, 29-33.

Исследование причин коррозии нефтегазового оборудования и применение ингибиторной защиты

*Э.Ф.Султанов, Р.К.Газиева, З.А.Шабанова,
С.Б.Алиева*
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Были выяснены причины коррозии оборудования, эксплуатируемого в нефтяных и газоконденсатных скважинах, на месторождении «Гюнашли» НГДУ «28 Май». Было установлено, что коррозия вызвана агрессивными компонентами (H_2S , O_2 , CO_2) в газе и в то же время в водно-конденсатной смеси, а также микроорганизмами. Была изучена возможность применения ингибиторов-бактерицидов для защиты исследуемых объектов от коррозии, и было показано, что синтезированные ингибиторы-бактерициды обладают высоким защитным эффектом в предотвращении коррозии.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; эффективность; имидазолин ацетат; жирные кислоты.

Neft qaz avadanlıqlarının korroziya səbəblərinin araşdırılması və inhibitor mühafizəsinin tətbiqi

*E.F.Sultanov, Z.A.Shabanova, S.B.Aliyeva,
R.K. Kaziyeva*
«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

SOCAR «28 May» NQÇİ-nin «Günəşli» yatağındakı neft və qaz-kondensat quyularında istismar olunan avadanlıqların korroziya səbəbləri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, qazın və eyni zamanda su-kondensat qarışığının tərkibindəki aqressiv komponentlər (H_2S , O_2 , CO_2), həmçinin mikroorqanizmlər korroziyaya səbəb olur. Tədqiq olunan obyektləri korroziyadan qorumaq üçün bakterisid inhibitorların istifadəsi imkanları araşdırılmışdır və sintez edilmiş bakterisid inhibitorlarının korroziyanın qarşısını almaqda yüksək mühafizə effektivinə malik olduğu göstərilmişdir.

Açar sözlər: korroziya; inhibitor; effektivlik; imidazolin asetat; yağ turşuları.

Caspian Corrosion Control

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

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АГРЕССИВНОСТИ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ СЕРОВОДОРОДНОЙ АГРЕССИИ И ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ

**З.А.Шабанова¹, С.Б.Алиева¹, И.Кулиев²,
В.Шамиллов², А.Абдуллаев², Ф.Г.Валиев^{*1}**

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

²SOCAR, Баку, Азербайджан

The Investigation of Corrosion Agression of Cement Slurry Under Hydrogen Sulfide Aggression and Use Inhibitor Protection

Z.A.Shabanova¹, S.B.Aliyeva¹, I.Kuliev², V.Shamilov², A.Abdullaev², F.Q.Valiyev^{*1}

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

²SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

The reasons for the corrosiveness of cement slurries under hydrogen sulfide aggression used in cementing casing and production strings are investigated. An inhibitory composition against the aggressiveness of cement slurries was developed. By the method of gravimetric testing in laboratory conditions in the temperature range of 70-1000C have been investigated the inhibitory properties of the developed inhibitor. Tests have shown that a synthesized corrosion inhibitor can effectively control carbon steel corrosion under the studied conditions.

Keywords:

Corrosion;
Inhibitor;
Cement slurry;
Casing strings;
Production strings .

Введение

Нефтяные скважины являются дорогостоящими капитальными сооружениями, которые служат многие десятилетия и представляют собой сложную инженерную конструкцию. Наиболее ответственной частью скважины является обсадная колонна, обеспечивающая крепление ствола скважины и изоляцию различных геологических пластов. В последнее время большая часть разработок ученых направлена на повышение качества цементирования обсадных колонн на стадии строительства скважин [1-3].

В контакте с цементом сталь находится в пассивном состоянии. Играя роль диффузионного барьера для проникновения пластовых флюидов, цементный камень препятствует их непосредственному контакту с обсадными трубами. Однако в зависимости от состава цемента и в условиях воздействия агрессивных сероводородных сред в цементном камне протекают физико-химические процессы, кото-

рые влияют на стабильность состояния металла обсадных колонн, защищенных цементным кольцом. Это вызывает развитие коррозии их поверхности [4].

Применение защитных покрытий поверхности обсадных труб малоэффективно, так как в процессе спускоподъемных операций и цементирования происходит нарушение целостности защитного слоя. Поэтому реальный путь защиты металлоконструкции – разработка способов модификации цементного камня созданием новых рецептур коррозионно-стойких тампонажных растворов, находящегося в непосредственном контакте с поверхностью обсадной колонны, и придание цементному кольцу свойств, снижающих интенсивность коррозии ингибированием цементного состава [5-7].

В статье приведены результаты по исследованию причин коррозионной агрессивности тампонажных растворов и по применению ингибиторного состава для повышения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия агрессивных сероводородных сред.

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

Таблица 1

Цементные добавки					
Колонна	Глубина, м	Цементные добавки			
		FXLS	KMS	NTF	OEDF
Кондуктор	0-200	+			
Техническая	0-1500	+	+	+	
Эксплуатационная	0-2550	+	+		+

Экспериментальная часть

В работе исследованы различные цементные составы, применяемые при цементировании заколонных пространств обсадных колонн, которые находятся в эксплуатации на различных НГДУ SOCAR.

Цементный раствор готовят в соответствии с API Spec10B. В состав цементных образцов добавляют химические реагенты, улучшающие реологические и технологические свойства цементных растворов: FXLS (феррохромлигносульфонат), KMS (карбоксиметилцеллюлоза), NTF (нитрилотриметилфосфоновая кислота) и OEDF (оксиэтилендифосфоновая кислота) (табл.1).

Полученные составы выливают в тестовую форму и туда размещают металлические образцы. Коррозионные испытания проводились на образцах стали Ст 20 с составом, масс. %: С – 0.17-0.24; Mn – 0.35-0.65; Si – 0.17-0.37; P – 0.035; S – 0.04; Cr – 0.30; Ni – 0.25; Cu – 0.20.

В качестве рабочего раствора исследовалась модель минерализованной пластовой воды плотностью 1.12 г/см³ состава, г/дм³:

- Кальций хлористый 6-водный – 34.00;
- Магний хлористый 6-водный по ГОСТ 4209 – 17.00;
- Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77 – 163.00;
- Кальций сернокислый 2-водный по ГОСТ 3210-77 - 0.14.

Модель готовили на дистиллированной воде, используя реактивы квалификации «х.ч.». В исследуемую среду вводился H₂S, полученный непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества Na₂S и HCl. Концентрация сероводорода контролировалась йодометрически по ОСТ 39-234-89 (Вода для заводнения нефтяных пластов. Определение содержания сероводорода).

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

моугольные пластины размером 2×4×0.4 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 см³ на 1 см² площади образца. Продолжительность опытов – 336-480 часов.

Результаты и их обсуждение

Предварительные цементные образцы, исследованные на коррозионную агрессивность в агрессивных средах, представлены на рисунке.

Из рисунка 1 видно, что через определенное время в агрессивной среде цементные образцы постепенно изнашиваются. Износ варьируется в зависимости от количества и вида добавки к цементу. Было установлено, что наибольший износ наблюдается в образцах с добавками кислотного характера: NTF и OEDF. Это связано с тем, что при высокой температуре и давлении фосфоновые группы, содержащиеся в составе, вызывают повреждение целостности в результате контакта с цементным камнем. В результате поверхностная вода проникает в цементную породу и находится в прямом контакте с металлической конструкцией, вызывая коррозионное повреждение металлической структуры. Коррозия вызвана агрессивными компонентами (H₂S, CO₂, O₂, микроорганизмы), содержащимися в грунтовых водах.

В качестве рабочей гипотезы и теоретической основы при разработке способов повышения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия сероводородсодержащих пластовых

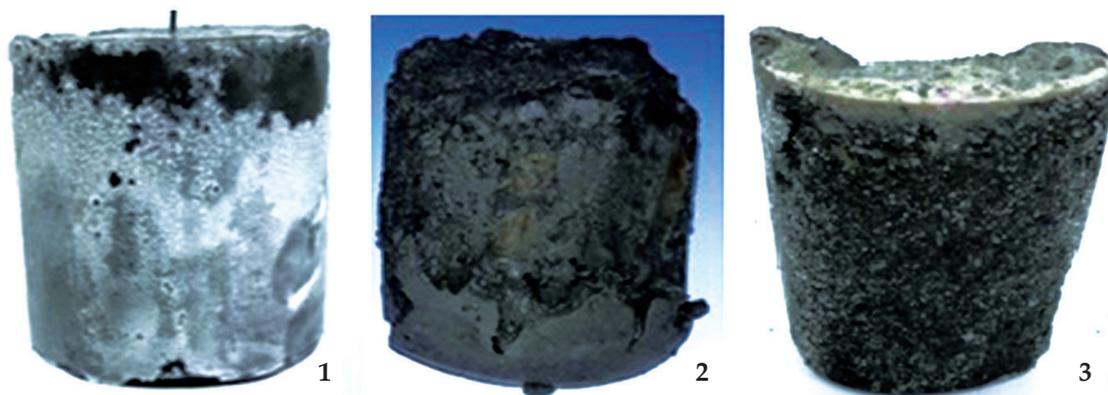


Рис.1. Вид цементных образцов после испытания на коррозионную агрессивность:
1 - кондуктор; 2 - техническая колонна; 3 - эксплуатационная колонна

флюидов принято ингибирование тампонажного раствора–камня с одновременным повышением его защитных свойств;

Ингибитор для повышения защитных свойств тампонажного раствора представляет собой водорастворимый полиэлектролит, имеющий органическую основу и содержащий линейных полиаминоэфиров. Ингибиторная композиция была разработана на основе имидазолинов и амидоаминов, полученных при конденсации полиэтиленполиамин, жирных и нафтеновых кислот [8].

Для определения защитного эффекта были приготовлены ингибированные цементные образцы по API Spec10B и проведены гравиметрические испытания по ГОСТ-9,905-82 в течении 336 ч.

В соответствии со способом, описанным выше, сравнивали коррозионную агрессивность образцов с ингибирующей смесью различных концентраций и без ингибитора и результаты представлены в таблице 2.

Как видно из таблицы, потеря металла без ингибиторной среде составляет от 3.6 до 4.9 мг. При добавлении в систему ингибитора происходит снижение скорости коррозии. Установлено, что образец цементного камня с ингибитором

сохраняет форму, следы его разрушения отсутствуют. Масса находящегося внутри металла практически не изменилась, что указывает на эффективность применения разработанного ингибитора в термобарических условиях скважин.

Компонентный состав ингибитора предопределяет высокую эффективность защитного действия в цементном камне не только за счет процессов нейтрализации цементных добавок кислотного характера, но и адсорбции ингибитора на кристаллогидратах тампонажного камня с образованием сплошной и прочной защитной пленки.

Для определения оптимальной концентрации ингибитора были проведены опыты. В таблице 3 приведены данные по скорости коррозии стали Ст 20 и защитному эффекту разработанного ингибитора в зависимости от концентрации в тампонажном растворе. Из табл. следует, что защитный эффект возрастает с увеличением концентрации от 0.01 до 0.1 масс.% в растворе и уже при содержании ингибитора 0.1 масс.% достигает максимума.

Для получения максимального защитного действия ингибитора следует рассматривать не только его антикоррозионный эффект в отношении цементного камня

Результаты исследований коррозионной стойкости ингибированного цементного камня в термобарических условиях							
Колонна	Цементные добавки, масс.%				Потеря металла, г		Защитный эффект, %
	FXLS	KMS	NTF	OEDF	Без инг.	С инг.	
Кондуктор	0.05	-	-	-	3.6	0.071	98.0
Техническая	0.05	0.05	0.03	-	4.5	0.035	99.2
Хвостовик	0.05	0.05	-	0.03	4.2	0.050	98.8
Эксплуатационная	0.05	0.05	-	0.03	4.9	0.042	98.1

Таблица 3

Влияние концентрации ингибитора в тампонажном растворе на показатели коррозии стали Ст 20

Расход реагента, масс. %	Показатели коррозии		
	Потеря металла, мг	Коэффициент торможения	Защитный эффект, %
-	4.9	-	-
0.01	2.23	2.2	54.6
0.03	1.27	3.9	74.3
0.04	0.91	5.2	80.6
0.05	0.042	116.8	98.1
0.1	0.005	124.0	98.8

и металла, но и весь комплекс свойств, характеризующих технологичность. С этой целью были определены качественные параметры исходных и ингибированных тампонажных растворов, и результаты исследований представлены в таблице 4.

Таким образом, разработан способ повы-

шения коррозионной стойкости тампонажных материалов в условиях воздействия сероводородсодержащих сред путем ингибирования тампонажного раствора–камня, что в результате обеспечивает улучшение технологических, антикоррозионных и защитных свойств цементного камня.

Таблица 4

Качественные характеристики ингибированных тампонажных растворов

Добавки к цементу, масс. %				PV		Плотность, г/см ³		Время захватывания, мин.		Прочность, МПа	
FXLS	KMS	OEDF	NTF	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.	Исх.	Инг.
-	-	-	-	8	8	1.822	1.823	80	80	37.69	37.69
0.05	-	-	-	6	5	1.894	1.896	110	110	35.74	35.75
0.05	0.05	-	-	24	23	1.865	1.866	125	125	34.41	34.44
0.05	0.05	0.03	-	19	18	1.872	1.873	250	250	28.12	28.13
0.075	0.075	0.04	-	22	23	1.884	1.884	340	340	33.23	33.25
0.05	0.05	-	0.03	18	19	1.864	1.862	285	285	31.51	31.54
0.075	0.075	-	0.05	21	22	1.874	1.873	375	375	30.82	30.88

Литература

1. Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Велиев Ф.Г. (2018). Анализ причин развития осложнений на нефтегазовых промышленных объектах. Нефтепереработка и нефтехимия. 7, 49-54.
2. Будников В.Ф., Макаренко П.П., Юрьев В.А. (1997) Диагностика и капитальный ремонт обсадных колонн в нефтяных и газовых скважинах. М.: Недра. 226 с.
3. Методические указания по контролю технического состояния крепи скважин (2002). Метод. указ. – вторая редакция - М.: ИРЦ Газпром. 22 с.
4. Перейма А.А., Осадчая И.Л. (2012). Исследования серо-водородостойкости цементного камня в условиях, имитирующих термобарические условия скважин. Наука и техника в газовой промышленности. 2, 71–77.
5. Петров В.С. (2012). Регулирование свойств тампонажного раствора – камня с помощью добавок аминотетрафосфонатов. Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 6. <http://www.ogbus.ru>
6. Белей И.И., Родер С.А. (2012) Особенности разработки и применения тампонажных растворов с расширяющимися добавками для цементирования обсадных колонн. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – М.:ОАО «ВНИИОЭНГ». 10, 40–46.
7. Перейма А.А., Осадчая И.Л. (2012). Влияние ингибитора ВФПМ на технологические свойства тампонажных растворов. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 8, 36-40.
8. Исмаилов О.Д., Шабанова З.А., Султанов Э.Ф., Велиев Ф.Г. (2019). Разработка и защитные свойства ингибитора бактерицида сероводородной и микробиологической коррозии стали на основе азотсодержащих соединений. SOCAR Proceedings, 3, 29-33.

References

1. Ismailov O.D., Shabanova Z.A., Veliyev F.G. (2018). Analiz prichin razvitiya oslojneniy na neftepromislovix obyektax. Neftepererabotka I nefteximiya. 7, 49-54.
2. Budnikov V.F., Makarenko P.P., Yuryev V.A. (1997) Diagnostika i kapitalniy remont obsadnix kolon v neftyanix i qazovix skvajinax. M.: Nedra. 226.
3. Metodicheskiye ukazaniya po kontrolyu texnicheskogo sostoyaniya krepri skvajin (2002). Metod. ukaz. – vtoroya red - M.: IRS Qazprom. 22 s.
4. Pereyma A.A., Osadchaya I.L. (2012). Issledovaniye serovodorodstoykosti sementnoqo kamnya v usloviyax imituruyushix termobaricheskix usloviya skvajin. Nauka i texnika v qazovoy promishlennosti. 2, 71–77.
5. Petrov V.S. (2012). Requirovaniye svoystv tamponajnoqo rastvora – kamnya s pomoshyu dobavok aminometilenfosfonovix kompleksonov. Elektronniy nauchniy jurnal «Nefteqazovoye delo», 6. <http://www.ogbus.ru>
6. Beley I.I., Roder S.A. (2012). Osobennosti razrabotki i primeneniya tamponajnix rastvorov s rasshiryayushimisya dobavkami dlya sementirovaniya obsadnix kolonn. Stroitelstvo neftyanix I qazovix skvajin na sushi i na more – M.:OAO «VNIIOENQ». 10, 40–46.
7. Pereyma A.A., Osadchaya I.L. (2012). Vliyaniye inhibitora VFPM na texnologicheskiye svoystva tamponajnix rastvorov. Stroitelstvo neftyanix i qazovix skvajin na sushi i na more. 8, 36-40.
8. Ismailov O.D., Shabanova Z.A., E.F. Sultanov, Veliyev F.G. (2019). Razrabotka i zashitniye svoystva inqibitora bakterisida serovodorodnoy i mikrobioloqicheskoy korrozii stali na osnove azotsoderjashix soyedineniy. SOCAR Proceedings, 3, 29-33.

Исследование коррозионной агрессивности тампонажных растворов в условиях сероводородной агрессии и применение ингибиторной защиты

З.А.Шабанова¹, С.Б.Алиева¹, И.Кулиев²,
В.Шамилов², А.Абдуллаев², Ф.Г.Валиев¹
¹НИПИ «НЕФТЕГАЗ», SOCAR, Баку, Азербайджан;
²SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Исследована коррозионная агрессивность тампонажных растворов применяемых в цементировании обсадных и эксплуатационных колонн, в условиях сероводородной агрессии. Разработан ингибирующий состав против агрессивности тампонажных растворов. Методом гравиметрических испытаний в лабораторных условиях в интервале температур 70-100 °С исследованы ингибирующие свойства разработанного ингибитора. Испытания показали, что синтезированный ингибитор коррозии может эффективно контролировать коррозию углеродистой стали в изученных условиях.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; тампонажные растворы; обсадная колонна; эксплуатационная колонна.

Hidrogen-sulfid aqressiyası şəraitində tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyinin araşdırılması və inhibitor mühafizəsinin tətbiqi

Z.A.Şabanova¹, S.B.Əliyeva¹, İ.Quliyev²,
V.Şamilov¹, A.Abdulayev², F.Q.Vəliyev¹
¹«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan;
²SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Hidrogen-sulfid aqressiyası şəraitində qoruyucu və istismar kəmərlərinin sementlənməsində istifadə olunan tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyi tədqiq olunmuşdur. Tamponaj məhlullarının korroziya aqressivliyinə qarşı inhibitor tərkibi işlənilib hazırlanmışdır. Qravimetrik tədqiqat metodları ilə 70-100 °С temperatur intervalında laboratoriya şəraitində işlənmiş inhibitorun inhibirləyici xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Sınaqlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, sintez olunmuş inhibitor tədqiq olunan şəraitdə karbonlu poladın korroziyasını effektiv olaraq qarşısını ala bilər.

Açar sözlər: korroziya; inhibitor; tamponaj məhlulu; qoruyucu kəmə; istismar kəməri.

Caspian Corrosion Control

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

РАЗРУШЕНИЕ СТОЙКОЙ НЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ С НОВЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ СОСТАВАМИ

А.Д.Ага-заде, Х.И.Гасанов, А.М.Самедов,
М.Э.Алсафарова*, О.Д.Ага-заде
НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

The Destruction of Persistent Oil Emulsions With a New Composite Compositions

A.D.Aga-zade, Kh.I.Hasanov, A.M.Samadov, M.E.Alsafarova*, O.D.Aga-zade
«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

Studies have been conducted on the production of ammonium salts with lower representatives of organic acids, such as propane, butane and pentane. They were used as an additive to the original demulsifier in order to increase the demulsifying ability. It was found that the composite compositions made up of the original demulsifier, which contains within 50-60% by weight of a non-ionic surfactant (NPA) and 50-40% by weight of a solvent, additionally containing 5% by weight. diethylamine complex salts of propane, butane and pentane acids exhibit high demulsifying activity and contribute to deep dehydration of both low-viscosity and high-viscosity oils. Higher demulsification activity was observed in compositions where the active component-NPA is 55% by weight.

Keywords:

Demulsifier;
Organic acids;
Diethylamine complex;
Demulsifying activity;
Water-oil emulsion;
Oil.

Введение

В настоящее время в процессах добычи и переработки нефти из-за присутствия значительного количества воды и поверхностно-активных веществ образуются устойчивые водонефтяные эмульсии, которые осложняют их разделение. При большом содержании воды повышается давление в установке перегонки нефти, расходуется излишняя энергия на подогрев и испарение воды.

В процессе вскрытия и эксплуатации продуктивных пластов происходит ухудшение фильтрационных свойств пласта в прискважинной зоне. В основном это происходит из-за отрицательного влияния воды, образующей с нефтью стабильную эмульсию. Эмульсии представляют собой термодинамически неустойчивые дисперсные системы, образованные двумя (или более) взаимно нерастворимыми друг в друге жидкостями [1]. В настоящее время качество добываемой нефти определяется содержанием в ней влаги. Содержание влаги в исходном продукте колеблется от 90% до 0.1% [2]. Время разрушения устой-

чивых водонефтяных эмульсий составляет от доли минут до несколько часов. При этом длительность разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий обуславливается составом и содержанием бронирующих оболочки водных капель веществ [3]. Добытая нефть из скважин, содержит в себе кроме пластовой воды, в которой растворены различные соли, чаще всего хлориды натрия, кальция и магния, реже карбонаты и сульфаты, также попутный газ, механические примеси. Поэтому вопросы повышения эффективности процессов добычи, транспорта и подготовки нефти, осложненные образованием эмульсий, на основании исследования влияния на них химических реагентов, применяемых в нефтедобыче, являются важными [4].

Разрушение нефтяных эмульсий или деэмульсация нефти является первой необходимой стадией подготовки нефти к переработке. Действием деэмульгаторов-специальных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [5] ослабляется структурно-механическая прочность слоев, обволакивающих капли воды.

Воздействие деэмульгатора на нефтяную эмульсию основано на том, что деэмульгатор, адсорбируясь на поверхно-

*E-mail: matanatalsafarova@gmail.com

сти раздела фаз нефть–вода, вытесняет и замещает менее активные поверхностно-активные природные эмульгаторы [6]. Природные эмульгаторы–естественные поверхностно-активные вещества, содержащиеся в нефти (асфальтены, нафтены, смолы, парафины) и в пластовой воде. Деэмульгаторы должны обладать большей активностью, чем эмульгаторы. Пленка, образуемая деэмульгатором, менее прочна. По мере накопления деэмульгатора на поверхности капелек воды между последними возникают силы взаимного притяжения. В результате этого мелкие диспергированные капельки воды образуют большие капли, в которых пленки вокруг глобул воды обычно сохраняются [7]. Деэмульгаторы обволакивают частицы механических примесей тонкой пленкой, хорошо смачиваемой водой, и такие частицы выделяются из нефти и удаляются вместе с водой.

Использование композиционных составов в качестве деэмульгатора несколько раз эффективнее, чем использование какого-либо ПАВ в чистом виде. Учитывая сказанное, разработка новых композиционных деэмульгаторов на основе доступных ПАВ становится актуальной. Использование эффективных деэмульгаторов на 25-35% снижает себестоимость подготавливаемой нефти [8,9].

Целью настоящей работы является разработка новых композиционных деэмульгаторов, содержащих неионогенных ПАВ, растворитель и диэтиламинных комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот, которые способствуют глубокому обезвоживанию относительно низковязких, и высоковязких нефтей.

Экспериментальная часть

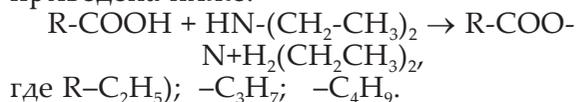
Химические свойства аминов определяются в основном наличием у атома азота неподеленной электронной пары, которая за счет неподеленной пары электронов атом азота аминогруппы образует ковалентную связь по донорно-акцепторному механизму [10]. Поэтому амины присоединяют катион водорода и вступают в роли основания.

В представленной работе приведены получение аммониевых солей с низшими представителями органических кислот, и использования их в нефтяной промышленности в качестве добавки к деэмульгатору, с целью повышения деэмульгирующей способности.

При синтезе диэтиламинных комплексных солей пропановой, бутановой и пен-

тановой кислот были использованы химические реактивы с маркой «ч». В исследованиях в качестве амина был использован диэтиламин (технический).

Комплексные соли диэтиламина с указанными органическими кислотами синтезированы в колбе, которая была снабжена механической мешалкой и делительной воронкой. В опытах диэтиламин и органическую кислоту загружают в колбу, и перемешивают при умеренной температуре в течение 2-3 часов. Общая реакционная схема получения комплексных солей приведена ниже:



Установлено, что рН исходного амина равен ~9-10. При растворении их в воде рН повышается до ~11-12. Видимо при растворении этих веществ в воде атом азота в амине переходит в четвертичное соединение. Для подтверждения этого факта диэтиламин растворили в воде. Выяснено, что рН водного раствора диэтиламина равно ~11-12, в то время как рН исходного диэтиламина равно ~9-10. Значит, при растворении диэтиламина в воде атом азота переходит в четвертичное состояние H₂N+(C₂H₅)₂ [11]. Исходя из этих соображений полученные комплексные соли диэтиламина с органическими кислотами использованы в качестве присадки к разработанному деэмульгатору, который содержит НП АВ, в количестве 50, 55 и 60 масс.%, и растворитель. Комплексные соли диэтиламина подавали к заранее приготовленным деэмульгаторам в количестве 3, 5 и 10 масс.%. Полученные комплексные соли с пропановой, бутановой и пентановой кислот, присутствующие в композиции, условно обозначены, соответственно–ДСПРК, ДСБК и ДСПЕК.

Результаты приготовления композиционных деэмульгирующих составов приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества диэтиламмониевой соли в составе деэмульгирующей композиции количество основной активной части (НПАВ) уменьшается. Видно, что при добавлении в деэмульгирующую композицию 3% мас. диэтиламмониевой соли количество НП АВ в составе составляет 48.5-58.2 масс.%. После добавления 5 масс.% аммониевой соли в деэмульгатор количество НП АВ изменяется в пределах 47.5-57.0 масс.%. В случае повышения количества диэтиламмониевой соли в составе композиции до 10 масс.% коли-

Таблица 1

Композиционные деэмульгирующие составы, содержащие диэтиламинные соли на основе пропановой, бутановой и пентановой кислот

№ состава	НПАВ	ДСПРК	ДСБК	ДСПЕК	Растворитель
1	58.2	3.0	-	-	38.8
2	53.35	3.0	-	-	43.65
3	48.5	3.0	-	-	48.5
4	57.0	5.0	-	-	38.0
5	52.25	5.0	-	-	42.75
6	47.5	5.0	-	-	47.5
7	54.0	10.0	-	-	36.0
8	49.5	10.0	-	-	40.5
9	45.0	10.0	-	-	45.0
10	58.2	-	3.0	-	38.8
11	53.35	-	3.0	-	43.65
12	48.5	-	3.0	-	48.5
13	57.0	-	5.0	-	38.0
14	52.25	-	5.0	-	42.75
15	47.5	-	5.0	-	47.5
16	54.0	-	10.0	-	36.0
17	49.5	-	10.0	-	40.5
18	45.0	-	10.0	-	45.0
19	58.2	-	-	3.0	38.8
20	53.35	-	-	3.0	43.65
21	48.5	-	-	3.0	48.5
22	57.0	-	-	5.0	38.0
23	52.25	-	-	5.0	42.75
24	47.5	-	-	5.0	47.5
25	54.0	-	-	10.0	36.0
26	49.5	-	-	10.0	40.5
27	45.0	-	-	10.0	45.0

чество НПАВ составляет 45.0-54.0 масс.%.

Проведены испытания по определению деэмульгирующей активности приготовленных составов. Обезвоживание водонефтяных эмульсий с приготовленными композиционными составами осуществлено по методике [12]. Для проведения испытаний деэмульгатор дозируется в водонефтяную эмульсию и проводится термостатирование при выбранной температуре. Остаточная вода в нефти определяется по ГОСТ 2477, соответственно по методу Дина-Старка.

Деэмульгирующая активность приготовленных композиций испытаны в устойчивых водонефтяных эмульсиях НГДУ «Нефт Дашлары» (плотность при 20 °C 887.0 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °C 29.8 мм²/с) и НГДУ имени Г.З.Тагиева (плотность при 20 °C 911.6 кг/м³, кинематическая вязкость при 20 °C 126.6 мм²/с). В этих водо-

нефтяных эмульсиях содержится 40.0% и 12.7% воды, соответственно. Процесс деэмульсации проведена при следующих температурных режимах: водонефтяная эмульсия НГДУ «Нефт Дашлары» при 40 °C; водонефтяная эмульсия НГДУ имени Г.З.Тагиева при 75 °C 0.5 часов, при 70 °C 3.0 часа, 65 °C - остальное время. Составы деэмульгаторов в водонефтяную эмульсию НГДУ «Нефт Дашлары» дозировались в количестве 25.0 г/т и 30.0 г/т, а в водонефтяную эмульсию НГДУ имени Г.З.Тагиева в количестве 180 г/т, 200 г/т и 220 г/т.

Результаты проведенных работ по разрушению водонефтяной эмульсии НГДУ «Нефт Дашлары» приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 становится ясным, что деэмульгирующая активность приготовленных композиций высокая и в течение 1 часа с расходом 25 г/т и в течение 0.5 часа

Таблица 2

**Результаты разрушения водонефтяной эмульсии
НГДУ «Нефт Дашлары» с приготовленными составами**

№ состава	Расход состава, г/г	Время контакта, час	Остаточная вода в нефти после деэмульсации, %	№ состава	Расход состава, г/г	Время контакта, час	Остаточная вода в нефти после деэмульсации, %
1	25	0.5	1.1	15	25	0.5	0.9
	25	1.0	0.45		25	1.0	0.27
	30	0.5	0.35		30	0.5	0.12
2	25	0.5	1.0	16	25	0.5	1.1
	25	1.0	0.48		25	1.0	0.45
	30	0.5	0.35		30	0.5	0.40
3	25	0.5	0.9	17	25	0.5	1.0
	25	1.0	0.4		25	1.0	0.5
	30	0.5	0.3		30	0.5	0.4
4	25	0.5	0.8	18	25	0.5	1.1
	25	1.0	0.27		25	1.0	0.5
	30	0.5	0.12		30	0.5	0.42
5	25	0.5	0.8	19	25	0.5	0.9
	25	1.0	0.21		25	1.0	0.5
	30	0.5	0.03		30	0.5	0.35
6	25	0.5	0.9	20	25	0.5	0.9
	25	1.0	0.35		25	1.0	0.45
	30	0.5	0.12		30	0.5	0.35
7	25	0.5	1.1	21	25	0.5	0.9
	25	1.0	0.5		25	1.0	0.45
	30	0.5	0.45		30	0.5	0.35
8	25	0.5	0.9	22	25	0.5	0.9
	25	1.0	0.48		25	1.0	0.35
	30	0.5	0.35		30	0.5	0.12
9	25	0.5	1.0	23	25	0.5	0.8
	25	1.0	0.45		25	1.0	0.21
	30	0.5	0.35		30	0.5	0.03
10	25	0.5	1.1	24	25	0.5	0.8
	25	1.0	0.5		25	1.0	0.27
	30	0.5	0.35		30	0.5	0.12
11	25	0.5	0.8	25	25	0.5	1.1
	25	1.0	0.32		25	1.0	0.5
	30	0.5	0.15		30	0.5	0.45
12	25	0.5	0.9	26	25	0.5	1.0
	25	1.0	0.45		25	1.0	0.48
	30	0.5	0.27		30	0.5	0.42
13	25	0.5	0.8	27	25	0.5	1.1
	25	1.0	0.27		25	1.0	0.5
	30	0.5	0.12		30	0.5	0.45
14	25	0.5	0.8				
	25	1.0	0.30				
	30	0.5	0.03				

с расходом 30 г/г происходит разрушение водонефтяной эмульсии с получением товарной нефти, которая соответствует ГОСТ 9965-76. Высокие деэмульгирующие активности проявляют композиции 4, 5, 6, 13, 14, 15, 22, 23 и 24. Из таблицы видно, что композиции 5, 14 и 23 проявляют более высокую активность деэмульгирования в отношении водонефтяной эмульсии НГДУ «Нефт Дашлары». В исходных деэмульгаторах этих композиций активный компонент-НПАВ составляет 55 масс.%. В составе этих композиций количество

диэтиламмониевого комплекса составляет 5% мас. Результаты исследований по разрушению высоковязкой водонефтяной эмульсии НГДУ имени Г.З.Тагиева приведены в таблице 3.

Из таблицы 3 выясняется, что в отношении водонефтяной эмульсии НГДУ имени Г.З.Тагиева деэмульгирующая активность приготовленных композиций высокая и в течение 4 часа с расходом 200-220 г/г происходит разрушение водонефтяной эмульсии и получается товарная нефть, которая также соответствует ГОСТ 9965-

Литература

1. Фролов Ю.Г. (1988) Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. для вузов. М.: Химия. С.464.
2. Матиев К.И., Ага-заде А.Д., Алсафарова М.Э., Акберова А.Ф. (2018) Подбор эффективного деэмульгатора для разрушения водонефтяной эмульсии и исследования по определению совместимости с базовым деэмульгатором. SOCAR Proceedings. 1, 75-82.
3. Эшметов Р.Ж. (2017) Особенности образования и разрушения устойчивых водонефтегазоконденсатных эмульсий. Химическая технология, контроль и управление. Ташкент. 3, 32-37.
4. Волков А.А., Балашова В.Д., Коновальчук О.Ю., Волкова И.И. (2013) К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий. Нефтепромышленное дело. 5, 40-42.
5. Фазулзянов Р.Р., Еллидинский А.А., Гречухина А.А. (2011) Исследование деэмульгирующих и поверхностных свойств композиционных реагентов для нефтепромыслов. Вестник Казанского Государственного Технологического Университета. 10, 169-17
6. Учайев А.Я. (2013) Разработка композиционных составов на основе ПАВ для разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий. Диссер. на соиск. уч. ст. к.т.н. – г. Москва. 121 С.
7. Небогина Н. А., Прозорова И. В., Юдина Н. В. (2008) Влияние содержания воды в нефти на формирование и реологические свойства водонефтяных эмульсий. Нефтяное хозяйство. 12, 90–92.
8. Мингазов Р.Д. (2012) Композиционные составы для разрушения водонефтяных эмульсий на основе олигоуретанов и ионогенных поверхностно-активных веществ. Автореф. на соиск. уч. ст. к.т.н. 25.
9. Евдокимов И.Н., Лосев А.П., Новиков М.А. (2007). Особенности внутренней структуры природных водонефтяных эмульсий. Бурение и нефть. 4, 20-21.
10. Нейланд О.Я. (1990). Органическая химия. М.: Высшая школа. 751.
11. Asadov Z.H., Aqa-zade A.D., Ahmadova G.A., Nasibova Sh.M., Rahimov R.A., Aliyeva G.S. (2003) Synthesis of surface-aktiv ethers and esters based on (di) methylaminoetanol and propylene oxide. Georgian chemical journal. 3(3), 205-211.
12. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. (2011). Нефтепромышленная химия: практическое руководство: Владивосток: «Дальнаука» ДВО РАН. 280.

References

1. Frolov Y.G. (1988) Kurs kolloidnoy ximii. Poverxnostniye yavleniya i dispersniye sistemi: ucheb. Dlya vuzov. M.: Ximiya. C.464.
2. Matiyev K.I. Aqa-zade A.D., Alsafarova M.E., Akberova A.F. (2018) Podbor effektivnoqo deemulqatora dlya razrusheniya vodoneftyanoy emulsii I issledovaniya po opredeleniyu sovmestimosti s bazovim deemulqatom SOCAR Proceedings. 1, 75-82.
3. Eshmetov R.J. (2017) Osobennosti obrazovaniya i razrusheniya ustoychivix vodokondensatnix emulsifiy. Ximicheskaya texnoloqiya, control i upravleniye. Tashkent. 3, 32-37.
4. Volkov A.A., Blalashova V.D., Konovalchuk O.Y., Volkova I.I. (2013) K voprosu razrusheniya stabilnix vodoneftyaniy emulsiy. Neftepromislovoye delo. 5, 40-42.
5. Fazulzyanov R.R., Yelpidinskiy A.A., Qrechuxina A.A. (2011) Issledovaniye deemulqiruyushix i poverxnostnix svoystv kompozisionnix reagentov dlya neftepromislov. Vestnik Kazanskoqo Qosudarstvennoqo Texnoloqicheskogo Universiteta. 10, 169-17
6. Uchayev A.Y. (2013) Razrabotka kompozisionnix sostavov na osnove PAV dlya razrusheniya ustoychivix vodoneftyaniy emulsiy. Dissert. na sois. k.t.n. 121.
7. Neboqina N. A., Prozorova I.V., Yudina N.V. (2008) Vliyanie soderjaniya void v nefiti na formirovaniye I reoloqicheskiye svoystva vodoneftyaniy emulsiy. Neftyanoye xozyaystvo. 12, 90–92.
8. Minqazov R.D. (2012) Kompozisionniye sostavi dlya razrusheniya vodoneftyaniy emulsifiy na osnove oliqouretanov i ionoqennix PAV. Avtoref. na sois. k.t.n. 25 s.
9. Yevdokimov I.N., Losev A.P., Novikov M.A. (2007). Osobennosti vnutrenney strukturi prirodnix vodoneftyaniy emulsiy. Bureniye i nefit. 4, 20-21.
10. Neyland O.Y. (1990). Orqanicheskaya ximiya. M.: Visshaya shkola. 751 S.
11. Asadov Z.H., Aqa-zade A.D., Ahmadova G.A., Nasibova Sh.M., Rahimov R.A., Aliyeva G.S. (2003) Synthesis of surface-aktiv ethers and esters based on (di) methylaminoetanol and propylene oxide. Georgian chemical journal. 3(3), 205-211.
12. Markin A.N., Nizamov R.E, Suxoverxov S.V. (2011). Neftepromislovaya ximiya: prakticheskoye rukovodstvo: Vladivostok: «Dalnauka» DVO RAN. 280.

Разрушение стойкой нефтяной эмульсии с новыми композиционными составами

*А.Д.Ага-заде, Х.И.Гасанов, А.М.Самедов,
М.Э.Алсафарова, О.Д.Ага-заде*
НИПИ «НЕФТЕГАЗ», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

Проведены исследования по получению аммониевых солей с низшими представителями органических кислот, таких как пропановая, бутановая и пентановая. Они были использованы в качестве добавки к исходному деэмульгатору с целью повышения деэмульгирующей способности. Установлено, что композиционные составы, составленные из исходного деэмульгатора, который содержит в пределах 50-60 масс.% неионогенного-поверхностно активного вещества (НПАВ) и 50-40 масс.% растворителя, дополнительно содержащие 5 масс.% диэтиламинных комплексных солей пропановой, бутановой и пентановой кислот, проявляют высокую деэмульгирующую активность и способствуют глубокому обезвоживанию как низковязких, так и высоковязких нефтей. Более высокая активность деэмульгирования отмечена в композициях, где активный компонент-НПАВ составляет 55 масс.%.

Ключевые слова: деэмульгатор; органические кислоты; диэтиламинный комплекс; деэмульгирующая активность; водонефтяная эмульсия; нефть.

Davamlı neft emulsiyasının yeni kompozisiya ilə parçalanması

*Ə.D.Ağa-zadə, X.İ.Həsənov, A.M.Səmədov,
M.Ə.Əlsəfərova, O.D.Ağazadə*
«Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Aşağı molekul kütləli üzvi turşu nümayəndələri olan propan, butan və pentan turşuları ilə ammonium duzlarının alınması və deemulsasiya qabiliyyətinin artırılması məqsədilə ilkin deemulqatora əlavə kimi onlardan istifadə olunması üzrə tədqiqatlar aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, ilkin deemulqatorun tərkibində 50-60% kütlə ilə qeyri-ionogen səthi-aktiv maddə (QSAM), 50-40% kütlə ilə həlledici və əlavə olaraq propan, butan və pentan turşularının dietilamin komplekslərini 5% kütlə ilə saxlayan hazırlanmış kompozisiya tərkibləri yüksək deemulsasiya aktivliyi nümayiş etdirirlər. Onlar həm aşağı, həm də yüksək özlülüklü neftlərin dərin susuzlaşmasına imkan yaradırlar. Tərkibində 55% kütlə ilə aktiv komponent-QSAM saxlayan kompozisiyalarda deemulsasiya aktivliyinin daha yüksək olması qeyd edilmişdir.

Açar sözlər: deemulqator; üzvi turşular; dietiammonium kompleksi; deemulsasiya aktivliyi; su-neft emulsiyası; neft.

Caspian Corrosion Control

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

FİLLİPSİT, ERİONİT VƏ ANALSİM SEOLİTLƏRİNİN SİNTEZİ

S.B.Əliyeva

«Neftqazelmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR, Azərbaycan, Bakı, Azərbaycan

The Synthesis of Zeolites of Phillipsite, Erionite And analcime

S.B.Aliyeva

«OilGasScientificResearchProject» Institute, SOCAR, Baku, Azerbaijan

Abstract

On the basis of industrial aluminates solution and silica gel have been synthesized zeolites of phillipsite, analcime and erionite. By the method of X-Ray phase and X-Ray spectral analysis have been investigated the phase and chemical composition of the initial reaction masses, intermediate and final crystallization products. It has been studied the influence of the alkalinity of the reaction mass to the crystallization of zeolites.

Keywords:

Zeolite;
Phillipsite;
Analcime;
Erionite;
Aluminate solution;
Hydrothermal crystallization.

Giriş

Məlumdur ki, seolitlər həm kimyəvi tərkib, həm də quruluş baxımından elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən tədqiqat obyektidir. Seolitləri başqa sinif qeyri-üzvi birləşmələrdən fərqləndirən ən vacib xüsusiyyət onların çox cəhətli tətbiqi imkanlarına malik olmasıdır. Seolitlər bir çox sənaye sahələrində, o cümlədən kimya və neftkimyası sahəsində sorbent, katalizator, doldurucu, iondəyişdirici, silikat sənayesində isə xammal kimi geniş tətbiq olunmaqdadır [1].

Seolitlərin çox dəqiq sorbsiya və incə kataliz proseslərində tətbiqi imkanlarını nəzərə alaraq onların yüksək kimyəvi və faza təmizliyi ilə alınması aktual məsələlərdəndir.

Məlumdur ki, seolitlərin sintezində istifadə olunan alüminium və silisium oksidlərinin mənbələri geniş spektrə malikdir. Bu mənbələr sırasına silikat və alüminat məhlulları, silikazollar, silikagellər, gil mineralları, çöl şpatları, sintetik və təbii şüşələr daxildir [2-5].

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif alümosilikat sistemlərindən seolitlərin kristallaşmasının öyrənilməsi, bir tərəfdən məqsədli sintez elementinin müəyyənlişməsində, digər tərəfdən praktiki vacib seolitlərin sintezi sahəsində böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Mövcud tədqiqat işinin məqsədi dövrü alüminat məhlulu və silikagel əsasında praktiki əhəmiyyətli, yüksək təmizlik dərəcəsinə malik fillipsit, erionit və analsim tip seolitlərin alınmasıdır.

Təcrübi hissə

Tədqiqat obyektini olaraq Gəncə gil-torpaq İstehsalat Sahəsinin dövrü alüminat məhlulunun və silikagelin iştirak etdiyi $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ sistemi seçilmişdir.

İlkin komponent kimi istifadə olunan sənaye alüminat məhlulunun kimyəvi tərkibi aşağıda göstərilən komponentlərdən ibarətdir (q/l):

$\text{Na}_2\text{O}-200-230$; $\text{Al}_2\text{O}_3-390-120$; $\text{SiO}_2-0.95-1.1$; $\text{V}_2\text{O}_5-0.4-0.6$; $\text{Ga}_2\text{O}_3-0.24-0.28$; $\text{P}-0.14-0.17$; $\text{Ti}-0.22-0.25$.

Məhlulun kimyəvi tərkibi və yüksək qələvililiyi, alüminat ionlarının isə reaksiya qabiliyyətli olması onun əsasında seolitlər sintez etməyi proqnozlaşdırmağa imkan verir və seolitlərin effektiv kristallaşma imkanlarını daha da artırır. Məhlulun yuxarıda göstərilən kimyəvi tərkibindən göründüyü kimi, bu məhlulların tərkibində seolitlərin sintezi üçün lazım olan əsas komponent – SiO_2 yoxdur. Məhlulun tərkibini seolit əmələgətirən sistemlərə uyğunlaşdırmaq məqsədi ilə sistemə ilkin komponent kimisilikagel – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ əlavə edilərək komponentlərinin mol nisbəti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2-6$ intervalına uyğunlaşdırılmışdır.

Sistemə silisium mənbəyi kimi müxtəlif

E-mail: samira_chem@mail.ru

Cədvəl 1

Hidrotermal kristallaşma şəraiti, sintez məhsulların kimyəvi və faza tərkibləri

Qatılıq NaOH, N	Krist. müddəti, τ , saat	Krist. temperaturu, T °C	Məhsulların kimyəvi tərkibi			Məhsulların faza tərkibi
			Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O	
0.5	90	150	1	4.5	4.1	Fillipsit
1.5	90	150	1	4.6	4.1	Fillipsit
2.0	90	150	-	-	-	Fillipsit+Erionit
2.5	120	150	1	5.1	5.4	Erionit
3.0	120	150	1	5.2	5.3	Erionit
3.5	120	150	-	-	-	Erionit+ Analsim
4.0	100	150	1	3.9	2.0	Analsim
5.0	100	150	1	3.9	2.0	Analsim
6.0	100	150	-	-	-	Analsim+qeyri müəyyən faza

birləşmələrin əlavə olunması müvafiq alümin silikat zəncirlərinin yaranma reaksiyalarını intensivləşdirir.

Hazırlanmış ilkin reaksiya qarışıqlarından seolitlərin kristallaşma prosesi 45MNFT markalı paslanmayan poladdan hazırlanmış «Mori» tipli avtoklavlarda hidrotermal şəraitdə aparılmışdır. Təcrübələr 19.6 sm³ həcmli avtoklavlarda $F=0.8$ doldurma əmsali ilə temperatur qradienti yaratmadan ($\Delta T=0$) 150 °C temperaturda, mühitin 0.5-6.0 N qatılıqlarında, 90-120 saat müddətində aparılmışdır. Bərk fazaların disperslik dərəcəsi 0.05 və 0.5 mm tərtibində götürülmüşdür.

Nəticələrin müzakirəsi

Kristallaşma məhsulları distillə suyu ilə pH=9-a qədər yuyulmuş, qurudulmuş və rentgenfaza (DRON-2.0 markalı rentgendifraktometri), rentgenspektal analiz (SPM-18 markalı çox kanallı rentgenspektrometri) üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

Hidrotermal kristallaşma şəraiti, kristallaşma məhsullarının kimyəvi və faza tərkibləri cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Hidrotermal kristallaşma şəraiti, sintez məhsulların kimyəvi və faza tərkibləri

Seriya təcrübələrlə müəyyən edilmişdir ki, sabit temperaturda (150 °C) və eyni kristallaşma müddətində (120 saat) ilkin reaksiya qarışıqlarının qələvililiyini müəyyən intervalda (cədv.1) dəyişməklə fillipsit, erionit və analsim tipli seolitlər kristallaşmışdır. Cədvəldən göründüyü kimi, qələvilinin 0.5-2.0 N qatılığında fillipsit tipli seolit alınır. Rentgenfaza analizi göstərir ki, fillipsit tipli seolit qələvinin 1.5 N qatılığında ən yüksək kristallıqla, 2.0 N qatılığında isə erionitlə assosiasiya şəklində kristallaşmışdır. Termal

məhlulun qələvililiyinin sonrakı artımı, bütün sintez parametrlərini sabit saxlamaqla, fillipsit fazasının yoxolmasına və yeni bir fazanın erionit tipli seolitə əmələ gəlməsinə səbəb olur. Erionit tipli seolit 2.5-3 N qatılıqda yüksək kristallıqla, 3.5 N qatılıqda isə analsim tip seolitlə assosiasiya olunmuşdur. Erionit seolitinin rentgenoqrafik məlumatları cədvəl 12-də verilmişdir. Qeyd edək ki, bu seoliti, kristallaşma temperaturunu 100 C artırmaqla da almaq mümkün olmuşdur. Ancaq, bu zaman kristallaşma müddətini azaltmaq lazım gəlmişdir. Çünki, bu temperaturda (160 °C) erionit seoliti metastabil faza kimi kristallaşmış və 3 sutkadan sonra destruksiyaya uğramağa başlamışdır. Termal məhlulun qatılığının növbəti artımı (4.0-5.0 N) erionitfazasının analsim tipli seolitlə əvəz olunmasına səbəb olmuşdur. Məhlulun 4.0 və 5.0 N qatılıqlarında analsim tip seolit yüksək kristallaşma dərəcəsi ilə alınır. Alınan nümunələrin kimyəvi tərkibi cədvəl 1-də verilmişdir. Verilmiş şəraitdə məhlulun 5 N-dan yüksək qatılığında analsim fazasının kristallıq dərəcəsi aşağı düşmüş və çox zəif qeyri-seolit fazası yaranmağa başlamışdır. Qeyd edək ki, hər üç fillipsit, erionit və analsim seolitlərinin cədvəl 2-də verilmiş müstəvilərə mənafələri və nisbi intensivlikləri müvafiq ədəbiyyat məlumatları ilə tam uyğunluq təşkil edir.

Hidrotermal kristallaşma məhsullarının rentgenspektal analizi göstərmişdir ki, alüminat məhlulunda olan V⁵⁺ və Ga³⁺ ionları maye fazadan bərk fazaya keçmiş, lakin onların miqdarlarının cüzi olması səbəbindən difraksiya mənzərəsində dəyişiklik aşkar edilməmişdir.

Fillipsit, erionit və analsim tip seolitlərin sintezinin optimal şəraitini və seolitlərin kristallaşmasının ayrı-ayrı mərhələlərini

Cədvəl 2

Sintez edilmiş seolitlərin rentgenoqrafik məlumatları

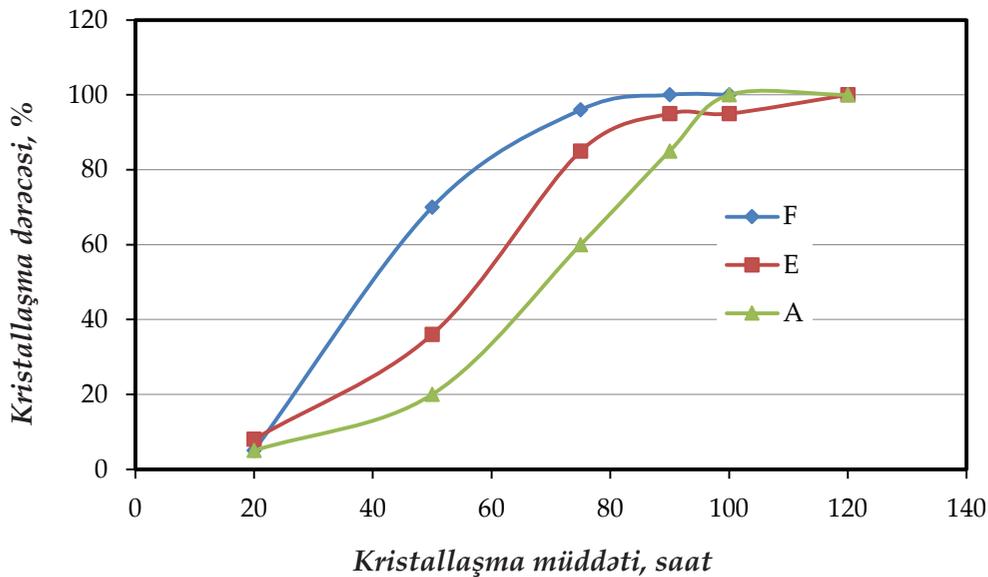
Fillipsit		Erionit		Analsim	
$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0
7.13	42	11.54	45	7.19	8
6.70	17	7.58	11	6.38	2
6.03	10	6.60	22	5.60	82
5.60	13	5.68	100	5.03	6
5.03	25	4.92	20	4.82	22
4.70	10	4.35	12	4.11	10
4.11	60	4.15	35	3.64	8
3.17	100	3.76	25	3.41	100
2.92	13	3.59	16	3.17	20
2.74	8	3.32	10	2.92	68
2.70	50	3.12	28	2.79	7
2.51	10	2.92	15	2.70	35
2.43	10	2.84	28	2.49	22
1.97	10	2.60	25	2.41	12
1.79	8	2.50	5	2.21	17
1.78	10	2.45	12	2.01	3
1.72	10	2.20	5	1.89	17
		1.94	15	1.86	12
		1.88	6	1.73	27
		1.83	2	1.70	8
		1.66	6	1.68	9
		1.57	8	1.50	10

müəyyən etmək üçün bu proseslərin kinetikasi öyrənilmişdir. Sintez olunan seolitlərin kristallaşma sürətilə kristallaşma dərəcəsi arasında asılılığı müəyyən edən kinetik əyrilər şəkl.1-də verilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, hidrotermal şəraitdə kristallaşan fillipsit seolitinin 90 saat sintez müddətində, erionit seolitinin 120

saat sintez müddətində, analsim seolitinin 100 saat sintez müddətində kristallaşma dərəcələri 100% təşkil edir.

Beləliklə, ilkin komponent kimi silikagel əlavə olunmuş dövrü alüminat məhlulunun praktiki əhəmiyyətli seolitlərin sintezində istifadə olunma imkanları öyrənilmişdir.



Şəkl. Seolitlərinin kristallaşma dərəcəsinin zamandan asılılığı: F - fillipsit, E - erionit, A - analsim

Литература

1. Ганбаров Д.М., Амиров С.Т. (2001) Структурная химия цеолитов. Баку: Эльм.
2. Кольцова Т.Н. (2009) Анализ структуры цеолитов системы CaO–Al₂O₃–SiO₂. Неорганические материалы. 45(2), 135-151.
3. Ayele L, Pe'rez-Pariente J, Chebude Y, et al. (2015) Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. Microporous and Mesoporous Materials 215: 29–36.
4. Garcia G, Aguilar-Mamani W, Carabante I, et al. (2015) Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of and Compounds Alloys. 619: 771–777.
5. Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. Adsorption Science & Technology (2018)., 36 (9–10), 1700 1715.

Литература

1. Qanbarov D.M., Amirov S.T. (2001) Strukturalaya ximiya seolitov. Baku: Elm, 240.
2. Koltsova T.N. (2009) Analiz struktur seolitov sistemı CaO–Al₂O₃–SiO₂. Neorqanicheskie materialı, 45(2), 135-151.
3. Ayele L, Pe'rez-Pariente J, Chebude Y, et al. (2015) Synthesis of zeolite A from Ethiopian kaolin. Microporous and Mesoporous Materials 215: 29–36.
4. Garcia G, Aguilar-Mamani W, Carabante I, et al. (2015) Preparation of zeolite A with excellent optical properties from clay. Journal of and Compounds Alloys. 619: 771–777.
5. Preparation, characterization, and performance of 4A zeolite based on opal waste rock for removal of ammonium ion. Adsorption Science & Technology (2018)., 36 (9–10), 1700 1715.

Получение цеолитов филлипсита, эрионита и анальцима*С.Б.Алиева З.А.Шабанова*

НИПИ «Нефтегаз», SOCAR, Баку, Азербайджан

Реферат

В гидротермальных условиях, при температуре 150 °С и в течение 90-120 часов на основе алюминатного раствора и силикагеля синтезирован цеолиты филлипсит, эрионит и анальцим. Методами рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов исследованы фазовое и химические составы исходных, промежуточных и конечных продуктов кристаллизации. Изучено влияние среды реакционной массы на характер кристаллизации.

Ключевые слова: цеолит; филлипсит; анальцим; эрионит; флюминатный раствор; гидротермальная кристаллизация.

Fillipsit, erionit və analsim seolitlərinin sintezi*S.B.Əliyeva*«Neftqazəlmütədqiqatlayihə» İnstitutu, SOCAR,
Bakı, Azərbaycan**Xülasə**

Sənaye aluminat məhlulu və silikagel əsasında 90-120 saat müddətində, 150 °C temperaturda hidrotermal şəraitdə filipsit, analsim və erionit seolitləri sintez edilmişdir. İlkən reaksiya kütlələrinin, aralıq və son kristallaşma məhsullarının faza və kimyəvi tərkibi rentgenfaza və rentgenspektral analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir. İlkən reaksiya kütləsinin qələvililiyinin seolitlərin hidrotermal kristallaşma prosesinə təsiri öyrənilmişdir.

Açar sözlər: seolit; fillipsit; erionit; analsim; alüminat məhlulu; hidrotermal kristallaşma.

Caspian Corrosion Control

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

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТИЛЦИКЛОГЕКСАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

А.И.Керимов

*Институт Катализа и Неорганической Химии им. М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

Oxidative Dehydrogenation of Methylcyclohexane Over Modified Zeolites

A.I.Kerimov

*Institut of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F.Nagiyev
NAS of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

Abstract

In the temperature range 280-390 °C, at different ratios of methylcyclohexane:oxygen:nitrogen, space velocity of the gas mixture 1000-3000 h⁻¹ and at atmospheric pressure it has been investigated the catalytic properties of synthetic and natural zeolites modified with various cations of transition and non-transition elements in the vapor-phase reaction of oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane to methylcyclohexadiene-1,3. It has been found that the natural clinoptilolite with a combination of cations Co²⁺; Cr³⁺ in amounts of 0,5; and 0.25 wt.%, respectively, is an active catalyst for the oxidative dehydrogenation of methylcyclohexane to methylcyclohexadiene-1,3.

Keywords:

Mechanism;
Model;
Oxidative dehydrogenation;
Zeolite;
Naphthenes.

Введение

Одно из перспективных направлений производства циклических непредельных углеводородов — одностадийное каталитическое превращение нафтеновых углеводородов, ресурсы которых в нефтях и продуктах их переработки весьма значительны. Наиболее широко исследована реакция каталитического дегидрирования нафтеновых углеводородов в бескислородном режиме [1-4]. Известно, что это — реакция, ограниченная термодинамически, осуществляется в жёстких условиях, приводящих к ароматизации и осмолению значительной части углеводородной фракции, а также быстрому закоксовыванию и дезактивации применяемых катализаторов.

Окислительное дегидрирование нафтенов с получением алициклических диеновых углеводородов относится к малоизученным гетерогенно-каталитическим реакциям, протекающим с участием кислорода. Использование в качестве акцепторов водорода молекулярного кислорода позволяет провести процесс в более мяг-

ких условиях и предотвратить вышеуказанные осложнения.

Алициклические диеновые углеводороды являются исходным сырьём для синтеза различных классов полифункциональных веществ. Функциональные производные этих соединений в связи с высокой активностью кратной связи используются в синтезе полимерных и композиционных материалов специального назначения, физиологически активных соединений, а также хиральных синтонов для направленного получения аналогов природных соединений и лекарственных препаратов. Важным направлением в разработке синтетических реактивных топлив является использование для их производства циклических ненасыщенных углеводородов. На основе метилциклогексадиена можно получить топливо для реактивных двигателей с температурой кипения 180-212 °C, плотности 0.92 г/см³ и объемной теплоты сгорания 9350 ккал/л.

В литературе отсутствуют данные по получению ценного продукта органического синтеза — метилциклогексадиена-1,3 окислительным дегидрированием метилциклогексана на цеолитных катализаторах.

E-mail: kerimov.alibala@mail.ru

В настоящей работе приведены результаты исследований окислительного дегидрирования метилциклогексана молекулярным кислородом с целью выявления условий избирательного образования метилциклогексадиена-1,3 в присутствии модифицированных цеолитных катализаторов.

Экспериментальная часть

Реакцию осуществляли на лабораторной проточной установке с кварцевым реактором над стационарным слое катализатора при атмосферном давлении, в температурном интервале 280-380 °С, объёмной скорости газовой смеси 1000-3000 ч⁻¹ и мольных соотношениях метилциклогексан: O₂:N₂=1:(0.24-1.5):5.3.

В работе были использованы синтетические цеолиты NaY (SiO₂/Al₂O₃=λ=4.2), NaX (λ=2.9), NaA (λ=2.0) и природные цеолиты клиноптилотит (λ=8.68) и морденит (λ=9.6) азербайджанского месторождения, модифицированные различными катионами переходных и непереходных элементов (Zn, Cu, Co, Cr, Mn, Fe, Mg, Mo и т.д.).

Катализаторы были синтезированы ионообменным методом. Количество введённых элементов в состав цеолита было определено ионоспектральным анализом на ICP-MS Agilent 7700 и составляло 0.1-2.0% от массы цеолита. В работе использовались катализаторы с размером частиц 0.25-0.63 мм и метилциклогексан чистотой 99.0%. (Merck, CAS-No:108-87-2).

Анализ сырья и продуктов реакции осуществлялся на газовом хроматографе, непосредственно соединённым 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.

Результаты и обсуждение

Проведённые исследования позволили выявить как специфические, так и общеизвестные для гетерогенно-окислительных каталитических процессов закономерности окислительного дегидрирования насыщенных алициклических углеводородов и осуществить подбор эффективного катализатора для изучаемой реакции.

Сначала была исследована каталитическая активность исходных цеолитов в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана и результаты исследований приведены в таблице 1.

Установлено, что на направление реакции, выход продуктов реакции оказывает влияние пористая структура цеолита, его физико-химические свойства, а также природа и концентрация введённых в цеолиты катионов и условия проведения реакции. Так, на Na-фожазитах в основном протекают реакции глубокого окисления и окислительного дегидрирования метилциклогексана с образованием толуола. Щелочные катионные формы клиноптилолита и морденита более активны и селективны в образовании метилциклогексенов, а цеолит типа А хот и приводит к получению метилциклогексенов и толуола, но имеют меньшую селективность по

Таблица 1
Окислительное дегидрирование метилциклогексана на различных исходных цеолитах (T = 380 °С, V = 2000 ч⁻¹, метилциклогексан: O₂=1:1)

Цеолит	X, %	S, %	Выход продуктов реакции, %					
			C ₆ H ₉ CH ₃	C ₆ H ₇ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₆	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	CO ₂
NaA	22.4	2.2	6.2	0.5	14.5	-	-	1.2
NaX	42.4	-	-	-	35.5	-	-	6.9
NaY	46.3	-	-	-	38.2	0.5	-	7.6
HY	62.1	-	-	-	32.8	3.5	22.3	3.5
Морденит	23.6	0.8	7.3	0.2	13.9	-	-	2.2
Н- Морденит	44.4	-	0.5	-	28.9	0.9	13.3	0.8
Клиноптилолит	28.2	3.9	13.2	1.1	12.3	-	-	1.6
Н- Клиноптилолит	36.4	-	2.3	-	25.5	0.3	7.8	0.5

метилциклогексенам, чем у цеолитов типа морденита и клиноптилолита. Низкую селективность фожазитов по метилциклогексенам можно объяснить, как и в случае циклогексана [5], тем, что прочная адсорбция метилциклогексана на этих цеолитах приводит к его более глубокому превращению в внутренних полостях цеолита. В то же время на узкопористых цеолитах из-за протекания реакции на внешней поверхности образующееся промежуточные циклоолефины десорбируются в газовую фазу и не успевают дегидрироваться до толуола.

Установлено, что в присутствии кислорода метилциклогексан на декатионированных формах цеолитов превращается в различные ароматические углеводороды, среди которых выделяются толуол и ксилолы (табл.1). На цеолите НУ в окислительном превращении метилциклогексана в ксилол ведут себя как типичные бифункциональные катализаторы, хотя, не содержать в своем составе катионы переходных элементов. Можно предположить, что кси-

лол образуется в результате окислительного дегидрирования метилциклогексана до толуола с дальнейшим его диспропорционированием в бензол и ксилолы.

Из данных таблицы 1 следует, что среди катионных форм узкопористых цеолитов наибольший выход циклогексадиена наблюдается на природном клиноптилолите.

Введение в состав клиноптилолита катионов металлов, входящих в состав известных катализаторов дегидрирования (Ni, Co, Cr, Zn, Cu, Mn, Mo) приводит к изменению активности этих катализаторов. Было установлено, что влияние катионов этих металлов неодинаково и в отдельности эти катионы проявляют относительно низкую каталитическую активность по выходу циклогексадиена.

Как видно из данных таблицы 2, природный клиноптилолит, модифицированный катионами; Zn, Cu, Cr, Co, Fe и Ni проявляет относительно низкую активность в реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1,3 (оп. № 1,2,3,4,5,6). Наиболее высо-

Таблица 2

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированном природном клиноптилолите ($T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_0 = 2000\text{ ч}^{-1}$, $C_6H_{11}CH_3:O_2:N_2=1:1:5.3$)

№	Содержание цеолита, масс.%	X, %	S, %	Выход продуктов реакции, %			
				$C_6H_9CH_3$	$C_6H_7CH_3$	$C_6H_5CH_3$	CO_2
1	Zn (0.2)	7.6	7.9	0.9	0.6	5.2	0.9
2	Cu (0.5)	28.9	1.03	3.8	0.3	8.5	16.3
3	Cr (0.1)	21.4	21.02	5.9	4.5	9.5	1.5
4	Co (0.1)	19.4	19.6	6.2	3.8	7.4	2.0
5	Fe (0.25)	21.4	-	1.5	-	6.7	13.2
6	Ni (0.1)	50.2		-	-	40.3	9.9
7	CuFe (0.5:0.25)	34.6	6.4	3.2	2.2	10.3	18.9
8	CuCo (0.5:0.1)	32.5	10.8	5.8	3.5	15.7	7.5
9	CuCr (0.5:0.1)	28.6	7.7	3.9	2.2	19.8	2.7
10	ZnCr (0.2:0.1)	18.8	4.3	1.9	0.8	14.5	1.6
11	CoCr (0.1:0.1)	32.7	30.3	3.6	9.9	13.9	5.3
12	CoCr (0.5:0.1)	37.4	28.9	5.8	10.8	12.3	8.5
13	CoCr (1.0:0.1)	41.1	23.4	5.2	9.6	13.8	12.5
14	CoCr (0.5:0.25)	49.8	28.9	7.2	14.4	15.6	12.6
15	CoCr (0.5:0.5)	53.9	12.1	1.9	6.5	35.7	9.8
16	ZnCoCr (0.2:0.5:0.25)	45.9	23.3	12.5	10.7	10.9	11.8
17	ZnCoCr (0.2:0.5:0.5)	49.4	13.9	13.5	6.9	21.5	7.5
18	CuZnCoCr (0.5:0.2:0.1:0.1)	37.4	22.7	5.3	8.5	9.9	13.7

кой каталитической активностью в этой реакции обладают природный клиноптилолит модифицированный катионами Co^{2+} и Cr^{3+} (оп. №11,12,13,14,15). Введение в состав этих каталитических систем катион Zn^{2+} снижает их каталитическую активность в этой реакции (оп. №16,17). Клиноптилолит содержащий катионы Cu , Zn , Co и Cr обладает относительно низкой каталитической активностью в этой реакции по сравнению с клиноптилолитом содержащий катионы Co и Cr^{3+} (оп. №14,18).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность превращения метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3 варьированием структуры и состава цеолитов. Анализ данных приведенных в таблицы 2 показывает, что клиноптилолит содержащий; Co^{2+} - 0.5% мас. и Cr^{3+} - 0.25 масс.% является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен – 1,3.

Литература

1. Pines H., Csicery S.M. (1962) Dehydrogenation, dehydrocyclization and isomerization of C5-C6 hydrocarbons over chromia-alumina catalysts. J. Amer. Chem. Soc. 84 (2), 292-299.
2. Ягдовский В.Д., Псху З.В., Исаева Н.Ю., Ягдовская Т.В., Кифяк Р.А., Беляева К.С. (2009). Дегидрирование циклогексана на промышленном платиновом катализаторе АП-64, подвергавшемся плазмохимическим обработкам. Журнал физической химии. 83 (5), 847-851.
3. Bruce E. Koel, David A. Blank, Emily A. Carter. (1998). Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces. Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39-53.
4. Rajesh B. Biniwale, Nobuko Kariya, Masaru Ichikawa. (2005) 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. 105, 83-92.
5. А.М.Алиев, З.А.Шабанова, У.М.Наджаф-Гулиев. (2015) Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1,3. Modern Researches in Catalysis. 4, 87-96.

References

1. Pines H., Csicery S.M. (1962) Dehydrogenation, dehydrocyclization and isomerization of C5-C6 hydrocarbons over chromia-alumina catalysts. J. Amer. Chem. Soc. 84 (2), 292-299.
2. Yaqodovskiy V.D., Psxu Z.V., Isayeva N.Y., Yaqodovskaya T.F., Kifyak R.A., Belyayeva K.S. (2009). Deqidrirovaniye tsikloqeksana na promishlennom platinivim katalizatore АП-64, podeverqashemnya plazmoximicheskim obrabotkam. Jurnal fizicheskoy ximii. 83 (5), 847-851.
3. Bruce E. Koel, David A. Blank, Emily A. Carter. (1998). Thermochemistry of the selective dehydrogenation of cyclohexane to benzene on Pt surfaces. Journal of Molecular Catalysis A. 131, 39-53.
4. Rajesh B. Biniwale, Nobuko Kariya, Masaru Ichikawa. (2005) 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. 105, 83-92.
5. A.M.Aliyev, Z.A.Shabanova, U.M.Najaf- Gulyev. (2015) Selection of active modified zeolite catalyst and kinetics of the reaction of selective oxidative dehydrogenation of cyclohexane to cyclohexadiene 1,3. Modern Researches in Catalysis. 4, 87-96.

Окислительное дегидрирование метилциклогексана на модифицированных цеолитных катализаторах

А.И.Керимов

Институт Катализа и Неорганической Химии им.М.Ф.Нагиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

Реферат

В интервале температур 280-380 °С, при различных отношениях метилциклогексан:кислород:азот, объёмных скоростях газовой смеси 1000-3000 ч⁻¹ и атмосферном давлении исследованы каталитические свойства модифицированных различными катионами переходных и непереходных элементов цеолитов, в реакции парофазного окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилцикло-гексадиен-1,3. Установлено, что природный клиноптилолит с сочетанием в нём катионов Co²⁺; Cr³⁺ в количествах 0.5; и 0.25 масс.%, соответственно, является активным катализатором для реакции окислительного дегидрирования метилциклогексана в метилциклогексадиен-1,3.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование; цеолит; метилциклогексан; метилциклогексадиен-1,3.

Modifikasiya olunmuş seolit katalizatorları üzərində metilsikloheksanın oksidləşdirici dehidrogenləşməsi

Ə.İ.Kərimov

Azərbaycan MEA M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

280-380 °С temperatur, 1000-3000 saat⁻¹ həcmi sürət intervalında, metilsikloheksan:oksigen:azot müxtəlif mol nisbətlərində və atmosfer təzyiqində, buxar fazada metilsikloheksanın metilsikloheksadien-1,3-ə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyasında modifikasiya olunmuş seolit katalizatorlarının katalitik aktivliyi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, uyğun olaraq 0.5 və 0.25 kütlə faizi Co²⁺ və Cr³⁺ kationları ilə modifikasiya olunmuş təbii klinoptilolit metilsikloheksanın metilsikloheksadien-1,3-ə oksidləşdirici dehidrogenləşməsi reaksiyası üçün aktiv katalizatorudur.

Açar sözlər: oksidləşdirici dehidrogenləşmə, seolit, metilsikloheksan, metilsikloheksadien-1,3.

MÜƏLLİFLƏR 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 göndəriləlidir. Müəssisədə yerinə yetirilən işlərin nəticələrini əhatə edən məqalələr müəssisə rəhbərliyi tərəfindən imzalanmış məktub ilə müşayiət 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 göndəriləlidir. 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 fəmiliaları, fəmiliaların altında məqaləni təqdim edən institutun (müəssisənin və s.) tam adı, elektron ünvanı verilməlidir (bir interval boş saxlamaqla). Sonra xırda şriftlə (11 pt) əsas mətnədən 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, fəmiliaları 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 mətnədə istinad verilən formullar nömrələnir.
9. Riyazi formullar kompüterdə kimyəvi formullar Chem Draw proqramı ilə kiçik və böyük hərflərin aydın fərqlənməsi şərti ilə yığılmalıdır. İndeksələr və dəyərlər aid olduqları simvolları ciddi surətdə yuxarıda, ya da aşağıda yazılmalıdır. Yunan əlifbası ilə işarələr simvol cədvəlindən qoyulmalıdır.
10. Mətnədə bir kimyəvi birləşmənin adı bir dəfədən çox xatırlınırsa, 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 m²·saat⁻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-mağnit 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 şəkilləlti 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, материаловедения и т.д. Статьи принимаются только на английском языке
2. Принимаются работы, не публиковавшиеся ранее. Обсуждаться должны только те вопросы, по которым имеются конкретные экспериментальные, теоретические и т.д. результаты.
3. Статья должна быть представлена в электронной форме. Статья, излагающая результаты работы проведенной в учреждении, должна иметь сопроводительное письмо руководителя этого учреждения.
4. Основной текст статьи, таблицы и подписанные подписи необходимо предоставлять в формате Microsoft Word for Windows. При наборе 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 (предприятия и т.д.), представившего 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. Нумеруются 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, гетероцикл – 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



